

# 高分子分析のための冷凍粉碎機 JFC - 300 型の開発

日本分析工業株式会社  
大栗直毅

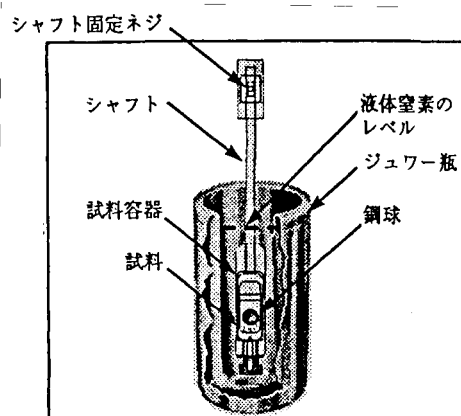
## 1. 冷凍粉碎機の構造

試料と鋼球を試料容器内に入れ右図のように液体窒素内にセットして10分間放置して試料を冷却する。その後、試料容器を1分あたり約1,200回往復（鋼球を上下）させる。通常はそれを10分間継続することによって試料を完全に粉碎することができる。

上下運動の速度を800回往復まで遅くした場合も同様に粉碎することができるが、騒音がより激しくなるので、約1,200回往復で運転するのが望ましい。

標準の試料容器では、一度に3gまでの試料を粉碎することができるが、それ以上の試料量を粉碎するには、大容量試料容器が準備されている。

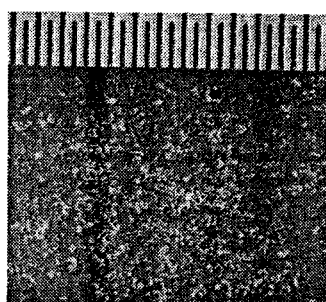
鋼球は化学的に安定で耐摩耗性の優れた合金でできており、試料容器はステンレス製ではあるが、摩耗が少なく耐アルカリ性に優れているため、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド共存させて粉碎しても試薬を失活させずに粉碎することができる。



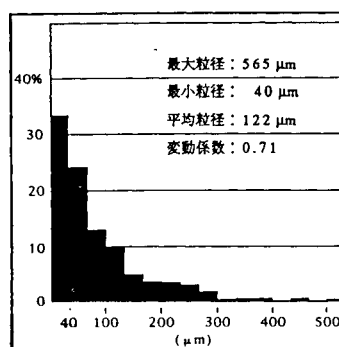
## 2. 粉碎したポリマーの粒度分布

JFC - 300 型によってポリアセタール（ベレット）を粉碎したものの写真と粒度分布図（等価円直径）を下に示す。

粒径は、ポリマーの種類によって異なるが、大多数の合成ポリマーの平均粒径は、100～150 μm の範囲であることが判明した。



ポリアセタールの粉碎写真



ポリアセタールの粒度分布

### 3. 粉碎可能なポリマー

3g 粉碎可能なポリマー（標準の試料容器使用時）

PS, HIPS, LDPE, PP, PMMA, EVA, ABS, P(S-AN)

Nylon6, Nylon MXD6(K<sub>3</sub> TiO<sub>3</sub>, 30%), PPS, PPS (Glass Fiber, 40%)

ポリアセタール, 硬質 PVC, PTFE, PEEK, シリコンゴム, 軟質 PVC, プリント基板,  
加硫 IIR, セルローズ, タイヤ

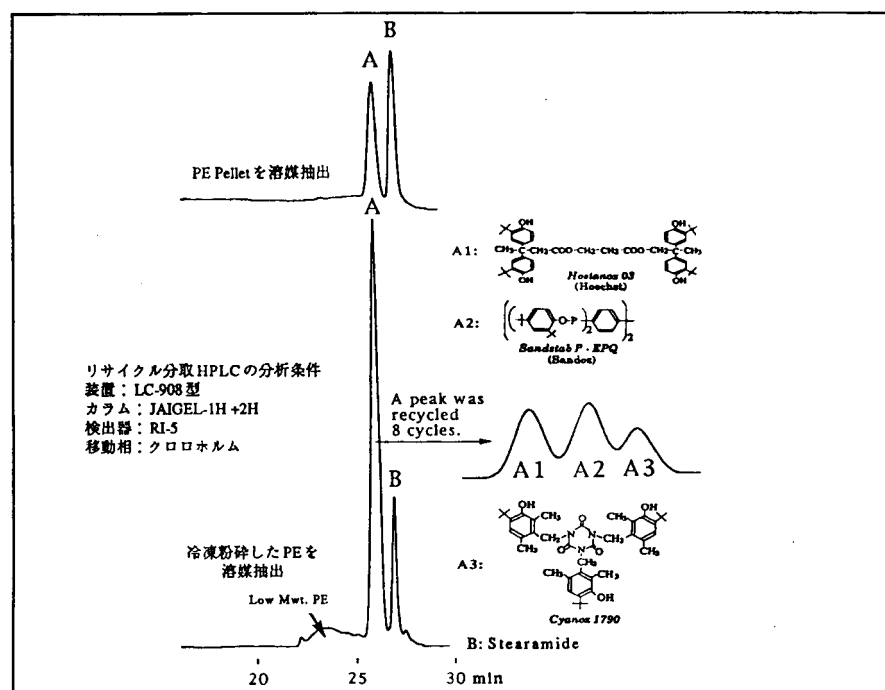
1.5g 粉碎可能なポリマー（標準の試料容器使用時）

HDPE, PC

### 4. JFC-300 型の高分子添加剤分析への適用

JFC-300 型によってペレットを冷凍粉碎した HDPE 5g 及びペレット 5g をそのままソック  
スレー抽出器を使いクロロホルムでそれぞれ抽出し、それらを濃縮した後、リサイクル分取  
HPLC で分取を行いそれらのクロマトグラムを下に示す。

ピーク B の面積は冷凍粉碎の有無にかかわらず、ほぼ同一ピーク面積を示した。ピーク B の



冷凍粉碎したPEとPelletをそのまま溶媒抽出した場合の添加剤のクロマトグラム

IR 測定をしたところ、その成分は Stearamide (滑剤) であることが分かった。

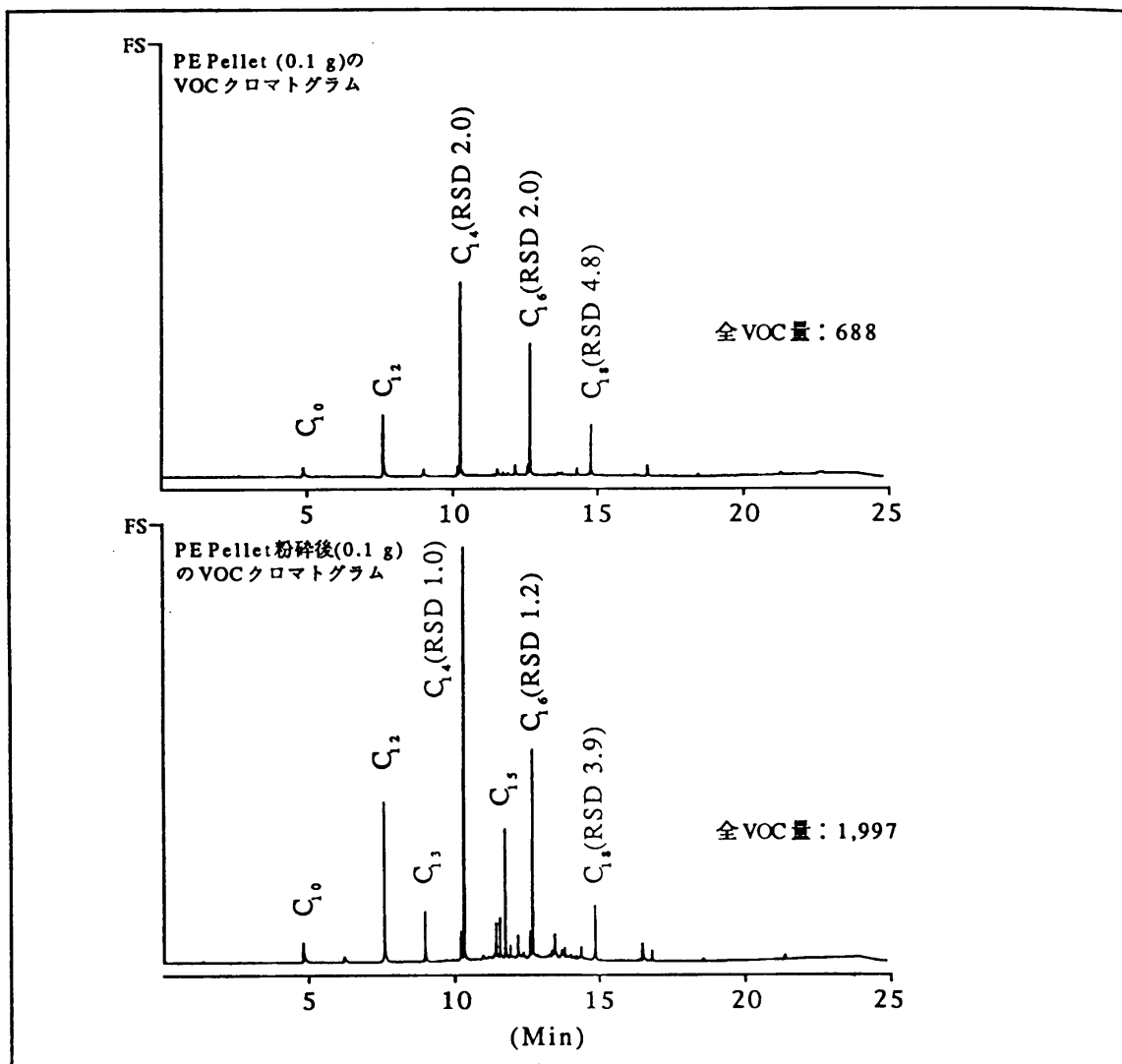
ところが、ピーク A の面積は冷凍粉碎の有無によって、約 3.5 倍大きくなり、高分子添加剤を分析するには試料をあらかじめ粉碎しておくことが重要であることが判明した。

参考までに、ピーク A はフェノール系の混合物であったため、8 回のリサイクル分析を行い、A1, A2, A3 ピークに分離することができ、それぞれ順に Hostanox 03, Sandstab-EPQ, Cyanox であることが分かった。

## 5. JFC - 300 型の発生ガス分析への適用

製造後 3 年を経過した高密度ポリエチレンの発生ガス分析に JFC - 300 型を適用した。

下図上部のクロマトグラムには、そのポリエチレンをペレットの状態で 120 で 10 分間加熱して得られた VOC クロマトグラムを示す。下部のクロマトグラムは、そのポリエチレンを冷凍粉碎した後同一条件で測定し得られたものである。



試料：高密度ポリエチレン

分析に供した試料量：100mg

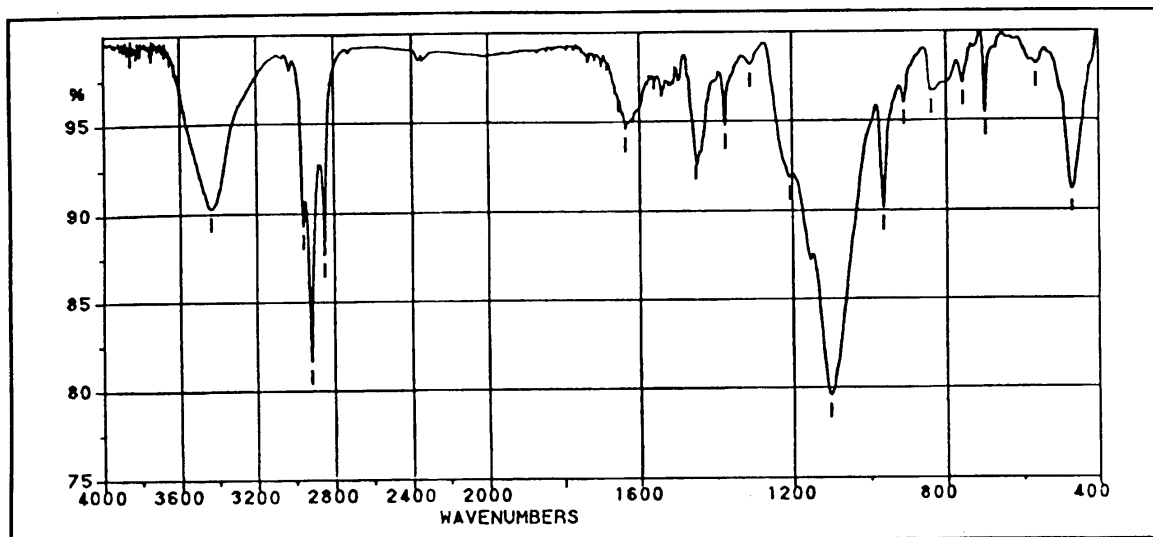
粉碎条件：液体窒素中、1,250 回 / 1 分、10 分間

測定条件：試料加熱温度 120 ， 10 分間、P & T - GC : JHS - 100A - HP5890(FID)

カラム：DB - 5 , 0,25 × 30m , 50 ( 3min ) ~ 280 , 10 / min

## 6. JFC - 300 型の 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及び KRS - 5 の反射板の面積に相当する試料量が必要であるなどの問題点が残されている。



加硫 SBR-NR (EG を含む) の IR スペクトル

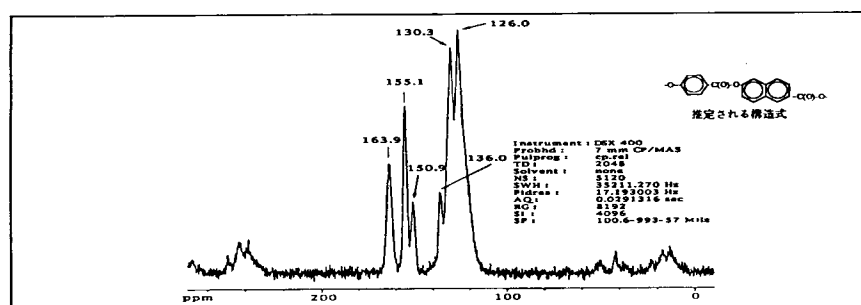
JFC-300 型を使用して加硫ゴムと KBr を同時に粉碎すると、粉碎されたゴムを KBr 中に分散させることができるため透過法による IR 測定が可能となる。上図のスペクトルは加硫ゴム (NR - SBR にエチレングリコールを含有) を 1mg に対して KBr 650mg を加えて粉碎し、それを錠剤化し FTIR で測定し得られたものである。

NR の特性吸収である 885 K, 1,370K 及び 1,640K, 同様に SBR の 962K, エチレングリコールの 3,420K などが観察される。

## 7. JFC - 300 型の固体 NMR 分析への適用

固体 NMR 技術の進歩によって、近年では比較的容易に高分解能スペクトルが得られるようになってきたが、基本的には測定する試料の前処理が最も重要であることに変わりはないのが現状である。

全芳香族ポリエステル (vectra) は、ベレットの状態では測定不可能であったが、試料を冷凍粉碎することによって、下図のような  $^{13}\text{C}$  - NMR スペクトルが測定できるようになった。



全芳香族ポリエステルの固体  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル