

ノート

位相差顕微鏡と溶媒抽出によるスチレンブ タジエン系人造プラスチックの簡易鑑別

小林惟晃*

1 緒 言

蔵関第396号(昭.49年.4,3)により関税率表解説の一部改正がされ、第39.02.2(3)号にはポリスチレン、スチレンを主体とし少量(5%以下)のスチレン以外の単量体を共重合した樹脂及び耐衝撃性ポリスチレンのものが分類され、第39.02.2(8)号にはブタジエン含有量5%をこえる高スチレンブタジエン共重合物(合成ゴムを除く。)が分類され、税率も大きく異なっている。この場合スチレンの含有量が95%以上のものはポリスチレンのものに分類され、95%未満のものについては、耐衝撃性のものか、共重合物のものかによって、第39.02.2(3)号または2(8)号に分類される。スチレンの定量法及び電子顕微鏡観察による鑑別法については昨年既に発表^{1,2)}されている。また耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂の位相差顕微鏡観察については加藤による報告³⁾がある。筆者は、この方法とメチルエチルケトン抽出による可溶物、不溶物の赤外吸収スペクトルの変化を利用して、共重合物、ブレンドボ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の相違を鑑別する方法を検討した。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

- 1) 位相差顕微鏡(オリンパス EH型)
- 2) ホットプレート
- 3) 遠心分離機(Maruson Superior, less than 14,000rpm)
- 4) 赤外分光光度計(日本分光)
- 5) メチルエチルケトン(1級)

2.2 位相差顕微鏡観察用の検体試料の作成

試料を片刃カミソリを用いて細片(約0.5mg)に切断する。これをslide-glassにのせ、その上にcover-glass

をかぶせる。全体をホットプレート上にのせ徐々に加熱し、温度が約120℃になった時にcover-glass上から金属棒で加圧し薄膜状にしたものを検体試料とした。

2.3 メチルエチルケトン抽出による赤外吸収スペクトル測定試料の作成

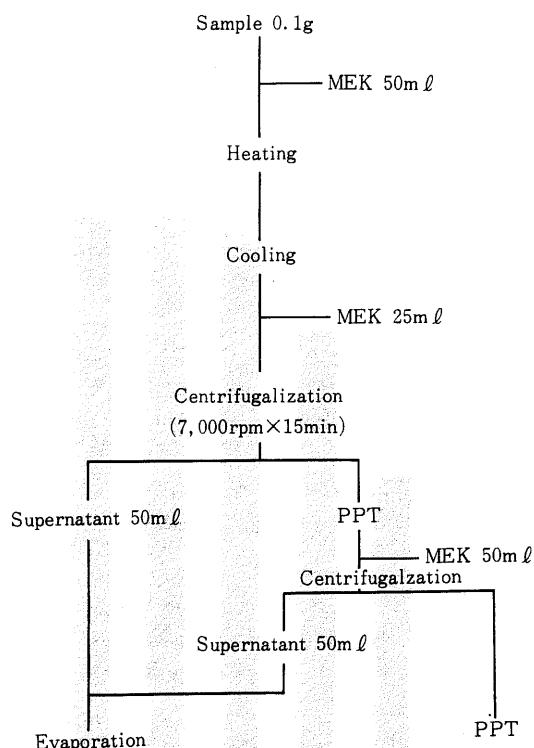


Fig.1 Preparation of sample

Fig.1に示すように、試料(約0.1gを精秤)をビーカーにとり、メチルエチルケトン(以下MEKと記す)50mlを加え、加熱、溶解、放冷後遠心分離管に入れる。更にビーカーをMEK25mlで洗浄し洗液を管に入れる。遠心分離条件は7000rpm×15minである。遠心分離後分離

管中の上澄液 50ml をビーカーに移す。次に分離管に MEK 50ml を加え、よくかく拌し遠心分離を繰り返す。何回遠心分離を繰り返して行けばよいかを検討するため Topolex 825 を用いて遠心分離を行った結果 Fig.2 に示すように 5 回繰り返すことにより殆ど可溶物が回収されることがわかったので、その他の試料については遠心分離の繰り返しは 5 回にした。MEK 可溶物の回収率を Table 1 に示す。このようにして得られた MEK 可溶物、不溶物を赤外吸収スペクトルの測定用試料とした。

3 結果と考察

3・1 位相差顕微鏡による観察

(1) Topolex 825 (Fig.3)

国産の耐衝撃性ポリスチレンである。スチレンポリマーの中に直径の大きさが同じような円形粒状物が散在している。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ラバーを均一に溶解し重合したものと考えられ、円形粒状物はゴム（一部スチレンのグラフト重

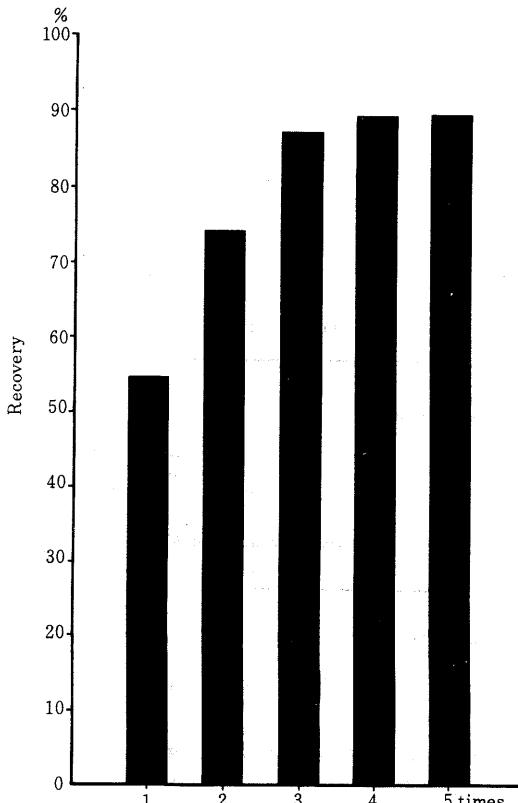


Fig.2 Recovery of Topolex 825

Table 1 Soluble matter in MEK

Sample	Found(%)	Average(%)
1. Topolex 825	89.3	
	88.3	89.2
	90.1	
2. GRS denaturation styrol	92.3	
3. Blended polymer (St70 : Bu30)	73.1	73.7
4. Hi impact polystyrene	74.3	
	85.3	85.6
5. Medium impact polystyrene	85.8	
6. Low medium impact impact polystyrene	91.3	91.2
	91.0	
7. St-Bu copolymer	85.9	86.9
8. Polysar SS 260	100.	
	56.6	57.4
	58.2	

合したもの)である。

(2) GRS 変性スチロール (Fig.4)

縞模様になっている。スチレンとスチレン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。

(3) ポリスチレンとポリブタジエンの混合物(Fig.5)

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 分間混合して作ったもので、Fig.4 と同じく縞模様になっている。

(4) 高耐衝撃性ポリストチレン (Fig.6)

(5) 中耐衝撃性ポリスチレン (Fig.7)

(6) 低耐衝撃性ポリスチレン (Fig.8)

Fig.6 ~ 8 は輸入品で、Topolex 825 (Fig.3) と同様に、スチレンポリマー中に円形粒状物が散在しているが、円形の大きさが不ぞろいである。高、中、低の粒状物の差異はみられない。

(7) スチレンブタジエン共重合物

透明な膜で、円形粒状物や縞状物も観察できなかった。

(8) Polysan SS 260 (Fig.9)

縞模様になっている。スチレンブタジエンゴムとハイ

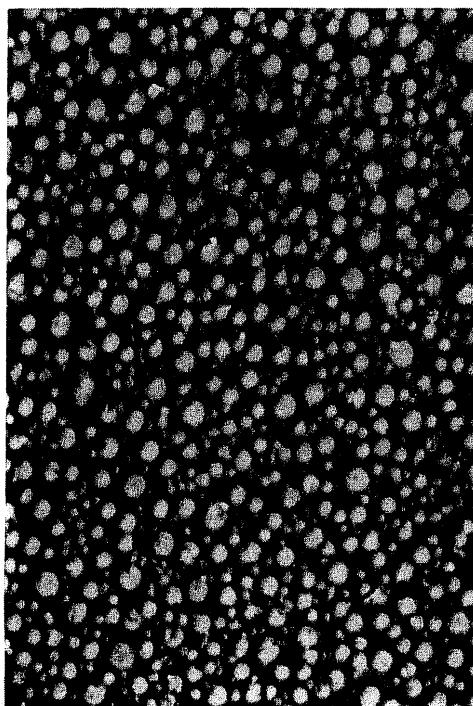


Fig.3 Topole $\times 825$ ($\times 400$)

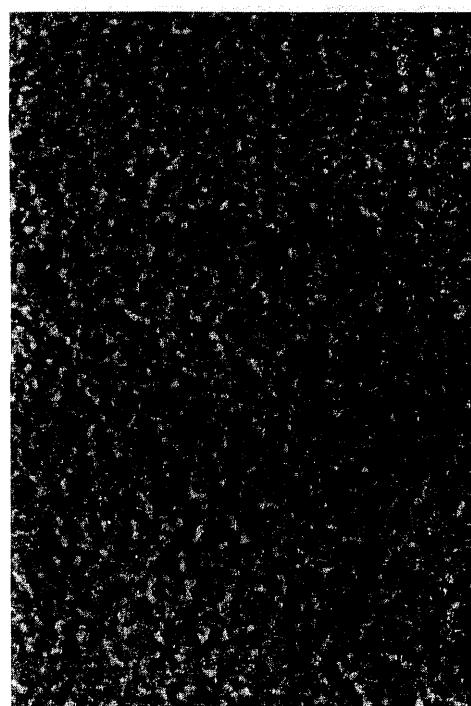


Fig.5 Blended polymer of polystyrene
and polybutadiene ($\times 400$)

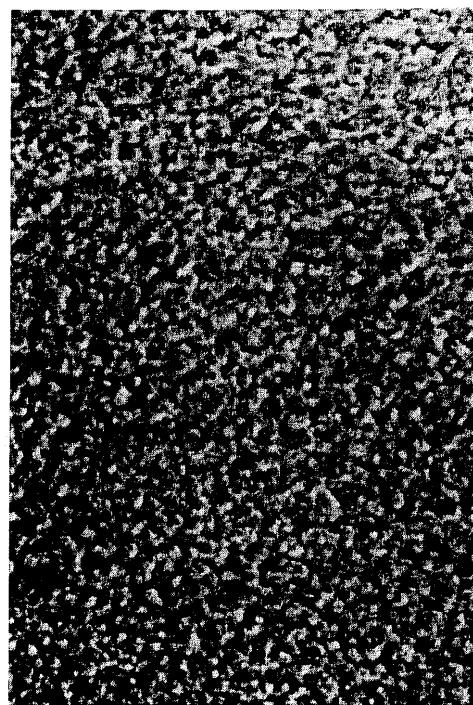


Fig.4 GRS denaturation styrol ($\times 400$)

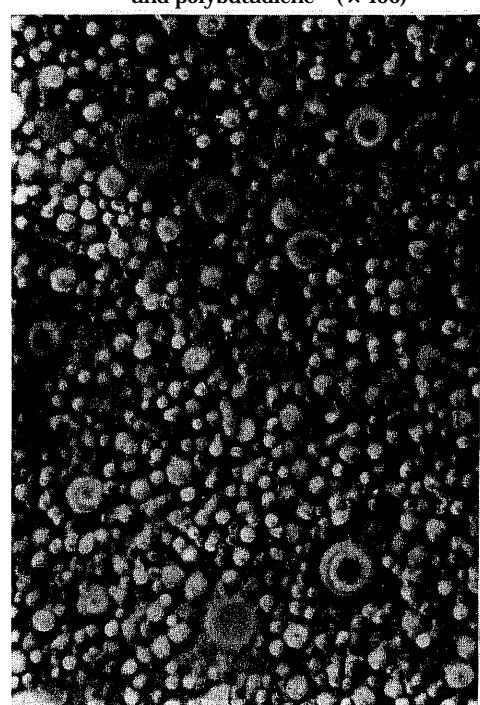
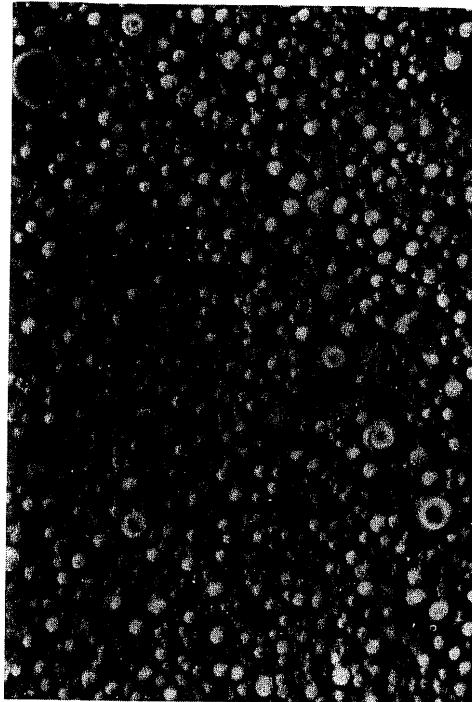
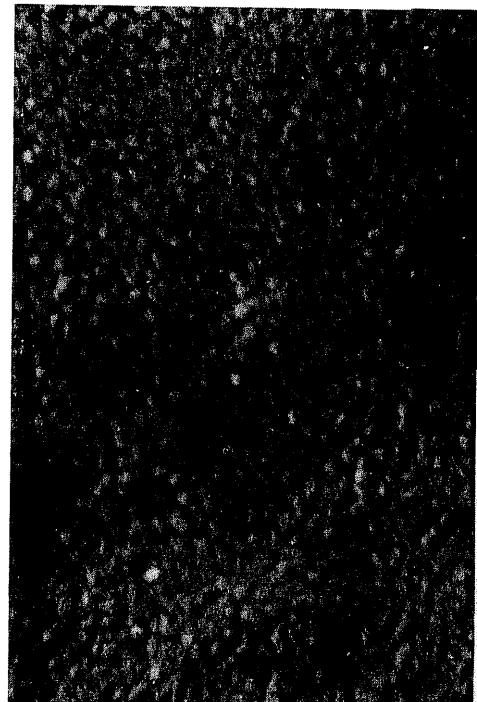
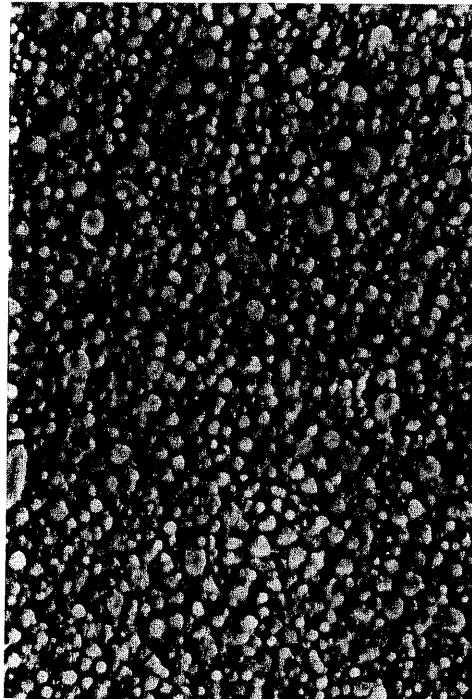


Fig.6 High impact polystyrene ($\times 400$)

Fig.7 Medium impact polystyrene ($\times 400$)Fig.9 Polysar SS 260 ($\times 400$)Fig.8 Low impact polystyrene ($\times 400$)

スチレンゴムの混合物と考えられる。

3・2 MEKによる可溶物, 不溶物の赤外吸収スペクトル

(1) Topolex 825 (Fig.10)

トランス1・4ブタジエンポリマーの不飽和結合による面外振動が現われる 965cm^{-1} の変化を観察した。可溶物は 965cm^{-1} の吸収が殆どなくなり, 得られたものはポリスチレンである。不溶物は 965cm^{-1} の吸収が大きくなってくる。スチレンブタジエン共重合物の吸収である。

(2) GRS変性スチロール(Fig.11)

可溶物はポリスチレンで, 不溶物は 965cm^{-1} の吸収が非常に大きくなり, 得られたものはゴム様物であることから SBRと思はれる。

(3) ポリスチレンとポリブタジエンの混合物 (Fig.12)

試料を均一に溶かすことはできなかった。可溶物ポリスチレン, 不溶物ポリブタジエンが得られた。

(4) 高耐衝撃性ポリスチレン (Fig.13)

(5) 中耐衝撃性ポリスチレン

可溶物、不溶物ともにスチレンブタジエン共重合物の吸收を示すが、不溶物の 965cm^{-1} の吸収が可溶物よりも大きくなっている。

(6) 低耐衝撃性ポリスチレン

いずれも Topolex 825 と同じものが得られた。

以上の結果をまとめたものが Table 2 である。

(7) スチレンブタジエン共重合物 (Fig.14)

4. 結論

MEK に完全に溶解する。

(8) Polysar SS 260 (Fig.15)

スチレンモノマー中に 5~15% くらいのゴム (BR 又は SBR) を溶解し、重合して得られる耐衝撃性ポリスチレ

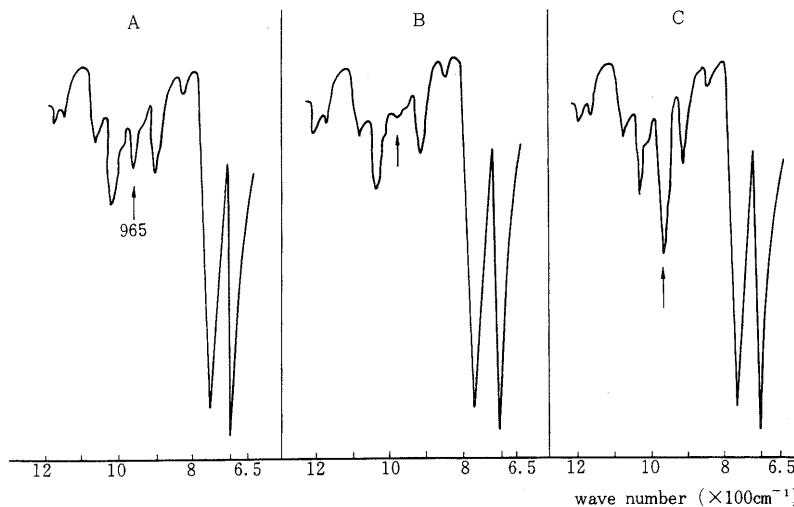


Fig.10 A. Infrared spectrum of Topolex 825
 B. Infrared spectrum of soluble matter.
 C. Infrared spectrum of insoluble matter

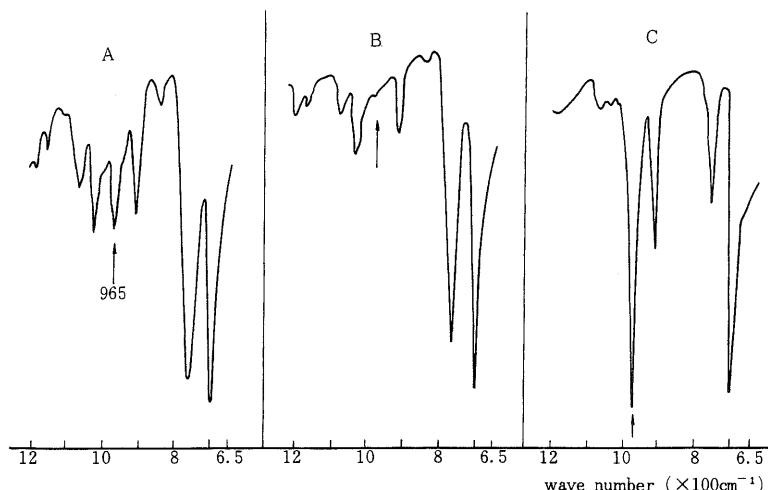


Fig.11 A. Infrared spectrum of GRS denturation styrol
 B. Infrared spectrum of soluble matter
 C. Infrared spectrum of insoluble matter

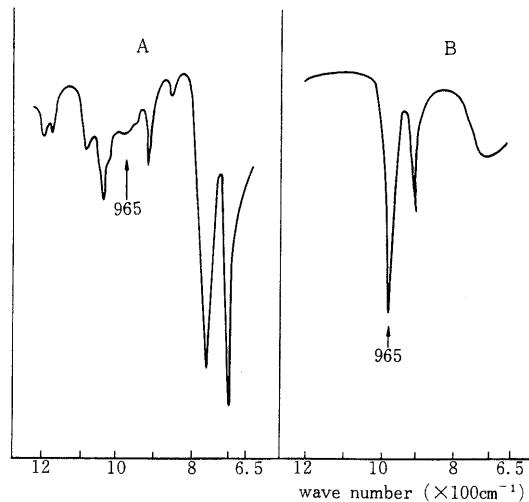


Fig.12 Blended polymer of polystyrene and polybutadiene
A. Infrared spectrum of soluble matter
B. Infrared spectrum of insoluble matter

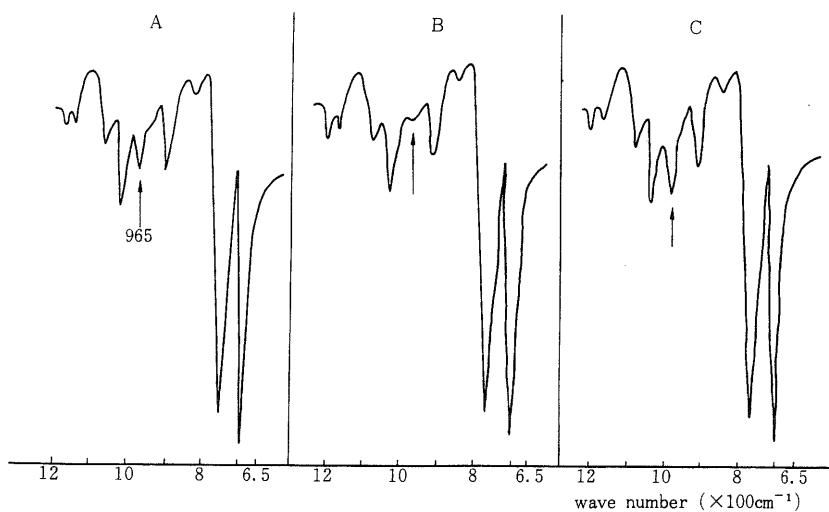


Fig.13 **A. Infrared spectrum of high impact polystyrene**
B. Infrared spectrum of soluble matter
C. Infrared spectrum of insoluble matter

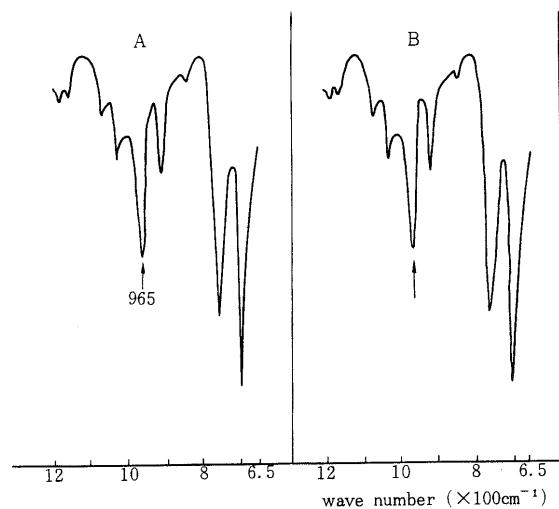


Fig.14 A. Infrared spectrum of styrene butadiene copolymer
 B. Infrared spectrum of soluble matter

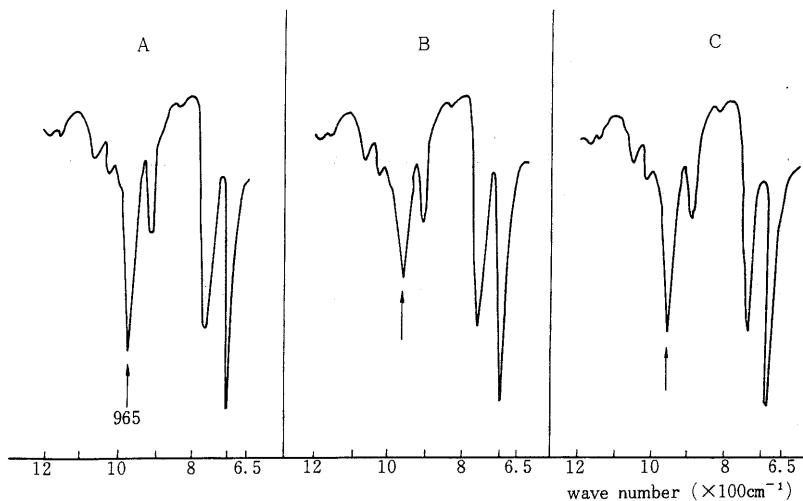


Fig.15 A. Infrared spectrum of Polysar SS 260
 B. Infrared spectrum of soluble matter
 C. Infrared spectrum of insoluble matter

Table 2 Results of analysis

Sample	Appearance	Observation by phase contrast microscope	Centrifugal separation by MEK		State
			Soluble	Insoluble	
1. Topolex 825	Milky white	With circles	Polyst	St-Bu copolymer	Graft
2. GRS denaturation styrol	"	With stripes	"	"	Blend
3. Blended polymer (St70 : Bu30)	"	"	"	Poly Bu	"
4. Hi impact polystyrene	"	With circles	Polyst	St-Bu copolymer	Graft
5. Medium impact polystyrene	"	"	"	"	"
6. Low medium impact polystyrene	"	"	"	"	"
7. St-Bu copolymer	Transparent	—	St-Bu Copolymer	—	Copolymer
8. Polysar SS 260	Milky white	With stripes	St-Bu Copolymer	St-Bu Copolymer	High SBR

ンか, ポリスチレンとゴム (BR 又は SBR) 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,
試料を位相差顕微鏡で観察し, MEK 抽出による可溶物,
不溶物の赤外吸収スペクトルのちがいを知ることによ
り, 簡易な鑑別が可能であることがわかった。なお参考ま
でに合成ゴムに該当する Polysar SS 260 をあわせ觀

察した。

おわりに, 本実験のため一部試料を提供下さいました,
関税中央分析所 武藤分析官ならびに大阪税関 達家清
明氏に感謝いたします。

(本研究は第 11 回税関分析研究発表会で発表した。)

文 献

- 1) 藤田桂一, 水城勝美: 本誌, 15, 65 (1975).
- 2) 武藤五生, 小林惟晃: 本誌, 15, 99 (1975).
- 3) K. Kato: Plastics Age Encyclopedia, 62 (1970)

Simple Analysis of Artificial Plastics Consisting of Styrene and Butadiene by Phase Contract Microscope and Solvent Extraction .

Yoshiaki KOBAYASHI

Yokohama Customs Laboratory, 1-1, Kaigandori, Naka-ku, Yokohama-shi, Iakan.

Received Sep. , 13 , 1975