

加硫したゴムの分析

竹元 賢治*, 渡邊 裕之*, 中村 文雄*

Analysis of Vulcanised Rubbers

Kenji TAKEMOTO*, Hiroyuki WATANABE* and Fumio NAKAMURA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

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

We made various vulcanised rubbers and examined the method to detect the structure of vulcanisation with sulphur. By using solid state ^{13}C nuclear magnetic resonance spectrometry (^{13}C -NMR) and pyrolysis gas chromatography (Py-GC), we detected the structure of vulcanisation with sulphur in natural rubber (NR). And by using raman spectrometry and Py-GC, we detected the structure of vulcanisation with sulphur in styrene-butadiene rubber (SBR). And by using Py-GC, we detected the structure of vulcanisation with sulphur in acrylonitrile butadiene rubber (NBR), ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) and polybutadiene rubber (BR). Especially, by using atomic emission detector (AED) as the detector of Py-GC, we detected the structure of vulcanisation with sulphur high sensitivity.

要 旨

本研究では、様々なゴムについて加硫を行い、その架橋構造を直接検出する方法について検討した。天然ゴム (NR) は、固体 ^{13}C -核磁気共鳴分光法 (^{13}C -NMR) 及び熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) により、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) はラマン分光法及び Py-GC により、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム (EPDM) 及びポリブタジエンゴム (BR) については、Py-GC によって硫黄による架橋構造を検出することが可能であった。特に、Py-GC の検出器に原子発光検出器 (AED) を用いることにより、硫黄架橋に関係した化学構造を反映する成分を高い感度で検出することができた。

1. 緒 言

近年のゴム工業の進歩により、様々なゴムが流通している。ゴムは、そのほとんどが硫黄による架橋により、強度の高い弾性に富んだゴム製品に加工されるが、中には、硫黄で架橋せずに、有機過酸化物や金属酸化物のような他の架橋剤により架橋し、ゴム製品として使用されているものもある。また、熱可塑性エラストマーのように、常温では架橋ゴムと同様なゴム弾性を示す材料もあり、ゴム製品と一口に言っても、その種類は多岐にわたっている。

このようなゴムの中には、一般的な条件で硫黄による架橋を行った際、関税率表第40類注4(a)の要件を満たさず、合成樹脂として第39類に分類されるものもある。また、この要件の試験の際に、硫黄による架橋構造が形成されたか否かの判別は、溶媒に対する溶解性の変化で確認している。

そこで今回、溶解性の変化以外に架橋の有無を直接的に判別する方法として、固体 ^{13}C -核磁気共鳴分光法 (^{13}C -NMR 法)、ラマン分光法及び熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) を検討した。これらの分析法により、様々なゴム及びそれらを加硫したものについてデータ収集を行い、硫黄による架橋構造を直接検出する方法について検討した。

2. 実 験

2. 1 試料

以下のゴム(いずれも関税中央分析所蔵品)

天然ゴム(NR)

スチレン-ブタジエンゴム(SBR)

アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)

イソブチレン-イソプレンゴム(IIR)

エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム(EPDM)

ポリブタジエンゴム(BR)

スチレン-エチレン-ブテン-ブタジエンゴム(SEBS)

の7種類及びこれらを加硫したもの(加硫条件は当所の一般的な条件)

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

2. 2 分析装置及び測定条件

2. 2. 1 固体 NMR 法

装置 : CMX-300(日本電子(株)製)

測定条件 : 観測核 ^{13}C 、待ち時間 5 秒、測定法 PST (pulse saturation) /MAS (magic angle spinning) 法

2. 2. 2 ラマン分光法

装置 : ニコレ IR spectrometer Magna760/FT-Raman Module

測定条件 : 積算回数 1200 回、分解能 4 cm^{-1} 、レーザーパワー 1 W

2. 2. 3 Py-GC

装置 : ガスクロマトグラフ 6890A (Agilent 製) の注入口に、熱分解装置 PY-2020 (FRONTIER LAB JAPAN 製) を直結したシステムを使用した。

測定条件 : 熱分解温度 550°C 、分離カラム HP-5 ($30\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)、注入口温度 300°C 、検出器温度 320°C 、キャリアガス He (スプリット比 50:1)、GC オープン温度 50°C (2 分) $\rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{分} \rightarrow 320^\circ\text{C}$ (10 分)、検出器 水素炎イオン化検出器 (FID)、原子発光検出器 (AED) 及び質量分析計 (EI 法)

2. 3 実験方法

2. 3. 1 固体 NMR

天然ゴム、各種合成ゴム及びそれらに加硫したものをそれぞれ凍結粉碎し、固体 NMR 用試料管に詰め、NMR 装置で ^{13}C -NMR スペクトルを測定した。

2. 3. 2 ラマン分光法

天然ゴム、各種合成ゴム及びそれらに加硫したものを適当な大きさに切り取り、サンプルホルダーに挿入し、上記の条件で測定した。

2. 3. 3 Py-GC

白金製試料カップに約 $300\text{ }\mu\text{g}$ の試料を秤取し、熱分解装置に設置し、試料カップを 550°C に保った熱分解炉に自由落下させ、瞬間的な熱分解を行い、生じた熱分解生成物を分離カラムで分離したものを、水素炎イオン化検出器 (FID) で検出し、パイログラムを得た。また、同様の条件で測定し、原子発光検出器 (AED) による検出を行い、炭素及び硫黄のパイログラムを得た。ピークの同定には、質量分析計を用いた。

3. 結果及び考察

3. 1 固体 ^{13}C -NMR 法

加硫前後を比較した NR の固体 ^{13}C -NMR スペクトルを Fig.1 に示す。加硫後のスペクトルにおいて加硫前には検出されないシグナルが、 $45\sim 60\text{ ppm}$ の領域に検出された。これらのシグナルは、硫黄で架橋された炭素に特有のシグナルであり¹⁾²⁾、NR において、硫黄による架橋構造を直接検出することができた。

Fig.2 に加硫前後を比較した BR の固体 ^{13}C -NMR スペクトルを示す。NR と類似して $45\sim 52\text{ ppm}$ の領域に硫黄で架橋された炭素に特有のシグナルが検出された³⁾。従って、BR においても硫黄に

よる架橋構造を直接検出することができた。

Fig.3 に SBR、NBR、IIR、EPDM 及び SEBS の加硫後の固体 ^{13}C -NMR スペクトルを示す。これらの加硫ゴムについては、加硫 NR と加硫 BR では検出された、硫黄により架橋された炭素のシグナルが検出されなかった。これらの加硫ゴムは、有機溶媒に対する溶解性が加硫操作前と著しく変化しており、硫黄による架橋はされているものと考えられるが、シグナルが検出されないのは、これらのゴム分子中の二重結合が少ないこと、もしくはゴムと反応して架橋された硫黄の数が少ないこと等が考えられる。更には、固体 ^{13}C -NMR の感度も低いいため、架橋構造が検出できなかったものと考えられる。

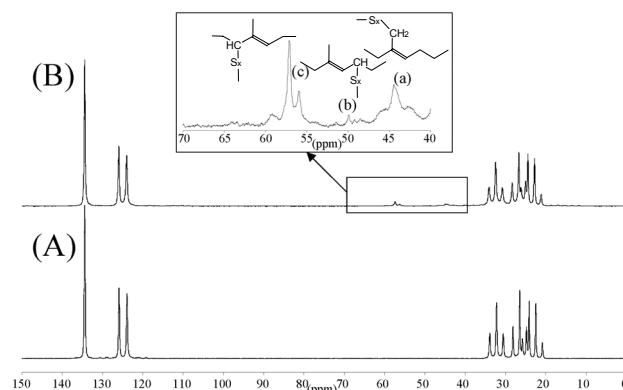


Fig. 1 The ^{13}C PST/MAS NMR spectra of (A) NR and (B) vulcanized NR.

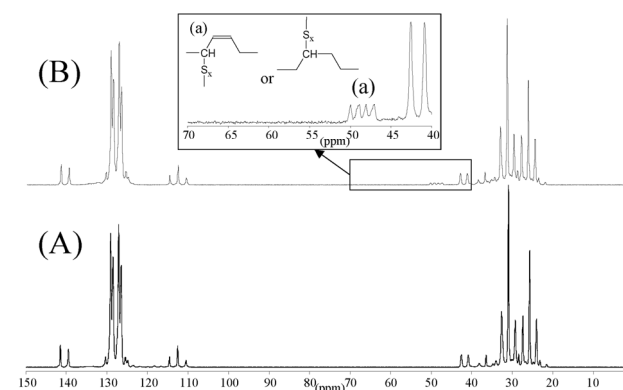


Fig. 2 The ^{13}C PST/MAS NMR spectra of (A) BR and (B) vulcanized BR.

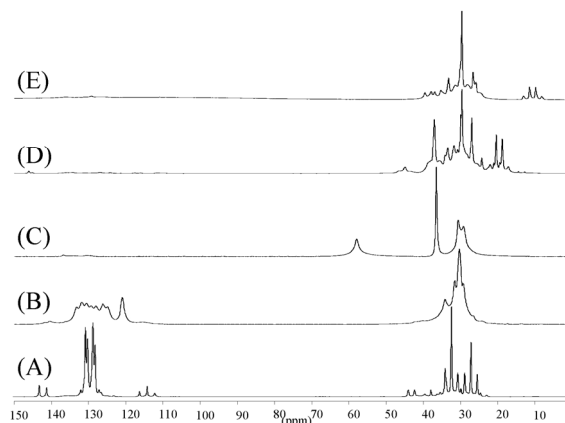


Fig. 3 The ^{13}C PST/MAS NMR spectra of various vulcanized rubbers, (A) SBR, (B) NBR, (C) IIR, (D) EPDM and (E) SEBS.

3. 2 ラマン分光法

加硫前後を比較した SBR のラマンスペクトルを Fig.4 に示す。加硫後のスペクトルにおいて 438 cm^{-1} 、 475 cm^{-1} 及び 509 cm^{-1} に、加硫前には検出されないピークが検出された。これらのうち、 438 cm^{-1} 及び 475 cm^{-1} のピークは、遊離の硫黄分子も観測される領域のため、架橋結合した硫黄のピークが検出されているかどうかは不明である。しかし、 509 cm^{-1} には架橋結合した硫黄のピークが分離して観測され⁴⁾、SBR では、ラマン分光法により、硫黄による架橋構造を直接検出することができた。

Fig.5 に加硫後の NR、NBR、IIR 及び EPDM のラマンスペクトルを示す。これらの加硫ゴムについては、架橋結合した硫黄のピークが、遊離の硫黄分子のピークと分離して観測されず、硫黄による架橋構造を直接検出することができなかった。

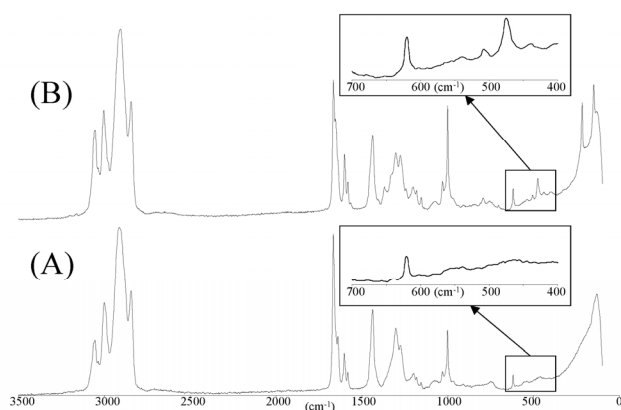


Fig. 4 Raman spectra of (A) SBR and (B) vulcanized SBR.

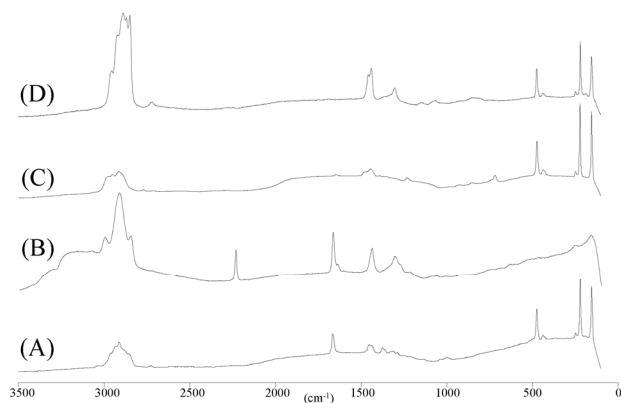


Fig. 5 Raman spectra of various vulcanized rubbers, (A) NR, (B) NBR, (C) IIR and (D) EPDM.

3. 3 Py-GC

加硫後の NR、SBR、NBR、EPDM、IIR 及び SEBS を熱分解して得られたパイログラム (AED を用いて選択的に硫黄のピークを検出したもの) を Fig.6 に示す。また、ピークの同定には、質量分析計を用いた。NR については、多数のピークが検出され、保持時間約 3 分及び 4 分に硫黄の架橋構造を反映する成分であるチオフェン類が検出された⁵⁾。また、SBR、NBR 及び EPDM については、NR と同様にチオフェン類が検出され、さらに保持時間 11

分以降には、加硫促進剤由来のピークが検出された。従って、NR、SBR、NBR 及び EPDM については、AED を用いることにより、硫黄架橋に関係した化学構造を反映する成分を検出することができた。一方、IIR については、チオフェン類のピークは検出されなかったが、他の硫黄のピークは多数検出された。SEBS については、チオフェン類のピークは検出されず、遊離の硫黄分子のピークが検出された。従って、IIR 及び SEBS については、硫黄架橋に関係した化学構造を反映する成分を検出することができなかったが、SEBS と比較して IIR で検出される硫黄のピークは多く、これらのピークが、ゴム分子と硫黄分子の何らかの化学反応に由来している可能性もある。

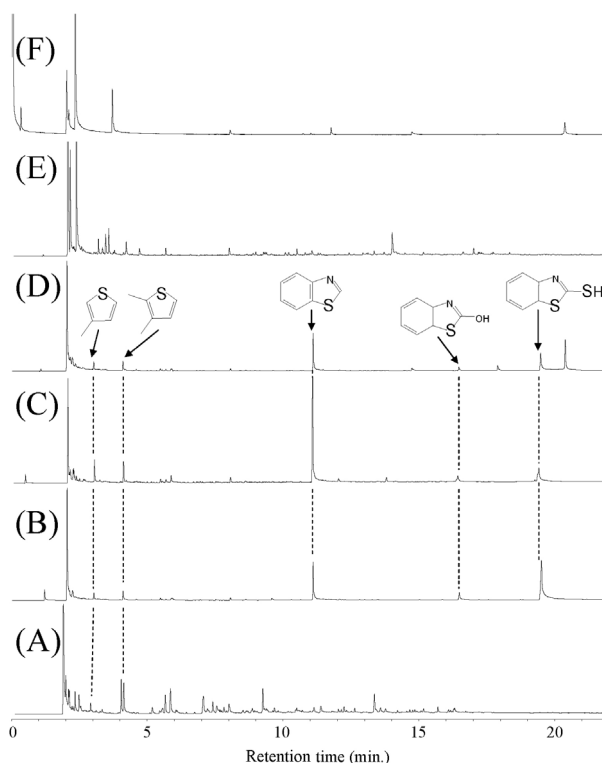


Fig. 6 Comparison of pyrograms of various vulcanized rubbers, (A) NR, (B) SBR, (C) NBR, (D) EPDM, (E) IIR and (F) SEBS.

4. 要 約

様々なゴムについて硫黄による架橋を行い、その架橋構造を直接検出する方法について検討した。天然ゴムは ^{13}C -NMR 法及び Py-GC により、SBR はラマン分光法及び Py-GC により、NBR、EPDM 及び BR については Py-GC により、硫黄による架橋構造を検出することが可能であった。特に、Py-GC の検出器に AED を用いることにより、硫黄架橋に関係した化学構造を反映する成分を高い感度で検出することができた。一方、IIR 及び SEBS については、架橋構造を検出することができなかったため、熱分解ガスクロマトグラフィーの条件の変更や他の分析方法を検討していく必要がある。

文 献

- 1) A.M.Zaper, J.L.Koenig: *Rubber Chemistry and Technology*, **60**, 252 (1987).
- 2) A.M.Zaper, J.L.Koenig: *Rubber Chemistry and Technology*, **60**, 278 (1987).
- 3) A.M.Zaper, J.L.Koenig: *Die Makromolekulare Chemie*, **189**, 1239 (1988).
- 4) M.M.Coleman, J.R.Shelton, J.L.Koenig: *Rubber Chemistry and Technology*, **45**, 173 (1971).
- 5) H.Nakagawa, S.Tsuge, K.Murakami: *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **10**, 31 (1986).