

# 多孔性ポリイミドフィルムの作成

豊橋技科大工 伊藤 彰啓・左 敏・竹市 力

## 【緒言】

ポリイミドは優れた耐熱性と力学的特性を有し、広く利用されている高分子である。また、多孔性材料は多くの産業分野において多大な需要があり、多孔性ポリイミドも低誘電率材料やガス分離膜などとしての機能が期待され、興味が持たれている。最近、我々は新規なポリ(イミド-ウレタン)の合成法を開発し、プラスチックからエラストマーまで幅広い物性を有するフィルムを作成することができた<sup>1)</sup>。ポリ(イミド-ウレタン)は耐熱性に優れたイミド成分と耐熱性に劣るウレタン成分とからなり、二成分は相分離している。そこで、ウレタン成分だけを選択的に熱分解させることにより、多孔性のポリイミドフィルムが得られると期待される。当研究では多孔性ポリイミドフィルムの作成法ならびにその細孔構造と力学的性質について検討した。

## 【実験】

### 1、ポリアミド酸とポリウレタンプレポリマーの合成 (Scheme 1)

ポリアミド酸は酸無水物として PMDA、ジアミンとして ODA を用い、N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 溶媒中で反応させて合成した。

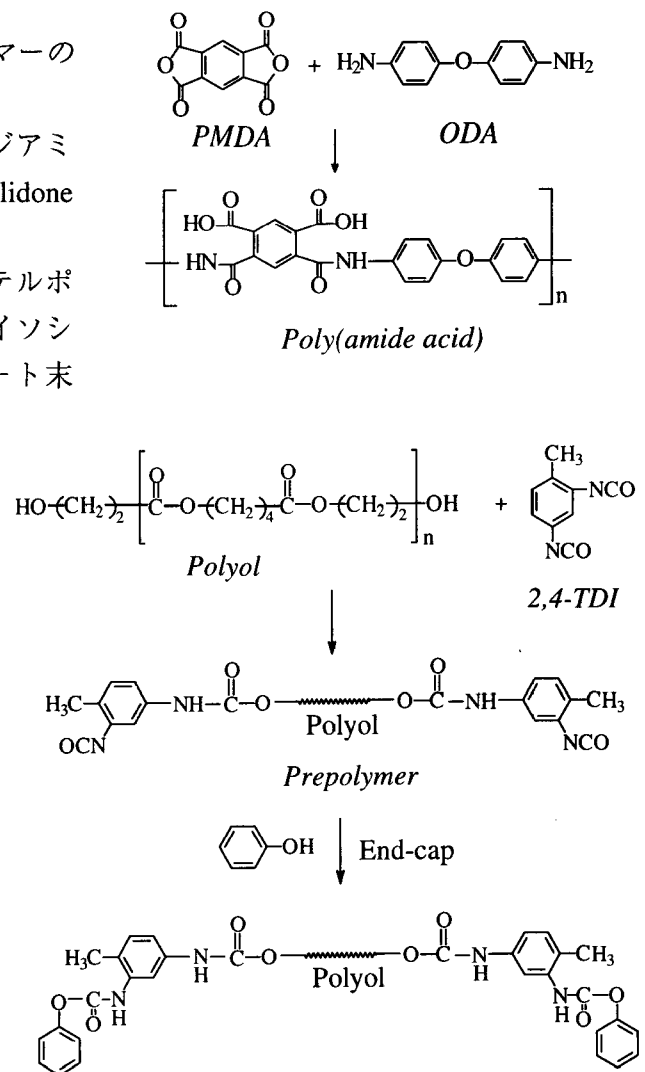
ポリウレタンプレポリマーは、ポリエステルポリオール (分子量 1000) と 2,4-トリレンジイソシアネート (2,4-TDI) とからジイソシアネート末端のプレポリマーを合成し、フェノールでエンドキャップして合成した。

### 2、ポリ(イミド-ウレタン)の合成とフィルムの作成

室温でポリアミド酸溶液とポリウレタンプレポリマーの NMP 溶液とを種々の比率で混合した。混合溶液をガラス板にキャストし、50℃で 16 時間真空乾燥し、100℃と 200℃で 1 時間ずつ熱処理してフィルムを得た。

### 3、多孔性ポリイミドフィルムの作成

ポリ(イミド-ウレタン)フィルムを空气中で 300℃、350℃および 400℃で 1 時間焼成して多孔性ポリイミドフィルムを得た。



Scheme 1.

## 【結果と考察】

### 1、多孔性ポリイミドフィルムの作成と細孔構造

ポリアミド酸溶液とポリウレタンプレポリマーとの混合溶液から得られる均一で透明な溶液からキャストフィルムを作成し、200℃で熱処理することによりポリ(イミド-ウレタン)フィルムを得た<sup>1)</sup>。キャストフィルムは乾燥すると不透明になり、この時点で相分離が起こっていた。200℃で処理後も不透明のままであった。200℃で処理したポリ(イミド-ウレタン)の熱重量減少の例を図1に示す。ウレタン部分の熱分解が230℃~390℃で起こり、イミド部分の分解は500℃以上で起こった。よって、300~400℃で熱処理すれば、イミド部分の分解を伴わずに、ウレタン部分のみを分解させることができることがわかった。300℃処理のフィルムのTGAによると、残存ウレタンの分解による重量減少が僅かに認められ、ウレタンの分解は300℃では完全ではないことがわかる(図1)。350℃で処理したフィルムのTGAではウレタンの分解によると考えられる重量減少はほとんど認められなかった(図2)。また、イミド成分の分解温度は通常のポリイミドのものと同様であった。

ポリ(イミド-ウレタン)フィルムを300~400℃で熱処理したところ、見た目には滑らかだが、走査電子顕微鏡(SEM)で観察すると均一な細孔が存在するフィルムが得られた。図3と図4にイミド成分とウレタン成分の比(PI/PU)が80/20のフィルムについて、図5と図6にPI/PUが20/80のフィルムについて表面と断面のSEM写真を示す。表1にも示すように、細孔の直径は約1.5 $\mu\text{m}$ でかなり均一でウレタン成分とイミド成分の比にはほとんどよらないが、細孔の数はウレタンの比率が高くなるにつれて増加した。300℃で熱処理したフィルムは色が濃くなり、ウレタンの比率が多いフィルムをより高い温度で焼成すると黒っぽくなった。また多孔性ポリイミドフィルムの密度を測定したところ、300℃で熱処理後にはポリイミド100%のフィルムは1.4 g/cm<sup>3</sup>であったが、PI/PU 20/80のフィルムは1.2 g/cm<sup>3</sup>とウレタン成分の増加に従って密度は減少した。400℃での熱処理後の多孔性ポリイミドフィルムの密度は、PI/PUの比率に応じ、300℃での熱処理後に比べさらに8~15%程度減少した。

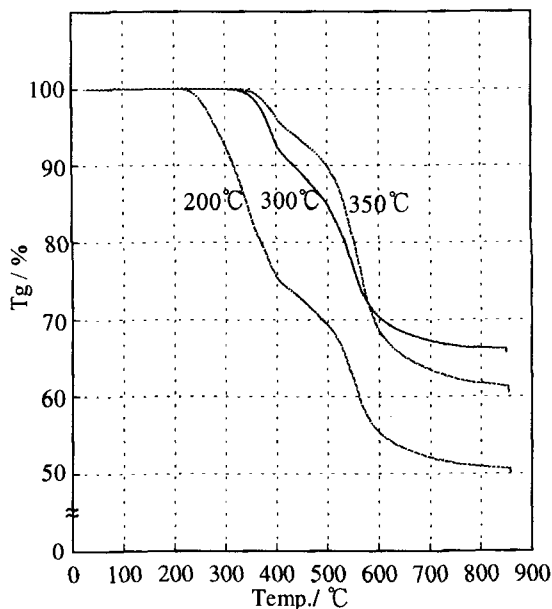


Fig.1. TGA of poly(imide-urethane) films treated at various temperatures, PI/PU=70/30.

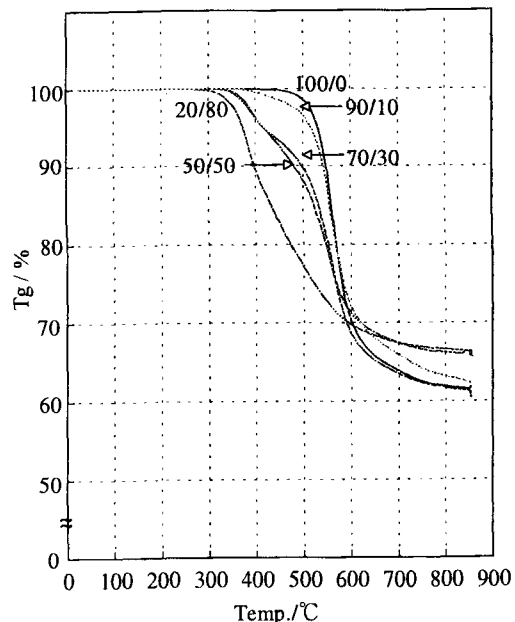


Fig.2. TGA of poly(imide-urethane) films treated at 350 °C.

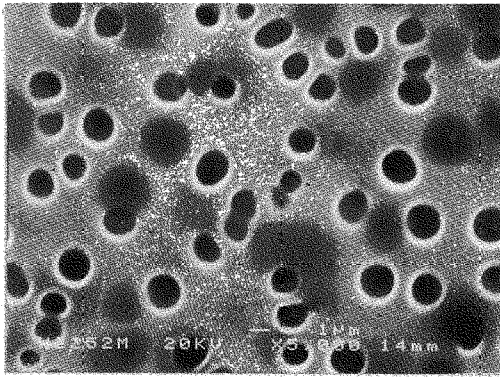


Fig.3. SEM of porous polyimide surface  
(PI/PU: 80/20, 350°C)

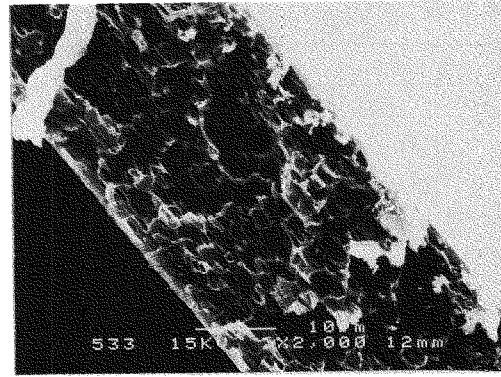


Fig.4. SEM of porous polyimide cross section  
(PI/PU: 80/20, 350°C)



Fig.5. SEM of porous polyimide surface  
(PI/PU: 20/80, 350°C)

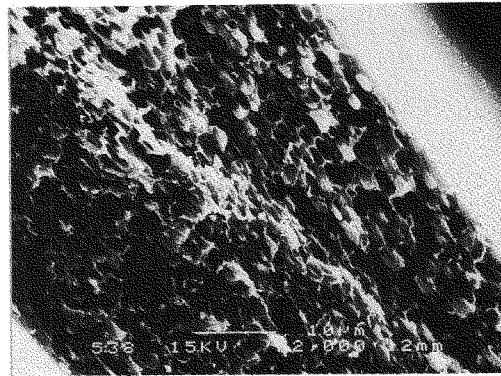


Fig.6. SEM of porous polyimide cross section  
(PI/PU: 20/80, 350°C)

Table 1. Pore size of porous polyimide films.

PI : PU	Thermal treatment	Average pore size [ $\mu\text{m}$ ]	
80 : 20	300°C	1.4	(0.9~1.9)
80 : 20	350°C	1.5	(1.0~1.9)
80 : 20	400°C	1.5	(1.0~2.0)
50 : 50	300°C	1.4	(1.0~1.9)
50 : 50	350°C	1.5	(1.1~1.9)
50 : 50	400°C	1.3	(0.8~1.7)
20 : 80	300°C	1.6	(1.4~1.9)
20 : 80	350°C	1.7	(1.5~1.9)
20 : 80	400°C	1.6	(1.1~2.1)

## 2、多孔性ポリイミドフィルムの力学的性質

多孔性ポリイミドフィルムの引張試験の結果を表2に示した。ポリイミド成分とポリウレタン成分の比がポリマーフィルムの物性に大きな影響を及ぼすことが分かる。特にウレタン成分が増加して焼成後に細孔が多く存在するフィルムでは脆く、伸びが小さくなり、破断強度も低くなった。またポリイミドの比率が半分以下になると、300°Cで焼成したフィルムより350°Cで焼成した方が、弾性率、および破断強度が高くなる傾向が見られた。これは300°Cの

Table 2. Tensile properties of porous polyimide films.

PI/PU	Thermal treatment(°C)	E(GPa)	$\sigma$ (MPa)	Elongation( % )
100 : 0	300	2.05	104.9	64.0
100 : 0	350	1.99	134.1	71.4
100 : 0	400	2.17	109.2	28.0
80 : 20	300	2.20	85.2	23.8
80 : 20	350	2.13	87.7	20.9
80 : 20	400	2.11	25.5	3.4
50 : 50	300	1.83	64.3	12.4
50 : 50	350	2.52	86.1	9.0
50 : 50	400	2.00	17.7	3.0
20 : 80	300	0.31	5.9	4.0
20 : 80	350	1.99	17.7	3.5

段階に比べ 350°Cではポリウレタンの分解が進み、更に熱によってフィルムが収縮するため高くなったと考えられる。

多孔性ポリイミドフィルムの粘弾性の測定の結果を図7に示した。いずれのフィルムも 400°C以下には  $T_g$  が現れず、また貯蔵弾性率も 400°Cまでほとんど低下しなかった。

【結論】

・ポリ(イミド-ウレタン)フィルム中のウレタン成分を分解させることにより、多孔性ポリイミドフィルムを得た。細孔のサイズはウレタン成分が増えても変化しないが、細孔の数が増加した。

・多孔性ポリイミドフィルムの密度はウレタン成分の増加に伴い、また処理温度が高くなるにつれて小さくなった。

・細孔の数が増えるとフィルムの伸びが小さくなり脆くなるが、粘弾性測定からはいずれの多孔性ポリイミドフィルムも高い耐熱性を有することがわかった。

Reference 1) M. Zuo and T. Takeichi, *J. Polym. Sci. :Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3745, 1997.

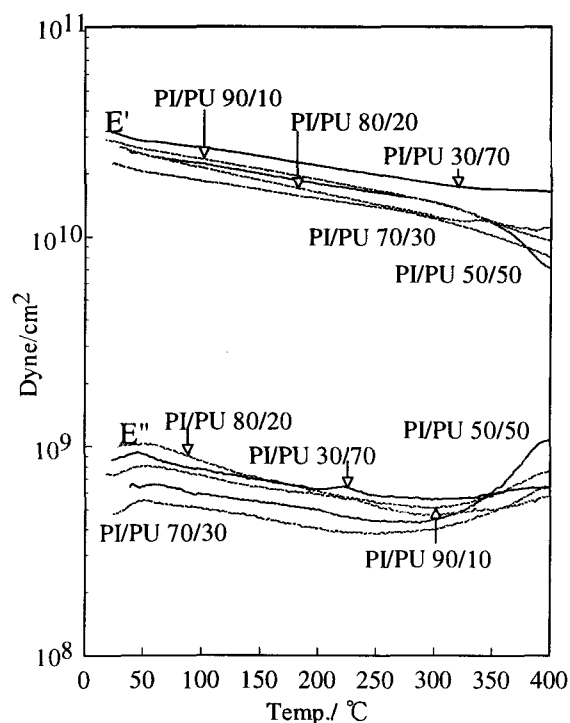


Fig.7 Viscoelastic properties of poly(imide-urethane) films treated at 350°C.