フジシール財団　研究助成事業

成果報告書

公益財団法人フジシール財団

理事長　岡　﨑　裕　夫　殿　　報告日　2024 年　5 月　22 日

研究課題	新規環状ポリオレフィンのパッケージ材料への応用		助成金額 500 万円
ふりがな	うえはら　ひろき	研究助成申請年度	
研究者氏名	上原　　宏樹	2022 年度	
所属機関	群馬大学大学院理工学府	研究期間	
		2022 年 4 月～2024 年 3 月（1 年延長）	
役　　職	教授		
連絡先　所属機関	〒376－8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1 TEL　0277（　30　）1332　　E-mail　hirokiuehara@gunma-u.ac.jp		

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

１．研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

ポリエチレンやポリプロピレン等の直鎖状ポリオレフィンは、単純な化学構造のため結晶化しやすいが、分子鎖間には弱いファンデルワールス力しか働かないため、延伸によって分子鎖間の滑りが起こり、容易に配向結晶を得ることができる。このような配向結晶化によって弾性率や破断強度等の機械的特性も向上するが、分子鎖パッキングが密であることを反映してガスバリア性にも優れるため、これら直鎖状ポリオレフィンは食品包装用フィルム等として広く用いられている。

一方、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は、分子鎖断面積が大きくなることによって透明性が向上するため、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[1]。これらの市販・環状ポリオレフィンは、主に 5 員環骨格で構成されているが、共同研究者である弘前大・竹内教授らは、世界に先駆けて 6 員環構造の環状ポリオレフィンの合成に成功している[2]。このポリマーの特徴は、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 200℃以上とエンジニアリングプラスチックス並みに高温化するとともに、液晶相を発現することが知られている。

ここで、研究代表者である群馬大・上原教授の研究グループでは、ポリエチレンやポリプロピレンといった直鎖状ポリオレフィンを対象に、各種の超延伸技術によって高強度・高弾性率フィルムを創製してきた。特に、超高分子量ポリエチレンの延伸フィルムや繊維を昇温すると、通常の安定相である斜方晶の融点以上で液晶相に相当する六方晶が発現し、この状態から延伸を開始すると分子鎖滑りによって絡み合いの解きほぐしが進行して、結果として高強度・高弾性率を有するフィルムが得られることを明らかにしている[3]。この「六方晶延伸法」は、さらに溶融状態から六方晶を経て斜方晶へと至る「溶融延伸法」へと発展し、六方晶状態での配向結晶化に伸びきり鎖結晶が形成され、これが高性能化をもたらしていることを明らかにしている[4]。

本研究では、2 種類の分子構造の異なる 6 員環ポリオレフィンに対して、融点以上でのプレス成形によってフィルムを調製し、さらに一軸延伸や二軸延伸を行って、高性能化とともに薄膜化することを試みた。Fig. 1 に、本研究で使用した 6 員環ポリオレフィンの分子構造を示した。ポリアリルシクロヘキサン (P3CH) はシクロヘキサン環が CH_2 ユニット 3 個の繰り返しユニットで繋がれているのに対し、ポリブテニルシクロヘキサン (P4CH) はシクロヘキサン環と CH_2 ユニット 4 個の繰り返しユニットからなり、P3CH に比べアルキル鎖が長い。

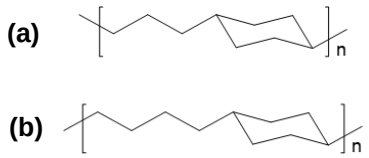

Fig.1. Molecular structures of (a) P3CH and (b) P4CH used in this study.

これら P3CH および P4CH について、圧縮成形してフィルムを得た。P3CH については、一軸引張り延伸を行い、延伸フィルムを得た。これらプレスフィルムおよび延伸フィルムについて、広角 X 線回折 (WAXD) 測定により結晶構造および分子配向を解析した。なお、フィルム面に垂直に X 線を照射して撮像する through 像の他、フィルム面に平行に X 線を照射する edge 像を観察した。また、これらの像から延伸方向対して垂直方向ならびに平行方向にラインプロファイルを切り出して比較を行った。

P3CH 未延伸フィルム (延伸比 *DR* 1) について WAXD 測定を行ったところ、through 像、edge 像ともに、低角側と広角側の 2 つの円環状の結晶反射が明瞭に観測された (Fig. 2 左端)。続いて、延伸物の WAXD 像を見ると、through 像、edge 像ともに、延伸倍率の増加に従って延伸方向と垂直方向 (縦方向) に反射強度が集中しており、分子鎖が延伸方向に沿って配向していくことがわかる。*DR* 4 以上になると、一層線や二層線に対応すると思われるスポットも明瞭に観察されており、分子鎖が高度に配列していることがわかる。延伸に伴うこれらの結晶反射の変化を比較するために、各 *DR* 試料について、延伸方向と垂直方向 (縦方向) へ強度を切り出し、q プロファイルを得た。ここで、未延伸フィルム (*DR* 1) の WAXD 像で観察された 2 つの円環反射のうち、低 q 側に位置するピークを A、高 q 側に位置するピークを B とした。through 像、edge 像ともに、未延伸フィルムでは、ピーク A の反射強度が強かったが、*DR* 増加に伴ってピーク B の反射強度が高くなった。これらのピークの位置は、延伸方向に沿って並んだ分子鎖間の距離や分子鎖内での 6 員環と CH_2 ユニットの繰り返し配列距離などを反映していると推察される。

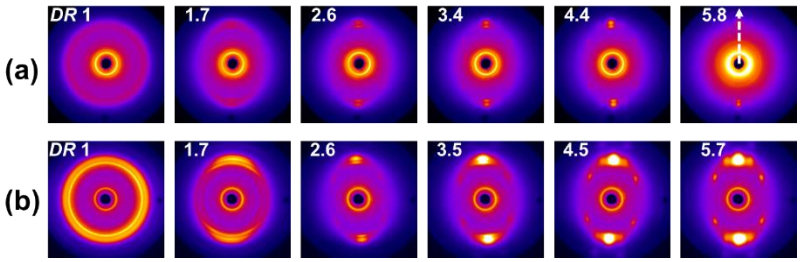

Fig.2. Through- (a) and edge-viewed WAXD patterns (b) for the P3CH films drawn up to various *DR*s denoted in the pattern. Draw axis is horizontal.

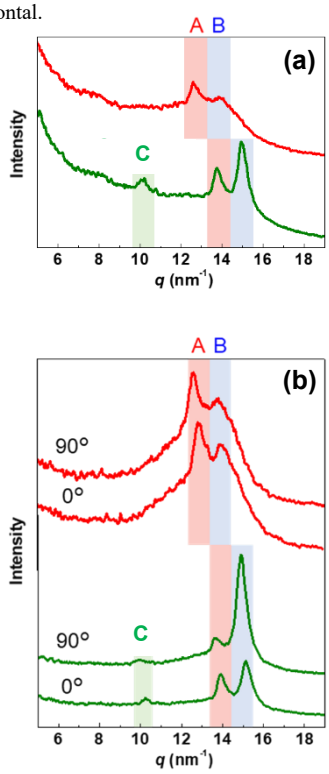

Fig.3. Comparison of q profiles extracted vertically (90°) and horizontally (0°) from WAXD patterns through- (a) and edge-viewed (b) for compression-molded films of P3CH (red) and P4CH (green).

次に、P4CH についても、P3CH と同様の方法でフィルム成形を行った。得られた P4CH プレスフィルムの結晶構造を調査するために WAXD 測定を行い、P3CH の結果と比較した。Fig. 3 に、through 方向および edge 方向の WAXD 像から切り出した q プロファイルをまとめた。まず、through 像 (a) を見ると、P4CH でも P3CH と同様にピーク A とピーク B の 2 つの結晶反射ピークが観測されており、骨格となる結晶構造は P3CH と類似していると考えられる。しかしながら、ピーク A とピーク B の反射位置とも、P3CH より高 q 側にずれていることから、P4CH の分子鎖間距離が P3CH に比べて狭まっていることを示唆している。ここで、6 員環同士を繋ぐ CH_2 ユニットの数が奇数の P3CH の場合、シクロヘキサン環の向きは分子鎖方向に沿って互い違いに配置される。これに対して、P4CH の場合は CH_2 ユニットの数が偶数であるので、分子鎖内でのシクロヘキサン環の向きは全て揃う。このため、シクロヘキサン環が配列しやすく、結晶格子内での分子鎖パッキングが密になった結果、結晶格子内での分子鎖距離が P3CH に比べて狭くなったと考えられ

る。一方、edge 像(b)を見ると、P3CH では円環状の反射であるのに対して、P4CH では上下方向（90°）に散乱が集中しており、プレスフィルムの段階ですでに分子鎖が配列していることがわかる。また、through 像、edge 像ともに、ピーク A および B よりさらに低角側の位置にピーク C が現れていた。このピークの面間隔は P3CH のモノマー単位の長さと一致していた。

参考文献

1) 宝川卓士, Properties of Cyclo Olefin Polymer, *日本接着学会誌*, 47, 5 (2011).

2) D. Takeuchi, *JACS*, 135, 6130 (2013).

3) H. Uehara et al., *Macromolecules*, 29, 1540 (1996).

4) H. Uehara et al., *Macromol. Rapid Commun.*, 27, 966 (2006).

２．研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

現在、食品包装用のパッケージ素材として、ポリプロピレン・フィルムが多用されている。ポリプロピレンは、高透明性を示すため、内部の食品の状態を消費者が視認することができる。また、170℃程度の高融点を示すため、煮沸消毒が可能であるという利点を有しており、パッケージ材料として優れている。

ここで、現在の SDGｓのトレンドに呼応して、これらパッケージ用フィルム材料の薄肉化が社会的要請となっている。しかしながら、薄肉化に伴ってフィルムの剛性が低下し、食品内容物を十分に保護できないという問題が起こることが懸念されている。そこで、本研究では、ポリプロピレンに替わるパッケージ素材として、同じポリオレフィン類でありながら、結晶性、かつ、剛直な分子構造を有する 6 員環ポリオレフィンの適用可能性を検証した。

まず、2 種の異なる分子構造を有する 6 員環ポリオレフィン原料を融点以上でプレス成形した。得られたフィルムの WAXD 測定を行ったところ、6 員環ユニット間のメチレン鎖長に依存して、対称性の異なる分子鎖パッキングを与えることが示唆された。また、一軸延伸に伴って分子鎖パッキングの特徴がより顕著化するとともに、6 員環ポリオレフィン特有の特異な分子配向を示すことが明らかとなった。また、分子構造によっては二軸延伸が可能であることも確かめられており、ポリプロピレンに代わる食品包装材料として実用化できる可能性を示していた。

３．学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「１．研究成果の概要」、「２．研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

学会発表

1) 藤見瑠聖、原澤椋己、撹上将規、上原宏樹、山延健、竹内大介（弘前大院・理工）、「新規含 6 員環ポリオレフィンフィルムの延伸と物性評価」（ポスター）、2022 年度繊維学会年次大会、オンライン開催、2022 年 6 月 8-10 日.

2) 藤見瑠聖、髙澤彩香、木村優太（弘前大院・理工）、撹上将規、上原宏樹*、山延健、竹内大介（弘前大院・理工）、「異なる分子構造を有する新規含 6 員環ポリオレフィンの配向化と結晶構造解析」（口頭）、第 72 回高分子討論会、香川大学、2023 年 9 月 26-28 日.

3) 藤見瑠聖、髙澤彩香、撹上将規、上原宏樹*、山延健、木村優太・竹内大介（弘前大院・理工）、「6 員環ポリオレフィンの結晶構造解析とアルキル鎖長が与える影響」（ポスター）、第 8 回北関東地区講演会（高分子学会関東支部）、桐生キャンパス、2024 年 3 月 5 日.

なお、3)については、当該学会講演会おいて、「優秀ポスター賞」を受賞した（ポスター発表 40 件中 4 件が選ばれ、そのうちの 1 件であった）。

成果報告書の作成上の留意事項

(1)　当財団指定の様式（Ａ４サイズ）を用い、報告書の様式は変更しないでください。「１．研究成果の概要」、「２．研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」、「３．学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績」の間での行数の変更は可能ですが、総ページ数を３ページとしてください（本留意事項を除く）。

(2)　日本語で作成してください。但し、英語での業績、論文、成果は英語のまま記入してください。

(3)　フォントは MS明朝の10.5ポイントを使用してください。

(4)　すべてのページのフッター部分に研究者の氏名を記入してください。

以上