

耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）の共重合比の測定

松本 啓嗣*、中村 文雄*

Determination of Copolymerization Ratio of High Impact Polystyrene (HIPS).

Yoshitsugu MATSUMOTO* and Fumio NAKAMURA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5,Kashiwanoha,Kashiwa,Chiba 277-0882 Japan

High impact polystyrene (HIPS) is a graft copolymer and so its copolymerization ratio cannot easily be determined by IR or ¹H-NMR. We measured the ratio of butadiene unit content by the Wijs method, which is an iodine measuring method, and showed that the method can determine the copolymerization ratio easily with reasonable precision. A comparison of measurements by the Wijs method and ¹H-NMR of samples actually requested to be analyzed showed that the latter tended to give lower values than the former.

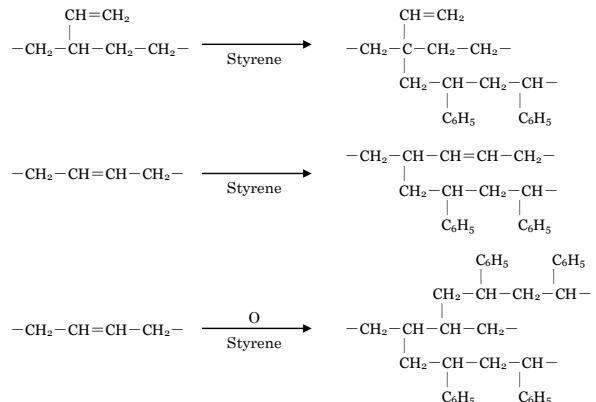
1. 緒 言

耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）は、ポリスチレン（PS）の脆さを改良するために、ポリブタジエン（PBD）あるいはスチレン-ブタジエンランダム共重合体の幹ポリマーに、スチレン単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体である。一般にブタジエンを数%～20%程度含有すると言われており、重合体の全重量に占めるブタジエン単量体重量が5%未満であれば税番第3903.19号に分類され、5%以上であれば税番第3903.90号に分類される。

様々な共重合体の分析において、その共重合比の測定には通常核磁気共鳴法（NMR、¹H及び¹³C核種）及び赤外分光法（IR）が用いられるが、これらの分析法により HIPS の共重合比を求ることは困難である。

まず IR については、cis-1,4型ブタジエンユニットの特性吸収帯である 730cm⁻¹付近の吸収が、スチレンユニット中のモノ置換ベンゼンの CH 面外変角による 710cm⁻¹付近の吸収と重なるため、HIPS のみならずスチレン-ブタジエン共重合体の分析に用いることは不適当である。

¹H-NMR によるスチレン-ブタジエン共重合体の分析においては、5.0～5.6ppm 付近のアルケンプロトン由来のシグナル積分値と、6.0～8.0ppm 付近の芳香環プロトン由来のシグナル積分値との比から共重合比を求めるが、HIPS の場合は Scheme1 に示すように、スチレンのグラフト鎖がブタジエンユニットの二重結合に隣接する炭素原子に結合¹⁾、あるいは二重結合に付加する²⁾ことにより、アルケンプロトンの化学シフトが変化し、正確な共重合比の測定は非常に困難である。



Scheme1 Graft polymerization reaction of HIPS

¹³C-NMRにおいては、ブタジエンユニットのミクロ構造(cis-1,4型、trans-1,4型及びvinyl型)ごとに得られるシグナルの化学シフトが異なる。そのため、HIPS 中の少量のブタジエンユニット由來のシグナルは非常に微弱かつ複雑なスペクトルとして現れ、スチレンユニット由來の強いシグナルとのシグナル積分比を求ることは困難である。

IR、NMR 以外にスチレン-ブタジエン共重合体の共重合比を求める方法として、よう素価測定法の一つであるウイス法（Wijs method）³⁾や、PS の 95%以上が熱分解生成物としてパイログラム上に現れる性質を利用した熱分解ガスクロマトグラフィー（Py-GC）^{4) 5) 6)}等が報告されている。しかし、ウイス法については HIPS を対象とした実験はおこなわれていない。また Py-GC については、ブタジエンユニット由來の 4-ビニルシクロヘキセ

シ、ステレンユニット由来のステレンのピーク面積比から共重合比を求めるが、HIPS の場合は両者の面積値が大きく異なるために正確な共重合比を求ることは困難と考えられる上、550°C以下の分解温度では vinyl 型ブタジエンユニットからの 4-ビニルシクロヘキセン生成量が少なく、また vinyl 型ブタジエンのタクチシティによってもパイログラムが変化することが知られているため⁷⁾、幹ポリマーの構造によって結果が変わってしまうと考えられる。

今回の研究では、HIPS あるいはステレン系樹脂を対象としたウイス法⁸⁾⁹⁾により、HIPS の共重合比の測定を試みたので報告する。

2. 実験

2. 1 試料及び試薬

2. 1. 1 試料

PS の標準品として average Mw~280,000 by GPC (Aldrich 社製) を、PBD の標準品として

- ①Polybutadiene (80% cis- and trans-1,4; 20% vinyl、数平均分子量 ~5,000、以下 PBD-A) (Aldrich 社製)
- ②Polybutadiene, cis (98% cis-1,4、Approximate M.W. 200,000、以下 PBD-c)
- ③Polybutadiene, cis and trans (55% trans -1,4; 36% cis-1,4; 9% vinyl、Approximate M.W. 200,000、以下 PBD-t) (以上 Scientific Polymer Products 社製)

の三種類を、HIPS の標準品として Poly (styrene-co-butadiene), styrene 96wt.% (Aldrich 社製) を、さらに分析依頼された HIPS 6 検体 (検体 A~F、検体 D はカーボンブラック 0.69% 含有、検体 E は HIPS 85.5%、灰分 0.6%、カーボンブラック 0.4% 及び臭素化エポキシ樹脂等 (13.5%) 含有、検体 F は HIPS 74.3%、灰分 2.1% 及び臭素化エポキシ樹脂等 (23.6%) 含有) を用いた。

2. 1. 2 試薬

- ・テトラヒドロフラン-d8 (重 THF) (ACROS ORGANICS)
- ・シクロヘキサン (和光純薬工業)
- ・酢酸 (和光純薬工業)
- ・クロロホルム (和光純薬工業)
- ・四塩化炭素 (和光純薬工業)
- ・1,1,2,2-テトラクロロエタン (TCE) (和光純薬工業、関東化学)
- ・エタノール (和光純薬工業)
- ・シス-3-オクテン (東京化成工業)
- ・トランス-3-オクテン (東京化成工業)
- ・3-メチル-1-ヘキセン (東京化成工業)
- ・5-メチル-3-ヘプテン (東京化成工業)
- ・3,3-ジメチル-1-ヘキセン (東京化成工業)
- ・0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液 (和光純薬工業、関東化学)
- ・0.025N チオ硫酸ナトリウム溶液 (関東化学)
- ・溶性でんぶん (和光純薬工業)
- ・塩化ナトリウム (和光純薬工業)
- ・よう化カリウム (和光純薬工業)
- ・一塩化よう素 (和光純薬工業)

- ・三塩化よう素 (和光純薬工業)
- ・よう素 (和光純薬工業)
- ・ウイス試薬：三塩化よう素 (8±0.1)g 及びよう素 (9±0.1)g を酢酸 1000ml に溶解し (3~4 時間攪拌する)、褐色びんに移して保管する。あるいは市販のもの (和光純薬工業、関東化学) を使用する。
- ・ウイス試薬 (四塩化炭素溶液) : 一塩化よう素 18g を四塩化炭素 1000ml に溶解する。
- ・10% よう化カリウム溶液 : よう化カリウム 100g を水 1000ml に溶解する。
- ・1% よう化カリウム溶液 : よう化カリウム 10g を水 800ml、エタノール 200ml の混合液に溶解する。
- ・1% でんぶん溶液 : 溶性でんぶん 1g を水 30ml に分散させ、あらかじめ沸騰させている水 70ml に攪拌しながら注ぎ入れ、さらに透明になるまで加熱した後冷却し、塩化ナトリウム 5g を加えて保存する。

2. 2 装置及び分析条件

核磁気共鳴装置 (NMR)

装置 : ECA300 (日本電子社製)

測定核種 : ¹H

積算回数 : 32 回

溶媒 : 重 THF

2. 3 実験

2. 3. 1 ウイス法 (I) : 基準油脂分析試験法 3.3.3-1996 ヨウ素価 (ウェイス-シクロヘキサン法)¹⁰⁾ による PBD のミクロ構造及びグラフト鎖の結合による影響の確認

ウイス法において、ブタジエンのミクロ構造や、グラフト鎖の結合による測定結果への影響を確認するため、シス-3-オクテン (>98%)、トランス-3-オクテン (>98%)、3-メチル-1-ヘキセン (>99%)、5-メチル-3-ヘプテン (>98%) 及び 3,3-ジメチル-1-ヘキセン (>98%) について、以下の実験によりよう素価の測定を行い、その結果からオクテン重量割合 (3-メチル-1-ヘキセンについてはヘプテン重量割合) を求めた。標準試料 0.10~0.12g を、あらかじめシクロヘキサン 10ml を入れた 300ml 栓付三角フラスコに精秤し、ウイス試薬 25ml を加えて冷暗所に 1 時間放置する。その後、10% よう化カリウム溶液 20ml 及び水 100ml を加えて良く振り混ぜ、マグネティックスターラーで攪拌しながら 0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液が微黄色になった時、1% でんぶん溶液を 10 滴程度加え、でんぶんによる紫色が消失する時を終点とする。オクテン単量体重量は、次の式で算出する。

$$\text{オクテン(ヘプテン)重量(\%)} = \frac{(B - A) \times 0.1 \times F \times 1.269}{W} \times \frac{M}{253.8}$$

F : 0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

A : 本試験の滴定量 (ml)

B : 空試験の滴定量 (ml)

W : 標準採取量 (g)

M : オクテンまたはヘプテンの分子量

2. 3. 2 ウイス法(II) : DIN53241-1⁸⁾

溶媒にはシクロヘキサン・酢酸(4:1)混合溶液75ml、四塩化炭素30ml及びTCE30mlを使用し、それについて以下の試験を行った。標準PS0.5g、標準PBD(PBD-A、PBD-c及びPBD-t)の三種、ただし、PBD-c及びPBD-tはシクロヘキサン・酢酸(4:1)混合溶液に難溶であるため、混合溶液についてはPBD-Aのみ使用)0.025g及び標準PS・PBD-A混合物(95:5)0.5gをそれぞれ500ml栓付三角フラスコに精秤し、これに溶媒を加えて良く分散させた後、ウイス試薬25mlを加えて冷暗所に1~2時間放置する。その後、10%よう化カリウム溶液20mlを加えて攪拌し、水150mlを加えた後、マグネティックスターラーで攪拌しながら0.1Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液が微黄色になった時、1%でんぶん溶液を10滴程度加え、でんぶんによる紫色が消失する時を終点とする。ブタジエン単量体重量は、次の式で算出する。

$$\text{ブタジエン単量体重量}(\%) = \frac{(B - A) \times 0.1 \times F \times 1.269}{W} \times \frac{54.04}{253.8}$$

F: 0.1Nチオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

A: 本試験の滴定量 (ml)

B: 空試験の滴定量 (ml)

W: 標準採取量 (g)

2. 3. 3 ウイス法(III) : HIPS中のゴム含量定量法⁹⁾

標準PS0.4g、標準PBD0.025g及び標準PS・PBD混合物(95:5)0.4gをそれぞれ100mlメスフラスコに精秤し、これにクロロホルム75mlを加えて良く分散させた後、ウイス試薬(四塩化炭素溶液)20mlを加えて冷暗所に保管する。8時間後にクロロホルムで定容し、その25mlを200ml三角フラスコに移し、1%よう化カリウム溶液60mlを加え、マグネティックスターラーで攪拌しながら0.025Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液が微黄色になった時、1%でんぶん溶液を10滴程度加え、でんぶんによる紫色が消失する時を終点とする。ブタジエン単量体重量は、次の式で算出する。

$$\text{ブタジエン単量体重量}(\%) = \frac{10.8 \times 0.025 \times F \times (B - A)}{W}$$

F: 0.025Nチオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

A: 本試験の滴定量 (ml)

B: 空試験の滴定量 (ml)

W: 標準採取量 (g)

2. 3. 4 標準HIPS及び試料A~Fのウイス法と¹H-NMRによる共重合比の比較

標準HIPS及び試料A~Fについて、①DIN53241-1、②HIPS中のゴム含量定量法及び③¹H-NMRにより共重合比を求め、結果を比較した。

なお¹H-NMRについては、標準HIPSおよび試料A~Fの2%重THF溶液について¹H-NMRスペクトルを測定し、6.0~8.0ppm付近の芳香環プロトン由来のシグナルをA、5.6ppm付近の1,4型ブタジエン中アルケンプロトン由来のシグナルをB、5.0ppm付近

のvinyl型ブタジエン中アルケンプロトン由来のシグナルCとし、以下の式によりブタジエン単量体重量を求めた。

ブタジエン単量体重量 (%) =

$$\frac{\left(\frac{2b - c + 1}{2c}\right) \times 54.04}{\left(\frac{2b - c + 1}{2c}\right) \times 54.04 + \left(\frac{2b - c + 3}{c}\right) a} \times 100$$

a: シグナルAの積分値

b: シグナルBの積分値

c: シグナルCの積分値

3. 結果及び考察

3. 1 ウイス法(I) : 基準油脂分析試験法 3.3.3-1996 ヨウ素価(ウイイスーシクロヘキサン法)によるPBDのミクロ構造及びグラフト鎖の結合による影響の確認

測定結果をTable1に示す。いずれも100%前後の値を示すことから、PBDのミクロ構造やグラフト鎖の結合による分析結果への影響はほとんど無いものと考えられる。

Table 1 Octene wt.% and heptene wt.% of standard reagents

Sample	cis-3-Octene	trans-3-Octene	3-Methyl-1-hexene	5-Methyl-3-heptene	3,3-Dimethyl-1-hexene
1	100.10	100.63	107.98	93.15	111.28
2	100.45	100.05	103.72	93.73	103.15
3	101.78	99.83	103.18	95.59	101.07
4	102.04	98.86	103.61	97.09	102.00
5	101.55	99.30	102.17	96.34	100.94
Average	101.18	99.73	104.13	95.18	103.69
Standard deviation	0.77	0.61	2.00	1.51	3.88
Coefficient of variation (%)	0.76	0.61	1.92	1.59	3.74

3. 2 ウイス法(II) : DIN53241-1 及び

3. 3 ウイス法(III) : HIPS中のゴム含量定量法

滴定結果をTable2に示す。PSのよう素価は本来ゼロとなるべきところが、いずれの方法によっても正の値を示した。また、3.1の結果と同様、PBDのミクロ構造による滴定結果の差はほとんど無かった。そして、この両者を95:5の割合で混合したものについては、いずれの方法によっても実際の混合比とほぼ変わらない測定値が得られた。

PBD及びPSとPBDの混合物についての、HIPS中のゴム含量定量法及び溶媒にシクロヘキサン・酢酸(4:1)混合溶液を使用したDIN53241-1による測定値は、いずれも実際の採取量あるいは混合比より低い値を示し、溶媒にTCEを使用したDIN53241-1による測定値は変動係数が小さく、測定値も実際の混合比に近い。四塩化炭素の場合には更に変動係数が小さくなるが、測定値は実際よりもやや高くなる。

以上より、ウイス法により分析試料のブタジエン単量体重量を

分析するには、溶媒に TCE を用いた DIN53241-1 が適当であると考えられる。

Table 2 Butadiene wt.% of standard polymer

Method and Solvent Sample	DIN53241-1										Rubber content assay in HIPS							
	Cyclohexane + Acetic Acid			1,1,2,2-Tetrachloroethane			Carbon Tetrachloride				PS	PBD-A	PBD-c	PBD-t	PS+PBD-A *)			
	PS	PBD-A	PS+PBD-A *)	PS	PBD-A	PBD-c	PBD-t	PS	PBD-A	PBD-c	PBD-t	PS	PBD-A	PBD-c	PBD-t	PS+PBD-A (Butadiene 4.87%)		
1	0.21	92.11	-0.25	0.19	95.92	101.22	88.24	0.06	0.51	96.65	101.35	101.05	0.25	1.39	90.13	91.07	91.06	4.75
2	0.19	94.01	-0.17	0.21	96.18	101.65	97.50	0.12	0.53	97.73	103.95	98.90	0.48	1.50	90.27	91.21	91.59	4.81
3	0.28	93.22	-0.07	0.23	97.75	101.56	97.46	0.10	0.53	98.03	100.56	97.26	0.58	1.55	91.52	90.94	91.46	4.82
4	0.15	92.73	-0.26	0.21	99.86	100.99	97.77	0.09	0.53	98.41	101.88	100.01	0.46					
5	0.17	93.43	-0.26	0.23	98.07	101.03	99.93	0.06	0.51	98.75	100.50	97.54	0.64					
Average	0.20	93.10	-0.20	0.21	97.56	101.29	96.18	0.08	0.52	97.91	101.65	98.95	0.48	1.48	90.64	91.07	91.37	4.79
Standard deviation	0.04	0.64		0.01	1.43	0.27	4.07		0.01	0.72	1.26	1.44		0.06	0.63	0.11	0.23	0.03
Coefficient of variation (%)	22.36	0.69		6.99	1.46	0.27	4.24		1.88	0.74	1.24	1.46		4.29	0.69	0.12	0.25	0.58

*) The value is subtracted mixture ratio from actual value

3. 4 標準 HIPS 及び試料 A～F のウイス法と ¹H-NMR による共重合比の比較

測定結果を Table 3 に示す。ウイス法と ¹H-NMR によるブタジエン単体量割合を比較すると、¹H-NMR による結果が非常に低い値となった。これは、スチレンとブタジエンのポリマーブレンド、ランダム共重合体及びプロック共重合体とは異なり、グラフト共重合体特有の構造により ¹H-NMR による共重合比の測定は不可能であることを示唆している。

ウイス法同士の比較では、やはり溶媒にシクロヘキサン・酢酸(4 : 1)混合溶液を用いた DIN53241-1 による値が低く、また臭素化エポキシ樹脂を含有する試料 E 及び F は溶解しにくく、測定値のばらつきも他の方法に比べて大きかった。ゴム含量定量法もほとんどが他の方法より低い値となった。

ウイス法は、カーボンブラック等添加剤を含む試料についても前処理なしに適用することが出来るが、臭素化エポキシ樹脂等が測定結果に与える影響については未確認である。また、3. 2 によりポリマーブレンドについてはほぼ正確な値が得られることを確認したが、グラフト共重合体については正確な共重合比が既知の試料が無いため(標準 HIPS については ¹H-NMR による結果であることをメーカーに確認済み)、その測定結果が正確であるか否かは確認できていない。

Table 3 Butadiene wt.% of samples

Method	DIN53241-1			Rubber content assay in HIPS	¹ H-NMR
	Cyclohexane + Acetic Acid	TCE	Carbon tetrachloride		
HIPS	6.98	7.33	7.50	7.83	3.86
Sample A	7.08	7.62	7.80	6.85	3.60
Sample B	6.86	7.42	7.51	6.80	3.72
Sample C	8.57	9.28	9.30	8.45	1.23
Sample D	6.31	6.50	6.63	5.57	2.61
Sample E	8.16	9.31	8.98	8.35	4.48
Sample F	8.62	9.49	9.16	8.46	3.81

4. 要 約

HIPS の共重合比の測定は、¹H-NMR では不可能であり、ウイス法(DIN53241-1(溶媒: 1,1,2,2-テトラクロロエタン))により簡便に、繰り返し精度も良い値が得られ、添加物を含有する試料についても前処理無く適用することが出来る。しかし、PBD の二重結合にスチレンを付加させた HIPS に対してはウイス法を用いることが出来ない。また、グラフト共重合体について正確な測定値が得られるか否かは確認できおらず、添加物による測定値への影響も確認できていない。

したがって、今後 Py-GC/MS や内部標準物質を添加した ¹³C-NMR 等、他の分析方法による共重合比の測定も検討しなければならない。

文 献

- 須本一郎：“プラスチック材料講座⑪ スチロール樹脂”，P.20 (1970), (日刊工業新聞社)
- 三羽忠広：“基礎合成樹脂の化学 新版”, P.50 (1975), (技報堂出版)
- 山崎幸彦：関税中央分析所報, 32, 87 (1993)
- 嶋田勝：関税中央分析所報, 10, 113 (1970)
- 藤田桂一：関税中央分析所報, 15, 57 (1975)
- 大城博伸：関税中央分析所報, 24, 23 (1983)
- T. S. Radhakrishnan, M. Rama Rao : JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, Polym. Chem. Ed., 19, 3197 (1981)
- DIN53241-1, Determination of iodine value by methods using Wijs solution (1981)
- 日本分析化学会、高分子分析研究懇談会編：“新版 高分子分析ハンドブック”，P.639 (1995), (紀伊國屋書店)
- 日本油化学会：“基準油脂分析試験法（I）1996 年版”，P.3.3.3-1996 (1996), (日本油化学会)