

ノート

スチレン ブタジエン共重合体の熱分解ガス クロマトグラフィーによる分析

嶋 田 勝, 藤 田 桂 一

1. 緒 言

スチレン ブタジエン共重合体の組成分析については、従来より赤外吸収スペクトル法或は化学分析による方法で行なわれてきた。しかし加硫ゴムについては溶剤に難容であるため赤外吸収スペクトルによる定量は難しく、また化学分析による方法は配合剤などによる障害が大きい。このため我々は熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析方法を試みた。

今回我々は特に加硫スチレン ブタジエン共重合体の熱分解ガスクロマトグラフィーによるスチレン ブタジエン組成比の定量性を検討した。その結果熱分解によって生成するスチレンモノマーのピークと4 ビニールシクロヘキセンのピークの面積強度比とスチレン ブタジエン比率の関係について種々の知見が得られたので報告する。

2. 試料及び測定条件

試料は Table 1 に示されているスチレン含量の明らかなスチレン ブタジエン共重合体を使用し、Table 1 の条件で加硫し実験に供した。

ガスクロマトグラフは柳本製ガスクロマトグラフ GC - 5DH 型を使用し、次の条件で測定した。

カラム 3mm×4m, シリコーン DC550 5%,
担体 セライト 545, 60~80 メッシュ
カラム温度 40 ~ 240 , 8 /min 昇温
キャリアガス ヘリウム 10cc/min (0.6 kg/cm²)
検知器 水素炎 水素 30cc/min 空気 0.8l/min
感度 10⁷, 遮減器 1/4

熱分解装置は柳本製 GP - 1000 型を使用し、熱分解温度 460~580 , 分解時間 10 秒, 試料量 6.5~7.0mg で測定を行なった。

Table 1 Preparation of samples

Sample	Styrene content (%)	Vulcanization						
		Sample	Sulfur	Zinc oxide	Stearic acid	Accel- erator	Time	Tempe- rature
Polystyrene	100	—	—	—	—	—	—	—
Polysar SS 260 (SBR)	63	100 (parts)	2 (parts)	5 (parts)	0.5 (parts)	DM 2 M 0.15	40 (min)	150 (°C)
Solprene 303 (SBR)	48	100	2	5	0.5	DM 2 M 0.15	30	160
Solprene 1204 (SBR)	25	100	2	5	0.5	DM 2 M 0.1	30	160
Solprene * 1205 (SBR)	25	100	2	5	0.5	DM 2 M 0.1	30	160
Solprene 200 (PBT)	0	100	2	5	0.4	CZ 2	20	150

* Block copolymer

3. 結果及び考察

Fig. 1 は Polystyrene, Polysar SS-260, Solprene 1204, Solprene303 及び Solprene200 のパイログラムを示す。カラム温度 165 以上では特に検討すべきピークは認められなかったので省略した。パイログラム中の P_6 はスチレンモノマー, 1P_4 は 4-ビニールシクロヘキセン^{2), 3)}あるいはトルエンを主成分とするものと推定される。未加硫ゴムの測定結果は加硫したものとほとんど変らなかった。分離カラムは 4m にすることにより目的とするピークを完全に分離することかできた。また熱分解ガスクロマトグラフィーにありがちなベースラインの不安定性が除去され、ピークの取扱いが容易となった。

Solprene303 を使用し、試料 6.5mg, 分解時間 10 秒で分解温度を 460 から 580 まで変化させて分解温度条件を検討した (Table 2)。その結果 460 では試料

6.5mg を完全に分解させることは困難で、試料ポート内に未分解試料が残る。500 以上では、試料は無機成分を除いて完全に分解するが、580 では低沸点化合物の生成量が著しく多くなり、Fig.1 に示す P_4 , P_6 等の有効なピークの強度が弱くなった。従って最も効果的な分解温度として 500 を採用した。また分解時間については 5 秒, 10 秒, 15 秒について測定してみたが、5 秒では分解が不十分であり、15 秒では低沸点ガス成分が多く有効なピークが非常に弱くなった。10 秒で有効なピークが感度よく得られた。

さらに Solprene303 を使用し、熱分解温度 500 , 試料 7mg, 熱分解時間 10 秒で測定し、各ピーク間の面積強度比を計算しその再現性をみてみた (面積計算は半値巾法による)。その結果を Table 3 に示すが、 P_6/P_4 の再現性が他のピークに比べて非常に良い結果で得られた。

Table 2 Peak area and pyrolysis temperature of Solprene 303.

Sample 6.5mg Pyrolysis time 10sec.

Pyrolysis time C	P_6/P_4	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7
580	0.78	—	5.92	3.17	—	2.49	0.38
540	0.35	0.14	3.44	3.51	—	4.77	0.52
500	1.55	0.21	2.59	3.06	0.71	4.77	0.51
460	2.25	0.50	1.50	3.19	1.86	7.18	0.18

Table 3 Reproducibility (Solprene 303)

No.	ratio	P_6/P_4	P_4/P_3	P_5/P_3	P_6/P_3	P_4/P_5	P_6/P_5
1		1.49	0.34	1.88	3.69	1.26	5.49
2		1.53	0.39	2.08	3.45	1.35	5.29
3		1.66	0.48	2.87	3.53	1.73	5.87
4		1.51	0.33	2.00	3.93	1.32	5.95
5		1.70	0.79	3.49	2.46	1.96	4.40
6		1.51	0.39	1.94	3.31	1.31	5.00
7		1.58	0.38	2.11	3.53	1.35	5.60
8		1.65	0.36	2.06	3.38	1.26	5.59
9		1.64	0.47	2.73	3.48	1.66	5.73
10		1.66	0.41	2.15	3.11	1.29	5.18
11		1.67	0.56	1.98	2.08	1.18	3.50
average		1.60	0.44	2.30	3.26	1.42	5.23
standard deviation		0.073	0.127	0.482	0.517	0.734	0.691

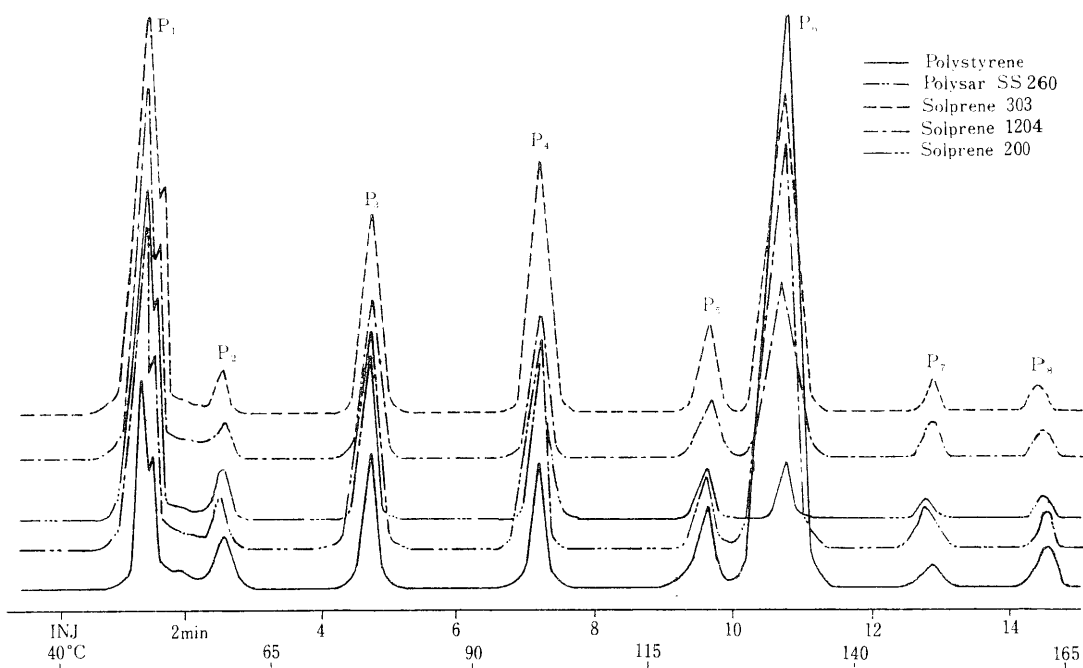


Fig. 1 Pyrograms of samples

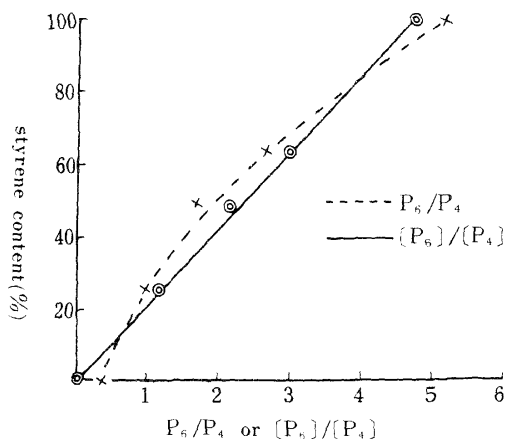
以上において検討された分解条件，すなわち分解温度 500℃，分解時間 10 秒，試料 7mg において各種スチレン ブタジエン共重合体について測定し P_6/P_4 の値を求めた結果を Table 4 に示した。測定は Polystyrene については 7 回，Solprene 303 は 11 回，他の試料は 5 回測定した平均値である。この値とスチレン含量との関係は Fig. 2 に示されるように曲線関係として得られる。しかし P_6 のピークは Polystyrene， P_4 のピークは Polybutadiene の熱分解によってのみ生成するものでなく，Polybutadiene から少量の P_6 ピーク，Polystyrene から少量の P_4 ピークが生成されるので，これらによる誤差をさらに少なくするため，各試料の P_4 ，

P_6 のピーク面積を次のように補正し，その補正面積として $[P_4]$ ， $[P_6]$ の値を算出した。

$$[P_4] = P_4(\text{sample}) - P_6(\text{sample}) \times \frac{P_4(\text{polystyrene})}{P_6(\text{polystyrene})}$$

$$[P_6] = P_6(\text{sample}) - P_4(\text{sample}) \times \frac{P_6(\text{polybutadiene})}{P_4(\text{polybutadiene})}$$

Polystyrene，Polybutadiene についても同様な補正を行った。このようにして得られた $[P_6]/[P_4]$ の値と

Fig. 2 Relation between P_6/P_4 ， $[P_6]/[P_4]$ and styrene contentTable 4 P_6/P_4 and corrected values

Sample	P_6/P_4	Standard deviation	$[P_6]/[P_4]$
Polystyrene	5.30	0.218	4.93
Polysar SS 260	2.56	0.084	2.95
Solprene 303	1.60	0.073	2.13
Solprene 1204	1.07	0.064	1.24
Solprene 1205	1.23	0.063	1.50
Solprene 200	0.37	0.026	0

なおランダム共重合体である Solprene1204(スチレン含量 25%)とブロック共重合体である Solprene1205 (スチレン含量 25%)の P_6/P_4 を比較すると、ブロック共重合体の方がその値は大きい。このことはブロック共重合体の方がスチレンの生成が容易なことを示しており、従って立体規則性をもつポリマーの場合は

この点を考慮する必要があり今後の問題といえる。スチレン含量との間には一定の直線関係が得られることがわかり、ランダム重合によって得られたスチレンブタジエン共重合体中のスチレンーブクジエン比率はこの直線関係から求められることがわかった。

文 献

- 1) GERHARD M.BRAVER ; J. Polymer Sci. , Part C.No.3 , 3 (1965)
- 2) 並木 , 西沢 , 森田 ; 日ゴム協誌 42 , 856 (1969)
- 3) 武内 , 村瀬 ; 工化誌 70 , 445 (1967)

Quantitative Analysis of SBR by Pyrolysis-Gas Chromatographic Technique.

Masaru Shimada

Keiichi Fujita

The Central Customs Laboratory , 531 , Iwase , Matsudo , Chiba.

Received April 10 , 1970