

NMR を用いた主成分分析 —共重合体が混合物かを区別—

キーワード：NMR、主成分分析、ポリマー

はじめに

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) 装置は、分離精製を行った化合物の構造解析に多用される装置です。近年では複雑な前処理が不要で、検体をそのままの状態で見ることができる NMR の特徴を活かし、多変量解析への利用が行われています。

高分子化学の世界においても、NMR の利用が行われています。パルス NMR を用いた分子運動性の測定や硬化度・架橋密度の評価や、高分解 NMR による一次構造の解析、高分子の重合度の算出など様々な解析に利用されます。本シートでは、多変量解析の一つである主成分分析 (PCA) について、高分子の NMR データを用いた事例を紹介いたします。

サンプル情報

今回は、2 種のメタクリル酸エステル (メタクリル酸エチル (EMA) とメタクリル酸ブチル (BMA)) において、それぞれ単独重合したポリマーの混合物か共重合体かを NMR データを利用した PCA により区別できるか検討を行いました。なお、重合条件については、全モノマー濃度が約 2.5 mol/L、重合開始剤である 2,2'-アゾジイソブチロニトリル (2,2'-Azodiisobutyronitrile:AIBN) が約 2.5×10^{-2} mol/L となる酢酸エチル溶液を調製し、80°C で 2 時間加熱攪拌し、重合を行いました。室温まで放冷したのち、溶液を 0.4 mL サンプルングし、減圧留去することで、溶媒および未反応モノマーを除きました。その後、重合物を 1 mL の CDCl_3 に溶解させ、 ^{13}C -NMR 用の測定用サンプルとしました。また ^1H -NMR 用の測定サンプルには ^{13}C -NMR 用の測定用サンプルを CDCl_3 で 7 倍希釈したものを用いました。なお、本重合条件においては、モノマーの消費量はほぼ 100% でした。

サンプル X は EMA 単独重合物、サンプル Y は BMA 単独重合物です。サンプル 1-5 については、モノマーを各比率で共重合させたものであり、サンプル A-E については、EMA および BMA の単

独重合物 (サンプル X (PEMA)、Y (PBMA)) を各比で混合しました (表 1)。

表 1. 各サンプルの配合比

共重合	EMA (%)	BMA (%)
sample X	100	0
sample 1	90	10
sample 2	70	30
sample 3	50	50
sample 4	30	70
sample 5	10	90
sample Y	0	100

混合物	PEMA (%)	PBMA (%)
sample A	90	10
sample B	70	30
sample C	50	50
sample D	30	70
sample E	10	90

NMR データを主成分分析へ

NMR 測定には JNM-ECZ400R/S1 (日本電子社製) を用い、 ^1H -NMR は積算回数 8 回、 ^{13}C -NMR は積算回数 2048 回にて測定しました。

測定データの処理については、ALICE10MLbn (バイオネット研究所製) を用いました。 ^1H -NMR データについては、内部標準として用いたテトラメチルシラン (TMS) のシグナルを 0.00 ppm とし、サンプル中の水の影響を無視するために 1.75~1.35 ppm を除いた 5.00~0.50 ppm の範囲について、0.04 ppm の間隔でバケット積分を行いました。 ^{13}C -NMR データについては、測定溶媒の CDCl_3 のシグナルを 77.0 ppm とし、75.0~40.0 ppm の範囲について、0.04 ppm の間隔でバケット積分を行いました。それぞれのデータについて、規格化処理を行い、PCA 解析を実施しました。PCA 解析により得られたスコアプロットを図 1 に示します。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ ともにスコアプロットにおいて、EMA と BMA の比については PC1 で、共重合物 (sample_1-5 : ●) と単独重合物の混合物 (sample_A-E : ◆) の区別については PC2 で評価できることが示唆されました。なお、サンプル X (PEMA)、Y (PBMA) は★で示しています。

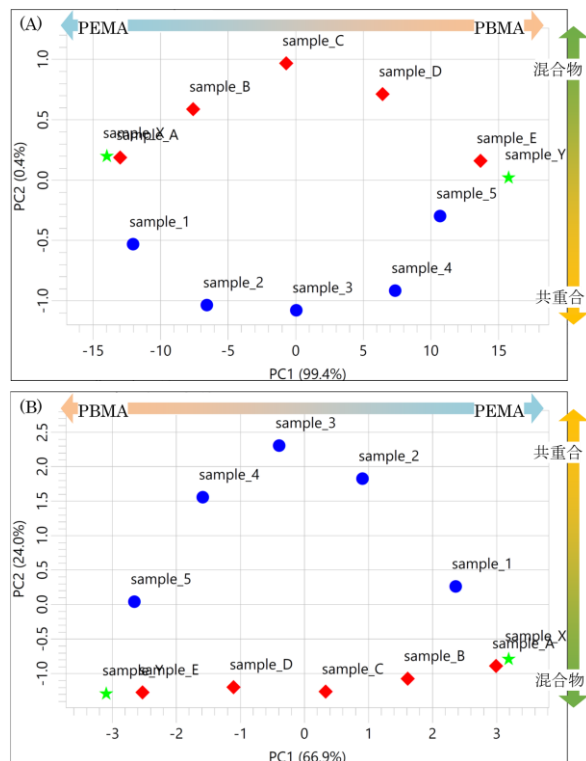


図 1. ポリマーの NMR スペクトルにおける PCA 解析でのスコアプロット (横 PC1、縦 PC2) (A) $^1\text{H-NMR}$ (B) $^{13}\text{C-NMR}$

$^1\text{H-NMR}$ においては、PC1 が 99.4% と非常に高い割合となっていることから、5.00~0.50 ppm の範囲については、PC1 でほとんどを表すことができるかとされています。そして、わずか 0.4% の寄与しかない PC2 において、共重合物か単独重合物の混合物かを区別できることがわかりました。わずかしき寄与がありませんので、同じ割合のサンプル 3 と C の $^1\text{H-NMR}$ を見比べても差はほとんどわかりません(図 2A)。PC2 を確認すると、1.90~1.70 ppm 付近と 4.20~3.80 ppm 付近に特徴を持つようです(図 2B)。

$^{13}\text{C-NMR}$ においても、PC1 が 66.9% と高いですが、PC2 が 24.0% とあるため、同じ割合のサンプル 3 と C の $^{13}\text{C-NMR}$ を見比べた場合、46.0~44.0 ppm 周辺に差があることがわかります(図 3A)。実際に PC2 を見ると、65.0~64.0 ppm 周

辺と 46.0~44.0 ppm 周辺に特徴を有することがわかります(図 3B)。

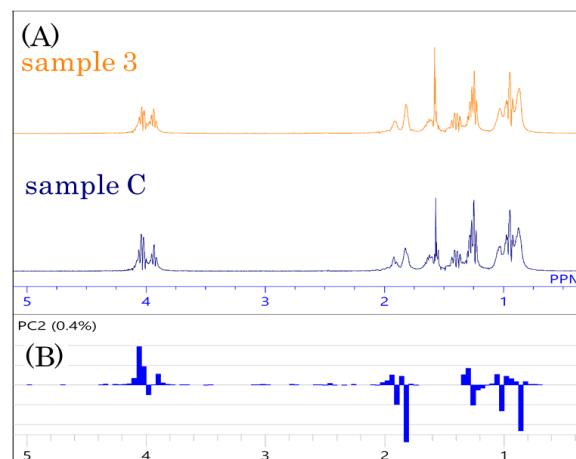


図 2. (A) サンプル 3 と C における $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの比較 (B) PC2 成分

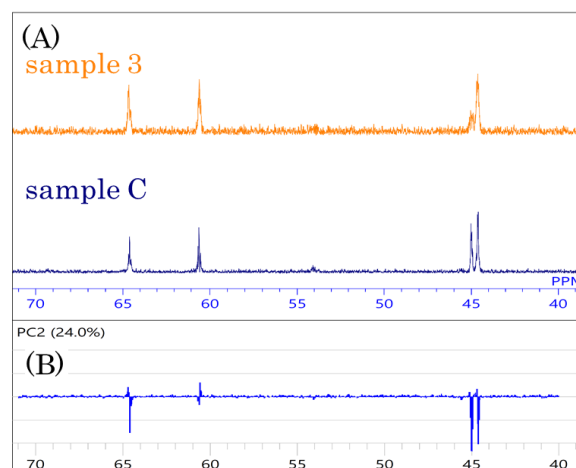


図 3. (A) サンプル 3 と C における $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルの比較 (B) PC2 成分

まとめ

本シートでは、2 種のメタクリル酸エステルを原料とした重合物において、NMR スペクトルの PCA を行った例を示しました。今回の解析では個々のシグナルについて解析は行っていませんが、共重合体組成に関する情報を入手できます。

また、森之宮センターにおける NMR に関する支援業務では、高分子化合物や多変量解析だけでなく、低分子の構造解析をはじめとする溶液・固体の各種 NMR 測定を行っています。詳細は担当者までお気軽にお問い合わせください。

※ テクニカルシートの内容の一部または全部を転載する場合には、前もって大阪技術研に連絡の上、了解を得てください。

発行日 2026 年 4 月 1 日

作成者 有機材料研究部 機能性材料合成研究室 隅野 修平、岩井 利之

Phone: 06-6963-8057 E-mail: sumino@orist.jp