

ポリイミド分子構造由来の物性比較

Comparison of material character by polyimide molecular structure

清野 智志

キーワード : 耐熱性樹脂、ポリイミド、分子構造、線膨張率、配向、分子間力、電気陰性度

1. はじめに

耐熱性樹脂には、様々な種類が存在する。

それらはエンジニアリングプラスチックと呼ばれるが、中でもポリイミドは高耐熱性樹脂としてその特性を必要とする用途、例えば自動車、航空機、ロケットなどの構造材料、およびエンジン周辺部材等に使用されている。

また、ポリイミドはモノマーの組み合わせにより複数の種類のポリマーを合成できるが、その分子構造と物性の相関を TMA 分析による線膨張率にて比較検証した。

2. TMA 測定 (膨張率)

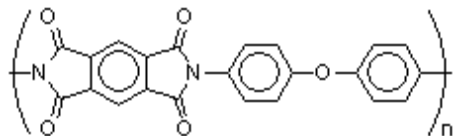
2. 1. 測定詳細

①使用装置

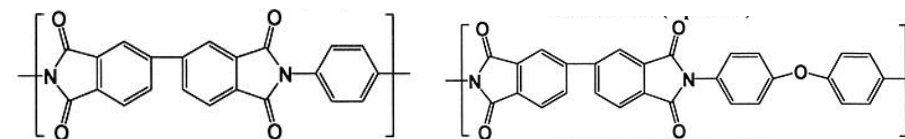
TMA2940 (TA INSTRUMENT 製)

②測定試料

・ポリイミド A フィルム ($t = 50 \mu$)



・ポリイミド B (コポリマー) フィルム ($t = 50 \mu$)



(各 : 無延伸、一軸延伸、二軸延伸)

・試験片サイズ : 5mm × 35mm

③分析条件

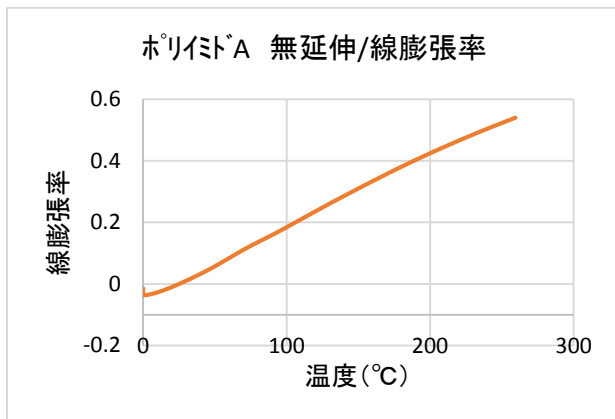
・測定温度範囲 : 0 - 250°C (0°C : hold for 10min)

・昇温速度 : 5°C/min

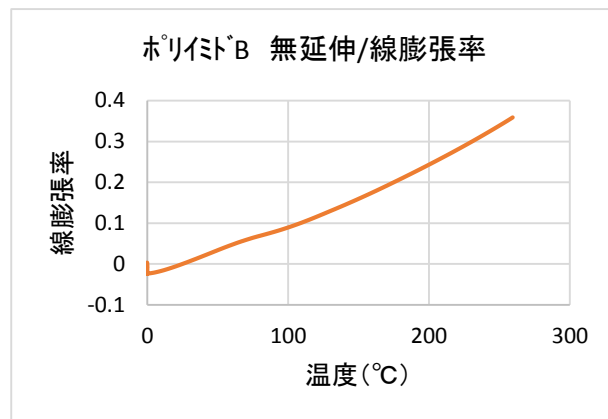
・tension : 0.5N

2. 2. 測定結果

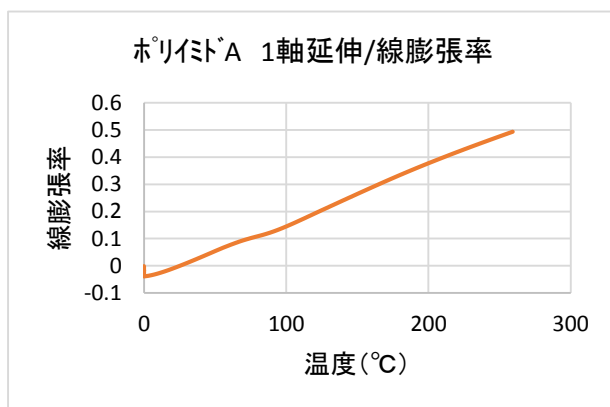
Graph1-Graph6 に示す



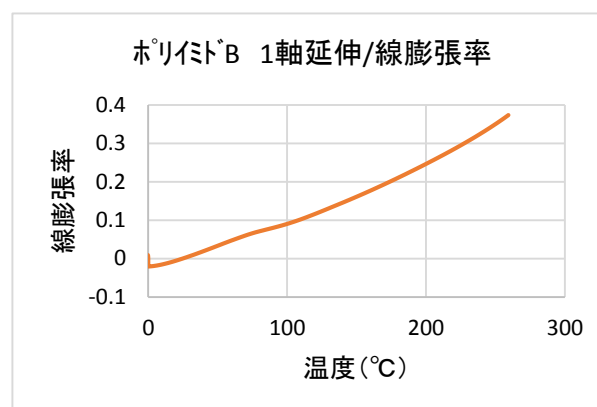
Graph 1



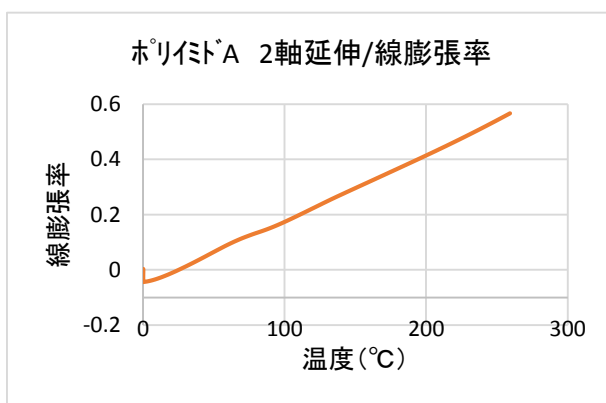
Graph 4



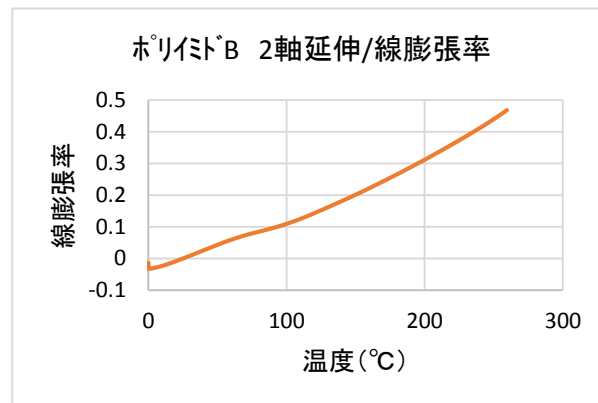
Graph 2



Graph 5



Graph 3



Graph 6

2. 3. メカニズム考察

線膨張率は、A より B のポリミットが小さい数値を示すが、これは分子構造において環状構造の占める割合が大きいこと、そしてエーテル結合部の占める割合が小さいためである。

Ar-Ar 結合に対し、Ar-O-Ar のエーテル結合は、酸素原子 O を介することにより立体障害が抑えられ、相対比較として **single bond** 回転を容易にするためである。

相対比較という表現は、共鳴共役という観点において、Ar の炭素原子 C (π 電子) とエーテル結合の酸素原子 O (非共有電子対) は、共鳴によりともに **single bond** を **double bond** にするが、炭素 C と酸素 O の電気陰性度の差、つまり原子核 (陽子) と最外殻軌道電子のクーロンの違いにより炭素 C が酸素 O と比較して共鳴効果 (電子供与) が強いことを意味する。その差が、**single bond** 回転の難易差として現れる。

加えて、主鎖の剛直性、ベンゼン環の π/π スタッキング、そしてクーロン力、水素結合などの分子間力が相乗効果として作用する。

ポリミット A は、一軸延伸により伸びは抑えられた結果となるが、これはエーテル結合部の回転柔軟性による配向、および分子間力の向上による。

また、二軸延伸により伸びは無延伸の線膨張率に類似するが、これは一軸延伸で配向したポリマーをさらに 90° から延伸したことによりポリマーの配向と分子間力を軽減させたことが要因である。

なお、ポリミット B は、分子構造に関しベンゼン環と環状構造のウェイトが高く、また、エーテル結合部のウェイトが低いいため、一軸延伸、無延伸ともに同様の傾向を示す。

しかしながら、二軸延伸ではその線膨張率は大きくなるが、一軸延伸に対し 90° からの延伸によりポリマー配向、およびポリマー分子間力を低下させたためである。

そして、プレポリマーからのフィルム製造プロセスにおいて、ポリマーの流動方向 (配向) が無延伸と一軸延伸方向と合致することを意味し、それらの配向方向に対し 90° 違う二軸延伸によりポリマー配向配列を乱したことを示している。

3. おわりに

同種の材料であっても分子構造の違う材料は、その構成元素、共鳴効果および分子間力の差から微妙ではあるが違った特性を与えることも多い。

その微妙な違いの結果を見逃さず、かつその差を生じさせる根本原理の解明と理解は重要であり、さらに深く分析解析することがマクロの現象の根本的な理解に繋がると思われる。

以上