

$^{13}\text{C}$ -NMRおよび熱分解ガスクロマトグラフィー

による高分子材料のキャラクタリゼーション



木村圭一郎

# 目 次

第1章 序 論	..... 1
1.1 高分子材料のキャラクタリゼーション	..... 1
1.2 $^{13}\text{C}$ -NMRおよび熱分解ガスクロマトグラフィーの発展と特徴... 3	
1.3 本研究の目的と概要	..... 5
第2章 エチレン-1-オレフィンコポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRによる キャラクタリゼーション	..... 10
2.1 エチレン-1-オクテンおよびエチレン-4-メチル-1- ペンテンコポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRによるキャラクタリ ゼーション	..... 10
2.1.1 緒言	..... 10
2.1.2 実験	..... 11
2.1.3 命名法	..... 12
2.1.4 結果および考察	..... 13
2.2 $^{13}\text{C}$ -NMRおよび差動熱量計(DSC)によるエチレン- 1-ブテンコポリマーのキャラクタリゼーション	..... 28
2.2.1 緒言	..... 28
2.2.2 実験	..... 28
2.2.3 結果および考察	..... 32
第3章 O-(2-ヒドロキシプロピル)セルロースの $^{13}\text{C}$ -NMR によるキャラクタリゼーション	..... 44
3.1 緒言	..... 44

3.2 実験	..... 4 5
3.3 結果および考察	..... 4 7
第4章 反応熱分解ガスクロマトグラフィーによるホルムアルデヒド- トリオキソカンコポリマー中のトリオキソカンの定量	..... 6 1
4.1 緒言	..... 6 1
4.2 実験	..... 6 2
4.3 結果および考察	..... 6 3
第5章 反応熱脱着ガスクロマトグラフィーによるポリプロピレン中の 高分子量ヒンダードアミン型光安定剤の直接定量	..... 7 9
5.1 緒言	..... 7 9
5.2 実験	..... 8 0
5.3 結果および考察	..... 8 3
第6章 まとめ	..... 9 1
論文リスト	..... 9 4
参考論文	..... 9 5
謝辞	..... 9 6

# 第1章 序論

## 1.1 高分子材料のキャラクタリゼーション

さまざま分野で利用される高分子材料はプラスチック、繊維およびゴム等として広く使用され、現在では不可欠な材料の一つとなっている。一般に高分子材料の物性および機能は、その素材高分子の一次構造、即ち、分子量およびその分布、ホモポリマーにおいては立体規則性、コポリマーにおいては共重合組成および連鎖分布等と密接な関係がある。また新規の素材高分子の合成、工業生産における品質管理のためにも高分子材料の分子特性の解析、すなわちキャラクタリゼーションが必要とされている。

高分子材料は分子量的にも組成的にも分布を有する混合物であり、そのキャラクタリゼーションは単一化合物と比べ困難である。従って、高分子材料のキャラクタリゼーションには種々の化学的分析法や機器分析法が適用されてきた。Table 1-1 に高分子材料の解析対象と分析・測定法を示した。

対象試料が複雑な混合物であるために核磁気共鳴[Nuclear Magnetic Resonance(NMR)]や赤外線分光法[Infrared Spectroscopy(IR)]などの分光学的手法と熱分解ガスクロマトグラフィー[Pyrolysis-Gas Chromatography(Py-GC)]やサイズ排除クロマトグラフィー[Size-Exclusion Chromatography(SEC)]{又はゲル浸透クロマトグラフィー[Gel-Permeation Chromatography(GPC)]}等のクロマトグラフィーが多い。高分子の化学構造、即ち、分岐構造、立体規則性および連鎖構造等の解析にはNMRおよびPy-GCが主要な方法となっている。その理由は、例えばNMRがIRに比べればその情報量が圧倒的に多いことに依っている。Py-GCは熱分解反応が伴う破壊的な分析法であるが、得られる熱分解クロマトグラム(パイログラム)には多くの情報が含まれている。高分子の一次構造の解析を深めるために

Table 1-1 高分子材料の分子特性とそれらの測定法\*

1. 純度 残存溶媒、触媒、モノマーなど	化学分析法、諸クロマトグラフィー (GC、TLC、HPLCなど)、質量分析 (MS)、分光学的方法 (IR、NMRなど)、発光分析、原子光法など
2. 添加剤 可塑剤、界面活性剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤など	諸クロマトグラフィー、MS、IR、NMR、熱脱離GC (TD-GC)、化学分析法、発光分析、原子吸光法など
3. 平均分子量と分子量分布 数平均分子量 (M <sub>n</sub> )、重量平均分子量 (M <sub>w</sub> )、粘度平均分子量 (M <sub>v</sub> )、Z平均分子量 (M <sub>z</sub> ) 分子量分布、多分散度(M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	浸透圧法、蒸気圧降下法、沸点上昇法、光散乱法、超遠心法、粘度法、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC)、MSなど
4. 素材高分子の1次構造	
・分岐構造 短鎖分岐	IR、NMR、熱分解GC (Py-GC) など
長鎖分岐	溶液論的方法、NMR
・立体規則性 平均立体規則性、立体規則分布、立体規則性連鎖分布など	IR、NMR、TLC、Py-GCなど
・結合様式 異種結合、1,4-または1,2-結合、シスまたはトランス構造など	IR、NMR、Py-GC、反応熱分解GC、HPLCなど
・末端基構造	IR、NMR、Py-GC、滴定法など
・共重合体の平均化学組成	元素分析法、化学分析法、IR、NMR、Py-GC、反応熱分解GCまたはHPLCなど
・共重合体の化学組成分布	分別 (クロス分別など)、TLC、SEC、HPLCなど
・連鎖構造 連鎖数、平均連鎖長、連鎖長分布など	IR、NMR、Py-GC、反応熱分解GCなど
5. ミクロゲル	
・ゲルの重量分率	ろ過、超遠心-重量法、元素分析法、化学分析法、IR、Py-GC、熱分析法など
・ゲルの性質	

\* 柘植 新、大谷 肇：日本化学会編、第4版 実験化学講座 分析、p358、丸善、1991、を引用加筆。

は、情報量の多いNMRおよびPy-GCを発展させる意義は大きいと思われる。

## 1.2 $^{13}\text{C}$ -NMRおよび熱分解ガスクロマトグラフィーの発展と特徴

1945年 Bloch ら[1]及び Purcell[2]は水とパラフィンを試料として、 $^1\text{H}$ のNMR現象の観測に成功した。1953年には Varian 社の高分解能核磁気共鳴装置が市販され、 $^1\text{H}$ -NMRは種々の分野で大きく発展した。1960年ポリメチルメタクリレートの立体規則性の決定を西岡ら[3]および Bovey ら[4]が報告し、さらに高分子化合物の構造解析が行われたが[5]、微細な構造解析には不十分であった。

1957年に $^{13}\text{C}$ -NMRに関する報告が Lauterbur[6]および Holm[7]によって行われたが、 $^1\text{H}$ に比べ $^{13}\text{C}$ を直接観測するには、感度および装置の分解能の低さの制約があった。1965年プロトン照射法が実用化され、1970年にはコンピュータによる積算法が採用され、シンジオタクティックポリメチルメタクリレート[8]およびポリイソプレン[9]の幾何異性体の $^{13}\text{C}$ -NMRによる研究が発表された。さらに核磁気共鳴の基礎理論の発展、コンピュータ、エレクトロニクス等の技術的進歩により、1970年代にはフーリエ変換型分光器 (FT-NMR) の実現と性能の飛躍的な向上により、高分子化合物のキャラクタリゼーションには不可欠の方法となった。

1970年代にはホモポリマーの立体規則性、共重合体の連鎖分布等が $^{13}\text{C}$ -NMRにより行われ[10]、他の方法より有用であることが認められた。NMRは、高分子試料をそのままの形で解析できるが、溶媒に溶かすことができれば高分解能スペクトルを得ることができる。しかしエンジニアリングプラスチックや機能性高分子材料には、溶解性が低いか又は三次元高分子材料のよ

うに不溶性のものがある。このような高分子試料にはNMRは不適であるが、適用範囲はかなり広い。これを補う方法として固体試料を対象にした固体高分解能NMRが開発されたが、共重合体の連鎖構造のような微細な構造解析には適用されていない[11]。

これに対し、難揮発性の高分子試料を500℃前後の高温で瞬間的に熱分解し、生じた揮発性生成物をガスクロマトグラフィー(GC)により、分離・同定・定量し、元の化学構造などを解析するPy-GCの有用性は高分子分析ではかなり大きな比重を占めていると考えられる[12-14]。

Py-GCの最初の報告は、Davisonら[15]によるもので、高分子の熱分解生成物をコールドトラップで捕集した後、GCで分離し高分子を同定する方法であった。その後、1959年にGCに直結された熱分解装置を用いるPy-GCによる分析法が発表された[16]。しかし、当時は分離カラムの分離能、検出器の感度に問題があり、定性分析のみが行われた。その後、高感度検出器、例えば汎用性の高い水素炎イオン化検出器(FID)の開発、充填カラムからキャピラリーカラムへの発展により、高分離能、高感度のクロマトグラムの採取が可能となり、高分子の微細な構造解析へ応用されるようになった。さらに多種の熱分解生成物の同定も大きな問題であったが、ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC/MS)やガスクロマトグラフィーフーリエ変換型赤外線分光法(GC/FT-IR)、とくに感度の高いGC/MSの開発によりその問題点も克服されてきた。さらに言及しなければならないのは、熱分解反応を制御できる熱分解装置の種々の工夫である。Py-GCは周辺技術の進歩によりさらに洗練され、高分子のキャラクタリゼーションにおいて重要な役割を果たしている。

Py-GCの長所は不溶性の試料等にも適用可能なことおよび微量の試料(0.001~0.1mg)でも測定が可能なことである。しかしながら、熱分解反応は制

御が難しく、コポリマーの連鎖構造等の微細な構造解析には必ずしも普遍性を有するものではない。熱分解反応を制御する方法として、ある種の化学反応を関与させ、選択的または特異な分解物を生成させることが検討された。柘植ら[17]による塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体のトリアッド（三連子）の連鎖分布の報告は、熱分解時に併発する脱塩化水素反応により生成する塩素置換ベンゼン類から解析したものである。これはPy-GCによる最初の共重合体の連鎖分布に関する報告であるとともに、Py-GCに化学反応を組み合わせれば、さらに適用範囲が広がることを示唆するものである（反応熱分解GC）。反応熱分解GC（反応Py-GC）には水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH, [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH]）や固体酸触媒である硫酸コバルトが利用された[18]。

### 1.3 本研究の目的と概要

高分子材料のキャラクタリゼーションには、<sup>13</sup>C-NMRおよびPy-GCの役割は極めて大きい。<sup>13</sup>C-NMRは<sup>1</sup>H-NMRに比べ化学シフトの範囲が広く、<sup>13</sup>Cの化学シフトはその周囲の環境の微妙な差を大きく反映する。従って、コポリマーにおける連鎖構造の解析等には豊富な情報を与える。

一方、従来のPy-GCは基本的には熱分解反応を利用し、生成する分解生成物からコポリマー等の組成に関する分析を可能にした。しかし、この方法では高分子試料の定性や組成分析は可能であるが、連鎖構造のような微細なキャラクタリゼーションには<sup>13</sup>C-NMRに比べると必ずしも普遍的ではない。しかしながら、対象の高分子試料の構造によっては、触媒または反応試薬による化学反応を併用した反応Py-GCにより、コポリマーの連鎖構造の解析が可能となる場合もある。

本研究の目的は、主としてコポリマーを対象にし、高分子材料のキャラクタリゼーションの方法として、より有力な<sup>13</sup>C-NMRおよびPy-GCを目

的に応じて使い分け、その適用範囲を広げることを試みたものである。とくに P y - G C については化学反応を伴う反応 P y - G C の可能性を検討した。

第 1 章は、高分子材料のキャラクタリゼーションにおける  $^{13}\text{C}$ -NMR と P y - G C の有用性について考察し、各々の方法の発展の過程と特徴について述べている。

第 2 章では、 $^{13}\text{C}$ -NMR によるエチレン-1-オレフィンコポリマーのキャラクタリゼーションについて述べている。エチレン-1-オレフィンコポリマーは線状低密度ポリエチレン (LLDPE) として、工業的にも重要な高分子材料である。このコポリマーの連鎖分布の解析は従来の低密度ポリエチレンの分岐構造の解析とも密接な関係があり、 $^{13}\text{C}$ -NMR による解析に適した物質と考える。ここでは、1) 4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンをモノマーとしたコポリマーの連鎖構造を解析するために $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの全帰属を行い、それから得られる連鎖分布およびモノマー濃度の算出式を導き、連鎖分布の特徴を明らかにし、2) 1-ブテンをモノマーとするコポリマーでは、モノマー濃度が同一にもかかわらず重合方式により融点に差を生ずるため、この原因を $^{13}\text{C}$ -NMR によるテトラッドの連鎖分布解析から、結晶化に及ぼす影響を考察し、キャラクタリゼーションと高分子材料の物性との関連を論じている。

第 3 章は天然物であるセルロースを原料とした O- (2-ヒドロキシプロピル) セルロース (HPC) の  $^{13}\text{C}$ -NMR によるキャラクタリゼーションについて述べている。HPC は食品、医薬、化粧品増粘剤、結合剤、コーティング剤として使用されるほか、乳化重合においては分散剤として使用される。HPC はセルロースの OH 基がヒドロキシプロピル基で置換されているが、この OH 基が置換された割合 (Degree of Substitution, DS, 無水グルコース 1 個当りの OH 基の置換数) およびヒドロキシプロピル基中の OH がさらに置

換を受け、オリゴメリックなポリエーテル鎖を形成した無水グルコース1個当りのヒドロキシプロピル基の数 (Molar Substitution, MS) がHPCの特性を支配する。そこで、MSの異なる種々のHPCを合成し、その $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのシグナルをランタナイドシフト試薬を用い、より詳細に帰属した。それにより、DSの決定およびその内訳、すなわち各置換位置における割合が求められることを示した。この結果HPCの性質に著しい影響[19]を与えるDSを広い範囲において決定できることを論じている。

第4章は代表的なエンジニアリングプラスチックである共重合型ポリアセタールの一つであるホルムアルデヒド-1,3,6-トリオキソカンコポリマー (FATOC) を用い、その化学組成の分析を反応熱分解GCにより行ったものである。このコポリマーは主鎖骨格のポリオキシメチレン鎖に、熱安定性を向上させるため数%の1,3,6-トリオキソカン (TOC) が共重合されている。固体酸である硫酸コバルトを触媒として反応Py-GCを行ったところ、触媒のない場合は $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{HCHO}$ 等にまで熱分解されてしまうが、触媒量と熱分解温度を最適化することにより、微量のコモノマーのTOCが大部分はそのまま生成することを見出した。触媒により熱分解反応が制御でき、他の分析方法では困難であった微量のTOCの定量を可能にした。さらに連鎖構造の解析についても述べている。

第5章では、反応Py-GCによるポリプロピレン (PP) 中の高分子量 (MW: 1500~4000) のヒンダードアミン型光安定剤 (HALS) の定量方法について述べている。HALSはとくに屋外で使用されるポリオレフィンに必要な添加剤であるが、高分子量であるため、揮発性が低く、ポリマーからの逸出 (Bleed-out)がないという利点を有する。しかし、この長所が分析上種々の障壁となる。例えば、ポリマーからのHALSの分離に手間がかかり、さらに高分子量物質であることが定量を困難にする。ここでは有機アルカリの1種であ

る水酸化テトラメチルアンモニウム[tetramethyl ammonium hydroxide(TMAH), $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ]を反応試薬とし、HALSの1つであるアデカスタブLA-68LD(LA-68LD)を含有するPPを対象にし、熱脱着(Thermal Desorption)GCによる効率的な定量法を検討した。LA-68LDの構造をFig.1-1に示す。LA-68LDのエステル結合をTMAHで切断するとともにメチル化することにより、揮発性の高い化合物へ変換することができた。さらに、PPの熱分解を抑える温度での熱脱着GC、すなわち、反応熱脱着GC(RTD-GC)を行ったところ、PPからLA-68LDを分離することなくHALSを直接定量する方法を確立した。

第6章はまとめとして、高分子材料のキャラクタリゼーションにおける $^{13}\text{C}$ -NMRおよびPy-GCの有用性について総括している。

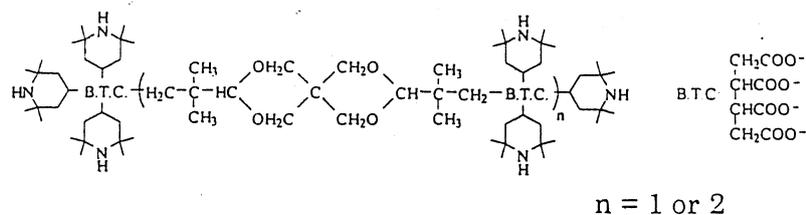


Fig.1-1 Structure of LA-68LD

## 文 献

- [1] Bloch, F., Hansen, W. W., Packard, M. E., *Phys. Rev.*, **69**, 127(1946).
- [2] Purcell, E. M., Torrey, H. C., Pound, R. V., *Phys. Rev.*, **69**, 37(1946).
- [3] Nishioka, A., Watanabe, H., Yamaguchi, I., Shimizu, H., *J. Polym. Sci.*, **45**, 232(1960).
- [4] Bovey, F. A., Tiers, G. V. D., *J. Polym. Sci.*, **44**, 173(1960).
- [5] Bovey, F. A., *High Resolution NMR of Macromolecules*, Academic Press Inc., New York(1972)
- [6] Lauterbur, P. C., *J. Chem. Phys.*, **25**, 217(1957)
- [7] Holm, C. H., *J. Chem. Phys.*, **26**, 707(1957)
- [8] Johnson, L. F., Heatley, F., Bovey, F., *Macromolecules*, **3**, 175(1970)
- [9] Duch, M. W., Grant, D. M., *Macromolecules*, **3**, 165(1970)
- [10] Randall, J. C., *Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method* Academic Press Inc., New York(1977)
- [11] 安藤勲、高分子の固体NMR、講談社サイエンティフィック、東京(1994)
- [12] 武内次夫、柘植新、高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー、化学同人、京都(1994)
- [13] 柘植新、分析化学、35,417(1986)
- [14] 大谷肇、分析化学、45,135(1996)
- [15] Davison, W. H. T., Slaney, S., Wragg, A. L., *Chem. Ind. (London)*, 1954, 1356
- [16] 一例として Radell, E. A., Strutz, S., Wragg, A. L., *Anal. Chem.*, **31**, 1890(1959)
- [17] Tsuge, S., Okumoto, T., Takeuchi, T., *Makromol. Chem.*, **123**, 123(1969)
- [18] 石田康行、大谷肇、柘植新、分析化学、47,673(1998)
- [19] 堀尾正雄、化繊講演集第38集、pp.79-87(1981)

## 第2章 エチレン-1-オレフィンコポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRによるキャラクタリゼーション

### 2.1 エチレン-1-オクテンおよびエチレン-4-メチル-1-ペンテンコポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRによるキャラクタリゼーション

#### 2.1.1 緒言

近年、線状低密度ポリエチン (Linear Low-density Polyethylenes(LLDPE)) が新しいタイプのポリエチレンとして注目を集めている。これらはエチレンと1-オレフィンのコポリマーであり、エチレン-1-ブテンコポリマーが代表的なものである。しかしながら、エチレン-4-メチル-1-ペンテンコポリマー (EMP) およびエチレン-1-オクテンコポリマー (EO) はエチレン-1-ブテンコポリマーより機械的物性はよいと考えられている。

一般に、コポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRによる構造解析においては、エチレン-1-オレフィンコポリマーは低密度ポリエチレンの種々の分岐構造の解析のために研究されている。エチレン-1-ブテンコポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRシグナルの詳細な帰属は Ray ら [1] および Hsieh ら [2] によって行われた。Randall [3] は種々の1-オレフィン、即ちプロピレンから1-オクテンまで、とエチレンのコポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRのスペクトルを報告し、Cavagna [4] は1-オクテン含有量の低い EO について高分解能 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの帰属について検討している。しかし、上述の EO についての解析は孤立した1-オクテンユニットに限定されたものである。その理由はこれが低密度ポリエチレン中のヘキシル分枝の解析のモデルとなるためである。EMP については低密度ポリエチレンの分枝の解析と直接関係がないため、検討されていない。

ここでは種々のモノマー濃度の EO および EMP の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの解釈の検討を行った。これらのコポリマーの  $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの帰属をシグナルの相対強度および Lindeman & Adams[5]の経験則から計算したモデルポリマーの化学シフトにより考察した。この研究の目的はこれら 2 種のコポリマーの詳細な  $^{13}\text{C}$ -NMR の化学シフトを帰属し、トリアッド（三連子）の分布と各モノマーの濃度を決定し、コポリマーを解析する方法を見出すことである。

## 2.1.2 実験

### 測定

$^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルは日本電子社製 JEOL FX200(50.10 MHz) を用いて測定した。操作条件は次のとおりである。：パルス巾  $8\ \mu\text{s}(45^\circ)$ ；パルスくり返し時間 10s；スペクトル巾 8000Hz；データポイント数 16000；測定温度  $130^\circ\text{C}$ 。

ポリマー試料は内部標準のテトラメチルシラン (TMS) と介在標準のオクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS) を含む  $o$ -ジクロロベンゼン/重ベンゼン- $d_6$  に溶解した。試料濃度は  $\sim 45\ \text{w/v}$  である。積算回数は 1000  $\sim$  14000 とした。シグナルの強度はゼロックスコピーから切り抜いたシグナルの重量から求めた。大きなシグナルに対する小さなシグナルの比率は介在標準として適当量を加えた OMCTS のシグナルを媒介して決定した。

ここで採用した 10s のパルスくり返し時間は、主として  $\text{CH}_3$  以外の炭素の縦緩和時間 ( $T_1$ )、即ちスピナー格子緩和時間、が反転回復法による測定の結果 2s より短いので、定量的取扱いが満足されると考えてよい。 $T_1$  が 2s より短いメチレンおよびメチン炭素は定量条件 (パルスくり返し時間  $\geq 5 T_1$ ) を満足し、定量に用いることができると考えられる。

## 試料

エチレン-1-オクテンコポリマー (EO) :

1-オクテン含有率の異なる EO は二つの方法で調製した。一つは重合法によるもので 11.1mol% の 1-オクテンを含む EO (EO(2)) は担持型の  $\text{TiCl}_4$ - $\text{AlEt}_3$  の触媒系を用い 70°C で 1 時間のバルク重合で得た。もう一つはソックスレー抽出器による溶媒抽出法に依った。上述の重合法で得た 2.2mol% の 1-オクテンを含む EO を酢酸エチル、エチルエーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンの順で逐次溶媒抽出した。11.9mol% の 1-オクテンを含むコポリマー (EO(3)) はエチルエーテル抽出物、6.6mol% のもの (EO(1)) はヘキサン抽出物として得た。

エチレン-4-メチル-1-ペンテンコポリマー (EMP) :

3 種の EMP、即ち 11.8mol% (EMP(3))、19.4mol% (EMP(2)) および 2.0mol% の 4-メチル-1-ペンテンを含むもの (EMP(1)) は、上述と同じ逐次抽出法で市販品の EMP (ULTZEX 3010F® (三井石油化学社製)) からそれぞれ酢酸エチル、エチルエーテルおよびヘプタン抽出物として得た。

ポリ (1-オクテン) (PO) :

PO は上述の EO の調製法と同じ重合法で得た。

ポリ (4-メチルペンテン-1) (PMP) :

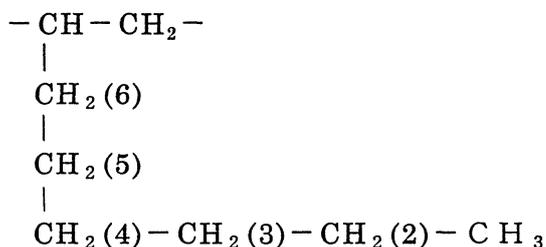
市販品、TPX-RT-18® (Imperial Chem. Ind. Co.) をそのまま用いた。

### 2.1.3 命名法

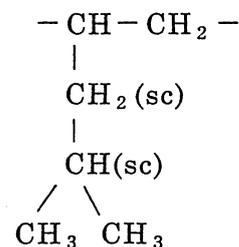
ここでは Carman & Wilkes [6] によりエチレン-プロピレンコポリマーにおいて用いられた命名法を採用した。ポリマー主鎖のメチレン炭素は両側の最近接の分岐炭素 (即ちメチン炭素) に対する位置を 2 つのギリシア文字で表わす。δ は最近接のメチン炭素から 4 つ以上離れたメチレン炭素を示す。主鎖

中のメチン炭素は CH、側鎖中のメチン炭素は CH(sc)と表わす。

側鎖の中の炭素は次のように表わす。

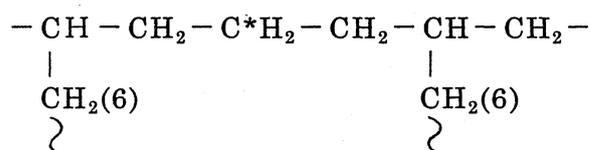


1-オクテンユニット (O)



4-メチル-1-ペンテン  
ユニット (P)

エチレン、1-オクテンおよび4-メチル-1-ペンテンのモノマー単位をそれぞれ E、O および P で表わす。E\*は前述の規則で示される炭素原子を含むエチレン単位を示す。この定義は O と P の場合にも適用される。例えば、 $\beta$ -OE\*O は次の構造中の \* 印をつけた炭素を表わす。:



#### 2.1.4 結果および考察

##### EO

Table 2-1 にエチレン-1-オクテンコポリマーのシークエンスとその化学シフトを示す。シークエンスの化学シフト計算値と PO の化学シフト観測値も表中に示す。シグナルの帰属は Lindeman & Adams[5]の経験則による化学シフト計算値とモノマー組成の関数としてのシグナル強度を比較することによって行った。さらに、Ray ら[1]によるエチレン-1-ブテンコポリマーのスペクトルが、研究の対象のエチレンコポリマーのスペクトルにかなり類似していることから、それらの帰属を参考にした。

Table 2-1 Chemical shifts of ethylene-1-octene copolymers and reference polymer

Line	Type	Sequence	Chemical Shifts <sup>a</sup>				PO	
			Calc.	EO(1) 6.6mol%	EO(2) 11.1mol%	Cavagna <sup>b</sup>		
1	CH <sub>3</sub>	EO*E	13.86	13.99	13.99	14.19	14.01	
		OO*E	"					
		OO*O	"					
2	CH <sub>2</sub> (2)	EO*E	22.65	22.85	22.83	22.90	22.90	
		OO*E	"					
		OO*O	"					
3	ββ	OE*O	25.08	24.62	24.60			
4	CH <sub>2</sub> (5)	OO*O	27.52		26.91		27.03	
5	CH <sub>2</sub> (5)	OO*E	27.52		27.07			
6	CH <sub>2</sub> (5)	EO*E	27.52	27.26	27.22	27.24		
7	βδ	OE*E	27.52	27.30	27.28	27.27		
8	δδ	(EE*E)	29.96	29.97	29.95		30.28	
		CH <sub>2</sub> (4)	EO*E					"
		"	OO*E					"
		"	OO*O					"
9	γδ	OE*EE	30.21	30.47	30.46	30.44		
10	γγ	OE*EO	30.46	30.94	30.98			
11	CH <sub>2</sub> (3)	EO*E	32.40	32.19	32.17	32.21	32.28	
		OO*E	"					
		OO*O	"					
12	CH	OO*O	32.91		33.86		33.67	
13	αδ	EO*EE	34.47	34.60	34.56	34.55		
		CH <sub>2</sub> (6)	EO*E					"
14	αγ	EO*EO	34.72	34.99	34.95			
15	αδ	OO*EE	34.72	35.09	35.07			
		CH <sub>2</sub> (6)	OO*E					"
16	αγ	OO*EO	34.97		35.50			
17	CH <sub>2</sub> (6)	OO*O	34.97		35.65		35.79	
18	CH	OO*E	34.98	35.98	35.96			
19	CH	EO*E	37.05	38.24	38.22	38.15		
20	αα	EO*OE	38.98	40.28	40.28			
21	αα	OO*OE	39.23		40.96			
22	αα	OO*OO	39.48		41.47		41.43	

<sup>a</sup> ppm relative to TMS.

<sup>b</sup> ref.4

Fig.2-1 に 1-オクテン含量の異なる 2 種の EO の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。1-オクテン含量の低い場合のスペクトル (Fig.2-1a) は事実上 Cavagna により報告されたものと同一であり、EOE シークエンスのみから生ずるシグナルを示している。(Cavagna は EOE シークエンスに関係したシグナルの帰属についてのみ報告している。) 従って、1-オクテン含量の高いもののスペクトル (b) のシグナルは EOE シークエンスの他に OOO、OEO、OOE 等のシークエンスによるものである。Table 2-1 より PO から  $\alpha\alpha\text{-CH}_2\text{-OOOO}$ 、 $\text{CH-OOO}$ 、 $\text{CH}_3\text{-OOO}$  および分岐部の  $\text{CH}_2\text{-OOO}$  の帰属が明らかである。1-オクテン含量の高いスペクトル (Fig.2-1b) の 26.91、33.86、35.65 および 41.47ppm のシグナルは、この試料に少量の PO を加えると増大する。このことから、これらのシグナルは Table 2-1 中の OOO および OOOO のシークエンスの対応する炭素に帰属される。これらの帰属を基にして、スペクトル (b) の 27.07ppm のシグナルは 26.91ppm (OOO の  $\text{CH}_2(5)$ ) と 27.22ppm (EOE の  $\text{CH}_2(5)$ ) の中間にあることから、OOE のシークエンスの  $\text{CH}_2(5)$  と考えられる。同じ考え方が OOOE のシークエンスの  $\alpha$  炭素のシグナル (40.96ppm) にも適用される。この場合は EOOE のシークエンスでは 40.28ppm と OOOO のシークエンスでは 41.47ppm の関係となる。これらの化学シフト値の順序は Lindeman & Adams の経験側でも予測されるが、スペクトル (b) の 34.95、35.07 および 35.50ppm のシグナルの解釈は難しい。この領域の分解能がエチレン-1-ブテンコポリマーの場合のように高くないためである。しかし、これらのシグナルの帰属はエチレン-1-ブテンコポリマーのシグナルのパターンの類似性を考慮して、シグナル強度を比較することにより可能となった。

Fig.2-2 に Fig.2-1b のスペクトルのこの領域と 24-28ppm の領域の拡大図を示す。Table 2-2 には  $\text{CH-OOE}$  のシグナル強度を 1 とした場合に、関連した

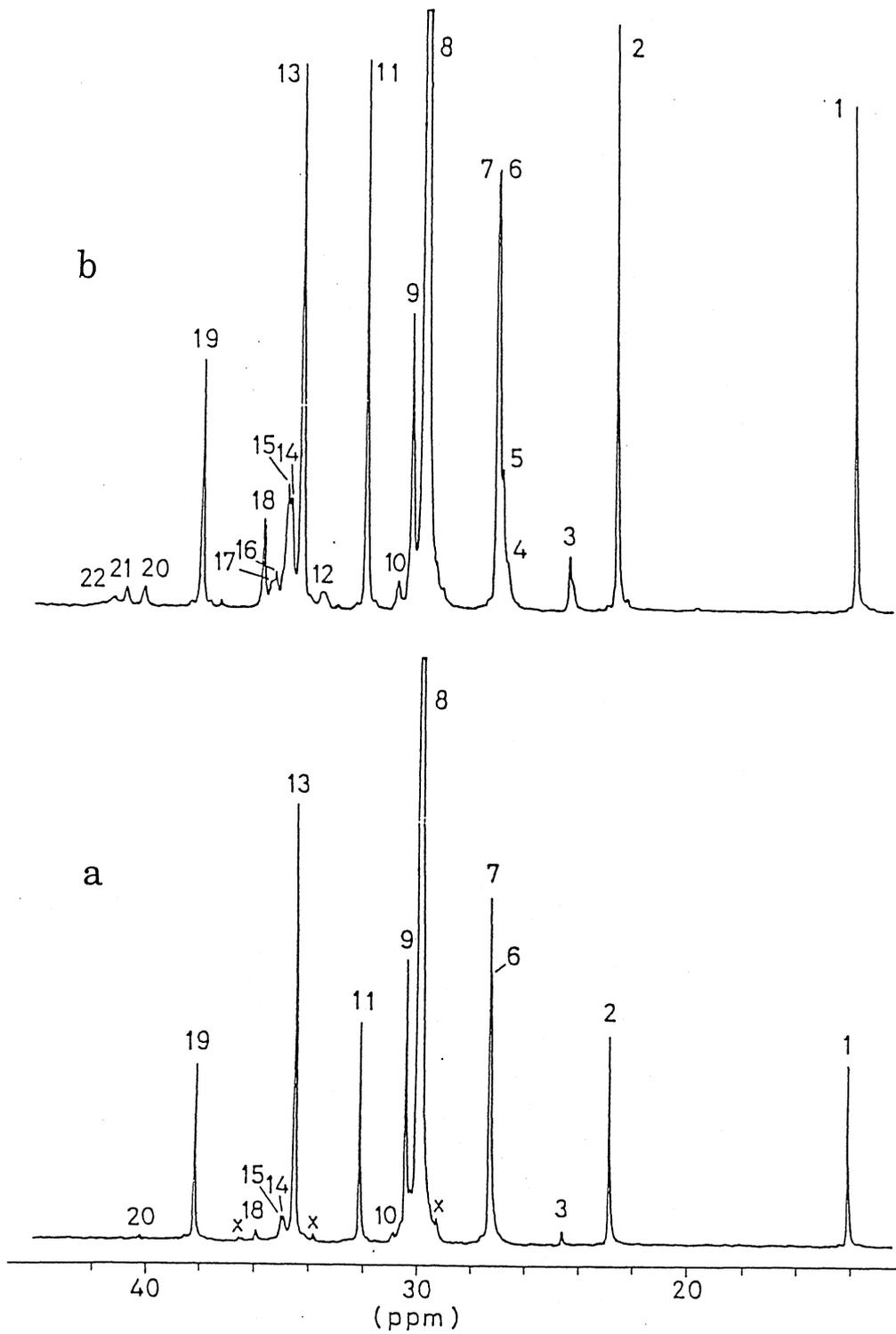


Fig.2-1  $^{13}\text{C}$  n.m.r. spectra of ethylene-1-octene copolymers: (a) EO(1), 6.6mol% 1-octene;(b)EO(2),11.1mol% 1-octene. Crosses(x) denote signals due to the terminal carbons in a saturated end group of the main chain

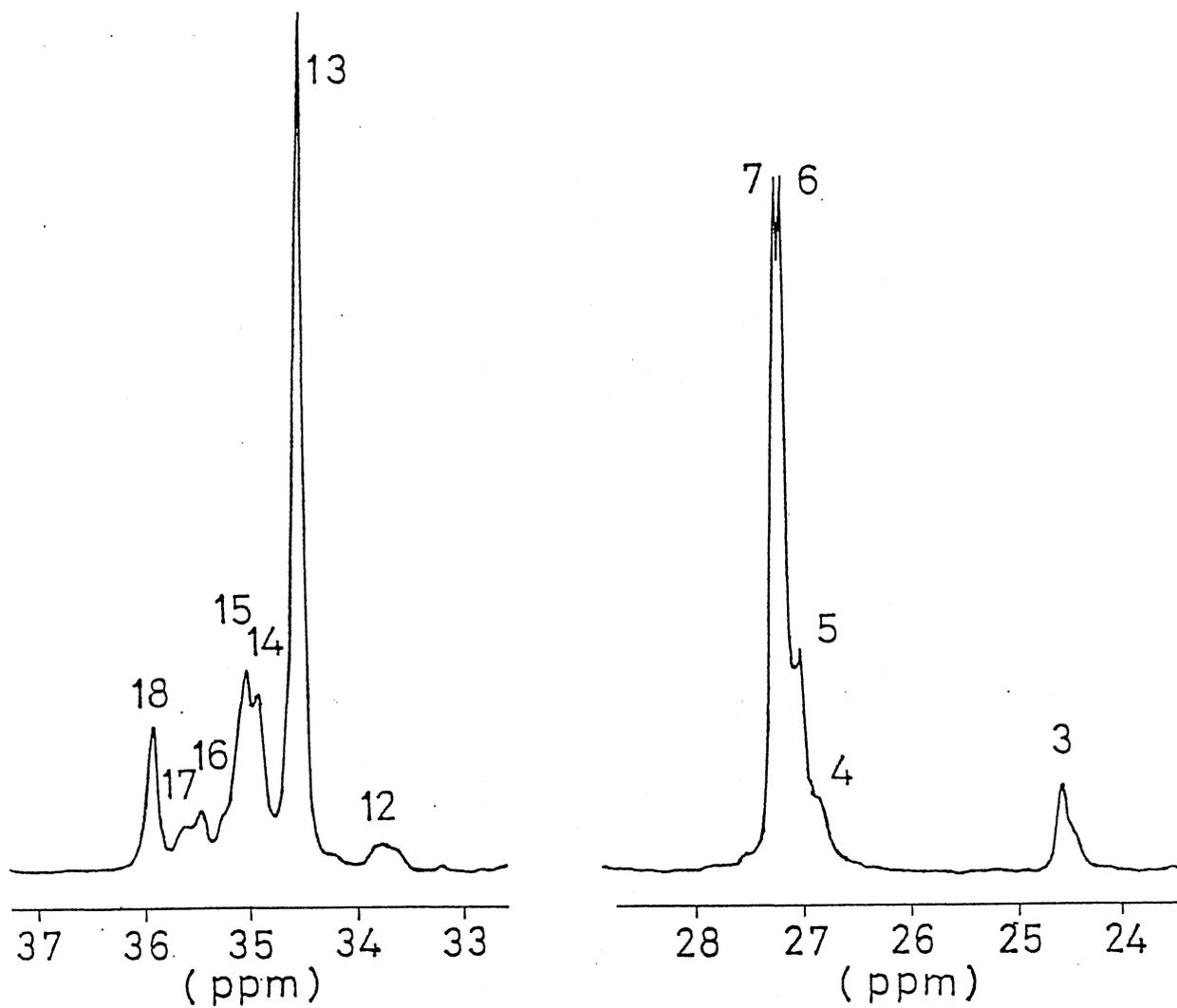


Fig.2-2 Expansion of the 24-28ppm and 33-37ppm regions of the spectrum shown in Fig.2-1b

Table 2-2 Intensities<sup>a)</sup> of the various signals of the sequences OOE and OEO

CH-OO*E (a)	$\alpha\delta$ -OO*EE & CH <sub>2</sub> (6)-OO*E (b)	$\beta\beta$ -OE*O (c)	$\alpha\gamma$ -EO*EO (d)	$\alpha\gamma$ -OO*EO (e)	b/a	(d+e)/c
1.0	1.93	0.82	1.15	0.44	1.93	1.94

<sup>a</sup> Intensity of CH-OO\*E is as unity.

$\alpha\alpha$ 、 $\beta\beta$ 、 $\alpha\delta$ 、 $\text{CH}_2(6)$ および  $\text{CH}$  の観測されたシグナル強度の相対比を示す。 $\alpha\delta$ -OOE と  $\text{CH}_2(6)$ -OOE は分離されず、従って、これら2種の共鳴を含む1本のシグナルはその強度が 35.96ppm の  $\text{CH}$ -OOE のシグナルの2倍になるはずである。この観点から、35.07ppm のシグナルは  $\text{CH}_2(6)$ -OOE と  $\alpha\delta$ -OOE とみなすことができる。24.60ppm の  $\beta\beta$ -OEO のシグナルは高磁場側に肩を有する。これはテトラッドによる分裂の兆候であると考えられる。34.95ppm の  $\alpha\gamma$ -EOEO シグナルは明らかに 24.60ppm の  $\beta\beta$ シグナルの2倍の強度になっていない。この要因は 35.50ppm に現れる OEO のシーケンスの  $\alpha\gamma$ 炭素の存在で説明できる。 $\alpha\gamma$ 炭素に帰属されるシグナルの両方の強度の和は 24.60ppm の  $\beta\beta$ シグナルの強度の約2倍である。

全体の帰属からトリアッドの情報を取り出すためには各々のシグナル強度を対応するモノマーシーケンスの数に関係づける式を得る必要がある。この研究で決定した各シグナルの帰属に従って、シグナル強度  $I_n$  ( $n$ は Fig.2-1 および 2-2 に示すシグナルの番号) は Randall[7]の方法を参考にしてEとOの単位からなるシーケンスの数によって、次式のように定義される。例えば、 $S_{\text{EOE}}$  は EOE トリアッドの数を示す。ポリマー鎖中の同一のモノマーのシーケンスの数  $\text{EO}\dots\text{OE}$  および  $\text{OE}\dots\text{EO}$  に対し  $S_{\text{EO}\dots\text{OE}}$  および  $S_{\text{OE}\dots\text{EO}}$  と定義する。以下の式では  $S_{\text{EO}\dots\text{OE}}$  と  $S_{\text{OE}\dots\text{EO}}$  は各々一般項  $S_{\text{EO(O)}_a\text{OE}}$  および  $S_{\text{OE(E)}_b\text{EO}}$  で表わす。 $k$  は  $n m r$  比例定数である。

$$I_1 = k S_{\text{EOE}} + k \sum_{a=0}^{a=n} (a+2) S_{\text{EO(O)}_a\text{OE}} \quad (1)$$

$$I_2 = k S_{\text{EOE}} + k \sum_{a=0}^{a=n} (a+2) S_{\text{EO(O)}_a\text{OE}} \quad (2)$$

$$I_3 = k S_{\text{OEO}} \quad (3)$$

$$I_{4-7} = k S_{\text{EOE}} + k \sum_{a=0}^{a=n} (a+4) S_{\text{EO(O)}_a\text{OE}} + 2 k S_{\text{EEOEE}} + k S_{\text{EEOEO}} \quad (4)$$

$$I_{8} = k \sum_{b=0}^{b=n} (2b-1) S_{OE(E)bEO} + k \sum_{a=0}^{a=n} (a+2) S_{EO(O)aOE} + k S_{EOE} \quad (5)$$

$$I_{9} = 2 \sum_{b=0}^{b=n} k S_{OE(E)bEO} \quad (6)$$

$$I_{10} = k S_{OEEO} \quad (7)$$

$$I_{11} = k S_{EOE} + k \sum_{a=0}^{a=n} (a+2) S_{EO(O)aOE} \quad (8)$$

$$I_{12} = k \sum_{a=0}^{a=n} a S_{EO(O)aOE} \quad (9)$$

$$I_{13} = k S_{EOE} + 2 k S_{EEOEE} \quad (10)$$

$$I_{14-15} = 2 k S_{EOEOE} + 4 k \sum_{a=0}^{a=n} S_{EO(O)aOE} + k S_{OOEEOE} \quad (11)$$

$$I_{16-17} = k S_{OOEEOE} + 2 k S_{OOEEOO} + k \sum_{a=0}^{a=n} S_{EO(O)aOE} \quad (12)$$

$$I_{18} = 2 k \sum_{a=0}^{a=n} S_{EO(O)aOE} \quad (13)$$

$$I_{19} = k S_{EOE} \quad (14)$$

$$I_{20} = k S_{EEOE} \quad (15)$$

$$I_{21} = 2 k \sum_{a=1}^{a=n} S_{EO(O)aOE} \quad (16)$$

$$I_{22} = k \sum_{a=1}^{a=n} (a-1) S_{EO(O)aOE} \quad (17)$$

観測されたEおよびOのシーケンスから各々のトリアッドが定義され、シグナルの強度に関連させることができる。トリアッドの数についての関係式は上述した式から導くことができる。

$$S_{OOO} = \sum_{a=0}^{a=n} a S_{EO(O)aOE} = I_{12} / k \quad (18)$$

$$S_{EOO} + S_{OOE} = 2 \sum_{a=0}^{a=n} S_{EO(O)aOE} = I_{18} / k \quad (19)$$

$$S_{OEO} = I_{3} / k \quad (20)$$

$$S_{EOE} = I_{19} / k \quad (21)$$

$$\begin{aligned}
S_{OEE} + S_{EEO} &= 2 \sum_{b=0}^{b=n} S_{OE(E)bEO} = 2 \sum_{b=0}^{b=n} S_{OE(E)bEO} + 2 S_{OEEO} \\
&= I_9/k + 2 I_{10}/k
\end{aligned} \tag{22}$$

$$S_{EEE} = \sum_{b=1}^{b=n} b S_{OE(E)bEO} = I_8/2 k + I_9/4 k - I_2/2 k \tag{23}$$

この場合、kは $S_{EEE}$ 、 $S_{EEO} + S_{OEE}$ 等に対応するトリアッドのモル分率に変換することにより消去できる。1-オクテン含有率は全てのトリアッドの合計に対するオクテン中心のトリアッドの合計の比から計算される。

1-オクテン含有率 (mol%)

$$\begin{aligned}
&100 \times (S_{OOO} + S_{OOE} + S_{EOO} + S_{EOE}) \\
&= \frac{\hspace{10em}}{S_{OOO} + S_{OOE} + S_{EOO} + S_{EOE} + S_{EEE} + S_{EEO} + S_{OEE} + S_{OEO}} \\
&= \frac{100 \times (I_{12} + I_{18} + I_{19})}{I_{12} + I_{18} + I_{19} + (1/2) I_8 + (5/4) I_9 + 2 I_{10} + I_3 - (1/2) I_2}
\end{aligned} \tag{24}$$

## EMP

EMPのシグナルの帰属には、その類似性から前述のEOのスペクトルが参考になる。EMPのシークエンスとそれらの化学シフトをEOと同様にTable 2-3に示す。しかしながら、観測される化学シフト値と計算値はどのような経験的な計算式を適用しても一致しなかった。そこで、EMPのスペクトルの中でEOのスペクトルと異なるいくつかの特徴的な部分を選んで検討した。

Fig.2-3は4-メチル-1-ペンテン含有量の異なる3種のEMPのスペクトルを示す。EPEシークエンスに関するシグナルは最もモノマー含有量の低いスペクトル(Fig.2-3a)から容易に帰属できる。23.51ppmのシグナル(Fig.2-3bのNo.2のシグナル)は $\text{CH}_3\text{-EPE}$ のシグナル(23.29ppm)より

Table 2-3 Chemical shifts of ethylene-4-methyl-1-pentene copolymers and reference polymer

Line	Type	Sequence	Chemical Shifts <sup>a</sup>				PMP
			Calc.	EMP(1)	EMP(2)	EMP(3) <sup>b</sup>	
				2.0mol%	19.4mol%	11.8mol%	
1	CH <sub>3</sub>	EP*E	22.62	23.26	23.29	23.27	
2	CH <sub>3</sub>	PP*E	22.62		23.51	23.51	
	CH <sub>3</sub>	PP*P	22.62				23.57
3	ββ	PE*P	25.08	24.27	24.29	24.29	
4	CH(sc)	PP*P	25.92				25.92
		PP*E	"		} 26.12	} 26.10	
		EP*E	"	26.06			
5	βδ	PPE*E	27.52		27.01	26.95	
6	βδ	EPE*E	27.52	27.15	27.22	27.17	
7	δδ	(EE*E)	29.96	29.97	30.05	29.99	
8	γδ	PE*EE	30.21	30.49	30.55	30.49	
9	γγ	PE*EP	30.46		31.04	30.98	
10	CH	PP*E	32.91		33.90	33.86	31.45 <sup>c</sup>
11	αδ	EP*EE	34.72	34.91	34.99	34.93	
12	αδ	PP*EE	34.97		} 35.48	} 35.42	
	αγ	EP*EP	"	35.38			
13	αγ	PP*EP	35.22		35.93	35.86	
14	CH	EP*E	34.98	36.06	36.14	36.08	
15	αα	EP*PE	39.48		41.41	41.39	
16	αα	PP*PE	39.73			42.29	
17	αα	PP*PP	39.98			42.83	42.62
18	CH <sub>2</sub> (sc)	EP*E	43.86	44.86	44.89	44.89	
19	CH <sub>2</sub> (sc)	PP*E	44.11		45.48	45.46	
20	CH <sub>2</sub> (sc)	PP*P	44.36			46.06	46.14

<sup>a</sup> ppm relative to TMS

<sup>b</sup> This sample is the mixture of various comonomer content copolymers.

<sup>c</sup> CH-PP\*P

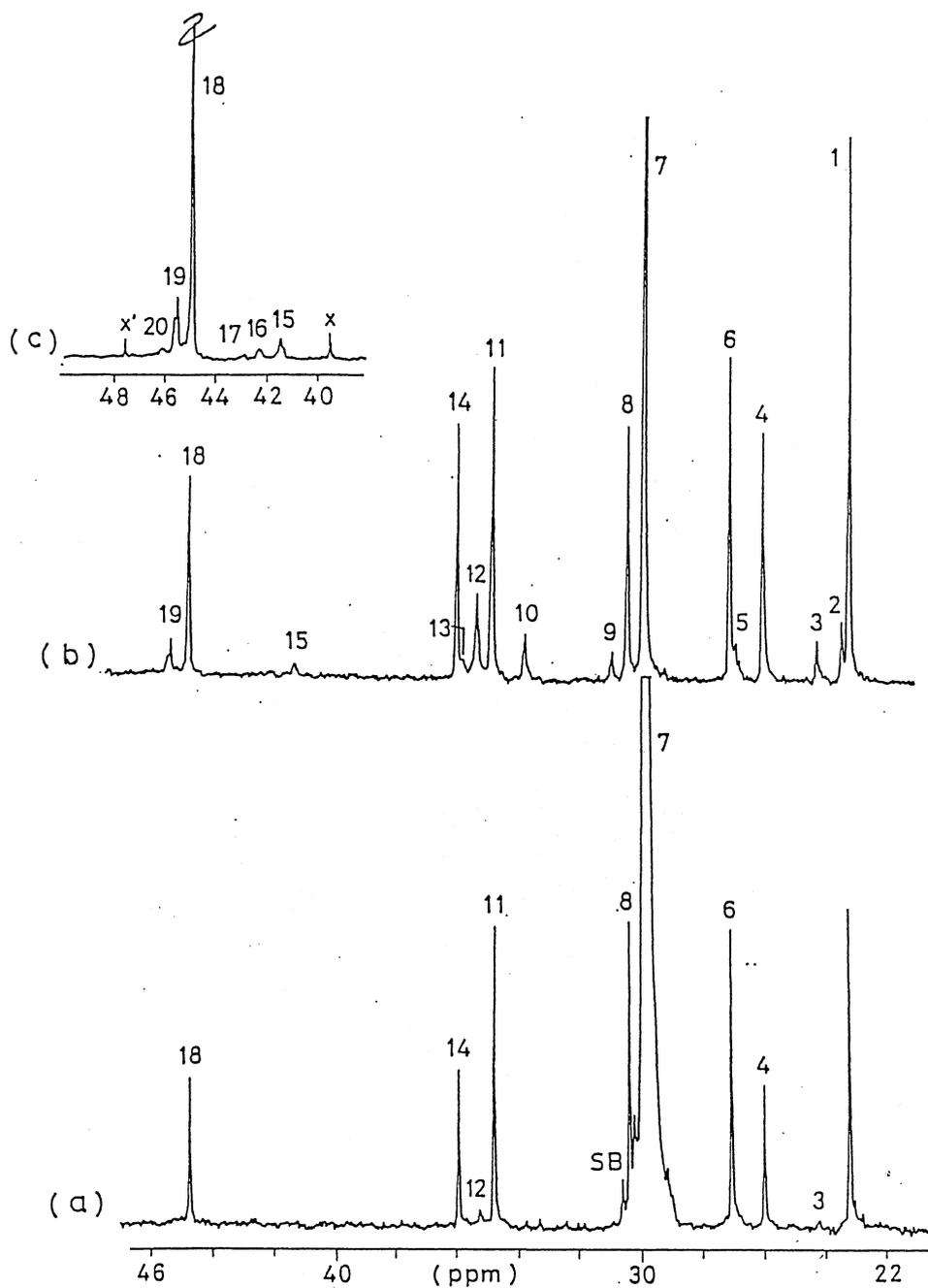


Fig.2-3  $^{13}\text{C}$  n.m.r. spectra of ethylene – 4-methyl-1-pentene copolymers:  
 (a) EMP(1),2.0mol% 4-methyl-1-pentene; (b) EMP(2),19.4mol% 4-methyl-1-pentene;  
 (c) a part of EMP(3), 11.8mol% 4-methyl-1-pentene spectrum. Crosses(x and x') denote signals due to the terminal carbons in a saturated end group of the main chain. SB denotes a spinning sideband signal

低磁場であり、 $\text{CH}_3\text{-EPP}$  に帰属される。その理由は PMP に存在する  $\text{CH}_3\text{-PPP}$  のシグナル(23.57ppm)がこれらの 3 種の  $\text{CH}_3$  炭素の中では最も低磁場に存在することに依る。 $\text{CH}_3$  炭素の化学シフト値は高磁場から低磁場にむかって  $\text{CH}_3\text{-EPE}$ 、 $\text{CH}_3\text{-EPP}$ 、 $\text{CH}_3\text{-PPP}$  の順に並ぶ。これはエチレン-1-ブテンコポリマーの場合と逆である[1,2]。

$\text{CH}(\text{sc})$ 炭素のシグナルは線状の 1-オレフィンをコモノマーとするエチレンコポリマーには存在しないが、26.06-26.12ppm に現れ、モノマーシークエンスに依存する分裂を示さない。これに対し、3種の P-中心のトリアッドの CH 炭素のシグナルはかなり異なった化学シフト値を示す。

$\alpha\delta\text{-PPEE}$  および  $\alpha\gamma\text{-EPEP}$  の炭素は、相当する EO の炭素の場合とは異なり、分離しない。しかし、 $\alpha\gamma\text{-PPEP}$  の炭素は  $\alpha\gamma\text{-EPEP}$  とは異なる化学シフト値を示し、 $\text{CH-EPE}$  によるシグナルの領域の 35.93ppm に含まれる。

41.39-42.83ppm の  $\alpha\alpha\text{-PP}$  中心のテトラッドの炭素は線幅は広いが、異なる化学シフト値を示す。この拡幅化はタクシティティーの影響から生ずると考えられる。

シグナル強度とトリアッドの関係は前述の EO の場合と同様に定義される。

$$I_1 = 2 k S_{\text{EPE}} \quad (25)$$

$$I_2 = 4 k \sum_{a=0}^{a=n} S_{\text{EP(P)aPE}} + 2 k \sum_{a=0}^{a=n} a S_{\text{EP(P)aPE}} \quad (26)$$

$$I_3 = k S_{\text{PEP}} \quad (27)$$

$$I_4 = k S_{\text{EPE}} + k \sum_{a=0}^{a=n} (a+2) S_{\text{EP(P)aPE}} \quad (28)$$

$$I_{5-6} = 2 k S_{\text{EEPPE}} + 2 k \sum_{a=0}^{a=n} S_{\text{EP(P)aPE}} + k S_{\text{EEPEP}} \quad (29)$$

$$I_7 = k \sum_{b=0}^{b=n} (2b-1) S_{\text{PE(E)bEP}} \quad (30)$$

$$I_8 = 2k \sum_{b=1}^{b=n} S_{PE(E)bEP} \quad (31)$$

$$I_9 = k S_{PEEP} \quad (32)$$

$$I_{10} = 2k \sum_{a=0}^{a=n} S_{EP(P)aPE} \quad (33)$$

$$I_{11} = 2k S_{EEPEE} \quad (34)$$

$$I_{12} = 2k S_{EPEPE} + 2k \sum_{a=0}^{a=n} S_{EP(P)aPE} + k S_{PPEPE} \quad (35)$$

$$I_{13-14} = k S_{EPE} + k S_{PPEPE} + 2k S_{PPEPP} \quad (36)$$

$$I_{15} = k S_{EPPE} \quad (37)$$

$$I_{16} = 2k \sum_{a=1}^{a=n} S_{EP(P)aPE} \quad (38)$$

$$I_{17} = k \sum_{a=1}^{a=n} (a-1) S_{EP(P)aPE} \quad (39)$$

$$I_{18} = k S_{EPE} \quad (40)$$

$$I_{19} = 2k \sum_{a=0}^{a=n} S_{EP(P)aPE} \quad (41)$$

$$I_{20} = k \sum_{a=0}^{a=n} a S_{EP(P)aPE} \quad (42)$$

$$S_{PPP} = \sum_{a=1}^{a=n} a S_{EP(P)aPE} = (I_4 - I_{18} - I_{19}) / k \quad (43)$$

$$S_{EPP} + S_{PPE} = 2 \sum_{a=0}^{a=n} S_{EP(P)aPE} = I_{19} / k \quad (44)$$

$$S_{PEP} = I_3 / k \quad (45)$$

$$S_{EFE} = I_{18} / k \quad (46)$$

$$\begin{aligned} S_{EEP} + S_{PEE} &= 2 \sum_{b=0}^{b=n} S_{PE(E)bEP} = 2 \sum_{b=1}^{b=n} S_{PE(E)bEP} + 2 S_{PEEP} \\ &= (I_8 + I_9) / k \end{aligned} \quad (47)$$

$$S_{EEE} = \sum_{b=1}^{b=n} b S_{PE(E)bEP} = I_7 / 2k + I_8 / 4k \quad (48)$$

4-メチル-1-ペンテン含有率 (mol%)

$$\begin{aligned}
 & 100 \times (S_{PPP} + S_{PPE} + S_{EPP} + S_{EPE}) \\
 = & \frac{\quad}{S_{PPP} + S_{PPE} + S_{EPP} + S_{EPE} + S_{EEE} + S_{EEP} + S_{PEE} + S_{PEP}} \\
 & 100 \times I_4 \\
 = & \frac{\quad}{I_4 + I_3 + 2 I_9 + (5/4) I_8 + (1/2) I_7} \tag{49}
 \end{aligned}$$

トリアッドの分布

EO および EMP のトリアッド分布は式(18)~(23)および(43)~(48)により計算できる。EO(3)および EMP(2)の結果を Table 2-4 に示す。この表にはベルヌーイ統計に基づいた計算値も示す。両方のコポリマーに対して、 $S_{ECE}$  の観測値は計算値より大きく、 $(S_{CCE} + S_{ECC}) / S_{CEC}$  の値はベルヌーイ統計における理論値 2.0 より小さい。この傾向は Hsieh ら[2]により示されたエチレン-1-ブテンコポリマーの場合にも見られる。これらの結果は、これらの1-オレフィンがコポリマー鎖中でより孤立して存在する傾向を有することに依ると考えられる。

Table 2-4 Results of monomer triad distribution of EO and EMP copolymers

Mole Fractions <sup>b</sup>	Sample EO(3)		Sample EMP(2)	
	Observed	Calculated <sup>a</sup>	Observed	Calculated <sup>a</sup>
	From areas by weight	$P_O = 0.119$	From areas by weight	$P_P = 0.194$
$S_{CCC}$	0	0.002	0.004	0.007
$S_{CCE} + S_{ECC}$	0.016	0.025	0.040	0.061
$S_{CEC}$	0.017	0.013	0.038	0.030
$S_{ECE}$	0.104	0.092	0.149	0.126
$S_{EEC} + S_{CEE}$	0.183	0.185	0.250	0.252
$S_{EEE}$	0.680	0.684	0.519	0.523

<sup>a</sup> Bernoullian result.

<sup>b</sup> The subscript C denotes the corresponding comonomer.

## 2.2 $^{13}\text{C}$ -NMRおよび差動熱量計(DSC)によるエチレン-1-ブテンコポリマーのキャラクタリゼーション

### 2.2.1 緒言

エチレン-1-ブテンコポリマー(EB)は2.1で述べたように新しいタイプのポリエチレンLLDPEを代表するものである。ここではEBの1次構造と融点( $m_p$ )の関係を検討した。

DSCはポリマーの融解挙動の情報を得るために広く用いられており、これにより試料の $m_p$ および融解熱( $\Delta H_f$ )を求めることができる。そこで、DSCまたは示差熱分析(DTA)によるエチレンコポリマーの研究が報告された[8-13]。Caseyら[8]およびBastienら[9]はコポリマーの高分子鎖の構造と $m_p$ の関係を検討し、同一のコモノマー含有率のエチレンコポリマーでも $m_p$ が異なることを報告し、 $m_p$ の差の原因がコモノマー単位がポリマー鎖中に一様に分布するか、かたまって存在するかに依存すると考えた。

著者らも担持型のTi( $\text{TiCl}_4$ )-トリエチルアルミニウムを触媒系を用い、2つの異なる重合法で製造されたEBについて検討したところ、同様な現象を見出した。本研究では $^{13}\text{C}$ -NMRによるテトラッド(四連子)の解析によって、 $m_p$ の差の原因を解明した。その結果、 $m_p$ の差の起源はポリマー鎖中の1-ブテンユニットの分布の形に依存することを見出した。

### 2.2.2 実験

#### 試料

ここで使用したEBの特性をTable 2-5に示す。試料A-Dはパイロットプラント規模の反応装置で担持型のTi( $\text{TiCl}_4$ )-トリエチルアルミニウム

Table 2-5 Characteristics of the samples

Sample <sup>a)</sup>	1-Butene content (mol%)	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	Density g./cc.
A (S.P.)	3.35	11.3	1.68	6.70	0.920
B (S.P.)	3.04	9.84	1.07	9.22	0.928
C (S.P.)	2.98	3.73	0.58	6.45	0.923
D (S.P.)	3.56	30.9	6.13	5.05	0.914
E (H.P.)	2.92	14.4	1.26	11.4	0.921
F (H.P.)	3.49	5.35	0.65	8.22	0.927
G (H.P.)	3.69	7.98	1.11	7.20	0.919

a) S.P.= Slurry Polymerization; H.P.= High-pressure Polymerization

を触媒として  $20 \text{ kg/cm}^2$ 、 $70^\circ\text{C}$  でブタン中でスラリー重合 (SP) したものである。試料 E - G は同じ触媒を用い工業規模の高圧管状反応装置 [高圧重合 (HP)] で生産されたものである。これらの試料を後述する組成分別した分別物を用いた。

### 組成分別

分別の方法は Shirayama らの報告 [14] に準じた。8 g のポリマー試料を沈積させた約 400ml のセライト 545 を直径 55mm、長さ 700mm のガラスのカラムに充填した。ポリマーのセライト 545 の表面への沈積は、0.1%(w/v) の抗酸化剤 (Irganox 1010) を含む 360ml のキシレン溶液に試料を溶解し、それにセライト 545 を加え、温度を徐々に低下させることにより行った。

予め温度設定したセライト充填カラムに予熱した溶媒 (キシレン) を連続的に滴下し、流出液をビーカーに捕集した。抽出温度を  $45^\circ\text{C}$  から  $97^\circ\text{C}$  まで段階的に上昇させた。温度を平衡状態にするために抽出を開始する前 30 分間はその温度に保った。各温度での分別にはキシレン 500ml を 90 分かけて滴下し、約 14 個の分別物を得た。分別の間の酸化分解を防ぐために、溶媒には 0.1%(w/v) の Irganox 1010 を加え、全操作を  $\text{N}_2$  雰囲気で行った。

ポリマーはメタノールを加えて沈殿させ、ろ過洗浄し、 $40^\circ\text{C}$ 、真空下で一晩乾燥した。

### DSC

熱分析は Perkin-Elmer 社製 DSC-2 を使用し、蓋付きのアルミニウム容器に約 10mg の試料を充填した。サーモグラムの温度はインジウムで補正した。ふたをかぶせた粉末試料をホットプレート上で融解させながら圧縮し、室温に冷却後、検出面との接触を確実にするために密閉した。空のホルダー容器もアルミニウムのふたをかぶせて密閉した。

$\Delta H_f$  を求めるために、装置定数  $k$  を安息香酸 ( $\Delta H_f = 33.9 \text{ cal/g}$ ) [15] を

使用して決定した。サーモグラムの面積測定信頼性を確保するため、予め“試料のない場合”のベースラインを測定した。面積測定はゼロックスコピーの吸熱ピークの部分を切り取り、その重量を測定する方法を採用した。

熱履歴を消去するため、試料を手動でmp以上の160℃まで加熱し、3分間保持した後、5℃/minで25℃まで冷却し3分間保持した。その後、10℃/minで160℃まで走査させサーモグラムを測定した。本研究では、吸熱ピークの頂点をmpとした。

### $^{13}\text{C}$ -NMRおよび $^1\text{H}$ -NMR

$^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルは日本電子製 JEOL FX200 型NMR分光器 ( $^1\text{H}$ : 199.50MHz;  $^{13}\text{C}$ : 50.10MHz) で測定した。1-ブテンの含有率は $^1\text{H}$ -NMR法で決定した。テトラッドの分率はプロトンノイズデカップリングした $^{13}\text{C}$ -NMR法で求めた。測定温度は130℃とした。

$^1\text{H}$ -NMRの測定条件はパルス巾45°、パルスくり返し時間10秒、積算回数20~100とした。 $^1\text{H}$ -NMR測定のためのポリマー溶液はo-ジクロルベンゼン(ODCB)/重水素化ベンゼン-d<sub>6</sub>(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)(容量比80/20)を溶媒とし、内部標準としてオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)を用いた。試料濃度は5%(w/v)とした。 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルのシグナル強度はゼロックスコピーから切り取ったシグナル部分の重量から決定した。1-ブテン(C<sub>4</sub>')の含有率は1.18ppm(メチレンおよびメチンのプロトン)と0.80ppm(メチルのプロトン)のシグナル強度から次式により計算した。

$$\text{C}_4'\text{含有率 (mol\%)} = 400 \times I(0.80\text{ppm}) / [3 \times I(1.18\text{ppm}) - I(0.80\text{ppm})]$$

$^{13}\text{C}$ -NMRの測定条件はパルス巾45°、パルスくり返し時間10秒、スペクトル巾8000Hz、積算回数6,400~23,000、データポイント数16Kとした。測定のためのポリマー溶液はOMCTSを内部標準、ODCB/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>を溶媒とし、

試料濃度は 15% (w/v) とした。 $^{13}\text{C}$ -NMR のシグナル強度は前述の  $^1\text{H}$ -NMR と同じ方法で決定した。テトラッドの分率の定量は Hsieh らの方法[9] に従った。

### 分子量の決定

試料の分子量  $M_w$  と  $M_n$  はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により普遍補正曲線法で決定した。クロマトグラムは Waters ALC/GPC150 型の装置に 2 本の Shodex A-80M (昭和電工社製) を使用し  $o$ -ジクロロベンゼン (ODCB) を溶媒として測定した。 $M_w$  と  $M_n$  はクロマトグラムのデータ、Mark-Houwink-Sakurada 式 ( $[\eta]=KM^a$ ) の定数  $K$  及び  $a$  を用いて計算した。定数  $K$  と  $a$  は  $C_4'$  含有率が同一で分子量の異なる 2 つの試料のクロマトグラムデータと固有粘度 ( $[\eta]$ ) から Zhongde らの方法[19]に従って決定した。

## 2.2.3 結果および考察

### 組成分別

組成分別データの 2 つの代表的な例 (試料 B と G) を各分別物の  $m_p$  と  $\Delta H_f$  の値とともに Table 2-6 に示す。Fig.2-4 は 2 つの試料の分別物の抽出温度に対する  $C_4'$  含有率との関係を示す。

これらの結果から分別物の  $C_4'$  含有率は抽出温度の上昇に従って減少することがわかる。コンピュータによる重回帰分析により、2 つの曲線は抽出温度 ( $t$ ) の関数として、 $C_4' = A t^2 - B t + C$  と近似的に表わすことができる。A、B および C は定数である。しかしながら、試料 B と G の曲線は一致しなかった。この現象は後述するように 2 種の試料の  $m_p$  およびポリマー鎖構造のちがいに密接に関係していると考えられる。

### 1-ブテン含有率と $m_p$ の関係

Fig.2-5 にスラリー重合で製造した試料の組成分別物について  $m_p$  と  $C_4'$  含

Table 2-6 Analytical data of the compositional fractions

Fraction No.	Extraction Temp. (°C)	C <sub>4</sub> content (mol%)	M <sub>w</sub> x10 <sup>-4</sup>	M <sub>n</sub> x10 <sup>-4</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	m.p. (°C)	ΔH <sub>f</sub> (cal/mg)
Sample B (S.P.)							
B-1	room temp.	20.79	5.01	0.73	6.88	65.8	0.0036
-2	45	12.11	6.94	0.74	8.99	76.9	0.0103
-3	50	10.39	7.27	0.86	8.44	87.9	0.0139
-4	55	7.58	6.62	1.01	6.57	95.1	0.0183
-5	60	6.19	7.48	1.21	6.19	100.6	0.0190
-6	65	5.65	8.67	1.21	7.15	105.3	0.0229
-7	69	4.34	8.16	1.29	6.35	109.9	0.0261
-8	73	3.82	8.59	1.35	6.34	115.2	0.0296
-9	77	2.68	8.31	1.36	6.09	118.8	0.0307
-10	81	2.35	8.15	1.43	5.72	121.6	0.0352
-11	85	1.46	8.07	1.44	5.61	125.2	0.0378
-12	89	1.30	9.14	1.88	4.87	126.7	0.0409
-13	93	0.78	10.5	1.98	5.29	127.8	0.0405
-14	97	0.55	13.7	3.22	4.26	129.4	0.0414
Sample G (H.P.)							
G-1	45	9.43	2.24	0.42	5.27	84.2	0.0182
-2	50	7.13	2.44	0.63	3.85	93.7	0.0210
-3	55	5.47	3.20	0.97	3.30	99.3	0.0240
-4	60	5.05	4.10	1.15	3.58	101.0	0.0249
-5	65	4.21	5.99	1.65	3.64	104.5	0.0262
-6	69	3.37	6.57	1.82	3.61	108.8	0.0286
-7	73	2.44	7.59	2.61	2.91	112.5	0.0284
-8	77	1.93	9.54	3.22	2.96	116.6	0.0313
-9	81	1.58	11.0	3.75	2.93	120.1	0.0327
-10	85	1.35	12.3	4.30	2.85	122.4	0.0361
-11	89	1.03	14.9	4.45	3.34	125.2	0.0346
-12	95	0.56	19.2	7.16	2.68	128.4	0.0362

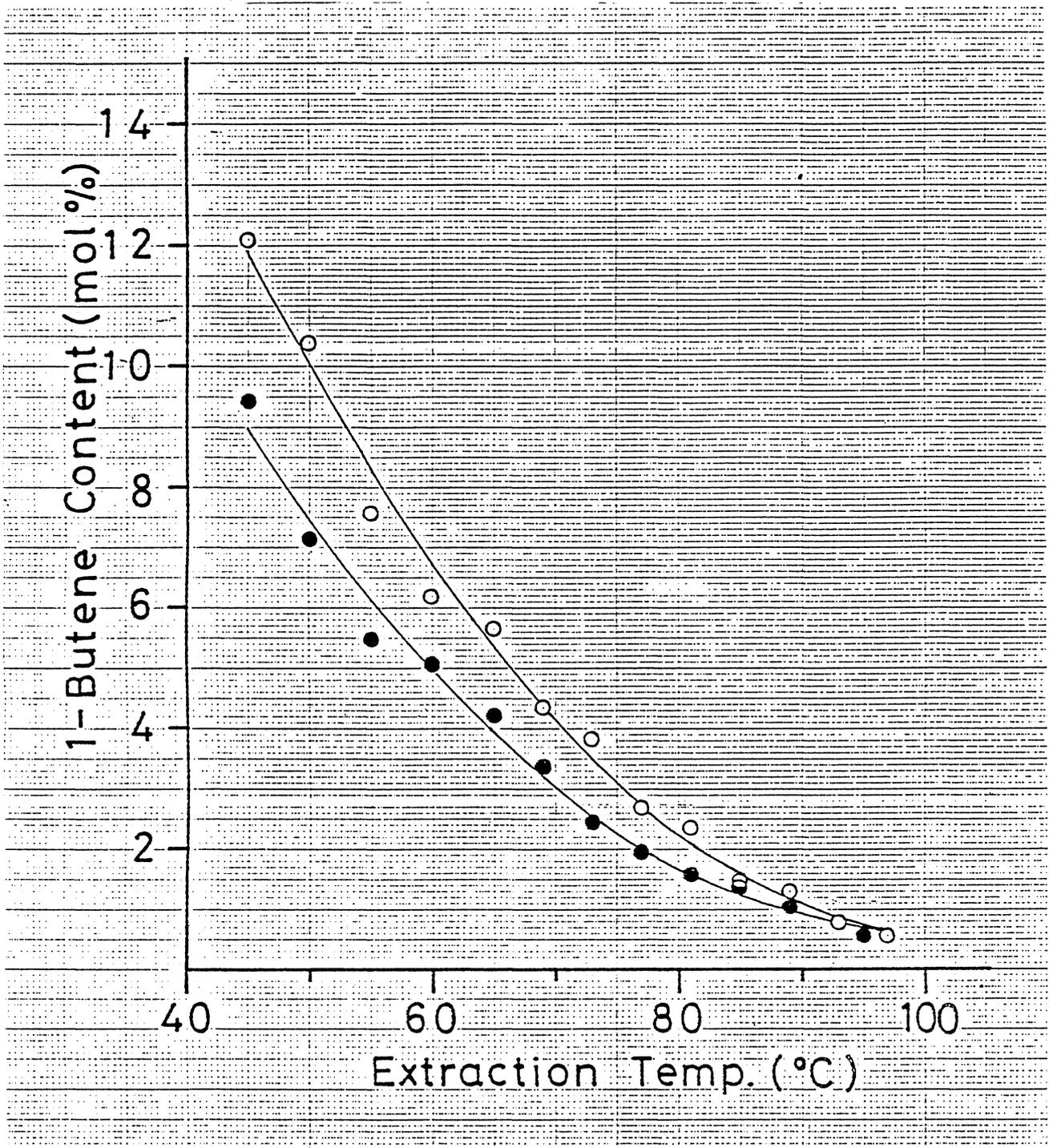


Fig.2-4 Relationships between 1-butene contents and extraction temperatures for compositional fractions: (○)sample B(SP); (●)sample G(HP) in Table 2-6

有率の関係を示す。Fig.2-5 には分別物の  $\Delta H_f$  と  $m_p$  の関係を示す 3 本の曲線も示す。これら 4 本の曲線は重回帰分析により得た。Table 2-5 に示すサンプル A ~ D の範囲の分子量は  $\Delta H_f$  に強い影響を与えるが、 $m_p$  には影響しないことがわかる。即ち、 $m_p$  と  $C_4'$  含有率の関係は分子量の影響を受けることなく、一つの曲線となる。これらの結果は高圧重合した試料 HP にも見られた。 $\Delta H_f$  については、曲線 I (サンプル A、 $M_w = 3.73$  万) から曲線 III (サンプル D、 $M_w = 30.9$  万) と分子量が大きくなるに従って減少する。これらの結果は分子量が高いほど結晶化度が低下することを示している。その原因は、分子量が大きくなるとポリマー鎖の絡み合いが増大し、そのため完全に結晶化せず、部分的に非晶状態が残存することによると考えられる [12,20]。

また Fig.2-5 に示す  $m_p$  と  $C_4'$  含有率の関係は必ずしも Flory のコポリマーの融点式に従わない [21]。何故なら、この研究において、 $m_p$  は平衡状態で測定されたものではないこともあるが、どの試料も後述する  $^{13}C-NMR$  によるシーケンス解析の結果から、Flory の融点式の前提条件である理想的なランダムコポリマーではないからである。

#### $m_p$ の相異について

Fig.2-6 には  $C_4'$  含有率と分子量がほぼ同一の 2 種の試料、即ち HP および SP のポリマーの分別物についてのサーモグラムを示す。同じ  $C_4'$  含有率にもかかわらず 2 つの試料の  $m_p$  は異なる。SP ポリマーは HP ポリマーより高い  $m_p$  を示す。これらの 2 種のポリマーの分別物の  $C_4'$  含有率と  $m_p$  の関係を Fig.2-7 に示す。明らかに SP ポリマーの  $m_p$  の高温への偏りがかなり広い範囲の  $C_4'$  含有率において観察された。

そこで、2 種の組成分別物のいくつかの対を選び、それらのテトラッドの分率を  $^{13}C-NMR$  法で定量した。結果を Table 2-7 に示し、その中で  $C_4'$  含有率が約 6.3mol% の一対の分別物 (Table 2-7 中の G-5 と A-8) の結果を

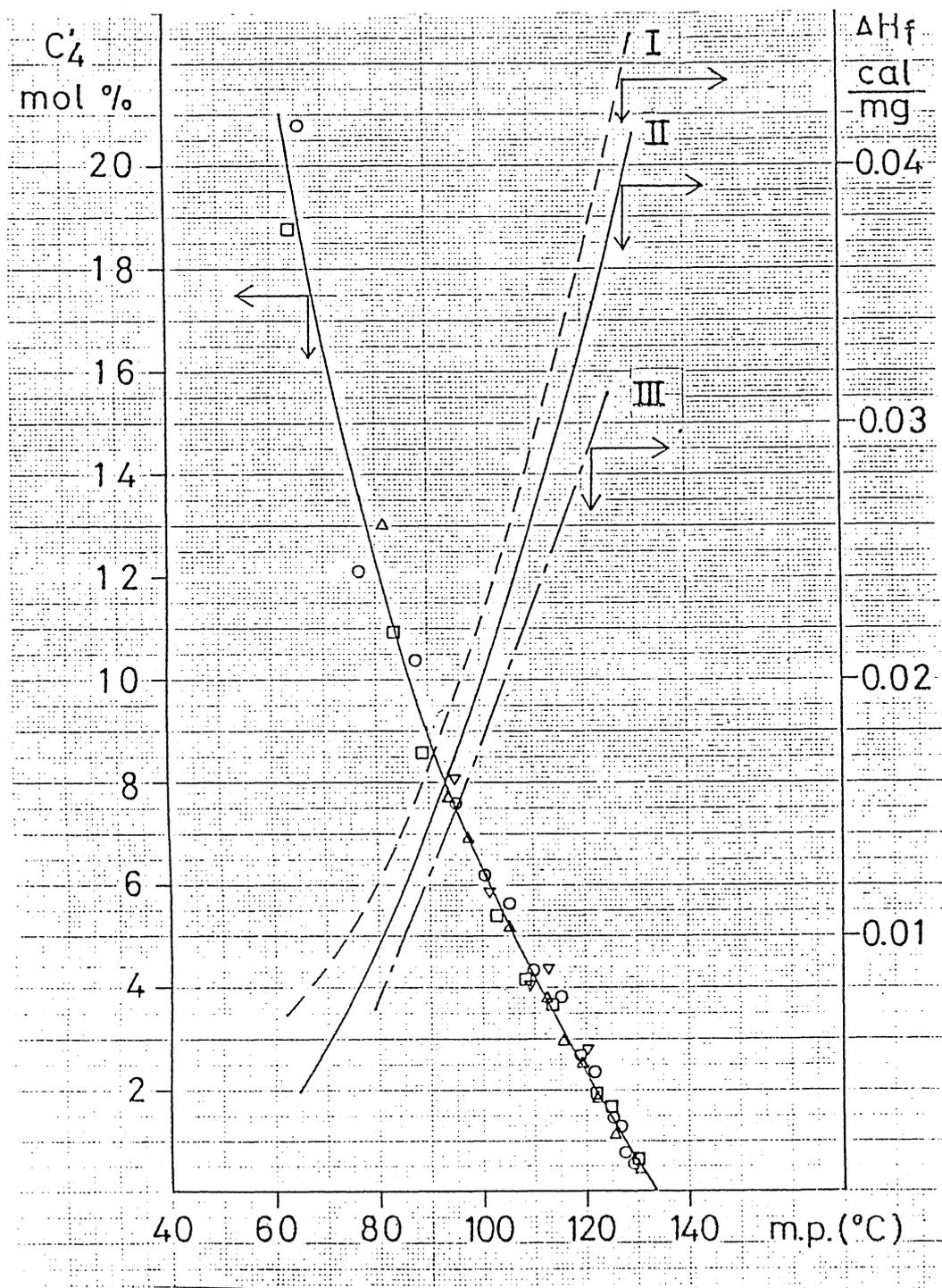


Fig.2-5 1-Butene content—melting point and  $\Delta H_f$ —melting point relationships for slurry polymerization polymers(samples A-D in Table 2-5): ( $\square$ , I) sample C; ( $\circ$ , II) sample B; ( $\triangle$ , II) sample A; ( $\nabla$ , III) sample D.

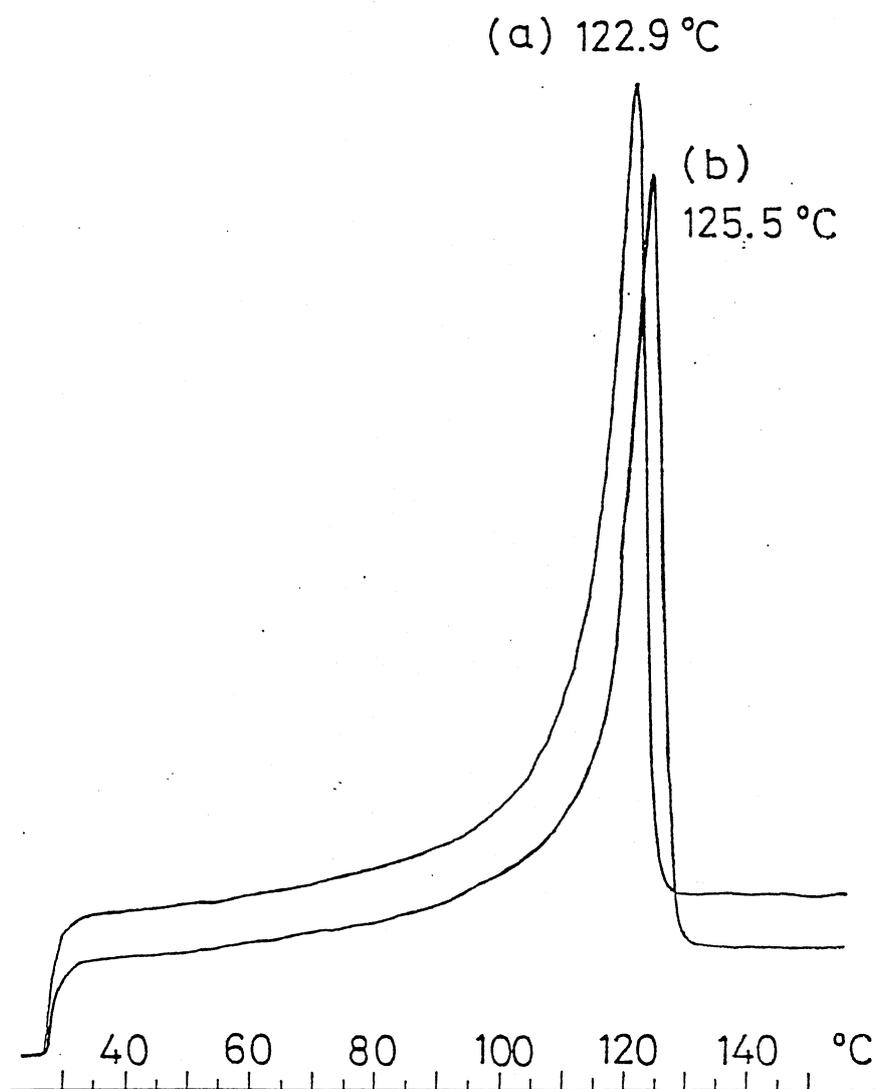


Fig.2-6 DSC curves of fractions of slurry polymerization (SP) and high-pressure polymerization (HP) polymers: (a) HP,  $C'_4=1.51\text{mol}\%$ ,  $M_w=15.2 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=3.41$ ; (b) SP,  $C'_4=1.46\text{mol}\%$ ,  $M_w=17.7 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=5.15$

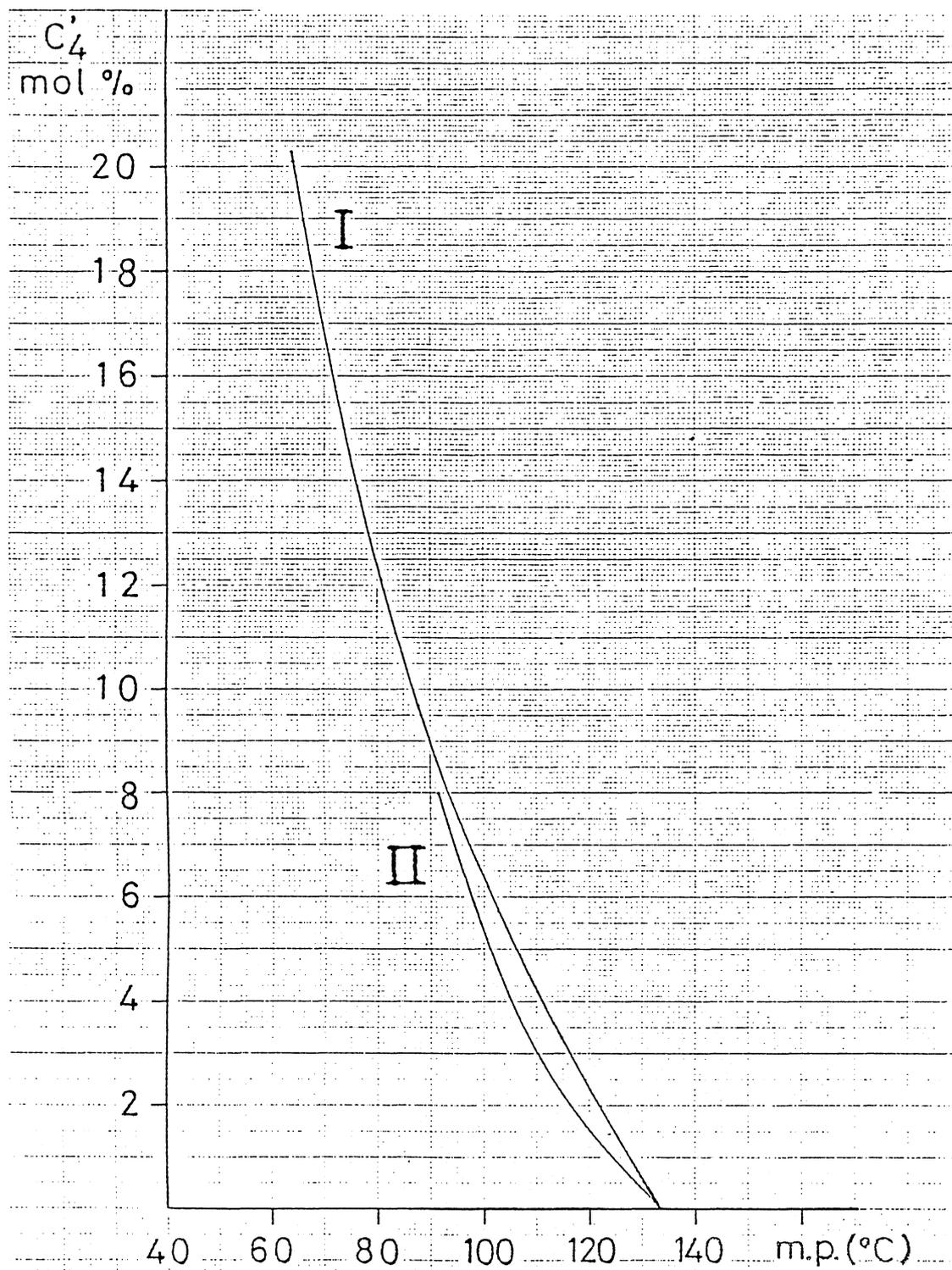


Fig.2-7 1-Butene content - melting point relationship: ( I ) slurry polymerization polymers (sample A-D); ( II ) high-pressure polymerization polymers (sample E-G)

Table 2-7 Results of tetrad monomer sequence fractions of several pairs of samples

Pairs of Samples	Mole Fractions											
	S <sub>EEEE</sub>	S <sub>EEEB</sub>	S <sub>EEBB</sub>	S <sub>EEBE</sub>	S <sub>EEBB</sub>	S <sub>BEBE</sub>	S <sub>BEBB</sub>	S <sub>EBBE</sub>	S <sub>EBBB</sub>	S <sub>EBBB</sub>	S <sub>BBBB</sub>	S <sub>BBBB</sub>
E-8 (H.P.) <sup>a)</sup> m.p. = 112.0°C C <sub>4</sub> = 3.32 mol%	obs. b) 0.879 calc. 0.874	0.054	0.0007	0.061	0.0013	0.0026	0	0.0007	0	0.0007	0	0
	obs./calc. 1.007	0.902	0.700	1.020	0.619	1.238	~0	0.0010	~0	0.0010	~0	~0
D-12 (S.P.) <sup>a)</sup> m.p. = 120.1°C C <sub>4</sub> = 3.04 mol%	obs. b) 0.889 calc. 0.884	0.050	0.0023	0.051	0.0023	0.0044	0	0.0012	0	0.0012	0	0
	obs./calc. 1.006	0.895	2.556	0.921	1.353	2.588	~0	0.0009	~0	0.0009	~0	~0
F-6 (H.P.) <sup>a)</sup> m.p. = 107.2°C C <sub>4</sub> = 4.48 mol%	obs. b) 0.827 calc. 0.833	0.081	0.0017	0.085	0.0015	0.0028	0	0.0007	0	0.0007	0	0
	obs./calc. 0.994	1.041	0.944	1.083	0.405	0.757	0.0002	0.0018	0.0002	0.0018	0.0002	~0
A-10 (S.P.) <sup>a)</sup> m.p. = 113.4°C C <sub>4</sub> = 4.58 mol%	obs. b) 0.835 calc. 0.829	0.076	0.0046	0.074	0.0046	0.0037	0	0.0023	0	0.0023	0	0
	obs./calc. 1.007	0.956	2.421	0.933	1.211	0.974	0.0002	0.0019	0.0002	0.0019	0.0002	~0
G-5 (H.P.) <sup>a)</sup> m.p. = 101.0°C C <sub>4</sub> = 6.33 mol%	obs. b) 0.773 calc. 0.770	0.100	0.0037	0.107	0.0045	0.0096	0	0.0023	0	0.0023	0	0
	obs./calc. 1.007	0.959	1.057	1.028	0.643	1.371	0.0005	0.0035	0.0005	0.0035	0.0005	~0
A-8 (S.P.) <sup>a)</sup> m.p. = 106.1°C C <sub>4</sub> = 6.23 mol%	obs. b) 0.783 calc. 0.773	0.090	0.0048	0.101	0.0050	0.0133	0	0.0025	0	0.0025	0	0
	obs./calc. 1.013	0.877	1.412	0.982	0.735	1.956	0.0005	0.0034	0.0005	0.0034	0.0005	~0

<sup>a)</sup> H.P. = High-pressure Polymerization. S.P. = Slurry Polymerization.

<sup>b)</sup> Bernoullian results.

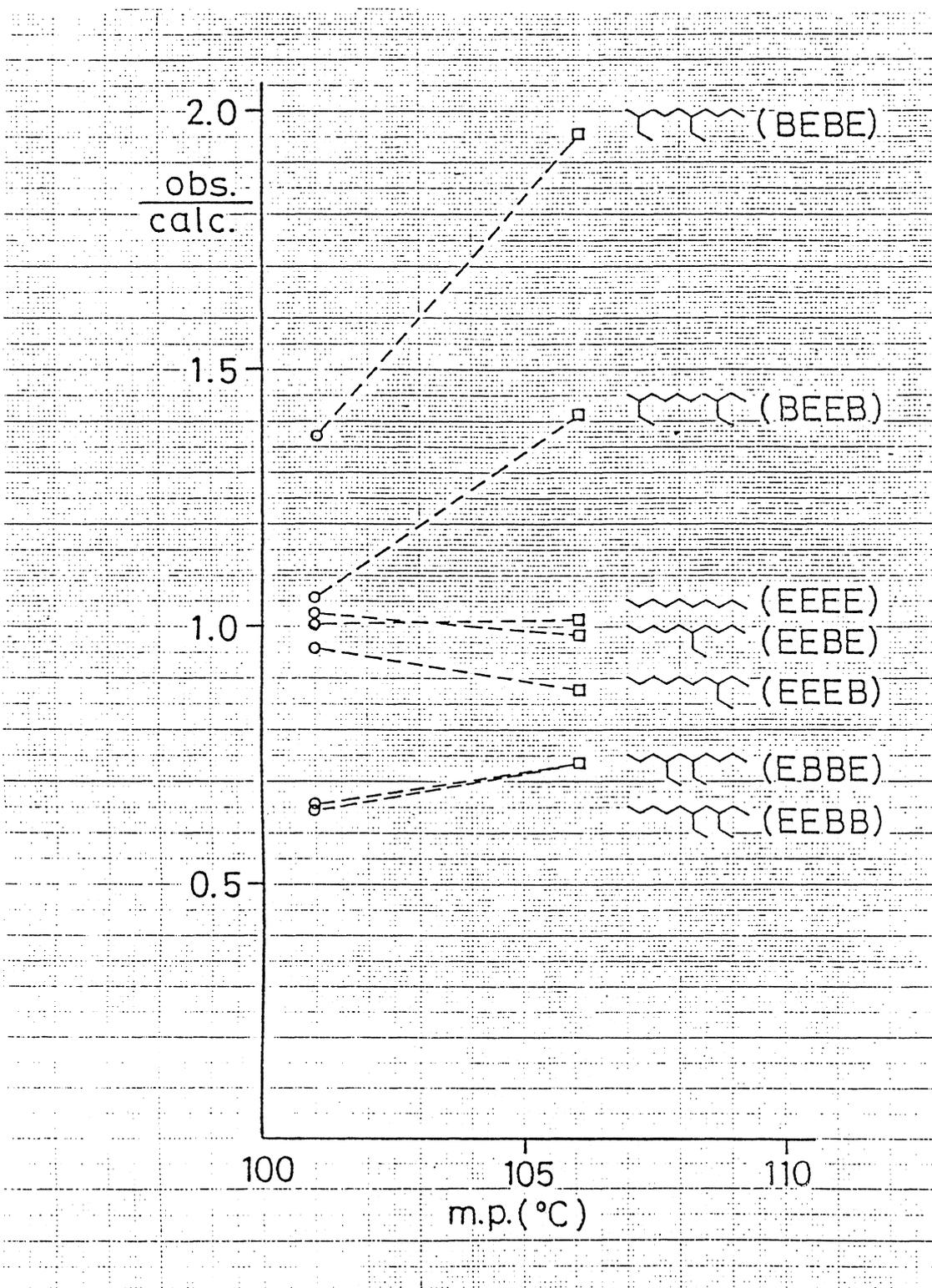


Fig.2-8 Normalized observed tetrad monomer sequence fraction

(obs./calc.) - melting point relationships. (○) Fraction G-5(HP);

(□) fraction A-8(SP) in Tab.2-7

Fig.2-8 に示す。各テトラッドの分率の観測値をベルヌーイ統計、即ちランダム仮定に基づく計算値で除することにより規格化した。

どの対においても、 $C_4'$ 単位 (B) が近傍にあるか又は隣接する配列 (すなわち EBEB および BEEB 又は EEBC および EBCE) の規格化した分率の観測値は HP ポリマーより SP ポリマーの方が大きい。反対に、 $C_4'$ 単位が孤立している EEBC および EECB の値は小さい。これらの結果から、 $C_4'$ 含有率が同一であると仮定すると、SP ポリマーの方が HP ポリマーよりエチレン連鎖長が長いと推論される。従って、SP ポリマーの  $m_p$  が HP ポリマーより高い原因は、ポリマー鎖中により長いエチレン連鎖が存在することに依ると考えられる。換言すれば、近傍又は隣接する配列にある  $C_4'$ 単位は、孤立した  $C_4'$ 単位のように結晶化を中断させる一つの部分として作用し、そのため Casey ら [8] が報告したように、SP ポリマーの  $m_p$  の低下が抑えられると考えられる。

Fig.2-4 に示す組成別の結果における相異は 2 種のポリマーの鎖構造の僅かな違いに依ると推論される。即ち試料 G に比べより長いエチレン連鎖を有する試料 B は、同じ  $C_4'$ 含有率であっても、より高い温度で溶媒に溶けることになる。

さらに Fig.2-8 に示すように、EBEB および BEEB の obs/calcd の値は 1.0 より大きく、EBCE と EEBC の場合は 1.0 より小さい。これらの結果は  $C_4'$ 単位が理想的なランダムな分布で存在するというより、むしろコポリマー鎖中で孤立しやすい傾向を有すると考えられる。この傾向は他のエチレン-1-オレフィンコポリマーの場合にも見出されている [22]。

## 文 献

- [1] Ray, G.J., Spanswick, J., Knox, J.R., Serres, C., *Macromolecules*, **14**, 1323 (1981)
- [2] Hsieh, E.T., Randall, J.C., *Macromolecules*, **15**, 353 (1982)
- [3] Randall, J.C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **11**, 275 (1973)
- [4] Cavagna, F., *Macromolecules*, **14**, 215 (1981)
- [5] Lindeman, L.P., Adams, J.Q., *Anal. Chem.*, **43**, 1245 (1971)
- [6] Carman, C.J., Wilkes, C.E., *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 781 (1971)
- [7] Randall, J.C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, **13**, 1975 (1975)
- [8] Casey, K., Elston, C.T., Phibbs, M.K., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **2**, 1053 (1964)
- [9] Bastien, I.J., Ford, R.W., Mak, H.D., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **4**, 147 (1966)
- [10] Barrall, II, E.M., Porter, R.S., Johnson, J.F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3061 (1965)
- [11] Gray, A.P., Casey, K., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **2**, 381 (1964)
- [12] Ke, B., *J. Polym. Sci.*, **61**, 47 (1962)
- [13] Bodily, D., Wunderlich, B., *J. Polym. Sci., Part A-2*, **4**, 25 (1966)
- [14] Shirayama, K., Okada, T., Kita, S., *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 907 (1965)
- [15] Rabek, J.F., *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience, Chichester, p561 (1980)
- [16] Hsieh, E.T., Randall, J.C., *Macromolecules*, **15**, 353 (1982)

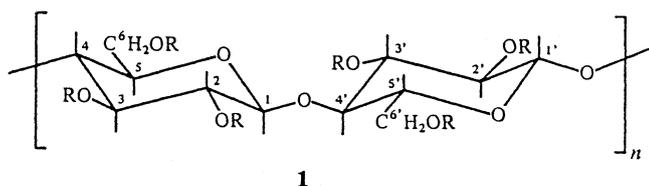
- [17] Ouano, A.C., Barrall, II, E.M., Johnson, J.F., in *Techniques and Methods of Polymer Evaluation, Vol. 4, Polymer Molecular Weights, Part II*, Slade, P. E.Jr., Ed., Marcel Dekker, New York, pp.306-309(1975)
- [18] Ambler, M.R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 191(1973)
- [19] Zhongde, X., Mingshi, S., Hadjichristidis, N., Fetters, L.J., *Macromolecules*, **14**, 1591(1981)
- [20] Suwa, T., Takehisa, M., Machi, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3253(1973)
- [21] Flory, P.J., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848(1955)
- [22] Kimura, K., Yuasa, S., Maru, Y., *Polymer*, **25**, 441(1984)

### 第3章 O-(2-ヒドロキシプロピル)セルロースの<sup>13</sup>C-NMRによるキャラクタリゼーション

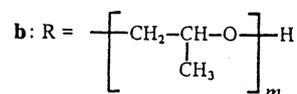
#### 3.1. 緒言

天然物であるセルロースにプロピレンオキシドを反応させて製造されるO-(2-ヒドロキシプロピル)セルロース(HPC)は食品、医薬品、化粧品などの増粘剤、結合剤、コーティング剤として使用されるほか、乳化重合においては分散剤としても使用される。HPCの物性を決めるのは、セルロースの基本骨格である無水グルコース(AHG)単位当りのオキシプロピレン単位の平均モル数、すなわちMS(Molar Substitution)とAHG単位当りの置換された水酸基の平均数、DS(Degree of Substitution)である。

HPCの<sup>13</sup>C-NMRによるキャラクタリゼーションについて、Leeら[1]がMSの高いHPCについて報告している。彼等は高いMSの試料では、AHG単位の環の炭素に依るシグナルは多量に存在するポリ(プロピレンオキシド)(PPO)から生ずるシグナルが優勢であるため、明確さに欠けることを示した。ここでは異なるアプローチにより、HPC分子(1b)についてさらに詳細な構造の解析について検討した。そのためにMSが0.38から4.10の範囲のHPCを合成し、その<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを測定し解析した。その結果に基づいて、方法のなかったMSの低い試料にも適用できるDSの定量法を可能にした。



1a: R = H



## 3.2 実験

### O-(2-ヒドロキシプロピル)セルロース (HPC) (1b)

2つの市販品、KLUCEL-E® (ハーキュレス社製) と HPC-SL® (日本ソーダ社製) を高MSの試料とした。2つの製品とも薄層クロマトグラフィー (TLC) によってPPOのホモポリマーが含まれていないことが確認されている[2]。一連の低MS試料 (MS<2) は次のようにして調製した。10gの細片化したコットンリンターパルプに200gのNaOH水溶液 (0.2g/ml) を加えて、室温で5h攪拌し、一夜静置した。生成したアルカリセルロースをガラスフィルター (G4) でろ過して集め、水圧プレスで30gまでに圧搾した。1.62g(0.01mol)のセルロースを含む5gのアルカリセルロースに50g (0.67mol) のt-ブチルアルコールおよび6.5g(0.36mol)の水を窒素雰囲気下でオートクレーブに入れ、そこへ所望の量のプロピレンオキシド (PO) を加えた。70℃で16h攪拌した後、反応混合物を室温まで冷却しガラスフィルターでろ過した。ろ別物を細片化し、1lの熱水中 (85~95℃) に分散しスラリー状態とし、85wt%のリン酸でpHを7.0とした。混合物を85-95℃で沈殿させ、細かく分散したHPCの毛状粒子を含む上澄みをデカンテーションにより沈殿から分離し、35℃で6000rpmで70分間遠心分離した。遠心分離した沈殿物を真空乾燥した。この沈殿物をTable 3-1では“HPC-Disperse”と名づけた。試料 No.4 の場合、その生成量は0.40gとなった。生成物の主成分である沈殿は1lの熱水中で再度スラリーとし、デカンテーションにより洗浄、ろ別し130℃の熱風乾燥器で乾燥した。この沈殿はTable 3-1では“HPC-Deposit”と名づけた。例えば、試料 No.3 の生成量は0.60gであった。

### $\alpha$ -ヒドロ- $\omega$ -ヒドロキシポリ (オキシプロピレン) およびセロピオース

市販品 (和光純薬社製) を精製せずにそのまま使用した。

Table 3-1 MS Values of various HPC samples determined by <sup>1</sup>H-NMR  
method

Sample No.	PO/Cellulose <sup>a)</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O/C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> )	MS	Notes of Sample
1	1	0.38	"HPC-Deposit"
2	1.5	0.72	"
3	2	1.04	"
4	3	1.17	"HPC-Disperse"
5	4	1.80	"
6	-	3.58	HPC-SL (Nippon Soda Co.)
7	-	4.10	KLUCEL-E (Hercules Inc.)

a) The molar ratio of propylene oxide to cellulose charged into autoclave for reaction.

### $^1\text{H}$ -NMRスペクトル

日本電子製 JEOL FX200 フーリエ変換型 NMR 装置 (199.50MHz) で 5 mm  $\phi$  の試料管を使用し、40℃で 2 kHz 中のスペクトルを測定した。高MS試料は重クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) に溶解し、低MS試料は 10 wt% NaOH/ $\text{D}_2\text{O}$  溶液に溶解した。HPCの濃度はどちらも 5 g/100ml とした。 $\text{CDCl}_3$  溶液の場合はパルス巾を  $19\mu\text{s}$ 、10 wt% NaOH/ $\text{D}_2\text{O}$  溶液の場合は  $8.5\mu\text{s}$  とした。 $\text{CDCl}_3$  溶液のスペクトルは1回の掃引、10 wt% NaOH/ $\text{D}_2\text{O}$  溶液のスペクトルは繰返し時間を 10s として 20 回積算し、シグナル強度は積分値とした。

### $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル

上述と同じ装置で 8kHz 中のプロトンデカップルした 50.19MHz の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを測定した。4 kHz 中の 25.15MHz のスペクトルは日本電子製 JEOL PS-100 PFT NMR 装置で測定した。どちらの場合も 10mm 径の試料管を使用し、測定温度は 40℃とした。flip angle とパルス繰返し時間はそれぞれ  $45^\circ$ 、3s とした。積算回数は 5000~50000 回とした。高MS試料は  $\text{D}_2\text{O}$  に溶解し、低MS試料は 10 wt% NaOH/ $\text{D}_2\text{O}$  に溶解した。内部標準は 2,2-ジメチル-2-シラペンタン-5-スルホン酸ナトリウム (DSS) を用いた。HPC濃度は 10g/100ml とした。ランタナイドシフトの測定の場合は  $\text{CDCl}_3$  を溶媒とした。化学シフトはテトラメチルシラン (TMS) 基準の ppm で表わした。変換式は  $\Delta\delta (\text{DSS-TMS}) = -1.79\text{ppm}$  である。

$^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナル強度はゼロックスコピーから切り取ったピーク部分を秤量して求めた。

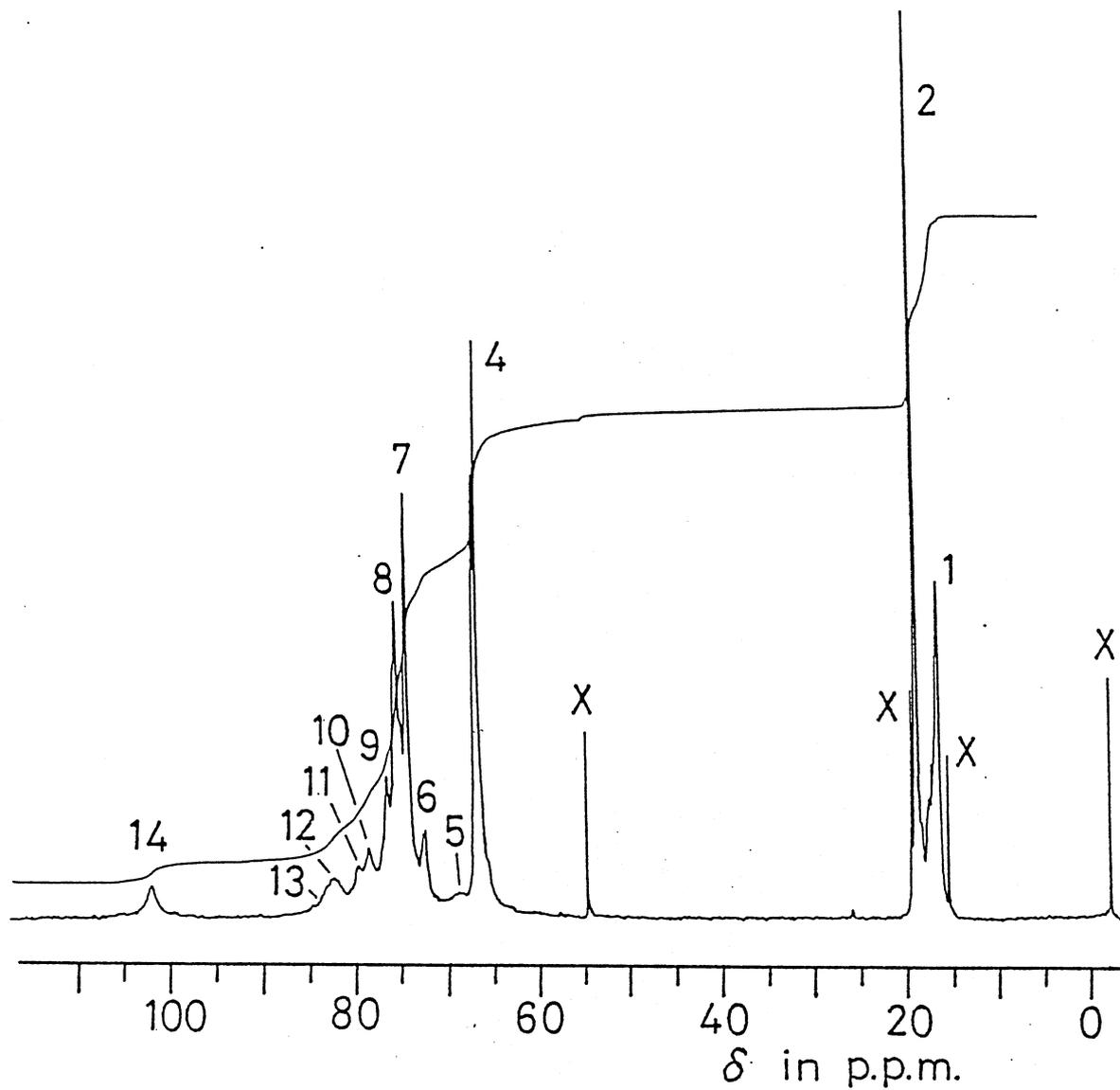


Fig.3-1  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum (50.19MHz) of high-MS HPC (KLUCEL-E®; MS=4.10).

Solvent:  $\text{D}_2\text{O}$ ; accumulation: 10000; (X): signals due to carbon atoms of DSS used as internal standard

### 3.3 結果および考察

#### 置換度 (D S) の決定

Fig.3-1 は比較的高いMS (4.10, 試料 No.7) のHPC試料のD<sub>2</sub>O溶媒の場合の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを示す。ピーク(1),(2),(4),(7)および(8)は他のピークに比べ、とくに強くシャープである。

MS値が高いことおよび剛直なAHGに結合したオキシプロピレン(OP)側鎖の高い易動度から、OP鎖の炭素がこれらの強いピークにあたることを示唆している。化学シフトおよびオフレゾナンスのスペクトルにおける多重線からピーク(1)と(2)はOP鎖のメチル炭素、ピーク(4)と(8)は同じくメチン炭素、ピーク(7)は同様にメチレン炭素に帰属できる。メチル炭素のシグナルは2つのピークに分裂する。これは2つの磁氣的に不等価なメチル炭素が存在することを示している。

オリゴ(オキシプロピレン)[オリゴ(プロピレンオキシド)](OPO)の<sup>13</sup>C-NMRのスペクトルと比較すれば、スペクトルの解析が容易になる。Fig.3-2 は数平均分子量(Mn)が1100のオリゴマーの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを示す。

Fig.3-1のピーク(1)と(2)はそれぞれFig.3-2のピーク(a)と(b)に対応することが明らかである。しかし、ピークの高さ(H)は逆の結果が得られた。すなわち、Fig.3-1ではH(1)<H(2)であるが、Fig.3-2ではH(a)>H(b)となっている。Mnが9000と極端に高いPPO試料のスペクトルでは、ピーク(2)はほとんど見られない[3]。このことから、Fig.3-1のピーク(1)とFig.3-2のピーク(a)はOP部分の内側のメチル炭素から生じ、Fig.3-1のピーク(2)とFig.3-2のピーク(b)は末端のメチル炭素から生じていることが示唆される。これを前提にして、OPOのMnは次式から計算できる[4]。

$$Mn = (I(a)/I(b)) \cdot 116 + 134$$

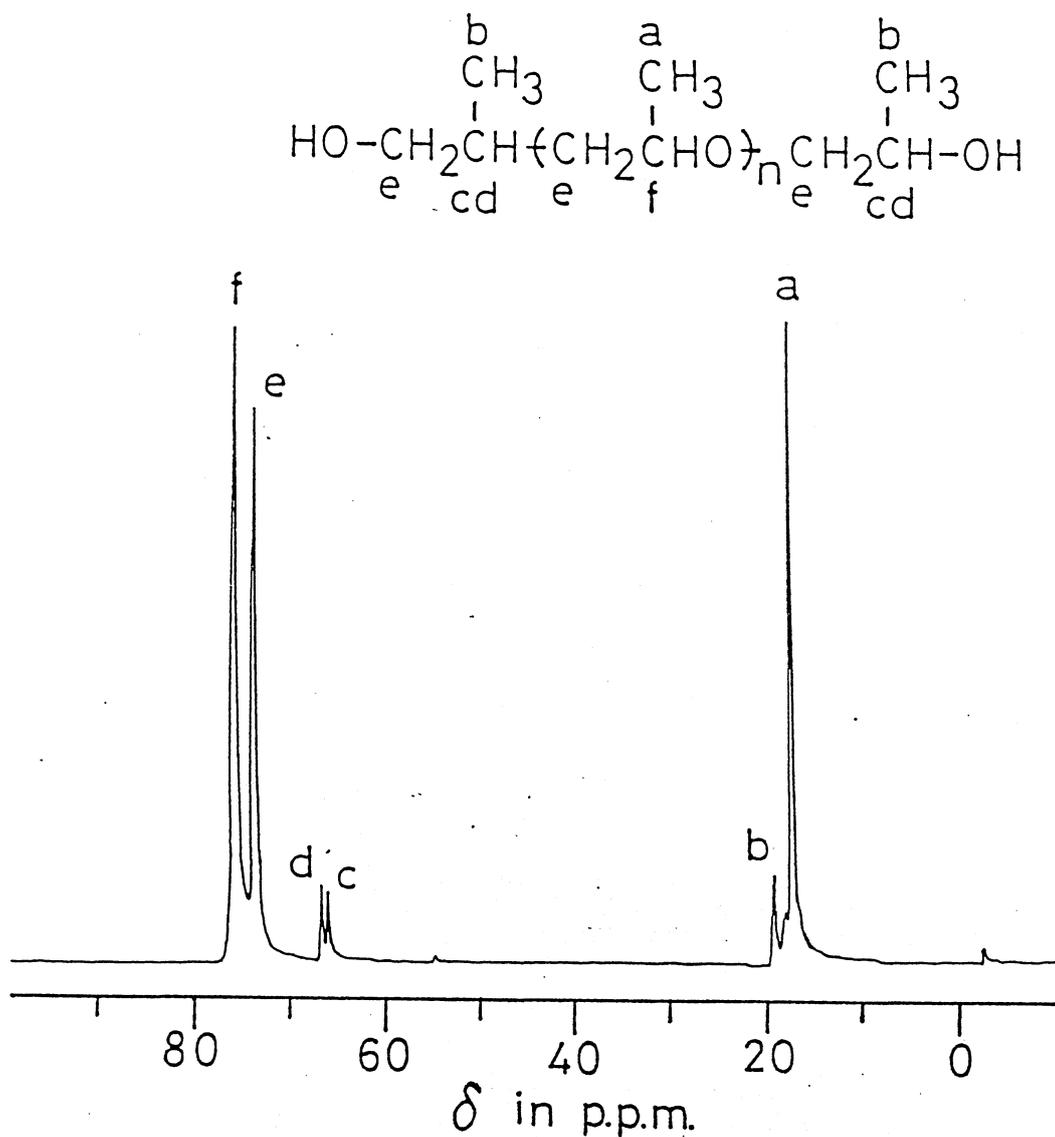


Fig.3-2  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum (25.15MHz) of  $\alpha$ -hydro- $\omega$ -hydroxypoly (oxypropylene).

(The spectrum obtained with an undiluted sample.)

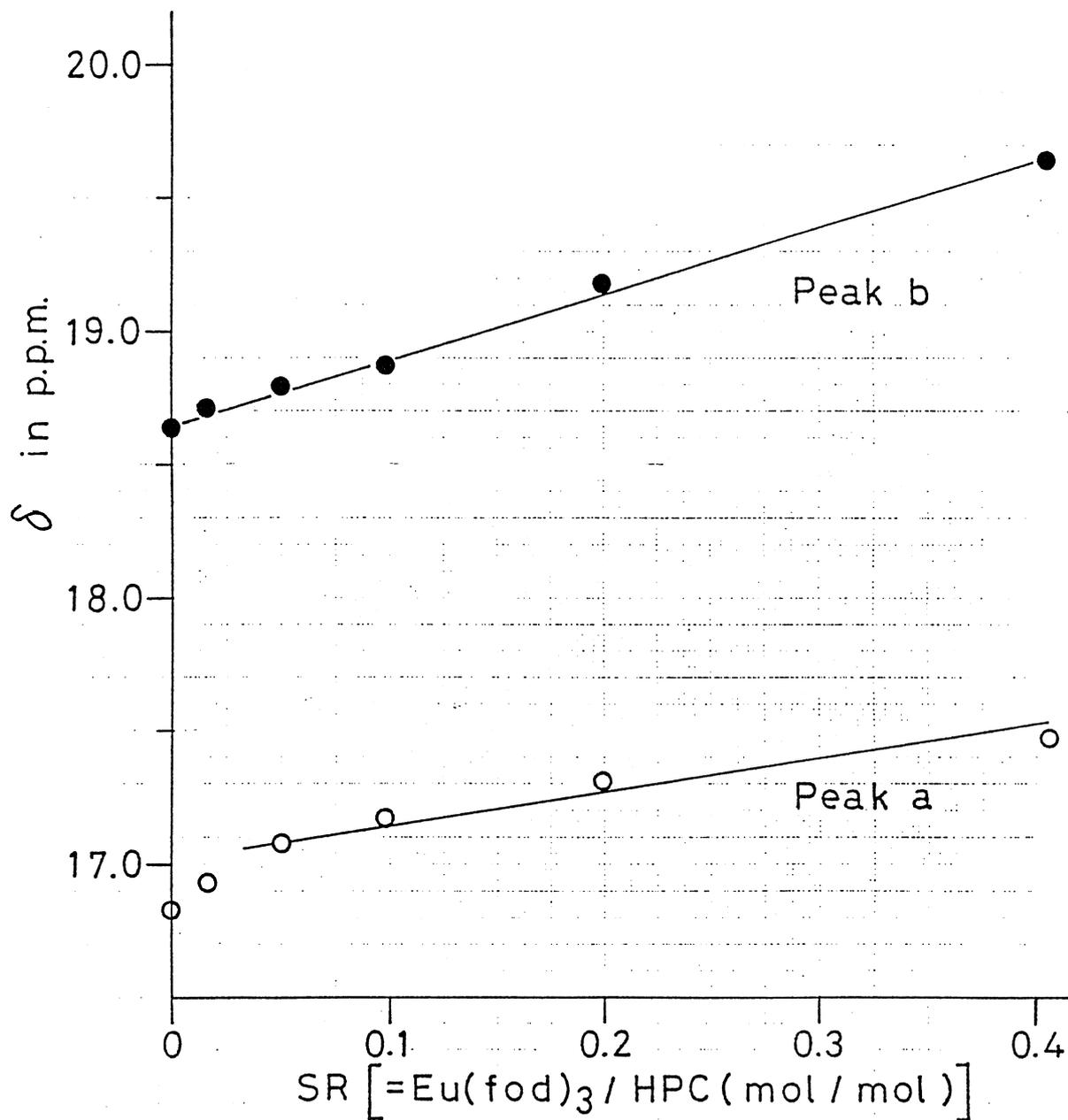


Fig.3-3 Plot of  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of methyl carbons of high-MS HPC as a function of concentration of  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

Sample: KLUCEL-E<sup>®</sup>, MS=4.10; SR: substrate mole ratio

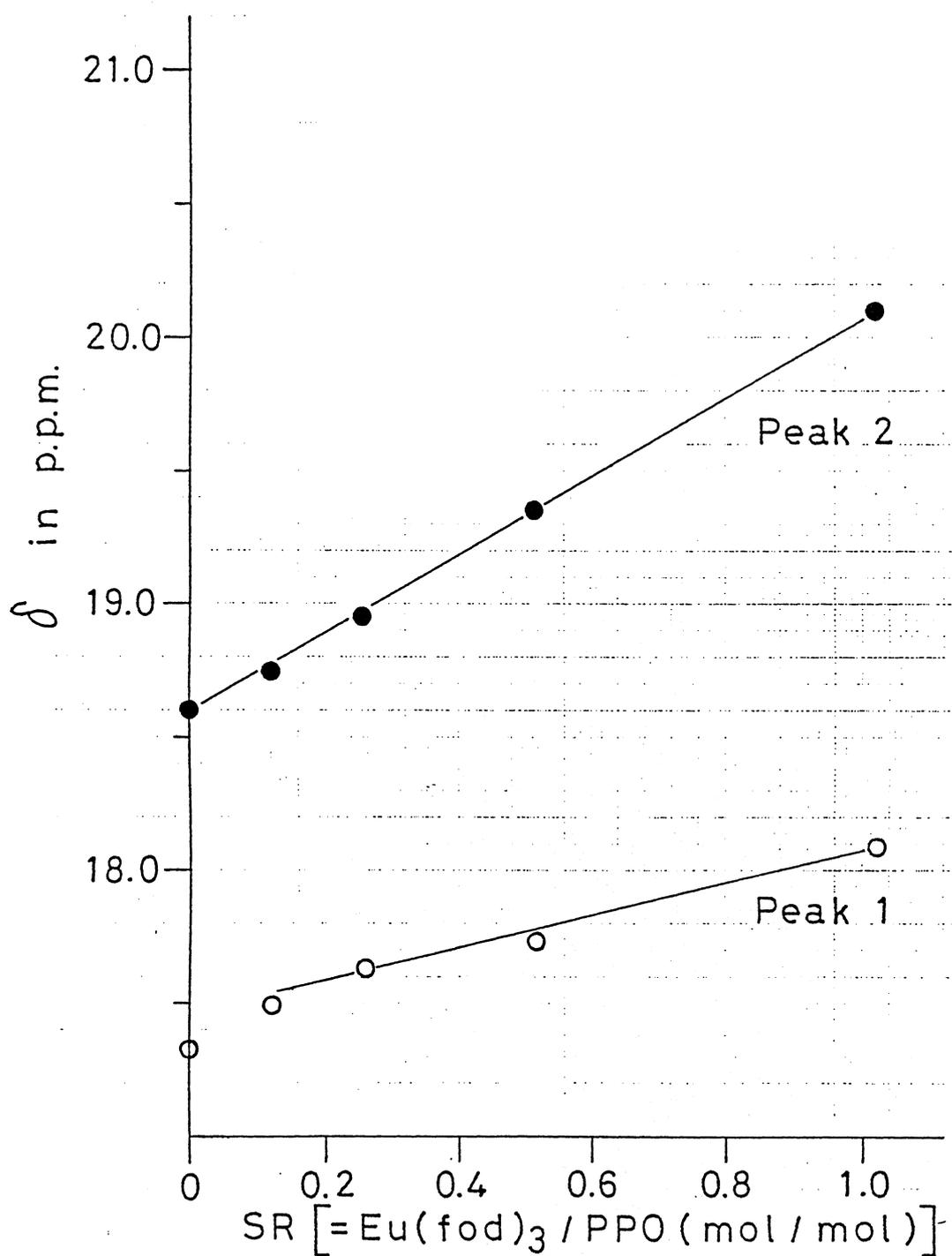


Fig.3-4 Plot of  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of methyl carbons of  $\alpha$ -hydro- $\omega$ -hydroxy-poly(oxypropylene) as a function of concentration of  $\text{Eu}(\text{fod})_3$

ここでI(a)とI(b)はそれぞれピーク(a)と(b)の強度とする。ここで使用したOPO試料の計算値は1040であり、蒸気圧オスモメトリーで測定した値と一致した。

さらにメチル基の位置の帰属を確認するため、ランタナイドシフト試薬の添加による影響を検討した。CDCl<sub>3</sub>中のEu(fod)<sub>3</sub>により誘起されるシグナルの低磁場へのシフト(Δδ, ppm)をEu(fod)<sub>3</sub>/HPCまたはEu(fod)<sub>3</sub>/OPOのモル比、SR、に対しプロットした。Fig.3-3とFig.3-4はそれぞれHPCとOPOについての実験結果を示す。メチル炭素の低磁場側のピークのΔδ/SRで表わされる変化率は高磁場側のピークの値の約2倍の大きさである。従って、ランタナイドシフト試薬に対し、より敏感な末端のヒドロキシプロピル基のメチル炭素に低磁場側のピーク((2)と(b))を帰属することが妥当である。<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから『内側のCH<sub>3</sub>の数/末端のCH<sub>3</sub>の数=R』および<sup>1</sup>H-NMRスペクトルからのMS値がわかれば、DSは $DS = MS / (1 + R)$ の式により計算できる。

この方法で決定したDS値をTable 3-2に示す。参考のためにHoら[5]による<sup>1</sup>H-NMRによって決定した値も示した。この従来の方法はNo.6と7のような高DS試料にのみ適用が限られる。低DS試料(No.1-5)はEu(fod)<sub>3</sub>やトリクロロアセチルイソシアネートのようなシフト試薬の溶媒であるCDCl<sub>3</sub>に不溶のため適用できなかった。しかし、ここで述べた<sup>13</sup>C-NMRを用いれば低いDS値も決定できることがわかった。

#### 環炭素の帰属

市販品のHPCを用いると、AHGの環炭素の帰属はFig.3-1に見られるようにOPのシグナルが優勢であるため、非常に難しい。しかしながら、Table 3-1のNo.1,2および4のような低MS試料を用いると環炭素のシグナルがより検出しやすくなることがわかった。従って、この方法はLeeら[1]の方法よりさらに有利であると考えられる。MS=1.17の試料No.4のスペクトルは、

Table 3-2 DS-Values of HPC determined by  $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -NMR spectra

Sample No.	DS	
	$^{13}\text{C}$ -NMR Method	$^1\text{H}$ -NMR Method <sup>5)</sup>
1	0.38	Impossible
2	0.68	"
3	0.96	"
4	0.98	"
5	1.61	"
6	2.33	2.43
7	2.41	2.50

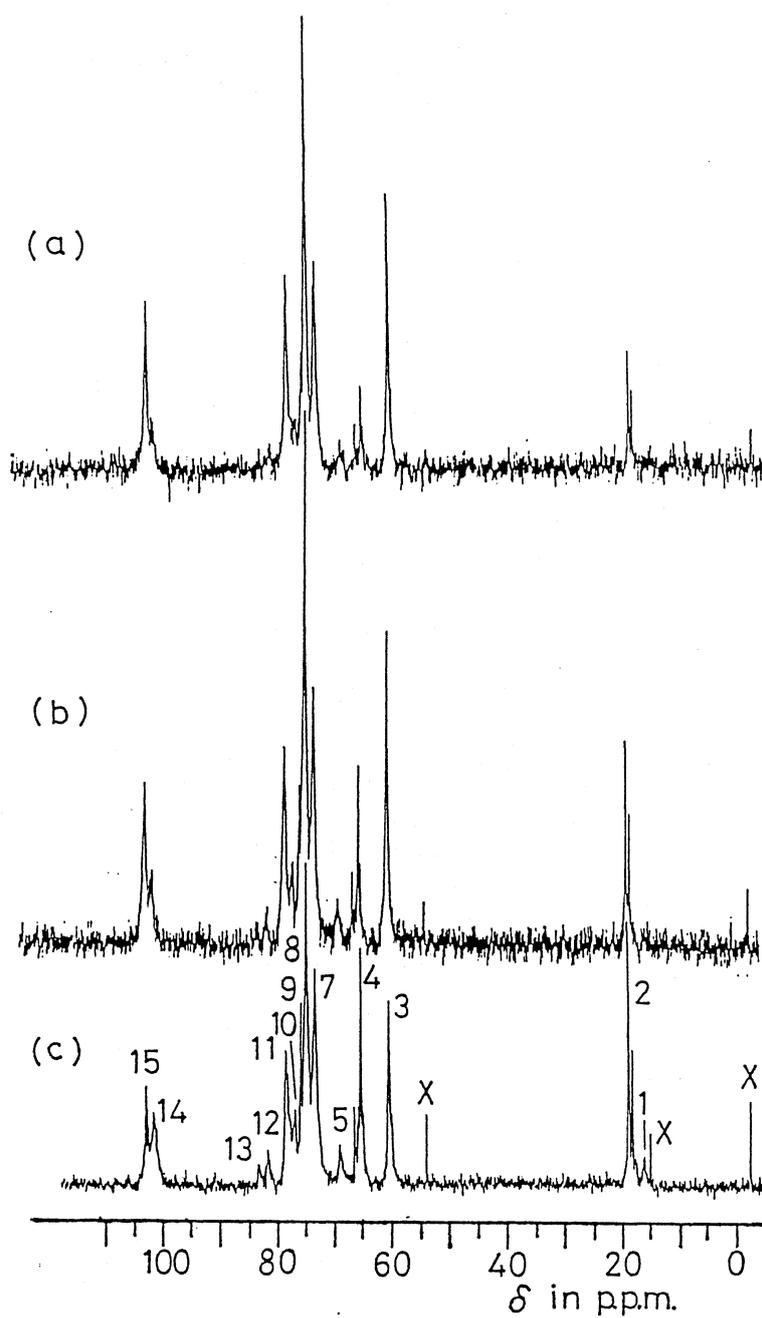


Fig.3-5  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra (50.19MHZ) of low-MS HPC samples.  
 (a):MS=0.38(sample No.1); (b):MS=0.72(sample No.2);  
 (c):MS=1.17(sample No.4). Solvent: 10wt% NaOH/D<sub>2</sub>O  
 accumulation:10000-50000;(X):signals due to carbon atoms of  
 DSS used as internal standard

Fig.3-5(c)に示すように環炭素の解析のためにとくに有益である。

Fig.3-1 と比較するとピーク(3)、(10)および(15)が新たに出現しているが、Fig.3-1 のピーク(6)は Fig.3-5(c)では消失している。試料 No.4 および7で観測されたシグナルの化学シフトを $\beta$ -セロピオースの化学シフトとともに Table 3-3 に示す。

Fig.3-1 の  $\delta = 102.44$  の弱いピーク (ピーク(14)) はオリゴサッカライド[6] およびセルロース[7,8]の C - 1 の既知の化学シフトを参考にして、C - 1 に帰属できる。低 MS の H P C 試料のスペクトルでは、Fig.3-5 のピーク(14)および(15)が示すように、対応するシグナルが2つのピークに分裂している。低磁場側のピーク(15)は MS の減少に従って強度が増加する。セルロースを始めとするグルコピラノース化合物の水酸基のエーテル化により、隣接する ( $\beta$ ) 炭素の共鳴を高磁場へシフトさせることが知られている[6,9,10]。このことから、ピーク(14)は置換した水酸基を持つ C - 2 に隣接する C - 1 に帰属できる。

Fig.3-5(c)の  $\delta = 61.53$  のピーク(3)は $\beta$ -D-グルコースの  $\delta = 60.6$ [10]、 $\beta$ -セロピオースの  $\delta = 60.75-61.37$  およびセルロースの  $\delta = 63-64$ [7,8]の C - 6 の化学シフトを参考にして未置換の水酸基を持つ C - 6 の炭素に帰属できる。対応するピークは Fig.3-1 のスペクトルでは消失している。これは高 MS 試料 (KLUCCEL-E<sup>®</sup>) では C - 6 炭素に付いた水酸基が完全にエーテル化されていることを示す。オリゴサッカライドやセルロースのエーテル化された水酸基に付いた炭素の共鳴が未置換の水酸基を持つ炭素に比べ 8 から 11ppm 低磁場シフトすることが知られている[6,9,10,11]。この事実を考慮すると、ピーク(3)から 8.61ppm 低磁場に存在する  $\delta = 70.14$  のピーク(5)はエーテル化された水酸基を持つ C - 6 炭素に帰属できる。この帰属はピーク(3)に対するピーク(5)の強度比が MS の増加につれて大きくなることから証明される。C - 6 炭素の合計数を表わすピーク(3)と(5)の合計した面積が C - 1 炭素の合計数を

表わすピーク(14)と(15)の合計した面積とほぼ同じであることから合理的と考えられる。

AHG の C-4 炭素には水酸基がない。しかし、C-4 の化学シフトは C-1 と同様に隣接する炭素 C-3 における置換の影響を受けると考えられる。実際、3-O-(2-ヒドロキシエチル)- $\beta$ -D-グルコース[9]および 3-O-メチル- $\beta$ -D-グルコピラノース[10]の C-4 の化学シフトは C-3 での置換の影響を受ける。このことから、ピーク(10)は置換した水酸基を持つ C-3 に隣接した C-4 に、ピーク(11)は未置換の水酸基を持つ C-3 に隣接した C-4 に帰属される。高 MS 試料 (KLUCEL-E®) のスペクトルにピーク(11)が出現していることは、C-3 での置換が完全ではないことを意味している。C-3 での OH 基の反応性が低いことは他のセルロースの反応でも示されている。

セルロース誘導体の C-2、C-3 および C-5 の化学シフトは  $\beta$ -セロピオース(1a)の対応する炭素の化学シフトに類似すると考えられる。この仮定に従い、Fig.3-5(c)の  $\delta = 74.53$  のピーク(7)は C-2 に帰属され、その強度がピーク(7)のおよそ 2 倍である  $\delta = 76.05$  のピーク(8)は C-3 および C-5 の重なりであると帰属される。しかしながら、Table 3-3 に示すように OP 鎖のメチレンおよびメチン炭素がこれらのピークに幾分関与している。一方高 MS 試料の場合、OP 鎖のメチレンおよびメチン炭素のシグナルはそれぞれ前述のようにピーク(7)およびピーク(8)の大部分を占めている。エーテル化によって生ずる低磁場シフトのため、エーテル化された酸素を持つ C-2 および C-3 (C-2S および C-3S) のシグナルはそれぞれ  $\delta = 82.78$  のピーク(12) (ピーク(7)から 8.15ppm 低磁場)および  $\delta = 84.46$  のピーク(13) (ピーク(8)から 8.14ppm 低磁場)として現れる。Fig.3-1 に示す高 MS 試料のスペクトルには、C-2S のピークが C-3S のピークを凌駕するために、両方のピークは

Table 3-3 Chemical shifts and assignments of  $^{13}\text{C}$ -NMR signals of two HPC samples (1b) and  $\beta$ -cellobiose(1a)

a) KLUCEL-E®

b) Numbering see 1a

c) Relative to TMS

d) Numbering see 1b 
$$\text{R} = -\text{C}^7\text{H}_2 - \underset{\text{C}^9\text{H}_3}{\text{C}^8\text{H}} - \text{O} - \text{C}^{10}\text{H}_2 - \underset{\text{C}^{12}\text{H}_3}{\text{C}^{11}\text{H}} - \text{OH};$$

S means the substitution. The adjacent carbon is noted in brackets.

e) Chemical shifts are assigned according to the results of Dorman et al.

[6]. Prime means the pyranose ring with a reducing end.

Peak No.	Sample No. 4 (MS=1.17)		Sample No. 7 (MS=4.10) <sup>a)</sup>		$\beta$ -Cellobiose <sup>b)</sup>	
	Chem. Shift <sup>c)</sup> ( $\delta$ in ppm)	Assign. <sup>d)</sup>	Chem. Shift <sup>c)</sup> ( $\delta$ in ppm)	Assign. <sup>d)</sup>	Chem. Shift <sup>c)</sup> ( $\delta$ in ppm)	Assign. <sup>e)</sup>
1	17.03	CH <sub>3</sub> (9)	16.78	CH <sub>3</sub> (9)		
2	19.44	CH <sub>3</sub> (12)	19.19	CH <sub>3</sub> (12)		
3	61.53	C-6	-	-	61.37 (60.75, 60.87)	C-6 (C-6')
4	66.44	CH (11)	66.89	CH (11)		
5	70.14	C-6S	69.14	C-6S		
6	-	-	72.72	-		
7	74.53	C-2, CH <sub>2</sub> (10)	74.65	CH <sub>2</sub> (10)	73.89	C-2
8	76.05	C-3, C-5, CH (8)	75.74	CH (8)	76.26, 76.70	C-3, C-5
9	76.95	CH <sub>2</sub> (7)	76.85	CH <sub>2</sub> (7)		
10	78.04	C-4 [C-3S]	78.95	C-4 [C-3S]		
11	79.57	C-4	80.08	C-4	79.44, 79.59	C-4'
12	82.78	C-2S	82.78	C-2S		
13	84.46	C-3S	84.5-85.0	C-3S		
14	102.91	C-1 [C-2S]	102.44	C-1 [C-2S]		
15	104.17	C-1	-	-	103.27 (96.47)	C-1 (C-1')

巾広い一つのピークに融合している。

ピーク(9)は AHG の全ての位置でのエーテル化した酸素に直接結合するメチレン炭素、即ち  $\text{CH}_2$ (7)、から生ずると考えられる。何故なら、このピークはピーク(2)および(4)のようにシャープであり、Fig.3-5 に示すように MS の増加とともに強くなるからである。Fig.3-1 のピーク(6)の起源は疑問がないとはいえないが、とりあえずこのピークが隣接する C-2 の置換により高磁場へシフトする C-3 に帰属しておく。

#### 置換基の分布

水酸基の反応性は Fig.3-5(c)の C-6 S、C-2 S および C-3 S のピーク強度から見積もることができる。これらの炭素はすべてエーテル化した酸素に結合しており、類似した緩和時間を持つと考えられるので、ピークの強度を直接比較して差支えない。C-6 S:C-2 S:C-3 S のピークの強度比は 1.0:0.9:0.4 である。これは Lee ら[1]による高 MS 試料(KLUCCEL-E®)について得られた結果と一致する。このことから、MS 値に関係なく C-2 および C-6 での水酸基の反応性はほぼ等しく、C-3 はこれらのおよそ半分であることを示す。全 DS 値をこの比率で除すれば各炭素での DS が計算できる。試料 No.4 の場合、全 DS 値は 0.98 であり、C-6 = 0.43、C-2 = 0.38、C-3 = 0.17 となる。

以上の結果をまとめると、次のような点が明らかになった。

- ① 低い MS 値を有する H P C を合成し、その  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの帰属をより詳細にした。
- ② H P C のメチル炭素が 2 つに分裂することを利用し、DS 値を求めることができることを明らかにした。これは従来の方法では困難な低 MS の試料にも適用できることを示した。
- ③ DS の置換位置の分布も  $^{13}\text{C}$ -NMR により求められることを示した。

## 文 献

- [1] Lee, D.-S., Perlin, A.S., *Carbohydr. Res.*, **106**, 1 (1982)
- [2] Horio, M., *ACS Symposium*, "Liquid Crystal Formation in Cellulose Derivatives", Houston, March 23 (1980)
- [3] Schaefer, J., *Macromolecules*, **2**, 533 (1969)
- [4] Ho, F.F.-L., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **9**, 491 (1971)
- [5] Ho, F.F.-L., Kohler, R.R., Ward, G.A., *Anal. Chem.*, **44**, 178 (1972)
- [6] Dorman, D.E., Roberts, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4463 (1971)
- [7] Attala, R.H., Gast, J.C., Sindorf, D.W., Bartuska, V.J., Maciel, G.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3249 (1980)
- [8] Earl, W.L., VanderHart, D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3251 (1980)
- [9] Perfondry, A., Perlin, A.S., *Carbohydr. Res.*, **57**, 39 (1977)
- [10] Dorman, D.E., Roberts, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1355 (1970)
- [11] DeMember, J.R., Taylor, L.D., Trummer, S., Rubin, L.E., Chiklis, C.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 621 (1977)

## 第4章 反応熱分解ガスクロマトグラフィーによるホルムアルデヒド-トリオキソカンコポリマー中のトリオキソカンの定量

### 4.1 緒言

ポリホルムアルデヒド（ポリアセタール、PFA）は代表的なエンジニアリングプラスチックであり、寸法安定性や摺動性に優れ、機械部品や電気・電子機器等の精密部品に利用されている。ホモポリマーは熱的に不安定で、170℃程度まで加熱すると、高分子鎖の末端からファスナーを外すかのように解重合する性質を有する。そのため熱安定化処理を行う必要があるが、まず高分子鎖末端の水酸基をアセチル化することが行われた。次いで、エチレンオキシド単位を主鎖中に数%程度共重合させた後、トリエチルアミン等の塩基性物質を含む水とポリマーを作用させ、末端部の熱的に不安定なオキシメチレン連鎖を加水分解し、両方の末端をエチレングリコール末端にすることにより熱安定性を高めることが行われた。共重合による安定化を行った場合、コポリマー中のエチレンオキシド単位を含むモノマーの含有率および連鎖分布がポリマーの物性に大きな影響を及ぼす。そのためポリアセタールコポリマー中のモノマーの解析は工業的にも重要である。

Burg ら[1]はポリアセタールコポリマー中のモノマーの分析を反応熱分解GC（反応Py-GC）によって行った。トリオキサン（TOX）-1,3,6-トリオキソカン（TOC）コポリマー（TOXTOC）について硫酸コバルトを触媒とする熱分解を行い、TOCの他に1,3-ジオキソラン(DOL)および1,3,5-トリオキサシクロヘプタン(TOP)の生成を確認した。

この章ではTOC含有量の低いホルムアルデヒド（FA）-TOCコポリマー（FATOC）を対象として、固体酸触媒による反応Py-GCを行い、生成す

る分解生成物を GC-MS により決定した。TOC 単位から生成する分解生成物を確定し、それらの合計量としてコポリマー中の TOC を定量する方法を検討した。また、熱分解生成物から連鎖分布の解析を試みた。

## 4.2 実験

### 試薬

ポリオキシメチレンジオールと TOC を弗化ホウ素エーテラート ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) を触媒とする挿入反応[2]を用い、TOC の仕込み濃度を調節することにより  $[\eta]$  (2%  $\alpha$ -ピネンを含む p-クロロフェノール中、60℃) が 1.70 および 1.58 の 2 種の FATOC を得た。TOC、DOL、2-メチル-1,3-ジオキソラン (2 MeDOL) および 1,3,6,9-テトラオキサシクロウンデカン (TEGF) は Astle ら[3]の方法に従って合成した。他の試薬は特級品を用いた。

### 熱分解ガスクロマトグラフ

島津製 PYR-1 型熱分解装置および GC-1C 型ガスクロマトグラフ装置(検出器: FID) を使用した。とくに試料ホルダー部分は柘植ら[4]の方法を参考にし、熱容量を小さくするため、白金板から小さいものを自作し取り替えた。ホルダーの支持棒 (35mm) を細くするため木綿針に替え、試料ホルダーと本体の接続部はガラス製にした。これらの工夫により、試料を加熱部へ移動させることによる 15~20℃の温度低下が認められなくなった。

GC 測定条件は次のとおりである。PPG-425 または 4025 を 10%含浸させたセライト 545(40~60 メッシュ)を充填したステンレスカラム (4mmID×258cm) を用い、カラム温度を 100℃とした。昇温測定の場合は 100℃で 20 分間保ち、次いで 150℃まで 4℃/min で昇温した。キャリアーガスは  $\text{N}_2$ (30ml/min)で、検出器は水素炎イオン化検出器 (FID) を使用した。

熱分解は次のように行った。試料コポリマー約 100mg を精秤し、これに所

定量の触媒を加えメノウ乳鉢でよく混合した。その1～2 mg を試料ホルダーに入れ、キャリアーガスの流通下、熱分解装置の加熱部へ手早く移動させ、1分間そこに保ってから常温部分へ戻した。この操作によって試料は残存せず(熱分解前後の秤量の結果)完全に分解していることがわかった。

#### GC-MS

日立製 KP-1 型熱分解装置、K-53 型 GC 装置、RMU-6 型質量分析計を直結して使用した。イオン化電圧は 70eV とした。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 熱分解生成物の同定

熱分解生成物の同定は、GC における保持時間の標品との比較および質量スペクトルにより行った。

Burg ら[1]は TOXTOC の分解生成物として、TOC の他に DOL および TOP を確認しているが、ここでの検討では TOP は全く認められず、2-MeDOL および 1,4-ジオキサン (DOX) の生成が認められた。Fig.4-2 からわかるように、TOX およびテトラオキサン (TeOX) を除く他の熱分解生成物が熱分解条件により大きな変化を受けないので、この相異点は熱分解条件の差というよりは、むしろコポリマーの合成法の違いによるものと考えられる。

また Burg らは DOL、TOP は熱分解時に TOC 単位のエーテル結合が切断して生成するのではなく、重合反応において、すでにこのエーテル結合が開裂し、孤立したオキシエチレン基が生成していることによると考えているが、本研究では後述するように触媒、分解温度によってエチレンオキシド (EO) の生成量が大きく変動することから、このエーテル結合の切断は熱分解時に起きると考えられる。

CoSO<sub>4</sub> を触媒とした熱分解ガスクロマトグラム (パイログラム、Fig.4-1(a))

には 8 本のピークがみられるが、保持時間からピーク 1 は EO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、ピーク 2 は FA、ピーク 5 は DOL、ピーク 6 は 2-MeDOL、ピーク 7 は DOX、ピーク 8 は TOC であることがわかった。

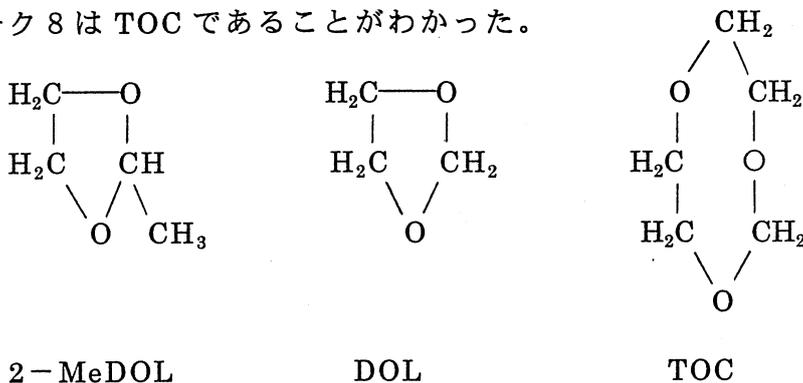


Table 4-1 にピーク 5、7 および 8 の質量スペクトルを示す。それぞれ DOL、DOX および TOC のものに一致した。ピーク 6 は弱い成分であったので満足できるスペクトルを与えなかったが、 $m/z$  73(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, M-CH<sub>3</sub>)が存在したことから、DOL 誘導体であることを示唆しており、GC 保持時間も 2-MeDOL 標品のそれと一致した。ピーク 3、4 は両方法を用いても同定することはできなかった。ピーク 1～4 は Fig.4-1(c)に示したように PFA のパイログラムにも存在するので TOC の定量には考慮しなくてもよいと考えた。ただし、ピーク 1 の質量スペクトルは触媒濃度が低い (0～2%) 条件下では  $m/z$ , 18, 29, 44 を示した。このことから、H<sub>2</sub>O( $m/z$  18), CO<sub>2</sub>( $m/z$  44), EO( $m/z$  29, 44)が含まれる可能性があるが、後述するように CoSO<sub>4</sub> 5%を触媒とした定量のための熱分解条件下では、 $m/z$  29 が検出されないことから、EO の存在は無視することができる。

以上の結果から、ピーク 5 (DOL)、6 (2-MeDOL)、7 (DOX) および 8 (TOC) からコポリマー中の TOC 単位含有量を求めることにした。TOC 含有量の計算は DOL、2-MeDOL、DOX、TOC についてシュウ酸ジエチル溶液として絶対検量線を作成し、各成分の重量を求めたのち、TOC 以外の成分については、次のような仮定をして TOC に換算した。(1) DOX, 2-MeDOL,

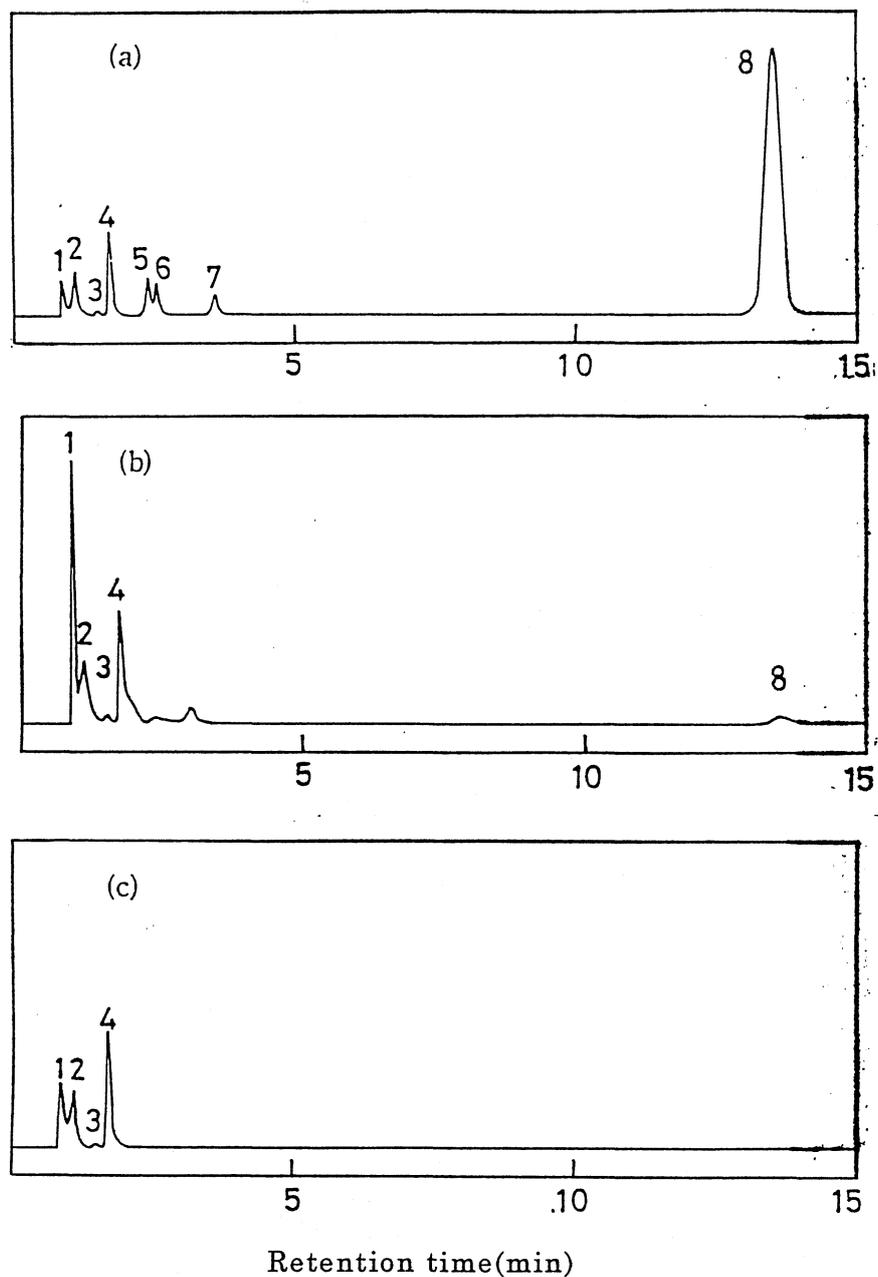


Fig.4-1 The pyrogram of FATOC and PFA

Pyrolysis temp.:450°C, FATOC:  $[\eta]=1.70$ , GC: PPG 425, 100°C

(a): FATOC, catalyst;  $\text{CoSO}_4$  5%

(b): FATOC, no catalyst

(c): PFA, catalyst;  $\text{CoSO}_4$  4%

1.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , (Ethylene Oxide(EO)) 2. FA 3&4. Unidentified

5. DOL 6. 2-MeDOL 7. DOX 8. TOC

Table 4-1 Fragmentation peaks and their abundances for the mass spectra of peaks 5, 7 and 8 in the pyrogram of FATOC

FATOC:  $[\eta]=1.70$ , Pyrolysis temp.: 450°C, Catalyst: CoSO<sub>4</sub> 5%

Peak No.	Compound	m/z (Relative intensity)
5	DOL	74 <sup>a)</sup> (10), 73(100, M-1), 44(72, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ) 29(56, CHO <sup>+</sup> ), 15(34)
7	DOX	88 <sup>a)</sup> (20), 58(27, M-CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ), 28(100), 18(46)
8	TOC	118 <sup>a)</sup> (2), 88(40, M-CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ) 58(38, 88-CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ), 44(24, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ) 28(100), 18(30)

a) Molecular ion.

それぞれ 1 mol は TOC ユニット 1 mol から生成する。(2) DOL 2 mol が TOC ユニット 1 mol から生成する。

#### 4.3.2 熱分解条件

熱分解のためのいろいろな触媒を検討した結果、 $\text{CoSO}_4$  が FATOC のパイログラムを単純にし、TOC の生成率を高くするためにもっとも有効であることを見出した。Fig.4-1(a)と(b)の比較でわかるように 5 % の  $\text{CoSO}_4$  を加えることによって、パイログラムは著しく単純化され、また TOC の生成量が増加した。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  は  $\text{CoSO}_4$  と同じ生成物を与えるが、それらの相対的な生成量にはいくらかの違いがみられる。Table 4-2 には分解温度 360℃で、触媒量 3 % のときの熱分解生成物の分布を両触媒について比較した結果を示す。 $\text{CoSO}_4$  を使用した場合は  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  使用の場合よりも TOC の生成量が多く、DOL、2-MeDOL および FA の生成量が少ない。したがって、 $\text{CoSO}_4$  の方が分解作用がゆるやかであると考えられる。

ついで熱分解温度の影響を調べるため、 $\text{CoSO}_4$  3 % を含む FATOC を 260~650℃の範囲で熱分解した。得られたパイログラムを Fig.4-2 に示す。400℃までの分解温度では TOX (矢印) が生成し、DOX を定量する場合ピークが近接して好ましくないことがわかる。また 500℃以上の分解温度では、TOC の生成量が低下し、EO の生成量が増加することがわかった。また 480~500℃の範囲では図中 x で示した帰属不明のピークが現れる。これらのことから分解温度は 400~460℃が好ましい。

つぎに、分解温度を 450℃に保ち、 $\text{CoSO}_4$  を 0~8%加えた場合のパイログラムの変化を調べた。無添加の場合は、Fig.4-1(b)に示したように TOC は少量生成したが、1 % の添加でその生成はいちじるしく増加した。

ここではとくに EO 生成の抑制、すなわち TOC ユニット中のエーテル結合

Table 4-2 The effect of catalyst on the distribution of the pyrolysis products of FATOC

Pyrolysis temp.: 360°C, Catalyst: 3%

Catalyst	GC peak height (cm/mg · sample) of the products						
	DOL	2MeDOL	DOX	TOX <sup>a)</sup>	TOC <sup>b)</sup>	TeOX <sup>c)</sup>	FA
CoSO <sub>4</sub>	0.47	0.42	0.34	0.61	4.37	0.70	0.53
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0.81	1.20	0.39	0.59	3.92	0.81	2.22

a) Trioxane. b) Peak area (cm<sup>2</sup>/mg · sample). c) Tetraoxane.

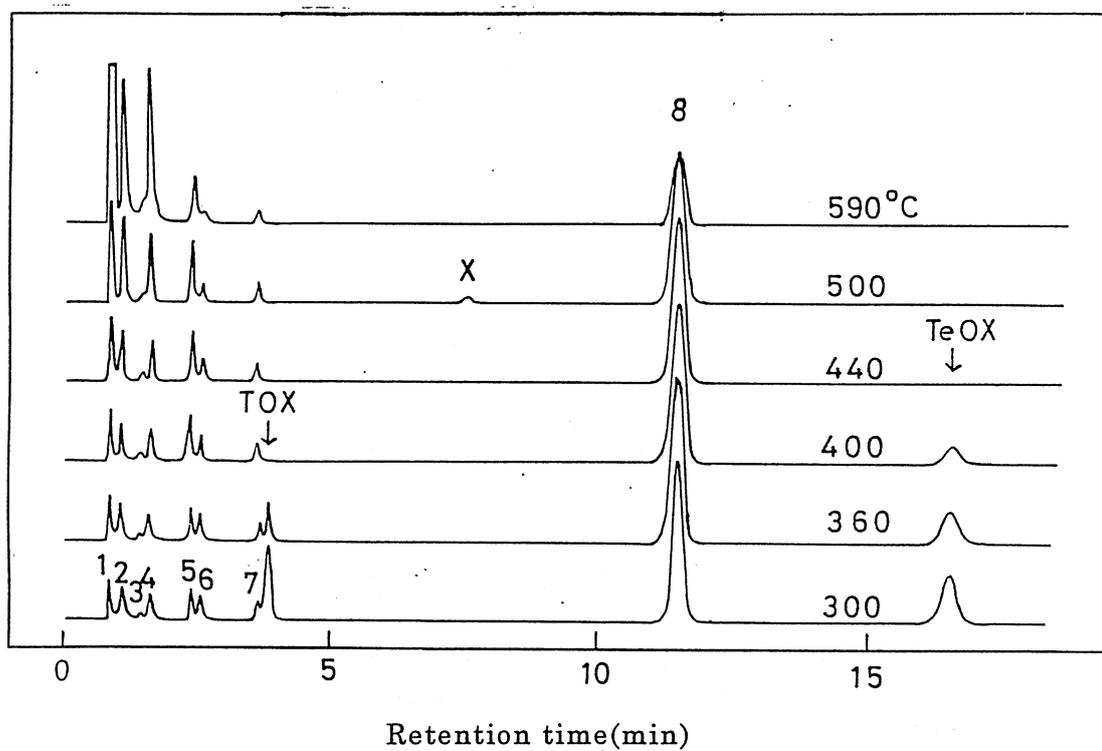


Fig.4-2 The effect of pyrolysis temperature on the pyrogram of FATOC

Catalyst:  $\text{CoSO}_4$  3%, FATOC:  $[\eta]=1.70$ , GC: PPG 4025,  $100^\circ\text{C}$

1.  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ , (Ethylene Oxide(EO)) 2. FA 3&4. Unidentified

5. DOL 6. 2-MeDOL 7. DOX 8. TOC

の開裂の抑制に対する  $\text{CoSO}_4$  添加量の影響を調べた。検出器が FID のため FA のピーク 2 は大きくないが、PFA と FATOC の両方においてともに FA が多量に発生している。従って、これら二つの間でピーク強度の変動はないと考えてよい。したがってピーク 2 に対するピーク 1 の相対強度を観察した。触媒量を変化させた場合のピーク 1 と 2 の変化を Table 4-3 に示した。最上の行から、FATOC の無触媒パイログラムではピーク 1 のピーク 2 に対する強度比 (P1/P2) は 10.2 であり、一方、PFA の値から触媒 4 % を含む PFA では P1/P2 は 3.2 である。

触媒を加えることによって P1/P2 の値はいちじるしく減少し、触媒が EO、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  の内のいくつかの発生を抑制する作用をもつことを示している。PFA において触媒 4 % のときの P1/P2 の値を FATOC の場合と比較すると、触媒の抑制効果は FATOC の場合の方が、PFA の場合よりも大きいことがわかる。また触媒量の増加とともに DOX の生成量が増加し、DOL の生成量が減少することが観察された。これも触媒が TOC ユニットのエーテル結合の切断抑制作用を有することを示している。

#### 4.3.3 TOC の定量

合成条件から TOC の含有量が異なると考えられる FATOC 2 種について、4.3.2 での知見にしたがって、試料 1 ~ 2 mg を精秤し、 $\text{CoSO}_4$  を 5 % 加え、 $450^\circ\text{C}$  で熱分解した。分解前後の試料ホルダーの重量測定から、いずれも残留物は認められず、分解が完全に進んだことがわかった。そのパイログラムの DOL、2-MeDOL、DOX、TOC のピークから TOC の含有量を計算した。

結果を Table 4-4 に示す。この結果から、試料 1 には 5.38% の、試料 2 には 3.16% の TOC が含まれていることがわかった。関連ピークの中では TOC のピークが圧倒的に大きく、TOC 生成効率のよいことがわかる。なお、Table 4-4

Table 4-3 The effect of the amount of  $\text{CoSO}_4$  on the relative intensity of peak 1 in the pyrogram of FATOC and PFA

FATOC:  $[\eta]=1.70$ , Pyrolysis temp.:  $450^\circ\text{C}$

Polymer	$\text{CoSO}_4(\%)$	Peak height ratio(P1/P2)*
FATOC	0.0	10.2
FATOC	1.0	4.4
FATOC	2.0	2.4
FATOC	3.0	2.2
FATOC	5.0	1.8
FATOC	8.0	0.9
PFA	4.0	3.2

\* P1, P2 : Peak height 1, Peak height 2

Table 4-4 The determination of trioxocane by pyrolysis - GC

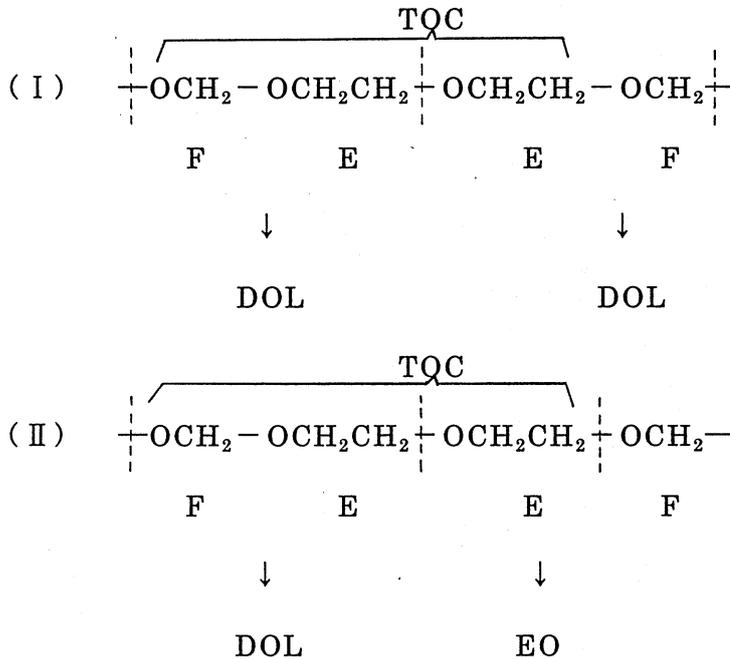
Pyrolysis temp.: 450°C, Catalyst: CoSO<sub>4</sub> 5%

Sample No.	Pyrolysis Run No.	TOC determined(%)	Relative contribution to			
			TOC determined			
			TOC	DOX	2MeDOL	DOL
1 [ $\eta$ ]=1.70	1	5.56	—	—	—	—
	2	5.42	—	—	—	—
	3	5.34	—	—	—	—
	4	5.20	—	—	—	—
	mean	5.38	97.9	0.57	0.81	0.72
2 [ $\eta$ ]=1.58	5	3.22	—	—	—	—
	6	3.19	—	—	—	—
	7	3.07	—	—	—	—
	mean	3.16	97.6	0.60	1.03	0.77

のくり返しの相対誤差は約3%であった。

つぎに、使用する試料量を0.6~3.0mgの間で変化させて、DOLとTOCのピークを選んで、ピークの高さ(DOL)または面積(TOC)との関係を求め、結果をFig.4-3に示した。両者とも秤取試料量に対して良好な比例性をもっていることがわかる。

前に述べたようにCoSO<sub>4</sub>5%のところではピーク1の質量スペクトルにはEOに基づくフラグメントはみられなかった。また、TOC定量値に対する寄与率はTOC以外の成分は2%前後にすぎず、とくにDOLは0.7~0.8%である。ここでコポリマー中のTOCユニットからDOLの生成する様式を推定すると、つぎに二つの様式が考えられる。



(Fはホルムアルデヒドユニット、Eはエチレンオキシドユニットを表わす)

したがって定量条件下でEOが存在しないことは、(II)の開裂様式が起っていないことを示している。すなわちDOLは(I)の様式にしたがって生成し、TOC1molに対して2molに相当すると考えることができる。TOCユニットが(II)の様式で分解した場合、EOの占める割合はDOLと同様に

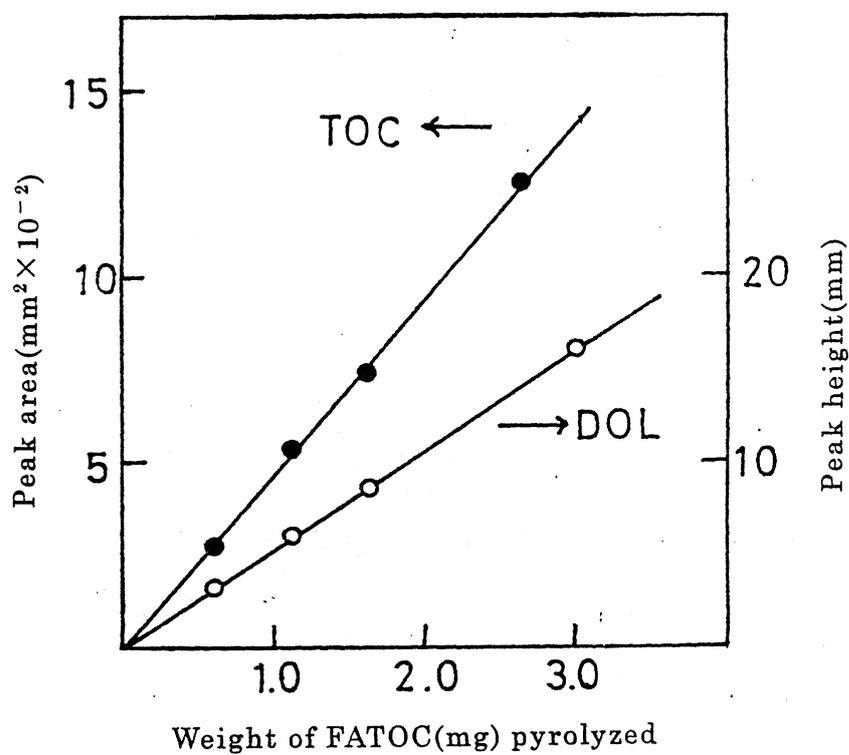


Fig.4-3 The relation between peak area (TOC) or peak height (DOL) in the pyrogram and the weight of FATOC

Pyrolysis temp.: 450°C, Catalyst: CoSO<sub>4</sub> 3%, FATOC:  $[\eta]=1.70$

0.7~0.8%と考えられ、EOを無視してもTOCの定量値を相対値で0.7~0.8%低く評価したにすぎないものと考えられる。

#### 4.3.4 高分子量分解物

試料1を重水素化ジメチルホルムアミド( $d_6$ -DMF)に溶かし、135℃で $^1\text{H-NMR}$ を測定し、Yamashitaら[6]の報告にしたがって得たシグナル帰属の結果をFig.4-4に示す。5.30ppm(TMS:10.0ppm)にEFEトリアッドによる吸収がみられることから、TOCが2個またはそれ以上直接結合した箇所が存在することがわかる。

このような連鎖を分解生成物から確認するため、昇温ガスクロマトグラフによって、TOC以後のピークを求めたところ、Fig.4-5に示したように34.5minおよび39.5minに微少なピークを見出した。このうち後者はPFAのパイログラムにも存在するので、FA単位よりなる環状アセタールと考える。TOCが2個以上連続して存在する部分からは、1,3,6,9-テトラオキサシクロウンデカン(TEGF)が生成すると考えられるが、その保持時間(41.5min)はFig.4-5のものと一致しなかった。TOC定量の目的からは、これらの低揮発性物質は無視してもよいが、ここで述べた方法ではTOCの連鎖分布を分解生成物から論ずることはできない。

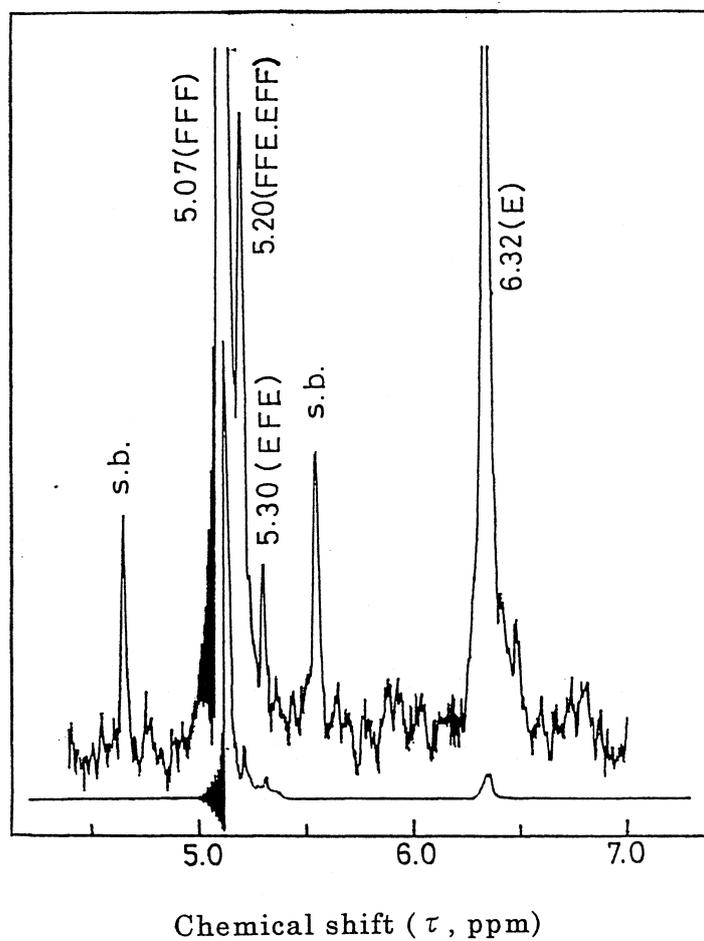


Fig.4-4  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of FATOC in  $\text{d}_6$ -DMF at  $135^\circ\text{C}$

FATOC:  $[\eta]=1.70$

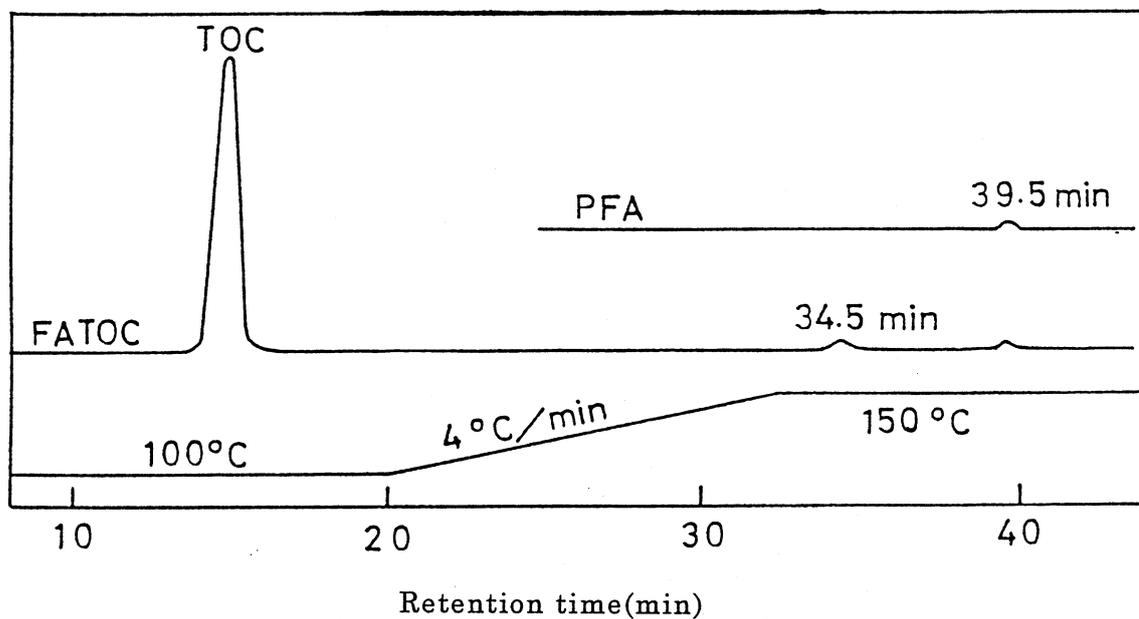


Fig.4-5 The pyrogram of low volatile product of PFA and FATOC

Pyrolysis temp.: 450°C, Catalyst: CoSO<sub>4</sub> 5%, GC: Temperature programmed as shown in the figure. FATOC:  $[\eta]=1.70$

## 文 献

- [1] Burg, K.H., Fischer, E., Weissermel, K., *Makromol. Chem.* 103, 268 (1967)
- [2] 石井孝美、滝川尚久、乾沢良弘、特公昭—48—3711
- [3] Astel, M.J., Zaslowsky, J.A., Lafyatis, P.G., *Ind. Eng. Chem.*, 46, 787 (1954)
- [4] 柘植新、奥本忠興、武内次夫、工化、71, 1634 (1968)
- [5] Yamasita, Y., Asakura, T., Okada, M., Ito, K., *Makromol. Chem.*, 129, 1 (1969)

## 第5章 反応熱脱着ガスクロマトグラフィーによるポリプロピレン中のヒンダードアミン型光安定剤の直接定量

### 5.1 緒言

ヒンダードアミン型光安定剤 (HALS) はポリオレフィンを屋外で使用する場合 (代表的には自動車の外装部品)、その劣化を防止するために添加される。一般的には 0.1%程度のおよそ量の HALS を抗酸化剤、紫外線吸収剤などの他の添加剤と共に使用すれば、優れたラジカル捕捉剤として作用すると言われている [1-2]。

実際の使用に際しては、マトリックスの物質からの揮散を抑えるため分子量が 1500 から 4000 の高分子量 HALS が用いられることが多い。しかしながら、高分子量で難揮発性のため、ポリマー中の含有率の定量が極めて困難である。そのため、ポリマー中からの HALS を定量的に回収するには、時間のかかる抽出または超臨界流体抽出 [3] のような煩雑な前処理が必要となる。

さらに、極度に低い揮発性のために高分子量 HALS の同定と定量には、液体クロマトグラフィー (LC) が用いられている [4-6]。

ワイドボアタイプのキャピラリーカラムを装備した GC を使用し、動的なヘッドスペース分析により、塗料中の低分子量の HALS (分子量: 400~500) が定量されている [7] が、比較的分子量の高い紫外線吸収剤 (分子量 > 600) には適用できない。

そこで本研究では強い有機アルカリ、水酸化テトラメチルアンモニウム ( $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ , TMAH) の存在下での in-line の化学反応を利用する新しい熱脱着—ガスクロマトグラフィー (Thermal desorption-gas chromatography (TD-GC)) の適用を検討した。その結果、ポリプロピレン (PP) 中の微量の高分子量 HALS をいかなる前処理もなく直接定量する方法を確立するこ

とができた。

## 5.2 実験

### 装置

Fig.5-1 に反応を伴う T D - G C (反応熱脱離 - ガスクロマトグラフィー、Reactive thermal desorption-gas chromatography(R T D - G C)) のための熱分解 - G C システムの概念図を示す。この研究で用いた主たる装置は、ダブルショット型の熱分解装置(フロンティアラボ社製 Model PY-2010D)およびキャピラリーカラム (Hewlett-Packard 社製 Ultra 1, 25m×0.22mm i.d., 膜厚 0.33 $\mu$ m の架橋メチルシリコンゴムを塗布) と水素炎イオン化検出器 (F I D) を装備したガスクロマトグラフである。

### 試料および試薬

Adekastab LA-68LD (旭電化工業社製、MW $\approx$ 1900) を高分子量 H A L S として使用した。抗酸化剤 Irganox 1010 および Irgafos 168 (いずれもチバガイギー社製) と共に高分子量 H A L S を含有する P P 組成物を 180~190 $^{\circ}$ C で 5 min 間、ニーダーで P P と添加剤を混練して調製した。Table 5-1 には、このようにして調製した P P 試料の組成比と添加剤の構造式を示す。使用した P P はメルトフローインデックス (MI) が 1.0 で、いかなる添加剤も含まない工業製品である。

アルドリッチ社製の 25wt%-T M A H メタノール溶液を有機アルカリ試薬として使用した。

### R T D - G C 測定

冷凍ミル (スペックス社製 Model 6700) を用い液体窒素温度で粉末にした P P 組成物の試料を微量天秤 (メトラートレド社製 Model UMTZ) で約 0.15mg を秤量し、25wt%-T M A H のメタノール溶液 2  $\mu$ l とともに白金の試料

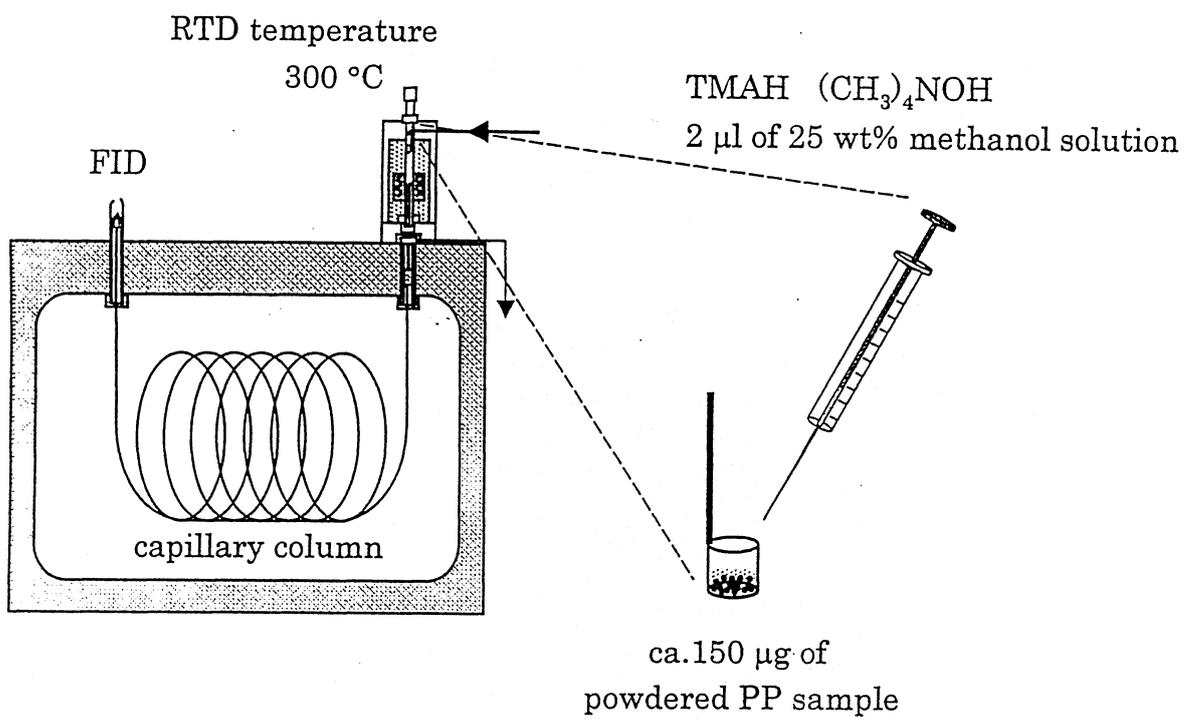
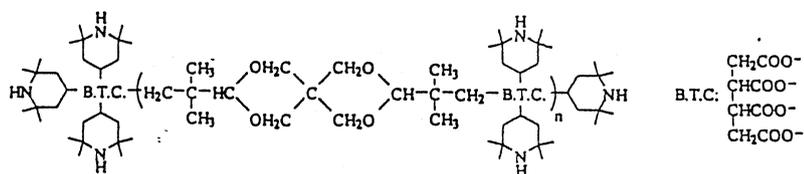


Fig.5-1 Schematic diagram of the RTD-GC system

Table 5-1 Amounts of the stabilizers in model PP compositions

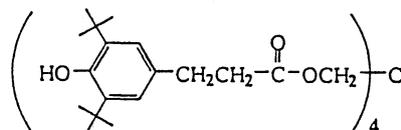
Composition No.	Stabilizers <sup>a</sup>		
	Adekastab LA-68LD (ppm)	Irganox 1010 (ppm)	Irgafos 168 (ppm)
PP-1	1,000	1,000	1,000
PP-2	2,500	1,000	1,000
PP-3	5,000	1,000	1,000
PP-4	10,000	1,000	1,000
PP-5	50,000	1,000	1,000

a LA-68LD :

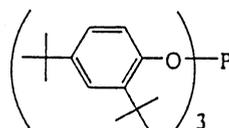


n = 1 or 2

Irganox 1010 :



Irgafos 168 :



ホルダーに入れ、RTD-GC測定に供した。試料ホルダーを先ず熱分解装置の室温に近い待機位置に装着し、次いでキャリアーガス(He)の流通下(50ml/min)、熱分解温度を一定(300℃)にした加熱部分に落下させた。熱分解装置で熱化学的に生成する微量成分をガスクロマトグラフへ導入した。Heキャリアーガスの本流はスプリッターによりキャピラリーカラムの入口で1ml/minに減量した。カラム温度は50℃から300℃まで5℃/minで昇温し、300℃で20分間保った。

得られたクロマトグラム(パイログラム)の特徴的なピークの同定は、熱分解装置に直接に接続した電子衝撃イオン化源(EI, 70eV)を装備したGC-MSにより行った。

### 5.3 結果および考察

HALSの熱分解に対する有機アルカリの効果を検討した。Fig.5-2に400℃での熱分解で得られたLA-68LD(約50 $\mu$ g)のパイログラムを示す。(a)はTMAHを添加しない場合、(b)は添加した場合である。GC-MSで決定した特徴的な熱分解生成物の構造を、観測されたマススペクトルの主要なイオンとともにTable 5-2に示す。通常の熱分解で得られたパイログラム(Fig.5-2(a))にはLA-68LDの末端のピペリジン部分に特徴的ないくつかのピーク(1,2,4および7)が見られる。ピーク2はピーク1と同一の分子量(MW:139)を有するが、これは次のような観察結果から、熱分解時にHALS(LA-68LD)のピペリジン部分に結合した4個のメチル基の1つが熱的な再配列により形成された7員環構造と帰属した。すなわち、(1) m/z 124のイオンはテトラメチルピペリジン部分を含む成分(ピーク1,3,4および7)に共通して存在するフラグメントの一つであるが、これはピーク2のマススペクトルではほとんど消失している。(2) ピーク2のベースイオン m/z 98は

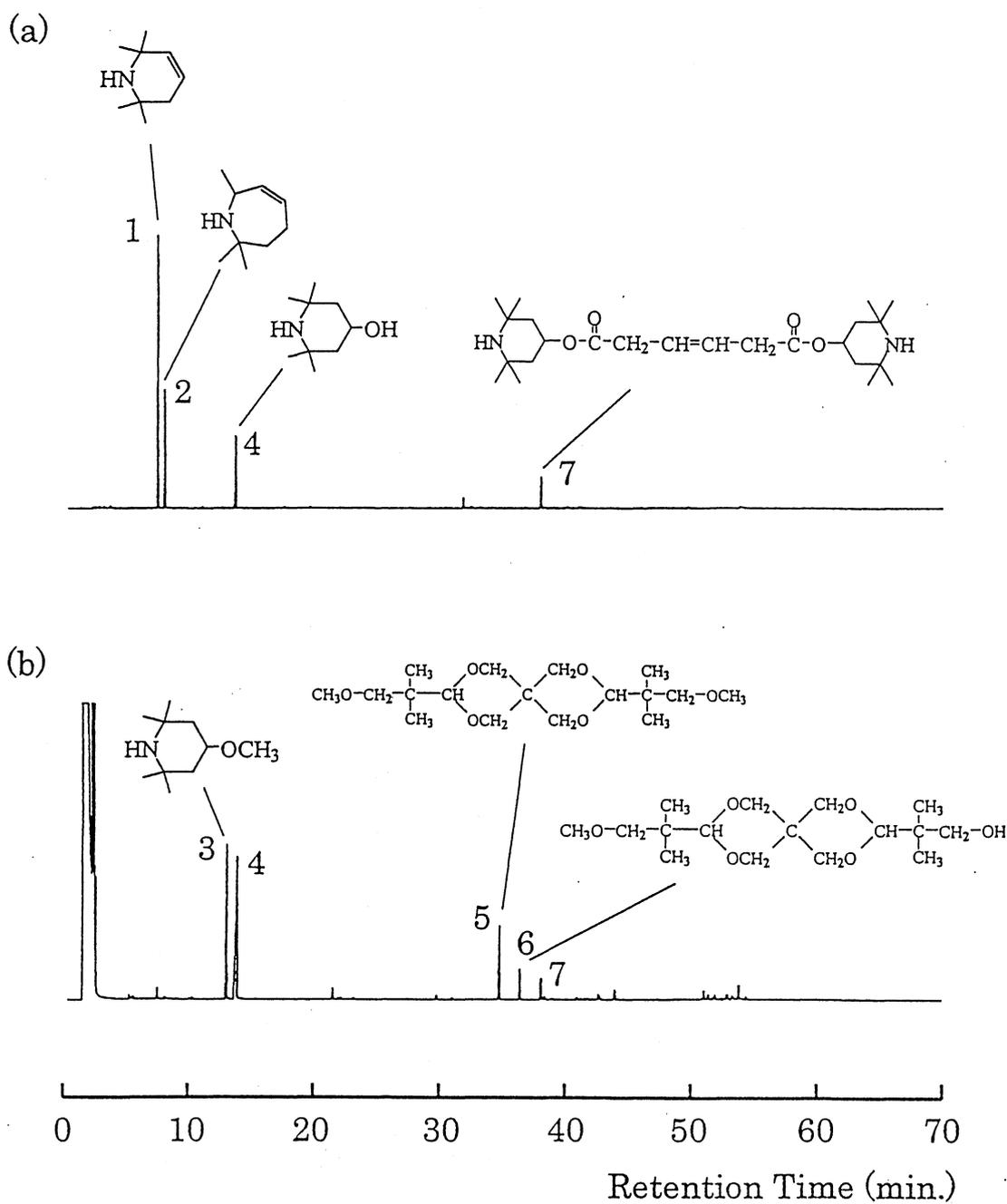
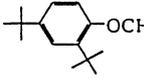
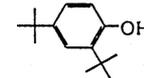
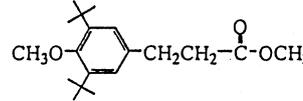
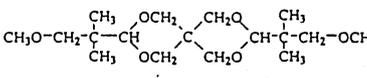
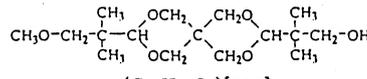
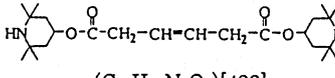


Fig.5-2 RTD-GC of Adekastab LA-68LD at 400°C, in (a) the absence and (b) the presence of TMAH

Table 5-2 Assignments of the peaks in the pyrograms of polymeric HALS(LA-68LD) and other stabilizers(Irgafos 168 and Irganox 1010)

peak no	retention time (min.)	chemical structure (molecular formula)[MW]	major ion by EI <sup>a</sup> (relative intensity)	origin <sup>b</sup>
1	7	 (C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N)[139]	42(100), 58(67), 98(trace) 124(95), 139(trace)	P
2	8	 (C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N)[139]	41(56), 42(70), 98(100) 124(1), 139(trace)	P
3	13	 (C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NO)[171]	42(82), 58(100), 124(50) 156(49), 171(trace)	P
4	14	 (C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> NO)[157]	42(64), 58(100), 142(38) 124(10), 157(trace)	P
i	22	 (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O)[220]	41(72), 57(99), 81(39) 205(100), 220(23)	I-168
j	24	 (C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O)[206]	41(54), 57(100), 191(91) 206(13)	I-168
k	34.2	 (C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> )[306]	41(52), 57(100), 161(45) 291(35), 306(23)	I-1010
5	34.5	 (C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub> )[332]	45(100), 55(53), 99(56) 245(27), 331(trace)	S
6	36	 (C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> )[318]	43(100), 55(55), 71(46) 245(8), 317(trace)	S
7	38	 (C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )[422]	42(50), 58(65), 98(25) 124(100), 140(7)	P

a The relative intensities of major peaks in the mass spectra are given in parentheses  
b P: piperidine moiety, S: spiro-chain moiety, I-168: Irgafos 168, I-1010: Irganox 1010

7員環構造からの $C_3H_5$  (41u)の脱離により形成されるが、ピーク1,3,4および7のマススペクトルではこのフラグメントの強度は非常に弱い。さらに他のHALS、Tinuvin 770[ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート](この場合は、2個のテトラメチルピペリジン部分がセバシン酸部分によりかなり隔離されているが)は、僅かな量の7員環化合物(ピーク2)しか生成しなかった。この事実は、7員環の化合物の生成は高温下での、より濃密で、近接したテトラメチル部分の存在に依るものであることを示唆している。高分子量のHALSの熱分解メカニズムの詳細な検討は進行中である。

一方、主要部分であるスピロ環鎖を反映する目立ったピークは、通常の熱分解の場合のパイログラムには観察されない。しかし、RTDのパイログラム(Fig.5-2(b))はLA-68LDの全体構造を反映する特徴を示す。特徴的な生成物(ピーク3,4,5および6)はLA-68LDのエステル結合の選択的な加水分解と引続いて生ずる水酸基の部分的なメチル化の結果として形成されたと考えられる。

PP中に含まれるHALSの反応熱脱着(RTD)に対する温度の影響を図示するために、HALS(LA-68LD) 10,000ppmを含むPP組成物(PP-4)について、TMAHの存在下、400℃および300℃でのRTD-GCで得られたパイログラムをそれぞれFig.5-3(a)および(b)に示す。Fig.5-3(a)のパイログラムではLA-68LDのテトラメチルピペリジン部分からの特有の生成物(ピーク3と4)は<14minの保持時間に観測されたが、LA-68LDのスピロ環鎖に特徴的なピークはPPの優勢な熱分解生成物の妨害を受け判別できなかった。しかし、Fig.5-3(b)に示すように300℃の低い温度の場合、関連する水酸基の部分メチル化により形成されたピペリジン部分およびスピロ環部分の両方を反映する特徴的な生成物(ピーク3と4およびピーク5と6)がPPの熱分解生成物の妨害なく、はっきりと観測された。従って、以下ではPP中のLA-68LD

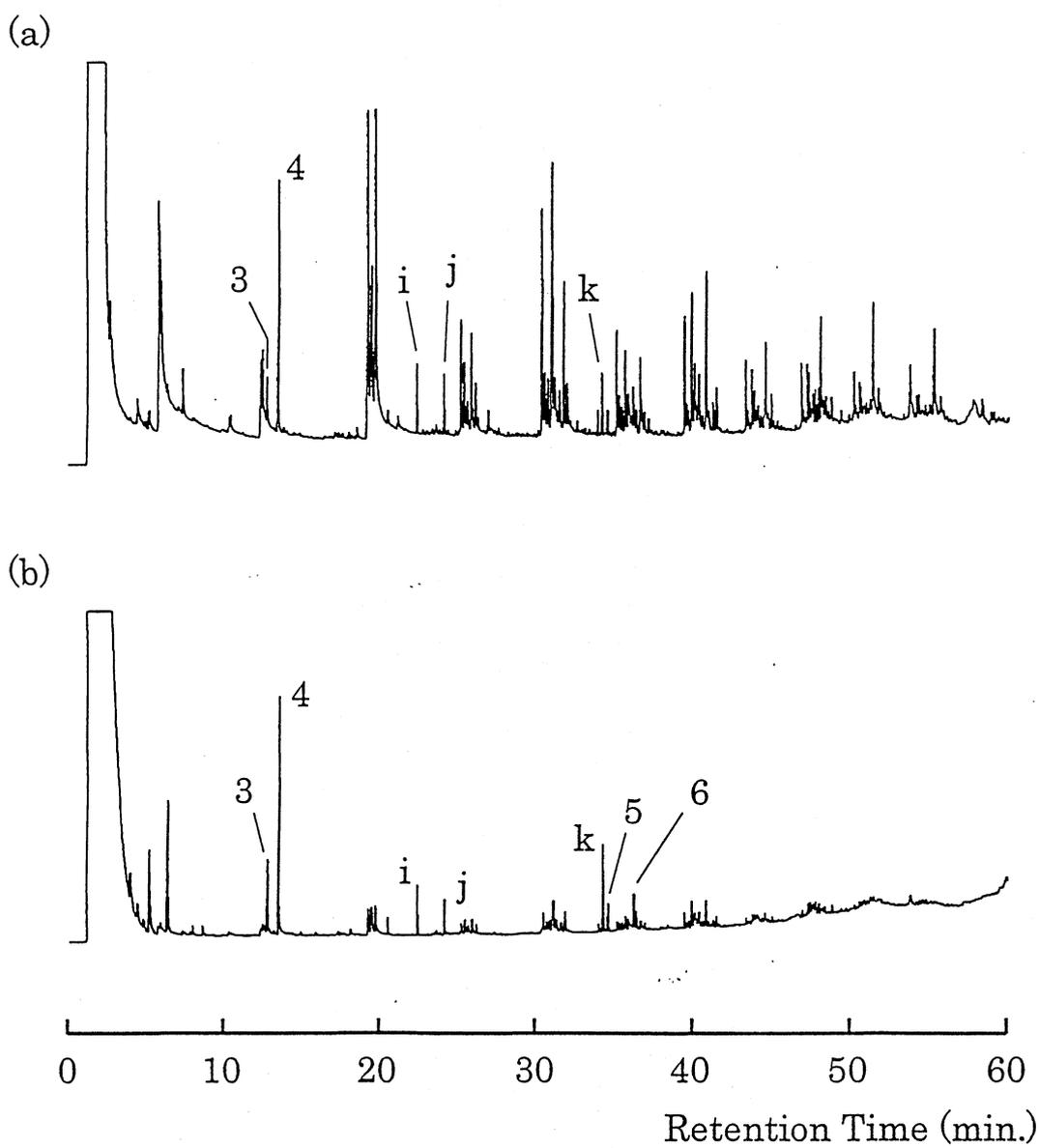


Fig.5-3 RTD-GC of a PP composition (PP-4) at (a) 400 and (b) 300°C,  
in the presence of TMAH

の定量にはTMAHの存在下、300℃でのRTDを採用した。

抗酸化剤 Irgafos 168 と Irganox 1010 もそれらの熱分解生成物のメチル化誘導体として、Fig.5-3 の 22.5, 24.5 および 34.5min にそれぞれピーク i、j および k として明瞭に検出された。最近、Manabe ら[8]はTMAHの存在下でのRTDにより Irganox 1010 の定量について報告している。しかしながら、この研究の場合にはさらに高分子量で、複雑な構造を持つHALSを対象としている。

検量線とその直線性を検討するため、LA-68LD から誘導されたピーク 3～6 で表わされる成分について観測されたピーク強度を合計し、試料量で規格化し、PP中のHALSの含有率の関数として Fig.5-4 にプロットした。このようにして得られた良好な直線関係はPP中のHALSを 1000 から 50000ppm の範囲での定量のための検量線として使用できることを示す。この濃度範囲は実試料中のHALSの含有率を網羅している。LA-68LD 5000ppm を用いて5回のくり返し測定を行ったときの相対標準偏差は 4.8%であり、これから判断すると、LA-68LD が 5000 および 10000ppm の濃度での検量線からの僅かな偏差は、PPと LA-68LD のブレンドによる試料調製時の実際上の組成のばらつきを反映しているものと考えられる。

結論として、有機アルカリの存在下でのRTD-GCは、最近報告された超臨界流体抽出のようないかなる分離操作の必要もなく、PP中の高分子量HALSの一種である LA-68LD の定量を迅速に行うことが可能となった。ピーク強度に対する相対標準偏差が5%以下であることは、この方法の精度がポリオレフィン類、とくにPP中の高分子量HALSの定量に充分満足すべきものであることを示している。さらに、1000ppm 以下のより低濃度の LA-68LD の定量もこれから誘導される窒素含有化合物を検出することで可能であると考えており、現在この方向に沿って検討中である。

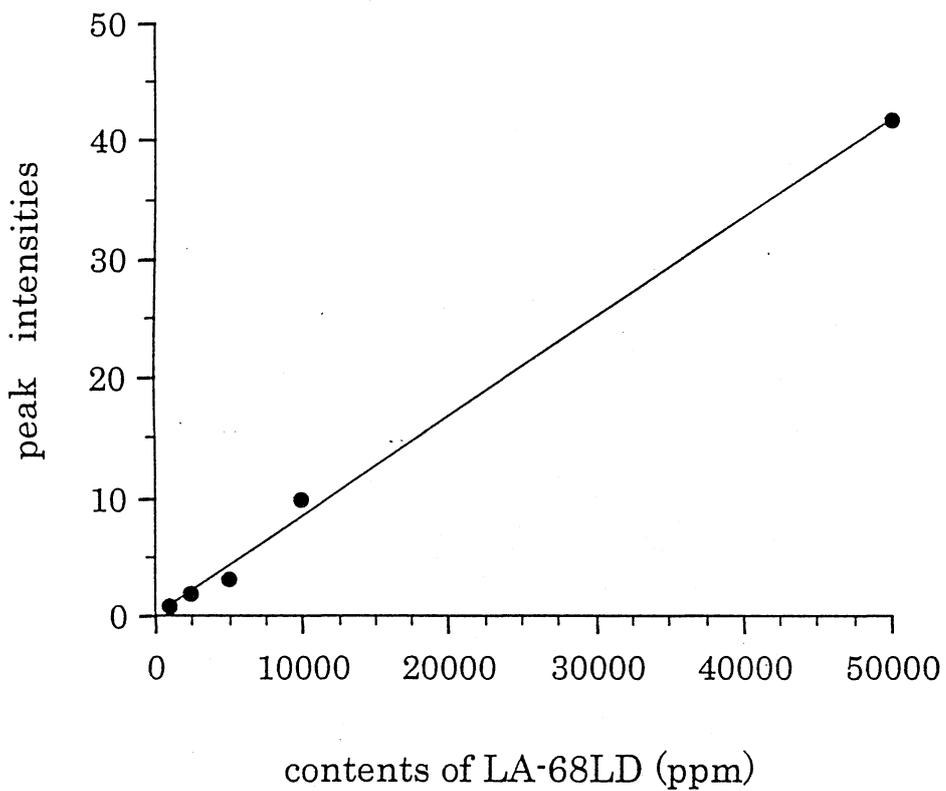


Fig.5-4 Relationship between the contents of LA-68LD, polymeric HALS in PP compositions and the sum of the peak intensities of the components (3-6) derived from LA-68LD, pyrolyzed at 300°C in the presence of TMAH

## 文 献

- [1] Bell,B.,Maecker,N.L.,Papenfus,R.R.,Priddy,D.B.,*J.Appl.Polym.Sci.*, 54, 1605(1994)
- [2] Bauer,D.R.,Dean,M.J.,Gerlak,J.L.,*Ind.Eng.Chem.Res.*, 27,65(1988)
- [3] Andrawes,F.,Varcacel,T.,Haacke,G.,Brinen,J.,*Anal.Chem.*,70,3762(1998)
- [4] Freitag,W.,*J.Chromatogr.*, 450,430(1988)
- [5] Marcato,B.,Fantazzini,C.,Sevini,F.,*J.Chromatogr.*, 553,415(1991)
- [6] Matuska,L.,Preiler,L.,Sedlar,J.,*J.Chromatogr.*, 606,136(1992)
- [7] Tsuge,S.,Kuriyama,K.,Ohtani,H.,*J.High Resolut.Chromatogr.*, 12,727, (1989)
- [8] Manabe,N.,Toyoda,T.,Yokota,Y.,*Bunseki Kagaku*, 48,449(1999)

## 第6章まとめ

本研究は $^{13}\text{C}$ -NMRおよびPy-GC、とくに反応Py-GCによる高分子材料のキャラクタリゼーションについて検討したものである。高分子材料の分子特性の解析、すなわちキャラクタリゼーションは材料の物性および機能性と密接な関係があり、その解析法の開発は高分子材料の製造のみならず、新規の素材開発のためにも不可欠である。

第1章では $^{13}\text{C}$ -NMRおよびPy-GCの発展の過程をたどり、両方法が高分子材料のキャラクタリゼーションにおいて重要な地位を占めるに至った経緯を考察し、本研究の目的を述べた。

第2章では、工業的にも重要な高分子材料であるエチレン-1-オレフィンコポリマー（いわゆるLLDPE）のうち、側鎖の比較的長い1-オクテンおよび4-メチル-1-ペンテンとのコポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの全帰属を行い、各シグナル強度からトリアッドによる連鎖分布および1-オレフィンの含有率を算出する式を導いた。これにより、これら2種の1-オレフィンはコポリマー鎖中でベルヌーイ統計（ランダム仮定）による分布に比べて、より孤立して存在することを明らかにした。

さらに、より汎用的なLLDPEである1-ブテンとのコポリマーでは、重合方式のちがい（管状反応装置による高圧重合と通常のオートクレーブ型反応装置によるスラリー重合）により、1-ブテン含有率が同一であるにもかかわらず、融点に差が生ずることを見出した。組成分別で得られた分別物の $^{13}\text{C}$ -NMRによる連鎖分布の解析の結果、1-ブテンを含むテトラッドの組成比にわずかな差が存在することが明らかになった。その結果、スラリー重合法によるコポリマーのエチレン連鎖がより長くなり、これが結晶化に影響し、融点を高くすると結論した。

第3章ではO-(2-ヒドロキシプロピル)セルロース(HPC)の $^{13}\text{C}$ -NMRによる構造解析について検討した。先ずHPCの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのシグナルの帰属をモデル化合物およびランタナイドシフト試薬Eu(fod)<sub>3</sub>を利用し決定した。この帰属に基づき、HPCの構造を規定するDS(Degree of Substitution, 無水グルコース1個当りのOH基の置換数)が、 $^1\text{H}$ -NMRより求めたMS(Molar Substitution, 無水グルコース1個当りのヒドロキシプロピル基の数)から決定できること、および無水グルコースの3個のOH基の置換の比率も決定できることを示した。この方法が $^1\text{H}$ -NMRでは不可能であるDSの低い試料にも適用可能であることも明らかにした。

第4章では硫酸コバルトを触媒として添加したホルムアルデヒド-1,3,6-トリオキソカン(TOC)コポリマー(FATOC)の反応Py-GCについて検討した。TOCはポリホルムアルデヒド(ポリアセタール)の熱安定性を改良するため数%程度共重合されている。FATOC中のTOCの定量はコポリマーのキャラクタリゼーションには不可欠であるが、精度の良い方法がなかった。例えば、FATOCの直接熱分解ではH<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>およびエチレンオキシドにまで分解されるためTOCを直接定量することは困難である。本研究では硫酸コバルトの添加量および熱分解温度を最適化させることにより、FATOC中のTOCの98%をTOCそのものとして、残部2%を微量の2-メチル-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキソランおよび1,4-ジオキササンへ誘導することができた。この方法によるTOCの含有量測定値は繰返しの相対誤差は約3%程度であり、反応Py-GC法の有益さの一例を示した。

第5章ではポリプロピレン(PP)中のヒンダードアミン型光安定剤(HALS)、とくに高分子量HALSの代表的な一つであるAdekastab LA-68LD(LA-68LD)の新しい定量法について検討した。高分子量HALSは基材であるPPからの分離が煩雑で、定量がかなり困難である。これらの難点を

解決するため、分離操作を行うことなく直接PP試料を対象に定量する方法として反応Py-GCを採用した。このために、LA-68LDの有するエステル結合に着目し、反応試薬として水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を添加した。さらにPPの熱分解生成物による妨害を除去できる熱分解条件を検討することにより、効率のよい新しい分析法を確立した。この方法がPP中に含まれるHALSの実用的な濃度範囲(1,000-50,000ppm)で、相対標準偏差4.8%の定量性に優れた方法であることを明らかにした。

複雑な混合系である高分子に対するキャラクタリゼーションのためには、用いる分析手段に次のような要件が必要である。

- (1) より情報量の多い分析手段であること。
- (2) 混合系を対象とするため、より高い分離能または分解能であること。
- (3) 複雑な混合系からの情報をより単純化し、必要な情報を取出す工夫をすること。

(1)の要件を満たすものとして、 $^{13}\text{C}$ -NMRおよびPy-GCはほかの分析法に優っている。(2)の要件については、 $^{13}\text{C}$ -NMRではより強い磁場( $\sim 1\text{GHz}$ )や二次元NMRにより、さらに高分解能へと進み、Py-GCではキャピラリーカラムの高分離能化が進んでいる。(3)については、本論文に述べたように、熱分解反応を制御するために化学反応を利用すれば、高分子鎖の構造解析や組成の決定をより容易に行うことができると考えられる。また化学反応を利用することはランタナイドシフト試薬のように $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの解析にも有利な情報を与える可能性もある。高分子材料のキャラクタリゼーションのためにこのような研究が発展することを期待している。

論文リスト

- (1) Carbon-13 nuclear magnetic resonance study of ethylene-1-octene and ethylene-4-methyl-1-pentene copolymers  
Keiichiro Kimura, Sakae Yuasa and Yasumitsu Maru  
*POLYMER*, **25**(4), 441-446(1984)
- (2) Characterization of Ethylene-1-Butene Copolymer by Differential Scanning Calorimetry and <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy  
Keiichiro Kimura, Takeo Shigemura, and Sakae Yuasa  
*Journal of Applied Polymer Science*, **29**, 3161-3170(1984)
- (3) <sup>13</sup>C NMR study of *O*-(2-hydroxypropyl)cellulose  
Keiichiro Kimura, Takeo Shigemura, Masao Kubo, Yasumitsu Maru  
*Makromol. Chem.*, **186**, 61-70(1985)
- (4) 熱分解によるホルムアルデヒドトリオキソカン共重合体中のトリオキソカンの定量  
吉川俊夫、木村圭一郎、重村威生  
日本化学会誌、No.2, 302-306(1975)
- (5) Direct determination of a polymeric hindered amine light stabilizer in polypropylene by thermal desorption-gas chromatography by in-line chemical reaction  
Keiichiro Kimura, Toshio Yoshikawa, Yoshihiko Taguchi, Yasuyuki Ishida, Hajime Ohtani and Shin Tsuge  
*Analyst*, **125**, 465-468(2000)

## 参考論文

- (1) 銅害防止剤の結晶核発生作用がポリプロピレンのエージングライフに及ぼす効果  
吉川俊夫、木村圭一郎  
マテリアルライフ、10(3), 142-148(1998)
- (2) ジアシルヒドラジン類の核剤作用の熱安定性に関する研究  
吉川俊夫、木村圭一郎  
マテリアルライフ、11(4), 183-186(1999)
- (3) ジアシルヒドラジンの銅害防止作用の重回帰式による予測  
吉川俊夫、木村圭一郎  
マテリアルライフ、12(2), 87-91(2000)

## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり、有益なご助言とご指導を賜りました愛知工業大学応用化学科の酒井忠雄教授に心から感謝いたします。

さらに本論文を提出するにあたり、懇切なご指導を賜りました愛知工業大学工学部長稲垣慎二教授に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました愛知工業大学総合技術研究所の吉川俊夫教授に心から感謝いたします。

また、本研究を行うにあたり、長年にわたりご助言とご支援を賜りました名古屋大学大学院工学研究科の柘植 新教授および大谷 肇助教授を始め、共同研究者の方々に深く感謝いたします。

さらに、本研究を完成するにあたり、宇部興産株式会社高分子研究所においてご協力を頂きました重村威生氏および共同研究者の皆様に感謝の意を表わします。

また株式会社ユービーイー科学分析センターの中井 衛相談役および諸氏のご支援に感謝の意を表わします。

最後に、文化功労者にして京都大学名誉教授であられた故堀尾正雄先生の絶えざるご鞭撻に深甚なる謝意を表します。

2000年12月