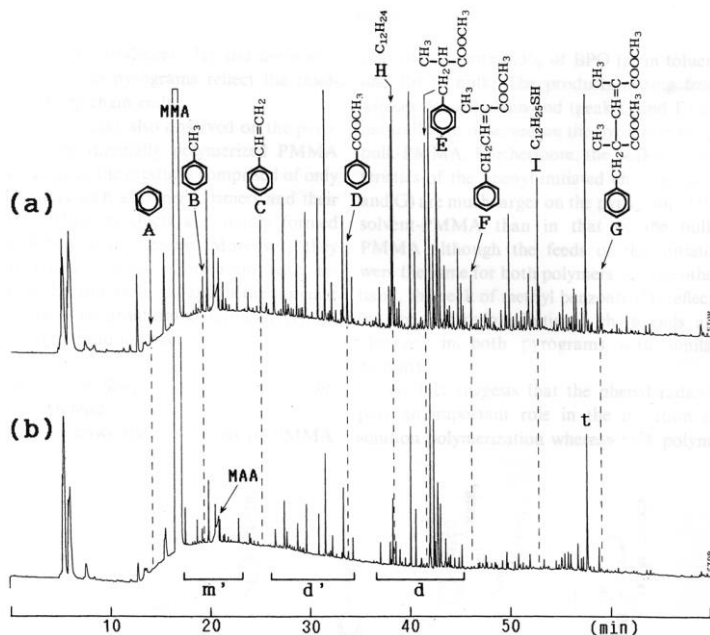


## Py-GCによるポリ(メチルメタクリレート)分子鎖中に 取り込まれた重合開始剤の分析

**【背景】** ラジカル重合では、開始剤の断片が合成されたポリマー内に末端基として導入される。この末端基は時にポリマー物性に大きな影響を与えるが、その濃度が低いためにポリマー内に取り込まれた重合剤の分析は容易ではない。熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)はスペクトル分析法と比較するとユニークな分子構造情報を提供し、簡単に非常に高い感度が得られる方法である。

**【方法】** PMMAサンプルは重合開始剤存在下および非存在下で調製した。熱分解炉型のパイロライザー(分解路温度460°C)はGC(FIDまたはFPD検出器付き)に直結して使用し、分離カラムにはポリジメチルシロキサンが塗布された溶融シリカキャピラリーカラムを使用した。パイログラム中のピークはパイロライザーに直結したGC/MS(EI-CI)で分析した。

**【結果】** 図1は(a)重合開始剤存在下および(b)非存在下で調製したサンプルの460°Cで得られたパイログラムを示す。PMMAは500°Cの高温下では分解して元のモノマーになり易いため、主な熱分解生成物(>90%)はMMAモノマーであった。表1にはPy-GC/MSで得られた予想される構造式や分子量と共にピークアサインメントを示す。図から明らかな様にピークA~Iはパイログラム(b)では観測されなかった。従って、これらのピークは重合剤の残基でポリマーチェーンに取り込まれたものと考えられる。



Notation*	MW	Estimated structure
[from aromatic chain ends]		
A	78	
B	92	
C	104	
D	136	
E	178	
F	190	
G	276	
[from thiol-derived chain ends]		
H	168	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> (1-dodecene)
I	216	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> SH (dodecanethiol)
[compounds consisting of one MMA unit]		
MMA	100	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>
m'	{ 114 116	{ CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> (COOCH <sub>3</sub> ) etc. (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CCOOCH <sub>3</sub> etc.
MAA	86	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOH
	{ 140 142 156 158	{ CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CH=C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub> etc. CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub> etc. CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> etc. (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> etc.
[MMA dimers]		
	{ 186 188	{ CH <sub>2</sub> CH(COOCH <sub>3</sub> )CH=C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub> etc. CH <sub>2</sub> CH(COOCH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub> etc.
d	{ 200 214	{ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(COOCH <sub>3</sub> )CH=C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub> etc. CH <sub>2</sub> CH=CHC(CH <sub>3</sub> )(COOCH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> etc.
[MMA trimer]		
t	300	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(COOCH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>

図 1. ポリ(メチルメタクリレート)のパイログラム : (a) トルエン中0.3%ベンゾイルパーオキシドと1.5%ドデカンチオールで重合; (b) 重合剤を使用せずバルクで熱のみで重合

表 1 Py-GC/MSIにより得られたPMMAのパイログラムのピークアサインメント

\*H. Ohtani, S. Ishiguo, M. Tanaka, S. Tsuge, *Polym. J.* 1989, 21, 41-48 より抜粋

**Keywords :** 熱分解, Py-GC/MS, PMMA, 重合剤

**使用製品 :** 多機能パイロライザー

**応用分野 :** 高分子分析全般

**関連テクニカルノート :**

お問い合わせは、FAXまたはウェブサイトの問い合わせフォームをご利用ください。

研究開発・製造 **フロンティア・ラボ株式会社**  
Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102  
http://www.frontier-lab.com/