

ノート

紫外吸収分光法によるスチレンーメタクリル酸メチル共重合体の組成分析

古賀 智子*, 中村 文雄*, 熊澤 勉*

Composition Analysis of Styrene—Methylmethacrylate Copolymers by UV Spectroscopic Method

Tomoko KOGA*, Fumio NAKAMURA* and Tsutomu KUMAZAWA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271-0076 Japan

Composition analysis of styrene-methylmethacrylate (St/MMA) copolymers by UV spectroscopic method was studied. The absorbances at 269nm were proportional to the contents of styrene in CHCl₃ solution, but the difference of UV spectra between polystyrene and St/MMA copolymers increased little by little with the decrease of styrene content in St/MMA copolymers. Therefore, composition analysis of the copolymer by UV method could not be carried out accurately without any standard St/MMA copolymers having different compositions. This method would be useful and applied for other styrene copolymers at customs laboratories.

1. 緒 言

スチレン系ポリマーは、メタクリル酸、アクリロニトリル、ブタジエン、無水マレイン酸等との共重合体やポリマーブレンドの形で広く用いられており、また、関税分類もその組成によりさまざまで、税率格差も伴っている。そのため、ポリマーの組成分析は税関分析の重要な項目の一つである。

現在、各種ポリマーの組成分析には、赤外法、NMR 法、元素分析法、熱分解 GC/MS 法等が用いられているが、装置配備等の理由により、税関で実際に利用できるのは、赤外法のみである。その赤外法も、試料調製の煩雑さや測定回数等を考えると、簡便な方法とは言い難い。

ところで、吸光度測定による定量法として代表される紫外 (UV)・可視吸収分光法は、赤外・ラマン法と比較すると、分子の構造上の特徴に関する情報量は少ないものの、芳香族や色素などに由来する吸収は、その強度が非常に強いため、希薄溶液でも測定でき、定量分析に最適な手法の一つである。もちろん、溶媒等の測定条件の検討は必要であるが、ポリマーの組成分析への応用も可能である。

Shashidhar ら¹⁾は、ポリスチレンの芳香環による UV 吸収を用いたスチレン/メタクリル酸メチル (St/MMA) 共重合体の組成分析を報告している。赤外法²⁾等で検量線を作成する場合、

標準の共重合体を用いるのが一般的であるが、彼らは、定量の際にポリスチレン単体を標準品として検量線を作成し、共重合体中のスチレン含有量を求めている。

ここでは、UV 法の税関分析での利用を念頭に、Shashidhar らが行った St/MMA 共重合体の組成分析を正確性の観点から再検討し、さらに他のスチレン系ポリマーへの応用について考察したので報告する。

2. 実 験

2.1 試薬及び標準品

ポリスチレン 3 種類 (分子量 500, 2100, 45000) (和光純薬他)

ポリメタクリル酸メチル (東京化成工業)

St/MMA 共重合体 7 種類 (電気化学工業, 新日鉄化学)

その他スチレンの共重合体 (数種類) (ALDRICH 他)

スチレン/ブタジエン (SB) 共重合体

スチレン/無水マレイン酸 (SMA) 共重合体

スチレン/アクリロニトリル (SAN) 共重合体

スチレン/メタクリルアミド (St/MAA) 共重合体

2.2 装置及び測定条件

ダブルビーム分光光度計 UV-2400PC (島津製作所)

*大蔵省関税中央分析所 〒271-0076 千葉県松戸市岩瀬 531

測定波長：269nm（スキャン時は 200nm～300nm）

溶媒：クロロホルム, p-ジオキサン

セル：10mm 角型セル（石英製, 蓋付）

フーリエ変換核磁気共鳴装置 JNM-LA300（日本電子）

溶媒：重クロロホルム

2.3 実験方法

2.3.1 共重合体の組成

標準として用いる St/MMA 共重合体の組成を $^1\text{H-NMR}$ により測定した。なお、この測定値を基準値として使用した。

2.3.2 UV 吸収スペクトル及び吸光度の測定

ポリスチレンをそれぞれ約 4, 8, 12, 16, 20mg/100ml クロロホルム溶液に調製し、試料溶液とした。クロロホルムを対照に、各試料溶液の UV 領域（200nm～300nm）における UV 吸収スペクトルを測定した。また、特定波長（260nm, 262nm, 269nm）における吸光度も測定し、吸光度とスチレン濃度の関係を求めた。一方、各共重合体は、20mg/100ml クロロホルム溶液として調製後、同様に UV 吸収スペクトルと吸光度を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 測定波長の検討

ポリスチレンのクロロホルム溶液中における UV 吸収スペクトルを Fig.1 に示す。芳香環に由来する特徴的な吸収が、波長 260nm, 262nm, 269nm の 3 ピーク確認された。また、ポリスチレンの濃度範囲 4～20mg/100ml において、これらのスペクトルの形状は変化していない（Fig.2）。また、これらの 3 つのピークに関して、各吸光度をスチレン濃度に対してプロットしたところ、いずれも良好な直線性を示した（Table.1）。

一方、St/MMA 共重合体（組成比：91/9, 79/21, 59/41, 42/58）の場合、ポリスチレンとは異なり、スチレンの含有量の減少に伴い、スペクトル形状が変化しており、波長 262nm のピークは消失している（Fig.3）。このため、波長 260nm, 262nm における検量線の相関性は、ポリスチレンに比べてかなり悪く、定量分析には適当でないと判断される（Table.1）。ここでは、最も良好な直線性を示した波長 269nm における吸光度により以後の測定を行うこととした。

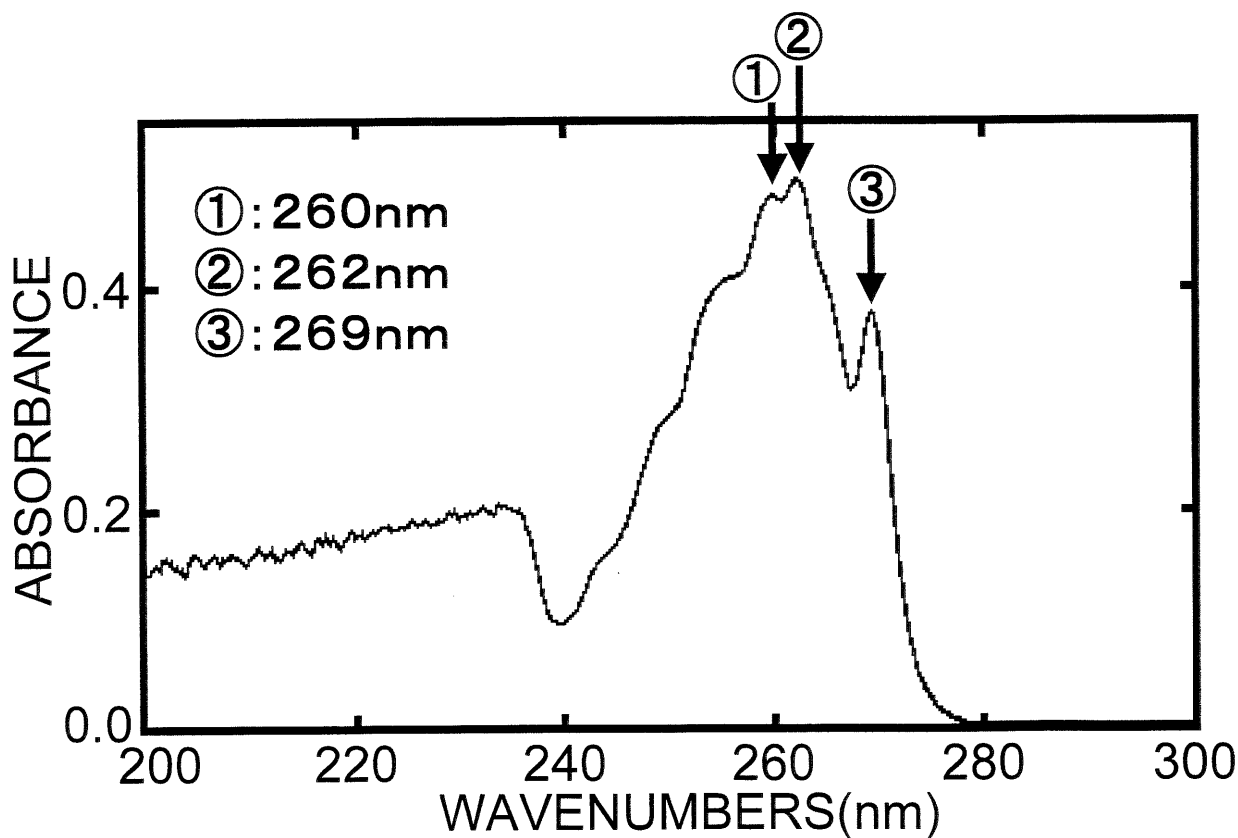


Fig.1 UV spectrum of polystyrene in CHCl_3 (1)

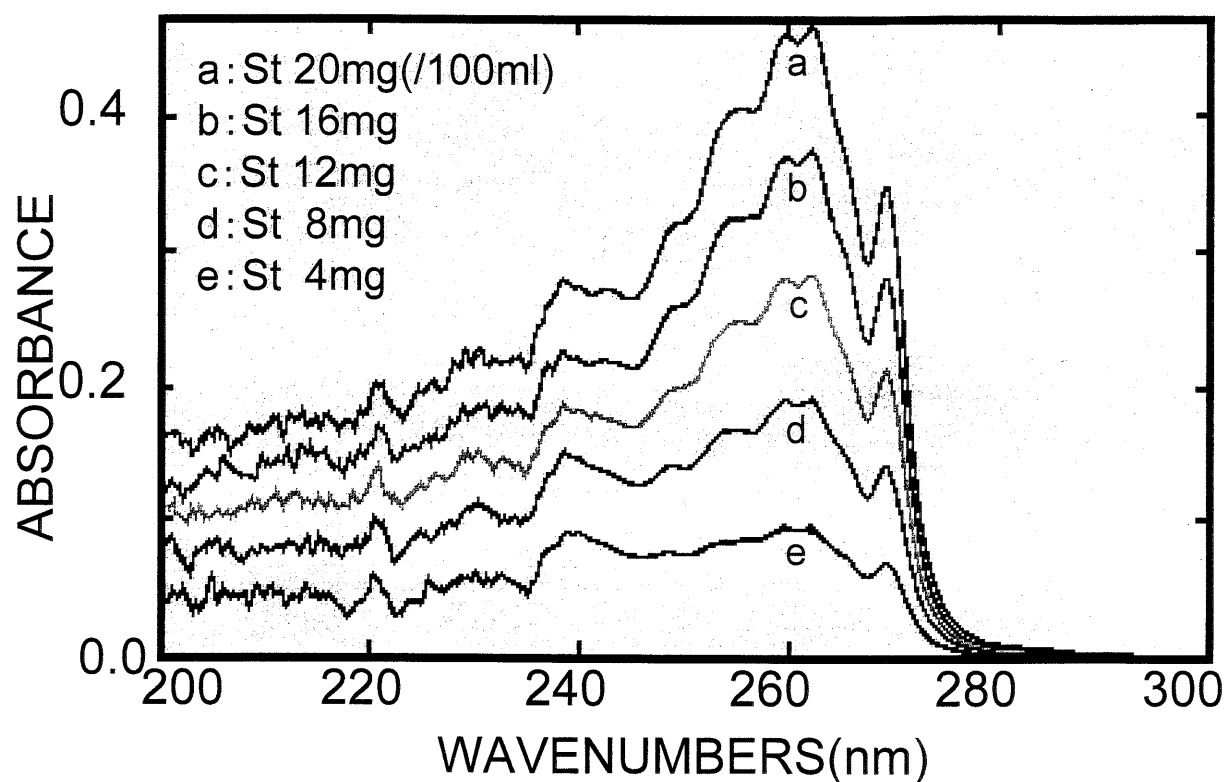
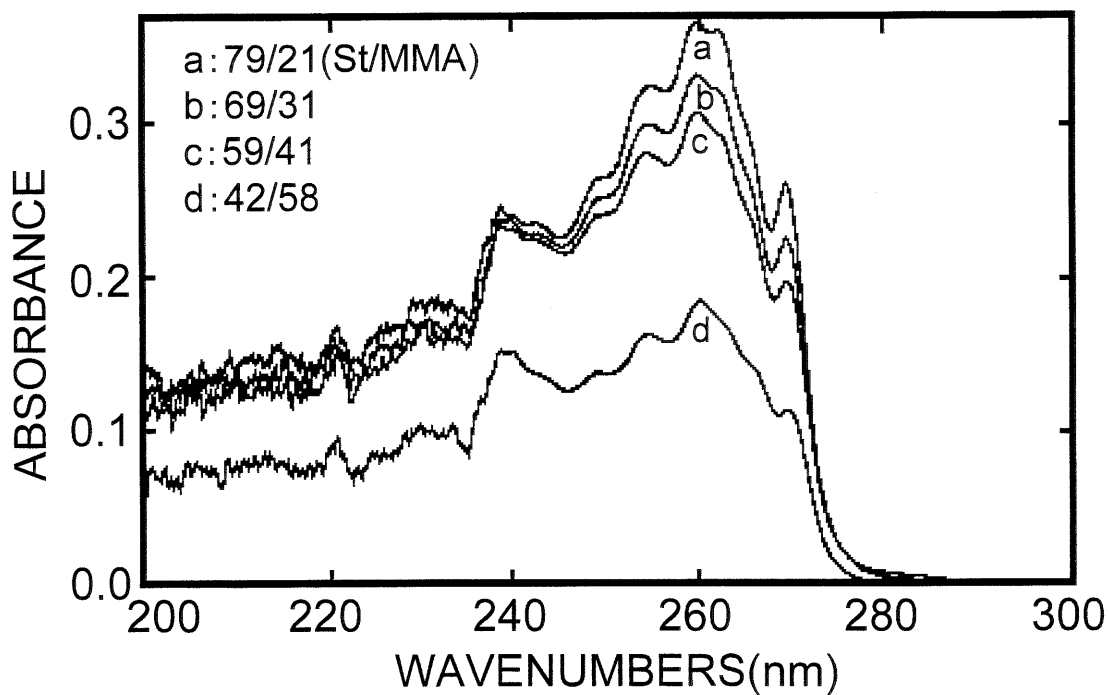


Fig.2 UV spectra of polystyrene in $\text{CHCl}_3(2)$

Table1 Calibration curves of Polystyrene and St/MMA copolymer

Sample name	Wavenumbers	Calibration Curve	R^2
Polystyrene	①260nm	$Y = 0.0212X + 0.0077$	0.9999
	②262nm	$Y = 0.0214X + 0.0071$	0.9999
	③269nm	$Y = 0.0153X + 0.0055$	0.9999
St/MMA copolymer	①260nm	$Y = 0.0246X - 0.0300$	0.9888
	②262nm	$Y = 0.0250X - 0.0376$	0.9942
	③269nm	$Y = 0.0186X - 0.0448$	0.9998

Fig.3 UV spectra of St/MMA copolymer in CHCl_3

3.2 分子量の影響

Fig.4は、分子量 (550, 2100, 45000) の異なるポリスチレンのクロロホルム溶液中における検量線であるが、分子量 550 の直線のみが異なる傾きを示している。これは、重合度 5 以下

の低分子量であるため、分子鎖の末端基が影響しているものと考えられる。一方、分子量 2100, 45000 の検量線は、ほぼ重なっていることから、以後の測定には分子量 45000 のポリスチレンを標準として用いることとした。

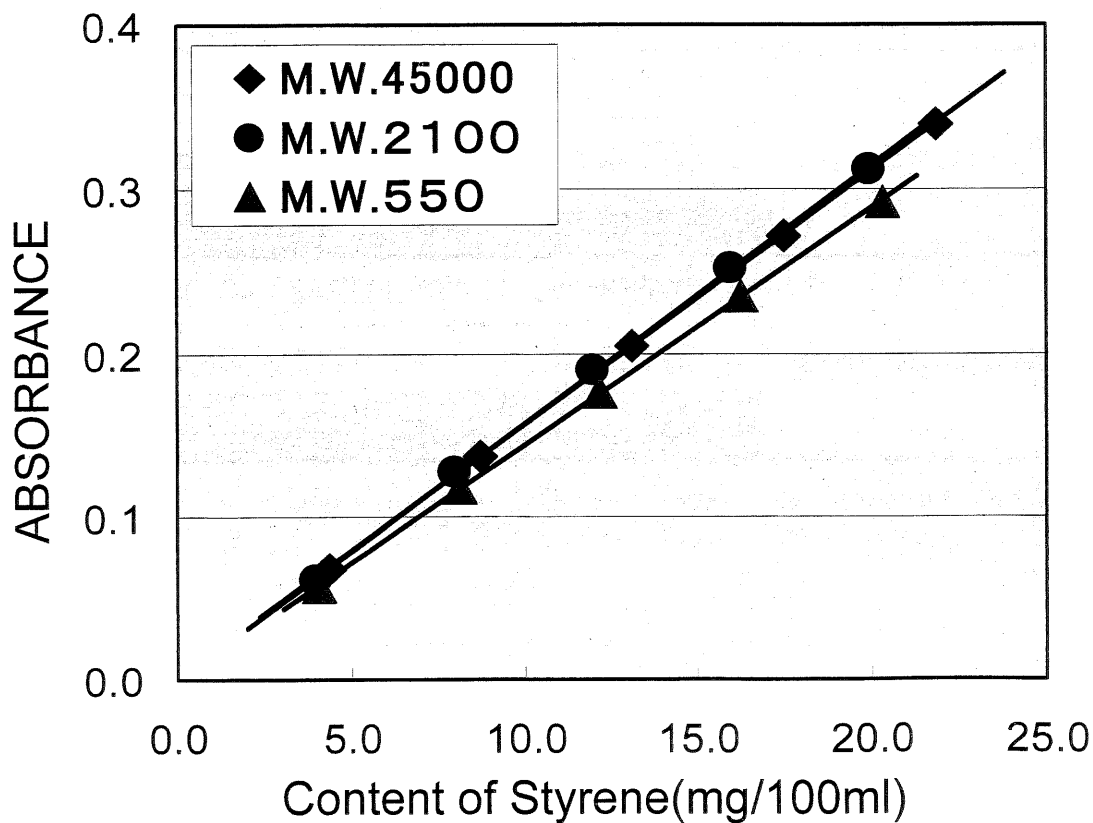


Fig.4 Calibration curves of polystyrene

3.3 St/MMA 共重合体におけるスチレン含有量の定量

Fig.5 にポリスチレンと St/MMA 共重合体（組成比：42/58, 59/41, 69/31, 79/21, 84/16, 91/9, 94/6）の検量線を示す。St/MMA 共重合体の検量線は、7 点で相関係数 $r^2 = 0.9996$ とかなり良好な直線性を示した。しかしながら、この直線とポリスチレンの検量線とは傾きが若干異なるため、Shashidhar らが行ったポリスチレンの検量線で代用する方法では、St/MMA 共重合体におけるスチレン含有量の正確な定

量は困難であることが分かった。

また、St/MMA 共重合体 2 種類（組成比：42/58, 79/21）をそれぞれ希釈して作成した検量線（Fig.6）においても傾きが異なる。よって、UV 法で St/MMA 共重合体の正確な組成分析を行うためには、数種類の含有割合の標準品を準備し、測定時の各試料濃度を一定（例えば 20mg/100ml）にする必要があるといえる。

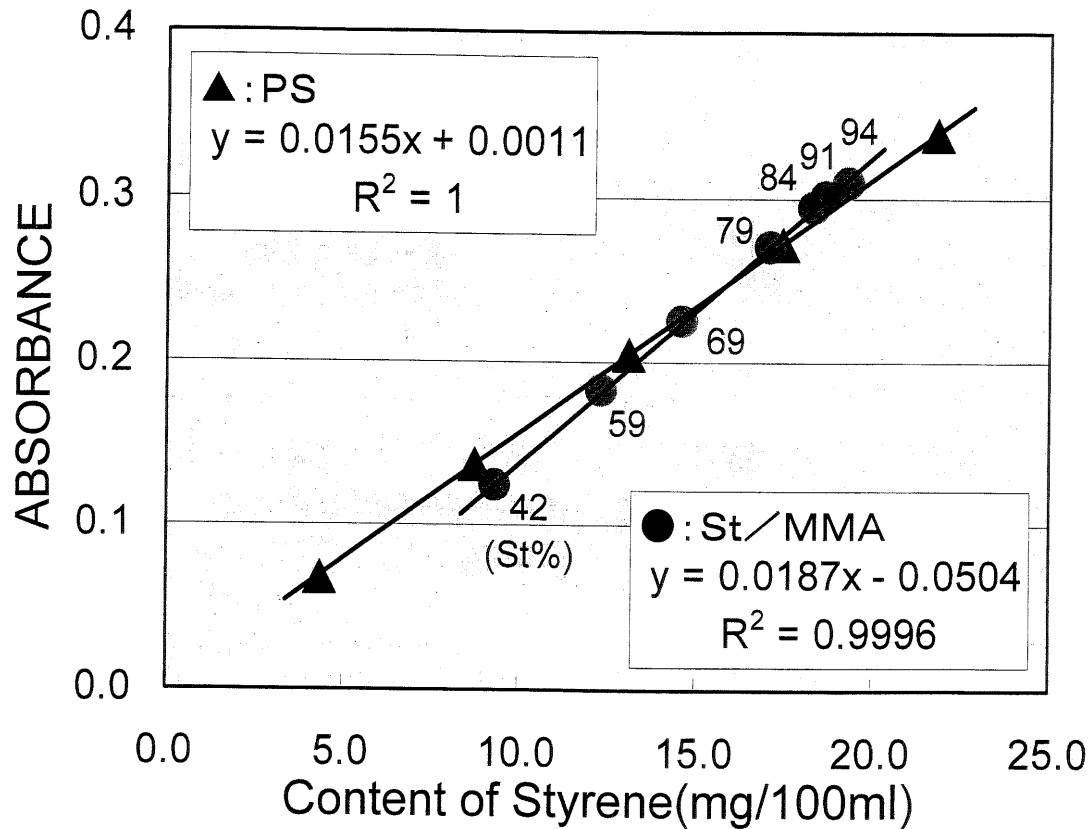


Fig.5 Calibration curves of polystyrene and St/MMA copolymer

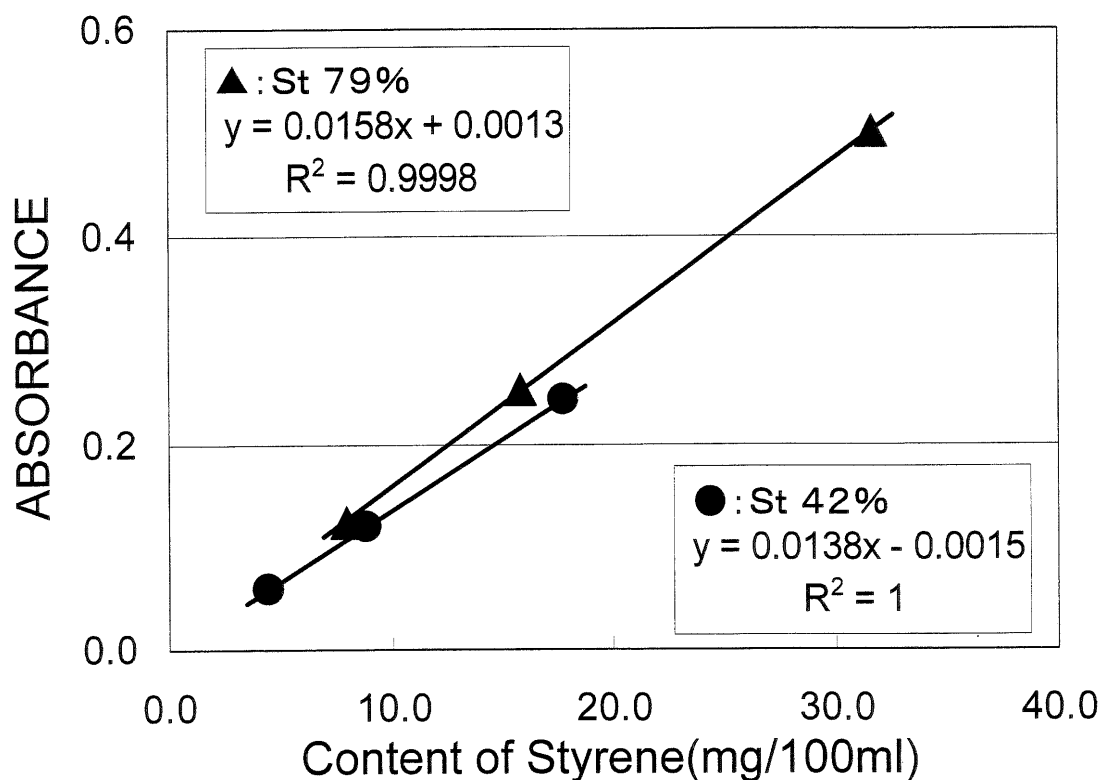


Fig.6 Calibration curves of St/MMA copolymer

3.4 他のスチレン系ポリマーへの応用

UV法を他のスチレン系ポリマーに応用するにあたり、溶媒について検討した。測定に用いる溶媒は、ポリマーを溶解するだけでなく、測定に用いる波長領域（260nm以上）において溶媒自身の吸収が存在しないことが大切である。ここでは、一般的なポリマーの溶媒であるクロロホルム、ジオキサンの2種類を用いた。

SB共重合体は、溶媒に混合すると白濁するものが多く、UV法では測定困難である。しかし、SBブロック共重合体やポリス

チレンとポリブタジエンを混合したもの（ブレンド物）はクロロホルムに可溶であるため、UV法での測定が可能である。

SMA共重合体、SAN共重合体及びSt/MAA共重合体は、クロロホルムまたはジオキサンに可溶であるので、UV測定が可能である。他のスチレン系ポリマーへの応用例の一つとして、St/MAA共重合体のUVスペクトルをFig.7に、検量線をFig.8に示す。良好な直線性を示しており、正確な共重合比の測定が可能といえる。

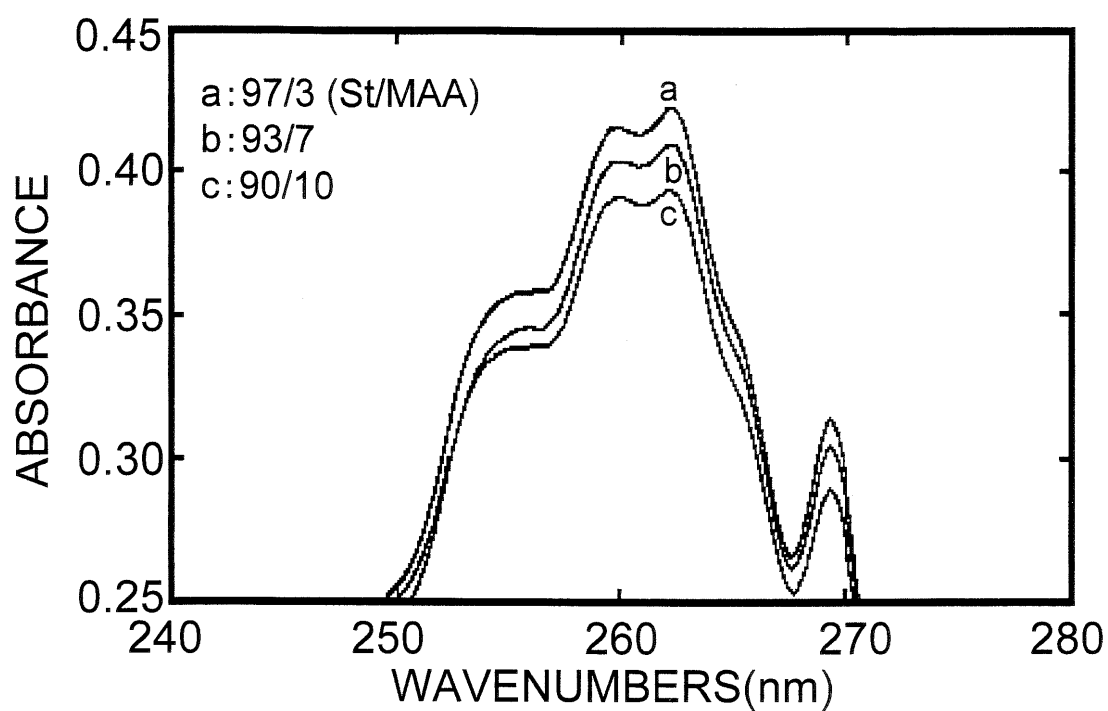


Fig.7 UV spectra of St/MAA copolymer in CHCl_3

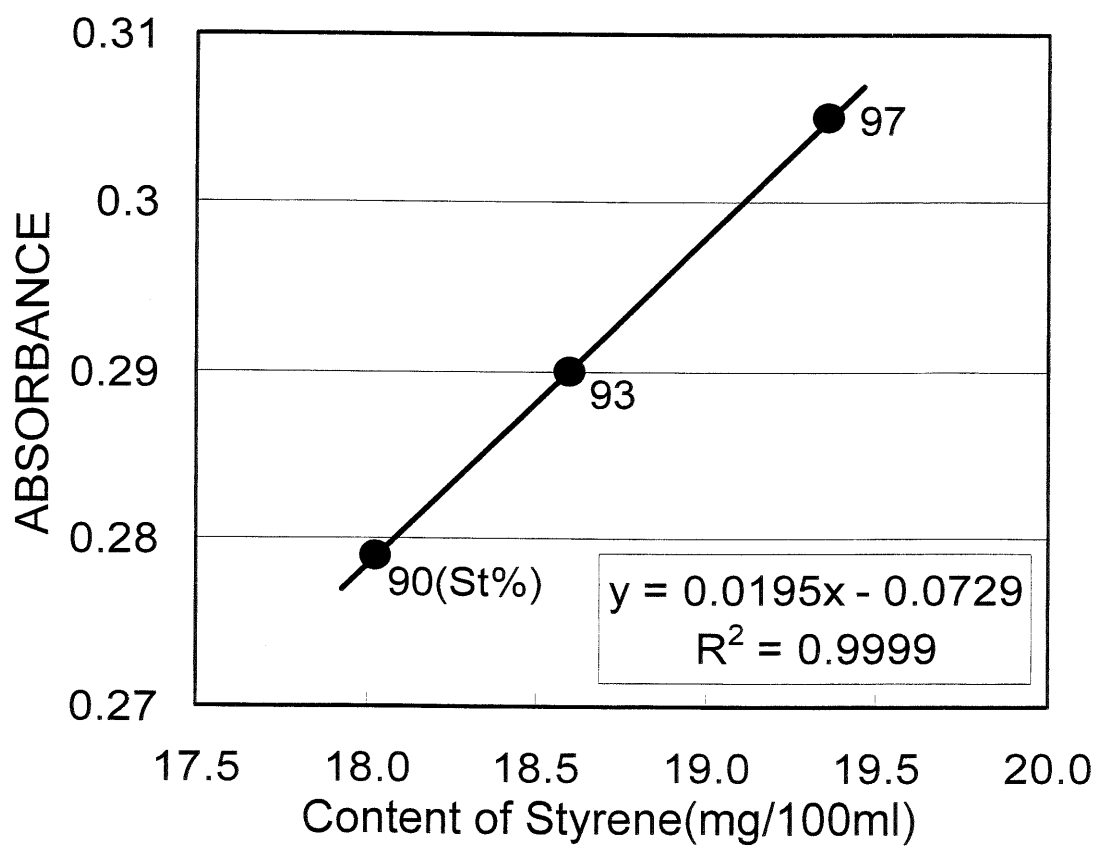


Fig.8 calibration curve of St/MAA copolymer

4. 要 約

紫外吸収分光法による St/MMA 共重合体の組成分析について検討した。芳香環に由来する波長 269nm における吸光度はスチレン濃度に比例するため、St/MMA 共重合体の組成分析が可能である。しかし、共重合体中のスチレン含有量が減少

するにつれ、ポリスチレンと St/MMA 共重合体の UV スペクトルが若干変化してくるため、正確な定量には、標準となる数種の共重合体が必要である。この方法は、税関分析に有効で、他のスチレン系ポリマーにも応用できる可能性があると考えている。

文 献

- 1) G. V. S. Shashidhar, K. Ranga, Rao, N. Satyanarayana, and E. V. Sundaram, Journal of Polymer Science:Part C:Polymer Letters, 28, 157 (1990)
- 2) 佐藤宗衛, 山上美穂子, 岸間康二: 関税中央分析所報 35, 61 (1996)