

耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）の共重合比の測定

松本 啓嗣*、中村 文雄*

Determination of Copolymerization Ratio of High Impact Polystyrene (HIPS).

Yoshitsugu MATSUMOTO* and Fumio NAKAMURA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5,Kashiwanoha,Kashiwa,Chiba 277-0882 Japan

High impact polystyrene (HIPS) is a graft copolymer and so its copolymerization ratio cannot easily be determined by IR or $^1\text{H-NMR}$. We measured the ratio of butadiene unit content by the Wijs method, which is an iodine measuring method, and showed that the method can determine the copolymerization ratio easily with reasonable precision. A comparison of measurements by the Wijs method and $^1\text{H-NMR}$ of samples actually requested to be analyzed showed that the latter tended to give lower values than the former.

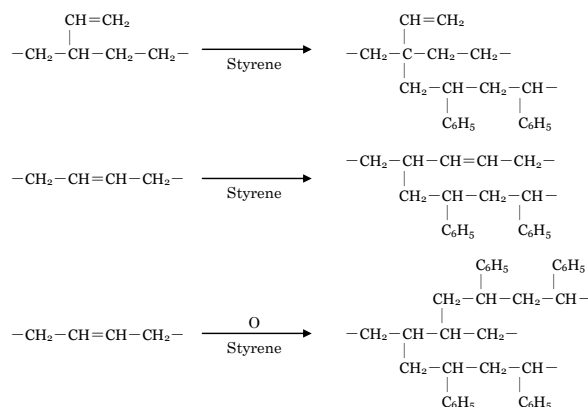
1. 緒 言

耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）は、ポリスチレン（PS）の脆さを改良するために、ポリブタジエン（PBD）あるいはスチレンーブタジエンランダム共重合体の幹ポリマーに、スチレン単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体である。一般にブタジエンを数%～20%程度含有すると言われており、重合体の全重量に占めるブタジエン単量体重量が5%未満であれば税番第 3903.19 号に分類され、5%以上であれば税番第 3903.90 号に分類される。

様々な共重合体の分析において、その共重合比の測定には通常核磁気共鳴法（NMR、 ^1H 及び ^{13}C 核種）及び赤外分光法（IR）が用いられるが、これらの分析法により HIPS の共重合比を求めることは困難である。

まず IR については、cis-1,4 型ブタジエンユニットの特性吸収帯である 730cm^{-1} 付近の吸収が、スチレンユニット中のモノ置換ベンゼンの CH 面外変角による 710cm^{-1} 付近の吸収と重なるため、HIPS のみならずスチレンーブタジエン共重合体の分析に用いることは不適當である。

$^1\text{H-NMR}$ によるスチレンーブタジエン共重合体の分析においては、 $5.0\sim 5.6\text{ppm}$ 付近のアルケンプロトン由来のシグナル積分値と、 $6.0\sim 8.0\text{ppm}$ 付近の芳香環プロトン由来のシグナル積分値との比から共重合比を求めるが、HIPS の場合は Scheme1 に示すように、スチレンのグラフト鎖がブタジエンユニットの二重結合に隣接する炭素原子に結合¹⁾、あるいは二重結合に付加する²⁾ ことにより、アルケンプロトンの化学シフトが変化し、正確な共重合比の測定は非常に困難である。



Scheme1 Graft polymerization reaction of HIPS

$^{13}\text{C-NMR}$ においては、ブタジエンユニットのミクロ構造（cis-1,4 型、trans-1,4 型及び vinyl 型）ごとに得られるシグナルの化学シフトが異なる。そのため、HIPS 中の少量のブタジエンユニット由来のシグナルは非常に微弱かつ複雑なスペクトルとして現れ、スチレンユニット由来の強いシグナルとのシグナル積分比を求めることは困難である。

IR、NMR 以外にスチレンーブタジエン共重合体の共重合比を求める方法として、よう素価測定法の一つであるウイス法（Wijs method）³⁾ や、PS の 95%以上が熱分解生成物としてパイログラム上に現れる性質を利用した熱分解ガスクロマトグラフィー（Py-GC）^{4) 5) 6)} 等が報告されている。しかし、ウイス法については HIPS を対象とした実験はおこなわれていない。また Py-GC については、ブタジエンユニット由来の 4-ビニルシクロヘキセ

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

ンと、スチレンユニット由来のスチレンのピーク面積比から共重合比を求めるが、HIPS の場合は両者の面積値が大きく異なるために正確な共重合比を求めることは困難と考えられる上、550℃以下の分解温度では vinyl 型ブタジエンユニットからの4-ビニルシクロヘキセン生成量が少なく、また vinyl 型ブタジエンのタクチシティーによってもパイログラムが変化することが知られているため⁷⁾、幹ポリマーの構造によって結果が変わってしまうと考えられる。

今回の研究では、HIPS あるいはスチレン系樹脂を対象としたウイス法⁸⁾⁹⁾により、HIPS の共重合比の測定を試みたので報告する。

2. 実 験

2. 1 試料及び試薬

2. 1. 1 試料

PS の標準品として average Mw~280,000 by GPC (Aldrich 社製) を、PBD の標準品として

- ① Polybutadiene (80% cis- and trans-1,4; 20% vinyl、数平均分子量 ~5,000、以下 PBD-A) (Aldrich 社製)
- ② Polybutadiene, cis (98% cis-1,4、Approximate M.W. 200,000、以下 PBD-c)
- ③ Polybutadiene, cis and trans (55% trans -1,4; 36% cis-1,4; 9% vinyl、Approximate M.W. 200,000、以下 PBD-t) (以上 Scientific Polymer Products 社製)

の三種類を、HIPS の標準品として Poly (styrene-co-butadiene), styrene 96wt.% (Aldrich 社製) を、さらに分析依頼された HIPS 6 検体 (検体A~F、検体Dはカーボンブラック 0.69%含有、検体EはHIPS 85.5%、灰分 0.6%、カーボンブラック 0.4%及び臭素化エポキシ樹脂等 (13.5%) 含有、検体FはHIPS 74.3%、灰分 2.1%及び臭素化エポキシ樹脂等 (23.6%) 含有) を用いた。

2. 1. 2 試薬

- ・テトラヒドロフラン-d8 (重 THF) (ACROS ORGANICS)
- ・シクロヘキサン (和光純薬工業)
- ・酢酸 (和光純薬工業)
- ・クロロホルム (和光純薬工業)
- ・四塩化炭素 (和光純薬工業)
- ・1,1,2,2-テトラクロロエタン (TCE) (和光純薬工業、関東化学)
- ・エタノール (和光純薬工業)
- ・シス-3-オクテン (東京化成工業)
- ・トランス-3-オクテン (東京化成工業)
- ・3-メチル-1-ヘキセン (東京化成工業)
- ・5-メチル-3-ヘプテン (東京化成工業)
- ・3,3-ジメチル-1-ヘキセン (東京化成工業)
- ・0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液 (和光純薬工業、関東化学)
- ・0.025N チオ硫酸ナトリウム溶液 (関東化学)
- ・溶性でんぷん (和光純薬工業)
- ・塩化ナトリウム (和光純薬工業)
- ・よう化カリウム (和光純薬工業)
- ・一塩化よう素 (和光純薬工業)

- ・三塩化よう素 (和光純薬工業)
- ・よう素 (和光純薬工業)
- ・ウイス試薬：三塩化よう素 (8±0.1)g 及びよう素 (9±0.1)g を酢酸 1000ml に溶解し (3~4 時間攪拌する)、褐色びんに移して保管する。あるいは市販のもの (和光純薬工業、関東化学) を使用する。
- ・ウイス試薬 (四塩化炭素溶液)：一塩化よう素 18g を四塩化炭素 1000ml に溶解する。
- ・10%よう化カリウム溶液：よう化カリウム 100g を水 1000ml に溶解する。
- ・1%よう化カリウム溶液：よう化カリウム 10g を水 800ml、エタノール 200ml の混合液に溶解する。
- ・1%でんぷん溶液：溶性でんぷん 1g を水 30ml に分散させ、あらかじめ沸騰させている水 70ml に攪拌しながら注ぎ入れ、さらに透明になるまで加熱した後冷却し、塩化ナトリウム 5g を加えて保存する。

2. 2 装置及び分析条件

核磁気共鳴装置 (NMR)

装置：ECA300 (日本電子社製)

測定核種：¹H

積算回数：32 回

溶媒：重 THF

2. 3 実験

2. 3. 1 ウイス法 (I)：基準油脂分析試験法 3.3.3-1996 ヨウ素価 (ウィイス-シクロヘキサン法)¹⁰⁾ による PBD の

マイクロ構造及びグラフト鎖の結合による影響の確認
ウイス法において、ブタジエンのマイクロ構造や、グラフト鎖の結合による測定結果への影響を確認するため、シス-3-オクテン (>98%)、トランス-3-オクテン (>98%)、3-メチル-1-ヘキセン (>99%)、5-メチル-3-ヘプテン (>98%) 及び 3,3-ジメチル-1-ヘキセン (>98%) について、以下の実験によりよう素価の測定を行い、その結果からオクテン重量割合 (3-メチル-1-ヘキセンについてはヘプテン重量割合) を求めた。標準試料 0.10~0.12g を、あらかじめシクロヘキサン 10ml を入れた 300ml 栓付三角フラスコに精秤し、ウイス試薬 25ml を加えて冷暗所に 1 時間放置する。その後、10%よう化カリウム溶液 20ml 及び水 100ml を加えて良く振り混ぜ、マグネティックスターラーで攪拌しながら 0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液が微黄色になった時、1%でんぷん溶液を 10 滴程度加え、でんぷんによる紫色が消失する時を終点とする。オクテン単量体重量は、次の式で算出する。

$$\text{オクテン (ヘプテン) 重量(\%)} = \frac{(B - A) \times 0.1 \times F \times 1.269}{W} \times \frac{M}{253.8}$$

F：0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

A：本試験の滴定量 (ml)

B：空試験の滴定量 (ml)

W：標準採取量 (g)

M：オクテンまたはヘプテンの分子量

2. 3. 2 ウイス法 (Ⅱ) : DIN53241-1⁸⁾

溶媒にはシクロヘキサン・酢酸 (4 : 1) 混合溶液 75ml、四塩化炭素 30ml 及び TCE 30ml を使用し、それぞれについて以下の試験を行った。標準 PS 0.5g、標準 PBD (PBD-A、PBD-c 及び PBD-t の三種、ただし、PBD-c 及び PBD-t はシクロヘキサン・酢酸 (4 : 1) 混合溶液に難溶であるため、混合溶液については PBD-A のみ使用) 0.025g 及び標準 PS・PBD-A 混合物 (95 : 5) 0.5g をそれぞれ 500ml 栓付三角フラスコに精秤し、これに溶媒を加えて良く分散させた後、ウイス試薬 25ml を加えて冷暗所に 1~2 時間放置する。その後、10% よう化カリウム溶液 20ml を加えて攪拌し、水 150ml を加えた後、マグネティックスターラーで攪拌しながら 0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液が微黄色になった時、1% でんぷん溶液を 10 滴程度加え、でんぷんによる紫色が消失する時を終点とする。ブタジエン単量体重量は、次の式で算出する。

$$\text{ブタジエン単量体重量}(\%) = \frac{(B-A) \times 0.1 \times F \times 1.269}{W} \times \frac{54.04}{253.8}$$

F : 0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

A : 本試験の滴定量 (ml)

B : 空試験の滴定量 (ml)

W : 標準採取量 (g)

2. 3. 3 ウイス法 (Ⅲ) : HIPS 中のゴム含量定量法⁹⁾

標準 PS 0.4g、標準 PBD 0.025g 及び標準 PS・PBD 混合物 (95 : 5) 0.4g をそれぞれ 100ml メスフラスコに精秤し、これにクロロホルム 75ml を加えて良く分散させた後、ウイス試薬 (四塩化炭素溶液) 20ml を加えて冷暗所に保管する。8 時間後にクロロホルムで定容し、その 25ml を 200ml 三角フラスコに移し、1% よう化カリウム溶液 60ml を加え、マグネティックスターラーで攪拌しながら 0.025N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液が微黄色になった時、1% でんぷん溶液を 10 滴程度加え、でんぷんによる紫色が消失する時を終点とする。ブタジエン単量体重量は、次の式で算出する。

$$\text{ブタジエン単量体重量}(\%) = \frac{10.8 \times 0.025 \times F \times (B-A)}{W}$$

F : 0.025N チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

A : 本試験の滴定量 (ml)

B : 空試験の滴定量 (ml)

W : 標準採取量 (g)

2. 3. 4 標準 HIPS 及び試料 A~F のウイス法と ¹H-NMR による共重合比の比較

標準 HIPS 及び試料 A~F について、①DIN53241-1、②HIPS 中のゴム含量定量法及び③¹H-NMR により共重合比を求め、結果を比較した。

なお ¹H-NMR については、標準 HIPS および試料 A~F の 2% 重 THF 溶液について ¹H-NMR スペクトルを測定し、6.0~8.0ppm 付近の芳香環プロトン由来のシグナルを A、5.6ppm 付近の 1,4-型ブタジエン中アルケンプロトン由来のシグナルを B、5.0ppm 付近

の vinyl 型ブタジエン中アルケンプロトン由来のシグナル C とし、以の式によりブタジエン単量体重量を求めた。

ブタジエン単量体重量 (%) =

$$\frac{\left(\frac{2b-c}{2c}+1\right) \times 54.04}{\left(\frac{2b-c}{2c}+1\right) \times 54.04 + \frac{\left(\frac{2b-c}{c}+3\right)^a}{5(b+c)} \times 104.15} \times 100$$

a : シグナル A の積分値

b : シグナル B の積分値

c : シグナル C の積分値

3. 結果及び考察

3. 1 ウイス法 (Ⅰ) : 基準油脂分析試験法 3.3.3-1996 ヨウ

素価 (ウィスーシクロヘキサン法) による PBD のマイクロ構造及びグラフト鎖の結合による影響の確認

測定結果を Table1 に示す。いずれも 100% 前後の値を示すことから、PBD のマイクロ構造やグラフト鎖の結合による分析結果への影響はほとんど無いものと考えられる。

Table 1 Octene wt.% and heptene wt.% of standard reagents

Sample	cis-3-Octene	trans-3-Octene	3-Methyl-1-hexene	5-Methyl-3-heptene	3,3-Dimethyl-1-hexene
1	100.10	100.63	107.98	93.15	111.28
2	100.45	100.05	103.72	93.73	103.15
3	101.78	99.83	103.18	95.59	101.07
4	102.04	98.86	103.61	97.09	102.00
5	101.55	99.30	102.17	96.34	100.94
Average	101.18	99.73	104.13	95.18	103.69
Standard deviation	0.77	0.61	2.00	1.51	3.88
Coefficient of variation (%)	0.76	0.61	1.92	1.59	3.74

3. 2 ウイス法 (Ⅱ) : DIN53241-1 及び

3. 3 ウイス法 (Ⅲ) : HIPS 中のゴム含量定量法

滴定結果を Table2 に示す。PS のよう素価は本来ゼロとなるべきところが、いずれの方法によっても正の値を示した。また、3.1 の結果と同様、PBD のマイクロ構造による滴定結果の差はほとんど無かった。そして、この両者を 95:5 の割合で混合したものについては、いずれの方法によっても実際の混合比とほぼ変わらない測定値が得られた。

PBD 及び PS と PBD の混合物についての、HIPS 中のゴム含量定量法及び溶媒にシクロヘキサン・酢酸 (4 : 1) 混合溶液を使用した DIN53241-1 による測定値は、いずれも実際の採取量あるいは混合比より低い値を示し、溶媒に TCE を使用した DIN53241-1 による測定値は変動係数が小さく、測定値も実際の混合比に近い。四塩化炭素の場合には更に変動係数が小さくなるが、測定値は実際よりもやや高くなる。

以上より、ウイス法により分析試料のブタジエン単量体重量を

分析するには、溶媒に TCE を用いた DIN53241-1 が適当であると考えられる。

Table 2 Butadiene wt.% of standard polymer

Method and Solvent	DIN53241-1													Rubber content assay in HIPS				
	Cyclohexane + Acetic Acid			1,1,2,2-Tetrachloroethane				Carbon Tetrachloride										
Sample	PS	PBD-A	PS+ PBD-A *)	PS	PBD-A	PBD-c	PBD-t	PS+ PBD-A *)	PS	PBD-A	PBD-c	PBD-t	PS+ PBD-A *)	PS	PBD-A	PBD-c	PBD-t	PS+PBD-A (Butadiene 4.87%)
1	0.21	92.11	-0.25	0.19	95.92	101.22	88.24	0.06	0.51	96.65	101.35	101.05	0.25	1.39	90.13	91.07	91.06	4.75
2	0.19	94.01	-0.17	0.21	96.18	101.65	97.50	0.12	0.53	97.73	103.95	98.90	0.48	1.50	90.27	91.21	91.59	4.81
3	0.28	93.22	-0.07	0.23	97.75	101.56	97.46	0.10	0.53	98.03	100.56	97.26	0.58	1.55	91.52	90.94	91.46	4.82
4	0.15	92.73	-0.26	0.21	99.86	100.99	97.77	0.09	0.53	98.41	101.88	100.01	0.46					
5	0.17	93.43	-0.26	0.23	98.07	101.03	99.93	0.06	0.51	98.75	100.50	97.54	0.64					
Average	0.20	93.10	-0.20	0.21	97.56	101.29	96.18	0.08	0.52	97.91	101.65	98.95	0.48	1.48	90.64	91.07	91.37	4.79
Standard deviation	0.04	0.64		0.01	1.43	0.27	4.07		0.01	0.72	1.26	1.44		0.06	0.63	0.11	0.23	0.03
Coefficient of variation (%)	22.36	0.69		6.99	1.46	0.27	4.24		1.88	0.74	1.24	1.46		4.29	0.69	0.12	0.25	0.58

*) The value is subtracted mixture ratio from actual value

Table 3 Butadiene wt.% of samples

Method	DIN53241-1			Rubber content assay in HIPS	¹ H-NMR
	Cyclohexane + Acetic Acid	TCE	Carbon tetrachloride		
HIPS	6.98	7.33	7.50	7.83	3.86
Sample A	7.08	7.62	7.80	6.85	3.60
Sample B	6.86	7.42	7.51	6.80	3.72
Sample C	8.57	9.28	9.30	8.45	1.23
Sample D	6.31	6.50	6.63	5.57	2.61
Sample E	8.16	9.31	8.98	8.35	4.48
Sample F	8.62	9.49	9.16	8.46	3.81

3. 4 標準 HIPS 及び試料 A～F のウイス法と ¹H-NMR による共重合比の比較

測定結果を Table3 に示す。ウイス法と ¹H-NMR によるブタジエン単量体重量割合を比較すると、¹H-NMR による結果が非常に低い値となった。これは、スチレンとブタジエンのポリマーブレンド、ランダム共重合体及びブロック共重合体とは異なり、グラフト共重合体特有の構造により ¹H-NMR による共重合比の測定は不可能であることを示唆している。

ウイス法同士の比較では、やはり溶媒にシクロヘキサン・酢酸（4：1）混合溶液を用いた DIN53241-1 による値が低く、また臭素化エポキシ樹脂を含有する試料 E 及び F は溶解しにくく、測定値のばらつきも他の方法に比べて大きかった。ゴム含量定量法もほとんどが他の方法より低い値となった。

ウイス法は、カーボンブラック等添加剤を含む試料についても前処理なしに適用することが出来るが、臭素化エポキシ樹脂等が測定結果に与える影響については未確認である。また、3. 2 によりポリマーブレンドについてはほぼ正確な値が得られることを確認したが、グラフト共重合体については正確な共重合比が既知の試料が無い（標準 HIPS については ¹H-NMR による結果であることをメーカーに確認済み）、その測定結果が正確であるか否かは確認できていない。

4. 要 約

HIPS の共重合比の測定は、¹H-NMR では不可能であり、ウイス法（DIN53241-1（溶媒：1,1,2,2-テトラクロロエタン））により簡便に、繰り返し精度も良い値が得られ、添加物を含有する試料についても前処理無く適用することが出来る。しかし、PBD の二重結合にスチレンを付加させた HIPS に対してはウイス法を用いることが出来ない。また、グラフト共重合体について正確な測定値が得られるか否かは確認できておらず、添加物による測定値への影響も確認できていない。

したがって、今後 Py-GC/MS や内部標準物質を添加した ¹³C-NMR 等、他の分析方法による共重合比の測定も検討しなければならない。

文 献

- 1) 須本一郎：“プラスチック材料講座① スチロール樹脂”，P.20（1970），（日刊工業新聞社）
- 2) 三羽忠広：“基礎合成樹脂の化学 新版”，P.50（1975），（技報堂出版）
- 3) 山崎幸彦：関税中央分析所報，32，87（1993）
- 4) 嶋田勝：関税中央分析所報，10，113（1970）
- 5) 藤田桂一：関税中央分析所報，15，57（1975）
- 6) 大城博伸：関税中央分析所報，24，23（1983）
- 7) T. S. Radhakrishnan, M. Rama Rao：JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, Polym. Chem. Ed., 19，3197（1981）
- 8) DIN53241-1, Determination of iodine value by methods using Wijs solution（1981）
- 9) 日本分析化学会、高分子分析研究懇談会編：“新版 高分子分析ハンドブック”，P.639（1995），（紀伊國屋書店）
- 10) 日本油化学会：“基準油脂分析試験法（I）1996 年版”，P.3.3.3-1996（1996），（日本油化学会）