

第 69 回高分子討論会に参加して

藤 社 一 希

Ituki TOUSYA

物質化学専攻修士課程 1年

1. はじめに

私は2020年9月16日～18日にオンラインで開催された第69回高分子討論会に参加し、「PMMAらせんによる包接錯体形成における一次構造の影響」という題目でポスター発表を行った。

2. 研究内容

2.1 研究背景

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) のシンジオタクチック体 (st-) は、トルエンなどの有機溶媒中でらせん構造を形成することで結晶化し、ゲル化する。この時、st-PMMA は74/4の非常に緩やかならせん構造をとり、その内径は約1 nmにもなることが知られている。我々はこれまでに、st-PMMAらせんの内孔にフラーレン類やピレンなどのゲスト分子が包接され、結晶性の包接錯体が得られることを報告した。本研究では、立体規則性および分子量の異なる st-PMMA を合成し、ポリマーの一次構造が C₆₀ 包接能に及ぼす影響を精査した。

2.2 実験操作

トルエン中、t-BuLi/Et₃Al 開始剤系およびチーグ

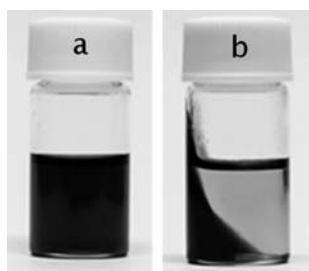


Figure 1 Photographs of a toluene solution of C₆₀ (a, 1 mg/mL, 1 mL) and st-PMMA/C₆₀ gel after heating to 110°C followed by cooling to room temperature for 18 h and then centrifugation (b).

ラー・ナッタ触媒系による MMA の立体特異性重合を -40～-95°C の温度範囲で行い、rr 含量が 85

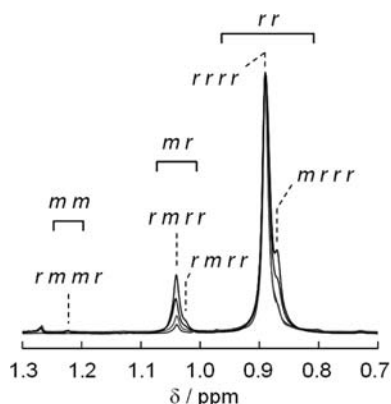


Figure 2 Expanded ¹H NMR spectra of with various rr contents (85-130 k, 89-170 k, 94-640 k, and 97-30 k) at the a-CH₃ region. The spectra were measured in CDCl₃ at 55°C.

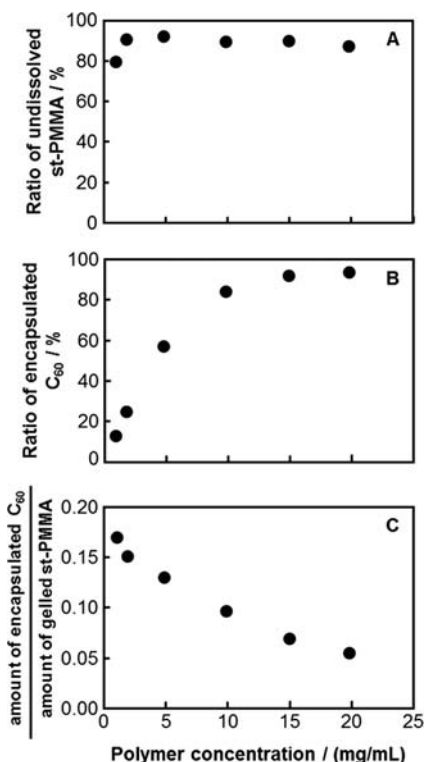


Figure 3 Influence of the polymer concentration on the gelation ratio of st-PMMA (A) and the ratio of encapsulated C₆₀ (B), the ratio of the amount of encapsulated C₆₀ to the amount of gelled st-PMMA (C).

～95%, M_n が $3.0 \times 10^3 \sim 6.4 \times 10^5$ の st-PMMA を系統的に合成した。

まず、高分子量の st-PMMA ($M_n = 5.8 \times 10^5$, $rr = 89\%$) を用いて、ポリマー濃度が包接錯体形成へ与える影響を調べた。C₆₀ のトルエン溶液 (1 mg/mL, 1 mL, Figure 1 a) に st-PMMA を 1～20 mg 加え、110℃ まで加熱することで均一溶液とした。徐冷の後、25℃ で一晩静置して得たゲルを遠心分離し、包接錯体ゲルと上澄み液に分離した (Figure 1 b)。上澄み液の UV-vis 測定を行うことで C₆₀ の包接率を、上澄み液の ¹H NMR 測定を行うことで st-PMMA のゲル化率をそれぞれ算出した。 (Figure 3 a, b)

2.3 結果と考察

ポリマーが高分子量であったため、比較的低濃度の 2 mg/mL 以上からゲル化率は一定となった。包接された C₆₀ 量と実際にゲル化した st-PMMA 量の比は、ポリマー濃度が低いほど高く、2 mg/mL において 0.15 となった。この比率 0.15 における C₆₀ 質量%は 31.2 wt% に相当する。

次に、分子量の影響を検討した。ポリマー濃度を 10 mg/mL に固定し、 rr 含量 89% で分子量の異なる st-PMMA を用いて C₆₀ 包接実験を行った (Figure 4)。ゲル化率と包接率には強い相関がみられ、分子量 3.0×10^4 以上で一定となった。分子量 5.0×10^3 未満ではゲル化は起こらず、C₆₀ の包接も見られなかった。なお、C₆₀ を添加せず、st-PMMA だけのゲル化挙動も調査したところ、分子量 1.7×10^5 未満では遠心分離により相分離するゲルを形成しなかった (図中□)。C₆₀ 添加は st-PMMA のゲル化を促進することも明らかとなった。

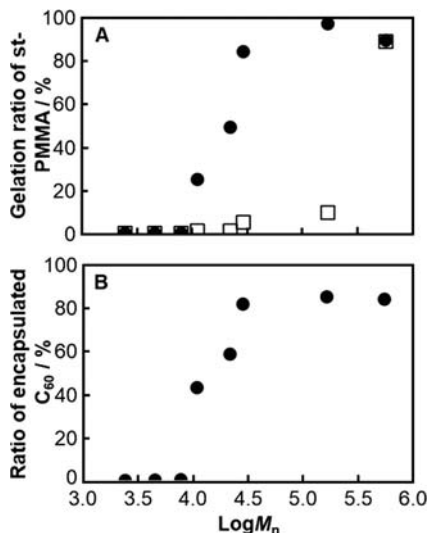


Figure 4 Influence of molecular weight on ratio of undissolved st-PMMA (A) and ratio of encapsulated C₆₀ (B) (st-PMMA ($rr = 89\%$) 10 mg, C₆₀ 1.0 mg, toluene 1.0 mL). Ratio of undissolved st-PMMA ● : with C₆₀, □ : without C₆₀ (polymer only).

さらに、分子量が十分に大きく、 rr 含量が異なる st-PMMA を用いて C₆₀ 包接実験を行った。ポリマー濃度 10 mg/mL において rr 含量が 97, 95, 89% と低下しても包接率は約 80% を保つことがわかった。

3. おわりに

今回コロナウイルスの影響によりオンラインでの開催となった。企業の方や他大学の先生方と直接お会いすることはなかったが、異なる視点から鋭い御指摘をいただいた。今回の経験を生かせるよう、今後の研究活動に取り組みたいと思う。