

ノート

赤外分光法によるスチレン・無水マレイン酸共重合物 のモノマーユニットの定量について

池 原 裕可里, 牧 田 兼 正*, 樅 村 英 昭, 矢ヶ崎 国 秀*

Determination of Monomer Unit Ratio in Styren - Maleic Anhydride - Copolymer by Infra - Red Spectrometry

Yukari Ikehara, Kanemasa MAKITA*, Hideaki KASIMURA
and Kunihide YAGASAKI*

*Osaka Customs Laboratory

4 - 10 - 3, Chikko, Minato - ku, Osaka - shi, 552 JAPAN

*Central Customs Laboratory,

531, Iwase, Matsudo - shi Chiba - ken, 271 JAPAN

According to the International Convention on the Harmonized Commodity Description and Coding System, all polymers are divided into two criteria; one is homo polymer; the other is copolymer.

As the copolymer means no single monomer contributes 95% or more by weight, it is necessary to determine contents of monomer.

Using infrared spectrophotometry, we investigated contents of styrene - maleic anhydride copolymer.

In case of styrene - maleic anhydride copolymer, we found that it was useful and precise method for determination of ratio of monomer unit to use absorbance ratio of C=O stretching vibration and C=C stretching vibration of benzene ring.

1. 緒 言

高分子化合物は、異なる単量体を種々の割合で共重合することにより、その性質を改善し、我々の日常生活に有用な製品を生み出している。

関税率法上、2種類以上の単量体からなる共重合体は、ある1種類の単量体の重量割合が全重量の95%以上を占める場合には单一の重合体として分類されている。

そこで、重量割合が95%前後の境界値付近での分

*大阪税關輸入部分析部門 〒552 大阪市港区築港4-10-3

**大蔵省税關中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

折において、一層の正確さが要求されている。

共重合体中の単量体の定量法については、櫻村らが FT - IR による赤外吸収スペクトル法を報告しているが¹⁾、今回、スチレン・無水マレイン酸共重合体を用いて、分散型赤外分光光度計により境界値付近の定量法を検討した。

2 実験

2.1 試薬、装置等

試料：スチレン-無水マレイン酸共重合体（スチレン 75%）(Aldrich 製)
ポリスチレン（和光純薬製）、p-ジオキサン（キシダ化学製）

装置：超音波洗浄装置（Nissei 製、NS-600）

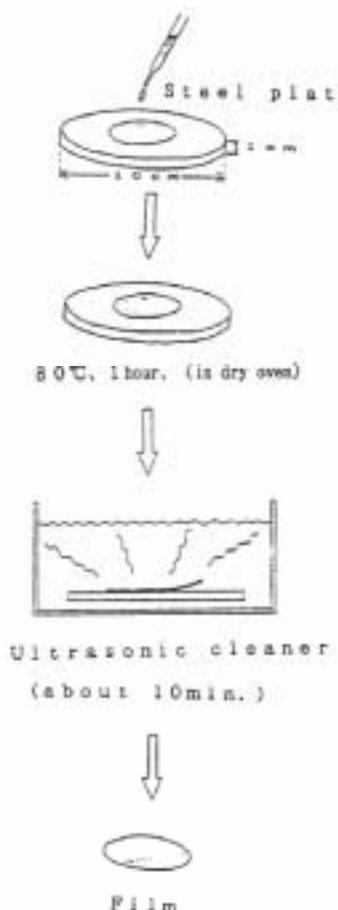


Fig.1 A process to make up films

赤外分光光度計（日本分光工業 IR-700）

スチール板（厚さ：10mm、径：100mm）

2.2 試料の調製

事前に試料調製法について検討し、その結果に基づき次のように行なった。ポリスチレン及びあらかじめ元素分析により含有率を算出したスチレン-無水マレイン酸共重合体を精ひょうし、溶媒に溶解して試料溶液とした。試料溶液のスチレン及び無水マレイン酸の重量割合は、Table 1 に示す。

試料溶液を平面性の高い金属板等に滴下し、80 の乾燥器中に約 1 時間放置する。その後、超音波洗浄器により形成したフィルムを剥離し、ろ紙上で乾燥した（Fig.1）。

試料溶液は、金属板等に滴下した際、直径約 5cm 位の面積になり、かつ、乾燥後のフィルム厚が 10~20 μ 程度になるように、滴下量及び濃度を調節する。

Table 1 Weight proportion of styrene and maleic anhydride in sample

Sample	Styren	Maleic anhydride
①	90	10
②	93	7
③	95	5
④	96	4
⑤	98	2

2.3 測定方法

赤外吸収スペクトル法による混合物等の定量方法は、特性吸収の吸光度比と濃度との関係から、濃度を求めるのが一般的である。

特性吸収の選択にあたっては、吸収が安定的に出現すること、他方の吸収に影響を及ぼさないこと及びそれぞれの吸収が同程度の吸光度を示すという条件を満

たす必要がある。

今回、無水マレイン酸は $C=O$ の伸縮振動である $1,778\text{cm}^{-1}$ 及びスチレンはベソゼン骨格振動の $1,452\text{cm}^{-1}$ を選択した。

なお、 $1,930 \sim 1,630\text{cm}^{-1}$ 及び $1,510 \sim 1,400\text{cm}^{-1}$ にベースラインを引いてそれぞれの吸光度の修正を行なった (Fig.2)

3 結果及び考察

3.1 溶媒の検討

試料は、高分子物質であるので溶媒に対する溶解性、溶媒の揮発性等に起因して、形成フィルムに均一性等の問題を生ずる可能性があり、事前に試料を溶解する溶媒の選択を行なった (Table2)。

クロロホルムやジクロロメタンを溶媒とした場合は、フィルム作成時に気泡や凹凸が発生し、均一なフィルムの形成はできなかった。他方、ジオキサンを溶媒とした場合、無水マレイン酸の含有率がどの割合でも良好な溶解性、フィルム形成性を示したことから、以下

の実験では溶媒としてジオキサンを用いた。

Table2 Solubility in each solvents

Solvent	Content of maleic anhydride in styren-maleic anhydride copolymer		
	50%	25%	10%
Chloroform	×	×	○
Dichloromethane	×	×	○
Dioxane	○	○	○

3.2 フィルム形成用の板の選択

本法は、試料溶液を平面性の高い金属板等に滴下し、溶媒を揮発させてフィルムを作成するため、使用する板の材質もフィルムに影響を与えると考えられる。ガ

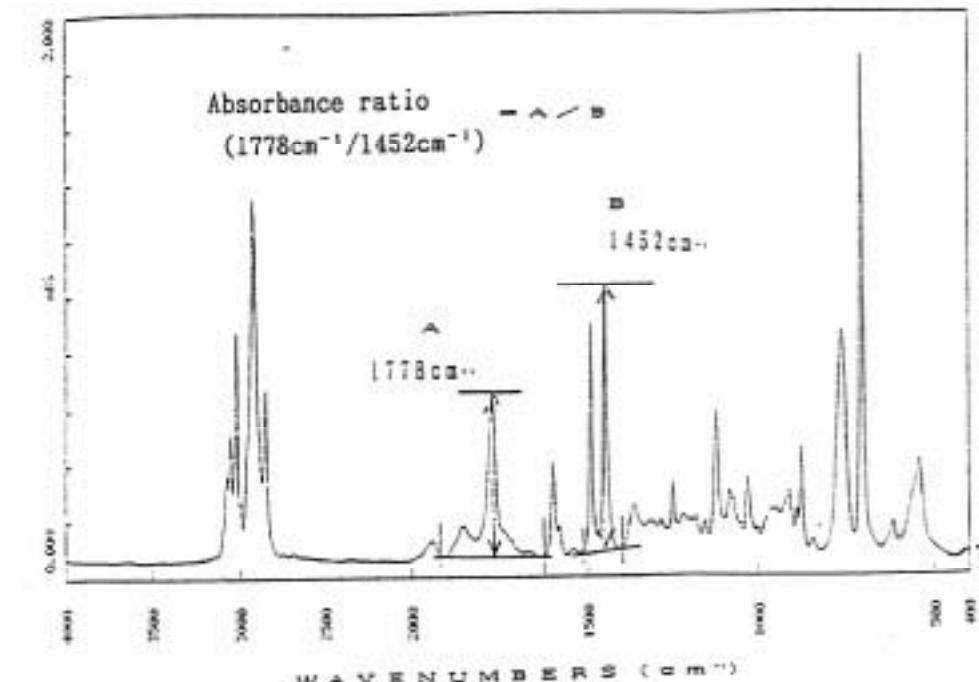


Fig.2 Correction of IR spectra by base line.

Styren - Maleic anhydride - copolymer

(4wt% of Maleic anhydride)

ラス板、テフロン板及びスチール板により検討を行なった。

ガラス板及びテフロン板上で乾燥させると気泡や凹凸ができ易く、均一なフィルムを形成しないことが判明した。他方、スチール板を用いた場合は、安定で均一なフィルム形成が可能であった。これは、熱伝導度の関係からスチール板の方が徐々に乾燥するためと考えられる。以下の実験ではスチール板を使用した。

3.3 吸光度と吸光度比

各重量割合における $1,452\text{cm}^{-1}$ の吸光度と $1,778\text{cm}^{-1}/1,452\text{cm}^{-1}$ の吸光度比との関係をFig.3に示す。

各グラフとも若干の傾きがあり、これはフィルムの厚さが吸光度比に影響を与えたものと考えられる。

Table 3 Repeatability of measurements (Maleic anhydride content was 4 wt%)

Test No. Absorbance ratio ($1778\text{cm}^{-1}/1452\text{cm}^{-1}$)	
1	0.5998
2	0.6002
3	0.6008
4	0.5998
5	0.6041
<hr/>	
Average	0.6009
<hr/>	
Standard deviation	0.001814
<hr/>	

3.4 吸光度比と無水マレイン酸重量割合との関係

Fig.3 のそれぞれのグラフにおいて、 $1,452\text{cm}^{-1}$ の吸光度をゼロ外挿した時の吸光度比を、各重量割合におおむね吸光度比とした。

この補正後の吸光度比と無水マレイン酸重量割合との関係を Fig.4 に示した。それぞれのスポットは、ほぼ原点を通る直線に乗ることから、両者の間には良い相関関係が認められる。

3.5 繰り返し精度

Table3 は、同一試料において数回測定し、標準偏差を求めたものである。標準偏差は小さく、再現性は良いと考えられる。

本法は、良好な再現性と相関関係が認められることから、スチレン - 無水マレイン酸共重合体の境界値付近の分析法として十分有効であると考えられる。

4 要 約

スチレン - 無水マレイン酸共重合体の共重合割合を測定する方法として、分散型赤外光吸光度計を使用し、 $1,778\text{cm}^{-1}/1,452\text{cm}^{-1}$ の吸光度比を用いる赤外吸収スペクトル法について検討した。本法は、無水マレイン酸の重量割合が 5% 前後のものの測定法として、税關分析において簡便かつ正確に測定できる方法として利用することが可能である。この場合、同一の試料において、フィルムの厚さが異なる検体を数多く作成し、これらを測定して厚さによる補正をする必要がある。また、本法は他の共重合体においても適用することが可能であると考えられる。

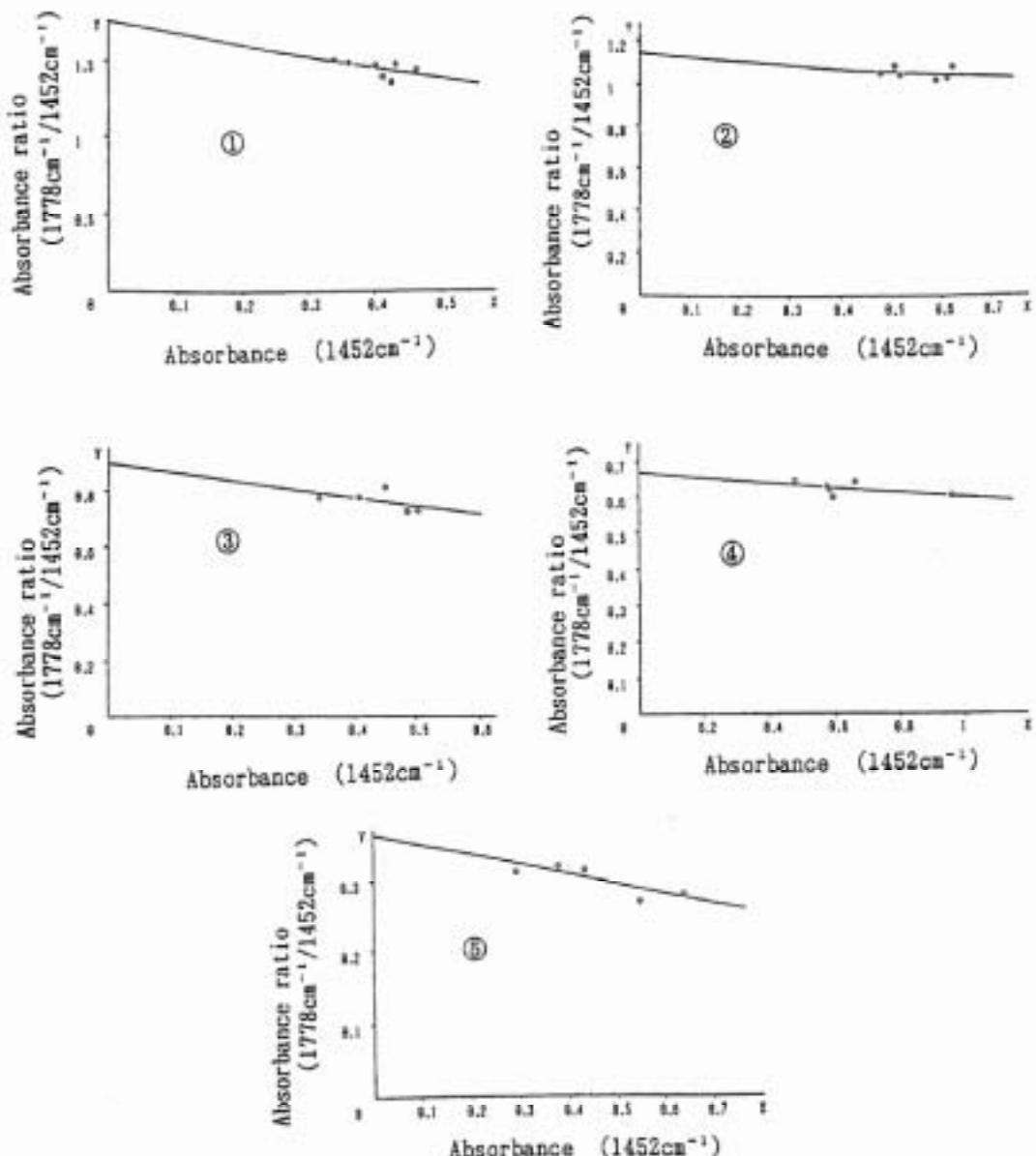


Fig.3 Relation between absorbance ratio and absorbance of various styren - maleic anhydride - copolymer

Maleic anhydride content was 10 wt%

Maleic anhydride content was 7 wt%

Maleic anhydride content was 5 wt%

Maleic anhydride content was 4 wt%

Maleic anhydride content was 2 wt%

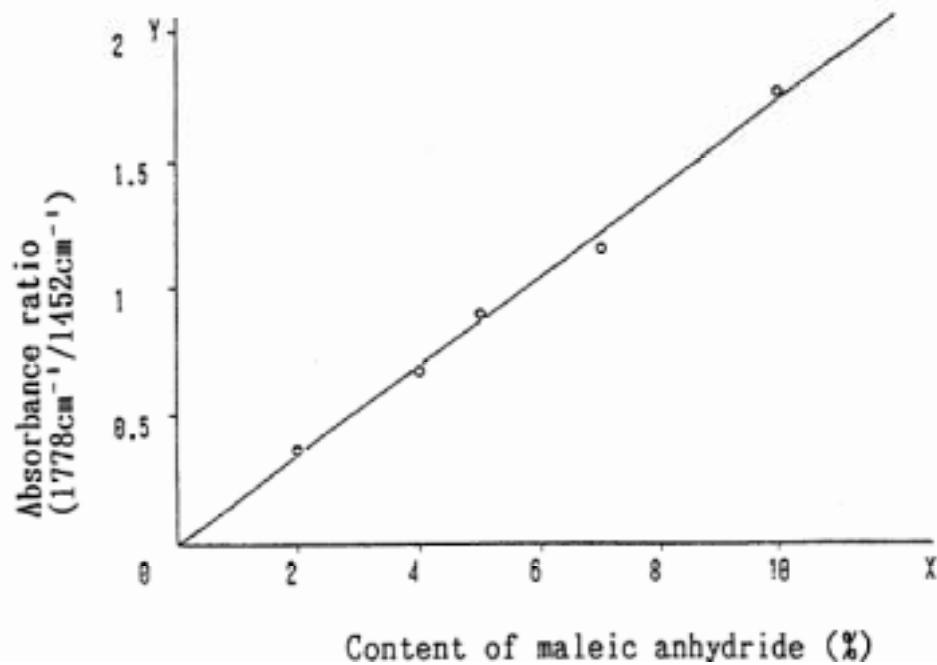


Fig. 4 Relation between content of maleic anhydride in various styren - maleic anhydride - copolymer and absorbance ratio

文 献

1) 横村英昭, 武藤五生, 矢ヶ崎国秀: 本誌, 29, 113 (1989)