

열분해-가스크로마토그래피/질량분석법에 의한 가황고무중의 유기첨가제의 직접분석

金承郁* · 許貴錫¹ · 李桂浩¹¹

*한국타이어중앙연구소

¹한국표준과학연구원 화학방사선부 유기분석그룹

¹¹충남대학교 자연과학대학 화학과

(1997. 8. 8 접수)

Direct Analysis of Organic Additives in Cured Rubber by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Seung Wook Kim*, Gwi Suk Heo¹, and Gae Ho Lee¹¹

*R & D Center, Hankook Tire Mfg. co. Ltd., Taejon 305-345, Korea

¹Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-600, Korea

¹¹Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

(Received August 8, 1997)

요 약. 고무가황체는 고분자인 천연고무 및 합성고무에 여러 가지 유기첨가제를 배합하여 만든다. 이와 같은 배합고무의 분석은 여러 가지 다른 성질을 갖는 다양한 첨가제들로 인하여 많은 전처리 과정을 거쳐야 하므로 그 분석이 용이하지 않다. 이를 극복하기 위하여 열분해 가스크로마토그래피/질량분석법(Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry)을 이용하여 고무가황체 중의 유기 고무약품들의 직접분석을 시도하였다. 접착제인 쿠마론-인덴수지(coumarone-indene resin C-90TM), 접착제인 알킬페놀 레조시놀 포름알데하이드 수지, 가류지연제 등의 고무첨가제의 열분해과정 및 열분해체들의 질량스펙트럼들을 확인하였고 이를 통하여 복잡한 구성 성분으로 이루어진 가황고무 중에서 이들 배합제의 직접분석이 가능하였다.

ABSTRACT. Analysis of additives in cured rubber is often a difficult task for analytical chemists because of a wide variety of complex components. Conventional analyses of additives and rubbers have been done in multi-step, off-line processes with large sample size and extensive sample preparations. The coumarone-indene resin, resorcinol-formaldehyde resin, and prevulcanization inhibitor have been characterized by their pyrolysis pathways and mass spectra of characteristic pyrolyzates. Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS) was used in the identification of additives without any sample pretreatment. This result shows that several organic additives in cured rubber can be directly analyzed.

서 론

고무가황체는 제조공정상의 필요와 산업적 용도에 맞는 물성을 띄도록 하기 위해 단일 또는 두종류 이상의 고무를 blend¹하기도 하고 여기에 여러 가지 첨가제들을 배합하여 제조한다. 그와 같은 첨가제로는 보강제인 카본블랙, 노화방지제, 연화제, 가황제, 가황촉진제, 접착제 수지 및 무기충진제 등이 있다. 이들 유기 또는 무기 고무배합 첨가제는 단일 성분

이거나 수십 종의 혼합물로 이루어진다. 이와 같은 복잡한 구성 성분은 고무가황체의 분석을 어렵게 한다. 지금까지 많은 첨가제 분석 방법^{2,3,4}들이 제안되었으나, 이들 방법은 주로 고무가황체를 적절한 용매를 이용하여 추출하고 여러 가지 분리 분석수단을 통하여 분리한 후 정성 및 정량하는 방법을 취하고 있다. 특히 용매를 통한 추출 과정은 많은 시간을 필요로 한다. American Society of Testing and Mater-

ials(ASTM) D297-81의 "Standard Methods for Rubber Products-Chemical Analysis"에 의하면 유황 함량이 10%를 초과하는 가황고무(vulcanized rubber)의 경우 72시간 추출을, 연질고무인 경우에도 16시간의 추출을 규정하고 있다. 고무가황체로부터 첨가제를 분석하기 위한 전처리 방법으로써 용매추출법은 많은 시간이 소요된다는 단점뿐만 아니라 정성 및 정량시 추출이 완전히 이루어진다는 전제 조건을 필요로 한다. 즉 추출시 배합한 양만큼 추출되어야 하고 추출된 후에도 본래의 화학구조를 유지하고 있어야 한다. 그러나 점착제나 점착제 수지 등이 경화제와 함께 배합된 가황체들에서는 이들 성분은 일부분만 추출되거나 추출되지 않으므로 정성, 정량분석 자체가 가능하지 않게 된다.⁵ 뿐만 아니라 최근 고무가황체에 관한 분석연구는 전처리 단계를 줄이거나 전처리 과정을 배제한 직접분석^{6,7,8}(Direct Analysis)의 개발에 초점이 맞추어지고 있다. 이는 산업의 고도화와 더불어 신속한 분석을 통한 Feed back의 요구가 커짐과 관련이 있다. 또한 지금까지 분석이 불가능하거나 어려웠던 부분인 고무첨가제분석의 새로운 분석법의 하나로서 각광 받을 수 있기 때문이기도 하다.

이전의 여러 연구자들에 의해 이와 같은 직접분석의 한 수단으로 질량분석기를 이용한 시도가 있었는데 특히 가황고무 중에서 고무용 점착제(Tackifying resin)의 분석⁹은 아직까지 많은 부분이 고무분석연구의 과제로 남아 있는 상황이다. 왜냐하면 이들 점착제 수지는 수평균분자량(by GPC)이 수백에서 2000정도의 분포를 보이며 다른 고무첨가약품과 달리 높은 극성을 띠며 다수의 이성질체를 포함하고 있고 불완전한 추출 때문에 추출에 의한 HPLC, GPC 등을 이용한 분석도 용이하지 않기 때문이다. 고무용 점착제 수지 이외의 고무 첨가제 분석에 있어서 질량분석기를 이용한 연구에서 주로 시도된 방법으로는 시료를 열분해한 후 on-line 또는 off-line 방법으로 질량분석기에 시료를 주입하고, 이온화방법으로 EI, CI, FAB,¹⁰ FI, 또는 TANDEM(MS-MS)¹¹ 기법들을 사용한 것이었다. 다양한 이온화 방법을 사용한 것은 이온화 방법의 발달 연대와 관련이 있기도 하지만 연구자들이 주로 추구하였던 바는 가능한 한 질량분석스펙트럼의 복잡성을 줄이고 다성분을 동시에 신속히 분석하려는 의도에서였다. 또다른

시도¹²로 열중량분석기(Thermogravimetric Analyser)를 Tandem형 질량분석기와 커플링시켜 온도상승에 따라 시료로부터 빠져나온 분해가스를 질량분석기로 도입하는 방법이 그것이다. 이와 같은 시료도입 방법은 시간 온도분해 주입방법(Time and temperature resolved introduction method)으로 질량스펙트럼의 복잡성을 줄이고 MS/MS를 통해 혼합성분을 효과적으로 분석하고자한 방법이기는 하나, 장치의 복잡성과 분석조건 설정의 어려움 등 운용의 실용성 면에서 그 사용이 제한적일 수밖에 없었다. 이와 같은 여러 시도를 통하여 노화방지제, 가소제, 가황제 등의 유기첨가제들의 신속분석에 많은 성과를 보였다. 그러나 가황고무를 Soft ionization 하더라도 고무 매트릭스의 분해로 인해 질량스펙트럼은 역시 매우 복잡하며 미지고무인 경우에는 그 해석이 쉽지 않았다. 뿐만 아니라 점착제 수지와 같은 휘발성이 낮은 올리고머들의 분석에 대해서는 언급하지 못하고 있으며, 특히 가황고무를 Direct inlet probe(DIP)를 이용하여 이온화 챔버에서 분해, 이온화 할 때는 상승 온도의 한계 때문에 열분해가 충분치 못하여 배합제의 정성분석이 완전히 이루어지기가 어려웠다. 이러한 배합고무분석의 문제점과 최신의 기술들에 대해 Smith,¹³ Blazso¹⁴ 등이 잘 언급하고 있다.

본 연구에서는 이와 같은 고무가황체 중의 여러 가지 배합제들의 신속한 분석을 목적으로 시료에 대해 전처리 과정을 완전히 배제한 직접분석법의 한 방법으로 열분해-가스크로마토그래피/질량분석법(Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Py-GC/MS)을 채택하였다. Py-GC/MS방법은 Py-MS법에 비해 크로마토그래프를 통한 분리과정에 해당하는 만큼의 시간이 더 걸리게 되겠지만 16시간 또는 72시간이라는 긴 전처리 추출과정에 비교한다면 컬럼을 통한 분리과정(대부분 1시간 미만)에 소요되는 정도의 시간은 신속분석의 의미를 퇴색시키지 않는다고 볼 수 있다. 본 연구에서 사용한 bench-top GC/MS는 실험실에서 Magnetic Sector형 질량분석기에 비해 장치하기가 용이하나 검출할 수 있는 이온의 범위가 좁고 분해능이 작다. 그러나 컬럼을 통한 분리과정이 상대적으로 덜 복잡한 질량스펙트럼을 얻을 수 있게 해주며 이것이 얻어진 mass spectrum을 해석하는데 도움을 줄 것이다. 첨가제를 열분해 방법으로 분석하는데는 열분해 과정의 추적이 선행

되어야 한다. 또한 고무메트릭스 전체가 분해되고, 열분해 결과 원래구조의 특성을 반영하는 저분자량의 열분해제들이 풍부히 형성되어 질량분석기에서 감지되어야 한다. 본 연구에서는 고무용 첨가제수지를 중심으로 실용분석에 적용할 수 있는 가황고무 중에 배합된 유기첨가제의 열분해 과정을 추적하고 이를 바탕으로 가황고무 중에서 이들 성분을 확인하고자 하였다.

실 험

고무가황제. 분석에 사용할 시편으로 2종의 고무 가황제를 만들었다. 천연고무(Natural Rubber : NR) 및 스티렌-부타디엔 공중합고무(Styrene Butadiene Rubber : SBR)에 카본블랙(Carbon Black : C/B)을 첨가하고 노화방지제, 가황제, 가황촉진제, 접착제(Tackifier)로 쿠마론-인덴수지(Coumarone-Indene resin C-90TM), 접착제(Bonding Agent)로는 알킬페놀 레조시놀 포름알데하이드 수지(Alkylphenol resorcinol formaldehyde resin Sumikanol 620TM)를 배합하였다. 배합은 브라랜드에서 가황제 및 가황촉진제를 제외한 유기 첨가제를 1차 배합하고 open roller 에서 가황제 및 가황촉진제를 2차로 배합하였다. 배합물은 150 °C에서 30분간 전기 프레스에서 가황하였다. 배합내용 및 배합제의 화학구조는 각각 Table 1, Fig. 1

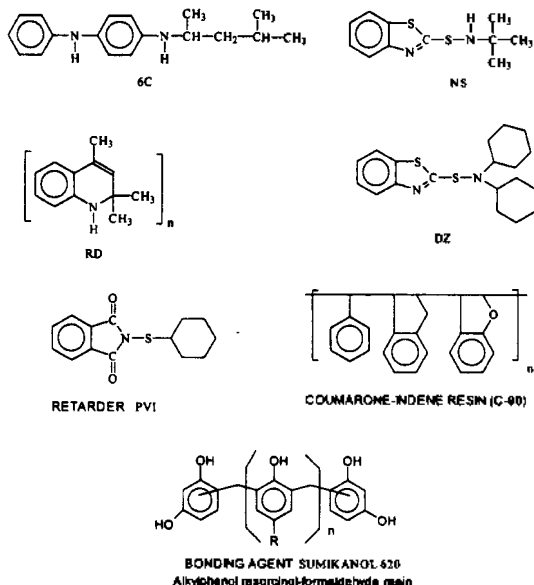


Fig. 1. Chemical structures of organic additives.

과 같다.

분 석. 열분해장치로는 Japan analytical Industry계 JHP-3의 Curie point pyrolyser를 이용하였고, 590 °C에서 5초간 열분해한 열분해 가스를 이 장치와 Interface 한 GC/MS로 주입하여 분석하였다. GC 는 Hewlett Packard(HP) 5890 II plus를 사용하였고

Table 1. Rubber compound

Ingredient	phr*	
	A	B
Natural Rubber (NR)	80.0	80
Styrene Butadiene Rubber (SBR)	20.0	20
Zinc Oxide (ZnO)	3.0	10.0
Carbon Black (C/B)	50.0	50.0
Stearic Acid (St/acid)	2.0	0.3
Cobalt salt		1.0
6C (N-1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine)	1.5	1.2
RD (poly 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline)	1.0	1.2
Wax	1.0	
Sulfur	1.3	
Insoluble Sulfur		8.0
NS (t-butyl-2-benzothiazol sulfenamide)	1.3	
DZ (Dicyclohexylamine-2-benzothiazol sulfenamide)		0.8
Retarder (N-(cyclohexylthio)phthalimide)	0.2	0.2
C-90 (Coumarone-Indene resin)	2.5	
Sumikanol 620 (Alkylphenol resorcinol formaldehyde resin)		2.5

*Part per Hundred ratio of Rubber

Mass는 HP사의 5989B mass spectrometer를 사용하였다. 시료는 아무런 전처리 없이 고형 고무가황체 0.2 mg을 pyro-foil[®]에 싸서 분석하였다. 가황고무의 열분해 결과 얻어진 첨가제들의 열분해 과정을 확인하기 위하여 해당구조의 시약을 이용하여 동일조건에서 분석한 후 가황체로부터의 열분해물(pyrolyzate)들과 비교하여 그 구조를 확인하고 열분해 과정을 추적하였다.

결과 및 고찰

점착제 수지. 시편으로 제작한 가황고무 A에는 점착제 수지(Tackifying resin)로 coumarone-indene resin을 사용하였고 가황고무 B에는 점착제(Bonding Agent) 수지로 Alkylphenol resorcinol formaldehyde resin을 사용하였다. 이와 같은 고무첨가제로서의 수지류들은 지금까지 그 분석 방법이 정립되지 않았으며 공인된 시험법(ASTM, JIS, KS 등)에 분석 항목으로서 등재되어 있지 않다. 그 이유는 이들 수지들의 종류가 다양하며, 다수의 이성질체가 포함되어 있기도 하고, 고무나 다른 고무첨가제에 비해 상대적으로 구성이 높으며 배합하는 약품의 조합에 따라 가황체 고무로부터 추출이 어렵거나 불가능하여 분석이 용이치 않기 때문이다. 본 연구에서는 고무용 유기첨가제로 사용되는 이들 수지에 대해 앞에서 언급한바와 같이 전처리 과정 없이 고무가황

체 시료를 Py-GC/EIMS를 이용 직접 분석하였다. 가황고무 A 및 B의 Total Ion Chromatogram(TIC)은 Fig. 2와 같다. 가황고무 A, B의 TIC에서 열분해 생성물들이 GC column을 거치면서 분리된 결과를 볼 수 있는데 이는 mass spectrometer의 시료 도입장치로써 GC와 같은 분리장치를 사용하지 않은 경우¹⁵와 비교할 때 mass spectrum의 복잡성을 미리 피할 수 있게되어 mass spectrum의 해석이 보다 쉬워질 수 있음을 보여 준다. 물론 tandem mass를 이용한 고무가황체와 같은 혼합물 시료의 분석¹⁶도 최근에 소개되고 있으나 이것 역시 복잡한 matrix를 갖는 시료에서는 분석조건을 설정하고 mass spectrum을 해석하는데 많은 시간과 노력이 소요된다. 고무 compound나 고분자 제품 등과 같이 복잡한 조성을 갖는 혼합물 시료의 분석에 있어서 비록 bench-top GC/MS는 측정 mass range, unit resolution 등의 제한성을 가지고 있으나 GC 칼럼을 통한 열분해 성분의 분리 결과는 mass spectrum을 상대적으로 덜 복잡하게 하여주므

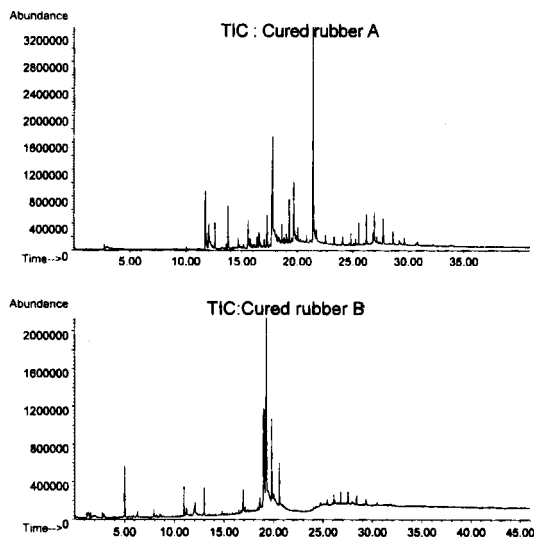


Fig. 2. TIC of Cured rubber A and B.

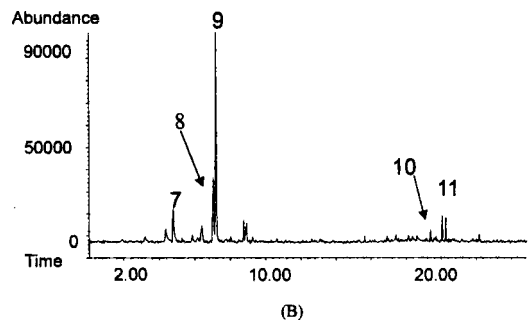
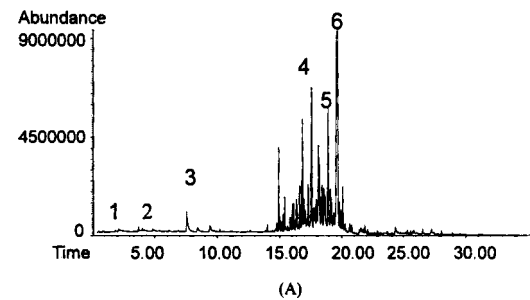


Fig. 3. TIC of C-I resin by (A) Py-Gc/EIMS and (B) Py-Gc/CIMS. 1. m/z 118 coumarone, 2. m/z 116 indene, 3. m/z 104 styrene, 4. m/z 220 St-In 5. m/z 234 Co-In, 6. m/z 232 In-In, 7. m/z 105 MH^+ of styrene, 8. m/z 147 ($MC_2H_5^+$ of coumarone) and m/z 119 (MH^+ of coumarone), 9. m/z 145 and 117 of Indene (MH^+ and $MC_2H_5^+$), 10. m/z 263 and 235 of Co-In (MH^+ and $MC_2H_5^+$), 11. m/z 261 and 233 of In-In (MH^+ and $MC_2H_5^+$)

로 그 제한성의 많은 부분을 극복하여 준다고 볼 수 있다.

가황고무 A에 배합된 coumarone-indene(C-I) resin은 일명 coal tar resin이라고도 하는데 석탄을 건류하여 코우코스를 제조할 때 생성되는 경질유분 중에 함유된 solvent naphtha를 원료로 하여 그 속에 함유된 coumarone, indene 성분으로부터 합성되어진 열가소성 수지이다. coumarone, indene 외에도 합성 출발물질에는 styrene, o, m, p-vinyltoluene 성분도 소량 혼합되어 있으나 주성분은 indene이다.¹⁷ 가황체 고무 중에서 이들 수지를 직접분석하기 위해 우선 C-I resin만을 가황체 고무를 분석할 때와 동일한 조건하에서 분석하고 그 분해 과정 추적하여 보았다. Fig. 3은 C-I resin의 Py-GC/EIMS 및 Py-GC/CIMS의 TIC이다. C-I resin인 C-90™의 분석결과 열분해 생성물로 m/z 104의 styrene, m/z 116의 indene, m/z

118의 coumarone, m/z 220의 St-In(styrene-Indene sequential fragment), m/z 232의 In-In(Indene-Indene sequential fragment) m/z 234의 Co-In(Coumarone-Indene fragment)이 특징적으로 관찰되었다(Fig 4). CI-MS에 의한 TIC에서도 주요 열분해체들의 MH⁺ 및 MC₂H₅⁺ ion들의 mass spectrum들이 잘 관찰되었다. In-In의 sequential fragment는 m/z 261의 MC₂H₅⁺ ion과 m/z 233의 MH⁺ ion을 형성하며(peak 11), coumarone, indene, Co-In 열분해체(pyrolyzate)들도 각각 peak 8, 9, 10에서와 같이 MH⁺ 및 MC₂H₅⁺ ion을 갖는 mass spectrum을 나타내었다.

열분해 결과 생성된 열분해체(pyrolyzate)들이 다시 mass spectrometer에서 electron ionization과 같은 hard ionization과정을 거침에도 불구하고 pyrolyzate들의 molecular ion들이 잘 검출되는 것은 흥미로운 일이다. 따라서 이들 열분해체들의 질량스펙트럼을

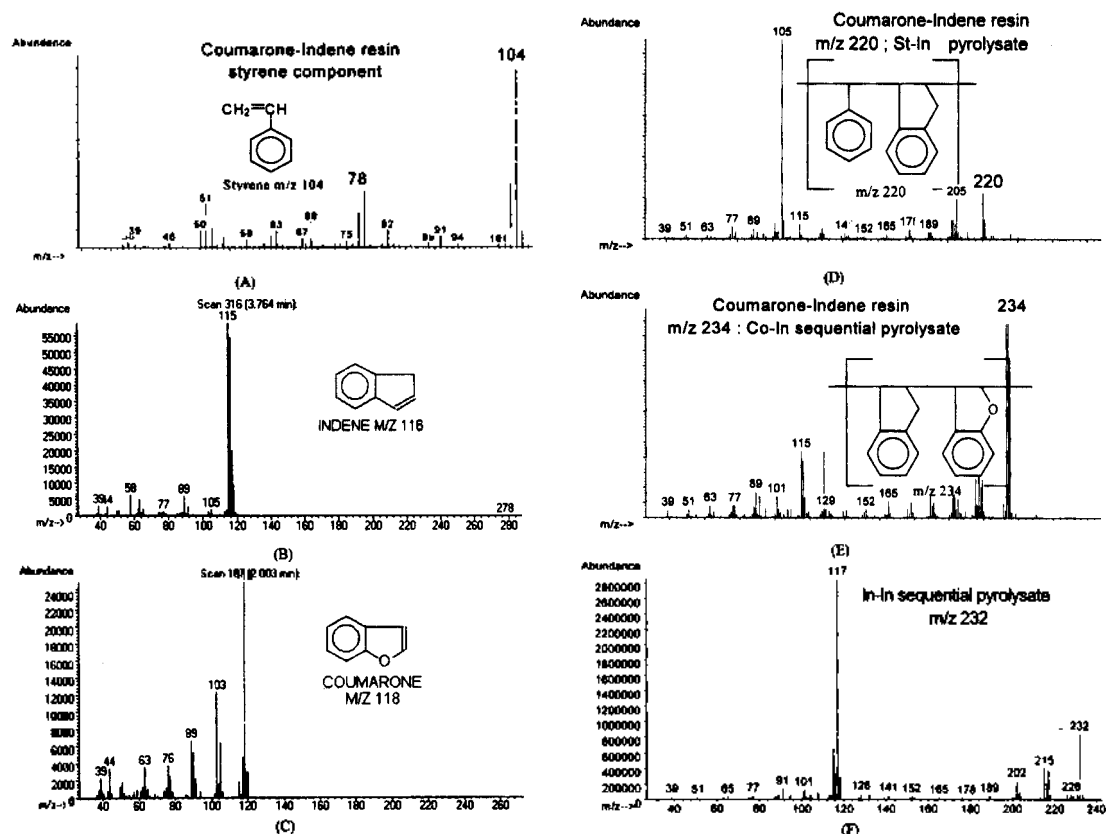


Fig. 4. Mass spectrum of characteristic pyrolysates from C-I resin by Py-GC/EIMS (A) Styrene pyrolyzate (m/z 104) (B) Indene (m/z 116) (C) Coumarone (m/z 118) (D) St-In sequential pyrolyzate (m/z 220) (E) Co-In sequential pyrolyzate (m/z 234) (F) In-In sequential pyrolyzate (m/z 232)

confirm하기 위해 시약급의 coumarone, indene, styrene monomer를 앞의 C-I resin과 동일한 분석조건으로 Py-GC/EIMS로 분석하여 보았다. Fig. 5에 시약급 coumarone(=benzofuran)으로부터 얻은 TIC 및 mass spectrum을 나타내었다. C-I resin의 분석에서 얻은 것과 같은 coumarone의 molecular ion인 m/z 118이 잘 관찰되고 m/z 90(M-CO), 63의 fragment들의 mass spectrum이 관찰되는데 C-I resin의 분석에서와 동일한 결과가 관찰되었다. NIST standard spectrum과도 잘 일치됨을 볼 수 있었다. 일반적으로 열분해법에 의한 분석에서 열분해 조건의 설정이 중요한데 과도한 열분해는 분석시료의 구조를 반영하지 못하며 너무 낮은 온도의 열분해 조건은 구조 해석에 도움을 주지 못한다. Fig. 5에서 보아 알 수 있듯이 coumarone의 molecular ion m/z 118이 $590^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ sec}$ 의 열분해 조건에서 잘 검출되는 것으로 보아 C-I resin의 구조를 반영하기에 충분한 열분해 조건임을 알 수 있었다. 동일한 방법으로 시약급의 In-

dene 및 styrene에 대해 분석한 결과를 Fig. 6(A), (B)에 나타내었다. 시약급 Indene을 이용한 분석결과 Indene의 molecular ion인 m/z 116을 비롯하여 m/z 89, 63이 함께 관찰되는데 C-I resin의 열분해 mass spectrum에서와 일치하는 mass spectrum이 잘 관찰되었다. 이상의 결과로부터 쿠마론-인덴 resin의 분해 과정을 요약하여 보면 St-In(m/z 220), In-In(m/z 232), Co-In sequential pyrolyzate(m/z 234)와 이들의 또다른 분해생성물인 indene(m/z 116), dihydroindene(m/z 118), styrene(m/z 104), 및 coumarone(m/z 118)이 그것이다. 이상의 과정을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 C-I resin은 열분해 결과 본 실험에서 설정한 열분해 조건에서 본래의 화학구조를 반영하는 특징적인 pyrolyzate들로 분해된 후, EI(Electron Ionization) 과정에서 다시 각각의 경로를 따라 fragment됨으로서 최종적인 mass spectrum을 형성하게 됨을 알 수 있었다. 고무가황체 중

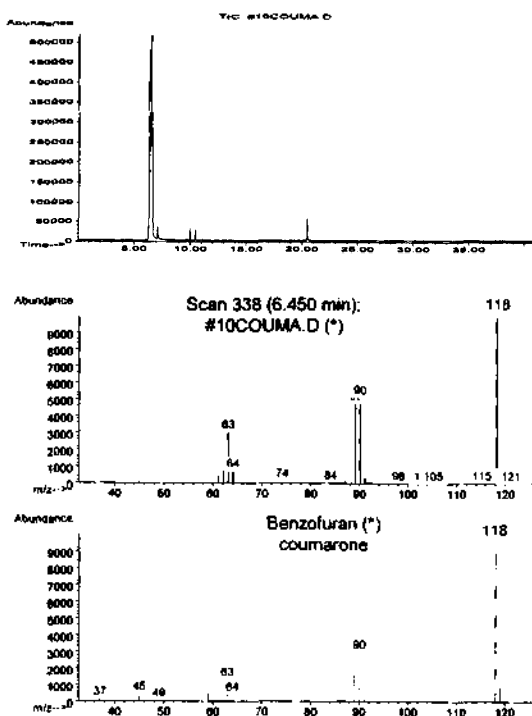


Fig. 5. TIC and Mass spectrum of coumarone: Top; TIC of coumarone, Middle; Mass spectrum of coumarone by Py-GC/EIMS, Bottom; NIST mass spectrum of coumarone.

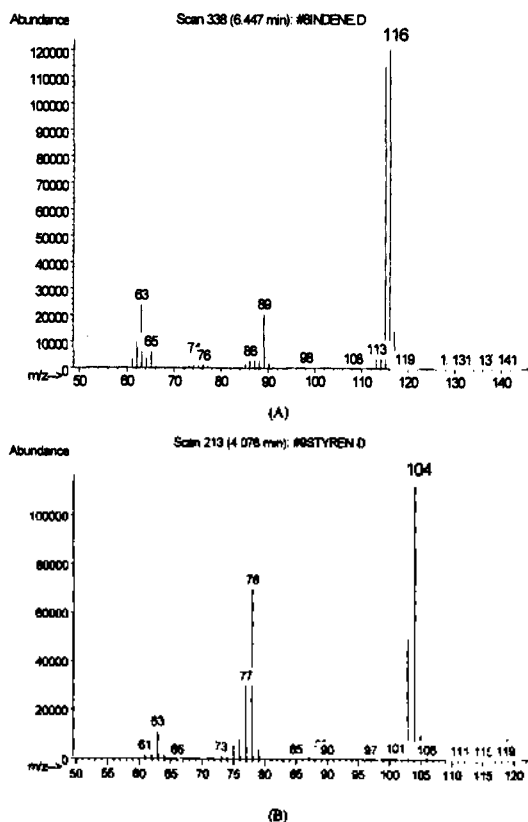


Fig. 6. Mass spectrum from reagent grade of (A) Indene (m/z 116) and (B) styrene (m/z 104) by Py-GC/MS.

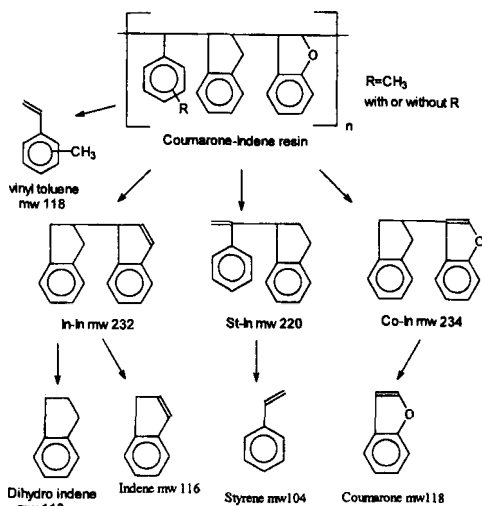


Fig. 7. Main pyrolysates of C-I resin.

에서 C-I resin을 식별하기 위해서 여러 가지 특성 열분해체를 중 C-I resin을 대표하는 열분해체를 선정할 필요가 있다. 왜냐하면 SBR(Styrene-Butadiene Rubber)에 이와 같은 C-I resin을 배합한 가황체인 경우 고무자체의 열분해 생성물로 styrene이 다량 검출되기 때문에 C-I resin의 분석 시 styrene은 이들 수지의 배합 판단에 사용할 수 없기 때문이다. 이와 같이 실용분석 시 여러 종의 배합제로부터 방해받지 않는 열분해체를 선정하고 그 열분해체의 질량 스펙트럼을 확인하는 것이 중요하다. Table 2에 가황고무에서 C-I resin 분석 시 사용할 수 있는 diagnostic m/z 값을 나타내었다.

고무가황체 A의 TIC로부터 이상에서 밝힌 쿠마론-인덴 resin의 주요 열분해체의 mass spectrum을 확인하여 보았다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 가황체 고무 중에서도 배합한 C-I resin의 열분해물인 Indene(m/z 116), Coumarone-Indene sequential pyrolyzate (Co-In)인 m/z 234가 잘 관찰되는 것으로 보아 열분해

Table 2. Diagnostic m/z of C-I resin for analysis of cured rubber

Assign	m/z
Coumarone	118
Coumarone-Indene sequential pyrolyzate	234
Indene	116
Indene-Indene sequential pyrolyzate	232

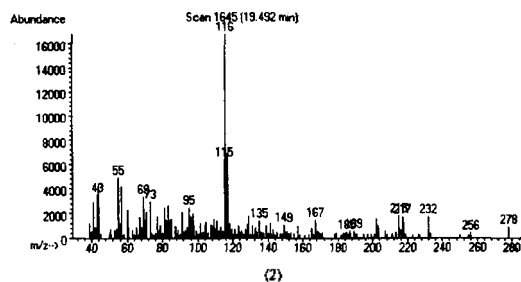
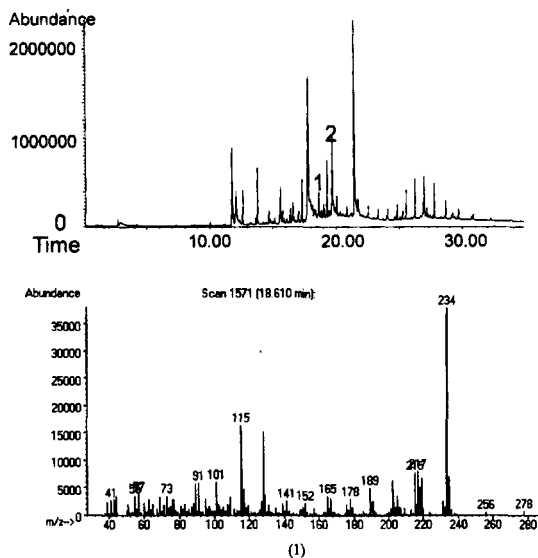


Fig. 8. TIC of vulcanized rubber A containing coumarone-indene resin and mass spectrum of C-I resin component (1) m/z 234 Co-In, (2) m/z 116 Indene.

에 의한 직접분석법이 이와 같은 고무 중에도 함유된 resin류의 직접분석법으로 유효함을 알 수 있었다.

접착제 수지. Steel radial 타이어에는 Brass coated steel cord를 사용한다. 이때 고무와 금속간의 접착력은 Cu/Zn alloy층과 고무간의 물리 화학적 반응에 의해 형성된다. 최근 들어 내수접착력 향상이나, 장수명의 안정적인 접착력 유지를 위해 접착제 수지들이 처방되고 있는데 매우 민감한 기술의 한 분야이다. 본 연구에서는 Topping 고무용 접착제 수지의 일종인 Sumikanol 620[®] (modified resorcinol formaldehyde resin)을 배합한 가황고무로부터 이들 수지의 직접분석 가능성을 확인하고자 하였다. 접착제용 수지는 가황 후에는 용재로 추출이 되지 않으므로 매트릭스 자체를 분해하지 않는 한 분석이 불가능한 물질 중의 하나이다. 또한 이들 수지의 화학구조는

제조회사의 주요 기술사항으로 정확한 구조를 밝히기를 꺼려하므로 compound 분석자들을 더욱 어렵게 한다. 수지 제조사의 카탈로그 내용상 알려진 구조 (Fig. 1)를 근거하여 우선 원료 접착제 수지의 구조를 열분해 가스크로마토그래피/질량분석기로 분석하고 그 구조 및 열분해 과정을 살펴보았다. Sumikanol 620을 분석한 결과 Phenyl ring에 붙은 alkyl group은 m/z 206, 135의 ion을 갖는 질량스펙트럼이 얻어졌는데, 시약급의 t-octylphenol과 일치되는 mass spectrum을 나타내는 것으로 보아 Fig. 1에서 표시한 R (alkyl group)은 t-octyl group임을 알 수 있었다. 주요 열분해체의 mass spectrum을 Fig. 9에 나타내었다. Resorcinol(1,3-benzenediol)과 t-octylphenol이 각각 m/z 110(peak 3), 206(peak 5)에서 관찰되며 열분해 생성물의 mass spectrum을 확인하기 위한 이들 해당

구조의 특급시약을 이용한 분석에서도 Fig. 9와 동일한 열분해 질량 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 또한 주요 열분해물의 질량스펙트럼으로 5-methyl-1,3-benzenediol(m/z 124: peak 4)과 2-methyl-4-t-octylphenol(m/z 220: peak 6), 4-methylphenol(m/z 108: peak 2), toluene(m/z 92: peak 1)등의 열분해물들의 질량스펙트럼이 관찰되었다. 이상의 열분해 질량 스펙트럼으로부터 이들 수지의 열분해 과정을 추적하여 보면 Fig. 10과 같다. 수지로부터 1차 열분해 과정에서 얻어진 pyrolyzate 들인 resorcinol(m/z 110: benzenediol), 5-methyl-1,3-benzenediol(m/z 124), m/z 206의 t-octylphenol, m/z 220의 2-methyl-4-t-octylphenol의 mass spectrum이 관찰되며, t-octylphenol의 경우는 다시 이온화과정에서 m/z 135의 base peak를 보이며 methylene group이 붙은 phenol 즉 m/z 107의 특징적인 mass spectrum을 나타내었다. 즉 Sumikanol 620은 resorcinol을 t-octylphenol로 modify한 resin임을 알 수 있었다.

가황고무 B를 Py-GC/MS로 분석하고 Sumikanol 620의 열분해 결과를 근거로 하여 가황고무 중에서 접착제 수지를 확인하여 보았다. 종래의 접착제로 널리 사용되었던 Resorcinol Formaldehyde resin(RF resin)의 구조에도 resorcinol(=1,3-benzenediol)이 있

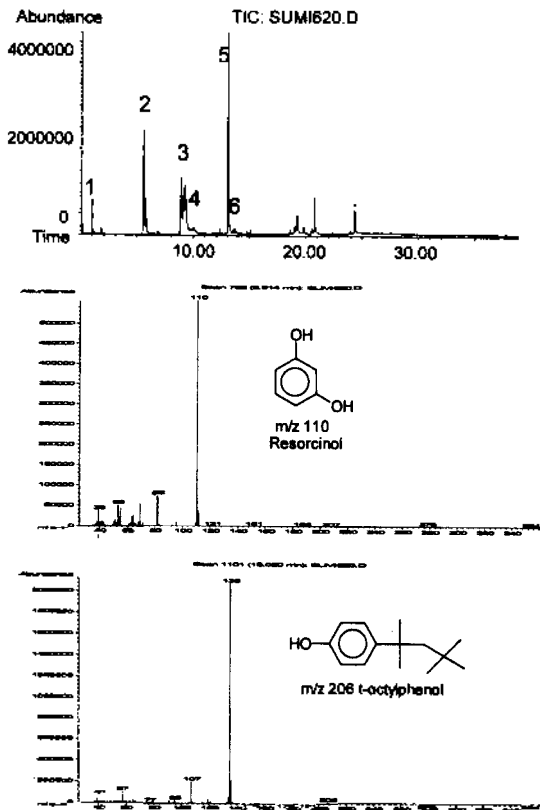


Fig. 9. Mass spectrum of main pyrolysates of bonding agent resin. 1. m/z 82 toluene, 2. m/z 108 4-methylphenol, 3. m/z 110 resorcinol, 4. m/z 124 5-methyl-1,3-benzenediol, 5. m/z 206-t-octylphenol, 6. m/z 220 2-methyl-4-t-octylphenol

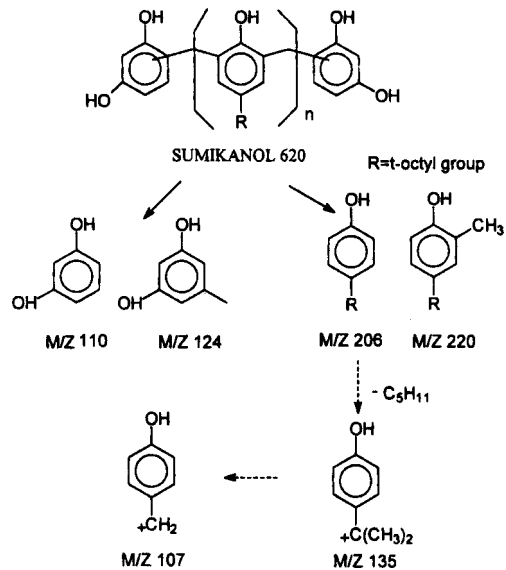


Fig. 10. Pyrolysis and fragmentation path of Sumikanol 620 Line arrow; pyrolysis path, Dot arrow; Fragmentation path by electron ionization.

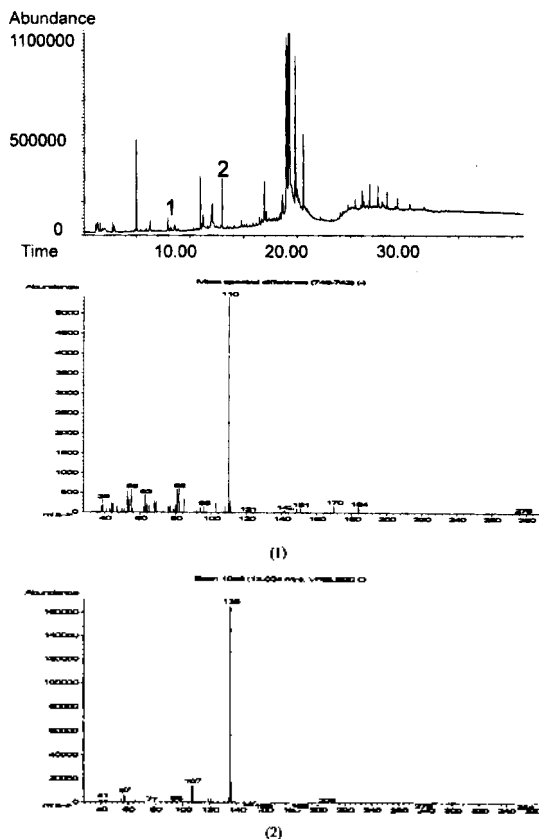


Fig. 11. TIC of cured rubber B and characteristic mass spectrum of SUMIKANOL 620. (1) Resorcinol (m/z 110). (2) 4-t-octylphenol (m/z 206)

기 때문에 Sumikanol 620과 같은 modified RF resins를 식별하기 위해서는 가황고무의 열분해 성분으로부터 resorcinol 성분과 t-octylphenol 성분을 동시에 확인하여야 이러한 접착제 수지의 사용 여부를 정확히 가려 낼 수 있다. 가황고무 B로부터 m/z 206, 135, 107의 t-octylphenol과 m/z 110, 82의 resorcinol의 mass spectrum을 확인하여 고무 중 Sumikanol 620의 존재를 확인할 수 있었다(Fig. 11).

노화방지제. 가황고무 A, B에는 Fig. 1에 나타난 노화방지제 6CTM(N-1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine)와 RDTMpoly(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline)를 배합하였다. Lattimer^{IR} 등이 FAB, FD, EI, CI 등을 이용한 연구에서 확인한 바와 같이 이들 구조의 노화방지제를 Py-GC/MS를 이용한 분석에서도 잘 확인할 수 있었다. 6C에서는 m/z 268, 211(M-Butyl)이 관찰되며 RD에서는 m/z 173, 158이 특징적

으로 관찰된다. FI-MS에 의한 분석에서 RD의 경우 m/z 173, 330, 346, 386 등의 dimer와 관계된 fragment들을 관찰한 보고가 있는데 비해 Py-GC/EIMS에서는 m/z 173의 mass spectrum의 abundance가 매우 낮고 m/z 158(M-CH₃)이 base peak로 나타나는 것이 특징이었다. 이상의 노화방지제 6C와 RD의 mass spectrum 및 TIC를 Fig. 12에 나타내었다.

가황지연제(Retarder). 가황지연제는 배합, 압출 공정 중 고무의 열이력(thermal history)에 따른 가황 공정 이전에서의 조기가황을 방지하기 위해 사용하는 유기 첨가약품이다. 가황고무 A, B의 배합에 사용한 지연제 PVITM를 Py-GC/EIMS로 분석 가능한지를 조사하고자 하였다.

Fig. 1의 화학구조로부터 예상되는 열분해체로는 1H-isindole-1,3-(2H)-dione(MW 147)와 cyclohexanethiol(MW 116)을 예상할 수 있는데 가황고무 B의

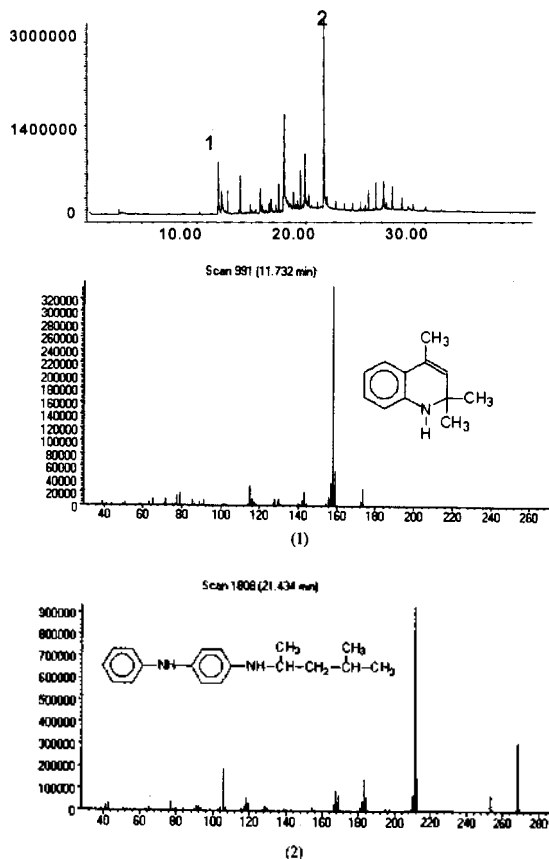


Fig. 12. TIC of vulcanized rubber and mass spectrum of antioxidant (1) RD, (2) 6C.

TIC로부터 이들 열분해체들의 selected ion current들의 mass spectrum을 확인해 본 결과 예상한 구조의 열분해체의 질량스펙트럼을 확인할 수 있었다(Fig. 13). 열분해 결과 가황지연제는 Fig. 13의(C)에 나타난 바와 같은 열분해체를 생성함을 알 수 있었다.

기타 배합제. 배합에 사용한 왁스와 스테아린산 등의 배합제는 이미 TIC 상에서 구분이 가능한데 확

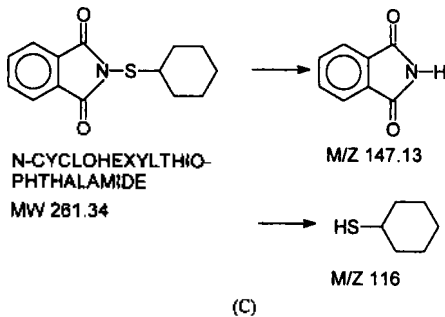
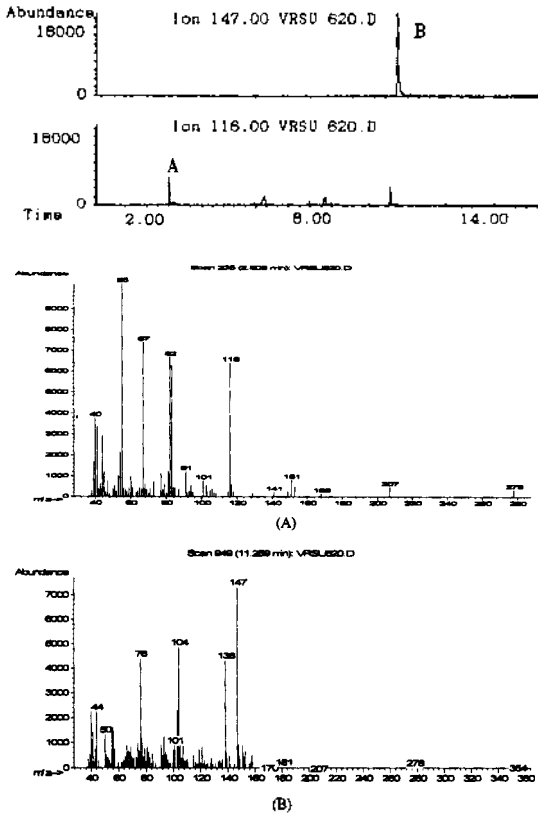


Fig. 13. Extracted mass spectrum (RETARDER pyroly-sates) of cured rubber B. (A) Cyclohexanethiol (m/z 116) (B) 1H-isoindole-1.3(2H)-dione (m/z 147) (C) Pyrolysis process of RETARDER (PVI™)

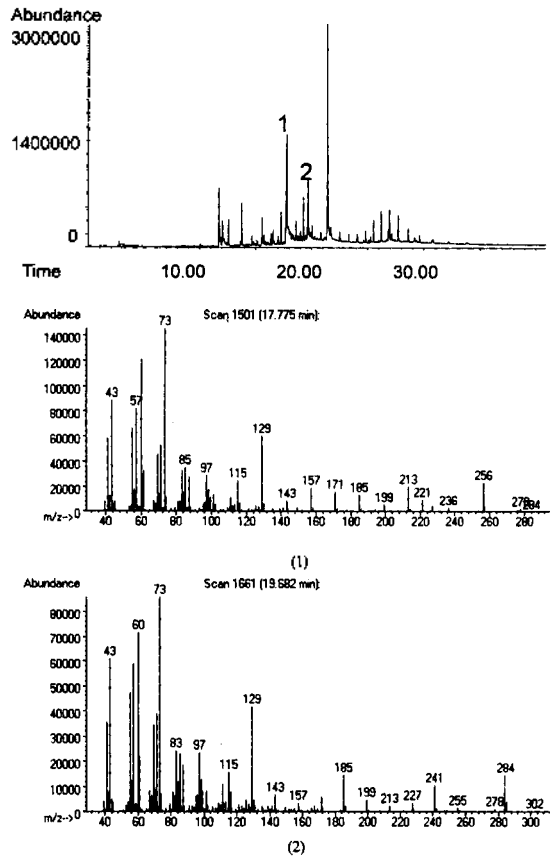


Fig. 14. TIC with mass spectrum of stearic acid m/z 284 (1) and palmitic and m/z 256 (2).

스의 경우 Fig. 2의 Cured rubber A에서 볼 때 25분에 서 30분대에 걸쳐 시리드로 나타나는 peak들이 고무용 배합제 왁스들의 탄소수에 따른 peak들로 이들 TIC상의 해당 peak의 mass spectrum으로부터 wax의 탄소수를 확인할 수 있다. 종래 스테아린산의 분석은 추출 후 methylation 시킨 뒤 분석하였으나 capillary column의 발달로 에스테르화 없이도 정성분석이 가능하게 되었다. 열분해법에 의한 본 분석에서도 TIC로부터 스테아린산 및 그 분해물들이 용이하게 식별이 되었다. 공업용 스테아린산(m/z 284)은 주성분인 스테아린산과 함께 팔미트산(m/z 256)의 혼합물로 구성되어 있음을 쉽게 확인할 수 있었다(Fig. 14).

결론

다성분으로 구성된 가황고무 중의 유기첨가제인

접착제 수지, 접착제 수지, 노화방지제, 가황지연제의 직접분석을 위해 열분해 가스크로마토그래피/질량분석법을 이용하였다. 접착제 수지인 coumarone-indene resin은 m/z 116의 indene, m/z 118의 coumarone, m/z 220의 St-In(styrene-indene sequential fragment), m/z 232의 In-In(indene-indene sequential fragment) 및 m/z 234의 Co-In(coumarone-indene)을 주요 열분해체로 형성함을 알 수 있었고 이들 열분해 패턴으로부터 가황고무 중에 함유된 coumarone-indene resin을 확인할 수 있었다. 또한 접착제 수지인 modified resorcinol formaldehyde resin Sumikanol 620TM은 resorcinol(1,3-benzenediol MW 110)과 t-octylphenol(MW 206)을 반응시킨 수지임을 알 수 있었고 주요 열분해체들로 m/z 110의 resorcinol, m/z 206의 t-octylphenol, m/z 124의 5-methyl-1,3-benzenediol 및 m/z 220의 2-methyl-4-t-octylphenol이 확인되었다. 이들 열분해체들의 특성 질량 스펙트럼으로부터 열분해 경로를 확인하였고 이를 통해 가황고무 중에서 이들 수지의 존재를 식별할 수 있었다. 가황지연제인 PVI는 m/z 147의 1H-isoindole-1,3-(2H)-dione과 m/z 116의 cyclohexanethiol의 특성 열분해체를 형성하였다. 노화방지제인 6C 및 RD도 가황고무 중에서도 용이하게 관찰되었는데 각각 m/z 268(6C) 및 m/z 173(RD)의 molecular ion을 갖는 mass spectrum들을 확인할 수 있었다. 첨가제인 스테아린산은 스테아린산과 팔미트산의 혼합 산으로 가황고무로부터 추출 과정 없이 직접분석을 통하여 이들 산의 질량스펙트럼을 쉽게 확인할 수 있었다. 이상의 과정을 통해 가황고무 중 유기첨가제의 분석에 있어서 열분해 가스크로마토그래피/질량분석법은 시료의 전처리 과정이 필요 없는 직접분석이 가능한 방법임을 확인할 수 있었다. 특히 고무용 배합제인 접착제 수지(tackifying resin) 및 접착제의 분석이 본 방법으로 가능함을 알 수 있었다. 이러한 분석에서는 고무 매트릭스의 열분해물과 중첩되지 않는, 분석하고자 하는 성분의 열분해체들의 질량스펙트럼을 확인하는 것이 중요하였고, 열분해 경로를 확인하고 이를 통해

주요 열분해체들을 파악하여 실용 고무배합에서 가황고무 중에 함유된 접착제 수지, 접착제 수지, 노화방지제, 가황지연제 등의 유기첨가제의 배합여부를 판단할 수 있었다.

인 용 문 헌

- Hassander, H.; Tornell, B. *Polymer Testing*, **1985**, 5, 11.
- American Society of Testing and Materials D297, **1981**, Japan Industry Standard K 6350, 1976.
- Brazier, D. W. *Rubber Chem. Technol.* **1980**, 53, 435.
- Patel, S. M.; Hively, R. A. paper presented at 99th meeting of *Rubber Div. ACS* 1971.
- 依田隆一郎, *日本 고무協會誌* **1982**, 54, 637.
- Lattimer, R. P. *J. of Analytical and Applied pyrolysis* **1993**, 26, 65.
- Waddell, W. H.; Benzing, K. A.; Evans, L. K. presented *Rubber Div. ACS* 139th **1991**.
- Lattimer, R. P. presented *Rubber Div. ACS* 147th 14, **1995**.
- Lattimer, R. P.; Harris, R. E.; Rhee, C. K. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 3188.
- Lattimer, R. P.; Harris, R. E. *Rubber Chem. Technol.* **1988**, 61, 639.
- Lattimer, R. P.; Harris, R. E. *Rubber Chem. Technol.* **1989**, 62, 548.
- Shushan, C. G.; Davidson, B.; Prime, R. B. *Anal. Chem.* **1984**, 5, 105.
- Smith, C. G.; Smith, P. B.; Pasztor, A. J.; McKelvy, M. L.; Meunier, D. M.; Froelicher, S. W. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 97R.
- Blazso, M. *J. of Analytical and Applied Pyrolysis* **1997**, 39, 1.
- Lattimer, R. P.; Harris, R. E.; Rhee, C. K. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 3188.
- Lattimer, R. P. *Rubber Chem. Technol.* **1990**, 63, 298.
- Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed.; A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons: 1978; Vol. 12, p 853.
- Lattimer, R. P.; Harris, R. E.; Rhee, C. K. presented *Rubber Div. ACS* 129th, 3, **1986**.