

硫黄架橋分解法を利用した加硫ゴムの分析

有機分析化学研究部 島岡 千喜

無機分析化学研究部 上田 重実

要 旨 加硫ゴム（天然ゴム：NR、スチレンブタジエンゴム：SBR など）は溶媒に不溶であるがゆえに、これまで十分な化学分析は困難だった。そこで、溶媒不溶の原因である硫黄架橋結合を切断し、ゴム成分を可溶化させる技術を導入することで、これまで無理だった高分子量物質の構造解析や物性測定に必要不可欠な溶液 NMR や GPC が適用できるようになり、従来法と組み合わせて、より詳細な分析評価が可能となった。本稿では、加硫天然ゴムの構造解析および劣化分析への適用例を紹介する。

1. はじめに

硫黄で架橋した加硫ゴムは、他の高分子材料に比べて、特に粘弾性の面で、価値ある性質を有している。そのため、タイヤをはじめ、チューブ、防振材など 19 世紀初頭から今日まで、多くの分野で様々な製品として使われており、化学工業分野では必要不可欠な材料の一つである。そして、加硫ゴムの物理的性質、および、構成するゴム成分、充填材、添加剤の構造や比率を明確にする分析評価は、製品開発やトラブルシューティングに重要な知見を与えるため、今後も有益な技術として、その要求が見込まれている。

主に加硫ゴムのゴム成分や充填材の定性・定量を目的とした化学分析法として、赤外分光分析法（IR）、固体核磁気共鳴分光分析法（固体 NMR）、熱分解ガスクロマトグラフィー・質量分析法（PyGC/MS）、各種元素分析法（EA）、熱重量分析法（TG）、熱分解・灰化分析法が従来からある。しかし、これらの方法では複数のゴム成分が混在している場合にモノマーの種類や比率を正確に求め難いことや、添加剤がスペクトルに夾雑し微細構造が解析できないことなどの問題点があった。また、充填材に関しては含有量が少ない場合や、炭酸塩や有機繊維など熱変性し易い性質を有している場合では、その情報が得られないという難点もあった。

また、添加剤の定性・定量や劣化分析に、溶媒抽出ーゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）、溶媒抽出ー溶液核磁気共鳴分光分析法（溶液 NMR）、溶媒抽出ーガスクロマトグラフィー・質量分析法（GC/MS）、溶媒抽出ー液体クロマトグラフィー・質量分析法（LC/MS）も利用されているが、添加剤を抽出するには時間を要しているにも関わらず、抽出効率が十分とはいえない。そして、最も重要な情報の一つであるゴム成分の分子量情報が得られないという、根本的な問題もあった。

そこで、図 1 に示すように、加硫ゴムの硫黄架橋結合を選択的に化学分解できれば、ゴム成分の三次元網目構造が加硫前の一次元直鎖構造となり、溶媒に溶解することが期待できる。これによって、従来から樹脂の構造解析や物性評価に威力を発揮してきた溶液 NMR、GPC などの溶液系手法が活用できるようになり、これまで以上により詳細な分析が可能となるはずである。

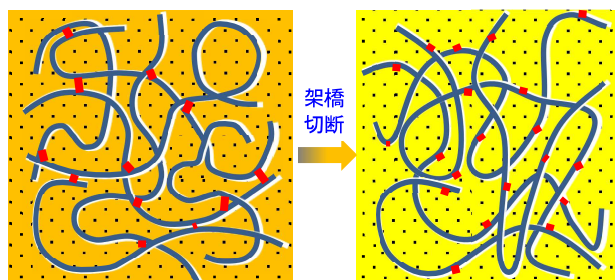


図 1 化学分解模式図