

分子構造由来の物性およびメカニズム解析

Analysis of material character and mechanism by molecular structure

清野 智志

キーワード : ポリマー、分子構造、膨張率、配向性、エントロピー、コンホメーション

1. はじめに

私たちの身の回りには様々な種類のプラスチックが存在する。

生活する中で欠かすことのできない材料であるが、技術分野においても必要不可欠な材料と言える。製品開発や製造プロセスにおいて、構成材料の選定と分析評価は重要なプロセスであり、用途に応じた特性評価および分析と得られたデータの解析には精度と矛盾のない理論が必須である。初回の技術レポートでは、ポリマー素材 PET、PEN の延伸/無延伸フィルムにより得られた TMA による線膨張率データとポリマー分子構造との相関、およびその挙動メカニズムについて解説する。

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

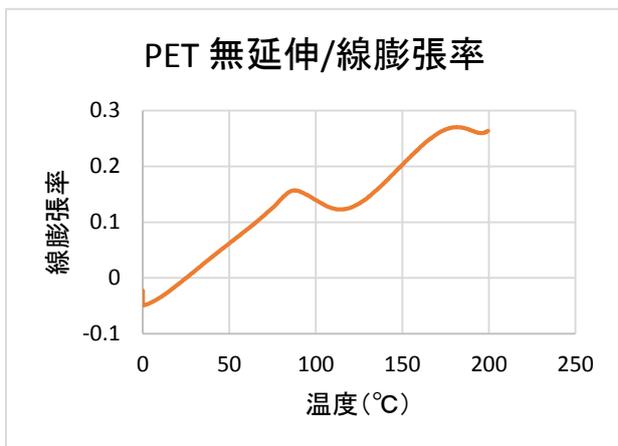
- ・ PET フィルム ($t = 50 \mu$)
- ・ PEN フィルム ($t = 50 \mu$)
(各：無延伸、一軸延伸、二軸延伸)
- ・ 試験片サイズ : $5\text{mm} \times 35\text{mm}$

③分析条件

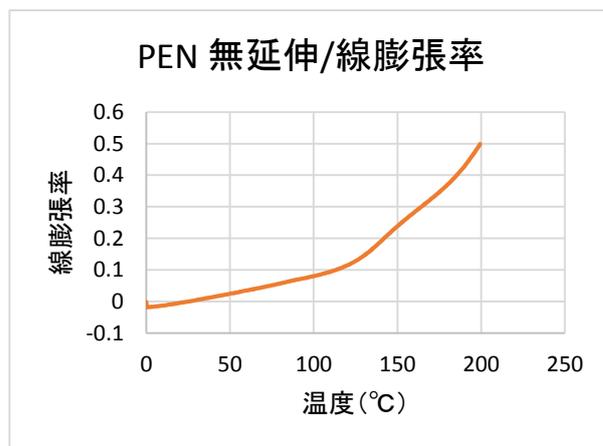
- ・ 測定温度範囲 : $0 - 200^\circ\text{C}$ (0°C : hold for 10min)
- ・ 昇温速度 : $5^\circ\text{C}/\text{min}$
- ・ tension : 0.5N

2. 2. 測定結果

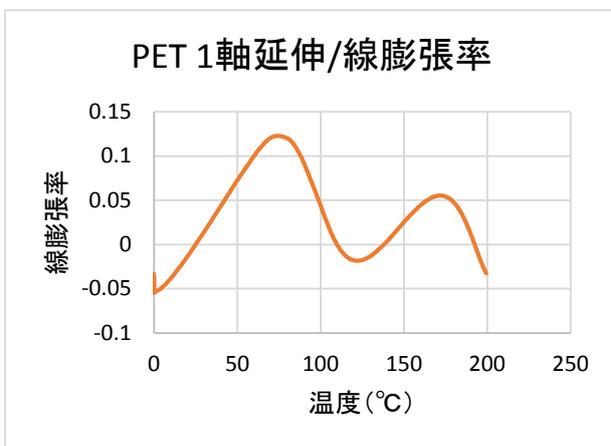
Graph1 - Graph6 に示す



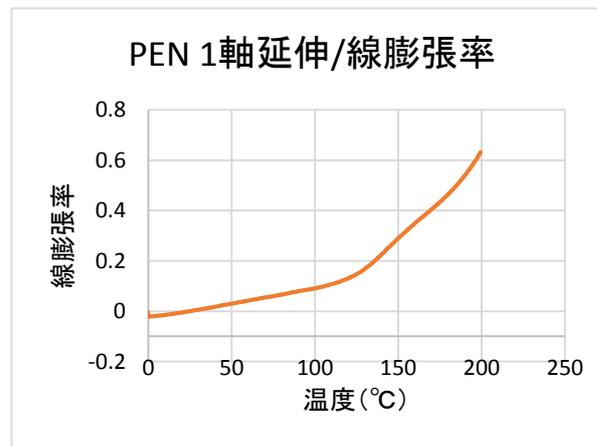
Graph1.



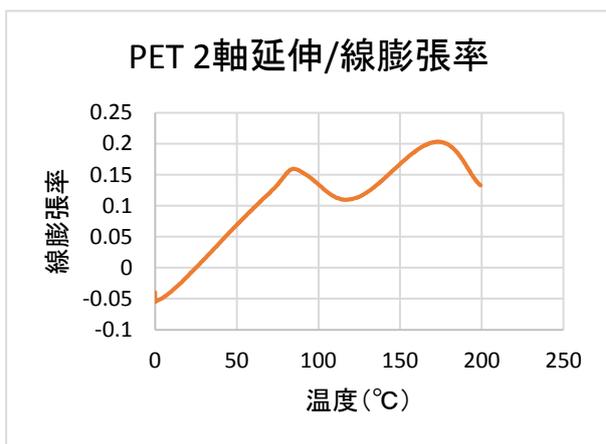
Graph4.



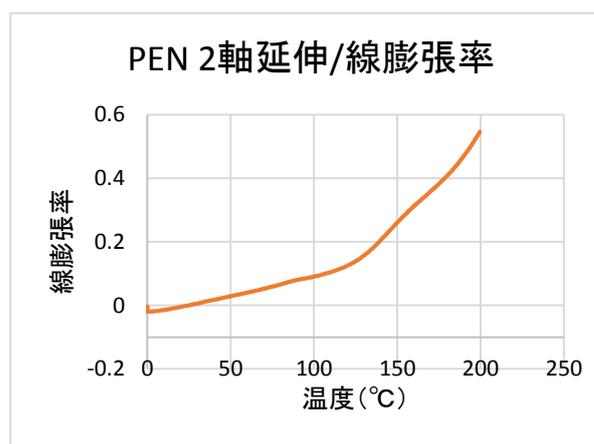
Graph2.



Graph5.



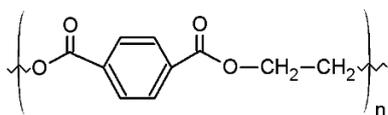
Graph3.



Graph6.

2. 3. 解説

2. 3. 1. PET について



1) 無延伸

無延伸 PET は、ポリマーの配向が無秩序なため、測定箇所によりばらつきは発生すると考えられ、これは、フェニル部の挙動に関係し、その占有率および柔らかい結合性質のため様々なコンホメーションをとるためである。

無延伸の場合、結晶部のウェイトが小さく、フェニル部の柔軟性、およびその CH₂-CH₂ 結合回転により線膨張率は上昇し、高い数値を示す。そのまま、加熱を継続すると、広がった PET ポリマーがフェニル部を中心に、熱的安定化、つまりエントピー (S) を大きくするためのコイルコンホメーションライクを取るようになり収縮し始める。

その後、加熱によりテフタレート部ポリマー間の緩和により再び線膨張率は上昇する。そして、加熱を継続すると、全体のポリマー間距離（隙間）ができたことで、コイルコンホメーションライクを取り始め再び収縮する。

2) 一軸延伸

延伸により、ポリマーは延伸方向に配向するが、その配向はフェニル部を主として伸びたことで、無延伸よりは、初期変曲点（極値点）の線膨張係数は小さくなる。

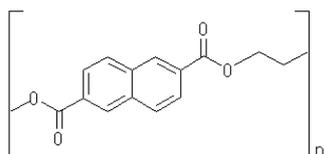
また、初期極値点温度が、無延伸に対し低温側にシフトするが、これは、延伸によりすでに伸びきったこと、そして、結晶部の増加（アモルファス部の減少）によるメグソン効果、つまり、結晶部の固定のため、次局面へのシフトを速めたと推測できる。

その後の変曲点変化の挙動は、無延伸 PET のメカニズムと同様である

3) 二軸延伸

延伸後の挙動とメカニズムは、無延伸と類似する。これは、一軸延伸にて結晶部を増加させたが、さらに 90° から延伸したことによりアモルファスウェイトを増加させたことによる。よって、その後の温度上昇に伴うポリマー挙動は、無延伸時と類似することとなる。

2. 3. 2. PEN について



無延伸、延伸によるポリマー挙動は、互いに類似しているが、これは、ナフタレート構造の存在により、ポリマーとしては剛直であり、フェニル部の回転はあるものの、PET と比較するとその立体的構造により抑えられ、延伸、無延伸の影響は受けにくくなる。

また、変曲点（軟化点）は、PETと比較すると高い温度を示すが、これは、剛直部（ナフト部）の存在により、分子間力、および結晶部のウェイトが高いためである。

約 130°Cまでの線膨張係数は、PETよりも安定で小さく、ナフト部の存在による剛直性、およびベンゼン環由来の π/π スタッキング効果、そして、ファンデルワールス力等の分子間力の差による。

そして、変曲点の存在は、エレン部の柔軟性由来であるが、その存在比率がPETと比較して小さいため、軽度となる。

さらに、昇温すると、エレン部のコイルコンホメーションライク挙動よりも結晶部がリマー間の緩和が優先し、膨張が収縮を上回り膨張係数は上昇する。

2. 3. 3. 結合回転について（補足）

ベンゼン環とエステル結合部について、エステル部（-COO-）は、炭素 C、二重結合酸素 O として非共有電子対を有する酸素 O が存在するが、二重結合酸素はマウス M 効果（メグマー効果）によりエステル炭素 C を正帯電させそれをベンゼン環の π 電子が供与により中和のため共役し、そして、非共有電子対を有する酸素 O のプラス M 効果によっても炭素 C を非共有電子対の供与により中和するために共役する。

よって、ベンゼン環、エステル炭素 C、そして非共有電子対を有する酸素 O とは single-bond であるが、これらの共役による電子の p 軌道の重なりが、エネルギー的な安定を与えるため回転は抑えられる。

3. おわりに

分析結果に対し、各違いを確認するだけに留まらず、なぜそのような違いが発現するのかを追求することが肝要であり、その追求、および解明の方向性とヒントが対象サンプルの分子構造に存在することが多々ある。

その物象の原点と根本に focus を当て、そして一歩も二歩も踏み込んだ思考力および考察力が技術の分野では必須であると思われる。

以上