

高分解能TG-TOFMSを用いたスチレンブタジェンゴムの発生ガス分析①

関連製品:質量分析計(MS)

はじめに

スチレンブタジエンゴム(SBR)は自動車のタイヤや工業用品の他、リチウム電池の負極バインダー材料など様々な製品に使用されている。SBRを含む多くの合成ゴム製品には加硫促進剤など様々な添加剤が使用されておりており、加熱により発生するガスの情報は、製品の特性や品質、および安全性を評価する上で極めて重要となる。

熱重量-質量分析法(TG-MS法)は、加熱に伴う質量変化と発生ガスの定性情報を相関付けて取得することが可能であり、合成ゴムの分析に有効である。一方でクロマトグラム分離を介さない手法であることから、大量発生するゴムの熱分解物(主に炭化水素)により、微量成分の分析が困難という課題がある。この対策として、高分解能TOFMS JMS-T2000GCによる質量分離について検討を行い、有用な結果が得られたので報告する。なお本報告では一般的なイオン化であるEI法で得られた結果を、続報MSTips344では電子捕獲イオン化(Electron Capture Ionization:ECI)法で得られた結果について報告する。

実験

サンプルには市販のSBRゴムを用いた。TGにはNETZSCH社製のSTA2500 Regulusを用い、加熱により発生したガスをJMS-T2000G に導入し分析した(Figure 1)。JMS-T2000GCのイオン化法はEI法を用いた。Table 1にTG-MS測定条件の詳細を示す。

Sample	1mg
TG	STA 2500 Regulus (NETZSCH社製)
Furnace temp.	45°C→10°C/min→600°C
Transfer-line temp.	300°C
Transfer-line column	Blank capillary tube, 3m, I.D.0.32mm
Atmosphere	He, 100mL/min
Split ratio	50:1
Furnace	600°C
MS	JMS-T2000GC (JEOL)
Ionization	EI, Ionization Energy 70eV
Mass range	<i>m/z</i> 10~800
lon source temp.	300°C
GC-ITF temp.	300°C

Table 1. Measurement conditions



Figure 1. JMS-T2000GC with TG

結果

Figure 2にSBRゴムのTG曲線とTICクロマトグラムを示す。220℃付近および430℃付近に重量減少を伴う発生ガスのピーク(Peak 1、2)が観測された。



Figure 2. TG Curve and TIC chromatogram

Figure 3にPeak1および2のマススペクトルを示す。いずれのマススペクトルからもm/z 14 (CH₂)間隔のイオンが多数観測されており、ラ イブラリーサーチによる定性解析は困難であるが、高分解能TOFMSを用いることで組成推定により、主要なイオンの定性が可能である。 Peak 1の主要成分は添加剤のDEHP、Peak 2の主要成分はSBRの主要熱分解物であるTolueneと推定された。



Figure 3. Mass spectra of TICC' peak 1 / 2

Figure 4にm/z 34付近およびm/z 64付近を拡大したPeak 2のマススペクトルを示す。m/z 33.9872はH₂S、m/z63.9611はSO₂、m/z64.0303はC₅H₄と推定された。低分解能MSではイオンが干渉し分析が困難となる低分子ガスについても高分解能TOMSを用いることで分離して検出する事が可能である。



Figure 4. Mass spectra of TICC' peak 2 (Around m/z 34 and 64)

Figure 5に300℃付近および400℃付近のマススペクトルを示す。300℃付近のマススペクトルからは乳化剤として使用されるロジン成分のDehydroabietic acidおよび老化防止剤として使用されるTri-styrenated phenol (=2,4,6-Tris(1-phenylethyl)phenol)と推定されるイオンが観測された。400℃付近のマススペクトルからは加硫促進剤として使用される2-Mercaptobenzothazoleおよびその熱分解物であるBenzothiazoleと推定されるイオンが観測された。



Figure 5. Mass spectra at 300°C and 400°C



Figure 6. TICC and EIC ($m/z \pm 0.01Da$)

まとめ

TG-MS法での合成ゴム分析における課題であった微量成分の分析に対し、高分解能TOFMSが持つ高い質量分離能力と組成推定による定性の有効性 が確認できた。この手法は合成ゴムや樹脂製品の開発や安全性の評価において活躍が期待できる。

参考文献

- [1] 渡辺壱,寺前紀夫:日本ゴム協会誌,90,12,(2017)
- 安藤慎二,深町真治:日本ゴム協会誌,82,2,(2009) [2]
- [3] 有我望:日本ゴム協会誌, 79, 6, (2006)
- [4] 原田美奈子:日本ゴム協会誌, 88, 6, (2015) [5] 山中樹好, 横山晃, 小池芳弘:日本ゴム協会誌, 51, 4, (1978)

Copyright © 2021 JEOL Ltd. このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

JEOI 日本電子株式会社 本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL: (042) 543-1111(大代表) FAX: (042) 546-3353 www.jeol.co.jp ISO 9001 · ISO 14001 認証取得



〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル 業務統括センター TEL:03-6262-3564 FAX:03-6262-3569 デマンド推進本部 TEL:03-6262-3560 FAX:03-6262-3577 SI販促室 TEL:03-6262-3567 FAX:03-6262-3577 セミコンダクタ・ソリューションセールス部 TEL:03-6262-3567 産業機器営業部 TEL:03-6262-3570 東京事務所 SI営業本部 ーション販促室 TEL:03-6262-3571 SE事業戦略本部 SE営業グループ TEL:042-542-2383(本社・昭島製作所) MEYUユ