

温度可変遠赤外スペクトル測定による高結晶性ポリイミドの
高温域でのコンホメーション解析

Conformational Analysis of Aromatic Polyimides at High Temperatures Using
Variable Temperature Far-FT-IR Spectroscopy

増田 俊明, 岡田 朋大, 安藤 慎治

T. MASUDA, T. OKADA, S. ANDO

152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-E4-5 東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻

Conformational analysis of crystalline powders of polyimides (PIs) were performed using variable temperature far infrared (VT-Far-IR) spectroscopy and density functional theory (DFT) calculation. Based on the assignments of the absorption peaks with the aid of DFT, it was clarified that the biphenyl diimide structures in the PIs are coplanar at lower temperatures, whereas they are varied to twisted structures due to vigorous molecular motion at elevated temperatures.

近年、地球温暖化の原因となる温室効果ガス（二酸化炭素やメタンなど）を回収する技術が注目され、高分子膜を用いた気体分離技術が検討されている¹⁾。気体分離膜において、気体は分子鎖間の空域（自由体積）を通過するため、その分離性能は膜中の空域の量とサイズに応じて変化する。ポリイミド(PI)は代表的なスーパーエンブラであり、高温で使用可能な気体分離膜としての応用が期待されている。PIにおいても昇温に伴い分子運動性が増大し、分子鎖間の空域の総量に変化することから、高温域での分離性能の向上には主鎖および側鎖の局所運動性の理解が重要となる。本研究では、PIの高温域での局所構造変化の解明を目的として、主鎖に長い骨格構造や側鎖に置換基を有するPI (Fig. 1) の温度可変遠赤外吸収(VT-Far-IR)スペクトルを測定し、密度汎関数(DFT)法の計算スペクトルと比較することで昇温による局所構造変化を考察した。

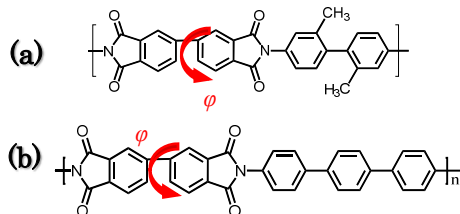


Fig.1 Molecular structures of
(a) sBPDA-DMDB, (b) sBPDA-DATP.

sBPDA-DMDB (Fig.1a)高結晶性粉末のVT-Far-IRスペクトルにおいて、40℃から280℃への昇温にともない555 cm⁻¹付近のピークが2.5 cm⁻¹の低

波数シフトを示した。

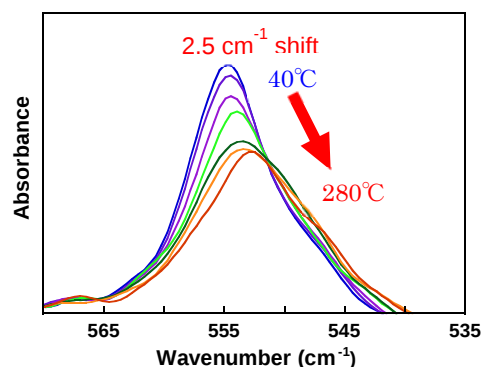


Fig. 2 VT-Far-IR spectra of crystalline powder of sBPDA-DMDB.

sBPDA-DMDBのビフェニル部は室温において共平面構造 ($\phi=180^\circ$) をとることが報告されている²⁾。ここで、実測Far-IRスペクトルとDFT法の解析より、このピークはFig.1に示す二面角 ϕ の変化を敏感に反映し、PIで観測された実測のシフト幅2.5 cm⁻¹は、 ϕ の約10°の変化に対応している。このことから、高温域におけるsBPDA-DMDBのビフェニル部の平均的なコンホメーションが共平面から約10°ねじれた構造をとると評価された。さらに、sBPDA-DMDBとsBPDA-DATP (Fig.1b)が示す約550 cm⁻¹のピークの温度シフト幅は同程度であり、ジアミン種に依存しないことから、昇温に伴うビフェニルの二面角変化はビフェニルジイミド構造にほぼ共通であることが示された。文献: 1) T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk, K.C. Brien, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1767 (1987). 2) 岡田, 安藤, 高分子学会予稿集, **62**, 842 (2013).