

特殊形状の高結晶性ポリイミド微粒子に関する研究

東邦レーヨン(株) 研究所 永田康久*

1. 緒言

芳香族系高分子では、希薄溶液中での重合結晶化等の手法により、ウィスカー状の高分子結晶体が既に得られている¹⁾。芳香族ポリイミドにおいては、熔融物の等温結晶化による球晶成長の検討が報告され、最近は剛直鎖のポリイミド結晶物の構造解析がなされている²⁾。

先に我々は、ポリアミド酸（前駆体）の溶液中での熱イミド化反応により、球晶状のポリイミド微粒子が析出、沈殿して得られることを見出し³⁾、本研究ではこれらの微粒子についての形態および構造解析と共に、ポリイミド微粒子の炭素化過程における構造や特性の変化に着目して検討を行った。

2. 実験

酸無水物と芳香族ジアミンをN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を溶媒として重付加反応を行なわせ、高分子量のポリアミド酸を得た。ポリアミド酸のNMP溶液を不活性ガス雰囲気下、150～200℃で2～4時間熱処理して、ポリイミド微粒子を溶液中に析出させた。ろ別した微粒子を洗浄、乾燥の後、更に200℃で1時間、400℃で1時間熱処理を行い、イミド化を完結させた。

本研究で微粒子として調製した代表的な剛直鎖ポリイミドの化学構造をFig. 1 に示す。

これらを高温炉にて、不活性ガス雰囲気下、600℃以上で熱処理して炭素質微粒子とした。

ポリイミド及び炭素質微粒子の形態は、SEM及びTEMにて観察し、電子線回折により分子鎖の配向性を評価した。

炭素化に伴う構造の変化は、広角X線回折、FT-IR 測定によって確認した。

3. 結果と考察

本研究で得られた400℃処理のポリイミド微粒子及び熱分解させた炭素質微粒子のSEM

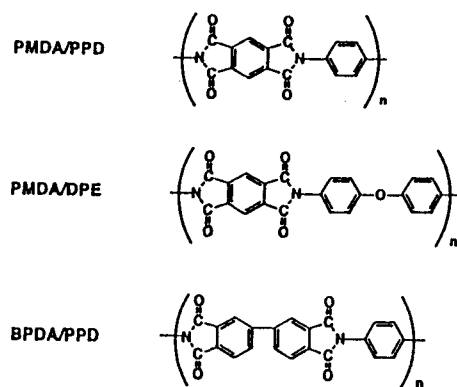


Fig.1 Chemical structure of prepared polyimide particles

* (〒411 静岡県駿東郡長泉町上土狩234 ☎ 0559-86-1240)

性が高く、大変興味深い。

BPDA/PPD及びPMDA/DPE系の微粒子においても同様のED像が観測され、分子鎖が表面に対して垂直方向に配列していることが確認された。

ポリイミドフィルムが熱分解により炭素フィルムとなることは知られているが⁵⁾、本研究のポリイミド微粒子においても、不活性ガス雰囲気下で500℃付近より熱分解を始め、1000℃までに約50%の収率で炭素質微粒子に転化した。

1000℃で処理された微粒子は、Fig. 2 に示すように、熱分解に伴う形状変化が少なく、サンゴ状の形態であった。

窒素雰囲気下での熱処理では、700℃付近よりポリマーの熱分解が急激に進行することがFT-IR 測定や広角X線回折より認められた。

1000℃処理した粒子のSEM 写真では粒子を構成する一枚の面状体の厚みが熱分解により薄くなっていることより、熱分解初期は厚み方向に配列したイミド分子内で鎖の分解・環化が進み、厚み方向に収縮が起こったものと推察される。

Fig. 5 は、炭素化温度の異なる種々の微粒子の広角X線回折パターンを示したものである。

PMDA/PPDでは炭素化に伴いポリイミドの結晶面からの反射が消失し、2800℃で処理した微粒子は(002) 面間隔が3.39Å, L_c が250Åとなり、グラファイト構造に近づくことが確認された。

2800℃で処理した微粒子のTEM 観察では、粒子表面に平行方向に黒鉛面が配列した格子像が観察された(Fig. 6)。微粒子の先端では黒鉛面4~5層を単位にループ・反転して、積層された構造が見られた。

Table 1 Properties of polyimide particles treated at 400 °C

| polyimides | a) specific gravity (-) | diameter (μm) | b) surface area (m ² /g) | c) inherent viscosity (dl/g) |
|------------|---------------------------|---------------|-------------------------------------|------------------------------|
| PMDA/PPD | 1.65 (1.55) ^{d)} | ~ 1 | 87 | 3.5 |
| BPDA/PPD | 1.63 (1.47) | ~ 5 | 22 | 1.4 |
| PMDA/DPE | 1.59 (1.42) | ~ 5 | 10 | 3.2 |

a) from SEM observation b) BET in N₂
c) values of polyamic acids(precursor)
d) values of polyimide films

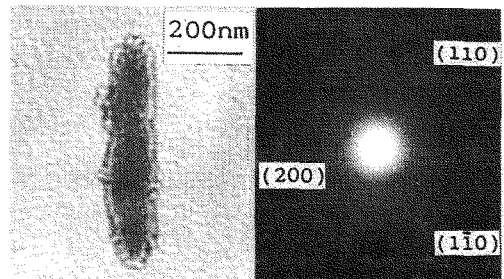


Fig. 4 TEM and ED diagram of PMDA/PPD polyimide particle

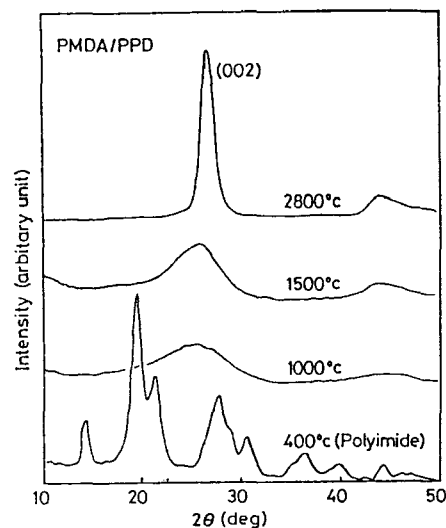


Fig. 5 X-ray diffraction diagrams of carbonized polyimide particles (PMDA/PPD)

写真をFig. 2 に示す。

PMDA/PPD, BPDA/PPD及びPMDA/DPE共に微粒子の中心より房状に面状体が成長した粒子が観察され、ポリマーの化学構造の違いにより粒子の形態が異なっていた。

このような微粒子の形態はポリマーの球晶成長の過程で観察されるものに類似しており⁴⁾、広角X線回折の結果より結晶性の高いことが定性的に認められ、球晶状の微粒子であることが明らかとなった。

良溶媒中での熱イミド化反応による結晶化の促進と不溶化に伴い、球晶的な微粒子が溶液中に析出したものと推察される。

得られたポリイミド微粒子のFT-IR測定及び元素分析の結果はポリイミド構造を支持するものであり、同構造のフィルム品より微粒子の比重が大きく、高い結晶性を裏付けた(Fig. 3, Table 1)。

PMDA/PPD系の粒子の表面に対して垂直方向に電子線を入射したED像では、Fig. 4 に示すように結晶の(200)及び(110)面からの反射が六点の回折像となって現れ、ポリイミド分子鎖が表面に対して垂直方向に規則的に配列していることが示唆された。

この系は斜方晶系であり、WAXSの結果も合わせて $a=8.54 \text{ \AA}$, $b=5.31 \text{ \AA}$, $c=12.4 \text{ \AA}$ が計算により求められた。

PMDA/PPDのような剛直高分子においても、ポリエチレンの単結晶のように、微粒子表面で分子鎖がフォールドして充填している可能

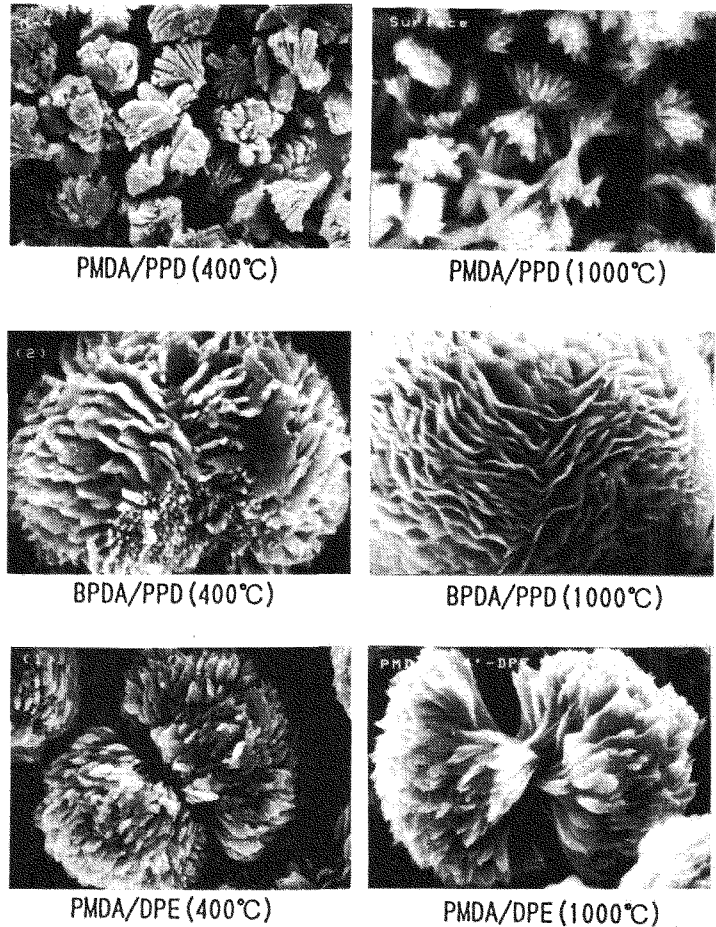


Fig. 2 SEM photographs of polyimide and carbon particles

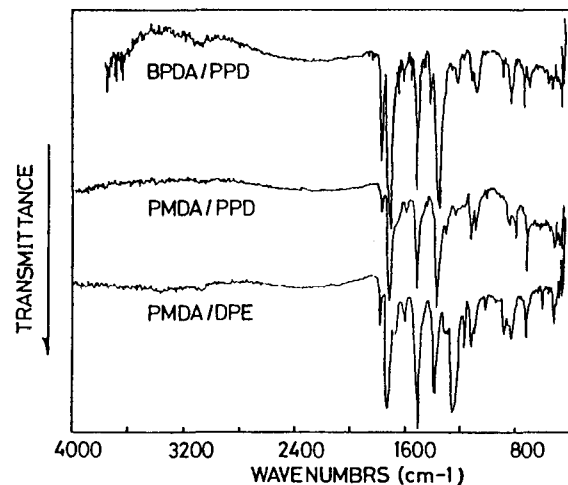


Fig. 3 FT-IR spectra of polyimide particles

2800°Cで処理したBPDA/PPD及びPMDA/DPE系においても、表面に対して平行方向に黒鉛面が配列した様子がTEMによって観察された。

熱分解初期は分子内で鎖が分解・環化し、粒子の厚み方向で炭素化が進み収縮するが、黒鉛化が進むに伴い分子間での環の形成もしくは転移を起こし、微粒子面に平行方向に黒鉛面が再配列したものと推察される。

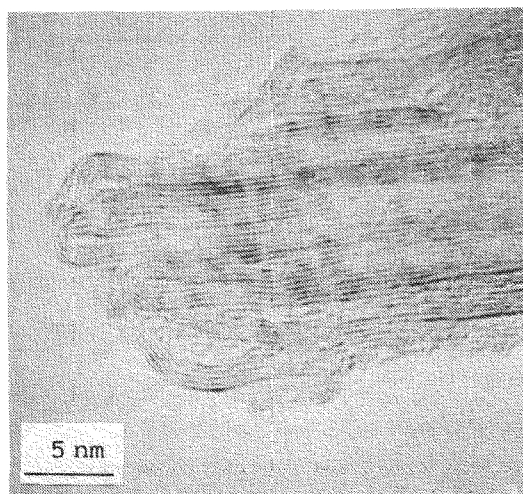


Fig.6 TEM photographs of PMDA/PPD carbon particle (at 2800°C)

- 1) 山下ら, 高分子論文集, 44, 41 (1987)
- 2) S. Onoda et al., Polymer Prepr., Japan, 43, 1090 (1994)
- 3) Y. Nagata et al., Polymer Prepr., Japan, 43, 1171 (1994)
- 4) A. S. Vaughan et al., Polymer, 29, 1397 (1988)
- 5) Y. Nagata et al., Polymer Prepr., Japan, 41, 963 (1992)