

N-34

COP/SiO<sub>2</sub>ハイブリッドサスペンションにおける SiO<sub>2</sub>の分散-凝集の転移

## Dispersion-Flocculation Transition in Transparent COP/Silica Nano-Particle Hybrids

○土屋大介<sup>1</sup>, 鈴木晶太<sup>2</sup>, 澤口孝志<sup>3</sup>, 星徹<sup>3</sup>, 萩原俊紀<sup>3</sup>, 矢野彰一郎<sup>3</sup>\*Daisuke Tsuchiya<sup>1</sup>, Syouta Suzuki<sup>2</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>3</sup>,Toru Hoshi<sup>3</sup>, Toshiki hagiwara<sup>3</sup>, Syoichiro Yano<sup>3</sup>

Abstract: There is a cyclo-olefin polymer (COP) in one of the transparent material that has been attracting attention in recent years. This polymer is produced by ring-opening polymerization and hydrogenation of a norbornene-based monomer. Are excellent as an optical material. We have began to study on the hybridization of COP with SiO<sub>2</sub> nano-particle. In this study, effect of concentrations of SiO<sub>2</sub> and COP in the hybrid suspension on dispersion-flocculation transition of SiO<sub>2</sub> nano-particle were examined.

## 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。

最近注目を浴びている透明素材の1つにシクロオレフィンポリマー(COP)がある。この COP はノルボルネン系モノマーを開環重合させ、ポリマーにし水素化したもので、光学材料として大変優れている<sup>[1]</sup>。本研究室では COP を他の材料とハイブリットさせる研究に着手した。

本研究ではトルエン分散のフェニル修飾 SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>-phenyl)との COP ハイブリッドサスペンション COP/SiO<sub>2</sub>を調製し、COP 及び SiO<sub>2</sub>の各濃度が SiO<sub>2</sub>の分散-凝集転移にどのような影響を与えるか調べた。また COP 鎖の絡み合いの影響を、溶液粘度依存性から検討した。さらにハイブリットサスペンションからフィルム化を試みた。

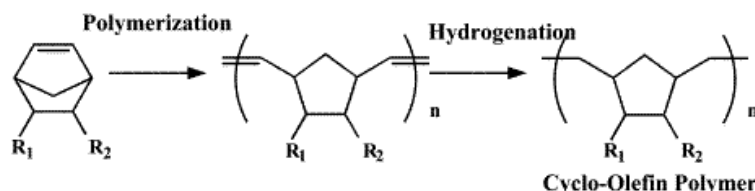


Fig. 1 Cyclo-olefin polymer synthesis.

## 2、実験

実験に用いた SiO<sub>2</sub>-phenyl は抹桑化学工業(株)製オルガノゾル [PL-1-TOL (フェニル修飾)] であり会合型、表面フェニル修飾で、平均一次粒径 15nm、トルエン中に約 40.3wt%分散している。COP (日本ゼオン株式会社製)は開環重合により得られた重量平均分子量(Mw)≒9.7×10<sup>4</sup>、分散度(Mw/Mn)≒2.3 のものを用いた。

SiO<sub>2</sub>-phenyl にシクロヘキサンを加えて濃度を調整したサスペンションに COP を添加しポリマー濃度を変化させ、その度 UV-vis スペクトルを用いて透過率を測定した。

溶媒(シクロヘキサン)に COP を加えて COP 濃度を調節して高分子溶液を調製し、その相対粘度をウベローデ粘度計(恒温槽温度; 25°C)を用いて測定した。

SiO<sub>2</sub>-phenyl に COP とシクロヘキサンを所定量添加し、所定濃度のハイブリットサスペンションとし、室温で攪拌後、混合溶液を大量のアセトンに滴下し再沈殿処理を行った。その後、沈殿物は吸引ろ過により回収、減圧乾燥した。SiO<sub>2</sub> ゼルの濃度はシクロヘキサンの溶媒量で変化させた。得られたハイブリット粉末はヒートプレス(150°C、40MPa)でフィルム化した。サスペンション中の COP 濃度は 1wt%で固定した。

1 : 日大理工・学部・応化 College of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・院・応化 Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 3 : 日大理工・教員・応化 College of Science and Technology, Nihon Univ.

### 3、結果考察

SiO<sub>2</sub> を含んだサスペンションに COP を添加していくと、ある濃度で fig. 2 の A のように白濁する、この白濁は凝集体の生成に依る。この白濁したサスペンションを放置すると B のように直ちに上澄みと沈殿に分離する。これは生成した凝集体のサイズが大きくなり沈降したことに依ると考えられる。このサスペンションにさらにポリマーを添加していくと系中の粘度が上昇し、2 層に分離する速度が減少する。2 層に分離するまでの速度は COP、SiO<sub>2</sub> 濃度によって変化する。

Fig. 3 には上澄みと沈殿をそれぞれ粉末化させたものの TG 測定の結果を示す。上澄みでは残渣が約 8% あるので COP が多く含まれており SiO<sub>2</sub> は少ないことがわかる。また沈殿では残渣が約 85% 存在していることから SiO<sub>2</sub> が多く含まれており、COP が少ない。以上ことより、この系はある COP 濃度から分散—凝集を透過率で評価することが難しくなると言える。

Fig. 4 に初期 SiO<sub>2</sub> 濃度のみを変化させたサスペンションにおける COP 添加濃度(0~3wt%)の UV-vis 透過率(400nm)のポリマー濃度依存性を示す。初期 SiO<sub>2</sub> 濃度 0.1wt% の場合では COP 濃度 2.3wt% から透過率が緩やかに減少した。初期 SiO<sub>2</sub> 濃度が 0.5wt% 以上では、急激に透過率が減少する濃度(臨界ポリマー濃度 C\*)が現れた。その C\* は、初期 SiO<sub>2</sub> 濃度の上昇とともに、低濃度側にシフトしたが COP 濃度が約 1.9wt% に収束した。これは SiO<sub>2</sub> 濃度があがることにより SiO<sub>2</sub> 粒子間の距離が狭くなり凝集しやすくなったと考えられる。

Fig. 5 は COP 濃度と溶液の相対粘度の関係を示す。粘度が急激に上昇する原因は高分子鎖同士の接触、絡み合いによるもので、絡み合い効果が現れ始める COP 濃度は 2.0wt%(log0.3)付近と考えられる。この濃度は Fig. 4 に示した C\* が収束した値とほぼ一致した。これらの結果は SiO<sub>2</sub> 凝集体の生成には絡み合いの形成が関わっていることを示している。以上より、COP/SiO<sub>2</sub> ハイブリットサスペンションは、SiO<sub>2</sub> 粒子間の凝集、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”<sup>[2]</sup>で進行すると言える。

フィルム化については当日示す。

### 4、参考文献

- [1] Masahiro Yamazaki, *Chemical*, **81-87**, 213(2004).  
 [2] 澤口孝志, *polytile*, **3**, 25-29(2008); *表面*, **48**(2), 1-9(2010); *表面*, **48**(3), 1-7(2010).

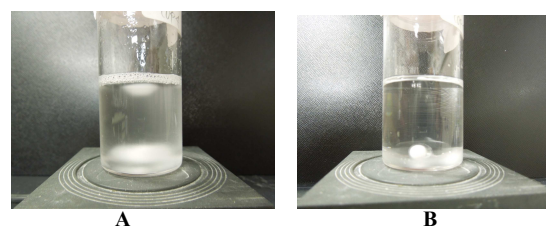


Fig. 2 COP/ SiO<sub>2</sub> suspension

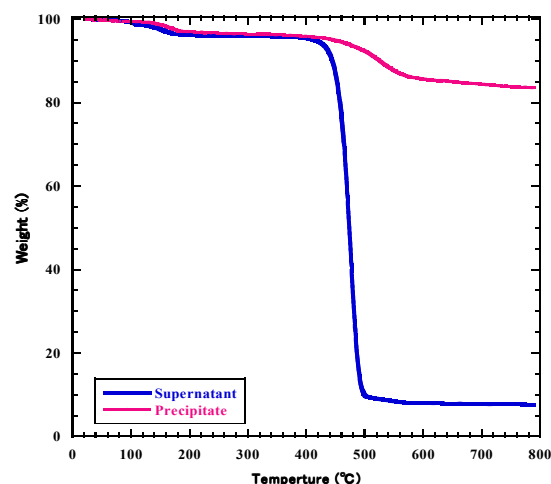


Fig. 3 TG curves of the powder of COP / SiO<sub>2</sub> hybrids prepared in Acetone(N<sub>2</sub> flow).

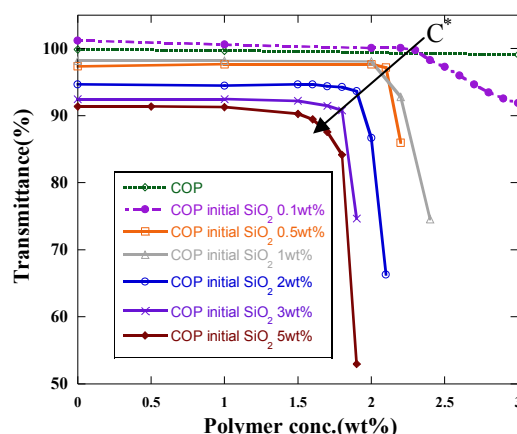


Fig. 4 Polymer-concentration dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of COP/ SiO<sub>2</sub> cyclohexane solution, and COP/cyclohexane solution.

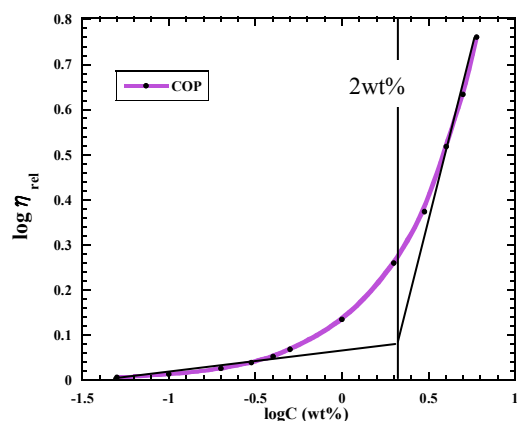


Fig. 5 Polymer-concentration dependence of relative viscosity of COP/cyclohexane solution.