

Py-GCによるスチレン-メチルメタクリレート(St-MMA) コポリマーの末端基の新しい分析法

【背景】 ポリマーの末端基の分析にはNMRが広く利用されてきた。その理由は末端基だけでなく隣接基の情報も得ることが出来るからである。しかし、コポリマーの末端基を定量分析する場合には、感度とダイナミックレンジが不十分なことが問題となる。ここでは、St-MMAコポリマーの末端基と隣接基の構造を、Py-GCとPy-GC/MSを使用して分析したので報告する。

【方法】 St-MMAコポリマーはAIBNを開始剤として、ラジカル重合で合成した。Py-GCによる通常の測定はFIDを装着したGCで行った。高分子鎖末端のAIBN残基の生成物の分析に、窒素リン検出器(NPD)を使用した。ポリマーサンプル(約100µg)の熱分解は、GC注入口に直接接続した縦型マイクロ炉パイロライザーでHe気流中550°Cで行った。パイログラム上のピークはパイロライザーに接続したGC/MSで同定した。

【結果】 表1に示すように、観測されたN値(残留開始剤の平均値)はC-1とC-2の間にあり、再結合反応の推定存在量は56%と77%の間と推測される。即ち、コポリマーサンプルの重合反応は優先的に再結合で停止すると考えられる。既に報告されている再結合と不均化の比率、PSで95/5、PMMAで15/85は、今回観測された不均化よりも再結合が優勢であることを支持している。図1にNPDを使用して観測された3種のモデル混合物とコポリマー(C-2)のパイログラムを示す。ピーク9とピーク14の強度を比較すると、再結合はイソブチルニトリルラジカルと各モノマーラジカルとの間で、熱分解時に起こっていることが示唆される。しかし、パイログラム(d)はパイログラム(c)と非常によく似ている。従って、AIBN残基の末端基に隣接するモノマーは、コポリマー中での含有量(St/MMA=1/1)にも拘わらず、ほとんどスチレン単位から構成されている様である。

表 1. コポリマー1分子中に存在する残留イニシエータの平均値および再結合と不均化停止反応の比率

サンプルコード	Mn by (SEC)	N ^a	推定存在量 (mol %)	
			再結合	不均化
C-1	13,500	1.56	56	44
C-2	23,800	1.68	68	32
C-3	60,600	1.77	77	23

^a 実験的に算出

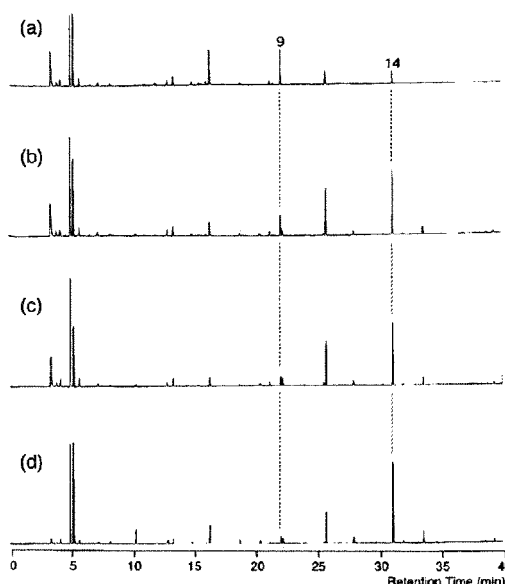


図 1. NPDを使用して得られたホモポリマーとコポリマー(C-2)のモデル混合物のパイログラム: (a) MMAに隣接した末端基AIBNが付加したPMMA-AとPS-Bの1:1混合物、(b) PMMA-A, PMMA-B, PS-A, および PS-Bの4種のホモポリマーの等量混合物、(c) スチレンが隣接したPMMA-BとPS-Aの1:1混合物、(d) コポリマー (C-2)

*H. Ohtani, A. Suzuki, S. Tsuge, *J. Polym. Sci. Part A*, Vol. 38, 1880-1888 (2000)から抜粋

Keywords : スチレン-メチルメタクリレート・コポリマー, 末端基, Py-GC

使用製品 : 多機能パイロライザー

応用分野 : ポリマー分析全般

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/>