

アナリティカルレポート

エポキシ樹脂中に含有される 1,2-グリコールの
電位差滴定法による定量とその信頼性齋藤 博憲^{®1}, Jill C. DOIRON², Monica D. LAUREL³

1 緒 言

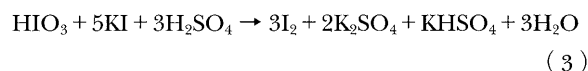
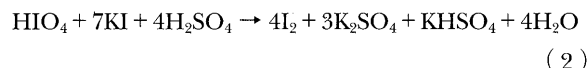
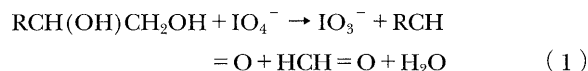
エポキシ樹脂中に含有される 1,2-グリコール基は、エポキシ樹脂の種々の性能、例えば粉体塗装用途に用いられる固形エポキシ樹脂の性能、に大きな影響を及ぼす。このように、エポキシ樹脂中の 1,2-グリコール含有量を知ること、は、製造メーカー、フォーミュレーター等にとって重要な要因である。JIS K 7146 が策定されたが、その手順はマニュアル滴定である。マニュアル滴定の場合、終点の判別はヨウ素デンプン反応の青色が消えた時点とするが、液状エポキシ樹脂 (LER: liquid type epoxy resins) と比べ、固形エポキシ樹脂 (SER: solid type epoxy resins) の場合、試験手順中、クロロホルムに溶解した時点ですでに黄色ないし茶褐色に着色している場合も多々あり、終点の明確な判断が目視では困難な場合が多く、測定者によりバラツキが生じることがある。そこで終点自動判別機能及び自動計算機能を備えたオートタイトレータを用い電位差滴定を行うことにより、試料が着色している場合にも信頼できる結果が迅速に得られることが期待される。終点判定と同時にコンピュータが結果を計算してくれるので瞬時に含有量を知ることでもできる。滴定終了後、エポキシ樹脂残査が三角フラスコ内にこびり付き洗浄が困難であることから、本法では三角フラスコを用いず、使い捨てのねじ口キャップ付きのマヨネーズびんを用いた。以上のこと及び、デンプン指示薬が不要なことにより分析時間の短絡を図ることでもできる。そこで、本検討では市販のオートタイトレータを用いるにあたり、かくはん効率の向上及び終点での電位変化を小さくしないよう、当社にて JIS K 7146 同様マニュアル滴定で従来から行われて来た方法に、冷水量を減少させる等若干の変更を行った上、測定を実施し結果の信頼性の検討を行った。

2 原 理

1,2-グリコールは過ヨウ素酸と定量的に反応、開裂しカルボニル化合物に酸化される。余剰の過ヨウ素酸に、ヨウ化カリウムを加え発生したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定することにより 1,2-グリコール量を求める。本化学反応機構の詳細な説明は、当該 JIS にも記載されているので省略するが、ここでは、計算式についての化学量論的な説明をする。

2・1 滴定反応

基本の反応式は次の 4 式である。



空試験溶液においては式(2)のみが起きる。式(3)は 1,2-グリコールと反応して生成した IO_3^- の反応である。

2・2 サンプル滴定

a mol の 1,2-グリコールを含有するエポキシ樹脂を、過剰である b mol の IO_4^- 存在のもとで滴定した場合、式(1)より、 a mol の IO_3^- が生成され、余剰の IO_4^- は $(b-a)$ mol となる。したがって、生成された I_2 は、式(2)及び式(3)より、 $3a + 4(b-a) = (4b-a)$ mol となる。この $(4b-a)$ mol の I_2 が式(4)により、 $2 \times (4b-a) = (8b-2a)$ mol の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ と反応する。

2・3 空試験滴定

1,2-グリコールとの反応生成物である IO_3^- は存在しないので、式(3)の反応は起きず、式(2)により b mol の IO_4^- は、 $4b$ mol の I_2 を生成する。この $4b$ mol の I_2 は、

¹ ダウ・ケミカル日本株式会社御殿場研究所分析研究室：412-0013 静岡県御殿場市小倉野 92-2

² ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー：カナダ Alberta 州 Fort Saskatchewan Highway 15

³ ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー：米国 Texas 州 Freeport N. Brazosport Blvd., 2301

式(4)により $(2 \times 4b) = 8b$ mol の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ と反応する。したがって、空試験滴定とサンプル滴定に要したチオ硫酸ナトリウムの物質量の差は、 $8b - (8b - 2a) = 2a$ mol の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ に相当する。

2・4 計 算

サンプル中の 1,2-グリコール含有量は、

$$\begin{aligned} & [1/2 \times N \times V] / [w_{\text{sample}} \times 1000] \text{ (mol/g)} \\ & = [1/2 \times 34 \times N \times V \times 100] / [w_{\text{sample}} \times 1000] \text{ (wt/wt\%)} \end{aligned}$$

となり、次式を得る。

$$C_{1,2\text{-glycol}} = \frac{17 \times N \times V}{W_{\text{sample}} \times 1000} \times 100\%$$

ここに、 $C_{1,2\text{-glycol}}$ ：サンプル中の 1,2-グリコール含有量 (wt/wt%)、 N ：チオ硫酸ナトリウム溶液の濃度 (mol/L)、 V ：空試験滴定に要したチオ硫酸ナトリウム量からサンプル滴定に要した量を差し引いた量 (mL)、 W_{sample} ：エポキシ樹脂サンプルの重量 (g)。

JIS K 7146 では結果の単位が mol/kg で報告されているが、本法では産業界の慣習に従い、wt/wt% で表した。

3 実 験

3・1 試薬及びエポキシ樹脂サンプル

0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液は、国産化学製の容量分析用試薬を用いた。

1,2-ブタンジオールは、和光純薬特級試薬（純度 98% 以上）を用いた。

オルト過ヨウ素酸は、和光純薬製特級試薬を用いた。

水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム 40% メタノール溶液は、関東化学製特級試薬を用いた。

その他の試薬類は、国産化学、和光純薬製の特級試薬あるいはそれらを用い調製した。

0.023 mol/L 過ヨウ素酸アンモニウム溶液は、オルト過ヨウ素酸 2.7 g をメタノール 475 mL に溶解、その溶液に水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム溶液を徐々に加え pH 10.1 に調整後、25 mL の酢酸と水 5 mL を加え調製した。

冷水は精製水で作った氷に精製水を加えて調製した。

エポキシ樹脂サンプルは、米国ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー製のビスフェノール・タイプ固形エポキシ樹脂 A、B 及びビスフェノール・タイプ液状エポキシ樹脂 C、D、1,2-ブタンジオールを添加して調製したビスフェノール・タイプ液状エポキシ樹脂 E、F、台湾メーカー製ビスフェノール・タイプ固形エポキシ樹脂 G を用いた。

3・2 装置及び器具

オートタイトレータ・システム：平沼産業製 Hiranuma COM-2500 及び Hiranuma TS-2000。作用電極：Hiranuma PT-301 白金電極、参照電極：Hiranuma RE-201 カロメル電極。

マヨネーズびんは柏洋硝子製 M-225 ねじ口キャップ付きを使用した。

3・3 試験手順

マヨネーズびんに 1～10 g のエポキシ樹脂を 0.1 mg のけたまではかりとった。適切なサンプル量は、0.3 mmol の 1,2-グリコールを含有する量である。これに、20 mL のクロロホルムを加え溶解した。このとき、高分子成分を多く含有するような固形エポキシ樹脂等サンプルが溶けにくい場合は、一晩放置する、あるいは超音波洗浄器を使用した。エポキシ樹脂溶解後ピペットを用い 0.023 mol/L 過ヨウ素酸アンモニウム溶液 25 mL を加えた。キャップを締め、よく混合させた後室温で 1.5 時間放置し反応させた。その後メスシリンダーを用い 70 mL の冷水を加え、マグネチック・スターラーを用い 30 秒間激しくかくはんした。続いてメスシリンダーあるいはデイスペンサーで 10% 硫酸 5 mL と 20% ヨウ化カリウム水溶液 15 mL を加え、激しくかくはんしながら 0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。終点判定は、滴定液の滴下による作用電極と参照電極間の電位変化量が最大となった点を、オートタイトレータに自動的に変曲点として検出させることにより行った。

4 結果と考察

4・1 電位差滴定方法に関する検討

三角フラスコと比べ底が肉厚のマヨネーズびんを用いるにあたり、市販のオートタイトレータ付属のマグネチック・スターラーでも激しいかくはんを維持すべく、また、総液量を減らすことにより終点での電位変化を大きくすべく、試料溶解に用いるクロロホルムを 25 mL から 20 mL に、滴定前に加える冷水を 100 mL から 70 mL に各々減量して行ったが、後述するとおり好結果が得られた。また、デンプン指示薬が不必要であるので、その調製の手間を省くことができた。

4・2 不確かさに関する検討

不確かさは 2 種類 (A と B) の固形エポキシ樹脂測定値 13 個から求めた。測定は樹脂 A については 5 回ずつ 2 日、10 回行った。その平均値は 0.374%、相対標準偏差 (relative standard deviation: RSD) は 0.450% であった。また、樹脂 B は同一日に 3 回行った。その平均値は 0.436%、RSD は 0.459% であった。この合併自由度 (pooled degrees

Table 1 Recovery data of 1,2-glycol% (wt/wt) in reagent 1,2-butanediol

Sample 1,2-butanediol	Amount present, % 1,2-glycol Theoretical as 98%	Amount found, % 1,2-glycol	% Recovery, %
1	36.97	36.45	98.6
2	36.97	36.54	98.8
		Average :	98.7

Table 2 Recovery data of higher 1,2-glycol content liquid type epoxy resin E

Sample	Theoretical amount, % 1,2-glycol	Amount found, % 1,2-glycol	% Recovery, %
1	7.09	6.910	97.5
2	7.09	6.903	97.4
3	7.09	6.897	97.3
	Average :	6.903	97.4

Spiked with 1,2-butanediol to contain 7.09% (wt/wt)

of freedom) は 11 であり, これに対応する student t 値: $t_{(n-1)}$ は 2.201 である. 合併相対標準偏差 (pooled relative standard deviation: RSD_{pooled}) は 2 種類の樹脂のそれぞれの測定値の合併相対分散 (pooled relative variance) から次式に基づき, $RSD_{\text{pooled}} = \sqrt{\text{Relative variance}_{\text{pooled}}}$; $RSD_{\text{pooled}} = 0.45\%$ と計算された. 95% 信頼水準における相対信頼区間 (relative confidence interval): $[\pm t_{(n-1)} \times RSD_{\text{pooled}}]$ は $\pm 0.99\%$ と良好であった. 樹脂 A の測定値 10 個を用い, SAS Institute 製のソフトウェア JMP を使用し Shapiro-Wilk 検定を行った結果, これらは正規分布しているとみなすことができた. これらの結果から 1,2-グリコールを 0.405% (wt/wt) 含有する, 同様な固形エポキシ樹脂についての測定値予測は, 95% の信頼水準で, 0.401 ~ 0.409% の範囲内にあるとすることができる.

同様に, 2 種類 (C と E) の液状エポキシ樹脂についても検討を行った. 測定は, 樹脂 C は同一日に 4 回行い, その平均値は 1.029%, RSD は 0.093% であった. 樹脂 E は同一日に 3 回行い, その平均値は 6.903%, RSD は 0.094% であった. この合併自由度は 5 であり, これに対応する student t 値は 2.571 である. 合併相対標準偏差は 0.09% であった. 測定値数が 7 個と少なめではあるが, 95% 信頼水準における相対信頼区間は $\pm 0.24\%$ と良好であった. このことから 1,2-グリコールを 3.97% (wt/wt) 含有する, 同様な液状エポキシ樹脂についての測定値予測は, 95% の信頼水準で, 3.96 ~ 3.98% の範囲内にあるとすることができる.

JIS K 7146 に記載されている併行精度 (repeatability) は, 平均値 0.029 mol/kg (0.099%) の液状エポキシ樹脂で 0.002 mol/kg (0.007%), 平均値 0.24 mol/kg (0.82%) の固形エポキシ樹脂で 0.02 mol/kg (0.07%) である.

4・3 回収率に関する検討

1,2-ブタンジオール: Mw 90.12 (試薬: 純度 98% 以上, 純度 100% であれば 37.7% の 1,2-グリコールを含有) による回収率の検討を行った. 結果を Table 1 に示す. 回収率の平均 98.7% と良好な結果が得られた.

液状エポキシ樹脂 C に 1,2-ブタンジオールを添加し, 7.09% (wt/wt) と比較的高い 1,2-グリコール含有量になるように調製した液状エポキシ樹脂 E の回収率を検討した. 結果を Table 2 に示す. 3 回測定による回収率の範囲は 97.3 ~ 97.5% (wt/wt) で平均値は 97.4%, 標準偏差は 0.10% であった.

同様に 1,2-グリコール含有量既知の液状エポキシ樹脂に 1,2-ブタンジオールを添加し, 1.06% (wt/wt) と比較的低い 1,2-グリコール含有量になるように調製した液状エポキシ樹脂 F の回収率を検討した. 結果を Table 3 に示す. 3 回測定による回収率の範囲は 97.1 ~ 97.4% (wt/wt) で平均値は 97.3%, 標準偏差は 0.17% であった.

4・4 定量下限に関する検討

1,2-グリコール含有量が少ない液状エポキシ樹脂 D を用い定量下限 (LOQ: limit of quantitation) の検討を行った. 結果を Table 4 に示す. 試料量約 10 g と, 望ましい試料量である 30 g の 3 分の 1 程度の試料量による測定で 0.033% (wt/wt) 含有のエポキシ樹脂サンプルまで精度良く定量可能であった. 実際の操作上, エポキシ樹脂の種類により, その溶解性, 溶液の粘度等を考え合わせると試料量を増大させることには限度があると推察される. しかし, これらのことを踏まえても, 1,2-グリコール含有量 0.05% (wt/wt) までの試料は精度良く定量可能であると考えられる.

Table 3 Recovery data of lower 1,2-glycol content liquid type epoxy resin F

Sample	Theoretical amount, % 1,2-glycol	Amount found, % 1,2-glycol	% Recovery, %
1	1.062	1.034	97.4
2	1.062	1.034	97.4
3	1.062	1.031	97.1
Average :		1.033	97.3

Spiked with 1,2-butanediol to contain 1.06% (wt/wt)

Table 4 Limit of quantitation data : Low 1,2-glycol content liquid type epoxy resin D

Analysis	Sample amount/g	Concentration, % 1,2-glycol
1	10.6620	0.0327
2	10.3190	0.0327
3	10.4940	0.0327
4	10.0140	0.0332
5	9.9264	0.0326
Average :		0.0328
Standard deviation [s] :		0.0002
n :		5
$n_{\text{(replicates)}}$:		1
$t_{(n-1)}$:		2.776
Estimated 95% confidence interval for a single value :		0.00056
(Assuming normal distribution of result)		

Table 5 Reference data of verification for solid type epoxy resins

Dow's solid epoxy resin B	Concentration, % 1,2-glycol
1	0.434
2	0.438
3	0.436
Average :	0.436

Taiwan company's solid epoxy resin G	Concentration, % 1,2-glycol
1	0.103
2	0.101
Average :	0.102

本法を用い測定した2社の固形エポキシ樹脂B及びGの1,2-グリコール含有量をTable 5に示す。

5 結 語

本検討では、オートタイトレータを用いる電位差滴定により、精度良くエポキシ樹脂中の1,2-グリコール含有量を定量できることを示した。エポキシ樹脂は土木、接着、電子材料と幅広い分野で使用されているが、1,2-グリコール含有量はエポキシ樹脂の性能に大きな影響を及ぼす要因のひとつであり、それぞれの目的に応じて適切な1,2-グリコール含有量は異なる。製品の多様化と共に、今後更に1,2-グリコール含有量の把握は重要性を増して来ることが推察される。本検討では、2社のエポキシ樹脂の測定結果について報告したが、他社から上市されているビスフェノール・タイプの液状及び固形エポキシ樹脂についても適用可

能であると考えられる。本滴定の終点における電位変化は大きく、オートタイトレータによる変曲点の自動検出は容易であった。本法は試料が着色しているような場合にも終点判断が迅速にでき、特に生産現場における品質管理に有効であると考えられる。

文 献

- 1) JIS K 7146, エポキシ樹脂中の1,2-グリコール含有量の求め方 (2006).
- 2) ダウ・ケミカル社内技術報告書.
- 3) G. A. Stenmark : *Anal. Chem.*, **30**, 381 (1958).
- 4) E. L. Jackson : *Org. React.*, **2**, 341 (1944).
- 5) A. J. Fatiadi : *Synthesis*, **1974**, 229.
- 6) K. B. Wiberg, C. A. Bunton : "Oxidation in Organic Chemistry Part A", p. 367 (1965), (Academic Press).

Determination of 1,2-Glycol in Epoxy Resins by Potentiometric Titration and Its Reliability

Hironori SAITO¹, Jill C. DOIRON² and Monica D. LAUREL³

¹ Dow Chemical Japan Limited, Gotemba Laboratory, 92-2, Ogurano, Gotemba-shi, Shizuoka 412-0013

² The Dow Chemical Company, 15, Highway, Fort Saskatchewan, Alberta, T8L 2P4, Canada

³ The Dow Chemical Company, 2301, N. Brazosport Blvd., Freeport, TX, 77541 U.S.A.

(Received 7 December 2007, Accepted 30 April 2008)

This report is a validation for an iodometry potentiometric titration analysis for determining the 1,2-glycol content in epoxy resins. An analytical method, JIS K 7146, exists for the analysis of 1,2-glycol in epoxy resins. This method is based on manual titration with a color-change end point. However, the manual titration method sometimes has problems when it is used for the analysis of some solid-type epoxy resins (SERs), which are initially colored when a sample is dissolved during the procedure. This is because the resin color makes it difficult to detect the solutions' color change at the end point. This problem contributes to poor test precision and increased variability in results determined by different analysts. In this study, improvements in the method were achieved by implementing potentiometric titration. This uses an automatic titrator, which is equipped with a data processor, and disposable mayonnaise bottles as the titration vessel. This method is applicable to the analysis of 1,2-glycol in epoxy resins over the range of 0.05% to 7% (wt/wt). The precision was determined by pooling results from thirteen (13) analyses of two different solid epoxy resins. This corresponds to 11 (pooled) degrees of freedom ; [$t_{(n-1)} = 2.201$]. The pooled relative standard deviations (RSD_{pooled}) was calculated as the square root of the pooled relative variance for the two samples : $RSD_{\text{pooled}} = \sqrt{\text{Relative variance}_{\text{pooled}}}$; $RSD_{\text{pooled}} = 0.45\%$. The relative prediction interval at the 95% confidence level [$\pm t_{(n-1)} \times RSD_{\text{pooled}}$] is $\pm 0.99\%$. This relates to future final results determined on similar solid epoxy resin samples. The distribution of the results is assumed to be normal. The validity of this assumption was verified using the Shapiro-Wilk test for normality. The test confirmed that the results could originate from a normal distribution. A recovery study, using 1,2-butanediol (reagent grade) and two epoxy resins (E and F), was carried out, and satisfactory results were obtained : 98.7, 97.4 and 97.3%, respectively. A LOQ (limit of quantitation) study was also carried out. The result indicated that it is possible to measure approximately 0.05% (wt/wt) or less 1,2-glycol in an epoxy resin sample.

Keywords : epoxy resins ; 1,2-glycol ; iodometry ; potentiometric titration ; validation ; precision.