



連鎖移動剤を用いて合成した芳香族末端を有するポリスチレンの¹H NMRスペクトルの多変量解析による末端構造解析

応用化学システムコース
川谷 諒

Introduction 1

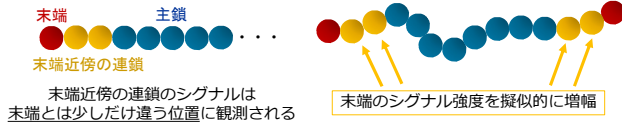
ポリマーの末端構造解析

末端構造が明確なポリマー
→ NMRスペクトルから重合度を計算できる
しかし・・・
重合度大：NMRスペクトルから計算困難

課題：高分子量体になればなるほど、
末端のシグナル強度が弱い

アイデア：末端近傍の連鎖も活用して、
強度不足を解消する

末端近傍の連鎖



課題：末端近傍のシグナルを活用しようにも、
末端と末端近傍のシグナルが分離できない

本研究で提案する手法

多変量解析 × NMRスペクトル × 末端構造解析

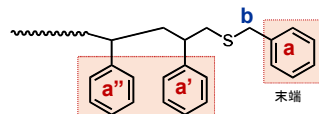
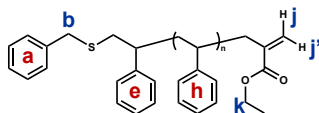
多変量解析を活用すれば、シグナルが分離していなくとも解析可能

1. 末端修飾PStの合成

NMRスペクトル測定

¹H NMR スペクトル

2. PCA 末端のシグナル強度 × 分子量の相関関係



末端近傍の連鎖

末端近傍の連鎖情報の抽出を示唆

Correlation Plots of SEC vs PC1 (芳香族領域)

SEC分子量とNMRスペクトルとの相関性の評価

主鎖のシグナルに埋没しているのにもかかわらず
SEC分子量との高い相関が見られた

末端のシグナルが独立せずとも、
分子量を決定できる可能性

Conclusions

- ✓ 末端のシグナルが主鎖のシグナルと重なっている状況下でも
今回の手法では高い精度で分子量を推定できる
- ✓ 異なる末端を有したポリマーでも分子量の推定が可能
→ 今回のモデルは汎用性がある

Acknowledgements

CTAの合成で用いたEBMAは株式会社ケミクレア様よりご提供いただきました

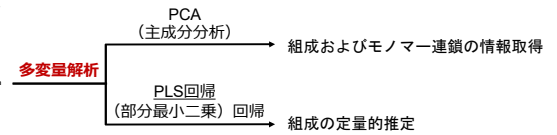
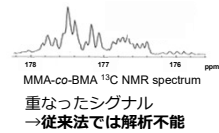
Introduction 2

多変量解析 × NMRスペクトル

多変量解析：シグナル間の微細な変化や相関関係を数値的に検出可能

< 多変量解析 × NMRスペクトルの解析実績 >

ポリマーのNMRスペクトル



H. Momose et al. Polymer., 2009, 50, 3819

ポリマーの明確に分離していないシグナルから、構造情報の定量的抽出に成功

This study

多変量解析 × NMRスペクトル × 末端構造解析

1. 末端修飾PStの合成

末端構造が明確かつ
分子量の異なるポリマーを合成

末端のシグナル強度が異なる
サンプルを用意

2. PCA

NMRスペクトルの末端シグナル
に対してPCA

末端のシグナル強度 × 分子量
の相関関係を抽出

3. PLS回帰

NMRスペクトルの末端シグナル
に対してPLS回帰

末端のシグナル強度から
分子量を定量的に推定

分子量の異なる末端修飾PStの合成を確認 (MALDI-TOF-MSでも確認済)

3. PLS

NMRスペクトルから分子量の定量的推定

SEC分子量を推定するための
PLS回帰モデル (Run1-7)

PLS 回帰	
< 目的変数 >	< 説明変数 >
SEC 分子量	¹ H NMR スペクトルの 芳香族領域

実測のSEC分子量とPLS回帰での推定分子量が一致

末端のシグナルを定量的に抽出できている

末端のシグナルが独立せずとも、
分子量の定量的推定が可能

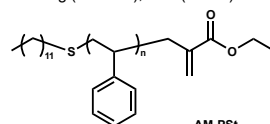
NMR分子量よりもPLS推定値の方が正確
(Run 4-7)

装置の測定限界を超えた解析を行える可能性

直接的な信号検出の限界を超えた
高精度な分析が可能

^a (●%) is the difference from the SEC molecular weight
^b Analysis using AM-PSt

末端が異なるポリマーへの適用
Training (Run 1-7), Test (Run 8)



末端が異なるポリマーに適用

回帰モデルの汎用性を検証

末端が異なるポリマーにも適用可能