

「断つ・保つ」[®] 技術を支える分析

ニチアスにおける分析は、研究・開発部門および製造部門でそれぞれ特化した技術を保有し、新製品の開発や品質の維持管理に役立てています。ここでは、弊社の分析技術について事例を通してご紹介します。

第5回

ゴム製品における 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS)

ゴム製品におけるゴムは架橋により通常の溶媒に不溶であることからNMR分析に不適、カーボンブラックなど補強材が添加されていることからIR分析に不適となり、分光分析での成分分析は難しいことがあります。熱分解GC/MSは、ポリマーをヘリウムなどの不活性ガス下の高温（約600℃）で加熱することで、分子結合を切断し、生成する熱分解物をGC/MSで分析する手法です。補強材含有のサンプルでもそのまま分析できることから、ゴム製品におけるゴムの成分・構造解析に有効です。

熱分解GC/MS

熱分解GC/MS装置は、熱分解炉・ガスクロマトグラフ (GC) ・質量分析計 (MS) で構成されています (図1)。キューリーポイント加熱方式 (高周波誘導加熱方式) の熱分解炉を有した装置では、サンプルを包んだパイロヒールを熱分解炉に投入し、高周波をあてることで瞬時に所定の温度まで昇温し、サンプルが加熱されます。その際、発生した多数の熱分解物 (ガス) をGCで分離し、MSで分離された各成分をイオン化・検出します (図2)。得られたトータルイオンカレント (TIC) クロマトグラムの各ピークのMSスペクトルから熱分解物の成分を分析することで、ポリマー (ゴム) の種類の判別や構造解析ができます (図3)。



図1 熱分解GC/MS装置の写真

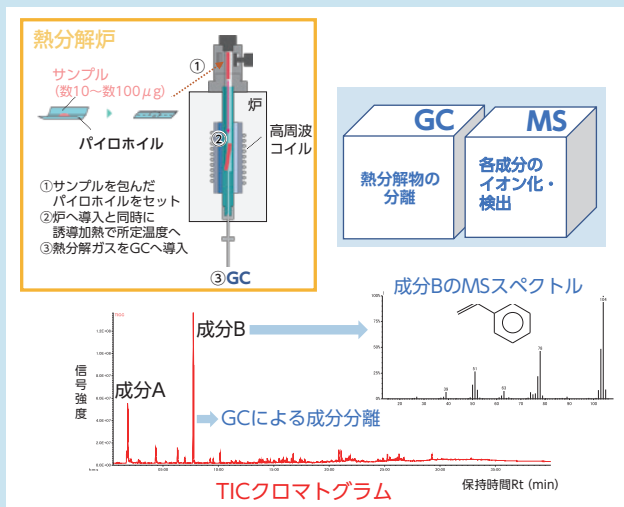


図2 熱分解GC/MSの概略図
(熱分解炉内部概略図：日本分析工業社提供)

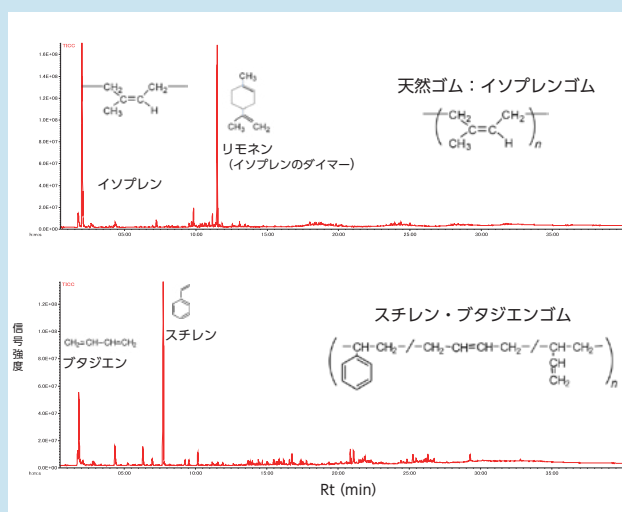


図3 ゴムの熱分解GC/MS TICクロマトグラム

EPDMの劣化分析

EPDMはエチレン (E) /プロピレン (P) と架橋を容易にするジエン単位の第三成分を共重合したゴムです。第三成分が5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) のEPDMの熱分解GC/MSのTICクロマトグラムには、エチレンとプロピレンに起因する多数の炭化水素類 (C₃~17) とともに数種のENB由来のピークが検出されます (図4)。これらのピーク強度からE/P共重合比を求めることやENB含有量の定量も可能です。

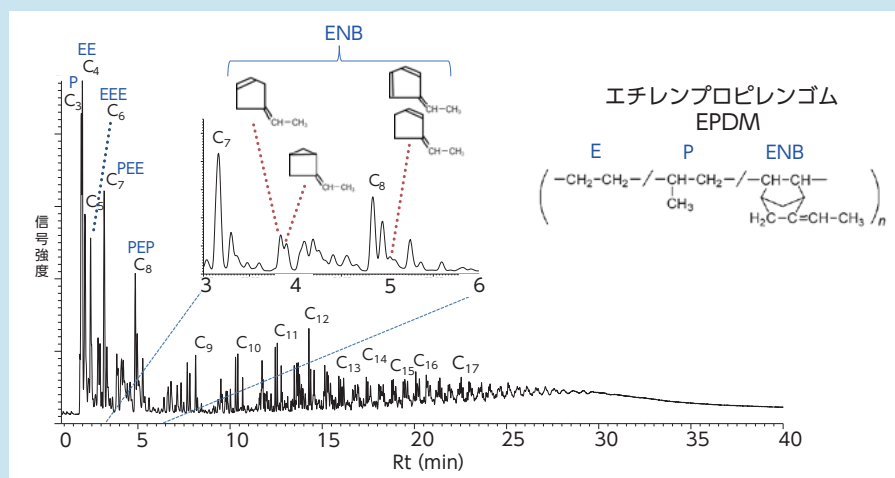


図4 EPDMの熱分解GC/MS TICクロマトグラム

市場から回収したカーボンブラック入りEPDMのシール材製品について熱分解GC/MSを実施しました。劣化したEPDMシール材で劣化部 (図5) と外観上劣化していない正常部, さらに未使用品で比較します。劣化部においてE/Pのピーク強度にほぼ変化はありませんでしたが, ENBピークは減少していました。さらに, 正常部および未使用品にはない5-アセチル-1,3シクロペンタジエン (ACP) がわずかに検出され, ENBの酸化も生じていることが示唆されました (図6)。これより, EPDMのジエン成分側鎖 (架橋部位) に関連した酸化と架橋部位の切断が起こり, 軟化劣化したと推定されました。

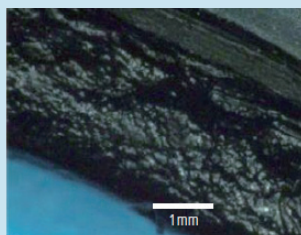


図5 軟化劣化した劣化部

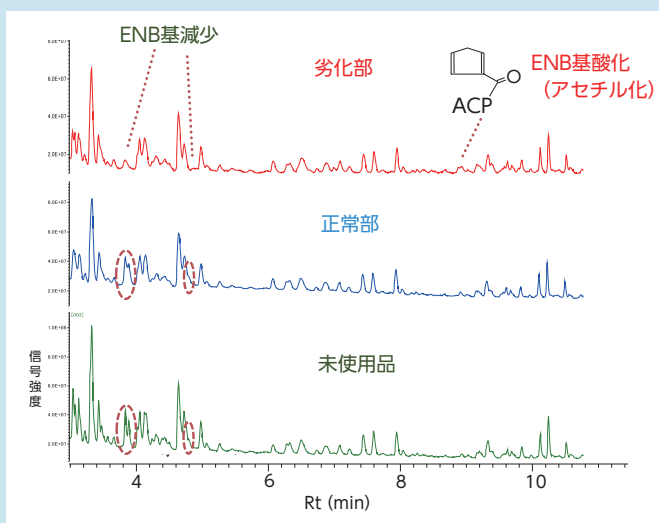


図6 劣化したEPDMの熱分解GC/MS TICクロマトグラム

まとめ

ゴム製品におけるゴムの成分・構造解析に熱分解GC/MSは有用であり, 劣化分析を実施した事例を紹介しました。ゴムは弾性や引張強度の力学的特性や防水性に優れ, 種類により耐油性や耐熱性に優れた性能もあります。性能に影響をおよぼす化学構造を分析することで, 今後もさまざまなゴムに関するデータを蓄積し, 製品開発に貢献していく所存です。

* ㊞が付されている名称はニチアス㈱の登録商標です。