

## Py-GCによるラジカル重合したポリ(メチルメタクリレート)の末端基の研究

**【背景】** ポリマー末端の微妙な差異が耐熱性や透明度などのポリマー特性に大きく影響することが知られている。また、末端情報はポリマーの重合メカニズムを解析する上で有用な手がかりを提供する。しかし、末端基の分析はその複雑さや低濃度の理由で困難を伴う。ここでは、ベンゾイルパーオキシド(PBO)を重合開始剤としてトルエン中でラジカル重合したPMMAサンプルの末端基をPy-GC法を用いて分析した結果を報告する。

**【方法】** PMMAサンプルは標準的な方法で調整した。縦型熱分解炉付きのパイロライザーはGC(FID検出器)に直結し、0.5mgのポリマーサンプルを窒素気流中で460°Cで熱分解した。熱分解物はポリジメチルシロキサンが塗布された熔融シリカキャピラリーカラムを分離カラムとしてGCで分析した。パイログラム上のピーク解析はパイロライザーに直結したGC/MSを使用して行った。

**【結果】** 図 1(a), (b), (c)に0.3%BPOを重合開始剤としてトルエン中、ベンゼン中で重合したもの、および開始剤なしで熱重合したPMMAサンプルのパイログラムを示す。一般的に主な熱分解生成物の95%以上は解重合反応により生成するMMAモノマーである。これらの中で、パイログラム(a)内のピークA~Fはフェニル基を有するものと特定される。これはパイログラム(c)にはほとんど観測されていない。また、ピークB(トルエン)、ピークC(スチレン)、およびピークFはパイログラム(a)のみに観測された。従って、これらの3つの生成物は主に溶媒のトルエンが連鎖移動反応によりポリマー末端に取り込まれたものと考えられる。一方、BPOの熱解離によりベンゾイロキシとフェニルラジカルが生成するため、開始剤が取り込まれたポリマー末端は2つのグループに分けることができる。従って、ピークEおよびピークGはフェニル基に関連する末端であり、ピークDはベンゾイロキシに関連するものと考えられる。

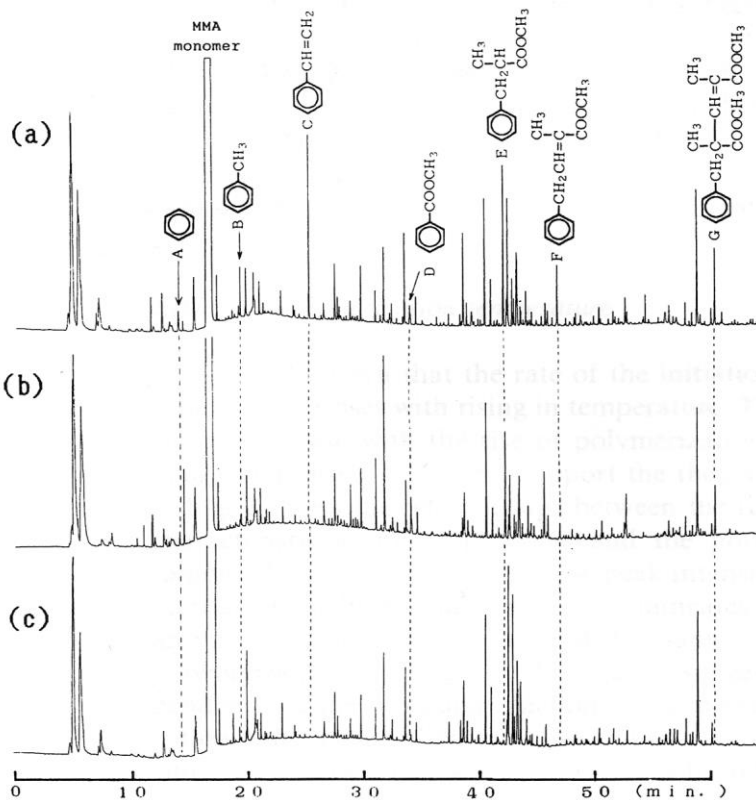


図 1. 460°Cの熱分解で得られたPMMAサンプルのパイログラム; (a) トルエン中で重合, (b) ベンゼン中で重合, (c) 開始剤なしで重合

\*H. Ohtani, M. Tanaka, S. Tsuge, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **15**, 167-174, (1989) より抜粋

**Keywords :** 熱分解, Py-GC/MS, PMMA, ベンゾイルパーオキシド, 末端基, ポリマー

**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/>