

## ノート

# スチレンブタジエン系人造プラスチックの 電子顕微鏡による観察

武 藤 五 生<sup>\*</sup>, 小 林 惟 晃<sup>\*\*</sup>

## 1 緒 言

スチレンモノマーにスチレンブタジエン共重合物又はポリブタジエンを混じ(25%程度までのものがある。)重合して得られる耐衝撃性のものと, 単なるスチレンブタジエン共重合物とは, 関税率表解説において区分され, 関税率も異なっている。このため, 輸入されるスチレンブタジエン系人造プラスチックは, そのミクロ構造又は内部組織について知る必要がある。このための一つの手段として, 電子顕微鏡を使用する方法がある。耐衝撃性ポリスチレン, ABS樹脂の内部組織の観察については, 加藤, Pascal A. Traylorらによる報告<sup>1)-5)</sup>がある。筆者らはこの方法を利用して共重合物, ブレンドポリマーなど各種のスチレンブタジエン系人造プラスチックを電子顕微鏡で観察し, これらの間のミクロ構造の相違を鑑別する方法を検討した。また, 耐衝撃性ポリスチレンについては, メチルエチルケトンによる溶解状態を電子顕微鏡により観察した。

## 2 実 験

### 2・1 試薬及び装置

- 1) 四酸化オスマウム: メルク
- 2) 超ミクロトーム: 日本電子, JUM-5B, ガラスナイフの角度45°, 切削角度6°
- 3) 電子顕微鏡: 日本電子, JEM-T7

### 2・2 電子顕微鏡観察用の検体試料の作成

電子顕微鏡の観察に用いるプラスチックの調製には, 影像のコントラストを強くして観察しやすくするため, 四酸化オスマウム蒸気による固定染色法を用いた。この方法によると, ブタジエン成分の不飽和結合部に四酸化オスマウムが化学的に結合し, 還元成分が反応部位に沈

積して黒く染色されるので, 電子顕微鏡による観察が容易となる。

まず, 試料の先端を超ミクロトームにより削り0.5~1.0mmの切出し面を作る。次に, 四酸化オスマウムの飽和蒸気中に24~48時間静置する。水洗, 乾燥後, 再び超ミクロトームを用いて削り1,000程度の超薄切片を作成する。この超薄切片をコロジオン支持膜を接着したシートメッシュの上に固定し, 検体試料とした。

また, 耐衝撃性ポリスチレンのメチルエチルケトンによる溶解状態を観察するためには, 試料をメチルエチルケントに溶解分散させたのち, 遠心分離(4,000rpmで20分)によって分離し, 不溶成分をコロジオン支持膜を接着したシートメッシュの上に固定して検体試料とした。

## 3 結果と考察

### 3・1 スチレンブタジエン系人造プラスチックの観察 ポリスチレン

ポリスチレンは四酸化オスマウムによって染色されず, 超薄切片を作成して観察しても透明な膜にすぎなかった。

#### 高耐衝撃性ポリスチレン (Photo.1)

黒く染色されている部分がポリブタジエン又はスチレンブタジエン共重合物である。染色された部分に囲まれている白い部分はポリスチレンである。これはスチレンモノマーにポリブタジエン又はスチレンブタジエン共重合物を入れて製造するときに, スチレンモノマーがこれらに包含されて重合したものと考えられる。

#### 中耐衝撃性ポリスチレン (Photo.2)

#### 低耐衝撃性ポリスチレン (Photo.3)

Photo. 1~3を比較した場合, スチレンポリマーの中に円形粒状となって散在するポリスチレン又はスチレンブタジエン共重合物を含む粒状物の大きさが異なり, 高耐衝撃性ポリスチレンは大きく次いで中耐衝撃性ポリスチレン, 低耐衝撃性ポリスチレンの順に小さくなっている。

#### Topolex825 (Photo.4)

\* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

\*\* 横浜税關分析室 横浜市中区海岸通り 1 の 1

ブタジエン含量 5.1% の耐衝撃性ポリスチレンである。

#### Styron 475 D (Photo.5)

ブタジエン含量 8.2% 耐衝撃性ポリスチレンである。

電子顕微鏡によってみられる単位面積当たりの粒子の数とポリブタジエン含有量との間に、一定の相関関係を見出すことはできなかった。

また、耐衝撃性ポリスチレンには、カーボンブラックを混合している製品が多くみられる。これらのものについて、上記と同様の方法により観察を行ったが、観察には何ら支障はみられなかった。

#### GRS 変性スチロール (Photo.6)

粒子が小さいことから、スチレンとブタジエンを乳化重合させて作られたものと考えられる。

#### Polysar SS 260 (Photo.7)

スチレンブタジエンゴムとハイスクレーンゴムの混合物のために弾性があり、超薄切片の作成が困難であったので満足な写真が得られなかった。

#### ポリスチレンとポリブタジエンの混合物 (Photo.8)

ポリスチレンとポリブタジエンのブレンドポリマーを作るため、ポリスチレン 70 部をポリブタジエン 30 部と共にゴム練り用のロールを用い、ロール温度 140 度 60 分間混合して作成した。ポリブタジエンを 30 部以上に増加すると弾性が増加し、超薄切片の作成が困難となり、観察用の切片が得られなかった。観察の結果、Photo.8 は Photo.1 ~ 6 の耐衝撃性ポリスチレン及びスチレンブタジエン共重合物とは全く異なり Photo.7 のスチレンブタジエンゴムとハイスクレーンゴムの混合物に類似している。

#### アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合物 (Photo.9)

#### スチレンブタジエン共重合物 (Photo.10, 11)

ポリスチレンとポリブタジエンが共重合しているために四酸化オスマウムによって染色されたポリブタジエンが、全体に均一に分散してしま模様となって見える。

### 3・2 耐衝撃性ポリスチレンのメチルエチルケトンによる溶解状態の観察

試料をメチルエチルケトンで加熱溶解して不溶成分を分離し、四酸化オスマウムで染色したのち、電子顕微鏡で観察すると Photo.12 のように、スチレンモノマー中に混合し重合したスチレンブタジエン共重合物のためにできた粒子は、ほとんどその形態を変えずに残存する。可溶成分中にはもちろん、このような粒状物質はみられなかった。

試料の不溶成分と可溶成分について、赤外吸収スペクトルを測定してみた。Fig.1 は試料の耐衝撃性ポリスチレンである。Fig.2 は不溶成分であり、これは明らかに

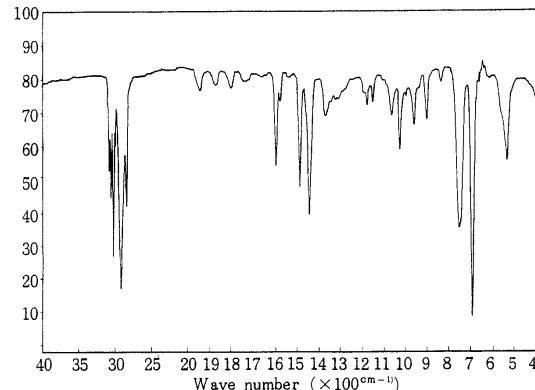


Fig.1 Infrared spectrum of high impact polystyrene

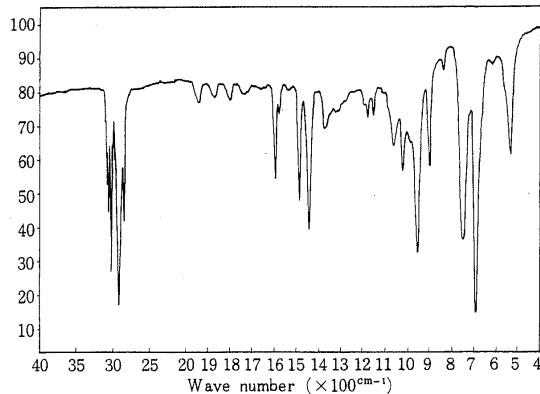


Fig.2 Infrared spectrum of insoluble matter

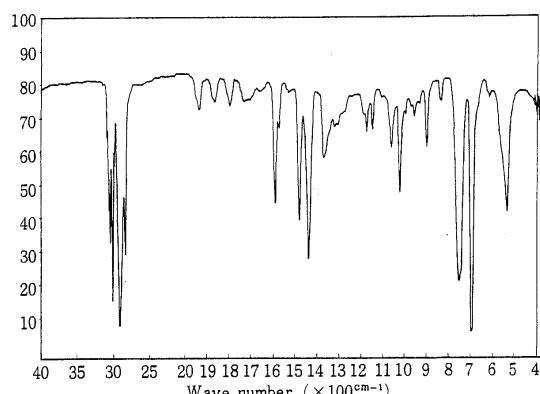


Fig.3 Infrared spectrum of soluble matter

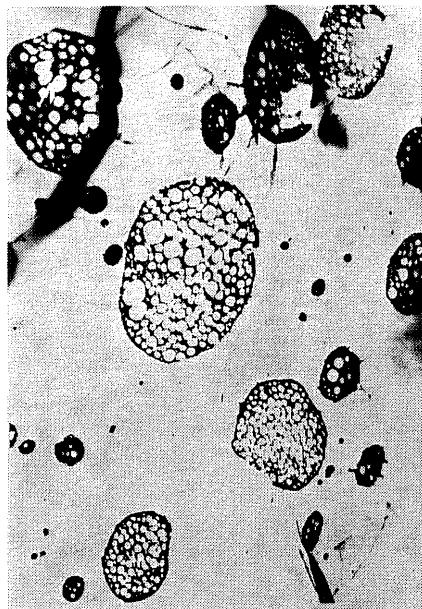


Photo.1 High impact polystyrene (X2,000)

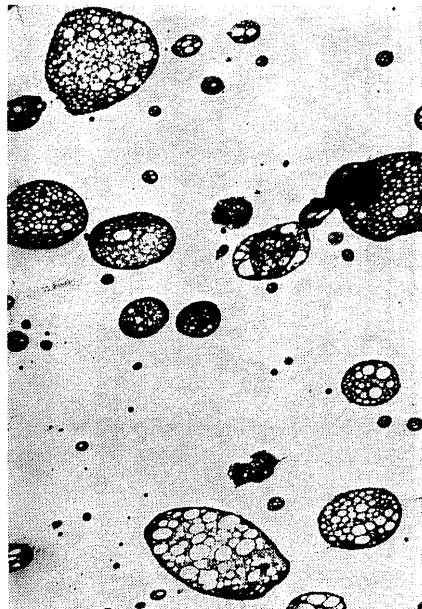


Photo.2 Medium impact polystyrene (X2,000)

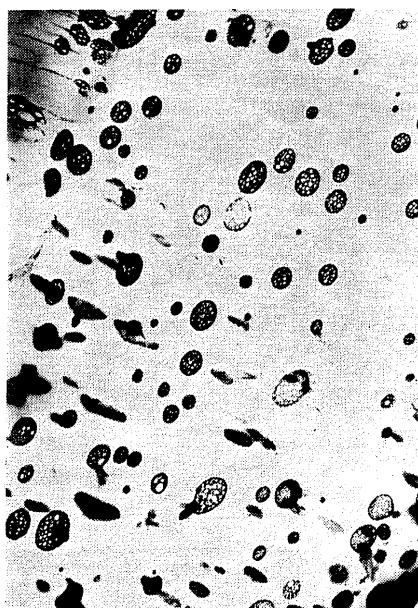


Photo.3 Low impact polystyrene (X2,000)

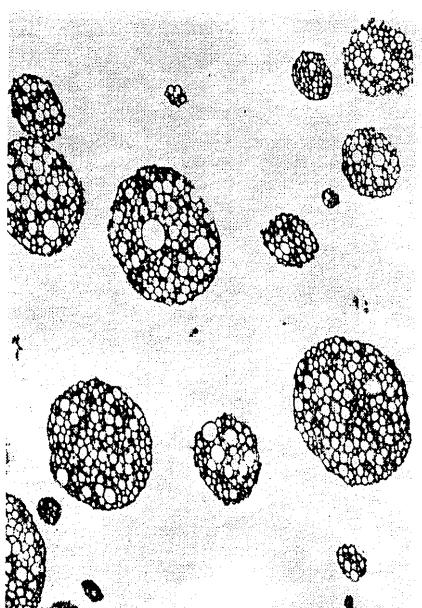


Photo.4 Topolex 825 (X2,000)

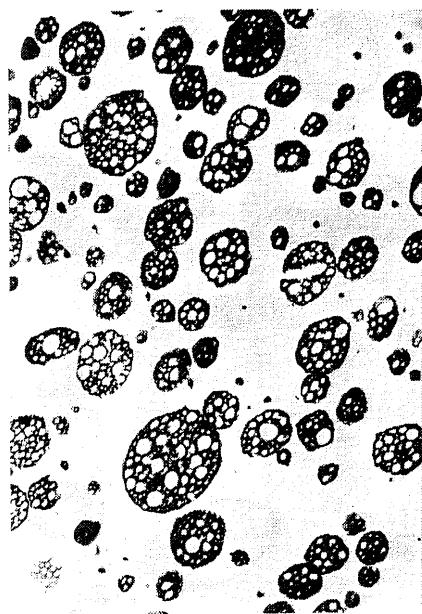


Photo.5 Styron 475 D (X2,000)

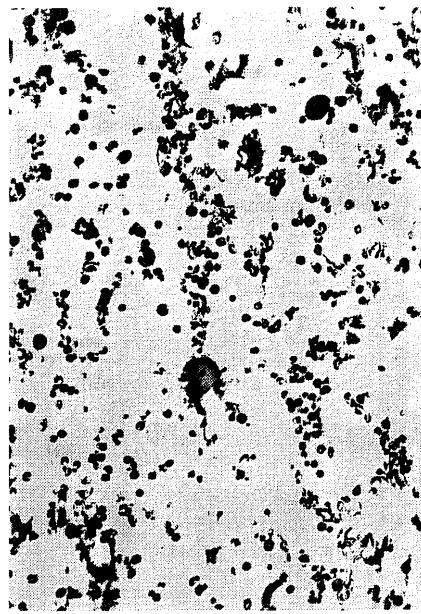


Photo.6 GRS denaturation styrol (X2,000)



Photo.7 Polysar SS 260 (X2,000)



Photo.8 Blended polymer of polystyrene  
and polybutadiene (X2,000)



Photo.9 Acrylonitril styrene butadiene  
Copolymer (X2,000)



Photo.10 Styrene butadiene copolymer  
(X20,000)

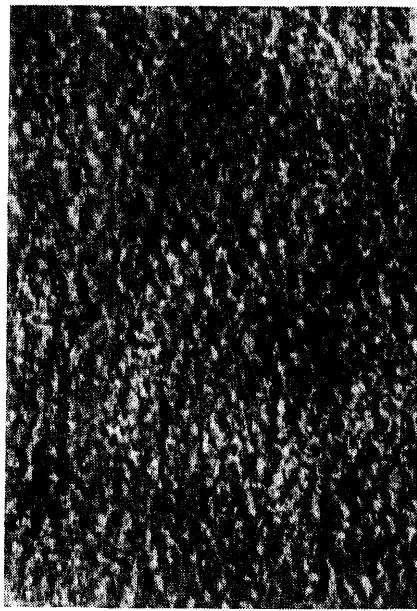


Photo.11 Styrene butadiene copolymer  
(X80,000)

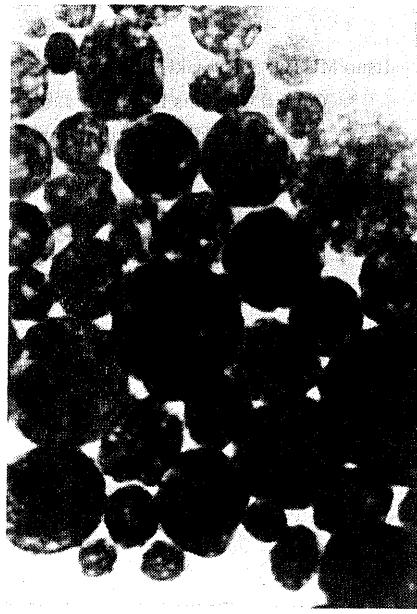


Photo.12 Insoluble matter of methyl  
ethyl ketone of high impact  
polystyrene (X2,000)

スチレンブタジエン共重合物の吸収スペクトルを示している。また、Fig.3は可溶成分であり、ブタジエン成分はほとんど含有されていない。

クロロホルム、ベンゼン、トルエンを使用して同様の実験を行ってみたが、これらの溶剤を使用した場合には、不溶成分と可溶成分の分離がメチルエチルケトンの場合より不完全であった。

#### 4 結 論

スチレンブタジエン系人造プラスチックにおいて、ス

チレンモノマー中に少量のポリブタジエン又はスチレンブタジエン共重合物を混じ重合して得られる耐衝撃性ポリスチレンか、ポリスチレンとポリブタジエンのブレンドポリマーか、あるいはスチレンブタジエン共重合物かは、試料を電子顕微鏡によって観察する方法により知ることができた。また、耐衝撃性ポリスチレンでは、メチルエチルケトンに試料を溶解分散することにより、スチレンモノマーにスチレンブタジエン共重合物を混じ重合してできた粒子を、その形態をほとんど損傷することなく分離できることがわかった。

(本研究は第10回税関分析研究発表会で発表した。)

#### 文 献

- 1) 加藤嵩一：プラスチック，18(4), 4 (1967).
- 2) 加藤嵩一：*ibid.*, 18(5), 61 (1967).
- 3) 加藤嵩一：*ibid.*, 18(6), 15 (1967).
- 4) Pascal A. Traylor : *Anal. Chem.*, 33(11), 1629 (1961).
- 5) Kirk-Othmer：“Encyclopedia of chemical technology, 2nd Ed., Vol.19”, P.85, Wiley & Sons, Inc., New York・London(1969).

#### Observation of Artificial Plastics Consisting of Styrene and Butadiene by Electron Microscope

Itsuo MUTO\*, Yoshiaki KOBAYASHI\*\*

\* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, Japan

\*\* Yokohama Customs Laboratory, 1-1, Kaigandori, Naka-ku, Yokohama-shi, Japan

Received Sept., 14, 1974