

# 結晶性高分子の磁場配向挙動の解明

## Study of Magnetic alignment of Crystalline Polymer

首都大・都市環境 山登 正文  
 東北大・金研 高橋 弘紀, 渡辺 和雄

M. Yamato<sup>1</sup>, K. Takahashi<sup>2</sup>, K. Watanabe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University

### 1. はじめに

結晶性高分子を磁場中で熔融固化させると高分子結晶が配向する[1-7]. 従来の配向手法である延伸とは異なり, 試料形状に依存しない, 内部まで均一な配向, 結晶部分のみが配向するなどの特徴を有するため, 高分子材料の新規配向方法として期待されている. しかし, 液体に結晶が分散したものの配向とは異なり, 配向過程が構造形成とカップリングしているため未だ不明な点が多い. そのため, 磁場配向に成功していない結晶性高分子も存在している. 磁場配向をさまざまなデバイスへの応用するためにも結晶性高分子の磁場配向挙動を正確に理解することは重要な問題である.

磁場配向のメカニズムはいくつか提案されている[1-4,7]. なんらかの異方的構造が磁気トルクにより配向する点は同一であるが配向する構造や時期が異なる. Fig.1 に平衡融点以下で熔融させた後の結晶化の概念図を示した. 結晶化後期以外のすべての領域で磁場配向するモデルが提案されている. 熔融中に存在する結晶のとけ残り構造[3,4], 結晶化誘導期に形成される液晶的構造[1,2], 結晶化初期の微結晶の配向[7]が提案されているが, 特に熔融中での配向についてはまだ不明な点が多い. 磁場内 FT-IR の検討から熔融中に存在する結晶のとけ残り構造の磁場配向が示唆されているが[8], 高分子の熔融中での磁場配向は直接観察されていなかった. そこで高分子の融液中での磁場配向の直接観察について検討を行った.

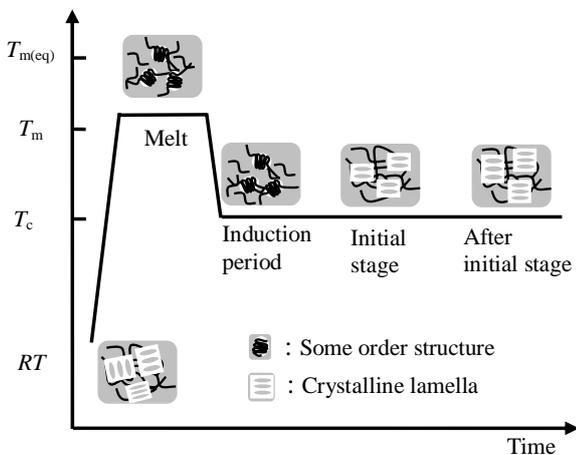


Fig.1 Schematic diagram of crystallization of crystalline polymer melted below equilibrium melting point  $T_{m(eq)}$ .

### 2. 実験

#### 2-1. 試料

本研究で用いた試料は代表的な結晶性高分子であるポリエチレンテレフタレート(PET)である. PET は既に磁場配向が確認されている高分子でもある[??]. ペレット状の PET は融点以上の  $270^{\circ}\text{C}$  で熔融させフィルム上に成型したのち, 氷水中に急冷することで透明な非晶質のフィルムを作製し, 実験に用いた.

#### 2-2. 複屈折測定

磁場配向挙動を明らかにするために, 配向をその場観察する必要がある. 配向することにより複屈折が生じることを利用して, 磁場内外で複屈折を検出できる装置を用いた. この装置で得られる透過光強度変化から磁場配向挙動について観察を行った. 用いた磁石は 10T 100-CSM である.

### 3. 結果および考察

用いた試料の DSC 測定における融解ピーク温度は  $253^{\circ}\text{C}$  であったので, この温度よりわずかに高い温度で等温保持をおこなったところ, 磁場内外で複屈折に優位の差が観察された. Fig.2 には熔融温度  $255^{\circ}\text{C}$  におけるクロスニコル状態での透過光変化を示した. 0T では透過光に変化がなく複屈折に変化は見られなかったが, 10T の磁場内では時間の経過とともに透過光が振動しており, 複屈折に変化が現れたことを示した. このことは磁場内で高分子融液に異方性が発現したことを意味し, 高分子融液における磁場配向をはじめて捉えることに成功した.

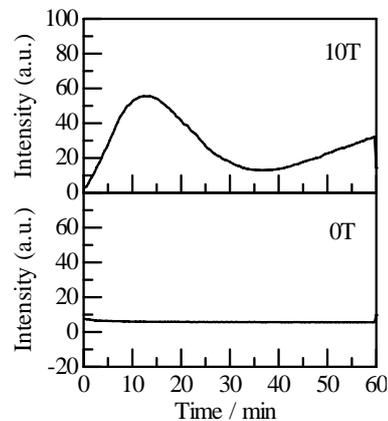


Fig.2 Change in the transmitting light intensity under cross-Nicole condition during annealing at  $255^{\circ}\text{C}$ .

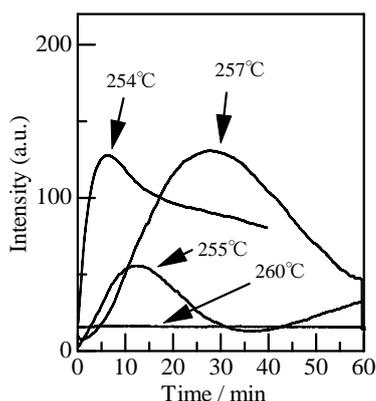


Fig.3 Change in the transmitting light intensity under cross-Nicole condition during annealing in a magnetic field (10T) at various annealing temperatures shown in the figure.

Fig. 3 には異なる熔融温度でのクロスニコル状態での透過光変化を示した。熔融温度が上昇するにつれ極大値が観察される時間が長時間側に移動し、また 260°C では透過光の振動は観察されなくなった。これらの現象は温度上昇に伴い結晶のとけ残り構造が減少またはその大きさが小さくなっていることを示唆している。PET の熔融中に存在する秩序構造は磁場配向の観点から 275°C 程度まで存在すると考えられている[4]。今回得られた結果では 260°C では磁場配向は観察されていない。この結果は従来の報告と矛盾しているように思える。しかし秩序構造の大きさが熔融温度の上昇に伴い小さくなると考えれば、磁気エネルギーは減少し、その結果磁場配向が観察されなくなる。熔融中に秩序構造は存在するが磁場配向はしていないアイソタクチックポリスチレンと同様の状況であると考えられる[8]。

一方、今回の熱処理条件では見かけ上熔融状態であるが熱力学的には過冷却状態であり、構造形成が進行する可能性も考えられる。そこで Fig.4 に 255°C まで 5K/min で昇温し、その後非常にゆっくり昇温した場合の透過光の変化を示した。この場合、260°C においても配向は観察されており、最終的に配向が観察されない

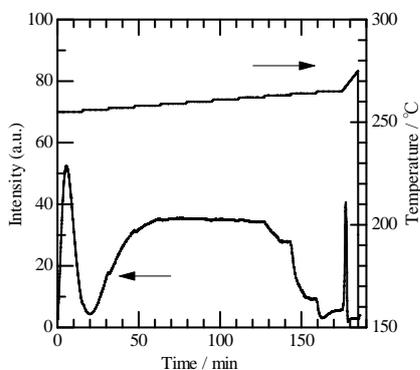


Fig.4 Change in the transmitting light intensity under cross-Nicole condition during heating process in a magnetic field (10T).

のは 270°C であった。つまり、5K/min の昇温速度では 260°C までの昇温過程で 10T の磁場で配向するために必要な構造成長が間に合わずに配向が観察されなかったと考えられる。十分構造成長が可能な時間があれば過冷却状態であるため構造成長が進行し、磁場配向は観察可能となる。ただし、平衡融点に近づくと過冷却度は減少するためその構造成長形成の速度は極めて遅くなる。

#### 4. まとめ

磁場内複屈折測定を用いて PET の熔融状態での磁場配向について検討を行った。DSC で得られる融点直上の狭い温度範囲において磁場配向が初めて観察された。このことから熔融状態に磁場配向可能な大きさの異方性構造が存在することが強く示唆された。また、昇温速度依存性から熔融状態でも構造成長が進行することを明らかになり、磁場配向の理解には速度論的理解が重要であることが明らかになった。さらに磁場配向を利用すると低過冷却度での構造成長に関する知見が得られることがわかった。

#### 参考文献

- [1] H. Sata, T. Kimura, S. Ogawa, M. Yamato, and E. Ito, *Polymer*, **37**, 1879 (1996).
- [2] H. Ezure, T. Kimura, S. Ogawa, E. Ito, *Macromolecules*, **30**, 3600 (1997).
- [3] T. Kawai and T. Kimura, *Polymer*, **41**, 155 (2000).
- [4] T. Kimura, T. Kawai, and Y. Sakamoto, *Polymer*, **41**, 809 (2000).
- [5] H. Aoki, M. Yamato, and T. Kimura, *Chem. Lett.*, **2001**, 1140.
- [6] M. Yamato and T. Kimura, *Trans MRS-J*, **27**, 117 (2002).
- [7] F. Ebert and T. Thurn-Albrecht, *Macromolecules*, **36**, 8685 (2003).
- [8] 山登正文, 木村恒久, 高分子論文集, **64**, 464 (2007)