

ノート

GPC, NMR等によるエポキシオリゴマーの重合度の測定

門坂 忠雄*

1 緒 言

エポキシポリマーはコーティング材、電気絶縁材料、積層品及び接着材として広く用いられている。またエポキシオリゴマーはアルキド樹脂や油性ワニスの変性剤として、他の高分子や乾性油などに添加して用いられている。市販の未硬化エポキシポリマーは粘稠な液体から樹脂状固体のものまで種々のグレードのものがある。液体のものは粘度がかなり大きいにもかかわらず、重合度（重縮合度ともいわれる）は高くないことが知られている。¹⁾²⁾

関税率表において、重縮合物、重合物等をポリマーとして 39 類に分類するには、それ等が 5 単量体以上で構成されているかどうかが重要な要件となる場合が多い。従って、これ等について重合度を測定することが必要であり、特に 5 単量体付近のものについてはかなり精度よく測定する必要がある。

ポリマー等の税関分析には、GPC が非常に有用であることが藤田ら⁴⁾により報告されている。

ここでは、現在使用されているエポキシポリマーの 80%以上を占めているビスフェノール A とエピクロロヒドリンの重縮合物型のものについて、GPC による方法を中心に、¹H-NMR の信号の強度比及びエポキシ当量測定法により、平均構成単量体数を測定し、その結果について比較検討した。GPC は分取用カラムを用い各重合度に相当する画分を分取し、重量法により定量した。

2 実 験

2・1 試料

試料は Table 1 に示すビスフェノール A・エピクロロヒドリン重縮合物を用いた。A 及び B シリーズの製品は、以前輸入されていたが現在国産化されている。入

Table 1 Epoxy polymer samples

Sample	State	Color	Maker
A-1※	liquid	colorless	A (Japan)
A-2	— “ —, viscous	“	“
A-3	— “ —, very viscous	“	“
A-4	solid, brittle	pale yellow	“
A-5	— “ —	“	“
A-6	— “ — hard	“	“
B-1	liquid, viscous	colorless	B (Japan)
B-2	solid, brittle	“	“
B-3	— “ —	“	“
C-1※※	liquid viscous	“	C (U.S.A)

This contained 10 percent of butyl glycidyl ether as reactive diluent and were used for experiments after evaporation of its diluents.
This contain calcium carbonate and titanium dioxide.

手した試料も国産品である。試料 C-1 は輸入品で当所に分析依頼された試料で、クロロホルムによりポリマー分だけを分離し実験に用いた。

2・2 装置及び実験条件

2・2・1 GPC

GPC 法は試料を Table2 に示す測定条件等で分離し、溶出液を分取した。各画分を湯浴上で加熱して溶媒を除き、70 で真空乾燥後秤量して各重合度の重量比を算出した。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

Liquid chromatography	Japan Analytical Industry Co. LC-07
Column	JAILGEL 2 H(separation range)MW. 5000-1000 2cm ϕ ×60cm×2
Detector	RI
Eluent	CHCl ₃
Flow rate	3 ml/min.
Injection volume	3 ml
Sample concentration	5 W/V%

日立 R - 40 核磁気共鳴装置 (共鳴周波数 90MHz)

を用いて Tab13 の条件で測定を行い末端エポキシ基プロトンの積分強度に対するビスフェノール A 単位のメチルと芳香環プロトンの積分強度の和の比を測定し、それより重合度を算出した。なお積分は 5 回行い、その平均値を用いて比を計算した。

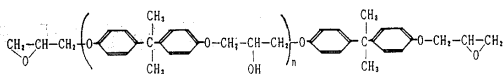
Solvent	CDCl ₃
Reference	TMS
Lock	D in solvent
H, level	coarse 10, fine 8~12
Concentration	0.4 g + CDCl ₃ , 1.0ml, 0.2 g + CDCl ₃ , 1.0ml (for A-5, A-6)

塩酸-ジオキサン法⁴⁾によった。すなわち、試料 0.1 - 0.5g を共栓フラスコに精秤し、新たに調製した塩酸ジオキサン溶液(濃塩酸 1.5ml を精製ジオキサン 150ml と混合したもの)10ml を加え溶解させた。約 20 分後中性エタノール 10ml を加え残っている塩酸をフェノールフタレインを指示薬として 0.1N 水酸化ナトリウムで逆滴定した。

3・1 重合度の数え方

ビスフェノール A 型エポキシポリマーはビスフェノール A とエピクロロヒドリンを水酸化ナトリウムの存在下で加熱させることにより製造され式(1)の構造を持っている。

ここでは、重合度を n ではなく税表分類の検討のために適した単位数 x で表すことにした。⁵⁾ピスフェノール A 及びエピクロルヒドリン単位（末端含める）をそれぞれ 1 単位と数えると次の関係が成立する。



$$x = 2n + 3 \quad (2)$$

数平均重合度 P_n 及び重量平均重合度 P_w は次式から求めた。

$$P_n = \frac{N_x X}{N_x X} = xX \quad (3)$$

$$P_W = \frac{N_X X^2}{N_X X} = W_X X \quad (4)$$

ここで、

 $N_x: X_{mer}$ として存在する分子数 $x : xmer$ の数分率

W_x : $xmer$ の重量分率

3 · 3 GPC

液状ポリマーのクロマトグラムを Fig. 1 に、固体ポリマーのクロマトグラムを Fig. 2 及び 3 に示した。試料 B - 1 及び C - 1 のクロマトグラムは A - 2 のそれとほとんど同じであった。試料 A - 1, A - 2 等で溶出容量 193ml の位置に出ているピークが最低の重合度すなわち、3 単量体単位の分子に帰属され、それから順に 5, 7, 9, 11 量体のピークと帰属される。

液状ポリマーは、糸を引く粘稠な A - 3 でも 3 量体の分子が最多成分であった。JAIGEL - 2H カラムでは、重合度 3 ~ 11 分子は分離できたが、重合度が 11 を超えるものは分離せず幅の広い山を描いた。溶出容量と分子量の対数をプロットすると Fig. 4 に示すように直線となる。各重合度の帰属の正しさを確認するため溶出容量 193ml のピークを分取し、NMR 法で測定すると重合度 3.0 となった。また、ビスフェノール A を無水酢酸 - 酢酸ナトリウムによりジアセチル化し、同様に GPC を測定した。その溶出容量 196ml について Fig. 4 から分子量を求めると 310 となり、理論上の分子量 312 にほぼ一致したので、Fig. 4 の結果は満足できるも

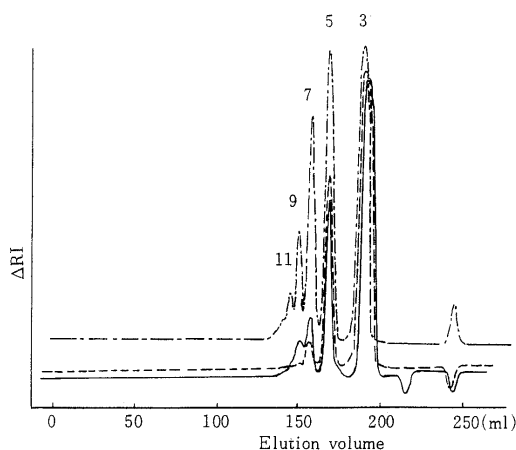


Fig. 1 Chromatograms of liquid epoxy polymers

— A-1
 - - - A-2
 - · - A-3

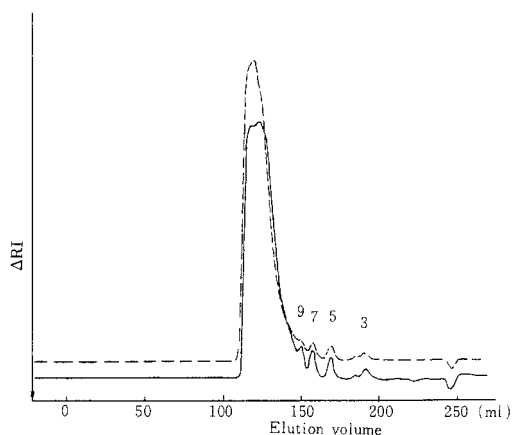


Fig. 3 Chromatograms of solid epoxy polymers

— A-5
 - - - A-6

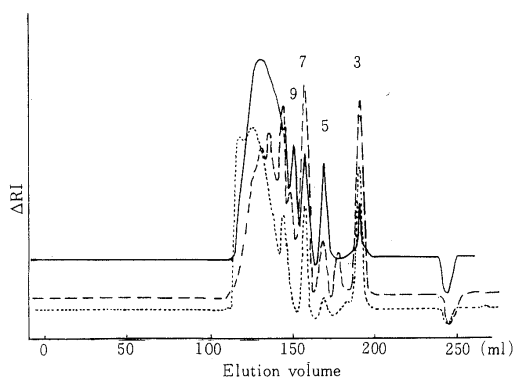


Fig. 2 Chromatograms of solid epoxy polymers

— A-4
 - - - A-2
 ····· A-3

のと考えられる。重合度 11 を超える分子量のものについては、ピーク位置から溶出容量と重合度の関係を推定した。

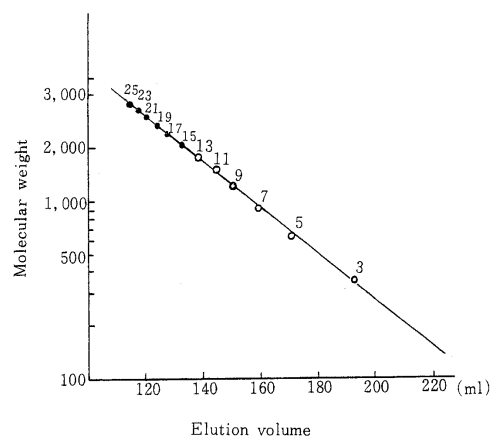


Fig. 4 Relationship between elution volume and Molecular weight of epoxy polymer

Column : JAIGEL - 2H

A figure beside a mark shows number of monomer units that composed epoxy polymer measured elution volume estimated position

液状製品について重合度の組成比を Table4 に示した。各種液状製品の粘度の相違は、これら重合度の組成比の違いに関係しているものと考えられる。

GPC 法では、各重合度成分を分取し重量法により定量するので、相対面積比法と異なり、重合度の違いによる相対感度の差異やベースラインの変動による定量値の変動がないという利点がある。

Table 4 Contents of molecules of each degree of Polycondensation in liquid products (%)

sample \ degree of p.	3	5	7	9	11	13
A-1	80.3	14.6	3.3	1.3	0.4	—
A-2	86.2	11.4	1.9	0.4	0.1	—
A-3	49.1	29.3	13.0	5.9	1.8	0.8
B-1	85.0	12.7	1.7	0.3	0.3	—
C-1	79.9	15.0	3.1	1.2	0.8	—

Table 4 の数値等を式 (3), (4) に入れて数平均重合度及び重量平均重合度を算出した。その結果は、他の方法の結果と共に Table 6 にまとめた。

分子の大小に関係なく分子を等しく考慮した数平均重合度は、重量平均重合度より理論的に常に低い値が出る。固体製品はクロマトグラムから高重合度製品でも 3, 5 及び 7 量体分子を少量であるが含んでいるので、数平均重合度は重量平均重合度よりかなり小さくなることが予想される。固体製品のうち高重合体のものでは、クロマトグラム上で大部分の成分は分離せず幅広い山を描いている。従って各重合度の正確な定量はできないので数平均重合度を求めることは困難である。幅広い山の頂点を重量平均重合度とみなし Fig. 4 の関係直線から重合度を求めた。試料 A - 5 及び A - 6 については、平均的な重合度部分がカラムの分離可能上限の分子サイズに相当する溶出容量近くで溶出されるため精度は悪い。

GPC 法は実際に試料を分子量に従い分画しているので最も信頼性が高いものと考えられ、特に低重合度生産品については、重量平均重合度及び数平均重合度が得られ、重合度の分布と物理的性質の関連性などを知ることのできるのだから有用である。

3・4 NMR

NMR スペクトルより末端エポキシ基の相対強度を測定して算出される重合度は、他の末端基定量法（エポキシ当量法を含め）と同じように数平均分子量である。

試料 A - 2 及び A - 5 の NMR スペクトルを Fig. 5 及び 6 に示した。他の試料も A - 2 及び A - 5 と類似したスペクトルを示した。これらのスペクトルの各バンドを Sadtler 標準スペクトルのエポキシ化合物を参考にして帰属した結果を Table 5 に示した。エポキシ基による 2 本のバンドの狭い間げきに - OH 基によるバンド (A - 2, B - 1 等低重合製品ではほとんど現われていない) が現われるのでそのままではエポキシプロトンの積分強度の測定が精度よくできない。そこで

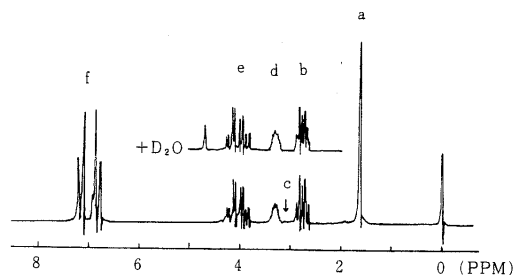


Fig. 5 NMR spectrum of epoxy polymer A - 2

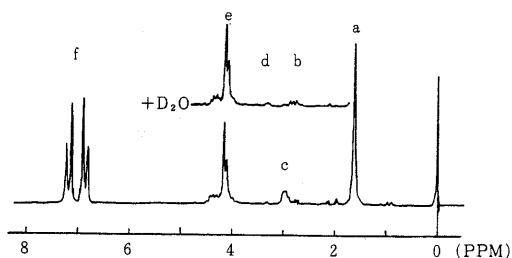


Fig. 6 NMR spectrum of epoxy polymer A - 5

重水を加え - OH を - OD 及び DHO に変えバンドを移動させて測定した。そのスペクトルは同じ図中に部分的に挿入した。高重合体製品の A - 5 及び A - 6 のスペクトルは、重水を加えてももとの位置に - OH バンドがわずかに残ったが、積分値の測定に当って、その部分を除いて行った。

理論的には、その構造式 (1) からエポキシ基プロトンに対するメチルプロトン及び芳香族プロトン数の比とそれらの強度比の間には次式が成立する。

$$\frac{6}{(6n+6) + (8n+8)} = \frac{b+d}{a+f} \quad (5)$$

ここで、

n: (1) 式で示すもの

a~f: Fig. 5, 6, 及び Table 6 に示した記号の

バンドの強度

この式から求めた値は低重合側では、GPC の結果とよい一致を示している。高重合側になると各ピークのすそが広がりベースラインからの立上りの点の判定が困難になること、エポキシ基の含量が小さくなり積分誤差が大きくなること等から、重合度測定の精度はやや低下するが、税関分析においては、十分採用できるものと考えられる。

Table 5 Assignment of protons in epoxy polymer

Band	chemical shift (δ)	assignment
a	1.6	$\phi - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \phi$
b	2.8	$-\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{H}$
c	3.0	$>\text{CH}-\text{O}-\text{H}$
d	3.3	$-\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2$
e	4.0	$-\text{CH}_2-\text{O}-\phi$ $-\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{H}$
f	7.0	protons of aromatic ring

3・5 エポキシ当量

エポキシ当量は、1 グラム当量のエポキシ基を含むポリマーのグラム数を表わしているので、これから重合度を求める方法は末端基定量法の一つといえる、

エポキシ当量から求めた数平均重合度は、低重合度製品では、他の方法による重合度に近い値を示すが、高重合度製品については、NMR 法による値より高い方へずれる。また個々の試料についても測定値のバラツキが大きかった。この原因としては、分子が大きくなるに従って反応性が低下するため見かけ上エポキシ含量が小さいという結果がでることによるものと考えられるが、

5 量体程度の分子については十分な精度がある。

Table 6 Average degree of polycondensation of epoxy polymers obtained by the three methods

Sample	method		Epoxy equivalent	
	P _n	P _w	value of eguiv.	P _n
A-1	3.3	3.5	217	3.7
A-2	3.2	3.3	190	3.3
A-3	3.9	4.6	254	4.2
A-4	—	13	924	13.6
A-5	—	17	2270	31
A-6	—	21	2620	37
B-1	3.2	3.4	203	3.5
B-2	6.3	9.0	469	7.2
B-3	—	15	930	13.7
C-1	3.3	3.6	185	3.2

4 要 約

市販のエポキシオリゴマー製品の平均重合度を GPC 法、NMR 法及びエポキシ当量法により測定する方法について検討した。

GPC 法においては、溶出容量と分子量の間に直線関係があるので、この関係から重合度を求めた。この方法により低重合度の物品については高い精度で重合度を測定できた。

NMR 法では、末端エポキシ基のプロトンの相対強度比から重合度を求めた。

エポキシ当量法では、塩酸 - ジオキサン法を応用した。

液体エポキシポリマーの重合度について、これら三方法により得られた結果はよく一致した。いずれの方法も低重合度製品に対して精度が高く、高重合度製品に対して精度が低下するが、税関における分析法としては、十分役に立つものと考えられる。三方法の中で GPC 法が最も信頼性が高く、低重合度製品については、重量平均及び数平均分子量が得られるので有用である。

今後高分子用カラムを使い、高重合度固体製品の GPC について検討することとしたい。また、エポキシ当量の測定については、例えば過塩素酸滴定法なども有効と考えられるので今後の検討課題としている。

文 献

- 1) 橋本邦之: “エポキシ樹脂” プラスチック材料講座 1, 43 日刊工業新聞社 (1969).
- 2) 垣内 弘: “エポキシ樹脂”, 12 昭晃堂 (1970).
- 3) 藤田桂一: 本誌, 16, 9 (1976).
- 4) 神原 周, 藤原鎮男: “高分子分析ハンドブック”, 865 朝倉書店 (1969).
- 5) 高分子学会 “高分子辞典”, 296 朝倉書店 (1971).

Determination of Average Degree of Polycondensation of Epoxy Oligomers by GPC, NMR and Epoxy equivalent Method

Tadao KADOSAKA*

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

The determination of average degree of polycondensation (DP) of bisphenol A type epoxy oligomer was performed by gel permeation chromatography (GPC), ¹H - NMR and epoxy equivalent method. JAIGEL - 2H column was used for the separation of polymers by GPC. In GPC method, the DP was estimated from the data which showed linear relationship between elution volume and molecular weight, and high accuracy were obtained for low DP products. In NMR method, the DP was calculated with relative ratio of the terminal epoxy proton intensity. In epoxy equivalent method, hydrochloric acid - dioxane method was applied. The DP values of liquid epoxy polymer by these three methods were comparable to each other.

- Received Sep. 16, 1980 -