NMR によるプラスチックの一次構造解析について

１．はじめに

プラスチックの機械的強度、耐熱性等の物性は、分子量や分子量分布、一次構造（モノマーのつながり方、分岐構造など）、高次構造（三次元立体構造、球晶、配向など）等に強く依存しています。それ故、分子量や構造を調べることが、プラスチックを幅広い用途に展開していくために重要です。一次構造の解析には核磁気共鳴（NMR）がよく使用されます。ここでは、プラスチックとして最も生産量が多く、包装材からコンテナ、ガソリンタンクと種々の用途に使用されているポリエチレン（以下 PE）の一次構造を NMR により解析した結果について紹介します。

２．NMR 測定用の試料

NMR は近年、超電導磁石の高磁場化やコンピューター技術の著しい発展により、従来よりも著しく高感度及び高分解能となりました。当センターに整備された NMR も、プラスチックの一次構造解析を詳細に行うことが可能です。

液体、固体、ゲル状いずれの試料の分析も可能ではありますが、一次構造解析のためには、溶液にすることが必要です。溶剤の選択が、プラスチックのミクロ構造の違いによるシグナルの分裂が認められるかどうかに大きく影響します。また、溶液の粘性が高いほどスペクトルの分離能が低下しやすいので、十分な SN 比が得られる範囲で可能な限り希薄な溶液を調製することが必要です。さらに、試料中に不純物や会合体が存在すると測定の妨害物質として作用する場合もありますので、ろ過や遠心分離で除去しておく必要があります。

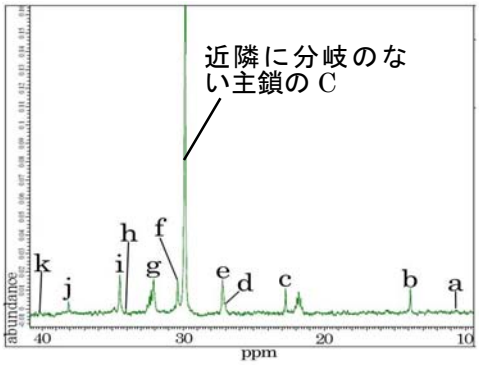

図１　^{13}C-NMR スペクトル

３．NMR での PE の一次構造解析

PE の ^{13}C-NMR を 1,4-ジクロロベンゼン-d4 中、130℃で測定した結果を**図１**に示します。PE は、通常、-$(CH_2CH_2)_n$-と記されるように、エチレンの連鎖で構成されており、30ppm に主鎖の C のピークが大きく認められます。但し、PE は、**図２**に示すように、実際には分岐を有しており、^{13}C-NMR スペクトルから、**表**に示すように各分岐に基づくピークの帰属ができ、どの程度の長さの分岐鎖があるか、またその分岐鎖がどの程度の割合で存在するか、知ることができます。また分岐に関する情報だけでなく、立体規則性（例えばポリプロピレンにおけるアイソタクチック、シンジオタクチックなどの規則性の高さ）、末端基、共重合体のモノマー連鎖など種々の一次構造の解析において、NMR は有用な情報を提供してくれます。

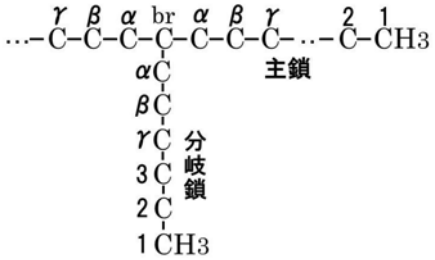

図２　ポリエチレンの構造

表　ピークの帰属

ピーク記号	帰属
a	分岐エチル基 1
b	主鎖 1, 分岐≧C4　1
c	主鎖 2, 分岐 2
d	分岐エチル基 2, 分岐≧C4　4
e	主鎖β, 分岐β
f	主鎖γ, 分岐γ
g	主鎖 3, 分岐 3
h	分岐ブチル基 4, 分岐エチル基 α
i	主鎖α, 分岐≧C4　α
j	分岐≧C4 br
k	分岐C2 br

４．おわりに

当センターでは、ポリマーの種々の分析を行っています。お気軽にお問い合わせください

共同研究支援部　計測分析室　福田徳生（0561-76-8315）
研究テーマ：　プラスチックの構造解析
担当分野　：　有機材料分析