

熱硬化性樹脂炭化物の分子構造と物性 熱処理温度と分子構造

川 田 淳 一 郎

基礎教育課程

Molecular Structure and Physical Properties of Carbonized Thermoset High Polymer

Jun-ichiro KAWADA

Division of Liberal Arts and Science

(Received October 31, 1996 ; Accepted January 31, 1997)

Amorphous carbon is made from organic high polymer by the choice of suitable baking condition and atmosphere gasses in the baking oven. In the 500°C baking, organic high polymer shrink itself, and then it set up shrinkage about 25% in volume in the 1000°C baking. Baked organic high polymer in the 200°C has physical properties as high polymer, but in the 500°C baking it has the property of carbon, and then in the 1000°C up baking it has the physical property of pure carbon. These properties clarified by the IR spectroanalysis. In the 1000°C up baking it is growing up [002] plane, and shows 0.245 nm layers in the molecular structure. These properties clarified by the X-Ray diffraction analysis. And then, in the 2000°C baking it shows many 0.245 nm layers in its molecular structure and it is clarified that it grows up as the tape layer by the high power and high resolution electronic microscopic examinations.

1. ま え が き

高分子物質について、その合成化学の進歩発達については目を見張るような素晴らしいものである。しかし、これら物質の高温処理による炭化物の特性に関する研究は、カーボンファイバーを除くと極めて少なかった。これは高分子物質を高温熱処理すると、熱可塑性高分子では溶解または熱分解してしまうからである。一方、熱硬化性高分子の場合では極めて強い物質または熱分解してしまうなど、高温熱処理して得た物質が工業材料として有用なものが少なかったからといえよう。

高分子物質のうち、熱硬化性高分子で炭化し得るが分解しないものとして、フラン樹脂およびエポキシ樹脂などがあり、炭化条件、すなわち熱処理条件および雰囲気条件を適当に選ぶことによって極めて安定した特徴のある工業材料を得られることを発見した。

先に、山田らは化学工業分野で顕著な成果をあげている¹⁾。本研究シリーズでは高分子物質としてフラン樹脂の熱処理条件と炭化物の分子構造と物性を明らかにすると共に電子工業分野への応用研究を行ない、良好な成果を

得た²⁾ので報告する。

2. 実験の方法

本研究では、構造物としての高分子炭化物を終局目標としているので、熱硬化性高分子のうちフラン樹脂を用いた。本報では、まずフラン樹脂を作るため、出発点としてフルフラールを使用した場合について述べる。なお、この場合、分子構造について部分的にアルデヒドで置換したものなども使用することが可能である。まず図1で示したように、フルフラール・モノマーを重合させてポリマーとする。

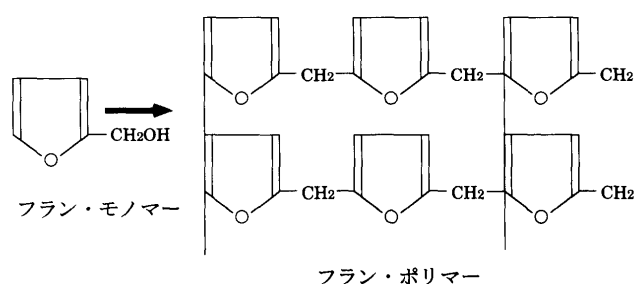


図1 フラン・モノマーを重合させてフラン・ポリマーとする

表1 熱硬化性フラン樹脂の熱処理条件

Sample No.	Baking Temp. (°C)	Baking Condition (°C/H)	Atmosphere Gas	Holding Time of Highest Temp. (H)
1	Room Temp.~200	3~4	N ₂ Gas	1
2	201~500	7~8	N ₂ Gas	1
3	501~1000	7~8	H _e Gas	0, 5
4	1001~1250	7~8	H _e Gas	0, 5
5	1251~1500	7~8	H _e Gas	0, 5
6	1501~2000	7~8	H _e Gas	0, 5

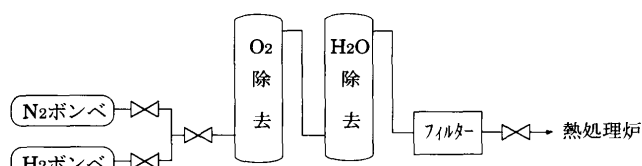


図2 雰囲気ガスの精製装置を示す

このようにしてフラン樹脂ポリマーで50×100×3 mmの板状試料を作成した。これら試料を表1のように高温熱処理する。

冷却の際の降温レートは、200°C以下では50°C/Hで行なった。これらの条件出しはすでに予備実験によって設定したものである。特に昇温レートが500°Cまでを20°C/H以上で行なうと、分子構造中からH₂O、CO₂およびN₂などの多量の放出ガスにより、多孔性の炭化物になったり、そりやクラック発生の原因になるので昇温設定条件が極めて重要である。

一方において、熱処理雰囲気は500°CまではN₂ガス中で良いが、それ以上の温度に昇温する際はH_eガスに切替える。これによって試料表面の熱分解が非常に少なく、平滑な表面を得ることができる。

使用ガスはいずれも安定性を高めるため、ガス中の微量不純物としてのO₂およびH₂Oを除去しておく。熱処理雰囲気ガス精製の概略を図2に示す。図2の雰囲気ガス中の不純物O₂除去にはデオキソ（アメリカ、デオキソ社製）を使用し、H₂Oはモレキュラシーブをカラムに充填したものを使用し、精製雰囲気を露点湿度計で露点温度を-60°C以下とした。雰囲気ガスは熱処理炉の容積によって異なるが、本研究に使用した炉芯管は石英製の容積5リットルのもので、雰囲気ガスと熱処理条件は表1による。雰囲気ガス流量は、炉芯管のエアパージェ程では5ℓ/分で、熱処理工程では1ℓ/分で十分であった。

3. 実験結果および考察

3.1 熱処理による収縮特性

各試料は熱処理温度によって収縮を生じ、常温から

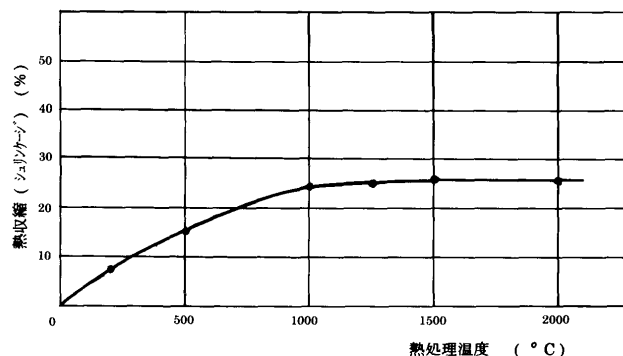


図3 フラン樹脂を熱処理して発生したシュリンクエージ

1000°Cまでの収縮は大きく約25%に達した。1000°C前後の熱処理で収縮は止まり、それ以上の熱処理温度を加えてもほとんど変化を生じないことがわかった。この熱処理による収縮の挙動をグラフにすると図3のようになる。

図3から、フラン樹脂試料が熱処理温度の上昇と共に分子構成元素のH、O、NおよびCなどがH₂O、CO₂およびN₂などの分子となって分離放出される。これらはガスクロマトグラフによって確認することができる。

3.2 熱処理温度と赤外線吸収特性

200°C以上の熱処理温度で試料の炭化が進み、500°Cで大体炭化し、1000°Cで完全に炭化を完了する。これを確認するために各熱処理温度を経た試料の赤外線吸収スペクトルによる炭化の進行状況を調査した。

まず、調査試料を約30メッシュの粉末とし、沃化カリウム粉末と混合し、タブレットマシンにかけ加圧成形したタブレット（20φ×3mm）として赤外線分光器により赤外線吸収スペクトルを得た。これらの結果を図4、

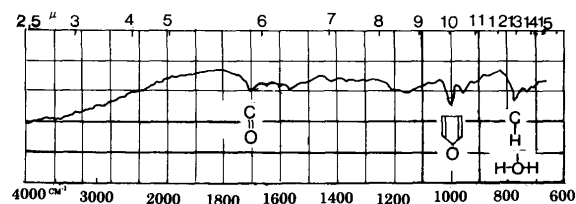


図4 200°Cで熱処理した場合の赤外線吸収チャート

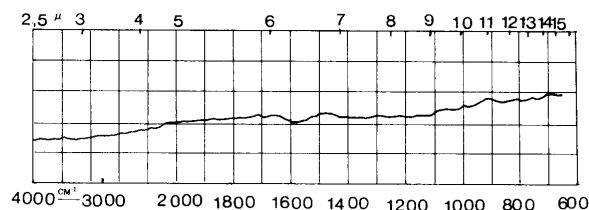


図5 500°Cで熱処理した場合の赤外線吸収チャート

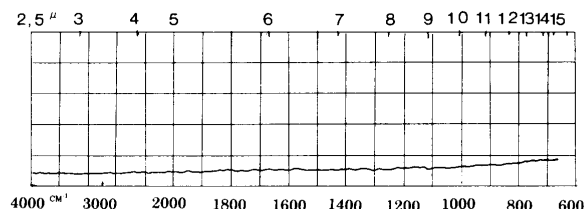
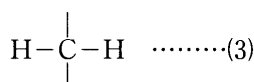
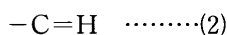
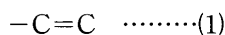


図6 1000°Cで熱処理した場合の赤外線吸収チャート

図5, および図6に示す。

図4の200°C熱処理の場合では、赤外線吸収スペクトル・チャートの6 μm付近に(1)の化学結合による吸収が認められる。次に13 μm付近に(2)および(3)で示した化学結合による吸収が認められる。



これらの結果から見ると、200°C熱処理ではまだフラン樹脂の特性が残っており、炭化の初期過程であることがわかる。図5について見ると、すでにフラン樹脂の分子構造はほとんど認められず、すでに炭化しているのがわかる。図6では、フラン樹脂は完全に炭化し、化学結合的な樹脂構造による吸収は全く認められない。したがって赤外線吸収スペクトル解析の結果から、フラン樹脂は1000°Cの熱処理で完全に炭化していることが明らかとなった。

3.3 X線回折による分子構造解析

ここで、実際にはどのような炭素分子構造になっているかを確認するため、各熱処理試料についてX線回折測定を行なった。これら試料の各々についてのX線回折チャートを図7a, 図7b, 図7cおよび図7dに示す。

図7aについて、200°C熱処理ではフラン樹脂の分子構造を、図4の赤外線吸収チャートと比較して十分残していることが認められる。

図7bから、500°C熱処理ではほとんど炭化しているが、少し黒鉛の分子構造の発達を認めることができる。しかし、この場合でもまだ広帯域な回折像を示しており、アモルファスな炭素構造であり、無定形炭素の回折像に酷

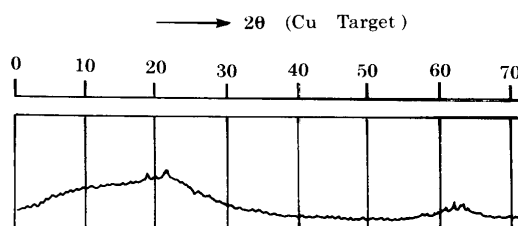


図7a 200°Cで熱処理した場合のX線回折チャート

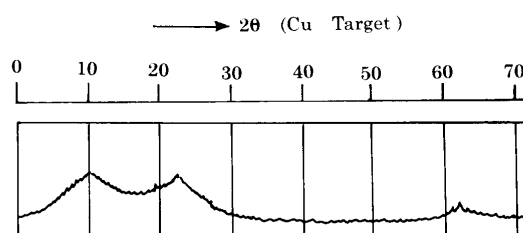


図7b 500°Cで熱処理した場合のX線回折チャート

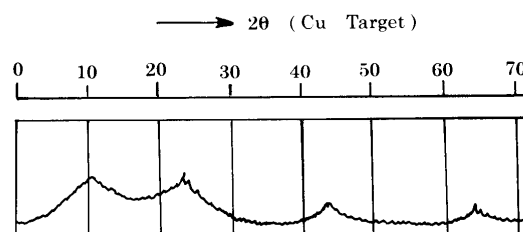


図7c 1000°Cで熱処理した場合のX線回折チャート

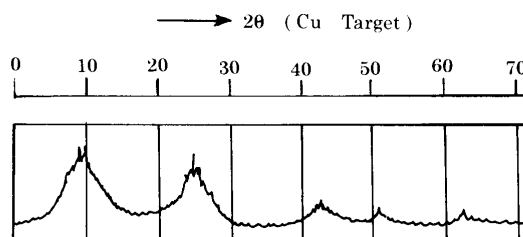


図7d 2000°Cで熱処理した場合のX線回折チャート

似している。

つぎに、1000°C熱処理の場合の図7cについて考察すると、やはり配向性は少なく広帯域な回折像を示しているが、500°C熱処理の場合よりさらに黒鉛の分子構造の発達が進んでいることが認められる。

図7dについて見ると、2000°C熱処理の場合、殆ど黒鉛の分子構造の回折像を示し、その分子結合の配向性がX線回折チャートにはっきりと表れている⁵⁾。

3.4 電子線回折像から見た分子構造

フラン樹脂炭化物の分子構造変化を電子線回折像から調査した。先のX線回折チャートから見ると、1000°C以上の熱処理で黒鉛構造の成長が進むことがわかったが、今回の電子線回折像で見ても、1200~1300°Cの熱処理によって黒鉛構造が著しく進むことが明らかとなった。これ



図8 200°Cで熱処理した場合の電子線回折

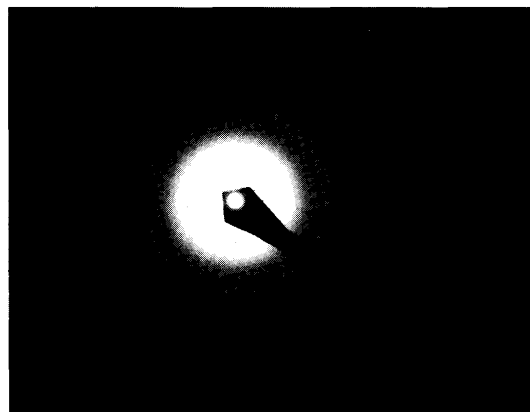


図11 1250°Cで熱処理した場合の電子線回折

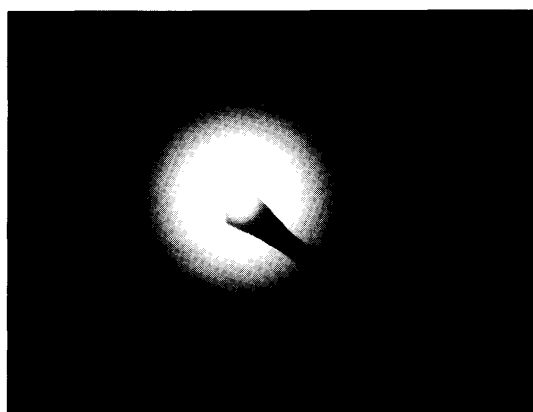


図9 500°Cで熱処理した場合の電子線回折

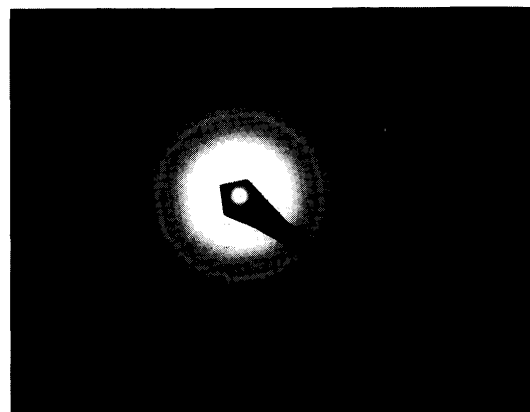


図12 2000°Cで熱処理した場合の電子線回折

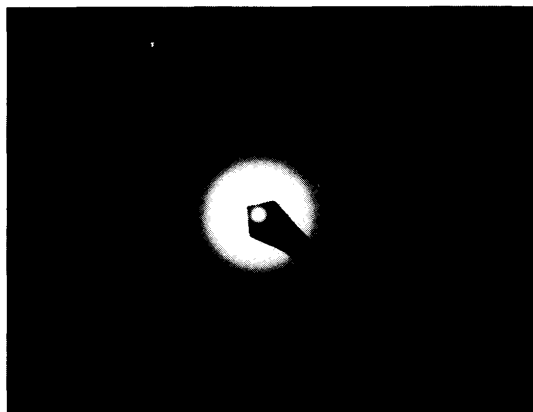


図10 1000°Cで熱処理した場合の電子線回折

ら電子線回折像の測定結果を図8、図9、図10、図11および図12に示す。

まず、図8の200°C熱処理試料の場合では、電子線回折像のディフューズ・パタンのみしか認められない。先の赤外線吸収スペクトルおよびX線回折像の解析結果の裏付けとなるもので、フラン樹脂の分子構造特性を示すものである。図9の500°C熱処理の場合では、無定形炭素の分子構造を示している。図10の1000°C熱処理の場合で

は、[200]配向性が表れている。また[100]および[110]の配向性も認められるが、1250°C熱処理の場合の図11では、この傾向がよりはっきりしてくる。図12の2000°C熱処理の場合では、はっきりと黒鉛構造を示している。

このように先のX線回折像と電子線回折像から、1000°C熱処理では、無定形炭素に黒鉛が僅か混在した炭素分子構造であるが、2000°C熱処理では黒鉛構造に少量の無定形炭素構造が混在した状態にあることが明かである。

3.5 高分解能電子顕微鏡による透過像

すでに2000°C熱処理によって、著しい黒鉛構造の成長を見たが、さらに[002]面の層状構造および層間隔0.245 nmがどのように認められるかを確認すべく、高分解能型電子顕微鏡（加速電圧：200 kV, JEM-200A）による検鏡解析を行なった。各温度条件による熱処理試料の電子顕微鏡の検鏡結果の写真(×1,000,000)を図14、図15、図16、図17および図18にわたって示す。

図13～図18の電子顕微鏡写真は、いずれも1,000,000倍の高倍率のものである。図13の200°Cおよび図14の500°C熱処理の場合では、いずれも無定形のアモルファス状態

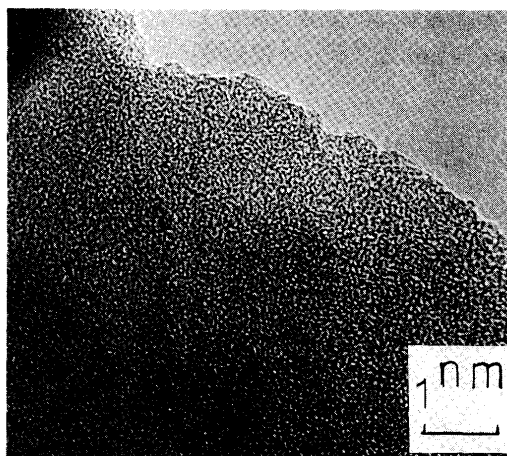


図13 200°Cで熱処理した場合の電子顕微鏡写真
($\times 1,000,000$)

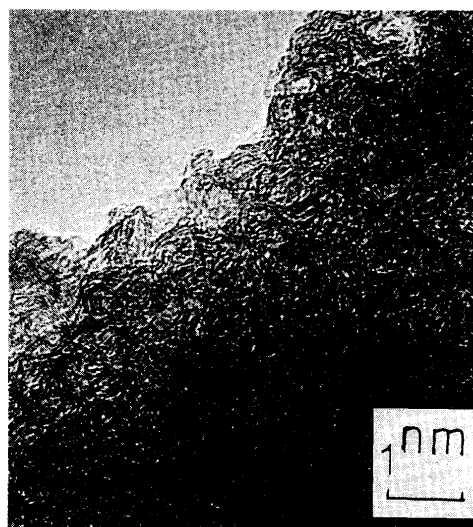


図16 1250°Cで熱処理した場合の電子顕微鏡写真
($\times 1,000,000$)

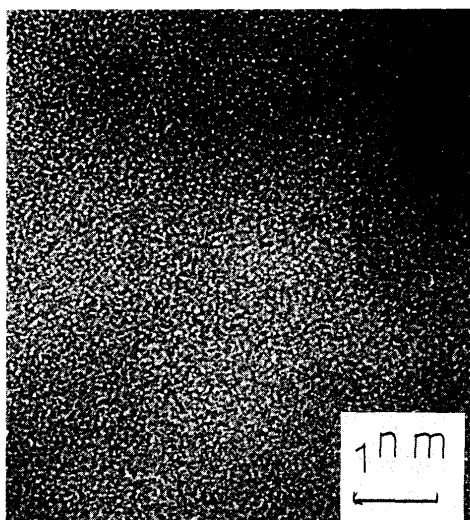


図14 500°Cで熱処理した場合の電子顕微鏡写真
($\times 1,000,000$)

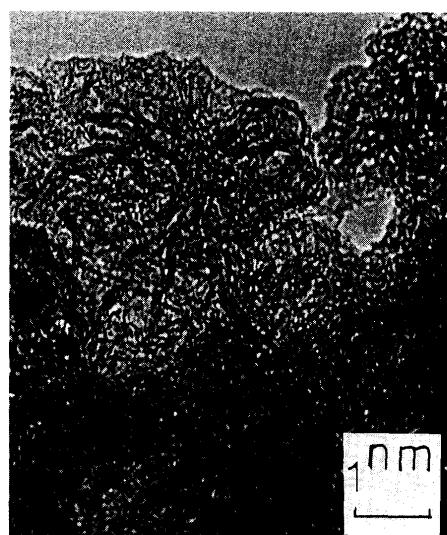


図17 2000°Cで熱処理した場合の電子顕微鏡写真
($\times 1,000,000$)

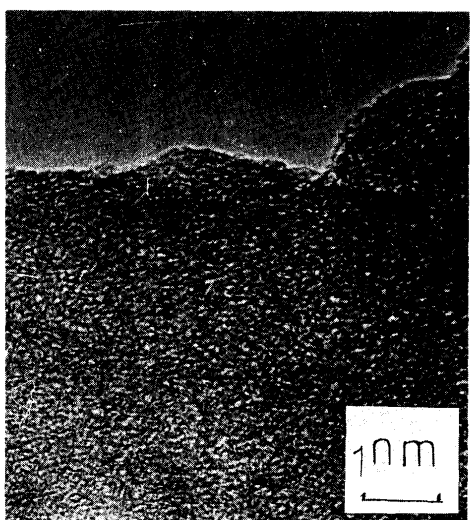


図15 1000°Cで熱処理した場合の電子顕微鏡写真
($\times 1,000,000$)

である。図15の1000°C熱処理の場合では、アモルファス状に部分的に黒鉛構造の成長を見ることができる。図16の1250°C熱処理では、明らかに黒鉛構造の分子構造の成長が認められる。

図17の2000°C熱処理では、はっきりと黒鉛構造を示しており、しかも無定形炭素分子構造よりも黒鉛構造の分子構造の方が多く、先のX線回折および電子線回折像を目視的に結果を裏付けることができる。

図17において、白線で四角形に囲んだ部分は完全に黒鉛化していることが認められる。図19に参考として黒鉛(カーボンブラック)の電子顕微鏡写真を示す。図17と図19を比較すると、いずれも同様な黒鉛の分子構造を持つ

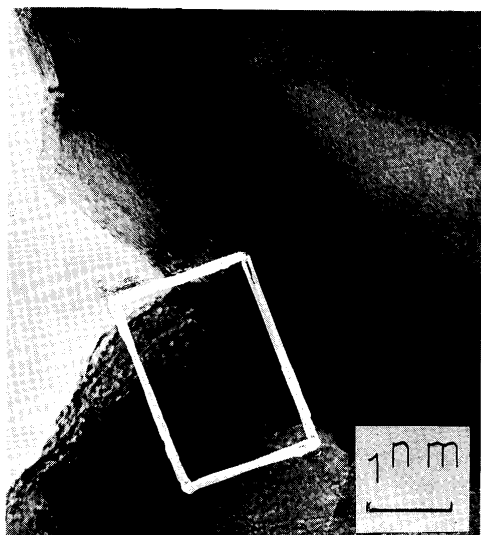


図18 2000°Cで熱処理した場合、部分的に〔002〕面が、いちぢるしく発達し、0.245nmの層間隔が認められる(□内)($\times 1,000,000$)

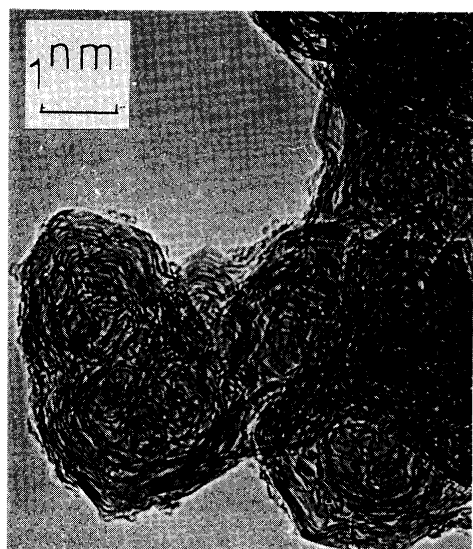


図19 黒鉛(カーボンブラック)の電子顕微鏡写真($\times 1,000,000$)

た炭素物質であることが明かである。

さらに、図18は2000°C熱処理の試料の場合で、部分的に〔002〕面が著しく成長したもので、しかも〔002〕面が積層し、あたかもテープ状に成長し、それがぐるぐるとボール状にからまったような形状をしているのが特徴的である⁹⁾。図18の白色線で四角形に囲んだ部分では〔002〕面の層間隔0.245 nmで積層状態にあることを認めることができる。

さらに〔002〕面の配向部分の立体的成長を図16の1250°C熱処理の場合について見ると、1~3 nmのブロック状に成長しているのが認められる。

図17の2000°Cの熱処理の場合では、黒鉛化がさらに進み、6~12 nmのブロック状に成長しているのが認められる。

4. ま と め

本研究で明かとなった結果を以下に示す。

4.1 熱処理による熱収縮動向の解明

フラン樹脂を N_2 ガスおよび H_2 ガスなどの不活性ガス中で熱処理すると、 H_2O 、 N_2 および CO_2 などのガスを放出しつつ熱収縮を生じ、1000°Cまでに約25%収縮する。以後2000°Cまでの熱処理で熱収縮はほとんど無く、安定した炭化物となる。構造物の場合では、その形状を保ったまま約25%縮小した状態となる。

4.2 熱処理による炭化過程の明確化

200°C~2000°Cの熱処理によって熱硬化性高分子フラン樹脂の炭化過程での分子構造変化を赤外線吸収スペクトル解析によって明かにした。赤外線吸収スペクトルチャートから、200°C熱処理で、スタート物質フラン樹脂の特徴である分子の結合構造として3.2項の(1)、(2)および(3)の化学的結合基のいずれをも示し、炭化はほとんど進んでいない。

500°Cの熱処理によって、フラン樹脂の分子構造の赤外線吸収を示さないのほとんど炭化が進んでいると考えられる。

4.3 炭化による分子構造変化の解明

フラン樹脂は熱処理過程で徐々にその分子構造構成原子をガスとして放出し、1000°Cで完全に炭化すること、および熱処理温度の変化と共にその分子構造が変化することをX線回折および電子線回折手法で明かにした。

4.4 電子顕微鏡による分子構造解明

高分解能電子顕微鏡写真により、目視的調査を行なった。熱処理温度200°C~1000°Cまでは無定形炭素の分子構造を示し、1250°C以上となると黒鉛構造の分子構造が成長する。そして炭素原子がブロック状になってくることを明かにした。2000°C熱処理ではさらに黒鉛構造が成長し、黒鉛の電子顕微鏡写真と比較すると、ほとんど同じ構造を示していることが明かとなった。そして〔002〕面が層状のテープ状に成長しからみ合っていることも明かにした。

以上のように熱硬化性高分子の炭化過程における分子構造の変化挙動を逐次明かにすることができた。

すでに、まえがきで述べたように、本研究の成果はコンピュータ端末の高速プリンタ活字として応用され、さらに高速回転軽量軸受け、高耐磨耗性導電材料などにも応用が考えられる。今後の研究として、例えば表面硬度と分子構造、機械的耐衝撃性など構造物としての特性改

良研究を進めたい。

参考文献

- 1) 山田恵彦, A Review of Glasslike Carbon, Defence Ceramic Infomation Centerm Colombus Lab. of Battele Memolial

Inst. (1968)

- 2) 川田淳一郎, 電気四学会連合大会予稿集, No. 2709 (1969)
- 3) 川田淳一郎, 日本化学会23年会秋期大会, No. 1948 (1971)
- 4) 川田淳一郎, 同 上
- 5) 川田淳一郎, 電気四学会連合大会予稿集, No. 2203 (1970)
- 6) 川田淳一郎, 日本化学会26年会春季大会, No. B401 (1973)