

ビニリデン高分子のコンホメーションと回転障壁

○福田光完

兵庫教育大学大学院 (〒673-1494 兵庫県加東市下久米 942-1)

【緒言】

ポリフッ化ビニリデン (PVDF), ポリ塩化ビニリデン (PVDC), およびポリイソブチレン (PIB) は、代表的なビニリデン高分子である。対応するビニル高分子 (それぞれポリプロピレン, ポリ塩化ビニル, ポリフッ化ビニル) に比べてそれぞれ特徴的な性質を有し、いずれも実用的に重要な材料となっている。PVDF は圧電性を有し, PVDC や PIB は気体バリア性に優れ, PIB はさらに低温領域での柔軟性, 高温における力学特性, 衝撃吸収性・エネルギー吸収性に優れた性質を持つ。分子内回転障壁は, 高分子の分子構造やコンホメーション変化を考える上で基本的な情報であるが, 最近では高精度の分子軌道計算が可能になっており, 以前よりもさらに精密なコンホメーション変化に関する情報を得ることができる。本研究では *ab initio* 分子軌道計算により, 3 種のビニリデン高分子のモデル化合物に対して最適化を行い, 回転障壁を比較した。このような基礎的な計算結果から, 分子の結晶性, 配向性に至るまでの予測を行い, マクロな性質との関係を明らかにしたい。

【計算方法】

ab initio 計算をそれぞれの高分子に対応したモデル化合物を対象として MP2/6-311G(d,p) レベルで最適化を行った。PIB のモデル化合物として用いた化学構造を図 1 に示す。具体的には, 隣り合う 2 つの二面角 (ϕ_1, ϕ_2) あるいは (ϕ_2, ϕ_3) をそれぞれ 10° おきに固定し, その他の部分は制限を与えずに最適化構造を求めた。それぞれのポテンシャルエネルギーからエネルギー等高線マップを求め, 分子内回転障壁を評価した。MP2 (Møller-Plesset perturbation theory of the second-order) による最適化は非常に時間を有するためクワター計算機を用いた。

【結果と考察】

図 2 は, 分子中心がメチレン基である PVDF, PVDC と PIB のモデル化合物に対するエネルギー等高線マップの比較である。1 kcal/mol ごとに最大が 6 kcal/mol まで描いた。このマップから (ϕ_1, ϕ_2) が TG (トランス・ゴーシュ), TT, TG' の間のコンホメーション変化がどの程度可能であるかを予測することができる。比較的側鎖のサイズが大きい PVDC と PIB は, 通常の T や G の位置から 10° 以上シフトした位置に局所エネルギーミニマムが存在するが両者の等高線マップは大きく行っている。分子中心が $-CX_2-$

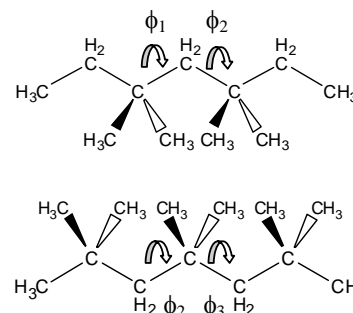


Fig.1. Structure of model compound of PIB.

(X : F, Cl, CH₃) であるモデル化合物と合わせて考察することにより, より長い分子鎖でも最も安定なコンホメーションが予測できる。PVDF や PVDC と異なり, PIB は多様な組み合わせのコンホメーションが安定に存在する。いずれの局所安定コンホメーション位置間の転移においても回転障壁は約 5 kcal/mol であり, その中で最も安定な構造の一つが TGTG である。これは結晶構造で確認されているコンホメーションに相当する。PVDF の安定な結晶構造も TGTG タイプであり, TTTT は不安定な結晶であることが知られている。一方, PVDC では安定なコンホメーションに関する詳細な報告は極めて少ない。

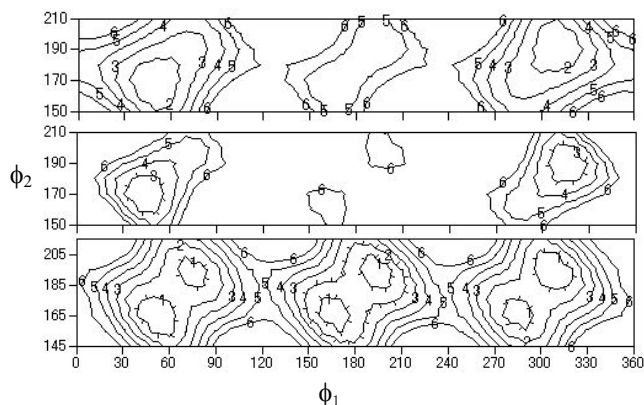


Fig.2. Comparison of internal energy contour map among PVDF (upper), PVDC (center) and PIB model (lower) in the angle range containing TG, TT and TG' conformers.