

TECHNICAL NEWS

分析技術報

加硫ゴム中の粘着付与剤分析

工業用ゴム製品には、もともと粘着性に乏しいプラスチック、繊維、スチールなどが用いられている。それらはすべて未加硫ゴム面どうしの張り合わせ作業によっておこなわれるが、粘着性の問題は、これら成型作業の作業性に大きな影響を及ぼす。特に合成ゴムは粘着性に乏しいことから、粘着性を増すために粘着付与剤が工業用ゴム製品に使用されている。

本報では、加硫ゴムのソックスレー抽出、簡易型シリカゲルクロマトグラフィー（SSC）及び SEC を使用する一連の分析操作で粘着付与剤の組成分析が可能であることが判明したので、以下報告する。

試料

ゴム配合： NR (Std・Malaysia Rubber20, 90), BR (10), Carbon Black (50), ZnO (3), ステアリン酸 (2.5), 老化防止剤 (6C, 1), 老化防止剤 (RD, 1.5), Wax (1), 硫黄 (1.5) 及び加硫促進剤 (NS, 1.5) を混合したものを 50g に粘着付与剤 3g を単独に添加して、150 で 3 分間加硫した試料 2 種類を準備した。

試料の名称：

クマロンインデン樹脂を添加した加硫ゴム：ゴム-クマロンインデン
一部メチル化パラフィン (Escorez 1102) を添加した加硫ゴム：ゴム-パラフィン

分析条件

ソックスレー抽出：加硫ゴム 3g を粉碎してソックスレー抽出器に入れ、アセトンで 7 時間還流を行い、ロータリーエバポレーターで乾燥の後、SSC 用の試料とした。

SSC：

ソックスレー抽出器の円筒濾紙にシリカゲルを充填したもので、微量の移動相でもつて手掛こシリカゲルクロマト分離ができるなどの特長を持つ分離法 (JAINNEWS '86/6) である。

それぞれ 150 ml の n-ヘキサン、ベンゼン及びアセトンをソックスレー抽出器のフラスコに入れ、それらの溶媒を移動相として順次使用して、ゴム添加剤を極性の相違によって分離した後、SEC 用の試料とした。

SEC：

リサイクル分取 HPLC, LC-908 型 カラム Jaelgel - 1H + Jajgel - 2H 合計 1.2m 移動相クロロホルム 4ml/min, 検出器：UV - 310B + RI-5 を使用。

(ゴム-クマロンインデン)の分析結果

SSC によって分離したフラクションの SEC クロマトグラムを図 1 に示す。

n-Hexane を還流して得られたフラクション(n-Hexane 流出分)からは NR の低分子化合物,WAX,老化防止剤 6C 及び RD,加硫促進剤 NS のピークが明瞭に流出しているが,粘着付与剤(クマロンインデン樹脂)は検出されなかった。次にベンゼン流出分からは,n-Hexane 流出分と同様に NR, 老化防止剤 6C, 加硫促進剤 NS のピークが検出されているが,保持容量 140ml を中心にしたブロードなピークが得られ,このピークの IR 測定をしたところクマロンインデン樹脂のスペクトルと一致するものが得られた。(図 2)なお,アセトン流出分からもベンゼン流出分と同様な SEC クロマトグラムが得られた。

これらの結果を整理すると,WAX,老化防止剤,加硫促進剤,の組成分析を行うには,n-Hexane 流出分

を SEC で分離した後、IR 測定を行うことで組成分析が可能であることが判明した。また、クマロンインデン樹脂は、ベ官ゼン及びアセトン流出分に存在し、保持容量 140ml 付近を分取し IR 測定もしくは Py - GC 分析を行うことで組成分析が可能であることが判明した。

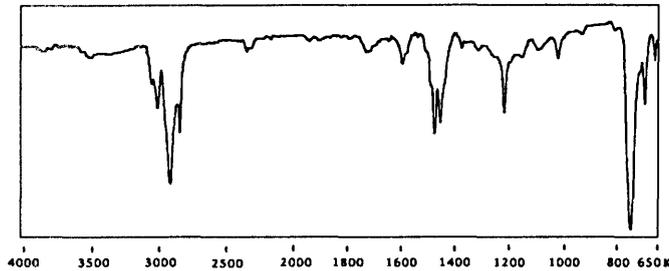


図2 図1のベンゼン流出分のクロマトグラムで、保持容量140 mlで分取したフラクションのIRスペクトル

(ゴム・パラフィン)の分析結果

粘着付与剤は、一般的には上述のクマロンインデン樹脂のように芳香族系のものが多用されている。芳香族系のものであれば、簡易型シリカゲルクロマトでベンゼンまたはアセトンを移動相としたフラクションに流出するので、それを SEC で再分離すれば粘着付与剤の組成分析を行うことができる。

図3は、同様にシリカゲルクロマトで分離したフラクションの SEC クロマトグラムである。n-ヘキサン流出分の SEC クロマトグラムの 115 から 210 ml にかけてブロードなピークが存在する。このブロードなピークは、Wax 及びパラフィン系粘着付与剤のピークであるが、通常 wax の分子量は 1,000 以下のものが使用されるのに対して、パラフィン系粘着付与剤の分子量は 1,000 以上のものが多いことから、保持容量で 120 から 140ml (分子量で 3,500 ~ 1,400) の領域を分取すれば、パラフィン系粘着付与剤を純粋な状態で分取することができる。

図4に分取によって得られたフラクションの IR スペクトルを示す。

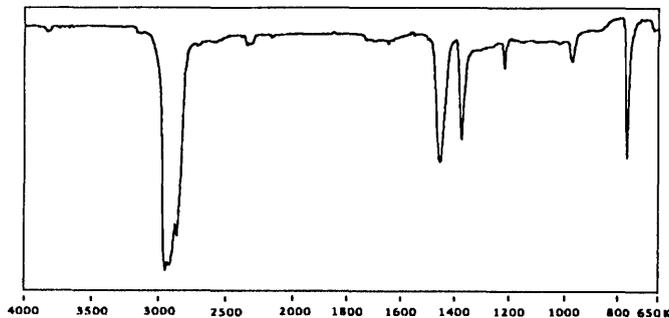


図4 図3のn-ヘキサン流出分のクロマトグラムで、保持容量140 mlで分取したフラクションのIRスペクトル

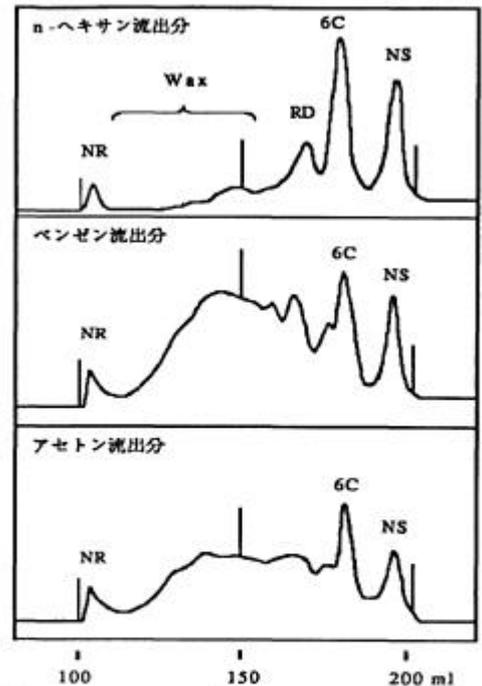


図1 クマロンインデン樹脂を含む加硫ゴム抽出液を簡易型シリカゲルクロマトによって分離したフラクションの SEC クロマトグラム

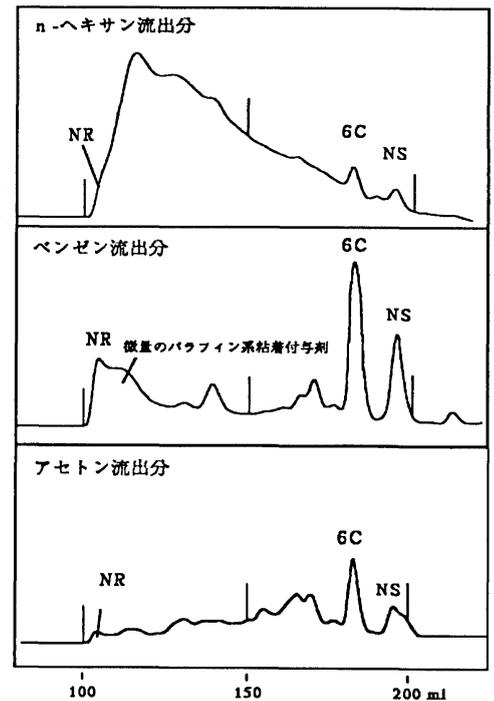


図3 パラフィン系樹脂を含む加硫ゴム抽出液を簡易型シリカゲルクロマトによって分離したフラクションの SEC クロマトグラム