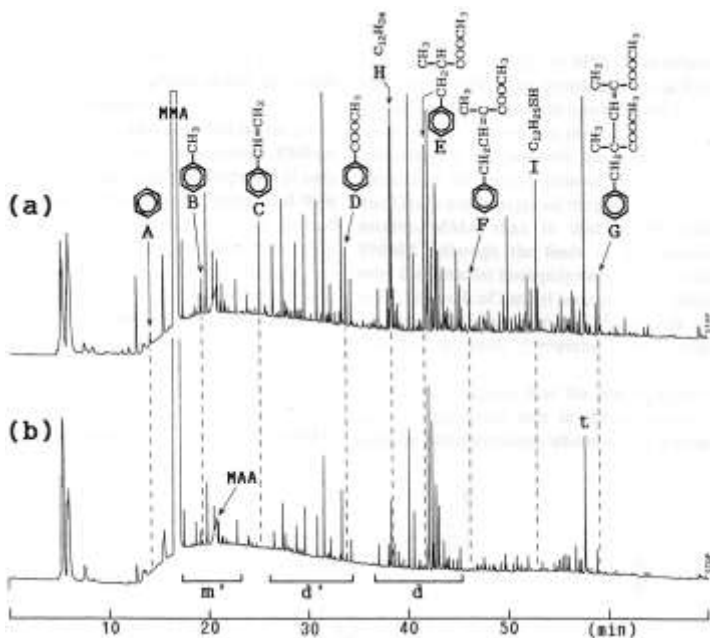


## 通过Py-GC分析聚甲基丙烯酸甲酯分子链中加入的聚合引发剂

**[背景]** 自由基聚合是，引发剂片段作为端基引入合成的聚合物中。这个末端基有时候对聚合物的物理性有很大的影响，为了测定它的浓度的高低，而分析聚合物中加入的聚合反应剂是不太容易。热裂解气相色谱(Py-GC)与质谱分析法相比较可得到独特分子结构信息的，简单并高敏度的方法。

**[方法]** PMMA样品在聚合引发剂存在以及不存在下进行制备。多功能热裂解器(加热炉460 °C)直结GC(附FID或FID检测器)，分离色谱柱使用聚二甲基硅氧烷涂布的熔融石英毛细管柱。热解图中的峰通过热裂解器直结GC/MS(EI-CI)来分析。

**[结果]** Fig. 1(a)和(b)为聚合引发剂存在和不存在下制备的样品在460 °C的热解图。PMMA在500 °C的高温下很容易分解成原单体，主要的热裂解产物(>90 %)是MMA单体。Table 1 所示Py-GC/MS得到的预想的结构式和分子量。从图上可明确观测到峰A~I在热解图Fig. 1(b)中并没有观测到。因此，认为这些峰是聚合剂的残基加入到聚合链中。



Notation*	MW	Estimated structure
[from aromatic chain ends]		
A	78	
B	92	
C	104	
D	136	
E	178	
F	190	
G	278	
[from thiol-derived chain ends]		
H	168	$C_{12}H_{24}$ (1-dodecene)
I	216	$C_{12}H_{22}SH$ (dodecanethiol)
[compounds consisting of one MMA unit]		
MMA	100	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$
m'	114	$CH_2CH=C(CH_3)COOCH_3$ etc.
	116	$(CH_2)_2COOCH_3$ etc.
MAA	86	$CH_2=C(CH_3)COOH$
	140	$CH_2C(CH_3)CH=C(CH_3)COOCH_3$ etc.
d'	142	$CH_2=C(CH_3)CH_2CH(CH_3)COOCH_3$ etc.
	156	$CH_2=C(CH_3)CH_2C(CH_3)_2COOCH_3$ etc.
	158	$(CH_2)_2CH-CH_2C(CH_3)_2COOCH_3$ etc.
[MMA dimers]		
	186	$CH_2CH(COOCH_3)CH=C(CH_3)COOCH_3$ etc.
	188	$CH_2CH(COOCH_3)CH_2CH(CH_3)COOCH_3$ etc.
	200	$(CH_2)_2C(COOCH_3)CH=C(CH_3)COOCH_3$ etc.
	214	$CH_2CH=C(CH_3)C(CH_3)_2COOCH_3$ etc.
[MMA trimers]		
t	300	$(CH_2)_2C(COOCH_3)CH_2C(CH_3)(COOCH_3)CH=C(CH_3)COOCH_3$

Table 1 通过Py-GC/MS得到的PMMA的热解图峰的结构预测

Fig. 1 聚甲基丙烯酸甲酯的热解图: (a) 0.3 %过氧化苯甲酰和1.5 %十二硫醇在甲苯溶液中聚合; (b) 不使用任何引发剂用热的方法聚合

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

**Keywords :** 热裂解, Py-GC/MS, PMMA, 聚合反应剂

**使用产品 :** 多功能热裂解器

**应用领域 :** 高分子分析

**关联的技术笔记 :**

如有任何查询，请通过传真或官网上的查询栏来进行查询。

研究开发 · 制造 **Frontier Laboratories Ltd.**  
Tel: +81-24-935-5100 Fax: +81-24-935-5102  
[www.frontier-lab.com/cn](http://www.frontier-lab.com/cn)