

高分子分析に役立つ冷凍粉碎技術

—添加剤，アウトガス，加硫ゴムの IR 分析からメカノケミカル合成へ—

大栗 直毅，柄澤 孝憲，小熊 努，大島 岳久

1 はじめに

ポリマーと添加剤の分離を溶媒抽出法によって効率的に行うには、溶媒抽出の前段階で試料を十分に粉碎しておくことが重要であると八嶋は報告¹⁾している。

同様に高分子材料の組成分析の手順で佐藤が本誌入門講座²⁾で述べているように、一連の分析工程の中で最初の粗分離工程で試料を冷凍粉碎してほぼ200メッシュ(74 μm程度)まで粉碎しておけば、次工程の溶媒抽出法によるポリマーと添加剤の分離が向上すると述べている。

筆者らは八嶋の報告を参考にして冷凍粉碎機を開発し、冷凍粉碎技術が分析化学に貢献するものと考え数例を一部報告³⁾した。

その後の冷凍粉碎機の性能向上と応用例の増加があり、それらを纏めて技術紹介として述べる。

2 開発した冷凍粉碎機

プラスチックや加硫ゴムの添加剤分析の前処理用に著者らが開発した冷凍粉碎機 JFC-400 型の概略図を図 1 に示す。

デュワー瓶(内容積 1000 mL)に液体窒素を満たし、試料が入ったステンレス(もしくはチタン)製の試料容

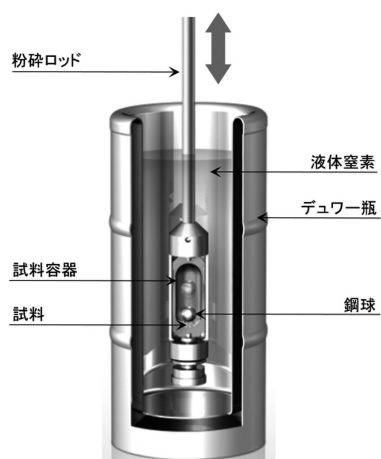


図 1 冷凍粉碎機の概略図

器(内容積 12 mL)とタンゲステンカーバイド製の鋼球(直径 14.25 mm)を粉碎ロッドに装着した後、試料容器全体を液体窒素中に浸し、冷却する。

試料量が 3 g 程度であれば、それと鋼球 1 個を 12 mL 容器に入れ 10 分間予冷却した後、ロッド駆動部を上下に往復動〔1 分間約 1300 回〕させ試料容器内部の鋼球を 10 分間運動させることで試料を粉碎することができる。

2・1 粉碎可能なプラスチック

プラスチックの種類や量によって粉碎の難易度が変わる。例えば、ポリスチレン(PS)やABS樹脂であれば冷却後、10秒以内で粉碎することができる。ところが、プラスチックの組成が不明な場合、標準の粉碎条件として試料量 3 g 10 分間の予冷却の後、10 分間の粉碎を推奨している。この方法で粉碎可能なプラスチックは、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、PS、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリプロピレン(PP)、メタクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、ABS樹脂、スチレンアクリロニトリルコプラスチック、ナイロン6、ナイロンMXD6($K_2TiO_3 = 30\%$)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、PPS(Glass Fiber, 40%)、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、シリコーンゴム、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加硫ゴムである。

一方、耐衝撃性に優れた高密度ポリエチレン(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の樹脂が残ったが、試料量を 0.5 g に減らせば全量粉碎することができる。

2・2 粉碎したプラスチックの特徴と粒子径分布

標準的なプラスチックとしてポリアセタール(POM)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。その分布図を図 2 に示す。最大粒子径は 565 μm 最小粒子径は 40 μm 平均粒子径は 122 μm であり、粉碎後の平均粒子径が 200 μm 以下となり良好

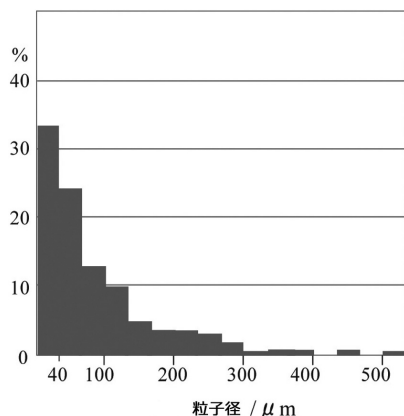


図2 粉碎したポリアセタールの粒子径分布

な粉碎が行われた。粉碎時間を20分、30分と長くするにつれ平均粒子径はそれぞれ110 μm、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。

ゴム以外のプラスチック試料の粉碎形状は噛み千切られた平板片であり、その粒子径分布は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が起こり顆粒状となった。

顆粒状になる原因は、ゴムのガラス転移点が氷点以下であることに起因しているもので、顆粒化を防止するには、粉碎後、すばやく溶媒内に投下することを勧めたい。

3 高分子分析への適用事例

3.1 高分子添加剤分析への適用

プラスチック中に含まれる添加剤の組成分析を行うには、溶媒抽出法が最も信頼される方法²⁾とされている。特に定量分析精度を向上させるには、あらかじめ100 μm程度に粉碎したプラスチックを使用することが重要である。

HDPE (ペレット) を例に述べる。

ペレット5 gを粉碎せずにそのままソックスレー抽出器を使ってクロロホルムで添加剤の溶媒抽出を行った。

一方、同一試料5 gを冷凍粉碎机JFC-400型で粉碎した後、同様の方法で溶媒抽出を行った。両者の抽出液を濃縮した後、濃縮液をリサイクル分取ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)に注入して得られた両者のクロマトグラムを図3に示す。

両者のクロマトグラムを比較すると、滑剤(B同定の結果ステアリン酸アミド)ピークはペレット表面にのみ存在する化合物であるため粉碎の有無に拘らずピーク面積は変わらなかったのに対して、抗酸化剤(A同定の結果フェノール系抗酸化剤)ピークの面積は約3.5倍大きくなった。また、HDPEの低分子化合物のピークについ

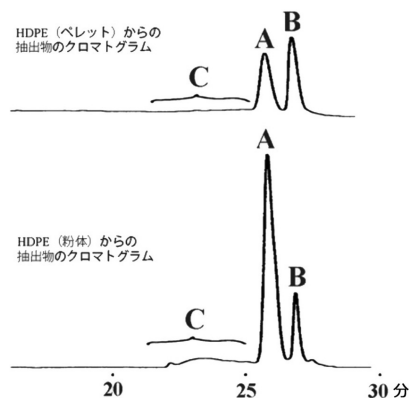


図3 HDPE中の高分子添加剤のGPCクロマトグラム
A: 抗酸化剤, B: 滑剤, C: HDPEの低分子化合物。

ても同様の傾向が見られた。

このように、プラスチック試料を粉碎すれば抗酸化剤などの高分子添加剤などの抽出率の向上が確認された。

3.2 IR分析への適用

加硫ゴムのIR(赤外吸収)スペクトルを得るには、全反射赤外法(ATR法)が一般的であるが、この方法は、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錠剤法)でIRスペクトルを得る分析法について検討を行った。

エチレングリコールを含有した加硫ゴムでNR(天然ゴム)-SBR(スチレン-ブタジエンゴム共重合体ゴム)1 mgに対して150℃で30分間乾燥させたKBr(1000, 650, 500及び300 mg)を混合し、それぞれJFC-400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だすと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赤外吸収スペクトル測定を行った。

KBrの量が1000 mgから調製したディスクでは、加硫ゴムの濃度が薄くなり吸収が弱すぎて加硫ゴムの同定が困難であった。

KBrを500~650 mg加えて調製したディスクでは、図4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、カーボンブラックが多量に存在したため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。

NRの特性吸収である885 cm⁻¹、1370 cm⁻¹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。

加硫ゴムとKBrとを同時に低温下で粉碎すると、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。

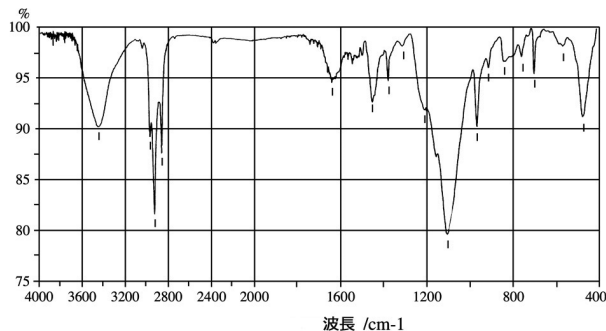


図4 加硫 NR-SBR ゴムの透過 IR スペクトル

3.3 熱分解同時メチル化-GC/MS 分析 (Py・Me-GC/MS) への適用

Py・Me-GC/MS は、プラスチック試料にメチル化剤を添加し、400~600℃で熱分解して得られた生成物を GC/MS で測定する方法であり、熱分解生成物にカルボキシル基や水酸基が含まれているとそれらの高極性化合物が瞬時にメチル化されるので対象性の良いピークが得られ高感度検出が可能で理解しやすいクロマトグラムが得られる。

メチル化剤としては水酸化テトラメチルアンモニウムが使用される。これを疎水性ポリマーに添加した場合、お互いにはじかれて均一に分散しないため、メチル化されたピークとメチル化されないピークが混在し再現性のあるパイログラムが得られないことがある。

例えば、セラニーズ製の Vectra 繊維の場合、図 5 (A) に示すようにナイフ切断の場合はメチル化されずにメトオキシベンゼンやフェノールが検出 (A) されているのに対して、200 μm に粉砕した図 5 (B) では Vectra の

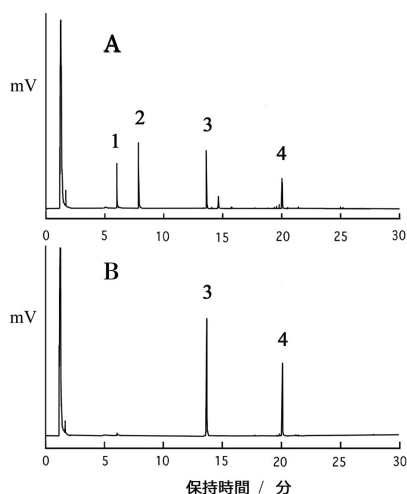


図5 熱分解同時メチル化法による Vectra のクロマトグラム (A) : Vectra 繊維をナイフ切断し、熱分解同時メチル化。 (B) : Vectra 繊維を約 200 μm に粉砕、熱分解同時メチル化。 1 : メトオキシベンゼン；2 : フェノール；3 : *p*-メトキシ安息香酸メチル；4 : 2-メトキシ-6-ナフトエ酸メチル

構造を反映する *p*-メトキシ安息香酸メチル及び 2-メトキシ-6-ナフトエ酸メチルピークだけが検出されている。

3.4 発生ガス (VOC) 分析への適用

ペレットからの発生ガスは、時間とともに減少してゆくが、ペレットの内部に存在するガスは閉じ込められているため減少しない。このようなペレットを成形加工すると、加工後になってやっと異臭がするなどの事例が見られる。

この分析に供した試料は、未粉砕の HDPE ペレットと粉砕した約 100 μm の粉末をそれぞれ 0.1 g をバージアンドトラップ (P&T) 装置 (試料管温度 : 120℃ 10 分間加熱, 吸着管 : Tenax TA 脱着温度 : 280℃) にセットして発生ガスの GC/MS 分析を行った。ペレットのまま (未処理) P&T-GC 分析を行った時のクロマトグラムを図 6 (A) に、粉砕した後熱抽出して得られたクロマトグラムを図 6 (B) に示す。

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、ヘキサ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偶数であることから、重合反応中何らかの理由によって重合反応が停止してプラスチック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。

ペレットから得られたクロマトグラム図 6 (A) とそれを粉砕した場合のクロマトグラム図 6 (B) 上の偶数炭素ピークの総和を比較すると、粉砕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。

ここで重要なことは、未粉砕のペレットから得られたクロマトグラム (A) とそれを粉砕した場合のクロマトグラム (B) を比較すると、(B) ではウンデカン (a)

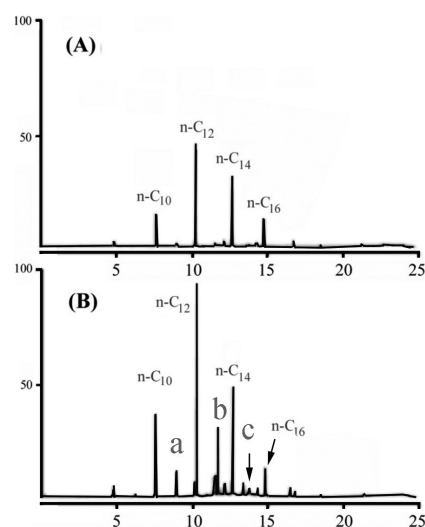


図6 HDPE から得られた VOC クロマトグラム (A) : ペレットから得られたクロマトグラム ; (B) : ペレットを粉砕して得られたクロマトグラム. a : n-C11 ; b : n-C13 ; c : n-C15.

トリデカン (b) 及びペンタデカン (c) など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のに対して、(A) ではそれらのピークはほとんど検出されていないことである。

このことは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のうち、奇数のものだけがクロマトグラム上に明瞭に検出されたものと推定される。

4 メカノケミカル反応 (MCR) 装置への適用

前項の発生ガス (VOC) 分析への適用で述べたように、冷凍粉碎時の HDPE から低分子の脂肪族炭化水素が機械的に切断された際に発生すると思われるラジカルを有機合成に利用できないものかと考え、Kubota らの論文⁴⁾を参考にして、図7に示す MCR 装置 JMC-100 型

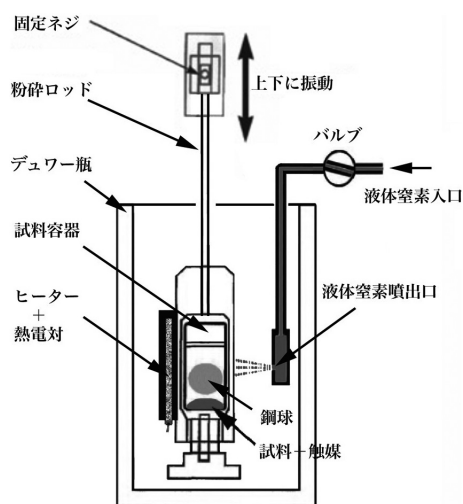


図7 開発したメカノケミカル反応装置の概略図

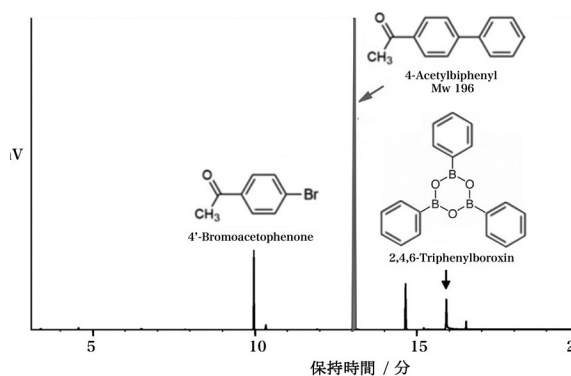


図8 MCR で得られた化合物の GC クロマトグラム

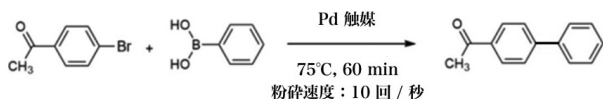


図9 MCR を用いた合成反応

を開発した。

JMC-100 型の構造は、図1に示す冷凍粉碎機の構造を基本として、試料容器温度が -100°C から $+100^{\circ}\text{C}$ に設定できるように液体窒素の噴出口及びヒーターと熱電対が追加されたものである。

試料、触媒及び鋼球を収納した試料容器は粉碎ロッドを上下振動させることで試料分子を機械的に切断/攪拌しながら MCR が促進される。

著者らは、Kubota らの報告⁴⁾に倣い鈴木-宮浦クロスカップリング反応の実験を試みた。

実験に使用した試薬として 4'-プロモアセトフェノン及びフェニルボロン酸、触媒としてはパラジウム触媒を試料容器に入れ、 75°C で加熱しながら容器内に設置した鋼球を1秒間に10回上下運動させて反応を促進させ、試料容器から取り出した反応生成物 $1\mu\text{L}$ をそのまま GC/MS (DB-5ms \times 30 m) に注入して得られた GC クロマトグラムを図8に示す。

保持時間 12.9 分にクロスカップリング反応によってできた 4-Acetylbiphenyl が認められ鈴木-宮浦クロスカップリング反応が起きたことが確認された。

本実験の反応式を要約すると次のとおりである (図9)。

4 おわりに

一度に 3 g 程度のプラスチックが粉碎できる冷凍粉碎機 JFC-300 型を 27 年前に開発・上市した。その当時のものは運転時の騒音に悩まされたが、その後、静音化が進み、普通の会話時の騒音とされる 60 dB 以下の 56 dB まで低下している、また、粉碎処理量も一度に 50 g が粉碎できる冷凍粉碎機 (JFC-5000 型) が製造されている。

本稿では省略したが、法規制分野ではサーキットボードそのものを粉碎して、蛍光 X 線装置を使って塩素量を測定することで RoHS/ELV 規制のスクリーニング手法の分野で使われている。

また最近になって、廃プラスチックや古紙を原料とした再生燃料 RDF に含まれる塩素の量を計測することでボイラーの劣化防止とか、再生燃料そのものの評価での分野での展開が望まれる。

文 献

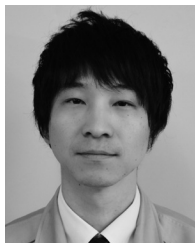
- 1) 八嶋 博: ぶんせき (Bunseki) **1993**, 852.
- 2) 佐藤信之: ぶんせき (Bunseki) **2021**, 192.
- 3) 六車 進, 大栗直毅, 原島直人, 内野滋巳, 木地實夫: 分析化学 (Bunseki Kagaku) **48**, 699 (1999).
- 4) K. Kubota, K. Kondo, T. Seo, M. Jin, H. Ito.: RSC Adv., **13**, 28652 (2023).



大栗 直毅 (OGURI Naoki)
日本分析工業株式会社 (〒190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵 208 番地). 高知大学文理学部理学科, 工学博士. 《現在の研究テーマ》クロマトグラフィーによる高分子分析と疎水性化合物の GPC 分離. 《主な著書》“熱分解ガスクロマトグラフィー入門”. (技法堂出版).
E-mail : n-oguri@jai.co.jp



小熊 努 (OGUMA Tsutomu)
日本分析工業株式会社分析研究室 (〒190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵 208 番地). 日本大学生物資源科学部海洋生物資源科学科. 《現在の研究テーマ》ガスクロマトグラフの開発と応用研究. 《趣味》ツーリング, ウォーキング.
E-mail : oguma@jai.co.jp



柄澤 孝憲 (KARASAWA Takanori)
日本分析工業株式会社分析研究室 (〒190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵 208 番地). 日本大学大学院総合基礎科学研究科修士課程終了. 理学修士. 《現在の研究テーマ》分取液体クロマトグラフの開発と応用研究. 《趣味》サッカー, 読書.
E-mail : karasawa@jai.co.jp



大島 岳久 (OSHIMA Takeshi)
日本分析工業株式会社技術部 GC 開発課 (〒190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵 208 番地). 早稲田大学人間科学部. 《現在の研究テーマ》冷凍粉碎機とアウトガス捕集装置の開発.
E-mail : oshima@jai.co.jp

会社ホームページ URL :

<https://www.jai.co.jp/>

原稿募集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象：以下のような分析機器, 分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術, 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術, 3) 分析機器および分析手法の応用例, 4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説, 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項, 6) その他, 分析機器の性能を十分に引き出すために有用な情報など

報など

新規性：本記事の内容に関しては, 新規性は一切問いません. 新規の装置や技術である必要はなく, 既存の装置や技術に関わるもので構いません. また, 社会的要求が高いテーマや関連技術については, データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません.

お問い合わせ先：

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]