

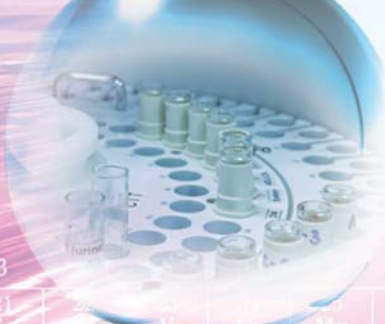
ニチアス 技術時報

2014

No.365

2号

分析・解析技術特集

																																		18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
1 H 1.0079	2																19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
3 Li 6.941	4 Be 9.0122	3																13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948																	35 Br 79.904	36 Kr 83.798																	53 I 126.90	54 Xe 131.29																	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)																	109 Mt (268)	110 Ds (281)	111 Rg (272)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (291)	117 Uus (294)	118 Uuo (294)																	145 Pm (145)	146 Sm 150.36	147 Eu 151.96	148 Gd 157.25	149 Tb 158.93	150 Dy 162.50	151 Ho 164.93	152 Er 167.26	153 Tm 168.93	154 Yb 173.05	155 Lu 174.97																	173 La 138.91	174 Ce 140.12	175 Pr 140.91	176 Nd 144.24	177 Pm (145)	178 Sm 150.36	179 Eu 151.96	180 Gd 157.25	181 Tb 158.93	182 Dy 162.50	183 Ho 164.93	184 Er 167.26	185 Tm 168.93	186 Yb 173.05	187 Lu 174.97																	217 Fr (223)	218 Ra (226)	219 Ac (227)	220 Th 232.04	221 Pa 231.04	222 U 238.03	223 Np (237)	224 Pu (244)	225 Am (243)	226 Cm (247)	227 Bk (247)	228 Cf (251)	229 Es (252)	230 Fm (257)	231 Md (258)	232 No (259)	233 Lr (262)																	261 La 138.91	262 Ce 140.12	263 Pr 140.91	264 Nd 144.24	265 Pm (145)	266 Sm 150.36	267 Eu 151.96	268 Gd 157.25	269 Tb 158.93	270 Dy 162.50	271 Ho 164.93	272 Er 167.26	273 Tm 168.93	274 Yb 173.05	275 Lu 174.97																	293 Fr (223)	294 Ra (226)	295 Ac (227)	296 Th 232.04	297 Pa 231.04	298 U 238.03	299 Np (237)	300 Pu (244)	301 Am (243)	302 Cm (247)	303 Bk (247)	304 Cf (251)	305 Es (252)	306 Fm (257)	307 Md (258)	308 No (259)	309 Lr (262)																	321 La 138.91	322 Ce 140.12	323 Pr 140.91	324 Nd 144.24	325 Pm (145)	326 Sm 150.36	327 Eu 151.96	328 Gd 157.25	329 Tb 158.93	330 Dy 162.50	331 Ho 164.93	332 Er 167.26	333 Tm 168.93	334 Yb 173.05	335 Lu 174.97																	339 Fr (223)	340 Ra (226)	341 Ac (227)	342 Th 232.04	343 Pa 231.04	344 U 238.03	345 Np (237)	346 Pu (244)	347 Am (243)	348 Cm (247)	349 Bk (247)	350 Cf (251)	351 Es (252)	352 Fm (257)	353 Md (258)	354 No (259)	355 Lr (262)																	359 Fr (223)	360 Ra (226)	361 Ac (227)	362 Th 232.04	363 Pa 231.04	364 U 238.03	365 Np (237)	366 Pu (244)	367 Am (243)	368 Cm (247)	369 Bk (247)	370 Cf (251)	371 Es (252)	372 Fm (257)	373 Md (258)	374 No (259)	375 Lr (262)																	363 La 138.91	364 Ce 140.12	365 Pr 140.91	366 Nd 144.24	367 Pm (145)	368 Sm 150.36	369 Eu 151.96	370 Gd 157.25	371 Tb 158.93	372 Dy 162.50	373 Ho 164.93	374 Er 167.26	375 Tm 168.93	376 Yb 173.05	377 Lu 174.97																	367 Fr (223)	368 Ra (226)	369 Ac (227)	370 Th 232.04	371 Pa 231.04	372 U 238.03	373 Np (237)	374 Pu (244)	375 Am (243)	376 Cm (247)	377 Bk (247)	378 Cf (251)	379 Es (252)	380 Fm (257)	381 Md (258)	382 No (259)	383 Lr (262)																	371 La 138.91	372 Ce 140.12	373 Pr 140.91	374 Nd 144.24	375 Pm (145)	376 Sm 150.36	377 Eu 151.96	378 Gd 157.25	379 Tb 158.93	380 Dy 162.50	381 Ho 164.93	382 Er 167.26	383 Tm 168.93	384 Yb 173.05	385 Lu 174.97																	375 Fr (223)	376 Ra (226)	377 Ac (227)	378 Th 232.04	379 Pa 231.04	380 U 238.03	381 Np (237)	382 Pu (244)	383 Am (243)	384 Cm (247)	385 Bk (247)	386 Cf (251)	387 Es (252)	388 Fm (257)	389 Md (258)	390 No (259)	391 Lr (262)																	379 La 138.91	380 Ce 140.12	381 Pr 140.91	382 Nd 144.24	383 Pm (145)	384 Sm 150.36	385 Eu 151.96	386 Gd 157.25	387 Tb 158.93	388 Dy 162.50	389 Ho 164.93	390 Er 167.26	391 Tm 168.93	392 Yb 173.05	393 Lu 174.97																	383 Fr (223)	384 Ra (226)	385																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													



ニチアス

目 次

【巻頭言】

- ◆分析・解析技術特集号発刊にあたって 1
研究開発本部 分析解析室 室長 笠間 厚子

【特別企画】

- ◆ニチアス製品を支える分析・解析技術 2

【寄稿】

- ◆散乱法による結晶性高分子材料の構造解析 4
東京農工大学 大学院工学府産業技術専攻 教授 斎藤 拓

【技術概要】

- ◆ニチアスの分析・解析技術 9
研究開発本部 分析解析室

【技術レポート】

- ◆熱分解 GC/MS によるオイル中微量溶出成分の分析12
研究開発本部 分析解析室 橋本 知美
- ◆燃焼フラスコ法によるふっ素系ポリマー中のリン、ホウ素の定量分析17
研究開発本部 分析解析室 矢嶋 一仁
- ◆周期加熱法の低温下における熱伝導率測定への応用20
研究開発本部 研究開発部門 大村 高弘

送り先ご住所の変更、送付の停止などにつきましては、下に記載の連絡先までご連絡ください。
なおその際は、宛て名シールに記載されている 7 桁のお客様番号を必ずお知らせくださいますよう、お願いいたします。

〈連絡先および本報に関するお問い合わせ先〉

ニチアス株式会社 経営企画部広報課
TEL: 03-4413-1194
FAX: 03-3552-6149
E-mail: info@nichias.co.jp

本誌の内容は当社のホームページでもご紹介しております。
<http://www.nichias.co.jp/>

〈巻頭言〉

分析・解析技術特集号発刊にあたって

研究開発本部

分析解析室 室長

笠間 厚子



ニチアス技術時報をご愛読いただきありがとうございます。

昨年来、日本経済は回復傾向にあり、製造業も活力を取り戻しつつあります。この上昇を確実なものとし、グローバル市場において、技術立国日本として自信を持って「モノづくり」に励むことができるよう希求しております。

モノづくりにおいて「分析・解析」は礎です。材料や製品評価、キャラクターゼーション、不具合プロセス解明など、調査研究から製造、販売に至るまで、非常に重要な役割を担っています。特に企業内の分析は、単に分析データの提供ではなく、課題解決型の提案が必要であり、開発の目として先導役を果たすことが期待されます。近年は、課題が高度化・多様化し、分析もより専門的かつ複合的になってきました。いずれの企業も独自技術を核として、分析の深化、拡大を図っております。そのような状況下で、最近の技術動向を一言で表すのは困難ですが、あえて言えば、全体としては微小・微量・可視化の流れにあると思われます。

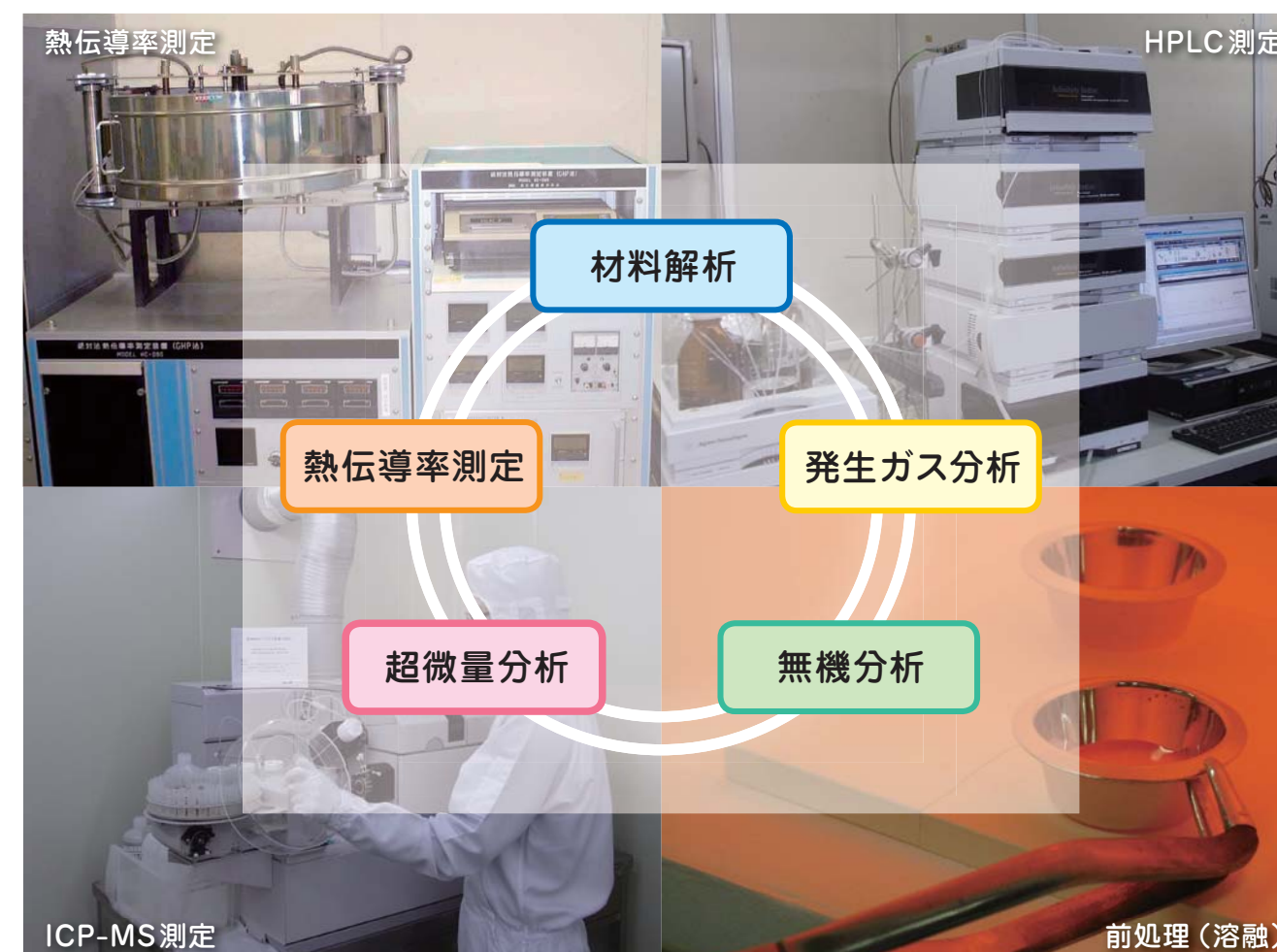
弊社は、「断つ・保つ」をキーワードにした技術で、プラント向け販売・工事、工業製品、高機能製品、自動車部品、建材の事業にわたって、シール材、断熱材、防音材、耐火材、耐食材など多種多様の製品を提供しております。それらに応じて、分析も幅広い領域でマクロからミクロまでをカバーし、日々技術革新に努めております。

本報では、弊社の製品開発を支える「分析・解析技術」を取り上げさせていただきます。その中で、「微量」および「熱測定」を主体に、新技術および応用技術を紹介いたします。弊社の製品が、確かな「分析・解析技術」に裏打ちされていることを感じ取っていただければ幸いです。

本報が読者の皆さまのお役に立つことを祈念させていただき、今後ともニチアス技術時報のご愛読と、弊社製品の一層のご愛顧を賜りますようお願い申し上げます。

ニチアス製品を支える分析・解析技術

弊社では、製品の開発・製造・品質管理に関わるさまざまな「分析・解析」を研究開発本部傘下の研究開発部門と分析解析室にて行っています。固有の分析・解析技術を駆使して、より高機能な新製品開発が可能となり、研究開発には必須のものとなっています。



分析解析室では「材料解析」「発生ガス分析」「無機分析」「超微量分析」各分野の固有な分析・解析技術を有し、分析手法の開発にも積極的に取り組んでいます。これらの技術は研究開発以外にも、弊社シール材や断熱材の製造・品質保証にも応用され、特にクリーン度を要求される半導体・医療向け製品については、その開発・製造に大きな比重を占めています。

また、お客さまからの分析要望に対しても、単なる分析データの提供ではなく、総合的な解析力で問題の解決提案をさせていただいています。

⇒詳細は本報9ページ「ニチアスの分析・解析技術」をご覧ください。

研究開発部門では、低温領域から1000℃を超える高温領域での「熱伝導率測定」を行っています。これにより、低温から高温までカバーする高性能保温材の開発が可能となります。

⇒詳細は本報20ページ「周期加熱法の低温化における熱伝導率測定への応用」をご覧ください。

〈寄稿〉

散乱法による結晶性高分子材料の構造解析

東京農工大学 大学院工学府産業技術専攻 教授 斎 藤 拓

1. はじめに

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンなど結晶になり得る高分子は結晶性高分子とよばれている。形成される結晶は、偏光顕微鏡下ではマイクロメートル (μm) 次元の球状の結晶、電子顕微鏡下ではナノメートル (nm) 次元の板状の結晶 (ラメラ) やその積層体が観察されるように、異なるサイズの構造からなる階層構造いわゆる高次構造を形成している。これらのサイズ・形状・配列の違いが力学物性などの諸物性を大きく変えうるため、高次構造の制御は材料設計を行う上で極めて重要になる。高次構造を制御するためには構造のサイズや特徴に適した測定・解析が不可欠である。

本稿では、結晶性高分子の高次構造を調べる手段として有力な光散乱法と小角 X 線散乱 (SAXS) 法について、具体例を挙げて概説する。

2. 構造と散乱法

2.1 光散乱法

数百 nm 以上の球晶やラメラ積層体の構造評価には光散乱法が利用できる。光散乱法では、波長が 633 nm のヘリウム-ネオンレーザーをフィルム試料に照射させ、試料からの散乱光の強度分布を二次元 CCD カメラなどにより検出する。ここで、偏光板の光軸の違いにより 2 つの光学系があり、偏光子と検光子の偏光方向が直交する場合の光学系を Hv (図 1)、それぞれが平行な場合を Vv とよんでいる。Hv 光散乱から光学異方性の

知見、Vv 光散乱から密度揺らぎおよび光学異方性に関する知見が得られる¹⁾。

ポリエチレンやポリフッ化ビニリデン (PVDF) のように、中心から放射状の光学異方性を有する球晶が形成される場合には (図 2a)、四つ葉状の Hv 光散乱像が観察される (図 2b)。偏光子に対して 45° の方位角 ($\mu = 45^\circ$) において、散乱角度 θ_{max} でピークを持つ散乱強度 I のプロファイル $I(\theta)$ が得られる (図 2c)。 θ_{max} 値から、次式を用いて球晶の半径 R_{Hv} を求めることができる。

$$4.09 = 4\pi (R_{\text{Hv}}/\lambda) \sin(\theta_{\text{max}}/2) \quad \cdots (1)$$

ここで λ は光の波長である。それに対して、ポリテトラフルオロエチレンやセルロース誘導体のように、細長い繊維状のフィブリル構造が形成される場合には、マルタ十字状の形状をして方位角 $\mu = 45^\circ$ あるいは 90° に強度が強く、 θ の増加に伴い散乱強度 I が低下する Hv 光散乱像が観察される。また、ポリプロピレンのように球晶を形成するが、ラメラ積層体の配列が乱れて球晶内部の秩序性が低い場合には、円形の Hv 光散乱像が観察される。

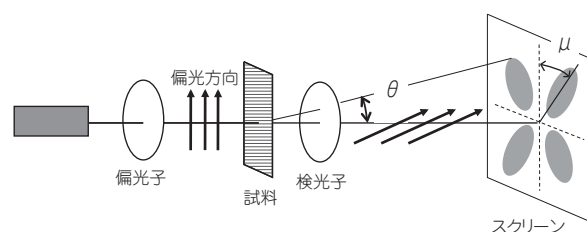


図1 Hv光散乱の光学系

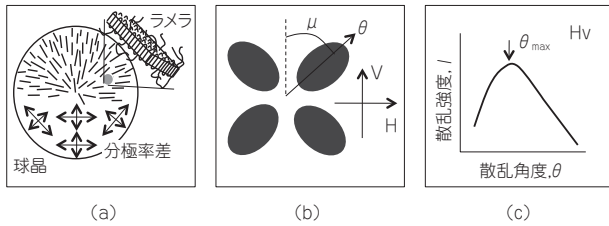


図2 高分子の結晶とHv光散乱：
(a) 球晶とラメラ，(b) 四つ葉状のHv光散乱像，
(c) $\mu=45^\circ$ での散乱強度プロファイル

2.2 小角X線散乱 (SAXS) 法

数nm～数十nmのサイズのラメラの構造評価にはSAXS法が利用できる。実験室レベルではCuK α により単色化された波長が0.154nmのX線が光源として用いられ，X線を試料に照射して，その散乱角度が3°程度までの小角領域で得られる散乱強度分布をイメージングプレートやCCDカメラなどで検出する。

球晶内に存在するラメラとその間の非晶領域との電子密度 (図3の η) の差 ($\eta_c - \eta_a$) によりX線散乱が生じ，ラメラが規則正しく積層していればリング状のSAXS像が現れ，ある散乱角度 $\theta_{\max}$ にピーク有する散乱強度プロファイル $I(\theta)$ が得られる。この $\theta_{\max}$ 値を2式により散乱ベクトル q に変換して，3式により積層されたラメラの周期 d を求められる。

$$q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad \dots (2)$$

$$d = 2\pi/q_{\max} \quad \dots (3)$$

また，散乱強度プロファイル $I(q)$ を4式によりフーリエ変換して相関関数 $\gamma(r)$ (r は距離) を求めれば，種々の結晶パラメーターが得られる。

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) q^2 \cos(qr) dq \quad \dots (4)$$

相関関数 $\gamma(r)$ から，ラメラの厚み $\langle d \rangle$ ，ラメラ間の距離 L ，ラメラスタック内の結晶化度 X_{CL} ($=\langle d \rangle/L$) が得られる (図3)。また， $\langle d \rangle$ は相関関数の2次微分から得られるピーク位置から求めることもできる。

ラメラの配列が不規則であれば散漫な円形の散乱像が現れる。この円形の散乱像では，散乱角度の増加に伴い散乱強度 I が低下する単調減少の散乱強度プロファイル $I(q)$ が得られる。このような場合には，5式のデバイ-ビュッケ (Debye-

Bueche) 式を利用すればよい。

$$I(q)^{-1/2} = (8\pi \langle \Delta\eta^2 \rangle \xi^3)^{-1/2} (1 + \xi^2 q^2) \quad \dots (5)$$

5式を用いて散乱プロファイルを解析することで，ラメラ間距離の尺度となる相関長 ξ と，結晶領域と非晶領域の電子密度の差 $\Delta\eta (= \eta_c - \eta_a)$ を求めることができる。

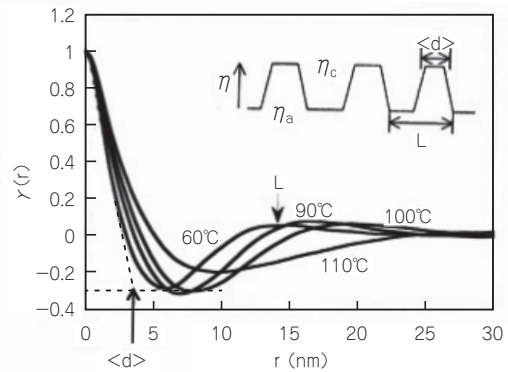


図3 SAXS測定から得られたLLDPEの昇温に伴う相関関数 $\gamma(r)$ の変化と電子密度分布の模式図

3. 構造形成過程の追跡

高分子の結晶化による構造形成過程はHv光散乱により追跡できる。6式で与えられるHv光散乱の散乱強度プロファイル $I(q)$ の積分値 Q_{Hv} を求めれば，構造変化の知見が簡単に得られる。

$$Q_{Hv} = \int_0^\infty I(q) q^2 dq \quad \dots (6)$$

ここで， q は散乱ベクトルである(2式)。例として，図4にポリエチレンのCO₂下での熔融状態からの結晶化に伴う Q_{Hv} の経時変化を示す。 Q_{Hv} は結晶成長中に球晶の体積分率が増加するのに伴い増加して，結晶化が終了することで一定になる。CO₂圧力の増加に伴い結晶化が終了する時間が長くなるという結果から，CO₂圧力の増加に伴い結晶化速度が遅くなることを知ることができる²⁾。このように Q_{Hv} の変化を求めることで，非晶性高分子として知られているポリカーボネートにポリエチレンオキシド (PEO) をブレンドしてPEOの融点以上 (例えば180℃) で熱処理すると，わずか数十秒でポリカーボネートが結晶化することも定量的に明らかにされている³⁾。

一般の結晶性高分子では，四つ葉状のHv光散

乱像の方位角 $\mu = 45^\circ$ における散乱強度プロファイルに現れるピーク (図2c) が結晶化の進行に伴い鋭くなる。ピークが鋭くなることは球晶内部の秩序性の増加による。 $\theta = \theta_m$ での散乱強度 $I(\theta = \theta_m)$ と $\theta > \theta_m$ での $I(\theta > \theta_m)$ の比 $P_r = I(\theta = \theta_m) / I(\theta > \theta_m)$ が秩序性の尺度として求められ、 P_r が結晶成長に伴い増加することから、球晶は結晶化の初期から終了時まで同じ高次構造の状態で成長するのではなく、その内部の秩序性を増加させながら成長することがわかる^{4, 5)}。それに対して、結晶性のPVDFと非晶性のポリメタクリル酸メチル (PMMA) とのブレンドでは、PVDFは不規則に分岐したフィブリルからなる空粗な球晶を形成する。空粗な球晶ではその成長に伴い P_r が低下することから、単一高分子とは逆に秩序性を低下させながら成長することが明らかにされている⁶⁾。それは球晶成長に伴いPMMAの排除される度合いが大きくなり、分岐したフィブリルの不規則性がより顕在化されることによる。

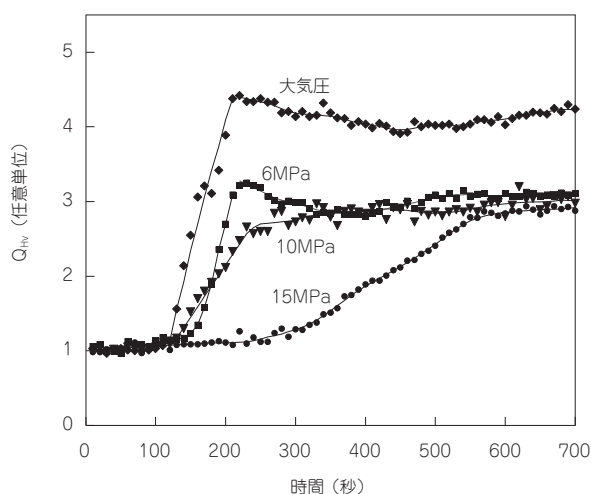


図4 ポリエチレンのCO₂下での結晶化過程における Q_{Hv} の経時変化

4. 温度と構造の関係

結晶性高分子のラメラの厚みは広い分布を持つために、高分子の結晶は融点よりも低い温度から融解して、昇温に伴い融点近傍まで緩やかな構造変化が生じる。例えば、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) 結晶は厚いラメラと薄いラメラから成り、昇温により薄いラメラが融解

し、その後の降温過程により薄いラメラが厚いラメラの間に連続的に挿入され、昇温過程での部分融解と降温過程での部分結晶化が熱可逆的に生じる。このようなラメラの構造変化はSAXS測定の結果から4式により相関関数 $\gamma(r)$ を求めれば、昇温に伴いラメラの厚み $\langle d \rangle$ が増加して、また、ラメラ間の距離 L が低下することがわかる (図3)⁷⁾。図3から、昇温に伴い厚いラメラの間に存在する薄いラメラが連続的に融解して、厚いラメラの分率が多くなることを知ることができる。それは高温で形成される厚いラメラは融解しないが、低温で形成される薄いラメラが昇温に伴い連続的に融解することによる。

光散乱法を利用すれば高圧CO₂下など通常とは異なる条件下での構造変化に関する知見を簡便に得られる。PVDFのCO₂下でのHv光散乱強度の積分値 Q_{Hv} (6式) の昇温過程における温度変化を図5aに示す。 Q_{Hv} は結晶化度に比例するので、昇温に伴い Q_{Hv} が低下するという結果から、昇温に伴い低温から連続的に結晶が融解する様子を知ることができる。大気圧下では160℃以上で急激な結晶化度の低下を示すのに対して、CO₂下では結晶化度が低温から緩やかに低下し、CO₂圧力が高いほど低温からの結晶化度の低下量は大きくなることがわかる⁸⁾。このようなCO₂下の昇温過程での部分融解は、CO₂の可塑化効果により分子運動性が高くなった非晶鎖が結晶相内の分子鎖をスライドして表面融解を誘発したことによる。昇温時と降温時の Q_{Hv} の変化がほぼ等しいことから、構造変化が熱可逆的であることも明らかにされている⁸⁾。

ポリプロピレンの大気圧下での Q_{Hv} の昇温・降温過程における温度変化を図5bに示す。昇温時の Q_{Hv} の値に比べて降温時の Q_{Hv} の値が大きいことから、昇温に伴う部分融解と降温に伴う部分結晶化が熱可逆的ではなく、融点近傍付近での昇温・降温処理つまりは融点近傍での熱処理により結晶化度が高くなることが示唆される⁹⁾。高温で熱処理することでSAXSの散乱ピークが鋭くなり、そのピーク位置から求められる長周期 (ラメラ間距離) が長くなることから、熱処理により厚いラメラ晶の間に存在していた薄いラメラ

が融解したことがわかる。このように融点近傍で熱処理してラメラの厚みを厚くさせることでPPの初期弾性率が増加することが明らかにされている⁹⁾。

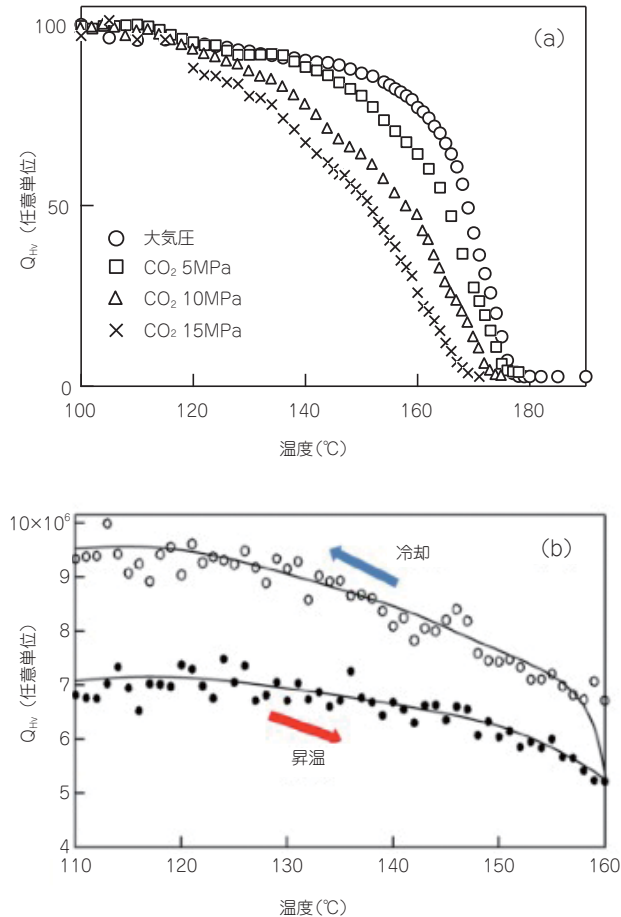


図5 Q_{Hv} の温度変化
(a) CO_2 下でのPVDF, (b) ポリプロピレン

5. 配向による構造形成

ポリエステルを熔融状態から配向結晶化させるとサイズが百nm以上の構造が形成され、八つ葉状の散乱像など特徴的なHv光散乱像が観察されることがある。このようなポリエステルの熱延伸して得られた透明配向試料の光散乱像を解析することで、構造の評価が可能になる。例として、図6に熱延伸して得られたポリエチレンナフタレート (PEN) の光散乱像を示す。延伸比 λ が3以上になると、ロッド状散乱像が広角側に、ストリーク状の散乱像が小角側に現れ、特徴的な八つ葉状の散乱像が観察できる (図6a)。延伸比の増加に伴いロッド状散乱像が小角側に移動

して、ストリーク状の散乱像が鋭くなり、それぞれの光散乱強度が増加する (図6a-c)。このような散乱像の出現は厚み数百nmの板状結晶が1 μ m程度の間隔で積層され、それが配向により傾くことによる (図6d)¹⁰⁾。八つ葉状の散乱像は、ホーズマン (Hosemann) のパラクリスタル理論を適用して得られた沢渡らによる式を用いて、種々の構造パラメーターを仮定することで再現できる。再現された理論的な散乱像と実験で得られた散乱像を比較することで、構造パラメーターが求められる。延伸比の変化による構造パラメーターの変化から、延伸比の増加に伴い積層体中の板状結晶の数とサイズが増加して、板状結晶間距離は短くなり、さらには積層体の配向度が高くなることが明らかにされている¹⁰⁾。

延伸や配向結晶化により形成されるサイズが数十nmのラメラ構造に関する知見はSAXSの観察結果により得られる。例えば、ラメラが子午線方向に積層した構造が形成される場合には、上下に1つつスポット状あるいは層線状の散乱像が現れる (図7a)。ここで、ラメラが長いとスポット状の、短いと層線状の散乱像になる。また、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) のように延伸によりラメラが左右対称な傾きを持つ積層構造を形成する場合には赤道をはさんで上下に2つつのスポット状あるいは層線状の散乱像が得られる。このような散乱像の形状の違いにより、ラメラの配列に関する知見が得られる。また、スポット状あるいは層線状の散乱像が得られる方位角や強度分布の解析により、ラメラの長さや傾きに関する知見が得られる。

ポリプロピレンを低温で延伸すると、降伏点が見える歪み20%まで延伸しても散乱像は円形のままで未延伸試料と変わらないことから、歪み20%ではラメラは配向せずにランダムな方向を向いていることが示唆される。歪み100%の歪み硬化が生じる領域まで延伸すると層線状の散乱像へと変化して、子午線方向に2つの層線が見れることから (図7a)、歪み100%では短いラメラが配向して、子午線方向に積層した構造を形成することがわかる。それに対して、ポリブ

ロピレンを超臨界CO₂下の10MPa, 150℃で熱延伸を行うとSAXS散乱像が散漫になることからラメラの配列が不規則になり, また方位角依存性がなくなることから熱延伸したにも関わらず等方的な構造になることがわかる。また, 超臨界CO₂下の低温でポリプロピレンを延伸すると, 延伸方向に対して垂直方向に長い, 強度の強い楕円形のストリーク散乱(図7b)が観察されることからナノメートル次元のナノ空孔が形成されることが明らかにされている¹¹⁾。ナノ空孔が形成されると空気と高分子との大きな電子密度差のためにラメラによる散乱に比べて散乱強度が桁違いに強くなる。楕円形をした散乱像をルーランド(Ruland)法で解析することで空孔のサイズを求めることができる¹¹⁾。

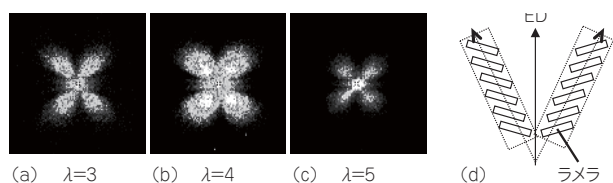


図6 配向結晶化させたPENのHv光散乱像(a-c)と構造の模式図(d)

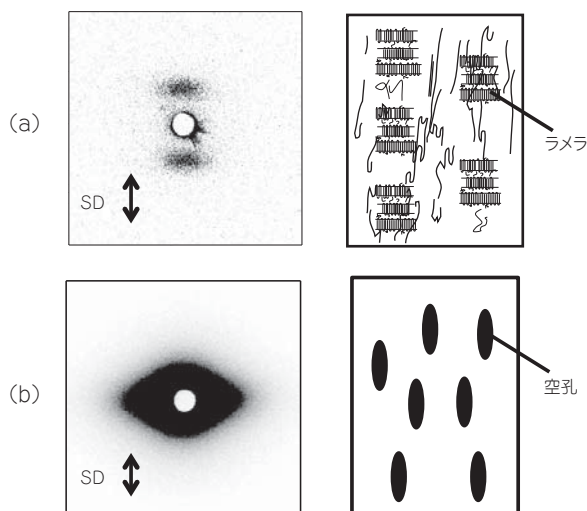


図7 ポリプロピレンの延伸により観察されるSAXS像

6. おわりに

本稿では結晶性高分子を例に, 光散乱法と小角X線散乱法で得られた実験結果の基本的な解析方法について概説した。この方法は結晶性高分子に限らず, 他の材料へも適用できる。散乱法は難しくて敷居が高いというイメージを持たれやすいが, 実験室レベルの装置から得られた実験結果の簡単な解析によっても, 高分子の高次構造やその変化の特徴および本質を知ることができることを感じていただければ幸いである。

参考文献

- 1) 斎藤拓, 日本ゴム協会誌, 84, No.3, pp.94-99 (2011)
- 2) Y. Koga, H. Saito, Polymer, 47, pp.7564-7571 (2006)
- 3) M.Tsuburaya, H.Saito, Polymer, 45, pp.1027-1032 (2004)
- 4) C.H. Lee, H. Saito, T. Inoue, Macromolecules, 26, pp.6566-6569 (1993)
- 5) C.H. Lee, H. Saito, T. Inoue, S. Nojima, Macromolecules, 29, pp.7034-7036 (1996)
- 6) Y. Okabe, H. Murakami, N. Osaka, H. Saito, T. Inoue, Polymer, 51, pp.1494-1500 (2010)
- 7) J.Y.Nam, S.Kadomatsu, H.Saito, T.Inoue, Polymer, 43, pp.2101-2107 (2002)
- 8) K. Kawate, N. Osaka, H. Saito, Polymer, 54, pp.2406-2413 (2013)
- 9) 柳田央, 細井翼, 斎藤拓, 成形加工シンポジウム'13 予稿集, pp.9-10 (2013)
- 10) J.Y. Nam, M. Fukuoka, H. Saito, T. Inoue, Polymer, 48, pp.2395-2403 (2007)
- 11) N. Osaka, F. Kono, H. Saito, J. Appl. Polym. Sci., 127, pp.1228-1236 (2013)

筆者紹介



斎藤 拓

東京農工大学

大学院工学府産業技術専攻 教授

主な専門分野は高分子の構造・物性

高分子学会, 繊維学会, 日本ゴム協会,

プラスチック成形加工学会などの会員

〈技術概要〉

ニチアスの分析・解析技術

研究開発本部 分析解析室

1. はじめに

弊社の製品は、石油精製・石油化学、鉄鋼・非鉄、建築、電気、食品、輸送など、産業のあらゆる分野で使用されております。それに対応して、分析も守備範囲が広く、長年培ってきた製品特有の分析ノウハウを有しています。

弊社の分析は、材料解析、発生ガス分析、無機分析、超微量分析に大別され、開発から販売まで製品の全過程に関わっています。以下に、それらの概要を紹介します。

2. 分析・解析技術

2.1 材料解析

製品・材料の組成分析やキャラクター化を主体としています。対象に応じて複数の方法を組み合わせて多面的に分析し、総合判断を下します。所有装置の一部を図1～4に示します。



図1 FE-SEM/EDS
(走査電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分析装置)



図2 XRD (X線回折装置)



図3 顕微FT-IR (顕微付フーリエ変換赤外分光分析装置)



図4 熱分解GC/MS
(熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置)

近年、分析機器の進歩が著しく、その活用が分析の可否を左右する傾向があり、それゆえ前処理の重要性が一層高まっています。弊社は、さまざまな前処理技術にもノウハウがあり、それらをベースに、ジョイントシートなど弊社製品の分析スキームを確立しています。また、長年にわたって、基となる各種原材料のデータを蓄積し、独自のライブラリーを構築しています。

最近では、材料の極表面や界面の微細な分析や微量有機成分の解析などの重要性が高まっています。新しい分析方法の開発に取り組むとともに、最新式の設備導入や外部機関との連携も積極的に推進し、ニーズに対応しています。

また、以上に述べた材料解析技術を応用し、異物、変色、劣化など、さまざまな不具合解析も行っています。中でも、異物分析においては、対象がますます微小となり、高度なサンプリング技術および的確な分析方法が必要とされます。マイクロマニピレータ（図5）などを併用しながら微小分析の技術向上を図り、製造部門と協同して製品の品質向上に努めています。

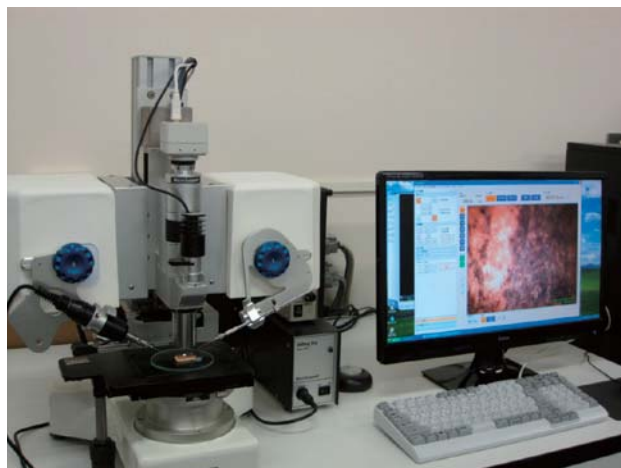


図5 マイクロマニピレータ

2.2 発生ガス分析

弊社製品は、断熱材をはじめとして、加熱環境下で使用されることが多く、安全性・信頼性を評価するため、製品や材料から加熱時に発生するガスを分析しています。

発生するガスは、有機・無機共にさまざまな成分があり、目的や対象に応じて、適切な捕集・

濃縮方法を選択し、P&T-GC/MS（パージ&トラップーガスクロマトグラフ質量分析装置：図6）、HPLC（高速液体クロマトグラフ）、IC（イオンクロマトグラフ）、IR（赤外分光分析装置）などで測定します。加熱温度は、オンライン分析以外に弊社で開発した専用設備を用いて、室温から600℃まで対応しています^{1, 2)}。

また、建材製品（ロックウール製品）から放散されるホルムアルデヒドについては、総アルミ張りの専用捕集室（図7）を設置し、JIS A1901による小型チャンバー法で評価しています。



図6 P&T-GC/MS
(パージ&トラップーガスクロマトグラフ質量分析装置)



図7 ホルムアルデヒド捕集室（JIS A1901対応）

2.3 無機分析

製品・材料中に含まれる微量金属やハロゲンの定量、溶出するイオン成分の分析などを行っています。主要分析装置の一例を図8に示します。



図8 燃焼IC (燃焼イオンクロマトグラフ)

微量金属分析では、試料を測定する際の溶液化(前処理)が極めて重要であり、古典的な湿式・乾式法から専用の装置を用いた方法³⁾まで、目的に応じてさまざまな技術を使い分けています。さらに、難溶性セラミックスからふっ素系ポリマーにいたるまで、弊社製品における独自の前処理技術のノウハウを有しています。測定は、通常の試料中含有量がppmレベルではICP-AES(誘導結合プラズマ発光分析装置)で行いますが、半導体関連製品など、ppb以下の定量ではICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析装置)を使用します。

近年は、前処理時に揮散する成分の定量に力を入れており、あらゆる製品・材料中のあらゆる成分の高精度な定量を目指して、技術革新に努めています。

2.4 超微量分析

クリーンな半導体関連製品を提供するために、パーティクル、金属・イオン成分、有機物などの各種汚染分析を、独自の前処理技術と各種分析装置を駆使して、高感度・高精度に行っています。これらの分析は、ケミカル汚染対策されたISOクラス1のクリーンルーム(図9)で実施しています。

パーティクルは、気中のみならず液中パーティクル評価技術を確立し、例えば、超純水にてふっ素樹脂チューブの内面や部材から発生する65nm以上のパーティクル測定が可能です⁴⁾。

金属成分では、各種部材の塩酸などによる溶出の他に、ふっ素樹脂チューブの内面やシートの片面など局所的な分析も実施しています。溶出液はICP-MSで測定し、ほとんどの元素でpptレベルの分析が可能です⁵⁾。pptレベルの超微量

分析においては、測定装置の感度のみならず、前処理や測定時の汚染制御が非常に重要です。これらの技術を活かしてデバイスメーカーで実施されているウェーハ表面の分析も可能です。確かな技術やノウハウを基に、日々分析に取り組んでいます。



図9 クリーンルーム (ISOクラス1)

3. おわりに

弊社の幅広い製品を支える分析技術について、概要を紹介しました。長年培ってきた固有技術やノウハウと最新技術を融合して、信頼性の高い結果を提供しています。今後さらに分析・解析技術の向上を図り、ユーザー各位にご満足いただける製品の開発に貢献していく所存です。

参考文献 (ニチアス技術時報)

- 1) 「高温加熱時の発生ガス分析」No.359 (2012)
- 2) 「P&T-GC/MS 法による微量揮発性成分の分析」No.328 (2001)
- 3) 「マイクロ波試料分解法によるケイ酸塩試料中のケイ素およびホウ素の定量分析」No.357 (2012)
- 4) 「クリーン性評価の取り組み」No.362 (2013)
- 5) 「ICP-MS による超微量金属分析」No.338 (2003)

〈技術レポート〉

熱分解GC/MSによるオイル中微量溶出成分の分析

研究開発本部 分析解析室 橋本 知 美

1. はじめに

シール材などに使用されるゴム材は、老化防止剤などの添加剤を含有している。ゴム材は、使用時に液体との接触により、これらの添加剤が溶出し得る。溶出した添加剤は、微量でもゴム材の性能を低下させ、さらに液体や他部品への影響も考えられることから、溶出の有無や溶出量を正確に把握することが求められている。しかしながら、接触液体がオイルの場合、オイルが高沸点であること、溶出する添加剤が微量であることから、通常分離分析などはきわめて困難であった。

今回、オイル中微量溶出成分の分析について、一般に高分子の構造解析に用いられる熱分解GC/MS（ガスクロマトグラフ質量分析法）を適用したので紹介する。

2. オイル中微量溶出成分の分析法

オイルはエンジンオイルなどが考えられ、溶出成分は老化防止剤ほかのゴム添加剤である。溶出する添加剤には、難揮発性成分も含まれており、オイル中の濃度が1,000ppm(0.1wt%)以下と考えられる。

溶出成分を分析する一般的方法としてIR(赤外分光法)があるが、溶出成分をオイルから分離する必要がある。しかし、オイルは高沸点溶媒であり、乾固による除去・分離は難しい。また、液抽出・ゴム膜分離などの前処理による分離も考えられるが、溶出成分が微量であるため、かなりの熟練した技術を要する。

その他の分析法として、成分の分離と分析を同時に行うGC/MSがあげられる。まず、数種の微量添

加剤を含むオイルを直接GC/MSに導入し、分析を試みた。しかし、添加剤成分が気化されない、もしくはオイルと重なり判別できない問題があった。そこで、GC/MSの前処理として試料を400℃以上に加熱する熱分解法を用いることにより、添加剤成分の気化が十分になり、さらに熱分解による低分子化でオイルとの分離が可能となり得ると考え、それらを組み合わせた熱分解GC/MSの適用を試みた。

3. 熱分解GC/MS

熱分解GC/MSは、試料を400℃以上の高温で加熱・分解し、生成物をGC/MSで分析する方法である。一般に高分子の構造解析に用いられ、ゴムや樹脂の種類の判定（定性）、共重合およびブレンド比（定量）の分析が可能である。なお、定量は通常wt%レベルである。

今回、熱分解装置として日本分析工業製「キューリーポイントパイロライザー」を使用した。試料を「パイロオイル」と呼ばれる磁性をもつ金属に包み、試料管に挿入、高周波をあてることで所定温度まで加熱する。加熱は、瞬時で所定温度（Fe/Ni=40/60の「パイロオイル」使用では590℃）に達し、再現性に優れている。また、本熱分解装置はGC/MS部に直接連結されており、生じた熱分解物をロスなく分析することができる。

4. 標準混合オイルの分析

オイル中微量溶出成分（添加剤）の分析の可否を判断するため、モデル試料となる「標準混合オイル」を用いて、添加剤の検出および定量法を検討した。

4.1 標準混合オイルの作製

オイルはパラフィン系およびナフテン系の2種、溶出成分は図1に示すゴム添加剤A～Dの4種を選択した。実際のゴム材の試験条件を模して熱処理（150℃×120hr）した各オイルに、添加剤4種を濃度15～1000ppmとなるよう混合し「標準混合オイル」を作製した。

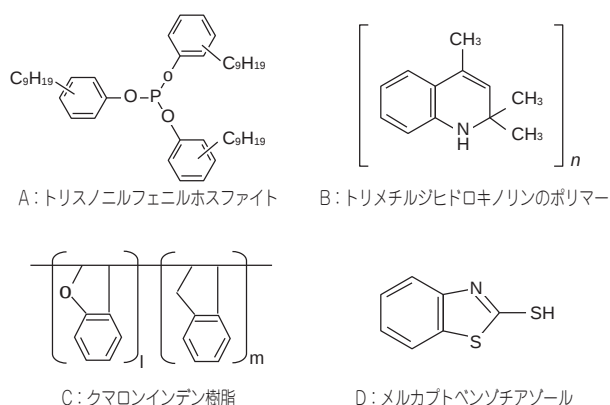


図1 ゴム添加剤

4.2 微量添加剤の検出

以下の条件で熱分解GC/MS測定した。本熱分解装置は、固体試料を対象としているが、試料を包んだパイロホイルの端部を少し折り曲げるにより、液体試料でも漏れることなく測定できた。

〈熱分解部〉

- ・測定装置：日本分析工業製JHP-3
- ・熱分解温度：590℃
- ・試料量：0.5mg（標準混合オイル），
0.05mg（添加剤単体）

〈GC/MS部〉

- ・測定装置：日本電子製
HP-5890 II/Automass SYSTEM II
- ・GCカラム：Ultra Alloy 1（0.25mm×30m）
- ・カラム温度：50℃（5min）→300℃（10min），10℃/min
- ・MS測定範囲：m/z20-600

まず添加剤A～D単体を測定し、成分の検出を確認した。一例として、添加剤Cの熱分解GC/MSクロマトグラムおよび最大ピークのMSスペクトルを図2に示す。この最大ピークを指標となる基準ピークとし、MSスペクトルの特徴的なフラグメントイオンの質量数を各添加剤の選択イオンとした。添加剤Cにおいては、基準ピークはインデン、選択イオン質量数は115となる。得

られた各添加剤の基準ピーク成分、保持時間、選択イオン質量数を表1に示す。

パラフィン系およびナフテン系オイルにおいて、各添加剤濃度が500ppmの標準混合オイルの熱分解GC/MSクロマトグラムを図3に示す。通常の全イオンを用いたTIC（トータルイオンクロマトグラム）では、添加剤不含のオイルそのもののクロマトグラムと差がみられず、添加剤は非検出であった。

つぎに表1の選択イオンを用いて各添加剤の検出を調べた結果、図3中の選択イオンクロマトグラムに示すように、両オイルともに全ての添加剤を検出することができた。これより、オイル中1,000ppm以下の微量添加剤を、熱分解GC/MSの選択イオンを用いることで検出できることがわかった。

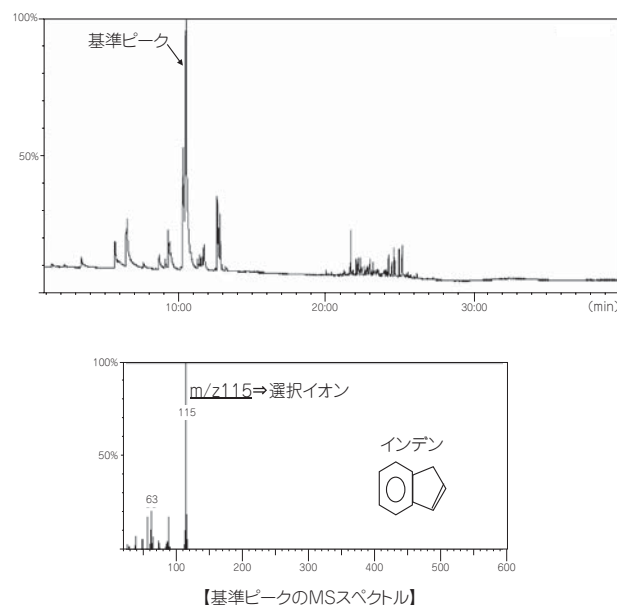


図2 添加剤C単体の熱分解GC/MSクロマトグラム

表1 各添加剤の基準ピーク

添加剤	ピーク成分	保持時間 (min)	選択イオン 質量数 (m/z ^{注1})
A：トリスノニルフェニルホスファイト	ノニルフェニール	20：30	135
B：キノリン系ポリマー	キノリン	17：00	157
C：クマロンインデン樹脂	インデン	10：20	115
D：メルカプトベンゾチアゾール	ベンゾチアゾール	13：30	135

注1：質量電荷比。GC/MSでは通常電荷は1であるため質量数となる。

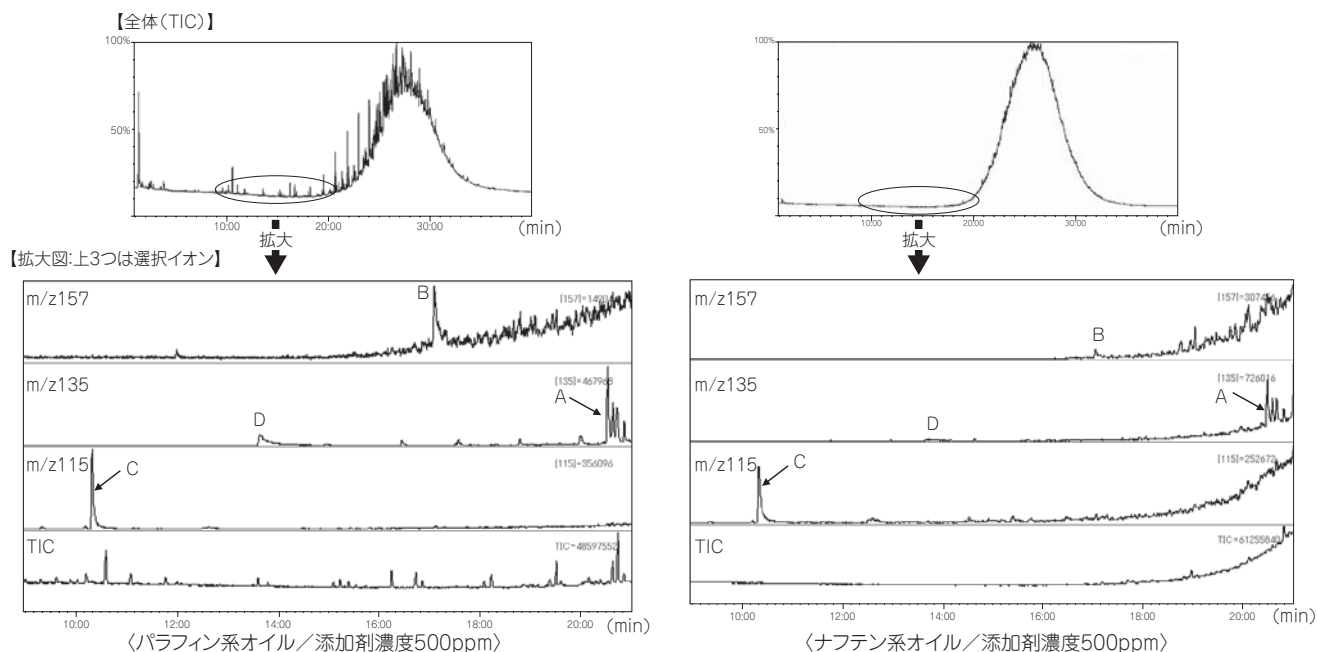


図3 標準混合オイルの熱分解GC/MSクロマトグラム

4.3 微量添加剤の定量

熱分解GC/MSは、熱分解物として検出される成分を測定することから、専ら樹脂の共重合比を求めるのに使用され、通常の定量分析（含有量分析）には用いられない。特にppmレベルの微量成分については例をみない。定量性を検討するにあたり、基本となる検量線が得られるか確認した。

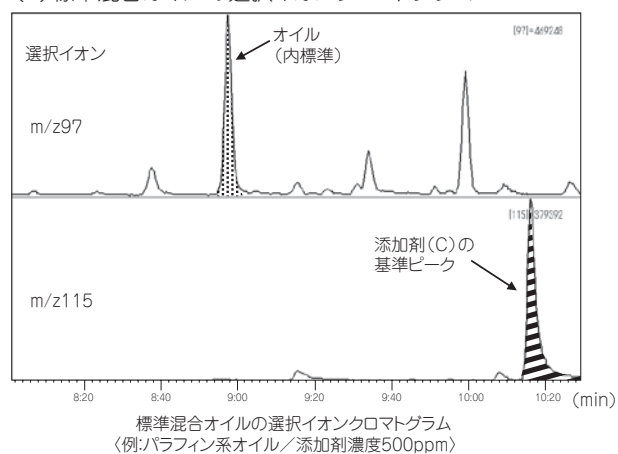
検量線の作成手順を図4に示す。各添加剤15～1000ppmを含む標準混合オイルを測定する。それぞれの測定で、オイル由来のピーク（添加剤と重ならず同程度の強度をもつピーク）を内標準として各添加剤の基準ピークの面積比を求め、添加剤濃度に対してプロットする。ピークは全て選択イオンを用いた。

パラフィン系標準混合オイルの各添加剤について、得られた検量線を図5に示す。いずれも添加剤濃度とピーク面積比に高い相関性がみられ、再現性も良い検量線であった。ナフテン系オイルでも同様に全ての添加剤について良好な検量線が得られた。これより、いずれのオイルにおいても、熱分解GC/MSの選択イオンを用いてppmレベルの定量が可能であることがわかった。

(1) 標準混合オイル:各添加剤濃度15～1000ppmを熱分解GC/MS測定



(2) 標準混合オイルの選択イオンクロマトグラム



(3) 検量線

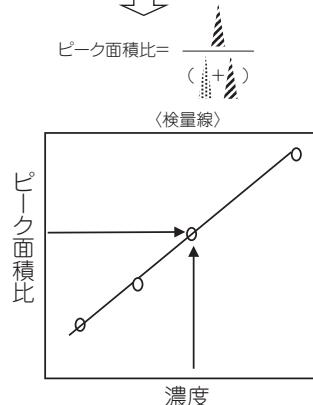


図4 検量線の作成手順

本分析でのオイル中添加剤の検出下限を表2に示す。オイルや添加剤の種類により検出下限が異なっていた。総じてパラフィン系に比べナフテン系で高いのは、ナフテン系オイルは検出時間が早く、さらにMSスペクトルにおいて質量数100~200のイオンを多くもつことにより、添加剤の基準ピークの選択イオンとの重なりが大きくなるためと推察される。

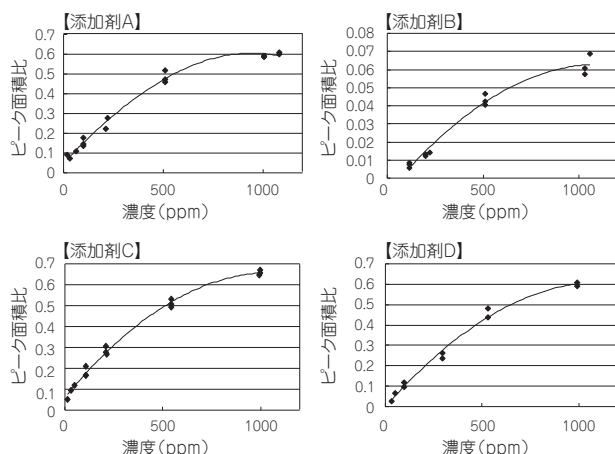


図5 パラフィン系オイルの検量線

表2 オイル中添加剤の検出下限

単位：ppm

添加剤	パラフィン系	ナフテン系
A：トリスノニルフェニルホスファイト	15	100
B：キノリン系ポリマー	100	200
C：クマロンインデン樹脂	15	50
D：メルカプトベンゾチアゾール	30	200

5. 実分析

実際にゴム材を上述のオイル2種に浸漬することで「浸漬オイル」を作製，標準混合オイルと同様に分析し，ゴム材からの微量溶出成分（添加剤）を調べた。

5.1 浸漬オイルの作製

ゴム材は，添加剤A～Dを所定量含む2種（a, b）を選択した。このゴム材a, bをそれぞれパラフィン系およびナフテン系オイルに浸漬し，

150℃×120hrの熱処理を行い，実際の試験条件を模した「浸漬オイル」を作製した。浸漬量は，各オイル約20gに各ゴム材①1.5 gと②3 gの2レベルとした。

5.2 微量溶出成分（添加剤）の検出

浸漬オイルを標準混合オイルと同条件で熱分解GC/MS測定し，添加剤A～Dの検出を選択イオンで調べた。ゴム材aを②の量でパラフィン系オイルに浸漬・熱処理した浸漬オイルの結果を図6に示す。添加剤BおよびCが検出され，その溶出が確認された。一方，AおよびDは非検出であった。このように添加剤によって溶出性に違いがみられた。

各添加剤について，ゴム材の種類（a, b）および浸漬量（①, ②），オイルの種類による溶出性の差を調べた。一例として，添加剤C（クマロンインデン樹脂）の選択イオンクロマトグラムを図7に示す。Cの基準ピーク強度は，ゴム材および浸漬量，オイルの種類により異なっていた。添加剤のオイルへの溶出度合いについては，次項の定量で詳述する。

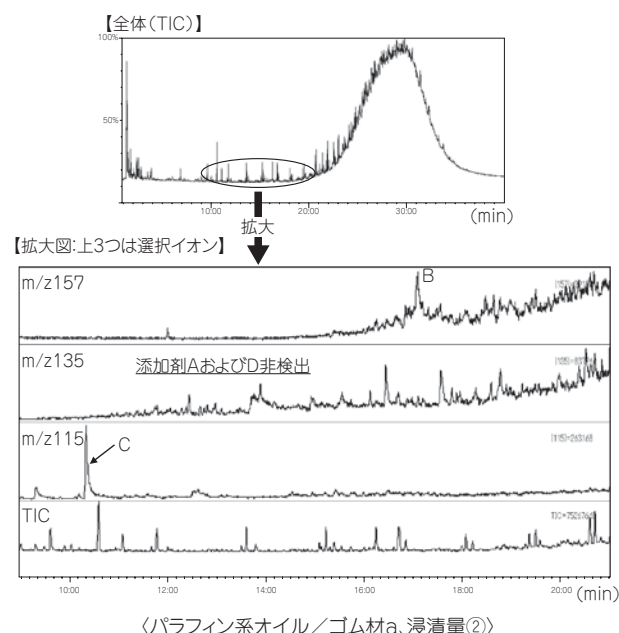


図6 浸漬オイルの熱分解GC/MSクロマトグラム

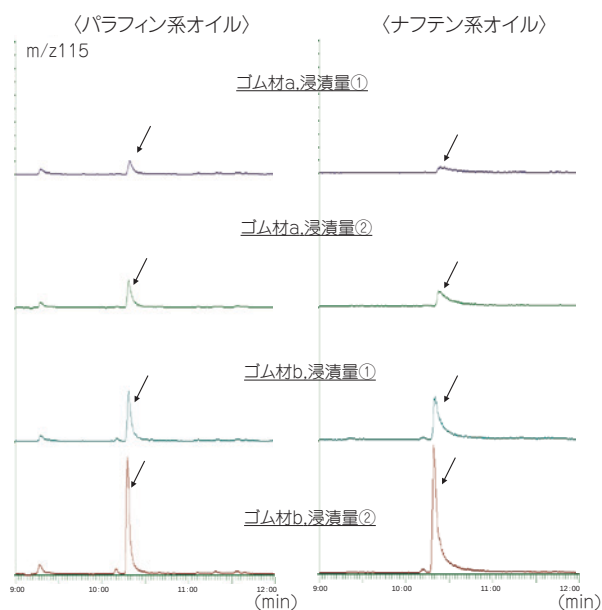


図7 浸漬オイル中添加剂Cの選択イオンクロマトグラム

5.3 微量溶出成分（添加剂）の定量

浸漬オイルから検出した添加剂について、4.3項で述べた検量線より定量した。表3に定量結果を示す。非検出であった成分については検出下限以下とした。また、ゴム材に含まれる添加剂がすべてオイルへ溶出した場合の最大溶出見積もり量もあわせて表3に示す。

表3 浸漬オイルの定量結果

〔浸漬オイル中各添加剂の検出量〕 単位：ppm

オイル	ゴム材	浸漬量	各添加剂量			
			A	B	C	D
パラフィン系	a	①	<15	150	50	<30
		②	<15	280	140	<30
	b	①	<15	340	250	170
		②	20	640	470	320
ナフテン系	a	①	<100	<200	80	<200
		②	<100	<200	140	<200
	b	①	<100	<200	270	800
		②	<100	<200	500	1100

〔各添加剂の最大溶出見積もり量〕

単位：ppm

ゴム材	浸漬量	各添加剂量			
		A	B	C	D
a	①	80	280	140	—
	②	160	560	280	—
b	①	180	590	290	660
	②	360	1180	580	1320

浸漬オイルから検出した各添加剂量は、最大見積もり量とほぼ同等、もしくはそれ以下であった。また、浸漬量と検出量はほぼ比例している。これより、定量結果の妥当性が確認された。

本結果より、添加剂やオイルによって溶出度合いが異なることが判明した。例えば添加剂については、添加剂Cはパラフィン系およびナフテン系オイルのどちらにもほぼ溶出するが、添加剂Aはオイル中へほとんど溶出しない。オイルの種類については、添加剂Bはナフテン系オイルから検出下限以下であるのに対し、パラフィン系から一様に検出され、溶出が認められた。このように、ゴム材中添加剂のオイルへの溶出について種々の情報が得られ、本法は有用と考えられる。

6. おわりに

熱分解GC/MSをオイル中微量溶出成分の分析に適用し、新規分析法を開発できた。選択イオンを用いることで、ゴムから溶出した添加剂成分を数10ppmレベルで定量することが可能となった。また、これを実試料へ応用し、オイルや添加剂による溶出の違いを把握することで、ゴム材の性能低下や周辺部品への影響を推察できるようになった。

今後も製品に関する種々の分析要望に対し適切な分析法の開発を行い、各位にご満足いただける分析結果を提供していく所存である。

*本内容は2009年高分子分析討論会にて発表した。

参考文献

- 1) 笠間，橋本，第14回高分子分析討論会要旨集 P161-162 (2009)

筆者紹介



橋本知美

研究開発本部 分析解析室
材料分析および分析手法の開発に従事

〈技術レポート〉

燃焼フラスコ法によるふっ素系ポリマー中のリン，ホウ素の定量分析

研究開発本部 分析解析室 矢 嶋 一 仁

1. はじめに

ふっ素系ポリマーは、耐熱、耐薬品性などに優れた特徴から、さまざまな産業分野に使用されている。なかでも、半導体製造装置では、低汚染性が求められ、金属成分の含有量あるいは溶出量によって、“クリーン度”という観点から評価される場合が多い。

リン，ホウ素は、その他の金属成分と同様に、半導体のドーパントとして作用し、微量であっても含有が懸念される成分である。金属成分の含有量の定量法は、一般に、灰化酸分解した溶液を、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光法）またはICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）で行うことが多い。しかし、リン，ホウ素は、この方法では、灰化の際に発生するふっ素と反応して揮散し、正確な分析結果が得られないことが知られている。

今回、燃焼フラスコを用いて、密閉系で燃焼分解させる方法により、ふっ素系ポリマーでも微量（0.01wt% = 100ppm以下）のリンとホウ素の定量が可能であることを見出したので報告する。

2. 燃焼フラスコ法

燃焼フラスコ法は、酸素を満たしたフラスコ内で試料を燃焼させ、発生したガスを、フラスコ内の吸収液に吸収させて分析する前処理方法である（図1）。密閉容器内での分解であることから、燃焼により揮散する成分をロスなく回収できる前処理方法として古くから知られている。

有機物中のリンや硫黄，塩素を定量する際の検液調製法として用いられることが多い。しかし、ふっ素系ポリマーに適用する際には、燃焼時に発生するガスがフラスコ内壁と反応し、ブランクが高くなることが予想され、また、ふっ素存在下での微量のリン，ホウ素の回収率が問題ないかなど、確認すべき課題が多い。このため、分析法としてふっ素系ポリマーに適用できるのか広く知られていない。当社では種々の検討を重ねた結果、ふっ素系ポリマー中の微量のリン，ホウ素の定量に燃焼フラスコ法を適用しても、上述の問題はなく、実試料にも充分適用可能ながことが判ったので、以下に詳細を述べる。



図1 燃焼フラスコ法による前処理の様子

3. 分析方法

フラスコの内容量（＝酸素量）に制約があるため、完全燃焼できる試料量は限られる。また、吸収液の液性および量は、発生成分の吸収に十

分であり、かつ定量下限を満足することが求められる。

分析フローチャートを図2に示し、前処理条件の一例を表1に示す。表1の条件であれば、試料は完全燃焼でき、リン、ホウ素の回収率（後述）も問題ないことを確認した。

ふっ素系ポリマーに本法を適用する場合、燃焼により発生するふっ化水素がフラスコ内壁と反応し、壁面が侵されることが懸念される。フラスコの材質をガラス（ホウけい酸ナトリウム）製と石英（二酸化けい素）製で検討し、どちらもこれまでに100回以上分析を実施したが、肉眼で観察する限り、壁面は清澄であり、明瞭な反応の形跡は確認されなかった。器具への負荷も少なく、繰返し分析できる前処理方法といえる。

ただ、フラスコの材質に由来する成分が顕著に検出された。石英製フラスコからはけい素が、ガラス製フラスコは、けい素、ナトリウムに加えて、ホウ素も高濃度検出された（表2）。このため、ホウ素の定量には石英製フラスコを用いることが必須となる。

ふっ素ゴムには、受酸剤としてカルシウム酸化物やマグネシウム酸化物などがwt%レベルで含まれる場合があり、燃焼時にふっ化物が生成され、吸収液に沈殿が生じることが多い。このような受酸剤を多量に含む試料は、別途、灰化酸分解してふっ化物を溶解させた後に測定し、燃焼フラスコ法との合計を結果とした。

ハロゲン、硫黄の測定には、イオンクロマトグラフィーを用いるのが一般的であるが、加熱吸収させたリンは形態が複雑（ PO_4^{3-} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ）になるため、硫酸でリンを全て PO_4^{3-} に酸化させるなどの煩雑な処理が必要となる¹⁾。そこで、測定は、ホウ素と同時に、リンの形態に関係なく分析できるICP-AESを用いることにした（表3）。

表1 燃焼フラスコ法の前処理条件

燃焼フラスコ	石英製 500ml
試料量	40mg
吸収液 ^{注1}	0.7%-HNO ₃ 10ml
ろ紙	5A

注1：内標準を用いても良い

表2 ブランク（ふっ素ゴムベースポリマー）の測定結果

フラスコの材質	P (ppm)	B (ppm)	Na (ppm)	Si (wt%)
石英	<5	<5	<10	6.9
ガラス	<5	9,500	7,200	8.3

※試料濃度に換算（試料40mg、吸収液10mlの場合）

表3 ICP-AESの測定条件

装置	島津製作所製 ICPS-1000 IV
高周波出力 (W)	1200
トーチ	耐HF
ネブライザー	耐HF
チャンバー	耐HF
波長 (nm)	P: 177.499, B: 249.773
定量方法	検量線法

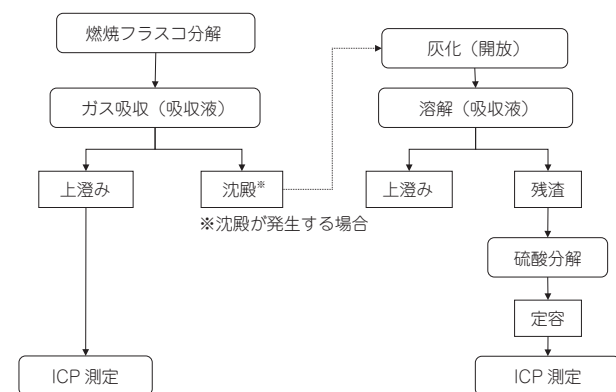


図2 ふっ素系ポリマー中のリン、ホウ素の分析フローチャート

4. ブランク測定および回収率

ブランクは、ふっ素ゴム（FKM）のベースポリマーを用いて表1の条件で前処理をした。表2のように石英製フラスコは、リン、ホウ素とも非検出であり、発生するふっ素がフラスコ内壁を溶解することによって生じるリン、ホウ素は、定量下限以下であることが確認された。

回収率は、ふっ素ゴムベースポリマーに、有機リン試薬を混練して、Pを5～1000ppm（試料換算）に調整したものと、試料前処理時に、ふっ素ゴムベースポリマーにホウ酸試薬を添加して、Bを5～560ppm（試料換算）に調整したものを用いて検討した結果を表4に示す。リン、ホウ素ともに狙い濃度と同等であり、揮損のない分析法であることが確認された。また、定量下限は、

数ppmオーダーであり、不純物レベルの含有量も正確に測定できる方法であることが判った。

表4 ふっ素ゴム中のリンおよびホウ素の回収率

成分	P			B		
測定試料	ふっ素ゴム＋有機リン化合物混練物			ふっ素ゴム＋ホウ酸試薬添加物		
	狙い濃度 (ppm)	定量結果 (ppm)	回収率 (%)	狙い濃度 (ppm)	定量結果 (ppm)	回収率 (%)
結果	0	<5	—	0	<5	—
	5	6	120	5	5	100
	20	21	105	10	10	100
	50	46	92	110	105	95
	200	190	95	280	280	100
	500	450	90	560	550	98

5. 実分析

これまでの検討をもとに、市販のふっ素系ゴム製品に本法を適用し、リン、ホウ素の定量を試みた。

表5に、パーフロログム (FFKM) とふっ素ゴム (FKM) の結果をまとめる。全般的に、パーフロログムはリン、ホウ素が定量下限レベルのものが多く、中には、リンを10～20ppm程度含有する製品もあることが判った。一方、ふっ素ゴムは、リンを30～120ppm、ホウ素を20～90ppm程度含有する製品が多い中、両者とも定

表5 ふっ素系ゴム製品中のリンおよびホウ素の定量結果

ベースポリマー	メーカー	製品	P (ppm)	B (ppm)
パーフロログム	A社	i	11	<5
		ii	7	<5
		iii	<5	<5
		iv	<5	<5
	B社	i	16	<5
		ii	5	<5
	C社	i	<5	<5
ふっ素ゴム	D社	i 注1	120	93
		ii	<5	<5
	E社	i 注1	79	17
		ii 注1	29	17
	F社	i	78	21
	G社	i	28	<5

注1：一般工業用。これら以外は半導体製造装置に用いられるOリング

量下限以下の純粋性の高い製品もあった。本法により、ふっ素系ポリマー中のリン、ホウ素の含有量の正確な定量が可能になり、製品を選択する際の有用な判断基準が増えたといえる。

6. おわりに

ふっ素系ポリマーは、化学的安定性に優れた特徴から、分析における前処理には制約がある。とりわけ、揮発成分の定量分析は難易度が高い。本稿では、ふっ素系ポリマー中のリン、ホウ素の定量法について、実分析を交え紹介した。本法は、製品の評価のほかに、原料の選定などにも有効であり、製品開発に活用できる技術である。今後も、分析・解析技術を活かしたモノづくりに貢献できれば幸いである。

*本稿の内容の一部を日本分析化学会第61年会で発表した²⁾。

参考文献

- 1) 長島・窪山：イオンクロマトグラフィーによる有機化合物中の微量リンの定量, Bunseki kagaku, 45, pp. 941-946 (1996).
- 2) 矢嶋・笠間：フッ素系ポリマー中のリンおよびホウ素の分析, 日本分析化学会第61年会講演要旨集, pp. 115, 金沢 (2012).

筆者紹介



矢嶋一仁

研究開発本部 分析解析室
無機材料分析と分析手法の開発に従事
博士 (理学)
日本分析化学会員

〈技術レポート〉

周期加熱法の低温下における熱伝導率測定への応用

研究開発本部 研究開発部門 大村 高弘

1. はじめに

ロックウールは、建築用、工業炉用あるいはプラント用など、さまざまな用途で使用されている非常に汎用性の高い断熱材であり、低温域でもその使用ニーズは多い。しかしながら、液体窒素レベルの温度領域における断熱材の熱伝導率測定例は意外に少ない。例えば、竹越ら¹⁾は非定常熱線法を用いて、けい酸カルシウム(180kg/m³)や発泡ウレタン(38kg/m³)、グラスファイバー(93kg/m³)、ロックウール(240kg/m³)などの熱伝導率を-190℃～室温付近の温度範囲で測定し、定常法による結果との比較を行っている。ただしその他、ウレタン断熱材以外はほとんど報告例がないというのが実情である。また、低温下における断熱材の熱伝導率測定のための標準物質が存在しないため、装置の測定精度を確認できないという問題がある。この問題に対し、著者は周期加熱法、非定常熱線法およびホットディスク法の3種類の測定方法を使用できる装置を開発し、3手法の結果を比較することで測定精度を確認し、ウレタン断熱材の熱伝導率を-170℃から室温付近の範囲で測定した²⁾。

本研究では、代表的な繊維質断熱材の一つであるロックウール断熱材の熱伝導率を、周期加熱法により低温下で測定するとともに、100℃以上の高温域で得た熱伝導率推定式との比較を行った。

2. 測定原理

周期加熱法は、非定常法による熱拡散率測定の一手法である。ここでは、 x 軸方向への1次元熱流を仮定し、図1に示すように試験体の厚さ方向に x 軸をとり、試験体厚さを d とする。原点に試験体の放熱面、 $x=d$ に試験体加熱面があるとし、原点では温度が常に一定に保持され、 $x=d$ で温度は周期的に変化($\sin(\omega t + \eta)$)していると仮定する。ここで、 f は温度波の周期、 T は温度、 t は時間、 a は熱拡散率、 ω は角振動数、 η は任意の位相である。この条件の下で一次元の熱伝導方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \dots (1)$$

を解くと、

$$T = A_m \sin(\omega t + \eta + \phi) +$$

$$2\pi a \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{n(-1)^n (an^2\pi^2 \sin \eta - \omega d^2 \cos \eta)}{a^2 n^4 \pi^4 + \omega^2 d^4} \times \right.$$

$$\left. \sin\left(\frac{n\pi x}{d}\right) \times \exp\left(\frac{-an^2\pi^2 t}{d^2}\right) \right\} \quad \dots (2)$$

となる。

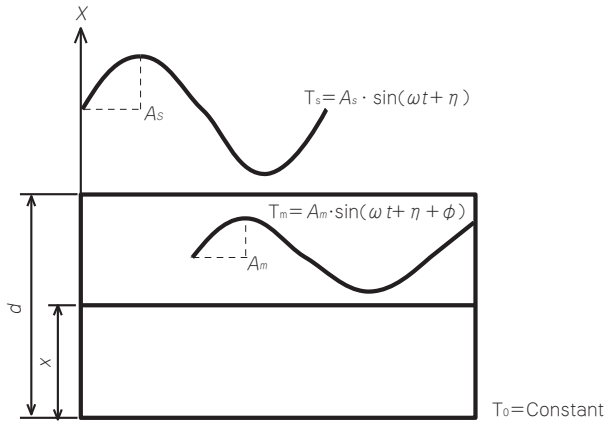


図1 試験体を伝播する温度波の模式図

ここで、 A_m は周期加熱面 ($x=d$) と試験体内部の任意の位置 x における温度波の振幅比、 ϕ は位相差であり、次式で表される。

$$A_m = \frac{|\sinh kx (1+i)|}{|\sinh kd (1+i)|} = \left\{ \frac{\cosh 2kx - \cos 2kx}{\cosh 2kd - \cos 2kd} \right\} \cdots (3)$$

$$\phi = \arg \left(\frac{\sinh kx (1+i)}{\sinh kd (1+i)} \right) \cdots (4)$$

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{2a}} = \sqrt{\frac{\pi}{f \cdot a}} \quad (\text{ただし, } \omega = \frac{2\pi}{f}) \cdots (5)$$

i は虚数単位である^{3, 4)}。

周期加熱法には二つの解析方法があり、一つは、加熱面 ($x=d$) の温度波と試験体内部の任意の位置 x における温度波を測定し、その振幅比から熱拡散率を求める方法である。すなわち、測定で得られた振幅比 A_m を式 (3) に代入することで k を求め、その値を式 (5) に代入して熱拡散率 a を求める方法である。もう一つは位相差を使った方法であり、測定で得られた位相差 ϕ を式 (4) に代入し k を求め、その値と式 (5) から熱拡散率 a を求めるものである。いずれの方法を使った場合でも、熱伝導率 λ は、別途測定した密度 ρ と比熱 c を以下の式に代入することで得られる。

$$\lambda = \rho c a \cdots (6)$$

本装置では位相差を使った測定を実施し、また、比熱測定については、ホットディスク法熱物性測定装置 (京都電子工業株式会社製)^{4~7)} を使用した。

3. 測定装置

図2に自作した熱拡散率測定装置の外観写真を示す。本装置は、周期加熱法、非定常熱線法、ホットディスク法の3種類の測定が可能な装置として開発したものであり、同一試験体を使って測定精度を確認できる装置である^{4, 8, 9)}。従って、周期加熱法と非定常熱線法による比較が可能である。

装置は、保冷部、測定部、制御部から構成されており、図3にその保冷部および測定部の模式図を示す。試験体とその周辺部は液体窒素により冷却される。保冷部は、液体窒素用タンクとそれを取り囲むウレタン断熱材から構成され、測定部は、試験体が納められているアルミニウム製ボックスと雰囲気温度を形成するための円筒ヒータからなっている。試験体ボックス内には、温度波を発生させるための周期加熱用ヒータ (任意波形発生器により温度波を発生)、その温度波を試験体側へ効率よく伝播させるための補償ヒータ、そして低温側ヒータがある。試験体 ($150 \times 100 \times 10 \sim 50 \text{mm}$) は周期加熱用ヒータと低温側ヒータの間に設置される。制御部は、温度コントローラ、任意波形発生器、デジタルマルチメータ、パワーサプライ、コンピュータから構成されている。測定では、周期約1時間、電圧振幅約1V (温度振幅 2°C 程度) の温度波を発生させた。

また、試験体の比熱を測定するために、試験体の側面にカッターで切り込みを入れ、そこにできた空間にホットディスクセンサーを挿入した (図3)。

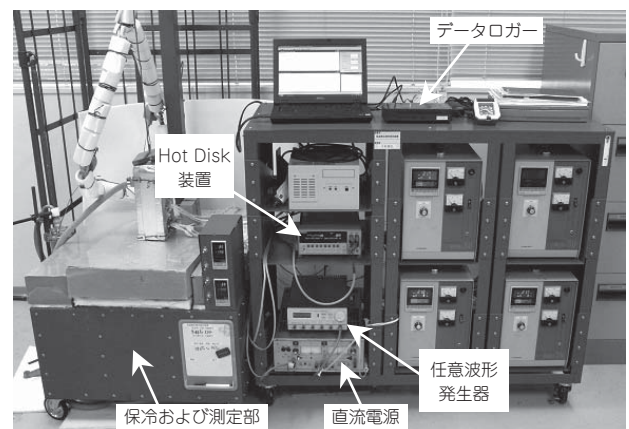


図2 周期加熱法による熱拡散率測定装置

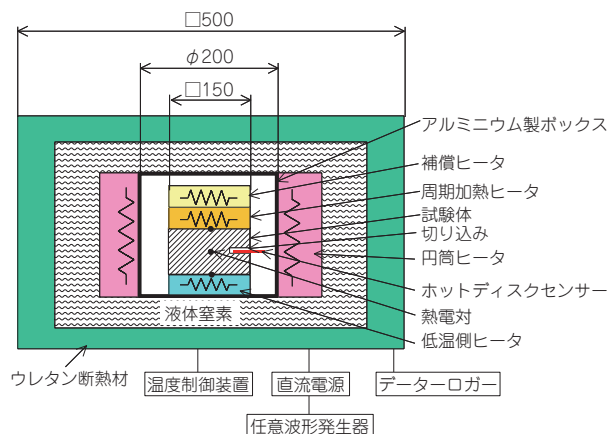


図3 装置の保冷部および測定部の模式図

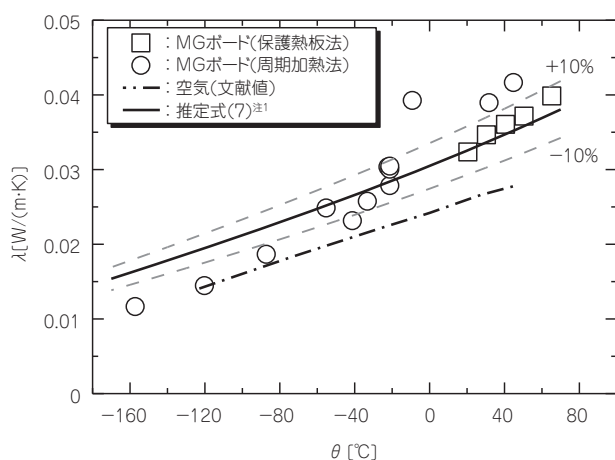
4. 試験体

ボード状ロックウール断熱材（当社MGボード™）を試験体とした。試験体の重量、寸法、かさ密度などを以下に示す。

- ・重量：108.6g
- ・寸法：150.4 × 101.2 × 48.5mm
- ・かさ密度：147kg/m³

5. 測定結果

試験体の平均温度 θ に対する熱伝導率 λ の測定結果を図4に、比熱 c の測定結果を図5に示す。比較として、保護熱板法¹⁰⁾ による測定結果も図4（□印）に示した。熱拡散率から熱伝導率を算出する際に使用した比熱は、図5に示す近似直線から読み取った値である。



注1：100～400℃のデータを使って得られた

図4 MGボードの熱伝導率

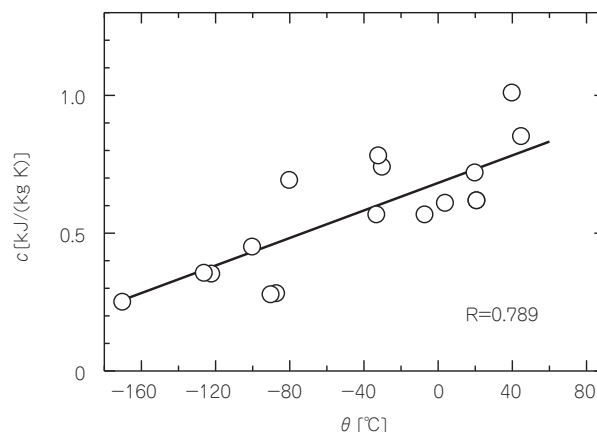


図5 MGボードの比熱

6. 所見

6.1 比熱

図5に示すように、MGボード™の比熱測定には大きなばらつきが生じた。その原因の一つとして、ホットディスクセンサーと試験体（ロックウール繊維）との接触の不具合が考えられる。図3に示すように、センサーは試験体側面につけた切り込みによる空間に挿入されるが、その際、繊維とセンサーに多少の空気層が生じ、両者の不十分な接触の影響で測定にばらつきが生じた可能性が考えられる。

これらのばらつきを考慮して、熱伝導率を算出する際の比熱は、各温度における個々の値ではなく、図5に示す近似直線から読み取った値を使用した。この近似直線の相関係数 R は0.789であり、強い相関関係を示していた。

6.2 推定式から得られる熱伝導率との比較

熱伝導率の推定式による推定結果（実線）との比較を図4に示した。ここで使用した熱伝導率 λ の推定式は、次式で表される¹¹⁾。

$$\lambda = A \rho + \frac{B}{\rho} T^3 + (C \cdot T + D) \lambda_{air} \quad \dots (7)$$

ρ はかさ密度、 λ_{air} は静止空気の熱伝導率（文献値）、 T は絶対温度、係数 A 、 B 、 C 、 D はそれぞれ、

$$A = 3.1 \times 10^{-5}, B = 1.6 \times 10^{-8}, C = 1.1 \times 10^{-5}, D = 1 \quad \dots (8)$$

であり、さらに $\rho = 150 \text{ kg/m}^3$ とした。この推定式は、大気圧下および真空中における100～

400℃での熱伝導率を用いて導かれた結果である。

図4に示すように、推定結果と測定結果を比較すると、保護熱板法との結果と併せて、-100℃付近まで±10～15%で両者が一致しているのが分かる。-100℃以下では20%程度、推定結果の方が高くなった。ここで、0℃付近の値は、水の相転移による影響があるため無視している。

今回の測定には、図4（○印）に示すように、比較的大きなばらつきがある。その測定ばらつきを考慮すると、100℃以上の熱伝導率から得られた推定式の結果は、比較的良好に低温下での測定結果と一致していると考えられる。

6.3 空気の熱伝導率との比較

空気の熱伝導率を併せて図4に示した。この図から、MGボードの熱伝導率は、低温になると静止空気の熱伝導率に近づくことが分かる。そこで、 $\rho = 150 \text{ kg/m}^3$ として、推定式(7)および式(8)を使って、固体、ふく射、気体に寄与する熱伝導率をそれぞれ求めた。その結果を図6に示す。さらに、各温度における各伝熱成分を合計した熱伝導率に対する比率を図7に示す。ここで、式(7)より固体、ふく射、気体に寄与する熱伝導率を、それぞれ λ_s 、 λ_r 、 λ_g とし、次式に示すように定義した。

$$\lambda_s = A\rho, \quad \lambda_r = \frac{B}{\rho}T^3, \quad \lambda_g = (C \cdot T + D) \lambda_{air} \quad \cdots (9)$$

式(9)から分かるように、固体に寄与する熱伝導率 λ_s は温度に依存しないと仮定しているため、図6では温度に対して一定となる。一方、図7では、ふく射および気体に寄与する熱伝導率が温度低下とともに減少するため、温度が下がると固体に寄与する熱伝導率の比率が相対的に大きくなっている。

図7より、ロックウール断熱材の熱伝導率は、室温から-170の範囲で、70%以上が気体に寄与する熱伝導率で占められていることが分かる。したがって、低温下での測定結果が、気体の熱伝導率に近づいたのは、ふく射伝熱が低下し、相対的に気体による伝熱が主流になってきたためと考えられる。

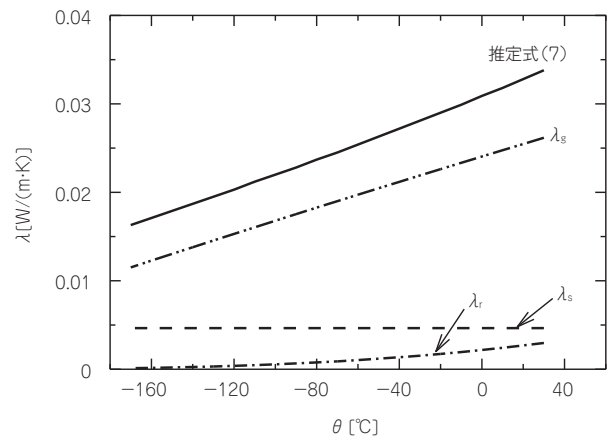


図6 推定式から得られた固体、ふく射、気体に寄与する熱伝導率

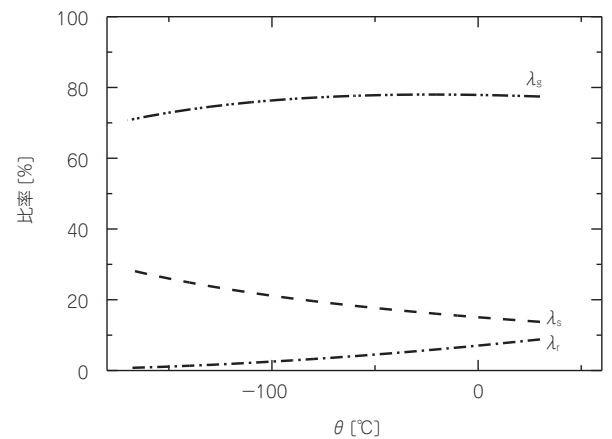


図7 各伝熱成分の比率

7. おわりに

従来、低温下では非定常熱線法による測定が主流であったが、試験体の熱的配向性の影響を受けるという欠点も持ち合わせていた。今後、省エネ対策が進みあらゆる断熱材を対象とするようになれば、今回使用した周期加熱法のようなさまざまなタイプの試験体に対応できる測定方法が重要となる。これからも測定精度向上とデータ蓄積に励み、より高性能な断熱材開発の一助にしたい。

参考文献

- 1) 竹越, 法利, 平澤, 井村: 非定常熱線法による断熱材の低温域における熱伝導率測定, 日本冷凍協会, 4 [2] 109-114 (1987).
- 2) 大村: 非定常熱線法, 周期加熱法およびホットディスク法による熱伝導率測定に関する研究, ニチアス技術時報, No.339, 5, 17-21 (2003).
- 3) H. S. Carslaw, J. C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids, OXFORD 105-106 (1959).
- 4) (株) R&D 支援センター: 「断熱材/遮熱材の開発と応用および評価・試験法」, 11-40 (2012).
- 5) S. E. Gustafsson: Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials, Rev. Sci. Instrum. 62 [3] 797-804 (1991).
- 6) S. E. Gustafsson, E. Karawacki, and M. N. Khan: Determination of the thermal-conductivity sensor and the heat capacity of insulating solids with the transient hot-strip method, J. Appl. Phys, 52 [4] 2596-2600 (1981).
- 7) T. Log and S. E. Gustafsson: Transient plane source (TPS) technique for measuring thermal transport properties of building materials, Fire and materials. 19 43-49 (1995).
- 8) 大村: 広い温度範囲における各種測定方法による断熱材の熱伝導率比較, ニチアス技術時報, No.3, 6-15 (2003).
- 9) T. Ohmura, M. Tsuboi and T. Tomimura: Estimation of the Mean Thermal Conductivity of Anisotropic Materials, Int. J. Thermophysics, 23 [3] 843-853 (2002).
- 10) JIS A 1412-1: 熱絶縁材の熱抵抗及び熱伝導率の測定方法
- 11) 大村: 断熱材の熱伝導率解析に関する研究, ニチアス技術時報, No.2, 4-10 (2012).

筆者紹介



大村高弘

研究開発本部 浜松研究所
断熱材の熱伝導測定に関する
研究に従事
博士 (工学)
日本熱物性学会, 日本機械学会,
日本伝熱学会の会員

「ニチアス技術時報」《2014 年度目次総録》

2014/1 号 通巻 No. 364

- 〈巻頭言〉 断熱材特集号発刊にあたって
- 〈特別企画〉 極低温から超高温までをカバーするニチアスの断熱材
- 〈News〉 住宅用ロックウール断熱材の新工場が完成しました
最適なガスケットを選定できるアプリケーション「ガスケット NAVI™」を公開しました
- 〈技術レポート〉（寄稿）中・低温領域の断熱材の概要と発泡ポリマー・シリカナノコンポジット断熱材の開発について
高耐熱低熱伝導断熱材の開発
- 〈解説〉 硬質ウレタンフォームの発泡剤をめぐる環境問題対策の動向について
- 〈製品紹介〉 着脱自在な発じんの少ないクリーンルーム向け保温材 TOMBO No.4500-CR「エネサーモ® CR」
金属保温材

次号 2014/3 号 通巻 No. 366 は 2014 年 6 月発行予定です。



ニチアス株式会社

<http://www.nichias.co.jp/>

【東日本地区】

札幌支店	TEL (011) 261-3506
苫小牧営業所	TEL (0144) 38-7550
仙台支店	TEL (022) 374-7141
福島営業所	TEL (0246) 38-6173
日立営業所	TEL (0294) 22-4321
鹿島支店	TEL (0479) 46-1313
前橋営業所	TEL (027) 224-3809
大宮営業所	TEL (048) 658-2112
千葉支店	TEL (0436) 21-6341
東京支社	TEL (03) 4413-1191
横浜支店	TEL (045) 508-2531
山梨営業所	TEL (055) 260-6780
新潟営業所	TEL (025) 247-7710

【中部地区】

富山営業所	TEL (076) 424-2688
若狭支店	TEL (0770) 24-2474
静岡支店	TEL (054) 283-7321
浜松営業所	TEL (053) 450-2200
名古屋支社	TEL (052) 611-9200
豊田支店	TEL (0565) 28-0519
四日市支店	TEL (059) 347-6230

【西日本地区】

京滋支店	TEL (0749) 26-0618
大阪支社	TEL (06) 6252-1371
堺営業所	TEL (072) 225-5801
姫路支店	TEL (0792) 89-3241
岡山支店	TEL (086) 424-8011
広島支店	TEL (082) 506-2202
宇部営業所	TEL (0836) 21-0111
徳山支店	TEL (0834) 31-4411
四国営業所	TEL (0897) 34-6111
北九州営業所	TEL (093) 621-8820
九州支社	TEL (092) 739-3639
長崎支店	TEL (095) 801-8722
大分営業所	TEL (097) 551-0237
熊本支店	TEL (096) 292-4035
鹿児島営業所	TEL (099) 257-8769

本 社 〒104-8555 東京都中央区八丁堀1-6-1

・基幹産業事業本部	TEL (03) 4413-1121
工事業部	TEL (03) 4413-1124
基幹製品事業部	TEL (03) 4413-1123
プラント営業部	TEL (03) 4413-1126
・工業製品事業本部	TEL (03) 4413-1131
海外営業部	TEL (03) 4413-1132
・高機能製品事業本部	TEL (03) 4413-1141
・自動車部品事業本部	TEL (03) 4413-1151
海外営業課	TEL (03) 4413-1155
・建材事業本部	TEL (03) 4413-1161

研 究 所

・浜松 ・鶴見

工 場

・鶴見 ・王寺 ・羽島 ・袋井 ・結城

海外拠点

・インドネシア ・マレーシア ・シンガポール ・ベトナム
・タイ ・中国 ・インド ・カタール ・チェコ ・メキシコ