

## 資料

 **$^{13}\text{C}$  - NMR スペクトルによる高分子の分析**

門坂忠雄, 牧田兼正\*

**Analysis of Polymers by  $^{13}\text{C}$  - NMR Spectrometry**

Tadao KADOSAKA and Kanemasa MAKITA \*

\* Osaka Customs Laboratory,

4 - 10 - 3, Minato - Ku, Osaka - Shi, 552 Japan

Many kinds of polymers and copolymers were studied with  $^{13}\text{C}$  - Nuclear magnetic resonance ( $^{13}\text{C}$  - NMR) spectroscopy for purpose of accumulating data with which a lot of imported polymer samples would be able to easily and certainly identified in customs laboratory.

$^{13}\text{C}$  - spectra were obtained on Hitachi R - 26 pulsed  $^{13}\text{C}$  - NMR spectrometer (10MHz, 4K bit memory computer). This report contains  $^{13}\text{C}$  - NMR spectra of 37 kinds of polymer and copolymers and assignments of their signals.

- Received Sep. 7, 1981 -

**1 緒 言**

合成高分子の一次形態のもの(粒,塊等及び半製品)は,関税率表において第39.01号の重縮合,重付加系の高分子と第39.02号の重合系の高分子に分類されている。これらの号は更に高分子の形態及び種類に従い細分されているので,高分子の種類を分析し鑑別する必要がある。

関税率表分類上の解釈は別として,一般にオリゴマーはその平均重合度5以上のものを高分子とみているが,分子量から重合度を算出する際には各モノマー単位の構造をある程度まで明確にする必要がある。

共重合体まで含めると一般に使用されている高分子の種類はきわめて多く,その上,社会情勢の変化につれ,特異な目的,機能を持つ高分子が製造される。こ

れら種々の高分子を的確に分析鑑別するには従来化学分析,赤外吸収スペクトル, $^1\text{H}$  - NMRスペクトル等の分析法が用いられてきたが,共重合物間の判別及び,類似高分子間の判別など困難な場合に遭遇する。これらの判別には $^{13}\text{C}$  - NMRスペクトルが非常に有力な手段となる。分子構造の解析には,もちろん $^{13}\text{C}$  - NMRスペクトルを用いるのが最も有効であると考えられる。

$^{13}\text{C}$  - NMRは高分子の骨格を構成している炭素の結合状態の直接の情報が得られ,また各炭素のシグナルが1本の鋭いピークとして現われることが多いため帰属が比較的容易という特徴を持っている。

本資料では,試薬として販売されている多種類の高分子及び輸入品の中で標準となると認められた高分子の試料について $^{13}\text{C}$  - NMRスペクトルの測定を行い,得られたスペクトルの各シグナルを文献,類似高分子又は同一構造基を持つ低分子化合物の既知のデータ

\* 大阪税關輸入部分析室 552 大阪市港区築港4 - 10 - 3

タ及びオフレゾナンス測定結果を参考に帰属を行った。

使用した装置は日立R-26型FT-<sup>13</sup>C-NMR測定装置(共鳴周波数10MHz)である。この装置は低分子化合物の分析に対して十分な性能を持っているが、高分子の立体規則性の研究等に使用するには性能不足を否定し難い。しかしこの装置を用いても一部の種類の試料(Fig. 3の塩化ゴム等のハロゲン化高分子など)を除き高分子の種類の判別が十分に可能であり、種々の高分子の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルのデータを蓄積して行けば高分子の関税率表上の分類にとって大いに役立つものと考え、本資料をまとめた。

## 2 実験

測定装置は日立R-26(共鳴周波数10MHz, パルス励起フーリエ変換型, 4Kバイトの記憶容量を持つ積算装置を備えている)を用いた。容媒は重クロロホル

ム又は重水を用い、一部の試料については重アセトン等を用いた。試料は大部分の場合30w/v%の濃度で測定した。しかし溶解度又は溶液の粘度からくる制約のためそれより低濃度で測定したものは特記した。化学シフトの基準物質は有機溶媒系の場合はテトラメチルシラン(TMS)を、重水の場合は毛細管に封入したTMS、又はジオキサンを用いた。

パルス間隔: 1~4 sec.

パルス角度: 標準 50 (その他 45°)

積算数: 4,000~70,000

なお、化学シフト値の装置に起因する誤差を小さくするため、若干の標準物質の実測化学シフト値を文献値と比較し化学シフト補正曲線を作成、これを用いてスペクトルを補正した。

## 3 結果

### 3・1 重合系高分子の<sup>13</sup>C-NMRスペクトル

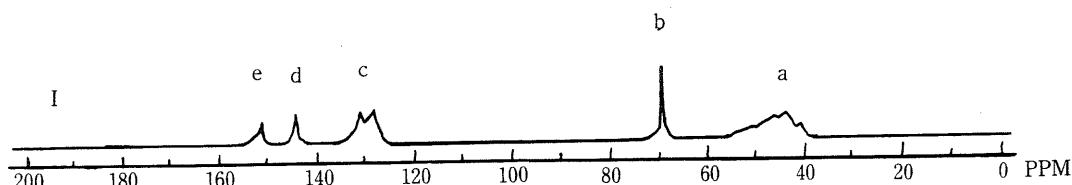
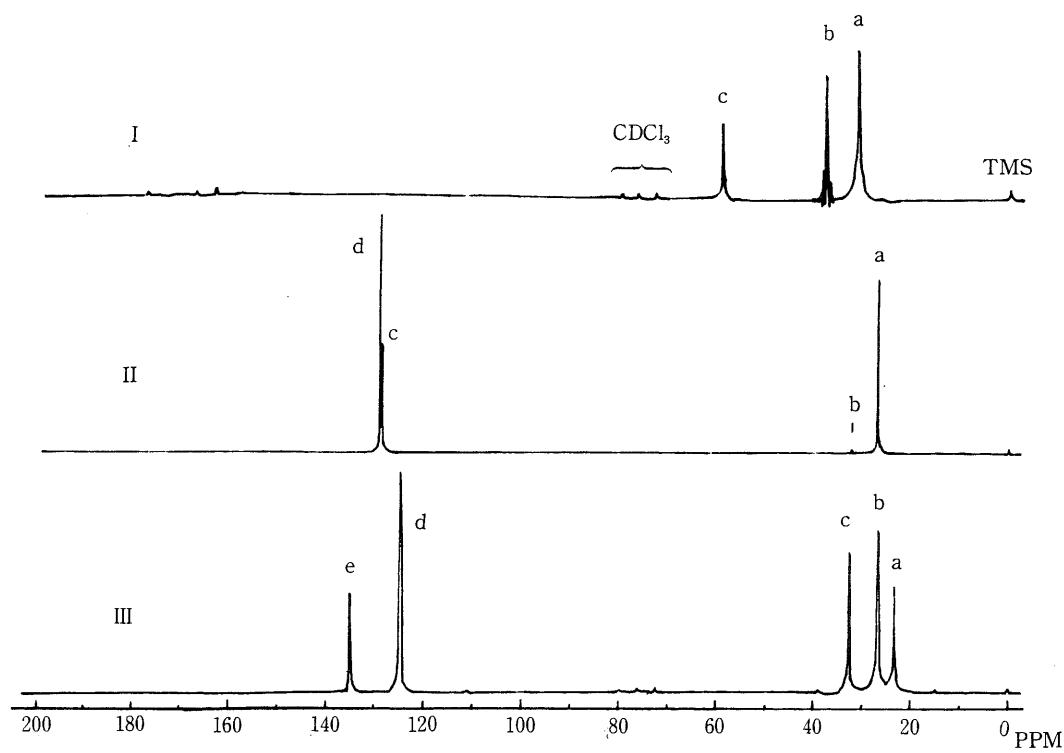


Fig. 1 <sup>13</sup>C-NMR spectra of sample I, and

Assignment

Sample	Signal	Chemical shift	Assignment	Measurment condition
I Polystyrene sulfonate sodium	a b c d e	{ 44.2 ppm 47 69.7 { 128.7 131.3 143.9 151.5	$  \begin{array}{c}  \text{a} \quad \text{a} \\  \text{CH}_2 - \text{CH} - \\    \quad   \\  \text{c} \quad \text{d} \\  \text{---} \quad \text{---} \\  \text{b} : \text{dioxane as reference}  \end{array}  $	① D <sub>2</sub> O ② 8900 ③ 1

①: Solvent ②: Number of transients ③: Pulse interval

Fig. 2  $\text{C} - 13$  NMR spectra of sample I, II, and III

Assignment :

Sample	Signal	Chemical shift	Assignment	Measurement condition
I Polyisobutylene (Opanol B-10)	a	31.0 PPM (q*)	$\text{CH}_3$	① $\text{CDCl}_3$ ② 16400 ③ 2
	b	38.9 (s*)	$\text{CH}_2 - \text{C} -$	
	c	59.2 (d*)	$\text{CH}_3$	
II Poly-1,4-cis-butadiene	a	26.9	$\text{CH}_2$	① $\text{CDCl}_3$
	b	32.5	$\text{CH} = \text{CH}$	② 7300
	c	{ 129.3 (d*) 129.5 (d*)	$\text{CH}_2$	③ 1
			c c	
			b : $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ in trans structure	
III Poly-cis-isoprene (Cariflex IR 309)	a	23.4	$\text{CH}_2$	① $\text{CDCl}_3$
	b	26.5	$\text{CH}_2$	② 16400
	c	32.4	$\text{C} = \text{C}$	③ 2
	d	125.2 (d*)	$\text{H}$	
	e	135.1 (s*)		

\* Results of off-resonance spectra

s : Singlet d : Doublet q : Quartet

① : Solvent ② : Number of transients ③ : Pulse interval

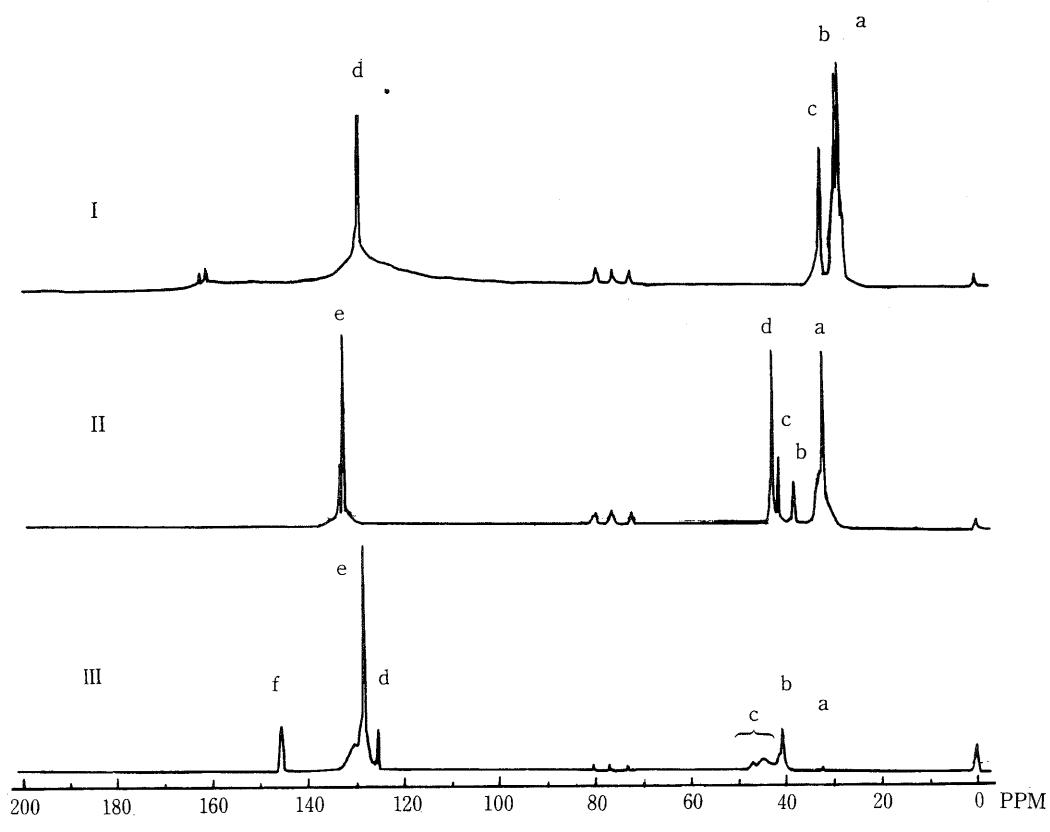


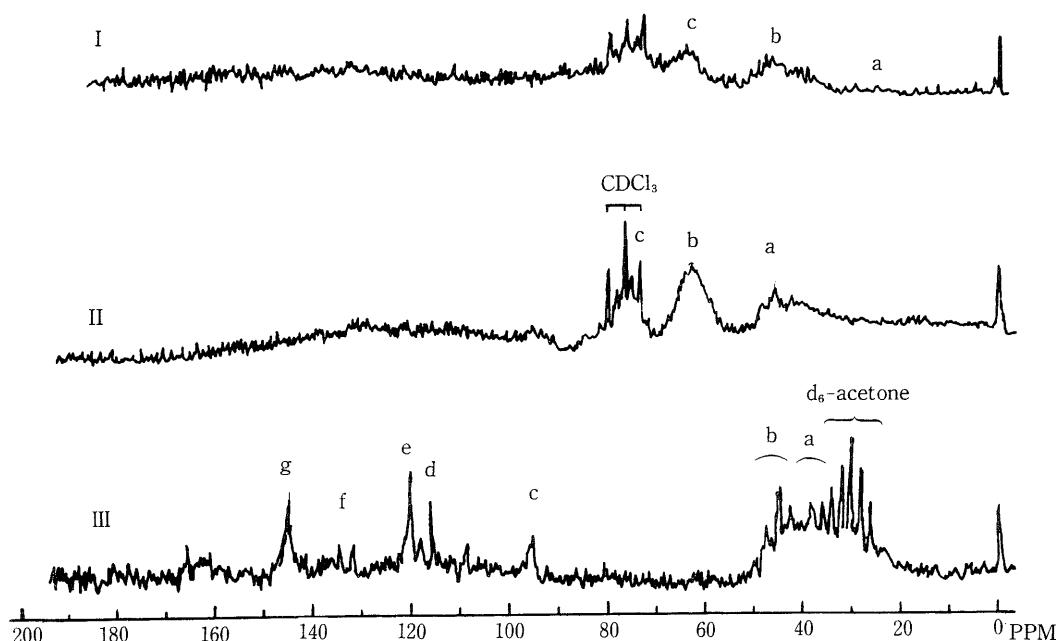
Fig. 3 C - 13 NMR spectra of sample I, II, and III

## Assignment

Sample	Signal	Chemical shift	Assignment	Measurement condition
I Polyoctenylene (Vestenamer 8012)	a	28.7 PPM	$\left( \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2 \right)_n$	① $\text{CDCl}_3$ ② 11200 ③ 4
II Polynorbornene (Norsorex N)	a	32.3	$\left( \begin{array}{c} \text{e} \quad \text{e} \\   \quad   \\ \text{d} \quad \text{d} \\   \quad   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_9 \end{array} \right)_n$	① $\text{CDCl}_3$ ② 16400 ③ 1 ④ 10W/V%
III High impact polystyrene	a	32.5	a : $=\text{CH}-\text{CH}_2$ in butadiene group	① $\text{CDCl}_3$ ② 15000 ③ 2
	b	40.8		
	c	{ 44.1 46.0	$\left( \begin{array}{c} \text{b} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\   \\ \text{c} \\   \\ \text{d} \end{array} \right)_n$	
	d	125.7		
	e	128.2		
	f	145.7		

s : Singlet d : Doublet q : Quartet

① : solvent ② : Number of transients ③ : pulse interval ④ : concentration

Fig. 4  $\text{C} - 13$  NMR spectra of sample I, II, and III

## Assignment

Sample	Signal	Chemical shift	Assignment	Measurment condition
I Chlorinated polypropylene	a	~25 PPM		① $\text{CDCl}_3$
	b	~47		② 11600
	c	~62		③ 2
II Chlorinated rubber (Alloprene R-10)	a	~45		① $\text{CDCl}_3$
	b	~63		② 29100
	c	~75		③ 2
III Vinylidene fluoride -hexafluoro- propylene copolymer (Fluorel FC-2170)	a	$\begin{cases} 35.4 \\ 38.1 \end{cases}$		① $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
	b	$\begin{cases} 44.2 \\ 46.8 \end{cases}$	$\left( \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{C} \end{array} \right)_m$	② 17700
	c	95.5	$\left( \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{C} \end{array} \right)_n$	③ 1
	d	75.7		
	e	120.2		
	f	132.5		
	g	134.4		
		145.0		

① : Solvent ② : Number of transients ③ : Pulse interval

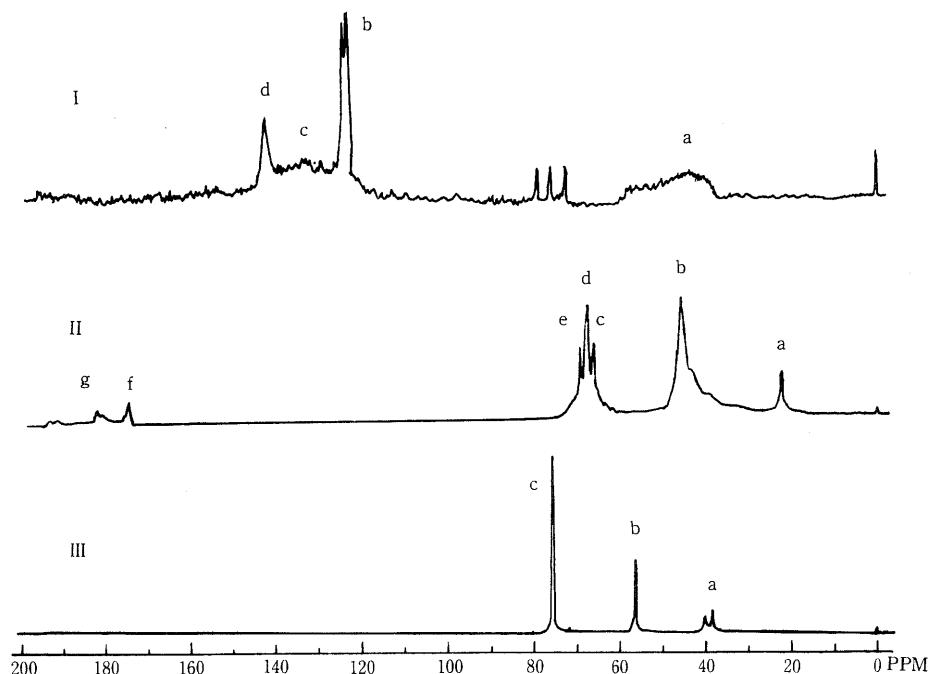


Fig. 5 C - 13 NMR spectra of sample I, II, and III

## Assignment

Sample	Signal	Chemical shift	Assignment	Measurment condition
I Brominated polystyrene (Pyro-Chek 68 PB)	a	~40 PPM		
	b	122.9	n	① CDCl <sub>3</sub> ② 16400 ③ 4
	c	132.5		
	d	142.0		
II Polyvinyl alcohol	a	22.2		
	b	45.6	m	① D <sub>2</sub> O ② 23800 ③ 1
	c	65.9		
	d	67.4		
	e	68.2		
	f	174.4		
	g	181.0		
			residual group : n	
III Polyvinyl methyl ether	a	{ 38.4 40.4	n	① CDCl <sub>3</sub> ② 7000 ③ 1
	b	56.4		
	c	75.8		

① : Solvent ② : Number of transients ③ : Pulse interval

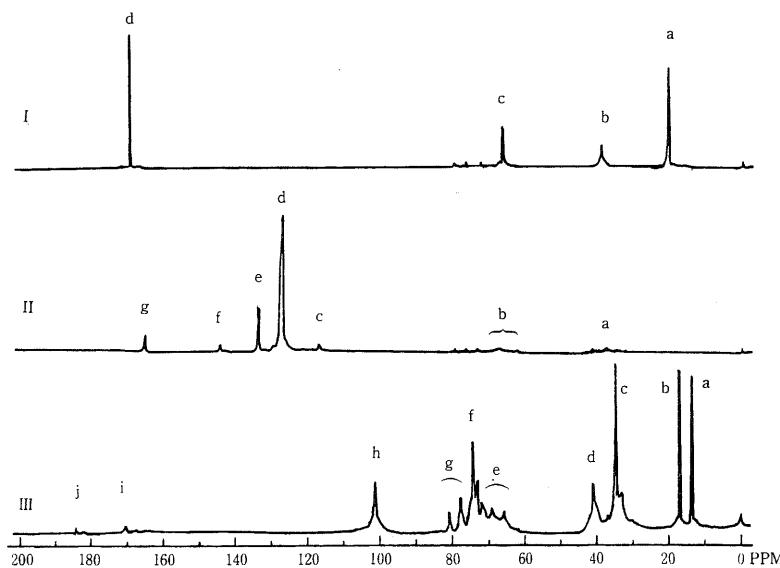


Fig. 6 C - 13 NMR spectra of sample I, II, and III

## Assignment

Sample	Signal	Chemical shift	Assignment	Measurment condition
I Polyvinyl acetate	a	21.0 PPM		① $\text{CDCl}_3$ ② 16000 ③ 1
II Polyvinyl cinnamate	a	~38		① $\text{CDCl}_3$ ② 16400 ③ 2
III Polyvinyl butyral	a	13.2		① $\text{CDCl}_3$ ② 16400 ③ 2

① : Solvent ② : Number of transients ③ : Pulse interval

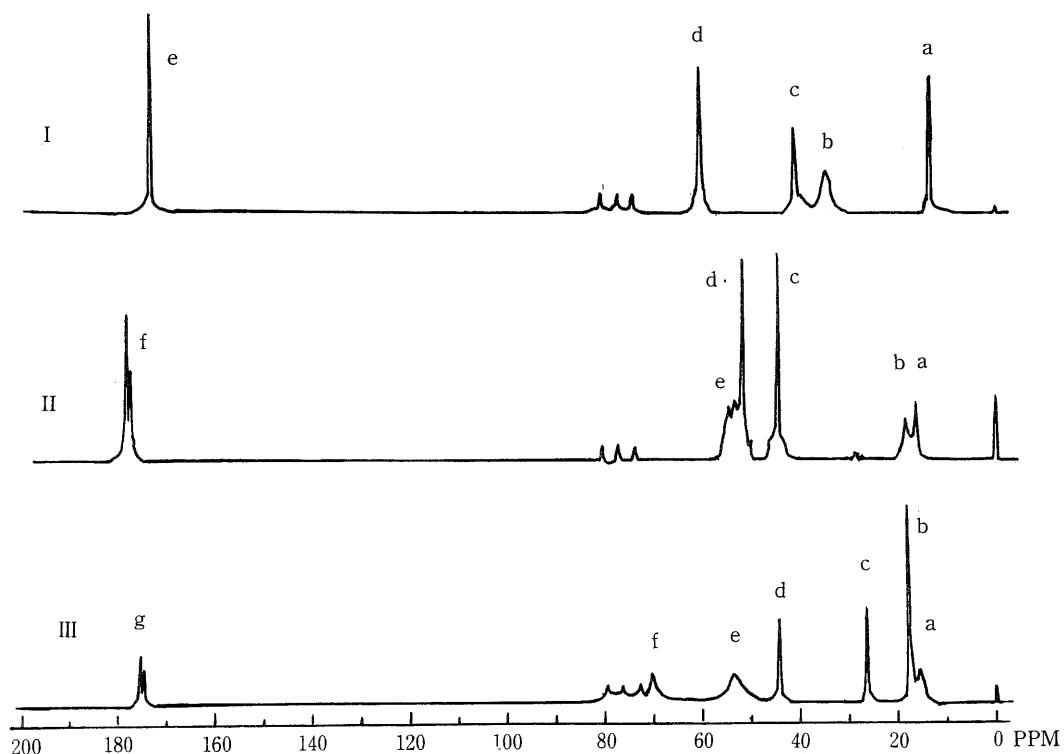
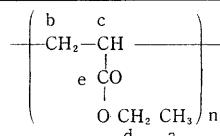
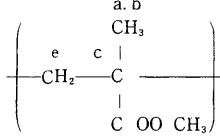
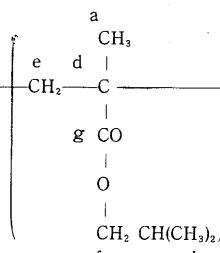
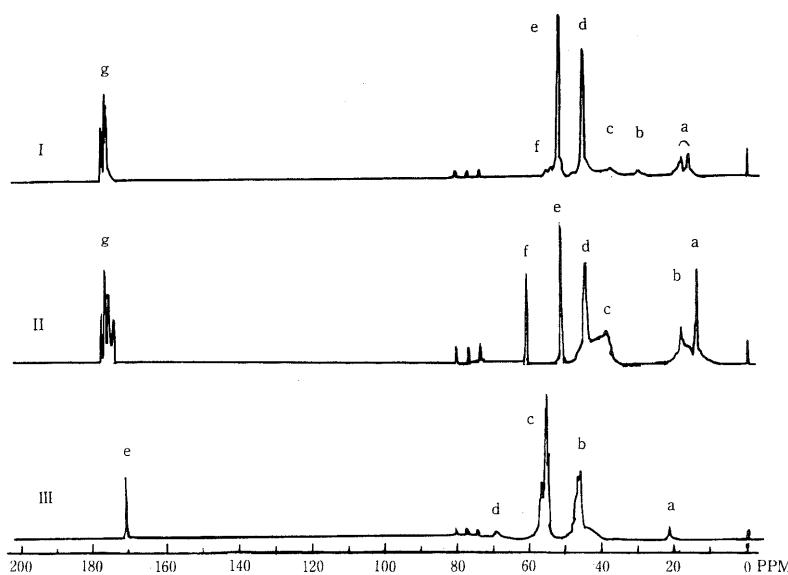


Fig. 7 C - 13 NMR spectra of sample I, II, and III  
Assignment

Sample	Signal	Chemical shift PPM	Assignment	Measurement condition
I Polyethyl acrylate	a b c d e	13.7 34.5 41.3 60.3 172.7		① CDCl <sub>3</sub> ② 15000 ③ 4
II Polymethyl methacrylate	a b c d e f	16.7 19.1 44.7 51.6 54.6 176.6 177.6		① CDCl <sub>3</sub> ② 65000 ③ 1
III Poly-iso-butyl methacrylate	a b c d e f g	16.3 18.6 26.8 44.4 54.2 70.6 174.5 175.5		① CDCl <sub>3</sub> ② 6400 ③ 2

① : Solvent ② : Number of transients ③ : Pulse interval

Fig. 8  $\text{C} - 13$  NMR spectra of sample I, II, and III

## Assignment

Sample	Signal	Chemical shift	Assignment	Measurement condition
I Methylmethacrylate-methylacrylate copolymer*	a	116.7 PPM { 19.1	$\left( \begin{array}{c} \text{a} \text{CH}_3 \\   \\ \text{f} \text{CH}_2 - \text{C} - \text{---} \\   \\ \text{d} \text{CH}_2 - \text{C} - \text{---} \\   \\ \text{COOCH}_3 \\   \\ \text{g} \text{CH}_2 - \text{C} - \text{---} \\   \\ \text{e} \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_m$	① $\text{CDCl}_3$ ② 16400 ③ 2
	b	29.7		
	c	37.0		
	d	44.9		
	e	51.7		
	f	53.3		
	g	176.3 177.3	$\left( \begin{array}{c} \text{b} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{---} \\   \\ \text{COOCH}_3 \\   \\ \text{g} \text{CH}_2 - \text{C} - \text{---} \\   \\ \text{e} \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_m$	
II Polymethyl ethyl methacrylate (Palaloid B-82)	a	13.6		① $\text{CDCl}_3$
	b	18.6		② 16400
	c	38.7		③ 2
	d	44.4		
	e	51.6		
	f	60.5		
	g	175~180	$\left( \begin{array}{c} \text{b} \text{CH}_3 \\   \\ \text{d} \text{CH}_2 - \text{C} - \text{---} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{COOCH}_3 \\   \\ \text{g} \text{CH}_2 - \text{C} - \text{---} \\   \\ \text{b} \text{CH}_3 \\   \\ \text{d} \text{CH}_2 - \text{C} - \text{---} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{COOCH}_2 \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	
III Vinyl chloride-vinyl acetate(86:14) copolymer (VYHD)	a	21.0		① $\text{CDCl}_3$
	b	46.3		② 16400
	c	47.0		③ 2
	d	55.9		
	e	68.9 170.5	$\left( \begin{array}{c} \text{b} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{---} \\   \\ \text{Cl} \\   \\ \text{d} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{---} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{O} \text{CO} \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	
			$\text{e} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{---}$	
			$\text{a} \text{CH}_3$	

\* Methyl acrylate 20%

① : Solvent ② : Number of transients ③ : Pulse interval

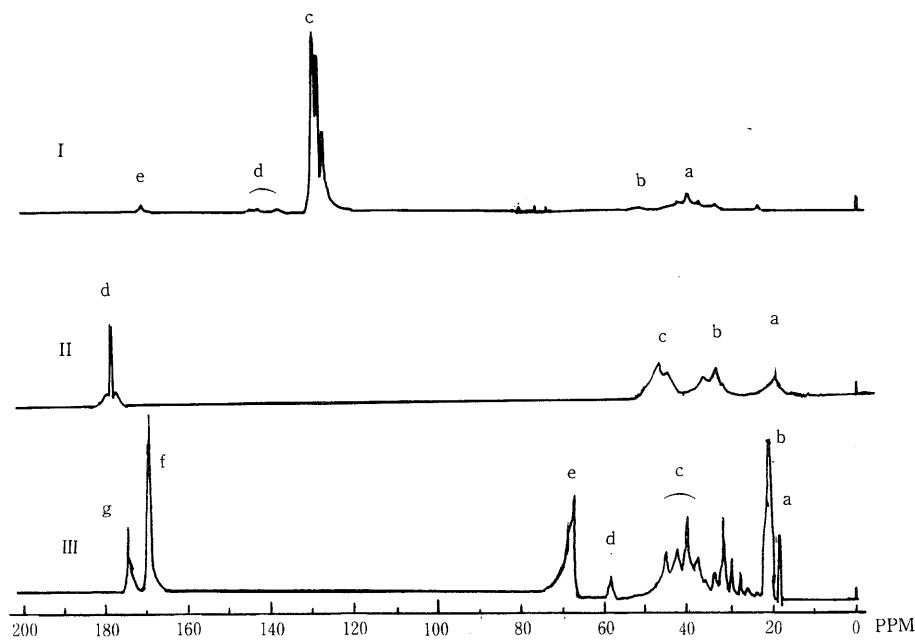
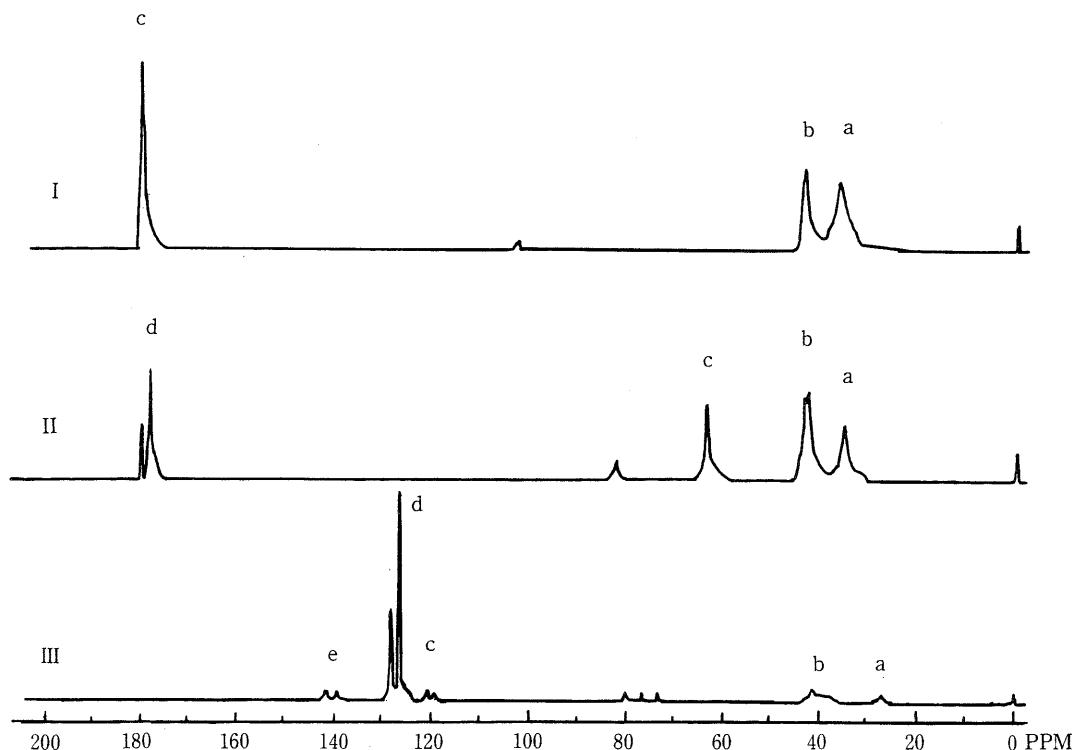


Fig. 9 C - 13 NMR spectra of sample I, II, and III

## Assignment

Sample	Signal	Chmical shift	Assignment	Measurment condition
I Styrene-maleic anhydride copolymer	a	40.2 PPM		
	b	{ 42.8	$\text{--} \left( \begin{array}{c} \text{b} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right. \text{---} \left. \begin{array}{c} \text{a} \\   \\ \text{CH} \end{array} \right) \text{---} \left( \begin{array}{c} \text{a} \\   \\ \text{CH} \end{array} \right. \text{---} \left. \begin{array}{c} \text{a} \\   \\ \text{CO} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CO} \end{array} \right) \text{---} \text{m}$	① $\text{CDCl}_3$
		{ 50.9		② 9000
	c	{ 126.1		③ 2
		{ 127.1		
		{ 129.8		
	d	135~145		
	e	170.8		
II Poly vinyl pyrrolidone	a	19.1	$\text{--} \left( \begin{array}{c} \text{b} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right. \text{---} \left. \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right) \text{---} \text{c} \text{---} \left( \begin{array}{c} \text{d} \\   \\ \text{CO} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right. \text{---} \left. \begin{array}{c} \text{a} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right. \text{---} \left. \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{c} \end{array} \right) \text{---} \text{n}$	① $\text{D}_2\text{O}$
	b	33.2		② 12500
	c	{ 44.1		③ 2
	d	{ 46.1		
		178.0		
III Vinyl acetate-vinyl pyrrolidone (7:3) copolymer	a	18.9		
	b	21.0		
	c	{ 37.4	$\text{--} \left( \begin{array}{c} \text{c} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right. \text{---} \left. \begin{array}{c} \text{d} \\   \\ \text{CH} \end{array} \right) \text{---} \left( \begin{array}{c} \text{c} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right. \text{---} \left. \begin{array}{c} \text{h} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right) \text{---} \text{f} \text{---} \left( \begin{array}{c} \text{h} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CO} \end{array} \right. \text{---} \left. \begin{array}{c} \text{b} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{---} \text{n}$	① $(\text{CD}_3)_2\text{CD}$
		{ 39.7		② 13000
		{ 42.2		③ 2
		{ 44.9		
	d	57.3		
	e	67.6		
	f	169.9		
	g	174.4		

: ① : Solvent ② : Number of transients ③ : Pulse interval

Fig. 10  $\text{C} - 13$  NMR spectra of sample I, II, and III

## Assignment

Sample	Signal	Chemical shift	Assignment	Measurement condition
I Polyacrylamide	a b c	36.0 PPM 43.4 180.2	$\left( \begin{array}{c} \text{a} \quad \text{b} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right)_n$ c	① $\text{D}_2\text{O}$ ② 25900 ③ 2
II Polyacrylamide methylol	a b c d	35.4 42.8 63.4 $\left\{ \begin{array}{c} 177.8 \\ 179.9 \end{array} \right.$	$\left( \begin{array}{c} \text{a} \quad \text{b} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \\   \\ \text{CONH} \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right)_n$ d      c	① $\text{D}_2\text{O}$ ② 58300 ③ 10W/V%
III Styrene-acrylo- nitril copolymer	a b c d e	26.8 $\left\{ \begin{array}{c} 37.4 \\ 41.2 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{c} 119.4 \\ 120.8 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{c} 127.0 \\ 128.7 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{c} 139.8 \\ 141.7 \end{array} \right.$	$\left( \begin{array}{c} \text{b} \quad \text{b} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 - \text{C} \quad \text{CH} \end{array} \right)_m$ $\left( \begin{array}{c} \text{b} \quad \text{a} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{CN} \end{array} \right)_n$ d      e e	① $\text{CDCl}_3$ ② 10000 ③ 2

①: Solvent ②: Number of transients ③: Pulse interval

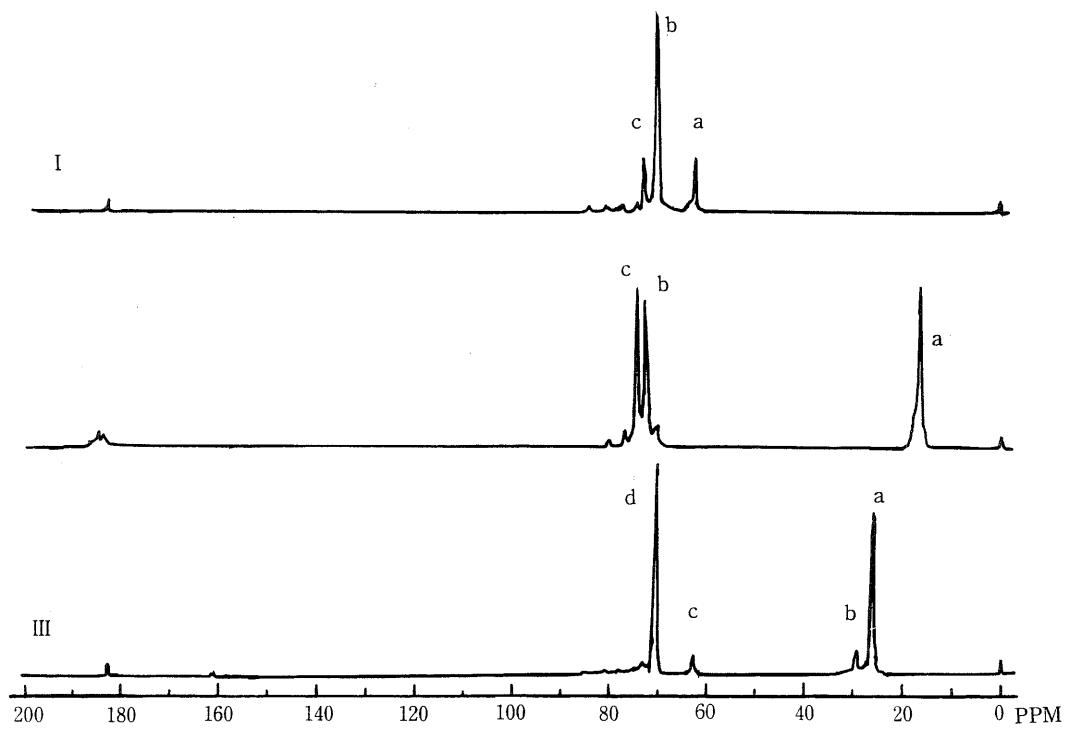
3・2 縮合系及び重付加系高分子の  $^{13}\text{C}$  - NMR スペクトル

Fig. 11 C - 13 NMR spectra of sample I, II, and III

## Assignment

Sample	Signal	Chemical shift	Assignment	Measurement condition
I Polyethylene glycol 300	a b c	61.3 PPM 70.3 72.6	$\left( -\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\right)_n -\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ b b c a	① $\text{CDCl}_3$ ② 1100 ③ 1
II Polypropylene glycol (Av. M. W. 2000)	a b c	17.2 73.3 75.2	$\left( -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{O})-\right)_n$ b, c H b, c CH <sub>3</sub> a	① $\text{CDCl}_3$ ② 14700 ③ 1
III Polybutylene glycol (Polymeg 650)	a b c d	25.6 28.6 61.5 70.2	$\left( -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\right)_n$ d a a d H O CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> c b d	① $\text{CDCl}_3$ ② 11500 ③ 2

① : Solvent ② : Number of transients ③ : Pulse interval

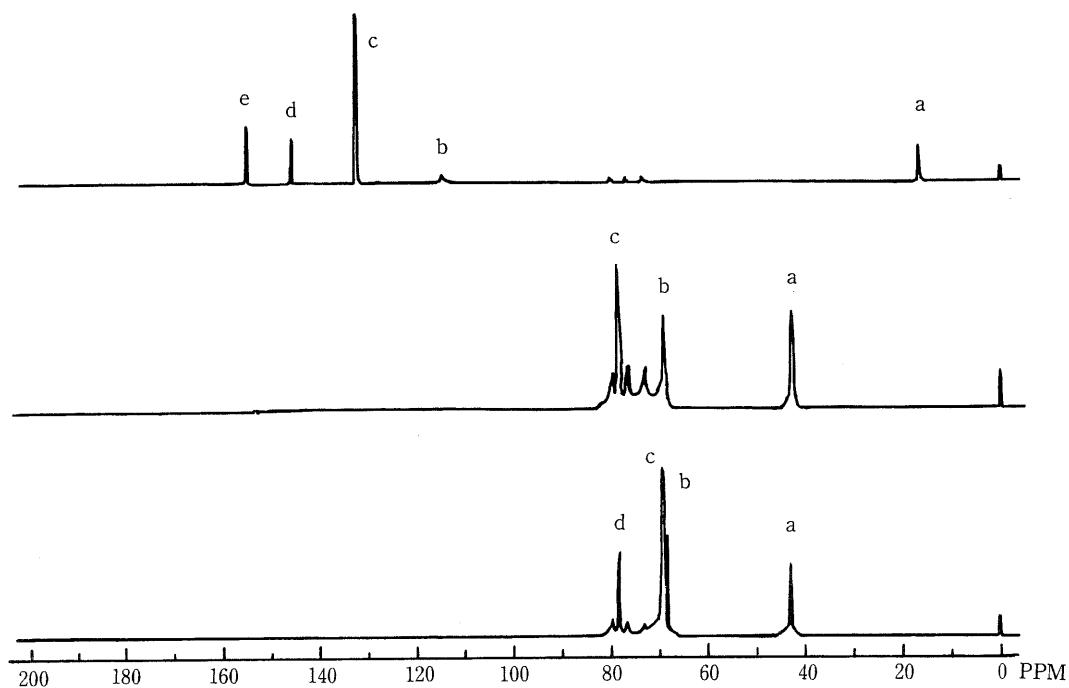
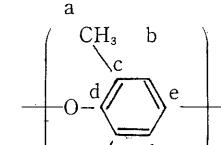
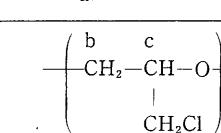
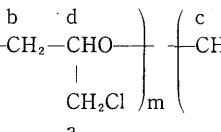
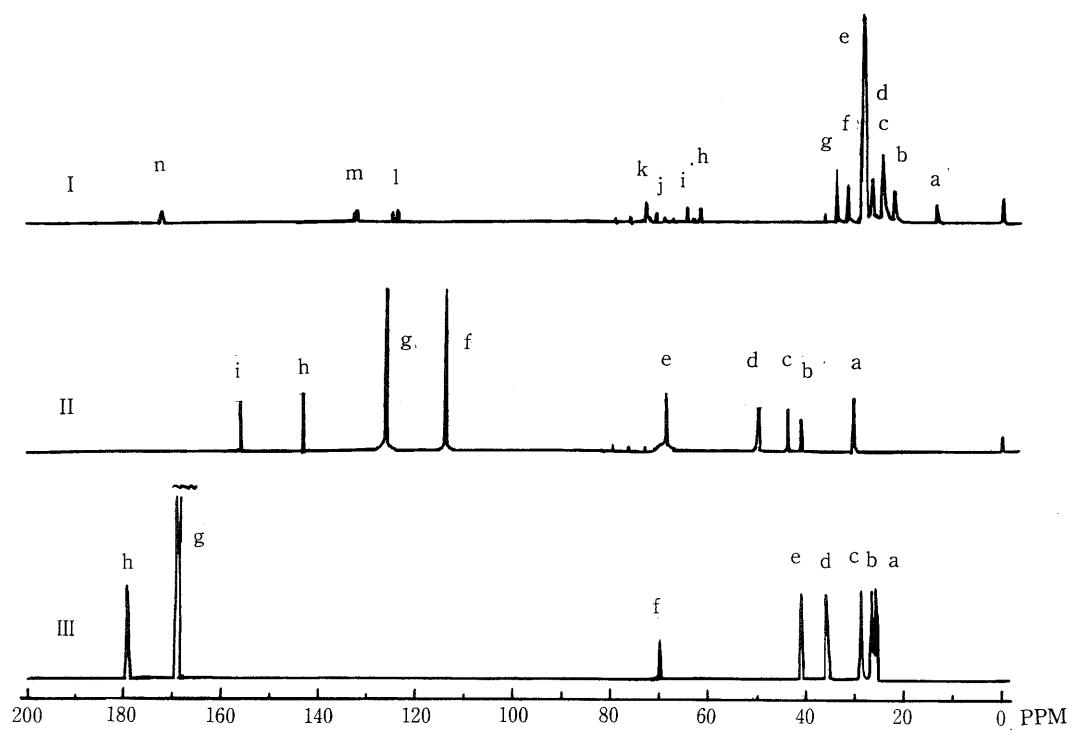


Fig. 12 C - 13 NMR spectra of sample , and

## Assignment

Sample	Signal	Chemical shift	Assignment	Measurement condition
I Polyphenylene oxide	a	16.9 PPM		① $\text{CDCl}_3$ ② 16400 ③ 2
	b	114.8		
	c	132.8		
	d	145.8		
	e	155.0		
II Polyepichlorohidrin (Hydrin 100)	a	43.2		① $\text{CDCl}_3$ ② 16400 ③ 2
	b	69.6		
	c	79.2		
III Epichlorohidrin- ethylene oxide copolymer (Hydrin 200)	a	43.6		① $\text{CDCl}_3$ ② 10700 ③ 2
	b	69.6		
	c	70.4		
	d	78.9		

① : Solvent ② : Number of transients ③ : Pulse interval

Fig. 13  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of sample , and

## Assignment

Sample	Signal	Chemical shift	Assignment	Measurment condition
I Polyester produced from azelaic acid and glycerin; oil modified (Paraplex RGA-8)	a	13.8 PPM		
	b	22.6		① $\text{CDCl}_3$
	c	24.8		② 10400
	d	26.9		③ 2
	e	28.8		
	f	31.9		
	g	34.2		
	h	61.9		
	i	65.1		
	j	71.4		
	k	73.5		
	l	{ 124.0 { 125.0		
	m	{ 132.2 { 132.7		
	n	172.5		
II Epoxy resin (Bisphenol A type) (Epicot 834)	a	30.7		
	b	41.3		
	c	44.0		① $\text{CDCl}_3$
	d	49.8		② 4096
	e	68.9		③ 1
	f	114.0		
	g	127.4		
	h	143.2		
	i	156.1		
III Nylon-6, 6	a	25.2		
	b	26.1		① $\text{HCOOH}$
	c	29.0		② 16400
	d	35.6		③ 2
	e	40.3		④ 20W/V%
	f	69.7		
	g	168.6		
	h	179.3		
			f : dioxane as reference	

① : Solvent ② : Number of transients ③ : Pulse interval ④ : Concentration

## 文 献

- 1 ) G. C. Levy, G. L. Nelson ; 田中誠之訳 : " 有機化学者のための炭素 - 13 核磁気共鳴 ",  
東京化学同人 ( 1973 )
- 2 ) J. B. Stothers ; 伊東徵訳 : " C - 13NMR スペクトル理論と応用 ", 482 , 広川書店 ( 1972 )
- 3 ) 田中康之, 佐藤寿弥, ゴム協会誌, 50(3), 182 , ( 1977 )
- 4 ) K. J. Ivin : J. Poly. Sci., Poly. Symposium, 62 , 89 , ( 1978 )
- 5 ) 斎藤純, 田中誠之 : " 高分子の NMR " 91 , 化学同人