

群馬大院理工<sup>1</sup>・東工大化生研<sup>2</sup>・弘前大院理工<sup>3</sup> ○周藤康介<sup>1</sup>・佐藤圭<sup>2</sup>・奈良大樹<sup>1</sup>・山延健<sup>1</sup>・上原宏樹<sup>1</sup>・小坂田耕太郎<sup>2</sup>・竹内大介<sup>3</sup>

＜緒言＞ ポリオレフィンの主鎖骨格内に環状の分子構造を導入した環状ポリオレフィン<sup>1</sup>は、分子鎖断面積が大きい透明性が高く、これを延伸したフィルムは偏光板等の光学用途に用いられている。環状ポリオレフィンとしては、これまで、モノマー合成のしやすさから、5員環骨格を有するものが主に合成されてきたが、近年、新たに6員環構造を有する環状ポリオレフィン (P3CH : Fig.1) が合成されている[1]。この新規・環状ポリオレフィンの特徴は、6員環構造に起因して分子鎖が剛直である点にあり、これによって融点が5員環ポリオレフィンよりも高温化することが予想される。



Fig.1. Molecular structure of P3CH.

ここで、直鎖状ポリオレフィンであるポリエチレンでは、結晶転移によって分子鎖断面積が大きくなると分子鎖間の滑りが起こりやすくなり、超延伸による高弾性率化や高強度化が可能になることが知られている[2]。

そこで、本研究では、このP3CHをフィルム成形し、示差走査型熱量計(DSC)測定と動的粘弾性(DMA)測定により熱特性を評価した。また、昇温過程における「その場 (*in-situ*)」広角 X 線回折 (WAXD) 測定を行い、相転移挙動を検討した。これらの結果を基に、各温度にて延伸した際の *in-situ* WAXD 像と応力・歪み曲線の同時測定を行い、延伸過程における変形メカニズムを考察した。

＜実験＞ P3CH 原料パウダーを融点以上で熔融プレス成形後、氷冷することにより、プレスフィルムを作製した。このプレスフィルムに対して、DSC 測定と DMA 測定を行った。また、各温度で引張り試験を行った。さらに、P3CH フィルムの昇温過程および延伸過程における *in-situ* WAXD 測定を行った。

＜結果・考察＞ P3CH フィルムの融解挙動を DSC 測定で解析したところ、60℃付近にシャープな吸熱ピークが、100℃から 180℃にかけてブロードな吸熱ピークが観測された。昇温速度を大きくすると、60℃に現れた吸熱ピークは顕著なエンタルピー緩和を示しており、ガラス転移であることが示唆された。また、動的粘弾性測定でも 60℃付近に  $\tan\delta$  のピークが観察されていた。一方、高温側のブロードな吸熱ピークについては、顕著な昇温速度依存性は観察されなかった。

次に、各温度で引張り試験をしたところ、60℃よりも高い温度では応力が急激に低下し、延伸性が大きく向上した。そこで、一軸延伸物の昇温過程における構造変化を *in-situ* WAXD 測定で追跡した。図 2 は、昇温過程の各段階で得られた *in-situ* WAXD 像を比較したものである。この結果より、50℃では結晶反射が 1 つだけ現れているのに対し、80℃では結晶反射が 2 つ現れていることがわかる。このことから、60℃付近で、ガラス転移と結晶転移が連続的に起こっていることが予想される。

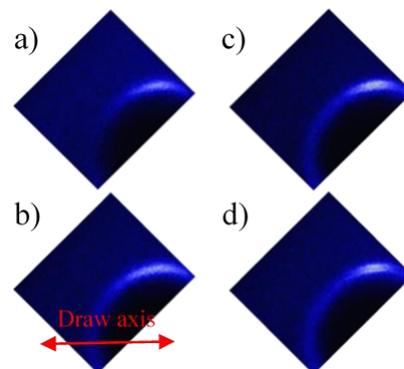


Fig.2. Edge-viewed WAXD patterns recorded during heating for the uniaxially-drawn P3CH film prepared in this study. a) 30°C, b) 50°C, c) 80°C, d) 100°C. Draw axis is horizontal.

そこで、結晶反射が 1 つのみ現れている 40℃と 2 つ現れている 80℃にて、延伸過程における *in-situ* WAXD 測定を行った。40℃での延伸過程では、配向が進行しても WAXD 像に現れた結晶反射は 1 つのみであった。しかし、80℃での延伸過程では、延伸前では結晶反射が 2 つ現れていたが、延伸が進むにつれて結晶反射が 1 つに変化した。これらのことから、P3CH の延伸過程においても、ポリエチレン同様の相転移が起こっていると考えられる。

Reference: [1] D. Takeuchi, *JACS*, **133**, 11106 (2011). [2] H. Uehara *et al.*, *Macromolecules*, **29**, 1540 (1996).

### Membrane Preparation and Properties of Novel 6-Membered Ring Polyolefin

Kosuke SHUTO<sup>1</sup>, Kei SATO<sup>2</sup>, Daiki NARA<sup>1</sup>, Takeshi YAMANOE<sup>1</sup>, Hiroki UEHARA<sup>1</sup>, Kohtaro OSAKADA<sup>2</sup>, Daisuke TAKEUCHI<sup>3</sup> (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Gunma University, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan <sup>2</sup>Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta, Yokohama 226-8503, Japan <sup>3</sup>Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki, Aomori 036-8560, Japan)

<sup>1</sup>TEL: +81-277-30-1332, FAX: +81-277-30-1333, Email: hirokiuehara@gunma-u.ac.jp