

ノート

オリゴエステルアクリレート及びアミン系オリゴマーの分析

池原 裕可里, 笹谷 隆, 佐藤 宗衛*

Analysis of Oligoesteracrylate and Oligomer of Amins

Yukari IKEHARA, Takashi SASATANI, Souei SATOU*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

In order to get individual component of oligomer, original oligomers were separated by GPC. Polymerization degree of separated component of each oligomer were determined by ^1H -NMR spectrometry. Polymerization degree by GPC, IRS or TLC were also examined. It was found that these methods were applicable to the determination of polymerization degree of oligomers in actual imported goods.

1 緒言

オリゴマーは、高分子材料合成の中間体、硬化剤又は種々の添加剤として使用され、塗料、接着剤等あらゆる化学工業製品の原料として広く用いられ、我が国への輸入量も多い。

関税率表上において、合成重合体のオリゴマーで平均 5 以上の単量体から成るものは、プラスチックとして 39 類に分類され、5 未満のオリゴマーはその他の化学工業生産品として 38 類に分類され、関税分類、関税率が異なる。

オリゴマーの分析法としては、TLC 法、GC 法、IRS 法、GPC 法、NMR 法等が多く用いられ、対象とする試料の種類、分子量の範囲等により使い分けられている。著者らは先に IRS 法により、エチレングリコールオリゴマーの重合度の測定法を報告した¹⁾。本実験では、入手したオリゴエステルアクリレート及びアミン系オリゴマーについて GPC により低重合物の単一成分を得て、オリゴエステルアクリレートについては IRS 法でオリゴマー類の重合度の測定法を、アミン系オリゴマーについては TLC 法を試み、分析手段としての適用性及び有用性について検討したので報告する。

2 実験

2.1 試料

オリゴエステルアクリレート (輸入品)

ポリテトラメチレンオキシド- γ -アミノベンゾエート

(輸入品)

2.2 装置及び条件

フーリエ変換核磁気共鳴装置 (FT-NMR)

VARIAN VXR 400

溶媒: クロロホルム- d_1

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)

リサイクル分取 HPLC: LC-20 (日本分析工業製)

カラム: JAIGEL-2HF (4本)

溶離液: クロロホルム

流量: 3.5ml/min

検出器: 示差屈折計及び UV (254nm)

赤外分光光度計

IRS-700 (日本分光)

2.3 オリゴマーの分取方法

約 5% の濃度になるように試料をクロロホルムに溶かし、この溶液の約 5ml を GPC に注入した。分離成分を単離するために、クロマトグラムからリサイクルする部分を決め、必要に応じて 2 ~ 3 回のリサイクルを行い、ほぼ単一成分のオリゴマーを得た。試料の回収はロータリーエバポレーターを用いて減圧下で行った。

2.4 IRS の測定

オリゴエステルアクリレートの分取した各成分 KBr 板に

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

はさみ, サンドイッチ法で吸光度を測定し, 特性吸収の吸光度比との重合度の関係を求めた。

2.5 TLCの測定

ポリテトラメチレンオキシド-*p*-アミノベンゾエートのオリゴマーについてそれぞれの R_f 値を測定し, 重合度との相関関係を求めた。

展開剤: ベンゼン: メタノール (97:3)

発色剤: 10%ジメチルアミノベンズアルデヒド希硫酸 (20%)
溶液

吸着剤: シリカゲル

多重展開回数: 5回

2.6 $^1\text{H-NMR}$ の測定

分取したそれぞれの成分について測定し同定を行った。また, 必要に応じて試料の平均重合度の測定を行った。

3 結果及び考察

3.1 オリゴエステルアクリレートの分析

3.1.1 オリゴエステルアクリレートのGPCによる分離と分取成分の確認

Fig. 1 のクロマトグラムに示されるように, このオリゴマーは規則的に分子量分布のある混合物であることがわかる。各ピーク成分の溶出時間と, 推定される分子量の対数との関係を求めると, Fig. 2 のように良い直線関係が得られた。また, 重合度が3~6と推定される部分をリサイクル機能を用いて分取した。次に分取したそれぞれの重合体を再び GPC に注入し, クロマトグラムの両端をカットし, 中心のピークから各重合度の試料を得た (Fig. 3)。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを用いて, 各重合度の試料を測定し, 測定した重合度と同じであることを確認した。

3.1.2 オリゴエステルアクリレートのIRS測定結果

重合度が6であるものの赤外吸収スペクトル (IRS) は Fig. 4 である。末端基であるメタクリロイル基と, 繰り返し単位のエステル基について特性吸収から吸光度比と重合度の関係を検討した (Fig. 5)。メタクリロイル基の C-H 面外変角振動の 815cm^{-1} とエステル基の C-O-C 伸縮振動の 1197cm^{-1} との吸光度比と (関税分類上重要である重合度5付近の) 重合度と

の関連を求めたところ良い相関関係が得られた (Table 1, Fig. 6)。

特性吸収の吸収強度, まわりの吸収の影響などを考慮して特性吸収を選択し, 重合度 5 付近での相関性を見つけることによりオリゴマー領域の重合度を測定することが可能であると思われる。

3.2 ポリテトラメチレンオキシド-*p*-アミノベンゾエートの分析

3.2.1 GPCによる分離と分取成分の確認

Fig. 7 のクロマトグラムから, 規則的な分子量分布を有する混合物であることがわかり, 各ピーク成分の溶出時間と, 推定される分子量の対数との関係を求めると, Fig. 8 のように良い直線関係が得られた。低分子量域をリサイクルすることにより, 重合度3~7と推定される部分をオリゴエステルアクリレートと同じ方法で分取し, $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを用いて各重合度の試料を測定した。その結果推定した重合度と同じであることを確認した。

3.2.2 分取物のTLCによる重合度の測定

分析試料及び GPC で分取したオリゴマーの TLC は Fig. 9 に示すとおりである。重合度と R_f 値の対数との関係をグラフに描くと, 予想されるように Fig. 10 のように良好な直線関係が得られた。

4 要 約

オリゴエステルアクリレートについては, 特性吸収の吸光度比と重合度に相関関係が認められ, オリゴマーにおける末端基と繰り返し単位に由来する吸光度を用いた IRS 法による重合度の測定に有用であることが認められた。

アミン系オリゴマーとして用いたポリテトラメチレンオキシド-*p*-アミノベンゾエートについては, TLC 法において良好に分離した。また, 分離された各成分の平均重合度 ($^1\text{H-NMR}$ 法で求めた値) と R_f 値の対数との間に直線関係が認められ, 同族体のオリゴマーであることが示唆され, この方法は平均重合度の推定にも適用できるものと思われる。

文 献

- 1) アダン・カリアナ・シャバナ, 有銘政昭, 佐藤宗衛, : 本紙, 33, 117 (1994)

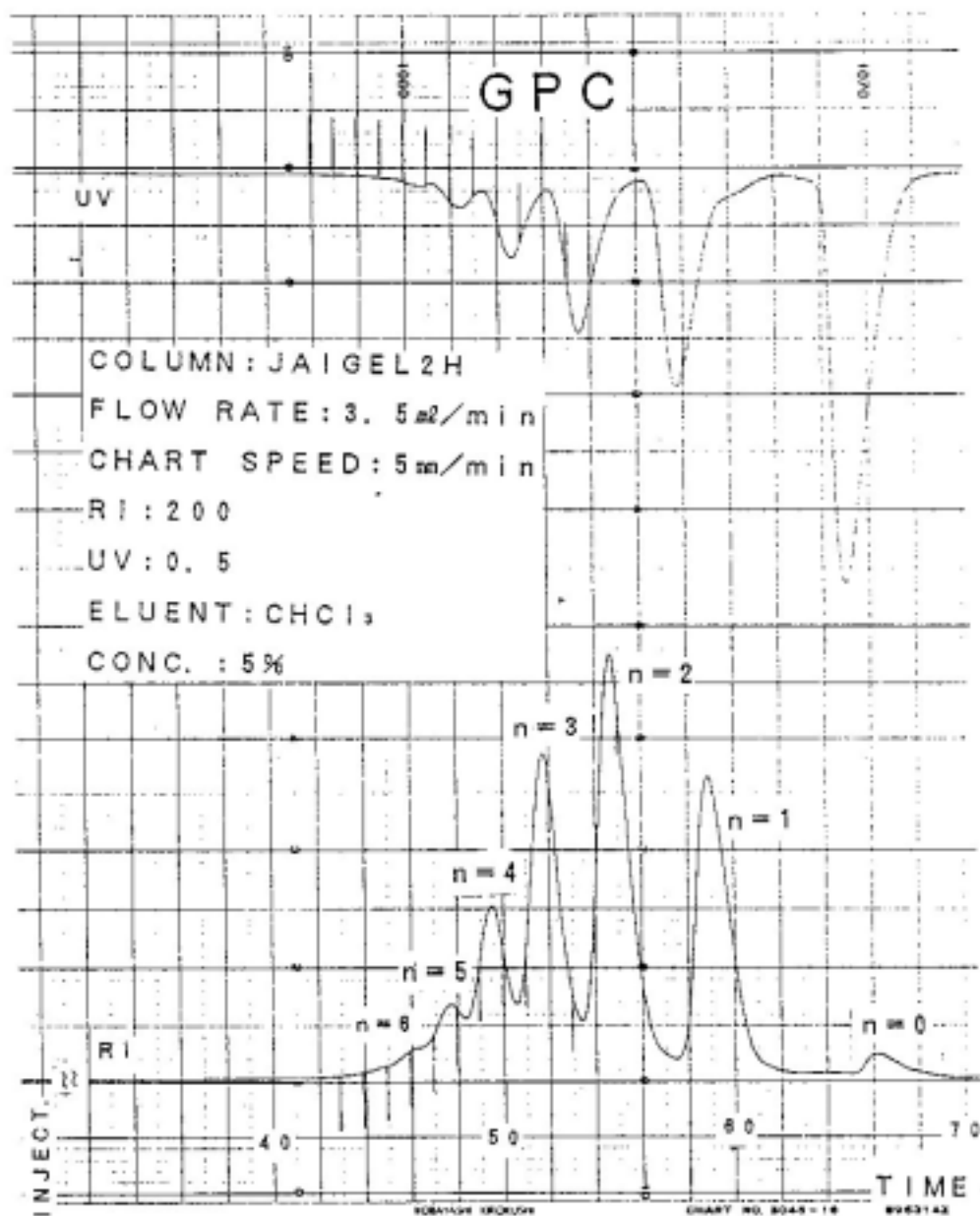
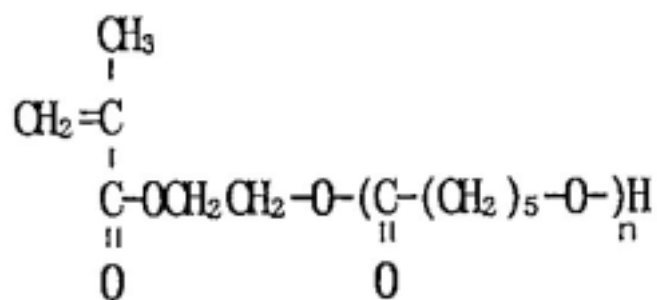


Fig.1 GPC Chromatogram of oligoesteracrylate
 n: tentative value



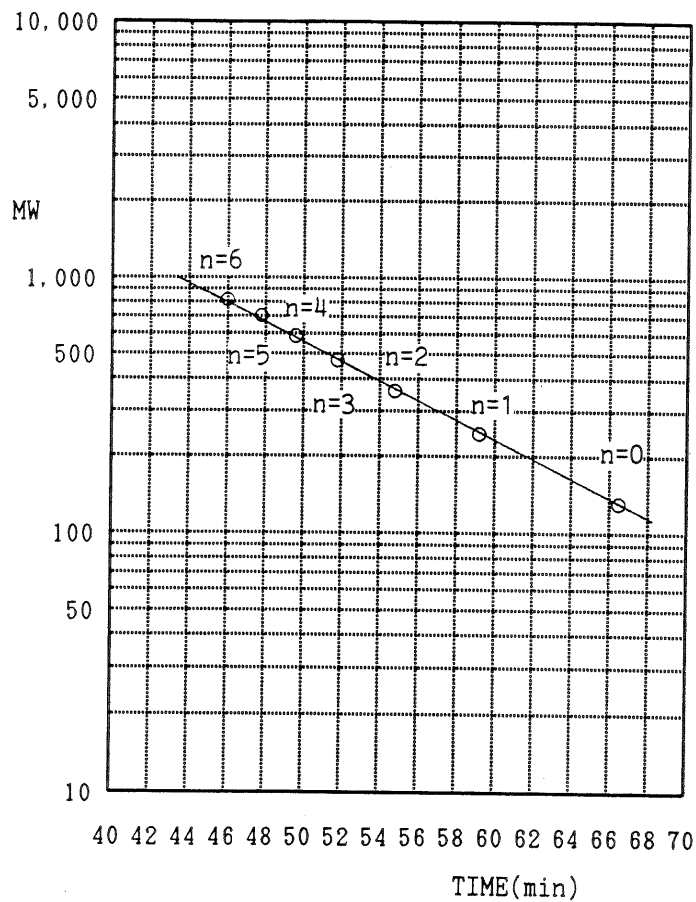


Fig.2 Relationship between elution time and estimated molecular weight of Oligoesteracrylate

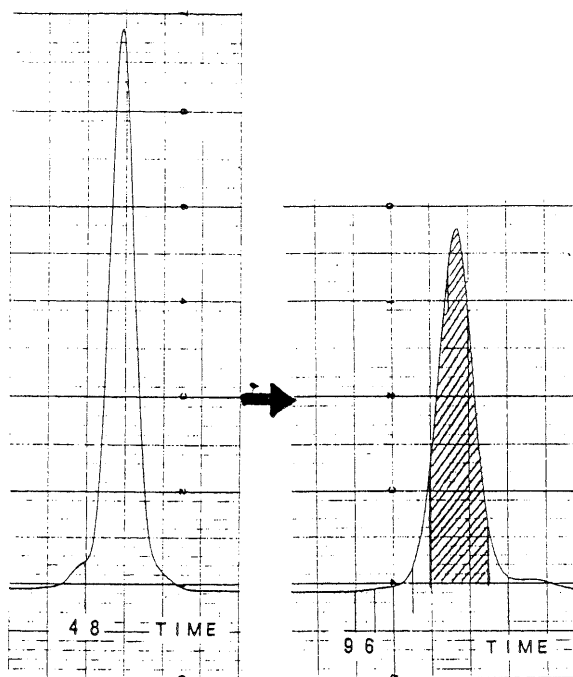


Fig.3 Recycle chromatogram of "n = 4"

Recycle : 1

Chart speed : 5mm/min

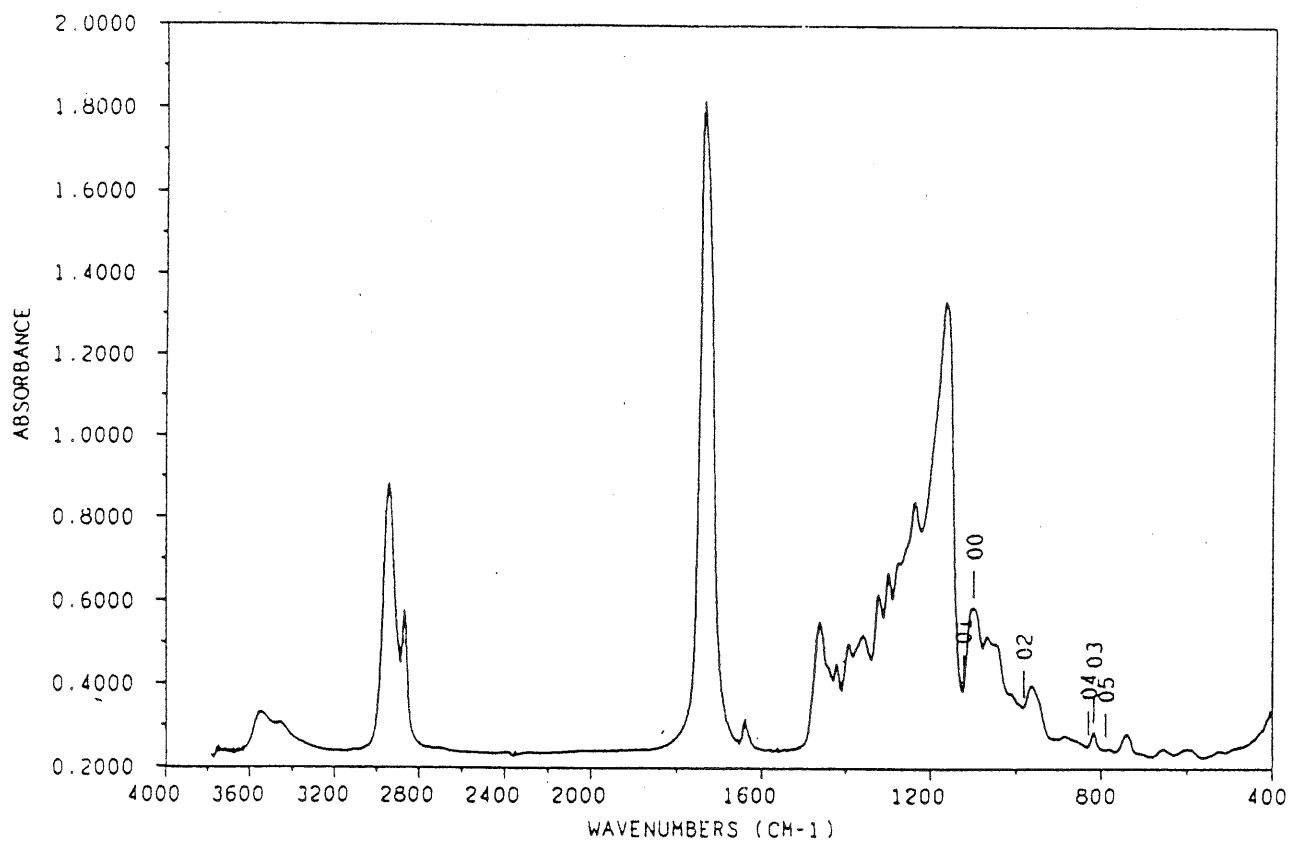


Fig.4 IRS of Hexaesteracrylate

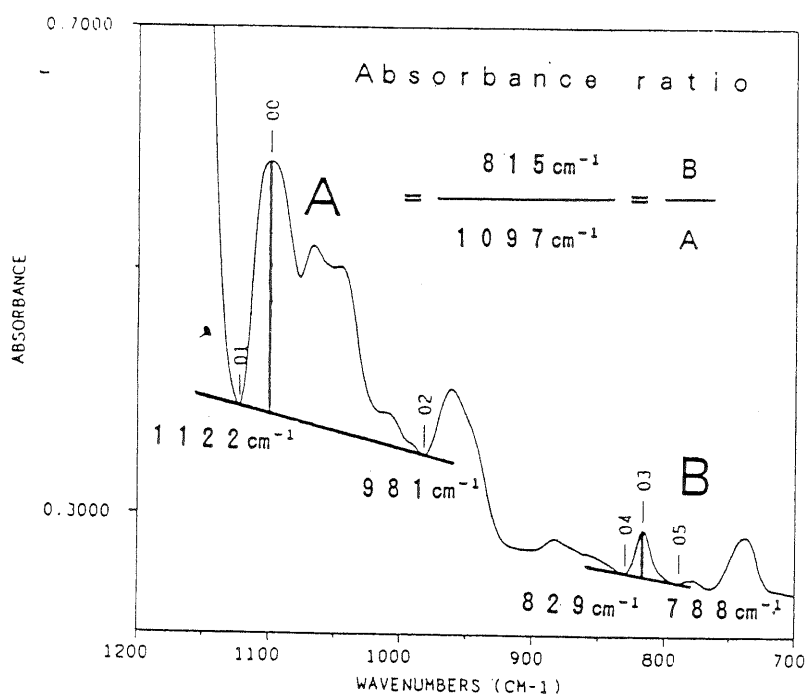


Fig.5 IRS of Hexaesteracrylate

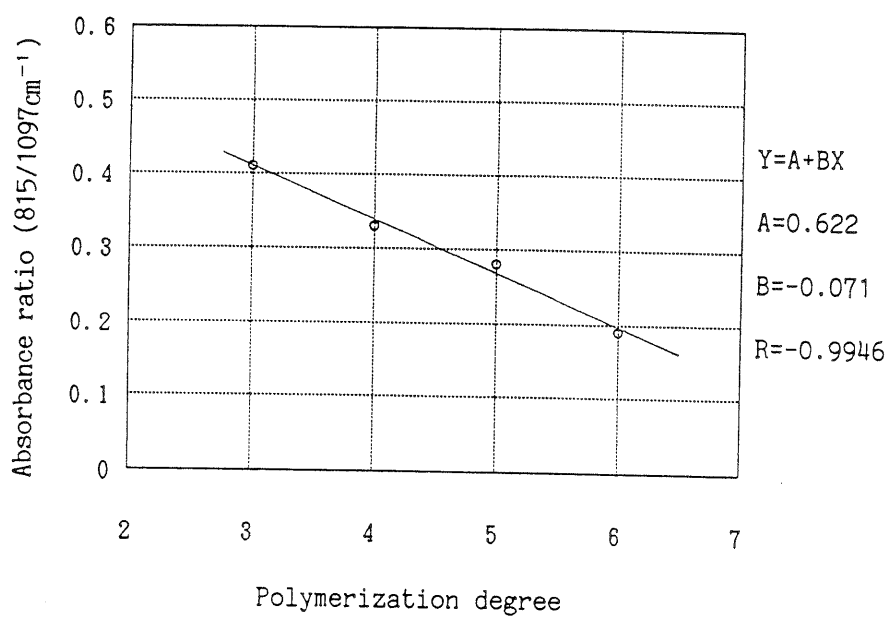
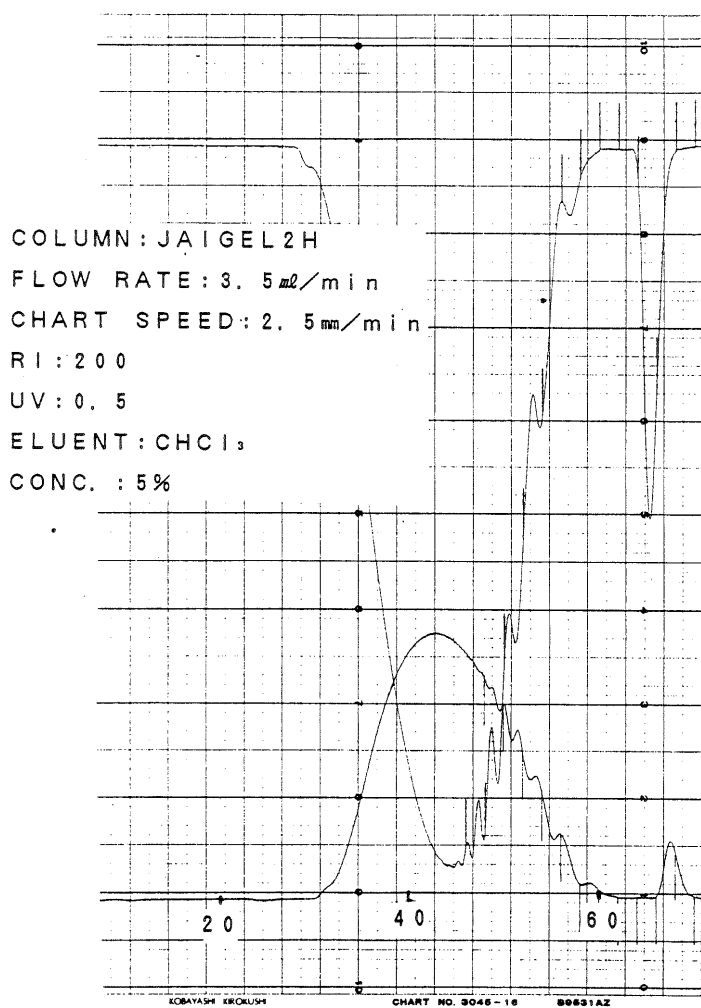
Fig.6 Relationship between Polymerization degree and Absorbance ratio (815/1097cm⁻¹)

Fig.7 GPC Chromatogram of Polytetramethyleneoxide-di-p-aminobenzoate

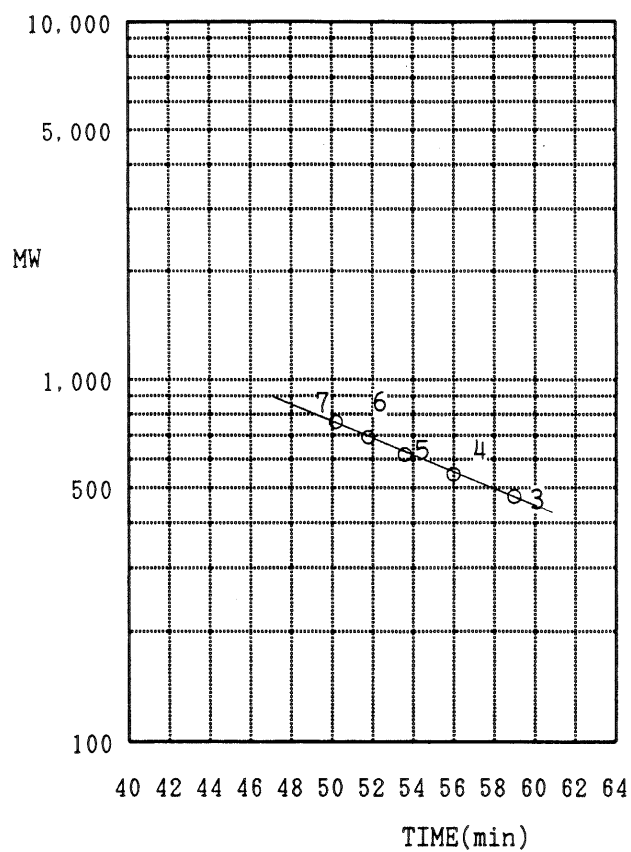


Fig.8 Relationship between elution time and tentative molecular weight

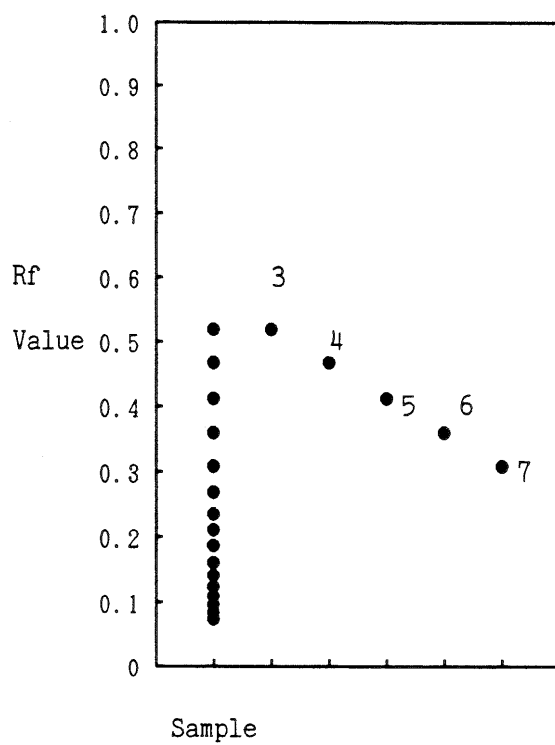


Fig.9 TLC of Polytetramethyleneoxide-di-p-aminobenzoate

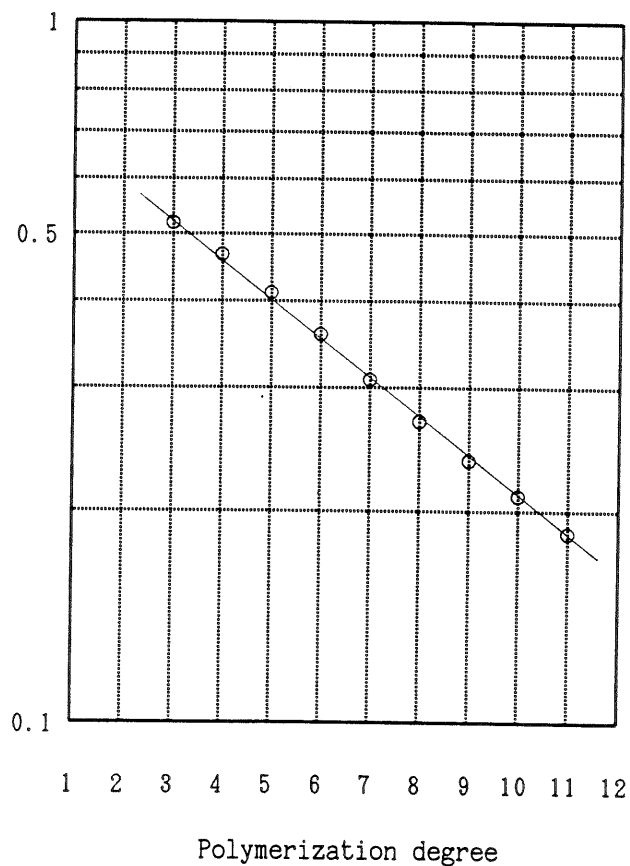


Fig.10 Relationship between Polymerization degree and Rf value

Table 1 Absorbance ratio ($815/1097\text{cm}^{-1}$) of each oligomer

n	3	4	5	6
1	0. 4 0	0. 3 3	0. 2 8	0. 1 9
2	0. 4 3	0. 3 1	0. 3 0	0. 1 9
3	0. 4 0	0. 3 2	0. 2 8	0. 1 9
4	0. 4 1	0. 3 3	0. 2 8	0. 1 9
5	0. 4 0	0. 3 3	0. 2 8	0. 1 9
AV	0. 4 1	0. 3 3	0. 2 8	0. 1 9