

ノート

ウイイス法によるスチレンーブタジエン共重合体の組成分析

山 崎 幸 彦^{*}, 渡瀬 順 司^{**}, 池 原 裕可里^{**}, 佐 藤 宗 衛^{**}

Composition Analysis of Styrene - Butadiene Copolymer by Wijs Method

Yukihiko YAMAZAKI^{*}, Jyunji WATASE^{**},
Yukari IKEHARA^{**} AND Soei SATOU^{**}

^{*}Yokohama Customs Laboratory

1 - 1, Kaigan - dori, Naka - ku, Yokohama - shi, 231 JAPAN

^{**}Central Customs Laboratory

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

In present Customs Tariff Schedules, the classification of copolymers differ according to the composition ratio of their monomer in copolymers.

A method for the determination of Iodine Value by using Wijs method was applied to the determination of the composition ratio of their monomer in styrene - butadiene copolymers, and then the results were compared to the results obtained by ¹³C - NMR spectrometry and elementary analysis.

Iodine addition reaction to the double bond in butadiene with Wijs reagent was completely reacted for 30min. at ambient temperature under dark room.

The results obtained in this method were almost same to those of results obtained by ¹³C - NMR spectrometry and elementary analysis.

It was proved that this method is applicable to the analysis of their monomer ratio in styrene - butadiene copolymers.

This method has some advantage which a simple, without specific and expensive instrument.

1. 緒 言

として、税番第3903.10号に分類され、その他のものは、税番第3903.90号に分類される。

スチレンーブタジエン共重合体は、その共重合組成比により関税率表上の取り扱いが異なっている。即ち、スチレン含有量が95%以上のものは、ポリスチレン

スチレンーブタジエン共重合体は、SBR、接着剤、プラスチック製品の原料として広く用いられ、一次製品の形態で輸入されている。最近は、特にスチレン含

*横浜税關業務部分析部門 〒231 横浜市中区海岸通1-1

**大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

有量が 95%付近のものの輸入が増加していることから、それらの輸入に際しては、正確な共重合組成を測定する必要がある。

従来、この製品の共重合組成の測定には、赤外吸収スペクトル法¹⁾及び NMR 法(¹H 及び ¹³C 核種)¹⁾、熱分解ガスクロマトグラフィー²⁾等が利用されている。

しかし、高含有量スチレンの中の微量のブタジエン量を測定する場合、赤外吸収スペクトル法では両成分の特性吸収帯の重複、また、¹H - NMR 法では、ブタジエン含有量が著しく低いためにシグナルがブロードになるなどの問題点がある。

著者らは、油脂のヨウ素価測定法に用いられているウィイス法⁴⁾をスチレンーブタジエン共重合体の組成分析法に応用し、その測定結果を元素分析法及び ¹³C - NMR 法により得られた結果と比較したところ、本法がスチレンーブタジエン共重合体の簡易組成分析法として利用しうることが分かったので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

スチレンーブタジエン共重合体の標準試料として、スチレン含有量が 95%付近のスチレンーブタジエン共重合体を 4 検体（元素分析及び ¹³C - NMR 法により組成比を明らかにしたもの）、一方ポリブタジエンの標準品として日本ゼオン社製 PO - 110（シス型 70% : トランス型 25%、ビニル型 5% の組成比を有する）を用いた。

2.2 試薬及び装置

(1) 試薬

三塩化ヨウ素：和光純薬製、試薬特級

ヨウ素：和光純薬製、試薬特級

氷酢酸：和光純薬製、試薬特級

四塩化炭素：和光純薬製、試薬特級

10% ヨウ化カリウム溶液

N / 10 チオ硫酸ナトリウム溶液

ウィイス液の調製：三塩化ヨウ素 7.9g 及びヨウ素 8.7g をそれぞれ 250ml の氷酢酸に完全に溶解後、両液を混合し、更に氷酢酸を加えて 1l とした。

(2) 装置

NMR 装置：VARIAN VXR400 フーリエ変換

核磁気共鳴装置

元素分析装置：ヤナコ製 CHN コーダーMT - 5 型

2.3 実験法

(1) 試料調製法

分析試料を代表する分析値を得るために、試料の粒間の含有比の偏差を考慮する必要がある。そこで、幾つかの調製方法によって得た試料の組成比を ¹H - NMR 法により定量し、それぞれの調製方法の違いによるバラツキを検討した。即ち、試料 1 粒を重クロロホルムに溶かしたものを 5 検体調製し共重合組成比を比較する。試料 30 粒を 200 ℃ に加熱して溶融・混合したものから、5 検体を調製し、共重合組成比を比較する。試料 30 粒をクロロホルムに溶解し、溶媒を蒸発してフィルムを作成し、適度の大きさにカットした後、5 検体を調製し、共重合組成比を比較する。その結果の方法が最も、バラツキの少ない結果（変動係数 0.6%）が得られた。そこで、この方法によつて得た試料を本実験に使用した。

(2) ウィイス法によるヨウ素価の測定⁴⁾

試料約 0.5 ~ 1 g を 100ml の共栓フラスコに正確に秤り取り、これに四塩化炭素 20ml を加えて試料を溶解後、ウィイス液 20ml を正確に加えて蜜栓後、暗所で少なくとも 1 時間、時々攪拌しながら放置する。次に 10% ヨウ化カリウム溶液 15ml を加えて 30 秒程度攪拌し、これを N / 10 チオ硫酸ナトリウムで滴定する。溶液が微黄色になったところで 1% デンプン溶液を数滴加えて滴定を続け、デンプンの青色が消失した点を終点とする。なお、本試験と並行して空試験も行った。

ブタジエンの含有量%は、次式から求めた。

$$A = \frac{(B-C) \times F \times 1.269}{S} \quad (1)$$

$$X = (A \times M_b) / M_I \quad (2)$$

ここで、A : ヨウ素価

X : ブタジエンの重量%

M_b : ブタジエンの分子量 (54.04)

M_I : ヨウ素の分子量 (253.8)

B : 空試験の滴定量 (ml)

C : 試料の滴定値(ml)

F : チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

S : 試料の採取量(g)

(3) ^{13}C -NMR法の測定条件

(2)の 得た資料を重クロロホルムに溶解したもの(約5%)について非NOEモードの定量条件下で測定した。

パルス繰返し間隔: 10秒, 掃引幅: 2500Hz,

積算回数: 1024

3. 結果及び考察

3.1 スチレンーブタジエン共重合体の赤外吸収スペクトル及び ^1H -NMRスペクトル

Fig. 1 及び 2 に, スチレンーブタジエン共重合体の赤外吸収スペクトル及び ^1H -NMRスペクトルを示した。Fig. 1 から分かるように, スチレンの特性吸収帶である 699cm^{-1} の吸収強度に比較して, ブタジエンの少量成分であるトランス型及びビニル型ブタジエン

のそれぞれの特性吸収帶である 960cm^{-1} 及び 910cm^{-1} の吸収強度は弱く, また, ブタジエンの最多成分であるシス型ブタジエンの特性吸収帶である 730cm^{-1} 付近の吸収は, スチレンのモノ置換ベンゼンの CH 面外変角の 710cm^{-1} 付近の吸収と重複するため, 定量用のキーバンドとして用いるのは困難と考えられる。また, ^1H -NMRスペクトルでは, 5.4ppm にブタジエンの C=CH プロトンが観測されるが, 少量のブタジエンよりなるスチレンーブタジエン共重合体では, そのシグナル強度が弱く, 且つプロードになるため, 正確な組成分析を必要とする場合には利用できないと考えられる。

3.2 ヨウ素価の測定法の検討

ヨウ素価を測定する方法としては, 幾つかの方法が報告されている^{3), 4)}。村瀬⁵⁾は, プチルゴムの二重結合の測定法を報告している。著者らは, この方法をブタジエン含有量の測定に用いたところ, 満足すべき結果が得られた。しかし, この方法は, 反応試薬に有害な有機水銀化合物を使用しているため, 廃液処理上

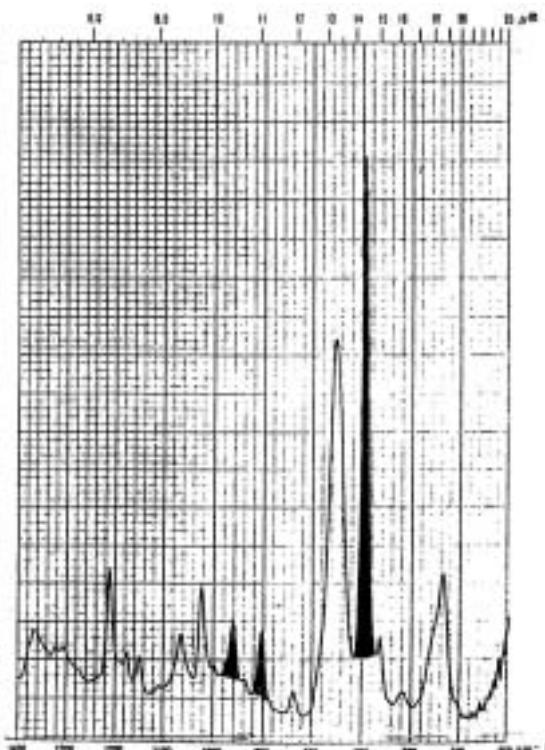


Fig. 1 Infrared spectrum of styrene - butadiene copolymer

The spectrum was measured by film method

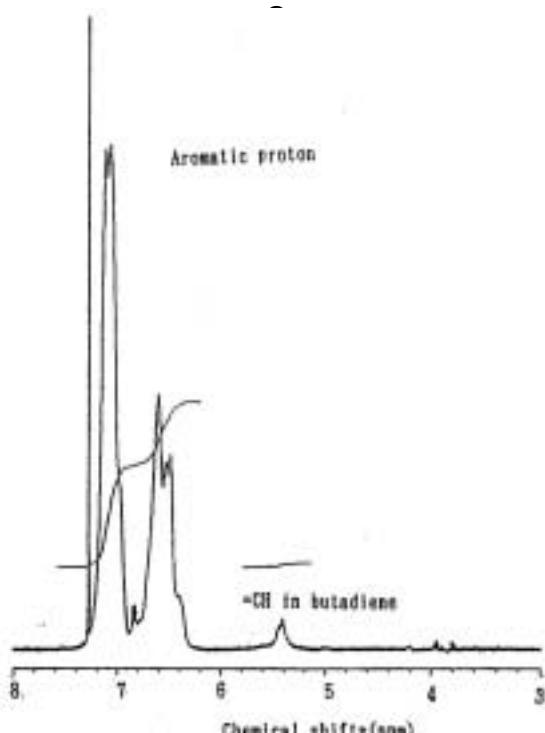


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of styrene - butadiene copolymer

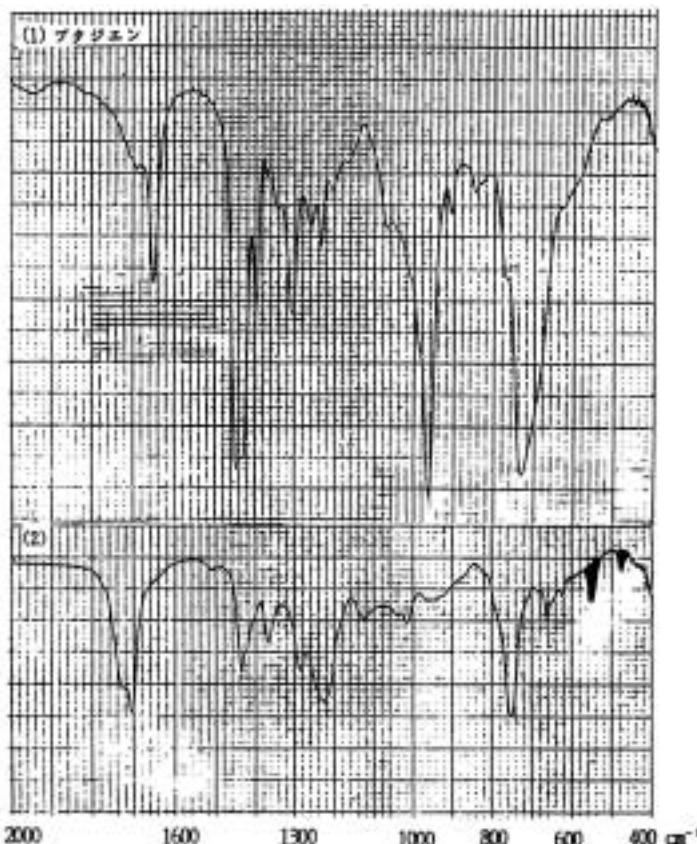
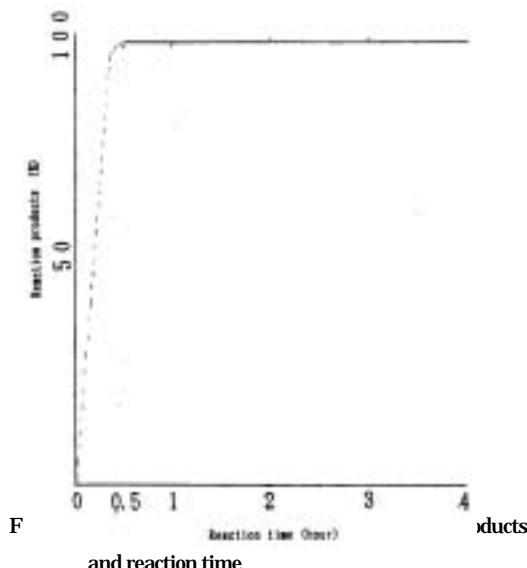


Fig. 3 Comparison of infrared spectra between polybutadiene and the addition reaction product with Iodine

- (1) Polybutadiene
- (2) Addition reaction products



問題がある。そこで、著者らは、通常油脂のヨウ素価の測定法の一つとしてより一般的に用いられているウィイス法によりブタジエンの定量を検討した。

先ず、ウィイス法でポリブタジエンの二重結合にヨウ素が完全に付加するか否かを検討した。Fig. 3 は、ヨウ素付加前及び付加後の生成物の赤外吸収スペクトルを示したものである。Fig. 3 から分かるように、ヨウ素付加前のポリブタジエンのスペクトルには、 1690cm^{-1} 、 1650cm^{-1} のC=Cの伸縮振動、 960cm^{-1} 及び 730cm^{-1} のトランス型及びシス型CH=面外変角振動による吸収が観測されるが、ヨウ素付加生成物のスペクトルでは、これらの吸収帯がほとんど消失し、 550cm^{-1} 及び 480cm^{-1} 付近にC-I結合によると思われる吸収帯が出現する。Fig. 4は、ヨウ素による付加反応の反応時間と生成物の収率との関係を検討したもの

Table 1 Reproducibility of three methods of styrene - butadiene copolymer (styrene contents : 94.5 %)

No	^{13}C -NMR	Wijs method	Elementary analysis
1	5.3 %	5.6 %	6.0 %
2	5.5	5.6	6.1
3	4.4	5.8	5.9
Ave.	5.1	5.7	6.0

である。Fig. 4 に示されるように、ブタジエンの付加反応は、30 分でほぼ 100% 進行し、以後 4 時間は一定であることが分かった。このことは、Wijs 法がブタジエンの定量法として十分利用できることを示している。本実験では、実際試料の反応率と操作時間とを考えし、反応時間を 1 時間とした。

3.3 実際試料の測定

本法の有用性を確認するために、スチレン-ブタジエン共重合体の実際試料を Wijs 法で測定し、同じ試料を元素分析法及び ^{13}C -NMR 法により分析した結果と比較した。Table 1 は、同一検体について、3 回繰り返し測定して得られた値である。Table 1 から分かるように、これらの方法は、いずれも再現性のある定量値が得られることを示している。また、元素分析法はやや高い値を示すが、 ^{13}C -NMR 法と Wijs 法の分析結果はほぼ一致していることが分かる。Table 2 は、種々の実際試料について、それぞれの分析方法で分析し、それらの結果を比較したものである。

Table 2 Analytical results of butadiene in various styrene - butadiene copolymers by three methods

No	^{13}C -NMR	Wijs method	Reference method ^{a)}
1	5.1 %	5.7 %	6.1 %
2	7.0	8.3	8.9
3	5.0	6.0	5.7
4	5.3	5.1	5.1

Table 2 からわかるように、Wijs 法及び参考分析法^{b)}の分析結果は、 ^{13}C -NMR 法の分析結果に比較してやや高い値を示す傾向があるが、両者の値に大きな差はない。

従って、本法は、スチレン-ブタジエン共重合体の簡易組成分析法として利用できるものと思われる。

4. 要 約

Wijs 法及び参考分析法によるヨウ素価測定法をスチレン-ブタジエン共重合体の組成分析に適用したこと、これらの方は、いずれもスチレン-ブタジエン共重合体の組成分析に利用しうることが分かった。両方法の分析結果と元素分析法及び ^{13}C -NMR 法の分析結果と比較したところ、ほぼ一致する結果が得られた。しかし、参考分析法によるヨウ素価の測定法は、有害な水銀化合物を使用するため廃液処理に問題があるが、Wijs 法は、特別な装置も必要としないこと等から税關分析により適していると考えられる。

文 献

- 1) 高分子分析ハンドブック；日本分析化学会、高分子分析研究懇談会編著 P263 ~ P269 (朝倉書店, 1987)
- 2) 嶋田 勝, 藤田桂一; 本誌, 10, 113 (1970)
- 3) 関税中央分析所参考分析試験法 No. 4 (1972)
- 4) 基準油脂分析法; 2.4.5.1 - 71, 日本油化学協会編 (1971)
- 5) 村瀬良子; 本誌, 4, 25 (1967)