

C₄留分／マレイン酸共重合体の構造解析

常 藤 透 朗
丹 羽 浩

Structural Analysis of the C₄-Fraction/Maleic Acid Copolymers

Yukio TUNETO
Hiroshi NIWA

The molecular structural analyses of an isobutene/maleic acid copolymer (Mw=1,000) and a butadiene/maleic acid copolymer (Mw=1,000) have been performed by size exclusion chromatography/fast atom bombardment mass spectrometry (SEC/FABMS) and ¹³C-NMR spectrometry to determine the end group and sequence of these copolymers. SEC/FABMS and NMR alike proved to be most effective and useful for the structural analysis of oligomers.

1. はじめに

工業プラントに使用される冷却水は、経済性及び環境規制の面から高濃縮運転の方向にある。そのため、熱交換器内面に析出し熱効率低下の原因となる、スケールの発生を抑制するスケール防止剤には、より高性能な製品が望まれている。スケール防止剤の中でもポリマレイン酸は高性能であることが知られている¹⁾が、価格が高いためその使用実績は少ない。

これに対して、当社では、比較的安価に製造できるC₄留分（ブテン、ブタジエン等）／マレイン酸共重合体（分子量約1000）が、ポリマレイン酸とほぼ同等の性能を持つことを見いだした²⁾。この共重合体の性能には、末端基の種類と数、マレイン酸ユニットの分布及び分岐構造が大きな影響を与えていると考えられ、スケール析出抑止性能に優れた共重合体を開発するためには、これらの分子構造の解析が必要である。

しかしながら、本共重合体のような低分子量のオリゴマーは、特に ¹H-NMR においてピーク幅が広がり、

NMR 単独では十分な解析が困難である。

近年、高分子量、高極性、熱不安定化合物の分析が可能な高速原子衝撃イオン化質量分析 (FABMS) 装置と高速液体クロマトグラフ (HPLC) 装置とを結合した LC/FABMS 装置が実用化された³⁾。LC/FABMS 法は、LC 分離にサイズ排除クロマトグラフ法 (SEC) を使用することにより、有力なオリゴマーの解析手法となると考えられる。

本稿では、SEC/FABMS 法を中心に、¹³C-NMR 法と併せて行ったイソブテン／マレイン酸共重合体⁴⁾ およびブタジエン／無水マレイン酸共重合体の構造解析について述べる。

2. 試料 および 装置

(1) 試料

イソブテン／マレイン酸共重合体 (IB/MA) およびブタジエン／マレイン酸共重合体 (BD/MA) は、無水マレイン酸のトルエン溶液に、イソブテンまたはブタジエンのトルエン溶液および開始剤のトルエン溶液を連続供給

Table 1 Polymerization conditions

MAN/IB (BD)	2/1 (molar ratio)
Initiator	DtBPO
Solvent	TOL (TOL/MAN=4/1)
Temperature	150°C
Time	5 hr.

MAN : Maleic Anhydride
 IB : Isobutene
 BD : Butadiene
 TOL : Toluene
 DtBPO : Di-tert-butylperoxide

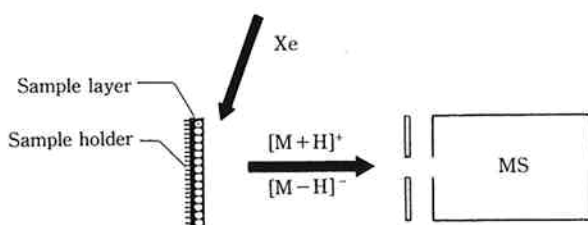


Fig. 1 Ionization principle of FABMS.

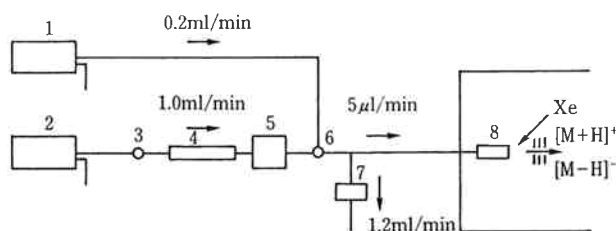


Fig. 2 Schematic diagram of the SEC/FABMS system.

1=pump (matrix); 2=pump (mobile phase)
 3=injector; 4=separation column;
 5=UV detector; 6=mixer;
 7=pneumatic splitter; 8=interface.

し、反応後加水分解して合成した。Table 1 に合成条件を示した。

(2) 装置

FAB イオン化法は、蒸気圧が低く粘性の高いグリセリン等のマトリクスに溶解した試料を、高速のキセノン原子で衝撃し、イオン化する方法である (Fig. 1)。

日本電子製 JMS-DX303 型二重収束質量分析計に同社製 FAB 銃およびフリット FAB インターフェイスを装着し、SEC システムと接続した。SEC カラムには東ソー製非水系サイズ排除カラム G2000H_{XL}, G1000H_{XL} (7.8 mm × 300 mm) を各 2 本連続して使用した。装置の全体図を Fig. 2 に示した。分離カラム (3) において分子量の大きな順に分離・溶出した試料は、ミキサー (5)

でマトリクスと混合され、その一部がインターフェイス (7) に送られ、イオン化し質量分析される。

核磁気共鳴装置は、日本電子製 JNM-GSX400 を使用した。

3. 測定方法

(1) 測定法

試料を THF に溶解し (約 6 mg/ml), その溶液をバルブインジェクターを介し、カラムに注入し、質量スペクトルを測定した。

ただし、マトリクスの検討実験では、試料ホルダー上で試料とマトリクスを混合し、直接導入プローブを用いたオフライン測定を行った。

(2) 測定条件

SEC 条件

カラム : G2000H_{XL} × 2 + G1000H_{XL} × 2
 移動相 : THF
 流量 : 1 ml/min
 温度 : 40°C
 注入量 : 100 μl

MS 条件

質量範囲 : m/z=150~1000
 掃引速度 : 3 sec
 加速電圧 : 3 kV
 分解能 : 1500
 イオン源温度 : 40°C
 検出イオン : 負イオン
 衝撃ガス : キセノン (Xe)
 マトリクス濃度 : 5 wt% メタノール溶液

4. 結果と考察

(1) マトリクスの選定

FAB イオン化におけるイオン化効率、使用するマトリクスによって大きく変化するため、代表的な 5 種類のマトリクス (グリセリン, m-ニトロベンジルアルコール, マジックバレット, ジエタノールアミン, トリエタノールアミン) を比較検討した (Table 2)。

塩基性マトリクスであるジエタノールアミン, トリエタノールアミンを除く 3 種類のマトリクスは、ほぼ同等のイオン化効率を示した。しかし、m-ニトロベンジルアルコールは測定中に生じる劣化物がインターフェイスのフリット表面に残るため、定期的な洗浄が必要であり、また、マジックバレットは価格が高いため連続してマトリクスを供給する LC/MS には不適である。以上の結果

Table 2 Comparison of FAB matrices

Matrix	Ionization	Handling	Price
Glycerol	○	○	○
m-Nitrobenzylalcohol	○	△	○
Magic Bullet	○	○	△
Diethanolamine	△	△	○
Triethanolamine	△	△	○

から、マトリクスにはグリセリンが最適であると判断した。

(2) 末端基 および 連鎖構造の解析

(1) IB/MA 共重合体

試料をサイズ排除クロマトグラフィーで分離し、UV 検出したクロマトグラムを Fig. 3 に示した。1 回ごとの掃引で得られる質量スペクトルでは S/N が悪いため、23.5分~32分までの間に溶出した成分の質量スペクトルの積算を行った (Fig. 4)。ここで、23.5分以前に溶出する成分の分子量は質量掃引範囲 ($m/z=150-1000$) の上限を越え、また、32分以降に溶出する成分の分子量は下限以下となるため、積算範囲から除いた。質量スペクトル中の*印は、測定に使用したマトリクスに由来するピークを示している。

各々のイオンを帰属するために、質量が最も小さい $m/z=207$ のイオンの精密質量測定を行い、その値 ($m/z=207.0666$) に ± 0.005 以内の誤差で一致する ^{12}C (12.0000), ^1H (1.0078), ^{16}O (15.9949) の組み合わせを選び出した (Table 3)。得られた組成および不飽和度を考えあわせると、このイオンがトルエンとマレイン酸の化合物 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COO}^-$) であると判断された。この結果を基にして、マレイン酸とイソブテンの組み合わせから、各々のイオンの構造を推定した (Fig. 4)。なお、各イオンは Table 4 に示す A, B の 2 種類に大別することができた。

さらに、これらのイオンが疑分子イオン (M-H^-) で



Fig. 3 Size exclusion chromatogram of IB/MA.

Table 3 Exact mass measurement

Nominal mass	Exact mass		Error	U. S.	Elemental formula
	obtained	theoretical			
207	207.0666	207.0657	0.0009	6.5	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4$

U. S.: Unsaturation number

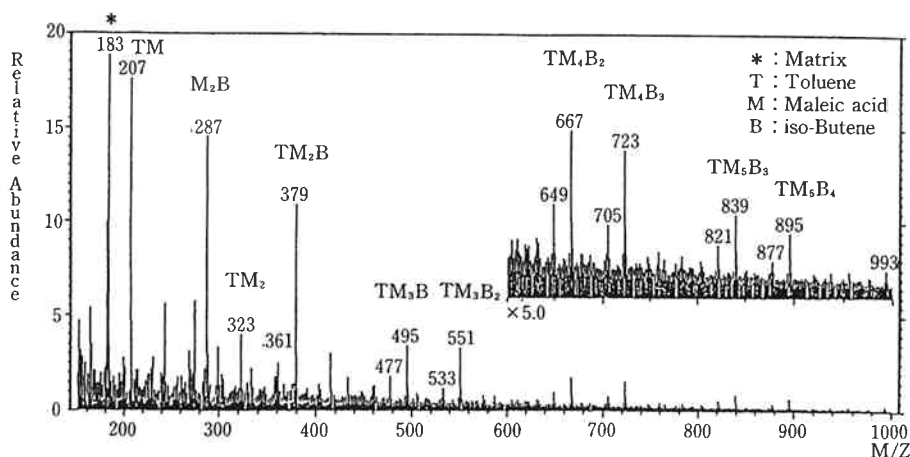


Fig. 4 FAB spectrum of IB/MA.

あることを確認するために、帰属イオンのマスクロマトグラムを作成した (Fig. 5)。この図から、各イオンは異なる時間に生成しており、検出されたイオンはフラグメントイオンではなく、疑分子イオンであることが確かめられた。つまり、各イオンがオリゴマーの中の分子に対応していると判断される。

Table 4 Composition of ions

m/z	Composition (A)	m/z	Composition (B)
207	TM	323	TM ₂
379	TM ₂ B	495	TM ₃ B
551	TM ₃ B ₂	667	TM ₄ B ₂
723	TM ₄ B ₃	839	TM ₅ B ₃
895	TM ₅ B ₄		

T:Toluene, M:Maleic acid, B:Isobutene

次に、末端基および連鎖構造を明確にする目的で、¹³C-NMR を測定した (Fig. 6)。末端に結合したイソブテンおよび開始剤のメチル基の化学シフトは、類似化合物から判断して、13~20 ppm の間にあると予想される。しかし、スペクトル上にはこの領域にピークが検出されないことから、共重合体にはイソブテン末端および開始剤末端がほとんどないと考えられる。また、50 ppm 付近のピークから、分子内のマレイン酸-マレイン酸結合の存在が示唆される。

分子中にイソブテン末端がないことと、イソブテンとマレイン酸の交互共重合性が高いことを考え合わせると、Table 4 に示した組成Aの一次構造は、(1) のように表現できる。また、組成Aに対して分子中にマレイン酸が1個多い組成Bの一次構造は、NMR から確認されたマレイン酸-マレイン酸連鎖を1個持つ (2) のように表

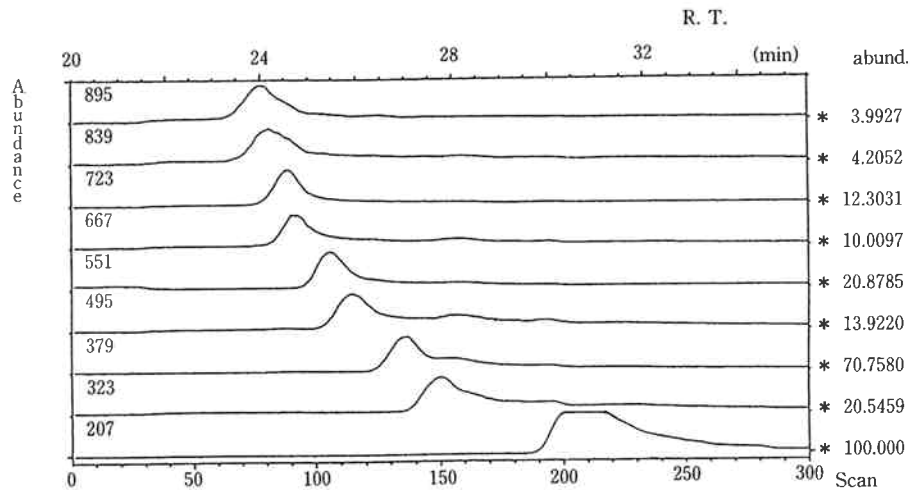
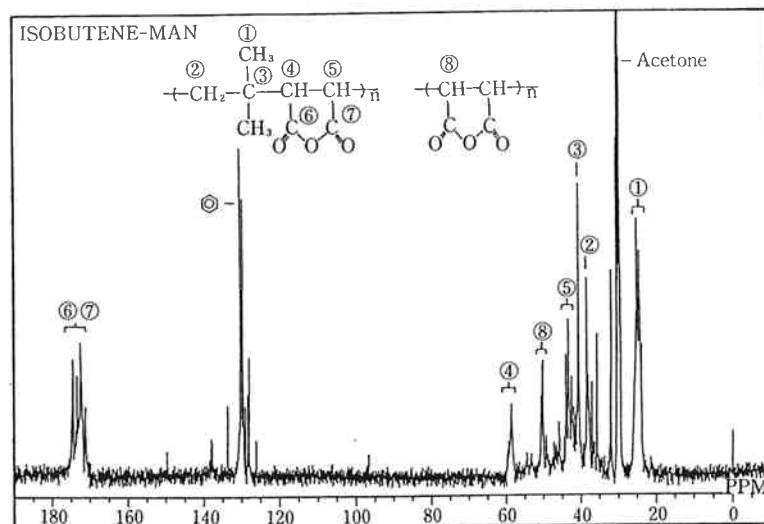


Fig. 5 Mass chromatogram of the ions assigned in table 4.

Fig. 6 ¹³C-NMR spectrum of IB/MA.

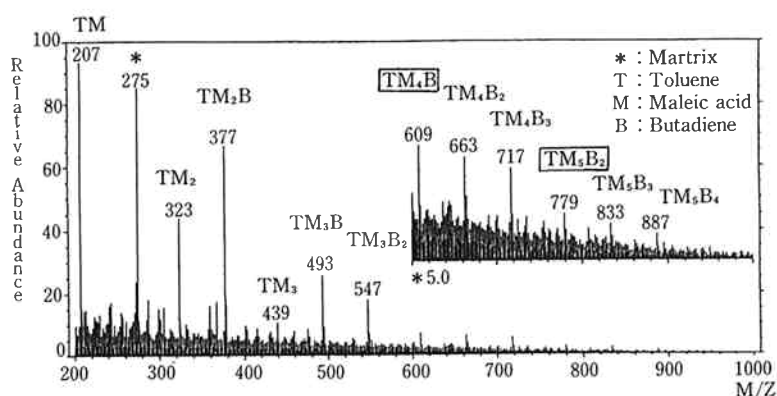
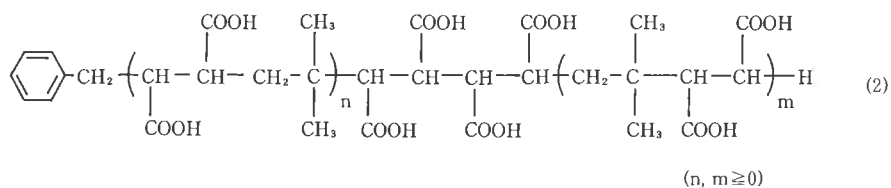
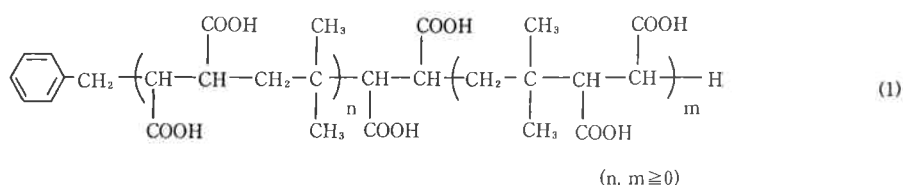


Fig. 7 Mass spectrum of BD/MA.

現できる。

これらの分子の末端が開始剤でなくトルエンである理由として、以下の2つの可能性が考えられる。

- 1) 開始剤ラジカルは、溶媒（トルエン）から水素を引き抜き、生じたトルエンラジカルから重合が進行する。
- 2) 溶媒への連鎖移動反応が起こり易く、トルエンラジカルが生成し重合が進行する。

また、通常は生じにくいマレイン酸-マレイン酸結合が生成するのは、温度の高い状態でマレイン酸にイソブテンを連続供給しているためと考えられる。

(2) BD/MA 共重合体

前項と同様の手法を用いて BD/MA の質量スペクトルを測定した (Fig. 7)。BD/MA では IB/MA で検出されたイオンに加えて、マレイン酸がさらにもう一つ結合したイオン (図中□で表示) が検出された。BD/MA の系だけに MA-MA 連鎖が2個存在するとは考えにくい。また、ブタジエンユニットはマレイン酸を側鎖に結合 (マレイン化) し易い⁵⁾ ことから、BD/MA の場合には側鎖にマレイン酸が結合していると推定される。

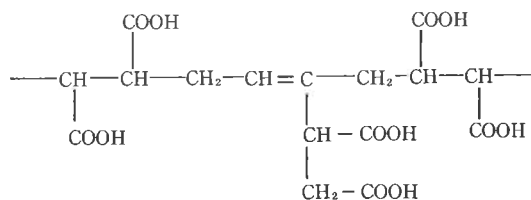


Fig. 8 Molecular structure of BD/MA.

(Fig. 8)。

〔3〕 残存無水物ユニットの確認

質量スペクトル (Fig. 4) に見られる m/z=361, 477, 533, 649, 705, 821, 877 のイオンは、Table 4 で帰属した m/z=379, 495, 551, 667, 723, 839, 895 と比べて水1分子の質量差 (m/z=18) があり、その生成原因として次の2つが考えられる (Fig. 9)。

- 1) 疑分子イオンから水分子が脱離する (フラグメンテーション)。
- 2) 分子中に無水マレイン酸ユニットが存在する。

そこで、Table 2 の各イオン (以下 W_n と略記) と [W_n-18] のイオンのマスクマトグラムを作成した (Fig. 10)。m/z=207 (TM), 323 (TM₂), 379 (TM₂B) で

は、 W_n と W_n-18 に保持時間の差がないことから W_n-18 は主にフラグメンテーションによって生成していると考えられる。しかし、 $m/z=495$ (TM_3B) 以上の場合には両者の保持時間が異なっており、分子中に加水分解されずに残った無水マレイン酸ユニットが存在し

ていると推定される。

5. ま と め

SEC/FABMS 法と NMR 法を用い、IB/MA および BD/MA の末端基、連鎖構造を解析し、次のことが明らかとなった (Table 5)。

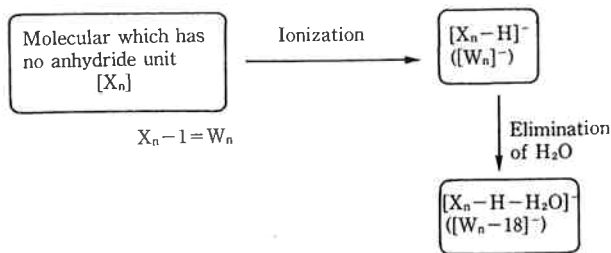
1) IB/MA, BD/MA はトルエンおよびマレイン酸を末端に持つ。

2) IB/MA, BD/MA はマレイン酸-マレイン酸ユニットを持つ分子と持たない分子の混合物である。

3) BD/MA ではマレイン酸が側鎖として存在する。これらの構造は、いずれもスケール防止性能に大きな影響を与えることが予測され、本研究の結果はスケール防止剤の開発・改良に大きく貢献すると期待される。

また、今回解析に用いた SEC/FABMS 法は、NMR

Hypothesis 1:



Hypothesis 2:

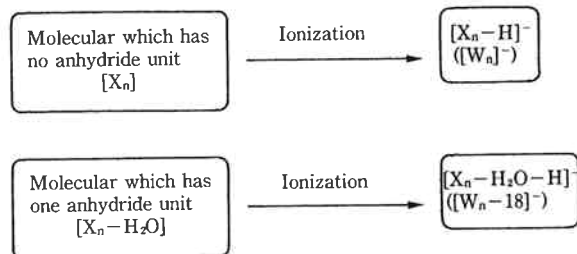


Fig. 9 Hypotheses on the generation of $[W_n]^-$ and $[W_n-18]^-$.

Table 5 Molecular structures of IB(BD)/MA

TMmBn	Composition (n=2)	Structure (ex.)	Comment
$m=n+1$	TM_3B_2	TMBMBM	The structures exist in IB/MA and BD/MA
$m=n+2$	TM_4B_2	TMBMMBM	
$m=n+3$	TM_5B_2	TMBMMBM M	The structure exists in BD/MA

T: Toluene, M: Maleic acid, B: Isobutene or Butadiene

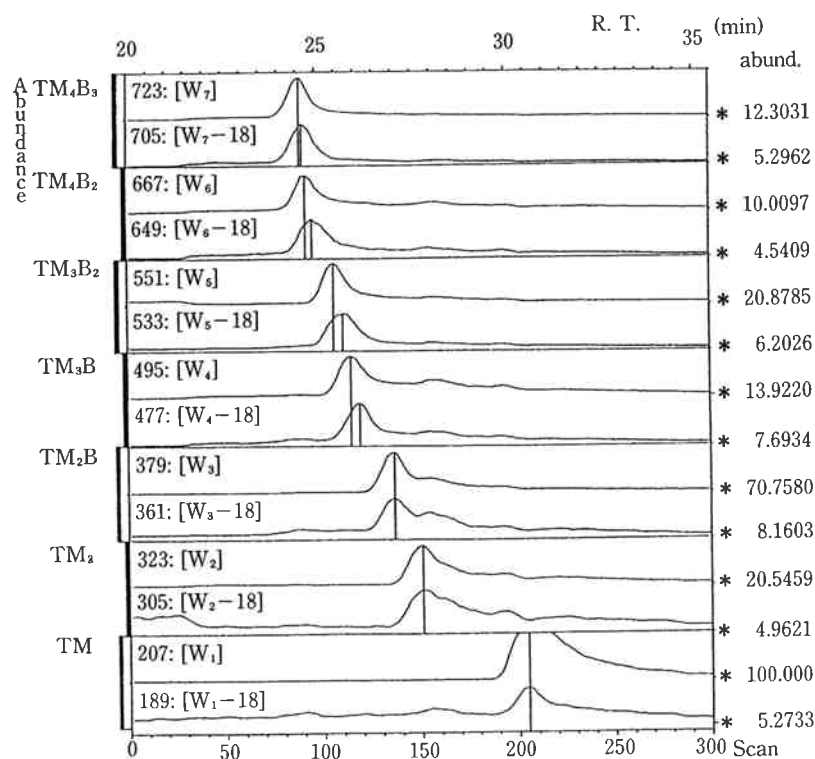


Fig. 10 Mass chromatogram of W_n and W_n-18 .

法では得られない分子個々の情報が得られることから、 C_4/MA 以外のポリマーおよびオリゴマーの構造解析手段としても非常に有効であると思われる。

文 献

- 1) 特開昭53-20475
- 2) 特願平 3 -198400

- 3) Y. Ito, T. Takeuchi, D. Ishii, M. Goto, T. Mizuno; *J. Chromatogr.*, 358, 201 (1986).
- 4) 常藤透朗, 永田公俊; “日本分析化学会第40年会予稿集”, (1991).
- 5) B. C. Trivedi, B. M. Culbertson; “Maleic anhydride”, Plenum Press (1982).



著 者

氏名 常 藤 透 朗
Yukio TUNETO
入社 平成元年 8 月 1 日
所属 技術開発本部
高分子研究所
物性分析研究室
副主任研究員



著 者

氏名 丹 羽 浩
Hiroshi NIWA
入社 平成元年 4 月 1 日
所属 技術開発本部
高分子研究所
物性分析研究室
副主任研究員