

強磁場を用いた高分子材料のプロセッシング

Processing of Polymeric Materials using High Magnetic Fields

木村恒久（都立大），伊藤栄子（科学技術事業団埼玉研究室）

Tsunehisa Kimura^(a) and Eiko Ito^(b)

^(a) Department of Applied Chemistry, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami-ohsawa, Hachioji, Tokyo 192-0397, Japan

^(b) Saitama Lab., Japan Science and Technology Corporation, 1-1-56 Shibashimo, Kawaguchi, Saitama, 333-0848, Japan

Keywords: magnetic alignment, liquid crystalline polymer, crystalline polymer

Abstract

Recent work of our group on magnetic processing of liquid crystalline polymers and crystalline polymers was presented, along with the prospects to the future study. The mechanism of magnetic alignment of a liquid crystalline polymer was described. Experimental and simulation studies indicated that the cooperative motion among domains plays an important role. This result is in good agreement with the Frank continuum theory. Magnetic alignment of crystalline polymers including poly(ethylene terephthalate) (PET), isotactic polypropylene (iPP), etc. was presented. The origin of the alignment was attributed to the ordered structures occurring during the very initial stage of crystallization (induction period).

1. 緒言

高分子のような非磁性物質に与える磁場の効果は、原理的には古典電磁気学の範疇で理解可能なものであるが、永久磁石や電磁石程度の磁場強度ではこの効果は顕著には見られず、これまであまり注目されていなかった。しかし近年、冷凍機冷却型の超伝導磁石の普及により、低温物理や核磁気共鳴分光以外にも強磁場が利用できる体制が整ってきたのに伴い、強磁場を材料プロセッシングに利用しようという機運が高まってきた。

我々のグループではこのような流れの中にあつて、特に高分子の磁気プロセッ

シングを中心に研究を進めてきた。従来、低分子液晶は磁場や電場で容易に配向することは古くから知られている。また、高分子液晶の磁場配向については、旧ソ連の研究をはじめとし、日本においても高分子基盤技術研究組合の研究が知られており、また特許も出されている。しかしながら、配向のメカニズム、磁場配向体の諸物性、および応用面についてはまだあまり手がつけられていない状況であった。また、電解重合に及ぼす磁場効果についても未着手であった。これら一連の研究を遂行する中で、従来磁場配向しないと考えられていた通常の結晶性高分

子も適当な条件下で磁場配向するという新規な発見もあった。

現在、新磁気科学の分野は超伝導技術の発展に呼応してますます加速してきたように思う。それは国際学会を含むこれまで3回開かれた新磁気科学シンポジウムのプロシーディングを見ても明らかである。高分子分野でも、今ホットな話題となっている結晶化初期過程の解明に、磁場配向現象が威力を発揮することも分かってきた。光学材料への応用や、高分子分別に対しても展望が開けてきている。今後のますますの発展を期待される。

2. 研究概要

2. 1. 液晶性高分子の磁場配向

液晶性高分子の多くは芳香環を含むため、分子鎖方向とそれに垂直方向の磁化率差（異方性磁化率）が大きく、かつ配向構造をもつドメインが発達しているため容易に磁場配向する（ドメインという用語は de Gennes により否定された swarm モデルと同類で正確ではないが、ドメイン間の配向相関を考慮すれば、Frank の連続体モデルに近い正確なものとなり、また磁場配向の説明にも便利なので、ここでは便宜的に使用する）。

配向のメカニズムは、ドメインに働く磁気トルクと、周囲から受ける粘性トルクとのバランスにより記述される。最も単純な例としては液体中に懸濁した異方固体の磁場配向が挙げられる。この場合には運動方程式が厳密に解ける⁽¹⁾。この解を液晶高分子の磁場配向データに当てはめると、配向の時間発展が、定性的に説明できる⁽²⁾。しかしながらこの解析に

より評価した配向時間は実測値より数桁低く、定量的な記述には限界があることが示された。その原因を Langevin 方程式に基づくシミュレーションにより解析したところ、ドメイン間の相互作用が重要である事が分かった。また、一度配向させた試料を配向方向に対し90度再配向させる実験においても単純なドメインモデルはうまく機能しなかった (Fig.1)。

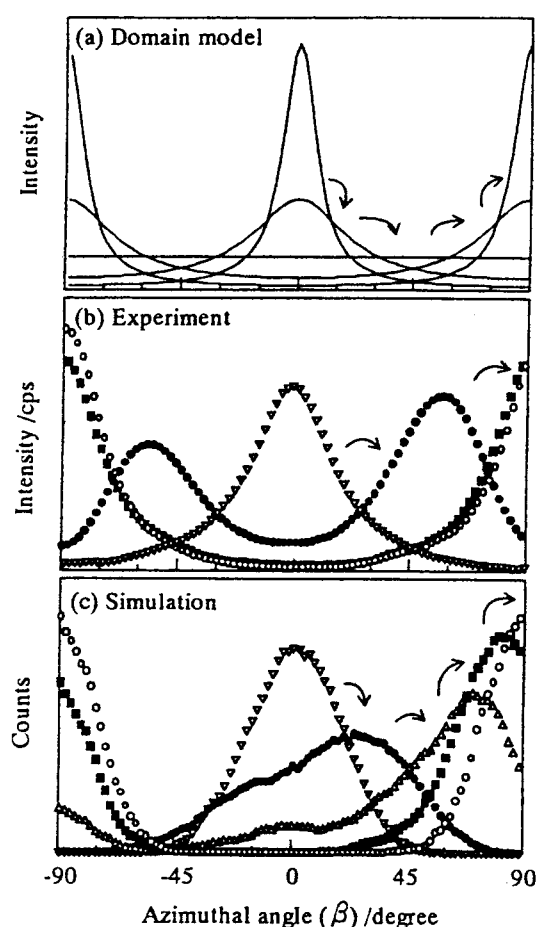


Fig. 1 Temporal changes in the azimuthal profile during the reorientation measurement: (a) the prediction by the domein model, (b) the experimental result, and (c) the result of the simulation.

個々のドメインが独立に回転するので、再配向過程は丁度時間軸を逆転させることにより記述されるが、これでは実験結

果を説明できなかった。実験事実を説明するためには、やはりドメイン間相互作用を導入せねばならないことが明らかとなった（連続体モデルの正しさがここでも証明された!）。

高分子基盤技術研究組合の研究では、同じ太さのロッドならば磁場配向の方が機械配向よりも高強度が出せると報告されている。磁場は物質内に浸透するのに対して、機械配向では内部の配向度が低いのでこのような強度の差が現れる。そこで我々は更に一步進んで、同じ配向度ならばどちらの方が高強度かを検討した^(3,4)。市販の液晶高分子（Rodrun®, Xydar®）を用いて、種々の配向度をもつ磁場配向試料と機械配向試料を作成した。機械配向試料については薄いものを作製し、内部まで均一に配向しているものを用いる事により、比較を可能とした。力学物性としては、弾性率、引っ張り強度、及び引っ張り伸度を測定した。弾性率は高配向度の場合を除き、磁場配向と機械配向で同程度の値を示した。強度及び伸度は、配向手段により異なった（Fig.2）。

なぜこの相違が生じるかを理解するために、X線回折、固体NMR測定、偏光顕微鏡観察を行った。X線回折によれば分子鎖間のパッキングは機械配向体の方が密であった。パッキング様式の相違は、固体NMRによっても検証された。偏光顕微鏡観察によると、Rodrun® - LC3000の磁場配向体では二相分離が見られた。この液晶高分子は *p*-hydroxybenzoic acid (PHB) 60%と、ethylene terephthalate (ET) 40%の2成分からなるランダム

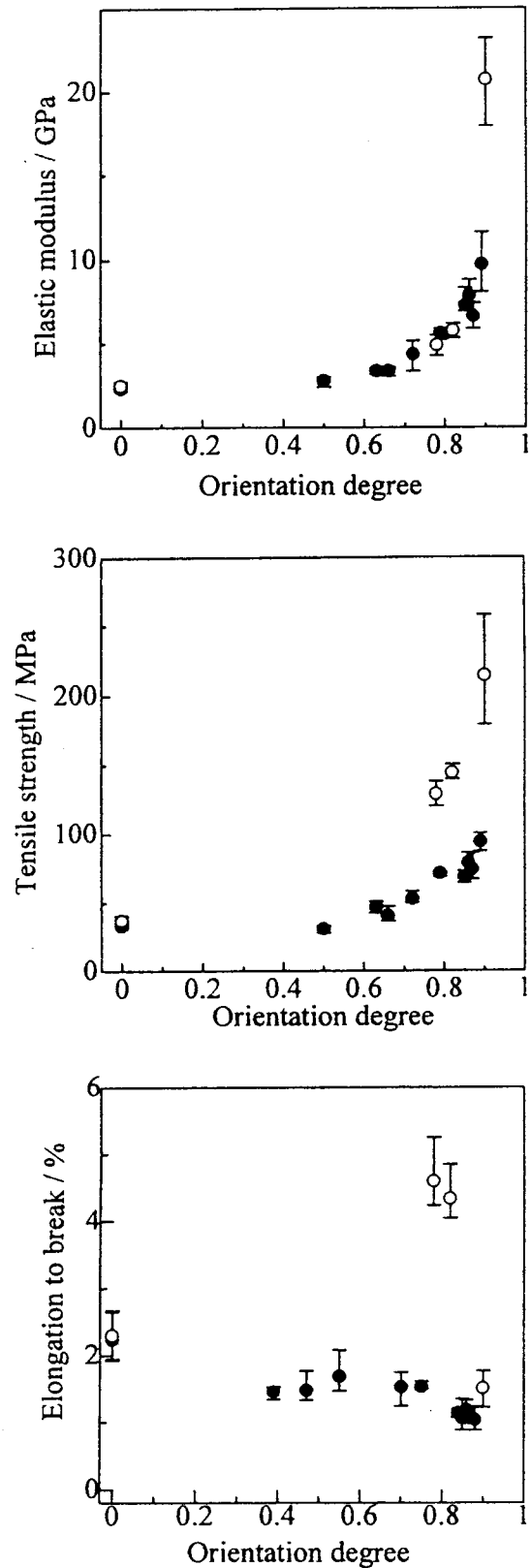


Fig. 2 Comparison of mechanical properties. Open and filled symbols indicate, respectively, the samples prepared by mechanical and magnetic methods.

共重合体であるが、磁場中での熱処理中に ET 成分が segregation を起こし島状に相分離したためであることが、顕微 IR 測定により確認された。また機械配向試料では、均一な配向が得られているのに対して磁場配向試料では、平均的には磁場方向に配向しているものの、局所的にはドメイン構造が残っていたり、配向むらの存在が見られた。このようなナノメートルスケールからミクロンスケールまでの構造の相違が力学物性の相違に反映したと考えられる。

構造の相違は、機械配向では鎖が強制的に引き伸ばされるのに対して、磁場配向では配向ドメインの回転するということに起因する。更に、磁場配向処理は 10-20 分程度かかるが、その間、配向のほかに熱処理効果も加わる。それによりドメインの融合が起こり、構造の粗大化（厳密な言い方をすればディスクリネーションの消滅）、分子間パッキングの緻密化などが引き起こされる。磁場配向で生じる構造の不均一性は強伸度特性の低下というデメリットも引き起こすが、逆にメリットにもなりうる。機械配向では鎖が伸張されるためにしばしばフィブリル化が起こり、伸張方向に垂直な方向には裂けやすくなる。その結果、配向方向に垂直方向の力学物性が悪化し縦、横のバランスが崩れる。それに対し磁場配向試料ではこのバランスは比較的良好である。熱膨張率についても同様な結果が得られている⁶⁾。

2. 2. 結晶性高分子の磁場配向

液晶性高分子では熔融相（等方メル

ト）、液晶相（異方メルト）、結晶相が存在し、液晶相は軟化点以上の広い温度範囲で安定に存在する（液晶性高分子と呼ばれる所以である）。他方、結晶性高分子は液晶相が存在しない（と考えられている）ので液晶性高分子とは呼ばれない。しかしながら、例えば、poly(ethylene terephthalate) (PET), poly(ethylene naphthalate) (PEN), poly(ethylene phenanthlate) というように同類の構造において主鎖の性質を連続的に変化させていくと、結晶性高分子も次第に液晶性を発現するようになることが知られている（ちなみに PET, PEN は結晶性高分子に分類されている）。また Rodrun® は、純 ET (PET に対応) 組成から剛直成分の PHB を増加させることにより液晶性が発現する。このように液晶性高分子と結晶性高分子の境界は明確ではない。

我々は、芳香環を有する液晶性高分子が容易に配向することから、芳香環を含む高分子ならば結晶性高分子でもあるいは非晶性高分子でも磁場配向する可能性があると考え、絨毯爆撃的にさまざまな高分子を磁場内で熱処理して磁場配向の有無を確かめた。サブミクロンオーダーの異方構造が不可欠であるという現在の常識から考えるといささか無謀ではあったが、PET, PEN, polycarbonate (PC) 等を試みた結果、PEN のみに磁場配向が認められた⁶⁾。In-situ 光学測定、配向体の X 線解析により更に詳細に検討した結果、配向は結晶化の誘導期、即ち熱測定で未だ発熱が観測されない時点で起こっていることが判明した⁷⁾。現在では、PEN の他に PET, iPS (isotactic polystyrene), PC

や、芳香環を含まない iPP (isotactic polypropylene), paraffin の磁場配向も達成されている。配向の主要な原因は誘導期に生じる異方構造により説明できるが^(8,9)、最近では、分子量によっては熔融状態にも磁場配向可能な異方構造が存在することが判明してきている。今後、磁場配向現象を通して、液晶性、結晶性高分子を含めた高分子系の構造形成過程の理解が進むものと期待される。

2. 3. 電解重合に及ぼす磁場効果

ポリピロール(PPy)の電解重合を磁場中で行うことにより、PPy 修飾電極を作成したところ、電極性能、表面モルフォロジーに相違が見られた⁽¹⁰⁾。電場が関与する系では MHD 効果が加わるので現象の解析は複雑になる。MHD 効果が押さえられるように、磁場と電場が平行になるような電極配置で実験を行い、純粋な磁場効果を分離するよう試みた。しかしながら局所的には MHD 効果や、支持塩の効果等がどのように効くかはまだ不明のことも多く、統一的な磁場効果の解釈には今後の研究を待たねばならない。

3. 将来の展望

上述の成果は今後多方面に展開されていくと期待される。そのうちの幾つかについて述べる。

3. 1. 3次元的に配向分布が制御された素材の創製

熔融状態(液晶状態)で磁場配向させた後冷却すると配向が固定された液晶ガラスとなる。磁場は物質の中まで浸透するので、厚手のシートや成型体の配向に

適する。更に、方向が制御された磁場を用いることにより、配向方向に分布を持たせた傾斜配向体も作製可能である⁽¹¹⁾。

3. 2. 光学材料への応用

結晶性高分子の磁場配向は熔融体中あるいは結晶化誘導期中に起こるので、その配向構造を固定すれば、透明性の高い光学的異方性フィルムを作製できる。液晶ディスプレイや、光通信に利用される素材としての利用が期待される。磁場方向を制御すれば配向分布を持つ傾斜配向フィルムの作製も可能であろう。

3. 3. 結晶化過程の解明

磁場配向は異方ドメインのサイズ、秩序度に敏感であるので、高分子熔融体中の構造の検出に威力を発揮する。

3. 4. 磁気分離

反磁性浮上の原理に基づき、高分子分別が可能である。磁気アルキメデス効果を利用すれば、比較的低磁場でも異なる高分子を異なる位置に浮上させ分別することができる⁽¹²⁾。プラスチックリサイクルに有用な手段を提供する。

4. まとめ

本報告では、液晶性高分子の磁場配向メカニズム、配向体の構造物性について述べた後、結晶性高分子の磁場配向が熔融体中の異方構造に基づくことを述べた。更に、これらの成果が、将来どのように発展するかについて展望を記した。

謝辞 ここで述べた研究は、我々のグル

ープの職員、卒業生、在学生の努力に負うところ大である。ここに謝意を表します。またサンプルを頂いた企業、測定をお引き受け下さった分析メーカーにも大変お世話になりました。謝意を表します。

参考文献

- (1) T. Kimura, M. Yamato, W. Koshimizu, M. Koike, and T. Kawai, *Langmuir*, **16**(2), 858-861 (2000).
- (2) T. Kimura, H. Sata, and E. Ito, *Polym. J.*, **30**(6), 455-462 (1998).
- (3) T. Shimoda, T. Kimura, and E. Ito, *Macromolecules*, **30**(17), 5045-5049 (1997).
- (4) S. Kossikhina, T. Kimura, E. Ito, and M. Kawahara, *Polym. Eng. Sci.*, **37**(2), 396-403 (1997)
- (5) S. A. Kossikhina, T. Kimura, E. Ito, and M. Kawahara, *Polym. Eng. Sci.*, **38**(6), 914-921 (1998).
- (6) H. Sata, T. Kimura, S. Ogawa, M. Yamato, and E. Ito, *Polymer*, **37**(10), 1879-82 (1996).
- (7) H. Sata, T. Kimura, S. Ogawa, and E. Ito, *Polymer*, **39**(25), 6325-6330 (1998).
- (8) T. Kimura, H. Ezure, H. Sata, F. Kimura, S. Tanaka, and E. Ito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **318**, 141-155 (1998).
- (9) 木村, 伊藤, 高分子論文集, **56**(4), 195-203 (1999).
- (10) H. Morioka, M. Yamato, T. Kimura, and E. Ito, *Synth. Met.*, **101**, 33-34 (1999).
- (11) M. Yamato and T. Kimura, *Chem. Lett.*, **2000**, 1296-1297.
- (12) T. Kimura, S. Mamada, and M. Yamato, *Chem. Lett.*, **2000**, 1294-1295.