

TECHNICAL NEWS

分析技術報

加硫ゴム中の迅速添加剤分析

ゴム用老化防止剤の分子量は、プラスチックに使用される抗酸化剤の分子量に比べて小さいものが多い。また、加硫促進剤の種類は広汎多岐にわたっているが、加硫の過程で分解または構造的変化により、低分子化した状態で存在していることから、加硫 SBR 中に含まれる添加剤をヘッドスペース-GC 法で分析可能であることを報告 (ゴム協会誌第 67 巻第 11 号 p768 - 780 (1994)) した。この報告にひき続き、加硫天然ゴム中に含まれるゴム添加剤の迅速分析法について検討を行った。

実験

試薬

分析に供した試料ゴムは次の配合によって作製されたものである。

天然ゴム (マスターバッチ, 100), 補強剤 (カーボンブラック, 60), 軟化剤 (オイル, 34), 加硫剤 (無機硫黄, 1.5), 加硫促進剤 (次のものを 1 種類添加, 1.5)

試料番号	名称	記号
(1)	2 - メルカプトベンゾチアゾール	MBT
(2)	ジ-2 - ペンゾチアジルジスルフィド	MBTS
(3)	N - シクロヘキシル-2 - ペンゾチアジルスルフェンアミド	CBS
(4)	N - t - プチル-2 - ペンゾチアジルスルフェンアミド	BBS

分析条件

鋏みで 1mm 角に裁断した試料 100mg をヘッドスペースサンプラー JHS - 100A の 10 ml 試料管に入れ、予め 150 に加熱されているサンプルヒーター部にセットし、10 分間揮発性成分をヘリウムガスでパージ (50 ml/min) して、それを - 800C に冷却した吸着剤 (ガラスウール) でトラップした。次に、キューリーポイント加熱 (255) によって揮発性成分を熱脱着させ、それを GC/MS に導き分析を行った。

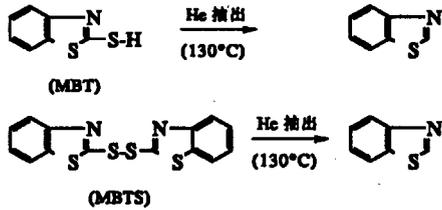
GC/MS	島津 QP - 2000
カラム	DB - 5ms, 0.25mm x30m
カラム温度	40 (3min) - 300 , 10 / min
キャリヤーガス流速	1lml / min
スプリット比	1 / 100

結果及び考察

試料番号 (1) ~ 4 のクロマトグラムを Fig.1 に示す。

MBT 及び MBTS を含有した加硫ゴムからは、ペンゾチアゾールのピークが特徴的に得られた (Fig. 1 の 1 及び同 2)

また、両者のクロマトグラムは酷似しており、前述の論文結果と同じようにそれらを区別することができなかった。



ピーク番号 5, 6 及び 8 は長鎖の脂肪酸及び BHT で、マスターバッチ NR に添加されていたものと推定される。

Fig.1 の 3 からは、CBS がシクロヘキシルアミン及びベンゾチアゾールに変化し検出されていることが分かる。



同様に Fig.1 の 4 からは、BBS が t-ブチルアミン及びベンゾチアゾールとして検出されている。

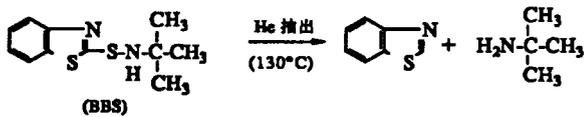


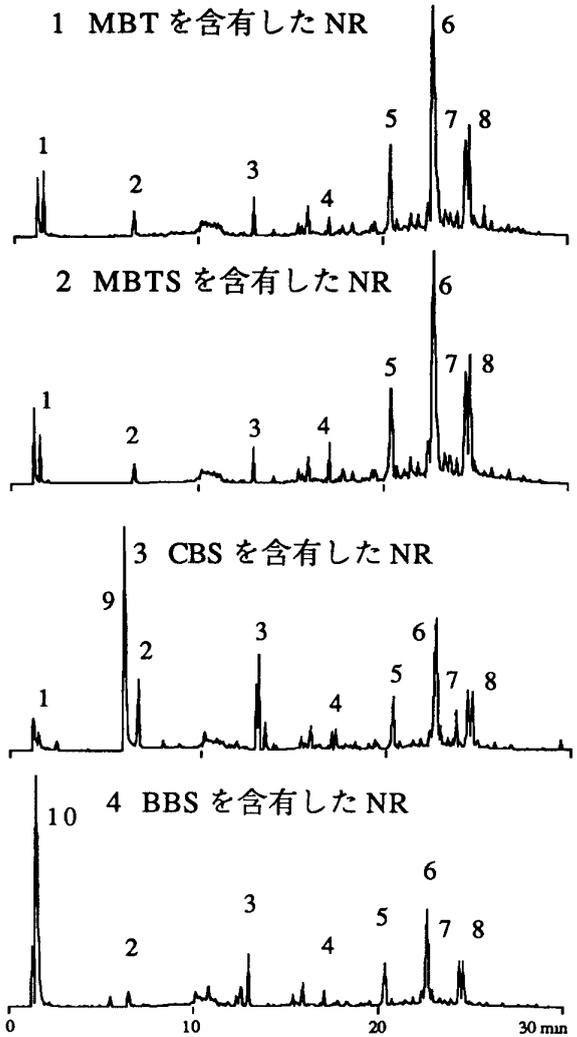
Fig. 2 は、同一条件で工業用ゴム製品を分析したものである。

加硫促進剤としては、Fig.1 の 4 と同様に t-ブチルアミン及びベンゾチアゾールが検出されていることと、ピーク番号 11 のジメチルアミンが検出されていることから、チウラム系の加硫促進剤たとえばテトラメチルチウラムモノスルフィド及び BBS が併用されていたものと推定される。

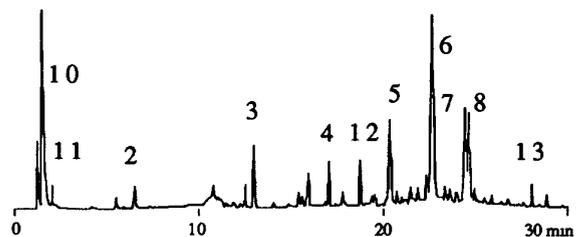
ピーク番号 12 (ジフェニルアミン) 及び 13 (DPPD, N, N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミン) が老化防止剤として使用されていたことが判明した。

参考

チウラム系の加硫促進剤を含む加硫ゴムからは、ジアルキルアミンと二硫化炭素が検出される。ジアルキルアミンは揮発性が高いことからピーク高さが低いピークとなる。また、二硫化炭素は硫黄加硫系ゴムからは必ず検出されるので、二硫化炭素が検出されても必ずしもチウラム系加硫促進剤が添加されていたとは限らないので注意を要する。



1 二硫化炭素 2 スチレン 3 ヘンゾチアゾール
 4 ハラフィン 5 BHT 6 n C₁₄カルボン酸 7
 ハラフィン 8 n C₁₆カルボン酸 9 シクロヘキシル
 アミン 10 t-ブチルアミン



2 10 Fig 1 と同じ 11 ノメチルアミン,
 12 ノフェニルアミン 13 DPPD