ゴムの配合剤の分析(有機系配合剤)

菊 地 貴 子^{*1}・大 武 義 人^{*2}

The Analysis of Additives in Rubber Products

Takako KIKUCHI, Yoshito OHTAKE (Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan 1600 Shimotakano, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama, 345-0043, Japan)

Rubber products contain some kinds of additives such as vulcanizing agents, crosslinking agents, vulcanization accelerators, antioxidants, plasticizers, flame retardants and fillers.

In general, when we perform the analysis of rubber products, additives are extracted from rubber products at the first step. Therefore, it is very important to select a extraction method in the preparation, for example the solvent extraction, SFE, the thermal extraction. The extracts that contain various additives is analyzed by Chromatography such as TLC, GC/MS and LC/MS at the second step. We suggest same preparation and chromatographic analysis involving TLC, GC/MS and LC/MS

Key Words : Extraction, Vulcanization Accelerator, Antioxidant, Flame Retardant, TLC, GC/MS

1. は じ め に

ゴム製品には可塑剤, 老化防止剤, 加硫剤, 加硫促進剤, 難燃剤, 加工助剤等々様々な種類の添加剤が混合されている。近年ゴム製品に求められる性能はますます高度化しており, ゴムの配合設計は添加剤の種類はもとより配合比または添加剤の組み合わせなど, より複雑となっている。これらの添加剤の分析を正確に行うためには分析技術を熟知するだけでなく, 添加剤そのものの化学的, 物理的性質を理解し, 実際に配合される添加剤の種類や量に関する基本的知識をもつことが必要であろう。

一方でこれら加硫ゴムに添加されている配合剤が同じ装置に組み込まれている様々な他の材料のトラブルを誘引する一原因になっている側面もあり, 配合剤の分析を熟知しておくことは, 品質管理ばかりでなく材料のトラブル解析にも大変重要になる¹⁻³⁾。

添加剤の分析は基本的には有機溶媒への溶解性の差異や熱的性質を利用してゴム製品から添加剤を分画し, 得られ

た分画物の分析を行う。また未知試料の添加剤を分析する場合と既知の添加剤の分析を行う場合とで分析の手順が異なるため注意が必要である。フィラー等の無機化合物の分析には, 前処理工程で変化する場合も多々あるため, X線回折分析等で直接分析することが望ましい。今回はゴム配合剤の中でも加硫剤, 加硫促進剤, 老化防止剤及び難燃剤に絞り, 分析手法について述べるとともに, 添加剤に由来するトラブルについても紙面の許す限り述べてみたい。

2. 前 処 理

まずゴム製品から添加剤を抽出分離し濃縮を行う。次に得られた抽出物をクロマトグラフィーによりさらに個々成分に分離し, それぞれについて定性または定量を行うのが一般的である。直接分析する方法もあるが, 未知試料の場合はゴムから添加剤を分離して, その物質の性質に適した分析を行うことで, より精度が向上する。

2.1 再沈法

合成ゴムは合成過程で用いられた乳化剤や凝固剤などを

^{*1} 財化学物質評価研究機構(〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600番地)高分子技術部 技術第二課 副長, 平成6年, 千葉大学工学部卒業, 同年財化学物質評価研究機構入所, 現在に至る。専門は, 高分子化学, 高分子分析。

^{*2} 財化学物質評価研究機構(〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600番地)高分子技術センター所長, 理事, 国立小山高専 工業技術科 昭和47年卒業(工博), 昭和57年財化学品検査協会入会, 専門は高分子化学, 環境劣化研究分科会主査。

含んでいる。天然ゴム(NR)にはたんぱく質や自然界の老化防止剤など多種の不純物が含まれている。詳細な分析を行う場合、前もってこれら不純物を取り除くことがある。手法として一般に再沈法がとられる。再沈法は生ゴムをクロロホルムまたはトルエンなどの良溶媒に溶かした後、アルコールなどの貧溶媒を加えゴム分を沈殿させる操作を繰り返し、ゴム分とそれ以外の添加剤成分に分離する手法である。

再沈法はプラスチックや熱可塑性エラストマーにおける添加剤分析にも多用される。これらのポリマーはどんなに上手に溶媒を選択しても低分子量成分が溶解し分析を妨害するため、添加剤が溶け込んでいる液とポリマーを完全に分別するために用いられる。

2.2 溶媒抽出法

ソックスレー抽出器などの連続抽出器を用いる方法(JISK6229)及び超音波照射を行い抽出する方法などがある。

溶媒抽出法は添加剤の種類、抽出方法、試料の表面積、溶媒の種類と量、ソックスレー抽出装置の還流速度、抽出時間など様々な条件で抽出効率が異なるため、配合既知の試料を用いて抽出条件と抽出物の回収率を事前に確認しておく必要がある。特に抽出時の試料形態は抽出効率に大きく関与するため、ロールによる粉碎、フリーザーミルを用いた冷凍粉碎による微粉末化、あるいはハサミなどで2~3 mm角以下に細断するなど、試験項目と目的を考慮し可能な限り溶媒との接触面積をより大きくして抽出効率をあげるようにする。

例えばNBRの加硫ゴム製品の添加剤分析を行う場合は、抽出効率をよくするため練りロールによる粉碎もしくは圧延を行い、その後ハサミで2 mm角の大きさに細断しソックスレー抽出を16時間行う。この際使用する溶媒はジエチルエーテルである。仮にNBRのような極性ゴムに極性溶媒であるアセトンを用いるとゴムの一部が溶解し、その後の分析の妨害をすることもある。あらかじめゴム種の定性を行い、極性ゴムには非極性溶媒を、非極性ゴムには極性溶媒を用いるなど、適正な抽出溶媒の選定が重要となる。またNBRはロールによる粉碎を行うと内部発熱を起し手でつかめないほどの熱を発生する場合がある。可塑剤の定量などには大きな影響はないが、微量の遊離硫黄分析などを行う際は冷却ロールを使うかハサミによる細断を行うかなどの配慮が必要となる。またシリコンゴムや通常より無機充てん剤の割合が多い加硫ゴム製品の場合、静電気が発生しやすいためロールによる粉碎を行うとロールに密着し剥がし取るのが困難になる。

一方過酸化物の残存物や揮発性物質の分析を目的とする場合は、分析段階での消失を避けるために通常密閉容器中で保存し、サンプリングはハサミで細断後速やかに密閉容

器に入れるか溶媒中に浸せきし抽出を行う。

2.3 超臨界流体抽出(Supercritical Fluid Extraction, SFE)法

有機溶媒のかわりに超臨界状態の流体を用いてゴム製品から添加剤を抽出する。超臨界流体として最も一般的なものはCO₂であるが、CO₂は無極性であるため極性化合物は抽出されない。しかしゴムの添加剤は無極性物質に限られてはいないため、実際にはCO₂の超臨界流体のほかに、メタノールなどのモディファイヤーを添加し、極性の異なる様々な物質の抽出を行う等の工夫が必要である。

実際に加硫ゴム製品の老化防止剤をSFEと従来のソックスレー抽出法で抽出しHPLCで定量した結果、同等もしくはSFEの方が優れた結果が得られている^{4, 5)}。

このSFEは従来の溶媒抽出法に変わる方法としてだけでなく、各種のクロマトグラフィーと直結することで抽出と分離および測定が同時に可能となり、分析効率の向上がさらに図れる利点がある。これにはキャピラリーカラムを用いて行うキャピラリーSFCと充てんカラムを用いて行う充てんカラムSFCの2つの方法がある。

2.4 加熱脱着法(熱抽出法)

前項の2.1, 2.2, 2.3が基材のゴム分と添加剤の分離を行いその後分離した抽出物の分析を行うのに対し、この熱抽出法はゴム製品を直接分析できる。前処理をせずに迅速かつ簡便に分析ができるのが特徴であるが、比較的高価な装置を必要とするため分析コストを押し上げることになる。詳細は加硫促進剤分析の項で述べる。

3. スクリーニング分析

添加剤は多種類のものが様々なオーダーで添加されている。例えば可塑剤は数十%添加されるのに対して老化防止剤は1%にも満たない。よって、あらかじめスクリーニング的に分析を行い抽出物の主成分をおおよそ把握することにより、その後に必要な前処理の選択ができ分析の精度を向上させることができる。

3.1 フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)によるスクリーニング

抽出物の主成分を分析する手法としてはFT-IRがもっとも有効である。可塑剤(軟化剤)の場合はFT-IRで定性が可能となる場合も多い。しかし逆に、軟化剤として鉱物油が多量添加されている場合は、その他の少量の添加剤成分の検出を妨害する場合がある。FT-IR分析で抽出物に多量の鉱物油が含まれている結果が得られた場合は、抽出物をシリカゲルなどのカラムクロマトグラフィーを用いて極性によって分画し分画物ごとに分析を行う。この操作を行うことでより精度が向上する。図1にEPDMのアセトン抽出物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製処理前後のGC/MSクロマトグラムを示す。処理前では

図1 EPDMアセトン抽出物のGC/MSクロマトグラム

アセトフェノンと鉱物油のみしか検出されていないものが、カラム処理後においては多数のピークが検出され、脂肪酸や老化防止剤などを検出することが可能となった。

3.2 薄層クロマトグラフィー(TLC)によるスクリーニング

TLC法は分離能力及び定性・定量の精度の点で他の分析手法に劣るが、簡便な手法であることから加硫促進剤及び老化防止剤などの簡易分析法として大変有効である。ゴム製品から抽出した抽出物をジクロロメタンに溶解し、キャピラリーでシリカゲルやアルミナなどのTLCプレートにスポットする。その後ヘキサンやメタノールなどの溶媒を飽和させた展開槽のなかで展開させる。検出方法は0.2%の2, 6-ジクロロキノクロイミドのエタノール溶液などの発色試薬を使用するか、もしくはあらかじめ蛍光試薬を担持させたプレートを用い紫外線を照射して行う。添加剤の定性は同じ条件で測定した標準試料のスポットの R_f 値と呈色とを比較して行う。加硫促進剤及び老化防止剤の標品について分析した事例も数多く紹介されている^{6, 7)}。しかし R_f 値は共存する他の添加剤の影響で変化することもあるため、実際のゴム製品の抽出物の分析を行う際はおよその見当をつけた標準品と被検体試料を実際に同一条件で分析を行うことでより精度があがる。そのためにも標準となる多種の配合剤をそろえ、所定の条件で測定し R_f 値の測定をするとともに、呈色後のTLCプレートを写真に残し標準写真集を作成しておく、未知試料の分析の際にさらに有効となる。

実際に筆者らはシリカゲルのプレートに抽出物をスポットし、 n -ヘキサン/酢酸エチル(80/20)を展開液に用い、0.2%の2, 6-ジクロロキノクロイミドのエタノール溶液で発色させ、加硫促進剤や老化防止剤の定性分析を行っている。このTLC法は後項で紹介するようなHPLC法やGC/MS法では分析が難解である金属塩、例えば加硫促進

剤のジチオカルバミン酸亜鉛などの分析が容易に行える点でも優れている。またこの発色試薬で発色すると、加硫促進剤のジメチルジチオカルバミン酸亜鉛のようなジチオカルバミン酸亜鉛はだいたい色を呈し、CRに用いられるエチレンチオウレアのようなチオウレア系は赤茶色を呈する。一方老化防止剤の6-エトキシ-1, 2-ジヒドロ-2, 2, 4-トリメチルキノリンのようなキノリン系は青緑色を呈し、 N -イソプロピル- N' -フェニル- p -フェニレンジアミン(IPPD)のようなアミン系は始め黄色だが時間が経過すると徐々に黒ずんでくる。このように構造の分類ごとに発色具合が異なるため、発色した色を観察することで添加剤の推察が容易になる。

また標準物質との照合で同定ができなかった場合は、スポット部をシリカゲルごとにかき取りそれらを有機溶剤で再抽出し、得られた抽出液をIR, GC/MS, LC/MS法などで分析を行う。このTLCで抽出液を分離しその後機器分析にかけ定性を行う手法は、製品の汚染物質や変色の要因物質を特定する際にとっても有用である。例えば、図2に示すようなゴム製品(上層から白色EPDM/黒色EPDM/黒色CR)の上層の白色EPDMが褐色に変色し、この変色要因を調査した事例がある。この場合まず各層ごとにソックスレー抽出すると、褐色に変色していたEPDMは脱色し初期の白色に戻った。抽出物は褐色を呈していたため、変色の要因となった物質は完全に抽出されたものと考えられる。この際比較のため各層の未使用品についても同様の操作を行った。得られた抽出物をTLCで分析した結果、図3に示すように未使用品の白色EPDMと黒色EPDMには褐色のスポットは認められず、一方未使用品黒色CRと変色品の白色EPDM、黒色EPDM、黒色CRから同位置に

図2 白色EPDMが変色したゴム製品構造

1. 白色EPDM(未使用品)	4. 白色EPDM
2. 黒色EPDM(未使用品)	5. 黒色EPDM
3. 黒色CR(未使用品)	6. 黒色CR

図3 TLC分析の結果

褐色のスポットが検出された。これらの結果より褐色の変色要因は黒色CRに添加されていた配合剤が、黒色CRから黒色EPDMを経て白色EPDMに移行し変色を及ぼしたということが明らかとなった。

次にこのスポットを掻き取りジクロロメタンを用いて抽出し抽出物をGC/MSで分析した結果、IPPDが検出された。よってこの白色EPDMの変色は黒色CRに配合された老化防止剤のIPPDが原因であったことが判明した。

4. 配合剤の分析

4.1 加硫剤の分析

ゴムは加硫反応を生じさせることで、ゴムの分子間に三次元の網目構造が生じ、強度や耐久性などの諸物性が向上する。

加硫剤には硫黄、金属酸化物、チウラム系物質、過酸化物、キノンジオキシム、アルキルフェノール樹脂、アミン化合物などがある。NR、SBR、NBRなどのジエン系ゴムには硫黄やチウラム系化合物が多く用いられる。硫黄の分析についてはゴムを酸素燃焼フラスコで完全に燃焼し硫酸イオンとして定量するなどの方法がある(JIS K6233)。通常、硫黄は加硫工程で配合された量のすべてが反応に関与するのではなく、一部はそのままゴム中に残る。これを遊離硫黄といい有効な加硫形成がなされているか否かの判定材料になる。「JIS K6234 ゴム-遊離硫黄の定量」に亜硫酸ナトリウム法、臭素法、銅網法A法、B法の4方法が記述されている。一方チウラム系化合物は、図4に示すように加硫反応後は加硫促進助剤のZnOと反応してカルバミン酸亜鉛の構造になるため、チウラム系化合物のまま抽出し特定することは困難である。

過酸化物はEPMやシリコンゴムに多用される。加硫後ゴム中に過酸化物の分解物が残存している場合は、ページ&トラップーガスクロマトグラフ/質量分析計(P&T-GC/MS)もしくは溶媒に浸せき抽出し抽出液をGC/MS分析することで、使用された過酸化物の同定が可能となる。例えば過酸化物架橋で多く使用されているジクミルパーオキシド(DCP)は分解物としてクミルアルコールやアセトフェノンが検出される。DCPによる架橋PE製品が使用中に亀裂が発生したようなトラブル事例があるが、この一要因として残存した過酸化物が成形品中で少しずつラジカルを発生し製品の劣化を誘引促進することがあげられる。よ

ってクミルアルコールやアセトフェノンの定量を行うことでトラブル解決への手懸りをつかむことが可能となる。

金属酸化物の亜鉛華(ZnO)及び酸化マグネシウムはCR、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)などに用いられるが、これらはX線回折で同定が可能である。その他キノンジオキシムやアミン化合物は加硫時にわずかに残存している場合、抽出物をGC/MSで分析し検出することがまれにできるが、多くの場合加硫剤はゴム中でゴム分子鎖と反応し結合するため、加硫剤としての分析は困難である場合が多い。

4.2 加硫促進剤の分析

ゴムと加硫剤との加硫反応を促進させ、加硫時間の短縮、加硫温度の低下、加硫剤の減量などのために添加されるのが加硫促進剤である。加硫促進剤はチアゾール系、スルフェニアミド系、チウラム系、ジチオカルバミン酸塩(ジチオカルバメート)系、グアニジン系、チオウレア系、キサンドゲン酸塩系、アルデヒドアミン系、アルデヒドアンモニア系などに分類される。これらの加硫促進剤の簡易分析手法として3.2項で紹介した抽出物のTLC分析があげられる。しかしソックスレー抽出法及び加熱還流法は抽出時に加熱が必要であるため、加硫促進剤が熱変化を起こしてしまう可能性がある。よって可能な限り低沸点の溶媒を用いるか、室温下で振とう抽出する方法などの検討が必要であるが、振とう抽出の場合、抽出効率にやや問題もある。抽出物を分析する段階で熱による変化がないのはTLC法、HPLC法である。しかし未知試料の場合の同定の精度を考慮すると、GC/MS法やP&T-GC/MS法やPyGC/MS法はよりベターな分析手法として推薦できる。

また加硫促進剤は加硫反応の途上でその大部分が分解するか別の化合物に変化する。未反応の加硫促進剤がゴム中に残存している場合は配合された加硫促進剤を同定できるが、通常ではすでに加硫反応の終了した加硫促進剤を同定しさらに定量することは不可能である。例えばチアゾール系の2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、ジベンゾチアジルジスルフィド(MBTS)、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩(ZnMBT)のいずれを使用しても、加硫反応時にZnOと反応してすべてZnMBTに変化してしまう。よって分析の結果からZnMBTが検出されたとしても、加硫促進剤としてMBT、MBTS、ZnMBTの3者のいずれが配合されたのかを同定することはできない。またチウラ

図4 TMTDの最終的な反応生成物

表1 加硫促進剤の種類と加硫反応後の生成物

種類	加硫反応後の生成物
チアゾール系	チアゾール類 メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩
スルフェンアミド系	チアゾール類, アミン
チウラム系	ジチオカルバミン酸亜鉛塩
ジチオカルバミン酸塩系	変化なし
グアニジン系	変化なし
チオウレア系	チオウレア, ウレア
キサンドゲン酸塩系	変化なし
アルデヒドアミン系	不明

ム系の場合はZnOと反応してジチオカルバミン酸塩が生成し、チウラム系物質がそのままの構造で検出されることはほとんど不可能に近い。表1に加硫促進剤の加硫反応による変化を示す。加硫促進剤の同定を行う際は、分析して得られた結果と、配合についての知識及び加硫ゴムの諸物性データや用途などを考慮して推定することが必要となる。

4.2.1 高速液体クロマトグラフ(HPLC) 先に述べたように加硫促進剤は熱安定性が悪いので、分析段階で熱変化を生じないHPLC法やTLC法は加硫促進剤の分析には大変有効であり、分離能力及び定性・定量性からTLC法よりHPLC法が格段に優れているといえるだろう。このHPLC法については「JISK6220-2ゴム用配合剤一試験方法—第二部：有機加硫促進剤及び有機加硫剤」にも記されているが、基本的にはODSカラムを用い、精製水／メタノールや精製水／アクリロニトリルを溶離液として、紫外可視検出器やフッドダイオードアレイ検出器で分析が可能

である。

また加硫促進剤はアミン系老化防止剤も含めてアレルギー性接触皮膚炎の要因の一つでもあり、数多くアレルギー性のパッチテストや加硫促進剤の分析手法が調査されている^{8,9)}。また日本ゴム協会 分析研究分科会が加硫促進剤の分析方法について文献調査した結果を「加硫促進剤分析法 文献抄録集」としてまとめているのでぜひ参考にされたい。さらには「JIS T9010ゴム製品の生物学的安全性に関する試験方法」にも記述されている。

4.2.2 P & T-GC/MS 物質の分離能力、定性能力さらには迅速性ではGC/MSはもっとも優れた分析手法といえる。GC/MS法にはゴムから抽出した抽出物をインジェクションを用いて直接GCに導入しGC/MSで分析する方法、前処理操作をせずにゴム製品をそのまま分析装置に導入し分析するP & T-GC/MS法、熱分解GC/MS法などがある。

このP&T-GC/MSはゴムの定性分析で多用されているキューリーポイント加熱法(PyGC法)をページ&トラップ方式のヘッドスペースサンプラー(P&T)に利用した装置であり、特徴はゴム製品数mgを前処理操作無くそのまま分析機器に導入することで分析することができ、試料量が少量で分析に要する時間が極めて短い。これらの分析でゴム製品中の揮発性物質の分析が可能となり、加硫促進剤のMBTSでは分解物のベンゾチアゾールを、CBSではベンゾチアゾールとシクロヘキサミンを、BBSではベンゾチアゾールとt-ブチルアミンが検出される(図5)。よって、これらの分解物から添加されていた加硫促進剤の推定

図5 P&T-GC/MS法による加硫促進剤の分析結果

が可能となる¹⁰⁾。

この手法は加硫促進剤だけではなく、老化防止剤の分析やゴム製品にある一定温度をかけた場合に発生する加熱発生ガスの分析にも有効である。例えばあるゴム製品を150℃、200℃、300℃条件下で使用した際、どのような物質が生じ、温度と時間に対してどのような依存性を示すかなどを調査する際、大変優れた手法となる。

4.3 老化防止剤の分析

ゴム製品は使用中の熱、酸素、オゾン、光、重金属(銅、マンガンなど)、動的疲労など数多くの劣化因子によって物性の低下(硬化、軟化、弾性損失など)や亀裂を発生し、製品としての機能を保持することができなくなる。これらを防ぎ製品としての寿命延長のために用いられるのが老化防止剤である。老化防止剤には大別してアミン系、フェノール系、りん酸系、キノリン系、ベンゾイミダゾール系、ジチオカルバミン酸系、有機チオ酸系、ワックス系などがあるが加硫ゴム、プラスチック、熱可塑性エラストマーを問わず添加剤の分析としてはもっとも重要で、なおかつ関心のある分析項目である。事実我々の機構に依頼のある添加剤の分析の中でもっとも依頼数が多い。

分析手法としてはゴム製品から溶媒抽出し抽出物をTLC、FT-IR、GC、GC/MS、GC/AED、HPLC、LC/MSなどで分析をする。この項ではGC/MS、GC/AEDとLC/MSを紹介する。また日本ゴム協会 分析研究分科会では老化防止剤の分析方法についても文献調査した結果を「老化防止剤分析法 文献抄録集」としてまとめているのでぜひ参考にされたい。

4.3.1 ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS) キャピラリーカラムを用いたGC/MS分析は分解能及び作業性からもっとも多用されている手法のひとつといえる。使用するカラムの選択により検出される物質に限界はあるが、微極性カラムを用いれば老化防止剤の多くは検出される。近年キャピラリーカラムの高分解能と、検出器であるMSの高選択性から微量分析が可能になり、3.2項で述べたような変色の要因物質の特定を行う際は大変有効な手法である。市販のマススペクトルデータベース(Nist, Wileyなど)もかなり充実している。例えば図1に示したEPDMのアセトン抽出物をライブラリーを用いて詳細に解析すると、DCPの分解物であるアセトフェノン、滑剤のパルミチン酸やステアリン酸、可塑剤のトリクレジルホスフェート(TCP)及びフェノール系酸化防止剤の*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネートなどが一回の分析で同定できた。しかしゴムの添加剤はまだまだ特殊分野であるため、老化防止剤としてNRや他の合成ゴム各種に用いられる2, 2'-メチレン-ビス-(6- α -メチル-ベンジル-4-メチルフェノール)などはデータベースに登録されていない。よって独自にプライベートラ

イブラリーを作成し、市販ライブラリーと併用することで分析精度は格段に向上する。

GC/MSのイオン化法としてはEI(電子衝撃イオン化)法が一般的だが、未知試料の場合はCI(化学イオン化)法によって分子量の推定も行うことができる。

4.3.2 ガスクロマトグラフ/原子発光検出器(GC/AED) 原子発光検出器(AED)の特徴は他のGC/FIDやGC/MSと異なり、N, S, Cl, Pというような元素ごとにモニターできることである。例えば多種の添加剤が混在している抽出物をGC/MS分析すると多数のピークが検出される。この抽出物をGC/AED分析し、C, H, O, N, Clなどをモニターすると、それらの検出されたピークの物質が酸素含有化合物であるか、窒素含有化合物(例:アミン系物質)であるか、塩素含有化合物であるかの判別ができる¹¹⁾。アレルギー性接触皮膚炎などの問題からゴム製品中の窒素を含有する添加剤の有無、有害性の問題から塩素系や臭素系の添加剤の有無などの観点で分析を行うときなど、元素の選択性のあるGC/AEDは極めて有効となる。

4.3.3 液体クロマトグラフ/質量分析計(LC/MS) GC/MSで検出されないような難揮発性の添加剤の分析や熱に不安定な物質にはLC/MSが有効となる。近年の添加剤は高分子量化する傾向にありGC/MSでは検出されにくい。LC/MS分析はこれら高分子量添加剤に対して有効である。LC/MSのイオン化法としてはESI(エレクトロスプレーイオン化)とAPCI(大気圧イオン化)があるが、このイオン化法で大きく検出感度が変わるため、被検体物質に適したイオン化法の選択が重要となる。未知試料の場合まずトライアル的にESI法を薦める。また、LC/MSではフラグメンテーションがほとんど起きないため分子量の情報のみが得られるが、タンデム型(LC/MS/MS)の検出器を用いることで、MS1で選択したイオンをさらにイオン化しフラグメンテーションを起こさせ、分子量以外の側鎖基などの情報が得られ構造解析が可能となる。しかしGC/MSのように市販ライブラリーが充実していないため、詳細な解析を行うためには基礎データなどの収集がどうしても必要となる。

4.4 難燃剤の分析

有機材料であるゴム製品は燃えやすい性質がある。これを改良するために添加されるのが難燃剤である。難燃剤には三酸化アンチモンや水酸化アルミニウムなどの無機難燃剤と、臭素系、塩素系、リン系、含窒素化合物、シリコン系などの有機難燃剤がある。無機難燃剤はゴム製品のままX線回折で分析し容易に同定が可能である。一方有機難燃剤はゴム製品から抽出し抽出物の分析を行い同定する。

近年グリーン調達が積極的に推進され、2003年にはEU加盟国で「電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使

用制限指令」(RoHS指令(2002/95/EC))が発効し、2006年7月1日より日本及び欧州などの各地域で製品含有化学物質の法規制が強化される。このRoHS指令には臭素系難燃剤であるポリ臭化ビフェニル(PBB)及びポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)が含まれており、今後ゴム中のPBB、PBDEの分析の必要性が高まると考えられる。本項はPBB、PBDEの分析を中心に紹介するが、他の有機難燃剤についてもこれらの手法が応用できる。

4.4.1 GC/MSによる分析 2.2項に紹介した溶媒抽出法で抽出溶媒としてトルエン、クロロホルム、ジクロロメタンなどを用いて難燃剤を抽出する。得られた抽出物に共雑物が多い場合はシリカゲルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップ(抽出物の精製)を行う。その後GC/MSで分析を行うが、これらのPBB、PBDEの分子量は約1000のものもあるため、膜厚が薄く高温使用のカラムを用いる。表2に分析条件の一例を示す。近年は使用温度上限が400℃のキャピラリーカラムも開発され、分離もよくさらに分析時間の短縮が図られている。しかしこれらの物質は異性体が多く存在するため、同定し定量する際はGC/MS分析の十分な経験が必要となる。

4.4.2 蛍光X線によるスクリーニング分析 近年エネルギー分散型蛍光X線装置(EDX)の感度が向上し、特にRoHS関連ではエネルギー分散型蛍光X線装置によるスクリーニング分析が有効である。EDXはゴム製品のままの非破壊分析で数分の測定時間で分析が可能である。検出感度は共存するマトリックス層の影響をうけるが、数十ppmオーダーの含有量まで検出することが可能である。しかしEDXの場合臭素元素として検出されるため、臭素が検出された場合それがPBBまたはPBDE由来であるのか、それともその他の臭素系難燃剤であるかの判別ができない。よってEDX分析で臭素が検出された場合、4.4.1の

GC/MSで詳細な定性・定量分析を行う必要がある。

4.4.3 高温燃焼ーイオンクロマトグラフ 試料を管状電気炉などで約800℃の高温で完全に燃焼させ、生成した臭素を0.1N水酸化ナトリウム溶液に吸収させ、吸収液中の臭素イオンをイオンクロマトグラフィーなどで定量する。この手法では総臭素量を定量することになる。

5. お わ り に

以上、ゴムに添加された加硫(架橋)系薬剤、老化防止剤、及び難燃剤についての分析手法を紹介した。添加剤は日々開発されている。それに伴い分析手法も製品開発同様の弛まぬ開発と工夫が必要とされる。本稿が少しでも現場技術者の日ごろの分析業務や添加剤に対する考え方などのお役に立てれば幸甚である。

References

- 1) Ohtake, Y., Furukawa, M.: "Zairyou Trouble Tyousa File", Nikkan Kougyou Shinbun, Tokyo (1999)
- 2) Ohtake, Y.: "Koubunshi Zairyou no Jikogenin Kyumei to PL Hou", Agune Gizyutsu Center, Tokyo (1999)
- 3) Ohtake, Y.: "Gomu-Plastic Zairyou no Trouble to Taisaku", Nikkan Kougyou Shinbun, Tokyo (2005)
- 4) Werthmann, B., Neyer, V., Milczewski, F., Borowski, R.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **51**, 118 (1998)
- 5) Werthmann, B., Neyer, V., Borowski, R., Kretzschmar, H. J.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **48**, 494 (1995)
- 6) Nishiguchi, K.: Chibaken Kougyou Shikenzyo Kenkyuu Houkoku, No.9, 3 (1995)
- 7) Watanabe, T.: Gomu Gizyutsu Symposium Text, Nippon Gomu Kyokai, **41**, 73 (1995)
- 8) Kaniwa, M., Isama, K., Nakamura, A., Kanetoh, H., Hosono, K., Itoh, M., Shibata, K., Usuda, T., Asahi, K., Osada, T., Matsunaga, K., Ueda, H.: *Contact Dermatitis*, **31**, 65 (1994)
- 9) Kaniwa, M.: *Hifu* **35**(16), 21 (1993)
- 10) Ohkuri, N.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **67**, 768 (1994)
- 11) David, F., Sandra, P.: *Liq Chromatogr Gas Chromatogr*, **11**, 282 (1993)

表2 PBB, PBDEのGC/MS分析条件

測定装置:	Agilent Technologies製 6890Series, HP5973N
カラム:	J&W社製 DB-5HT
	長さ15 m, 内径0.25 mm, 膜厚0.1 μ m
カラム温度:	120℃(2 min)→(10℃/min)→280℃(20 min)
注入口温度:	300℃
トランスファー:	300℃
ライン温度:	
キャリアガス:	He
注 入 法:	パルスドスプリットレス
注 入 量:	1 μ l
測定モード:	SCAN(定量時はSIM)
スキャンレンジ:	m/z = 50~800

日本語表記参考文献

- 1) 大武義人, 古川睦久: "材料トラブル調査ファイル", 日刊工業新聞社, 東京(1999)
- 2) 大武義人: "高分子材料の事故原因究明とPL法", アグネ技術センター, 東京(1999)
- 3) 大武義人: "ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策", 日刊工業新聞社, 東京(2005)
- 4) 西口勝久: 千葉県工業試験所研究報告, No. 9, 3 (1995)
- 5) 渡辺綱治: ゴム技術シンポジウムテキスト, 日本ゴム協会, **41**, 73 (1995)
- 6) 鹿庭正昭: 皮膚, **35**(増16), 21 (1993)
- 7) 大栗直毅: 日本ゴム協会誌, **67**, 768 (1994)

*

*

*

*

*