

N-27

官能基化シクロオレフィンポリマー／ナノシリカハイブリッドフィルムの創製

Preparation and Physical Propertise of Function Cycloolefin Polymer/Silica Nano-particle Hybrid Films

○喬揚業¹, 工藤慎平², 中西悠輔², 佐々木大輔³, 星徹⁴, 萩原俊紀⁴, 澤口孝志⁴
 *Yangye Qiao¹, Shinhei kudo², Yusuke Nakanishi², Daisuke Sasaki³,
 Toru Hoshi⁴, Toshiki Hagiwara⁴, Takashi Sawaguchi⁴

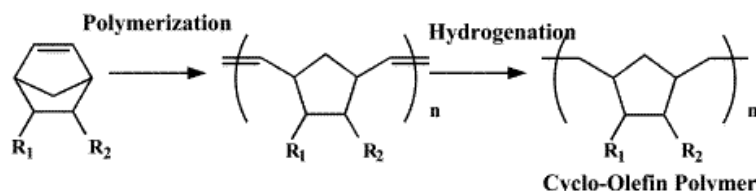
Abstract: A cycloolefin polymer (COP) is one of transparent materials, and is prepared by a ring-opening polymerization of a norbornene-based monomer, followed by hydrogenation. In this study, we tried the functionalization of COP to obtain a COP/Silica hybrid film with enhanced interaction between COP and Silica.

1、緒言

近年、有機高分子と無機化合物の特性を併せ持つ新規な有機-無機複合材料の創製が期待されている。本研究では、これまでポリメタクリル酸メチル (PMMA) とコロイダルナノシリカ (SiO_2) を用いた有機溶媒系ハイブリッドサスペンションにおいて、ポリマーが SiO_2 の分散-凝集転移挙動に与える影響について研究を行ってきた。その結果、PMMA と SiO_2 との相互作用が弱いため、ポリマーの絡み合いにより SiO_2 が凝集し、透明なサスペンションが急激に白濁する臨界ポリマー濃度 (C^*) が存在すること、及び C^* 以下の濃度で調製したハイブリッドフィルムでは、 SiO_2 の二次凝集が抑制され PMMA 中に SiO_2 は良好に分散し PMMA の透明性を維持していることが分かった。

近年注目を浴びている透明材料の 1 つにシクロオレフィンポリマー (COP) がある。ノルボルネン系モノマーを開環重合させ、ポリマー化し水素化した COP (日本ゼオン製) は透明性が高く光学材料として大変優れている。本研究ではこの市販 COP を異種材料とハイブリッドさせる研究に着手した。その結果、COP/ SiO_2 ハイブリッドサスペンションにおいて、 SiO_2 粒子間の凝集は、PMMA/ SiO_2 系と同様にして COP と SiO_2 の相互作用が弱いため、COP の高分子鎖同士の絡み合い形成過程で起こる絡み合い凝集機構で進行する^[1]ことが明らかになった。

本研究では、COP の官能基変換を行い、 SiO_2 との相互作用を高めた高性能 COP/ SiO_2 ハイブリッドフィルムの創製を目指す。



Scheme 1 Synthesis of Cyclo-olefin polymer.

2、実験方法

(1) 用いた試料とハイブリッドフィルムの作製

実験に用いたフェニル修飾 SiO_2 は抹桑化学工業(株)製オルガノゾルであり平均粒径 15nm 会合型、表面がフェニル修飾されており、トルエン中に約 40.3wt% で分散している [PL-1-TOL (フェニル修飾)]。COP1020R (日本ゼオン(株)) は重量平均分子量 (M_w) = 2.8×10^4 、分散度 (M_w/M_n) = 1.6, ガラス転移温度 (T_g) = 101°C のものを用いた。フェニル修飾 SiO_2 に COP1020R を所定量添加し、シクロヘキサンで所定濃度の COP/ SiO_2 ハイブリッドサスペンションとし、室温で攪拌後、ハイブリッドサスペンションを 5 倍量のアセトンに滴下し再沈殿を行った。その後、沈殿物は吸引ろ過により回収し、室温で一週間程度減圧乾燥して COP/ SiO_2 ハイブリッド粉末を得た。COP と SiO_2 の混合比は重量で 100:5, 100:10, 100:20, 100:30 とし、サスペンションが透明なポリマー濃度 0.5 及び不透明な 3wt% とした。ハイブリッドフィルムはホットプレスでハイブリッド粉末を 160°C で 10 分間熔融させた後 30MPa で加圧と徐圧を 10 回繰り返して作製した。

(2) COP の制御熱分解と官能基変換

-
- 1: 日大理工・院 (前)・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Nihon-U.
 - 2: 日大理工・学部・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.
 - 3: 日大理工・客員研究員・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.
 - 4: 日大理工・教員・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

COP を採取し、反応系内を窒素置換した。窒素雰囲気下で 2mmHg に減圧しながら、COP を 370°C で溶融した後で 1 時間熱分解した。反応終了後、室温まで冷却しフラスコ内残存物をキシレンで溶解した。その後メタノールで再沈殿精製し、沈殿物として二重結合を有する COP 熱分解物(COP-VD)を得た。COP-VD を採取し、反応系内を窒素置換し、THF とボラン-THF 錯体を加え 5 時間加熱還流した。その後 1N・NaOH 水溶液及び過酸化水素水を加え 12 時間加熱還流した。反応終了後、メタノールで再沈殿精製し、沈殿物として二重結合が水酸基に変換した COP-OH を得た。^[2] さらに、COP-Br をマクロ開始剤としたスチレンの原子移動ラジカル重合(ATRP)を行い、スチレンブロック鎖を有する COP-PS を合成した。

3、結果及び考察

フィルム化において、混合比 100:30、ポリマー濃度 0.5wt%と 100:50、ポリマー濃度 0.5wt%と 3wt%のハイブリッド粉末は 160°C、30MPa の条件ではフィルム化できなかった。Fig. 1 に COP/SiO₂ ハイブリッドフィルム(重量比 100:5、100:10、100:20、100:30)、ポリマー濃度 0.5 及び 3wt% で調製したハイブリッド粉末のハイブリッドフィルムの波長 200–1100nm での UV-vis スペクトルを示す。SiO₂ の配合比が高いほど、全波長領域の透過率が低くなった。COP 単体と COP/SiO₂ ハイブリッドフィルム(重量比 100:5)における波長 250–270nm での吸収ピークは COP の構造由来の吸収ピークと考えられ、また、全てのフィルムにおいて波長 200–400nm で透過率が減少する原因はシリカの凝集体の形成によると考えられる。Fig. 2 に COP 単体フィルムと COP/SiO₂ (混合比 100 : 5、100 : 10、100 : 20 及び 100:30) ポリマー濃度 0.5 と 3wt% のハイブリッドフィルムの DVA 曲線を示す。ハイブリッドフィルムは単体フィルムより、初期弾性率が高くなり、破断温度が上昇した。COP/SiO₂ 混合比 100 : 30 ポリマー濃度 3wt% のハイブリッドフィルムの破断温度は大きく上昇し、プラトー領域が出現した。

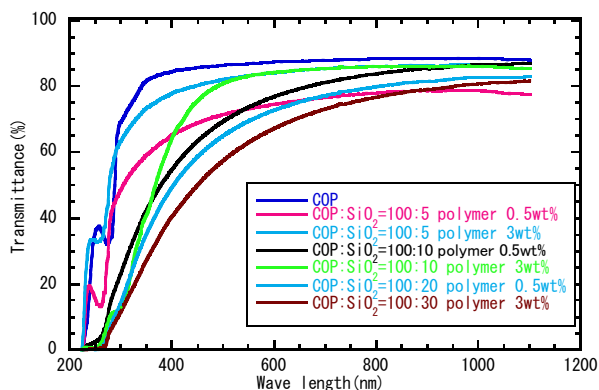


Fig.1 UV-vis spectra of the COP film and COP/SiO₂ hybrid films.

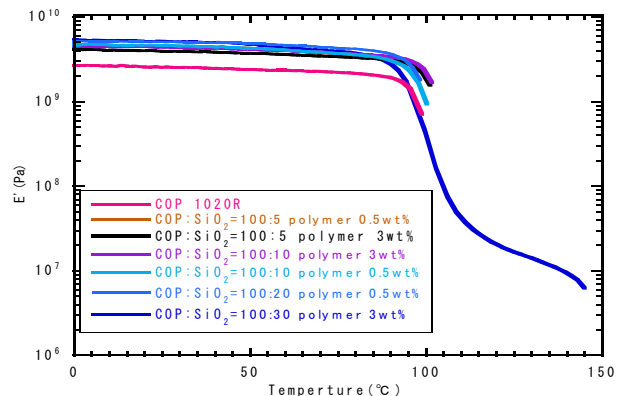


Fig.2 DVA curves of the COP film and COP / SiO₂ hybrid films.

Fig.3 に COP-OH と COP-Br をマクロ開始剤としたスチレンの ATRP によって合成した COP-PS の ¹H-NMR スペクトルを示す。COP-OH のスペクトルでは、2 重結合プロトンのシグナルが消失し、OH 基隣接のメチレンプロトンのシグナル(a)が出現した。COP-PS のスペクトルではスチレン鎖のフェニル基由来の(b)と(c)のシグナルが出現し、COP-PS の合成が確認された。

COP-OH 及び COP-PS は、ハイブリッドサスペンションの分散媒であるシクロヘキサンに溶解した。これらの官能基化 COP/SiO₂ ハイブリッドサスペンション及びフィルムに関する結果は当日に示す。

4、参考文献

- [1] 土屋大介, 平成 24 年度日本大学理工学部学術講演会論文集, 1225–1226 (2012)
- [2] 工藤ら, Polym. Prepr., Jpn., 62(1),491(2013)

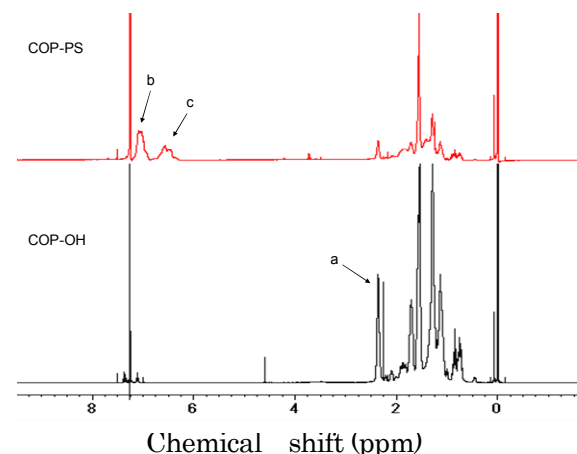


Fig.3 ¹H-NMR spectra of COP-OH and COP-PS