

ノート

シリコンオリゴマーの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

シリコンオリゴマーはシリコン樹脂、シリコンゴムの原料として使用されるほか、シリコン油として、離型剤、潤滑剤、擁水剤、繊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分離された同族体及び異なった同族体間の保持時間と Si 数との関係性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 μ A

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 $\times$ 3mm ϕ ガラスカラム

カラム温度：50~250°C 6°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

H₃ (デカメチルシクロペンタシロキサンとのピークと重なる)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 H₂, H₃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⁺-CH₃) 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 0.08ppm に ≧Si-CH₃ プロ

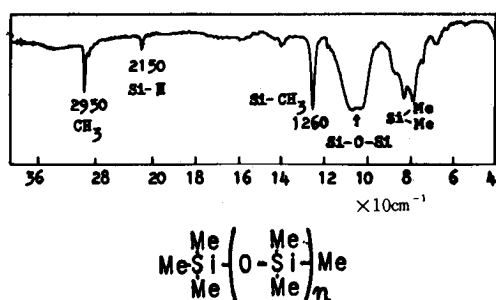


Fig.1 IR Spectrum of dimethylpolysiloxane.

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

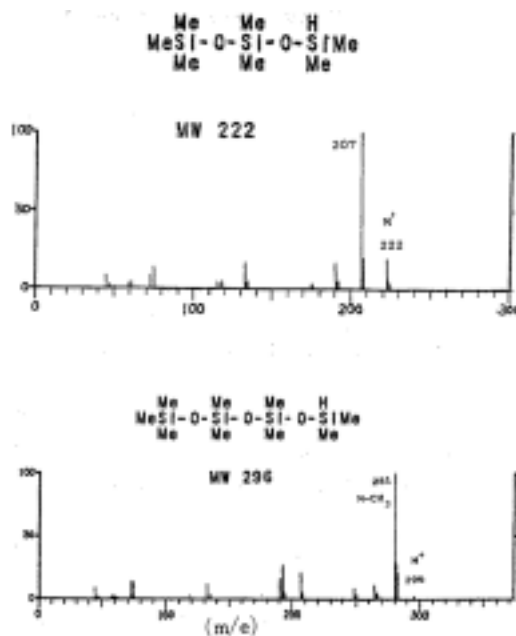


Fig.3 GC-Mass Spectra of hydrogenmethylpolysiloxane.

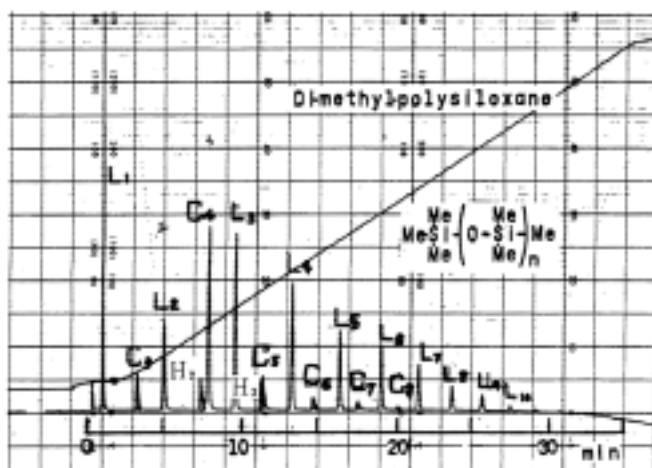
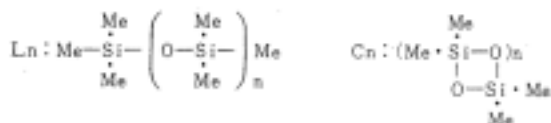


Fig.2 Gas chromatography of dimethylpolysiloxane containing dimethylcyclopentasiloxane.



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。

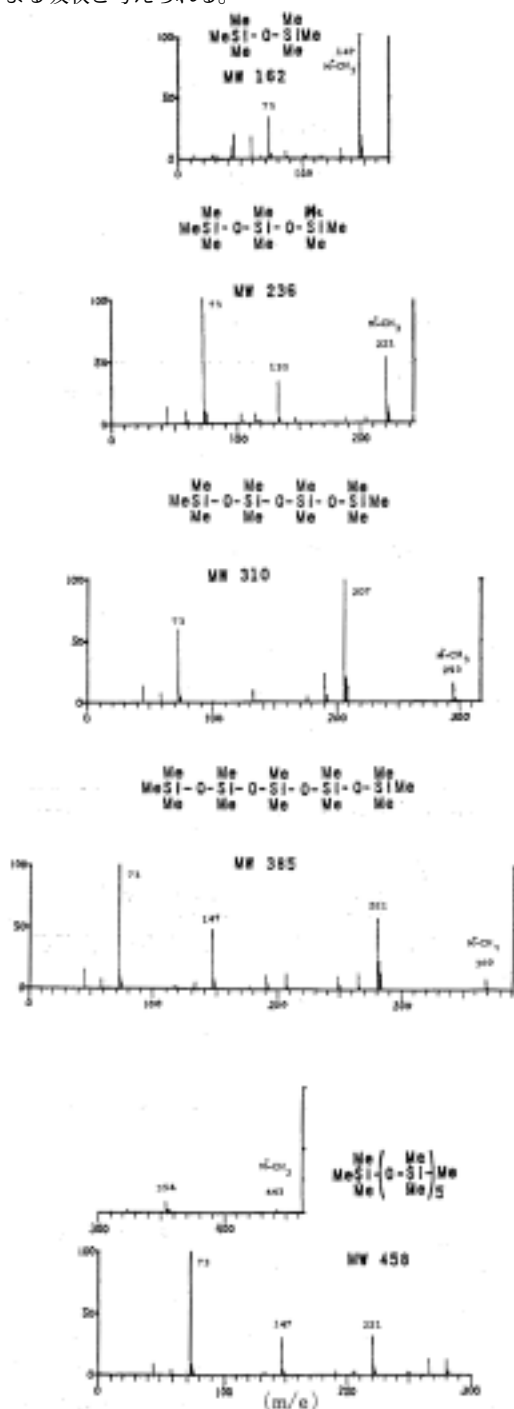


Fig.4 GC—Mass Spectra of dimethylpolysiloxane.

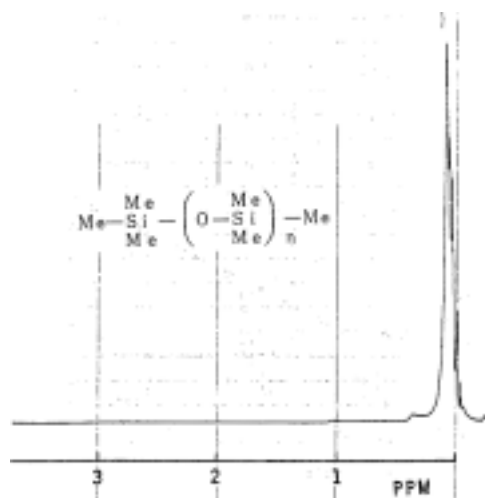


Fig.5 NMR Spectrum of dimethylpolysiloxane.

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 CH_3 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。

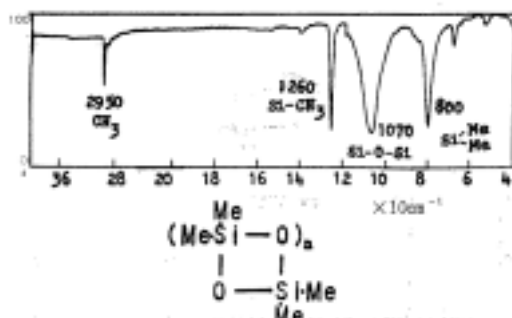


Fig.6 IR Spectrum of dimethylcyclopentasiloxane.

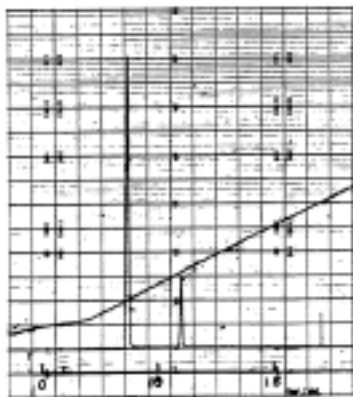


Fig.7 Gas chromatography of dimethylcyclopolsiloxane.

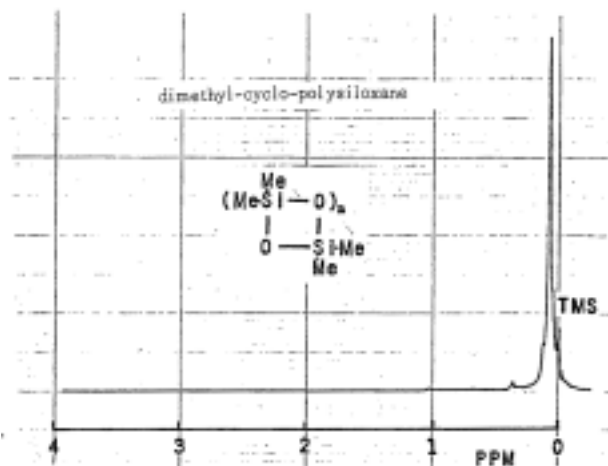


Fig.9 NMR Spectrum of dimethylcyclopolsiloxane.

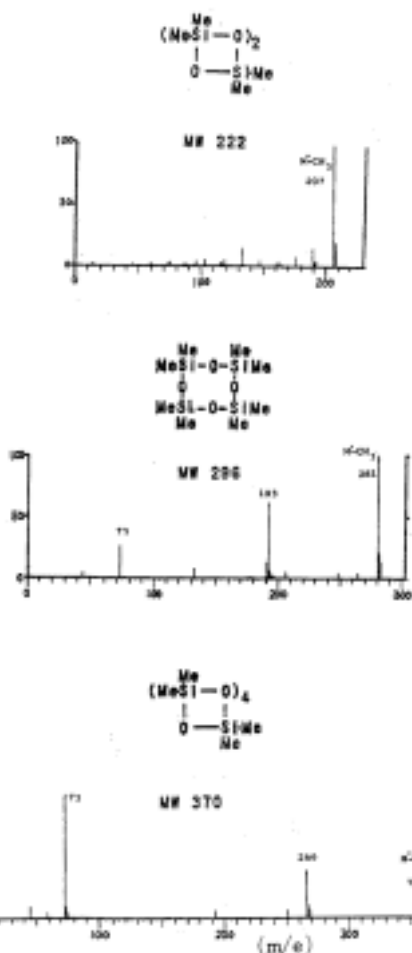


Fig.8 GC-Mass Spectra of dimethylcyclopolsiloxane.

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。

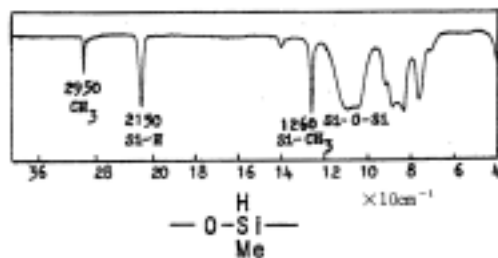


Fig.10 IR Spectrum of hydrogenmethylpolysiloxane.

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 SiH プロトンとのカップリングによって 2 本に分裂した SiCH_3 の吸収が 0.08ppm に、また 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 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確定される。

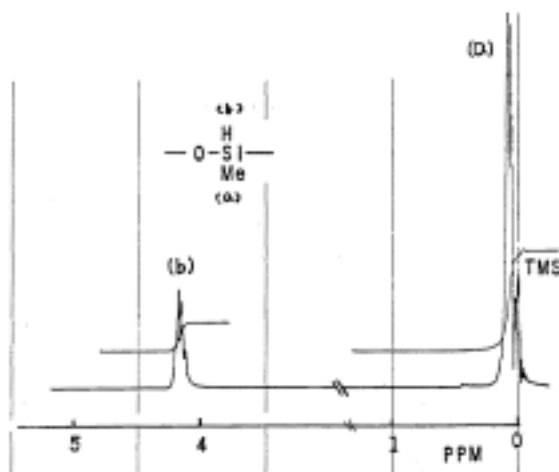


Fig.11 NMR Spectrum of hydrogenmethylpoly-siloxane.

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、

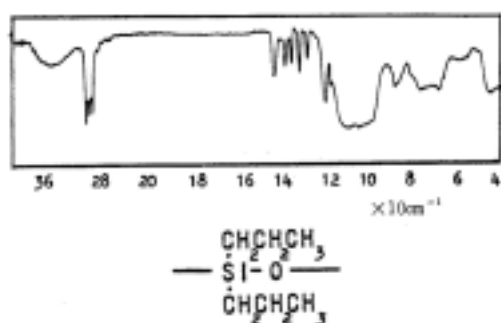


Fig.12 IR Spectrum of dipropylpolysiloxane.

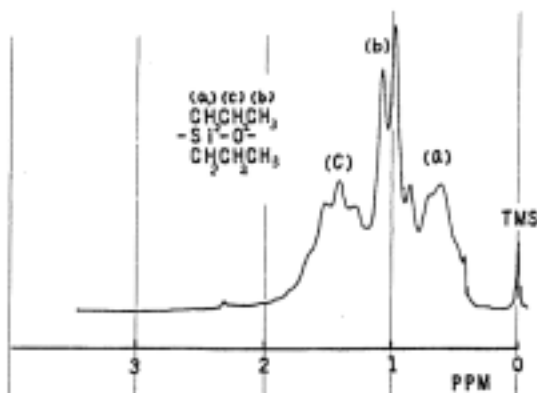


Fig.13 NMR Spectrum of dipropylpolysiloxane.

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 $\text{Si}-\text{CH}_2-$ $\rightarrow \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 及び $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 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} ($\text{C}=\text{C}$)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 5.7~6.3ppm 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。

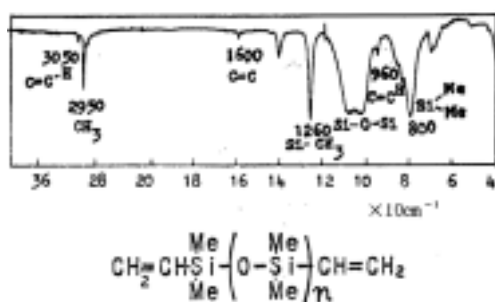


Fig.14 IR Spectrum of end-vinyl dimethylpolysiloxane.

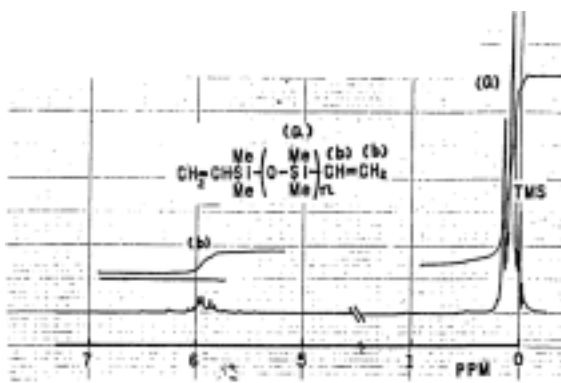
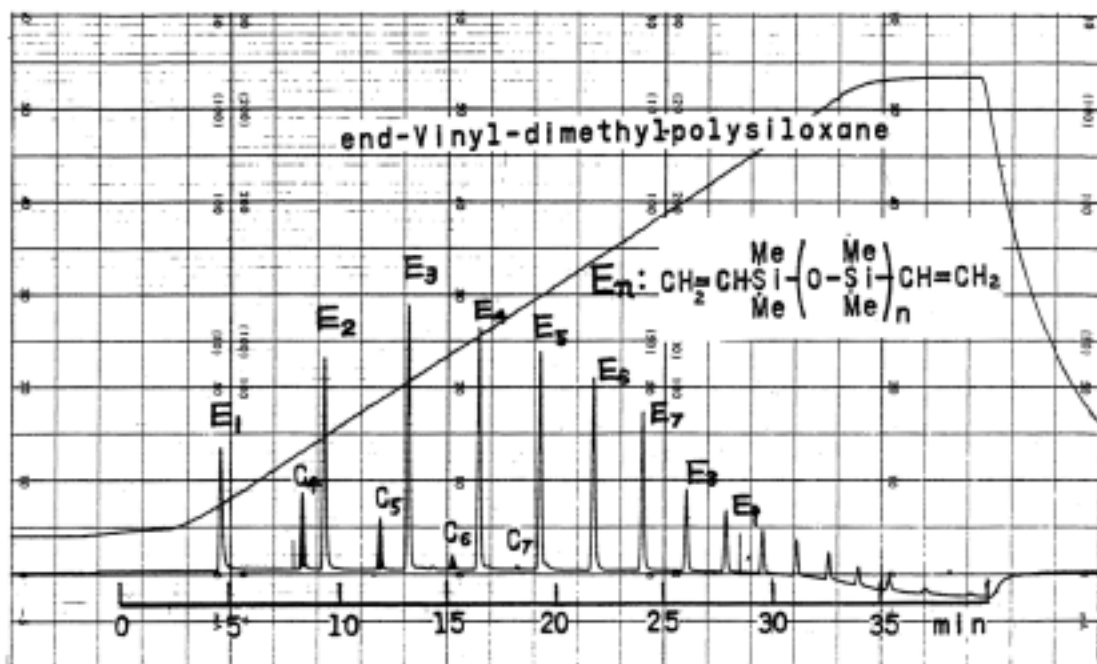


Fig.15 NMR Spectrum of end-vinyl dimethylpolysiloxane.



Fi.16 Gas chromatography of end—vinyl dimethylpoloxane containing dimethylcyclopolsiloxane.

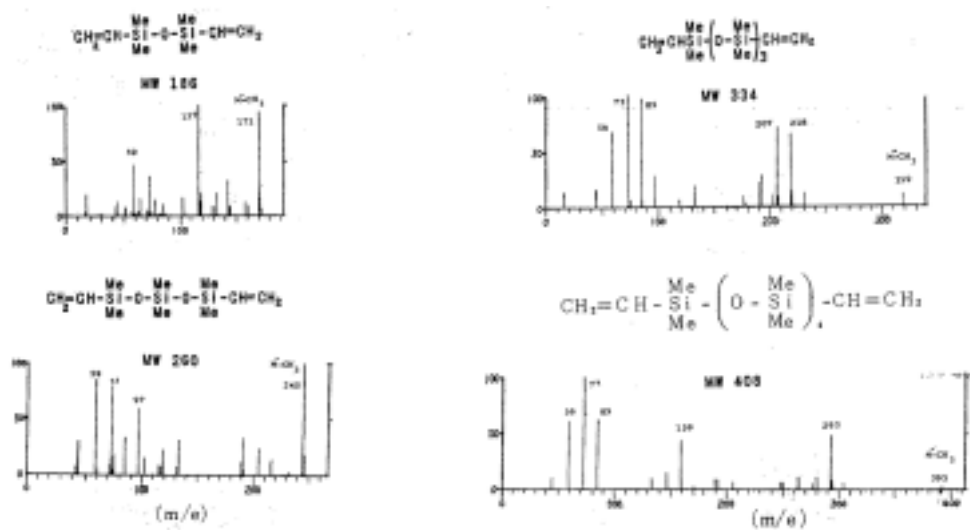


Fig.17 GC—Mass Spectra of end—vinyl dimethylpolysiloxane.

3・6 メトキシメチルポリシロキサン

メトキシメチルポリシロキサンの 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

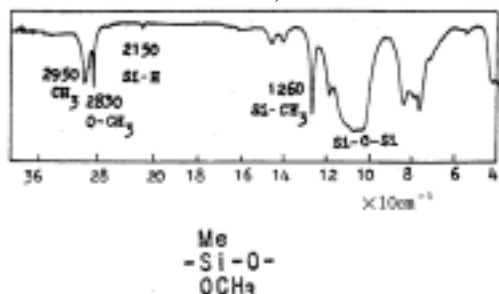


Fig.18 IR Spectrum of methoxymethylpolysiloxane.

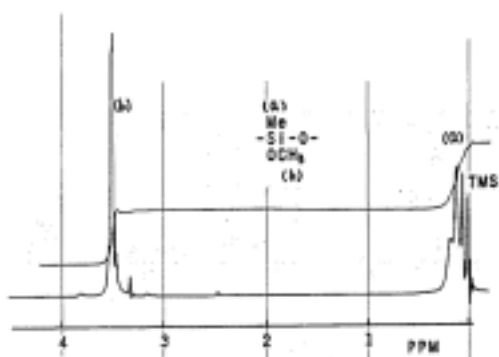


Fig.19 NMR Spectrum of methoxymethylpolysiloxane.

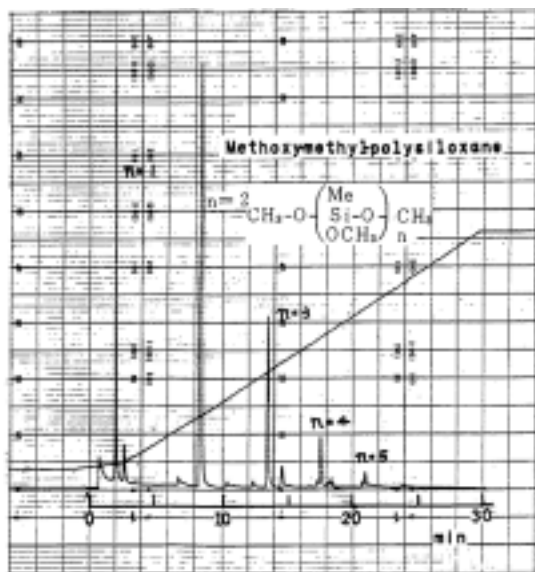


Fig.20 Gas chromatography of methoxymethyl polysiloxane.

シャープな吸収が 2830cm^{-1} に比較的顕微にみられる。

NMR スペクトル Fig.19 では 3.5ppm に 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ロキ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、マスマスペクトル Fig.21 から、末端

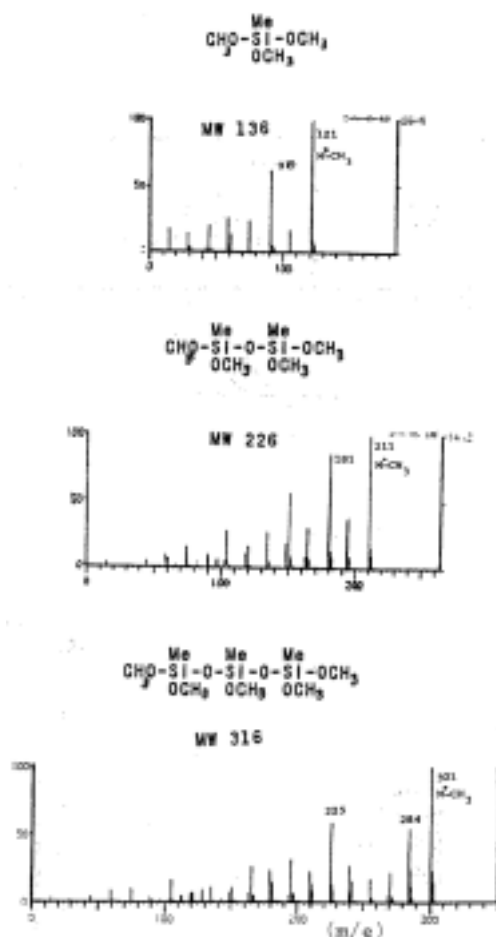


Fig.21 GC-Mass Spectra of methoxymethylpolysiloxane.

がジメトキシメチルシロキサンになっているメトキシメチルポリシロキ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……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 ($\text{M}^+ - 15$) 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 SiCH_2 -プロトンの吸収が、隣接する CH_2 及び CF_3 のプロトン及びフッ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。 $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$ プロトンの吸収も、隣接する CH_2 、プロトン及びフッ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

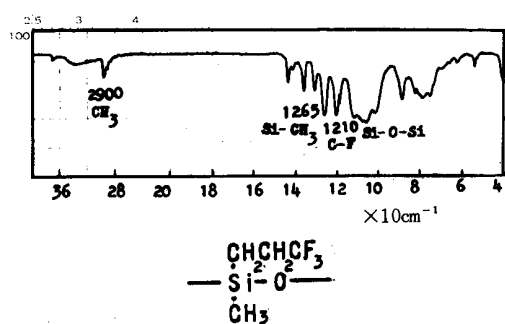


Fig.22 IR Spectrum of 3·3·3 trifluoroalkylpolysiloxane.

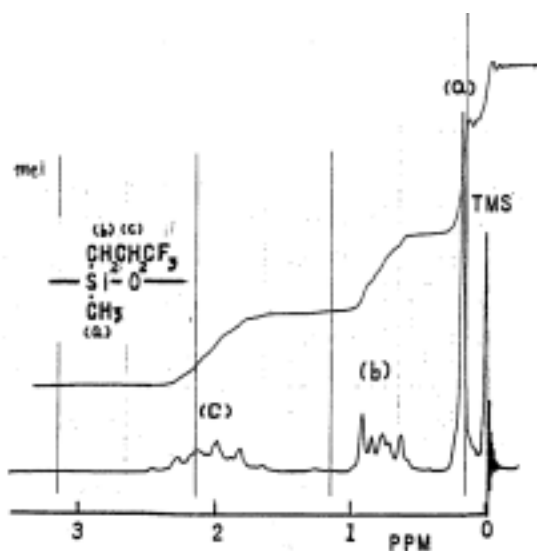


Fig.23 NMR Spectrum of 3·3·3 trifluoroalkylpolysiloxane.

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

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 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ポリシロキサンであることが同定される。

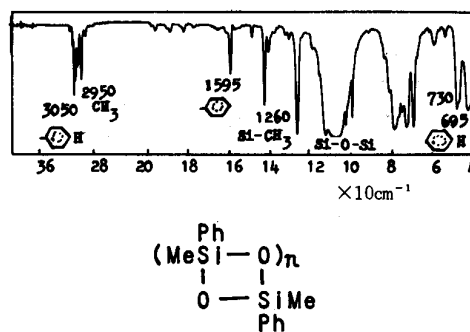


Fig.24 IR Spectrum of phenylmethylcyclopolydimethylsiloxane.

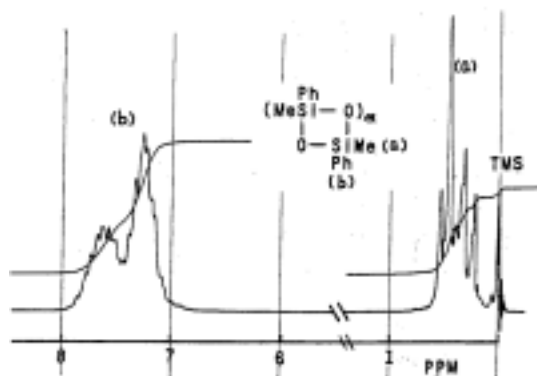


Fig.25 NMR Spectrum of methylphenylpolysiloxane.

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 $0.3\sim 1.0\text{ppm}$ に SiC_2H_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 SiCH_2CH_3 の特徴的な吸収である。 $0.8\sim 1.0\text{ppm}$, 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。

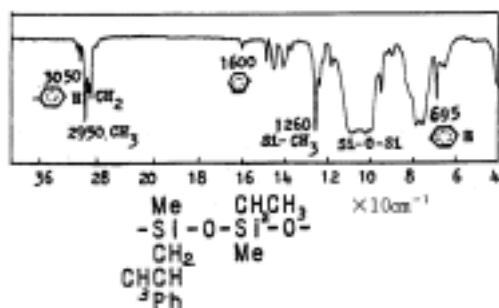


Fig.26 IR Spectrum of methylethylpropophenylpolysiloxane.

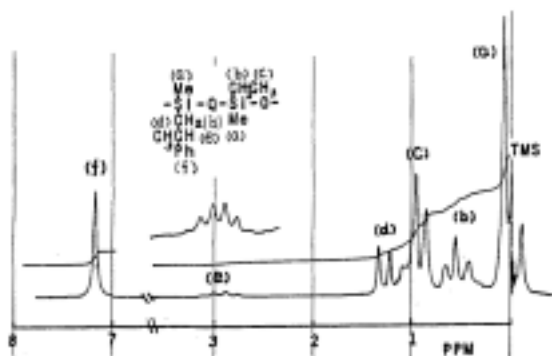


Fig.27 NMR Spectrum of methylethylpropophenylpolysiloxane.

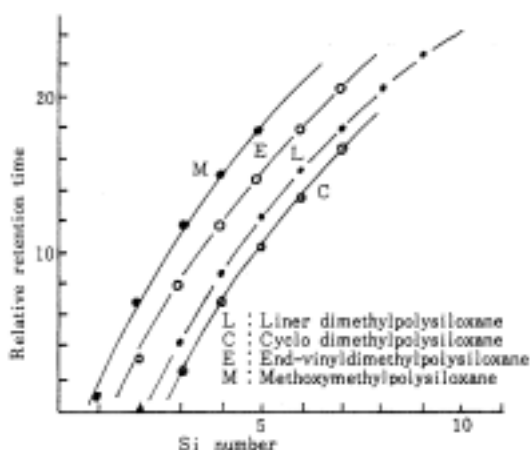
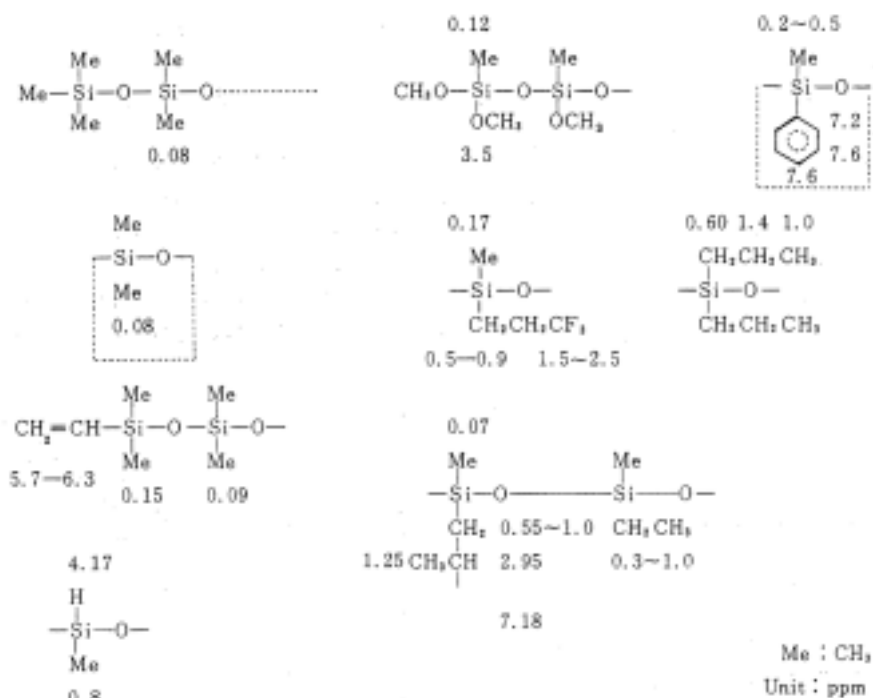


Fig.28 Relationship between Si number and relative retention time of silicone oligomers on gas chromatography.

Table1 Characteristic IR absorption of silicone oligomers.

Function group	Characteristic IR absorption band
$\text{Si}-\text{CH}_3$	2950, 1440, 1260 (unit: cm^{-1})
$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	800
$\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2950, 2920, 2860, 1460
$\text{Si}-\text{H}$	2150
$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	1000, 1100
$\text{C}=\text{C}$	1595, 960
C_6H_5	3050, 1600, 1490, 730, 695
$\text{O}-\text{OCH}_3$	2830, 1460
CF	1210, 900

Table.2 Characteristic NMR absorption band of silicone oligomers



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 Origomers.

Keiichi FUJITA and Shin-ichiro KUWATA

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

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

271 Japan.

—Received Sep. 30, 1976—