

## 【技術資料】 高磁場 NMR による高分子材料(ポリエチレン系合成ゴム)の塩素分布解析

### 概要

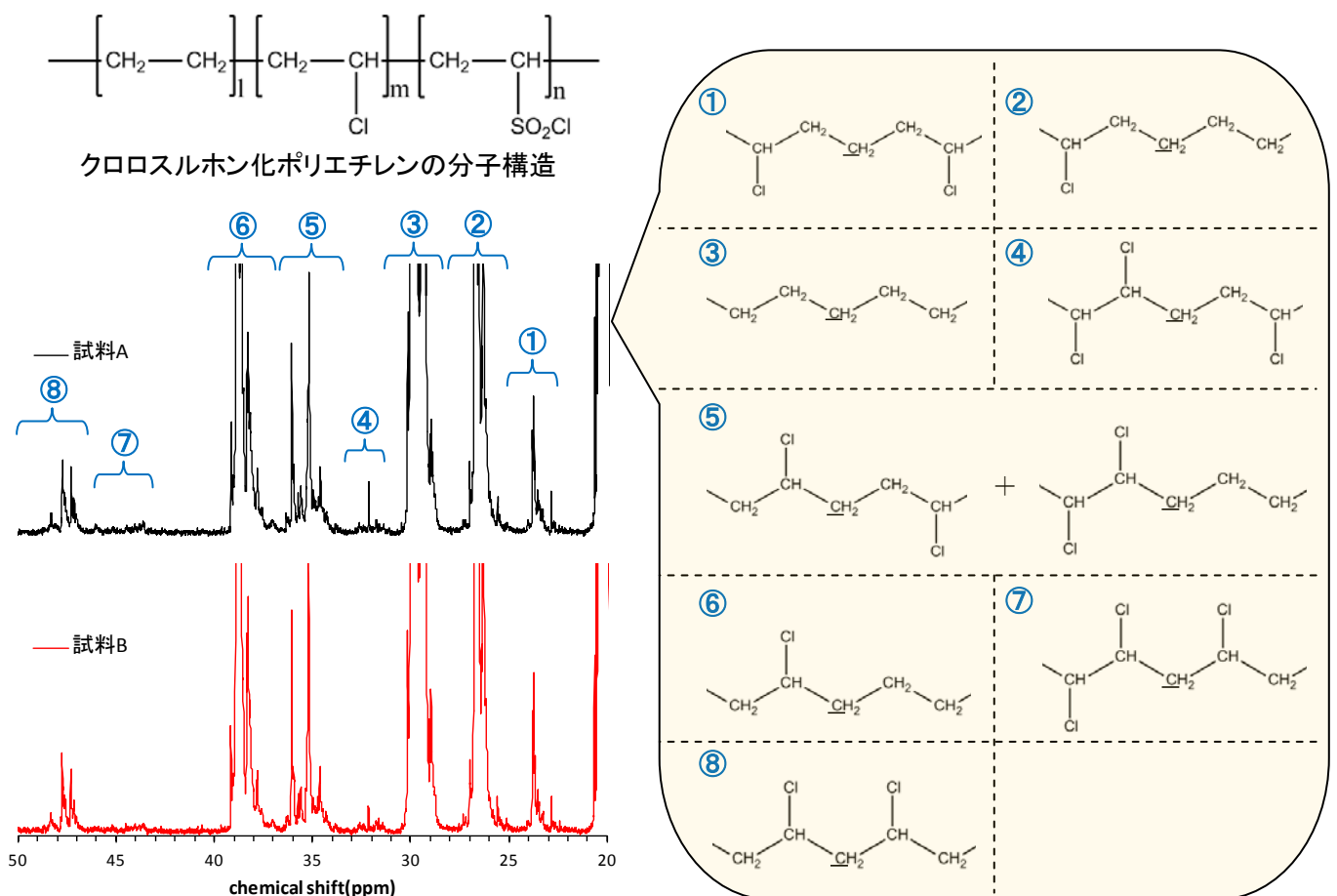
核磁気共鳴分光法(NMR)では、 $^{13}\text{C}$  NMRにより高分子材料の分岐・配列・末端等の解析が行えます。弊社に導入した700MHz NMR装置は大口径10mmプローブを備え、既設の500MHz NMR装置(5mmプローブ)に比べより微量な成分の検出が可能となります。

ここでは、ポリエチレン系合成ゴムの塩素分布解析事例について紹介します。

### 分析事例の紹介

ポリエチレン系合成ゴムの一つに、ポリエチレンにクロロ基(-Cl)、クロロスルホン基(-SO<sub>2</sub>Cl)を付加したクロロスルホン化ポリエチレン(CSM)があります。CSM 中の塩素分布は CSM 中のポリエチレン残存結晶量やガラス転移点(T<sub>g</sub>)に影響を及ぼしますが、 $^{13}\text{C}$  NMRによりその評価が可能です。

塩素量の等しいCSM2試料の溶液  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを図1に示します。CSMの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは、Pentad(五連鎖)中央の CH<sub>2</sub> ピーク周囲のクロロ基の結合状態(クロロ基の数や位置)でピークを区別することが可能です。



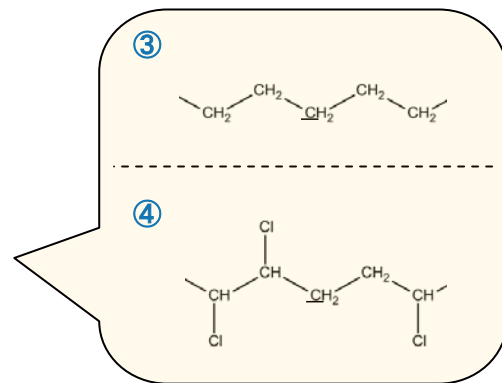
【図1】 ポリエチレン系合成ゴムの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル

帰属したピーク積分値の比率より、塩素分布(クロロ基の分散状態)を解析することが可能です【表1】。試料Aは試料Bに比べ、塩素を含まないユニットであるピーク③(塩素0個)の割合が大きい傾向が見られます。一方、塩素数が最も多いユニットであるピーク④(塩素3個)の割合は、差異は僅かですが試料A>試料Bとなりました。塩素を含まないユニットや、塩素を最も多く含むユニットの割合が多いことは、分子内の塩素分布に偏りがあることを意味します。したがって、試料Aは試料Bに比べ塩素分布が不均一であると推定されました。

今回の材では、ピーク④や⑦といった微量な成分は500MHz NMRでは観測できず、700MHz NMRによって初めて検出可能となりました。本装置はCSMだけでなく、様々なポリマーの微小な分岐・末端・配列等の定性・定量分析に有用と考えられます。

【表1】ポリエチレン系合成ゴムの塩素分布解析結果

Pentad Sequence	Pentad Sequence 量(%)	
	試料 A	試料 B
① (22.0~24.6ppm)	1.5	1.5
② (24.6~28.1ppm)	15.1	17.1
③ (28.1~31.0ppm)	61.7	58.5
④ (31.0~33.0ppm)	0.4	0.3
⑤ (33.0~36.5ppm)	4.6	4.3
⑥ (36.6~40.0ppm)	14.8	16.8
⑦ (43.0~46.4ppm)	0.3	0.3
⑧ (46.4~50.0ppm)	1.4	1.2



適用分野 : 高分子材料(CSM)

材料キーワード : <sup>13</sup>C NMR、高磁場 NMR、組成分析、微量分析