

# 開環メタセシス重合により合成した新規脂環族コポリマーの凝集挙動

## Aggregation Behavior of New Cyclic Saturated Copolymers Synthesized via Ring-opening Metathesis Polymerization

緒方陽一 岡庭求樹 榎田 穰  
Yoichi Ogata Motoki Okaniwa Yutaka Makita

Cyclic saturated copolymers were prepared from 8-methyl-8-methoxycarbonyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]dodec-3-ene (MMT) with polar ester group and dicyclopentadiene (DCP) without polar group. This procedure consisted of ring-opening metathesis polymerization (ROMP) followed by hydrogenation. Monomer reactivity of DCP was higher than that of MMT, the monomer reactivity ratio  $r_{\text{DCP}}$  varied from 1.423 to 1.062 in a temperature range from 80 to 130 °C. These kinetic results indicated that the copolymer had distribution of DCP composition in a macromolecule chain, which could provide the interesting aggregation behavior. The aggregation behaviors of the hydrogenated copolymer and the homopolymer in various solvents were also examined using dynamic light scattering (DLS) and static light scattering (SLS). DLS analysis indicated that the fast mode in each polymer is attributed to the diffusive motion of each single polymer chain, while the slow mode in the copolymer is caused by aggregated polymer. The aggregation degree of the copolymer decreased with increasing hydrophobicity of solvent, decreasing polymer concentration, decreasing molecular size of solvent and increasing temperature. Based on these findings, the mechanism of aggregation behavior was clarified that the DCP-rich unit in a macromolecule might be acting as core to give the aggregation in poor solvent.

### 1 緒言

溶液中におけるポリマーは、低分子に比べるとはるかに大きいサイズであり様々な形態をとるため、その挙動は極めて複雑である。また、ポリマーの溶解性と凝集性には強い相関があり、ポリマーと溶剤の相互作用の影響を強く受ける。ポリマー凝集を引き起こす要因は溶解性の低下であり、水素結合的相互作用、イオンによる静電的相互作用、リガンド-金属の配位などの分子間、分子内相互作用が影響することが知られている<sup>1)~13)</sup>。多くのポリマー溶液製品が様々な分野で使用されており、ポリマー溶液における凝集挙動を明らかにすることは、実用的にも重要な研究課題である。

開環メタセシス重合 (ROMP) は機能性ポリマーの合成に広く用いられており、JSR株式会社では、8-methyl-8-methoxycarbonyltetracyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]dodec-3-ene (MMT) をROMP法で重合し水素添加した脂環族ポリマーを、商標名アートンとして開発している。アートンは、高いガラス転移温度 (171 °C) と透明性を有し、かつ、複屈折の小さい材料であり、光学ポリマーとして広く利用されている<sup>14), 15)</sup>。極性基を有するため溶剤溶解性も良好であるが、一方、高性能化を目的とした他モノマーとの共重合では、しばしば、溶液中での凝集が観測される。光学用途では、サブミクロンサイズの異物を除去するためろ過プロセスが必要であり、ミクロンサイズの凝集体の存在はろ

過不良につながる危険性があり、望ましくない。

筆者らは、MMTとジシクロペンタジエン(DCP)をモノマーとする新規の脂環族コポリマーを合成し、その凝集挙動を動的散乱法により調べた。極性基を有するMMTと疎水性のDCPからなるコポリマーの溶解性と凝集挙動は、MMTのホモポリマーであるアトンは大きく異なる。本研究では、新規コポリマーの凝集性に及ぼす溶剤種、濃度、温度の影響を検討し、溶解性と凝集性の関係について調べた結果について報告する。

## 2 理論

本論文で用いた散乱法は溶液中のポリマーの静的、動的挙動を調べる測定法であり、溶質の分散状態、分子量、溶解性に関する種々の溶液特性を評価することができる。以下に、散乱理論とそれから得られる情報について簡単にまとめる。

### 2.1 動的散乱法

動的散乱法<sup>16)</sup>(Dynamic Light Scattering; 以下、DLSと略す)では、溶液に入射されたレーザー光の散乱強度 $I(t)$ の規格化された自己相関関数 $g_2(t)$ を測定し、解析することにより、溶液中の粒子の動的挙動を調べる。 $g_2(t)$ は散乱電場の自己相関関数 $g_1(t)$ と次式で関係づけられる。

$$g_2(t) = \frac{\langle I(0)I(t) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2} = 1 + \beta |g_1(t)|^2 \quad \beta \leq 1 \quad (1)$$

$\beta$ は、装置構成と実験条件で決まる定数である。多分散性の場合、 $g_1(t)$ は一般的に減衰速度 $\Gamma$ の分布関数 $G(\Gamma)$ を用いて、次式で表わされる。

$$g_1(t) = \int_0^\infty d\Gamma G(\Gamma) \exp(-\Gamma t) \quad (2)$$

単分散性の場合、 $g_1(t)$ は減衰速度 $\Gamma$ の単調な減衰関数となり、 $\Gamma$ から粒子の拡散係数 $D$ が求められる。

$$D = \Gamma/q^2 \quad q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3)$$

ここで、 $q$ は散乱ベクトルの絶対値であり、 $n_0$ は溶剤の屈折率、 $\lambda_0$ は入射光の真空中での波長、 $\theta$ は散乱角である。

希薄溶液の場合には、 $D$ は次式のように濃度 $c$ (g/cm<sup>3</sup>)のべき乗で展開することができ、無限希釈状態の拡散係数 $D_0$ を求めることができる。

$$D = D_0(1 + k_D c + \dots) \quad (4)$$

拡散の第2ビリアル係数である $k_D$ <sup>17)</sup>は、溶解性の指標とな

り、値が大きいほど溶解性が良いことが半経験的に知られている。 $D$ は粒子の大きさに反比例することが知られており、流体力学半径 $R_H$ をEinstein-Stokes式から計算することができる。

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_0} \quad (5)$$

ここで、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は試料の絶対温度、 $\eta_0$ は溶剤粘度である。

### 2.2 静的散乱法

静的散乱法<sup>18)</sup>(Static Light Scattering; 以下、SLSと略す)では、散乱強度の散乱角度依存性と濃度依存性を測定し、解析することにより、重量平均分子量 $M_w$ 、および、粒子/溶剤間の相互作用を表す熱力学的第2ビリアル係数 $A_2$ を評価する。(散乱角度依存性の解析より分子の拡がりについて調べることができるが、本研究では用いないので以下の説明では省略する)次式のBerryプロット<sup>19)</sup>の傾きと切片より、 $A_2$ 、および、 $M_w$ を求めることができる。

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta=0}} = \frac{1}{M_w^{1/2}}(1 + A_2 M_w c + \dots) \quad K = \frac{4\pi n_0}{N_A \lambda_0^3} \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (6)$$

ここで、 $\Delta R_{\theta=0}$ は散乱角度ゼロに外挿したレーリー比(溶剤の過剰散乱を補正し規格化した散乱光強度)、 $N_A$ はアボガドロ数、 $\partial n / \partial c$ は屈折率の濃度増分である。

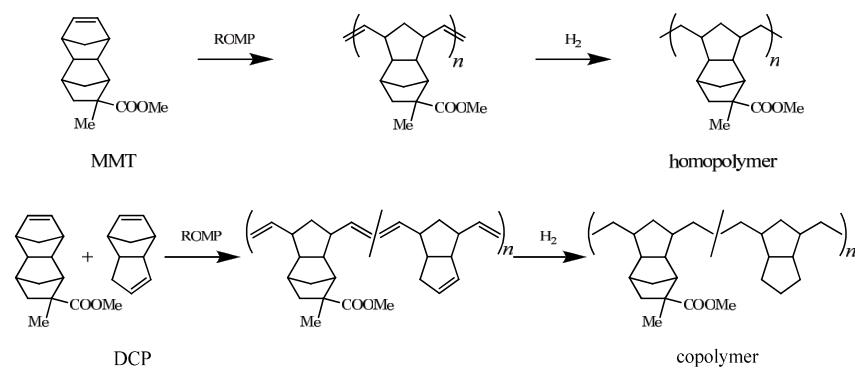
## 3 実験

### 3.1 試料

ホモポリマーとコポリマーの重合に使用したトルエン(TL)、DCPは、モレキュラーシーブ(Type 4A)を用いて窒素下で乾燥した。MMTは使用前に精製を行い、他の試薬は市販のものをそのまま用いた。

重合の手順をスキーム1に示す<sup>14)</sup>。MMT/DCP=75/25の重量仕込み比でTLを溶剤とし、開環メタセシス重合を行い、次に、水素添加を行った。開環メタセシス重合反応は、 $WCl_6$ と $Al(Et)_3$ を触媒とし、オートクレーブ中、窒素下、温度105℃で行った。水素添加反応は、 $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ を触媒に用い、水素圧10 MPaの条件で、温度160℃で行った。得られたTL溶液をメタノールで再沈させ、粉末のコポリマー試料を得た。残留モノマー量から求めた収率は96%であった。ホモポリマー試料の重合も同様の手順で行った。

重合溶液中の残存モノマー量を調べるために、GC-2014TC-WAX ID.(島津製作所)を用い、ガスクロマトグラフィー(GC)測定を行った。 $CDCl_3$ を溶剤として、AVAVCE500MHz(ブルカー)を用いて<sup>1</sup>H NMRスペクト



Scheme 1 Synthesis of homopolymer and copolymer

を測定した。プロトンのシグナル強度比より計算したコポリマー中のMMT/DCP比は、73.5/27.2であった。分子量分布を調べるため、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定を行った。装置は8020HPLC(東ソー)を用い、テトラヒドロフラン(THF)を溶離液として、4種のTSKgelカラム(G7000HxL, GMHxL, GMHxL, G2000xL)を組み合わせて使用し、標準ポリスチレンで校正した。GPC測定より求めた $M_w/M_n$ は、ホモポリマーで3.2、コポリマーで4.1であった。

重合した両ポリマー試料は、シクロペンテン(CPE)、シクロヘキサン(CHX)には不溶であるため、光散乱測定用溶剤にはTL/CPEとTL/CHXの混合溶剤を用いた。また、TLとポリマー試料の屈折率が近いために、TL溶液では十分な散乱光強度が得られず、TL溶液での光散乱測定は行わなかった。光散乱測定用の溶液試料は、TL/CPE=50/50の混合溶剤、TL/CHX=50/50の混合溶剤、THF、および、ジクロロメタン(DCM)の4種の溶剤を用い、0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 5, 10, 15 wt%の7点の濃度の溶液を調整した。溶液試料は、溶液中のゴミを除去するため0.5  $\mu\text{m}$ のPTFEフィルターでろ過し、光散乱測定に用いた。

### 3.2 モノマー反応性

DCPとMMTのモノマー反応性比をFineman-Ross法により、次のような条件で決定した。

TL/モノマー=3; DCP/MMT=0.1, 0.3, 1, 3, 9 wt%; 初期温度=80, 105, 130  $^{\circ}\text{C}$

モノマー/WCl<sub>6</sub>=30,000; WCl<sub>6</sub>/Al(Et)<sub>3</sub>=6

モノマー転化率を30%未満に抑制するために、反応開始後10秒以内にメタノール反応溶液に加えることで反応を停止した。コポリマー中に取り込まれたDCPとMMTの共重合比は、GC測定で求めたそれぞれのモノマーの転化率から計算した。

### 3.3 動的光散乱測定

希薄溶液中のポリマーの拡散係数 $D$ と準濃厚溶液中の凝集挙動を調べるために、DLS測定を行った。希薄溶液は4点の濃度(0.2, 0.4, 0.6, 0.8 wt%)で、準濃厚溶液は3点の濃度(5, 10, 15 wt%)で、測定温度23  $^{\circ}\text{C}$ 、散乱角度60, 90, 120, 150度で測定を行った。また、凝集挙動の温度依存性を調べるために、濃度0.8, 5, 10, 15 wt%の試料溶液については、散乱角度60度で、温度23, 30, 40, 50  $^{\circ}\text{C}$ での測定も行った。測定装置はALV/DLS/SLS-500(ALV-Laser Vertriebsgesellschaft m.b.H.)を用い、波長632.8 nmの垂直偏光を出力するHe-Neレーザー(22 mW)を光源として使用した。(2)式の減衰速度分布 $G(\Gamma)$ を正確に求めるために、逆ラプラス変換を高速に行うCONTIN解析<sup>20)</sup>を用いた。希薄溶液中での拡散係数 $D$ は $G(\Gamma)$ による平均値( $D = \int_0^{\infty} DG(\Gamma)d\Gamma$ )として評価し、(4)式から濃度勾配 $k_D$ を求めた。

流体力学半径 $R_H$ の計算に必要な溶剤の屈折率 $n_0$ は屈折計RA-500N(京都電子工業)を用いて求め、溶剤の粘度 $\eta_0$ は回転粘度計RE-80L(東機産業)を用いて決定した。溶液の密度は、密度比重計DA-505密度計(京都電子工業)を用いて求め、(4)式の濃度 $c$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )を計算した。

### 3.4 静的光散乱測定

第2ビリアル係数 $A_2$ と重量平均分子量 $M_w$ を求めるため、希薄溶液(0.2, 0.4, 0.6, 0.8 wt%)でSLS測定を行った。測定温度は23  $^{\circ}\text{C}$ 、散乱角度は30-150度の範囲において10度刻みで、前節で述べたDLS測定と同じ装置を用いて行った。ポリマー/溶剤の $\partial n/\partial c$ は、溶剤および希薄溶液の屈折率測定を行い、その濃度勾配より決定した。

## 4 結果と考察

### 4.1 モノマー反応性比と共重合組成分布

MMTとDCPのモノマー反応性比をFineman-Rossの方法で評価した。表1に示すように、DCPの反応性比 $r_{DCP}$ はMMTの反応性比 $r_{MMT}$ より大きく( $r_{DCP} > 1 > r_{MMT}$ )、高温になるほど、 $r_{DCP}$ 、 $r_{MMT}$ はともに1に近づいた。反応を停止しない場合には、仕込み比DCP/MMT=25/75、開始温度105℃での共重合反応は60秒で終了し、反応熱のため内部温度は140℃に達した。表2に、反応初期と反応終了時の共重合組成を示す。

反応性比の温度依存性から推定される反応機構は次のようなものと考えられる:反応初期には、DCPが優先的に共重合体に取り込まれる。共重合反応が進むと内部温度が上昇し、理想的なランダム共重合の状態( $r_{DCP}=r_{MMT}=1$ )に近づく。一方、反応後期にはDCPがほとんど消

費されてしまうため、MMTリッチな共重合組成になるであろう。すなわち、共重合体組成はスキーム2に示すような不均一なDCP分布を示すと考えられる。この特異的な共重合構造のために、コポリマー試料は次に説明する興味深い凝集挙動を呈することになる。

### 4.2 コポリマーの実用物性

表3にホモポリマーとコポリマーの実用物性をまとめる。コポリマーのガラス転移温度は、ホモポリマーの171℃から148℃まで低下する。メチルエステル基のような極性基を持たない疎水性のDCPが主鎖に取り込まれているため、耐吸水性とタフネスが向上していることがわかる。ホモポリマーとコポリマーの吸水率(0.4%, 0.3%)はPMMAの吸水率(1.93%)に比べ、非常に小さい。光学弾性係数の値( $3.0 \times 10^{-13}$  cm/dyn)も、光学材料として用いられるポリカーボネート( $80 \times 10^{-13}$  cm/dyn)より格段に小さい。これらの結果から、良好な耐熱性と高い引裂き強さを合わせ持つ新規コポリマーは、薄膜用光学フィルムとして様々な光学分野に応用が可能であると考えられる。

### 4.3 コポリマーの凝集挙動

#### 4.3.1 DLSによる凝集挙動の評価結果

図11に、10 wt% THF溶液のDLS自己相関関数の両対数プロットを示す。ホモポリマーでは、一つの緩和モード(速い緩和)しか観測されないのに対し、コポリマーでは二つの緩和モード(速い緩和と遅い緩和)が観測された。10 wt%という濃度は、ポリマー鎖同士の重なり合いが無視できなくなる準濃厚領域であり、凝集などの影響により遅い緩和モードが生じる場合があることが知られている<sup>21), 22)</sup>。遅い緩和モードは溶液内の様々な不均一構造により生じる可能性がある。観測された二つの緩和モードの起源を明らかにするために、各緩和モードの平均減衰速度 $\Gamma$ の $q^2$ 依存性を図2に示す。それぞれの緩和モードの減衰速度は $q^2$ に比例しており、これらの緩和が拡散過程から生じるも

Table 1 The Monomer Reactivity Ratio of DCP and MMT

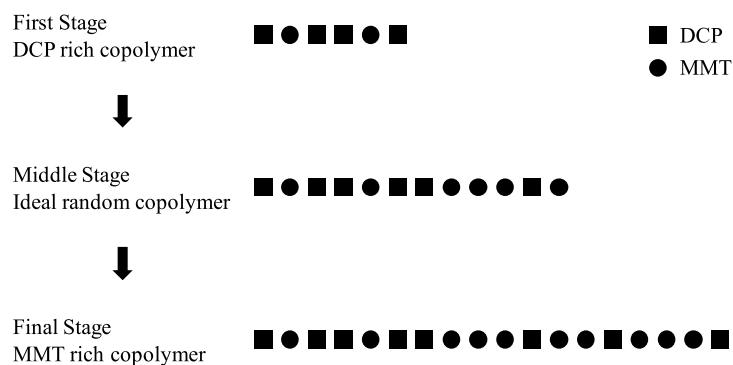
Reaction temp. (°C)	$r_{DCP}$	$r_{MMT}$
80	1.423	0.552
105	1.180	0.911
130	1.062	0.916

Table 2 The Copolymer Composition of DCP and MMT<sup>a</sup>

	Conversion (%)		Copolymer Composition <sup>b</sup> (wt%)	
	DCP	MMT	DCP	MMT
First Stage	44.0	37.9	27.5	72.5
Final Stage	96.2	93.7	25.5	74.5

<sup>a</sup> Monomer feed ratio DCP/MMT=25/75 (wt%) at 105℃ as an initial internal temperature.

<sup>b</sup> Calculated by monomer conversion using GC.



Scheme 2 Possible Reaction Mechanism of Copolymer Formation

Table 3 Characterizations and Properties of Homopolymer and Copolymer

Sample	Yield (%)	Molecular weight		$M_w/M_n^b$	$\eta^c$	MMT/DCP unit <sup>d</sup>		Degree of hydrogenation (%)	$T_g^e$ (°C)	Water Absorption <sup>f</sup> (wt%)	Film withdrawing strength <sup>g</sup> (gf/100 $\mu$ m)	Photo elastic coefficient (cm <sup>2</sup> /dyn)
		$M_w^a$ (g/mol)	$M_n^b$ (g/mol)			Feed (wt%)	Found (wt%)					
homopolymer	94	139,000	42,900	3.2	0.78	100/0	100/0	>99.9	171	0.4	17	$3 \times 10^{-12}$
copolymer	96	53,400	27,100	4.1	0.65	75/25	73.5/27.2	>99.9	148	0.2	42	$3 \times 10^{-12}$

<sup>a</sup> Measured by SLS with THF solution.

<sup>b</sup> Measured by GPC using THF as eluent.

<sup>c</sup> Measured by reduced viscosity of 0.5 g/L in dichlorobenzene.

<sup>d</sup> Measured by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy in CDCl<sub>3</sub>.

<sup>e</sup> Measured by DSC.

<sup>f</sup> According to ASTM D570; water immersion at 23 °C for 2 weeks.

<sup>g</sup> Measured by K7128.

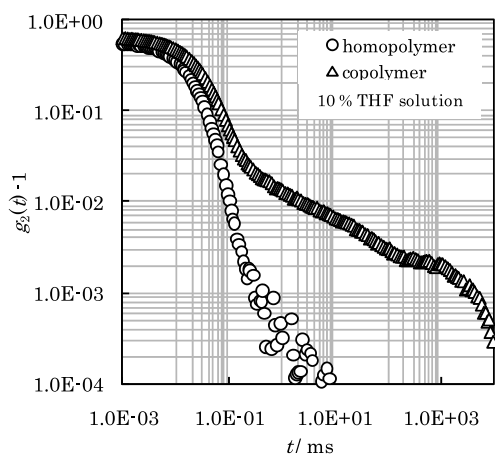


Figure 1 Normalized autocorrelation functions of homopolymer and copolymer in THF solution with a concentration of 10 wt% at 23 °C and  $\theta=60^\circ$ .

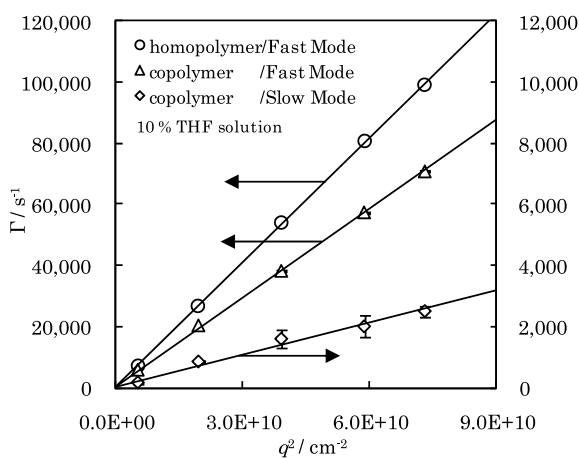


Figure 2 Scattering vector ( $q^2$ ) dependence of the decay rates ( $\Gamma$ ) of homopolymer and copolymer in THF solution with a concentration of 10 wt% at 23 °C.

のであることがわかる。ホモポリマーとコポリマーの両方で観測された速い緩和は一本鎖の拡散運動に起因するものであり、コポリマーでのみ観測された遅い緩和は多数のポリマー鎖が寄り集まった凝集体の拡散運動によるものと結論できる。すなわち、THF中でホモポリマーは均一に溶解、分散しているのに対し、コポリマーの分散は不均一でありポリマー凝集体が存在している。

図3に、4種の溶剤を用いた場合の減衰速度分布  $G(\Gamma)$  を流体力学半径  $R_h$  に対しプロットした図を示す。準濃厚領域では、(5)式から計算される  $R_h$  は厳密には本来の意味での流体力学半径ではないが、一本鎖、凝集体の大きさを示す指標となる物性値であり、 $R_h$  の定義を拡大解釈して用いることにする。濃度は全て15 wt%である。図3aのホモポリマー溶液、および、図3bのコポリマーの TL/CPE混合溶剤系溶液の場合には、凝集体は全く検出されなかった。しかしながら、TL/CPE混合溶剤以外の3種溶剤系では強度は小さいながら、コポリマーの凝集が明確に観測された。図3cには、図3bのポリマー凝集体の部分を拡大表示した図を示す。TL/CHX混合溶剤では凝集体ピークは50 nmから1  $\mu$ mの範囲であるのに対し、DCM溶剤では30 nmから100  $\mu$ mの範囲に広がっていることがわかる。流体力学半径分布から計算した凝集体の平均サイズは、TL/CHX < THF < DCMの順に大きくなっており、溶剤系の極性と相関があると推定される。

図4に、THF溶液におけるコポリマーの凝集体サイズ分布の濃度依存性を示す。凝集体サイズは濃度とともに明らかに増大しており、同様の傾向は、TL/CHX溶液、DCM溶液においても確認された。濃度増加とともに、ポリマー鎖同士の接触確率が増え凝集構造を形成し易くなると考えられる。測定温度の凝集体サイズ分布に及ぼす影響

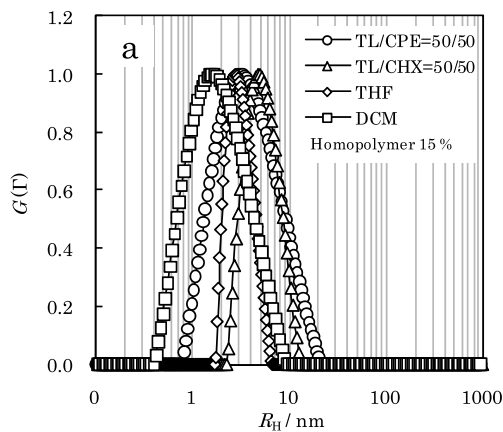


Figure 3a

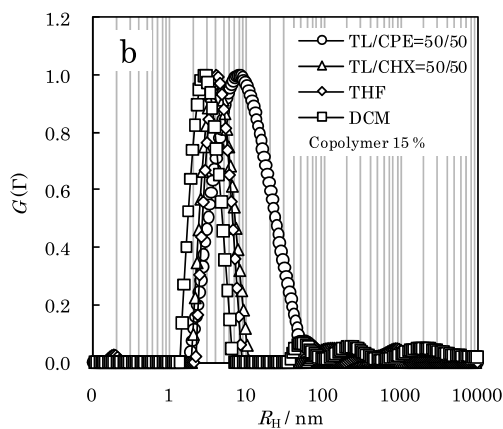


Figure 3b

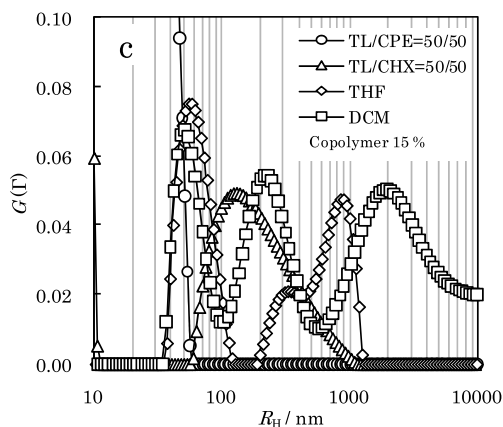


Figure 3c

Figure 3 Decay rate distribution function versus the hydrodynamic radius in different four solutions with a concentration of 15 wt% at 23 °C and  $\theta=60^\circ$ ; (a) Decay rate distribution of homopolymer; (b) Decay rate distribution of copolymer; (c) Enlarged view of (b) in the hydrodynamic radius range from 10 to 10,000 nm.

を、図5、および、図6に示す。TL/CHX溶液(図5)では、温度が23 °Cから50 °Cに上昇するにつれて凝集体サイズが減少する傾向が認められるのに対し、THF溶液(図6)では凝集体サイズに大きな変化は認められなかった。

#### 4.3.2 凝集挙動と溶解性に関する考察

コポリマー溶液における凝集挙動は、コポリマー/溶剤の相互作用と強い相関があると推定される。表4に、SLS測定から求めた第2ビリアル係数 $A_2$ とDLSから求めた拡散係数の濃度勾配 $k_D$ と凝集体ピーク面積との関係をまとめる。表には、溶剤の極性の指標として誘電率 $\epsilon$ の文献値<sup>23)</sup>も示す。希薄溶液の領域では凝集構造は認められず、 $A_2$ と $k_D$ は単一鎖の特性を表していると考えて良い。

凝集の生じなかったホモポリマー溶液系に関しては、溶剤の極性ととも、溶剤への溶解性の指標である $A_2$ と $k_D$ は増加した。これは、極性基を有するMMTユニットが極性の高い溶剤に溶解し易いことを意味する。一方、コポリマー溶液系では、溶剤の極性が増加すると、凝集体ピーク面積は大きくなり、 $A_2$ と $k_D$ は減少する傾向が認められた。コポリマー中のDCP成分は、極性基を持たないため疎水性が高く、また、スキーム2に示したような不均一分布を示す。このため、極性の高いTHF、DCM中では、コポリマー中のDCPリッチの部分が凝集し易く、巨大な凝集構造を形成する核となると考えられる。

混合溶剤系TL/CPEとTL/CHXを比較すると、興味深いことに、溶剤の極性、および、溶剤への溶解性にほとんど差が認められないにもかかわらず、TL/CHXでのみコポリマーの凝集が認められた。CPEとCHXはともに環状炭化水素であるが、5員環のCPEは6員環のCHXより分子サ

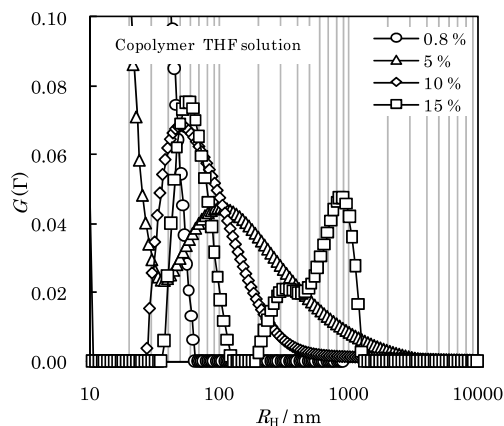


Figure 4 Concentration dependence of the decay rate distribution function versus the hydrodynamic radius of copolymer in THF solution at 23 °C and  $\theta=60^\circ$ .

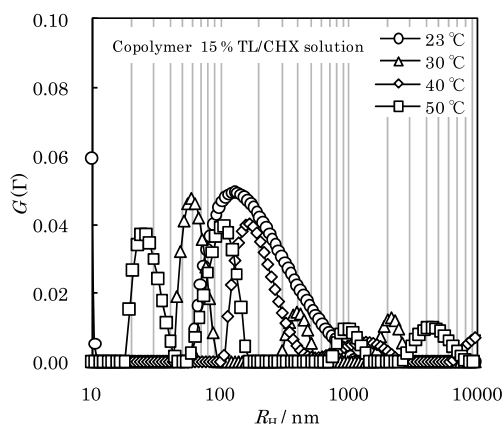


Figure 5 Temperature dependence of the decay rate distribution function versus the hydrodynamic radius of copolymer in TL/CHX mixed solution with a concentration of 15 wt% at  $\theta=60^\circ$ .

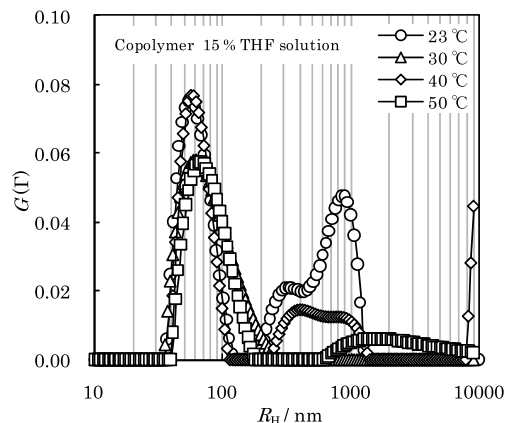


Figure 6 Temperature dependence of the decay rate distribution function versus the hydrodynamic radius of copolymer in THF mixed solution with a concentration of 15 wt% at  $\theta=60^\circ$ .

Table 4 The relations between Aggregation and Solubility of Homopolymer and Copolymer

Solvent	$\epsilon$ (-)	Peak area of aggregation <sup>a</sup> (%)	$10^4 A_2^a$ ( $\text{cm}^3 \text{molg}^{-2}$ )	$k_D^a$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
TL/CPE=50/50	2.23 <sup>b</sup>	0.0/ 0.0	7.3/12.0	20.8/33.4
TL/CHX=50/50	2.20 <sup>c</sup>	0.0/ 7.2	8.1/12.0	20.2/30.0
THF	7.52 <sup>d</sup>	0.0/12.4	9.6/ 8.1	55.4/13.5
DCM	8.93 <sup>d</sup>	0.0/18.5	10.3/ 6.0	60.7/ 1.3

<sup>a</sup> Listed in the order corresponding to homopolymer/copolymer.

<sup>b</sup> The average value of TL (2.38) [23] and CPE (2.08) [23].

<sup>c</sup> The average value of TL (2.38) [23] and CHX (2.02) [23].

<sup>d</sup> The value of literature [23].

イズが小さい。おそらく、サイズの小さなCPEはポリマーコイル中に浸し易く、凝集体形成を抑制する効果があるであろう。

## 5 結論

新規脂環族コポリマーをMMTとDCPからROMP法により合成し、その凝集挙動を動的光散乱法を用いて調べた。THF、DCMのような極性溶剤中では、疎水性であるDCPの不均一分布により、大きな凝集体が生じることがわかった。一方、TL/CPE、TL/CHXのような混合溶剤を用いることにより凝集性は抑制され、溶剤の極性、ポリマー/溶剤の相溶性、および、溶剤の分子サイズにより、凝集挙動を説明することができた。さらに、溶液濃度の低下と高温化により、凝集体サイズを低減できることを定量的に明らかにした。緒言で述べたように、凝集体の存在は溶

液のろ過不良を引き起こす可能性がある。凝集機構を解明し凝集を起こさない条件を明らかにしていくことで、コポリマー系材料の工業的スケールでの生産が可能になると期待される。

## 発表先

Y. Ogata, M. Okaniwa, Y. Makita: *Polymer*, **49**, 4819 (2008)

## 引用文献

- 1) I. Katime, J Quintana: *Macromolecules*, **187**, 1441 (1986).
- 2) D. Topouza, K. Orfanou, S. Pispas: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **42**, 6230 (2004).
- 3) J. Zhou, L. Zhang: *Polym. J*, **32**, 866 (2000).