

温度可変 FT-IR を用いた結晶性ポリイミドのコンホメーション解析

東工大院理工 ○増田 俊明・岡田 朋大・安藤 慎治

【緒言】電子機器の小型化・高性能化による発熱量増大にともない、耐熱性絶縁材料には熱膨張率の制御と熱伝導率の増大が求められている。最近、我々は高結晶性の全芳香族ポリイミド(PI)粉末の温度可変(VT)広角 X 線回折測定を行い、化学構造による熱膨張特性の違いについて報告した[1]。また VT 遠赤外線吸収(Far-IR)と密度汎関数法(DFT)を用いた振動計算によりポリアミド酸の熱イミド化過程における主鎖コンホメーション変化について報告している[2]。本研究では剛直な主鎖を有する高結晶性 PI (Scheme 1)の VT 赤外吸収(FT-IR)を測定し、温度変化に伴う主鎖コンホメーションの変化を計算スペクトルとの対比により解析することを試みた。

【実験】測定には熱イミド化反応法[3]により調製した sBPDA-DMDB, sBPDA-DATP の高結晶性粉末を用いた。分光計は日本分光 FT-IR 4200、DFT 計算には Gaussian-09 (東工大, TSUBAME 2.5)、汎関数として B3LYP、基底関数として 6-311G(2d,p)を用いた。

【結果と考察】sBPDA-DMDB を 40℃から 240℃の温度範囲で測定した VT-FT-IR スペクトルを Fig.1 に示す。温度上昇に伴い 1370 cm⁻¹ 付近に観測される C-N 伸縮振動のピークが強度増大と低波数シフトを起こし、また 1110 cm⁻¹ 付近の imide の変角振動のピークも低波数シフトを示した。計算スペクトルにおける C-N 伸縮振動のピークが imide-phenyl 結合の二面角(ω) 減少にともなって強度増大と低波数シフトを示し (Fig. 2)、温度上昇による実測のピーク挙動と符合している。

また imide の変角振動についても、 ω の減少にともない実測の昇温過程と同様の低波数シフトが観測されたことから、この PI では昇温により二面角 ω が減少し、より共平面に近いコンホメーションの分率が増加したと考えられる。特に計算スペクトルにおいて $\omega=40^\circ$ から $\omega=30^\circ$ へ変化した場合のシフト値が実測の温度変化に最も近い挙動を示した。sBPDA-DATP についても同様の解析を行ったところ、温度上昇によるピークの低波数シフトと $\omega=40^\circ$ から $\omega=30^\circ$ に変化させた際のピークシフトがほぼ一致した。以上の結果から、sBPDA から合成される剛直構造を有する PI では、温度上昇により二面角 ω を共平面化させるコンホメーション変化が起きると推定される。

[1] 白田, 安藤, 木村, 高分子学会予稿集, **61**, 832 (2012). [2] 岡田, 安藤, 高分子学会予稿集, **62**, 842 (2013). [3] 永田, 大西, 梶山, 高分子論文集, **53**, 63 (1996).

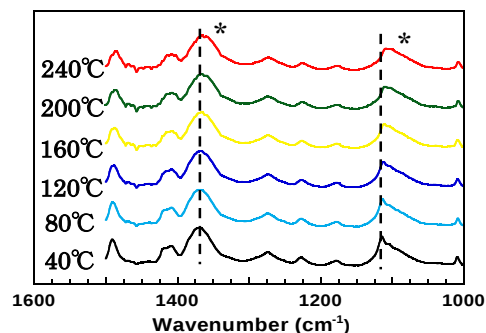
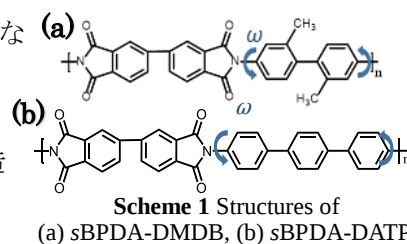


Fig. 1 VT-FT-IR spectra of crystalline powder of sBPDA-DMDB.

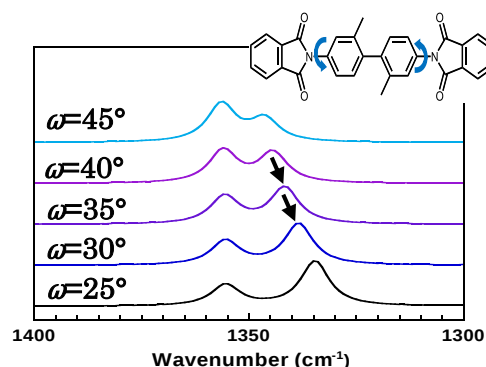


Fig. 2 Calculated spectra of an imide model with varying dihedral angle ω .

Conformational Analysis of Aromatic Polyimides using Variable Temperature FT-IR Spectroscopy

Toshiaki MASUDA, Tomohiro OKADA, Shinji ANDO (Dept. Chemistry and Materials Science, 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 : tmassuda@polymer.titech.ac.jp