existence of the species such as $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$, $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$, $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{6-}$ and $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_5^{8-}$ was thus ascertained. The logarithms of the over-all stability constants, β_2 , β_3 , β_4 and β_5 , were found to be 5.5, 6.9, 7.9 and 8.3, respectively.

(Received Oct. 27, 1976)

Keywords

Ion flotation

Lead(II)

Thiosulfatoplumbate(II)

赤外線吸収法及び核磁気共鳴吸収法による 低密度ポリエチレンの分岐の定量

西岡 篤夫, 安藤 勲, 松本 淳一*

(1976 年 11 月 13 日受理)

低密度ポリエチレン中に含まれる分岐度の定量値の信頼性を検討するため、成形フィルムを用いた赤外線吸収スペクトルによる定量値と、濃厚溶液を用いたプロトン CW、プロトン FT 及び ^{13}C -NMR による定量値とを比較した。炭素原子 1000 個当たりのメチル基濃度から求めた分岐は IR 法では 22 ± 2 , NMR 法ではプロトン CW、プロトン FT, ^{13}C -FT による値がそれぞれ 19, 20, 20 となりいずれもよく一致している。 ^{13}C の結果は他の報告と異なる点もあるが、測定条件の差異によると考えられる。

1 緒 言

低密度ポリエチレン (LPE) の分岐はその物性を左右する要因の一つとして重視され、メチル基の数や分岐の種類に関する定量分析の研究はかなり以前から行われているが、特に赤外線吸収法 (IR) による Willbourn¹⁾ の方法は著名で、分岐度定量の信頼性を高めただけでなく短鎖分岐としてエチル及びブチルの 2 種の存在を指摘した点で重要な意義を有する。この補償法によると全メチル基濃度で表された LPE の分岐度は試料により若干異なるがおよそ $(20 \sim 30)/1000\text{C}$ であることが知られた。なお低密度ポリエチレンと呼ばれる比重 $0.915 \sim 0.935$ の市販品の全体では赤外法による分岐定量値の幅は $(40 \sim 10)/1000\text{C}$ に及ぶと思われるので分岐度を種々の測定法で比較する場合、同一試料による比較は有意義であるが、異なる試料の場合は注意が必要である。ただし、この補償法は短鎖分岐の種類によらずメチル基の 1378cm^{-1} の吸光係数が一定であることを仮定している。小林ら²⁾ はこの点を検討し、メチル、エチル、ブチルの各

分岐により若干異なる補正係数を用いる必要があることを報告した。補償法は優れているが、分岐のほとんどないくさびを用意するなど面倒な点もあるので、従来の切片法を改良し、他の吸収帯を併せて利用し計算で 1378cm^{-1} におけるメチレン基による重なりを補正する方法³⁾ も提案され、簡便法としてよく用いられる。このように IR 法はかなり改良され、現在分岐度の測定法として多用されているが、分子吸光係数の問題を考えると、完ぺきなものではなく、絶対測定法とはいえない弱点が若干残っている。

一方、NMR 法は飽和を無視しうる場合は吸収曲線の囲む面積はそれに関与する共鳴核の数に比例するので絶対測定法として優れた面を有する。しかしながら、例えばプロトンの NMR の場合メチル基とメチレン基のプロトンのスピン格子緩和時間 T_1 は一般に異なるので高周波磁場 H_1 を極めて弱くしない限り、飽和の程度は若干異なり理論値とは一致しないのが普通である。ただし、約 10% の誤差を許せばこの問題はあまり重要ではない。このように NMR 法はメチル基とメチレン基のシグナルの囲む面積比から分岐度を求めるので、スペクトルの分離さえできればかなり信頼しうる結果を与え

* 東京工業大学高分子工学科：東京都目黒区大岡山
2-12-1

ることができる。著者の一人はかつて 40 MHz で積算法により LPE の分岐をこの方法により測定し $(22 \pm 1)/1000\text{C}$ という結果を得た⁴⁾。ただしプロトン NMR によるメチル基の定量で注意が必要なのは、主鎖メチレン基による強いシグナルがその両側に約 60 Hz の間隔に $1/200$ の強度の ^{13}C によるサテライトシグナルを生じ、その高磁場成分がメチル基のシグナルに近接して表れることである。Ferguson は 220 MHz ではこのサテライトがメチル基のシグナルと分離観測されることを利用してメチル基の定量を行い、 $(5 \sim 15)/1000\text{C}$ という結果を得た⁵⁾。このようにプロトン NMR 法は全メチル基濃度の測定には優れており、その結果も IR 法とおおよそ一致するが、分岐の種類に関してはスピン結合によりスペクトルが複雑で判別することはできない。

ところが炭素核 (^{13}C) のフーリエ変換 (FT) NMR 法は全プロトンを同時にデカップルするため化学シフトのみより成るスペクトルを与えるので configuration に関する詳細な知見を得るのに有利な点を持っている。すなわち、直鎖又は分岐パラフィンの ^{13}C 化学シフトについては Lindeman-Adams 則⁶⁾ により出現位置の予測もかなりの精度で行うことができ、実際 LPE の短鎖分岐の種類を判別する試みがなされるようになった^{7)~10)}。しかしながら、全分岐数の定量については問題があるようで、例えば Bovey ら⁸⁾⁹⁾ は $10/1000\text{C}$ 程度の低い値を報告しているが、Cudby ら¹⁰⁾ は IR と ^{13}C -NMR の両方を用いながら全分岐数については IR の結果 ($20 \sim 30$)/ 1000C を報告した。ただし分岐の種類についてはブチル分岐がエチル分岐より多いことや C_6 以上の長い分岐の存在についての報告は一致している。このように NMR 法でもプロトンと ^{13}C とでは各々一長一短があり、一つの方法が万能ではない。

著者らは昭和 50 年度文部省試験研究「高分子物質のデータ集積の研究」を分担し、LPE の標準試料の提供を受け、IR 及び NMR による分岐の測定を行った。分岐度の総量の信頼性はその内容よりも優先すると考え、当研究室で実行可能な各種の方法を比較することとし、前記 IR 法の外、NMR 法としてプロトン連続波 (CW)、プロトン FT、 ^{13}C -FT の三とおりの方法を試み、併せて四とおりの測定をした結果、いずれもおおよそ $20/1000\text{C}$ に近い値であった。なお前記研究班でも ^{13}C -FT の測定がなされたが、著者らの結果以外は Bovey らの結果に近かった¹¹⁾。このように IR とプロトン NMR の結果はおおよそ一致するが、 ^{13}C とは一致しない場合もある。これは実験条件にも関係すると思われる。LPE の分岐の問題はその種類の分析まで考えると今後もなお

研究の余地があるので、著者らの実験結果を発表することはこの方面の今後の進展に寄与する意義もあると考え、以下その大要を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

英国 Rubber and Plastics Research Association (RAPRA) の低密度ポリエチレン (LD-PE-1) で共同研究班の測定による分子量は M_w としておおよそ 40 万前後、 M_n はおおよそ 2 万程度である¹¹⁾ (竹田政民提供)。

2.2 IR 法

IR フィルムは上記ペレットを用い、 130°C 、 300 kg/cm^2 で厚さ 0.1 mm 程度に成形して得た。室温における比重は 0.923 で、分光器は日本分光製 IR-G 型を使用した。メチル分岐の定量法は前記 Shirayama らの方法により、メチル量の変角振動による 1378 cm^{-1} の吸収から、これに重なるメチレン基の 1369 、 1353 cm^{-1} の吸収を計算で差し引いて求めた³⁾。

2.3 プロトン CW NMR 法

NMR 装置は日本電子 PS 100 型でプロトン (CW, FT 可 100 MHz)、 ^{13}C (約 25 MHz) とともに可能なものを用いた。プロトン CW の場合は溶媒 1,2,4-トリクロルベンゼン (TCB) 中に $37\text{ w/v}\%$ 溶解し、 120°C で測定したが、更に分離をよくするためオルトジクロルベンゼン (ODCB) 中に 20% 溶解し、 100°C で測定した場合と併せて分析した。この程度の濃度溶液を試料管中でつくるには、まずペレットを細片化して試料管に入れ、スピニング時に気泡が入らないようにフロートをそう入しその上まで溶媒を入れ、真空ラインにつないで 4, 5 回脱気した後窒素ガスを満たして封じた。試料管径は 5 mm である。メチル基の定量を容易にするためメチレン基のピーク高に対しおおよそ $1/10$ 程度のピークを与えるように HMDS を入れ、この面積を仲介としてメチレン基とメチル基の面積比を求め、分岐を計算した。

なお緒言に述べたように、プロトン NMR によるメチル基の定量には主鎖メチレン基の ^{13}C サテライトシグナルが近接するのでその分を差し引く必要がある。すなわち J_{CH} を 120 Hz とすると主鎖メチレンシグナルより 60 Hz 高磁場にあるサテライトシグナルはメチル基シグナルのすそと重なるからである。今補正前のメチレン、メチル各プロトンの面積をそれぞれ A 、 B とし、これから分岐度を求めると $k=2B/3A$ であるが、サテライトの補正をすると補正された分岐度 k_0 は次式で与え

られる。

$$k_0 = \frac{1}{3} \left(B - \frac{A}{200} \right) \left/ \left(\frac{A}{2} \right) \right. = \frac{2B}{3A} - \frac{1}{300} = k - \frac{1}{300}$$

ちなみに著者らが以前に 40 MHz で求めた値をこの式で補正すると 18.6/1000 C となる。

2.4 プロトン FT NMR 法

プロトン FT 法の場合はメチレン基の強いシグナルが FT スペクトルのダイナミックレンジに入るようにするため CW のような高濃度溶液は用いられない。ここでは 8φ 管を用い、10% TCB 溶液を用いて 100°C で繰り返し 5 秒、積算 1280 回により S/N のよいスペクトルを得た。

2.5 ¹³C-FT NMR 法

周波数 25.15 MHz, 試料管は 8 mmφ, 内部ロックは TCB と 3:1 にベンゼン-d₆ を混合して行った。濃度 (30~40)%, (130~140)°C, 繰り返し (1~2) 秒, 積算 (5120~15360) 回によりスペクトルを得たが, AD 変換器が 8 ビットのためフルダイナミックレンジに対し 1/256 以下のシグナルは積算効果は期待し難い。12 ビットの場合に比べて弱い信号の定量値は低く出る傾向がある。

3 実験結果と考察

IR スペクトルの測定は既述の常法によったもので特に新しい点はないので結果のみを示すと, 1378 cm⁻¹ のメチル基の吸収につき Shirayama の補正式を用いて求めた分岐は (22±2)/1000 C であった。

プロトンの CW スペクトルを Fig. 1 及び Fig. 2 に示した。前記補正式による分岐度の定量結果はそれぞれ (17±1)/1000 C 及び (21±1)/1000 C で両者を平均すると 19/1000 C 前後の値となる。Fig. 2 のほうが濃度が低いのでメチル基の分離が若干よい。ただし定量なシミュレーションによったものではないので, この程度の差はやむを得ないと思われる。プロトン FT スペクトル (Fig. 3) による定量結果は (20±1)/1000 C で CW 法による結果に近い。

さて, 次に本研究で最も問題とされる ¹³C スペクトルの結果について述べよう。Fig. 4 に測定条件の若干異なる二つのスペクトルと Lindeman-Adams 則による計算スペクトルを各分岐種ごとに示した。記号は Randall¹⁾ や Bovey らと同じで, α, β, γ などは主鎖に沿って分岐点の両側に隣接する炭素原子に順次付けられ, 分岐し

Fig. 1 ¹H CW spectrum of low density polyethylene

Fig. 2 ¹H CW spectrum of low density polyethylene

Fig. 3 ¹H FT spectrum of low density polyethylene

Fig. 4 ^{13}C -FT spectrum of low density polyethylene

た枝の炭素は末端メチル基を 1 として順次 2, 3, 4 などに付けられている。計算値と実測スペクトルに認められるピークとはおよそよい対応を示していると考えられるが、S/N は他の報告に比べてよいとはいえないので分岐種の各々について詳しい議論はここではしないことにする。 δ 炭素 (29.96 ppm) から先は分岐によらず一定のシフトを与えるので実測スペクトルの主鎖メチレン炭素シグナルの中心を 30 ppm に合わせ、明りょうなピークについて低磁場から順次 a, b, c などの記号を付けた。

まず単独ピークの帰属からエチル分岐 (a, n) とブチル分岐 (c, k) の存在は明確であるが、アミル分岐 (g) やヘキシル以上の長い分岐 (h) の存在も否定できない。メチル及びプロピル分岐は計算から予測される末端メチル基のピークが実測では明りょうに認められないのでその存在は無視してよいと思われる。定量分析に当たっては比較的容易なエチル及びブチルについて切り抜き法で 5 回平均した結果それぞれ $(3.0 \pm 0.2)/1000\text{C}$ 及び $(12.8 \pm 0.6)/1000\text{C}$ でブチル分岐がはるかに多く、この傾向は Bovey らや Cudby らの報告と一致している。全分岐数は a と b のピークから求め $(19.8 \pm 1.3)/1000\text{C}$ という結果を得た。定量の際、nuclear overhauser effect (NOE) については Randall⁷⁾ と同様分岐による差を無視したので若干問題は残っている。しかし、Willbourn が IR 法で得たエチルとブチルの比 (約 2) より ^{13}C の NMR の結果はかなり小さいという結論には変わりがないと思われる。Cudby らは緒言で述べたように IR と

^{13}C の NMR を併用したにもかかわらず ^{13}C で独立に分岐を求めることをせず、全分岐数のみ IR で決定してこの値を採用し、分岐種の割合のみを ^{13}C で決定した。すなわち分岐をエチル、ブチル、長鎖の 3 種に分け、エチルとブチルの比は末端メチルの NOE を等しいと仮定して面積比から求め、ブチルと長鎖分岐の比は同様の仮定をメチレン基に対して行って求めた。得られた結果はブチルがエチルより多く、Willbourn の結果に対して否定的である。全分岐数を IR より求めたので ^{13}C の NMR による分岐数も当然 Bovey らの結果より多く著者らの値に近い。

さて、ここで FT 法におけるパルス幅の選び方の問題が重要であることを指摘したい。パルス FT 法により周波数スペクトルが CW のそれに正しく対処するためには観測周波数帯域 F とパルス幅 τ に対し $\pi F\tau \ll 1$ であることが必要条件である。Bovey, Bunn 及び本研究の τ はそれぞれ 63, 40, 19 μs で、F は (5000~6000) Hz 程度であるから $\pi F\tau$ の値はそれぞれ 1.0, 0.67, 0.37 となり、いずれも上記の条件に対して十分とはいえないが特に Bovey の場合は著しく外れている。このことは帯域下の範囲における H_1 の振幅が一定でないことを意味し当然誤差の原因となる。Bunn らは ^{13}C による定量を直接行っていないので除くと Bovey の結果が小さい分岐を与えている一因はこのことによると考えられる。

^{13}C によるメチル基含量が小さく出る他の原因として NOE が考えられる。ポリエチレン溶液の場合主鎖メチレン炭素の NOE は井上¹²⁾によれば $(2.9 \sim 3.0) \pm 0.1$ であるが、他方メチル基はメチレン基より NOE が若干小さいことも報告されている¹³⁾¹⁴⁾。このことを考えると NOE を等しいと仮定してメチル基の定量をすれば若干小さい値となることが理解される。なお最近、 ^{13}C -FT による定量分析が gated decoupling 法により試みられているが、Jardetzky ら¹⁵⁾によれば繰り返し間隔を $8T_1$ にしないとよい結果が得られないという。いずれにしても ^{13}C -FT 法による定量分析により信頼しうる結果を得るには慎重に適正な測定条件を選定することが必要である。

4 結 論

低密度ポリエチレンの分岐度定量を IR、プロトン CW、プロトン FT、 ^{13}C -FT NMR の四とおりの方法で試みた結果いずれも炭素原子 1000 個当たり 20 程度の値を得、従来の IR、プロトン CW による結果とおおよそ一致した。しかしながら、 ^{13}C -FT 法による結果は他の研究者の結果と異なる点がある。この原因は測定条件の

差異によるものと思われる。

終わりに、本研究は文部省科学研究費補助金の支出にその費用の一部を負っているのでここに感謝の意を表し、又、特に試験研究班代表者竹田政民教授には多大の御骨折を頂き本研究の発表にも深い理解を示されたことに深く感謝致すとともに、IR 測定につき多大の御協力を頂いた当研究室平井 享氏に感謝します。

(1976 年 10 月 12 日、本会第 25 年会講演)

文 献

- 1) A. H. Willbourn : *J. Polymer Sci.*, **34**, 569 (1959).
- 2) 小林尚吾, 中川喜策 : 日本電信電話公社電気通信研究所成果報告, 2550 号 (1965).
- 3) K. Shirayama, T. Okada, S. Kita : *J. Polymer Sci. A*, **3**, 907 (1965).
- 4) Y. Kato, A. Nishioka : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **39**, 1426 (1966).
- 5) R. C. Ferguson : *Macromolecules* : **4**, 324 (1971).
- 6) L. P. Lindeman, J. O. Adams : *Anal. Chem.*, **43**, 1245 (1971).
- 7) J. C. Randall : *J. Polymer Sci.*, **11**, 275 (1973).
- 8) D. E. Dorman, E. P. Otocka, F. A. Bovey : *Macromolecules*, **5**, 574 (1972).
- 9) F. A. Bovey, F. C. Schilling, F. L. McCrackin, H. L. Wagner : *ibid.*, **9**, 76 (1976).
- 10) M. E. A. Cudby, A. Bunn : *Polymer*, **17**, 345 (1976).
- 11) 竹田政民, 遠藤隆一, 近藤昇一, 横田昌久, 浜智彦, 喜多晋一郎, 篠永英雄, 千田範夫, 柘植盛男, 名古屋一郎 : 高分子学会第 25 回年次大会 1H03, 東京 (1976).
- 12) Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo : *Die Makromol. Chem.*, **168**, 163 (1973).
- 13) J. R. Lyerla, D. M. Grant : *J. Phys. Chem.*, **76**, 3213 (1972).
- 14) D. Doddrell, V. Glushko, A. Allerhand : *J. Chem. Phys.*, **56**, 3683 (1972).
- 15) S. J. Opella, D. J. Nelson, O. Jardetzky : *ibid.*, **64**, 2533 (1976).

☆

Infrared absorption and NMR analysis of chain branching in low density polyethylene.

Atsuo NISHIOKA, Isao ANDO and Junichi MATSUMOTO (Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo)

To obtain reliable chain branching index in low density polyethylene (LDPE) infrared absorption method (IR) and NMR method were used. NMR spectra were obtained through techniques of proton continuous wave (CW), proton Fourier transform (FT) at 100 MHz and carbon-13 Fourier transform (¹³C-FT) at 25 MHz. LDPE sample was supplied by Rubber and Plastics Research Association, of which M_w and M_n were 4×10^5 and 2×10^4 , respectively. The IR spectrum was obtained by a thin film, and 1378cm^{-1} was used to obtain total amount of methyl group content in LDPE by Shirayama's method. The result is $(22 \pm 2)/1000$ carbon atoms. The NMR spectra were measured using (20~40)% solution. The ¹H-CW spectrum from 37% 1,2,4-trichlorobenzene and 20% orthodichlorobenzene solution gives 17 and 21/1000 C branching at 120°C and 100°C, respectively. The ¹H-FT spectrum from 10% trichlorobenzene solution at 100°C with 1280 scans gives 20/1000 C branching. The ¹³C-FT spectrum from 30% trichlorobenzene solution at (130~140)°C with 12000 scans gives 20/1000 C branching. The NMR results agree well with the IR results. The ¹³C-FT results may depend on pulse duration. Shorter duration is recommended.

(Received Nov. 13, 1976)

Keywords

Branching
Carbon-13
Fourier-transform
IR
NMR
Polyethylene