

多孔性ポリイミドおよび多孔性炭素化フィルムの作製

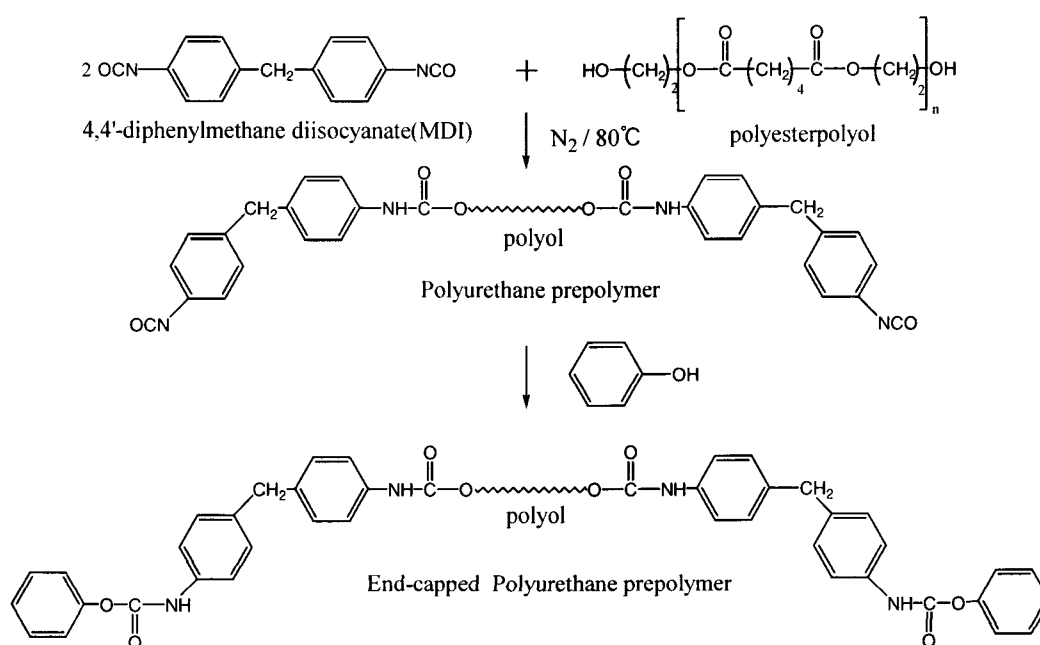
豊橋技科大・工 山崎 裕・福井健人・河合 健・有松和人・竹市 力

【緒言】

ポリイミド(PI)は代表的な耐熱性高分子として広く利用されている。一方、ポリウレタン(PU)は機能性高分子として有用であるが耐熱性が低いという問題がある。当研究室では最近 PU の耐熱性向上を目的とし、種々の方法で PU に PI を導入しポリ(ウレタン-イミド)フィルムを作製した [1-3]。このフィルム中ではウレタン成分とイミド成分とが相分離している。そこで、耐熱性の低いウレタン部分のみを選択的に熱分解させることによって多孔性 PI フィルムを作製することに成功した [4,5]。以前の研究で PU プレポリマーをポリエステルポリオールと 2,4-トリレンジイソシアナート(TDI)から合成し、ポリアミド酸(PMDA/ODA)と種々の割合で混合し、多孔性 PI フィルムを作成したところ、ウレタン成分の割合が増加しても細孔サイズはほとんど変化せず、細孔数が増加していることがわかった。一方、TDI の代わりにヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)から合成した PU プレポリマーを用いて同様に多孔性 PI フィルムを作成したところ、ウレタン成分の割合が増加すると細孔サイズが大きく変化することがわかった。このように、化学構造を変えることで相溶性が制御でき、後に細孔となるドメインの形成を制御することができた。

そこで本研究では 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) を用いて合成した PU プレポリマーからポリ(ウレタン-イミド)フィルムを作製し、その後の熱処理によって得られる多孔性 PI フィルムおよび多孔性炭素化フィルムの細孔数および細孔サイズについて、以前の TDI および HDI の系と比較検討を行った。

【実験】



Scheme 1 Preparation of polyurethane prepolymer.

ポリ（ウレタン-イミド）フィルムの作製

分子量約 1000 のポリエステルポリオールと 2 倍モルの MDI を反応させ、引き続きフェノールでエンドキャップした PU プレポリマー(Scheme 1)の 40wt%NMP 溶液と、PMDA/ODA ポリアミド酸とを種々の割合で混合した。混合溶液からのキャストフィルムを、60℃で 12 時間乾燥し、次いで真空乾燥機で 100℃および 200℃で各 1 時間ずつ熱処理してポリ（ウレタン-イミド）フィルムを作製した。

【結果と考察】

ポリ（ウレタン-イミド）フィルムの作製とその性質

FT-IR の結果から、PU プレポリマーとポリアミド酸とを混合して 200℃で熱処理して反応させることによりポリ（ウレタン-イミド）が生成することを確認した。

ポリ（ウレタン-イミド）フィルムの引っ張り試験を行った結果、PU の割合が増加するに従って弾性率、破断強度が減少していく傾向が見られた(Table 1)。伸びに関しては、PU を 10%、30%と導入するにつれてフィルムの伸びが大きくなる。しかしながら、さらに PU が増加すると、逆に伸びが減少していく傾向が見られた。

ポリ（ウレタン-イミド）フィルムの動的粘弾性試験を行った結果、-16℃付近に PU の Tg が見られ、PU が 70%、50%においては Tg のピークが同じ位置に現れており PI と PU が完全に相分離を起こしていることがわかる(Fig. 1)。PU が 10%のフィルムについては Tg を示すピークがはっきりと現れず、かわりになだらかなコブのようなものが見られる。

多孔性ポリイミドフィルムおよび多孔性炭素化フィルムの作製と細孔構造

熱重量分析(TGA)の結果からポリ（ウレタン-イミド）フィルムの熱分解は 2 段階で起こっていることがわかる(Fig. 2)。PU が 260~400℃で分解しており、PI は 500℃以降で分解している。この結果から、400℃で 1 時間熱処理することで、PU がほぼ完全に分解することが分かった。PU の分解は FT-IR の結果からメチレンの吸収ピークの消失からも確認された。PI フィルムに細孔が生成したことは SEM で観察された。SEM で計測した平均細孔サイズは PU 10%で 0.6 μ m、30%で 1.2 μ m、50%で 4.5 μ m、70%で 5.1 μ m であった(Fig. 3)。この結果は、同じ芳香族イソシアナートである TDI を用いた場合の結果と違い、どちらかという脂肪族イソシアナートである

Table 1 Tensile properties of poly(urethane-imide) films from MDI.

| PI/PU | 弾性率 (GPa) | 破断強度 (MPa) | 伸び (%) |
|-------|--------------|------------|-----------|
| 100/0 | 2.2 | 112 | 66 |
| 90/10 | 2.0 | 108 | 80 |
| 70/30 | 1.9 | 78 | 84 |
| 50/50 | 1.4 | 46 | 44 |
| 30/70 | 0.84 | 28 | 40 |
| 20/80 | 0.51 | 13 | 27 |
| 10/90 | 0.01 | 3.0 | 88 |

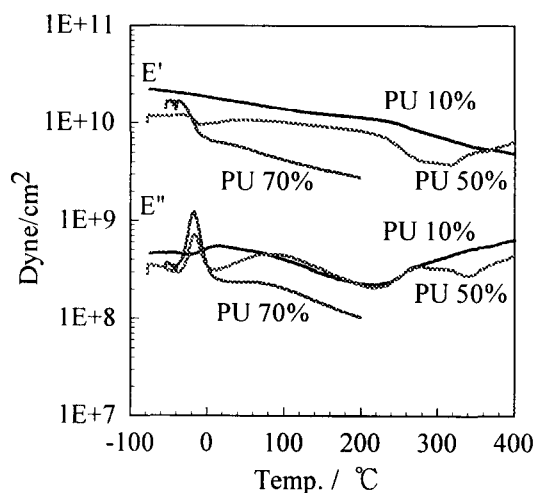


Fig. 1 Viscoelastic analysis of poly(urethane-imide) films of various polyurethane ratio treated at 200°C.

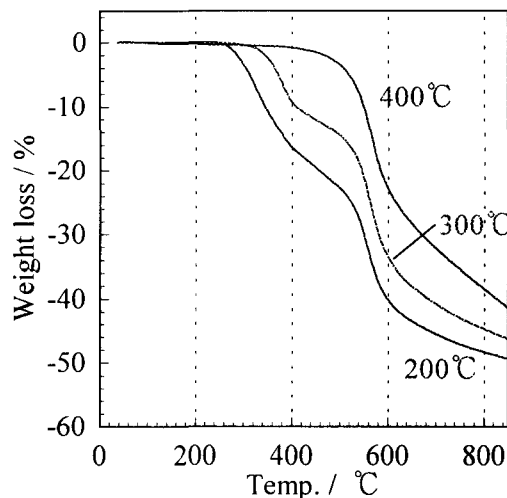


Fig. 2 TGA of poly(urethane-imide) films of PI/PU = 70/30 thermally treated at various temperatures.

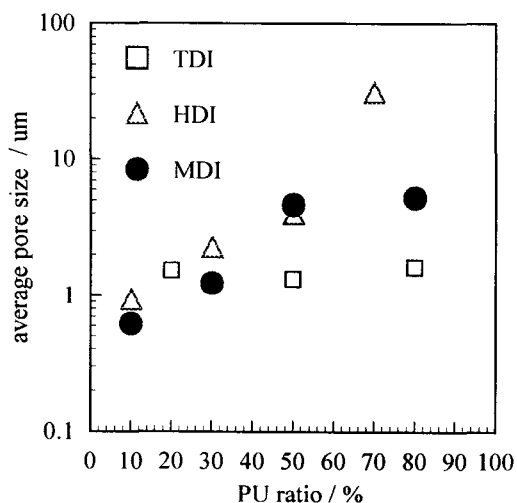


Fig. 3 Average pore size of porous polyimide films.

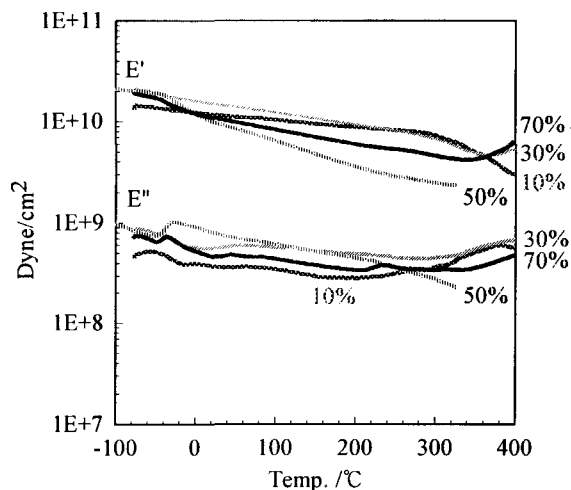


Fig. 4 Viscoelastic analysis of poly(urethane-imide) films of various polyurethane ratio treated at 300°C.

HDI を用いた場合の結果に近かった。

300°Cで1時間熱処理した多孔性PIフィルムの動的粘弾性試験を行ったところ、PUのT_gを示すピークは大きく減少しているもののわずかではあるが見られ、PUの分解が完全でないことが確認された(Fig. 4)。しかし、400°Cで1時間熱処理したフィルムは低温側のT_gを示すピークが完全になくなっており、PU成分が完全に分解していることが確認された。多孔性PIフィルムの引っ張り試験の結果、細孔容積の増大と共に伸びは減少したが、弾性率は細孔容積が増大してもさほど減少せず、ポリイミドの値に近かった(Table 2)。

多孔性PIフィルムを900°Cで1時間熱処理して得られる多孔性炭素化フィルムのSEM観察の結果、PUの割合が増加するにつれて細孔サイズが大きくなる傾向が見られた(Fig. 5)。PIフィルムと炭素化フィルムの細孔サイズはほとんど同じであり、細孔構造が保持されて炭素化したことがわかった。

Table 2 Tensile properties of porous polyimide films treated at 400°C for 1h.

| PI/PU | 弾性率 (GPa) | 破断強度 (MPa) | 伸び ^a (%) |
|-------|--------------|------------|------------------------|
| 100/0 | 2.8 | 99 | 8.5 |
| 90/10 | 2.6 | 42 | 1.9 |
| 70/30 | 2.6 | 49 | 2.6 |
| 50/50 | 2.6 | 49 | 2.0 |
| 30/70 | 3.2 | 22 | 0.7 |
| 20/80 | 2.1 | 18 | 0.8 |

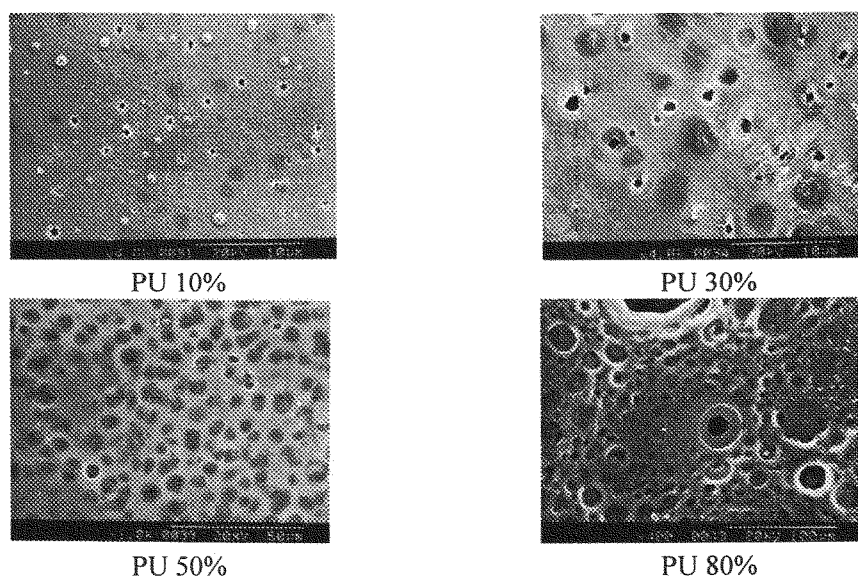


Fig. 5 SEM images of porous carbon films of various PI/PU ratios.

【結論】

- MDI から合成した PU プレポリマーと PMDA/ODA ポリアミド酸を反応させて得られるポリ(ウレタン-イミド)フィルムを 400°C まで段階的に熱処理することにより多孔性 PI フィルムを作製した。
- 多孔性 PI フィルムを 900°C で熱処理することで多孔性炭素化フィルムを作製した。
- MDI を使用した多孔性 PI および炭素化フィルムの細孔サイズは、PU の割合が増加するにしたがって増大した。これは HDI を用いた場合と近い傾向であるが、HDI に比べると細孔サイズ分布は狭かった。

参考文献

- [1] M. Zuo and T. Takeichi, *J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.* **35**, 3745 (1997).
- [2] M. Zuo, Q. Xian and T. Takeichi, *Polymer* **39**, 6883 (1998).
- [3] M. Zuo and T. Takeichi, *Polymer* **40**, 5153 (1999).
- [4] T. Takeichi, M. Zuo and A. Ito, *High Perform. Polym.*, **11**, 1 (1999).
- [5] T. Takeichi, Y. Yamazaki, A. Ito, and M. Zuo, *J. Photopolym. Sci. and Technol.*, **12**, 203 (1999).