

極性基の密度・分布の精密に制御されたポリオレフィン

弘前大学 理工学部 物質創成化学科 教授 竹内 大介

2025年3月6日

1



ご紹介する技術内容

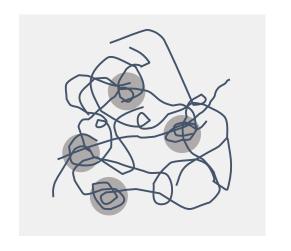
- ①重合製膜による超高分子量ポリエチレン製シートの直接的製造
- ②主鎖に6員環を含むポリオレフィン膜の製造 (群馬大学・上原教授、撹上准教授 との共同研究)

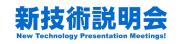
③極性基の分布・密度の制御された ポリオレフィンの合成



超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE)

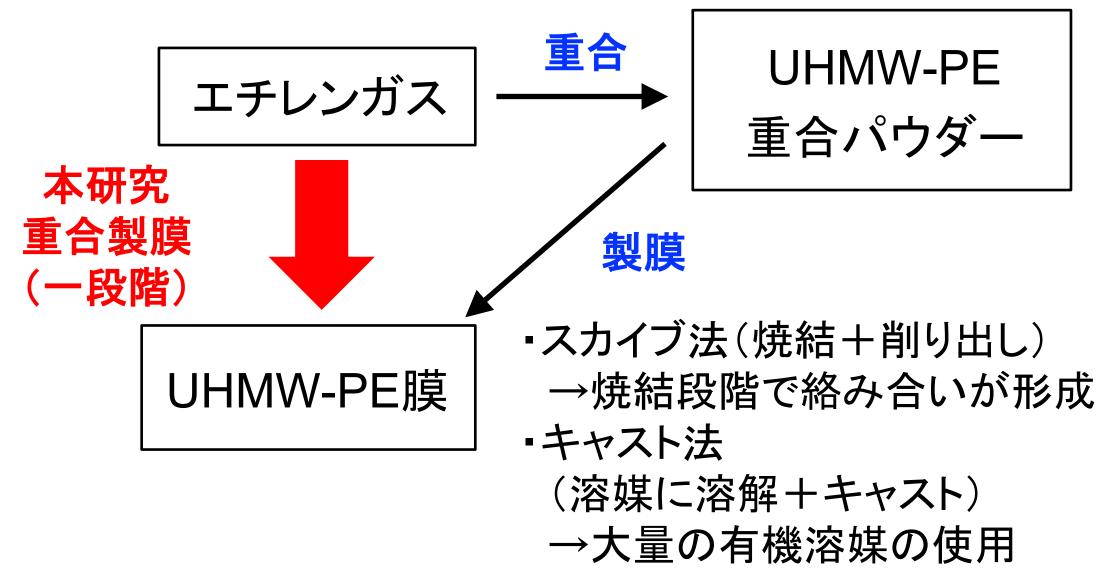
- 分子量 100万 g/mol 以上
 - → 耐衝撃性や耐摩耗性などの多くの 優れた物理的 • 機械的特性
- 多数の絡み合い(鎖が物理的に架橋)
 - → 高い溶融粘度・通常の 方法による成形が困難





従来技術とその問題点

従来のUHMW-PEの製膜手法



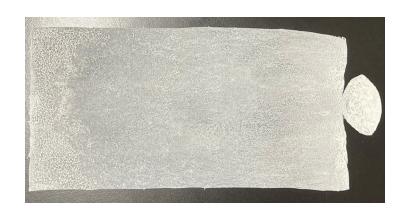
4



UHMW-PE膜の直接的合成

エチレン導入 重合製膜

UHMW-PE膜 大きさ 200 mm × 100 mm





ガラス製耐圧容器の壁面に触媒溶液を塗布

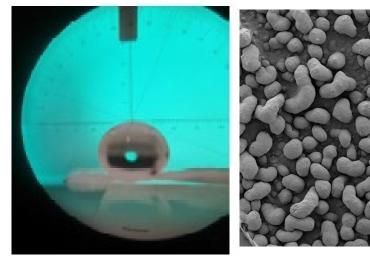
超高分子量(Mw = 310万) 高結晶化度(86%) 絡み合いが少ない

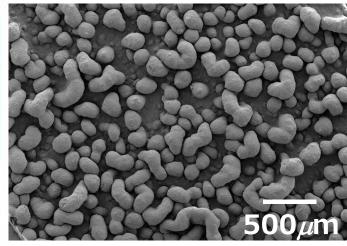


UHMW-PE重合膜の特徴



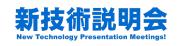
高い膜強度 ・高い寸法安定性





高い撥水性

→ 数百ミクロンの凹凸構造



産業利用に向けて

欧米におけるPFAS(パーフルオロアルキル 化合物およびポリフルオロアルキル化合物)全廃の動き



ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に替わる 絶縁被覆剤としての応用に期待

| 試料 | 比誘電率 |
|-----------------|------|
| UHMW-PE重合膜(本発明) | 1.48 |
| 市販PTFE製電線被覆膜 | 2.21 |

企業への 期待

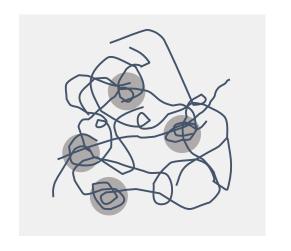
UHMW-PE重合膜の産業利用に 興味をもつ企業との共同研究を希望。



環状ポリオレフィン

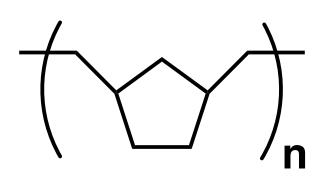
- 環状の分子構造を含むポリオレフィン
 - → 透明性、低複屈折性、低吸湿性、耐熱性 光学用プラスチックとして注目を集める

- 環状ポリオレフィンを延伸させて分子配向
 - → 偏光性能が発現 偏光板などとしての利用



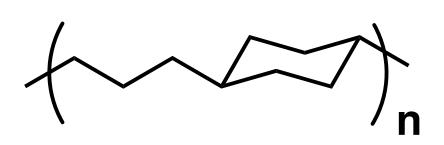


従来の環状ポリオレフィン



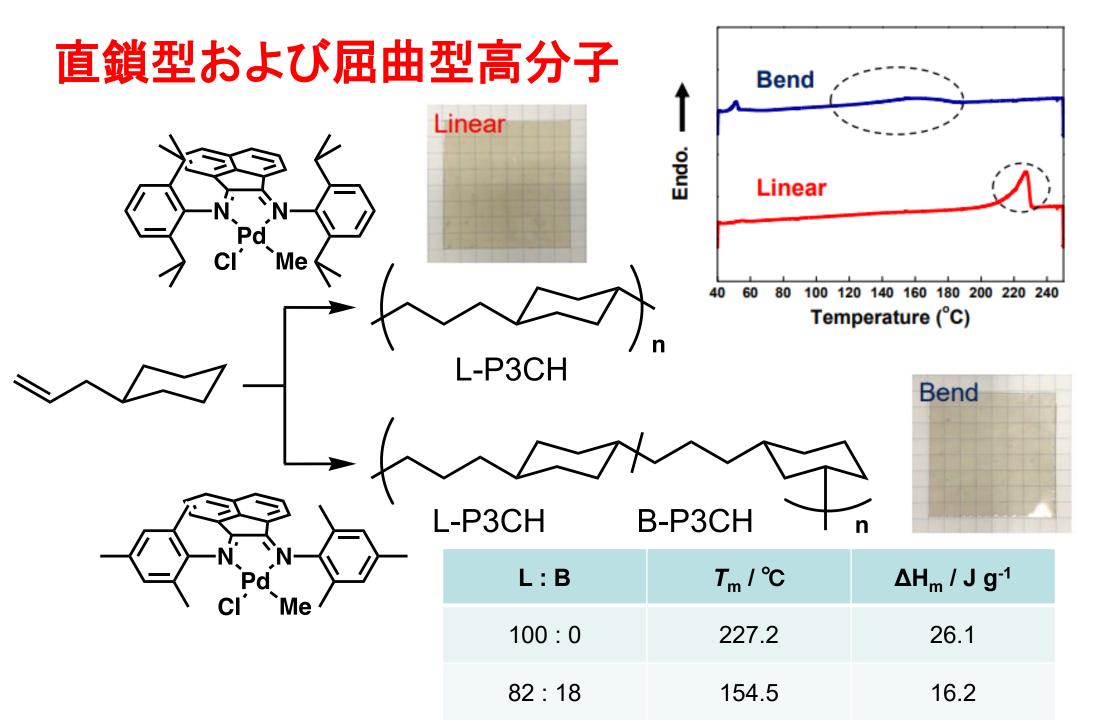
- ・五員環を主鎖に含む
- ・分子鎖断面積が大きく非晶性
- •耐熱性に問題あり。

新たに合成した環状ポリオレフィン



- 六員環を主鎖に含む
- ・結晶性だが透明
 - ・五員環を含むポリオレフィンに比べて高融点(200℃以上)

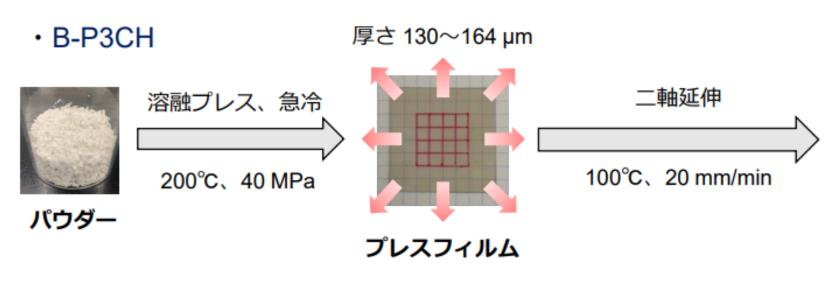




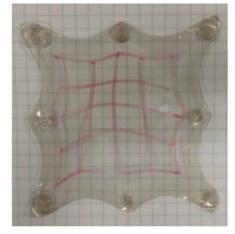


6員環を含む環状ポリオレフィン膜作成

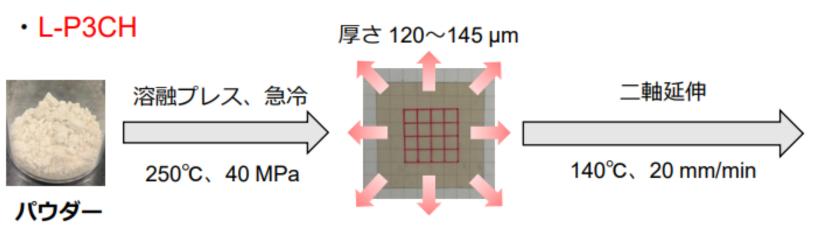
プレスフィルムと二軸延伸膜の作製



厚さ 15~60 µm

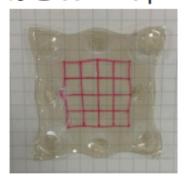


二軸延伸膜 延伸倍率(*DR*)=3×3



プレスフィルム

厚さ 95~120 µm



二軸延伸膜 延伸倍率(*DR)*=1.5×1.5



6員環を含む環状ポリオレフィン膜の特徴

| | 破断強度(MPa) | 弾性率(GPa) |
|-------------------------|-----------|----------|
| プレスフィルム | 24.4 | 0.529 |
| 二軸延伸膜(<i>DR</i> = 3×3) | 88.6 | 1.38 |
| 透明PPフィルム(市販品) | 40 | 0.5 |

二軸延伸膜はプレスフィルムに比べて破断強度・弾性率が約3倍に向上



力学 特性

| 組成比 (L-P3CH:B- P3CH) | 延伸比 | 破断強度 (MPa) | 引張り弾性率 (MPa) | 破断伸び (%) |
|----------------------------|--------------|---------------|-----------------|-------------|
| 82:18 | 3×3 二軸延伸膜 | 31.9 | 856 | 200 |
| 02.10 | 4×4 二軸延伸膜 | 42.5 | 1141 | 70 |
| 79:21 | 3×3 二軸延伸膜 | 88.6 | 1380 | 255 |

透明性

| | 組成比 (L-P3CH:B- P3CH) | 延伸比 | 膜厚 (µm) | 曇り度 | 全光線 透過率 | 拡散透過率 | 平行 透過 率 |
|--|----------------------------|--------------|------------|------|------------|-------|---------------|
| | 82:18 | 3×3 二軸延伸膜 | 66 | 4.37 | 91.40 | 3.99 | 87.41 |
| | | 4×4 二軸延伸膜 | 37 | 4.57 | 89.93 | 4.11 | 85.82 |
| | 79:21 | 3×3 二軸延伸膜 | 61 | 4.44 | 91.63 | 4.07 | 87.56 |



産業利用に向けて

- ・汎用性ポリオレフィン二軸延伸膜として上市されている ポリプロピレンの融点を上回る170℃以上の高融点
- 結晶性でありながら、透明かつ強度の高い膜



偏光フィルム、保護フィルム、 食品包装用フィルムとしての応用に期待

企業への 期待

・ 環状ポリオレフィン膜の産業利用に 興味をもつ企業との共同研究を希望。



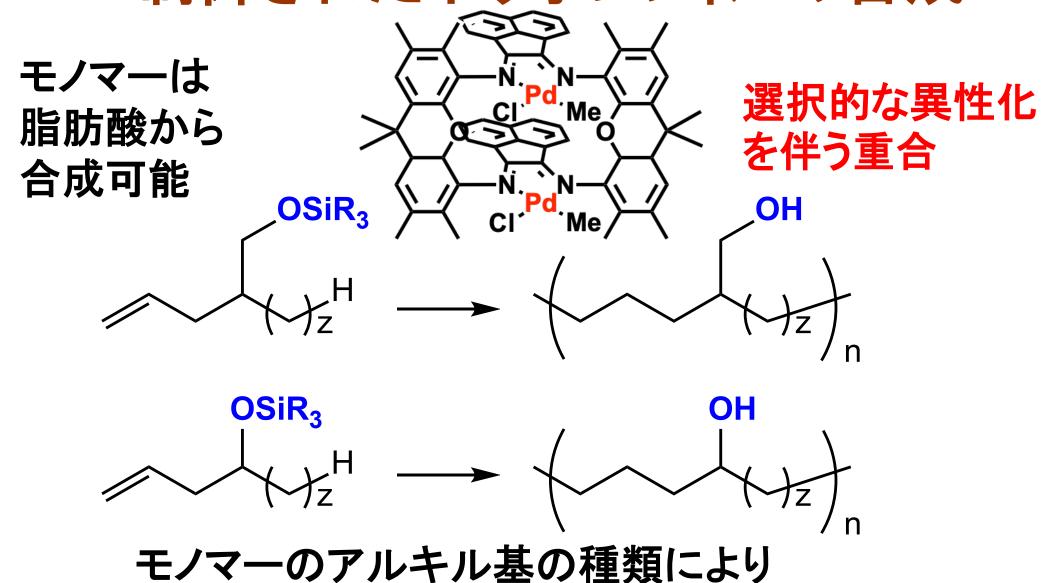
極性基の組み込まれたポリオレフィン

従来エチレンと極性モノマーとの共重合により合成

$$H_{2}C=CH_{2} + H_{2}C=CH \longrightarrow \left(-CH_{2}-CH_{2}+CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}+CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}+CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}+CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}+CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}+CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}+CH_{2}-CH_{$$

- ・極性モノマーの導入できる範囲には限界あり
- ・極性基はポリマー中にランダムに配置

新技術説明会 ヒドロキシ基の分布・密度の 制御されたポリオレフィンの合成

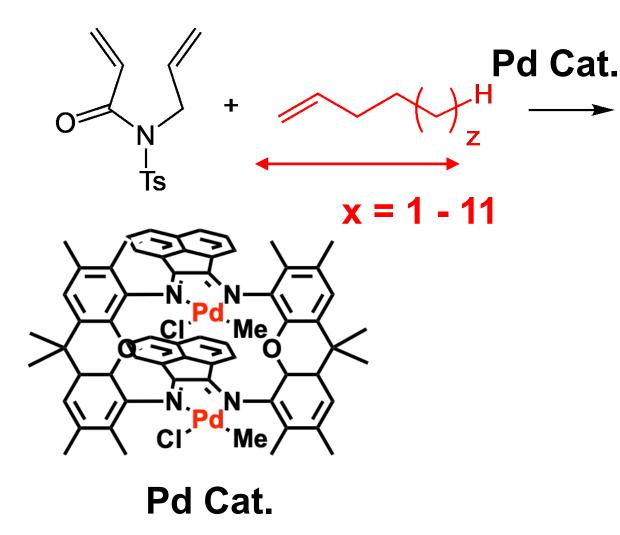


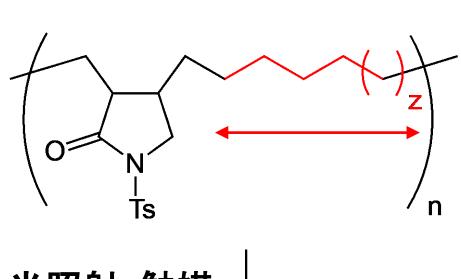
ヒドロキシ基の分布・密度を制御可能

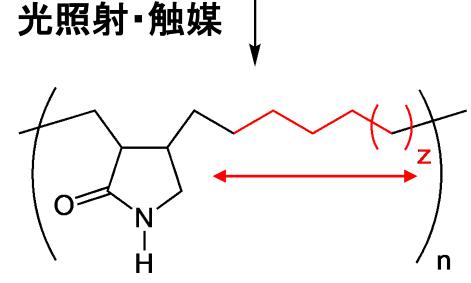
16

新技術説明会 ピロリドン環の分布・密度の 制御されたポリオレフィンの合成

N-アリルアクリルアミドとα-オレフィンとの 異性化を伴う交互共重合









新技術の特徴・想定される用途

エチレンとビニルアルコール共重合体(EVOH) (ラジカル重合により合成)

エチレンービニルアルコール共重合体(EVOH)と 類似の性質とポリエチレンの特性をあわせもつ 高分子材料の可能性。

ピロリドン環含有ポリマーについては、分散剤 としての用途が想定される。



「説明会本技術に関する知的財産権

· 発明の名称:ポリオレフィン製シートの製造方法 及び超高分子量ポリエチレン

· 出願番号 :PCT/JP2023/018656

· 出願人 : 弘前大学 群馬大学

発明の名称:ポリオレフィン製フィルム、ポリオレフィン製延伸 フィルムの製造方法及びポリオレフィン

· 出願番号 :特願2024-082864

· 出願人 : 弘前大学•群馬大学

・ 発明の名称:極性ポリオレフィン及びその製造方法

· 出願番号 : 特願2024-193373

· 出願人 : 弘前大学



お問い合わせ先

国立大学法人弘前大学 研究・イノベーション推進機構 産学官連携相談窓口

TEL: 0172-39-3176

FAX: 0172-39-3921

e-mail: ura@hirosaki-u.ac.jp