

ノート

スチレンオリゴマーの分析

大城博伸, 西田良信*, 井上昭朗**

Analysis of Styrene Oligomers

Hironobu OHSHIRO, Yoshinobu NISHIDA *

and Akio INOUE^{**}

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken 271, Japan

*** * Tokyo Customs Import Division**

5-5-30, Konan, Minato-ku, Tokyo 108, Japan

The determination of styrene oligomers by gel permeation chromatography (GPC), and Thin layer chromatography (TLC) were preformed.

For the GPC method, Styrene oligomers were separated from dimer to the heptamer. But each peak was partially overlapped.

TLC method allows a complete separation from dimer to the nonamer.

For the quantitative analysis, highly accurate results can be obtained by TLC method, using densitometer for measurement of U.V absorption.

It was found that those methods was useful for the separative and quantitative analysis of styrene oligomers.

- Received Sep. 7, 1982 -

1 緒 言

スチレンオリゴマーは電子写真用トナー、ホットメルト型コーティング材の基材、樹脂改質剤等として広く用いられている。

関税率表上，スチレンオリゴマー等の熱可塑性付加重合物は，その重合度により税表番号及び税率が異なるため重合度の測定が必要となる。特に，分類の基準になる平均重合度4～5のものについては正確な測定が要求される。

オリゴマーの分析にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー^{1,2)} (以下, GPC という), 薄層クロマトグラフィー³⁾ (以下, TLC という) などがよく利用されている。

今回、市販されているスチレンオリゴマーについて

*大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

* * 東京税關輸入部 108 東京都港区港南5 5 30

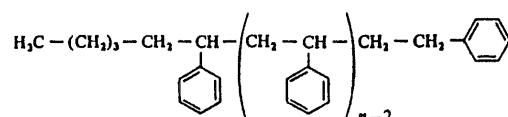
て, GPC 法, TLC 法による分離分析を試み, また, GPC 法, 薄層デンシトメトリー法(以下, TLD 法という)及び薄層かき取り法(以下, TLC VIS 法という)による定量分析の比較検討を試み, 有効な知見を得たので報告する。

2 實驗方法

2.1 試 料

1 polystyrene 600, (pressure chemical co U.S.A.)

下記構造式⁴⁾を有し、末端をn プチル基でプロックしたものである。



2 piccolastic A-5

当所に分析依頼された試料で、上記構造の末端基がメチル基になったものである。

2・2 装置及び測定条件

2・2・1 GPC

GPC法はTable 1に示す装置及び測定条件で行った。また、各ピークの溶出液は分取し、70°で真空乾燥後秤量して各重合度の重量比を算出した。

Table 1 Apparatus and experimental conditions of GPC

| | |
|-----------------------|--|
| Liquid chromatography | : Japan Analytical Industry Co, LC 07 |
| Column | : JAIGEL 2H (separation range MW, 1000 ~ 100). |
| Detector | : RI |
| Eluent | : CHCl ₃ |
| Flow rate | : 3ml/min |
| Injection volume | : 3ml |
| Sample concentration | : 5w/v% |

2・2・2 TLC

TLC法はTable 2に示す条件で行い、展開距離は13cmとした。

Table 2 Apparatus and experimental conditions of TLC

| | |
|-----------|---|
| TLC | |
| Adsorbent | : Kieselgel 60 F ₂₅₄ (E.Merk) |
| Solvent | : Pt.Et ; Benzene ; Trichloroethylene (100 : 15 : 15 v / v) |
| Detection | : UV (253.7 nm) |

2・2・3 TLD

TLD法の装置及び測定条件は次のとおりである。

デンシトメーター：島津CS-910, 波長：試料側；258nm, 対照側；335nm, ジグザグスキャン(リニアライザー), 照射光束：1.25×1.25mm, スキャンスピード：20mm/min.

各重合度の含有割合は、プロファイル曲線の積分強度比でもって示した。

2・2・4 TLC-VIS

薄層プレートに分取用Kieselgel 60F₂₅₄を用い、

サンプル約0.2gを常法によりスポットし展開した。

展開溶媒は石油エーテル-ベンゼン-トリクロルエチレン(100:15:15v/v)を用いた。

検出は紫外線(252.7nm)により行った。各成分はかき取った後、クロロホルムで抽出し、乾燥後、秤量した。

3 結果及び考察

3・1 スチレンオリゴマーの分離分析

3・1・1 GPC法

polystyrene600のクロマトグラムをFig. 1に示し

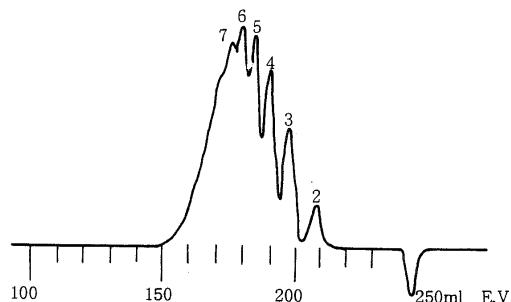


Fig.1 Chromatogram of PS - 600

Column : JAIGEL 2H

Detector : RI

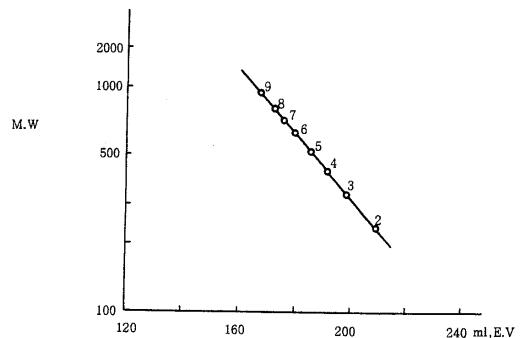


Fig.2 Relationship between elution volume and molecular weight of PS - 600

A figure beside mark shows number of monomer units

た。

スチレンオリゴマーを JAIGEL - 2H カラムで分離すると、7 量体程度まで分離できたが、8 量体を超えるものについては確認が困難であった。また、3 ~ 7 量体のものについても各々のピークが重なるため、後述の定量分析に誤差を与える結果となった。

溶出容量と分子量の関係を Fig.2 に示した。

溶出容量と分子量には直線関係があり、2 ~ 7 量体程度のスチレンオリゴマーの重合度の決定に利用できることが示唆された。

なお、各重合度の決定は溶出容量 210ml (2 量体) 及び 197ml (3 量体) のピークを分取し、NMR 法により確認した。また、4 量体以上のものについては溶出容量と分子量の関係から推定した

3・1・2 TLC 法

吸着剤に kieselgel 60 F₂₅₄ を用いてスチレンオリゴマーの分離条件を検討した。種々の有機溶剤により展開溶媒の検討を行った結果、Fig.3 に示すように展開溶媒として石油エーテル ベンゼン系混合溶媒を使用した場合に比較的良好な分離を示した。さらに、この混合溶媒にトリクロロエチレンを添加したところ、スポットのまとまり方がよくなり、非常に良好な分離を示した。(Fig.4)

石油エーテル ベンゼン トリクロロエチレン (100 : 15 : 15 v/v) 混合溶媒で分離した薄層クロマトグラム及び紫外吸収プロファイル曲線を Fig.5 に示した。

Fig.5 からわかるように、9 量体まで完全に分離

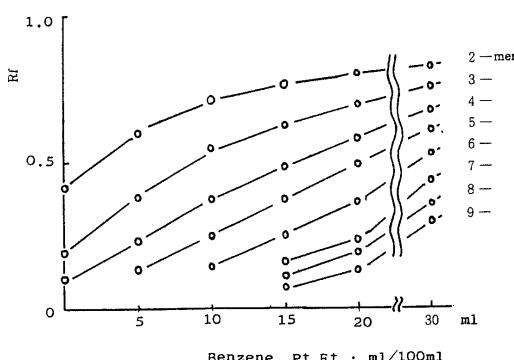


Fig.3 Effect of solvent composition on Rf value of ps-600 by TLC

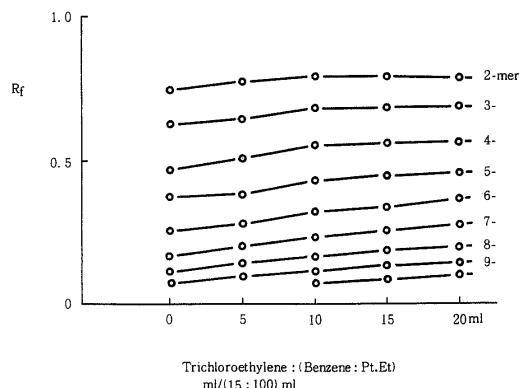


Fig.4 Effect of solvent composition on Rf value of PS 600 by TLC

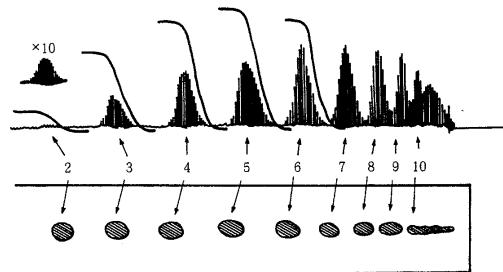


Fig.5 TLC chromatogram and UV absorption profile

Solvent system : Pt. Et - Benzene - Trichloroethylene (100 : 15 ; 15v/v)

Adsorbent : Kieselgel 60 F₂₅₄

Detection : UV (253.7nm)

Wavelength : Samp. 258nm

Ref. 335nm

Zig. Zag Scan (Linearizer)

でき、10 ~ 12 量体程度のものまで確認できた。

この結果を GPC 法による分離性と比較してみると、分離においては TLC 法の方がはるかにすぐれていることがわかった。また、分離時間については、GPC 法が 150 分程度、TLC 法が 30 分程度であり、TLC 法の方が迅速に分析が行えた。

3・2 スチレンオリゴマーの定量分析

3・2・1 GPC 法

Table 3 Contents of n-mer in ps-600

| n-mer | Ref. | TLD | GPC | TLC-VIS |
|-------|------|------|------|---------|
| 2 | 3.9 | 2.2 | 3.0 | 32.9 |
| 3 | 10.1 | 11.0 | 11.1 | |
| 4 | 14.5 | 15.7 | 16.3 | |
| Total | 28.5 | 28.9 | 30.4 | 32.9 |

| | | | | |
|-------|------|------|------|------|
| 5 | 16.2 | 17.8 | 18.6 | 67.1 |
| 6 | 16.3 | 16.4 | | |
| 7 | 13.5 | 13.0 | | |
| 8,up | 25.5 | 23.9 | | |
| Total | 71.5 | 71.1 | 69.6 | 67.1 |

| | | | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| Time(hrs) | 8 more | 2 less | 4 more | 4 more |
|-----------|--------|--------|--------|--------|

スチレンオリゴマーを GPC 法で分離し、各ピーク成分を分取し、乾燥、秤量した結果を Table 3 に示した。

前述のように、GPC 法においては各成分が重なり合って溶出してあり、事実、Fig.6 に示すように各分取物の薄層クロマトグラムは 2 ~ 3 成分が混合していた。従って、各重合度ごとの定量値にはいくらの誤差が考えられ、正確な値を示していないことが示唆された。

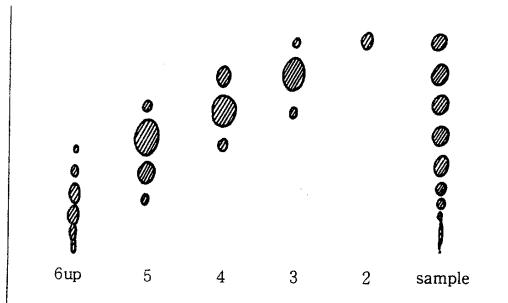


Fig.6 TLC chromatogram of GPC collections

3・2・2 TLD 法

3・1・2 で分離したスチレンオリゴマーを薄層デンシトメトリー法で定量した結果を GPC 法と同様 Table 3 に示した。定量値はプロファイル曲線の積分強度比で表わしてある。

TLD 法においてはスポットの形状が定量値に大きな影響を与えるが、本試料においてはスポットのまとまり方がよく、また、分離も良好であることから

信頼できる定量結果が得られているものと思われる。

なお、同一検体における積分曲線のくり返し変動係数は 2.2% であった。また、異なる濃度及び異なる展開距離により分離した 8 検体についての定量誤差範囲は $\pm 1.5\%$ であった。

3・2・3 TLC - VIS 法

薄層かき取り法により各重合度の定量を行った結果を前 2 法と同様 Table 3 に示した。

TLC - VIS 法では各重合度ごとの定量は可能であるが、スポット量が少ないため、各重合度別に定量するには秤量誤差が大きいため、今回は分類の参考になると考えられる 4 量体以下の成分と 5 量体以上の成分について定量した。

Table 3 からわかるように、TLC - VIS 法における定量結果は、他の 2 法に近似した値を示し、5 量体以上かどうかの判定には十分利用できるものと考えられる。

Table 3 に GPC 法、TLD 法及び TLC - S 法による定量結果を示したが、この結果を真の値⁵⁾（以下、Ref という）と比較し、さらに税関分析への有用性について検討した。

1. TLD 法は他の 2 法に比べ Ref 値により近似した値を示した。これは、TLD 法では分離状態及びスポットのまとまり状態等が良く、測定誤差になる要因が少なかったのに対し、GPC 法では各成分が混合した状態で定量されていること、一方、TLC - S 法では、回収量が 85 ~ 93% と低く、また秤量誤差による影響が大きいことなどによるものと考えられる。

また、TLD 法は他の 2 法に比べ、分析時間が短かく、測定操作が簡便であり、さらには高重合度物の定量が可能であり、スチレンオリゴマーの定量分析に非常に有用であることがわかった。

2. GPC 法では、各重合度成分を分取し重量法により定量するので、相対面積法と異なり、重合度の違いによる相対感度の差異やベースラインの変動による定量値の誤差がないという利点があり、本実験においても比較的良好な結果を得た。しかし、高重合度部分の分離定量には互いのピークが重なっているため利用できなかった。

3. TLC - S 法は税関分析によく用いられているが、これらスチレンオリゴマーの分離定量にも利用できるものと考えられた。しかし、回収率が悪く、

また、秤量に基づく誤差が大きかった。

GPC法により、7回のリサイクル操作を行い、各ピークを完全に分離、分取し、秤量した値である。文献値でなく、グレードによる若干の違いはあると考えられるが真の値とみなした。

3・3 輸入品の分析

piccolasticA - 5(以下、A - 5という)について分離分析及び定量分析を行った。ps 600と同様に GPC法、TLD法、TLC - S法について検討した。

3・3・1 GPC法

Fig.7にA - 5のクロマトグラムを示した。また、Fig.8に溶出容量と分子量の関係を示した。

Ps - 600の場合と同様、7量体程度まで分離確認ができ、また、溶出容量と分子量には直線関係がみられた。

しかし、ps - 600とA - 5の各重合度に対する溶出容量には差異がみられ、A - 5の場合に溶出容量が大きかった。これは、末端基による影響であり、ps - 600がブチル基を有し、A - 5がメチル基を有することによる差異である。

このように、末端基による影響が大きいので、単に溶出容量から重合度を決定するのは危険であり、

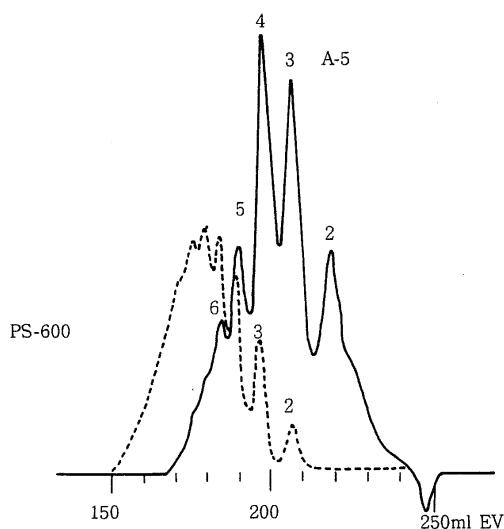


Fig.7 Chromatogram of A - 5

Column : JAIGEL 2H

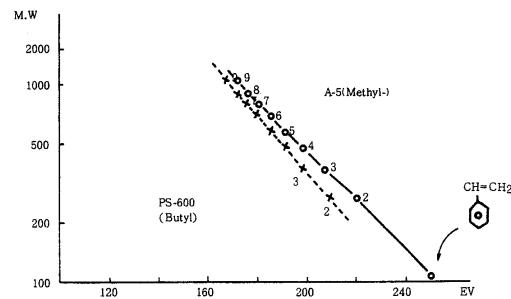


Fig.8 Relationship between elution volume and molecular weight of piccolastic A - 5
A figure beside mark shows number of monomer units

注意が必要である。なお、Fig.7及び8からわかるように末端ブチル基とポリスチレン分子1単位は分子サイズ的にはほぼ同じであり、溶出容量に差がないことから、重合度の決定に誤りを生じさせる可能性がある。

定量分析結果をTable 4に示した。

3・3・2 TLD法

Fig.9にA - 5の薄層クロマトグラムと紫外線プロファイル曲線を示した。

A - 5は8量体付近まで分離確認ができた。R_f値についてはps - 600との間に差異がみられた。

A - 5には主要スポットの他、その前後に不純物に

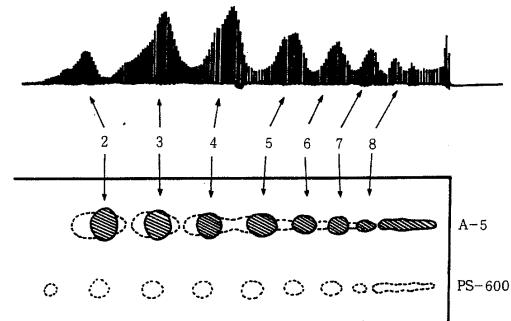


Fig.9 TLC chromatogram and UV absorption profile

Solvent system : Pt.Et - Benzene - Trichloro

roethylene (100 : 15 : 15 V/V)

Adsorbent : Kieselgel 60 F₂₅₄

Detection : UV (253.7nm)

よる吸収がみられた。これについては GPC での高溶出量部のふくらみ部分及びプロファイル曲線のリーディング部分にもみられるが、これは製造の際に生ずるサイクリック環を有するオリゴマー^①及び末端二重結合を有するオリゴマーに起因するものと考えられる。

定量結果を Table 4 に示した。

3・3・3 TLC - VIS 法

4 量体以下の成分と 5 量体以上の成分を定量した結果を Table 4 に示した。

Table 4 Contents of n-mer in A-5

| n-mer | TLD | GPC | TLC-VIS |
|-------|------|------|---------|
| 2 | 17.7 | 12.0 | 67.3 |
| 3 | 29.4 | 26.6 | |
| 4 | 22.8 | 26.0 | |
| Total | 69.9 | 64.6 | 67.3 |
| 5 | 13.2 | 12.6 | 32.7 |
| 6.up | 16.9 | 22.8 | |
| Total | 30.1 | 35.4 | 32.7 |

GPC 法、TLD 法、及び TLC - VIS 法相互の比較については、GPC リサイクル法等によって A-5 の真の値を求め検討しなければならない。しかし、今回はその値を得てないので単にこれらの方法による定量結果を示すのみに留めた。

しかし、関税率表分類上、量平均分子量（重合度 4 以下と 5 以上の重量比較）的な考え方で分類を決定すると仮定した場合、これらの定量値は Table 4 に示すとおりいずれも近似的な値を示し、個々の定量法の短所を考慮しても、いずれの定量法も税関分析において有用であると考えられる。

4 要 約

スチレンオリゴマーの分離分析を GPC 法、TLC 法で試み、また、定量分析を GPC 法、TLD 法及び TLC - VIS 法で試み、税関分析への有用性を検討した。

スチレンオリゴマーの分離を GPC 法と TLC 法で検討した結果、両方法とも良好な分離を示した。しかし、GPC 法では各ピークが重なり合った状態で分離されているのに対し、TLC 法では 2 ~ 9 量体まで完全に分離され、さらに GPC では確認できなかった 10 ~ 12 量体の分離確認ができ、良好であった。

一方、定量分析を GPC 法、TLD 法及び TLC - VIS 法で行った結果、TLD 法は各重合度別の定量が可能であり、また、操作が簡便で、迅速分析が行えることから、有用な定量分析法と考えられる。

スチレンオリゴマーを分離する場合、末端基が分離挙動に大きく影響し、特に GPC 法においては、ポリスチレン 1 単位が末端ブチル基部分に相当する溶出容量を有することから、溶出容量から重合度を決定する際は注意が必要である。

文 献

- 1) 藤田桂一；本誌，16.9.(1976)
- 2) 門坂忠雄；本誌，21.85.(1980)
- 3) 黒田正範・工藤清勝；分析化学，30.174(1981)
- 4) Shoei Fujishige and Naoki ; ohguri, Die Makro chem 176 233 (1975)
- 5) SADAO MORI, Journal of chromatography. 156, 111,(1978)
- 6) TOSHINOBU HIGASHIMURA and MISAO HIZA , Jourral of polymer science ;(Edition) 19 . 1957 (1981)