

ノート

ブチルラバー中の二重結合の分析方法

村瀬良子*

1 まえがき

イソブチレンポリマーと、ブチルラバー（イソブチレン、イソブチレン共重合物）との判別は、ブチルラバーに含有される二重結合が非常に少ないため、赤外吸収スペクトルによる判別はもちろん、通常の沃素化による方法では、なかなか困難であった。

そのため、明らかに両者のいずれかが判明している場合以外には、その帰属をめぐって、いろいろな問題に遭遇する事がある。

最初、赤外線吸収スペクトルの測定に於て、ポリイソブチレン、ブチルラバーとも分沈精製せずに、四塩化炭素に溶解、フィルム状としたものの I・R-S は、両者の吸収は完全と云つていゝ程に一致するが、たゞブチルラバーにのみ 1535 cm^{-1} に表われる特殊な吸収がみとめられた。しかしこれはサンプルを数回、四塩化炭素に溶解、アセトンで分別沈澱させる事をくり返す事により完全に消え、兩者の吸収は全く一致する。そのため、この 1535 cm^{-1} の吸収は、ブチルラバーに使用される添加剤（安定剤）に起因する吸収である事がわかつた。そうであれば I・R-S、によるイソブチレンとブチルラバーとの判別は全く不可能となり、何らかの方法で二重結合の測定を行なわなければならぬ。

二重結合の測定のため、もっとも普通に行なわれているウイス氏試薬を用いての沃素化法等は、いろいろと反応の条件がうるさく、少量の二重結合の測定には正確な実験値が期待出来ない。

迅速かつ温度、光線等の条件にあまり作用されない方法として、次の様なものがある。

trichloroacetic acid 及び mercuric acetate の存在下に於て、沃素を二重結合に添加させる方法で、これは以前からブチルラバーの二重結合の測定法としてゴム会社等に於て採用されているものである。少量の二重結合の測定には、もっとも良好な結果が得られ、かつサンプルの秤量から滴定の終了まで、大体 90 分と云う迅速性を持つ。

この方法を用いて、いくつかのブチルラバー、イソブチレンポリマーについて二重結合の測定を行つてみた。

2 試験方法及び結果

2.1 器具：

500ml、共栓つき三角フラスコ
100ml, 20ml, 5ml, のホールピペット
50ml、ビューレット

2.2 試薬：

2.2.1 Mercuric acetate solution
30gr の mercuric acetate を acetic acid (glacial) に溶解後、1l とする。（毒性あり。注意）

2.2.2 Trichloroacetic acid solution
20gr を carbon tetrachloride に溶解し 100ml とする。

2.2.3 Iodine solution 0.1N

再昇華させた iodine を carbon tetrachloride にとかし 1l とする。褐色ビン中に保存し、6 週間ごとに新らしくする。

2.2.4 Potassium iodide 7.5%

2.2.5 Starch solution 0.5%

2.2.6 Sodium thiosulfate 0.1N

使用試薬は、いずれも chemical pure のものを使用。

2.3 分析方法

2.3.1 サンプルを carbon tetrachloride に溶解し、aceton で分別沈澱を行い、これを数回行って、添加剤を除去する。

2.3.2 精製サンプル 0.5gr を精秤し、500ml のエレンマイヤーフラスコに入れ、100ml の carbon tetrachloride をピペットを用いてとり、

ブチルラバー中の二重結合の分析方法

フラスコ上部に冷却器を連絡、ポリマーが完全に溶解するまで、おだやかに加熱する。

2.3.3 サンプルが完全に溶解後、冷却し、他にブランク試験用として 500ml、フラスコに 100ml の carbon tetrachloride を加えておく。

ピペットを用いて正確に上記の試薬、trichloro-acetic acid 5ml, iodine solution 20ml, mercuric acetate solution 20ml を各フラスコに加え、よく振とうした後よく栓をして、通常の室内の光線下に 30 分間放置する。決して直射日光にあててはならない。

2.3.4 30 分後、7.5% Potassium iodide solution 75ml、を各フラスコに加え、よくふりませ、0.1N thiosulfate solution で滴定を行う。指示薬：starch solution

2.4 計算方法：

$$M = \frac{(B - S) \times N \times 187 \times 100}{W \times 1000}$$

B : ブランクテストに要した thiosulfate sol. の量

S : サンプルテストに要した thiosulfate sol. の量

N : thiosulfate sol. の normality

W : 使用サンプルの重量

M : モル%として表わされるサンプル中の二重結合。

18.7 は isobutylene に結合されている isoprene の二重結合一個に対して iodine 3 原子が結合される故、 $56.1 / 3$ で 18.7 となる。

註：このテストに於て、これら試薬の存在下に 30 分放置することは重要である。なぜならば、この条件のもとでサンプル中の一個の二重結合に沃素 3 原子が添加され、上記の計算は、この事実にもとづいて行われるからである。放置時間が 30 分より 2 分短縮されると、二重結合一つに対して沃素 2 原子しか添加されないからである。

2.5 分析結果：

分析結果は次の表の如くなる。

サンプル名	製造会社	標準二重結合(モル%)	実験値(モル%)
Enjay Butyl 035	Esso Standard	(0.6~1.0)	0.827 0.915
" 218	"	(1.5~2.0)	1.436 1.465
" Polyisobutylene LM-MH-80	"		trace
LM-MH-100	"		"
LM-MH-120	"		"
Polysar Butyl " 101	Polymer Corp. "	0.7	0.666 0.698
" 301	"	1.6	1.354 1.573
" 450	"	2.2	1.774 1.893

ノート 村瀬良子

3 むすび

以上の試験結果を分析すると、二重結合の数の少ないもの程、真の値に近い成積が得られている。そして、二重結合が増加するにつれ、実験値は低く出る傾向がみられる。

このテストを行うための時間が少く、又サンプルを多種類入手出来なく、また分析に供するサンプルを、数回にわたり分別沈澱を行つたため多量に作る事が出来なかつた等、不備な点が種々あり、決して満足すべき結果は得られなかつたが、イソブチレンに於ては、実験誤差範囲にとどまる trace の値。ブチルラバーのもっとも少ない二重結合を含有する Enjay Butyl 10.35, Polysar Butyl 101 等の 1.0%以下のものに対して、非常な近似値が得られ、イソブチレンとブチルラバーとが、はっきりと区別出来た事は、大きな収穫であったと思う。

文 献

- 1) Gallo, S.G., H.K. Wiese, and J.F. Nelson, Ind. Eng. Chem., 40, 1277 (1948)
- 2) Lee, T.S., I.M. Kolthoff, and E. Johnson, Anal. Chem., 22, 995 (1950)

Analytical method of test
for unsaturation of Butyl
Polymers

Yoshiko Murase
Laboratory of chemistry,
Tokyo Customs.
Higashi - Shinagawa, Shina -
gawa - ku
Tokyo

(Received Jan. 28, 1967)