The Japan Society for Analytical Chemistry

BUNSEKI KAGAKU Vol. 47, No. 10, pp. 747–748 (1998)

© 1998 The Japan Society for Analytical Chemistry

博士論文要録

熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法による高分子の末端構造解析

伊藤 芳郎

学位授与：名古屋大学（1997年3月25日）

一般に高分子の末端には，合成の際に用いられた重合開始剤や連鎖移動剤などのうち，反応に関与した試薬の残基が取り込まれており，それらの詳細な解析からその高分子の重合機構や重合条件に関する知見が得られることが知られている．しかし，高分子では主鎖に対して末端基が相対的に極めて微量にしか存在しないために，その解析は非常に困難なことが多い．こうした中で，近年長足な進歩を遂げた超伝導NMRなどにより，幾つかの高分子の末端構造解析について，興味深い報告がなされるようになってきた．一方，高分解能の分離カラムやGC/MSなどのピーク同定法の導入により飛躍的に高性能化が進んだ熱分解ガスクロマトグラフィー（Py-GC）は，あらゆる形態の高分子に対して適用が可能であり，しばしばNMRなど他の手法でも得にくい情報を与えることから注目されるようになってきた．しかし，これまでに行われた高分子の末端構造に関するPy-GCを用いた研究は，特徴的な官能基を含む比較的分子量の小さな高分子試料の末端基の定性もしくは半定量的な解析に限られてきた．

そこで本研究では，高性能化したPy-GC/MS測定システムを幾つかの高分子の末端構造の定量的な解析に初めて適用する一連の研究を行った．それらは，単分散の標準ポリスチレン（PS）や多分散のポリメタクリル酸メチル（PMMA），及び縮合系高分子のポリカーボネート（PC）などに関する研究を包含し，高分子の末端構造解析に新分野を開拓するものである．

第1章 “序論” では，高分子の末端構造解析の現状と，高分子の構造解析に対するPy-GC/MSの有用性を論じ，本研究の目的を述べている．

第2章 “熱分解ガスクロマトグラフ/質量分析計の構成と測定条件” では，本研究で用いたPy-GC/MS測定システムの構成と機能，及び高分子の末端構造解析に用いる測定条件の最適化について記述している．

第3章 “標準ポリスチレンの末端構造解析” では，Py-GC/MSによる高分子の末端構造解析の定量性とその限界を明らかにするために，末端構造が明確なPSについて行った基礎研究の成果を述べている．ここで用いた試料は単分散で数平均分子量（M_n）が数千から百万に及ぶサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）用の一連の標準PSで，ブチルリチウムを開始剤に用いて合成された試料である．一連のPSのパイログラム上で，相対強度が分子量依存性を示す末端基由来ピークを特定し，それらをGC/MSによって同定した．次に，末端基由来のすべてのピークと主鎖構造からのピーク（単量体，二量体や三量体など）の相対強度から，用いた試料の全分子量範囲にわたって正確にM_nを決定することができた．この基礎研究により，本手法が分子量の大きな高分子の末端基の高感度定量にも適用が可能であると同時に，実用的な分子量測定法になり得ることが初めて示唆された．

次に，**第4章 “ポリメタクリル酸メチルの分岐アルキル鎖末端基の定量”** では，本手法を工業的に合成された高分子の末端構造解析に適用するために，光学材料として実用に供されているPMMAについて検討した結果を述べている．この試料は分岐アルキル鎖を持つ新規な開始剤により合成された多分散の高分子で，その末端構造は熱安定性や屈折率などの物性と密接に関係することから，特にその詳細な解析が必要とされていた．しかし，この末端基は特異的な官能基やヘテロ原子を含まないため，その解析はNMRでも困難であった．この試料について，本法により得られたパイログラム上の特性ピークの相対強度から分子量の推定が可能であり，本手法が実用高分子にも十分適用が可能であることを実証した．

更に，**第5章 “反応熱分解によるポリカーボネート**

現連絡先の機関 (株)関西新技術研究所新素材研究センター無機ファイン研究部：600-8813 京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク

学会受付 1998年6月29日

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

の末端構造解析" 及び**第6章 "水溶性アクリル系共重合体の末端基の定量"** では，通常の熱分解法では正確な定量が困難であった高分子試料の末端構造解析を，有機アルカリ試薬（水酸化テトラメチルアンモニウム，TMAH）共存下での反応熱分解を用いて行った研究について述べている．PCでは，TMAHによってPC分子中のカーボネート結合が選択的かつ定量的に反応熱分解され，主鎖構造を反映するビスフェノールAと分子量調製剤として用いられて末端に取り込まれている*t*-ブチルフェノール由来のメチルエーテルのピークのみで構成される飛躍的に単純化されたパイログラムを得ることが可能となった．これらのピークの相対強度から算定したM_nは，SEC及び^{1}H-NMRからの値と非常に良く一致し，本手法が縮合系高分子にも適用が可能であることを例証した．又，セメントの減水剤として実用化されている水溶性アクリル系共重合体の末端基については，パイログラム上に観察される未反応の連鎖移動剤を反映するピークの相対強度から，間接的に末端に取り込まれた連鎖移動剤の定量が可能であり，本手法が極性単量体の連鎖で構成される共重合体にも適用できることを例証した．

第7章 "まとめ" 本研究では，Py-GC/MSによる高分子の末端構造解析法の定量性及びその適用の一般性を抜本的に向上させる基礎研究を行い，幾つかの実用高分子の末端基の定量に適用し，それらの絶対的なM_nを測定する全く新しい方法を開発した．本章では，本研究で行った実用的ではん用性の高い高分子の末端構造解析法の開発に関する諸成果を総括し，今後の展望を行った．

公表論文

1) Y. Ito, H. Ohtani, S. Ueda, Y. Nakashima, S. Tsuge: *J. Polym. Sci., Part A*, **32**, 383 (1994).
2) Y. Ito, S. Tsuge, H. Ohtani, J. Atarashi, S. Wakabayashi, T. Kawamura: *Macromolecules*, **29**, 4516 (1996).
3) Y. Ito, H. Ogasawara, Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge: *Polym. J.*, **28**, 1090 (1996).

☆

Digest of Doctoral Dissertation

Characterization of End Groups in Polymers by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Yoshiro ITO
Inorganic Fine Laboratory, Advanced Material Research Center, Kansai Research Institute (KRI), Kyoto Research Park 17, Chudoji Minami-machi, Shimogyo-ku, Kyoto 600-8813

(Awarded by Nagoya University dated March 25, 1997)

The characterization of end groups in various practical polymers was carried out by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). In the first basic study, the characterization of end groups in standard monodispersed polystyrenes (PS's) polymerized with n-butyl lithium was achieved. By comparing the intensities of the peaks due to the end groups and the main chain on the pyrogram, the number-average molecular weight of PS up to ca. one million could be directly determined. Through this work, the accuracy and precision of Py-GC/MS for an end group determination were empirically evaluated. In a concerning second study, branched alkyl end groups of poly(methyl methacrylate)s, which were polymerized radically, it became possible to make a determination based on the observed pyrograms. The thus-obtained results demonstrated the practical applicability of Py-GC/MS for the characterization of end groups in industrially synthesized polymers. In third and fourth studies, the end groups in polycarbonates and water-soluble acrylic copolymers were investigated using reactive pyrolysis in the presence of an organic alkali, tetramethylammonium hydroxide. By this method, an accurate and rapid determination of their end groups became possible. Through these studies, Py-GC/MS proved to be applicable for end group determinations in various polymers.

(Received June 29, 1998)

Keywords pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry; polymer; end group; number-average molecular weight; reactive pyrolysis.

NII-Electronic Library Service