

## FTIRとTGによる黒色ゴムの分析

## Analysis of Black Rubber by FTIR and Thermogravimetry

アプリケーションニュースNo.A406ではFTIRとEDXによるゴム製ダイヤフラムの分析についてご紹介しました。また、No.A304でもFTIRによる1回反射ATR法を用いたゴムの分析例をご紹介しています。ATR法は大変簡便な測定方法でさまざまな試料の測定に用いられており、ゴム関連試料の分析にも広く使われています。ただ、上記のアプリケーションニュースでも触れましたが、ゴム製

品の多くには補強剤としてカーボンブラックが添加されており、このカーボンブラックが測定結果に大きな影響を与えます。

今回はカーボンブラックが添加された黒色ゴムに関して、カーボンブラックの添加量に着目した分析例をご紹介します。

T. Tsuchibuchi S. Murakami M. Ohta

## ZnSeプリズムによる黒色ゴムのATRスペクトル

ATR Spectra of Black Rubber Measured with a ZnSe Prism

全反射(ATR)測定用にさまざまな測定付属品が市販されていますが、固体の定性分析には小さな試料にも対応しやすい1回反射タイプの付属品がよく用いられます。そこで今回は入射角 $45^\circ$ の1回反射形全反射測定装置MIRacleを用いて測定を行ないました。試料にはカーボンブラック量の異なるNBR(アクリロニトリルブタジエンゴム)を用いました。屈折率2.4のZnSeプリズムを用いた測定結果をFig.1に示します。カーボンブラック量はFig.1の下部より1, 10, 20, 30, 40, 50 wt%です。

NBRは $2240\text{ cm}^{-1}$ 付近にニトリル基によるC-N伸縮振動と $966\text{ cm}^{-1}$ 付近にブタジエンのtransビニレン基によるC=C-H面外変角振動を持つ物質で、Fig.1に示したカーボンブラック量1 wt%や10 wt%のスペクトルではこれらのピークがはっきりと確認できます。しかし、カーボンブラック量が増加するとベースラインが上昇し、更にピークの形状に歪みが確認できます。

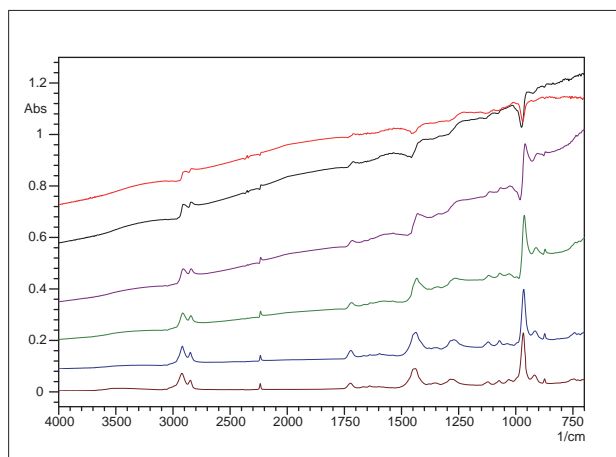


Fig.1 ZnSeプリズムによるNBRのATRスペクトル  
下からカーボンブラック量1, 10, 20, 30, 40, 50 wt%  
ATR Spectra of NBR Measured with a ZnSe Prism

カーボンブラックは赤外全波数領域に吸収を持つ上、試料の屈折率を上げる効果を持つため添加量の増加と伴に試料の屈折率が上昇します。その結果、「高屈折率媒体(プリズム)から低屈折率媒体(試料)へ臨界角以上の角度で光を照射する」という全反射条件が満たされなくなり、ベースラインやピーク形状に変化が現れます。更にFig.1上部のカーボンブラック量40 wt%や50 wt%の測定結果に至ってはピークが逆向きになっており、このスペクトルから定性情報を得ることは容易ではありません。

## Geプリズムによる黒色ゴムのATRスペクトル

ATR Spectra of Black Rubber Measured with a Ge Prism

次に、1回反射形全反射測定装置MIRacleに屈折率4.0のGeプリズムを搭載して同じ試料を測定しました。測定結果をFig.2に示します。Fig.1同様、Geプリズムを用いた場合もベースラインの上昇とピーク形状の変化が見られますが、その程度は小さくカーボンブラック量50 wt%の測定結果でもC-N伸縮振動やC=C-H面外変角振動がはっきりと確認できます。

Table 1 赤外分光光度計の測定条件  
Analytical Conditions of FTIR

測定装置	:IRAffinity-1, MIRacle (ZnSeプリズムおよびGeプリズム)
Resolution	: $4\text{ cm}^{-1}$
Accumulation	:40
Apodization	:Happ-Genzel
Detector	:DLATGS

Fig.3はカーボンブラックによるピーク形状変化（ピークシフト）を確認するため、カーボンブラック量とC=C-H面外変角振動のピーク位置との関係をプロットしたものです。本プロットはカーボンブラック量の異なる24点のNBRを測定した結果を示しています。この結果より、ZnSeプリズムを用いた場合はカーボンブラック量30 wt%あたりから急激にピーク位置がシフトしていることがわかります。一方、Geプリズムの場合は1 wt%と

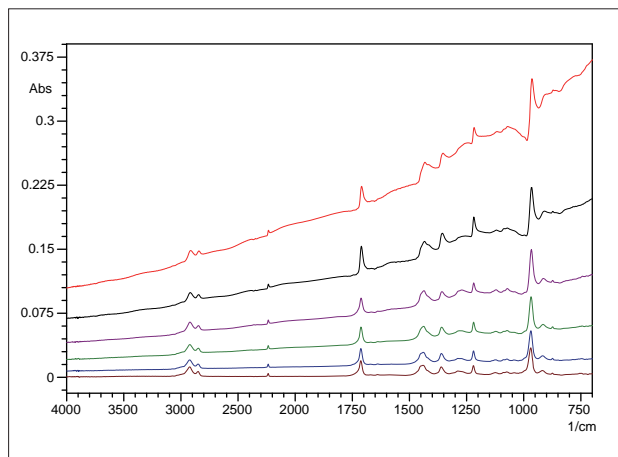


Fig.2 GeプリズムによるNBRのATRスペクトル  
下からカーボンブラック量1, 10, 20, 30, 40, 50 wt%  
ATR Spectra of NBR Measured with a Ge Prism

### TG (熱重量測定) によるカーボンブラックの定量

Determination of Carbon Black by Thermogravimetry

Fig.1~3の結果より、ATRスペクトルはカーボンブラックの添加量により変化することがわかります。従って、理論的にはそのスペクトル変化から試料のカーボンブラック量を求めることができます。しかしこの方法は、あらかじめカーボンブラック量の異なる試料を測定しておく必要があるだけでなく、ゴムの種類により影響の度合いに違いがあることが考えられる上、他の添加剤による影響なども調べておく必要があることから、かなり限られた範囲でのみ使用できる方法と言えます。

ゴム中のカーボンブラック添加量を定量する方法には一般に熱分解法、化学分解法、熱分析法がありますが、ここでは前処理がほとんど不要で操作の簡便な、熱分析法を用いた測定例をご紹介します。熱分析ではカーボンブラックの燃焼による減量をTG (熱重量測定) により求めます。Fig.4にNBR (カーボンブラック量40 wt%) の測定結果を示します。試料をまず窒素雰囲気中にて700 程度まで加熱し、カーボンブラック以外のゴム成分 (有機物) を分解させます。その後、窒素雰囲気のまま400 程度まで冷却し、雰囲気を変えて空気 (酸素) に切り替えて再加熱します。その結果、空気中でのカーボンブラックの燃焼による重

50 wt%とを比較しても6  $\text{cm}^{-1}$ 程度のシフトであることがわかります。

以上の結果より、カーボンブラックを含んだNBRをATR法にて測定する場合、屈折率2.4のZnSeプリズムを用いるとカーボンブラック量30 wt%前後を境に測定結果が大きく変化するのに対し、屈折率4.0のGeプリズムであればカーボンブラック量50 wt%程度まで、ほぼ同様の測定結果であることがわかります。

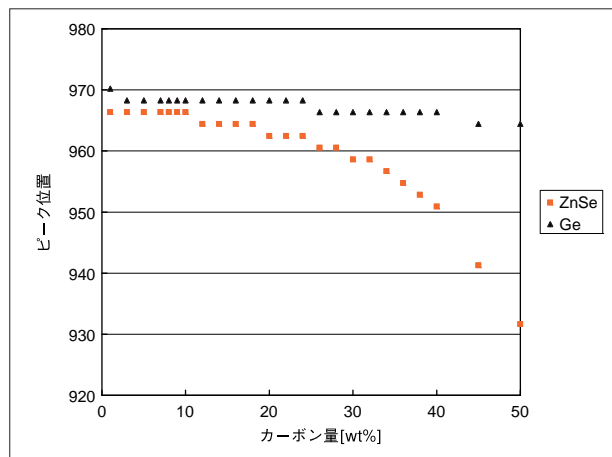


Fig.3 カーボンブラック量によるピーク位置の変化  
Relation between the Peak Position of trans-vinylene and the Amount of Carbon Black

量減少が観察され、その減量率よりカーボンブラックの添加量が求められます。Fig.4の減量率から今回測定した試料のカーボンブラック量は38.9%であることがわかります。この方法は多くのゴム、高分子材料中のカーボンブラックの定量に有効です。

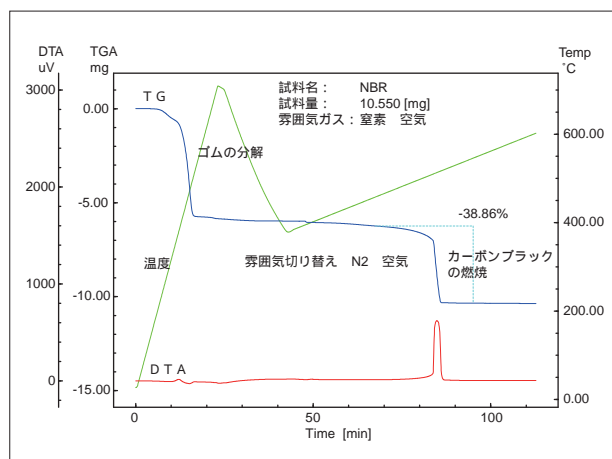


Fig.4 TGによるカーボンブラックの定量  
Determination of Carbon Black by Thermogravimetry

初版発行：2009年3月

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

☎ 0120-131691 (携帯電話不可)  
● 携帯電話専用番号 (075) 813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。