

ポリベンゾオキサジン为原料とした炭素化フィルムの 作製と特性評価

豊橋技術大院工 高橋吉騎、柴山裕二、松本明彦、竹市 力

【要旨】

2種類のベンゾオキサジン(BaとPd)から得られるポリベンゾオキサジン(PBaとPPd)をそれぞれ段階的に熱処理して炭素化フィルムを作成し、前駆体の分子構造が炭素化の進行に及ぼす影響をX線回折測定、X線光電子分光分析および走査型電子顕微鏡観察、透過型電子顕微鏡観察により調査し、カプトン型ポリイミド、PI(PMDA/ODA)から得られる炭素化フィルムと比較検討した。その結果、1000℃の熱処理時に炭素化・黒鉛化が進行しやすい事が知られているPI(PMDA/ODA)よりもPPdの方が黒鉛化の進行が顕著であった。

【緒言】

高分子の炭素化の進行は一般的にその前駆体である高分子の分子構造や秩序性に依存しており、平面剛直な構造を有するカプトン型ポリイミド、PI(PMDA/ODA)は炭素化および黒鉛化が進行しやすいのに対し、複雑な3次元構造を有するフェノール樹脂は炭素化および黒鉛化が進行し難い事が報告されている[1]。ポリベンゾオキサジンはフェノール、アミン、ホルムアルデヒドから合成される環状モノマーであるベンゾオキサジンの開環重合によって得られる新規なフェノール樹脂である[2]。フィルム成形が容易であり、耐熱性や熱安定性に優れ、寸法安定性が良く、分子設計の自由度も高いため、新規なフェノール樹脂としてマイクロエレクトロニクス分野や複合材料のマトリックス樹脂としての応用が期待されている。ポリベンゾオキサジンは難燃性に優れ、残炭率が大きいという特徴があるが、その炭素化に関する研究例はほとんどない。

本研究ではポリベンゾオキサジンを原料とする炭素化フィルムの作製を試みた。ベンゾオキサジンとしてBa, Pdを用い、ポリベンゾオキサジン(PBa, PPd)の構造が炭素化に与える影響について典型的なポリイミドPI(PMDA/ODA)から得られる炭素化フィルムと比較検討した。

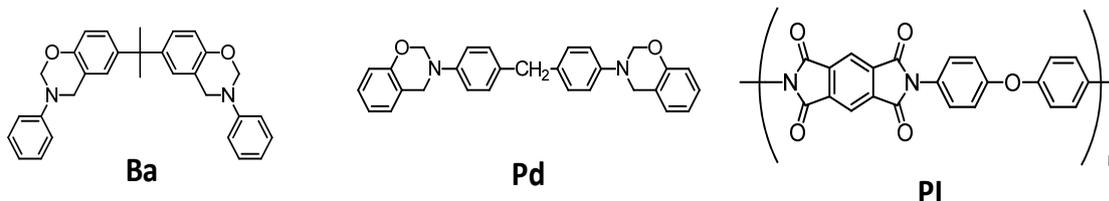


Figure 1. Structures of benzoxazines (Ba and Pd) and polyimide (PI).

【実験】

1. 原料合成

Ba はビスフェノール A、アニリン、パラホルムアルデヒドから文献[2]に従い合成した。収率は 76 % であった。Pd は四国化成工業から購入したものをアルカリ洗浄により精製して用いた。PI (PMDA/ODA) の前駆体であるポリアミド酸(PAA)は、常法に従い合成した。

2. 炭素化フィルムの作製

シラン処理したガラス板に Ba あるいは Pd の THF 溶液をキャストし、240 °C まで段階的に熱処理することで厚さ約 50 μm のポリベンゾオキサジンフィルムを作製した。PI (PMDA/ODA) フィルムは、PAA 溶液をガラス板にキャストし、50 °C で 16 時間、100 °C、200 °C、300 °C、350 °C で各 1 時間熱処理して作製した。

作製したフィルムを 5 cm × 5 cm にカットし、多孔質アルミナ板に挟み込み、窒素雰囲気下にて昇温速度 10 °C/min で 800 °C、900 °C、1000 °C まで昇温し、保持時間 1 時間でそれぞれ熱処理して炭素化フィルムを作製した。

【結果と考察】

1. 炭素化フィルムの作製

得られた炭素化フィルムの外観は PI および PPd 由来の炭素化フィルムでは黒色光沢を有していたのに対し、PBa 由来の炭素化フィルムは部分的に光沢を有する灰色を呈していた。フィルムの光沢は黒鉛化した樹脂部分の多環芳香族環の非局在化電子と光の相互作用に起因すると考えられることから、より光沢の強い PI および PPd 由来の炭素化フィルムの黒鉛化の進行が顕著である事が示唆される。

Table 1. Dimension of carbonization films.

Sample	Weight (%)	Length (%)	Thickness (%)	
PI	800°C, 1h	57	77	94
	900°C, 1h	53	76	94
	1000°C, 1h	47	76	93
PBa	800°C, 1h	34	74	65
	900°C, 1h	30	72	60
	1000°C, 1h	26	71	57
PPd	800°C, 1h	48	75	74
	900°C, 1h	45	74	73
	1000°C, 1h	41	74	70

得られた炭素化フィルムの収量および収縮率を Table1 に記す。得られたフィルムの収率は PI > PPd > PBa の順であったが、これは分子骨格中のベンゼン環の割合に対応している。また、PI 由来の炭素化フィルムは厚さ方向の収縮が少なく、PBa および PPd 由来の炭素化フィルムとは異なる傾向が見られた。これは、PI(PMDA/ODA) がポリマーフィルムの段階で高い面内配向性を有しているためであると考えられる。

2. 炭素化フィルムの X 線回折 (XRD) 測定

各炭素化フィルムの XRD パターンはブロードではあるものの黒鉛層の (002) および (001) 面に帰属される回折ピークがそれぞれ $2\theta = 25^\circ$ ($d = 0.35$ nm) および 44° ($d = 0.29$ nm)

に観測された (Figure 2)。いずれの炭素化フィルムにおいても炭素化温度の上昇と共に (002) 面の回折強度が増大し、黒鉛化の進行を示唆する。また、どの炭素化フィルムからも黒鉛層の (002) 面の回折ピークが得られたが、ピーク自体がブロードであるため、乱層構造を含むと考えられる。

900 °C、1000 °C の炭素化において PPd 炭素化フィルム由来の (002) 面の回折強度が最大であった。これは、炭素化温度の上昇とともに特に剛直な分子構造を有する PPd の黒鉛化の進行が顕著であった事を示している。

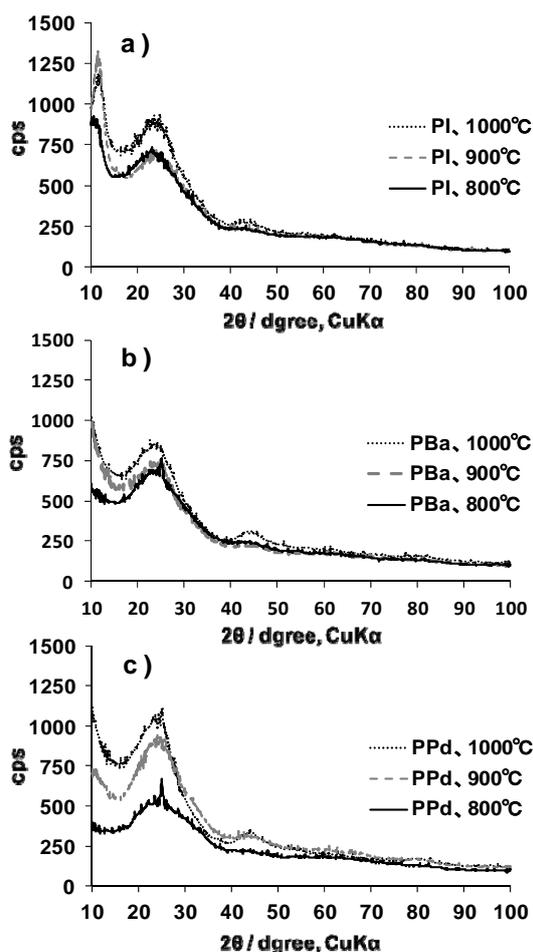


Figure 2. XRD pattern of carbonization films
a) PI, b) PBa, c) PPd.

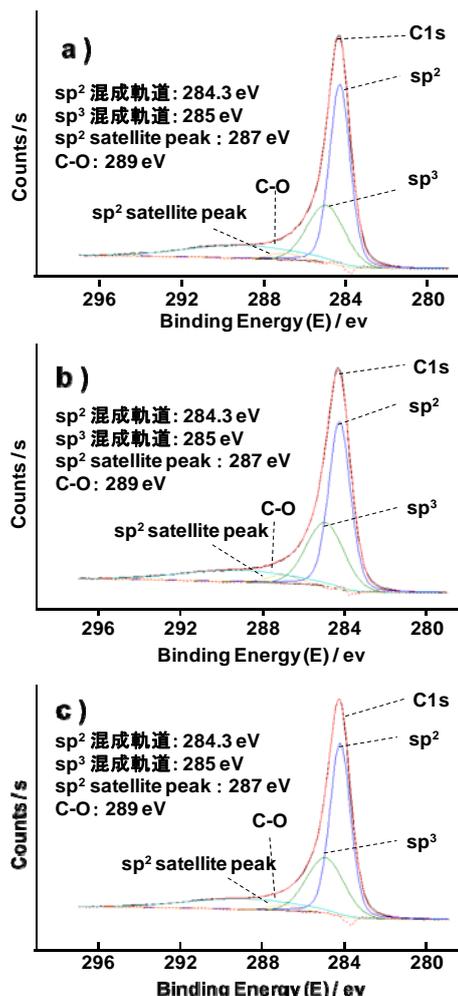


Figure 3. XPS pattern of carbonization film surfaces. a) PI, b) PBa, c) PPd.

3. 炭素化フィルムの X 線光電子分光分析 (XPS) 測定

各炭素化フィルムの表面および表面から 0.5 nm エッチングした深さ部位において XPS 測定を行った (Figure 3)。得られた C のピークは sp^2 混成軌道 (284.3 eV)、 sp^3 混成軌道 (285 eV)、 sp^2 satellite peak (287 eV)、C-O の 1s (289 eV) の 4 つの波形で精度よくフィッティング出来た。ここでの sp^2 satellite peak は $\pi \rightarrow \pi^*$ 電子遷移に起因していると考えられる。

284.3 eV の sp^2 混成軌道より、黒鉛化率を算出した。カーブフィッティング後のピークから得られた4つのスペクトルから C-O 1s の波形を除き、 sp^2 satellite peak の割合を sp^2 混成軌道のピークに足し合わせることで、まとめて sp^2 混成軌道の割合とし、全体のピークに対しての sp^2 混成軌道の割合を黒鉛化率とした (Table 2)。

PPd の炭素化フィルムの黒鉛化率は表面、エッチング部位ともに PBa , PI の炭素化フィルムよりも高い値を示した。

これらの結果は、優れた黒鉛前駆体として知られている PI よりも PPd の方が黒鉛化の進行が顕著である事を示唆する非常に興味深い結果であると考えられる。

Table 2. Ratio of graphitization of carbonization film surface.

Sample	Ratio of graphitization / %		
	800 °C	900 °C	1000 °C
PI	62	64	66
PBa	57	64	65
PPd	46	65	73

4. 炭素化フィルム表面の TEM 像観察

今回作成したベンゾオキサジンの炭素化フィルムの表面の SEM 像および TEM 像観察を行った結果 (Figure 4)、いずれの炭素化フィルムも微黒鉛構造を有している事が分かった。この微黒鉛構造はポリベンゾオキサジンが炭素化し乱層構造が形成された事によるものであると考えられる。

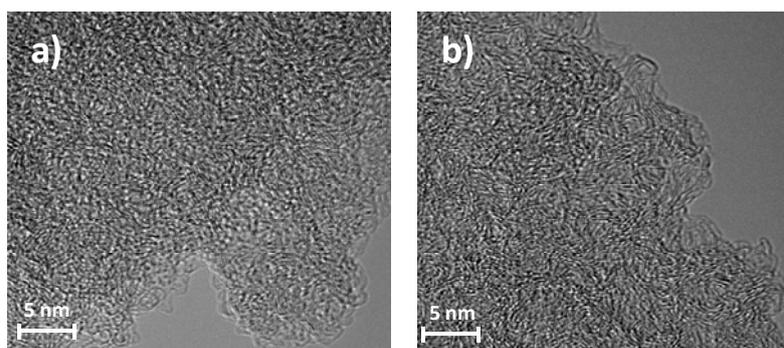


Figure 4. TEM image of carbonization films after carbonization at 1000 °C. a) PBa , b) PPd.

【まとめ】

炭素化フィルムの XRD 測定により、900 °C , 1000 °C の炭素化では PPd において最も黒鉛化が進行した。XPS 測定からも、900 °C , 1000 °C の炭素化では表面、エッチング部位、共に PPd が PBa , PI よりも高い黒鉛化率を示し、XRD 測定の結果と良く対応した。以上より、炭素化段階において剛直な構造を有する PPd は PBa , PI よりも黒鉛構造が発達し易い事が分かった。

【参考文献】

- [1] M. Inagaaki, T. Takeichi, Y. Hishiyama, and A. Oberlin, *Chem.Phys, Carbon*, **26**, 245 (1999).
- [2] T. Kuniaki, *TANSO*, **217**, 115 (2005).
- [3] T. Takeichi, T. Kawauchi, and T. Agag, *Polym. J.*, **40**, 1121 (2008).