

ポリイミドフィルムの配向制御による高品質グラファイトフィルムの作成

豊橋技科大・工 江口 誉史・遠藤 由則・竹市 力
 武蔵工大 鏑木 裕・菱山 幸宥
 北大工 稲垣 道夫

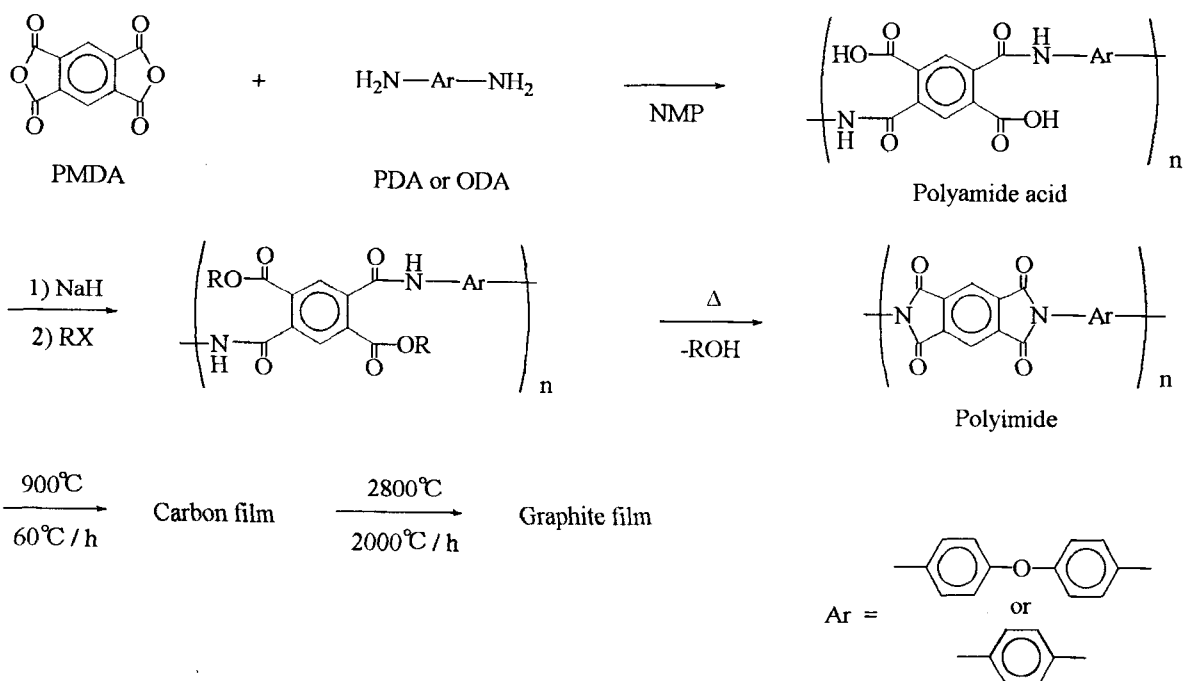
[緒言]

近年、ポリイミドフィルムを高温で焼成することにより、フィルムの形態を保ったままで炭素化、黒鉛化できることが見いだされ注目されている。当研究室では、以前よりポリイミドフィルムの骨格構造と配向が、炭素化、黒鉛化にどのような影響をおよぼすかについて検討している[1]。その結果、ポリアミド酸フィルムをガラス板に固定したままでイミド化させ、イミド化時の脱水による収縮を妨げることによる“ガラス延伸”によってもたらされる配向が、炭素化さらには黒鉛化に大きく影響することを見いだしてきた[2]。

ポリアミド酸アルキルエステルを前駆体として用いればイミド化時に水分子より大きいアルコール分子が脱離するため、“ガラス延伸”で、より面内配向性の高いポリイミドフィルムが得られ、高品質のグラファイトフィルムの前駆体として有効であると思われる[3]。そこで、完全棒状ポリイミドである PMDA/ PDA および屈曲性のエーテル官能基を有するポリイミドである PMDA/ ODA について、種々のポリアミド酸エステルを用いて“ガラス延伸”の効果を検討した。

[実験]

PMDA と PDA または ODA を NMP 中で重合させて得られるポリアミド酸を NaH 次いでハロゲン化アルキルと反応させた。溶液を水中に滴下して得られる沈殿を洗浄、乾燥し、粉末状のポリアミド酸アルキルエステルを得た。エステル化率は $^1\text{H-NMR}$ で決定した。粉末から約 10wt% の NMP 溶液を調製し、キャストフィルムをガラス板に固定した状態で熱的イミド化を行った。得られたポリイミドフィルムを窒素雰囲気下、 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ で 900°C まで昇温し、1 時間保持して炭素化を行った。次に炭素化フィルムをアルゴン雰囲気下、 $2000^\circ\text{C}/\text{h}$ で 2100°C まで昇温した後、1 時間保持し、さらに 2800°C まで昇温した後 30 分間保持することにより黒鉛化を行った。



[結果と考察]

1) エステル化反応

表 1 に PMDA と PDA および PMDA と ODA とから得られるポリアミド酸のエステル化反応で得られたポリマーのエステル化率と粘度及びイミド化時の重量減少率を示す。いずれも十分高いエステル化率でポリアミド酸エステルが得られた。溶液粘度もキャストフィルム作成には充分高かった。

Table 1 Preparation of polyamide acid alkyl ester

Precursor	PMDA/ PDA			PMDA/ ODA		
	esterification ratio (%)	weight loss at imidizatn (%)	viscosity ^{a)} (dl/ g)	esterification ratio (%)	weight loss at imidizatn (%)	viscosity ^{a)} (dl/ g)
amide acid	0	11.1	1.80	0	8.6	2.04
methyl ester	79	18.1	1.50	96	13.7	2.48
allyl ester	98	28.6	1.45	-	-	-
propyl ester	-	-	-	86	20.6	2.42
pentyl ester	>99	37.8	1.32	95	29.9	2.56
octyl ester	>99	47.3	1.33	86	34.8	1.73
octadecyl ester	-	-	-	b)	54.3	0.92

a) 0.5g/ dl in NMP b) insoluble in d₆-DMSO

2) 炭素化

得られた炭素化フィルムはいずれも黒い光沢を有していた。炭素化フィルムの電気伝導度測定の結果を図 1-1 と図 1-2 に示す。フィルムの電気伝導度は脱離成分の増加と共に減少していった。脱離成分のサイズが大きくなるにつれてフィルム中の空孔が大きくなり、フィルムの密度が減少することにより電気伝導度が減少していくことが考えられる。

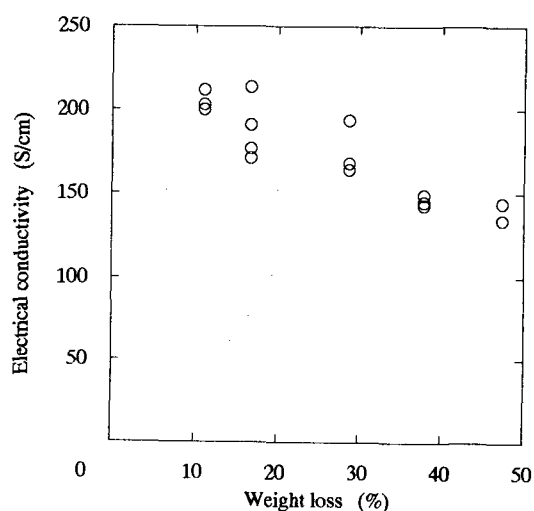


Fig. 1-1 Electrical conductivity of carbonized films utilizing PMDA/ PDA alkyl ester

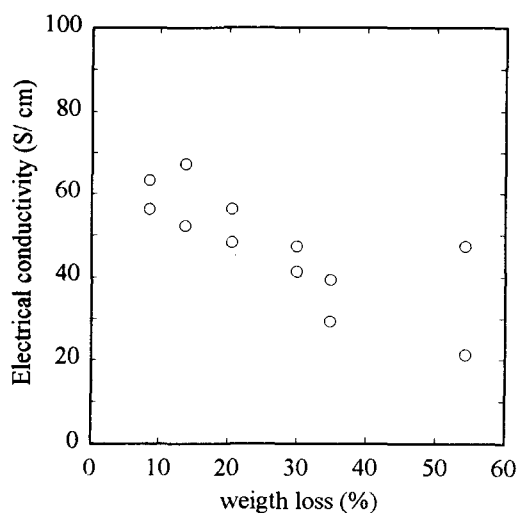


Fig. 1-2 Electrical conductivity of carbonized films utilizing PMDA/ ODA alkyl ester

3) 黒鉛化

得られた黒鉛化フィルムは金属状の銀色であり、炭素化フィルムに比べ靱性が著しく向上していた。黒鉛化フィルムはX線回折および磁気抵抗の測定で評価を行った。006面の格子間距離から求めた d_{002} の値はいずれの試料も0.3355~0.3357nmと天然黒鉛の0.3354nmに近い値になり、高品質の黒鉛化フィルムが得られた事が分かった。図2に黒鉛化フィルムの配向性を示すパラメーターであるモザイクスプレッドと脱離成分の関係を示す。剛直なポリイミドであるPMDA/PDAの場合は脱離成分が増加するに従ってモザイクスプレッドが減少し、黒鉛化フィルムの配向性が向上していく様子が観察された(図2-1)。一方、屈曲性のPMDA/ODAの場合はこのような傾向は見られなかった(図2-2)。

磁気抵抗は液体窒素中で測定した。1Tの磁場を試料面に垂直に印加した時の磁気抵抗、最大横磁気抵抗の値を図3に示す。最大横磁気抵抗 $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ は黒鉛化度を示すパラメーターの一つである。いずれの場合も大きな値を示し、高い結晶化度を持つ高品質の黒鉛が得られていることが分かった。900℃の熱処理では脱離成分が大きい方が結晶化度が低くなる傾向が見られたが、2800℃の高温の熱処理により結晶のパッキングが成長し、皆一様に高い結晶化

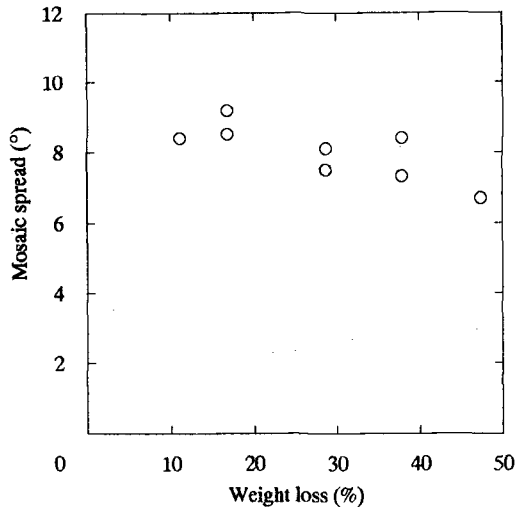


Fig. 2-1 Mosaic spread of graphitized films utilizing PMDA/ PDA alkyl ester

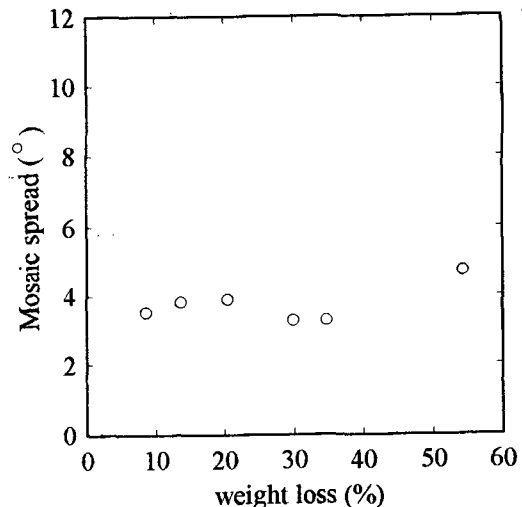


Fig. 2-2 Mosaic spread of graphitized films utilizing PMDA/ ODA alkyl ester

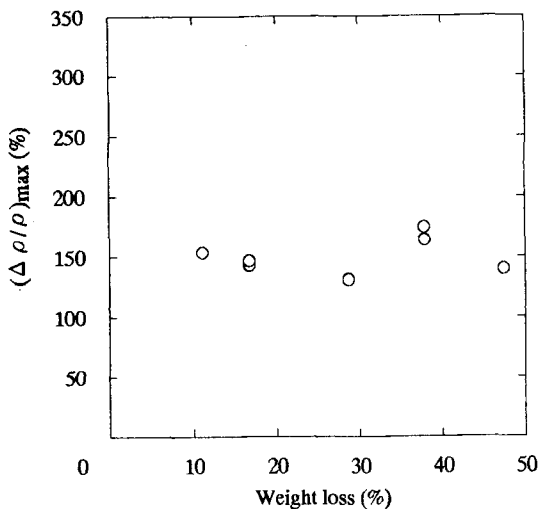


Fig. 3-1 $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ of graphitized films utilizing PMDA/ PDA alkyl ester

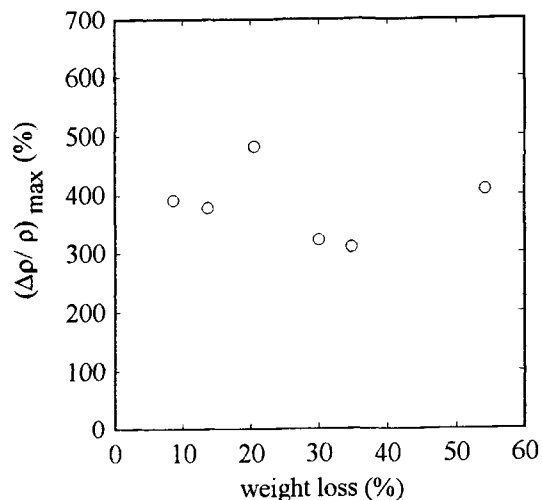


Fig. 3-2 $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ of graphitized films utilizing PMDA/ PDA alkyl ester

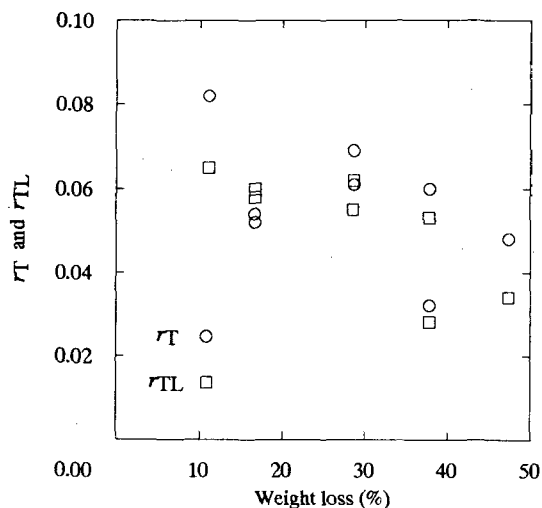


Fig. 4-1 r_T and r_{TL} of graphitized films utilizing PMDA/ PDA alkyl ester

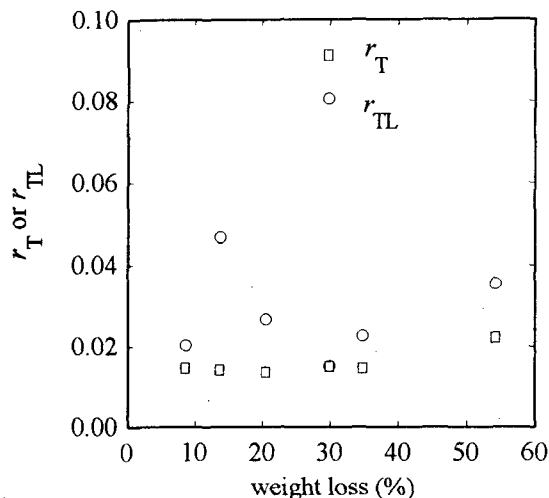


Fig. 4-2 r_T and r_{TL} of graphitized films utilizing PMDA/ ODA alkyl ester

度を示すようになった。

試料面に平行で電流方向 ($(\Delta\rho/\rho)_{TL\ min}$) および電流に垂直な方向 ($(\Delta\rho/\rho)_{T\ min}$) で測定される磁気抵抗の極小値と $(\Delta\rho/\rho)_{\max}$ のそれぞれの比、 r_{TL} と r_T を図 4 に示す。この異方性比はモザイクスプレッド同様に面内配向性を示すパラメーターである。PMDA/ PDA の場合は脱離成分が大きくなるにつれて r の値は 0 に近づき面内配向性の向上を示したが (図 4-1)、PMDA/ ODA の場合にはこのような傾向は見られなかった (図 4-2)。これらの傾向はモザイクスプレッドからの結果と合致している。

[結論]

ポリアミド酸をエステル化して合成したポリアミド酸アルキルエステルを前駆体としたポリイミドフィルムを黒鉛化する事により、高品質の黒鉛化フィルムが得られた。完全棒状ポリイミドである PMDA/ PDA の場合には、脱離成分が増加するに従って高配向で高品質の黒鉛が得られた。一方、屈曲性のエーテル基を有する PMDA/ ODA の場合には、このような効果は見られなかった。このことより、ポリアミド酸をエステル化して黒鉛化するという手法は、剛直なポリイミドの場合に特に有効であることが明らかになった。

(参考文献)

- [1] M. Inagaki, T. Ibuki, and T. Takeichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 521 (1992).
- [2] M. Inagaki, M. Sato, T. Takeichi, A. Yoshida, Y. Hishiyama, *Carbon*, **30**, 903 (1992).
- [3] T. Takeichi, Y. Endo, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, and M. Inagaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1571 (1996).