

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750200

研究課題名（和文） 環状オレフィン系非晶高分子フィルムの逐次2軸延伸過程における分子配向挙動の解明

研究課題名（英文） Analysis of molecular orientation of cyclo-olefin copolymer film during sequential-biaxial stretching.

研究代表者

宝田 亘（TAKARADA WATARU）

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：50467031

研究成果の概要（和文）：環状オレフィンコポリマーフィルムの延伸過程における複屈折形成メカニズムについて検討を行った結果、高温・低歪速度で延伸を行った場合はゴム成分とガラス成分の2成分モデルで説明できるが、ガラス転移温度に近い温度で高歪速度にて延伸を行った場合は負の複屈折を有し、中程度の緩和時間を持つ第3成分が生じていることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：In-situ stress and birefringence measurements were performed during the stretching and relaxation processes of cyclo-olefine copolymer films. When the measurement was conducted at a high temperature, stress-birefringence behavior corresponds to two phase model with rubber part and glass part. However, when the measurement was conducted at temperatures close to glass transition temperature and at high strain rates, existence of the 3rd component which has negative birefringence and medium level of relaxation time was founded.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：高分子・繊維加工

## 1. 研究開始当初の背景

高分子材料の延伸プロセスは、特に繊維・フィルム材料において材料の機械的物性を向上させるとともに、光学特性を制御するために必須のプロセスであり、その延伸手法、延伸条件に関して多くの検討が行われている。しかし、延伸プロセスはガラス転移温度（ $T_g$ ）近傍にて行われるため、弾性変形と塑性変形が混在する複雑な変形挙動を示すう

え、分子の運動性が低く完全な均一系ではないことも加わり、延伸プロセスにおける分子配向メカニズムの完全な解明には至っていない。

また、液晶ディスプレイを初めとするフラットパネルディスプレイの高性能化のため、位相差フィルム等の光学機能フィルムに求められる光学特性はより高度化・高精度化しており、その要求に応えるために多くの非晶

性透明樹脂が開発されているが、これらの樹脂の多くは結晶性や分子鎖の異方性を下げるためにそれぞれ固有な分子構造を有しており、樹脂開発の速度に対して延伸時の分子配向挙動についての検討が十分に行われていないのが実情である。

## 2. 研究の目的

本研究では、現在光学用の材料として研究開発が盛んに行われている環状オレフィンコポリマー（COC）フィルムの延伸過程における分子配向挙動の詳細な把握と、そのメカニズムの解明を目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究で用いた測定装置を図1に示す。温度調整が可能な小型の引張試験器とレーザーを用いた光学遅延測定装置を組み合わせる事で、フィルムの延伸過程における荷重と光学遅延を高精度に測定し、さらに新規に導入した非接触のフィルム厚測定器を用いてフィルムの厚さを測定することにより、荷重から応力を、光学遅延から複屈折を求め、延伸過程における応力と複屈折の関係を測定した。

測定に際しては共重合比率の異なるコポリマーを用いることで分子構造の影響について検討すると共に、延伸温度と延伸速度を変更した実験を行い、各条件におけるCOCの分子配向挙動について検討を行った。



図1 延伸応力・複屈折同時解析装置

## 4. 研究成果

延伸温度を変更した際の延伸時における応力と複屈折の変化の一例を図2に示す。延伸温度をガラス転移温度（Tg）に近い温度に下げていくと極端に延伸応力が増加し、延伸初期に明瞭な降伏減少が見られるようになる。これは、Tg以上の温度においてもガラス状の変形挙動を示す成分が存在することを示しており、延伸温度がTgに近くなるほどガラス成分が増加し、延伸応力が高くなったものと考えられる。その一方で、複屈折においては延伸温度を下げていくと一度は応力

の増加に比例して複屈折が増加するものの、Tgに極めて近い温度になると複屈折が低下することが明らかとなった。これまで、Tg近傍における分子の変形挙動はガラス成分とゴム成分の2成分モデルを用いて説明されてきたが、COCのTg近傍における複屈折の極端な低下は従来の2成分モデルでは説明できない現象である。

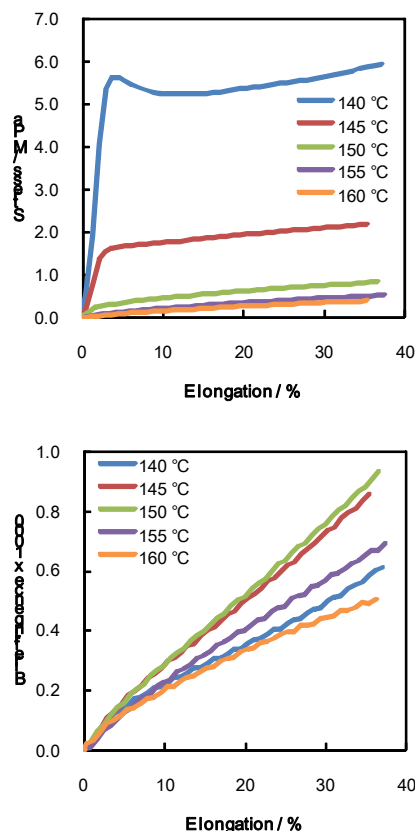


図2 COC フィルムの延伸過程における応力と複屈折の変化（延伸速度 500 %/min）

さらに、延伸後に試料長を保持した際の応力と複屈折の緩和挙動の測定結果を図3に示す。Tgに近い温度では延伸終了直後に大きな応力減少が見られており、これはガラス成分の応力緩和が非常に早いことに対応していると考えられる。

複屈折の緩和挙動においては、測定温度がTgより十分に高い場合は応力の緩和挙動と同様な緩和挙動を示した。その一方で、測定温度がTgに近い場合は、図2で示したとおり延伸時の複屈折が小さくなることにより、延伸終了時の複屈折は小さい値を示しているが、緩和初期の複屈折の減少が緩やかになることにより、延伸後100秒ほど経過した時点では測定温度が高い場合より複屈折が高くなっている。この領域では応力が高い順に複屈折が高くなっており、一般的な応力と複屈折の関係に戻っている。以上の現象より、延伸時から緩和の初期にかけて、従来の2成

分モデルでは表せない構造が形成しているものと考えられる。この構造は負の複屈折を有し、ガラス成分とゴム成分の中間程度の緩和時間を有している。

延伸速度 100 %/min で同様の測定を行った結果、特異な現象は 140 のみで観測されたことから、この第 3 成分は延伸温度が  $T_g$  に近いほど、延伸速度が速いほど、影響が大きくなることが確認された。

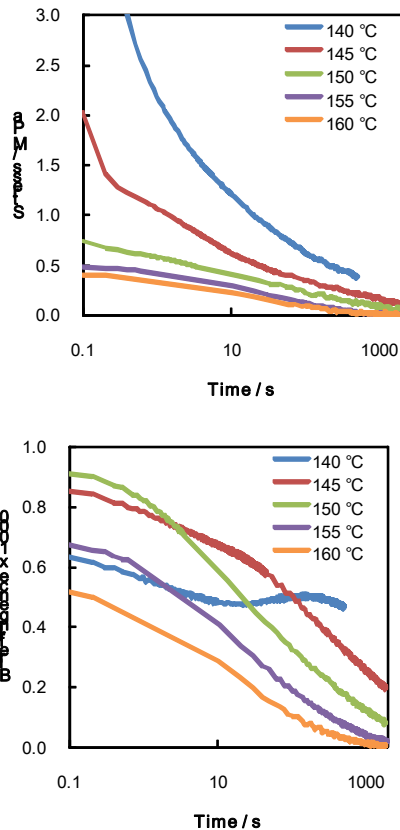


図 3 COC フィルムの緩和時における応力と複屈折の変化 (延伸速度 500 %/min)

延伸・緩和中の応力と複屈折の関係の一例を図 4 に示す。延伸温度が  $T_g$  より十分に高い場合は応力と複屈折は比例しており、延伸温度が  $T_g$  に近くなると応力が増加してヒステリシスを描くことが示された。また、どのような条件で延伸を行っても、緩和過程の後期においては応力と複屈折が再び比例関係となった。理論的に、材料がゴム状の変形をする場合には応力と複屈折が比例関係になることが示されていることから、延伸温度が  $T_g$  より十分に高い場合には COC は理想的なゴム状態にあると考えられる。また、延伸温度が  $T_g$  に近くなるとガラス成分や第 3 成分の影響により応力・複屈折の関係は比例関係から外れるが、緩和後期においては緩和時間の最も長いゴム成分だけが残るため、応力と複屈折の関係は再び比例関係となると考えられる。

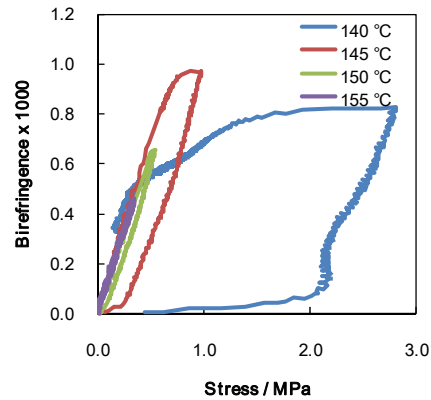


図 4 COC フィルムの延伸・緩和過程における応力と複屈折の関係 (延伸速度 500 %/min)

応力と複屈折が比例関係となる領域における直線の傾きは応力光学係数(SOC)と呼ばれ、分子の分極率異方性や分子の配向性によって決定される材料固有の値である。今回用いた COC の分子構造を図 5 に、共重合組成の異なる 2 種の COC の応力光学係数を比較した結果を図 6 に示すが、ノルボルネン環の共重合比率の多いポリマーにおいて応力光学係数が大きい結果となった。エチレンとノルボルネン環を比較すると、ノルボルネン環の方が分極率異方性が小さいため複屈折は小さくなる。その反面、ノルボルネン環を多数含むと分子鎖の剛直性が増加し、分子が配向しやすくなる。今回測定した 2 種の COC においては、前者の分極率異方性の効果よりも後者の分子配向性の効果の方が大きかったため、ノルボルネン環の合成比率を多くすることにより応力光学係数が大きくなったものと考えられる。

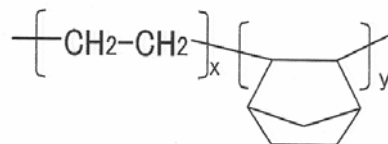


図 5 COC の分子構造

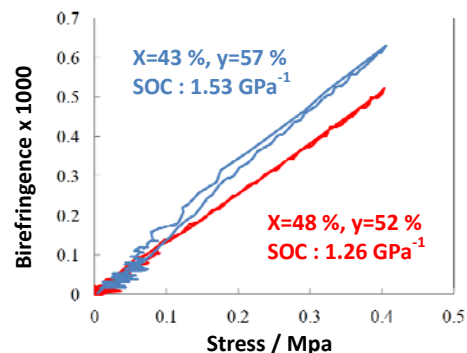


図 6 共重合比率の異なる COC における応力光学係数の比較

## 5 . 主な発表論文等

( 研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線 )

[ 雑誌論文 ] ( 計 1 件 )

M. Masuda, W. Takarada, T. Kikutani, " Effect of Control of Polymer Flow in the Vicinity of Spinning Nozzle on Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fibers ", International Polymer Processing, 査読有り, Vol. 25, No. 2, 2010, p. 159-169

[http://www.polymer-process.com/web/orarch.asp?o\\_id=2531143156-51&ausgabe\\_id=214299449-340&artikel\\_id=214299449-3235&task=03&j=2010&h=02&nav\\_id=20091120131200](http://www.polymer-process.com/web/orarch.asp?o_id=2531143156-51&ausgabe_id=214299449-340&artikel_id=214299449-3235&task=03&j=2010&h=02&nav_id=20091120131200)

[ 学会発表 ] ( 計 5 件 )

( 1 ) H. Menju, W. Takarada, T. Kikutani, " Stress versus Birefringence Behavior during Uniaxial Stretching and Relaxation Processes of Cyclo-olefin Copolymer Films ", Asian Joint Conference on Advanced Polymer Processing, 2011/12/5, Quindao, China

( 2 ) H. Menjyu, W. Takarada, T. Kikutani, " Effects of Temperature and Strain Rate on Stress versus Birefringence Behaviors during Uniaxial Stretching of Cyclo-olefin Copolymer Films ", Polymer Processing Society 27th Annual Meeting, 2011/5/10, Marrakesh, Morocco

( 3 ) K. Ikeda, H. Menju, W. Takarada, T. Kikutani, " On-line measurement of birefringence development during stretching of cyclo olefin copolymer films ", Polymer Processing Society 26th Annual Meeting, 2010/7/7, Banff, Canada

[ 図書 ] ( 計 1 件 )

鞠谷雄士, 宝田亘, 他, 繊維学会, " 繊維と工業：複屈折の測定法と解析事例 ", 2010, p. 39-44

## 6 . 研究組織

(1) 研究代表者

宝田 亘 ( TAKARADA WATARU )

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：50467031