

ノート

シリコーンオリゴマーのIR, NMRスペクトル及びガスクロマトグラフィー

藤田桂一*, 桑田信一郎

1 緒言

シリコーンオリゴマーはシリコーン樹脂、シリコーンゴムの原料として使用されるほか、シリコーン油として、離型剤、潤滑剤、擁水剤、纖維処理剤など広範囲の用途を持っている。原料の金属シリコンが高価な難点はあるが、低温、高温に対する優秀な安定性、離型性、消泡性、撥水性などその特異性を利用して、今後シリコーンはあらゆる産業分野に利用されてゆくものと思われる。これらの商品の中に含まれるシリコーンの同定を容易にするため、現在工業的に合成されている数種のシリコーンオリゴマーについて、赤外線吸収スペクトル(IRスペクトル)、NMRスペクトルの特徴吸収を調べた。また揮発性シリコーンについては、ガスクロマトグラフィーで混合成分を分離し、それぞれのピーク成分をマススペクトルで同定した。またガスクロマトグラム上で単離された同族体及び異なる同族体間の保持時間とSi数との関係を求めたので報告する。

2 実験と装置

2・1 装置

赤外分光器：日立回折格子赤外分光器 EPI G2型
核磁気共鳴吸収装置：日立高分解能核磁気共鳴吸収装置 R - 20型

質量分析計：島津ガスクロマトグラフ直結質

LKB9,000

測定条件

イオン加速電圧：1.8~3.5

イオン化電圧：70eV

イオン電流：60 μA

ガスクロマトグラフ：島津ガスクロマトグラフ GC - 5A

測定条件

カラム充填剤：SE - 30 (5%), 担体として Celite

545 (60~80mesh) 2m × 3mm ガラスカラム

カラム温度：50~250 °C/min

検知器：FID

キャリアーガス：He 60ml/min

2・2 試料

試料は工業的に合成された低分子シリコーンオリゴマーを使用した。

- 1) ジメチルポリシロキサン
 - 2) ジメチルシクロポリシロキサン
 - 3) 水素メチルポリシロキサン
 - 4) ジプロピルポリシロキサン
 - 5) 末端ビニルポリシロキサン
 - 6) メトキシメチルポリシロキサン
 - 7) 3・3・3 トリフッ化プロピルメチルポリシロキサン
 - 8) メチルフェニルシクロポリシロキサン
 - 9) メチルエチルプロポフェニルポリシロキサン
- 試料の1), 2), 5), 6) は揮発性液体で、3), 4), 8), 9) は粘稠な不揮発性液体である。試料7) は3・3・3 トリフッ化プロピルメチルポリシロキサンの固体樹脂からベンゼン抽出によって分離した粘稠な液体である。

3 結果と考察

3・1 ジメチルポリシロキサン

ジメチルポリシロキサンのIRスペクトル及びガスクロマトグラフィーについては詳細な報告がなされているので省略する。^{1, 2, 5)}

工業的に合成されたジメチルポリシロキサンのある種のものでは、そのIRスペクトルの2150cm⁻¹に弱い吸収がみられる場合がある(Fig.1)。これはSiHによる吸収で、このような製品のガスクロマトグラムFig.2では、主ピークのジメチルポリシロキサンの種々の重合物及び副生成物であるジメチルシクロポリシロキサンの他に、H₂,

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

H_3 (デカメチルシクロペンタシロキサンのピークと重なる)のピークがみられる。この2本のピークのマススペクトルを測定すると Fig.3 が得られる。このスペクトルでは親イオン (M^+) のピークが明瞭にみられ、メチル基1個が離脱した ($M^+ - 15$) ピークが最大ピークとなることから、ガスクロマトグラフの2本の小ピーク H_2 , H_3 はヘプタメチルトリシロキサン、ノナメチルテトラシロキサンであることが同定され、IRスペクトルの SiH 吸収に相当する成分と考えられる。Fig.4 はガスクロマトグラフィーで分離されたジメチルポリシロキサンのマススペクトルであり。 $(M^+ - CH_3)$ のピークよりその構造が確認される。

NMRスペクトル Fig.5 は 0.08 ppm に $\geqslant Si \cdot CH^3$ プロ

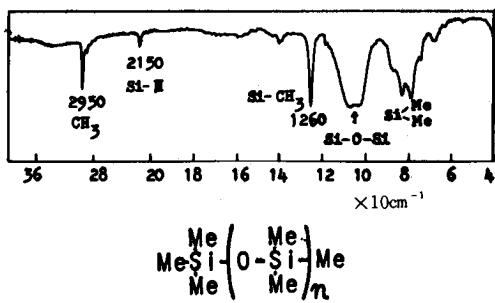


Fig.1 IR Spectrum of dimethylpolysiloxane.

トンによる吸収がみられ、高磁場側に数本の小吸収が近接して存在する。これは、試料が低重合度のものであり、ジメチルポリシロキサンの末端メチルプロトンと他のメ

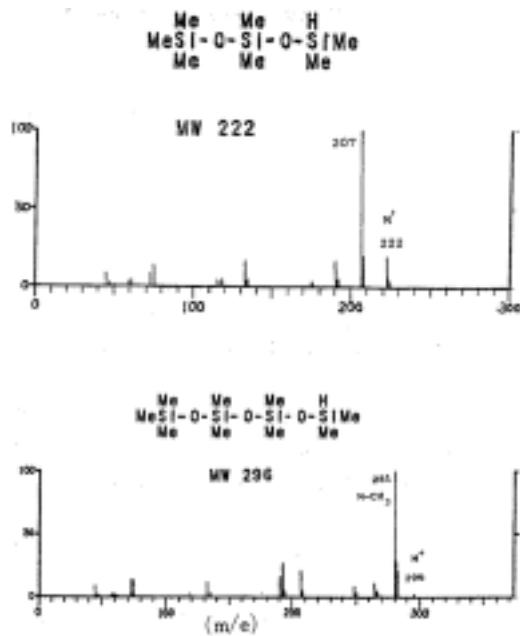


Fig.3 GC - Mass Spectra of hydrogenmethyo - polysiloxane.

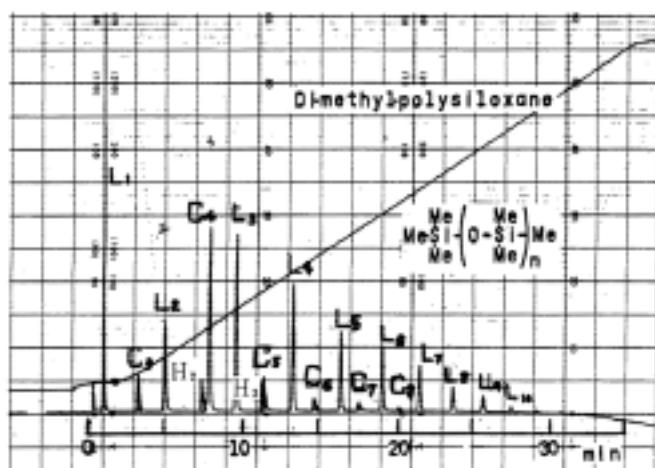
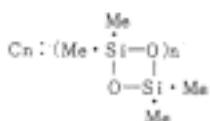
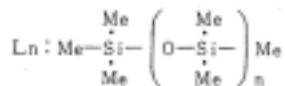


Fig.2 Gas chromatography of dimethylpolysiloxane containing dimethylcyclopolsitoxane.



チルプロトンとが等価でないために生じるシフト差による吸収と考えられる。

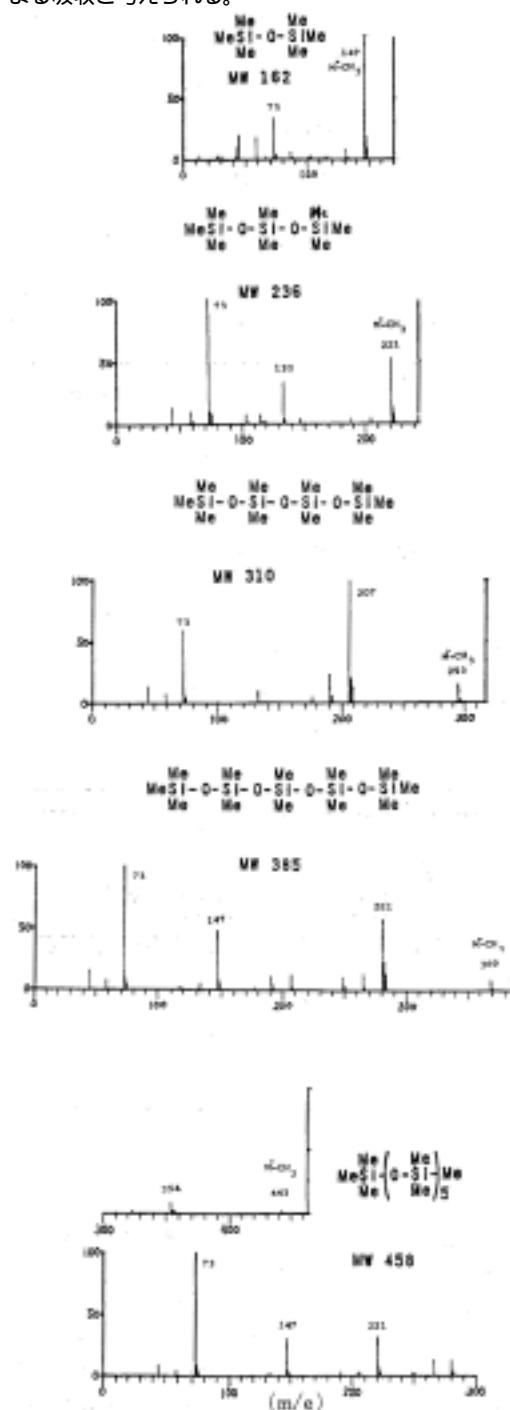


Fig.4 GC - Mass Spectra of dimethylpolysiloxane -

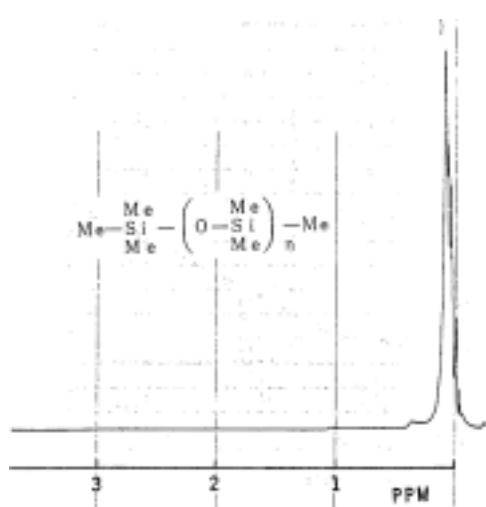


Fig.5 NMR Spectrum of dimethylpolysiloxane.

3・2 ジメチルシクロポリシロキサン

ジメチルシクロポリシロキサンのIRスペクトルの解析については詳細な報告がなされているので省略する。^{1,2)}

通常工業的に合成されているものは、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンを主成分とする混合物のようであり、使用した試料のIRスペクトルはFig.6で、そのガスクロマトグラフィーはFig.7に、それぞれのピークのマススペクトルはFig.8に示されている。親イオン (M^+)から1個のCH₃基の離脱した、比較的安定な ($M^+ - 15$) ピークからその構造が確認される。

NMRスペクトル Fig.9 はメチル基がほとんど等価に近いため 0.08ppm に1本のピークとしてみられる。

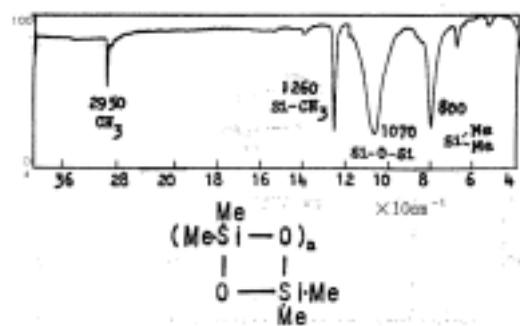


Fig.6 IR Spectrum of dimethylcyclopolsiloxane.

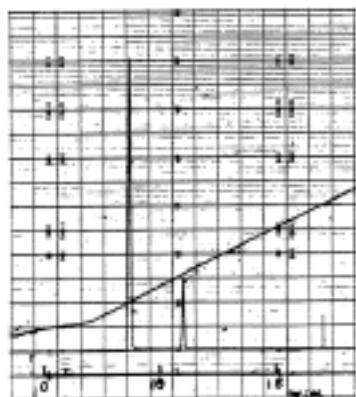


Fig.7 Gas chromatography of dimethylcyclopolysiloxane.

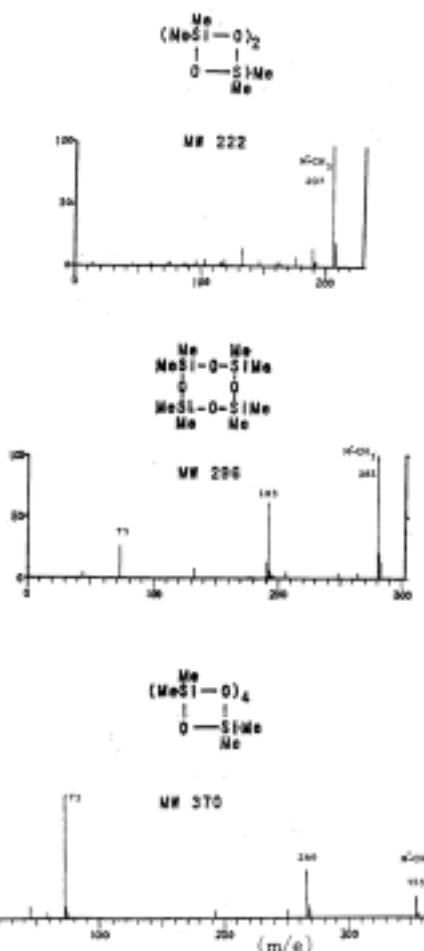


Fig.8 GC - Mass Spectra of dimethylcyclopolysiloxane.

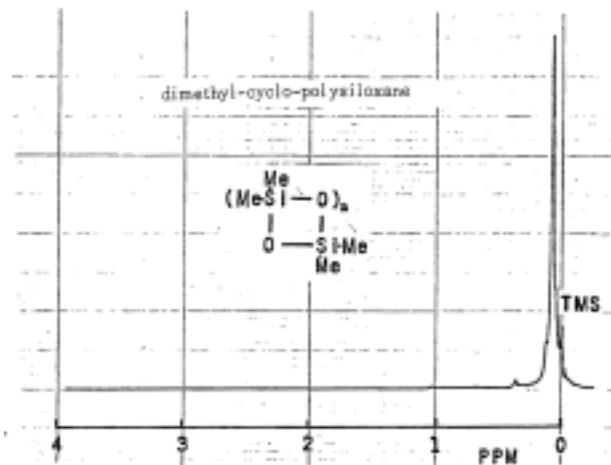


Fig.9 NMR Spectrum of dimethylcyclopolysiloxane.

3・3 水素メチルポリシロキサン

水素メチルポリシロキサンの IR スペクトル Fig.10 には, SiCH_3 による 2950cm^{-1} 及び 1260cm^{-1} の吸収が, ジメチルポリシロキサンと同様にみられる。この吸収は SiCH_3 基を持つシリコーン化合物に特徴的にみられる吸収である。

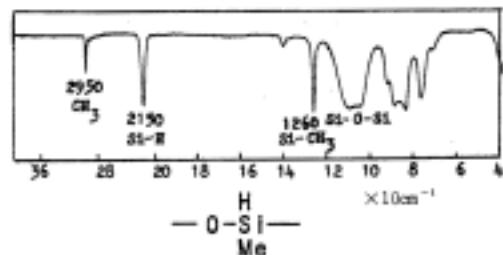


Fig.10 IR Spectrum of hydrogenmethylpolysiloxane.

る。水素メチルポリシロキサンではその他に、 SiH による吸収が 2150cm^{-1} に現れる。

NMR スペクトル Fig.11 には $\geq \text{SiH}$ プロトンとのカップリングによって 2 本に分裂した $\geq \text{SiCH}_3$ の吸収が 0.08ppm に, また $\geq \text{SiCH}_3$ プロトンとのカップリングによって 4 本に分裂した $\geq \text{SiH}$ プロトンの吸収が 4.17ppm にみられ, その強度比から水素メチルポリシロキサンであることが固定される。

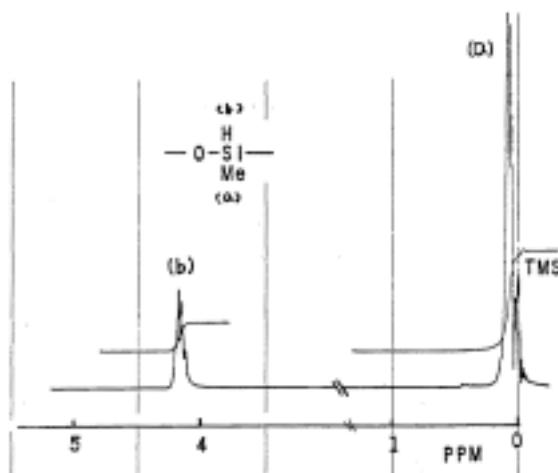


Fig.11 NMR Spectrum of hydrogenmethylpolysiloxane.

3・4 ジプロピルポリシロキサン

シプロピルポリシロキサンのIRスペクトルFig.12には、

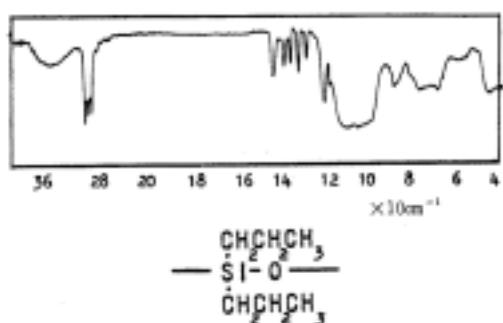


Fig.12 IR Spectrum of dipropylpolysiloxone.

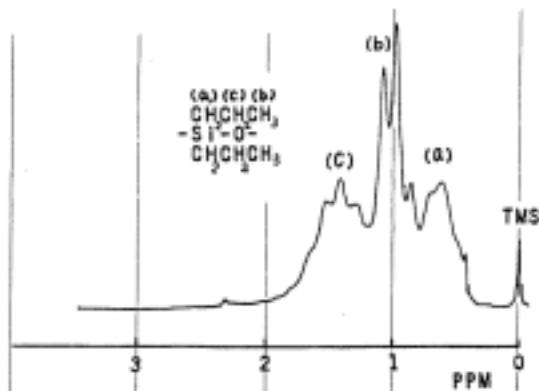


Fig.13 NMR Spectrum of dipropylpolysiloxane.

プロピル基による 2860cm^{-1} , 2920cm^{-1} の吸収が顕著に認められる。

NMRスペクトルFig.13では、プロピル基の $\geq \text{Si}-\text{CH}_2-$ 及び $\geq \text{Si}-\text{C}-\text{CH}_2-$ によるプロトンの吸収が、それぞれ 0.6ppm , 1.4ppm , 1.0ppm にみられる。これらの吸収の強度比もこの帰属を支持する。

3・5 末端ビニルポリシロキサン

末端ビニルポリシロキサンのIRスペクトルFig.14には、末端ビニル基による特性吸収が 1590cm^{-1} (C=C)及び 960cm^{-1} (面外振動)にみられる。

NMRスペクトルFig.15では、末端ビニルプロトンの複雑に分裂した吸収が $5.7\sim 6.3\text{ppm}$ にみられる。

ガスクロマトグラフィーFig.16では、規則的に分離された重合度の異なる末端ビニルポリシロキサンのピークがみられ、ピークの個々の重合度はマススペクトルFig.17及びガスクロマトグラフィーによる保持時間の関係から確認できる。低重合成分については親イオンからメチル基1個の離脱したピークが明らかにみられるので容易に重合度が同定できる。

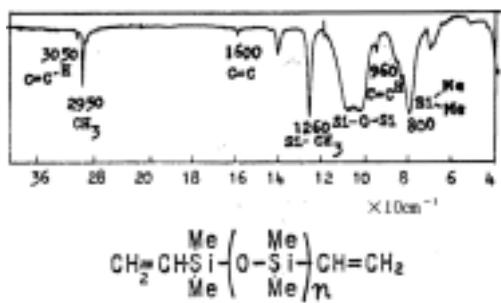


Fig.14 IR Spectrum of end-vinylidimethylpolysiloxane.

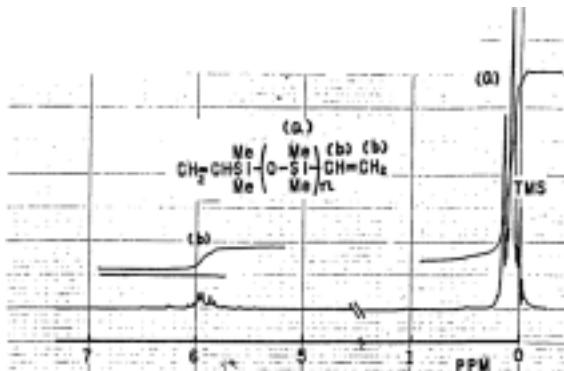


Fig.15 NMR Spectrum of end-vinylidimethylpolysiloxane.

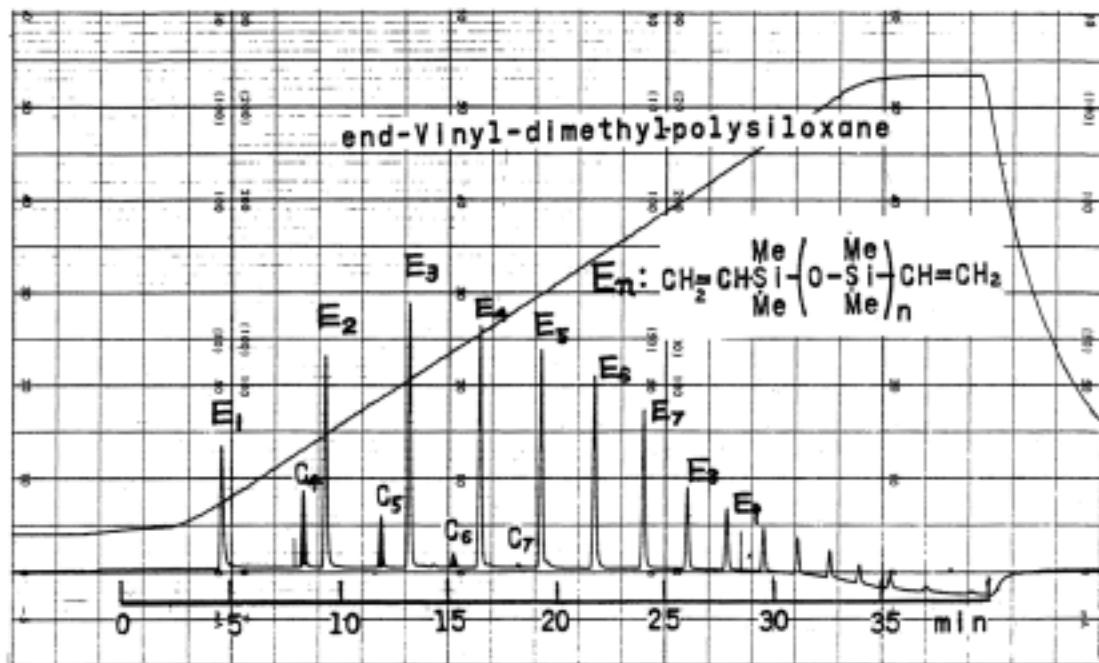


Fig.16 Gas chromatography of end - vinyldimethylpoloxane containing dimethylcyclopolsiloxane.

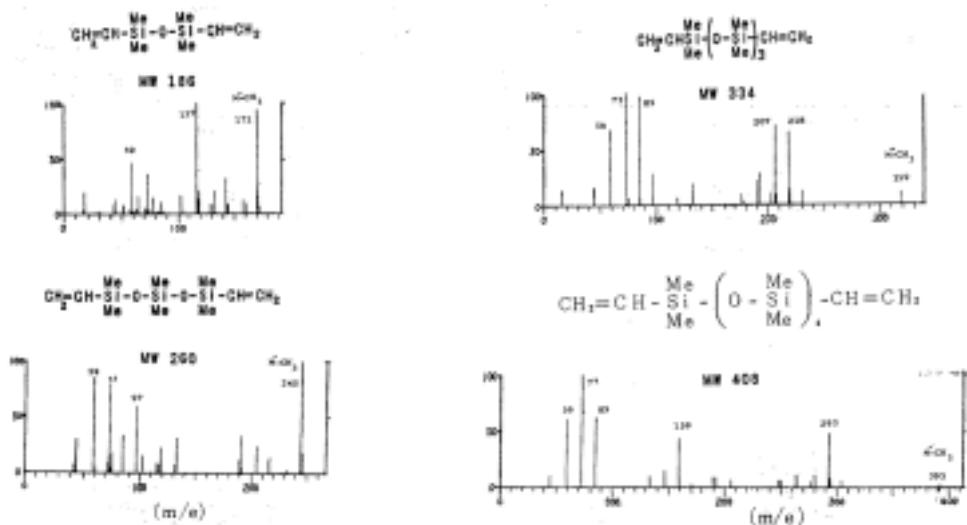


Fig.17 GC - Mass Spectra of end - vinyldimethylpolysiloxane.

3・6 メトキシメチルポリシリコサン

メトキシメチルポリシリコサンのIRスペクトルFig.18では SiCH_3 による吸収の他に、メトキシ基の CH_3 による

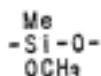
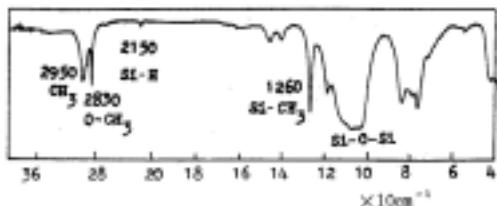


Fig.18 IR Spectrum of methoxymethylpolysiloxane.

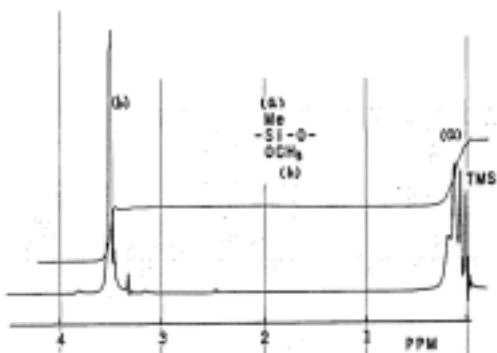


Fig.19 NMR Spectrum of methoxymethylpolysiloxane.

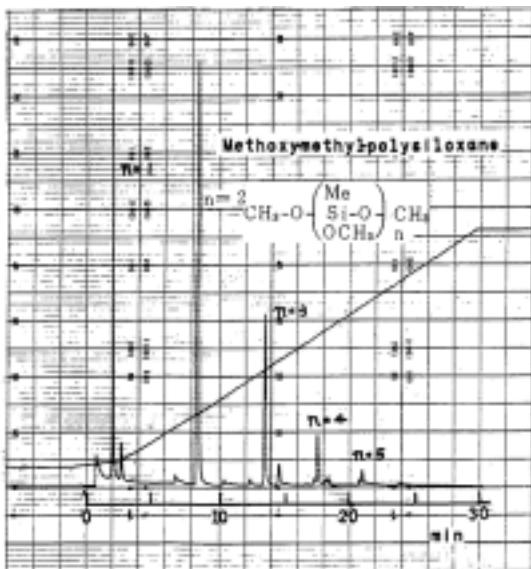


Fig.20 Gas chromatography of methoxymethylpolysiloxane.

シャープな吸収が 2830cm^{-1} に比較的顕著にみられる。

NMRスペクトルFig.19では 3.5ppm に $\geq \text{SiCH}_3$ プロトンによる吸収がみられ、 0.1ppm に3本のメチルプロトンによる吸収がみられる。その強度比からメトキシメチルポリシリコサンであることが同定される。

この試料を常圧蒸留して、低沸点成分を集め、ガスクロマトグラフィーによって単一成分に分離した。そのクロマトグラムがFig.20である。規則的な保持時間を示すそれぞれのピークは、マススペクトルFig.21から、末端

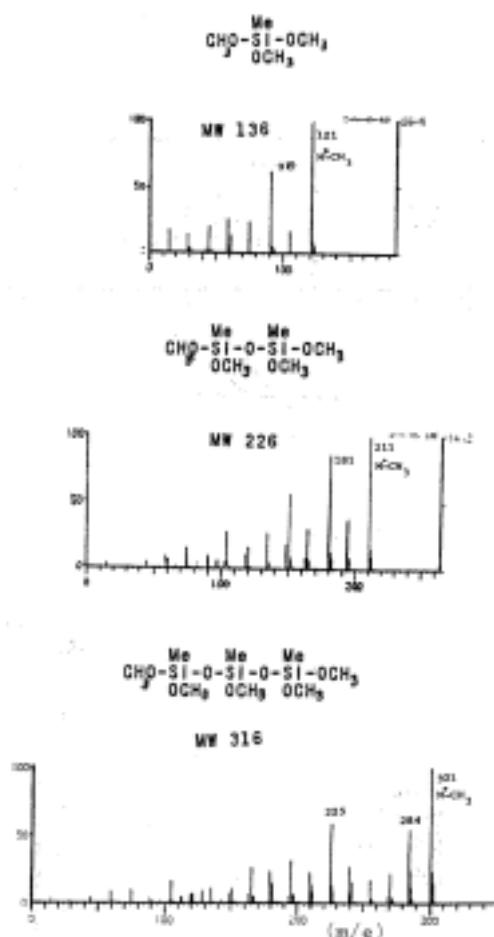


Fig.21 GC - Mass Spectra of methoxymethylpolysiloxane.

がジメトキシメチルシリコサンになっているメトキシメチルポリシリコサンの種々の重合度のものであり、保持時間の小さいピークから Si 数 $1, 2, 3, 4, \dots$ であることが同定される。いずれも親イオン(M^+)から CH_3 基1個の離脱した($M^+ - 15$)のフラグメントイオンのピークが強い。

3・7 3・3 3トリフッ化メチルポリシロキサン
試料のIRスペクトルFig.22では 1265cm^{-1} に SiCH_3 による吸収が、また 1210cm^{-1} にC-Fによる特性吸収がみられる。

NMRスペクトルFig.23では $\approx \text{SiCH}_2$ -プロトンの吸収が隣接する CH_2 及び CF_3 のプロトン及び弗素原子とカップリングして $0.5\sim 0.9\text{ppm}$ に複雑な吸収群としてみられる。 $\approx \text{Si}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 、プロトンの吸収も、隣接する CH_2 、プロトン及び弗素原子とカップリングし、数本に分裂したピークとして $1.5\sim 2.5\text{ppm}$ にみられる。またメチ

ルプロトンのケミカルシフトは 0.17ppm である。これらのケミカルシフト及びプロトン強度比からその化学構造が同定される

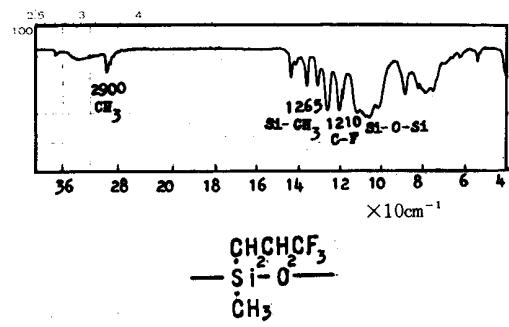


Fig.22 IR Spectrum of 3·3·3 trifluoroalkylpolysiloxane.

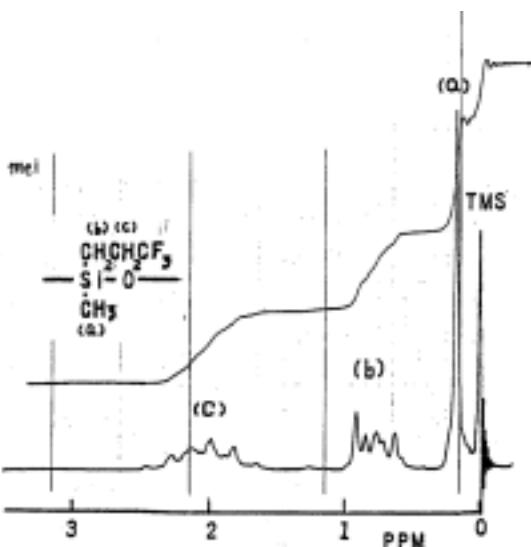


Fig.23 NMR Spectrum of 3·3·3 trifluoroalkylpolysiloxane.

3・8 メチルフェニルシクロポリシロキサン

メチルフェニルシクロポリシロキサンのIRスペクトルFig.24にはフェニル基による吸収が 3050cm^{-1} , 1595cm^{-1} , 730cm^{-1} , 695cm^{-1} に認められる。また $1700\sim 2000\text{cm}^{-1}$ にかけて一置換フェニル基による面外振動の倍音吸収が明瞭にみられる。

NMRスペクトルFig.25では $0.2\sim 0.5\text{ppm}$ に数本の $\approx \text{SiCH}_3$ プロトンの吸収が、また 7.2ppm と 7.6ppm にフェニルプロトンによる吸収がみられる。その強度比からメチルフェニルレポリシロキサンであることが同定される。

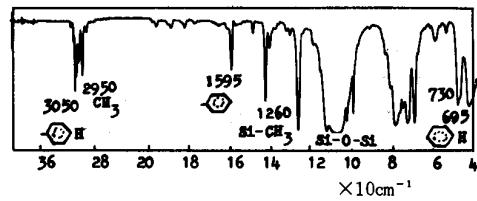


Fig.24 IR Spectrum of phenylmethylcyclopolsiloxane.

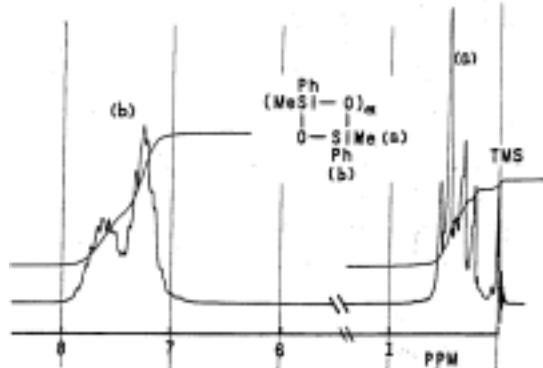


Fig.25 NMR Spectrum of methylphenylpolysiloxane.

3・9 メチルエチルプロポフェニルポリシロキサン
メチルエチルプロポフェニルポリシロキサンのIRスペクトルFig.26にはフェニル基による 3050cm^{-1} , 1600cm^{-1} の吸収, 面外振動によるとみられる 695cm^{-1} の吸収, メチル基による 2950cm^{-1} , 1260cm^{-1} の吸収及びエチル基による吸収が 2900cm^{-1} , 2860cm^{-1} にみられる。

NMRスペクトルFig.27では $0.3\sim1.0\text{ppm}$ に $\geq\text{SiC}_2\text{H}_5$ の CH_2 基と CH_3 基プロトンのカップリングによって分裂した数本のピークが認められ, これは $\geq\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ の特徴的な吸収である。 $0.8\sim1.0\text{ppm}$, 1.29ppm , 2.95ppm 及び 7.18ppm に, プロポフェニル基による吸収が認められる。またその吸収強度比を測定することにより, メチル

プロポフェニルシロキサン基とメチルエチルシロキサン基の重合比率を知ることができる。

4 総 括

IRスペクトルにみられるシリコーンオリゴマーの特徴吸収はTable1のようにまとめることができる。

NMRスペクトルによるシリコーンオリゴマーのケミカルシフトはTable2にまとめた。

ガスクロマトグラフィーによる揮発性シリコーンのSi数と保持時間の相関関係はFig.28のようにまとめられる。

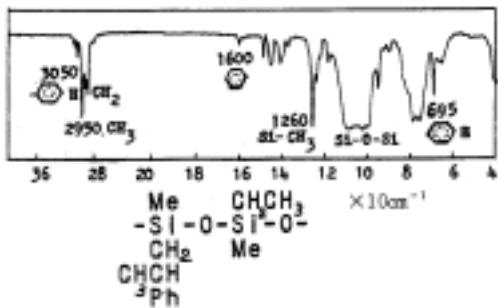


Fig.26 IR Spectrum of methylethylpropophenylpolysiloxane.

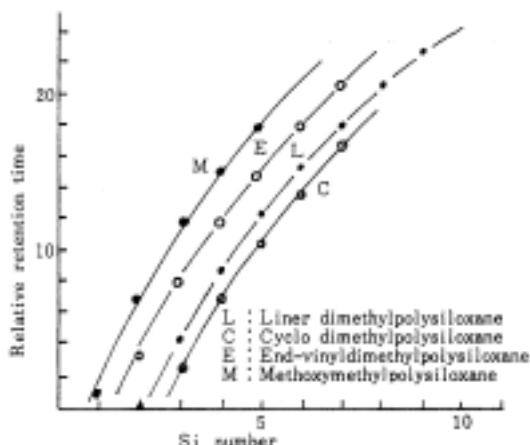


Fig.28 Relationship between Si number and relative retention time of silicone oligomers on gas chromatography.

Table1 Characteristic IR absorption of silicone oligomers.

Function group	Characteristic IR absorption band (unit: cm^{-1})
$\text{Si}-\text{CH}_3$	$2950, 1440, 1260$
$\text{Si}=\text{CH}_2$	800
$\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$2950, 2920, 2860, 1460$
$\text{Si}-\text{H}$	2150
$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	$1000, 1100$
$\text{C}=\text{C}$	$1595, 960$
$\text{O}-\text{OCH}_3$	$3050, 1600, 1490, 730, 695$
CF	$2830, 1440$
	$1210, 900$

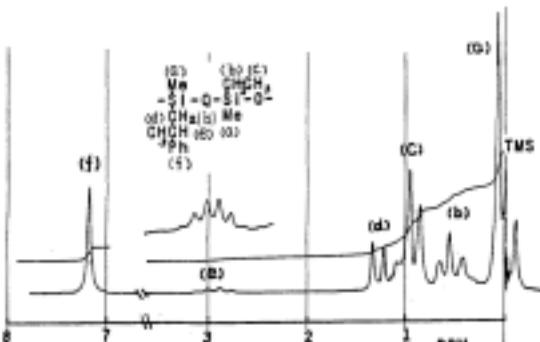
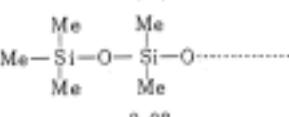
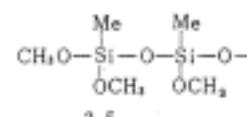
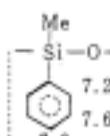
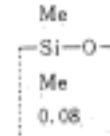
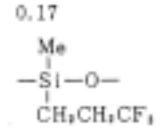
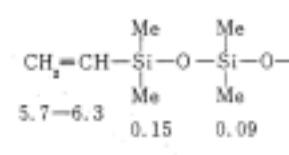
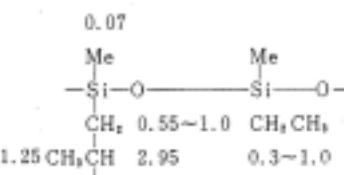
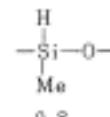


Fig.27 NMR Spectrum of methylethylpropophenylpolysiloxane.

Table.2 Characteristic NMR absorption band of silicone oligomers

	0.08		0.12 3.5		0.2~0.5 7.2 7.6 7.6
	0.08				0.17 0.5~0.9 1.5~2.5
	5.7~6.3 0.15 0.09				0.07 1.25 2.95 7.18
	4.17 0.8				Me : CH ₃ Unit : ppm

文 献

- 1) 藤田桂一 , 嶋田 勝 ; 本誌 , No . 9 , 33(1969) .
- 2) 大河原六郎 , 崎山 稔 ; 化学の領域増刊 45 号赤外線吸収スペクトル , No . 13 , 127(1961) .
- 3) V. H. Diber , F. L. Mohler , R. M. Reese ; *J. Chem. phys.* , 21 , 180(1953) .
- 4) A. L. Smith and J. A. McHard ; *Anal. Chem.* , 31 , No . 7 , 1177(1959)
- 5) N. Wright , M. J. Hunter ; *J. Am. Chem. Soc.* , 69 , 803(1947) .

IR, NMR Spectra and Gas Chromatography of Silicone Oligomers.

Keiichi FUJITA and Shin - ichiro KUWATA

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken,

271 Japan.

- Received Sep. 30, 1976 -