

技術論文

高分子分析のための冷凍試料粉碎機の開発

六車 進^{®*}, 大栗直毅^{**}, 原島直人^{**}, 内野滋巳^{**}, 木地實夫^{***}Development of a cryogenic sample crusher for
polymer characterizationSusumu MUGURUMA^{*}, Naoki OGURI, Naoto HARASHIMA, Shigeki UCHINO^{**} and Jitsuo Kiji^{***}^{*} Osaka Laboratory, Japan Analytical Industry Co., Ltd., Unilife 303, 5-13-8, Higashimikuni, Yodogawa-ku, Osaka 532-0002^{**} Laboratory, Japan Analytical Industry Co., Ltd., 208 Musashi, Mizuho, Nishitama, Tokyo 190-1213^{***} Department of Materials Science, Tottori University, 4-101, Koyama-minami, Tottori 680-0945

(Received 22 February 1999, Accepted 7 April 1999)

A polymer sample was cryogenically crushed in a sample vessel by a ball located in the vessel through repeated vertical movements of the vessel in liquid nitrogen. The composition of the ball, pre-cooling period before crushing and the crushing period were investigated in relation to the optimum condition for polymer crushing. As a result, the best method found is to use a tungsten carbide ball, 10 min of pre-cooling and 10 min of crushing. Under these conditions, each 3 g polymer sample was crushed into particles with an average size of 100~150 μm . Cryogenical crushing increased the efficiency of solvent extraction for the additives from the polymer (HDPE) by 3.5 times compared to the case of extraction from an HDPE pellet. Also, the amount of the volatile organic compounds from the crushed HDPE increased by 2.6 times compared to that from an HDPE pellet. We clarified that the IR transmission spectrum of vulcanized NR-SBR can be measured after cryogenic crushing of the rubber together with KBr.

Keywords : cryogenic sample crusher for polymer; polymer additive; IR transmission spectrum of vulcanized NR-SBR.

1 緒 言

工業製品として市販されている高分子化合物には、人為的に添加された添加剤や、重合反応が停止することなどによって生成したオリゴマー及びモノマー中に不純物

として存在していた低分子化合物などが存在している。

これらの化合物を分析対象物とすると、含有量が5%以下から数 ppm と微量であるため、主成分からの効果的な分離が分析上の重要課題となる¹⁾。

これらの分析に使用される装置は、IR, GC, サイズ排除クロマトグラフ (SEC 装置), 逆相及び順相 HPLC, NMR などがあるが、試料をそのままの形状で分析することはまれで、試料の前処理を行う場合が多い。その方法の一つに試料の粉碎があるが、高分子材料を乳鉢やカッターなどで微粉末にするのは困難である。そこで著者

^{*} 日本分析工業(株)大阪営業所分析室: 532-0002 大阪府大阪市淀川区東三国 5-13-8 303 号

^{**} 日本分析工業(株)研究所: 190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵 208

^{***} 鳥取大学工学部物質工学科: 680-0945 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101

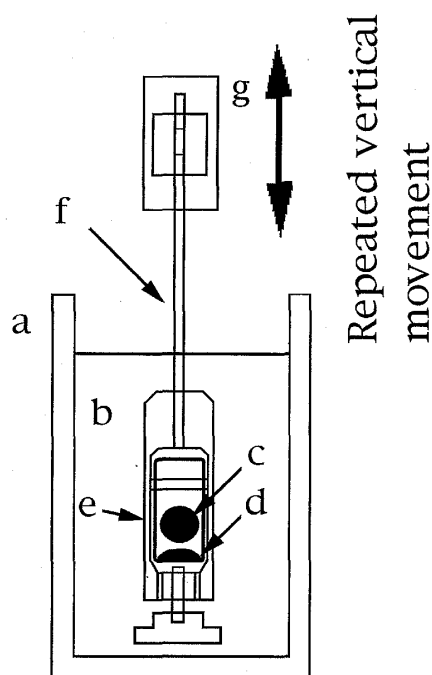


Fig. 1 A cross sectional view of the cryogenic crusher

a: Dewar vessel; b: liquid nitrogen; c: ball; d: sample; e: sample vessel; f: shaft; g: linear motion guide

らは、冷媒の使用量が少なく、簡便に微粉碎が調製できる冷凍試料粉碎机 (JFC-300 型) の開発を行った。

著者らは、JFC-300 型であらかじめ試料を粉碎した後、熱分解同時メチル化によって全芳香族ポリエステルを分析すれば、より再現性の良い結果が得られることを既に報告²⁾している。

本報では、試料を粉碎することによって高分子分析の分野でどのような分析精度の向上が見られるかについて、粉碎の有無による溶媒抽出効率の比較、同様に熱抽出効率の比較、加硫ゴムと KBr を同時に粉碎して試料調製する IR 吸収スペクトル測定法などの検討を行い、良好な結果が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 開発した冷凍粉碎机

ゴムやプラスチックなど弾性のある高分子化合物は、乳鉢やボールミルでは容易に粉碎することができない。ところが、それらを液体窒素 (-195.8°C) で冷却すれば、弾性を失い粉碎可能となる。

開発した JFC-300 型の構成図を Fig. 1 に示す。構成図の概要を述べると、ジュワー瓶 (a, 内容積 1 l) に液

体窒素 (b) を満たし、タングステンカーバイド製の球 (c, 直径 14.25 mm) と試料 (d) が入ったステンレス鋼製の試料容器 (e, 内容積 12 ml) を粉碎ロッド (f) に装着した後、それらをロッド駆動部 (g) に装着して、試料容器全体を液体窒素中に浸す。次に、試料及び球を十分に予備冷却した後、ロッド駆動部が上下に往復運動し、試料容器内部の球を運動させ試料を粉碎することができる。

2.2 装 置

試料容器内部の温度測定には、デジタル温度計 (横河電機製, 2455 型)、粒子径分布測定には、レーザー解析式粒度分布測定装置 (島津製作所製, Sald-2000 型) をそれぞれ使用した。

添加剤の分離には、検出器として示差屈折計が付いたリサイクル分取 HPLC (日本分析工業製 LC-908 型) を使用し、分取カラム (内径 20 mm) は、SEC カラム (日本分析工業製 Jaigel-1H, Jaigel-2H) を直列に接続 (全長 1.2 m) し、移動相としてクロロホルムを流量 4 ml/min で送液した。分取物の同定には、赤外分光光度計 (日立製作所製, 260-10 型) を使用し、液膜法で測定した。

発生ガス分析には、パージアンドトラップ装置 (P&T) (日本分析工業製, JHS-100A 型) を用いた。GC (Hewlett-Packard 製, 5890 型) は水素炎イオン化検出器 (FID) 付きのものを扱い、キャピラリーカラム (ジーエルサイエンス製, NB-5, 内径 0.25 mm $\times$ 30 m, 膜厚 0.25 μm) を使用して 40°C (3 分間保持) から 280°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温させ、スプリット比は 100:1 で測定を行った。

加硫ゴムの IR 測定には、フーリエ変換赤外吸収スペクトルメーター (日本電子製, JIR-5500 型) を使用した。

2.3 試 料

粉碎実験に使用したポリマーはすべて市販品で、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びナイロン 6 は帝人製、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレンアクリロニトリルコポリマー及びエチレン酢酸ビニルコポリマーは昭和電工製、低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE) 及びポリプロピレンは三菱化学製、メタクリル樹脂、ABS 樹脂は三菱レイヨン製、ポリフェニレンスルフィド樹脂 (PPS)、PPS (グラスファイバー 40% 含有) 及びポリアセタールはポリプラスチック製をそれ

ぞれ使用した。

加硫ゴム (NR-SBR) の IR 測定には, スチレンブタジエンゴム (SBR-1502), カーボンブラック及び天然ゴム (RSS-3) に軟化剤としてポリエチレングリコールを添加し, 170℃ で7分間加硫した試料を使用した。

3 結果及び考察

3.1 粉碎条件の検討

粉碎条件を検討するポリマーとして約 2 mm の立方体に切断したシリコンゴム (3 g) を選び, 予備冷却時間を5分間, 球はタングステンカーバイド球を使用して以下の検討を行った。

ロッド駆動部の往復運動速度が, 800/s で一部粉碎が可能であったが, 全量を粉碎するには15分間を必要とした。往復運動速度を800/s より速くするにつれ, 粉碎所要時間は短くなり, 1000/s 前後でJFC-300 型全体が共鳴して, 騒音が激しくなったが, 共鳴点を越えた1250/s では1分以内で粉碎できた。往復運動速度が16000/s を超えると, 振動でJFC-300 が自走する現象が見られた。

球の球径が 14.25 mm で, 材質が炭素鋼 (比重 7.86), ステンレス鋼 (比重 8.02) 及びタングステンカーバイド (比重 15.63) を準備して同一条件で実験をしたところ, 炭素鋼球及びステンレス鋼球では全体の 20% しか粉碎できなかったが, タングステンカーバイド球では, 100% 粉碎できることが分かった。このことは, 球の比重が約 2 倍であることから, その運動エネルギーが約 4 倍になり, 粉碎が完全に行われた。

3.2 予備冷却時間の検討

タングステンカーバイド球を試料容器の低部に置き, その周辺及び上部に LDPE を 3 g 入れ, その試料容器全体を液体窒素に入れた状態で球及び LDPE の温度を測定すると, -190℃ に到達するには球が3分間, LDPE が5分間を要した。

次に LDPE を低部に入れ, その上に球を載せた状態で同様に温度の測定を行ったところ, -190℃ に到達するには球が8分間, LDPE が5分間を要した。

試料容器内のすべての温度が -190℃ に到達するには, 8分間を要することが判明したが, 試料形状によってその温度に到達する時間が遅れることも考えられるので, 以下の実験は, 予備冷却時間を10分間として実験を行った。

また一方, 粉碎中に球が激しく試料容器内で運動するため, 運動のエネルギーによって試料温度もしくは球温

度が上昇することが考えられたので, LDPE を10分間粉碎直後の球及び試料温度を測定したが, いずれも -190℃ を示し粉碎中には温度は上昇しないことが分かった。

3.3 粉碎可能なポリマー

内容量 12 ml の試料容器を用い, 10 分間の予備冷却の後, 10 分間粉碎する方法を標準の粉碎条件として, 各種ポリマーの粉碎を試みた。試料形状は, ペレット及び成型品の場合は約 2 mm の立方体に切断したものを使用した。

一度に 3 g 粉碎可能なポリマーは, ポリエチレンテレフタレート, ポリブチレンテレフタレート, ポリスチレン, ハイインパクトポリスチレン, LDPE, ポリプロピレン, メタクリル樹脂, エチレン酢酸ビニルコポリマー, ABS 樹脂, スチレンアクリロニトリルコポリマー, ナイロン 6, ナイロン MXD6 (K_2TiO_3 , 30% 含有), PPS, PPS (ガラスファイバー, 40% 含有), ポリアセタール, 硬質塩化ビニル, フッ素樹脂, ポリエーテルエーテルケトン, シリコンゴム, 軟質塩化ビニルパイプ, エポキシプリント基板, 加硫ブチルゴム, セルロース及びタイヤ等であった。

耐衝撃性に優れた HDPE やポリカーボネート樹脂は, 一度に試料量を 3 g にすると一部未粉碎な樹脂が残ったので, 更に粉碎時間を長くしたが完全粉碎には至らなかった。そこで, 試料量を 1.5 g に減じれば確実に全量粉碎できることが判明した。

3.4 粉碎したポリマーの粒子径分布

標準的なポリマーとしてポリアセタールを選び, 標準の粉碎条件で粉碎を行った後, その粒子径分布を測定した。その分布図を Fig. 2 に示す。最大粒子径は 565, 最小粒子径は 40, 平均粒子径は 122 μm であり, 良好な粉碎が行われた。粉碎時間を 20, 30 分と長くするにつれ平均粒子径はそれぞれ 110, 105 μm と小さくなる傾向が見られたが, 大幅な変化は見られなかった。

3.3 項で粉碎したゴムを除く試料の粒子径分布をそれぞれ測定したところ, 平均粒子径は 100 ~ 150 μm の範囲であった。ゴムについては, 粉碎直後の低温下では同様な粒子状に粉碎できるが, ゴムの温度が室温になると粒子間で融着し, か粒状となり測定は行わなかった。か粒状になる原因は, ガラス転移点が氷点下³⁾であることに起因しているものと推定される。

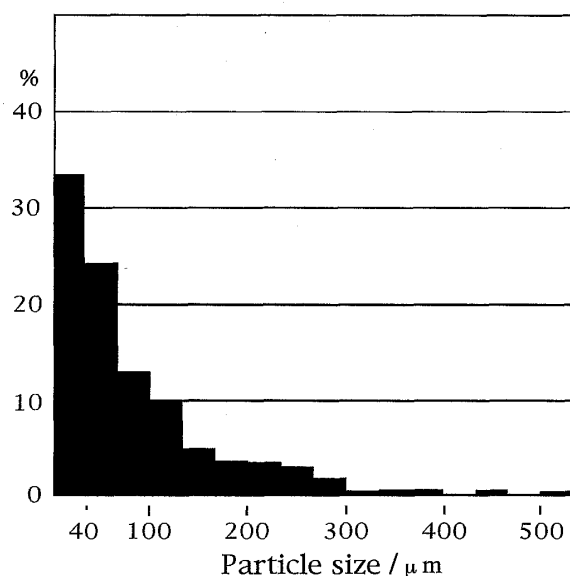


Fig. 2 Particle size distribution of the polyacetal resin obtained with the cryogenic crusher

3.5 高分子添加剤分析への適用

プラスチックにはその加工性を改善したり、空気中の酸素による酸化劣化や紫外線による劣化を防ぐ目的で様々な添加剤が添加されている。近年、これら进行分析することの必要性や重要性が高まっている。これらを詳細に分析するためにはプラスチックから分離濃縮する必要があり、その前処理の方法の一つとして溶媒抽出法⁴⁾がある。粉碎の有無による溶媒抽出効率の比較を行った。HDPE ペレット 5 g をそのままソックスレー抽出器を使いクロロホルムで添加剤を溶媒抽出した。同一試料同量を JFC-300 型によって粉碎した後、同様の方法で添加剤を溶媒抽出した。抽出液をそれぞれ濃縮した後、全量をリサイクル分取 HPLC に注入して分離を行いそのフラクションを分取した。ペレットのまま抽出して得られたクロマトグラムを Fig. 3(1) に、粉碎後、抽出して得られたクロマトグラムを Fig. 3(2) に示す。

ピーク B の面積は粉碎の有無にかかわらず、ほぼ同一のピーク面積を示した。ピーク B の分取物の IR スペクトルを測定したところ、その成分はステアルアミド (滑剤) であることが分かった。滑剤は、ペレットの表面に存在する添加剤であることからほぼ同一のピーク面積が得られたものと考えられる。ところが、ピーク A の面積は、ペレットをそのまま溶媒抽出したときに比べ粉碎することによって、約 3.5 倍大きくなっている。ピーク A を分取し IR スペクトルを測定したところ、フェノール系酸化防止剤の混合物であることが分かった。こ

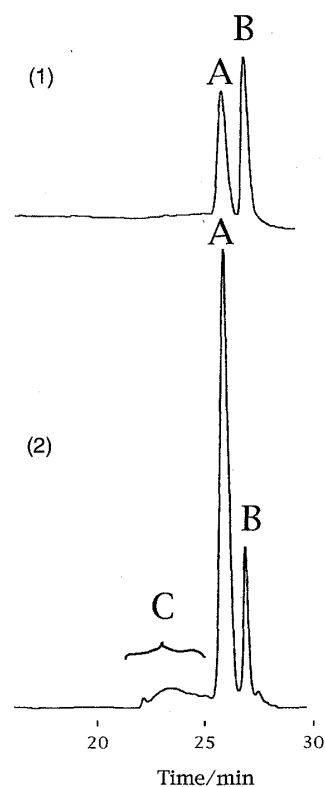


Fig. 3 HPLC chromatograms of the polymer additives obtained from the solvent extraction of the HDPE pellet (1) and the crushed powder (2)

A: antioxidants; B: lubricants; C: low molecular weight substances of HDPE

のことは、試料を粉碎して溶媒抽出を行うことにより、ポリマー中の高分子添加剤の抽出効率が向上することを示している。

3.6 発生ガス分析への適用

3.5 項の結果が示すように、試料を粉碎することによって溶媒抽出効率が向上していることから、試料を加熱することによって試料中に含まれている低分子化合物の熱抽出効率も向上するものと考え、P&T-GC 装置を使って以下の検討を行った。JFC-300 型によって HDPE ペレットを粉碎したものを 0.1 g と同量のペレットをそれぞれ P&T の試料管に入れ 120℃ で 10 分間の加熱を行い、発生したガスを Tenax TA 吸着管に捕集した後、その吸着管をキューリーポイント加熱法⁵⁾⁶⁾で加熱 (255℃) して発生ガスの GC 分析を行った。ペレットのまま (未処理) P&T-GC 分析を行ったときのクロマトグラムを Fig. 4(A) に、粉碎した後熱抽出して得られたクロマトグラムを Fig. 4(B) に示す。

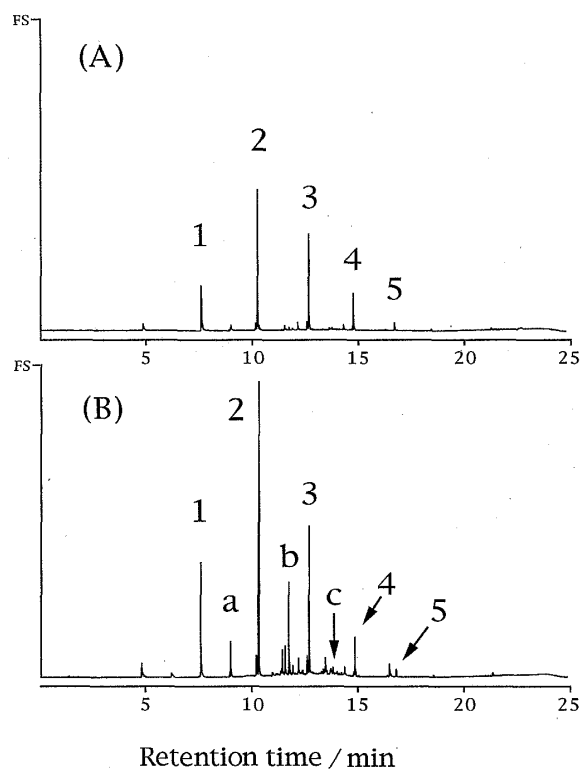


Fig. 4 GC chromatograms of the volatile organic compounds (A) obtained from the pellet and (B) from the crushed powder

1: decane; 2: dodecane; 3: tetradecane; 4: hexadecane; 5: octadecane; a: undecane; b: tridecane; c: pentadecane

両者のクロマトグラムに共通するピークで強く検出されているピークは、デカン、ドデカン、テトラデカン及びオクタデカンである。これらの化合物は炭素数が奇数であることから、重合反応中なんらかの理由によって重合反応が停止して、ポリマー中に残存していたものが発生ガスとして検出されたものである。

未処理の試料から得られたクロマトグラム(A)と、それを粉碎した場合のクロマトグラム(B)上の奇数炭素ピークの総和を比較すると、粉碎することによって約2.6倍ピーク面積が増加していることが判明した。

検出されたピークのうちで沸点の高い化合物としてドデカン、テトラデカン及びオクタデカンの各ピーク面積の再現性を8回繰り返し分析を行って求めたところ、ドデカンで未処理の試料ではRSD 2.0に対して粉碎することによってその値は1.0に向上した。同様にテトラデカンではRSD 2.0から1.2に、オクタデカンではRSD 4.8から3.9にそれぞれ向上した。

試料を冷凍粉碎した後、熱抽出すると、発生ガス量が増加し、テトラデカン以降の主要なピーク面積値の再現性が向上することが判明した。

粉碎試料から得られたクロマトグラム(B)上には、未処理の試料から得られたクロマトグラム(A)ではほとんど検出されていないウンデカン、トリデカン及びペンタデカン等の奇数の炭素数を有する脂肪族炭化水素が検出されている。これらの化合物はSohmaらの報告⁷⁾にあるように、冷凍粉碎時に長鎖のポリエチレンが機械的に切断されて炭素数一つおきの直鎖の脂肪族炭化水素が発生したものうち、奇数のものだけがクロマトグラ

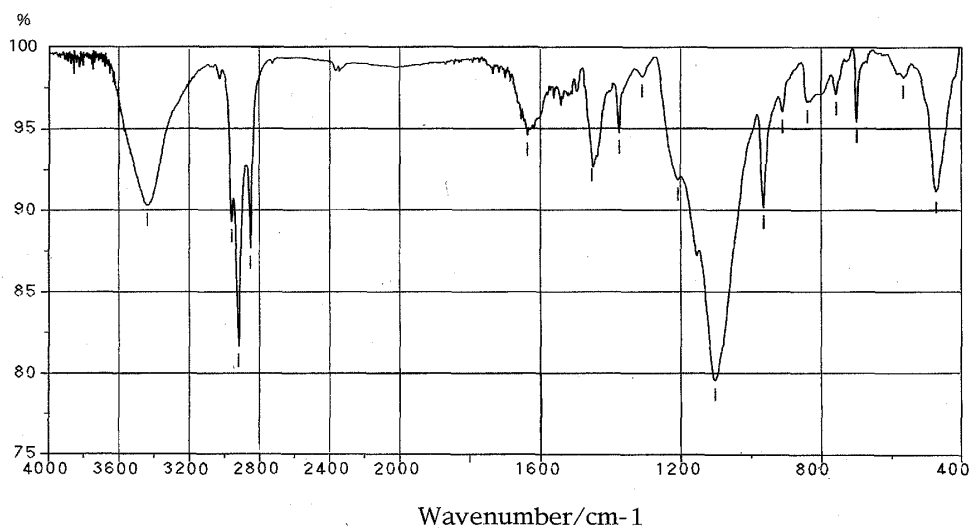


Fig. 5 An transmission method IR spectrum obtained from vulcanized NR-SBR

ム上に明りょうに検出されたものと推定される。

3・7 IR 分析への適用

加硫ゴムの IR スペクトルを得るには、全反射赤外法 (ATR) が一般的であるが、試料形状が平滑であることや反射板の面積に相当する試料量が必要である。加硫ゴムを固体粉末試料の標準的測定法である臭化カリウム法 (KBr 法) で IR スペクトルを得る分析法について検討を行った。

加硫ゴム (NR-SBR にエチレングリコールを含有) 1 mg に対して 150℃ で 30 分間乾燥させた KBr (1000, 650, 500 及び 300 mg) をそれぞれ JFC-300 型の試料容器に入れ、標準の粉碎条件で粉碎を行った。試料容器から粉碎物を取り出すと水分を吸湿するためドライヤーで水分を除去した後、直径 5 mm に錠剤化して透過法による測定を行った。

KBr の量が 1000 mg から調製したディスクでは、800 cm^{-1} 以上の波数の光はほとんど透過せず測定困難であった。KBr を 500～650 mg 加えて調製したディスクでは、Fig. 5 に示したように良好な IR スペクトルを得ることができた。また、KBr の量が 300 mg のものでは、

吸収が弱すぎて加硫ゴムの同定が困難であった。

NR の特性吸収である 885, 1370 及び 1640 cm^{-1} , 同様に SBR の 962 cm^{-1} , エチレングリコールの 3420 cm^{-1} などが観察された。

以上の結果より、加硫ゴムと KBr とを同時に低温下 (ゴムのガラス転移点以下) で粉碎すると、加硫ゴムが KBr 中に効率的に分散したため、透過法による IR 測定が可能になったと考えられる。

文 献

- 1) 八嶋 博: ぶんせき (*Bunseki*), **1993**, 852.
- 2) 六車 進, 大栗直毅, 内野滋巳, 木地實夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 383 (1999).
- 3) 関 集三: “高分子の物性 (II)”, p. 140 (1975), (共立出版).
- 4) 日本分析化学会高分子分析研究懇談会編: “高分子分析ハンドブック”, p. 1583 (1995), (紀伊國屋).
- 5) N. Oguri, P. Kim: *Int. Lab.*, **19**, 58 (1989).
- 6) 寒川喜三郎, 大栗直毅: “熱分解ガスクロマトグラフィー入門”, p. 9 (1994), (技報堂出版).
- 7) J. P. Sohma, M. Sakaguchi: *Adv. Polym. Sci.*, **20**, 111 (1976).

要 旨

開発した冷凍粉碎機は、試料容器に試料と粉碎用の球を入れ、その試料容器全体を液体窒素内に設置した状態で、それを上下に往復運動させることによって球を上下させ、試料を粉碎することができる。球の材質、粉碎を開始するまでの予備冷却時間及び粉碎時間を検討した結果、球にはタングステンカーバイド製のものを使用して、10 分間の予備冷却後 10 分間粉碎することによって、1.5 g の各種高分子試料を平均粒径が 100 から 150 μm の範囲の粒子径に粉碎することができる。高分子試料を冷凍粉碎することによって、高密度ポリエチレン中に含まれる添加剤の溶媒抽出効率が 3.5 倍向上し、同様にこの試料中に含まれる揮発性低分子化合物の熱抽出効率も約 2.6 倍向上した。また、加硫ゴムと KBr を同時に冷凍粉碎した後に錠剤を作製すれば、透過法により IR 測定が可能であることが判明した。