

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 21396¹⁾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.



Pyrolysis Gas Chromatograph
Mass Spectrometer

그림 1. 타이어 시료의 분석

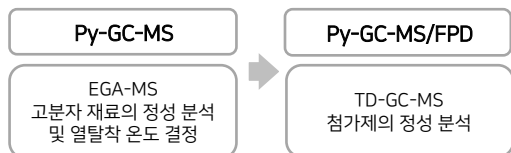


그림 2. 분석 절차

■ 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.

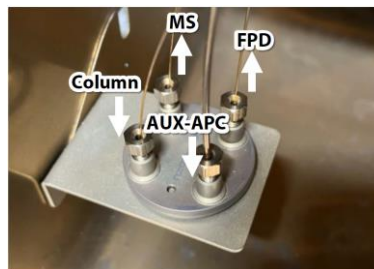


그림 3. SMI 검출기 분할 시스템

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.

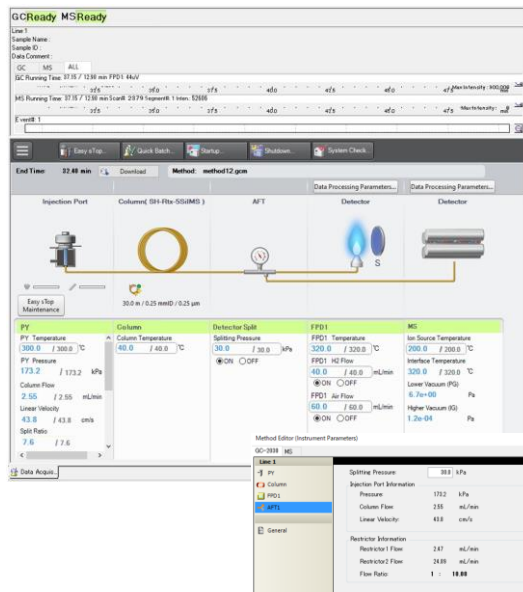


그림 4. LabSolutions GCMS 데이터 분석 화면

■ 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 °C와 370 °C 구간에서 솔더 피크가 확인되며, 솔더 피크는 고분자 자체가 아닌 첨가제 성분에서 기인된 것으로 판단되어 이에 따라 60 °C 부터 370 °C 범위에서 열탈착 분석(TD)을 수행하였다.

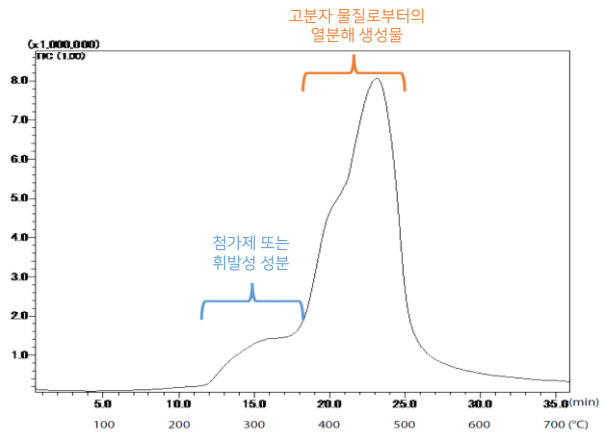


그림 5. 타이어 고무 시료의 EGA thermogram

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

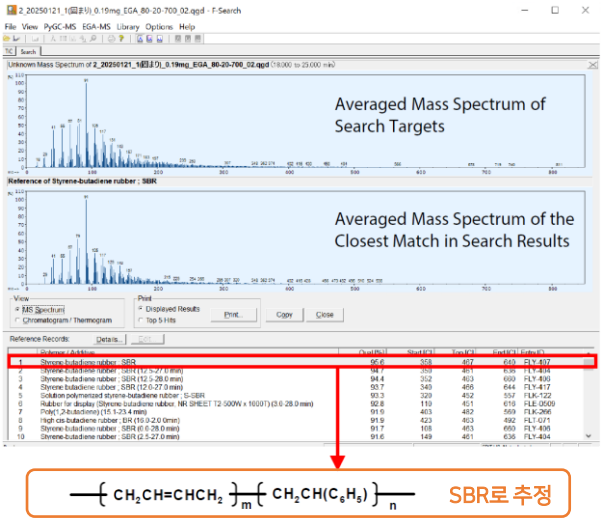


그림 6. 고분자 재료 동정 결과 (F-Search 화면)

■ 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 1:10이 되도록 설정하였다. 자세한 분석 조건은 표 2에 나타났다.

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-5SILMS (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 ₂ 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.

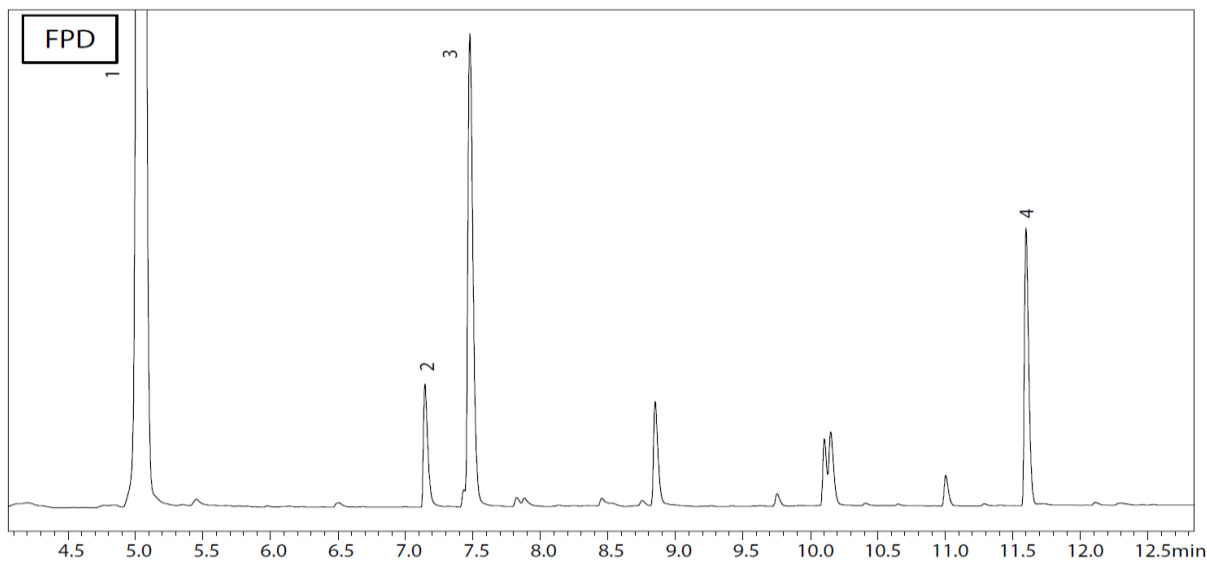


그림 7. FPD(S) 크로마토그램

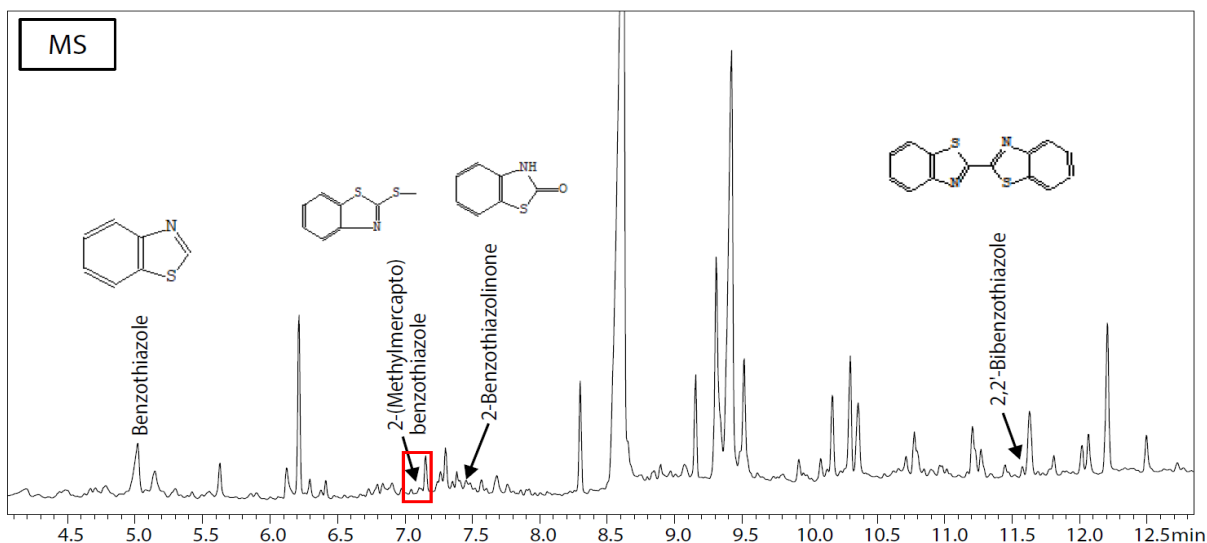


그림 8. MS의 TIC 크로마토그램

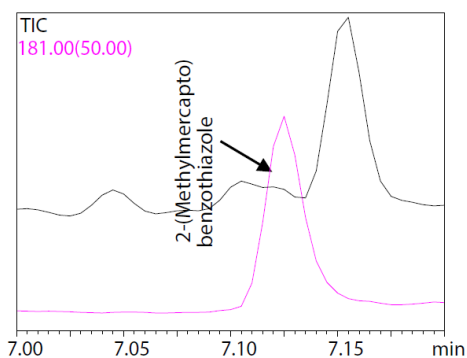


그림 9. 크로마토그램 확대 (7.0 - 7.2 min)

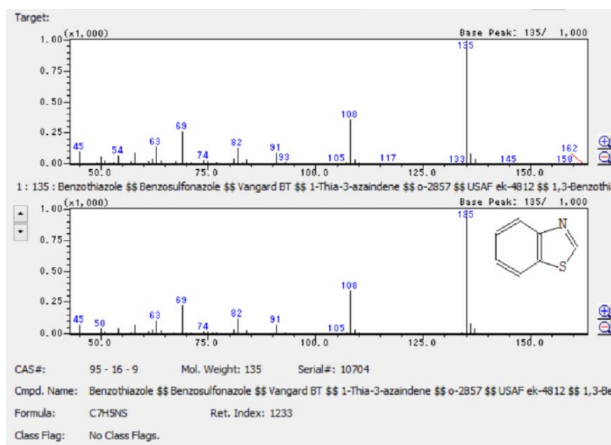


그림 10. 피크 1번에 대한 라이브러리 검색 결과

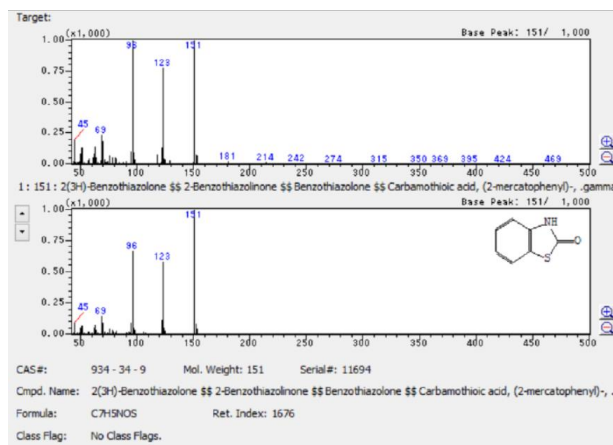


그림 12. 피크 3번에 대한 라이브러리 검색 결과

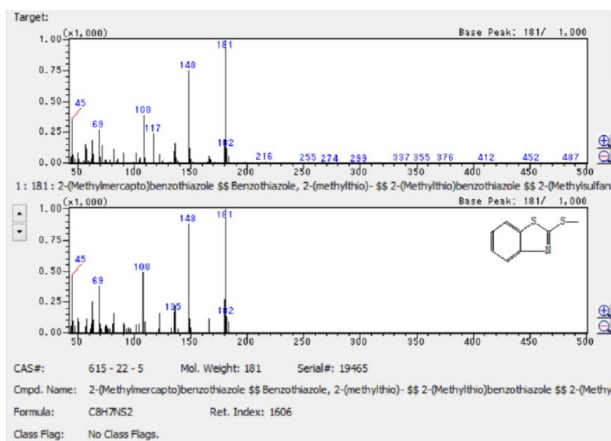


그림 11. 피크 2번에 대한 라이브러리 검색 결과

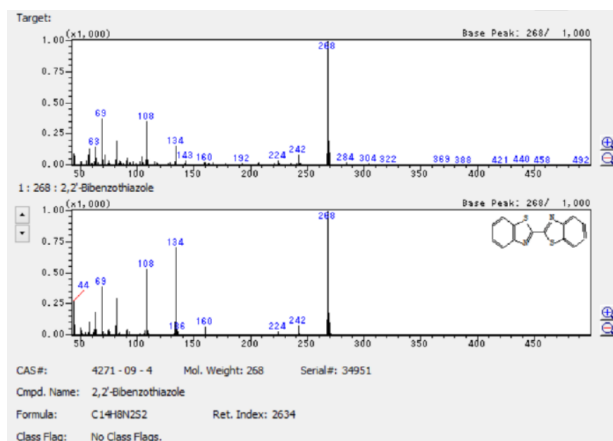


그림 13. 피크 4번에 대한 라이브러리 검색 결과

■ 결론

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

■ 참고문헌

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

LabSolutions는 일본 및/또는 기타 국가에서 Shimadzu Corporation 또는 그 계열사의 상표입니다.

01-00901-ENK



Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/
Shimadzu Scientific Korea
www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures. Not available in the USA, Canada, and China.
This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. Company names, products/service names and logos used in this publication are trademarks and trade names of Shimadzu Corporation, its subsidiaries or its affiliates, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Third-party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

Copyright © 2025 SHIMADZU group. All rights reserved.