

1 回反射ATRによるポリブタジエンのミクロ構造解析

Quantitative Analysis of cis, trans, & vinyl in Polybutadiene with ATR Accessory

これまでにアプリケーションニュースNO.A308, A304, A299, A294, A271などでご紹介いたしました1回反射のATR測定装置は、「前処理が要らない」「試料形状を問わない」「少量の試料でも測定可能」「プリズムの損傷が少ない」などの理由により、特に定性分析において広

く用いられるようになってきています。今回は、定量分析の応用例としてポリブタジエンゴムのミクロ構造をダイヤモンドプリズム 1回反射ATR測定装置 (DuraSampIIR) にて分析した結果をご紹介します。

(T. Tsuchibuchi)

ポリブタジエン

Polybutadiene

プラスチックとゴムの性質を持つポリブタジエンは1,3-ブタジエンの重合体の総称で、シス型 (cis-1,4-ポリブタジエン)、トランス型 (trans-1,4-ポリブタジエン)、ビニル型 (1,2-ポリブタジエン) の3種類の構造があります。これらの構造のうち、プラスチックの性質を持つビニル

型を多く含んだポリブタジエンは包装用フィルムなどに用いられ、ゴムの性質を持つシス型の濃度が高いポリブタジエンはタイヤやベルトなどのゴム製品として用いられています。

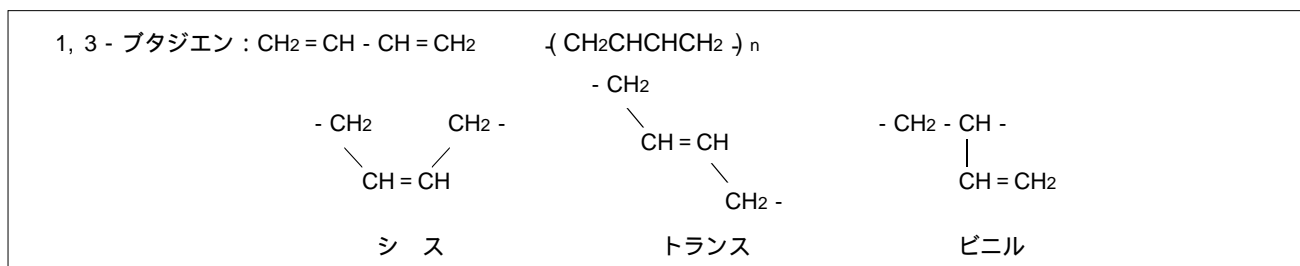


Fig.1 ポリブタジエン
Polybutadiene

ポリブタジエンの赤外スペクトル

Infrared Spectrum of Polybutadiene

Fig.2にシス含量90%以上のポリブタジエンをDuraSampIIRで測定したスペクトルを示します。各ピークのうち732.9 cm^{-1} がシス基によるピークで、912.3 cm^{-1} , 966.3 cm^{-1} のピークがそれぞれビニル基とトランス基に帰属されます。

Table 1 測定条件
Analytical Conditions

Resolution	: 4 cm^{-1}
Accumulatic	: 40
Detector	: DLATGS

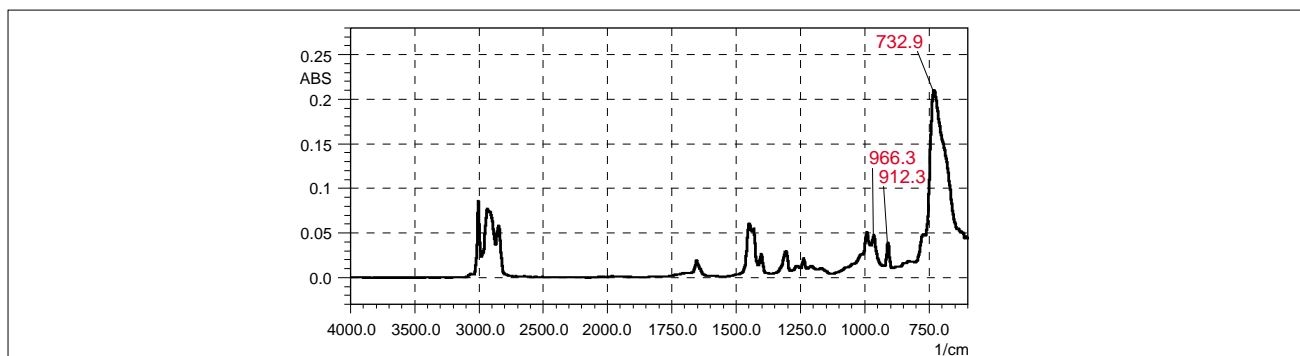


Fig.2 ポリブタジエンのATRスペクトル
Spectrum of Polybutadiene

マイクロ構造解析

Quantitative Analysis of cis, trans, & vinyl in Polybutadiene

ポリブタジエン中のシス, トランス, ビニル基の割合を求めるにはNMRスペクトルや赤外スペクトルを用いる方法などがあります。特にシス含量の多い場合には赤外スペクトルを用いたMorero法が有効とされています。これは試料をある濃度で二酸化炭素に溶解したものを光路長1mmの固定セルで透過測定し, 得られたシス, トランス, ビニル基のピーク吸光度 A_C , A_T , A_V から以下の式により求める方法です。

$$\begin{aligned}
 C &= (1.7455A_C - 0.0151A_V) && - 1 \\
 V &= (0.3746A_V - 0.0070A_C) && - 2 \\
 T &= (0.4292A_T - 0.0129A_V - 0.0454A_C) && - 3 \\
 \text{シス (\%)} &= C / (C + V + T) \times 100 && - 4 \\
 \text{トランス (\%)} &= T / (C + V + T) \times 100 && - 5 \\
 \text{ビニル (\%)} &= V / (C + V + T) \times 100 && - 6
 \end{aligned}$$

この方法は固定セルを用いた透過測定結果を用いているため感度が良く分散型IRでも定量可能な方法ですが, 試料の秤量, 溶解, セルの洗浄などの処理が不可欠であり, またそれらにある程度の量の二酸化炭素が必要となります。ATR法であれば試料を直接測定できるため前処理は不要であり, プリズムの洗浄も極少量のアルコールなどで十分です。

Fig.3に濃度既知で異なった4種類のポリブタジエン(いずれもシス濃度90%以上)をDuraSamplIRで測定した結果を示します。各官能基の濃度差がはっきりと現れます。これらスペクトルから補正ピーク高さ(シス: $804.7 - 640.1\text{cm}^{-1}$, トランス: $978.8 - 944.9\text{cm}^{-1}$, ビニル: $927.7 - 895.2\text{cm}^{-1}$ にて補正)を用いて各官能基の検量線を作成しました。ただし, ATR法では密着具合によってピーク強度が異なるため, 2850cm^{-1} の CH_2 によるピークの補正ピーク高さ($2873.3 - 2816.0\text{cm}^{-1}$ にて補正)との比を用いました。検量線をFig.4に示します。

次に, 4種類のポリブタジエンを各々3回測定し各官能基濃度を定量しました。

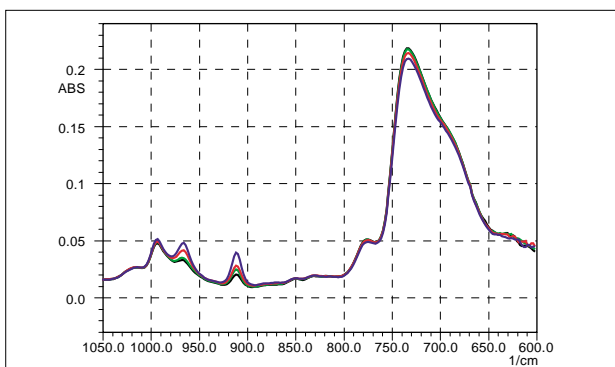


Fig.3 ポリブタジエンのATRスペクトル
Spectra of Polybutadiene

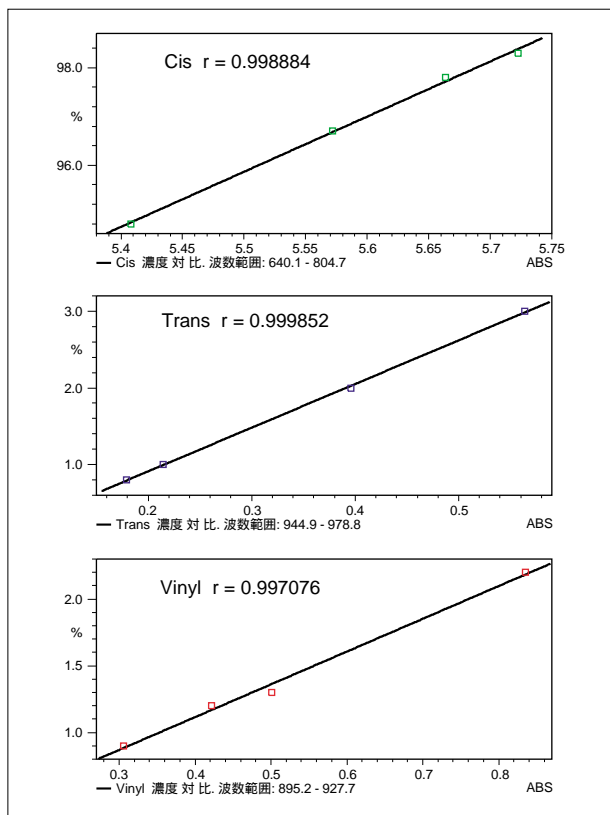


Fig.4 シス, トランス, ビニル基の検量線
Calibration curve of Cis, Trans, & Vinyl

Table 2 定量結果
Result of Quantitative Calculation

	補正定量結果 [%]		
	シス	トランス	ビニル
試料 1			
既知濃度	94.8	3.0	2.2
測定 1	94.8	3.0	2.2
測定 2	94.8	3.0	2.2
測定 3	94.8	3.0	2.2
試料 2			
既知濃度	96.7	2.0	1.3
測定 1	96.6	2.0	1.4
測定 2	96.6	2.0	1.4
測定 3	96.6	2.0	1.4
試料 3			
既知濃度	97.8	1.0	1.2
測定 1	97.8	1.0	1.2
測定 2	97.8	1.0	1.2
測定 3	97.8	1.0	1.2
試料 4			
既知濃度	98.3	0.8	0.9
測定 1	98.3	0.8	0.9
測定 2	98.3	0.8	0.9
測定 3	98.3	0.8	0.9

定量は作成した検量線を用いて得られた数値をMorero法と同様濃度の合計が100%となるよう式4~6を用いて補正しました。結果をTable 2に示します。

各試料とも, 定量値, 再現性ともに良好な結果が得られています。

参考資料: 新版 高分子分析ハンドブック
紀伊国屋書店 1995年初版

 島津製作所 分析機器事業部
応用技術部

SHIMADZU CORPORATION
INTERNATIONAL MARKETING DIVISION

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

3, Kanda-Nishikicho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8448, Japan
Phone : (03) 3219-5641 FAX : (03) 3219-5710
Cable Add. : SHIMADZU TOKYO

3100-06103-18A-ADI
2001.6