

近赤外吸収スペクトルによる不飽和基の分析

嶋田 勝, 水城勝美, 藤田桂一*

1. 緒 言

輸入合成高分子が関税定率法上第 39 類の人造プラスチックに分類されるか、又は第 40 類の合成ゴムに分類されるかの基準については第 40 類の注 4 - (a) に示されている。その基準の一つとして、不飽和合成物質でいおうによる加硫ができることを規定している。この中でエチレン-プロピレンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、プロピレンオキサイドゴム、エピクロロヒドリンゴムなどいおう加硫のために極く少量の不飽和物質が共重合又は共縮合されている場合、この不飽和物質の有無が問題となる。エチレン-プロピレンゴム、ブチルゴムなどについてはよう素価の測定または NMR などによって分析されているが^{1) 2) 3) 4)}その他のゴムについては少量の不飽和基の検出はむずかしい状況にある。そこで著者らはまずプロピレンオキサイドゴム中の不飽和基の分析方法について近赤外吸収スペクトルが応用可能かどうか、ポリエチレングリコール及びポリアリルグリシジルエーテルをモデル化合物として検討した。プロピレンオキサイドゴムはいおう加硫を可能とするために少量のアリルグリシジルエーテルなど末端に不飽和基を持つ化合物と共重合されている^{5) 6)}この場合、不飽和基はポリマー鎖から懸垂した基の末端に存在することになる。そこで、ポリプロピレングリコールとポリアリルグリシジルエーテルの混合物について近赤外吸収スペクトルを測定し、 1.6μ 領域 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) の吸収について検討した。その結果、この吸収強度とポリアリルグリシジルエーテルの濃度 (モル%) との間には直線関係が得られた。また、 1 cm の光路長のセルで 0.1 モル%までは容易に検出可能であった。著者らはこの結果プロピレンオキサイドゴムの不飽和基の定量に利用することを検討した。

2. 実 験

- 1) 試薬としてポリプロピレングリコール # 1000, # 2000, # 4000, ジクロルエタン, アリルグリシジルエーテル, 三ふつ化ほう素エチルエーテル及び四塩化炭素を使用した (すべて和光純薬製)。
- 2) アリルグリシジルエーテルの重合
25g (0.2 モル) のアリルグリシジルエーテルを 300ml 容の三角フラスコにとり、等量のジクロルエタンを加え氷水中で冷却し、かく拌しながら先端を細くしたこまごめピペットで約 1 ml の三ふつ化ほう素エチルエーテルを静かに加えた。添加終了後、さらに 30 分間かく拌を続けた後、濃アンモニア水を少量注入し反応を停止させた。これを水浴上で加熱し、大部分の揮発分を除去し、さらに真空乾燥器中 (65°C) で 8 時間乾燥した。生成物はほとんど無色に近い粘ちような液体である。
- 3) 近赤外吸収スペクトルの測定には島津の自記分光光度計 MPS-50L の近赤外部を使用した (光源: タングステンランプ, 検知器: PbS 光電導セル)。測定用試料セルとしては石英製を使用した。なお、波長較正にはクロロホルムの 1.154μ (8666cm^{-1}), 1.409μ (7097cm^{-1}), 1.862μ (5371cm^{-1}) 2.054μ (4868cm^{-1}) の吸収バンドを利用した⁷⁾。

3. 結果及び考察

近赤外吸収スペクトルは測定上の特徴として赤外吸収スペクトル ($4000\sim 400\text{cm}^{-1}$) と比較すると、光源としてタングステンランプを使用するため非常に強い光が得られること、また、検知器として熱電対セルより高感度な硫化鉛フォトセルが使用できる特徴がある。したがって近赤外では四塩化炭素、二硫化炭素を溶媒として利用すれば、ほぼ全領域において 10cm の厚さの試料セルが使用できる⁸⁾。また、ガラスセル、石英セルの使用も可能である。補償法で測定する場合、 CH_3 , CH_2 など基の数

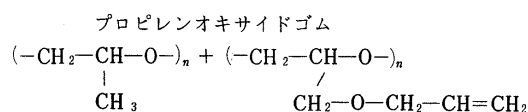
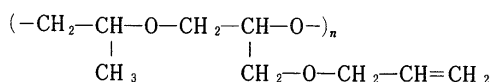
* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

は試料側と補償側が正確に合っていないくともよく、たとえばヘキセンの測定にはヘキサンが補償側として利用できる⁹⁾。このような測定技術上の特徴は不飽和含量の低いゴムの分析に大きな利点となるものと考えられる。

さて、プロピレンオキサイドゴムの不飽和結合としてはアリルグリシジルエーテル $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$

$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$
 O をはじめとし、ブタジエンモノオキサイド、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$
 O 、ビニルクロヘキセンモノオキサイド $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$ 、2メチル-5,6エポキシヘキセン-1 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$
 O などが主として使用される¹⁰⁾。これらのモノマーはすべて末端に不飽和結合を有するものであり、この吸収は近赤外吸収スペクトルでは 1.6μ ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, first overtone) および 2.1μ ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, combination) 領域に現われる¹¹⁾。

著者らはこれらの不飽和化合物の中で最も代表的なものであるアリルグリシジルエーテルを三ふつ化ほう素エチルエーテルを触媒として重合し、この重合物とポリプロピレングリコールを混合してプロピレンオキサイドゴムのモデルとした。



ポリプロピレングリコール+ポリアリルグリシジルエーテル

Fig. 1, 2にそれぞれのポリマーの近赤外吸収スペクトルを示す。ポリプロピレングリコールの場合、線状ポリマーの末端は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、あるいは $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基になっていること¹²⁾が予想される。そのためポリプロピレングリコールのスペクトルには 1.63μ に弱いショルダーの形になった吸収が現われる。この吸収はアリルグリシジルエーテルの末端不飽和と同位置であるが、相対的な吸収強度は分子量が 1000, 2000 又は 4000 の場合でもほとんど変化しない。このことからこの吸収は分子量にほとんど依存しないものと考えられ、補償法によって測定すれば問題はないものと考えられる。

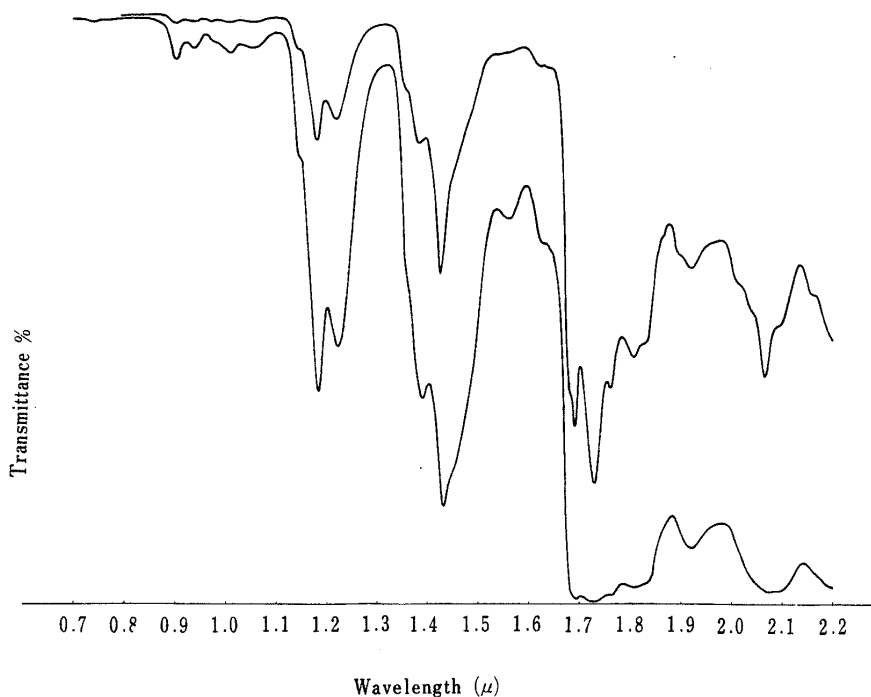


Fig. 1 NIR spectra of poly propylene glycol #1000

Above : 10% in CCl_4 , 1 cm cell, Below : 100%, 1cm cell

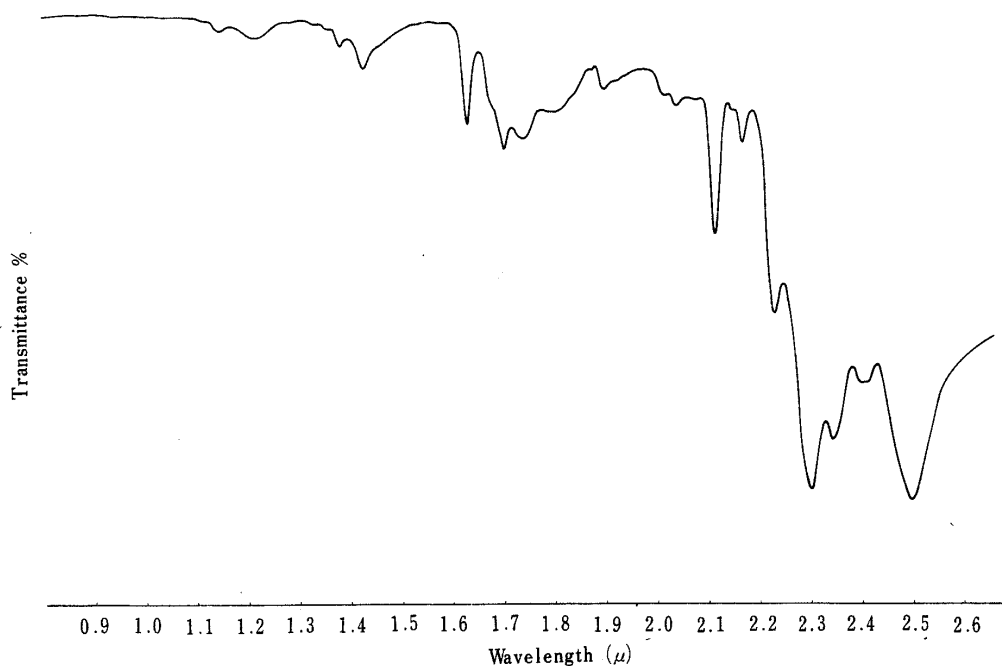


Fig. 2 NIR spectrum of poly allyl glycidyl ether 7% in CCl_4 , 1 cm cell

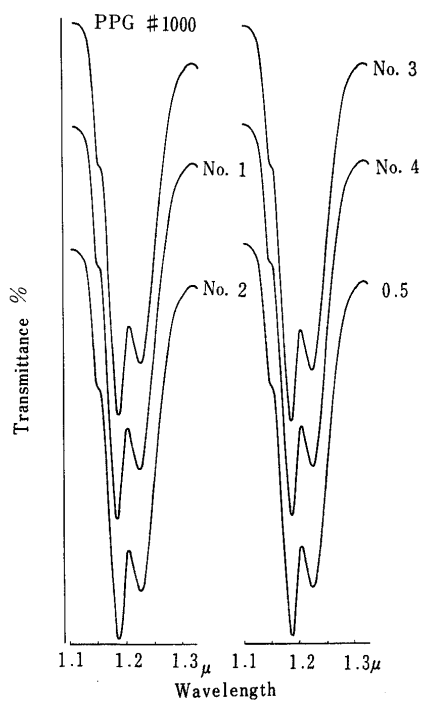


Fig. 3 NIR spectra of poly propylene glycol-poly allyl glycidyl ether mixtures in the region of $1.2\ \mu$ using 1 cm cell

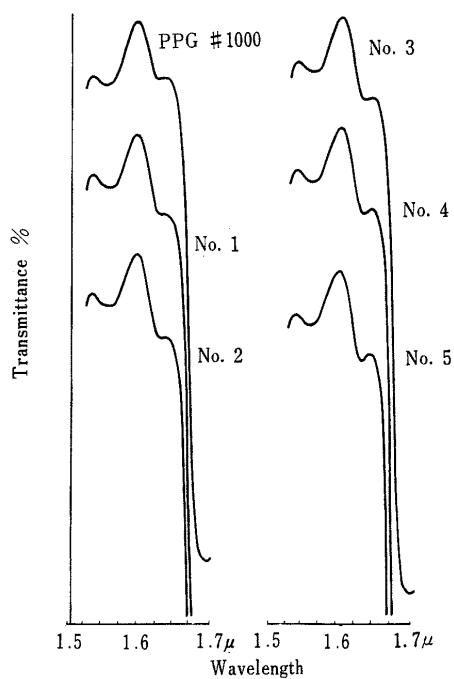


Fig. 4 NIR spectra of poly propylene glycol-poly allyl glycidyl ether mixtures in the region of $1.6\ \mu$ using 1 cm cell

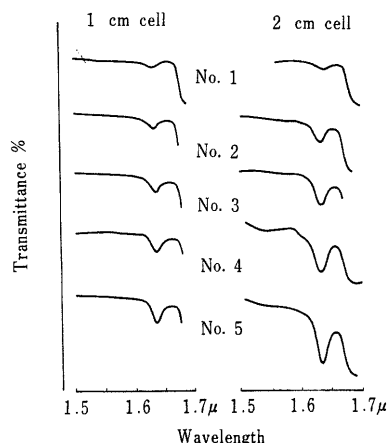


Fig. 5 NIR spectra of poly propylene glycol-poly allyl glycidyl ether mixtures in the region of 1.6μ scanned with reference

Fig. 3, 4, 5にポリプロピレングリコールとポリアリルグリシジルエーテルを種々の割合で混合した場合の 1.2μ 及び 1.6μ 領域の吸収スペクトルとそれらの結果を示す。末端不飽和は 1.6μ と 2.1μ 領域にfirst overtone及びcombinationの吸収がそれぞれあらわれる。 2.1μ 領域は不飽和基が低濃度のときは隣接するCHの吸収のため利用できなくなる。すなわち低濃度の場合、試料を通過する光路を長くする必要がある。このような理由から著者らは 1.63μ の吸収を選び検討した。Fig. 6に 1.63μ の吸収と濃度の関係を示す。Fig. 7にプロピレン単位の CH_3 の吸収(1.23μ)と $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1.63μ)の比対モル濃度の関係を示した。ポリプロピレングリコール自体も前述のように 1.63μ にシヨルダーとなった吸収を示すが、この吸光度を不飽和基を添加した場合の 1.63μ の吸光度から差し引きその値と 1.23μ の吸光度の比を計算し、その値とモル濃度との関係を求め

Table 1 Results of NIR measurements

Sample	Weight %	Mole %	Absorbance at 1.23μ	Absorbance at 1.63μ	Absorbance ratio $1.63\mu/1.23\mu$	Absorbance ratio $(1.63\mu-0.06)/1.23\mu^*$	Absorbance ^{**} at 1.63μ	Peak height ^{***} at 1.63μ
No.1	0.19	0.098	0.38	0.065	0.171	0.013	0.15	0.2
2	0.42	0.214	0.38	0.070	0.184	0.026	0.25	0.5
3	0.61	0.3118	0.38	0.075	0.197	0.039	0.40	0.75
4	0.78	0.397	0.38	0.085	0.210	0.053	0.50	1.05
5	1.05	0.533	0.38	0.085	0.224	0.066	0.65	1.25

* PPG used here shows the absorbance of 0.06 at 1.63μ

** Scanned with reference

*** Scanned with two 1 cm cells (2 cm)

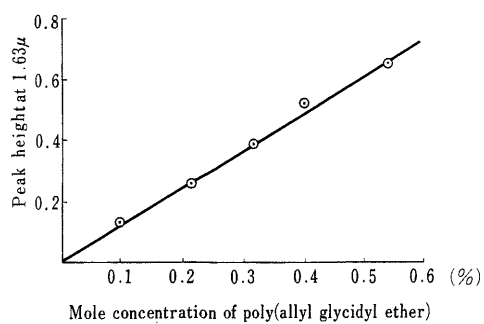


Fig. 6 Peak height at 1.63μ vs
mole concentration of
poly allyl glycidyl ether

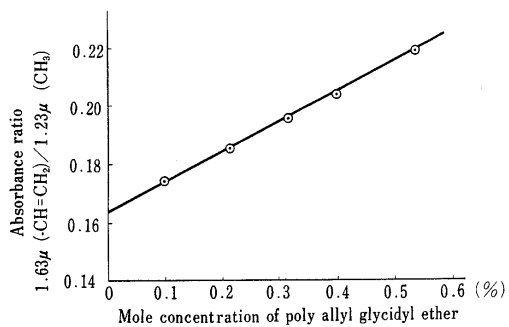


Fig. 7 Absorbance ratio vs
mole concentration of
poly allyl glycidyl ether

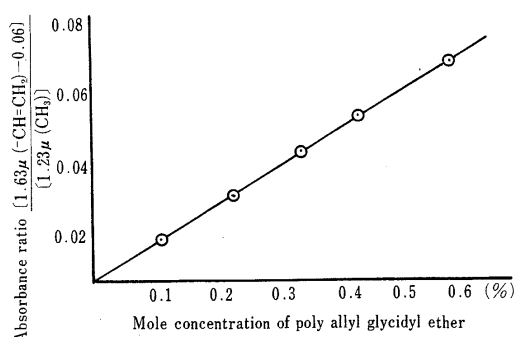


Fig. 8 Absorbance ratio vs mole concentration of poly allyl glycidyl ether

ると原点を通る直線となる (Fig. 8)。このことはポリプロピレングリコール中で混合された末端不飽和を持つ化合物については定量性があることを示しており、この系は末端不飽和を含むプロピレンオキサイドと同じ組成であり、プロピレンオキサイドゴムの不飽和としてはアリルグリシジルエーテルが使われる例が最も多く¹³⁾、その含有率は数モル%程度といわれている。

この不飽和結合を定量することは従来他の方法では困難であったが近赤外吸収スペクトルによるこの方法により分析が可能であることがわかった。

文 献

- 1) T. S. Lee, I. M. Kolthoff, E. Johnson : *Anal. Chem.*, 22, 995 (1950).
- 2) R. Hamk, Kautsuk and Gummi-Kunststoffe : 18, 295 (1965).
- 3) Hung Yu Chen : *Polymer Letters*, 5, 501 (1967).
- 4) P. R. Sewell : *J. Polymer Sci. A-1*, 6, 2425 (1968).
- 5) 神原, 川崎ら: “合成ゴムハンドブック”, P. 424 朝倉書店 (1969).
- 6) 浅井, 治海: ラバーダイジェスト 24, 69 (1972).
- 7) D. O. Hummel : “Atlas der Kunststoff-Analyse”, Band I, P. 48, Carl Hanser Verlag (1968).
- 8) R. F. Goddu, D. A. Delker : *Anal. Chem.*, 32, 140 (1960).
- 9) R. F. Goddu : *Anal. Chem.*, 29, 1790 (1957).
- 10) 神原, 川崎ら: “合成ゴムハンドブック” P. 423 朝倉書店 (1969).
- 11) R. G. Miller, H. A. Willis : *J. Appl. Chem.*, 6, 385 (1960).
- 12) 神原, 藤原: “高分子分析ハンドブック”, P. 569 朝倉書店 (1969).
- 13) 神原, 川崎ら: “合成ゴムハンドブック”, P. 424 朝倉書店 (1969).

Determination of Unsaturation in Polypropylene Glycol as Model Compound for Propylene Oxide Rubber

Masaru SHIMADA, Katsumi MIZUKI, Keiichi FUJITA

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

—Received Sept. 30, 1972—