

ノート

スチレン共重合物の熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析

大 城 博 伸^{*}, 西 田 良 信^{**}, 有 沢 清^{*}

Analysis of Styrene Copolymers by Pyrolysis Gas Chromatography

Hironobu OHSHIRO^{*}, Yoshinobu NISHIDA^{**}
and Kiyoshi ARISAWA^{*}^{*}Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan^{**}Import Division, Hakodate Customs
24 - 4, Kaigan - cho, Hakodate - shi, Hokkaido, 040 Japan

Determination of styrene in styrene copolymers (SBR, NBR, ABS, styrene - acrylonitrile) by a pyrolysis gas chromatograph equipped with a curie point pyrolyser was performed.

The linear calibrations in logarismic scale were obtained by plotting relative peak areas in the gas chromatograms of butadiene, 4 - vinyl - cyclohexene and acrylonitrile versus styrene content.

It was found that this method was useful for the quantitative analysis of styrene content in styrene copolymers.

- Received Aug. 24, 1983 -

1 緒 言

スチレン共重合物は、ポリスチレンの物性を改善する目的で、スチレンに他のモノマーを共重合させたものである。これらのスチレン共重合物は、モノマー種のみでなく、共重合の比率を変えることによって、さらに広範な各種の物性を持つようになるため、これまで、種々の商品が実用化されている。

関税率表上において、スチレン共重合物は、その共重合比率により関税率表上の番号及び税率が異なるものがあり、したがって、これらの共重合比率を求める必要が生じている。

スチレン共重合物中のスチレン含量を求める場合は従来より赤外吸収スペクトル^{1, 2)}、¹H NMR 法³⁾

が用いられており有効な手段であるが、赤外吸収スペクトル法ではミクロ構造（例えばシス形、トランス形等）により必ずしも全体の量的割合を反映しないものがあり、また、錠剤の成形状態によっては多少の誤差を与える傾向がみられる。

一方、¹H NMR 法では溶解を必要とし、不溶性物質には適用できない。また、両方法ともカーボンブラックや酸化チタン等の充てん剤を含む試料の場合には適用が困難である。

熱分解ガスクロマトグラフ法は操作が簡便で、同一分析条件における再現性が比較的高いことから、これまでこれら高分子物質の分析によく利用されている。^{4, 5)}

今回は、分解温度の再現性が高く、試料負荷量による誤差が少ないなどの利点のある高周波誘導加熱分解装置⁶⁾を用いて、スチレン共重合物中のスチレン

^{*}大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

^{**}函館税関 輸入部 〒040 北海道函館市海岸町 24 - 4

含量の簡易定量を試みたので報告する。

2 実験方法

2・1 試料

試料は下記に示すアルドリッチ社製の標準試料を用いた。これらの標準試料はランダム共重合物と考えられるものである。また、併せて実際の輸入試料 2 点を用いた。

- (1) スチレン - ブタジエン共重合物
(スチレン含量: 5%, 23%, 45%, 63%, 85%, 90%)
- (2) ブタジエン - アクリロニトリル共重合物
(アクリロニトリル含量: 19~22%, 30~32%, 43~45%)
- (3) スチレン - アクリロニトリル共重合物
(スチレン含量: 70%, 75%)
- (4) スチレン - ブタジエン - アクリロニトリル共重合物 (輸入試料)

2・2 装置及び測定条件

ガスクロマト装置及び測定条件を Table 1 に示した。また、熱分解装置及び測定条件を Table 2 に示した。

試料は日本分析工業社製のパイロホイルに包み込み、ホイルと試料の接触を良くし、石英試料管内に入れ、一定時間加熱した。熱分解生成物のガスクロマトグラフへの導入はステンレス製管を用いた。

3 結果及び考察

熱分解ガスクロマトグラフ法により共重合物中の共重合比率を定量する際には、基準ピークの選定、分解条件の選定、分離カラムの選定及び基準ピークの量的な再現性などが重要な要因になるものと考えられる。

Table 2 Apparatus and experimental conditions of pyrolyser

Instrument	: Japan Analytical Ind. JHP-2
Type	: Curie-point Type
Oven Temp.	: 120 °C
Pipe Temp.	: 150 °C
Pyrolysis Temp.	: 590 °C
Pyrolysis Time.	: 5 sec.
Sample Weight	: ~ 0.5 mg

今回の実験では、基準ピークに從來から用いられているスチレンモノマー (以下, ST という), 4 - ビニルシクロヘキセン (以下, 4VCH という) 及びブタジエンモノマー (以下, BU という) 並びにアクリロニトリルモノマー (以下, AN という) を選定した。

熱分解条件は、4 - ビニルシクロヘキセン (ブタジエンの 2 量体) 生成の最適温度範囲内にある 590 °C を熱分解温度に選び、分解時間は 5 秒に限定した。

分離カラムは、5% OV - 101, 5% シリコン DC - 550, 20% SE - 30, 及び 20% シリコン DC - 710 について検討した結果、今回の測定条件においては、AN のテーリング現象が少なく、かつ、適当な分離性を示す OV - 101 が良好であった。また、カラムの長さについては、長い程良好な分離を示すが、迅速分析の面から 2m のものを使用した。

基準ピークより各々の含有割合を求めるには種々の方法があるが、今回は各々の基準ピークの面積比を用いて定量を試みた。

3・1 スチレン - ブタジエン共重合物

スチレン - ブタジエン共重合物のパイログラムを Fig.1 に示した。図に示されるように Rt = 7.2 に ST, Rt = 5.9 に 4VCH のピークがみられる。

ST のピーク面積を 4VCH のピーク面積で除した (ST / 4VCH) 値を対数目盛でプロットしたもの

Table 1 Gas chromatographic conditions

Instrument	: Shimadzu GC-7 AG
Column	: 5% OV-101 on chromosorb GAW DMCS(80~100 mesh) 2 m/3 mm, glass column
Detector	: FID
Column Temp.	: Kept at 60 °C for 4 min. and then programmed to 200 °C at 10 °C/min.
Carrier gas	: He, 50 ml/min.
Integrator	: Shimadzu chromatopac RIA

ノート スチレン共重合物の熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析

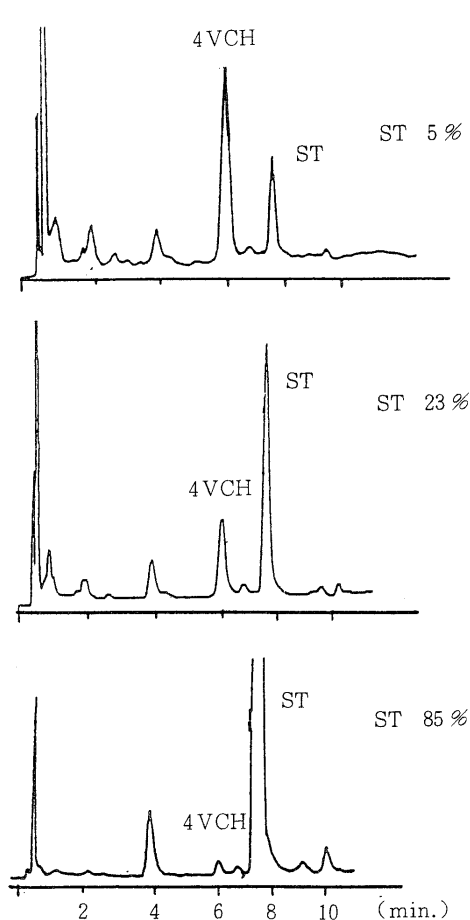


Fig.1 Pyrograms of Styrene - Butadiene copolymers

Column 5% OV - 101, 2m
 Column Temp. 60 ~ 200 , 10 /min.
 Pyrolysis Temp. 590
 Pyrolysis Time 5sec.

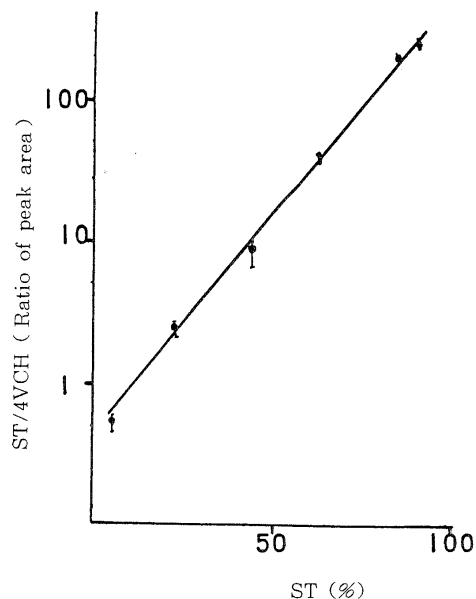


Fig.2 Relationship between the ST/4VCH

styrene content

Column 5% OV - 101 , 2m

Column Temp. 60 ~ 200 , 10 /min.

Pyrolysis Temp. 590

Pyrolysis Time 5 sec.

を Fig.2 に示した。

スチレン含量に対してピーク面積比を対数的にプロットするとほぼ直線関係が得られた。

この場合のピーク面積比の再現性を Table 3 に示した。

各々の面積比には多少の変動があり、特にスチレン含量の大きいもの程再現性に欠ける傾向がみられ

Table 3 Reproducibility of peak ratio (ST / 4 VCH)

No. \ Styrene content	5 %	23%	45%	63%	85%
1	0.52	2.34	8.2	42.9	194
2	0.52	2.49	8.4	42.0	200
3	0.51	2.46	8.6	36.0	192
4	—	2.44	6.5	—	—
5	—	2.50	7.2	—	—
Average	0.52	2.45	7.8	40.3	195

た。しかし、面積比は対数的にプロットしているため、実質的にはその変動はかなり小さいものと考えられる。

この検量線を用いることで、スチレン - ブタジエン共重合物中のスチレン含量の定量が可能と考えられる。

3.2 ブタジエン - アクリロニトリル共重合物

ABS 樹脂中のアクリロニトリルの定量用に供するため、ブタジエン - アクリロニトリル共重合物のパイログラムも併せて検討し Fig.3 に示した。

ブタジエン - アクリロニトリル共重合物の場合、ブタジエン由来の 4VCH はアクリロニトリル由来の分解生成物と若干重なり合うので、ここでは BU を基準ピークに使用した。Fig.3 に示すように BU と AN は重なり合わずに分離している。

なお、AN のピークには $C_5 \sim C_8$ 炭化水素が含まれていると考えられるが、それを加算した値で検量線を作成した。

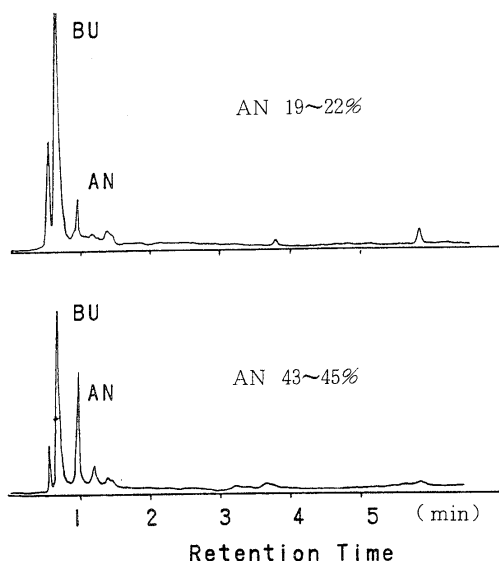


Fig.3 Pyrograms of Acrylonitrile - Butadiene copolymers

Column 5% OV - 101, 2m
Column Temp. 60 ~ 200 , 10 /min.
Pyrolysis Temp. 590
Pyrolysis Time 5 sec.

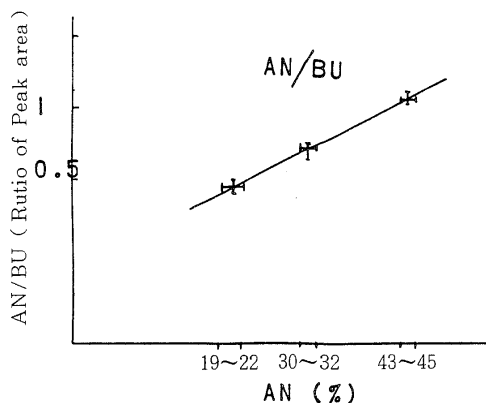


Fig.4 Relationship between the AN/BU and content of acrylonitrile

Column 5% OV - 101, 2m

Column Temp. 60 ~ 200 , 10 /min.

Pyrolysis Temp. 590

Pyrolysis Time 5 sec.

BU のピーク面積値を、AN のピーク面積値で除した値 (BU / AN) を対数目盛でプロットしたものを Fig. 4 に示した。プロット部分の横線は標準試料の共重合比のバラツキを示し、一方、縦線はピーク面積比のバラツキを示してある。

アクリロニトリル含量 20 ~ 50% 程度のものにおいては、ほぼ直線関係にあり、この部分における定量が可能と考えられる。

3.3 スチレン - アクリロニトリル共重合物

スチレン - アクリロニトリル共重合物のパイログラムを Fig.5 に示した。

前述の共重合物と同様にスチレンとアクリロニトリルのピーク面積比 (ST / AN) をプロットしたものが Fig.6 である。標準試料が 2 点であり、図に示すような直線関係には多少の疑問があるが、前述の結果を考慮すれば、この部分における直線関係は妥当なものと考えられる。

なお、赤外吸収スペクトル法によりこの試料の組成比の定量を行うと、スチレン量 5% 程度の差では吸収強度比 ($2250\text{cm}^{-1} / 700\text{cm}^{-1}$) に逆転現象がみられたが、熱分解法においては、ST 量 70% のものと ST 量 75% のものでも明らかに差を示し、本法が赤外吸収スペクトル法に比べ、比較的有效な定量方法で

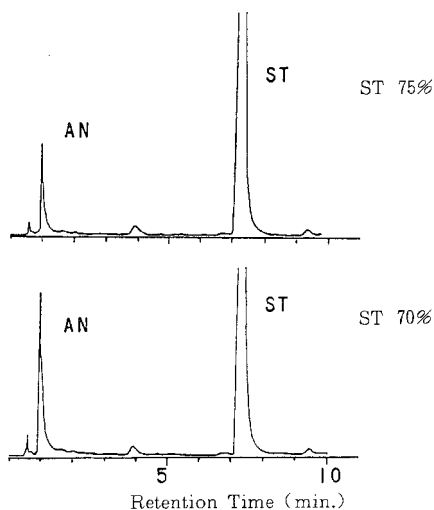


Fig. 5 Pyrograms of Styrene - Acrylonitrile copolymer

Column 5% OV - 101, 2m
 Column Temp. 60 ~ 200 , 10 /min.
 Pyrolysis Temp. 590
 Pyrolysis Time 5sec .

あることを示唆している。

3.4 スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合物 (ABS樹脂)

これまで、2成分共重合物系についての熱分解法の適用を試みてきたが、さらに3成分共重合物系についても併せて検討した。すなわち、前述の検量線を用いて各々の共重合比率を求めた後、これを比例式によって3成分の共重合比率を算出した。

使用したABS樹脂は輸入品で各々の含有割合は明らかにされていないが、ケルダール法により求めたANの定量値及び赤外吸収スペクトル法で定量したST量及びBU量との比較で検討を行った。

ABS樹脂のパイログラムをFig. 7に示した。

Rt=7.2にST, Rt=5.9に4VCH, Rt=0.9にAN, Rt=0.6にBUのピークがみられる。これら各々の面積比を前述のST/4VCH検量線, ST/AN検量線に当てはめて共重合比率を求め、さらに比例式により3成分の共重合割合を算出しTable 4に示

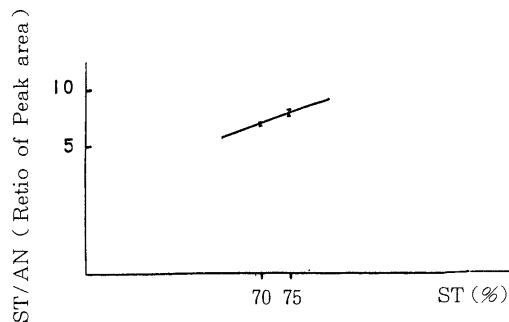


Fig. 6 Relationship between the ST/AN and content of styrene

Column 5% OV - 101, 2m
 Column Temp. 60 ~ 200 , 10 /min.
 Pyrolysis Temp. 590
 Pyrolysis Time 5sec .

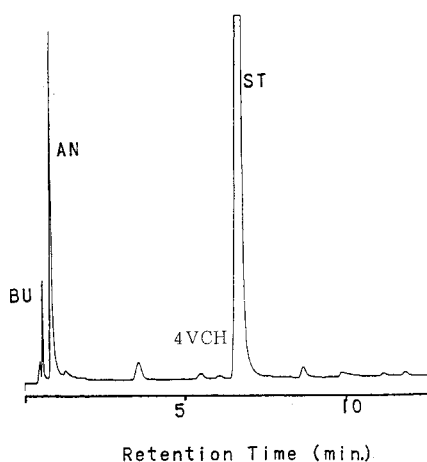


Fig. 7 Pyrograms of ABS

Column, 5% OV - 101, 2m
 Column Temp. 60 ~ 200 , 10 /min.
 Pyrolysis Temp. 590
 Pyrolysis Time 5sec .

した。

輸入試料Aは前述の検量線の範囲内に各々のピーク面積比が入るもので、これに対して輸入試料Bは範囲外にあったものである。

試料Aにおいては, ST = 62% , BU = 14% , AN =

Table 4 Determination of Styrene , Butadiene and Acrylonitrile content in ABS

Sample	Method	PGC (%)	IR (%)	Kjeldahl (%)
A	Styrene	62	66	—
	Butadiene	14	10	—
	Acrylonitrile	24	—	24
B	Styrene	42	54	—
	Butadiene	32	23	—
	Acrylonitrile	26	—	23

24%という値が得られた。ここで特に注目されるのは AN 量が比較的真的値を反映すると考えられているケルダール法の AN 量に一致していることである。また、赤外吸収スペクトル法で定量した BU 量が少ないのは、シス-1,4-ブタジエンの量がカウントされていないことなどによるものと考えられる。

したがって、本法による定量結果は真的値に比較的近いものと思われ、これら3成分共重合物の定量にも適用できると考えられる。

一方、試料 B では比較的誤差がみられる。これは前述の検量線、特にスチレン-アクリロニトリル共重合物の検量線から大きくはずれたことに起因すると考えられ、検量線については、組成比の異なる標準試料を用いて、その直線関係などを詳細に検討する必要がある。

なお、-メチルスチレン(m-ST)を含有する耐熱性 ABS 樹脂のパイログラムを Fig.8 に示した。この試料は、赤外吸収スペクトル法では -メチルスチレンの存在がほとんど確認できないものであるが、熱分解ガスクロマトグラフィーでは -メチルスチレンの存在を明瞭に確認できる特徴がある。したがって、これらの共重合物もスチレン- -メチルスチレンの標準試料を用いて検量線を作成すれば、4成分共重合物系の定量分析も可能になると考えられる。

以上のように、熱分解ガスクロマトグラフ法によりスチレン共重合物中のスチレン含量を定量した結果、各々の検量線の範囲内においては比較的精度の高い定量結果が得られた。しかし、検量線の範囲外においては誤差がみられ、検量線の直線関係については、組成比の異なる標準試料を用い、さらに検討を加える必要があると考えられる。

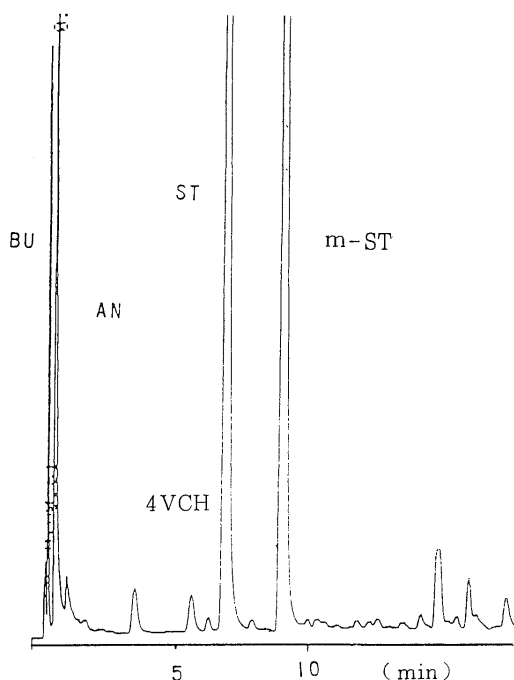


Fig.8 Pyrograms of Heat resistance ABS
 Column 5% OV-101, 2m
 Column Temp. 60~200, 10/min.
 Pyrolysis Temp. 590
 Pyrolysis Time 5sec.

今回の定量分析はランダム共重合体について行ったものであるが、ポリマー種のミクロ構造⁷⁾(例えば、シス-1,4-ポリブタジエン, 1,2-ポリブタジエン等)、共重合体の構造⁴⁾(例えば、ブロック共重合体)及び連鎖長の相違等により熱分解生成物の組成は変わってくるので、本法の応用については、検量線作成に用いたポリマーと同一タイプのもののみ限定されるものである。

今後、上記組成あるいは構造の異なるポリマーの定量法及び定量精度の改善についてはさらに検討したい。

4 要 約

熱分解ガスクロマトグラフ法によりスチレン共重合物中のスチレン含量の簡易定量を試みた。

基準ピークにスチレンモノマー、アクリロニトリ

ルモノマー，ブタジエンモノマー及び4-ビニルシクロヘキセンを使用し，これらのピーク相互の面積比の対数値を共重合組成比でプロットした検量線を用いることによって，比較的良好な定量結果を得るこ

とができた。

本法は迅速性と簡便性を考慮すると有効な方法と考えられ，また，カーボンブラック等の充てん剤を含む試料に適用できる利点がある。

文 献

- 1) A. R. Kemp et al ; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6** , 52 (1934)
- 2) E. G. Bartick ; J. Chromatogr. Sci. **17** , 336 (1979)
- 3) J. E. Forrette, A. L. Rozek ; J. Appl. Polym. Sci. **18** , 2973 (1974)
- 4) 嶋田勝，藤田桂一；本誌 **10** , 113 (1970)
- 5) 藤田桂一，水城勝美；本誌 **15** , 57 (1975)
- 6) 平柳滋敏，木村和代，佐藤峰雄，原田都弘；日本ゴム協会誌，**55** , 112 (1982)
- 7) 庄野利之，田中稔，寺下健司，新良宏一郎；分化，**21** , 326 (1972)