

オルガノポリシロキサン分析 —ポリマーの分析手法について—

鬼束 優香¹⁾、吉村 眞紀子¹⁾、西 麻耶子¹⁾、大石 智博¹⁾、泉水 仁²⁾
1)工学部 技術部 機器分析・化学WG、 2)生命資源研究・支援センター

1. はじめに

高分子(ポリマー:Polymer)は我々の生活のあらゆる場面で用いられている材料である。材料開発分野においてもポリマーを用いた研究は盛んであり、ポリマーの分析は、研究を進めるにあたって重要な役割を担っている。今回、未知のシランカップリング剤及びオルガノポリシロキサンを分析する機会を得た。これらの分析手法と分析結果について報告する。

2. 分析対象物質について

2-1 シランカップリング剤

シランカップリング剤は、一般的に図1のような化学構造で表される。

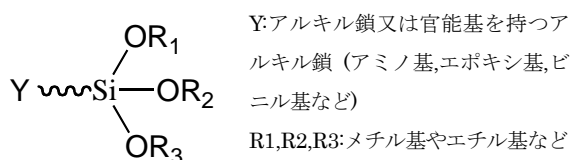


図1 シランカップリング剤

シランカップリング剤は、非常に反応性の高い物質である。まず加水分解反応を起こし、その後縮合反応を起こす一連の反応により、目的物表面と共有結合を作り表面を修飾する。シランカップリング剤は、無機物表面の改質に用いられる。例えば無機物表面にシランカップリング剤を反応させると、表面が有機質に覆われるため有機物との相溶性が向上するので、これらの性質を利用して様々な用途に用いられている化合物である。今回は3種のシランカップリング剤(サンプルA、B、C)と予想されるサンプルであったので、赤外吸収分光測定(IR)、核磁気共鳴(NMR)(¹H、¹³C)を測定し、構造を確認した。

2-2 オルガノポリシロキサン

オルガノポリシロキサンは主鎖に-Si-O-の繰り返し単位を持ち、側鎖に有機基を持つポリマーである。シリコン樹脂またはシリコーンとも呼ばれ、オイル状のものはシリコンオイルと呼ばれている。

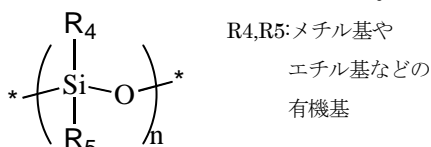


図2 ポリシロキサン骨格

最も代表的なオルガノポリシロキサンは図3のジメチルシリコン(ジメチコン)であり、ヘアケア製品や化粧品、医薬品など幅広く用いられているが、このジメチルシリコンの末端や側鎖に有機基や反応性基を持たせた変性シリコンオイルが各メーカーで多数製造され、様々な分野に用いられている。使用する際には、皮膜強度の向上や皮膜生成時間の短縮などを目的として、触媒や耐光向上剤などの様々な添加剤が併用される。今回の分析サンプルは5種(D、E、F、G、H)あり、液状のポリシロキサン組成及び構造、分子量、添加剤の有無の分析を依頼されたので、pH、IRスペクトル測定、NMR(¹H、¹³C、DEPT)スペクトル測定、元素分析(C,H,N)、質量分析を行った。

3. 分析手法及び分析結果

3-1 シランカップリング剤

3-1-1 IRスペクトル測定

赤外吸収分光測定(infrared spectroscopy: IR)は分子に赤外線を当て、透過または吸収した光を測定する非破壊の測定方法である。吸収する光の波長は化学構造によって異なるため、化学構造や状態に関して情報を得ることができる。サンプル形状によって測定方法が異なっており、代表的な測定方法として、以下のものがある。

液膜法: KBrプレートに液状試料を挟み、光を透過させて測定する。ただし、水溶液はプレートが溶解するため測定できない。

KBr法: KBr粉末に粉体試料を混合した後、プレスして薄膜を作成し、光を透過させ測定する。

ATR法: プリズムと試料を密着させ、その界面にプリズム側から光を当てて測定する。液体、固体、水溶液でも測定可能であり、前処理も必要ないことから、主流の測定方法であるが、揮発性が高いもの、機器本体(ステンレス)を腐食するものは測定できない。

今回のサンプルは、シランカップリング剤であることから、腐食の恐れがあるためATRによる測定は避けた。また粘性がなく、揮発性が非常に高いため通常の液膜法ができず、測定が困難であった。そこで今回はIRカードと専用カバー(共にKBr)を用いてサンプル

ルの IR スペクトルを測定した。各サンプルにおいて 2800-2900cm⁻¹、1400cm⁻¹付近に-CH₂-、-CH₃による吸収、1100cm⁻¹、800cm⁻¹付近に Si-O による吸収、サンプル B には 1390cm⁻¹、957cm⁻¹に Si-O-CH₂CH₃に由来する吸収ピークが見られた。有機化合物のスペクトルデータベース(SDBS)に公開されているスペクトルとの照合を行ったところ、アルキルトリメトキシシラン及びアルキルトリエトキシシランと同様または類似のスペクトルであった。

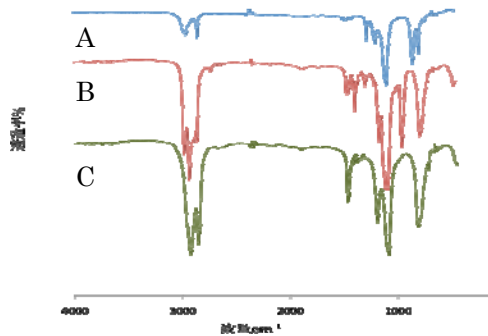


図3 未知シランカップリング剤のIRスペクトル

3-1-2 NMR スペクトル測定

NMR(nuclear magnetic resonance)スペクトルは、原子に磁場をかけると見られる核スピンの共鳴の周波数を測定するもので、分子内の原子の結合の様子を知ることができる。NMR スペクトル測定では、分子内の炭素(C)と水素(H)の状態をはかることが多い。分子内の C(¹³C)の状態を測定する NMR スペクトルは、どのような環境に炭素が存在するのか、といった定性的なことがわかる。分子内の ¹H を測定する NMR スペクトルは定量性があり、どのような環境にどのくらいの数の水素があるのか、ということがわかる。いずれも化学構造を決定する上で重要な情報である。なお、¹H が測定時に検出されるため、サンプルは水素が重水素に置換されている重溶媒に溶解させて測定する必要がある。今回は各サンプルを重クロロホルムに溶解し ¹H-NMR 及び ¹³C-NMR スペクトルを測定した。¹H の数を示す積分比から各構造を確認したが、アルキル鎖が長くなるにつれて、メトキシ基またはエトキシ基に対するアルキル鎖長の誤差が大きくなったため、積算回数を多くした。をサンプル A では Si に結合するメチル基、及び Si に結合するメトキシ基を示すピーク、サンプル B では Si に結合するオクチル基、Si に結合するエトキシ基のピーク、サンプル C では Si に結合するヘキサデシル基と Si に結合するメトキシ基のピークが確認できた。

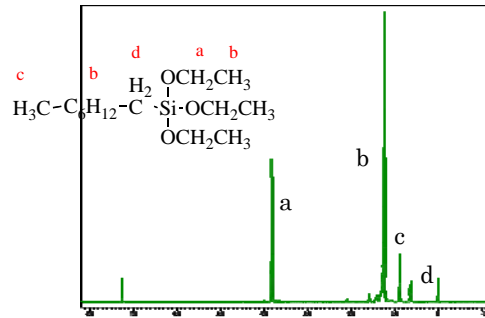


図4 サンプルBの¹H-NMRスペクトル

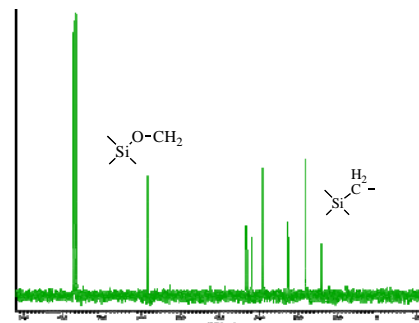


図5 サンプルBの¹³C-NMRスペクトル

3-1-3 測定結果まとめ

IR スペクトル及びNMR スペクトルからサンプルA、B、Cは以下の物質であることがわかった。

- A : メチルトリメトキシシラン
- B : オクチルトリエトキシシラン
- C : ヘキサデシルトリメトキシシラン

3-2 ポリシロキサン

今回の未知なポリシロキサンのサンプルは以下のような事前情報があった。

- D : ポリシロキサン
 - E : D+何か添加剤を含有している可能性
 - F : D+何か添加剤を含有している可能性
 - G : 分子量がDよりも高いポリシロキサン
 - H : 分子量がDよりも高いポリシロキサン
- これらの情報を元に分析を進めた。

3-2-1 pHのチェック

ポリシロキサンの pH を pH 試験紙によりチェックしたところ、サンプル D、G、H は pH7 程度、サンプル E は pH3-4、F は pH3 程度であった。

3-2-2 IR スペクトル測定

ポリシロキサンサンプルは ATR 法により測定を行った。各サンプルにおいて 2800-2900cm⁻¹、1400cm⁻¹付近に-CH₂-、-CH₃による吸収、1100cm⁻¹、800cm⁻¹

付近に Si-O による吸収がみられた。サンプル D、E、F は同じスペクトルが得られた。またいずれのサンプルにおいて明確な差が見られず、各サンプルがポリシロキサンであることを確認したが構造や添加剤の特定には至らなかった。

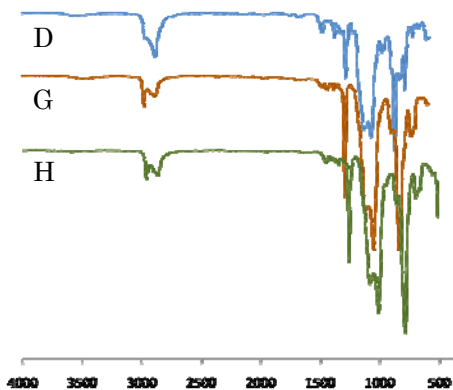


図6 未知ポリシロキサン(D、G、H)の IR スペクトル

3-2-3 NMR スペクトル測定

ポリシロキサンサンプルに対して $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルに加え DEPT 測定を行った。DEPT(distortionless enhancement by polarisation transfer) 測定は、炭素シグナルの種類を決定でき、炭素の種類が CH_3 、 CH_2 、 CH のいずれであるかがわかる。サンプル D、E、F、G、H いずれも Si-CH_3 、 Si-O-R (R:アルキル基)と考えられる化学シフトが見られたが、構造の特定には至らなかった。

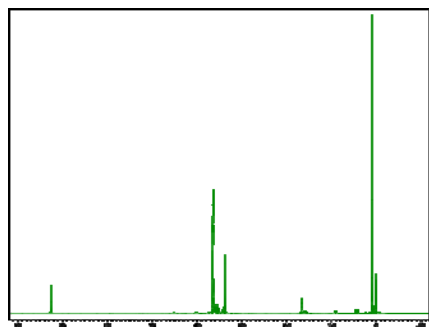


図7 未知ポリシロキサンDの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

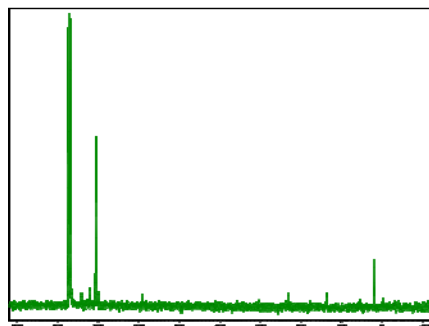


図8 未知ポリシロキサンDの $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル

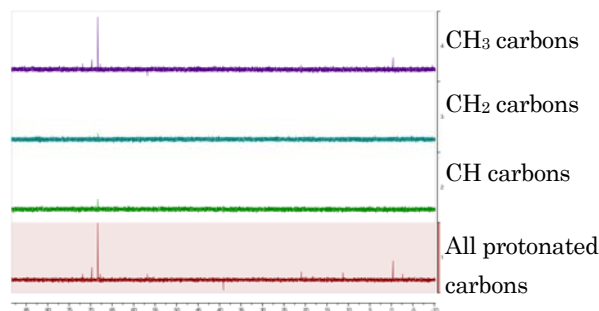


図9 サンプルDの DEPT スペクトル

3-2-4 元素分析

元素分析とは分子を構成する元素を定性または定量する方法である。今回は約 2mg のサンプルを燃焼し、気化させて発生したガスを定量することで有機物の炭素、水素、窒素を定量する燃焼法で測定を行った。なお、今回使用した装置では、その他の元素は測定することはできないが有機化合物の構造特定に重要な情報となる。各サンプルの元素分析結果を表1に示す。

主成分が同じであるサンプル D、E、F はほぼ同じ元素分析結果であったが、サンプル F のみに窒素が検出された。この窒素は添加剤由来のものと考えられる。サンプル D に比べてサンプル G、H は、炭素、水素の含有量が減少している。これはポリシロキサンの分子量が増えるにつれて、ポリシロキサンの主鎖である $-\text{Si-O}-$ の数が増加するため、相対的に炭素含有量が減少したものと考えられる。

表1 ポリシロキサンの元素分析結果

	C(%)	H(%)	N(%)
D	50.68	9.62	0.00
E	50.56	9.62	0.00
F	50.80	9.66	0.06
G	39.28	8.56	0.00
H	43.82	8.93	0.00

3-2-5 質量分析

質量分析(mass spectrometry : MS)とは、分子をイオン化してイオンの荷電あたりの質量数の大きさに区別したマススペクトルを測定する分析である。数 pg ほどの量でスペクトルが得られる。試料のもつ質量や部分構造などに関する情報が得られる。今回は試料の気化とイオン化を同時に起こさせる手法(matrix assisted laser desorption ionization : MALDI)とイオンを飛行させて飛行時間の差からイオンの質量を算出する飛行時間型(time of flight : TOF)を組み合わせた MALDI-TOF MS を用いて測定を行った。通常 MALDI-TOF-MS ではサンプルにイオン化剤(マトリ

ックス)を混合してプレートにのせ、そこにレーザーを照射してサンプルのイオン化を行う。マトリックスを使用するため測定の際はマトリックスも一緒に検出される。したがってマトリックスの分子量以下(およそ500以下)の情報が得られにくい。今回はサンプルの分子量が不明であり、マトリックスと同程度の分子量である可能性があるため、測定プレートにマトリックスを使わずにイオン化を促すことができるNALDIプレートを用いて測定した。

サンプルD、E、Fのイオンピークはほぼ同じであった。分子量範囲200-700程度と分子量範囲400-1400程度の2つの分子量分布があるポリシロキサンであることがわかった。

サンプルGは、イオンピークがほとんど検出されず分子量の特定ができなかった。

サンプルHは分子量範囲1000-2000程度のポリシロキサンであることがわかった。

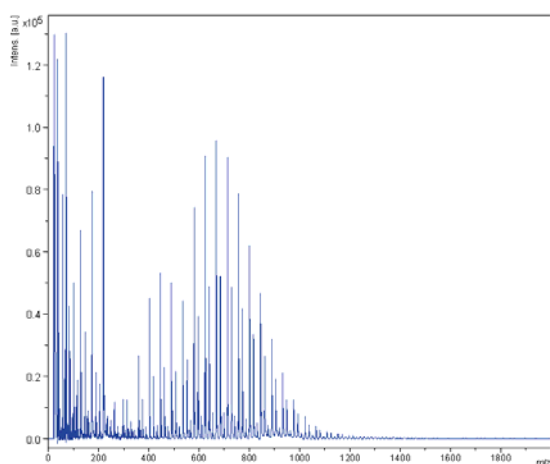


図10 未知ポリシロキサンDの質量分析

3-2-5 測定結果まとめ

分析を行った結果、構造の確定はできなかったが、得られた分析結果、シリコンオイルの一般的使用条件から各サンプルの構造は以下のように考えられる。

D：分子量範囲200-700程度及び分子量範囲400-1400程度を持つ、ポリエーテルなどによる変性ポリシロキサン

E：分子量範囲200-700程度及び分子量範囲400-1400程度を持つ、酸性物質を含んだポリエーテルなどによる変性ポリシロキサン

F：分子量範囲200-700程度及び分子量範囲400-1400程度を持ち、酸性物質または触媒(アミン系、有機金属錯体系など)または光安定剤等を含んだポリエーテルなどによる変性ポリシロキサン

G：分子量範囲不明、ポリエーテルなどによる変性ポリシロキサン

H：分子量範囲1000-2000程度のポリエーテルなどによる変性ポリシロキサン

4. まとめ

未知のシランカップリング剤はIR及びNMRにより構造の確認が行うことができた。未知のポリマーについては詳細な構造の確認ができなかったものの、ポリマーの持つ分子量範囲や特徴について分析することができた。今後、より精度高く分析できるよう分析手法の探索などを行う。

5. 参考文献

- 堀口博(1977)『赤外吸収図説総覧』,三共出版
- M. Hesse, B. Zeeh, H. Meier(2010)『有機化学のためのスペクトル解析法 – UV、IR、NMR、MSの解説と演習』
- 西岡勝利, 寶崎達也(2011)『プラスチック分析入門』,丸善出版
- 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝哲夫(1996)『機器分析のてびき』,化学同人
- SDBSWeb : <http://sdb.srioddb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2013.7)
- 志田保夫, 黒野定, 高橋利枝, 笠間健嗣, 高山光男(2001)『これならわかるマススペクトロメトリー』,化学同人