

ノート

赤外分光法によるスチレン - メチルメタクリレートの組成分析

佐藤 宗 衛, 山 上 美穂子, 岸 間 康 二

Composition Analysis of Styrene - Methyl methacrylate Copolymer by Infrared Spectrometry

Souei SATO, Mihoko YAMAKAMI, Koji KISHIMA

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271, JAPAN

A composition analytical method of the styrene - methyl methacrylate copolymers was examined.

We investigated a simple and rapid method for determining the contents of methyl methacrylate in the copolymers by using infrared spectrometry. Three absorption bands at near 1730cm^{-1} due to C=O stretching vibration of methyl methacrylate units, at near 1600cm^{-1} due to C=C stretching vibration of phenyl band or at 700cm^{-1} due to C-H out of plane bending vibration of a phenyl group for styrene units in copolymers were selected as the characteristic absorption bands for the determination of the contents of methyl methacrylate in the copolymers.

The relationship between the absorbance ratio ($1730\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ or $700\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$) and their contents of methylmethacrylate in the copolymers exhibited a good linearity.

It was found that this infrared spectrometry is applicable to the composition analysis of the styrene - methylmethacrylate copolymers.

1. 緒 言

スチレン - メチルメタクリレート共重合体 (St - MMA) は電気, 電子部品, 事務機器部品, 車両部品, 雑貨等に使用されている。この共重合体は通常懸濁重合または塊状重合によって製造されるが, その共重合組成により物性が異なる。例えばメチルメタクリレートの増加によって比重, 吸水性, 剛性, 曲げ強度, 硬度が高くなり¹⁾, 用途により組成が調整されているため, 種々の重合割合のものが輸入されている。

スチレン - メチルメタクリレート系共重合体は, スチレンの含有率 (95%以上か否か) によって関税率表第 3903.19 号 (暫定 11.2%) 又は第 3903.90 号 (暫定 4.6%) に分類されるため, 税関分析においてはスチレン及びメチルメタクリレートの含有量を求めることが要求される。現在, この系統の共重合体の定量については熱分解 GC 法 (PyGC 法), 赤外分光法 (IR 法), NMR 法等が用いられている。NMR 法は基本的には組成既知の標準品を必要としないため有用であるが, NMR 装置が税関分析室に設置されていないため一般的でない。また PyGC 法

は安定かつ再現性のあるパイログラムを得るためのパイロライザーが必要である。一方, IR 法は税関分析において簡易かつ利用度の高い方法である。

著者らは, IR 法によるスチレン系共重合体組成分析法に関する研究の一つとして難溶性プラスチックであるメチルメタクリレート - ブタジエン - スチレンの三元共重合体 (MBS) の分析法を検討し, 一定の成果を得た²⁾。しかし, より広い範囲の組成比への適用や高い正確さを得るためには更に検討する必要があることも指摘した。

ここでは, 森³⁾によって報告されている赤外分光法による St - MMA 共重合体の組成分析法を税関分析に応用するとともに, 分析結果を NMR 法による結果と比較検討したので報告する。

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

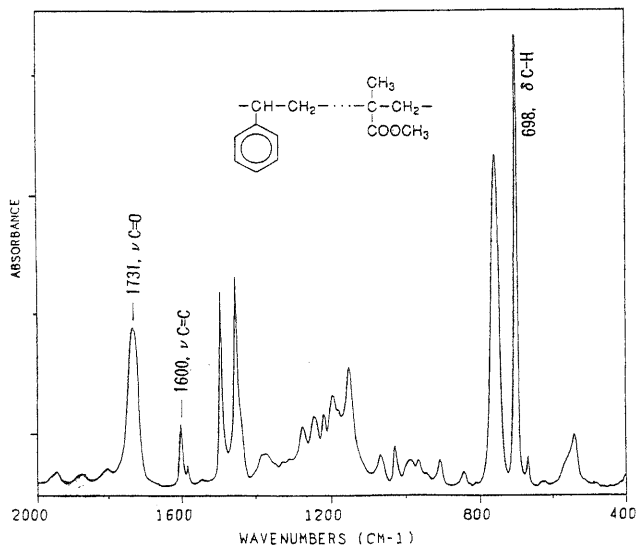


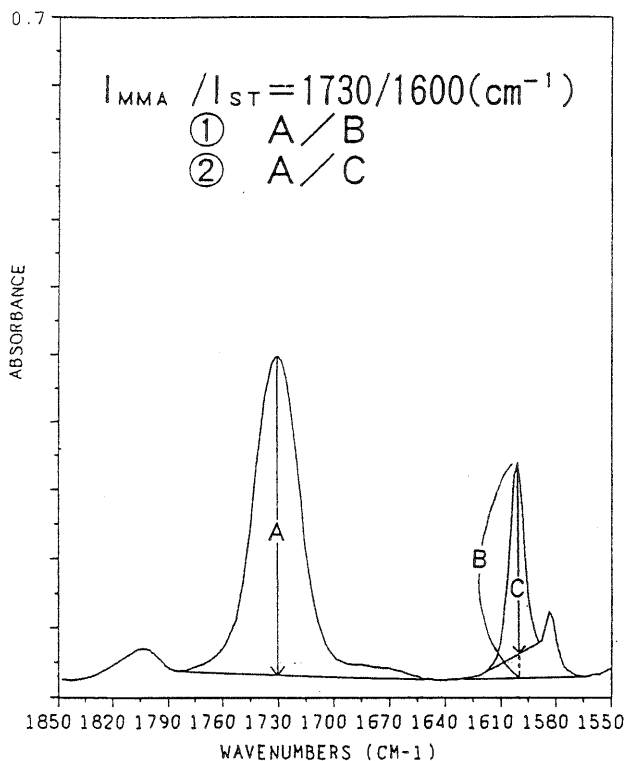
Fig. 1 Infrared spectrum of styrene - methyl methacrylate copolymer.

2. 実験

2.1 試料

標準試料：ポリスチレン，ポリメチルメタクリレート（和光純薬製）

実際試料：ST - MMA 共重合体（MMA58%）を St で希釈したもの
（電気化学工業株式会社製：表示 MMA 含有量：10.15%）



2.2 装置

日本電子 赤外分光光度計 JIR - 100

フーリエ変換核磁気共鳴装置 (FT - NMR) VARIAN VXR 400

溶 媒：重クロロホルム

2.3 共重合比の測定

2.3.1 赤外吸収スペクトルの測定

検量線を作成するために、ポリスチレン (PS), ポリメチルメタクリレート (PMMA) の標準品を混合して重量割合の異なる 5 検体の標準混合試料 (MMA 含有量：5.2, 10.3, 14.9, 20.5, 26.4%) を調製した。各標準混合試料をクロロホルムに加熱溶解後，KBr 板上に塗布し，赤外線ランプ下で乾燥させ各試料について 5 回ずつ赤外吸収スペクトルを測定した。

実際試料は重合割合が異なるもの (2 種類) の適量をクロロホルムに加熱溶解した溶液について標準混合試料と同様にスペクトルを測定した。

2.3.2 NMR スペクトルの測定

各実際試料の一定量を重クロロホルムに溶解して，¹H - NMR スペクトルを測定し，積分強度比から重合割合を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 赤外吸収スペクトル法

3.1.1 特性吸収帯の選択

St - MMA 共重合体の組成分析に有用な特性吸収帯（キーバ

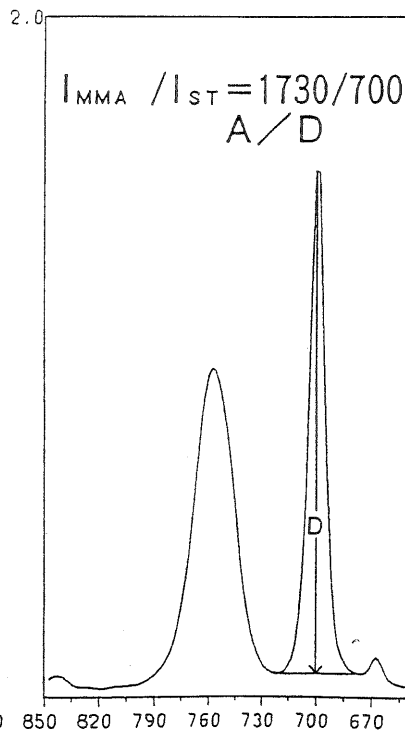


Fig. 2 Infrared spectrum of styrene - methyl methacrylate copolymer.

ンド)として一般的にはPMMAのカルボニル伸縮振動に由来する 1730cm^{-1} の吸収及びPSのベンゼン環のCH面外変角振動による 698cm^{-1} の吸収が用いられる。St - MMA 共重合体の赤外吸収スペクトルを Fig. 1に示した。St - MMA 共重合体の共重合比測定用の特性吸収帯としてPMMAのC=Oの伸縮振動に基づく 1730cm^{-1} 、PSの芳香環のC=C伸縮振動による 1600cm^{-1} の吸収帯又はCH面外変角振動に基づく 700cm^{-1} の吸収帯を選択して検討することとした。

3.1.2 吸光度比測定法の検討

選定した特性吸収帯を用いて吸光度比を求めるにあたり、測定するスペクトルのベースラインの位置設定について 700cm^{-1} のピークについては1種類、 1600cm^{-1} のピークについては2種類の方法を検討し(Fig. 2)、 1730cm^{-1} に対する 1600cm^{-1} 及び 700cm^{-1} の吸光度比を測定した。

3.1.3 再現性及び検量線の作成

5種類の標準混合試料における3.1.1の特性吸収帯及び3.2.2のベースラインについて各5回づつ測定し、各MMA濃度の吸光度比($1730\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 及び $1730\text{cm}^{-1}/700\text{cm}^{-1}$)を求めた結果をTable 1~3に示す。 700cm^{-1} に対する 1730cm^{-1} の吸光度比(A/D)の再現精度は変動係数として5%以上であり良好とはいえない。一方、 1600cm^{-1} に対する 1730cm^{-1} の吸光度比(A/B又はA/C)の再現精度はいずれも変動係数3%未満で良好と考えられ、各吸光度比の平均値とMMA濃度との関連を求めたところ良好な相関関係が得られた。従って、 $1730\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ (A/B)の吸光度比を用いてMMA濃度を算出する方法が望ましいことが判明した。

Table 1 Reproducibility of absorbance ratio (A/D : $1730/700\text{cm}^{-1}$) on each content of Methyl methacrylate and relationship between absorbance ratio and content of MMA.

NO	Content of Methylmethacrylate (%)				
	5.2	10.3	14.9	20.5	26.4
1	0.0967	0.182	0.250	0.368	0.402
2	0.107	0.235	0.273	0.319	0.425
3	0.118	0.217	0.272	0.318	0.400
4	0.0992	0.233	0.248	0.340	0.390
5	0.106	0.216	0.275	0.330	0.441
Average	0.1053	0.2166	0.2690	0.3350	0.4116
Standard deviation	0.00743	0.0212	0.178	0.0205	0.0208
Coefficient of variation	7.05	9.81	6.63	6.12	5.06

$$Y=0.01387X+0.05303 \text{ (Correlation coefficient : } R=0.990)$$

Table 2 Reproducibility of absorbance ratio (A/B : $1730/1600\text{cm}^{-1}$) on each content of Methyl methacrylate and relationship between absorbance ratio and content of MMA.

NO	Content of Methylmethacrylate (%)				
	5.2	10.3	14.9	20.5	26.4
1	0.800	1.457	1.905	2.635	3.103
2	0.808	1.436	2.000	2.507	3.143
3	0.778	1.500	1.950	2.451	3.029
4	0.801	1.500	1.907	2.563	3.014
5	0.796	1.484	1.973	2.538	3.194
Average	0.7966	1.4754	1.9558	2.5338	3.0966
Standard deviation	0.0112	0.0282	0.0429	0.0681	0.0759
Coefficient of variation	1.41	1.91	2.19	2.68	2.45

$$Y=0.1074X+0.3117 \text{ (Correlation coefficient : } R=0.998)$$

Table 3 Reproducibility of absorbance ratio (A/C : $1730/1600\text{cm}^{-1}$) on each content of Methyl methacrylate and relationship between absorbance ratio and content of MMA.

NO	Content of Methylmethacrylate (%)				
	5.2	10.3	14.9	20.5	26.4
1	0.909	1.645	2.162	2.964	3.457
2	0.885	1.647	2.270	2.800	3.507
3	0.875	1.650	2.255	2.762	3.419
4	0.929	1.714	2.229	2.808	3.403
5	0.890	1.643	2.281	2.845	3.567
Average	0.8976	1.6598	2.2259	2.8358	3.4706
Standard deviation	0.0215	0.0304	0.0429	0.0775	0.0671
Coefficient of variation	2.39	1.83	2.42	2.73	1.93

$$Y=0.1199X+0.3647 \text{ (Correlation coefficient : } R=0.997)$$

3.1.4 実際試料の測定

標準混合試料の検量線を用いて実際試料のMMA濃度を求め、メーカー提示のMMA濃度及び $^1\text{H-NMR}$ 法により測定したMMA濃度と比較した結果(Table 4)、近接した値が得られることが確認された。なお、10%より低濃度のMMAの濃度の測定については更に検討する必要があるものと思われる。

Table 4 Content of Methyl methacrylate in unknown samples

NO		1	2
Absorbance ratio (A/B : 1730/1600 cm^{-1})		1.106	2.296
		1.083	2.277
		1.100	2.163
		1.106	2.275
		1.097	2.280
Average		1.098	2.258
Standard deviation		0.00945	0.0539
Coefficient of variation		0.86%	2.39%
MMA (%)	Determined by IR-S	7.28%	18.1%
	Determined by $^1\text{H-NMR}$	8.0	18.1

4. 要 約

赤外分光法による St - MMA 共重合体の組成分析法を検討した。特性吸収帯として PMMA の C=O の伸縮振動に基づく 1730cm^{-1} , PS の芳香環の C=C 伸縮振動による 1600cm^{-1} の吸収帯を用いたところ, 吸光度比と MMA 濃度との間には相関関係が認められ, 税関分析における St - MMA 共重合体の組成分析に赤外吸収スペクトル法が有用であることが認められた。

なお, 本実験にあたり St - MMA 共重合体を一定の組成に調整し提供して頂いた電気化学工業(株)生産技術部試験室長, 林卓治氏に深謝致します。

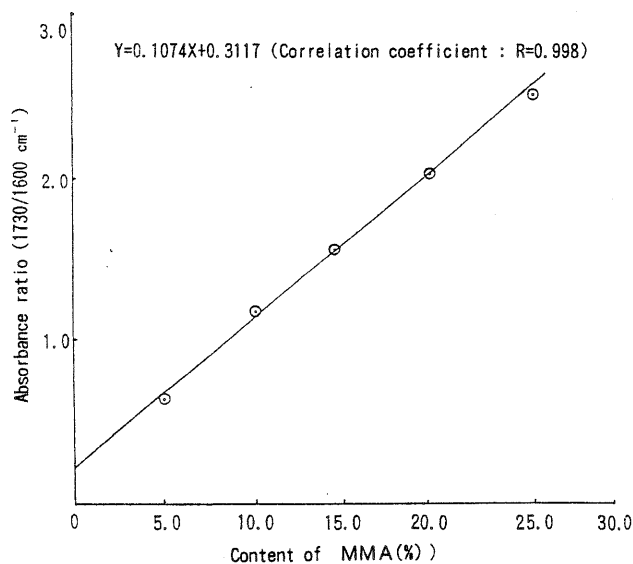


Fig. 3 Relationship between average of absorbance ratio and content of MMA.

文 献

- 1) 社団法人日本分析化学会 高分子分析研究懇談会編「高分子分析ハンドブック」, P.64, 紀伊国屋書店 (1995)
- 2) 未発表
- 3) S. Mori : Journal of Polymer Science, Vol. 38, 547 - 555 (1989)