

# 3. 芳香族ポリイミド系フィルム・微粒子の調製と炭素化

高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu), Vol. 53, No. 5, pp. 302-307 (May, 1996)

結晶性ポリイミド微粒子の炭素化

## 結晶性ポリイミド微粒子の炭素化

永田 康久<sup>\*1</sup>・大西 祐輝<sup>\*1</sup>・羽鳥 浩章<sup>\*2</sup>・白石 稔<sup>\*2</sup>・梶山 千里<sup>\*3</sup>

(受付 1995 年 12 月 5 日・審査終了 1996 年 2 月 8 日)

**要 旨** 特殊形状の高結晶性ポリイミド微粒子を窒素雰囲気下、600℃以上の温度で熱処理することにより、前駆体ポリイミド微粒子の外観形状がほとんど保持されたまま炭素化され、サンゴ形状の炭素微粒子となることが明らかとなった。炭素化率は、50 wt%であった。微粒子の形状は、前駆体ポリイミドの化学構造によって異なるが、処理された微粒子は、熱分解に伴う著しい形状変化が少なく、ポリイミド微粒子の球晶状の形態が保持された構造であった。2800℃で処理した微粒子は、広角X線回折結果より黒鉛構造に近付くことが認められ、TEM観察では黒鉛の格子像が観察された。

### 1 緒 言

芳香族ポリイミドのような耐熱性ポリマーは、不活性ガス雰囲気の下で高温処理することで、分子鎖の切断と再配列を繰り返し、炭素化あるいは黒鉛化することが知られている<sup>1)</sup>。

ポリイミドフィルムを熱分解させて、炭素状のフィルムを作製する研究は数多く報告されている<sup>2)~4)</sup>。最近ではフィルム中のポリマー分子鎖の剛直性や配向性が、3000℃付近での高温処理によるフィルムの黒鉛化(結晶性)に影響を及ぼすことが明らかとなり、高配向性の黒鉛フィルムあるいはブロックが製造されるようになってきた<sup>5)</sup>。

先に我々は、剛直鎖のポリイミド系において、前駆体であるポリアミド酸を良溶媒中で熱イミド化反応させ、球晶状の結晶性の微粒子を作製したり、この微粒子は、球晶を形成する房状物の中に分子鎖が規則正しく配列された構造であり、不溶不融の構造であるため熱分解により炭素化するものと予想される。

本研究では、剛直鎖で構成された種々の球晶状のポリイミド微粒子を熱分解させ、炭素化過程における微粒子の構造や形態の変化を調べるとともに、熱分解に伴うポリアミド分子の炭素化機構について若干の考察を行った。

### 2 実 験

#### 2.1 ポリイミド微粒子の作製

高結晶性のポリイミド微粒子は、前報<sup>6)</sup>で報告したように、前駆体であるポリアミド酸溶液を150~200℃の温度で処理し析出した粒状物の乾燥、熱処理して作製した。本研究で用いた代表的な剛直鎖ポリイミド微粒子の化学構造を Table 1 にまとめた。微粒子の粒子径は1~10μmであり、ポリマーの構造や調製条件によって形状

Table 1. Structures of polyimides as precursors of carbon particles

Abbreviation <sup>a)</sup>	Structure of polyimide
PMDA/PPD	
BPDA/PPD	
PMDA/DPE	

<sup>a)</sup> PMDA, pyromellitic acid dianhydride; BPDA, 3,3',4,4'-biphenyl tetra carboxylic acid dianhydride; PPD, paraphenylene diamine; DPE, 4,4'-diaminodiphenylether.

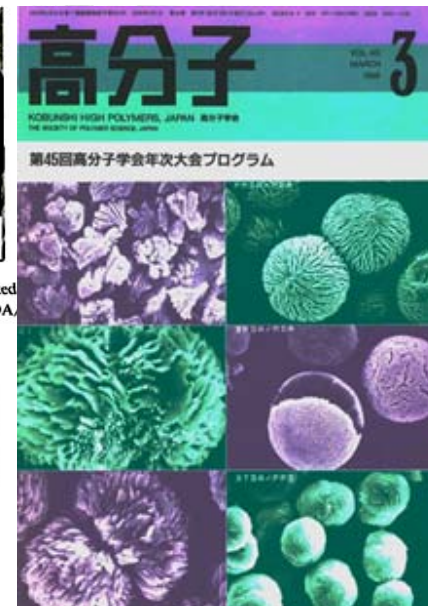
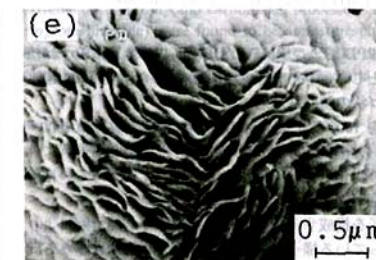
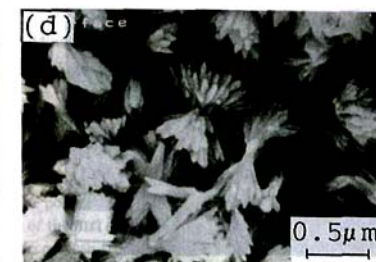
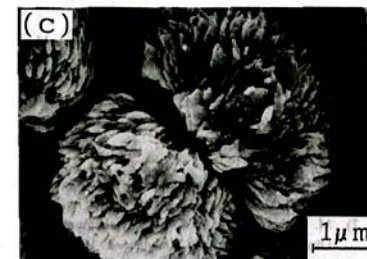
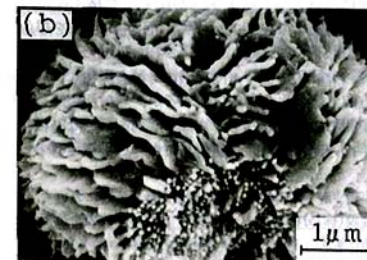
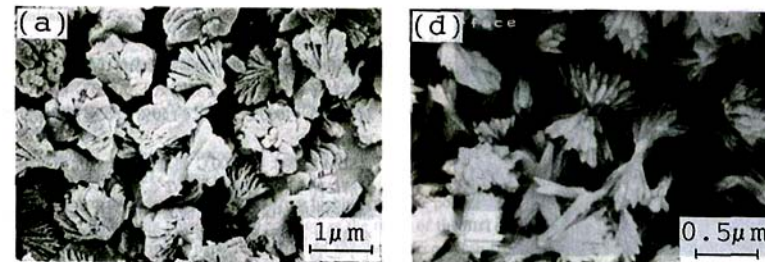


Fig. 5. SEM Photographs of polyimide and carbonized BPDA/PPD, (c) PMDA/DPE, (d) carbonized PMDA, PMDA/DPE.

高度に配向した黒鉛フィルムとなる<sup>13)</sup>。

一方、PMDA/PPDを2800℃で焼成した炭素質微粒子では、 $d_{002}$ が0.339 nm、 $L_c$ 値は25 nmとなり、黒鉛化は進むものの前述のフィルムほど黒鉛性は高くなく、比較的難黒鉛性の材料であると言える。3種類の炭素化ポリアミド微粒子の中ではPMDA/PPDの $L_c$ 値が高く、黒鉛化に近づく傾向が認められた。

ポリアミド微粒子の広角X線回折の結果では、

<sup>\*1</sup> 東邦レーヨン(株)研究所 (〒411 静岡県駿東郡長岡町土上 234)

<sup>\*2</sup> 工業技術院資源環境技術総合研究所 (〒305 茨城県つくば市小野川 16-3)

<sup>\*3</sup> 九州大学工学部 (〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1)