高分解能核磁気共鳴によるアクリロニトリル-スチレン共重合体の分析

(昭和40年4月16日受理)

武内 次夫・山崎 満*

高分解能 NMR によるアクリロニトリル-スチレン共重合体の共重合率の各種定量法について研究した。スペクトルは日本電子 C-60 型 (60 Mc) 分光計を使用して、試料温度は、種々検討の結果、(1) ジクロルメタンを溶媒にもちいる方法は 42°C, (2) *o*-ジクロルベンゼンを溶媒にもちいる方法は 130°C で測定した。共重合体中のアクリロニトリルの CH 基ピークと、スチレンの (CH₂+CH) 基ピークおよびアクリロニトリルの CH₃ 基の重複ピークとが比較的分離した位置に現われたので、この2つのピークと芳香核ピークを定量ピークに利用した。共重合体中のアクリロニトリル含有量は、上記(1)の方法では、相対面積比較法につき二種類の、相対高さ法につき、二種類の四方法により定量可能であった。精度はそれぞれの方法につき、誤差 2% 以下, 3% 以下, 1.4% 以下, 1.0% 以下であった。上記(2)の方法では、相対面積比較法、相対高さ比較法につき二種類の三方法により、定量可能であった。精度はそれぞれの方法で、誤差 1.0% 以下, 0.5% 以下, 2.3% 以下であった。またポリスチレンの芳香核ピークはアクリロニトリルと共重合することにより、いずれも低磁場に移動することがわかった。ポリアクリロニトリルのチオン酸カリウム-重水溶液の NMR スペクトルについて検討した結果、CH₃ 基、および CH 基シグナルは約 100°C 以上で、3重線ないし5重線構造を示すことがわかった。

1 緒 言

近年、高分解能 NMR の化学への応用は益々盛んになり、報文の数も年々増加している。しかしながら、高分解能 NMR 法を高分子分析へ応用し始められたのは、最近のことであり、Bovey¹⁾らや、西岡ら²⁾によってこの研究が始まり、その後、ここ 2, 3 年間の研究により、高分子のマイクロ構造の解析、および分析にとって、有力な武器であることが認識されつつある。高分解能 NMR 法による、高分子研究例をみるに、共重合体の定量分析についての研究は数えるほどしかない。

西岡ら³⁾や Bovey ら⁴⁾はスチレン-メチルメタクリレート共重合体の組成分析を行ない、Chen はブタジエン-イソブレン共重合体の官能基の定量⁵⁾、エチレン-酢酸ビニル共重合体モノマー組成比の定量⁶⁾を行ない、Senn⁷⁾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行ない、大西ら⁸⁾はエチレン-プロピレン共重合体の分析を行ない、中条ら⁹⁾は塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体の head-to-head 結合部分の定量を行ない、武内ら¹⁰⁾は塩化ビニル-酢酸

ビニル共重合体の組成の定量法を検討し、Dietrich ら¹¹⁾は酢酸ビニル-ジブチルマレート、酢酸ビニル-2-エチルヘキシルアクリレート、酢酸ビニル-ジオクチルマレート共重合体などの組成分析を行ない、岡田ら¹²⁾は 1,3-ジオキソラン-スチレン共重合体の組成分布の分析を行なった。

著者らは、高分解能 NMR 法により、アクリロニトリル-スチレン共重合体 (AN-St 共重合体と略記) の共重合率の定量法として、相対面積比較法につき二種類の (後述するように A 法、B 法と名づける)、相対高さ比較法につき二種類の (後述するように A 法、B 法と名づける) によって、各種溶媒を使用して検討した。従来、AN-St 共重合体中のアクリロニトリル含有量はデューマ法による窒素分析より求めるのが常法である。しかし、アクリロニトリル系共重合体が難燃物質であることから、この方法によって求めた値は、一般に過小値を与える。

著者らの方法は、AN-St 共重合体中のアクリロニトリル (以下 AN と略記) を直接定量する簡易な方法であり、誤差 1~3% で定量可能であることがわかった。

2 装置および測定条件

日本電子株式会社 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、試料温度は、溶媒がジクロルメタンのものは 42±2°C、溶媒が *o*-ジクロルベンゼンのものは 130±2°C で、室温 20±0.5°C、湿度 60% の条件下で行なった。共重合体試料 0.200 g をジクロルメタン、または *o*-ジクロルベンゼンの 2 ml に溶解したのち、このもの約 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 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臓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

12) 岡田, 山下, 石井, *Macromol. Chem.* 71, 71 (1964).

* 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) E. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Filipovich, *J. Polymer Sci.* 38, 73 (1959).
- 2) A. Nishioka, H. Watanabe, I. Yamaguchi, H. Shimizu, *ibid.* 45, 232 (1960).
- 3) A. Nishioka, Y. Kato, N. Ashikari, *ibid.* 62, S10 (1962).
- 4) F. A. Bovey, *ibid.* 62, 197 (1962).
- 5) H. Y. Chen, *Anal. Chem.* 34, 1134 (1962).
- 6) H. Y. Chen, M. E. Lewis, *ibid.* 36, 1394 (1964).
- 7) W. L. Senn, *Anal. Chim. Acta* 29, 505 (1963).
- 8) 大西, 額田, 高分子討論会講演 (1963).
- 9) R. Chujo, S. Satoh, E. Nagai, *J. Polymer Sci.* 2, A 895 (1964).
- 10) 武内, 山崎, 日本分析化学会第 13 年会講演 (1964): 工化 68, 931 (1965).
- 11) M. W. Dietrich, R. E. Keller, *Anal. Chem.* 36, 2174 (1964).

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：1.8 cycles/sec (9 ppm/5 min)

RF レベル：26 デシベル (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-ジクロルベンゼン：米山薬品 1 級品を再蒸留して bp 180~183°C 部分のものを使用した。

ジクロルメタン：和光純薬特級品を再蒸留して bp 41~42°C 部分のものを使用した。

ポリアクリロニトリル：Badische Anilin 社の粉末試料 (比粘度 0.17) を使用した (以下 PAN と略記)。

ポリスチレン：三菱モンサント HF-77-106 の粉末試料をクロロホルム溶液として、メタノールを用い、3 回沈殿を繰返し、約 80°C で、6 時間乾燥したものを使用した (以下 PSt と略記)。

AN-St 共重合体：三菱モンサントのチップ試料 (デュマ法による AN 含有量は、20, 24, 26, 29% (wt) 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能 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 (以下 TMS と略記), Sodium 2,2-dimethyl-2-Silapentano-5-Sulfonate (以下 DSS と略記)：(株)大阪合成有機化学研究所のものを使用した。

重水：昭和電工(株)のもの、チオシアン酸カリウム：和光純薬特級品を使用した。

チオシアン酸カリウム-重水溶液：チオシアン酸カリウム 4.627 g を重水 2 ml に溶解した。

4 基礎実験および結果

4.1 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、直線的比例関係が得られるといわれている^{13, 14)}。

著者らも先に、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 レベルの条件を見いだす検討を行なった¹⁰⁾。本研究においても、この目的から、前報¹⁰⁾と同様の方法を用いて、検討実験を行なった。試料は PSt の 10% (wt) ジクロルメタン溶液を用い、試料温度 42°C で、前述の測定条件

※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は一般的でない。一般的記載方法は目下検討中である。

13) R. B. Williams, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 70, 890 (1958).

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

下で NMR スペクトルを測定した (図 7a 参照)。この場合、RF レベルをいろいろ変化させ、芳香核対 ($\text{CH}_2 + \text{CH}$) のシグナル面積強度比、および信号対雑音電圧比 (以下 S-N 比と略記) を測定したところ、S-N 比が良好、かつプロトン数とシグナル面積強度比とが良く一致して飽和の起らないところの RF レベルは 26 デシベルであることがわかった。

PAN はジクロルメタンに不溶なので、同一溶媒における PAN について、上記と同様の RF レベルの検討はできなかった。

4.2 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無関係であると報告されている¹⁾。著者らは先に、スペクトルのピーク幅に及ぼす試料温度の影響を検討した後、定量に使用するピーク幅が小さく、かつピークの相互の分離が良くなることの最適の試料温度で定量分析を行なった¹⁰⁾。本研究においても、同様の目的から、試料温度の検討を行なった。

AN-St 共重合体 (AN 含有量 29% (wt)) 試料を用い、溶媒がジクロルメタンの場合には、温度 20, 42, 50, 67, 91 $\pm$ 2°C と変化させ、溶媒が *o*-ジクロルベンゼンの場合には、温度 20, 48, 71, 92, 112, 130, 150 $\pm$ 2°C と変化させて、いずれも前述の測定条件下で NMR スペクトルを測定した。その結果を図 1-A, 1-B, 2, 3 に示した。図 1-A, 1-B, 3 の結果から、ジクロルメタン溶液のスペクトルは、温度約 42°C 以上では、8.35 ppm のピーク幅、および芳香核に基づく、2.75 ppm のピーク幅はほとんど変化がなく、かつ 7.0~7.72 ppm のブロードピークが比較的良く分離することがわかった。溶媒にジクロルメタンを使用する定量には、試料温度 42°C でスペクトル測定を行なうことにした。

また図 2, 3 の結果から、*o*-ジクロルベンゼン溶液のスペクトルは、温度の上昇とともにピーク幅は急激に減少するが、温度

図 1-A AN-St 共重合体の高磁場における NMR スペクトル (CH_2 , CH) の温度依存性

0.200 g/2 ml ジクロルメタン溶液, 60 Mc

(a): 20°C, (b): 42°C, (c): 50°C, (d): 67°C

組成比: AN=29% (wt)

図 1-B AN-St 共重合体の低磁場における MNR スペクトル (芳香核) の温度依存性

0.200 g/2 ml ジクロルメタン溶液, 60 Mc
(a): 20°C, (b): 42°C, (c): 50°C, (d): 67°C
組成比: AN=29%(wt)

図 2 AN-St 共重合体の高磁場における NMR スペクトル (CH_2 , CH) の温度依存性

0.200 g/2 ml *o*-ジクロルベンゼン溶液, 60 Mc
(a): 20°C, (b): 48°C, (c): 71°C, (d): 92°C, (e): 112°C,
(f): 130°C, (g): 150°C
組成比: AN=29%(wt)

130°C 以上では, 8.25 ppm のピーク幅は, ほとんど変化がなく, かつ 6.90~7.55 ppm のブロードピークが比較的良く分離することがわかった。

溶媒に *o*-ジクロルベンゼンを使用する定量には試料温度 130°C でスペクトル測定を行なうことにした。

図 3 AN-St 共重合体の NMR スペクトルのピーク幅と試料温度との関係

○—○: 8.25 ppm ピーク幅 (*o*-ジクロルベンゼン溶液)
△—△: 8.35 ppm ピーク幅 (ジクロルメタン溶液)
▲—▲: 2.75 ppm ピーク幅 (ジクロルメタン溶液)

* ピーク幅: それぞれのピークの高さの 1/2 の点における幅を便宜上ピーク幅と略称した。

5 ポリアクリロニトリル, ポリスチレン, および共重合体の NMR スペクトル

5.1 ポリアクリロニトリルの NMR スペクトル

PAN の 10% チオシアン酸カリウム-重水溶液につき, 試料温度 20, 40, 61, 80, 98, 108, 110, 118±2°C における NMR スペクトルを測定した。その結果を図 4 および表 1 に示した。

図 4 PAN の 10% チオシアン酸カリウム-重水溶液の NMR スペクトルの温度依存性

0.200 g/2 ml チオシアン酸カリウム-重水溶液, 内部標準: DSS, 60 Mc
(a): 20°C, (b): 40°C, (c): 61°C, (d): 80°C, (e): 98°C, (f): 110°C

表1 PAN の各温度における化学シフト*

温度 (°C)	水 (ppm)	CH (ppm)	CH ₂ (ppm)
20	6.25	6.70	7.75
40	6.37	6.67	7.75
61	6.43	6.67	7.75
80	6.60	6.75	7.83
98	6.60	6.67	7.75
110	6.67	—	7.72
118**	6.67	—	7.75

* DSS を内部標準として用い、測定した値である。

** 118°C において試料の沸騰が始まった。

図4および表1の結果から次のことがわかった。

1. 図4の NMR スペクトルにおいて、6.70 ppm の多重線と 7.75 ppm の多重線の面積強度比が、1:2 の比をとる。

この結果から、6.70 ppm の多重線は CH プロトンに基づくもので、7.75 ppm の多重線は CH₂ プロトンに基づくものであることがわかった。試料温度が高くなるにつれて、6.25~6.67 ppm の範囲を高磁場側へ移動するシグナルは、チオシアン酸カリウムに吸着した乾燥不十分の水、および重水中の残存水によるものと思われる。

2. CH 多重線は室温では水のシグナルより、より高磁場に現われて、試料温度が高くなるにつれて、良く分解した微細構造を与えてくる。しかし高温になるにつれて、水のシグナルが高磁場へ移動して CH 多重線の上に重なってくるので、CH 多重線の微細構造は十分に観測することができなかった。しかしながら、図4a~4f のスペクトルを観察して、CH 多重線は五重線と推定された。温度 20~118°C の範囲で水のシグナルは約 0.4 ppm シフトした。

3. CH₂ 多重線の線幅は図4に示したように試料温度の上昇と共に幅がせまくなり、約 98°C 以上では、常温の場合の幅の約 1/2 になり、かつ微細構造を与えることがわかった。この微細構造の分裂ピークは、それぞれ、7.63, 7.75, 7.86 ppm の位置にはっきり現われ、それぞれのピーク間隔は約 7.2 cps であった。この微細構造はより良い条件で測定すれば五重線と思われるものが観測された。CH₂ 多重線の微細構造の解釈については、本研究において、いまのところ結論は見いだせない。Johnsen¹⁵⁾, Tinch¹⁶⁾, Bovey¹⁷⁾, 佐藤¹⁸⁾, 安部¹⁹⁾の行なったポリ塩化ビニルの立体規則性の研究を適用して、この CH₂ 多重線を詳細に研究することによって、アイソタクチック部分とシンジオタクチック部分に関する有用な知見が得られるであろう。

5.2 PSt, および AN-St 共重合体のジクロルメタン溶液中の NMR スペクトル

PSt, および AN-St 共重合体を 10% ジクロルメタン溶液として、前述の条件で、試料温度 42°C で NMR スペクトルを測定した。その結果を図 5a, 5b, 6 および表 2 に示した。図 5a, 5b, 6, および表 2 の結果から次のことがわかった。

1. PSt の芳香核ピーク (2.89 ppm, 3.38 ppm) は共重合体になった場合には、約 0.14 ppm 程度低磁場側へ移動する。

2. 共重合体の NMR スペクトルでは、7.00~7.72 ppm にブ

図5 PSt および AN-St 共重合体の NMR スペクトル
(a): PSt, ジクロルメタン溶液 (0.200 g/2 ml), 42°C
(b): AN-St 共重合体, ジクロルメタン溶液 (0.200 g/2 ml), 42°C, 組成比: AN=29%(wt)
(c): PSt, o-ジクロルベンゼン溶液 (0.200 g/2 ml), 130°C
(d): AN-St 共重合体, o-ジクロルベンゼン溶液 (0.200 g/2 ml), 130°C, 組成比: AN=29%(wt)
✓印: 溶媒シグナル

図6 AN-St 共重合体の NMR スペクトル
0.200 g/2 ml ジクロルメタン溶液, 42°C, 60 Mc
組成比(wt%) (a): AN=20%, (b): AN=24%, (c): AN=26%
(d): AN=29%

ロードピーク (中心は 7.40 ppm であった) が現われた。このブロードピークは、次の三つの結果より、共重合体中の AN の CH プロトンによるものと帰属できた。(1) 図4の PAN の NMR スペクトルにおいて、CH 多重線は CH₂ 多重線より、より低磁場に現われたこと。(2) 図6の結果から AN の組成比の減少につれて、7.00~7.72 ppm のブロードピークの面積が減少すること。(3) 図 5a, および図 6 に示した NMR スペクトル

15) U. Johnsen, *J. Polymer Sci.* 54, S6 (1961).

16) W. C. Tincher, *ibid.* 62, S149 (1962).

17) F. A. Bovey, E. W. Anderson, D. C. Douglass, *J. Chem. Phys.* 39, 1199 (1963).

18) S. Satoh, *J. Polymer Sci. A*, 5221 (1964).

19) 安部, 田隅, 島内, 第4回 NMR 討論会講演 (1964).

表 2 PSt, および AN-St 共重合体の各溶媒における NMR スペクトルの化学シフト (ppm)*

溶 媒	芳 香 核		CH	CH ₂
	メタ、パラ位	オルソ位		
PSt { ジクロルメタン o-ジクロルベンゼン	2.89 —**	3.38 —	8.15 8.00	8.48 8.42
溶 媒	芳 香 核		AN の CH	St の CH ₂ , CH AN の CH ₂
	メタ、パラ位	オルソ位		
共重合体 { ジクロルメタン o-ジクロルベンゼン	2.75 —**	3.10 —	7.40 7.30	8.35 8.25

* 5回の測定値の平均を記載した。共重合体の値は、AN=20~29%の含有量範囲で共重合率が変わったとき、化学シフトの変動は ±0.02 ppm 程度であった。

** 溶媒のシグナルと重複しているため、化学シフトの測定は不可能であった。

を基にして、理論上のプロトン比を表わす次の方程式(1)~(3)より得られる値と、一方、実測したピーク面積比とが良く一致した。すなわち、(3)式を満足するように分離点の位置(7.72 ppm)を決定し、この分離点より低磁場側の面積を A_1 とし、分離点より高磁場側の面積を A_2 とし、芳香核シグナル面積を A_3 とすれば、

$$\text{共重合体中の St の (CH}_2\text{+CH) シグナル面積} = \frac{3}{5} A_3 \quad (1)$$

$$\text{共重合体中の AN の (CH}_2\text{+CH) シグナル面積} = (A_1 + A_2) - \frac{3}{5} A_3 \quad (2)$$

となる。もし、7.00~7.72 ppm に現われたブロードピークが AN の CH プロトンに基づくものであれば、第(3)式が成立するはずである。すなわち、

$$\text{共重合体中の AN のシグナル面積比} \left(\frac{\text{CH}}{\text{CH}_2 + \text{CH}} \right) = \frac{A_1}{(A_1 + A_2) - 3/5 A_3} = \frac{1}{3} \quad (3)$$

一方、共重合率の異なる試料の実測スペクトルにつき、それぞれのピーク面積を測定してみると、次の結果を得た。

$$\text{実測した共重合体中の AN シグナル面積比} = \frac{A_1}{(A_1 + A_2) - 3/5 A_3} = \frac{1.05}{3}$$

3. 共重合体の NMR スペクトルの 7.72~9.00 ppm のピーク(中心は 8.35 ppm であった)は St の (CH₂+CH) ピークと AN の CH₂ ピークとが、重なったものであることがわかった。

4. 図6の結果を検討することによって、共重合体の特性ピークの分離方法は次のように考えられた。図6に示した 7.72 ppm の位置を分離点として、分離点より低磁場側のピークを AN の CH ピーク部分(以下面積 A_1 と略記)とし、分離点より高磁場側のピークを St の (CH₂+CH) ピークと AN の CH₂ ピークとの重複した部分(以下面積 A_2 と略記)とすることにより、二つの部分に分離することが考えられた。また、分離点におけるシグナルの高さを H_0 (以下高さ H_0 と略記)とし、7.40 ppm における高さを H_1 とし、8.35 ppm における高さを H_2 とした。

5. 共重合体中の AN の定量は、ジクロルメタンを溶媒として、次の四方法によって行なうことが考えられた。(1)ピーク面積 A_1 とピーク面積 ($A_1 + A_2$) との比をとる方法(以下相対面積比較-A法と略記)。(2)ピーク面積 A_1 と芳香核プロトンのピーク面積(以下面積 A_3 と略記)との比をとる方法(以下相対面積比較-B法と略記)。(3)ピーク高さ H_1 と H_0 との比をとる方法(以下

相対高さ比較-A法と略記)。(4)ピーク高さ H_1 と H_2 との比をとる方法(以下相対高さ比較-B法と略記)によって定量の可能性が考えられた。

5.2 PSt, および AN-St 共重合体の o-ジクロルベンゼンでの NMR スペクトル

PSt, および AN-St 共重合体を 10% o-ジクロルベンゼン溶液として、前述の測定条件下で、試料温度 130°C で NMR スペクトルを測定した。その結果を図 5c, 5d, 7 および表7に示した。

図 5c, 5d, 7 および表2の結果から次のことがわかった。

1. PSt の CH₂ ピーク (8.42 ppm) は、共重合体になった場合には、0.17 ppm 程度低磁場へ移動する。

2. 共重合体の NMR スペクトルでは、7.00~7.55 ppm にブロードピーク(中心は 7.30 ppm であった)が現われた。このブロードピークは、5.2 で行なったピークの帰属方法と同様の方法から、共重合体中の AN の CH プロトンに基づくピークであることがわかった。

3. 共重合体の NMR スペクトルの 7.55~9.00 ppm ピーク(中心は 8.25 ppm であった)は St の (CH₂+CH) ピークと AN の CH₂ ピークとが重なったものであることがわかった。

4. 図7の結果を検討することによって、共重合体の特性ピークの分離方法は次の様に考えられた。図7に示した 7.55 ppm の位置を分離点として、分離点より低磁場側のピークを AN の CH ピーク部分(以下面積 a_1 と略記)とし、分離点より高磁場側のピークを St の (CH₂+CH) ピークと AN の CH₂ ピークとの重複した部分(以下面積 a_2 と略記)とすることにより、二つの部分に分離することが考えられた。また、図7に示したように、分離点におけるシグナルの高さを h_0 (以下高さ h_0 と略記)とし、7.30 ppm における高さを h_1 とし、8.25 ppm における高さを h_2 とした。

5. 共重合体中の AN の定量は、o-ジクロルベンゼンを溶媒として、次の3方法によって行なうことが考えられた。

(1) ピーク面積 a_1 とピーク面積 ($a_1 + a_2$) との比をとる方

図7 AN-St 共重合体の NMR スペクトル

0.200 g/2 ml o-ジクロルベンゼン溶液, 130°C, 60 Mc
組成比(wt%) (a): AN=20%, (b): AN=24%, (c): AN=26%
(d): AN=29%

図8 AN-St 共重合体中の AN の検量線
(ピーク面積比較-A法, B法)

溶媒: ジクロルメタン

A_1 : 共重合体中の AN の CH ピーク面積, A_2 : 共重合体中の [St の $(CH_2+CH)+AN$ の CH_2] ピーク面積, A_3 : 共重合体中の St の芳香核ピーク面積 ○—○: $A_1/(A_1+A_2)$ △—△: A_1/A_3

図9 AN-St 共重合体中の AN の検量線
(ピーク高さ比較-A法)

溶媒: ジクロルメタン

H_1 : 共重合体中の AN の CH ピーク (7.40 ppm) の高さ, H_0 : 分離点 (7.72 ppm) における高さ

図10 AN-St 共重合体中の AN の検量線
(ピーク高さ比較-B法)

溶媒: ジクロルメタン

H_1 : 共重合体中の AN の CH ピーク (7.40 ppm) の高さ, H_2 : 共重合体中の [St の $(CH_2+CH)+AN$ の CH_2] ピーク (8.35 ppm) の高さ

法 (以下相対面積比較法と略記)。(2)ピーク高さ h_1 と h_0 との比をとる方法 (以下相対高さ比較-A法と略記)。(3)ピーク高さ h_1 と h_2 との比をとる方法 (以下相対高さ比較-B法と略記)によって定量の可能性が考えられた。

6 AN-St 共重合体中の AN の定量

6.1 ジクロルメタンを溶媒に用いる方法

いろいろな共重合率の AN-St 共重合体のジクロルメタン溶液を調製し, 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, (1)定量に利用するピークの面積比を求めて検量線を作成した (相対面積比較-A法, B法)。(2)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 (相対高さ比較-A法, B法)。これらの結果を図 8, 9, 10 に示した。

6.2 o-ジクロルベンゼンを溶媒に用いる方法

いろいろな共重合率の AN-St 共重合体の o-ジクロルベンゼン

図11 AN-St 共重合体中の AN の検量線
(ピーク面積比較法)

溶媒: o-ジクロルベンゼン

a_1 : 共重合体中の AN の CH ピーク面積, a_2 : 共重合体中の [St の $(CH_2+CH)+AN$ の CH_2] ピーク面積

図12 AN-St 共重合体中の AN の検量線
(ピーク高さ比較-A法)

溶媒: o-ジクロルベンゼン

h_1 : 共重合体中の AN の CH ピーク (7.30 ppm) の高さ, h_0 : 分離点 (7.55 ppm) における高さ

図 13 AN-St 共重合体中の AN の検量線
(ピーク高さ比較-B法)

溶媒: *o*-ジクロロベンゼン

h_1 : 共重合体中の AN の CH ピーク (7.30 ppm) の高さ, h_2 : 共重合体中の [St の ($\text{CH}_2 + \text{CH}$) + AN の CH_2] ピーク (8.25 ppm) の高さ

溶液を調整し, 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, (1) 定量に利用するピークの面積比を求めて検量線を作成した (相対面積比較法)。 (2) 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 (相対高さ比較-A法, B法)。これらの結果を図 11, 12, 13 に示した。

6.3 定量結果, およびそれぞれの方法の比較

上記方法により, 共重合体中の AN 含有量を定量した結果を表 3, 4 に示した。また IR 法による結果を表 4 に付記した。表 3, 4 の結果から, 次のことがわかった。

1. ジクロルメタンを溶媒に用いる定量法では, 共重合体中の AN の定量は, 含有量範囲 20~30% のものにつき, 相対面積比較-A法により, 誤差 2% 以下, 相対面積比較-B法により, 誤差 3% 以下, 相対高さ比較-A法, B法により, 誤差 1% 以下で定量可能であった。

2. *o*-ジクロロベンゼンを溶媒に用いる定量法では, 共重合体中の AN の定量は, 含有量範囲 20~30% のものにつき, 相対面積比較法により, 誤差 1% 以下, 相対高さ比較-A法により,

表 3 共重合体の各定量法の測定結果*

(溶媒: ジクロルメタン)

AN 含有量 (wt%)	面積比較-A法		面積比較-B法		高さ比較-A法		高さ比較-B法	
	測定値 (wt%)	偏差	測定値 (wt%)	偏差	測定値 (wt%)	偏差	測定値 (wt%)	偏差
29	27.0	-2.0	27.8	-1.2	30.4	+1.4	28.1	-0.9
24	22.6	-1.4	21.1	-2.9	24.5	+0.5	23.5	-0.5
20	19.6	-0.4	19.0	-1.0	20.8	+0.8	21.0	+1.0

* 測定値は 3 回の平均値を記載した。

表 4 共重合体の各定量法の測定結果*

(溶媒: *o*-ジクロロベンゼン)

AN 含有量 (wt%)	面積比較法		高さ比較-A法		高さ比較-B法		IR 法 純利法 (KBr)
	測定値 (wt%)	偏差	測定値 (wt%)	偏差	測定値 (wt%)	偏差	
29	29.5	+0.5	28.5	-0.5	26.7	-2.3	28.9
26	27.0	+1.0	26.0	0	26.5	+0.5	26.1
24	23.0	-1.0	23.5	-0.5	23.5	-0.5	24.7
20	21.0	+1.0	20.5	+0.5	20.7	+0.7	19.7

* 測定値は 3 回の平均値を記載した。

誤差 0.5% 以下, 相対高さ比較-B法により, 誤差 2% 以下で定量可能であった。

3. *o*-ジクロロベンゼンを溶媒に用いる場合の相対面積比較法の定量精度は, ジクロルメタンを溶媒に用いる場合の相対面積比較法の精度より, より良いことがわかった。

ジクロルメタン, または *o*-ジクロロベンゼンを溶媒に用いるピーク高さ比較A法において, ピーク分割点における高さ H_0, h_0 を使用しているが, 得られた結果は図 9, 12, および表 3, 4 に示したような良好な関係が得られた。この関係は H_0, h_0 の位置が両側のピークの影響を受け, シフトする場合も考えられ, 他の系に必ずしも適用し得るとは限らない。

本法による定量誤差として, 次のものが考えられた。

- (1) 分光計により生ずる誤差 (各定量法共通)
- (2) チャート紙の切抜きの際, 生ずる誤差 (相対面積比較法)
- (3) ピークの分離方法による誤差 (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。(3) の誤差は, ピークの分離方法はあくまでも任意性があり, 分離点のとり方いかんで, 誤差が生ずる。第 (3) 式で示した方程式を満足するように, 適切な分離点を選ぶこと, 分解能のより良い条件で測定することにより, (3) の誤差は除去できる。相対高さ比較法が比較的精度良いのは, 上記 (2), (3) の誤差が含まれないことによるのではないかと推定される。