反応熱脱着-GC/MSによる加硫スチレン-ブタジエンゴム中のステアリン酸の定量分析

渡 辺 壱^{1*}・中 島 眞 理²

Quantitative Analysis of Stearic Acid in Vulcanized Styrene-butadiene Rubber by Thermally Assisted Hydrolysis and Methylation Using GC/MS

Atsushi WATANABE¹ and Mari NAKAJIMA² (¹ Frontier Laboratories Ltd., 1-8-14 Saikon, Koriyama, Fukushima 963-8862, Japan, ² Bridgestone Co., Tire Standard & Regulation office, 3-1-1, Ogawahigashi, Kodaira, Tokyo 187-8531, Japan) ichi@frontier-lab.com

The concentration of stearic acid in vulcanized rubbers affects the physical properties of the rubber. Properties such as hardness, tensile strength, and compression set are directly related to the stearic acid content. There exists a need for a quantitative analytical method for the determination of stearic acid in rubber. This report illustrates two methods which can be used for the measurement of stearic acid in styrene butadiene rubber (SBR): thermal desorption (TD)-GC/MS and reactive thermal desorption (or thermally assisted hydrolysis and methylation (THM))-GC/MS. TD-GC/MS analysis is a simple procedure for the determination of the fatty acids in SBR but the quantitative results are not necessarily satisfactory, as measured by relative standard deviation (RSD) for the determined values. This is attributed to the carboxylic acid group which may interact with the stationary phase coated on the separation column. This assumption is rationalized by the appearance of the asymmetric peak of the free fatty acid. On the other hand, THM-GC/MS analysis is a simple analytical method and the experimentally obtained concentration of the methyl ester agrees well with the known concentration. Precision is less than 3.2 % in RSD.

(Received on April 8, 2015)

Key Words : Stearic Acid, Vulcanized Rubber, Styrene Butadiene Rubber (SBR), Thermal Desorption (TD)-GC/MS, Thermally Assisted Hydrolysis and Methylation (THM)-GC/MS, Reactive Thermal Desorption

1. 緒 言

ゴムは工業的にも、日常的にも広く使用されているポリマーの一つである。また、金属酸化物など種々の助剤を加える硫黄加硫により、その化学的・物理的特性が飛躍的に改善される¹⁾。それらの助剤の中でも、酸化亜鉛 (ZnO) はステアリン酸存在下では最も効果的な活性剤として知られており²⁻⁴⁾、ZnOが持つ高い活性度は、加硫工程前の

ステアリン酸亜鉛の錯化合物によるものとされている⁵⁾。また、ステアリン酸亜鉛は、成形金型使用時の離型剤としての働きも知られている^{2, 6, 7)}。このようなステアリン酸亜鉛の働きはゴム中の濃度に大きく依存するため¹⁾、ゴム中のステアリン酸の定量分析は、ゴム製品の品質管理の観点から見て非常に重要である。

一般的にゴム中の添加剤の分析では、ソックスレー溶媒

渡辺 壱；フロンティア・ラボ㈱ 企業戦略部（〒963-8862 福島県郡山市菜根1-8-14）常務取締役。平成15年、福島高専物質工学科卒業。平成21年、ブリティッシュコロンビア大学商学部卒業。平成22年、フロンティア・ラボ㈱入社、現在に至る。専門は、熱分解。

中島 眞理；㈱ブリヂストン 市場情報解析・規格・法規戦略部（〒187-8531 東京都小平市小川東町3-1-1）。昭和50年日本女子大学家政学部家政理学科一部化学専攻（現理学部物質生物科学科化学）卒業。同年ブリヂストンタイヤ㈱研究部機器分析課（現㈱ブリヂストン）入社、現在に至る。専門は、ゴム分析、機器分析。一般社団法人日本ゴム工業会 ISO-TC45 国内審議委員会化学試験方法分科会主査、経済産業省日本工業標準調査会化学・環境技術専門委員会委員。

抽出法を用いて試料の前処理を行い、ガスクロマトグラフィー (GC)、ガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS) や液体クロマトグラフィー分析が用いられている。ジクロロメタンによる溶媒抽出法では、定量的に目的物質を回収するために24時間の抽出時間が必要になる場合がある^{8, 9)}。一方、近年、ポリマー中の揮発性および準揮発性添加剤の分析では、試料の前処理を必要とせず、固体ポリマー試料を直接加熱する発生ガス分析 (EGA)、熱脱着 (TD)、熱分解 (PY)-GCや-GC/MS分析も用いられている¹⁰⁾。しかし、ステアリン酸などの極性の高い脂肪酸は、GCの試料注入口部や分離カラム等に存在する僅かな活性点に吸着されやすいため、クロマトグラフ上には強くテーリングしたピークとして出現することが多く、定量分析の精度低下の原因となる問題がある。

水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)¹⁰⁻¹¹⁾ 共存下における反応熱脱着 (THM)-GC法は、ポリマー中に含まれる高極性添加剤の分析に有効である。例えば、ポリプロピレン (PP) 中に含まれるオリゴマー型で分子量数千のヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) では、THM-GC法を用いた微量定量分析が報告されている¹²⁻¹⁴⁾。TMAH共存下で300℃程度の熱脱着温度で反応を行うと、PP自体は分解することなく、HALS内のエステル結合を選択的に切断でき、GC分析に適したメチル化誘導体が生成される。そこで本研究では、THM-GC/MS法を用いて加硫スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 中のステアリン酸の定量分析をすることを試みた。SBR試料中のステアリン酸の定量値を求める前段階の測定として、(1) 試料に添加するTMAHの量、(2) 静置時間、そして(3) 反応温度条件の最適化を検討した。理想的なTHM反応では、SBR試料中に含まれるステアリン酸亜鉛 (およびパルミチン酸亜鉛) の脂肪酸成分および遊離ステアリン酸 (およびパルミチン酸) がメチルエステル化され、それらのピークがクロマトグラム上で観測されると推測した。

2. 実 験

・ 試料調製と実験操作

本研究では、乳化剤を含まない溶液重合SBRにカーボンプラック (31.9 wt%), 酸化亜鉛 (1.91 wt%), 硫黄 (1.12 wt%), ステアリン酸 (0.64 wt%), および加硫促進剤 (tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (0.64 wt%)) を配合したシート状の加硫SBR試料 (厚さ: 2 mm) を用いた。マイクロパンチャー (フロンティア・ラボ社) を用いてSBRシートから円柱形状片 (内径: 0.5 mm) を打ち抜き、更にナイフを用いて細かく切断した。その後、細断したサンプル約200 μgを秤量した後、不活性化処理済ステンレス製試料カップ (フロンティア・ラボ社, 外径: 4.2 mm, 肉厚: 0.1 mm, 高さ: 8

mm) に採取した。EGA/MSおよびTD-GC/MS測定では、サンプルを入れた試料カップを縦型加熱炉型熱分解装置 (EGA/PY-3030D, フロンティア・ラボ社) の加熱炉内に落下させて測定を行った。THM-GC/MS測定では、サンプルを入れた試料カップへ25 wt% TMAHメタノール溶液 (シグマアルドリッチ社) を数マイクロリットル注入し、一定時間静置した後、TD-GC/MS測定と同様に試料カップを熱分解装置の加熱炉内に落下させて測定を行った。

・ 分析装置

Figure 1に、EGA/MS, TD-GC/MS¹⁵⁾ およびTHM-GC/MS¹⁶⁾ 測定に使用した装置の概略図を示す。MSを検出器としたGCの注入口に、縦型加熱炉型熱分解装置を直結した分析システムを用いた。最適な熱脱着温度条件を得るために、不活性化処理済の金属チューブ (EGAチューブ, フロンティア・ラボ社, 長さ2.5 m, 内径0.15 mm) を注入口とMSの間に接続してEGA-MS測定を行った。このとき、ベントフリーGC/MSアダプター (フロンティア・ラボ社) を使用することで、質量分析計の真空度を開放することなく、GCオープン内のキャピラリー分離カラムとEGAチューブの交換が可能になり¹⁷⁾、EGA-MS測定後直ちにTD-GC/MS測定を開始できる。EGA-MS測定では、昇温速度20℃/minで100℃から700℃まで試料を加熱した。GCオープン温度は300℃に保持し、スキャン速度は0.2 scan/sec, スキャン範囲は m/z 29-550に設定した。熱分解装置とGCのインターフェース温度およびGC注入口温度はそれぞれ320℃と300℃に設定した。キャリアガスにはヘリウムを使用し、SBR試料を加熱することによって発生するガスはスプリット比1/100でEGAチューブまたは分離カラムに流量1.0 mL/minで導入した。TD-およびTHM-GC/MSによる分離分析には、5 %ジフェニル95%ジメチルポリシロキサン (Ultra ALLOY® UA5-30M-0.25F, フロンティア・ラボ社, 長さ30 m, 内径0.25 mm, 膜厚0.25 μm) を使用した。GCオープン温度は初期温度70℃ (3 min 保持), 昇温速度20℃/min, 最終温度280℃の条件に設定した。

Figure 1 Schematic diagrams of (a) EGA-MS system, and (b) TD-GC/MS and THM-GC/MS system using a temperature programmable pyrolyzer

3. 結果と考察

3.1 発生ガス分析による熱脱着温度条件の最適化

EGA-MS測定によって得られたSBR試料のサーモグラムをFigure 2に示す。加熱炉の温度を昇温速度20℃/minで100℃から700℃まで加熱して得られたTICサーモグラム (Figure 2 (a)) では、200℃から320℃ (Zone A) および350℃から600℃ (Zone B) の二つのピークが観測された。ステアリン酸 (MW = 284.48) およびパルミチン酸 (MW = 256.42) の分子イオンに相当する m/z 284および m/z 256の抽出イオンサーモグラムをFigure 2 (b) と (c) に示す。Figure 3 (a) に示すようにこれらのイオンがZone Aの平均化マススペクトルに明確に観測され、脂肪酸の代表的フラグメントイオンとされる m/z 129 ($[C_6H_{12}COOH]^+$) および m/z 73 ($[C_2H_4COOH]^+$) も観測された¹⁸⁾。一方、脂肪酸の分子イオンである m/z 284と256の二つのイオンはZone Bでは明確に観測されなかつ

Figure 2 EGA thermograms of the SBR sample measured by EGA-MS: (a) TIC thermogram. Thermograms measured at specific mass numbers for (b) stearic acid (m/z 284), and (c) palmitic acid (m/z 256).

Figure 3 Average mass spectra of (a) Zone A and (b) Zone B in the TIC thermogram (Figure 2. (a)) of the SBR sample.

た (Figure 3 (b)). この領域で観測されるイオンの大部分はSBR試料の熱分解によるものである。従って、SBR試料中のステアリン酸とパルミチン酸の定量に最適なTD-GC/MS温度条件としてZone A近辺の温度を選択し、最適熱脱着温度条件は初期温度100℃ (5 min 保持), 昇温速度20℃/min, 最終温度350℃とした。

3.2 熱脱着分析

TD-GC/MS測定によって得られたSBR試料のTICクロマトグラムをFigure 4 (a) に示す。図中の各ピークは対応するマススペクトルとの比較によって同定した。SBR試料を100℃から350℃まで加熱することによって、アニリン (AN), ベンゾチアゾール (BZT), ベンゾイミダゾール (BZI), パルミチン酸, ステアリン酸などの揮発性有機化合物が観測された。本研究では、ステアリン酸とパルミチン酸の検出に注目した。Figure 4 (b) と (c) にステアリン酸とパルミチン酸の分子イオンに相当する m/z 284および m/z 256の抽出イオンマスクロマトグラムおよび拡大したピーク形状も図中に示す。Figure 4 (b) と (c) 上では、明らかに脂肪酸ピークのテーリングが観測された。このテーリングは脂肪酸と分離カラムおよびGC注入口のライナー (ガラスチューブ) の内壁に存在する塩基性活性点との相互作用に起因するものと考えられる。本研究における測定条件下では、ピーク面積の再現性は十分でなく、5回の繰り返し測定での相対標準偏差 (RSD 値) は7.8%であった。この結果より、SBR試料中のステアリン酸の高精度な定量分析には、TD-GC/MS法は適切な分析方法ではないことが推測される。

Figure 4 Gas chromatograms of the SBR sample measured by TD-GC/MS. (a) TIC chromatogram. Chromatograms measured at specific mass numbers for methyl ester s of (b) stearic (m/z 284), and (c) palmitic acid (m/z 256). An expanded chromatographic peak is also given for each fatty acid methyl ester.

3.3 THM-GC/MS条件の最適化とステアリン酸の定量分析

TD-GC/MS法の問題点を解決するために、脂肪酸をそのメチル誘導体化とする THM-GC/MS 測定を行った。TMAH 2 μ L を試料へ添加して、350 $^{\circ}$ C に設定した加熱炉中心部に自由落下させて測定を行った。THM-GC/MS 測定によって得られた TIC クロマトグラムを Figure 5 に示す。Figure 4 (a) と比較すると、Figure 5 (a) では THM 反応によってクロマトグラムが簡素化され、THM 反応が完全に進行したことも確認できる。このクロマトグラムでは、脂肪酸のメチルエステル誘導体（パルミチン酸メチルおよびステアリン酸メチル）はそれぞれ保持時間 9 分と 10 分に明確に観測される。これらのピークの同定は観測されたマススペクトルおよび保持時間を標準物質と比

Figure 5 TD chromatograms of the SBR sample measured by THM-GC/MS. (a) TIC chromatogram. TD chromatograms measured at a specific mass number for (b) stearic (m/z 298), and (c) palmitic acid (m/z 270). An expanded chromatographic peak is also given for each fatty acid.

Figure 6 Relationship between the amount of TMAH solution and the sum of the peak intensities of methyl stearate and methyl palmitate. The peak intensity was normalized by the sample weight (ca. 200 μ g).

較することにより行った。Figure 5 (b) および (c) に示すように、脂肪酸のメチルエステルを分子イオンで観測した場合のクロマトグラムではピーク形状は対称形であり、テーリングもないことがわかる。理想的な THM 反応では、遊離の脂肪酸と同様にステアリン酸亜鉛とパルミチン酸亜鉛もまたメチルエステル誘導体に変換されるため、THM-GC/MS 法によって得られた SBR 試料中の脂肪酸の定量値には遊離の脂肪酸とその亜鉛化合物の合計が含まれていることになる。

3.4 TMAH 添加量と THM 静置時間の最適化

最初に、THM-GC/MS 法における TMAH の添加量に対する反応効率について、SBR 試料 200 μ g を使用して TMAH の添加量を 1 から 5 μ L まで変化させて検討した。クロマトグラム上の脂肪酸メチルエステル誘導体（ステアリン酸メチルとパルミチン酸メチル）の二つのピークの面積の合計と TMAH の添加量の関係を Figure 6（ピーク面積は SBR 試料量で正規化済み）に示す。ピーク面積は、TMAH を 1 μ L から 2 μ L まで添加するに従って増加するが、2 μ L から 5 μ L の添加では、その値はほぼ一定である。これは、おそらく SBR 試料が TMAH に完全に浸されていないため、TMAH の添加量が 1 μ L では反応を完結するには不十分であると考えられる。Figure 6 の結果より、以降の実験では TMAH の添加量を 2 μ L とした。

次に、SBR 試料に TMAH を添加してから THM-GC/MS 測定を開始するまでの時間を変化させて THM 反応に必要な静置時間を検討した。結果を Figure 7 に示す。SBR 試料に TMAH を添加直後に THM-GC/MS 測定を開始した場合、メチルエステルのピーク面積の合計は約 72,000 カウントであったが、Figure 7 に示すように静置時間 20 分付近で最大となった。TMAH は固体の SBR 試料に拡散し反応するにはある程度時間が必要になることは容易に理解できる。一方、静置時間が 20 分を超えるとピーク面積は次第に減少する。この減少は TMAH の強い塩基性のため THM 反応で塩基触媒として働くためと考えられる。更に、塩基性の TMAH は大気中の二酸化炭素と反応するため¹⁹⁾、その活性度が低下することも考えられる。従って、以降の

Figure 7 Relationship between the THM reaction time and the sum of the peak intensities of methyl stearate and methyl palmitate. The peak intensity was normalized by the sample weight (ca. 200 μ g).

Figure 8 Relationship between the THM reaction temperature and the sum of the peak intensities of methyl stearate and methyl palmitate. The peak intensity was normalized by the sample weight (ca.200 μ g).

Table 1 Concentration of stearic acid and palmitic acid in the SBR sample determined by THM-GC/MS

Amount of SBR sample (μ g)	Stearic acid (wt %)	Palmitic acid (wt %)	Total acid (wt %)
197	0.456	0.160	0.616
194	0.441	0.155	0.596
203	0.449	0.152	0.601
202	0.479	0.156	0.635
204	0.479	0.159	0.639
Average	0.461	0.156	0.617
RSD (%) *	3.84	2.12	3.16

*For 5 repeated measurements.

実験は静置時間を20分として行った。

3.5 反応温度の最適化

最後に、THM反応における反応温度の効果について検討した。ピーク面積強度を熱分解装置の加熱炉温度に対してプロットした結果をFigure 8に示す。図から明らかにピーク強度は300℃で最大となる。加熱炉温度が300℃以下の場合にはピーク強度低下が見られた。この理由として、SBR試料からの揮発成分の熱脱着が不十分なことと、脂肪酸とのTHM反応が不十分なことが考えられる。加熱炉温度が300℃以上の場合も、ピーク強度の減少が見られる。これは、特に硫黄の存在下で脱カルボン酸反応などの副反応により高温での脂肪酸の熱分解が生じるためと考えられる²⁰⁾。この結果より、THM-GC/MSによるSBR試料中の脂肪酸の定量では、最適加熱炉温度として300℃を選択した。

3.6 THM-GC/MS法によるステアリン酸の定量分析

本研究で得られた最適条件（SBR試料量約200 μ g, TMAH 2 μ L, 静置時間20分, 加熱炉温度300℃）下で、SBR試料量中のステアリン酸の定量分析をTHM-GC/MS

法を用いて行った。ステアリン酸の絶対検量線はステアリン酸メチルとパルミチン酸メチルの標準物質（東京化成工業社）を用いて作成した。SBR試料を5回連続測定し、相対標準偏差（RSD）値を求めた結果をTable 1に示す。SBR試料の5回測定での平均値はステアリン酸含有量として0.62 wt%であり、配合量の0.64 wt%と良い一致が見られた。また再現性（RSD値）は3.2%が得られ、TD-GC/MS法で得られたRSD値（7.8%）より大きく改善した。

4. ま と め

以上の結果より、本法はゴム中に添加された脂肪酸の定量分析法として、何ら特別な前処理を必要としない簡便かつ信頼性の高い手法であることがわかった。

References

- 1) Coran, A. Y.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 24-30 (2003)
- 2) Helaly, F. M.; El Sabbagh, S. H.; El Kinawy, O. S.; El Sawy, S. M.; *Materials & Design*, **32**, 2835-2843 (2011)
- 3) Chukwu, M. N.; Madufor, I. C.; Ayo, M. D.; Ekebafé, L. O.; *Pacific J. Sci. Technol.*, **12**, 344-350 (2011)
- 4) Onyeagoro, G. N.; *Acad. Res. Int.*, **3**, 499-509 (2012)
- 5) Heideman, G.; Noordermeer, J. W. M.; Datta, R. N.; van Baarle, B.; *RUBBER CHEM. TECHNOL.* **78**, 245-257 (2005)
- 6) Utsumi, M.; Nagata, K.; Suzuki, M.; Mori, A.; Sakamoto, I.; Torigoe, Y.; Kaneeda, T.; Moriya, H.; *J. App. Polym. Sci.*, **87**, 1602-1609 (2003)
- 7) Hoover, J. W.; Wheeler, M. E.; Fusco, J. V.; Kaufman, H. L.; *Rubber additive and rubber compounds*, US patent 5650454 (1997)
- 8) Lattimer, R. P.; Harris, R. E.; Rhee, C. K.; Schulten, H. R.; *Anal. Chem.*, **58**, 3188-3195 (1986)
- 9) Bertoncini, N. D.; van der Wielen, F. W. M.; de Voogt, P.; Erlandsson, B.; Schoenmakers, P. J.; *J. Pharm Biomed Anal.*, **35**, 1059-1073 (2004)
- 10) Bart, J. C. J.; *Polym. Test.*, **20**, 729-740 (2001)
- 11) Challinor, J. M.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **61**, 3-34 (2001)
- 12) Kimura, K.; Yoshikawa, T.; Taguchi, Y.; Ishida, Y.; Ohtani, H.; Tsuge, S.; *Analyst*, **125**, 465-468 (2000)
- 13) Taguchi, Y.; Ihida, Y.; Tsuge, S.; Ohtani, H.; Kimura, K.; Yoshikawa, T.; Matsubara, H.; *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 221-227 (2004)
- 14) Taguchi, Y.; Ishida, Y.; Ohtani, H.; Bekku, H.; Sera, M.; *Anal. Sci.*, **20**, 495-499 (2004)
- 15) Watanabe, C.; Teraishi, K.; Tsuge, S.; Ohtani, H.; Hahimoto, K.; *J. High Res. Chromatogr.*, **14**, 269-272 (1991)
- 16) Tsuge, S.; Ohtani, H.; Watanabe, C.; Kawahara, Y.; *Am. Lab.* **35(1)**, 32-37; **35(3)**, 48-52 (2003)
- 17) Watanabe, C.; Takeda, S.; Freeman, R. R.; Ohtani, H.; *Anal. Sci.*, **27**, 1087-1090 (2011)
- 18) Ribechini, E.; Modugno, F.; Baraldi, C.; Baraldi, P.; Colombini, M. P.; *Talanta*, **74**, 555-561 (2008)
- 19) Levitin, G.; Myneni, S.; Hess, D. W.; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, G101-G104 (2003)
- 20) Salz-Jimenez, S.; *Env. Sci. Technol.*, **28**, 1773-1780 (1994)