

赤外吸収スペクトルによる高分子物質の定量分析（その2）

小 山 英 世
林 吉 伸

小 池 俊 治
三 輪 三 郎

赤外吸収スペクトルによる高分子物質の定量分析に関しては、鑑査資料第14号に（その1）を発表したが、その後集収した文献をまとめることが出来たので追加発表する。

Lambert - Beerの法則に関する式の記号は（その1）に準ずる

1 酢酸ビニル，アクリル酸メチル共重合体の共重合組成の分析¹⁾

Fig.1 に示すようにポリ酢酸ビニル（PVA）は 8.0μ に、ポリアクリル酸メチル（PMA）は $7.9, 8.35, 8.55\mu$ に吸収をもつ。

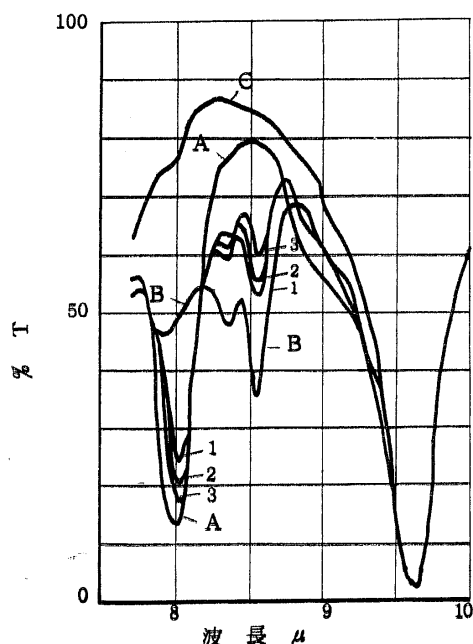


Fig.1 PVA - PMA 共重合体の赤外吸収スペクトル

A 100%PVA	1 0.557 (PVA のモル率)
B 600%PMA	2 0.653 (")
C 溶剤, アセトニトリル	3 0.753 (")

名古屋税関分析室 名古屋市港区海岸通り5

共重合物試料を 2% (W/V) アセトニトリル溶液にして 0.1mm NaCl セルを用いて 8.00μ と 8.55μ における E を測定すると次式から共重合物の組成が求められる。

$$\% \text{PVA} = 70.27 (1.92E_{8.00\mu} - E_{8.55\mu})$$

この方法による共重合率の誤差は 1% 程度である。実際には共重合物の吸収位置はホモポリマーの吸収位置から少しずれ、 8.00μ は 8.05μ に、 8.55μ は 8.57μ に移る。

2 酢酸ビニル，アクリル酸ブチル共重合体の共重合組成の分析²⁾

アクリル酸ブチルが 10% 以上あれば、ポリ酢酸ビニルの 950cm^{-1} (10.53μ) とポリアクリル酸ブチルの 1165cm^{-1} (8.58μ , COC) の吸収の吸光度比から共重合率を求めることが出来る。(Fig.2)

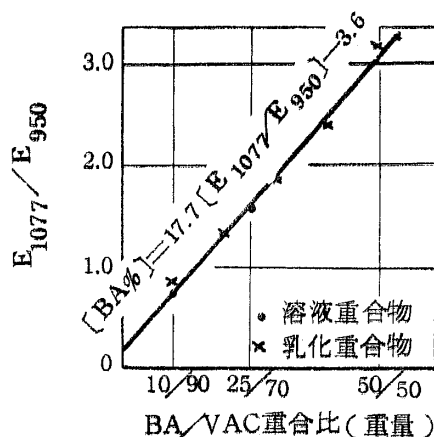


Fig.2 酢酸ビニルアクリル酸ブチル共重合体の検量線

3 セルロース，メタクリル酸メチルグラフト重合体のグラフト度測定³⁾

メタクリル酸メチルの $>\text{C}=\text{O}$ の吸収 5.7μ と、セルロースの吸収 6.1μ をキーバンドとして、ポリメタクリ

ル酸メチルとセルロースの混合物から検量線 (Fig.3) をつくり, ポリメタクリル酸メチルの含有率が 50% まで直線性を示す関係が得られた。試料ははさみでこまかくして KCl 錠剤として測定する。この検量線を用いると 50% までは $\pm 3\%$ の誤差でグラフト量を定量出来る。含有率が 50% 以上のものは適当にセルロースでうすめればよい。

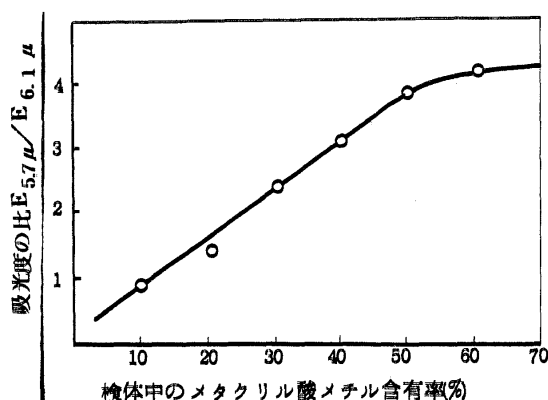


Fig.3 $E_{5.7\mu} / E_{6.1\mu}$ とポリメタクリル酸メチル / 綿の関係

4 アクリル酸エチル - メタクリル酸メチル共重合体の共重合組成の分析⁴⁾

共重合体の赤外吸収スペクトルにはホモポリマーの特性吸収があらわれる。共重合比は 1020 cm^{-1} (9.80μ)

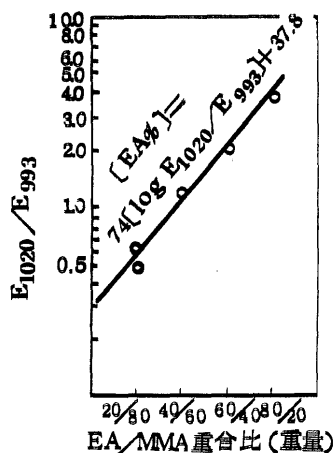


Fig.4 アクリル酸エチル - メタクリル酸メチル共重合体の検量線

と 993 cm^{-1} (10.07μ) の吸収の吸光度比から求めることが出来る。(Fig.4)

5 アクリル酸ブチル - メタクリル酸メチル共重合体の共重合組成の分析⁴⁾

この共重合体の赤外吸収スペクトルにもホモポリマーの特性吸収があらわれ, 共重合比は 1070 cm^{-1} (9.35μ) と 993 cm^{-1} (10.07μ) の吸光度から求めることが出来る。

(Fig.5)

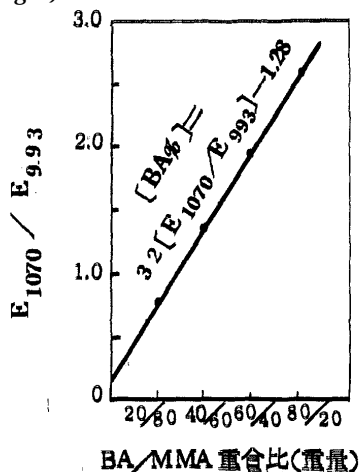


Fig.5 アクリル酸ブチル - メタクリル酸メチル共重合体の検量線

6 ポリスチレン系ポリマーの分析

6.1 耐衝撃性ポリエチレンゴム含有量の測定⁵⁾

二硫化炭素溶液について $10.1 \sim 10.6\mu$ をベースラインとし, 10.30μ (ブタジエンの trans 1, 4 二重結合) の吸光度を測定し, 検量線より求める。

6.2 スチレン - アクリロニトリル共重合体中のアクリロニトリルの定量^{6) 7)}

任意の厚さのフィルムについて 4.5μ および 6.25μ の吸光度比を求め, Fig.6 の検量線よりアクリロニトリルの含有量を得ることが出来る。

Scheddel⁷⁾ は 40 mg/ml の塩化メチレン溶液とし, 0.8 mm のセルを用いて, アクリロニトリル 50% まで $\pm 0.5\%$ の正確度で定量している。キーバンド及び吸光係数は Table 1 の通りである。

資料：小山，小池，林，三輪

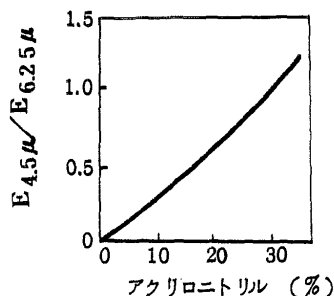


Fig.6 スチレン - アクリロニトリル共重合物中のアクリロニトリル含有量と吸光度比の関係

Table 1 スチレン - アクリロニトリル共重合物の各成分の吸光係数

成分 \ 波長 μ	6.2	4.4
スチレン	0.957	0.000
アクリロニトリル	0.000	1.543

6.3 スチレン - メタクリル酸メチル共重合物中のメタクリル酸メチルの定量⁵⁾

スチレンの 14.3μ およびメタクリル酸メチルの 5.77μ をキーバンドとして定量することが出来る。

7 エチレン - プロピレン共重合物中のプロピレンの定量^{8) - 11)}

エチレン - プロピレン共重合物の赤外吸収スペクトルの一例を Fig.7 に示す。

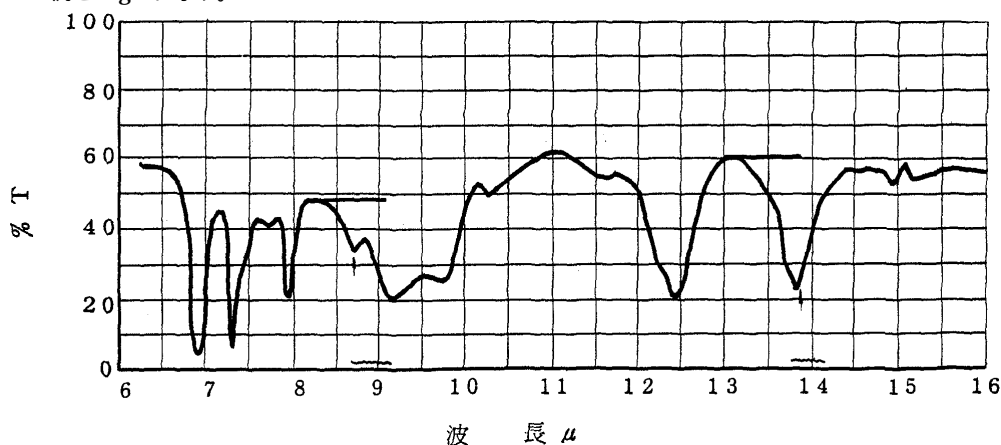


Fig.7 エチレン - プロピレン共重合物の赤外吸収スペクトル

$$E_{8.7\mu} / E_{13.9\mu} = 0.345$$

プロピレン モル% 33 (溶液法)

Natta らは試料を四塩化炭素溶液にして 7.25μ の吸収を測定することによりプロピレン含量を求めたが、Wei⁹⁾ は 40 - 50mg の粉末状の試料をアルミニウムにはさんで水圧機にかけ ($30\text{ton} / \text{sq. foot}, 400^\circ \text{F}$ で 30 分)、フィルムにして 8.7μ と 13.9μ の吸光度を測定し、その比 $E_{8.7\mu} / E_{13.9\mu}$ と、溶液法で得られたプロピレン含量から Fig.8 の検量線を得た。このフィルム法はフィルム作りを含めて 15 分位で測定出来るという。

Corish¹⁰⁾ は上記の方法のよくないことを指摘し、 7.25μ と 6.82μ を用いることを提案している。

Gössel¹¹⁾ も組成分析の結果を報告している。

8 ポリエチレン中のメチル基の定量^{12) - 16)}

Fox ら¹²⁾ はポリエチレンの分岐度の測定に 3.38μ 及び 3.48μ の伸縮振動を利用したが、その後は変角振動がよく利用されている。

Slowinski ら¹³⁾ は n - Octapentacontane ($\text{C}_{58}\text{H}_{118}$), Hexatriacontane ($\text{C}_{36}\text{H}_{74}$), Octacosane ($\text{C}_{28}\text{H}_{58}$) 三種の炭化水素を標準試料として、0.004 のセルを用い、150 で 1370cm^{-1} (メチレン基の変角振動) 及び 1378cm^{-1} (メチル基の変角振動) の吸光度 (Fig.9) を測定し、Fig.10 のような検量線を得た。ポリマーはおよそ 0.004 の厚さのフィルムを NaCl 板の間にはさみ、ホルダーで

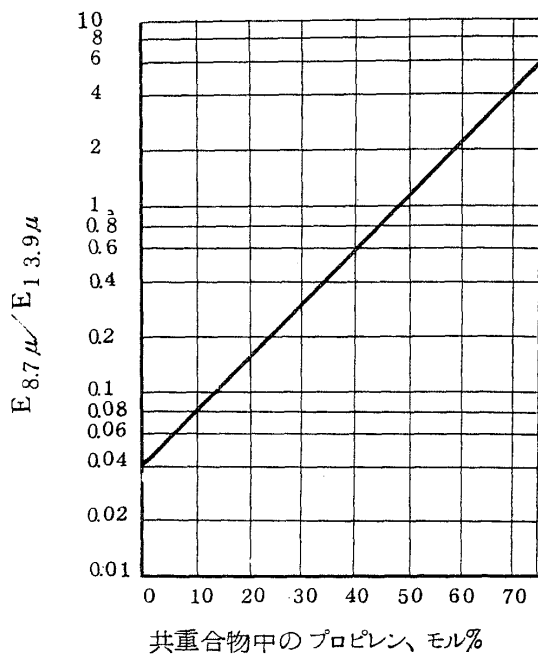


Fig.8 フィルム法による吸光度比と溶液法によるプロピレン含量の関係

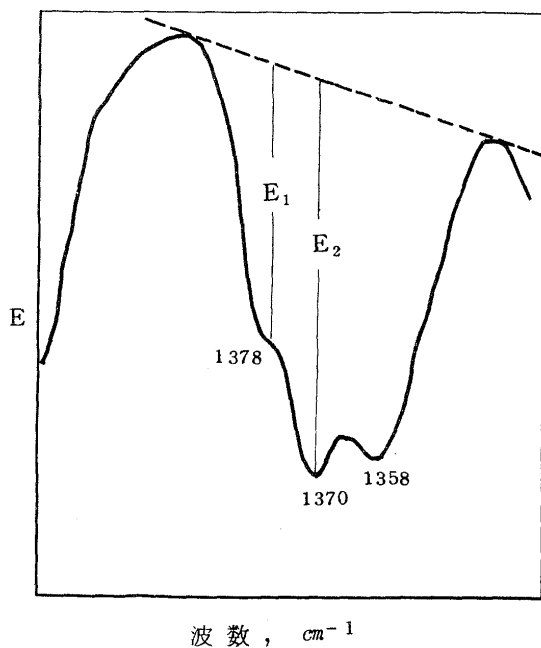


Fig.9 ポリエチレンの7~7.5 μ 領域

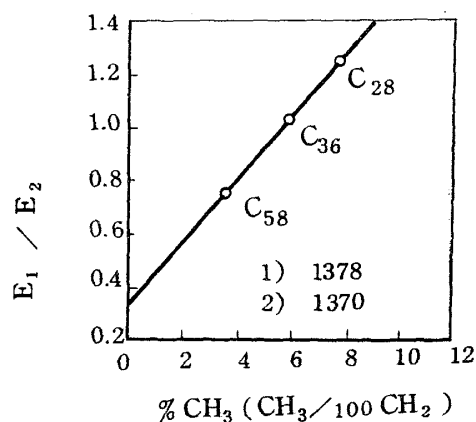


Fig.10 ポリエチレン分岐度の検量線
固定して同じく 150 で測定する。

標準試料には低分子の炭化水素が用いられているが、最近ではジアゾメタン法で特定の側鎖を入れて標準試料をつくる方法も行われている。Table 2 にその他のメチル基測定法を示した。

9 エポキシ樹脂の分析

9.1 エポキシ当量の測定¹⁷⁾

エポキシ当量はエポキシ基 1 グラム当量あたりのエポキシ樹脂の重量 (グラム数) である。ビスフェノール型の場合、6.21 μ と 10.95 μ の吸収の強度比と、化学的方法によって得られたエポキシ当量との間には Fig.11 の関係がある。

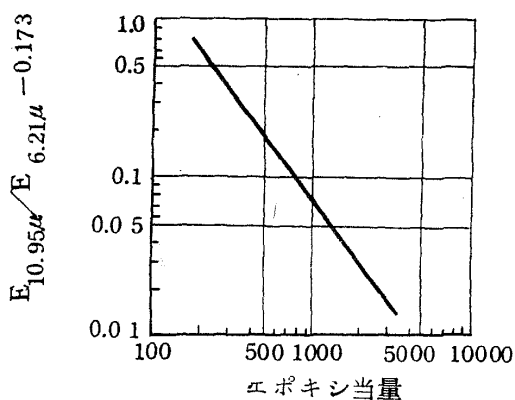


Fig.11 エポキシ当量の検量線

資料：小山，小池，林，三輪

Table 2 ポリエチレン中のメチル基の測定法

研究者	カーバンド (cm^{-1})	計 算 式
Crossら ¹⁴⁾	1378 891	$[\text{CH}_3]/[\text{C}] = 1.55 \times 10^{-2} K_{1378}$ $[\text{CH}_3]/[\text{C}] = 1.28 \times 10^{-2} K_{891}$
Bryantら ¹⁵⁾	1378	$[\text{CH}_3]/[\text{100C}] = 0.113 K_{1378} (\text{CaF}_2)$ $[\text{CH}_3]/[\text{100C}] = 0.150 K_{1378} (\text{NaCl})$
Willbourn ¹⁶⁾	1378 770 (エチル) 745 (ブチル)	$[\text{CH}_3]/[\text{1000C}] = 0.85 K_{1378}$ $[\text{C}_2\text{H}_5]/[\text{1000C}] = 5.0 K_{770}$ $[\text{C}_4\text{H}_9]/[\text{1000C}] = 8.0 K_{745}$

9.2 スチレン化エポキシ樹脂およびそのエステルの組成分析¹⁸⁾

スチレン量は 697cm^{-1} と 830cm^{-1} との吸収の吸光度比から求めることが出来る。

9.3 アミノエポキシ樹脂の組成分析

エポキシ樹脂と尿素樹脂の割合は 1510cm^{-1} 又は 1183cm^{-1} と 1650cm^{-1} の吸収の吸光度比から求め¹⁹⁾、尿素樹脂と脂肪酸の割合は 1650cm^{-1} と 1740cm^{-1} の吸収の吸光度から求められる。又メラミン樹脂の場合は 1550cm^{-1} と 1510cm^{-1} の吸収の吸光度比から求められる。²⁰⁾

10 アルキッド樹脂の油長の測定²¹⁾

フタル酸エステル，脂肪酸エステルおよび酸のカルボニルに基づく 1735cm^{-1} の吸収と，主に油の脂肪酸の炭化水素にもとづく 2930cm^{-1} (3.41μ) の吸収の吸光度比より油長を求めることが出来る。(Fig.12)

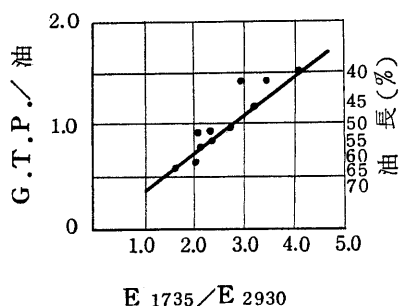


Fig.12 アルキッド樹脂の油長の検量線

11 アクリロニトリル - ブタジエンゴム中のアクリロニトリルの定量²²⁾²³⁾

岩塩板上につくった薄膜で赤外吸収スペクトルを測定し， $2174, 2237, 2857\text{cm}^{-1}$ における透過率 %T を求める。 $\text{C}\equiv\text{N}$ による 2237cm^{-1} の吸収と， CH による 2857cm^{-1} の吸収の吸光度 E を求めるのであるが， 2174cm^{-1} における透過光の強さを 100%透過と仮定して E を求めるとアクリロニトリル含有率の広い範囲にわたってよい結果がえられる。

$$E_{2237} = \log_{10} (T_{2174} / T_{2237})$$

$$E_{2857} = \log_{10} (T_{2174} / T_{2857})$$

上式より E を計算し， E_{2237} / E_{2857} を求め，Fig.13 より直接アクリロニトリル含有率を求める。

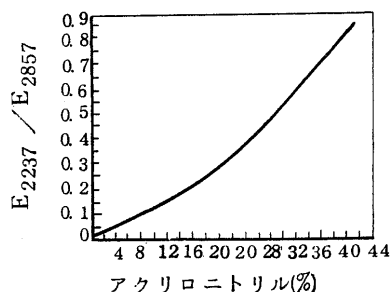


Fig.13 吸光度比とアクリロニトリル%

Small²³⁾ は加熱プレスしたフィルムの状態で， $2920, 2230\text{cm}^{-1}$ の吸光度を測定してアクリロニトリルの量を求めている。

12 メチルイソプロペニルケトン - ブタジエン - アクリロニトリル三元共重合物の組成分析²⁴⁾

この三元共重合物は Fig.14 のように，アクリロニトリ

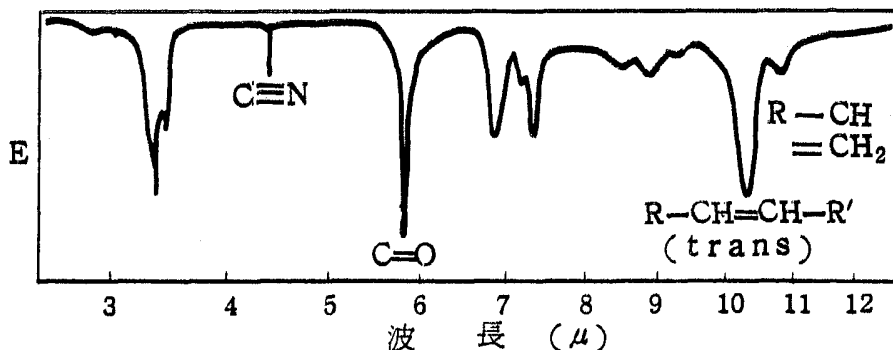


Fig.14 メチルイソプロペニルケトン - ブタジエン - アクリロニトリル三元共重合物の赤外吸収スペクトル

ル (VCN) は 4.45μ ($C \equiv N$), メチルイソプロペニルケトン (MIK) は 5.90μ ($C=O$), ブタジエン (B) は 10.98μ ($RCH=CH_2$) 及び 10.35μ ($trans R_1-CH=CH-R_2$) の特性吸収を示す。各成分の特性吸収について次式が成立する。

$$E_B = a_B b c_B \quad (1)$$

$$E_{VCN} = a_{VCN} b c_{VCN} \quad (2)$$

$$E_{MIK} = a_{MIK} b c_{MIK} \quad (3)$$

これより次式がみちびかれる。

$$\frac{E_{VCN} c_B}{E_B c_{VCN}} = \frac{a_{VCN}}{a_B} = K_V \quad (4)$$

$$\frac{E_{MIK} c_B}{E_B c_{MIK}} = \frac{a_{MIK}}{a_B} = K_M \quad (5)$$

K_V, K_M は標準試料より夫々 $0.354, 3.24$ と求められた。標準試料として C^{14} でラベルしたメチルイソプロペニルケトンを合成し, これを用いて三元共重合物をつくり, この放射能測定によりメチルイソプロペニルケトンの量を, デュマ法による窒素量によりアクリロニトリルの量を求め, 全体の量からこの二成分及び灰分の量を差し引いてブタジエンの量を求める。(4)(5)式及び

$$C_B + C_{VCN} + C_{MIK} = 100\%$$

より各成分の割合を求めることが出来る。

試料はラテックスをガラス板上で乾燥してフィルムを作り, 5.9μ の $C=O$ の吸収が, $0.7 \sim 1.0$ の間にあるように調整する。吸収の強さはベースライン法により測定し, 分析誤差は $\pm 2\%$ 以下である。

1.3 NBR, フェノール樹脂混合物の半定量分析^{2,5)}

Sargent ミクロ燃焼炉, これに固定出来る燃焼管,

ドライアイストラップ及び減圧装置より成る熱分解装置で $2g$ の試料を $2mmHg$ の減圧下, 室温から 550 まで 15 分で昇温させて分解し, ドライアイストラップと導管に出来た分解物を $30:70$ のアセトン - クロロホルム混合溶剤で洗い, 溶剤を蒸発させタール状の分解生成物を得る。これを $0.05mm$ のスペーサーを用いて $NaCl$ 板にはさみ, ベースライン法により 2.95μ と 4.48μ の吸収の吸光度比を測定し, Fig.15 の検量線よりフェノール樹脂の量を求めることが出来る。

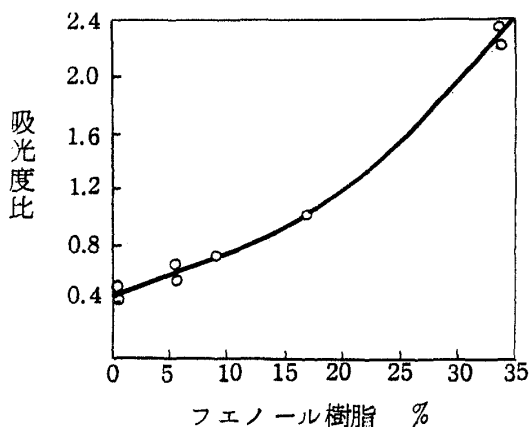


Fig.15 0~33.3%フェノール樹脂ブレンドブナNゴムの検量線

Adams ら^{2,6)} はコーティング中のポリアクリロニトリルの量を, NBR を標準物質に使い溶液法で行っている。

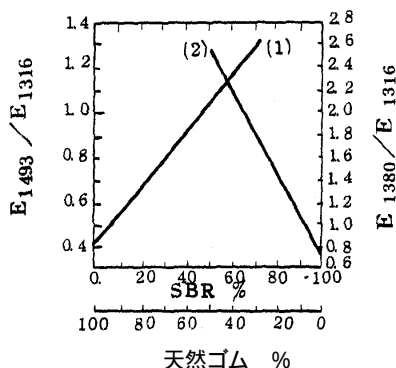
資料：小山，小池，林，三輪

1 4 天然ゴム - SBR混合物 中のSBRの定量^{27) 28)}

岩塩板上に薄膜をつくり，1316，1380，1493 cm^{-1} における透過率%Tを測定し，

$$E = \log_{10} (100 / T)$$

より吸光度を求め，更に吸光度比 E_{1493} / E_{1316} ， E_{1380} / E_{1316} を算出し，Fig.16より直接SBRの含有率(Wt%)を求める。薄膜の厚さは各波数における透過率が20～65%の範囲内にあるように調整する。標準試料については単にGR-Sとあるだけである。

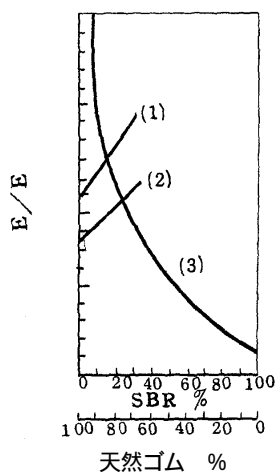


(1) E_{1493} / E_{1316} vs. SBR%

(2) E_{1380} / E_{1316} vs. 天然ゴム%

Fig.16 吸光度比とSBR%

田中ら²⁸⁾は熱分解法を用いている。試料2gを試験管にとり，よく温度調節した電気炉を用いて520℃で熱分解する。液状の生成物をエーテルで希釈しボウ硝で



(1) $(E_{1495} / E_{1458}) \times 10^2$

(2) $(E_{1603} / E_{1458}) \times 10^2$

(3) $(E_{889} / E_{698}) \times 10$

Fig.17 吸光度比とSBR%

脱水してからエーテルを追い出し，残った液を2枚の岩塩板にはさんで赤外吸収スペクトルを測定する。吸光度比 E_{889} / E_{698} とFig.17から混合割合を直接求めることが出来る。SBRが30%以下の時は精度が乏しいので，1458，1495，1603 cm^{-1} の吸光度を求め E_{1495} / E_{1448} ， E_{1603} / E_{1458} とFig.17から混合割合を求めた方がよい。SBR標準試料にはGR-S1500を用いている。なおくわしくは文献，或いは高分子分析ハンドブック 朝倉書店を参照されたい。

1 5 天然ゴム - IIR混合物の分析²⁸⁾

14の熱分解と同じ方法で試料調整し，816，1227 cm^{-1} における吸光度Eを求め，その比 E_{816} / E_{1227} とFig.18より混合割合を直接求めることが出来る。IIR標準試料にはGR-I15を用いている。

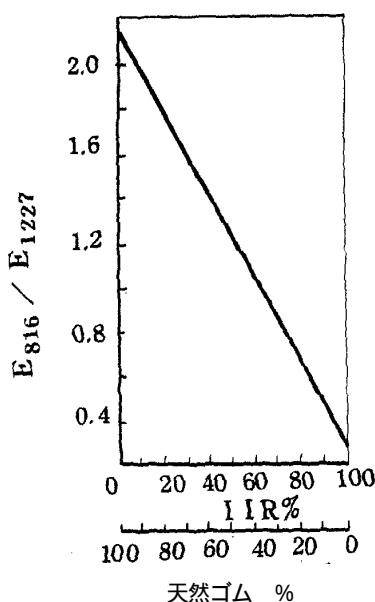


Fig.18 吸光度比とIIR%

1 6 ウレタンゴムの組成分析²⁹⁾

マイクロトームで切つて(15×5mm，厚さ10～20μ)，3～4倍に延伸したポリエステルウレタンの薄膜のスペクトルで，約3300 cm^{-1} (NH)又は約800 cm^{-1} (CH，芳香核水素の面外変角振動)における吸収とジイソシアネートの量との関係は，1,5-Naphth-alene diisocyanate (NDI)とP-Phenylene diisocyanate (PDI)を含むポリウレタンの場合よい結果が得られる。

18%の NDI を含むポリウレタンの 9 サンプルにつ

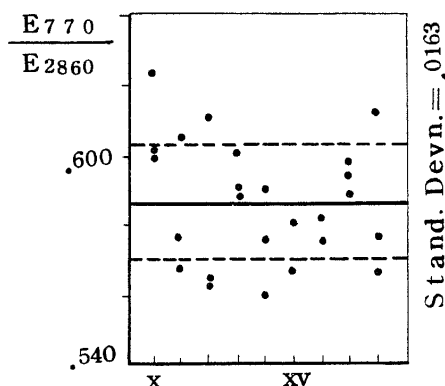


Fig.19 18%1.5 - ナフタレンジイソシアネートを含むポリマーの E_{770} / E_{2860}

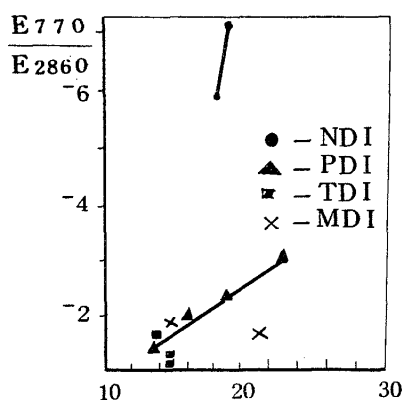


Fig.20 異ったジイソシアネートを含むポリマーの E_{770} / E_{2860}

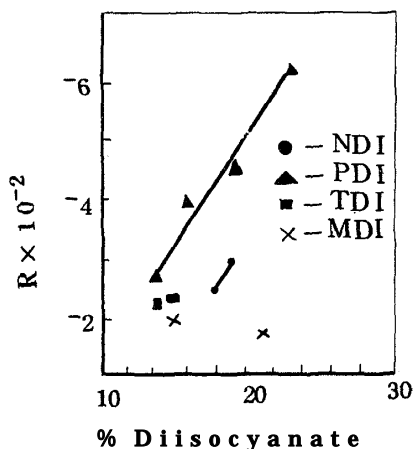


Fig.21 $R (= E_{3330} / E_{1860} \div \text{分子量})$ とジイソシアネート含量との関係

いての E_{770} / E_{2860} の値は Fig.19 のようになっている。標準偏差は $\pm 2\%$ である。

Fig.20 は様々のイソシアネートの、種々の%の E_{770} / E_{2860} の値を示している。Fig.21 は R 即ち E_{3330} / E_{2860} をジイソシアネートの分子量で割った値を、ジイソシアネートの%に対してプロットしたものである

1.7 ポリイソプレンの結合様式の分析^{30)~32)33)}

ポリイソプレンの結合様式には Cis - 1.4, trans - 1.4, 1.2, 3.4 の4種類がある。その赤外吸収スペクトルを Fig.22 に示す。

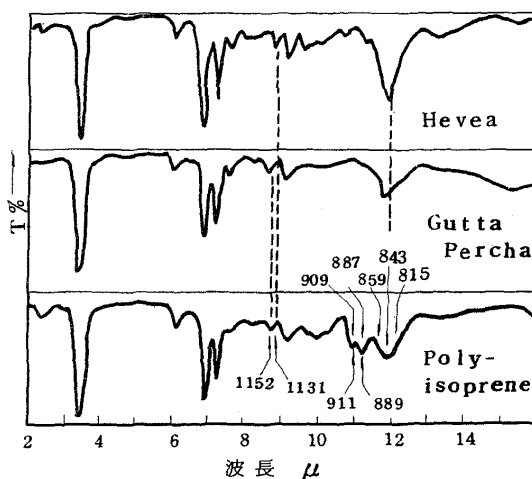


Fig.22 ポリイソプレンの赤外吸収スペクトル
試料を十分精製し、20g/l 程度の二硫化炭素溶液としスペクトル測定を行なう。測定後一定量をとって溶剤をとばし秤量して濃度を正確に算出する。

1mm の岩塩窓セルを用いて赤外吸収スペクトルを測定し、各成分の特性吸収である 836, 889, 906, 1128, 1151 cm^{-1} における吸光度 E を求める。各波数における E とセル厚さ b (cm), 濃度 c (モル/l) との間に次の連立方程式が成立し、これを解けば各組成の濃度が求められる。

$$E_{836} / b = 19.9C_c + 9.84C_t + 1.95C_{3.4} + 0.633C_{1.2}$$

$$E_{889} / b = 1.79C_c + 1.92C_t + 145C_{3.4} + 10.2C_{1.2}$$

$$E_{906} / b = 1.75C_c + 2.52C_t + 7.36C_{3.4} + 149C_{1.2}$$

$$E_{1128} / b = 6.18C_c + 2.01C_t + 1.82C_{3.4} + 3.53C_{1.2}$$

$$E_{1151} / b = 3.40C_c + 6.06C_t + 1.54C_{3.4} + 3.53C_{1.2}$$

ただし C_c はシス - 1.4, C_t はトランス - 1.4, $C_{3.4}$

資料：小山，小池，林，三輪

は 3.4, C_{1.2} は 1.2 の濃度をあらわす。

又，次のようにして求めた Total Found% が 100 ± 10% 以内におさまれば分析結果は信用出来るが，これ以上の誤差がある場合には不純物などの影響があらわれたと考えられる。

$$\text{Total Found\%} = \frac{\text{分析によって求めた各成分の濃度の総計}}{\text{試料液の濃度}} \times 100$$

ただし濃度はすべて 1l 当りのイソプレン単量体のモル数であらわす。

Small²³⁾ は 2.5% (W/W) の四塩化炭素溶液とし，1.0cm のセルを用いて 2.46 μ の E を測定して cis - 1.4 及び trans - 1.4 の定量を行っている。吸光係数は cis - 1.4, 0.166, trans - 1.4, 0.127 である。

その他の研究者の報告を Table 3 に示す。

1 8 ポリブタジエンの結合様式 的分析^{34) ~ 38)}

ポリブタジエンの結合様式にはシス - 1.4, トランス - 1.4, 1.2 の三つが考えられる。これらの各成分の定量はポリイソプレンの場合とほぼ同じで，ポリマーの二硫化炭素溶液を用いて赤外吸収スペクトルを測定し，各成分の特性吸収における吸光度，吸光係数，成分濃度，セルの厚さに関する連立方程式を解いて各成分の濃度を求めることが出来る。

各研究者の報告を Table 4 に示す。

Morero ら³⁴⁾ は標準物質に高純度の異性構造のポリブタジエンを使用しているのですぐれている。Morero らの吸光係数を使って直ちに成分の%を求める式を導くと次の様になる。

$$C = (0.17455E_c - 0.00151Ev) \times 100 / b$$

$$V = (0.03746Ev - 0.00070Ec) \times 100 / b$$

$$T = (0.04292Et - 0.00129Ev) \times 100 / b$$

ただし Et = E_{10.34.....10.34 μ} の吸光度

Ev = E_{10.95 ~ 10.98.....10.95 ~ 10.98 μ} の間のピークの吸光度

Ec = E_{13.50 ~ 13.65.....13.50 ~ 13.65 μ} の間のピークの吸光度

b.....セル光路長 (cm)

p.....重合体濃度 (mg / 100cc),
溶液.....二硫化炭素

$$\text{cis} - 1.4\% = c / p \times 100 = C$$

$$1.2 \quad \% = v / p \times 100 = V$$

$$\text{trans} - 1.4\% = t / p \times 100 = T$$

1 9 SBR の結合様式 的分析^{35) 37)}

SBR の組成としてはポリブタジエンのシス - 1.4, トランス - 1.4, 1.2, およびスチレンの 4 つが考えら

Table 3 ポリイソプレン各種分析法のキーバンドと吸光係数*

Richardson ³¹⁾	キーバンドμ	1 1 0 0	1 1 2 7	1 2 2 5	1 1 8 5	1 1 6 6
	1.2	1 4 9	5.7 3	0.3 1	0.6 2	1.0 2
	3.4	7.4 8	1 5 9	0.6 9	1.8 0	3.8 7
	cis-1.4	2.7 2	4.5 6	6.7 8	1.9 2	8.0 6
	trans-1.4	2.4 0	3.2 6	6.7 8	1.1 3	8.0 6
Binder ³²⁾	キーバンドμ	1 0 9 8	1 1 2 5	8.6 8	8.8 4	
	1.2	1 4 9	1 0.1 9 9	3.5 3 1	3.5 3 1	
	3.4	7.3 6 3	1 4 5	1.5 4 1	1.8 1 5	—
	cis-1.4	1.8 6 0	1.5 3 0	3.5 8 3	6.5 1 8	
	trans-1.4	2.2 7 7	1.8 8 5	5.9 2 7	1.9 3 4	
Moreno ³³⁾	キーバンドμ		1 1 2 2	7.2 2	7.2 6	
	1.2		—	—	—	
	3.4	—	1 0 1	3.7 4	3 2. 6	—
	cis-1.4		—	3.7 6	2 4. 0	
	trans-1.4		—	1 7. 5	6.7 2	

* 単位 (mol⁻¹, l, cm⁻¹)

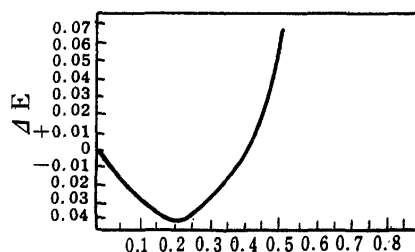
赤外吸収スペクトルによる高分子物質の定量分析 (その2)

Table 4 ポリブタジエン各種分析法のキーバンドと吸光係数*

	キーバンド μ	1 0.3 5	1 0.9 5 ~ 1 0.9 8 ^{**}	1 3.5 0 ~ 1 3.6 5 ^{***}
Morenoら ³⁴⁾	trans-1.4	2.3 3	0	0
	1.2	0.0 8 2 8	0.6 7	0.0 2 3 1
	cis-1.4	0.0 6 0 9	0.0 1 0 7	0.5 7 3
Hampton ³⁵⁾	キーバンド μ	1 0.3 4	1 1.0 0	1 3.8 0
	trans-1.4	2.5 4 2	0.0 5 5	0.0 0 7
	1.2	0.0 9 8	3.1 9 3	0.0 5 0
	cis-1.4	0.0 5 8	0.0 3 7	0.5 5 1
Silasら ³⁶⁾	キーバンド μ	1 0.3 4	1 1.0 0	1 2.0 0 ~ 1 5.7 5 ^{***}
	trans-1.4	2.4 6	0.0 4 4 4	0.0 1 5 9
	1.2	0.1 2 4	3.4 0	0.0 8 6 9
	cis-1.4	0.0 8 1 4	0.0 3 5 1	0.1 8 7
Binder ³⁷⁾	キーバンド μ	1 0.3 4	1 0.9 8	1 4.7 0
	trans-1.4	1 0 9	3.0	2.4
	1.2	7.4	1 4 5	1.2
	cis-1.4	9.5	4.4	2 3

*単位 (l, g^{-1}, cm^{-1}) 但し Binder は (mol^{-1}, l, cm^{-1})**ピーク吸光係数 ***面積吸光係数 $\log(Iod / Id)$

れるが、これらの定量分析はポリイソブレン、ポリブタジエンと同様の方法で行なうことが出来る。



スチレン濃度 (mole/l)

Fig.23 スチレン濃度と吸光度補正值

Table 5 に Binder³⁷⁾ によって求められた吸光係数を示す。700 cm^{-1} のスチレンの特性吸収における吸光度 E を Fig.23 の補正曲線を使つて補正するとよい結果が得られる。初めに求めたスチレン濃度より補正值 E を求め、E を補正する。新しく得られた E を用いて再び連立方程式を立て、これを解いてスチレン濃度を求め補正曲線より補正值を求める。この操作を E が 0 となるまでくり返し最後に求められた E を 700 cm^{-1} における吸光度として採用する。

Table 6 に Hampton³⁵⁾ の求めた吸光係数を示す。

Table 5 SBR の各結合様式の吸光係数($l/cm, mole$)³⁷⁾

波長 cm^{-1}	シス-1.4	トランス-1.4	1.2	スチレン
680	2.30	2.4	1.2	5.5
700	20.0	2.3	1.4	15.4
911	4.4	3.0	1.45	8.0
967	9.5	1.09	7.4	2.6

Table 6 SBR の各結合様式の吸光係数($l/cm, g$)³⁵⁾

波長 cm^{-1}	699	724	910	967
スチレン	2.703	0.038	0.064	0.050
シス-1.4	0.385	0.551	0.037	0.058
1.2	0.153	0.050	3.193	0.098
トランス-1.4	0.005	0.007	0.055	2.542

20 ポリクロロブレンの結合様式の分析³⁹⁾

ポリクロロブレン中の 4 種の結合様式が Table 7 の波数の吸収を用いて定量出来る。

資料：小山，小池，林，三輪

Table 7 ポリクロ・ブレンの結合様式
を定量するための吸収

結 合	利用吸収 (cm ⁻¹)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \end{array} -$	1662
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array} -$	1653
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	922
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	883

2.1 メタクリル酸メチル - ブタジエン
共重合物の結合様式の分析⁴⁰⁾

Small⁴⁰⁾ はメタクリル酸メチル，トランス - 1.4 ブタジエン，1.2 ブタジエンの定量のため Table 8 に示すキーバンドと吸光係数を求めた。

Table 8 メタクリル酸メチルブタジエン共重合物の結合様式定量のための吸収及び吸光係数 (conc, W / W%, length mm)

波 長 cm ⁻¹	1725	967	909
メタクリル酸メチル	4.31	0.317	0.124
トランス - 1.4 ブタジエン	—	2.99	0.035
1.2 ブタジエン	—	0.264	3.87

2.2 ゴム混合物の分析⁴¹⁾

Cirillo⁴¹⁾ はネオプレン，ブチルゴム，天然ゴム，GR - S 混合物の定量のために，Table 9 のキーバンドと吸光係数をフィルム法で求めた。

Table 9 ゴム混合物分析のための吸収
および吸光係数

波 長 μ	8.92	8.15	11.96	14.33
ネオプレン	1.00	0.28	0.39	0.00
ブチルゴム	0.00	1.37	0.00	0.00
天然ゴム	0.00	0.08	1.40	0.00
GR-S	0.00	0.00	0.00	2.00

む す び

2 回にわたって高分子物質の赤外吸収スペクトルによ

る定量分析について文献の紹介を主として記して来たがこの計画を立てていたころにくらべてこれに関する成書が沢山出て来るようになった。それらの成書にも支えられてかなりかぎられた範囲の上すべりなものはあったが発表をおろることが出来て幸いである。これから赤外による高分子物質の定量に関する文献は発表されていくが，折にふれ御教示をお願い致します。

文 献

- 1) S.N.Chinai, R.H.Campbell, *Anal. Chem.*, 33, 577 (1961)
- 2) 神原周，藤原鎮男編集，“高分子分析ハンドブック”P. 1005 朝倉書店
- 3) 高山雄三，井手文雄，吉沢海山，工化，64，704 (1961)
- 4) “高分子分析ハンドブック”P，1006
- 5) 全 上 P，825
- 6) 旭ダウ（株）分析データ
- 7) R. T. Scheddel, *Anal. Chem.*, 30, 1303, (1958)
- 8) G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro, *Chem. Ind.*, (Milan), 39, 733, (1957)
- 9) P. E. Wei, *Anal. Chem.*, 33, 215 (1961)
- 10) P. J. Corrish, *Anal. Chem.*, 33, 1798 (1961)
- 11) T. Gössl, *Makromol. Chem.*, 42, 1, (1960)
- 12) J. J. Fox, A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc.*, A175, 208, 226 (1940)
- 13) E. J. Slowinski, Jr., H. Walter, R. L. Miller, *J. Polymer. Sci.*, 19, 353 (1956)
- 14) L. F. Cross, R. B. Richards, H. A. Willis, *Disc. Faraday. Soc.*, No. 9, 235 (1950)
- 15) W. M. D. Bryant, R. C. Voter, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6113 (1953)
- 16) A. H. Willbourn, *J. Polymer Sci.* 44, 569 (1959)
- 17) R. E. Kagarise, L. A. Weinberger, *Infrared Spectrophotography of Plastics and Resins* PB Report 111438(1954); H, Lee, K, Neville, *Epoxy Resins* P. 22, Mc - Graw-Hill (1957)
- 18) J. G. Fraser, A. W. Pross, *Off. Dig.*, 29, 75 (1957)
- 19) N. M. Peacock, A. W. Pross, *Off. Dig.*, 27, 702 (1955)
- 20) C. P. A. Kappelmeier, *Chemical Analysis*

- of Resin - Based Coating Materials ,
P. 428, Interscience (1958)
- 21) J. G. Fraser, N. M. Peacock A. W. Pross,
Chemical Analysis of Resin - Based Coat
ing Materials (Ed. C. P. A. Kappelmeier)
P. 422, Interscience (1959)
- 22) H. L. Dinsmore, D. C. Smith, *Anal. Chem.* , 20
11, (1948)
- 23) R. M. B. Small, *Anal. Chem.* , 31, 1742 (1959)
- 24) G. B. Sterling, J. G. Cobler, D. S. Erley, F. A.
Blanchard, *Anal. Chem.* , 31, 1612 (1959)
- 25) F. F. Bentry, G. Rappaport, *Anal. Chem.* , 26,
1980 (1954)
- 26) M. L. Adams, M. H. Swann, *Anal. Chem.* , 31,
960
(1959)
- 27) H. L. Dinsmore, D. C. Smith, *Anal. Chem.* ,
20, 11(1948)
- 28) 田中武英, 狩野任澄, 東広己, ゴム協, 30,
762 (1957)
- 29) P. J. Corish, *Anal. Chem.* , 31, 1298 (1959)
- 30) 神原周, 川崎京市, 北島孫一, 古谷正之編集“ 合成
ゴムハンドブック. ” P. 728, 朝倉書店(神原周, 山
崎升, 住江太郎)
- 31) W. R. Richardson, A. Sacher, *J. Polymer Sci.* ,
10, 353 (1953)
- 32) J. L. Binder, H. C. Ransaw, *Anal. Chem.* , 29,
503 (1957)
- 33) F. Ciampelli, D. Morero, M. Cambini,
Makromol. Chem. , 61, 250 (1963)
- 34) D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri, F. Cia -
mpelli, *Chim. Ind.* 41, 758(1959)
- 35) R. R. Hampton, *Anal. Chem.* , 21, 923 (1949)
- 36) R. S. Silas, J. Yates, V. Thornton, *Anal.*
Chem. , 31, 529(1959)
- 37) J. L. Binder, *Anal. Chem.* , 26, 1877 (1954)
- 38) E. J. Hart, A. W. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* , 71,
1980 (1948)
- 39) J. T. Maynard, W. E. Mochel, *J. Polymer Sci.* ,
13, 251(1954)
- 40) R. M. B. Small, *Anal. Chem.* , 31, 478 (1959)
- 41) V. A. Cirillo, *Anal. Chem.* , 32, 299 (1960)
- 42) 近畿化学工業会編 “ 赤外吸収スペクトル ” 朝倉書店
- 43) G. M. Kline Analytical chemistry of
polymers, , Interscience
- Quantitative Analysis of Polymers by Infrared
Spectroscopy
EISEI OYAMA, SHUNGI KOIKE, YOSHINOBU
HAYASHI SAMURO MIWA
(Nagoya Customs Laboratory 5 - Kaigandoori
Minato - Ku Nagoya City)

(Received Jan. 10, 1966)

研究発表

(1) 学術誌発表

氏 名	題 目	発 表 誌
大野幸雄, 田中誠之	赤外線吸収スペクトル法による粘度指数向上用配合潤滑油中のポリブテンの定量	分化, 14 500 (1965)
＊ ＊	赤外線反射吸収スペクトル法によるアルコール飲料中のエチルアルコールの定量	分化, 14 506 (1965)
＊ ＊	赤外線吸収スペクトル法によるシロウノウ漆油中のサフロールの定量	分化, 14 711 (1965)
越前 昭, 仲尾 敦 益子洋一郎 Koichi Wada Akira Kuboyama	ガスクロマトグラフィーによる高分子分析 Electronic Spectra of 1, 4, 9, 10-Anthradiquinone and Its Complexes with Aromatics.	工化, 68 1206 (1965) Bull. Chem. Soc. Japan 38 569 (1965)

(2) 学会講演発表

氏 名	題 目	発 表 場 所
天 満 照 郎 ＊ ＊ 黒岩 清, 小寺 明 松田真二, 宮武雄治 岡本勝男	キレート滴定による合金中の亜鉛の迅速定量 亜鉛, 鉄及びアルミニウム錯合系の連続キレート滴定法 原料中の微量ニッケルの吸光度定量法 カラム法による高分子の分別	分化第13年会 39. 9 化学関係合同秋季発表会 39.11 分化第14年会 40. 9 高分子第14回討論会 40. 7

(3) 税関分析研究発表会

氏 名	題 目	発 表 場 所
大野幸雄, 前田 功 井沢賢司	カラムクロマトグラフィー及び赤外線吸収スペクトルによる潤滑油中の石油成分の分別定量 (第1報) 一潤滑油基油のシリカゲルに対する挙動に関する二三の考察	41. 1. 27・28 税関研修所
仲 尾 敦	ガスクロマトグラフィーによる高分子物質の分析—ポリステレン共重合物の定量	
岡 部 邦 夫	建築用塗料のペーパークロマトグラフ	
前 田 宏	薄層クロマトグラフィーによる植物タンニンエキスの分析	
田 平 正 毅	薄層クロマトグラフィーによる天然果汁の鑑定	
井 上 昭 嗣	活性白土と酸性白土との判定	
天 満 照 郎	マンガン鉱に含まれるマンガンのキレート滴定法による迅速定量	

氏 名	題 目	発 表 場 所
天 崎 源 郎	キレート滴定可否判定の理論的考察	
通 家 清 朝	ポーラログラフ法によるロジウム錯体の確認	
出 石 積 久	蔗糖の加水分解の研究	
出 来 三 男	酵素による糖類の分析—蔗糖の加水分解条件	
松 岡 千 恵 子	重水素置換ニアルアミンの赤外吸収スペクトル	
各 務 和 宏	二連配合飼料中の魚粉の鑑定	
岡 野 泰 治	トールオイル脂肪酸中の脂肪酸の定量	
和 田 廣 一	1, 4, 9, 10, アントラキノンの電子スペクトル及び芳香物質との分子化合物の電荷移動吸収帯	
天 崎 源 郎	吸光光度法による輸入りん臓アンモニウム中微量ヒ素の定量	
井上昭雄, 天崎源郎	アリザリンコンプレクスによる輸入ソーダ灰中微量フッ素の吸光光度定量法	
石黒昌孝, 天崎源郎	示差紫外吸光光度法によるアースカラー中の鉄分の迅速定量	