

磁場配向による高分子材料の高性能化

(ポリマテック) 木村 亨

電話 03(3823)5831, FAX 03(3824)5830, tohru@rd.polymatech.co.jp

1. 緒言

近年、超電導技術の発達に伴って 10 テスラ級の強磁場が簡便に利用できるようになり、磁化率が小さな有機・無機の反磁性体や常磁性体の強磁場における挙動(配向、配列、結晶成長、浮上、分離等)が活発に研究されている。本報告では、機能性充填剤を高分子マトリックス中に分散させ、強磁場を印加して充填剤を任意の方向に配向させ、導電性、低熱膨張性、熱伝導性、耐摩耗性などに優れる高分子複合材料を開発した事例や特定の有機高分子を磁場配向させて金属レベルの熱的性質や低熱応力化を達成した最近の研究成果を紹介する。

2. 磁場配向のメカニズムと磁場配向高分子材料

材料は磁氣的性質によって強磁性体、常磁性体、反磁性体等に分類される。多くの有機高分子、炭素、セラミックス、銅等の金属は反磁性体である。外部磁場の向きと逆向きに磁化される性質が反磁性であり、外部磁場を打ち消すように誘起される電子の運動に起因する。反磁性体の磁化率は符号が負でかつ絶対値が非常に小さいことが特徴である。反磁性体は結晶構造等に依存し方位や方向によって磁化率に異方性が存在する材料が多く、強磁場で生じる微小エネルギーを利用して任意の方向に配向制御可能である。異方性磁化率 $\Delta\chi$ を持つ体積 V の偏長楕円体型の反磁性体を磁束密度 B の磁場中に置くと磁気エネルギー ΔG が増加する。

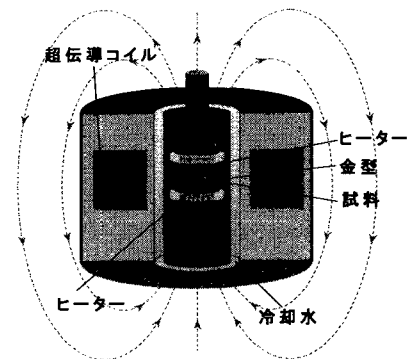


図-1 超電導マグネットによる磁場配向

$$\Delta G = -(1/2)\mu_0^{-1}V\chi_{\perp}B^2 - (1/2)\mu_0^{-1}V|\Delta\chi|B^2\cos^2\theta \quad (1)$$

ここで μ_0 は真空の透磁率、 χ_{\perp} 、 $\chi_{//}$ は各々偏長楕円体の短軸、長軸方向の磁化率、異方性磁化率 $\Delta\chi = |\chi_{//} - \chi_{\perp}|$ 、 θ は磁場と配向軸方向のなす角度、 V は反磁性体の体積である。(1)式の右辺第2項は角度依存性を表し、この項が熱エネルギーより大きければ熱運動に抗して磁場配向が起こる。

$$(1/2)\mu_0^{-1}V|\Delta\chi|B^2\cos^2\theta > kT \quad (2)$$

2-1. 有機繊維、炭素繊維の磁場配向複合材料

磁気異方性を有する繊維や結晶等の反磁性体を、エポキシ樹脂等のマトリックス高分子に分散させ、最大磁場 10 テスラ程度の超電導マグネットのボア内で磁場配向後、マトリックス高分子を固化させると、繊維や結晶を一定方向に配向制御させた高分子

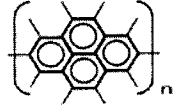
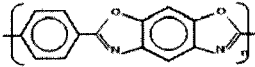
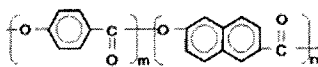
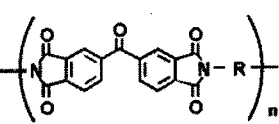
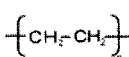
	炭素繊維 (ピッチ系) 2.81×10^4 (PAN系) 1.04×10^5
	PBO繊維 7.57×10^5
	全芳香族ポリエーテル繊維 4.28×10^5
	ポリイミド繊維 6.87×10^5
	ポリエチレン繊維 -1.93×10^8

図-2 各種繊維の異方性磁化率

複合材料を調製できる(図-1)。機能性の繊維やセラミックス粒子を用いれば、機械的、熱的、電氣的、光学的などの興味深い異方性機能が発現する。各種繊維の構造式と異方性磁化率を図-2に示す。

PBO(ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール)繊維を不飽和ポリエステル中に分散させ、磁場を印加させて得た繊維配向複合材料の特異的な性質として熱伝導性が挙げられる。PBO 繊維を 4 重量部添加して磁場配向させた高分子複合材料の磁場印加方向の熱伝導率は $1W/(m \cdot K)$ を越え、無配向時の約 5 倍に達した(図-3)。この複合材料は、すべて有機高分子で構成され、誘電特性の制御も可能な低密度の電気絶縁性部材としての応用が期待される。

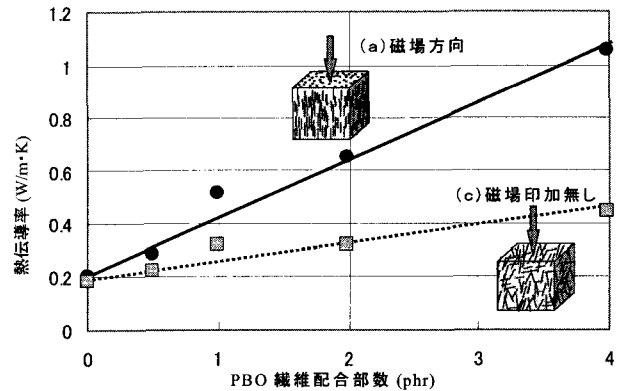
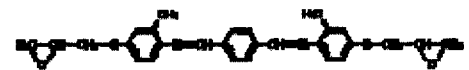


図-3 PBO 繊維磁場配向品の熱伝導率

2-2. 液晶性エポキシ樹脂の磁場配向

液晶性の化合物は容易に磁場配向することが知られている。エポキシ樹脂のモノマーの中でも、骨格中にメソゲンと呼ばれる剛直な構造を持つものは液晶性を示す。液晶性エポキシモノマーを磁場内で液晶状態とし、そのまま硬化反応を進行させれば、全体がマクロに配向したエポキシ樹脂ネットワークが形成されると思われ、種々の特性向上が期待できる。そこで、図-4に示した構造の液晶性エポキシモノマーを合成し、液晶状態で磁場を印加しながら熱硬化させたエポキシ樹脂サンプルを作製した。DDE(4,4'-diamino-1,2-diphenylethane)を硬化剤に使用した。このエポキシ樹脂サンプルの X 線構造解析を行ったところ、磁場内硬化物では $2\theta = 19^\circ$ 付近にアーク状の反射が見られており、磁場印加方向にメソゲンが配向していることが確認できた(図-5)。また、回折像の小角領域($2\theta = 3^\circ$ 付近)に反射が見られたことから、磁場内硬化物はスメクチック相を固定した状態(図-6)の異方性ネットワークを形成していることがわかった。

また、ネットワークの異方性が特性に及ぼす影響として、熱膨張性や熱伝導性について調査した。液晶状態で硬化させたサンプルについて、 x, y, z の 3 方向(磁場印加方向は z 方向)の熱機械分析(TMA)を実施し、得られた曲線から線膨張係数を算出した。また、磁場印加方向の熱



Terephthalylidene bis-(4-amino-3-methyl)phenol diglycidylether (DGETAM)

図-4 液晶性エポキシモノマーの構造

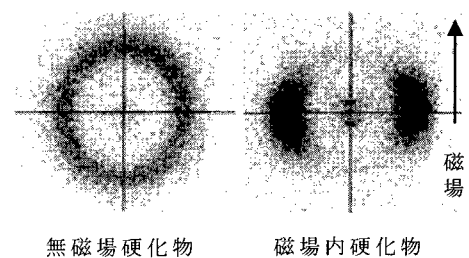
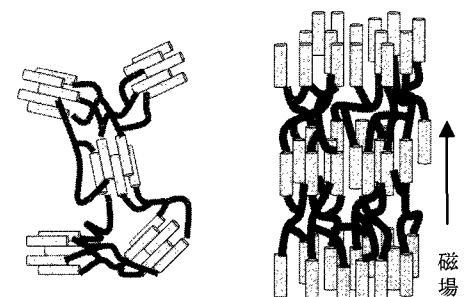


図-5 X 線回折像



(a) 無磁場硬化物 (b) 磁場内硬化物

図-6 ネットワーク構造の模式図

伝導率をレーザーフラッシュ法により測定した。10 テスラの磁場を印加した硬化物は線膨張係数に異方性があり、特に磁場印加方向の線膨張係数は無磁場の場合の 1/20 程度まで小さくなる。また、磁場印加方向の熱伝導率は無磁場硬化物と比べて 2 倍以上の値の $0.89\text{W/m}\cdot\text{K}$ であった。これらの特性に異方性があることは、エポキシのネットワーク構造が異方性であることによるものと考えられる。

一方で、この磁場配向エポキシ樹脂を得るためにはモノマーを液晶状態のまま磁場内へ投入する必要があるが、モノマーの液晶転移温度が高いために扱いはづらく、作業性の改善が課題であった。そこで、まず磁場外で半硬化させた B ステージ試料を作製した。この半硬化物の硬化率を DSC 測定で得られる反応熱量から算出したところ 16.9% であった。それを室温の金型に入れてから金型ごと磁場内に投入し完全硬化させるというプロセスによっても磁場配向したエポキシ樹脂が得られるか検討した。その結果、未硬化(熔融状態)のまま磁場内へ投入したときとほぼ同じ配向状態のものが得られることがわかった。図-7 には、磁場配向エポキシを作製する際に未硬化で熔融状態のモノマーを磁場に投入し完全硬化させた場合(=通常硬化)と、シート状の半硬化物を磁場に投入し完全硬化させた場合(=B ステージ経由)について、印加磁場の強さと配向度の関係を示した。B ステージ経由の場合でも通常硬化と配向度がほぼ同じであった。また、0.5 テスラの磁場(強力な永久磁石程度)でも十分に配向するということがわかった。

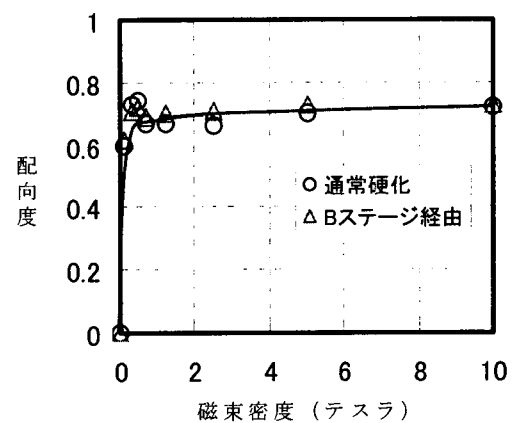


図-7 印加した磁場の強さと配向度の関係

2-3. 液晶性高分子の磁場配向

熱液晶性高分子は、加熱溶解させた液晶状態から冷却過程において強磁場を印加させると、芳香環が磁力線と平行になるように分子鎖が配列し、異方特性を有する材料が得られることが知られている。そこで、従来の研究では行われてなかった厚み方向に強磁場を印加させたシートを作製しその各種特性を評価した。

厚み方向に磁場を印加させて作製した熱液晶性高分子シートの断面の電子顕微鏡像を図-8 に示す。この電子顕微鏡像からフィブリルの配向方向が磁場印加方向(厚み方向)と平行に配列していることから、分子鎖が厚み方向に配列していることが確認できた。

磁場印加強度(厚み方向)を変化させて作製した各シート(図-8a)について厚み方向の熱伝導率を測定し

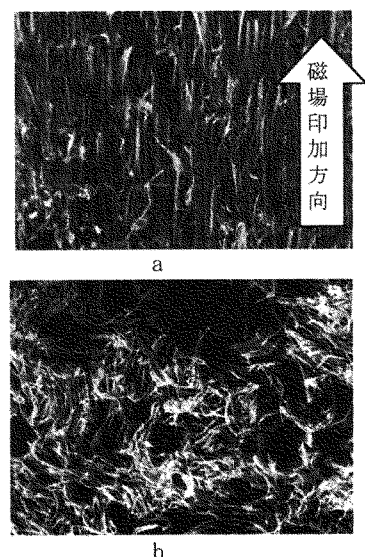


図-8 磁場配向させた熱液晶性高分子シートの電子顕微鏡像(断面)(図-8a:磁場印加あり、図-8b:磁場印加無し)

た結果、磁場印加強度を高くすることで熱伝導率は上昇し、未処理品の最大約 8 倍まで熱伝導率は向上した(図-9)。これら各シートについて断面に X 線を照射して、得られる回折像から厚み方向の分子鎖の配向度を測定すると、磁場強度が高くなると配向度が向上しており、分子鎖の配列が熱伝導に寄与していると推察された。

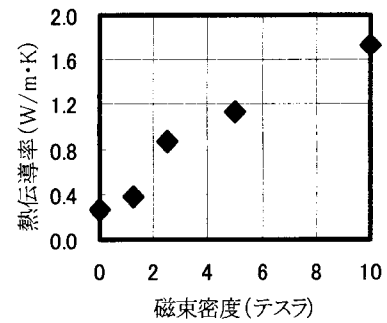


図-9 磁場配向させた熱液晶性高分子シートの厚み方向の熱伝導率

さらに、他の剛直構造の高分子を含んだ溶液を調製し、磁場処理(厚み方向)したフィルムを作製した。こうして得られたフィルムの熱伝導特性を評価したところ、熱伝導性ファイバーを含まなくとも、金属とほぼ同等の非常に高い熱伝導性を有する高分子フィルム(熱伝導率 20W/m·K)を得ることができた。

3. 結言

超電導マグネットの強磁場を利用し、磁気異方性を有する反磁性充填材を配向させ、機械的、電気的、熱的、磁氣的異方性のある高分子複合材料を創出した。また、特定有機高分子においても、加熱溶融過程、溶液、特定モノマーの熱硬化反応時などに磁場を印加すると三次元的な構造制御が可能であり、力学的、熱的、磁氣的、電気的性質などで興味深い特徴を有す高分子材料が調製できた。このような磁気プロセッシングは、従来の流動場やせん断場では実現不可能な機能性充填材の配向制御技術および高分子の新たな構造制御技術として今後の実用化が期待される。

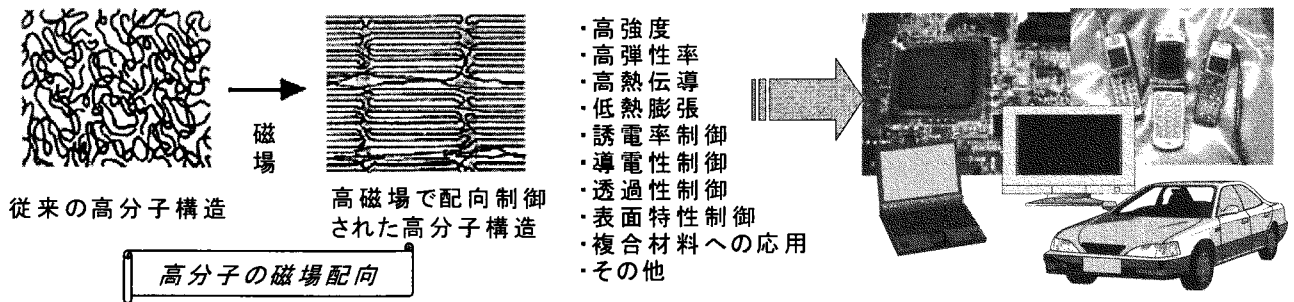


図-10 磁気プロセッシングによる高分子材料の高機能化と応用展開

なお、本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・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・精密高分子技術プロジェクト(2001年度～)により実施された。

4. 参考文献

- 1) M. Yamato, T. Kimura, H. Aoki, M. Tobita, I. Yamamoto, M. Yamaguchi *Polymer Preprint Japan*, **48**(14), 3985(1999)
- 2) T. Kimura, M. Yamato, W. Koshimizu, M. Koike and T. Kawai, *Langmuir*, **16**(2), 858-861(2000)
- 3) M. Harada, M. Ochi, M. Tobita, T. Kimura, T. Ishigaki, N. Shimoyama, and H. Aoki, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 1739-1743(2003)
- 4) M. Harada, M. Ochi, M. Tobita, T. Kimura, T. Ishigaki, N. Shimoyama, and H. Aoki, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 758-765(2004)