

ノート

 ^1H - NMR 法によるエチレン - 酢酸ビニル共重
合体中のモノマーユニットの定量について

伊 藤 茂 行 , 櫻 村 英 昭 , 矢ヶ崎 国 秀*

Determination of Monomer Unit Ratio in Ethylene-Vinyl
Acetate Copolymer by ^1H -NMR Spectrometry

Sigeyuki ITO, Hideaki KASIMURA and Kunihide YAGASAKI*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-shi Chiba-ken, 271 Japan

Determination of monomer-unit in Ethylene-vinyl acetate copolymer by proton NMR was examined. Four singals were observed. Weight ratio of monomer - unit was determined by the integration of proton signals.

It is made cleared that in determination of monomer unit in ethylene-vinyl acetate copolymer, poor solubility of the polymer to chloroform caused error in integration to be inclined to dispersion. Well prepared solution, well arranged phase, extended integration time and appropriate pause for integration make dispersion decreased.

- Received June 6, 1989 -

1 結 言

我が国に輸入される高分子及びその製品は、国内ニーズの多様化を反映して、単一高分子のほか多種類の高分子共重合体等多岐にわたっている。このような情勢の中で、高分子共重合体及び高分子混合物は、1988年1月より国際統一商品分類（Harmonized System）の導入に伴い分類体系が変更され、2種類以上のモノマーユニットからなる高分子については、一のモノマーユニットが全重量の95%以上を占める重合体はホモポリマーに、全重量の95%以上を占める一のモノマーユニットを有しない重合体は共重合体として分類し、さらに、共重合体は、最大の重量を占めるモノマー

から成るホモポリマーが属する号に分類されることとなった。

これにより、税関分析においては、共重合体中のモノマーユニットを定量することが必要となった。

共重合体中の組成分析法としては、化学的分析法のほかに、赤外線吸収スペクトルによる方法^{1)~3)}, NMRによる方法等^{4)~5)}が報告されてる。この中で NMR (^1H , ^{13}C) 法は、共重合体中の組成を分析する上での迅速的方法として期待されている。

ここでは、 ^1H - NMR 法によるエチレン - 酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニルの定量について検討したところ、二、三の知見が得られたので報告する。

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

2 実 験

2.1 試料, 溶媒及び装置

試料: エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (日本ユニカ製, 表示酢酸ビニル含有量: 5%, 10%, 15%, 18%)

溶媒: 重クロロホルム (メルク社)

装置: フーリエ変換核磁気共鳴装置 (バリアン製 VXR - 400)
(中心磁場 9.4 テスラ, 共鳴周波数 400MHz)

2.2 測定方法

少量の試料を湯浴上で重クロロホルムに溶解し, 可溶分について, MMR 用試料管 (直径 5mm) にとり, 次の条件で, ^1H -NMR スペクトルを測定した。

測定温度: 室温

積算回数: 16

積分値: 装置による自動計算

また, 同一試料について, 元素定量分析法により, モノマーユニットを定量し, 両者を比較した。

3 結果及び考察

3.1 ^1H -NMR スペクトルと帰属

エチレン - 酢酸ビニル共重合体の ^1H -NMR スペクトルを Fig. 1 に示す。

^1H -NMR スペクトルは, 4 本のシグナルが認められ, 次のように帰属される。

- (a) 1.2 ppm 付近 エチレンのメチレン
- (b) 1.5 ppm 付近 酢酸ビニルのメチレン
- (c) 2.0 ppm 付近 酢酸ビニルのメチル
- (d) 4.5 ppm 付近 酢酸ビニルのメチン

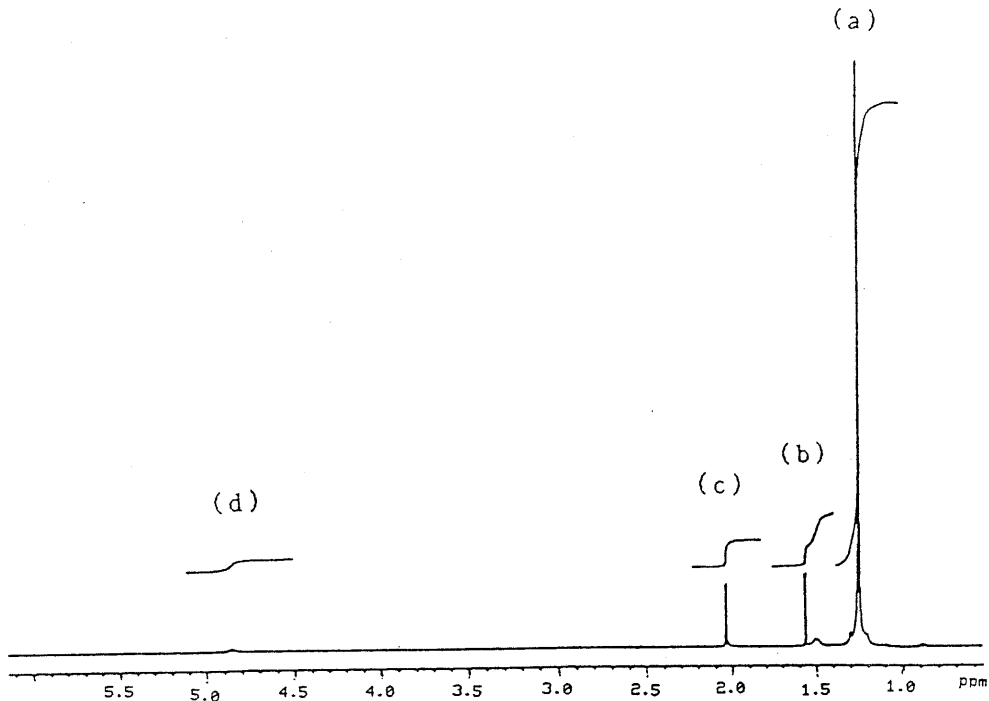


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of EVA Copolymer

3.2 定量方法の検討

エチレン中の多くのメチレンは, 長鎖のメチレン鎖中に存在することからメチレンに隣接しているが, 一部のメチレンは酢酸ビニルに隣接している。したがって, エチレンのメチレンのプロトンの一部は, 酢酸ビ

ニルのメチレンのプロトンの環境に類似すると推定される。実際, ^1H -NMR スペクトルにおいても, (b) による信号は, (c) と比較すると, 相対に大きいことから (b) の信号には, 酢酸ビニルのメチレンの信号のほかエチレンのメチレンの信号の一部が重なって

いると考えられる。

そこで、酢酸ビニル含有量は、次の式により算出することとした。

$$A = \frac{\frac{c \times 86}{3} \times 100}{\frac{c \times 86}{3} + \frac{(a + b - c \times 2 / 3) \times 28}{4}} \quad (\text{式 1})$$

A : 共重合体中の酢酸ビニル含有量 (%)

a : エチレンのメチレン : (a) の積分値

b : 酢酸ビニルのメチレン : (b) の積分値

c : 酢酸ビニルのメチル : (c) の積分値

3.3 定量結果

^1H -NMR 法による定量結果を Table.1 に、元素定量分析の結果を Table.2 に示す。

^1H -NMR 法による定量値の平均値は、元素定量分析による定量値の平均値と比較すると、5%の試料で

Table 1 Determination of Vinyl Acetate in EVA copolymer by the Method of NMR

Sample.No.	5 %	10%	15%	18%
1	4.7	11.3	12.9	16.8
2	4.5	11.6	14.6	17.4
3	4.1	11.6	14.2	17.3
4	4.7	10.8	13.4	17.0
5	4.4	8.6	13.3	16.5
AV.	4.48	10.78	13.68	17.00
SD.	0.2490	1.2617	0.6979	0.3674

Table 2 Determination of Vinyl Acetate in EVA copolymer by the Method of Element Analysis

Sample.No.	5 %	10%	15%	18%
1	6.4	9.5	12.5	16.6
2	6.7	10.0	12.6	16.4
3	6.6	9.8	12.5	16.7
AV.	6.57	9.77	12.53	16.57
SD.	0.1528	0.2517	0.0577	0.1528

は低く、10%、15%、18%の試料では高くなっている。また、 ^1H -NMR 法は、元素定量分析と比較するとバラツキが大きい。

3.4 積分値の誤差の影響

前述のように、 ^1H -NMR 法による定量結果には、バラツキが見られる。この主な原因の一つには、 ^1H -NMR の積分の誤差があると考えられる。

(式 1)を変形すると

$$A = \frac{8,600c}{21(a+b) + 72c} \quad (\text{式 2})$$

さらに、

$$(a+b) = \frac{8,600c}{21A} - \frac{72c}{21} \quad (\text{式 3})$$

が得られる。

(式 2)において、分子の係数は分母に比較して大きいことから、c の値がごくわずかに変化しても、A に大きな影響を与えることからわかる。

試料は、重クロロホルムに微溶であるため試料濃度が希薄になりベースラインが不安定になりやすいことから、S/N 比も小さくなる傾向がある。このため、 ^1H -NMR の測定においては、位相の誤差及び積分の測定に誤差を与えるものと考えられる。また、酢酸ビニルの含有量が 5%のとき、(式 3)は、 $(a+b) = 78.4761c$ となり、c が、 $(a+b)$ と比較して相対的に非常に小さな値となる。また、前述のように S/N 比が小さくなる傾向があることを考慮すると c の積分値はノイズに相殺され小さく計算されることが考えられ、(式 2)から酢酸ビニル含有量が低く算出されると推定される。

このように ^1H -NMR の積分の測定におけるわずかな誤差は、酢酸ビニル含有量の定量値に大きな影響を与えるものと考えられる。

積分値の測定の誤差は、主に、溶解度が小さいことに起因していることから、溶解を十分行い、積算回数を増加するとバラツキも減少すると考えられる。

^1H -NMR 法によるエチレン - 酢酸ビニルにおいてはバラツキが大きいことから、測定値が境界値の 5% 付近の場合は、位相の調整、積分の区切り方等に十分注意を払いながら繰り返し測定する必要があると思われる。

しかしながら、測定値の 5%の境界値より十分離れている場合は、関税率表上の分類を決定するうえでは

採用できると考えられる。

4 要 約

^1H -NMR 法によるエチレン - 酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニルの定量においては、試料の溶解性が小さいことから積分値に誤差を生じ、定量値にバラツキが生じやすいことが判明した。したがって、定量に際

しては、溶解をできるだけ十分行うこと、積算回数を増加すること、位相の調整及び積分の区切りに十分注意を払うことが必要と認められる。

しかしながら、一般的に、 ^1H -NMR 法により、共重合体中のモノマーユニットの定量を行うことは可能と考えられていることから、他の高分子においては、税関分析にも十分応用できると思われる。

文 献

- 1) 本誌 2, 63, 196
- 2) 本誌 29, 113, 1989
- 3) 高分子分析ハンドブック 日本分析化学会編
- 4) 本誌 9, 25, 1969
- 5) 額田健吉：核磁気共鳴法 オーム社