

Technical Report

高精度MSⁿと多変量解析手法を用いた加硫促進剤の差異解析

Differential Analysis in Vulcanizing Accelerators for Rubber Products by High Mass Accuracy MSⁿ and Multivariate Statistical Technique

合田 隆大¹、中島 宏樹¹、八巻 聡¹、西根 勤¹、古田 大¹、濱田 尚樹¹

Abstract:

精密質量によるMSⁿ測定が可能な高速液体クロマトグラフ/イオントラップ飛行時間型質量分析計LCMS-IT-TOFと多変量解析法との併用により、代表的な有機系加硫促進剤であるスルフェンアミド系加硫促進剤の製造メーカー間の差異解析を行いました。

Keywords: スルフェンアミド系加硫促進剤、差異解析、精密質量MS、構造類似体検索、MSⁿスペクトルを用いた構造推定

1. はじめに

タイヤ等のゴム製品を加工する際に、耐久性の確保などを目的として加硫という処理が行われます。加硫はゴム中に配合した硫黄を温度と時間をかけることにより化学反応させ、ゴム分子同士を網目状に結合させる架橋反応の一種です (Fig. 1)。一般的に、加硫を行う際には加硫促進剤を添加することで反応速度を加速させる方法が知られています。

現在、多くの加硫促進剤が市販されており、各タイヤメーカーは独自の基準で選択したものを用いています。これらを分析することはタイヤの開発および改良において非常に重要です。しかしながら、加硫促進剤の構造が同じで製造メーカーが異なる場合、これらの差異を見つけることは困難です。本研究では、精密質量によるMSⁿ測定が可能な高速液体クロマトグラフ/イオントラップ飛行時間型質量分析計LCMS-IT-TOFと多変量解析法との併用により、代表的な有機系加硫促進剤であるスルフェンアミド系加硫促進剤の製造メーカー間の差異解析を行いました。

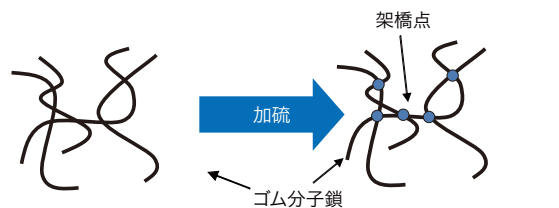


Fig. 1 加硫の概略図

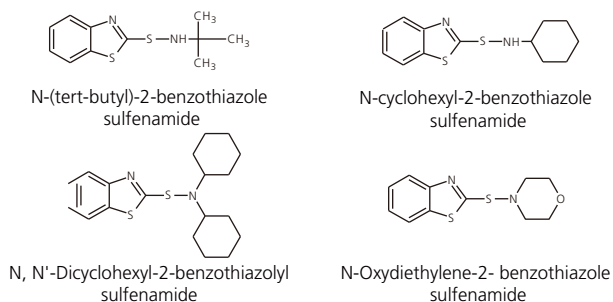


Fig. 2 代表的なスルフェンアミド系加硫促進剤

2. 実験方法

製造メーカーの異なる5種類のN-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (NS; NS-1, NS-2, NS-3, NS-4, NS-5) テトラヒドロフランとアセトニトリルを加えて100 mg/Lに調製し、分析試料としました。また、希釈後の各試料を等量ずつ混合して、システムの頑健性と再現性を確認するためのQA/QC試料としました。製造メーカーの異なる5種類のN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (CZ; CZ-1, CZ-2, CZ-3, CZ-4, CZ-5) についても同じ手法で分析試料とQA/QC試料を調整しました。LC/MS測定にはイオントラップ飛行時間型質量分析計LCMS-IT-TOFを用いました。多変量解析にはSIMCA-P+ (Umetrics) を、MSⁿデータに基づく主成分の構造類似体の探索にはMetID Solutionを用いました。各試料に特徴的な成分の組成推定にはFormula Predictorを用いました。Fig. 3に本分析の流れを示します。

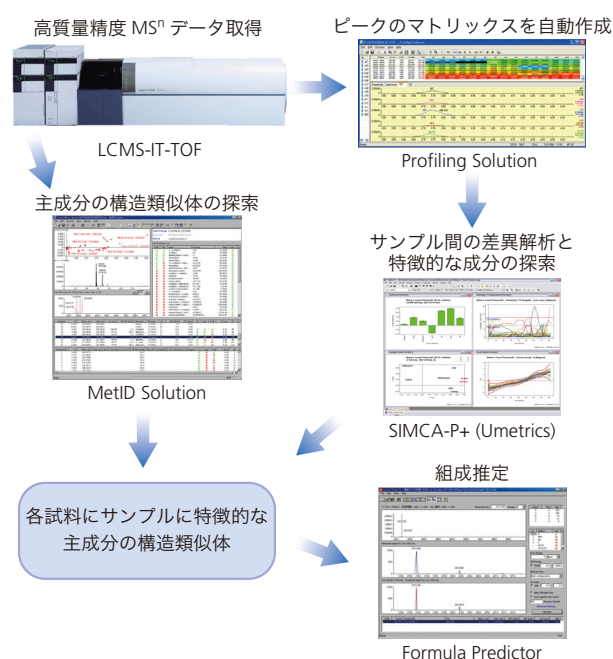


Fig. 3 本分析の流れ

Table 1 LC/MS分析条件

| | |
|---------------------|--|
| Column | : Shim-pack XR-ODS (2.0 mmI.D.x75 mmL, 2.2 μm) |
| Flow rate | : 0.45 mL/min |
| Column temperature | : 40°C |
| Mobile phaseA | : water containing 5 mmol ammonium acetate |
| Mobile phaseB | : acetonitrile |
| Time program | : 0%B(0 min) – 100%B(9 – 12 min) – 0%B(12.01 – 15 min) |
| Injection volume | : 1 μL |
| Ionization mode | : ESI(+) |
| Probe voltage | : 4.5kV |
| CDL temperature | : 200°C |
| BH temperature | : 200°C |
| Nebulizing gas flow | : 1.5 L/min |
| Drying gas pressure | : 0.1 MPa |
| Scan range | : m/z 100 - 1000 |

3. 結果と考察

主成分分析(PCA)の結果、NSの各サンプルはスコアプロットの異なる位置にプロットされており(Fig. 4a)、サンプル間に差異があることが確認できました。また、ローディングプロットからそれぞれサンプルに特徴的なピークを見つけだしました(Fig. 4b)。

さらに、これら特徴的なピークの中から、フラグメントイオンと

ニュートラルロス(NL)のパターンに基づき主成分の構造類似体の候補を見つけ出しました(Fig. 5)。

抽出イオンクロマトグラム(EICs)から、これらのピークが各サンプルに特徴的であることが確認できました(Fig. 6)。同じ方法でCZの各サンプルに特徴的な主成分の構造類似体を見つけだしました。

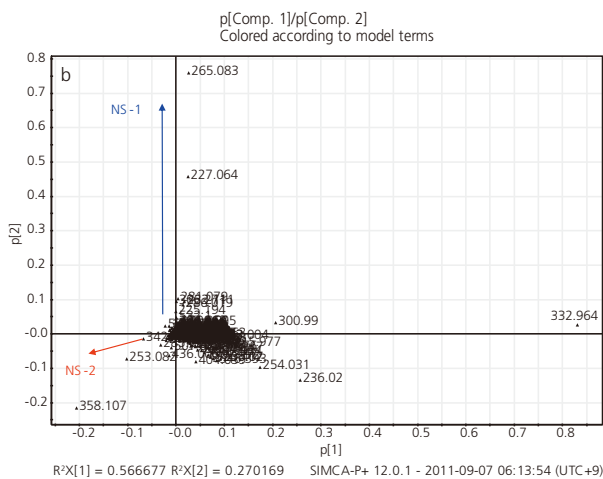
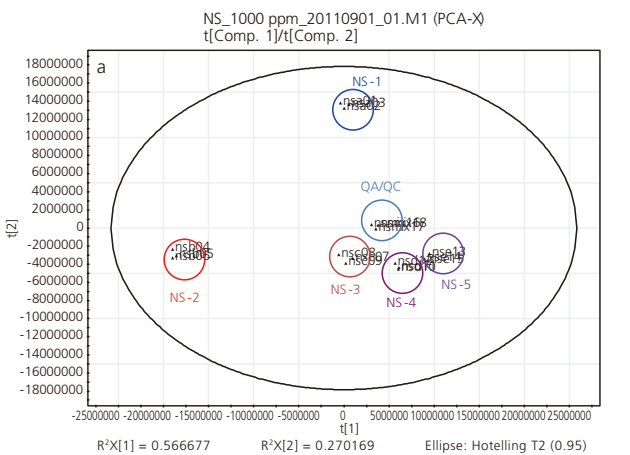


Fig. 4 NSのPCA結果(a:スコアプロット、b:ローディングプロット)

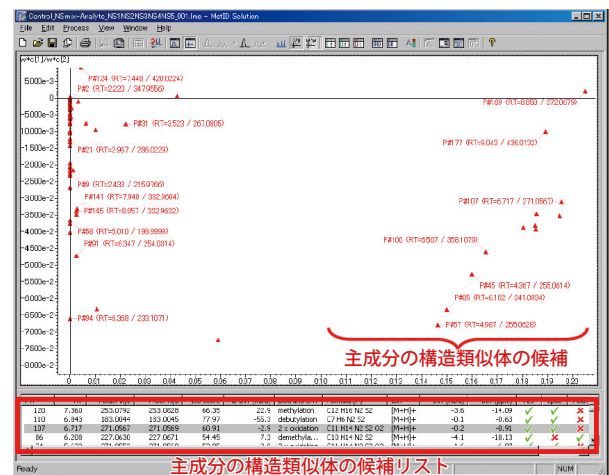


Fig. 5 MetID Solutionによる解析画面

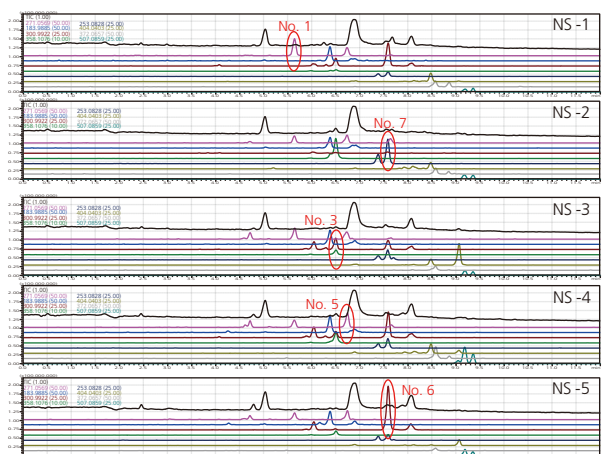


Fig. 6 NSの各サンプルに特徴的な成分のEICs

組成推定の結果、NS-2のpeak No. 7 (Fig. 6)の組成式はC₁₂H₁₆N₂S₂と推定されました。MSⁿスペクトルのフラグメントイオンとNLに基づく解析の結果NSのフェニル基にCH₂が付加した構造であることが分かりました (Fig. 7)。同じ手法で他の特徴的

な成分についても組成推定と構造推定を行いました (Table 2)。これらの成分は不純物あるいは製造過程での副生成物であると考えられます。

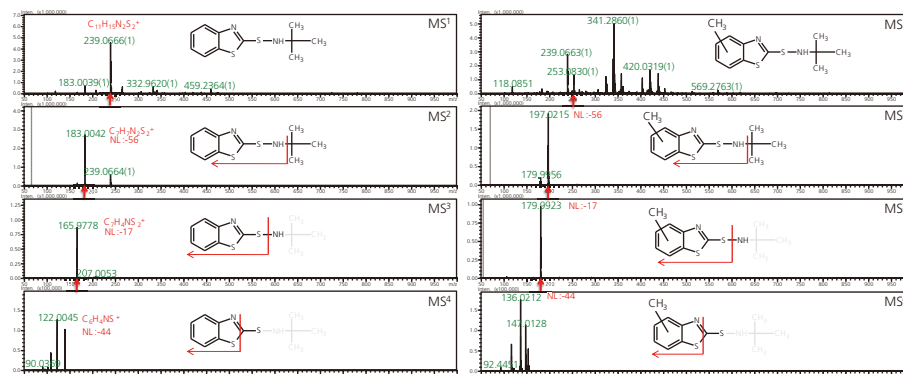


Fig. 7 NS (左)とNS-2 ピークNo. 7 (右)のMSⁿスペクトル

Table 2 NS (左)とCZ (右)の各サンプルに特徴的な成分の推定組成および推定構造

| No. | R.T. (min) | Predicted formula and structure | ions | | | Sample |
|-----|------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------|-------------|--------|
| | | | Measured value (m/z) | Theoretical value (m/z) | Error (ppm) | |
| 1 | 5.62 | <chem>C11H14N2O2S2</chem> | 271.0567 | 271.0569 | -0.74 | 1 |
| 2 | 6.35 | <chem>C7H5NOS2</chem> | 183.9887 | 183.9885 | 1.09 | 4 |
| 3 | 6.48 | <chem>C14H8N2S3</chem> | 300.9923 | 300.9922 | 0.33 | 3 |
| 4 | 6.50 | <chem>C15H22N2OS3</chem> | 358.1062 | 358.1076 | -3.91 | 2 |
| 5 | 6.72 | <chem>C11H14N2O2S2</chem> | 271.0582 | 271.0569 | 4.80 | 4 |
| 6 | 7.52 | <chem>C14H8N2S3</chem> | 300.9921 | 300.9922 | -0.33 | 5 |
| 7 | 7.58 | <chem>C12H16N2S2</chem> | 253.0831 | 253.0828 | 1.24 | 2 |
| 8 | 8.48 | <chem>C14H17N2OS2</chem> | 404.0399 | 404.0403 | -0.99 | 4 |
| 9 | 8.85 | <chem>C18H17N2S3</chem> | 372.0647 | 372.0657 | -2.69 | 4 |
| 10 | 9.17 | <chem>C18H26N4OS4</chem> | 507.0850 | 507.0859 | -1.77 | 4 |

| No. | R.T. (min) | Predicted formula and structure | ions | | | Sample |
|-----|------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------|-------------|--------|
| | | | Measured value (m/z) | Theoretical value (m/z) | Error (ppm) | |
| 1 | 3.62 | <chem>C10H17NO3</chem> | 200.1280 | 200.1281 | -0.50 | 4 |
| 2 | 4.78 | <chem>C11H11NO2S2</chem> | 254.0308 | 254.0304 | 1.57 | 4 |
| 3 | 5.07 | <chem>C11H11NO4S2</chem> | 286.0207 | 286.0202 | 1.75 | 4 |
| 4 | 6.25 | <chem>C13H10N2S</chem> | 227.0628 | 227.0637 | -3.96 | 4 |
| 5 | 6.83 | <chem>C11H14N2S2(NS)</chem> | 239.0671 | 239.0671 | 0.00 | 1 |
| 6 | 7.30 | <chem>C14H8N2S4</chem> | 332.9648 | 332.9643 | 1.50 | 4 |
| 7 | 8.25 | <chem>C30H49N3O</chem> | 468.3956 | 468.3948 | 1.71 | 1 |
| 8 | 8.31 | <chem>C12H12N2O5S</chem> | 297.0533 | 297.0540 | -2.36 | 4 |
| 9 | 8.36 | <chem>C14H18N2S2</chem> | 279.0985 | 279.0984 | 0.36 | 1 |
| 10 | 8.90 | <chem>C24H25N3OS4</chem> | 500.0950 | 500.0953 | -0.3 | 4 |

4. 結論

高質量精度MSⁿと多変量解析の併用により、製造メーカーの異なる加硫促進剤についてサンプル間の差異を確認し、各サンプルに特徴的な成分を見つけられました。

- 特徴的な成分から、MSⁿスペクトルの解析により、主成分の構造類似体を見つけられました。
- 主成分の構造類似体の組成推定および構造推定を行いました。
- スルフェンアミド系加硫促進剤への不純物や副生成物の混入度合いが製造メーカーによって異なることが確認されました。

謝辞

本研究を行うにあたり、横浜ゴム株式会社 八柳 史様、関根優子様からサンプルの提供ならびに多大なご指導、ご協力をいただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

株式会社 島津製作所
分析計測事業部 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原著者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。
掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。
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。

初版発行：2012年7月
© Shimadzu Corporation, 2012