

芳香族ポリヒドロキシアミドの磁場配向

ポリマテック(株) ○木村 亨・齋藤 文雄・飛田 雅之
東邦大理 長谷川 匡俊

〔緒言〕分子鎖を配向する成形法は広い範囲で研究されており、高分子加工技術における重要な基礎技術である。そのなかでも磁場配向は高分子を構成する要素に直接作用することから前述の目的にあった配向手段と考えられる。磁場で分子鎖を配向させる利点としては次のようなことが挙げられる。第一に、磁場を用いて配向させる場合には形状に自由度があること、第二に、成形体の内部まで均一な配向構造が期待されることである¹⁻¹⁰⁾。また、試料に対する磁場印加方向を変えることで、分子鎖の配向方向を容易に制御できる利点がある。芳香族ポリアミドのような半剛直あるいは剛直高分子の溶液を磁場配向させた成形体に関する報告例は少ない。このような剛直な高分子の分子配向を強磁場で制御することが可能になれば、光学的性質、磁氣的性質、機械的性質、熱的性質、電気的性質などで著しい異方性機能を有する成形体が得られる。本研究では芳香族シリル化ポリヒドロキシアミド(si-PHA)を合成し、その光学異方性を示す溶液に高磁場(10T)を印加させて作製した芳香族ポリヒドロキシアミドフィルムの磁氣的特性、光学的特性、熱機械的特性、熱特性について検討した。

〔実験〕

シリル化ポリヒドロキシアミド(si-PHA)の合成

図 1 に示すように、*N,N*-Dimethylacetamide (DMAc)/Hexamethylphosphoramide(HMPA) = 1:2 (v/v, 体積比) の混合溶媒 14.48g 中に 3,3'-dihydroxybenzidine(DHB) 1g、クロロトリメチルシラン 2.51g を加えて1時間攪拌し、アミノ基、ヒ

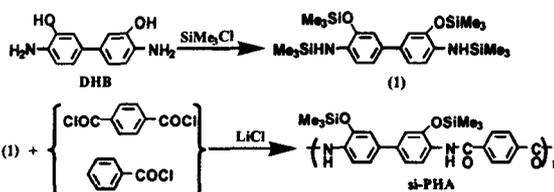


図 1 si-PHA の合成

ドロキシ基共にトリメチルシリル化した。その後、溶液に DHB に対して Terephthaloyl dichloride 0.9 当量と Benzoyl chloride 0.2 当量を室温で塩化リチウム存在下、数時間重合して褐色のシリル化ポリヒドロキシアミド溶液(si-PHA)を得た。

無磁場、縦磁場および横磁場 PHA フィルムの作製

si-PHA 溶液をガラス基板上に適当量のせ、均一膜厚になるようにキャストした。①磁場を作用させない試料は、この溶液を室温下で減圧し30分間乾燥させた。その後、水で1時間リンスし脱シリル化を行い、110℃、2時間乾燥させて薄黄色の無磁場 PHA フィルム(膜厚約 10~30 μm)を得た。磁場中で作製するフィルムは図 2 の超電導磁石(最大磁場中心 10T)を用い、図 3 に示すようにキャスト後の

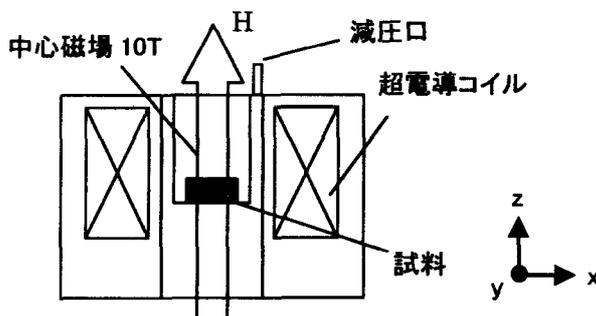


図 2 縦磁場配向フィルム作製時

溶液に②z(試料の厚み)方向、あるいは③x(試料の面内一軸)方向に 10T の磁場を印加させ、減圧し 30 分間乾燥させた。その後、磁場から取り出した試料を水で 1 時間リンスし脱シリル化を行い、110℃、2 時

間乾燥させて薄黄色の縦磁場 PHA フィルムおよび横磁場 PHA フィルム(膜厚約 10~30 μm)を得た。

磁化率測定は各 PHA フィルムを 3×3mm に切り出し、数枚重ねたそのフィルム片を不飽和ポリエステル樹脂中に含浸させて PHA

複合材料を作製した。その複合材料の磁化を測定し、不飽和ポリエステルに相当する磁化を差し引いた値を PHA の磁化とした。磁化率は磁場と磁化の関係を直線式で表したときの傾きに相当する。異方性磁化率 χ_a は測定試料の各方向の磁化率の差から式(1)に従って算出した。測定はカンタムデザイン社製 MPMS-5 を使用し、SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)法で行った。



図3 溶液に対する磁場印加方向

$$\text{異方性磁化率 } \chi_a = \chi_z - \chi_x \text{ あるいは } \chi_x - \chi_y \quad (1)$$

偏光顕微 IR 測定は厚約 10 μm のフィルムを用い、FT/IR-480Plus(偏光赤外顕微鏡付属、日本分光製)を使用し、透過型、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 20 回で測定した。

線膨脹係数は、島津製作所社製の TMA-50 を使用して測定した。3×7mm に切り出したフィルム片を治具に固定し(チャック間距離は 5mm)、装置にセットし、引張モードで測定した。測定は 30~160°C の温度範囲で、荷重 1g、昇温速度 10°C/min で測定した。上記温度範囲での平均値をその試料の線膨脹係数(CTE)とした。

熱抵抗測定は PHA フィルム(厚み 12.0~25.0 μm)を 5×5mm に切り出し、そのフィルム片のz(厚み)方向の熱抵抗を測定した。測定は自社製熱抵抗測定装置(図4)を用い、フィルム片に荷重 4kgf をかけ、電圧 20V、電流(AC)0.2A で 10 分間保持した後、フィルム上面と下面の温度差を測定した。熱抵抗は式(2)に従い算出した。

$$\text{熱抵抗}(\text{°C/W}) = (T_1 - T_2) / Q \quad (2)$$

ここで、Qは熱量(W)とする。

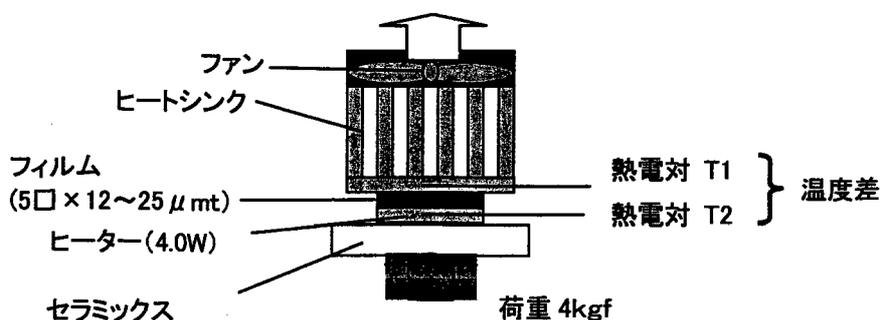


図4 熱抵抗器装置略図

〔結果と考察〕

表 1 に各試料の磁化率、線膨張係数、熱抵抗の測定結果を示す。

表 1 PHA フィルムの特性

作製試料		無磁場フィルム	縦磁場配向フィルム	横磁場配向フィルム
磁化率 (emu/g)		$\chi_x: -1.31 \times 10^{-6}$	$\chi_x: -2.54 \times 10^{-6}$	$\chi_x: -1.04 \times 10^{-6}$
		$\chi_z: -1.39 \times 10^{-6}$	$\chi_z: -2.43 \times 10^{-6}$	$\chi_y: -1.11 \times 10^{-6}$
異方性磁化率 (emu/g)		-7.62×10^{-8} ($\chi_z - \chi_x$)	11.2×10^{-8} ($\chi_z - \chi_x$)	6.79×10^{-8} ($\chi_x - \chi_y$)
線膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)	x方向	-9.80	-7.91	-3.29
	y方向	-9.20	-9.14	1.15
熱抵抗($^{\circ}C/W$)*		1.99	1.66	2.30

*)フィルム厚み方向の熱抵抗

無磁場フィルムと縦磁場配向フィルムの磁場と磁化の関係を図 5(a)、(b)に示す。縦磁場配向フィルムにおいては、磁場方向の磁化率(χ_z)とその垂直方向の磁化率(χ_x)の値に差がみられ、それぞれの値の差である異方性磁化率($\chi_z - \chi_x$)については、縦磁場配向フィルムでは $11.2 \times 10^{-8} \text{ emu/g}$ となり、高分子主鎖が磁場印加方向と平行方向(フィルムの厚み方向)に並んでいることが示唆された。一方、無磁場フィルムにおいて異方性磁化率($\chi_z - \chi_x$)は $-7.62 \times 10^{-8} \text{ emu/g}$ と負の値となることから、高分子主鎖はフィルムの面内の方向に配向していることが示唆された。これはポリヒドロキシアミドが自発的面内配向し易いことに起因していると考えられる。

無磁場フィルムと横磁場配向フィルムの偏光顕微IR測定の結果を図 6(a)、(b)に示す。無磁場フィルムにおいては平行(磁場印加方向と同方向)偏光スペクトルと垂直(磁場印加方向に対して垂直方向)偏光スペクトルとの間に差が見られなかった。しかし、横磁場配向フィルムでは平行偏光スペクトルにおいて垂直偏光スペクトルよりもより大きな吸収がみられた。このことから、磁場印加によって高分子主鎖が磁場印加方向と平行方向に並んでいることが示唆された。

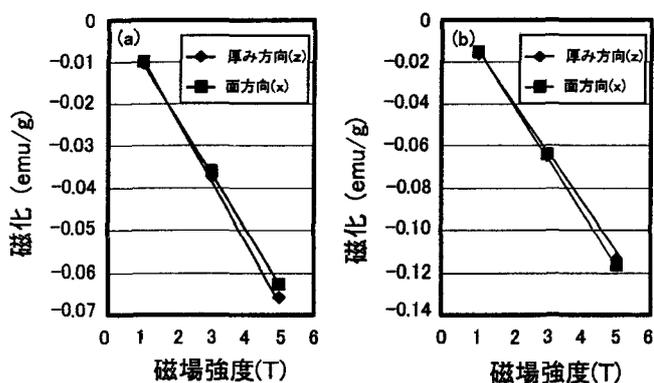


図 5(a)無磁場フィルムの磁場と磁化の関係

(b)縦磁場配向フィルムの磁場と磁化の関係

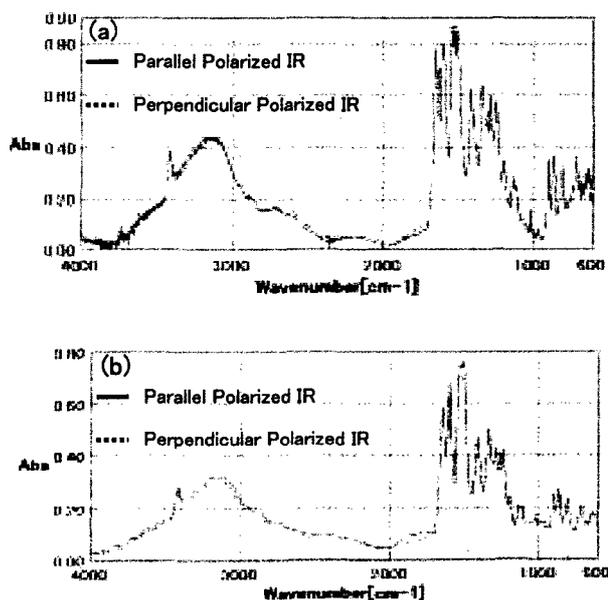


図 6(a)無磁場フィルムの偏光顕微IRスペクトル

(b)横磁場配向フィルムの偏光顕微IRスペクトル

無磁場フィルムと横磁場配向フィルムの線膨張係数測定の結果を図7に示す。無磁場フィルムでは線膨張係数の比(x方向の線膨張係数/y方向の線膨張係数は-9.20/-9.80)が1に近いので、熱機械的に等方性であることが分かった。それと比較して、横磁場配向フィルムにおいては熱的に異方性があり、x方向(磁場印加方向)は温度上昇に伴い収縮し、それに対してy方向(磁場印加方向に対して垂直方向)は膨張することが確認された。

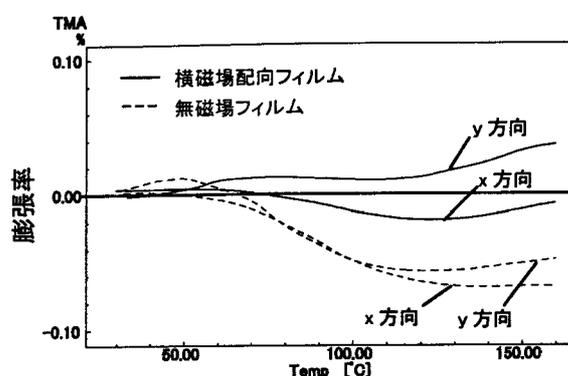


図7 PHAフィルムの線膨張係数測定

各 PHA フィルムのz(厚み)方向の熱抵抗を比較すると、

横磁場配向フィルム > 無磁場フィルム > 縦磁場配向フィルム

の順となった。磁化率測定、偏光顕微 IR 測定、線膨張係数測定の結果から無磁場フィルムでは高分子鎖が面内配向する傾向にあり、磁場配向フィルムでは高分子主鎖が磁場方向と平行方向に並ぶことが分かったが、表1に示すように縦磁場配向フィルムの熱抵抗が最も小さくなったのは、前記のように高分子主鎖がフィルムの厚み方向(磁場印加方向と平行方向)に並んでいるために熱の伝わりが良くなったと推察される。

【参考文献】

- 1) Eisaku Iizuka, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 27, 161 (1973)
- 2) V. A. Platonov, et al., Vysokomol. soyed., A18, No. 1, 221 (1976)
- 3) M. Panar, L. F. Beste, Macromolecules, 10, 6, 1401 (1977)
- 4) Ulf. Henriksson and Tomas. Klason, J. Phys. Chem., 87, 3802-3804 (1983)
- 5) T. Kimura, T. Anma, H. Ezure, S. Ogawa and E. Ito, Memoirs Fac. Eng., Tokyo Metropol. Univ., 46, 5305 (1996)
- 6) Almut Rapp, Konstantin Ermolaev, and B. Fung, J. Phys. Chem. B, 103, 1705-1711 (1999)
- 7) M. Hasegawa, High Perform. Polym. in press.
- 8) M. Hasegawa, Polym. Prepr. Jpn., 49, 2899 (2000)
- 9) M. Hasegawa and Y. Saegusa, Polym. Prepr. Jpn., 50, 4, 864 (2001)
- 10) M. Hasegawa, Y. Saegusa, and Leonid Vladimirov, Polym. Prepr. Jpn., 50, 9, 1771 (2001)

【謝辞】 本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のナノテクノロジープログラム精密高分子プロジェクトにより実施された。

Magnetic orientation of Aromatic Polyhydroxyamide

Tohru KIMURA, Fumio SAITOH and Masayuki TOBITA

(R&D Center, Polymatech Co. Ltd., 5-10-5 Tabata, Kita-ku, Tokyo 114-0014, Japan)

Tel 03-3823-5831, Fax 03-3824-5830, E-mail:tohru@rd.polymatech.co.jp

Masatoshi HASEGAWA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, 2-2-1, Miyama, Funabashi, Chiba, 274-8510, Japan) Tel & Fax 047-472-4960