

# ポリイミドの炭素化：マイクロ細孔生成に及ぼす分子構造の影響

(豊橋技科大工) 竹市 力・江藤航児・松本明彦

## 1. 緒言

炭素材料は軽量かつ高強度、高耐熱性であり、電気や熱の良導体である。また、生体適合性にも優れており環境にも優しい。活性炭に代表される多孔質炭素材料は空気や水の浄化、各種フィルターなどの環境分野、医療用具、電池電極などの電子部品など多岐に渡る分野で使用されている。多孔性炭素材料の最も大きな特徴は、構造中に無数の細孔が存在することによる大きな表面積である。しかし、形状は一般に粉末あるいは粒子状であり、形状の制御が困難であった。

芳香族ポリイミドはフィルム状に容易に成形でき、フィルム中で高分子鎖が配向しているため、高温で熱分解すると芳香族部分が縮合してフィルム形状を保持したまま炭素及び黒鉛フィルムを得ることができる[1-3]。以前の研究で、PI(PMDA/ODA)の炭素化における様々な熱処理条件による細孔構造への影響を検討し、PI(PMDA/ODA)の熱分解によりマイクロ孔を有する炭素フィルムが得られることが分かった[4]。また、ポリウレタン-イミドフィルムの相分離構造を利用した多孔性炭素フィルムを作成し、ポリウレタンの熱分解によるマクロ孔とPIの熱分解によるマイクロ孔の両方を有する炭素フィルムの調製に成功している[5,6]。

今回の研究では、図1に示すような種々の構造のポリイミドフィルムを作成し、ポリイミドフィルムの炭素化においてポリイミドの分子構造が炭素フィルムのマイクロ細孔へ与える影響を検討した。

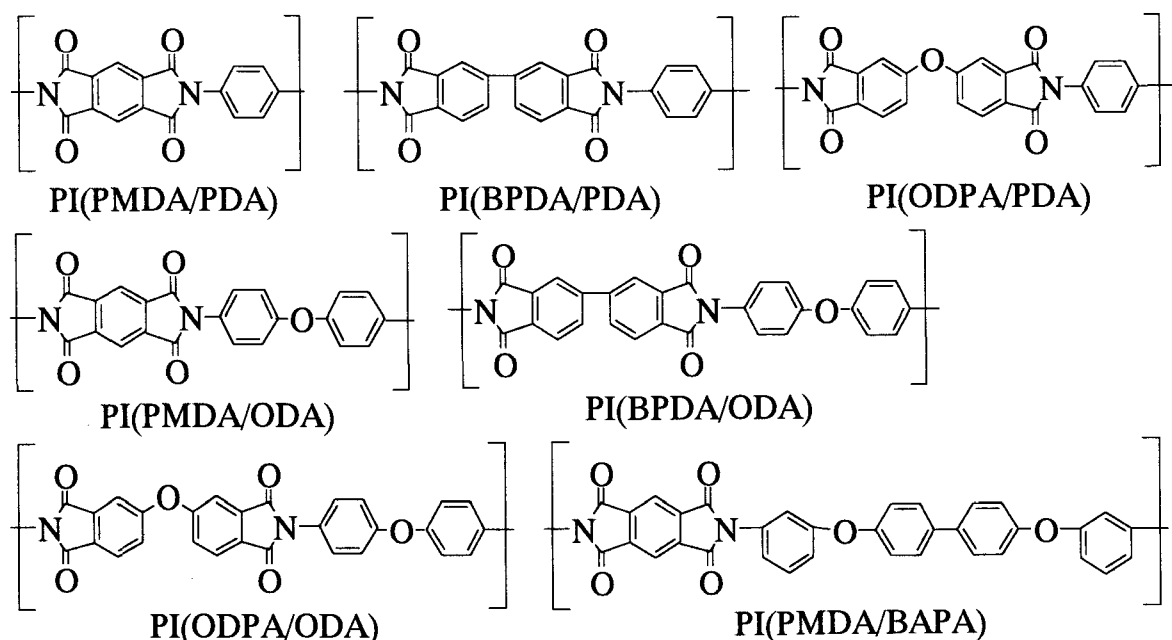


Fig.1 Chemical structures of polyimides

## 2. 実験

### 2-1. ポリイミドフィルムの作製

酸無水物とジアミンを NMP 溶媒中で重合させてポリアミド酸を合成した。キャストフィルムを 50°C で 16 時間乾燥し、100°C、200°C でそれぞれ 1 時間ずつ熱処理し、さらに所定の温度で常圧熱処理して厚みが 15~25  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルムを作製した。

### 2-2. ポリイミドフィルムの炭素化

ポリイミドフィルムを 10×30mm の大きさに切り取り、アルミナ板に挟み、窒素気流下、昇温速度 2°C/min で 900°C まで昇温し、1 時間保持して厚みが 10~20  $\mu\text{m}$  の炭素フィルムを作製した。

## 3. 結果と考察

### 3-1. ポリイミドフィルムの性質

PI(PMDA/PDA)は茶色いフィルムになったが、それ以外の PI フィルムは黄色透明になった。各 PI フィルムの動的粘弾性測定の結果を図 2 に示す。分子構造の違いにより高温での粘弾性挙動に大きな違いがあった。剛直な構造の PI より屈曲性があり柔軟な構造の PI の方が低い  $T_g$  を示した。また、柔軟な構造の PI は  $T_g$  付近での貯蔵弾性率の低下が大きく、高温で高い溶融流動性を示した。TGA により熱安定性を評価した結果、各 PI の化学的耐熱性に顕著な差異はみられなかった。ただし、剛直で分子間相互作用の大きい PI ほど重量減少の起こる温度が高く、熱可塑性を示す PI(ODPA/ODA)や PI(PMDA/BAPA)はより低温で重量減少が始まった。引張試験の結果、動的粘弾性測定と同様に酸無水物部に剛直で平面状の PMDA を含む PI より、より柔軟な BPDA や ODPA を含む PI の方が弾性率は低くなり、逆に伸びは大きくなることが判った。ジアミン部も同様に剛直で直線状の PDA より柔軟で屈曲性のある ODA や BAPA を含む PI の方が低い弾性率と高い伸びを示した。

### 3-2. 炭素フィルムの作製とその性質

PI フィルムを 900°C で 1 時間熱処理し、黒色光沢のある炭素フィルムを得た。ただし、高温での溶融流動性の高い PI(ODPA/ODA)と PI(PMDA/BAPA) から得られた炭素フィルムは平面状ではあるが小片状になっていた。

各炭素フィルムの -196°C での窒素吸着等温線を図 3 に示す。PI(PMDA/PDA)から得られた炭素フィルム以外の

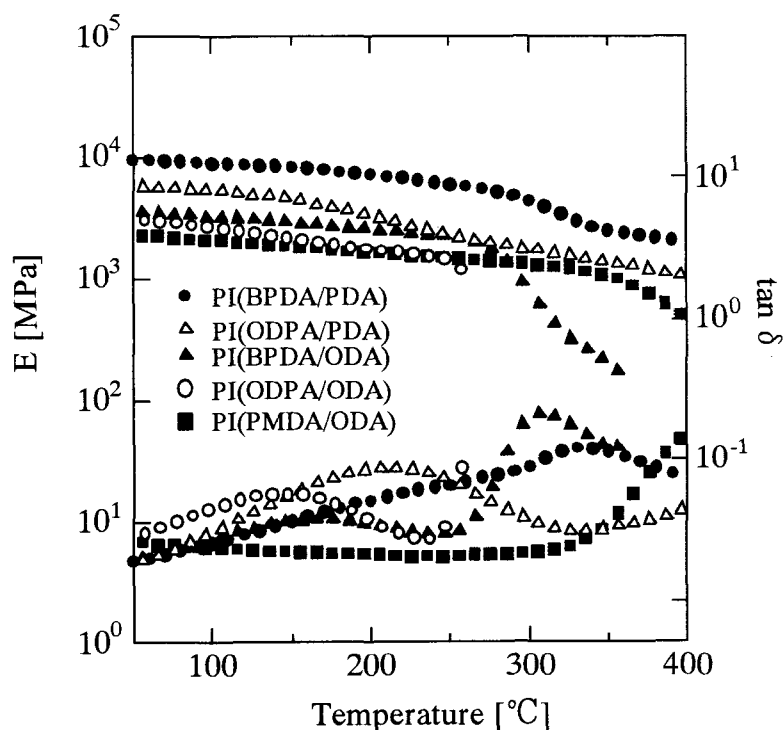


Fig.2 Viscoelastic analysis of PI films

炭素フィルムは低相対圧(P/P<sub>0</sub>)で急激に吸着量が増加してその後一定値に近づくIUPAC I a 型の等温線を示した。低相対圧での急激な立ち上がりは吸着ポテンシャルが強調されたマイクロ細孔内への強い吸着によるものと考えられる。その後のなだかな吸着量の増加は外表面への吸着を示している。このことから、完全棒状のPI(PMDA/PDA)から得られた炭素フィルムはマイクロ孔の生成は確認できなかったが、その他の全てのPIは熱分解によりマイクロ孔が生成することがわかった。

表1に77Kにおける窒素吸着等温線からプロット法により求めた比表面積、マイクロ孔内比面積、外表面積および細孔容量の値を示す。前駆体分子構造の違いにより炭素フィルムの表面積に大きな差があることがわかる。各酸無水物部に剛直で平面状のPMDAより準棒状のBPDAを、さらにより屈曲性があり柔軟なODPAを含むPIから得た炭素フィルムの方が表面積が大きくなった。同様にジアミン部が完全棒状で剛直なPDAより屈曲性があり柔軟なODAやBAPAを含むPIから得た炭素フィルムのほうが表面積が大きくなった。このことからフレキシブルな構造のPIから得た炭素フィルムの方がマイクロ孔が発達し表面積が大きくなることがわかった。

表2に四端子法により測定した炭素フィルムの電気伝導度の結果を示す。剛直な構造のPIから得られた炭素フィルムの電気伝導度は、205~230 S/cmと高く、フレキシブルな構造のPIから得られた炭素フィルムは55~90 S/cmの低い値を示した。中でも、マイクロ細孔の生成が確認できなかったPI(PMDA/PDA)から得られた炭素フィルムの電気伝導度が最大になった。グラファイト構造における電気伝導は非局在化したπ電子が炭素六角網面内を自由に動き回ることによる。従って、剛直な構造を持つPIから調製した炭素フィルムのほうが炭素六角網面が発達していると考えられる。各炭素フィルムの結晶化度をX線回折法で測定した結果を図4に示す。PI(PMDA/PDA)からの炭素フィルムに002面からの回折に

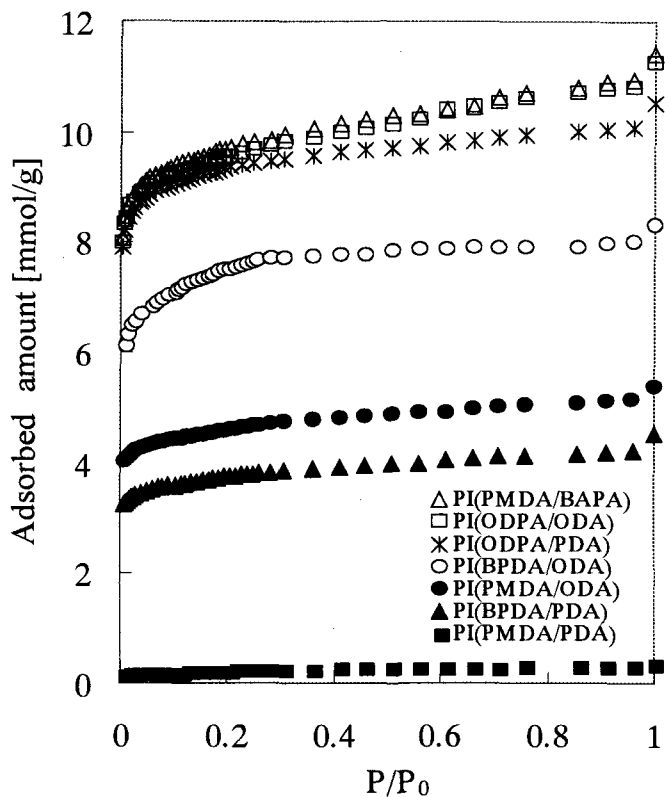


Fig.3 Nitrogen adsorption isotherms of carbon films at 77K

Table 1 Pore characteristics of carbon films

precursor	surface area		
	total	internal/ext.	v
	m <sup>2</sup> /g	m <sup>2</sup> /g	ml/g
PI(PMDA/BAPA)	870	820 / 50	0.33
PI(ODPA/ODA)	860	810 / 50	0.32
PI(ODPA/PDA)	830	800 / 30	0.32
PI(BPDA/ODA)	650	620 / 30	0.26
PI(PMDA/ODA)	410	380 / 30	0.16
PI(BPDA/PDA)	300	270 / 30	0.13
PI(PMDA/PDA)	-	-	-

よるブロードなピークが  $2\theta=25^\circ$  に観測された。PI(PMDA/PDA)は、剛直で完全棒状の分子構造であるため、比較的結晶構造の発達した炭素フィルムが得られた結果だと考えられる。電気伝導度と XRD の結果から、剛直な構造の PI から得た炭素フィルムはフレキシブルな構造の PI から得た炭素フィルムよりもミクログラファイト構造が発達していることがわかった。

PI フィルムを約  $3000^\circ\text{C}$  で熱処理することで得られる高配向性グラファイトフィルムを与える PI フィルムの条件は、(1)分子が平面状分子であること、(2)分子がフィルム面に平行に平面配向していること、(3)分子中の炭素以外の異種原子が単純に熱分解放出されること、の3つであった[7]。熱分解過程である  $900^\circ\text{C}$  程度の低温処理炭素フィルムでも前述の条件を満たす PI フィルムほど易黒鉛化性を示し、ミクログラファイト構造が発達していると考えられる。このことから、フレキシブルな構造の PI フィルムは分子鎖の平面配向性が低いことに加え、高温での溶融流動性が高いため炭素化過程で平面配向性が低下すると考えられる。従って、得られる炭素フィルムは活性炭と同様に多環芳香族分子が

複雑に曲がりくねった構造をとる。このため、多環芳香族分子の積層体間の空隙や、その積層体が曲がってできた空隙などが生じ、ミクロ孔となると考えられる。逆に、剛直な構造の PI フィルムは分子鎖の平面配向性が高く、高温での平面配向性の低下も小さいため、 $900^\circ\text{C}$  の熱処理でも比較的、高配向性の微結晶構造が発達し、ミクロ孔性が低いと考えられる。

#### 参考文献

- [1] M.Inagaki, T.Takeichi, Y.Hishiyama, and A.Oberlin, *Chem. Phys. Carbon*, **26**, 245 (1999).
- [2] T.Takeichi, Y.Kaburagi, Y.Hishiyama, and M.Inagaki, *Carbon*, **33** (11), 1621 (1995).
- [3] T.Takeichi, Y.Endo, Y.Kaburagi, and M.Inagaki, *Carbon*, **36**, 117 (1998).
- [4] 有松和人, 松本明彦, 竹市 力, ポリイミド最近の進歩 2001, pp. 131-134.
- [5] T.Takeichi, Y.Yamazaki, A.Ito, A.Matsumoto, and M.Inagaki, *Carbon*, **39**, 257 (2001).
- [6] 竹市 力, 山崎 裕, 福井健人, 松本明彦, 稲垣道夫, 炭素, **195**, 388 (2000).
- [7] M.Inagaki, T.Ibuki, and T.Takeichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 521 (1992).

Table2 Electrical conductivity of carbon films

precursor	[S/cm]
PI(PMDA/PDA)	230
PI(BPDA/PDA)	205
PI(ODPA/PDA)	90
PI(PMDA/ODA)	65
PI(BPDA/ODA)	55

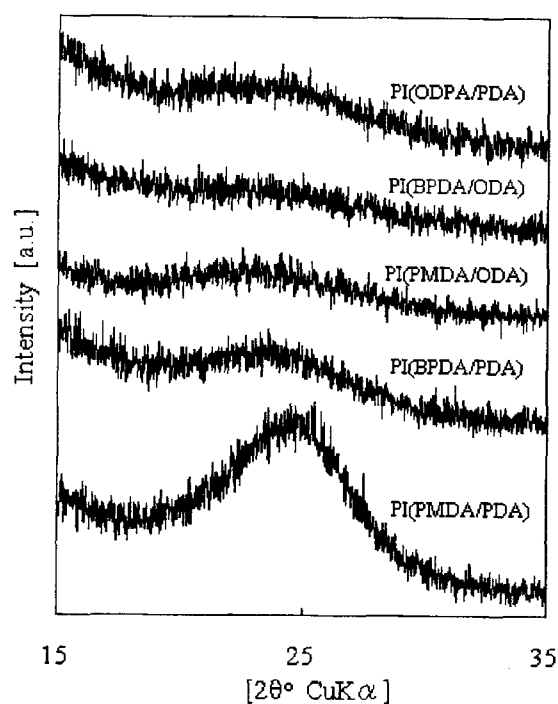


Fig.4 XRD patterns of carbon films