

温度可変遠赤外吸収分光法を用いたポリアミド酸及び ポリイミド薄膜のコンホメーション解析

東工大院理工 ○岡田 朋大・安藤 慎治

【緒言】我々はポリイミド(PI)薄膜とそのモデル化合物の遠赤外吸収(波数: $650\sim150\text{ cm}^{-1}$, Far-IR) スペクトルを, 密度汎関数法(DFT)計算から得られるモデル化合物の Far-IR スペクトルと比較することによって, 全芳香族 PI のコンホメーション解析が可能となることを報告している[1]. 一方, 温度変化に伴う主鎖のコンホメーション変化は, 高分子物質の熱膨張挙動や光学・電気物性変化を予測する上で重要である. 本研究では, 温度可変(VT) Far-IR スペクトルを DFT 計算に基づいて解析することにより PI 及びその前駆体であるポリアミド酸の熱イミド化過程におけるコンホメーションの温度変化を解析した.

【実験】PI 薄膜は前駆体であるポリアミド酸溶液をスピコートで Si 基板上に製膜後, N_2 気流下 350°C 1.5 h の熱イミド化を行い作製した. VT-Far-IR スペクトルは日本分光(株) FT/IR-6100 試料室内に温度可変ステージ(Mettler: FP82)を設置し, 室温 $\sim 280^\circ\text{C}$, 真空下, 分解能 2 cm^{-1} , 積算 150 回で測定を行った. DFT 計算は Gaussian-09 を利用し, B3LYP を Functional に用い, 6-311G(2d,p) を基底関数とした. DFT 計算から得られたピーク波数に経験因子である 0.98 を乗じ, 半値幅 4 cm^{-1} の Lorentz 関数を重畳することで計算スペクトルを作成した.

【結果・考察】酸二無水物に sBPDA を用いた PI 群は 550 cm^{-1} , 350 cm^{-1} 付近にそれぞれ二面角 ϕ , ω (Fig. 1) の変化に敏感にシフトするピークを持つことを明らかにしている[1]. $40\sim 280^\circ\text{C}$ における 40°C ごとの sBPDA-PPD の Far-IR スペクトル(上) 及び各温度における 40°C のスペクトルとの差スペクトル(下)を Fig. 2 に示す. 550 cm^{-1} に観測された吸収ピークは温度上昇と共に吸収強度が減少し, さらに低波数シフトしている. DFT 計算によると, このピークは二面角 ϕ の変化によってピーク波数及び吸収強度が変化する(Fig. 3). 室温付近において sBPDA 部分は伸び切った共平面構造 ($\phi=180^\circ$) であると報告した[1]が, Kochi ら[2]が提案したように 100°C 以上ではビフェニル部分の回転運動に起因する β 緩和運動が活発となり, ビフェニル部分の平均的なコンホメーションが変化した可能性がある. また 350 cm^{-1} 付近のピークについても同様に温度上昇に伴いピークの幅広化と低波数シフトが観測された. DFT 計算との比較からフェニル環-イミド環の回転運動性が増加し, 二面角 ω についても高温域でよりねじれた構造が安定になったと考えられる. 以上の結果から, VT-Far-IR 測定により PI 主鎖のコンホメーション変化が観測可能であることが示された.

[1] T. Okada, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn.*, **60**(2), 2996 (2011).

[2] M. Kochi, C. Chen, R. Yokota, M. Hasegawa, P. Hergenrother, *High Perform. Polym.*, **17**, 335 (2005).

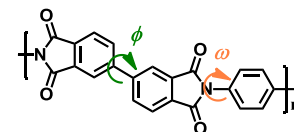


Fig.1 Molecular structure of sBPDA-PPD.

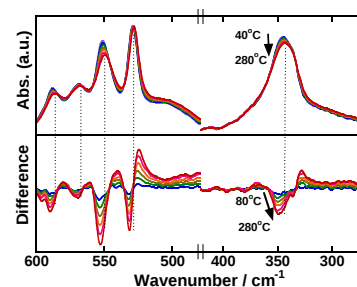


Fig.2 VT-Far-IR spectra and derivative difference spectra of sBPDA-PPD.

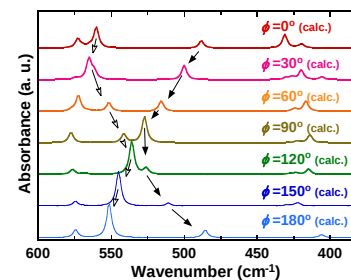


Fig.3 Calculated spectra with different dihedral angle ϕ .

Conformational Analysis of Polyamide Acid and Polyimide Films Based on Variable Temperature Far-Infrared Absorption Spectroscopy

Tomohiro OKADA, Shinji ANDO (Dept. Chem. & Mater. Sci., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, e-mail: tokada@polymer.titech.ac.jp

Key Words: Polyimide / Far-infrared spectroscopy / DFT calculations / Conformational analysis

Abstract: Correlations between conformational changes and main chain rigidity/linearity were examined at elevated temperatures for polyimide (PI) and its precursor, polyamide acid (PAA) films. The variable temperature far-infrared (VT-far-IR) absorption spectra in the range of $650\sim150\text{ cm}^{-1}$ were obtained for several kinds of PI and PAA films, and the conformational changes were examined by comparing the experimental VT-far-IR spectra with the Far-IR absorption peaks calculated using the density functional theory (DFT). The peaks observed around 550 cm^{-1} and 350 cm^{-1} are conformation-dependent at the dihedral angles of biphenyl (ϕ) and imide-phenyl (ω), respectively. In case of sBPDA-PPD PI, the corresponding peaks were weakened and downshifted with increase in temperature. These spectral changes are explainable by temperature-induced variations in conformational equilibration due to the rotational mobility in the main chain. More twisted conformations in the PI main chain with increased ϕ and ω could be predominant at higher temperatures.