

Gel-state NMR 法を用いた架橋 poly(methyl methacrylate)の架橋構造の推定

(県立広島大学¹・国立研究開発法人産業技術総合研究所²) ○高橋小幸¹・齋藤靖子²・三苫好治¹・榊原圭太²

Study of the cross-linked structure of bridged poly(methyl methacrylate) using gel-state NMR spectroscopy (¹*Prefectural University of Hiroshima*, ²*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) Koyuki Takahashi,¹ Yasuko Saito,² Yoshiharu Mitoma,¹ Keita Sakakibara²

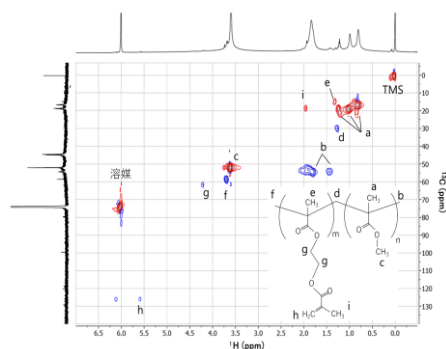
In recent years, the investigation for the chemical structure-function relationships has been important in the development of synthetic resins. However, the analysis of cross-linked polymers is currently limited due to their poor solubility in common solvents. In such a context, solution-state NMR is vital for precise structural analysis, but incomplete sample dissolution reduces spectrum sensitivity and resolution. On the other hand, Gel-state NMR spectroscopy achieved precise analysis of insoluble plant samples. In this study, we apply gel-state NMR spectroscopy for the first time to investigate the precise chemical structure of bridged poly(methyl methacrylate) (PMMA). We conducted emulsion polymerization using 36.00 mmol of methyl MMA and 2.02 mmol of ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) as an initiator, and succeeded in attributing EGDM, which exists in a small proportion (Fig.1). In this poster presentation, we will report on sample preparation conditions and future efforts.

Keywords : Gel-state NMR; crosslinked polymer; Structure analysis

高機能性樹脂の開発のためには構造-機能相関の解明が重要であるが、架橋高分子は汎用溶媒に対して難溶であるために分析手法が限られている。そのようななか、Gel-state NMR 法は不溶性試料の高分解能のスペクトル取得を達成する手法として期待されている。この方法は元来、植物の細胞壁を分析する方法として提唱されたものであるが、サンプルの調製方法と測定条件を工夫することで精密構造解析を可能にした¹⁾。しかしながら、その活用事例はセルロース試料に限られていた。そこで本研究

では、Gel-state NMR 法の合成高分子への応用を試みた。ペルオキソ二硫酸カリウムを開始剤にメタクリル酸メチル (MMA) 36.00 mmol とエチレングリコールジメタクリレート (EGDM) 2.02 mmol を乳化重合し、存在割合が少ない EGDM ユニットの帰属に成功した (Fig.1)。本ポスター発表では、試料の調製条件とその解析結果について報告する。

1) Role of moisture in esterification of wood and stability of ulstathin lignocellulose nanofibers. S. Iwamoto, Y. Saito, Yagishita, T, Kumagai, A, T. Endo, *Cellulose*, **2019**, *26*, 4721.



**Fig.1 PMMA-EGDM (18:1) 共重合体の
HSQC-NMR スペクトル**
(In CD₂Cl₂, 600MHz)