も除去効果のあることがわかった。リンと鉛との重量比を 1:0.1 以上とし、加熱処理温度を 450, 600°C, 1 時間リンを還流したのち、常圧もしくは減圧で蒸留することにより、230 ppm のイオウを 2~4 ppm に、60 ppm のセレンを 2.5 ppm 以下にすること

が可能である。

(本報の一部は昭和 39 年 4 月 2 日、日本化学会 17 年会にて発表)

高分解能 NMR による塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の分析

(昭和 39 年 11 月 9 日 受理)

武内 次夫・山崎 満*

高分解能 NMR による塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の共重合率の定量、混合物の定量、共重合体と混合物の判別について研究した。スペクトルは日本電子 C-60 型 (60 Mc) 分光計を使用して、種々検討の結果、試料温度 140°C で測定した。共重合体中の酢酸ビニル含有量は、シクロヘキサノンを経過して、酢酸ビニルのメチン基多重線と塩化ビニルのメチン基五重線との相対面積比をとること、また、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として、酢酸ビニルのメチル基ピークと塩化ビニルのメチレン基ピークとの相対高さ比をとること、酢酸ビニルのメチル基ピークと塩化ビニルのメチン基ピークとの相対高さ比をとることにより定量可能であった。混合物中のポリ酢酸ビニルの定量は、いずれも、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として、共重合体と同様のピークを使用して、相対面積比法、相対高さ比法により定量可能であった。共重合体においては酢酸ビニルのメチン基が、混合物中のポリ酢酸ビニルのメチン基より、より低磁場に現われることを発見した。

1 緒 言

近年、高分解能 NMR は分子構造決定などの有用な武器となっている。しかしこの方法を高分子物質の定量に応用した例は極めて少ない。高分解能 NMR 法を最初に高分子に応用したのは Bovey ら¹⁾ である。Bovey ら²⁾ や西岡ら^{3,4)} はポリメタクリル酸メチルの立体規則度の定量を α -メチル基のプロトンピーク面積を測定することによって行ない、Johnsen⁵⁾、Tincher⁶⁾、中条ら⁷⁾ はポリ塩化ビニルの tacticity の定量的研究を行なった。共重合体の研究例としては西岡ら⁸⁾ や Bovey⁹⁾ がスチレン-メチルメタクリレート共重合体の組成分析を行ない、Chen¹⁰⁾ はブタジエン-イソプレン共重合体の官能基の定量を行ない、中条ら⁷⁾ は塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体中の local regularity の定量を行なった。最近、Senn¹¹⁾ はスチレン-ブタジエン共重合体中のスチレン、1,2-付加のブタジエン、1,4-付加のブタジエンの定量を芳香核プロトンピークとオレフィンプロトンピークの面積を測定することによって行なった。

著者らは高分解能 NMR 法による塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (以下 VC-VAC 共重合体と略記) の共重合率の定量法、およびポリ塩化ビニルとポリ酢酸ビニルの混合物 (以下混合物と略記) の定量法として、相対面積比較法、相対高さ比較-A 法、および -B 法について、各種溶媒を使用して比較検討した。従来、VC-VAC 共重合体中の酢酸ビニル (以下 VAC と略記) の含有量を求めるには、塩素法によって塩化ビニル (以下 VC と略記) の含有量を求めて残りを VAC とするのが常法である。しかし工業的に価値ある VC-VAC 共重合体の VAC 含有量はほとんど 20% 以下であり、これらにあっては VAC 含有量の相対誤差は大となる。またこの方法は操作も複雑で熟練を要するといわれている。

著者らの方法は、VC-VAC 共重合体中の VAC を直接定量する簡易な方法であり、かつ相対誤差約 2~7% で定量可能であることがわかった。

また、共重合体と混合物との区別を高分解能 NMR 法によって決定することができた。すなわち、共重合体においては、VAC のメチレン基の共鳴ピークが混合物の場合より、より低磁場に移動することを発見した。

2 装置および測定条件

日本電子株式会社製 JNM-C-60 型高分解能 NMR 分光計 (以下 NMR 分光計と略記)、および付属の JNM-NT-C-60 型温度可変 NMR 検出器、および JES-VT-2 型温度可変装置を使用した。スペクトルの測定は、共鳴周波数 60 Mc、共鳴磁場 14093 ガウス、試料温度 140±2°C、室温 20±0.5°C、湿度 60% の条件下で行なった。試料は、シクロヘキサノン、または *o*-ジクロロベンゼンの 2 ml に、重合体または共重合体試料 0.100 g を溶解したのち、このものの約 0.5 ml を、外径 5.0±0.05 mm テレックス管中にとり、密封した。化学シフトの値はテトラメチルシランを内部標準としてもちい、 τ -値で表わし、その校正は 240 cps

* Tsugio TAKEUCHI, Mitsuru YAMAZAKI 名古屋大学工学部工業分析化学教室：名古屋市千種区不老町。

- 1) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Filipovich, *J. Polymer Sci.* 38, 73 (1959).
- 2) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, *ibid.* 44, 173 (1960).
- 3) A. Nishioka, H. Watanabe, I. Yamaguchi, H. Shimizu, *ibid.* 45, 232 (1960).
- 4) 渡辺, 加藤, 西岡, 工化 65, 270 (1962).
- 5) U. Johnsen, *J. Polymer Sci.* 54, S6 (1961).
- 6) W. C. Tincher, *ibid.* 62, S148 (1962).
- 7) R. Chūjō, S. Satoh, T. Ozeki, E. Nagai, *ibid.* 61, S12 (1962).
- 8) A. Nishioka, Y. Kato, N. Ashikari, *ibid.* 62, S10 (1962).
- 9) F. A. Bovey, *ibid.* 62, 197 (1962).
- 10) H. Y. Chen, *Anal. Chem.* 34, 1134 (1962).
- 11) W. L. Senn, *Anal. Chem. Acta.* 29, 505 (1963).

の標準周波数を入れてサイドバンド法により行なった。シグナルの面積強度の測定は、内蔵する電気積分計で行なう予定であったが、積分計のドリフトコントローラーが故障していたので、ピークを上質のケント紙に写し、切抜き重量を測る方法をとった。そのほか、スペクトルは下記条件^{※1}で測定した。

掃引幅：540 cps (9 ppm)

掃引速度：0.9 cycle/sec²

RF レベル：26 デンベル (発振器出力 0.05 V に対する減衰度^{※2})

RF ゲイン：4

応答：0.5 sec

スピニング速度：30 回転/sec

3 試料および試薬

o-ジクロロベンゼン：米山薬品 1 級品を再蒸留して所定沸点部分のものを使用した。

シクロヘキサノン：関東化学特級品を再蒸留して所定沸点部分のものを使用した。

ポリ塩化ビニル：三井化学 #3000-3 SM, Lot No. 4011 の粉末試料を使用した。このものは粘度法により平均重合度 1230 であった (以下 PVC と略記)。

ポリ酢酸ビニル：片山化学の製品をメタノール溶液として、水を用いて 3 回沈殿を繰り返し、約 80°C で 24 時間乾燥したものを使用した。このものは粘度法により平均重合度 840 であった (以下 PVAC と略記)。

VC-VAC 共重合体：三井化学の #1000-SM, Lot No. 1040, #1000-SL, Lot No. 1073, #MRS, Lot No. 1774 (塩素法による酢酸ビニル含有量は、それぞれ 2.9, 5.5, 11.5% (wt) であった) のものを使用した。

上記の試料および試薬は、NMR 分光計の感度を上げて高分解 NMR スペクトル (以下 NMR スペクトルと略記) を測定したがいずれも不純物に基づくピークは認められなかった。

テトラメチルシラン：(株)大阪合成有機化学研究所のものを使用した。

4 基礎実験および結果

4.1 試料温度の検討

高分子溶液の NMR スペクトルの幅の広がり、鎖状セグメントの近傍の局所粘度に依存して、高分子溶液の巨視的粘度には無関係であると報告されている¹⁾。著者らはスペクトルのピーク幅は試料温度にどの程度依存するか、またスペクトルの分解能が十分にあって、かつピークの相互の分離が良くなるころの温度を検討する目的から本実験を行なった。試料は PVC の 5% (wt) *o*-ジクロロベンゼン溶液をもちい、前述の測定条件下で試料温度を 67, 92, 114, 142, 160 ± 2°C と変化させ、それぞれの場合の NMR スペクトルを測定した。その結果を図 1, 2 に示した。これらの結果から、試料温度が 142°C と 160°C の場合には、CH₂

図 1 PVC の NMR スペクトルの温度依存性

0.100 g/2 ml *o*-ジクロロベンゼン溶液, 60 Mc
(a): 67°C, (b): 92°C, (c): 114°C, (d): 142°C

図 2 PVC のシグナル幅*と試料温度との関係

* CH₂ 基シグナルの 7.82 ppm のピークの高さの 1/2 における幅と、CH 基シグナルの 5.53 ppm における幅を便宜上シグナル幅と略称した。

●—●: CH 基, ○—○: CH₂ 基

基プロトン (以下 CH₂ 基と略記) に基づく五重線と CH 基プロトン (以下 CH 基と略記) に基づく五重線^{※3} のそれぞれ五本のピークがよく分離し、かつ鋭くなることがわかった。CH₂ 基五重線ピークは、それぞれ、7.62, 7.72, 7.82, 7.91, 8.01 ± 0.005 ppm に分離して、これらの中で最も強度が強く、かつ中心のピークは 7.82 ppm であった。

CH 基五重線ピークは、それぞれ、5.30, 5.42, 5.53, 5.64, 5.75 ± 0.005 ppm に分離して、これらの中で最も強度が強く、かつ中心のピークは 5.53 ppm であった。CH₂ 基、CH 基五重線のスペクトル幅は温度が高い程、狭くなり、約 140°C 以上になれば、67°C の場合の幅の約 2/3 になることがわかった。しかし 160°C

※1 以下文中で「前述の測定条件」と記したものは、この条件をさすことにする。

※2 RF コイルのところで電圧がどの位になっているかは、個々の装置によって異なるので、本文に記載した電圧の値は一般的でない。一般的記載方法は目下、検討中である。

※3 NMR 分光計のカレントシムを調整して、分解能 10⁻⁹ 程度まであげて測定すれば、対称性の良い七重線と思われるものが観測された。

の場合は試料が僅かに黄色に着色^{※4}したので、化学シフトの測定および定量には温度 140°C をえらぶことにした。

4.2 RF レベルの検討

一般にプロトン数と NMR シグナル面積強度とは比例関係にあるといわれている。しかし、シグナル強度は装置上の測定条件である RF レベルの強さ (RF 磁場 H_1 の強さ) に関係するので、RF レベルを適当に調整することによって、直線比例関係が得られるといわれている¹²⁾。著者らは、プロトン数と NMR シグナル面積強度とが一致し、かつ比例関係になるような RF レベルの条件をみつける目的から本実験を行なった。試料は PVC の 5% (wt) *o*-ジクロロベンゼン溶液をもちい、前述の測定条件下で RF レベルを 40, 34, 30, 28, 26, 22, 20, 18, 16, 14 デシベル^{※5} と変化させた場合の CH_2 基対 CH 基シグナル面積強度比、理論上のプロトン比に対する誤差、信号対雑音電圧比 (以下 S-N 比と略記) を求めた。その結果を表 1, および図 3 に示した。

これらの結果から次のことがわかった。40~60 デシベルの範囲内では、RF レベル目盛が小さくなるにつれて (H_1 の強さは大きくなる) S-N 比が増大するので、理論上のプロトン比に対する

表 1 RF レベルを変えた場合の PVC の NMR シグナル面積強度比と S-N 比

RF レベル (デシベル)	測定したシグナル の相対面積強度比		理論上のプロ トン比に 対する誤差* (%)	S-N 比
	CH 基	CH_2 基		
40	0.905	2	9.5	9.5
34	1.095	2	9.5	3.8
30	0.920	2	8.0	5.0
28	0.960	2	4.0	5.5
26	0.973	2	2.7	6.0
22	0.942	2	5.8	9.0
20	0.872	2	12.8	10.0
18	0.870	2	13.0	12.0
16	0.778	2	22.2	14.0
14	0.790	2	21.0	15.0

* 理論上のプロトン比に対する誤差は便宜上、次式で計算した。

$$\frac{1.000 - \text{測定した } CH \text{ 基の相対面積強度比}}{1.000} \times 100 (\%)$$

図 3 PVC の RF レベルと NMR シグナルの飽和との関係および RF レベルと S-N 比との関係

—○—○—: 理論上のプロトン比に対する誤差, —△—△—: S-N 比

※4 PVC の脱塩酸にもとづく、着色と推定される。

12) S. Fujiwara, T. Wainai, *Anal. Chem.* 33, 1085 (1961).

※5 使用した分光計の RF レベル目盛は 0~60 デシベルの範囲内を 2 デシベル毎に任意に調整することができる。

誤差はだんだん減少する。RF レベル 26 デシベルの点において、理論上のプロトン比に対する誤差は最小値を示す。26~14 デシベル (またはそれ以下) の範囲では、RF レベルが減少すれば、S-N 比は増大するが、シグナルの飽和現象が起こるので、理論上のプロトン比に対する誤差は増大する。以上の結果から、RF レベル 26 デシベル以下は飽和現象の起こる領域であることがわかった。したがってこの領域では、プロトン数とシグナル面積強度とが比例しないことがわかったので、定量および化学シフトの測定には、RF レベル 26 デシベルを選ぶことにした。

5 VC-VAC 共重合体および混合物の NMR スペクトル

5.1 PVAC のピークの帰属

PVC, PVAC, VC-VAC 共重合体, 混合物の四つの試料を、

表 2 PVC, PVAC, VC-VAC 共重合体混合物の各溶液の化学シフトの測定値 (τ -値)*

溶 媒	PVC		PVAC	
	CH 基	CH_2 基	CH 基	$(CH_3 \text{ 基} + CH_2 \text{ 基})$
単 独	5.53 5.49	7.82	4.91 5.04	8.02 —
混合物**	5.51 5.49	7.81 —	4.89 5.06	8.00 —

溶 媒	VAC 含有量 (wt%)	VC		VAC	
		CH 基	CH_2 基	CH 基	$(CH_3 \text{ 基} + CH_2 \text{ 基})$
共重合体	o -ジクロロ	2.9	5.48	7.79	—***
	ベンゼン	5.5	5.48	7.79	7.98
		11.5	5.49	7.80	7.98
	シクロヘキ	2.9	5.51	—	4.69
	サン	5.5	5.50	—	4.68
		11.5	5.51	—	4.69

* 7 回の測定結果の平均値を記載した。標準偏差 0.0025 ppm

** 混合比が変わった場合の化学シフトの変動は標準偏差として、0.0025 ppm であった。

*** VAC の CH 基ピークは溶媒のシグナルの中に隠れていて化学シフトの測定はできなかった。

図 4 PVC, PVAC 混合物, VC-VAC 共重合体の *o*-ジクロロベンゼン溶液中での NMR スペクトル

0.100 g/2ml *o*-ジクロロベンゼン溶液, 60 Mc, 140°C

(a'): PVC の低磁場側, (a): PVC の高磁場側, (b): PVAC, (c): 混合物 (PVC:PVAC=75:25), (d): 共重合体 (VC:VAC=88:12)

図5 PVC, PVAC 混合物, VC-VAC 共重合体のシクロヘキサノン溶液中での NMR スペクトル

0.100 g/2 ml シクロヘキサノン溶液, 60 Mc, 140°C

(a): シクロヘキサノン, (b): PVC, (c): PVAC, (d): 混合物 (PVC:PVAC=75:25), (e): 共重合体 (VC:VAC=88:12)

それぞれ、*o*-ジクロロベンゼン溶液(5% wt), シクロヘキサノン溶液(5% wt)として、前述の測定条件下で NMR スペクトルを測定した。その結果を表 2, および図 4, 5 に示した。PVAC の *o*-

表3 PVAC のピークの帰属結果

ピーク位置	4.91 ppm	8.02 ppm
ピークの帰属	CH 基	CH ₃ 基および CH ₂ 基
相対面積強度比	1.04 0.980 0.975 1.06 1.02	5 5 5 5 5
平均	1.01 ₅	5

ジクロロベンゼン溶液の NMR スペクトルにおける各ピークの相対面積強度比の測定結果を表 3 に示した。表 3 の結果から、PVAC の 8.02 ppm のピークは CH₂ 基に基づくものに酢酸基の末端 CH₃ 基のプロトンピークが重なったもの (以下 (CH₃ 基+CH₂ 基) ピークと略記) であることがわかり、4.91 ppm の五重線は CH 基にもとづくピークであることがわかった。CH 基五重線のピークは、それぞれ、4.71, 4.81, 4.91, 5.01, 5.11±0.005 ppm に分離して、これらの中で最も強度が強く、かつ中心のピークは 4.91 ppm であった。

5.2 混合物の NMR スペクトルと溶媒効果

表 2, および図 4, 5 の結果から次のことがわかった。

(1) PVAC が単独の場合に、PVAC の CH 基五重線の化学シフトは、*o*-ジクロロベンゼン溶液の場合とシクロヘキサノン溶液の場合とでは、その値が異なり、前者の場合がより低磁場側にシフトして、両者の差は 0.13 ppm であった。

(2) PVC が単独の場合に、PVC の CH 基五重線の化学シフトは、*o*-ジクロロベンゼン溶液の場合とシクロヘキサノン溶液の場合とでは、化学シフトの差は極めて小さく、0.05 ppm であった。

(3) PVAC と PVC が混合物となった場合においても、上記とはほぼ同様のことが認められた。すなわち、PVAC の CH 基五重線の両溶媒での、化学シフト差は 0.17 ppm であり、PVC の

CH 基五重線の両溶媒での、化学シフト差は 0.03 ppm であった。

(4) PVAC と PVC が混合物の場合に、溶媒が *o*-ジクロロベンゼンの場合には、PVAC の CH 基五重線と PVC の CH 基五重線との化学シフトを比較すると、前者がより低磁場側に現われ、両者の差は 0.62 ppm であり、かつ両者の五重線は十分に分離した。溶媒がシクロヘキサノンの場合には、同様に PVAC の CH 基五重線の方がより低磁場側に現われ、両者の化学シフト差は 0.43 ppm であった。この場合、両者の五重線の一部が互いに重なり、かつ PVAC の (CH₃ 基+CH₂ 基) ピーク、および PVC の CH₂ 基五重線ピークは、溶媒自身のシグナルの中に隠れてしまうので、これらのピークの化学シフト差は両溶媒について、測定することはできなかった。以上の結果から、PVAC の CH 基は溶媒からうける影響が比較的大きく、PVC の CH 基は、これがごく僅かであることがわかった。

(5) 混合物の定量は溶媒として、シクロヘキサノンを使用するよりも、*o*-ジクロロベンゼンを使用する方が有利であることがわかった。すなわち、混合物中の PVAC の定量は、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として選び、次の三方法が考えられた。

1. 4.89 ppm における PVAC の CH 基五重線と 5.51 ppm における PVC の CH 基五重線の相対面積強度比をとる方法 (以下相対面積比較法と略称する)。2. 8.00 ppm における PVAC の (CH₃ 基+CH₂ 基) ピークと 7.81 ppm における PVC の CH 基五重線ピークの高さの比をとる方法 (以下相対高さ比較-A 法と略称する)。3. 8.00 ppm における PVAC の (CH₃ 基+CH₂ 基) ピークと 5.51 ppm における PVC のメチン基五重線ピークの高さの比をとる方法 (以下相対高さ比較-B 法と略称する) によって定量の可能性が考えられた。

5.3 共重合体の NMR スペクトルと溶媒効果

表 2, および図 4, 5 の結果から次のことがわかった。

(1) VC-VAC 共重合体の *o*-ジクロロベンゼン溶液の NMR スペクトルにおいて、5.48 ppm, 7.79 ppm および 7.98 ppm のピークは、それぞれ、VC の CH 基, CH₂ 基, および VAC の (CH₃ 基+CH₂ 基) に基づく共鳴ピークとして帰属できた。しかし VAC の CH 基共鳴ピークは幅に広がりがあり、しかも *o*-ジクロロベンゼンの幅の広いシグナルの一部分によって隠されてしまい、化学シフトの測定はできなかった。

(2) VC-VAC 共重合体のシクロヘキサノン溶液の NMR スペクトルにおいて、5.51 ppm および 4.69 ppm のピークは、それぞれ、VC の CH 基および VAC の CH 基に基づく共鳴ピークとして帰属できた。4.69 ppm における VAC の CH 基共鳴ピークは試料中の VAC 含有量が小さい※6 ので、分光計の感度および分解能を上げて測定したが、S-N 比は小さく、かつ鋭さに欠けていて、分裂の状態や、微細構造について、正確に見いだすことが困難であった。しかし、注意ぶかい測定によって、このピークは 3 本程度に分裂していることがわかった (以下このピークを VAC の CH 基多重線※7 と略記する)。

(3) 共重合体中の VAC 含有量が 12% 程度以下の範囲では、共重合率が変わっても、おのおののピークの化学シフトの値は、は

※6 本研究に使用した共重合体の VAC 含有量は 11.5% wt (max) であり、かつ測定管中の VAC の溶媒に対する濃度は約 0.5% (wt) である。

※7 多重線の中心が 4.69 ppm であった。

と変わらないことがわかった。

(4) 共重合体と混合物の区別は、シクロヘキサノン溶液の NMR スペクトルについて、共重合体の VAC の CH 基多重線は混合物中の PVAC の CH 基五重線より低磁場側に現われることにより、判定できることがわかった。

(5) 共重合体中の VAC の定量は、溶媒として、*o*-ジクロルベンゼン、あるいは、シクロヘキサノンを選ぶことによって、次の三方法が考えられた。

1. シクロヘキサノンを溶媒として、4.69 ppm における VAC の CH 基多重線と 5.51 ppm における VC の CH 基五重線の相対面積強度比をとる方法（以下相対面積比較法と略称する）。2. *o*-ジクロルベンゼンを溶媒として、7.98 ppm における VAC の (CH_3 基 + CH_2 基) ピークと 7.79 ppm における VC の CH_2 基五重線のピークの高さの比をとる方法（以下相対高さ比較-A 法と略称する）。3. *o*-ジクロルベンゼンを溶媒として、7.98 ppm における VAC の (CH_3 基 + CH_2 基) ピークと 5.51 ppm における VC の CH 基五重線ピークの高さの比をとる方法（以下相対高さ比較-B 法と略称する）によって定量の可能性が考えられた。

図6 PVC と PVAC の混合割合と、おのこの CH 基の相対面積強度比

—○—○—: $a_{\text{VAC}}/(a_{\text{VAC}}+a_{\text{VC}})$, —△—△—: $a_{\text{VC}}/(a_{\text{VAC}}+a_{\text{VC}})$
 a_{VAC} : PVAC の CH 基面積強度, a_{VC} : PVC の CH 基面積強度

図7 共重合体および混合物中の VAC の面積強度比検量線

—△—△—: 共重合体中の VAC (溶媒: シクロヘキサノン)

—○—○—: 混合物中の VAC (溶媒: *o*-ジクロルベンゼン)

—□—□—: 混合物中の VAC (溶媒: *o*-ジクロルベンゼン)

a_{VAC} : 共重合体中の VAC (または混合物中の VAC) の CH 基面積強度

a_{VC} : 共重合体中の VC (または混合物中の VC) の CH 基面積強度

6 VC-VAC 共重合体および混合物の定量

6.1 相対面積比較法

VC-VAC 共重合体については、種々の共重合率の試料のシクロヘキサノン溶液を調製した。混合物については、PVC と PVAC を種々の割合で混合したもの、*o*-ジクロルベンゼン溶液を調製した。これらの試料を前述の測定条件下で NMR スペクトルを測定したのち、定量に利用するピークの相対面積強度比を求めて検量線を作成した。その結果を図 6, 7 に示した。

6.2 相対高さ比較-A 法, および -B 法

種々の共重合率の VC-VAC 共重合体試料, および種々の混合割合の PVC と PVAC の混合物について、いずれも、*o*-ジクロルベンゼン溶液を調製した。これらの試料を前述の測定条件下で

図8 混合物中の PVAC の含有量と NMR ピーク高さ比との関係

h_{VAC} : PVAC の (CH_3 基 + CH_2 基) のピーク高さ
 h_{VC} : PVC の CH_2 基のピーク高さ

図9 共重合体および混合物中の VAC の高さ比検量線 (相対高さ比較-A 法)

—△—△—: 共重合体中の VAC (溶媒: *o*-ジクロルベンゼン)

—○—○—: 混合物中の VAC (溶媒: *o*-ジクロルベンゼン)

h_{VAC} : 共重合体中の VAC (または混合物中の VAC) の (CH_3 基 + CH_2 基) のピーク高さ

h_{VC} : 共重合体中の VC (または混合物中の VC) の CH_2 基のピーク高さ

図 10 共重合体および混合物中の VAC の高さ比検量線 (相対高さ比較-B法)

—△—△—: 共重合体中の VAC (溶媒: *o*-ジクロロベンゼン)
 —○—○—: 混合物中の VAC (溶媒: *o*-ジクロロベンゼン)
 h_{VAC} : 共重合体中の VAC (または混合物中の VAC) の (CH_3 基+ CH_2 基) のピーク高さ
 h_{VC} : 共重合体中の VC (または混合物中の VC) の CH 基のピーク高さ

NMR スペクトルを測定したのち、定量に利用するピークの高さの比を求めて検量線を作成した。その結果を図 8, 9, 10 に示した。これらの結果から、相対高さ比較法は、狭い含有量範囲でしか、直線関係が成立しないことがわかった。

6.3 定量結果と三方法の比較

上記の3方法により、共重合体中の VAC、および混合物中の PVAC の定量結果を表 4 に示した。表 4 の結果から、共重合体中の VAC は、相対面積比較法により、塩素法との差 0.4% 以下、相対高さ比較-A法により、塩素法との差 0.2% 以下で定量可能であった。相対高さ比較-B法は検量線が少し湾曲して、かつ精度は上記二方法より劣った。混合物中の PVAC は、相対面積

表 4 共重合体、混合物の各定量法の比較

VAC (PVAC)	相対面積比較法		相対高さ比較法				
	測定値 (wt%)	塩素法との 差 (または 相対誤差)* (%)	A 法		B 法		
			測定値 (wt%)	塩素法との 差 (または 相対誤差)* (%)	測定値 (wt%)	塩素法との 差 (または 相対誤差)* (%)	
共重合 体	2.9**	3.1	+0.2	3.0	+0.1	3.5	+0.6
	5.5**	5.3	-0.2	5.4	-0.2	—	—
	11.5**	11.1	-0.4	11.7	+0.2	12.0	+0.5
混 合 物	3.29	3.0	-8.8	3.1	-3.0	3.0	-8.8
	12.11	11.5	-5.0	11.5	-4.0	11.0	-9.1
	20.19	20.5	+1.5	21.0	+3.0	20.0	-0.0
	41.91	39.5	-5.7	41.5	-0.1	45.0	+7.3

(注) 測定値は3回の平均値を記載した。

* 共重合体については、塩素法による値との差を記載し、混合物に対しては調合値に対する相対誤差を記載した。

** 塩素法による定量結果を記載した。

比較法により、含有量 3% 程度以上のものにつき、相対誤差 6% 以下、相対高さ比較-A法により、含有量 3~40% のものにつき、相対誤差 5% 以下、相対高さ比較-B法により、含有量 3~40% のものにつき、相対誤差 9% 以下で定量可能であった。これらの結果から、相対高さ比較-A法は比較的精度の良いことがわかった。しかし、この方法はあくまでも簡便法であって、含有量の狭い範囲でしか成立しないと考えられる。相対面積比較法は、共重合体中の VAC 含有量が 12% 以上、かなり高いところまで適用できるのではないかと推定される。本法による定量誤差として次のものが考えられる。

1. 分光計により生ずる誤差 (三方法共通)
2. チャート紙の切抜きの際生ずる誤差 (相対面積比較法)

ここで、(2)の誤差は、切抜きを慎重に行なうことによって除去できる。相対高さ比較-A法の精度が比較的良いのは、上記(2)の誤差が含まれないこと、および使用したピークの強度が強く、かつ近接していることによるのではないかと推定される。

(日本分析化学会第 13 年会発表)