るとともに測定値のバラツキが却って大きくなった(図8)。つぎに試料の濃度を20%に高めたところ図9に示したように30~60 dbにわたって確度良く相対強度の測定ができるようになった。試料中のプロトン濃度が高くなると飽和現象を無視できる範囲が広がるためであろう。

クメンの5%溶液を試料とし分解能をいろいろと変化させてシグナルの相対強度の測定を行なった結果を図10に示した。測定値のバラツキは分解能の高いほど小さいが、その理論値からのズレは分解能を最高の状態よりもやや低いところ、すなわちフェニル基プロトンのシグナルの半値幅が約4.5 cpsに設定した場合に最小となった。そこでこの分解能をやや低くした状態でRFレベルを変えて測定を行なってみると図11に示したように最高分解

能で測定を行なった場合(図7)に比べてはるかに広いRFレベルの範囲で確度の良い測定のできることがわかった。この原因は現在のところ明らかでないのでさらに詳細に検討を加えるつもりである。

以上に述べたように試料の相違によりRFレベルの最適値の範囲の大きさや測定値の確度が著しく異なる場合のあることは、NMRによる面積強度比の測定に当って常に留意しなければならないことであり、特にそれぞれの標準試料が純粋な状態で得られない混合物の定量分析などにおいては細心の注意を払う必要があるものと考えられる。

本研究を行なうに当り終始熱心に協力して下さった大阪大学基礎工学部酒井富美子技官に深く感謝致します。

高分解能 NMR による定量分析の研究. II.

高分子化合物のスペクトル測定条件の検討

(昭和43年3月15日受理)

畑田 耕一・太田 浩二・寺脇 義男・結城 平明^{*1}

前報に引き続いて高分子化合物の100 Mc/s NMR スペクトル測定におけるシグナル強度比の測定確度の測定条件による変化を詳しく調べた。測定温度を高くすると分解能は向上するが、ノイズレベルが高くなって測定確度が若干低下するので、必要なピークの分離が得られる最低限の温度に設定することが望ましい。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)の5%クロロホルム溶液ではRFレベルが40~50 dbにわたり確度の良い測定ができたが、ポリスチレン(PSt)の場合はやや飽和が起こり易くPMMAほどの確度は得難かった。また平均重合度500および1350のポリ酢酸ビニル(PVAc)について同様の測定を行なうとRFレベルの最適値が前者では45 db、後者では40 dbとなり分子量による差異が認められた。ビニルエーテル共重合体の組成分析においてそのRFレベル値は両単独ポリマーに対する適正範囲の共通部分に設定すれば十分であったが、共重合体組成による適正範囲の変化の仕方はそれがランダム構造かブロック構造かによって異なっていた。

1 緒 言

近年高分解能 NMR の高分子化学への応用はとみに盛んとなり構造解析のみならず、共重合体の組成分析¹⁾や立体規則性の決定²⁾などの定量分析にしばしば応用されるようになった。一般に NMR スペクトルの測定においては飽和現象の起こらない適正な測定条件を選ぶ限り、プロトン濃度とシグナル強度は正比例するので定量分析が容易に行なえる。著者らは前報³⁾においてエチルベンゼンなど二、三の低分子化合物のスペクトルの相対面積強度の測定確度に及ぼすいろいろな測定条件の影響について検討を加

え、試料の種類によって先に述べたような適正条件の範囲が非常に狭い場合のあることを知った。高分子化合物の NMR スペクトルの測定においては低分子化合物に比べいろいろな点で制約を受けることが多いので、測定条件の選択は慎重に行なわねばならないと考えられる。特に他の方法では定量の困難な分析、たとえば *n*-ブチルビニルエーテルと *i*-ブチルビニルエーテルのような異性体モノマー間の共重合体の組成分析⁴⁾などにおいては測定条件のスペクトルの相対面積強度に及ぼす影響を種々の角度から検討する必要があると思われる。

そこで本報ではポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンおよびポリ酢酸ビニルを試料としてスペクトルの測定条件とシグナルの相対強度の測定確度との関係を詳しく調べた。一方メチルビニルエーテル(MVE)-*l*-メンチルビニルエーテル(MenVE)共重合体およびMenVE-ベンジルビニルエーテル(BVE)共重合体の組成分析を行ない元素分析による結果と対比させた。その結果共重合体分析の適正条件は両モノマーの単独重合体のスペクトル測定における適正条件の共通部分をとればよいことを確かめた。

2 実 験

2.1 装置およびスペクトルの測定

NMR スペクトルは前報³⁾と同様 JNM-4 H-100 NMR 装置(日

4) 結城平明, 畑田耕一, 竹下昌利, 未発表。

*1 Koichi HATADA, Koji OTA, Yoshio TERAWAKI, Heime YUKI 大阪大学基礎工学部合成化学科: 豊中市待兼山町。

1) たとえば A. Nishioka, Y. Kato, N. Ashikari, *J. Polymer Sci.*, 62, S 10 (1962); K. Ito, Y. Yamashita, *J. Polymer Sci.*, A-1, 631 (1966); 小西一生, 狩野喜治, 分析化学, 15, 1110 (1966); 武内次夫, 小林幸資, 工化, 70, 1410 (1967)。

2) たとえば (a) A. Nishioka et al., *J. Polymer Sci.*, 45, 232 (1960); (b) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, *J. Polymer Sci.*, 44, 173 (1960); (c) S. Murahashi, S. Nozakura, M. Sumi, H. Yuki, K. Hatada, *J. Polymer Sci.*, B, 4, 65 (1966)。

3) 畑田耕一, 寺脇義男, 工化, 71, 1163 (1968)。

本電子(株)製を用い, 100 Mc/s でテトラメチルシランを内部基準物質に用いて測定し, シグナル強度は JES-1 D-2 型積分器により求めた。また高温での測定には JES-VT-2 型温度可変装置を使用した。RF レベルは発振器出力 0.5 V に対する減衰度を db 単位で表示した。したがって RF レベルの db 値の大きいほうが H_1 の強さは小さいことになる。その他の測定条件のうち下記のものは特にことわらない限りすべてにわたって一定である。試料濃度は wt/vol% で表示した。

掃引速度: スペクトル記録時 1.8 ppm/min

シグナル強度積分時 3.6 ppm/min

RF ゲイン: 80 db

積分器ゲイン: 43 db (時定数 0.5 sec)

レスポンス: 0.1 sec

シグナルの強度比の決定およびその理論値からのズレとバラツキの表示法はすべて前報³⁾と同様である。

シグナルの S/N 比は前報と同様の方法で各ポリマーにつき下記のピークについて求めた。

ポリスチレン: 8.6 τ の主鎖メチレン基シグナルの最高値

ポリメタクリル酸メチル: 6.38 τ のメトキシ基のシグナル

ポリ酢酸ビニル: 8.0 τ のアセトキシメチル基シグナルの最高値

ポリメチルビニルエーテル (PMVE): 6.7 τ のメチル基シグナルの最高値

ポリ-*l*-メンチルビニルエーテル (PMenVE): 9.1 τ のシグナル

ポリベンジルビニルエーテル (PBVE): 2.9 τ のフェニル基シグナルの最高値

MVE-MenVE 共重合体: MVE 単位のメトキシ基シグナルの最高値

MenVE-BVE 共重合体: MenVE 単位の 9.1 τ のシグナル

2.2 試料および溶媒

ポリマー試料のうちポリ酢酸ビニルは市販品を, それ以外のものは表 1 のような条件で重合させたものを再沈殿により精製して使用した。溶媒の四塩化炭素およびクロロホルムは市販品を常法により精製して, また, 内部基準物質のテトラメチルシランは Merck 社の製品をそのまま使用した。

表 1 試料ポリマーの調製条件と性質

ポリマー	重合条件			ポリマーの性質	
	温度 (°C)	溶媒	触媒	分子量	立体 ^{a)} 規則性
PSt	0	THF	BuLi	2.8×10^4	A
PMMA	60	トルエン	熱重合	22.3×10^4	A
PMVE	-78	トルエン	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	—	I
PMenVE	-78	トルエン	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	—	I
PBVE	-78	トルエン	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	—	I
MVE-MenVE 共重合体	-78	トルエン	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	—	—
MenVE-BVE 共重合体	-78	トルエン	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	—	—

a) A=Atactic, I=Isotactic,

3 結果および考察

3.1 測定温度の影響

PSt の 5% 四塩化炭素溶液の 66°C におけるスペクトルを図 1 に示した。スペクトルの測定を種々の温度で行ない, 3.00 および 3.45 τ のフェニル基プロトンのシグナルに対する主鎖のメチレン (8.6 τ) およびメチン (8.2 τ) プロトンのシグナルの相

図 1 ポリスチレンの 5% 四塩化炭素溶液の NMR スペクトル

測定温度 66°C, RF レベル 45 db

図 2 ポリスチレンのスペクトル測定において測定温度が主鎖のメチレンおよびメチレンのフェニル基に対する対面積強度に及ぼす影響

○: 理論値からのズレ, ●: バラツキ, ◐: フェニル基シグナルの低磁場側ピークの S/N 比, ⊗: フェニル基シグナルの低磁場側ピークの半値幅
RF レベル 40 db, 試料濃度 5% CCl_4 溶液

対面積強度を決定した。結果を図 2 に示す。測定温度を高めることによりシグナルの半値幅は明らかに小さくなるにもかかわらず S/N 比は若干低下し, この場合もエチルベンゼンの場合³⁾と同様

図 3 種々の測定温度におけるポリメタクリル酸メチルの NMR スペクトル

RF レベル 45 db, 試料濃度 5% CHCl_3 溶液

に昇温によってノイズレベルが高くなっていることがわかる。測定値の確度も昇温によって若干低下している。

PMMA の 5% クロロホルム溶液について測定温度を変えてスペクトルを測定した結果を図 3 に示した。このスペクトルから 6.38 τ のメトキシプロトンのシグナルに対する他のすべてのプロトンのシグナルの相対面積強度を測定した結果を図 4 に示す。この場合も昇温により各プロトンのシグナルは鋭くなるが、同時にノイズレベルも高くなるものとみえ、メトキシ基プロトンの S/N 比には 40°C に極大値が現われる。一方昇温により信号強度が著しく向上する α -メチル基プロトンの S/N 比は測定温度の上昇とともに単一に増加した。シグナルの相対面積強度の測定確度も PSt の場合と同様測定温度の上昇によって多少低下している。

図 4 ポリメタクリル酸メチルのスペクトル測定において測定温度がメトキシシグナルに対する他のすべてのシグナルの相対面積強度に及ぼす影響

○：理論値からのズレ，●：バラツキ，◎：メトキシプロトンシグナルの S/N 比，⊗： α -メチル基シグナルの中 syndiotactic ピークの S/N 比，●：メトキシプロトンシグナルの半値幅，●： α -メチル基シグナルの中 syndiotactic ピークの半値幅。

一般に高分子溶液の NMR 測定においては、その分子が大きいために生ずる分子鎖の部分的な運動障害のためにスペクトルのピーク幅が広くなることが知られており、測定温度を高めることによってこのような障害が除かれてピーク幅が鋭くなり、その結果 S/N 比が大きくなって分解能も向上することが報告されている⁶⁾。しかるに上に述べた PSt の場合には昇温によってピーク幅は鋭くなり分解能は明らかに向上しているが、同時にノイズレベルが高くなってその結果 S/N 比は低下した。また相対面積強度の測定確度は PSt, PMMA いずれの場合もわずかではあるが昇温によって低下した。これは昇温によって装置の総合的な安定度が低下することを示すものと考えられ、高分子溶液の NMR スペクトルの測定にとってあまり好ましいことではないので、現在その原因を検討中である。ただ高分子溶液のスペクトル測定を室温で行なうと必要な分解能が得られないことが多く、また最近盛んになってきた立体規則性の定量においては高い分解能が要求されるのが常であるので、実際の測定温度は分解能向上に必要な最低限の温度に設定するのが良いと思われる。

5) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Filiporich, *J. Polymer Sci.*, 38, 73 (1959).

3.2 RF レベルの影響

まずポリスチレンの 5% 四塩化炭素溶液について 60°C で種々の RF レベル値のもとにスペクトルを測定した結果を図 5 に示した。RF レベルが 40 db を越えると測定値の理論値からのズレが大きくなりかなり飽和が起こり易いことがわかる。PSt のモデル化合物のうち最も構造の簡単なものであると考えられるクメンも 5% 四塩化炭素溶液においては非常に飽和が起こり易いこと⁷⁾と併せ考えると興味深い。ただ RF レベルが小さくなると S/N 比が非常に悪くなるので、測定値のバラツキが若干大きくなる傾向があり、実際の測定には RF レベル 45 db が適当と思われる。積分器を使用せずに目数勘定で相対面積強度を求めたのが図 6 である。積分器を用いた場合とほとんど同様の結果であるが、S/N 比が非常に悪い RF レベル値 50 db の場合にはシグナルの正確な形が読みとり難く測定値のバラツキが大きくなった。

PMMA の 5% クロロホルム溶液について種々の RF レベル

図 5 ポリスチレンのスペクトル測定において RF レベル値が主鎖のメチレンおよびメチンのフェニル基に対する相対面積強度に及ぼす影響 (その 1) 積分器を使用した場合

○：理論値からのズレ，●：バラツキ，◎：S/N 比
溶液濃度 5% CCl_4 溶液

図 6 ポリスチレンのスペクトル測定において RF レベル値が主鎖のメチレンおよびメチンのフェニル基に対する相対面積強度に及ぼす影響 (その 2) 目数勘定法による場合

○：理論値からのズレ，●：バラツキ，◎：S/N 比
溶液濃度 5% CCl_4 溶液

値を用い、60°C で測定を行なった結果を図 7 に示した。PSt の場合と異なり、明らかに飽和現象の起こっている 35 db を除いて測定値の理論値からのズレはきわめて小さく 40~50 db にわたって精度の良い測定が可能であった。

分子量の異なる 2 種類の PVAc の 5% クロロホルム溶液について同様な測定を 55°C で行ない、主鎖のメチンプロトンのシグナル (5.1 τ) と他のすべてのプロトンのシグナルとの相対面積強度を測定した結果が図 8 である。平均重合度 500 のポリマーでは RF レベル値 45 db で、また平均重合度 1350 のものでは 40 db で精度の良い測定値が得られている。このようにポリマーの平均分子量が異なると RF レベルの適正值が若干違ってくる場合のあることは留意すべき事実であり、分子量分布の広いポリマーでは適正值の範囲が非常に狭くなることも考えられる。

このように高分子化合物の場合も低分子化合物の場合³⁾と同様にその構造によって RF レベルの適正值の範囲にかなりの差があることがわかる。しかし高分子化合物のほうが低分子化合物に比べてこの適正值の範囲が狭いというような傾向は認められなかつ

図 7 ポリメタクリル酸メチルのスペクトル測定において RF レベル値がメトキシ基シグナルに対する他のすべてのシグナルの相対面積強度に及ぼす影響

○: 理論値からのズレ, ●: バラツキ, ◎: S/N 比
溶液濃度 5% CHCl₃ 溶液

図 8 ポリ酢酸ビニルのスペクトル測定において RF レベル値が主鎖のメチン基シグナルに対する他のすべてのシグナルの相対面積強度に及ぼす影響

○: 理論値からのズレ, ●: バラツキ, ◎: S/N 比
ポリマーの平均重合度: (A) 500, (B) 1350, 溶液濃度 5% CHCl₃ 溶液

た。

3.3 共重合体の組成分析

共重合体の組成分析を NMR を用いて行なう場合 RF レベル値はいずれか一方のモノマーの単独ポリマーに対する適正值⁶⁾あるいは両単独ポリマーの適正值の共通範囲に設定して行なわれることが多い。しかし共重合体中の両モノマーのなればランダム構造をとっている場合にこのような RF レベルの設定法が適当か否かに検討の余地があるものと思われる。そこで元素分析によりかなりの精度で組成分析の可能なことがわかっている MVE-MenVE 共重合体および MenVE-BVE 共重合体⁷⁾の組成を NMR によって決定し、元素分析による組成値と対比させることによりこの問題に検討を加えた。

まず PMVE, PMenVE および MVE-MenVE 共重合体の 5% 四塩化炭素溶液のスペクトルを 60°C で測定した結果を図 9 に示す。PMVE のスペクトルにおける 6.7 τ 付近のメトキシ基プロトンおよび主鎖のメチン基プロトンのシグナルに対する 8.35 τ の主鎖メチレン基プロトンのシグナルの相対面積強度の測定精度を図 10 に示す。PSt や PMMA の場合に比べるとかなり精度が低いが、RF レベルの適正範囲を理論値からのズレおよびバラツキがともに 5% 以下である範囲にとることとすれば、35~53 db にわたり測定が可能である。試料濃度を 10% にしても測定精度は向上せずむしろ適正範囲が若干狭くなった (図 11)。この結果が低分子化合物の溶液の場合³⁾とちがっているのは高分子溶液においては濃度を高めることにより溶液粘度が増加することが原因であると思われる。一方 PMenVE のスペクトルにおける 6.45 および 6.8 τ の主鎖のメチンおよび側鎖の $-OCH$ プロトンのシ

図 9 PMenVE (A), PMVE (B) および MenVE-MVE 共重合体 (C) の 5% 四塩化炭素溶液の NMR スペクトル
測定温度 55°C, RF レベル 40 db, MenVE-MVE 共重合体中の MenVE 含量 39.9 mol% (元素分析による)

- 6) 武内次夫, 山崎 満, 工化, 68, 931 (1965); 武内次夫, 山崎 満, 工化, 68, 1478 (1965).
7) 結城平明, 太田浩二, 未発表。

図 10 PMVE のスペクトル測定において RF レベル値が主鎖のメチレン基のメチンおよびメトキシ基に対する相対面積強度に及ぼす影響 (その 1) 5% 四塩化炭素溶液を試料とした場合

○: 理論値からのズレ, ●: バラツキ, ◎: S/N 比

図 11 PMVE のスペクトル測定において RF レベル値が主鎖のメチレン基のメチンおよびメトキシ基に対する相対面積強度に及ぼす影響 (その 2) 10% 四塩化炭素溶液を試料とした場合

○: 理論値からのズレ, ●: バラツキ, ◎: S/N 比

図 12 PMenVE のスペクトル測定において RF レベル値が主鎖および側鎖の $-OCH_3$ 基シグナルに対する他のすべてのシグナルの相対面積強度に及ぼす影響

○: 理論値からのズレ, ●: バラツキ, ◎: S/N 比
試料濃度 5% CCl_4 溶液

グナルに対する他のすべてのプロトンの相対面積強度の測定確度を図 12 に示した。この場合は PMVE の場合よりも適正範囲が狭く 30~40 db で測定が可能であった。試料濃度を高くすると PMVE の場合と同様にさらに測定確度が低下した。

つぎに種々の組成比の MVE-MenVE 共重合体の 5% 四塩化炭素溶液のスペクトルを測定し、6~7 τ に現われる MenVE および MVE 単位の $-OCH_3$ 基および MVE 単位の $-OCH_2$ 基プロトンのシグナルと他のすべてのプロトンのシグナルとの相対面積強度の測定からその組成比を算出した。このようにして求めた組成比の平均値と元素分析から算出した組成比との差およびバラツキを図示したのが図 13, 14 および 15 である。この場合には NMR によって決定した組成比の元素分析による組成比との差およびバラツキが 5% をこえない RF レベル値をその適正範囲にとることにして、共重合体の組成比と RF レベルの適正範囲との関係を図示したのが図 16 である。共重合体中の MenVE 含量が増加するにつれて RF レベルの適正範囲は PMVE の適正範囲の近辺から PMenVE のその近辺へと移動することがわかった。

図 13 MVE-MenVE 共重合体の 5% 四塩化炭素溶液のスペクトル測定における RF レベル値の影響 (その 1) 元素分析による組成が MenVE 単位 23.8 mol % の共重合体について

○: 元素分析による組成値との差, ●: バラツキ, ◎: S/N 比

図 14 MVE-MenVE 共重合体の 5% 四塩化炭素溶液のスペクトル測定における RF レベル値の影響 (その 2) 元素分析による組成が MenVE 単位 39.9 mol % の共重合体について

○: 元素分析による組成値との差, ●: バラツキ, ◎: S/N 比

図 15 MVE-MenVE 共重合体の 5% 四塩化炭素溶液のスペクトル測定における RF レベル値の影響 (その 3) 元素分析による組成が MenVE 単位 84.5 mol % の共重合体について
○: 元素分析による組成値との差, ●: パラッキ, ◎: S/N 比

図 16 MVE-MenVE 共重合体のスペクトル測定における RF レベルの適正範囲

つぎに BVE-MenVE 共重合体の組成分析について述べる。まず PBVE の 5% 四塩化炭素溶液のスペクトルにおける 2.9 τ のフェニル基プロトンのシグナルと他のすべてのプロトンのシグナルとの相対面積強度の測定確度を図 17 に示す。RF レベル値 35~53 db にわたってかなりの確度で測定が可能であった。そこで BVE-MenVE 共重合体の 5% 四塩化炭素溶液のスペクトルを種々の RF レベル値で測定し、約 2.85 τ に現われる BVE 単位のフェニル基プロトンのシグナルと他のすべてのプロトンシグナルとの相対面積強度から、その共重合組成を求めたときの測定確度を図 18 に示した。この図から明らかなように共重合組成とは無関係に両共重合体の RF レベルの適正值の共通範囲 35~40 db よりもさらに広い 35~50 db にわたって確度良く分析が可能であった。また単独重合体では PBVE の場合のほうが PMenVE よりも相対面積強度の測定確度が高いのであるが、BVE-MenVE 共重合体では MenVE 含量の高いポリマーの場合ほど分析の確度が

図 17 ポリベンジルビニルエーテルのスペクトル測定において RF レベル値がフェニル基シグナルに対する他のすべてのシグナルの相対面積強度に及ぼす影響
○: 理論値からのズレ, ●: パラッキ, ◎: S/N 比
試料濃度 5% CCl_4 溶液

図 18 BVE-MenVE 共重合体の 5% 四塩化炭素溶液のスペクトル測定における RF レベル値の影響
○: 元素分析による組成値との差, ●: パラッキ, ◎: S/N 比
共重合体中の MenVE 単位の mol%: (A) 20.8, (B) 45.6, (C) 81.0

良かった。

いずれの共重合体の場合も両モノマーの単独重合体に対する RF レベルの適正範囲の共通部分をとれば確度良く分析ができたわけであるが、共重合体の組成比による適正範囲の変化の様子は上記二つの共重合体では明らかに異なっている。ここに得られた結果のみからこの相違の理由を結論づけることは難しいが、MVE-MenVE 共重合体はかなりブロック構造をとっているのに対し、BVE-MenVE 共重合体は比較的ランダムな構造の共重合体である⁴⁾ ことにもとづくものではないかと考えられる。

本研究を行なうにあたり終始熱心に協力して下さい大阪大学基礎工学部酒井富美子技官に深く感謝致します。