

NMR法を用いた重合体中のオキシエチレン単量体の平均重合度の算出

葛岡 孝太*, 安藤 利典*, 小曾根 一欽*

Determination of the Weight Average Degree of Polymerization of oxyethylene monomer by NMR

Kota KUZUOKA*, Toshinori ANDO* and Kazuyoshi KOSONE*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

Polymer is classified according to an average polymerization degree under heading 38.24 or 39.01~39.11. Therefore, it is important to accurately measure average polymerization degree for correct classification. We calculate the average polymerization degree of poly(oxyethylene) derivative by NMR. The measurement values obtained using the ¹H-NMR and ¹³C-NMR methods agreed with the standard value provided by the producer. Consideration of the pulse delay times improves the result of the ¹³C-NMR method. It was confirmed that Trimethylsilyl (TMS) derivatization is an effective method to calculate average polymerization degree.

1. 緒 言

重合体である合成樹脂は、関税率表第39類注3(c)の規定により平均重合度が5以上の中は第39.01~39.11項に分類され、平均重合度が5未満の中は第38.24項に分類される。正確な分類を行うために、重合体の平均重合度を求めるることは重要である。

重合体の平均重合度の算出には、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いた重合体の分子量測定により行われることが多いが、平均重合度を正確に求めるには、分析試料と同種の構造を有しかつ分子量分布が既知の標準試料が必要となる。しかし、分析対象物は多種で様々な構造を有することから、すべての分析試料に対応するための標準試料を事前に用意することは非常に困難である。

一方、標準試料を要せずに平均重合度を求める方法としてNMR法がある。NMR法に用いられる代表的な測定核種には¹Hと¹³Cがあり、¹H-NMR法は感度が高く短時間で測定が可能だが分解能が低く、¹³C-NMR法は、分解能は高いが感度が低く測定に時間を要する。また、TMS化処理と¹H-NMR法を併用することで¹H-NMR法では算出の基準となるシグナルが明確ではなく平均重合度が算出できないような試料に対して平均重合度を短時間で算出可能とするような方法も存在する¹⁾。

本研究では、重合体中のオキシエチレン単量体の平均重合度を上記複数のNMR法により算出し、その結果について検討を行った。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料

ポリエチレングリコールモノ-4-ノニルフェニルエーテル3種（平均重合度2.1, 5.3, 15.5のもの）（東京化成工業）
ポリエチレングリコールモノステアラート3種（平均重合度2.0, 4.2, 10.5のもの）（東京化成工業）

2.1.2 試薬

アセトニトリル（富士フィルム和光純薬）
重クロロホルム（富士フィルム和光純薬）
重メタノール（東京化成工業）
ヘキサメチルジシラン（東京化成工業）
トリメチルクロルシラン（東京化成工業）

2.2 装置及び測定条件

装置：核磁気共鳴装置 JNM-ECZ500R（日本電子株式会社製）

溶媒：重クロロホルム、

重メタノール（ポリエチレングリコールモノ-4-ノニルフェニルエーテルの¹H-NMR測定のみ使用）

測定核種：¹H, ¹³C

積算回数：8回（¹H-NMR）

2048回（¹³C-NMR）

パルス角：90°

パルス遅延時間：10秒（¹H-NMR）

10秒（¹³C-NMR, パルス遅延時間調整前）

60秒（¹³C-NMR, パルス遅延時間調整後）

2.3 測定方法

2.3.1 $^1\text{H-NMR}$ 法による測定

試料約 10 mg を重クロロホルム又は重メタノールに溶解し、外径 5 mm の NMR 用試料管に入れて測定を行った。各試料について 3 検体ずつ測定を行った。

2.3.2 $^{13}\text{C-NMR}$ 法による測定

試料約 300 mg を重クロロホルムに溶解し、外径 5 mm の NMR 用試料管に入れて 1 検体測定を行った。

2.3.3 TMS 化を用いた $^1\text{H-NMR}$ 法による測定

試料約 10 mg をアセトニトリル 1 mL に溶解し、ヘキサメチルジシラザン 0.5 mL、トリメチルクロルシラン 0.2 mL を加えた。その後 70 °C の水浴上で加温した後、100 °C のホットプレート上で加熱し溶媒を留去したものを TMS 化試料とした。TMS 化試料を重クロロホルムに溶解し、ろ過を行い、外径 5 mm の NMR 用試料管に入れて測定を行った。各試料について 3 検体ずつ測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 $^1\text{H-NMR}$ 法及び $^{13}\text{C-NMR}$ 法（パルス遅延時間調整前）による測定

試料の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル及び $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを Fig.1, Fig.2 に、シグナルの面積値を用いて平均重合度を算出した結果を Table 1, Table 2 にそれぞれ示す。 $^{13}\text{C-NMR}$ 法による定量は感度が低く積算回数を増やす必要があるため測定に長時間要する。そのため、 $^{13}\text{C-NMR}$ 法では検体数を 1 とした。ポリエチレングリコールモノー4-ノニルフェニルエーテルはフェニル基を、ポリエチレングリコールモノステアラートは末端のメチル基を基準にして平均重合度の算出を行った。

Table 1 Weight Average Degree of Polymerization of Polyethylene Glycol Mono-4-nonylphenyl Ether by NMR method

	$n=2.1$		$n=5.3$		$n=15.5$	
	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
1	2.0		5.2		15.5	
2	2.1	2.1	5.2	5.3	15.4	16.9
3	2.1		5.2		15.2	
average	2.1	2.1	5.2	5.3	15.4	16.9

Table 2 Weight Average Degree of Polymerization of Polyethylene Glycol Monostearate by NMR method

	$n=2.0$		$n=4.2$		$n=10.5$	
	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
1	2.0		3.8		9.8	
2	1.9	1.8	3.8	3.5	9.8	9.1
3	1.9		3.7		9.7	
average	1.9	1.8	3.8	3.5	9.8	9.1

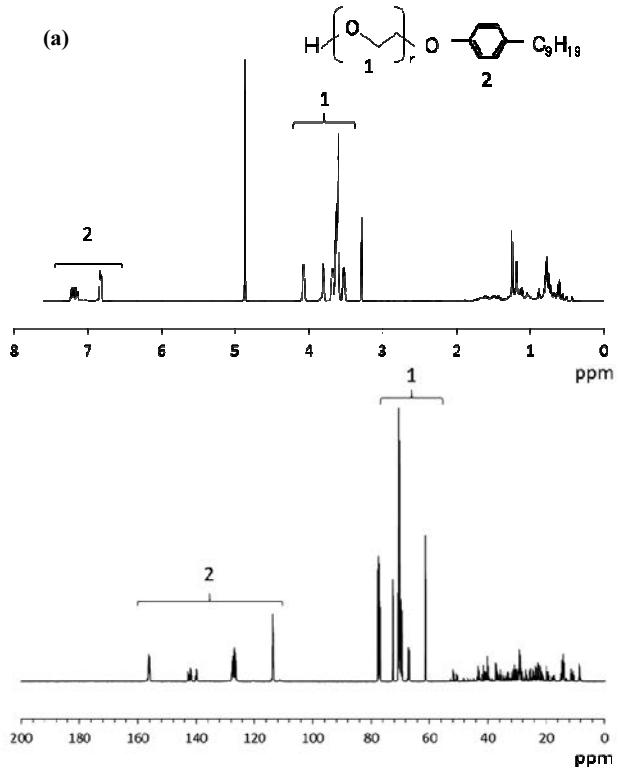


Fig. 1 (a) $^1\text{H-NMR}$ and (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of Polyethylene Glycol Mono-4-nonylphenyl Ether

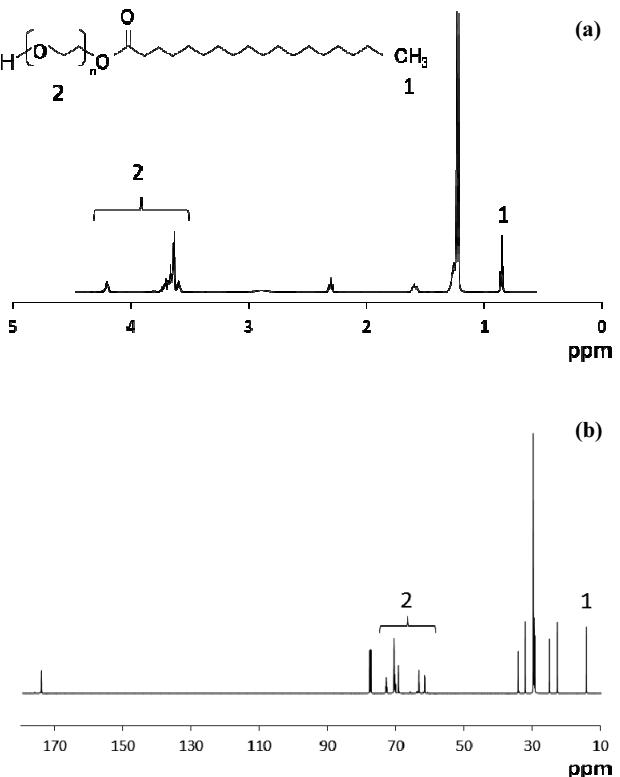


Fig. 2 (a) $^1\text{H-NMR}$ and (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of Polyethylene Glycol Monostearate

¹H-NMR 法及び ¹³C-NMR 法により算出した平均重合度は、ほとんどの試料においてメーカーが提示している値に相当する値を示した。しかし、2 試料（平均重合度が 15.5 のポリエチレングリコールモノ-4-ノニルフェニルエーテル及び平均重合度が 10.5 のポリエチレングリコールモノステアラート）の ¹³C-NMR 法により算出した平均重合度はメーカーが提示している値と比べ 1 以上離れていた。

3.2 ¹³C-NMR 測定（パルス遅延時間調整後）による測定

3.1 で 2 試料の ¹³C-NMR 法により算出した平均重合度はメーカーの提示している値から 1 以上離れていた。¹³C の緩和時間は ¹H の緩和時間と比べて長いことから、算出した平均重合度が離れた理由は緩和時間の不十分によるものであると考えられる。正確な ¹³C-NMR 法による定量のためには測定条件の一つであるパルス遅延時間を緩和時間の 5 倍以上に調整する必要がある²⁾。そこで、2 試料のおおよその緩和時間を求め、¹³C-NMR 測定を行う際のパルス遅延時間を当初の 10 秒から 60 秒に変更することとした。パルス遅延時間調整後の 2 試料の ¹³C-NMR 法により算出した平均重合度を Table 3 に示す。

Table 3 Weight Average Degree of Polymerization of (a) Polyethylene Glycol Mono-4-nonylphenyl Ether and (b) Polyethylene Glycol Monostearate by ¹³C-NMR method changed repetition delay

(a) Polyethylene Glycol Mono-4-nonylphenyl Ether

repetition delay	n=15.5
10	16.9
60	15.1

(b) Polyethylene Glycol Monostearate

repetition delay	n=10.5
10	9.1
60	10.3

パルス遅延時間を調整することで ¹³C-NMR 法により算出した平均重合度とメーカーが提示している値との差が小さくなり、平均重合度の算出結果に改善が認められた。

ここまで実験で、¹H-NMR 法及び ¹³C-NMR 法でいずれも良好な結果が得られた。よって、NMR を用いて重合体の平均重合度を求める場合は、測定時間短縮の観点からまず ¹H-NMR 法を用いて測定を行い、¹H-NMR 法では基準シグナルが明確ではなく、平均重合度の算出ができないものについては二つ目の方法として ¹³C-NMR 法を用いることが望ましいと考えられる。

3.3 TMS 化処理を用いた ¹H-NMR 法による測定

平均重合度の算出を行う際に、短時間で測定可能な ¹H-NMR 法が適用できる試料種類を増やすために前処理として TMS 化処理が用いられる場合がある。そこで、¹H-NMR 法では末端のメチル基が明確ではないポリエチレングリコールモノ-4-ノニルフェニルエーテルを用いて TMS 化処理を行い ¹H-NMR 法の検討を行った。

TMS 化処理を行ったポリエチレングリコールモノ-4-ノニル

フェニルエーテルの ¹H-NMR スペクトルを Fig.3 に、平均重合度の算出結果を Table 4 に示す。

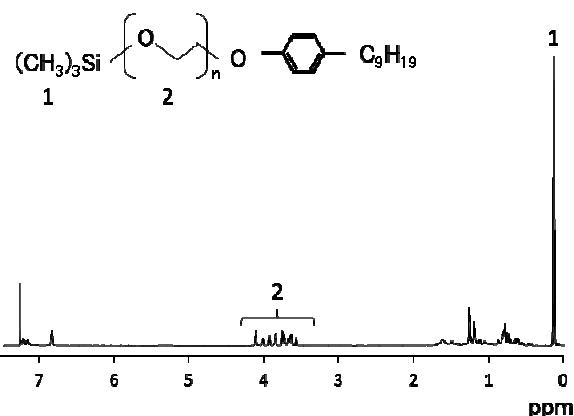


Fig.3 (a) ¹H-NMR spectra of TMS derivatization Polyethylene Glycol Mono-4-nonylphenyl Ether

Table 4 Weight Average Degree of Polymerization of TMS derivatization Polyethylene Glycol Mono-4-nonylphenyl Ether by ¹H-NMR method

	n=2.1	n=5.3	n=15.5
1	2.1	5.1	15.3
2	2.1	5.2	15.5
3	2.2	5.1	15.1
average	2.1	5.1	15.3

TMS 化処理を行うことで、基準となるシグナルを明確にすることができた。TMS 化反応が完全に進行し、算出した平均重合度がメーカーの提示している値に相当した値を示していることから、¹H-NMR 法では基準となるシグナルが明確ではない試料について、TMS 化処理は有用であることが確認できた。

4. 要 約

本研究では、NMR を用いてポリエチレングリコールモノ-4-ノニルフェニルエーテル及びポリエチレングリコールモノステアラートのポリオキシエチレン単量体の平均重合度を NMR を用いた複数の方法により算出し検討を行った。

¹H-NMR 法及び ¹³C-NMR 法により算出した平均重合度はいずれもメーカーが提示している値に相当する値を示したが、特に ¹³C-NMR 法についてはパルス遅延時間を調整する必要がある。

¹H-NMR 法の適用できる試料の種類を増やすための TMS 化処理と ¹H-NMR 法の併用法について検討を行った結果、TMS 化処理により平均重合度の算出が容易になった。また、TMS 化反応が完全に進行し、算出した平均重合度がメーカー提示している値に相当した値を示したことから、TMS 化処理は平均重合度の分析において有用であることが確認できた。

以上の結果から、¹H-NMR 法及び ¹³C-NMR 法はいずれも重合体中の単量体の平均重合度を求める方法として有用であり、TMS 化処理等を用いても ¹H-NMR 法が適用できない試料について ¹³C-NMR 法を用いることが望ましいと考えられる。

文 献

- 1) 横内未知夫, 西谷宏: 日本化粧品技術者会会誌, **10**, 49 (1976)
- 2) 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修, 鎌田利紘: “有機化合物のスペクトルによる同定法”, P219 (2006), (東京化学同人)