

# Application News

No. 01-00901-ENK

GC-MS GCMS-QP2020 NX and GCMS-QP2050

## 타이어 고무의 기초 재료 및 첨가제 분석

### - Pyrolysis-GC-MS/FPD 검출기 분할-

Analysis of Base Material and Additives in Tire Rubber

— Pyrolysis-GC-MS/FPD Detector Splitting —

#### 사용자 활용 포인트

- ◆ 시료를 분할하여 FPD(S) 및 MS 검출기로 동시 분석함으로써 높은 감도의 검출과 정성 분석을 동시에 수행하여 시간 및 노력 절감
- ◆ LabSolutions GCMS는 하나의 소프트웨어를 이용해 FPD(S)와 MS를 함께 운용할 수 있어 분석 과정이 간편함
- ◆ 방출 기체 분석(Evolved Gas Analysis)을 통해 얻은 thermogram의 평균 질량 스펙트럼을 통해 고분자 재료 추정 가능

#### ■ 서론

타이어는 차량 주행에 반드시 필요한 부품으로 장기 사용을 고려해 기후, 열, 마모에 강한 내성을 가진 고무를 이용해 제작한다. 뿐만 아니라 고무의 물리적 특성이나 타이어의 성능 강화를 위해 가황 촉진제, 산화방지제(예: 6PPD), 가소제 등 다양한 첨가제를 조합하여 타이어 제작에 이용한다.

그러나 타이어는 반복 사용에 의해 점차 마모되며, 이때 떨어져 나온 고무 조각은 도로의 무기 입자와 결합해 “타이어 및 도로 마모 입자(Tire and Road Wear Particles, TRWP)”를 형성한다. TRWP는 환경으로 배출될 경우 해양 플라스틱 오염을 일으키는 미세플라스틱의 한 형태로 작용한다. 따라서 타이어의 내마모성을 높이는 것은 제품의 수명을 연장할 뿐만 아니라 TRWP 발생량을 현저히 줄여 환경 부담을 완화하는 데에도 중요한 의미를 가진다. 이에 본 뉴스레터에서는 타이어 고무의 기초 재료와 더불어, 가황 촉진제를 비롯한 황 성분 첨가제에 대한 분석 결과를 소개하고자 한다.

#### ■ 분석 절차

국제 표준 ISO/TS 21396<sup>1)</sup>에 따라, 열분해 가스크로마토그래프 질량분석기 (Py-GC-MS) 시스템을 사용하여 분석하였다. 해당 시스템은 절단한 시료를 분석용 시료컵에 간단히 넣기만 하면(그림 1) 전처리 없이 직접 분석이 가능하다.

분석 절차는 그림 2와 같이 먼저 Py-GC-MS 분석 시스템을 이용해 방출 기체 분석(EGA)을 수행하여 고분자 재료를 동정하고, 이를 통해 적절한 열탈착 온도 결정하였다. 이후, 해당 열탈착 온도를 기반으로 Py-GC-MS/FPD 결합 시스템으로 첨가제를 분석하였다.



그림 1. 타이어 시료의 분석



그림 2. 분석 절차

#### ■ 검출기 분할 시스템

첨가제 분석에는 스마트 마이크로 이너트(Smart Micro Inert, SMI) 검출기 분할 시스템(그림 3)을 이용하였다. 분할비는 분할에 사용된 각 흐름 제한 장치(restrictors)의 길이와 내경, 그리고 AUX-APC(디지털 유량 제어기) 압력 수준을 조정하여 결정하였다.

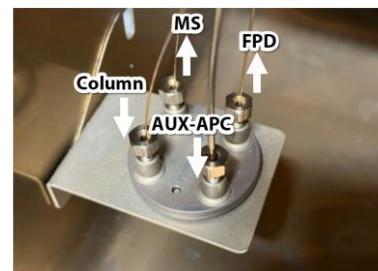


그림 3. SMI 검출기 분할 시스템

그림 4는 LabSolutions GCMS 데이터 분석 소프트웨어의 데이터 화면을 보여준다. LabSolutions GCMS 소프트웨어를 사용하면 한 화면에서 FPD(S)와 MS를 이용한 분석 및 검출기 분할에 대한 세부 설정, 분석 데이터 획득 등을 간단하게 설정하고 운용할 수 있다.

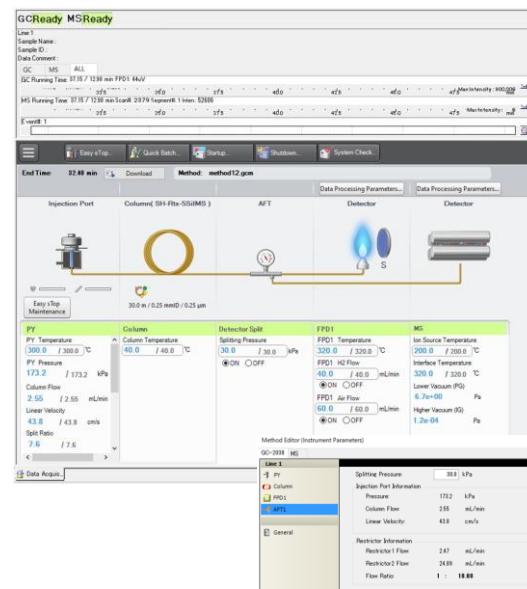


그림 4. LabSolutions GCMS 데이터 분석 화면

## ■ 고분자 재료 동정

방출 기체 분석(EGA-MS)은 비활성 처리된 금속관을 이용해 열분해기(Py)와 질량분석기(MS)에 각각 연결 한 뒤, 시료에 온도를 점진적으로 증가시켜 발생하는 가스를 MS로 검출하는 방식이다.

타이어 고무 절편(0.2 mg)을 시료컵에 넣고, 시료의 손실 방지를 위해 유리 솜을 시료위에 덮은 후 분석을 수행하였다. 분석 조건은 표 1에 제시된 조건을 이용하였다.

분석 결과, 그림 5의 thermogram을 얻었다. 가로축에는 시간과 가열 온도가 동시에 표기되어 있으며, 고분자 열분해 생성물의 주요 피크는 370 – 500 °C 구간에서 나타났다.

해당 피크 범위의 평균 MS 스펙트럼과 고분자 추정 결과는 그림 6에서 확인할 수 있다. Frontier Laboratories Ltd.의 F-Search EGA-MS Polymer Library에 기반으로 정성 분석한 결과, 타이어 고무의 기초 재료는 스티렌-부타디엔 고무(SBR)로 추정되었다.

Thermogram을 확대하면 240 °C과 370 °C 구간에서 솔더 피크가 확인되며, 솔더 피크는 고분자 자체가 아닌 첨가제 성분에서 기인된 것으로 판단되어 이에 따라 60 °C부터 370 °C 범위에서 열탈착 분석(TD)을 수행하였다.

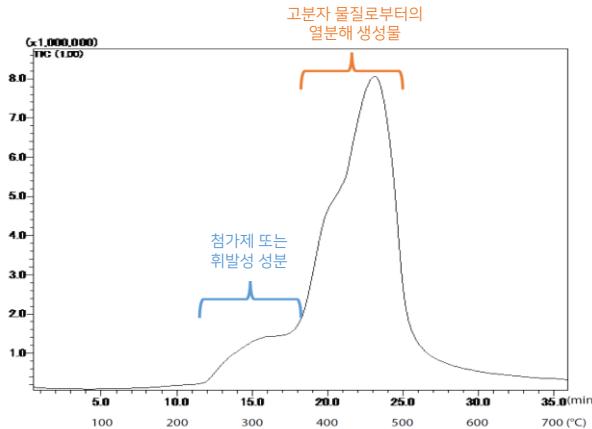


그림 5. 타이어 고무 시료의 EGA thermogram

표 1. EGA-MS 분석 조건

Instruments	
Pyrolyzer Unit	: EGA/PY-3030D Multi-Shot Pyrolyzer AS-1020E Auto-Shot Sampler
GC-MS	: GCMS-QP2020 NX
EGA-MS	
Pyrolyzer	
Analysis Mode	: Direct EGA Analysis
Thermal Desorption Temp.	: 80 °C (4 min) – 20 °C/min – 700 °C (1 min)
ITF Temp.	: 300 °C (Auto)
GC-MS Unit	
Column	: UA-DTM (2.5 m x 0.15 mm I.D.) Frontier Laboratories Ltd.)
Oven Temp.	: 300 °C (36 min)
Sample Injection Unit	: 300 °C
Carrier Gas	: He
Control Mode	: Constant Pressure (100 kPa)
Injection Method	: Split
Split Ratio	: 50
ITF Temp.	: 300 °C
Ion Source Temp.	: 230 °C
Ionization Method	: EI
Measurement Mode	: Scan (m/z 10-1000)
Event Time	: 3.0 sec

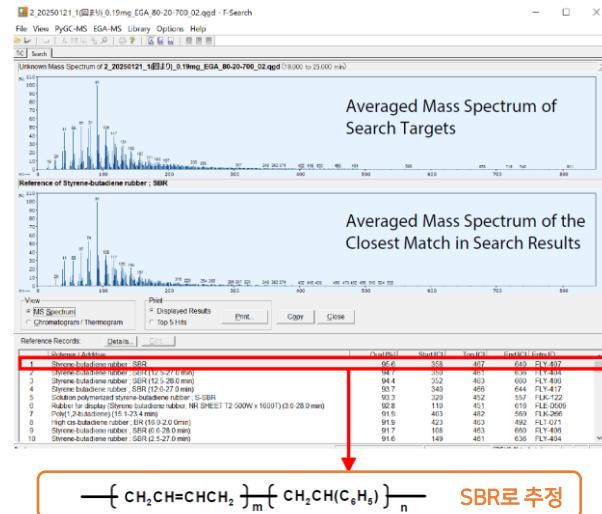


그림 6. 고분자 재료 동정 결과(F-Search 화면)

## ■ 첨가제 분석

타이어 고무 절편(0.5 mg)을 시료컵에 넣고, 시료의 손실 방지를 위해 유리 솜을 시료위에 덮은 후 분석을 수행하였다.

EGA-MS를 통해 확인한 열탈착 온도를 반영하여 TD-GC-MS/FPD 분석 조건을 설정하여 분석을 진행하였으며, MS와 FPD의 분할비는 약 1:100이 되도록 설정하였다. 자세한 분석 조건은 표 2에 나타냈다.

표 2. TD-GC-MS/FPD 분석 조건

Instruments	
Pyrolyzer Unit	: EGA/PY-3030D Multi-Shot Pyrolyzer AS-1020E Auto-Shot Sampler
GC-MS	: GCMS-QP2020 NX
Detector	: FPD-2030
Detector Splitting	: SMI FLOW DEVICE 2-Way Splitter with APC (P/N: 220-88100-43)
TD-GC-MS/FPD	
Pyrolyzer	
Analysis Mode	: Double-Shot Analysis
TD Temp.	: 60 °C – 20 °C/min – 370 °C (1 min)
ITF Temp.	: 300 °C (Auto)
GC	
Column	: SH-Rtx-5SiMS (30 m x 0.25 mm I.D., df=0.25 μm)*1
Oven Temp.	: 40 °C – 25 °C/min – 250 °C – 15 °C/min – 310 °C (20 min)
Injection Temp.	: 300 °C
Carrier Gas	: He
Control Mode	: Constant Linear velocity (43.8 cm/s)
Injection Method	: Split
Split Ratio	: 7.6
AFT	
Splitter Pressure	: 30 kPa (at 1:10.08 split ratio)
Restrictor 1	: Restrictor Tubing (1.2 m x 0.15 mm I.D.) (MS)
Restrictor 2	: Restrictor Tubing (1.0 m x 0.32 mm I.D.) (FPD)
FPD	
Temperature	: 320 °C
Interference filter	: S
H <sub>2</sub> Flowrate	: 40 mL/min
Air Flowrate	: 60 mL/min
MS	
ITF Temp.	: 320 °C
Ion Source Temp.	: 200 °C
Ionization Method	: EI
Measurement Mode	: Scan (m/z 44-500)
Event Time	: 3.0 sec
Detector Voltage	: +0.1 kV

\*1 P/N: 221-76127-30

그림 7, 8에 FPD(S) 및 MS로 부터 얻은 크로마토그램을 확인할 수 있다. FPD(S)에서 검출된 주요 피크의 물질 동정을 위해 MS TIC 크로마토그램 상에서 해당 피크의 RT 부근의 스펙트럼을 추출한 뒤, GC-MS NIST-23 라이브러리를 이용하여 정성 분석하였다. 그림 7에서 주요 피크의 정성 결과는, 1번 Benzothiazole, 2번 2-(Methylmercapto) benzothiazole, 3번 2-Benzothiazolinone, 4번 2,2'-Bibenzothiazole로 확인되었다. 그림 10-13과 같이 네 개의 피크 모두 유사도 점수가 80 이상이었으며, 검출된 피크 대부분은 가황 촉진제에서 기원한 화합물로 추정되었다.

특히 FDP(S)의 크로마토그램 상 2번 피크의 경우, FPD(S)에서는 뚜렷하게 검출되었으나 MS의 TIC 크로마토그램에서는 검출 강도가 높지 않아 황화합물 여부를 명확히 판단하기 어려웠다. 이에 해당 피크의 유지시간(RT) 부근에 해당하는 MS 크로마토그램(그림 8의 붉은 영역)을 확인한 결과, m/z 181의 질량 크로마토그램을 통해 황 성분인 2-(Methylmercapto) benzothiazole이 검출됨을 확인할 수 있었다. 따라서 FPD(S)와 MS 데이터를 병용함으로써 TIC 단독 분석으로는 검출이 어려운 황 화합물을 효과적으로 동정할 수 있음을 알 수 있었다.

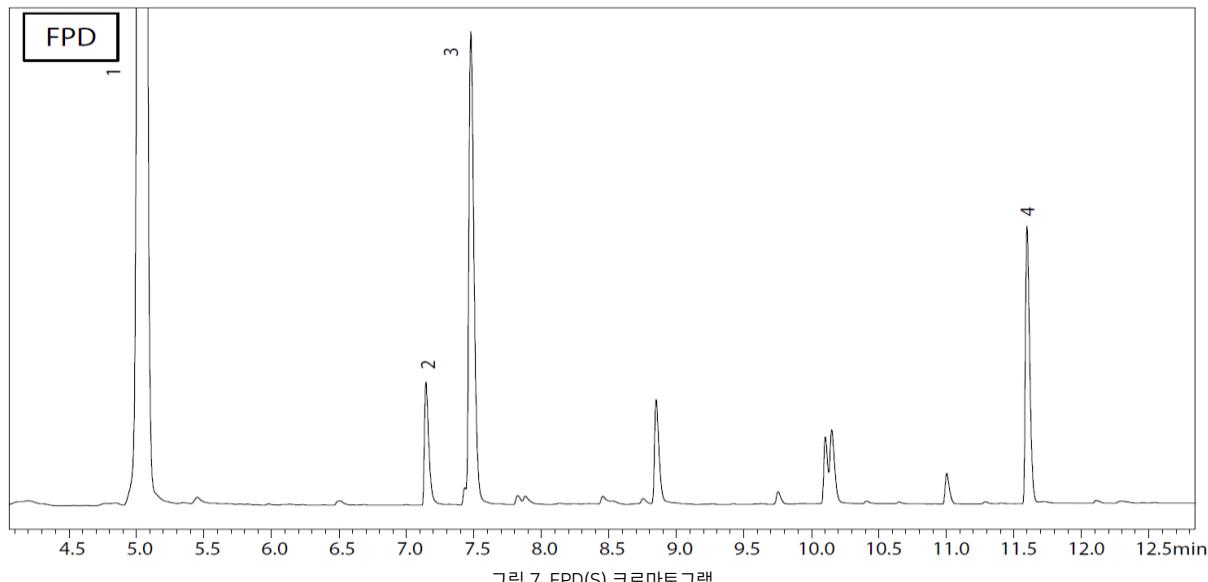


그림 7. FPD(S) 크로마토그램

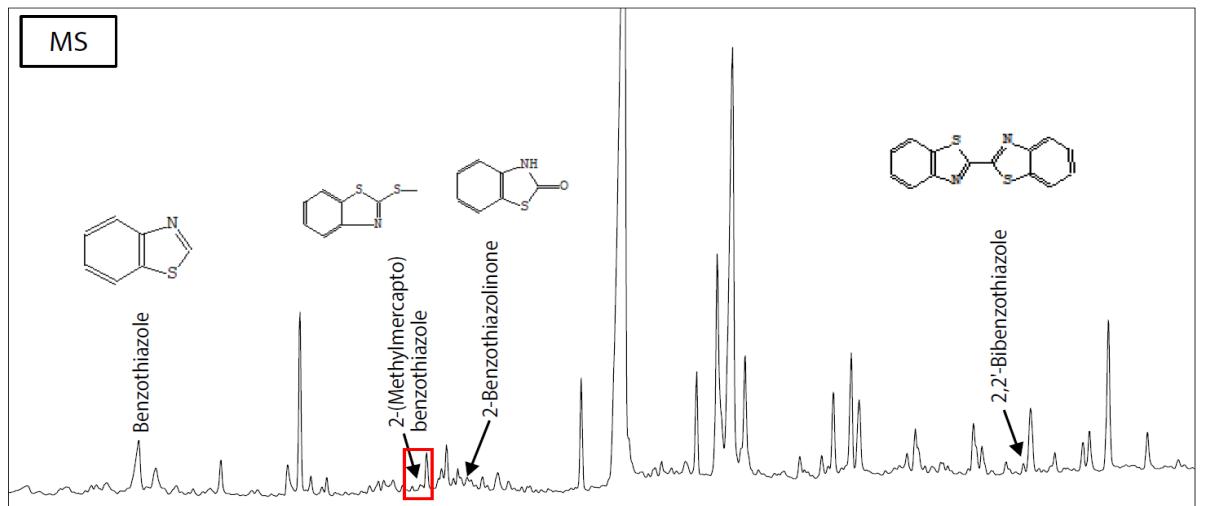


그림 8. MS의 TIC 크로마토그램

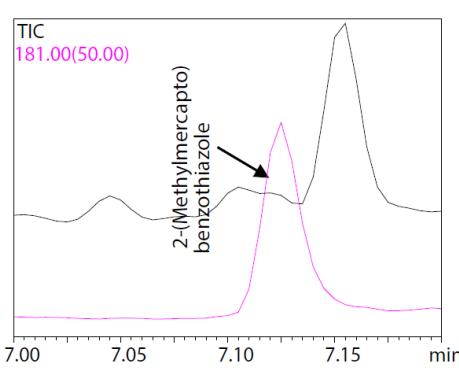


그림 9. 크로마토그램 확대 (7.0 - 7.2 min)

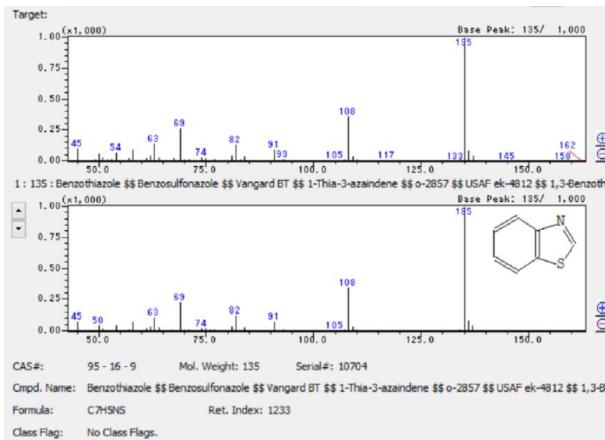


그림 10. 피크 1번에 대한 라이브러리 검색 결과

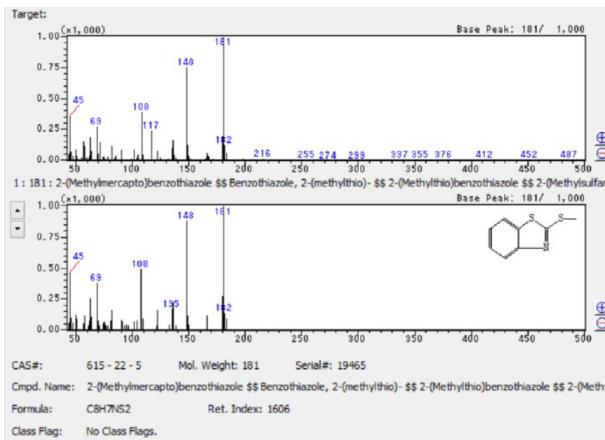


그림 11. 피크 2번에 대한 라이브러리 검색 결과

## ■ 결론

황 화합물에 대해 선택성과 감도가 높은 FPD(S) 검출기를 Py-GC-MS와 결합함으로써, FPD(S)를 통해 타이어 고무 내 황 화합물을 감도 용이하게 검출하고 동시에 MS를 통해 정성 분석을 수행할 수 있었다.

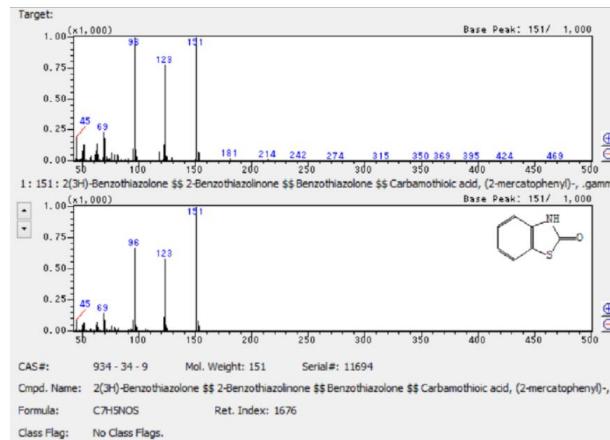


그림 12. 피크 3번에 대한 라이브러리 검색 결과

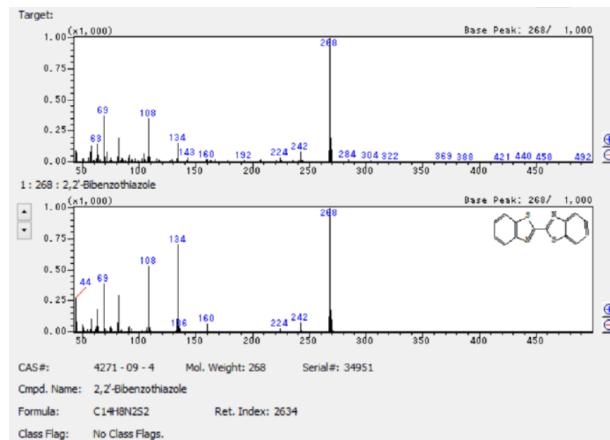


그림 13. 피크 4번에 대한 라이브러리 검색 결과

## ■ 참고문헌

- ISO/TS 21396:2017 Rubber - Determination of mass concentration of tire and road wear particles (TRWP) in soil and sediments -Pyrolysis-GC/MS method