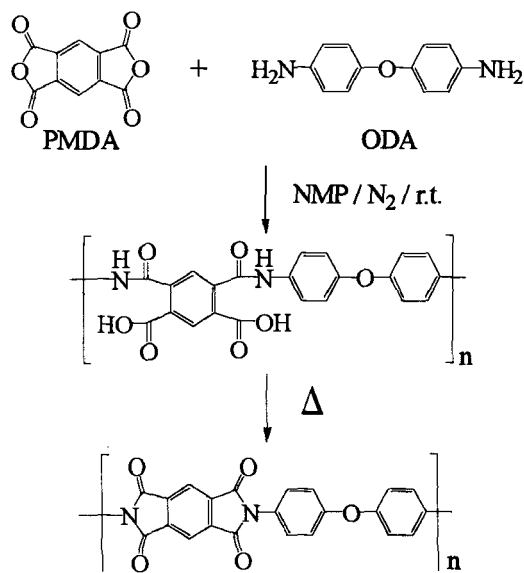


ポリイミドフィルムの炭素化とマイクロ細孔の生成

豊橋技科大・工 有松和人・松本明彦・竹市 力

【緒言】

一般の高分子は黒鉛化が困難な有機材料として知られているが、芳香族ポリイミドフィルムは、フィルムの形状や分子の面内配向を維持したまま炭素化および黒鉛化する興味深い高分子である [1]。我々は、ポリ(ウレタン-イミド)フィルムを 300~400°C で熱処理してポリウレタン成分のみを熱分解させることによって多孔性ポリイミドフィルムが得られることを以前報告した [2, 3]。さらに多孔性ポリイミドフィルムを 900°C で焼成することにより、ウレタンドメインの熱分解に対応するマクロ細孔と共に、ポリイミドの熱分解に由来すると考えられるマイクロ細孔を有する多孔性炭素化フィルムが生成することを見出した [4-6]。以前、草壁らによってポリイミドフィルムを 700~800°C で熱分解させた炭素化フィルムが、ガス分離膜として有用であることが報告されている [7]。しかし、熱分解条件と細孔の生成過程の相関関係については、はっきりとわかっていない。そこで、本研究ではポリイミドフィルムから得られる炭素化フィルムについて、マイクロ細孔が生成していく過程を窒素吸着等温線測定と熱重量分析 (TGA) を用いて検討した。



Scheme 1 Preparation of polyimide.

【実験】

ポリアミド酸は PMDA と ODA とから合成した。キャストフィルムを 400°C まで段階的に熱処理してポリイミドフィルムを得た (スキーム 1)。

ポリイミドの炭素化は 2 つの方法で行った。一つはポリイミドフィルムを 400°C から昇温速度 1°C

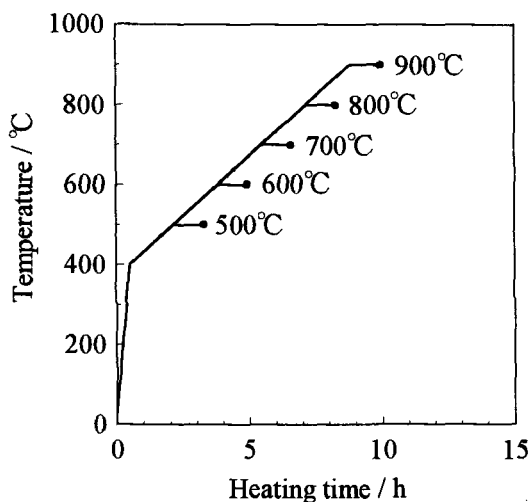


Fig. 1 Programs of temperature control in one-step method.

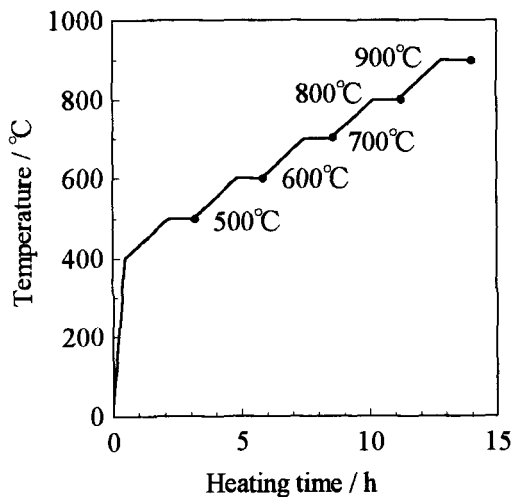


Fig. 2 Programs of temperature control in step-wise method.

min⁻¹で目的の温度まで一挙に昇温する方法 (one-step 法、図 1) で、もう一つは 400°Cから 1°Cmin⁻¹で昇温して 100°C毎に 1 時間保持しながら段階的に熱処理する方法 (step-wise 法、図 2) である。何れの方法においても、窒素気流下で昇温後、目的温度に達した後、その温度で 1 時間保持して試料を得た。

TGA は 100ml min⁻¹ のアルゴン気流中、昇温速度 5°C min⁻¹ で測定した。窒素吸着等温線測定は自作装置を用い、-196°C、容量法で測定した。この測定に先立ち、試料は 150°C、1mPa で 8 時間前処理を行った。

【結果と考察】

得られたポリイミドの熱分解挙動を TGA により検討した。図 3 に示すように、500°C付近までは重量減少がなく、500°C~600°Cの範囲で約 40%の急激な重量減少が起き、600°C以上では漸次重量が減少した。500°C以上の重量減少はポリイミドの熱分解ならびに炭素化に伴う CO₂ (500~700°C)、CO (500~800°C)、CH₄ (600~800°C)、H₂ (600°C以上)、N₂ (800°C以上) 等の低分子ガスの発生による [1]。そこで、ポリイミドフィルムを one-step 法ならびに step-wise 法の 2 種類の方法で熱処理温度を 400~900°Cの範囲で変化させて炭素化フィルムを作製した。何れの方法でも 500°C以上で熱処理することにより、黒色光沢のある炭素化フィルムが得られた。

調製した各炭素化フィルムの細孔構造を調べるために、窒素吸着等温線測定を行った。One-step 法では、図 4 に示すように 700°C以下で熱処理したフィルムは圧力増加に伴い吸着量が直線的に増大する Henry 型等温線となり、マイクロ孔並びにメソ孔領域の細孔が存在しないことを示している。しかし、800°Cおよび 900°Cで熱処理したフィルムでは相対圧 0.03 以下で吸着量が急激に増大し、その後ほぼ一定になる IUPAC Ia 型になり、マイクロ孔の生成が示唆された[8]。800°Cおよび 900°C熱処理試料の等温線について α_s 法によりマイクロ孔比表面積を求めたところ、熱処理温度が高くなるにつれてマイクロ孔比表面積が 400m²g⁻¹ から 600m²g⁻¹ へと増大した (表 1)。熱処理温度、重量減少そしてマイクロ孔比表面積の関係を図 5 に示す。熱処理温度が高くなるにつれてポリイミドの熱分解が進行するため、重量減少率は増大する。700°Cの熱処理で 50%の重量減少率を示し、試料も炭素フィルム特有の黒色金属光沢を有することからポリイミドの熱分解は相当進行していると見られるが、吸着等温線の解析からマイクロ細孔からミク

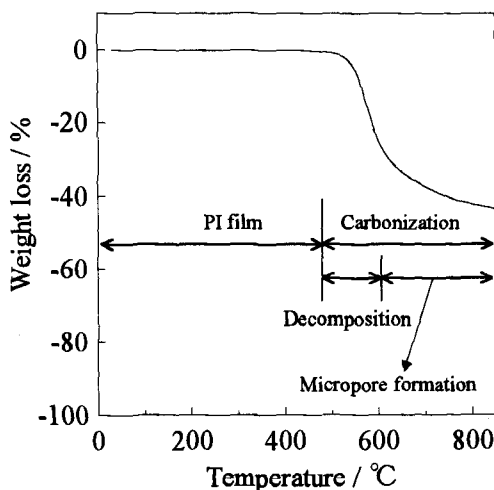


Fig. 3 TGA of polyimide.

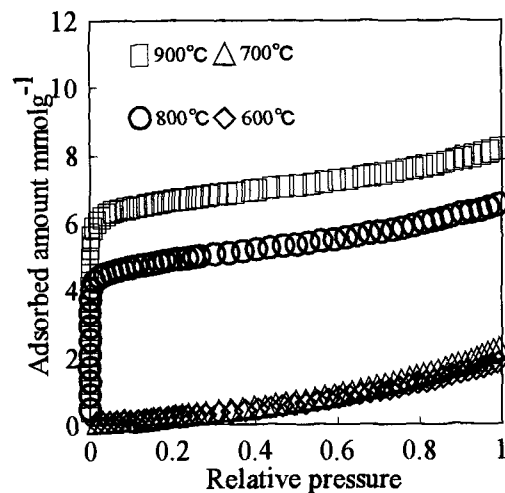


Fig. 4 Nitrogen adsorption isotherms of carbon films prepared by the one-step method.

Table 1 Pore characteristics of carbon films treated at various temperatures

Heating method	Treated temperature / °C	Surface area		
		total / m ² g ⁻¹	external surface / m ² g ⁻¹	micropore surface / m ² g ⁻¹
One-step	900	670	70	600
	800	470	70	400
	700	60	60	0
Step-wise	900	290	60	230
	800	510	70	440
	700	460	60	400
	600	40	40	0

ロ細孔の生成は確認されなかった。従って、500～700°Cで起こるポリイミドフィルムの熱分解・炭素化過程では、生成した低分子量分解物の脱離に伴ってフィルムが収縮して密な炭素化フィルムになったのか、あるいは分解生成物がそのまま熱分解途上のポリイミド鎖の間隙に捉えられたままであるためにマイクロ細孔性が発現しないと考えられる。これに対して800°C以上で熱処理した試料では著しいマイクロ孔の発達が観察された。800°C以上の温度領域では分解生成物がより揮発しやすくなるだけでなく、炭素化の一層の進行による鎖末端の含酸素、炭化水素残基の脱離で空隙が成長するためと考えられる。

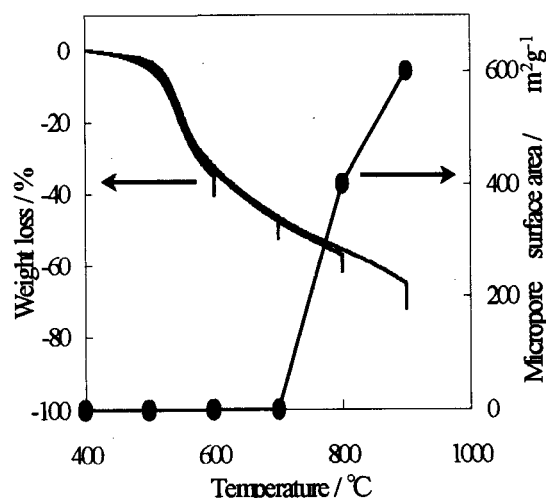


Fig. 5 Effect of temperature in weight loss and micropore surface area (one-step method).

Step-wise 法の場合、図6に示すように600°C以下熱処理したフィルムはマイクロ孔が存在しない。しかし、700°C以上で熱処理したフィルムでは、**one-step** 法の場合と同様に吸着等温線の形状はIa型になりマイクロ孔が形成されていることがわかった。**Step-wise** 法の場合も、 α_s 法を用いて等温線を解析した結果、700°Cから800°Cと熱処理温度が高くなるにつれマイクロ孔の比表面積が400m²g⁻¹から440m²g⁻¹へ増大するが、900°Cの熱処理により230m²g⁻¹に減少した(表1)。熱処理温度、重量減少そしてマイクロ孔比表面積の関係を図7に示す。重量減少は**step-wise**法では500°Cで10%、600°Cで37%、700°Cで47%、800°Cで54%、900°Cで69%であった。これらの値は**one-step**法とほぼ同じ(500°Cで10%、600°Cで40%、700°Cで53%、800°Cで62%、900°Cで72%)であった。しかしながら、**Step-wise**法は**one-step**法と比較すると、フィルムが熱分解および炭素化が進行する高温条件下にある時間が長い。従って、同一温度でも**step-wise**法の方が分解性生成物の脱離、鎖末端官能基等の脱離が進行すると思われる。そのため、700°Cでマイクロ孔が生成したものと考えられる。800°Cの熱処理で比表面積は最大値を示し、それ以上の熱処理で減少した要因としては、フィ

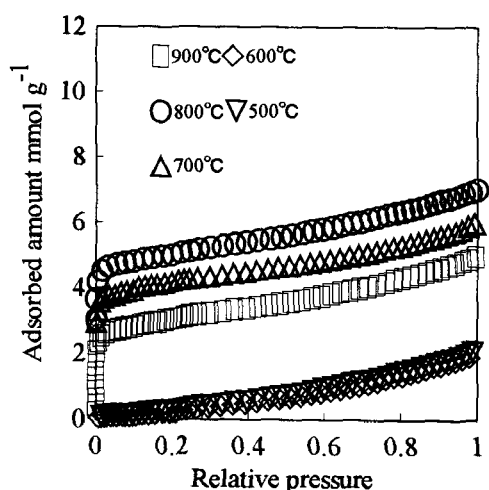


Fig. 6 Nitrogen adsorption isotherms of carbon films prepared by the step-wise method.

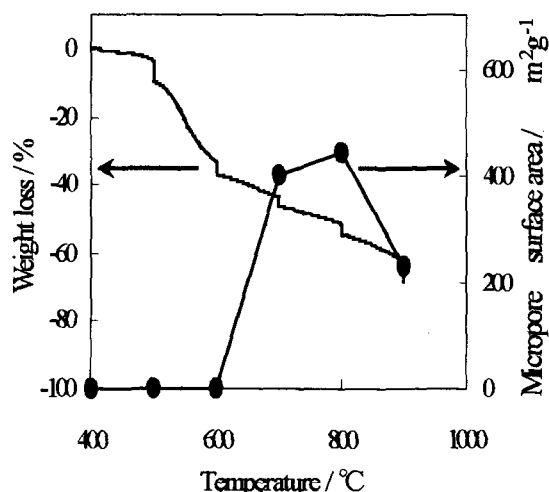


Fig. 7 Effect of temperature in weight loss and micropore surface area (step-wise method).

ルム内の炭素構造が無定形炭素から炭素六員環の網平面構造の広がりと同様の構造へと相転移し始めるため、ポリイミドの熱分解により形成された不整構造の間隙が減少し、マイクロ孔が徐々に消失したためだと考えられる。以上の結果は、ポリイミドフィルムの炭素化における熱履歴が細孔生成に影響を及ぼすことを示唆している。

【結論】

ポリイミドフィルムを 400°C~900°Cまで系統的に熱処理して調製した炭素化フィルムの窒素吸着等温線測定より、マイクロ孔が生成し消失していく過程が明らかになった。One-step 法では、800°C以上の熱処理温度でマイクロ孔が生成し、マイクロ孔の比表面積は 900°Cの熱処理で 600m²g⁻¹まで単調に増加した。一方、Step-wise 法では、700°C以上の熱処理でマイクロ孔の生成が確認され、熱処理温度が高くなるにつれマイクロ孔の比表面積が増大したが、900°Cで熱処理することにより一転してマイクロ孔の比表面積が減少にむかった。熱処理法の違いによりマイクロ孔の生成、消失の過程に違いがみられたことから、熱履歴が大きな影響を及ぼしていることがわかる。

参考文献

- [1] M. Inagaki, T. Takeichi, Y. Hishiyama and A. Oberlin, *Chem. Phys. Carbon*, 26, 245 (1999).
- [2] 伊藤彰啓, 左 敏, 竹市 力, ポリイミド最近の進歩 1998, pp97-100 (1998).
- [3] T. Takeichi, M. Zuo and A. Ito, *High Perform. Polym.*, 11, 1 (1999).
- [4] 山崎 裕, 福井健人, 河合 健, 有松和人, 竹市 力, ポリイミド最近の進歩 2000, pp50-53 (2000).
- [5] 竹市 力, 山崎 裕, 福井健人, 松本明彦, 稲垣道夫, 炭素, No195, 388 (2000).
- [6] T. Takeichi, Y. Yamazaki, M. Zuo, A. Ito, A. Matsumoto and M. Inagaki, *Carbon*, 39, 257 (2001).
- [7] K. Kusakabe, M. Yamamoto and S. Morooka, *J. Membr. Sci.* 149 59 (1998).
- [8] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Adsorption Academic in press*, London, 1999.