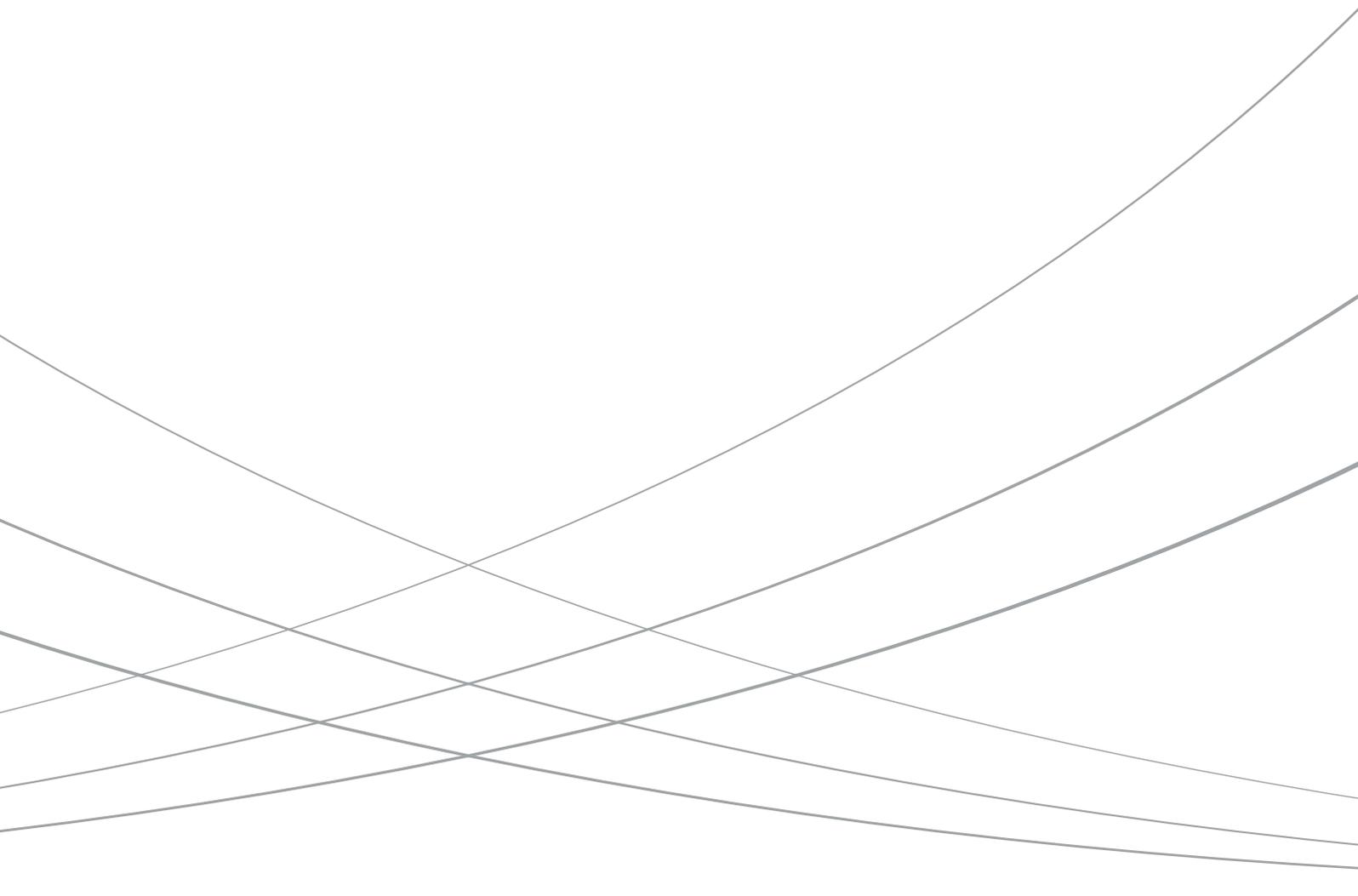


島津新素材アプリケーション集 III

「ソフトマテリアル」



ソフトマテリアル入門

－最新のソフトマテリアル研究とそれを支える分析技術－

関西大学 化学生命工学部
教授
宮田 隆志 先生



1. ソフトマテリアルとは

ソフトマテリアル (Soft Material) あるいはソフトマター (Soft Matter) とは、高分子やコロイド、エラストマー、ゲル、膜、ミセル、液晶、超分子、生体分子などの"やわらかい物質"の総称で、金属やセラミックスなどのハードマテリアルに対する呼び名である(図1)。ソフトマテリアルという総称は化学系で、ソフトマターは物理系で使用される傾向があるように思われる。ソフトマテリアルは古くから利用されてきたが、注目されるきっかけは1991年にノーベル物理学賞を受賞したPierre-Gilles de Gennesによる受賞講演である¹⁾。その受賞講演は、「What do we mean by soft matter? Americans prefer to call it "complex fluids," and this does indeed bring in two of the major features:」で始まる。この2つの主な特徴 (Major Feature) とは"Complexity"と"Flexibility"である。従来、物理学ではハードマテリアルが中心的な研究対象であり、より複雑で柔軟なソフトマテリアルは物理学の研究対象として取り上げられることは少なかった。これに対して高分子化学などを中心とした化学系では、古くからソフトマテリアルが重要な研究対象として取り扱われてきた。しかし、ソフトマテリアルの複雑で柔軟な挙動の中に新しい非線形や非平衡の物理学が見出され、化学系だけではなく、物理系の研究者にとってもソフトマテリアルは興味ある研究対象になってきた。

ソフトマテリアルは複雑な分子構造や材料構造をもち、分子などの構成成分の内部自由度が大きいために、de Gennesが述べたような2つのユニークな特徴を示す。ソフトマテリアルとハードマテリアルを特徴づける「やわらかい」と「かたい」というキーワードは感覚的な表現であるが、科学的には構成成分の運動エネルギーが $k_B T$ (k_B : ボルツマン定数、 T : 温度) に近い材料がやわらかく、 $k_B T$ よりもかなり小さい材料がかたいと捉えることができる。したがって、構成成分の運動性が高いソフトマテリアルは、応力などの外部刺激に対して大きな内部自由度に基づいて緩慢な応答性を示す。そのため、ソフトマテリアルでは線形応答だけではなく、非線形応答を取り扱う必要がある。また、金属などのハードマテリアルとは異なり、高分子などでは結晶領域と共に非晶領域もその物性を左右する。そのため、非平衡系での取り扱いやレオロジーのような時間因子の考慮を必要とする場合も多い。このように内部自由度の大きなソフトマテリアルではエントロピーがその挙動を左右する重要な因子となり、分子間相互作用などのエネルギーとのバランスによってその構造や物性、機能が決まる。

ここでは、ソフトマテリアルの合成、形成、構造、物性、機能について簡単に触れ、複雑で柔軟であるが故にユニークな物性や機能を示すソフトマテリアルの魅力を紹介する。

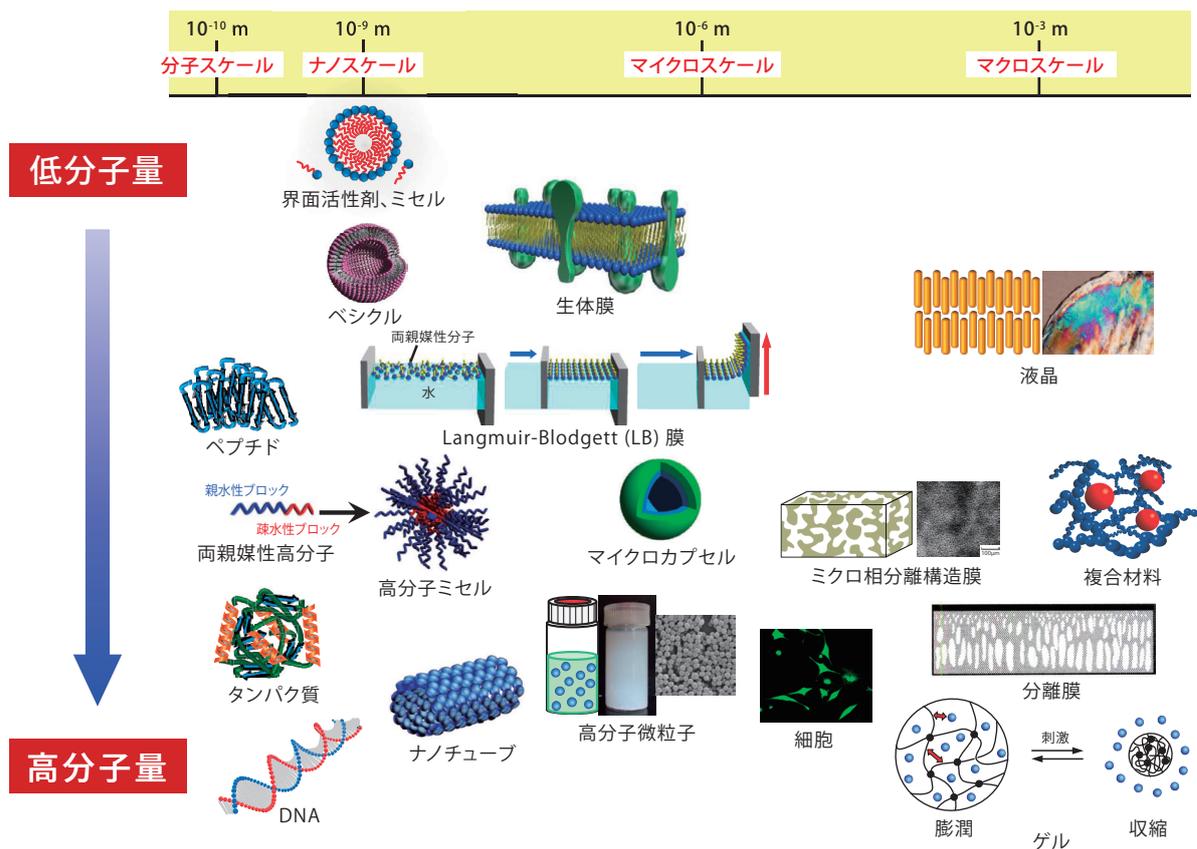


図1 代表的なソフトマテリアル

2. ソフトマテリアルの合成・形成

ソフトマテリアルの代表である高分子は一般的に重合により合成することができ、ラジカル重合や重縮合などが利用されてきた。最近では、原子移動ラジカル重合 (ATRP) や可逆的付加開裂型連鎖移動 (RAFT) 重合などのリビングラジカル重合によって構造制御された高分子を簡便に合成できるようになり、分子設計によって物性や機能を制御しやすくなってきた。また、重合時の多官能性モノマーの使用や高分子同士の架橋により、溶媒に不溶となる高分子ネットワークを形成させることもできる。さらに、均一系重合だけではなく、不均一系の乳化重合や懸濁重合、分散重合などを利用すると、ナノスケールからマイクロスケールの高分子微粒子の合成が可能である。基板やフィルム、粒子などの表面に重合開始基を導入し、そこを起点とした重合により高分子薄膜や高分子ブラシも形成されている。このように重合技術の進歩に伴って、様々な分子構造を有するソフトマテリアルが設計できるようになってきた。

一方、重合や高分子反応などの有機化学的手法だけではなく、分子同士の相互作用によって大きな構造体を形成させる自己集合などもソフトマテリアル形成に利用されている。ミセルや液晶、超分子などの自己集合体は、疎水性相互作用や水素結合、イオン結合、ホスト-ゲスト相互作用などの分子間相互作用により自発的に集まって動的な規則構造を形成している。不可逆的な共有結合ではなく、可逆的な分子間相互作用により形成される自己集合体は、pHや温度などの外部環境変化に対して鋭敏で、可逆的に構造を変化させることができる。分子設計によって予め分子に情報を組み込むことにより、特定の条件下で分子間相互作用が働いて自己集合体を形成する。このようなボトムアップテクノロジーを利用したソフトマテリアル形成は、マクロスケールのゲル化を引き起こす超分子ゲル化剤などにも利用されている。

ソフトマテリアルは主に有機化合物を中心とした柔らかい材料であるが、その弱点を克服するために無機材料との複合化も古くから行われてきた。たとえば、高分子材料に無機材料を分散させた複合材料は自動車タイヤなど身の回りの製品に広く見られる。さらに小さなスケールで混合された有機-無機ハイブリッドは、ソフトマテリアルの優れた特性や機能を示し、その弱点である力学強度や耐久性などをハードマテリアルで補完している。一方、生体分子の優れた機能を活用するために、生体分子と高分子あるいは金属ナノ粒子とのバイオコンジュゲーションなども盛んである。

このようにソフトマテリアルの合成・形成は、有機化学的手法と共に分子間相互作用による自己集合も利用され、その形成場も均一系だけではなく、固液や液液の不均一系など多彩な環境で行われている。幅広いソフトマテリアルの設計には、合成技術などの有機化学、自己集合などでは物理化学、さらに有機-無機ハイブリッドやバイオコンジュゲーションでは無機化学や生化学などの多彩な基礎科学の知識と技術が必要である。

3. ソフトマテリアルの構造

ソフトマテリアルは共有結合に基づく高分子や低分子の集合体であり、その分子構造だけではなく、ナノスケールからマイクロスケール、マクロスケールでの構造がその物性や機能を決定している。生体の構造と同様に、このようなソフトマテリアルの階層構造は各スケールで最適に設計される必要がある。分子構造は、ソフトマテリアルの構成要素として最も重要であり、より大きなスケールでの構造を決める情報も内在している。例えば、低分子化合物であっても相互作用部位などを最適に分子設計すると、分子間相互作用によってそれらが自己集合してより大きな動的構造体を形成する。

ナノ粒子やナノ薄膜、自己集合体、超分子などはナノスケールの構造をもち、そのナノ構造に基づく物性や機能を発現する。さらに、多成分系高分子や複合材料のような複数の成分からなるソフトマテリアルでは、そのミクロ相分離や分散状態などのナノスケールからマイクロスケールの構造が物性や機能を大きく左右する。たとえば、高分子材料に金属・無機材料を分散させた複合材料の場合には、その分散状態が力学物性や光学物性、電気物性などを支配する。また、材料の表面や界面の構造は内部構造とは異なり、特定の成分が表面に濃縮される。このような表面や界面の構造も材料の物性や機能に直接影響するため、様々な分析技術を駆使して表面や界面の化学的・物理的構造が調べられ、最適な表面・界面構造が設計されている。たとえば、血液と接触する医用材料では生体適合性が要求されるため、タンパク質吸着や血小板粘着などを抑制するための表面構造が、生体膜模倣などのアプローチで設計されている。ゼオライトや金属有機構造体 (MOF、PCP) などの多孔体や水処理などに用いられる分離膜はナノスケールからマイクロスケールの空間や空隙からなる固有の多孔構造を有しており、吸着や分離、透過などに広く活用されている。

これらの階層構造が相互に関連して、ソフトマテリアルの物性や機能が決定される。そのため、ソフトマテリアル開発では、その用途や目的に応じた物性や機能を発現させるための分子設計やナノ、マイクロ、マクロスケールの構造設計が不可欠である。その際には、各スケールでの構造を正確に分析し、その結果をフィードバックして材料設計に活用することが要求される。最近では分析技術の著しい進歩により、上記のような各スケールでの構造を正確に"見る"ことができるようになってきた。表1に各スケールでの構造の評価法を例示する。また、本アプリケーション集に実施例が記載されているので参照されたい。

表1 ソフトマテリアルの構造・物性・機能の解析・評価法の例

構造の解析法			物性・機能の評価法		
分子構造	官能基	核磁気共鳴装置 (NMR)	力学物性	損失弾性率、貯蔵弾性率	動的粘弾性測定装置
	官能基	赤外分光光度計 (FTIR)		弾性率、破断点	引張り試験機
	水分子の構造	ラマン分光光度計		硬度 (柔らかさ)	超微小硬度計
	物質の同定と定量	質量分析計 (MS)		表面弾性率	原子間力顕微鏡 (AFM)
	分子量、分離、精製、定量	液体クロマトグラフィー	表面・界面物性	濡れ性	接触角測定計
	分離、精製、定量	ガスクロマトグラフィー		界面現象	表面張力計
	高次構造	円二色性分散計 (CD)	熱物性	融点、ガラス転移温度	示差走査熱量計 (DSC)
	分子量	静的光散乱光度計 (SLS)		熱分解温度	熱重量測定装置 (TGA, DTA)
	元素定性、定量	原子吸光分光光度計 (AA)		熱膨張、熱収縮	熱機械分析装置 (TMA)
	元素定性、定量	高周波プラズマ発光分析装置 (ICP)	光物性	吸収波長、定量	紫外・可視吸光度計 (UV-Vis)
		蛍光波長、定量		蛍光分光光度計	
ナノ・マイクロ構造	微細構造	透過型電子顕微鏡 (TEM)	電気物性	ゼータ電位	ゼータ電位測定装置
	微細構造	走査型電子顕微鏡 (SEM)		酸化還元電位	サイクリックボルタンメトリー測定装置 (CV)
	表面ナノ構造	走査プローブ顕微鏡 (SPM)	分子認識	熱力学パラメータ	等温滴定型カロリメトリー (ITC)
	3D構造	共焦点レーザー顕微鏡		ng重量、吸着量、結合定数	水晶振動子マイクロバランス装置 (QCM)
	形状	位相差顕微鏡		吸着量、結合定数	表面プラズモン共鳴分析装置 (SPR)
	配向	偏光顕微鏡			
	蛍光分子分布	蛍光顕微鏡			
	分散、粒子物性	動的光散乱光度計 (DLS)			
表面構造	表面官能基	赤外分光光度計全反射測定法 (FTIR-ATR)			
	表面元素	蛍光X線分析装置 (EDX)			
	表面元素	X線光電子分光分析装置 (XPS)			
	表面元素	二次イオン質量分析装置 (SIMS)			
均一・不均一構造	結晶構造、規則構造	X線回折装置 (XRD, WAX, SAX)			
	均一構造、不均一構造	中性子散乱装置			

4. ソフトマテリアルの物性・機能

ソフトマテリアルは既に身の回りで幅広く利用され、最先端技術材料としても世界中で多彩な機能のソフトマテリアルが生み出されている。このようにソフトマテリアル研究が盛んな理由は、その多彩な物性と機能にある。de Gennesが述べたように、ソフトマテリアルは複雑で柔軟であるが故に、想像もできないような物性や機能を発現する。ソフトマテリアルの主な物性としては、力学物性、表面・界面物性、熱物性、光物性、電気物性などを挙げることができる。機能も多彩であり、吸着、分離、透過、分子認識、生体適合性、刺激応答性、形状記憶、自己修復など枚挙に遑がない。このような幅広い物性と多彩な機能に基づいて、ソフトマテリアルは身の回りの高分子や界面活性剤、食品などとして古くから利用され、さらに電子電気材料や情報材料、光学材料、医療材料など最先端技術でも応用されている。

最近では、従来の常識を覆すような物性や機能を示すソフトマテリアルも報告されている。例えば、ソフトマテリアルの代表である高分子ゲルは最先端材料として世界中で研究されているが、その低い力学強度が実用化を阻んできた。しかし、最近、優れた力学強度を示す有機-無機ナノコンポジット (NC) ゲルや環動ゲル、ダブルネットワーク (DN) ゲルが報告され、高強度ゲルやタフゲルといった新しい研究の潮流となっている。高分子の力学物性としては、固体と液体を合わせたユニークな物性が粘弾性として現れ、そのレオロジー特性がうまく活用されている。また、表面の濡れ性や防汚性、摩擦特性などの表面・界面物性もソフトマテリアルの実用化では重要である。たとえば、ソフトマテリアル表面は、その内部の状態とは異なり、実用化に際しては表面や界面の設計制御が不可欠である。高分子などのガラス転移温度 (T_g) や融点 (T_m) は、その使用環境を決定する重要な熱物性である。液晶では、動的な規則構造が等方相状態へと変化する液晶-等方相転移点 (T_i) が液晶状態を決める熱物性となる。

ソフトマテリアルの機能も多彩である。例えば、水処理や血液透析などに利用されている高分子膜は、最適な多孔質構造の設計により目的に応じた透過分離機能を発現する。また、界面活性剤は親水部と疎水部とからなる両親媒性分子であり、そのバランスによって界面活性能が変化し、洗浄機能が大きく左右される。両親媒性ブロック共重合体の場合には高分子ミセルを形成し、その生体適合性やサイズ効果などを利用してドラッグデリバリーシステム (DDS) への応用も試みられている。人工心臓や人工血管などの医用材料には抗血栓性などの生体適合性が必須機能であり、再生医療では細胞を制御するためのソフトマテリアルが活躍している。最近では、電気・電子分野とソフトマテリアルとの融合も盛んであり、集積回路をエラストマー表面に書き込んだウェアラブルデバイスは、医療やエネルギー、環境分野への利用が期待されている。外部環境の変化にตอบสนองして構造変化する刺激応答性高分子は、ソフトマテリアルの複雑で柔軟な特徴に基づく機能を示す好例である。刺激応答性高分子を利用した DDS やセンサー、細胞制御は数多く報告されており、世界中の研究者がスマートマテリアルとして様々な刺激応答性高分子を設計している。最近では、ある条件下で一時的形状を記憶させ、温度刺激により元形状へと回復する形状記憶高分子が設計され、医療応用が検討されている。ソフトマテリアルのホットな話題としては自己修復材料を挙げることができる。修復剤を含有させたマイクロカプセルを分散させた自己修復材料や水素結合などの動的結合を利用した自己修復材料に関する研究が急激に増えている。このようにソフトマテリアルの機能は多彩であり、身近な用途から最先端技術まで広範な応用を目的として世界中でその設計が試みられている。

上記のようなソフトマテリアルの物性や機能の評価には様々な分析機器が活用されている。たとえば、力学物性や表面・界面物性、熱物性などを評価するために、引張り試験機や粘弾性測定装置、接触角測定装置、示差走査熱量計 (DSC) などが用いられている。光機能の評価では、紫外・可視分光光度計や蛍光分光光度計などが使用されている。このようにソフトマテリアルの物性や機能の評価も分析技術・機器の進歩に支えられ、それらはソフトマテリアル開発で不可欠になっている。表1には、ソフトマテリアルの物性・機能の評価法も合わせて例示している。本アプリケーション集に掲載されている実施例も参照されたい。

5. ソフトマテリアルの展望

ここでは、ソフトマテリアルの合成・形成、構造、物性・機能について簡単に触れた。全てを紹介できないので、文献を参照されたい^{2,3)}。新しいソフトマテリアルの開発では、合目的な分子設計に基づいて構造設計し、優れた物性やユニークな機能の発現とその応用を目指している。これらの開発では、様々な構造や物性、機能を解析して評価するための分析技術・機器が不可欠である。分析技術・機器の進歩は著しく、それ無しではソフトマテリアルの開発は不可能である。本アプリケーション集では、このようなソフトマテリアル開発で重要な分析技術の実施例をまとめている。既にソフトマテリアル開発に携わっている研究者だけでなく、他分野からソフトマテリアル開発に新たに参入しようとする研究者にも役立つはずである。

【参考文献】

- 1) P. - G. de Gennes, Soft Matter (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **31**, 842-845 (1992).
- 2) 高原淳、栗原和枝、前田瑞夫、ソフトマター、丸善 (2009).
- 3) 宮田隆志、高分子基礎科学 One Point 第6巻 高分子ゲル、共立出版 (2017).

目次

試験評価項目	タイトル	使用装置	参照ページ
観察／組成評価	走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による 含水性レンズの多角的評価	走査型プローブ顕微鏡	10
	SPMによる高分子材料の局所弾性率評価	走査型プローブ顕微鏡	11
	SPMによる紫外光照射下KFM測定を用いた 金ナノ粒子集合体の光誘起電荷分布の可視化	走査型プローブ顕微鏡	12
	構造色を有するフォトニクス材料の評価	ナノサーチ顕微鏡 紫外可視近赤外分光光度計	13
	自己修復型多機能薄膜 (生物模倣素材) の評価	赤外顕微システム 超微小硬度計 3Dレーザー顕微鏡	14
	リキッドマーブルの表面・構造解析と粘着性評価	ナノサーチ顕微鏡 電子線マイクロアナライザ マイクロフォーカスX線CT	15
	異物分析をサポートする解析ツール ーEDX-FTIR統合解析ソフトウェア	エネルギー分散型蛍光X線分析装置 フーリエ変換赤外分光光度計	16
	XPSによる有機物の化学結合状態解析	X線光電子分析装置	18
材質評価 (研究開発、品質管理)	DPiMS-2020を用いた化学反応のリアルタイム追跡	探針エレクトロスプレーイオン化質量分析計	19
	リキッドマーブルの粘着剤の反応解析	フーリエ変換赤外分光光度計 直接イオン化質量分析計	20
	薄膜光反応試料の評価システム	光反応量子収率評価システム	21
	超臨界流体クロマトグラフ (Nexera UC) を用いた 類似構造化合物分離への適用事例	超臨界流体クロマトグラフ	22
	合成高分子の分子量分布と添加剤の同時分析が可能な GPC分析システム	高速液体クロマトグラフ	24
	卓上型MALDI-TOFMSによる合成高分子と関連物質の測定例	MALDI-TOF型質量分析計	26
	X線回折法による高分子材料の測定	X線回折装置	27
	スマートフォンを保護するフィルムやガラスの光学特性	紫外可視分光光度計	28
	金ナノ粒子の粒子径分布／粒子形状と光学特性の関係	粒子径分布測定装置 紫外可視分光光度計 走査型プローブ顕微鏡	29
添加物・ 有害物質評価	自動車内装材から放散するVOC及びSVOCの分析	ガスクロマトグラフ質量分析計	30
	加熱脱離 (TD) 法による化学製品中の異臭分析	ガスクロマトグラフ質量分析計	32
	AA, ICPを用いたプラスチック中有毒元素の分析	原子吸光分光光度計 高周波プラズマ発光分析装置	33
	燃焼-イオンクロマトグラフシステムによる ポリフェニレンスルフィド樹脂中ハロゲンの分析	イオンクロマトグラフ	34
	高精度MS ⁿ と多変量解析手法を用いた加硫促進剤の差異解析	高速液体クロマトグラフ質量分析計	36
	高分子添加剤ライブラリとF-Searchポリマーライブラリを 利用したPy-GC/MSによる樹脂の詳細解析	熱分解システムガスクロマトグラフ質量分析計	38

試験評価項目	タイトル	使用装置	参照ページ
熱的特性評価	示差走査熱量計 DSC-60 Plus の素材測定例	示差走査熱量計	40
	示差熱・熱重量同時測定装置 DTG-60 の素材測定例	示差熱・熱重量同時測定装置	41
	熱機械分析装置 TMA-60 の素材測定例	熱分析装置	42
物理的特性評価	ドライウォーターの粒子径分布測定	粒子径分布測定装置	43
	ガス吸着法と水銀圧入法による多孔体評価	自動ポロシメータ 比表面積 / 細孔分布測定装置	44
	高分子材料の乾式密度測定	自動密度計	45
機械的性能評価	スマートフォン用機能性フィルムの機械強度特性評価	微小強度評価試験機	46
	ゴム弾性体・樹脂微粒子の表面硬さ試験	微小硬度計	47
	3次元 DIC 解析システムを用いた動的引張試験 ～疲労破壊直前のポリプロピレンのひずみ分布観察と ひずみ測定～	疲労試験機	48
	プラスチックの高速引張試験と弾性率測定	高速衝撃試験機	49
	温度条件を変えた液晶スペーサ（柱状）の圧縮試験	微小圧縮試験機	50
レオロジー特性評価	定試験力押出形 細管式レオメータによる トナーの温度特性評価	フローテスタ	51
	ムーニービスコメータによる配合ゴムの測定例	自動ムーニービスコメータ	52
環境制御仕様	環境制御対応分析評価装置のご紹介（1）	フーリエ変換赤外分光光度計 走査型プローブ顕微鏡 マイクロフォーカス X線 CT X線光電子分析装置	53
	環境制御対応分析評価装置のご紹介（2）	精密万能試験機 マイクロフォーカス X線 CT	54
ソフトマテリアル素材の評価項目 / 特性および当社測定装置 / 取扱製品名			55
装置別索引			56
測定素材別索引			58

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による 含水性レンズの多角的評価

森口 志穂、河合 千絵、張 玉琪
(島津テクノリサーチ)

1. 概要

コンタクトレンズに代表される含水性レンズを、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて多角的に評価しました。SPMは、液中での観察が可能で、表面形状だけでなく、表面物性も測定することができます。今回評価した2種類の含水性レンズは、

- A: イオン性レンズ
- B: 非イオン性レンズ

です。評価項目と測定条件を以下に示します。

	表面形状 位相 Surface Shape And Phase Image	硬さ Hardness	摩擦係数 Friction Coefficient
測定装置 Instrument	SPM-9700 		
試料 Samples	含水性レンズ (A, B) Two Hydrous Lenses(A, B)		
雰囲気 Environment	人工涙液中 In Artificial Tears		
測定モード Measurement Mode	位相 Phase	フォースカーブ Force Curve	LFM
カンチレバー Cantilever	BL-AC40 (Olympus)	BL-AC40 (Olympus)	OMCL-RC800 (Olympus) 0.05[N/m] (Typ.)
	0.1[N/m] (Typ.)	0.1[N/m] (Typ.)	
	25[kHz] (Typ.)	25[kHz] (Typ.)	

2. 表面形状と位相像の観察

人工涙液中で、表面形状と位相像を観察しました。Fig.1は、試料Aと試料Bの高さ像(a), (b)と位相像(c), (d)です。試料Aと試料Bで、表面の粗さが異なりました。また、試料Bには線状の模様が見られました。

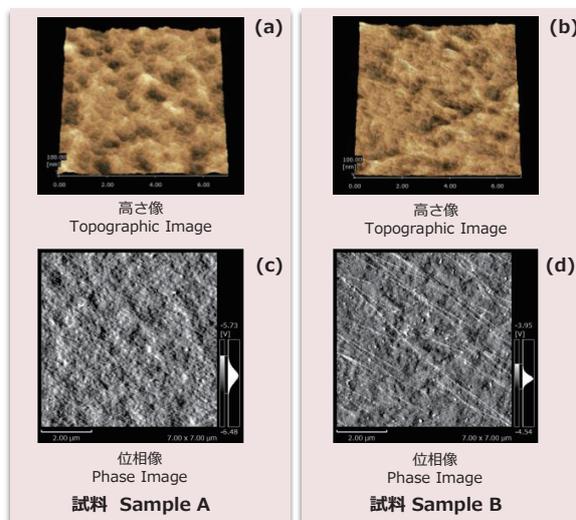
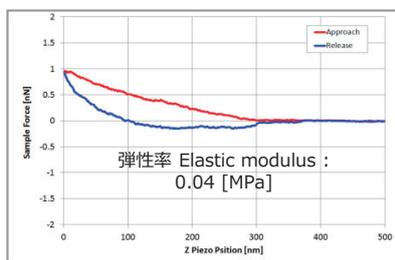


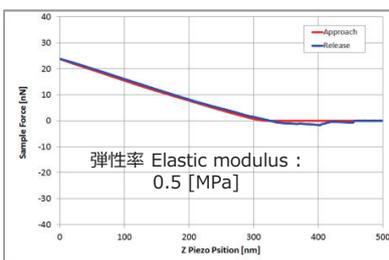
Fig.1 試料Aと試料Bの、高さ像(a), (b)と位相像(c), (d)

3. 硬さと摩擦係数の評価

まず、フォースカーブから弾性率を導出しました。Fig.2は、試料Aと試料Bのフォースカーブです。試料Aと比較して、試料Bの弾性率が10倍以上大きいことがわかりました。



試料 Sample A



試料 Sample B

Fig.2 試料AとBのフォースカーブおよび弾性率

次に摩擦係数の算出を行いました。Fig.3は、LFMモードで測定された水平力（摩擦力）と垂直抗力のグラフです。この水平力と垂直抗力の関係から、摩擦係数 μ を算出しました。試料Aの摩擦係数が大きいことがわかりました。

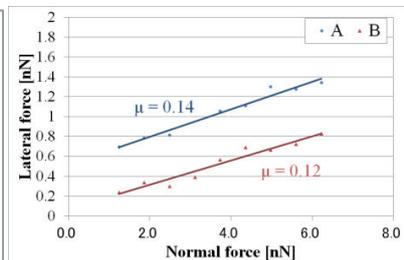


Fig.3 水平力と垂直抗力の関係

4. まとめ

2種類の含水性レンズをSPMにより多角的に評価しました。各々の評価において、試料によって異なる結果が得られました。人工涙液中での観察・評価は他の分析手法にはない特長です。

SPMによる高分子材料の局所弾性率評価

飯田 栄治、中島 秀郎
(島津製作所)

1. 概要

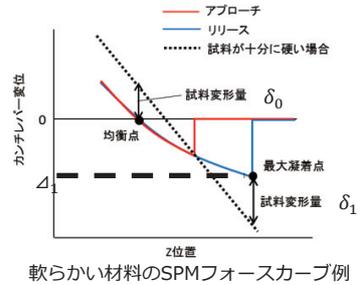
高分子材料の高機能化に伴い、その弾性率を詳細に評価する技術が求められています。しかし、比較的軟らかい材料（弾性率が数百kPa～1 GPa程度の材料）の弾性率を測定する方法は、現状十分ではありません。走査型プローブ顕微鏡(SPM)を使用し、高分子材料の局所的な弾性率を定量化することに成功しましたので紹介いたします。

2. 弾性率の算出方法

JKR法による弾性率の理論式

$$E = 0.953(1 - \nu^2) \frac{k \Delta_1}{\sqrt{R(\delta_0 - \delta_1)^3}}$$

ν : 試料のポアソン比
 R : カンチレバーの探針曲率半径
 k : カンチレバーのバネ定数
 Δ_1 : 最大凝着点におけるカンチレバー変位
 δ_0 : 均衡点における試料変形量
 δ_1 : 最大凝着点における試料変形量



3. 弾性率の測定

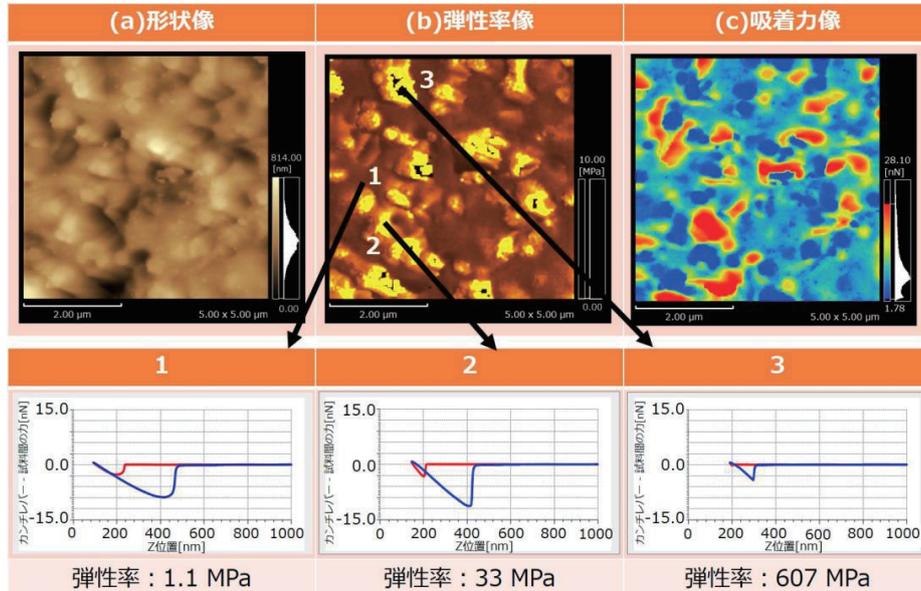
フォースカーブと算出した弾性率



各材料とも、一般的な弾性率の値と一致する測定結果が得られました

4. 弾性率・吸着力のマッピング

液状硬化型ゴムの弾性率・吸着カマッピング



弾性率と吸着力の分布（ばらつき）を、明瞭かつ高い分解能で可視化することに成功

弾性率に600倍のばらつきがあることや、弾性率の大きい3の場所では吸着力が小さいことがわかります

5. まとめ

SPMにより高分子材料の局所的な弾性率を定量化できました。加えて、局所的な領域における弾性率分布の可視化を実現しました。ナノインデントでも測定困難な軟らかい材料の物性評価に、SPMが幅広く役立つと期待されています。

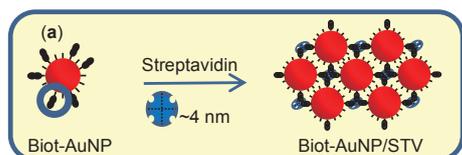
SPMによる紫外光照射下 KFM 測定を用いた 金ナノ粒子集合体の光誘起電荷分布の可視化

森口 志穂

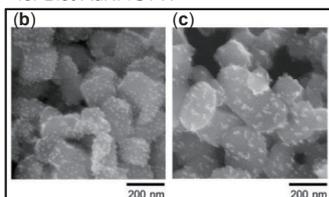
(島津テクノロジー)

1. 概要

電子移動を担う金属タンパク質を利用した新たな機能性バイオデバイスの創出において、集積構造の制御、および電荷分布の解明は重要です。ピオチン-ストレプトアビジン相互作用を用いて、金ナノ粒子 (AuNP) を固定化したハイブリッド二酸化チタン材料の表面上に生じる光誘起電荷分布を、光照射下での走査型プローブ顕微鏡のKFMモードを用いて可視化することを試みました。



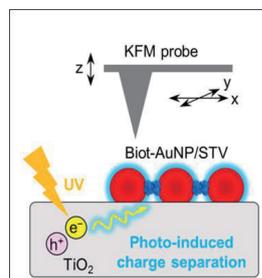
(a) Formation of AuNP assembly using the biotin-STV interaction for Biot-AuNP/STV.



SEM images of
(b) Biot-AuNP@TiO₂
and
(c) Biot-AuNP/STV@TiO₂.

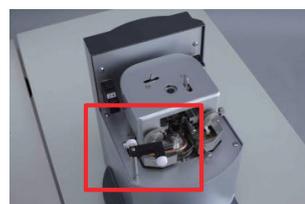
2. 光照射下でのKFM測定

走査型プローブ顕微鏡のKFM測定では、試料の表面形状と同時に、表面電位分布を測定することができます。また、光照射ユニットを用いると、試料表面に光ファイバーで光を照射しながら測定を行うことができます。今回の分析では、光誘起電荷分布を可視化するため、紫外光を照射していない状態と照射している状態でKFM測定を行いました。

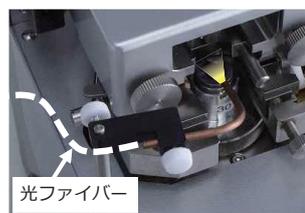


TiO₂ 表面に固定化された金ナノ粒子の表面電位測定イメージ図

使用光源: LAX-C100
UVB (240~300nm)
朝日分光株式会社

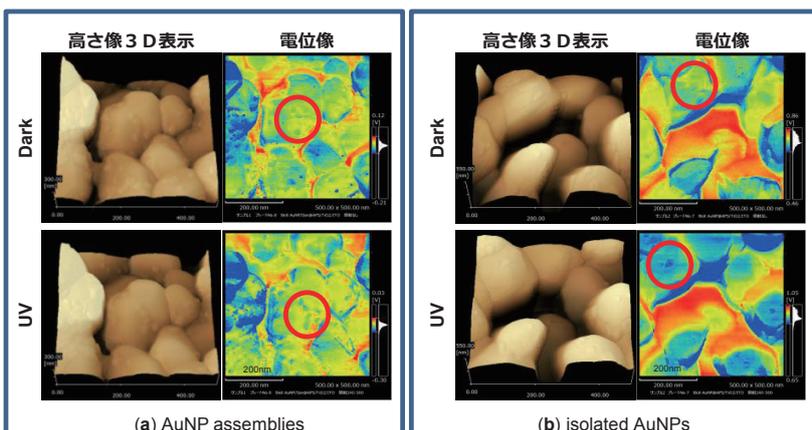


SPM-9700光照射ユニット

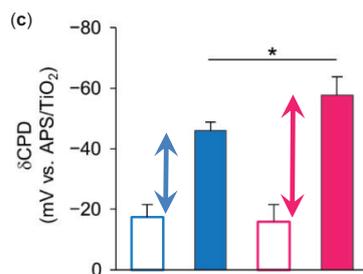


光照射測定時のイメージ図

3. 測定結果



(a) AuNP assemblies in Biot-AuNP@TiO₂ と (b) isolated AuNPs in Biot-AuNP/STV@TiO₂ の高さ像(左)と表面電位分布像(右)
上段(UV照射していない状態)と比較して下段(UV照射している状態)では、酸化チタン表面に対する金ナノ粒子の相対電位が小さくなっています。



(c) isolated AuNPs in Biot-AuNP/STV@TiO₂ (青) と AuNP assemblies in Biot-AuNP/STV@TiO₂ (赤) の酸化チタン表面に対する相対電位
紫外光照射していない状態 (白抜き) と紫外光照射している状態 (塗潰し) バーは、同視野内の6~7個の粒子について計測した値の中央値±IQRを示します。

4. まとめ

紫外光照射下で、SPM (走査型プローブ顕微鏡) によるKFM測定を行うことにより、光誘起電荷分布の可視化を実現しました。紫外光照射している状態でのAuNP assemblies in Biot-AuNP/STV@TiO₂では、より強い負の相対電位を観察しました。これは、AuNP集合体は、効率的な電荷分離を促進することを示唆しています。

試料提供: 大阪大学大学院工学研究科 小野田晃 先生
文献) Hirofumi Harada, Akira Onoda, Shiho Moriguchi, and Takashi Hayashi, *ChemistrySelect*, 2016, accepted

構造色を有するフォトニクス材料の評価

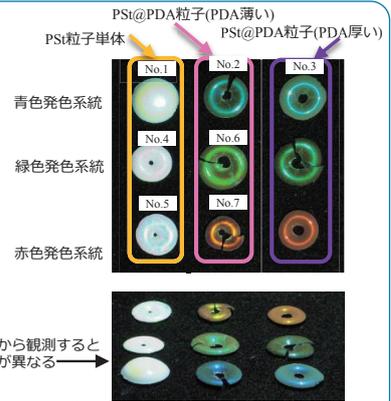
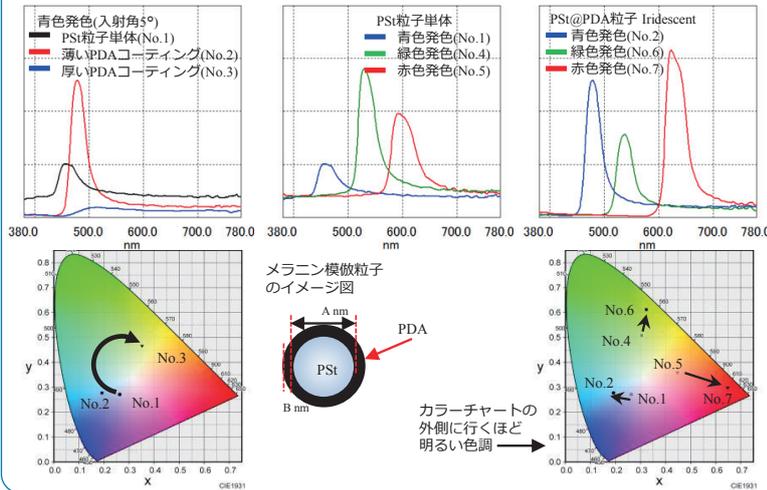
祖父江 和樹、藤 里砂
(島津製作所)

1. 背景

色には色素など特定の色を吸収し他の色を反射/散乱させることで発現するものと、微細な構造によって発現するもの(構造色)があります。自然界の生物には、この構造色を生み出し鮮やかな色合いを持つ生き物が、モルフォ蝶や孔雀、タマムシなど多く存在します。孔雀の羽毛の構造色はメラニン顆粒の配列に由来するといわれ、ポリスチレン(PS)粒子表面にメラニンに似たポリドーパミン(PDA)をコーティングして作成したメラニン模倣粒子(PSt@PDA粒子)の大きさや黒さ、屈折率、配列を制御することで視認性の高い構造色を発現することに成功しています¹⁾²⁾³⁾。その評価結果を紹介します。

2. 反射スペクトルとカラー値

PSi粒子の直径は同じで、PDAのコーティングの厚さを変えた場合の反射スペクトルを紫外可視分光光度計SolidSpec-3700DUVを用いて測定しました。PDAの厚みが大きくなるにつれて、RedShiftしていることがわかります。カラー値を確認すると、色が青から緑、黄色と変化していることが予想できます。PSi粒子の直径のみを変化させた場合と、各PSi粒子にPDAを薄くコーティングした場合の反射スペクトルを測定しました。カラー値からPDAコーティングをしたサンプルの方が、より明るい色調を示していることがわかります。



サンプルのカラー値とピーク波長

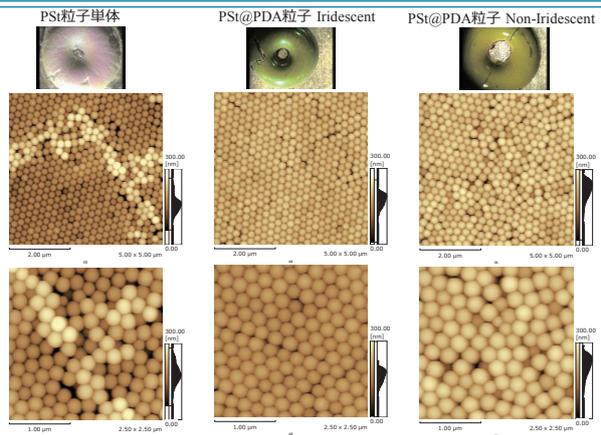
No.	サンプル	x	y	Peak(nm)
1	青色発色(PSi粒子単体)	0.263	0.271	454
2	青色発色(PSi@PDA Iridescent)	0.192	0.277	478
3	青色発色(PSi@PDA Non-Iridescent)	0.352	0.466	517
4	緑色発色(PSi粒子単体)	0.304	0.508	530
5	赤色発色(PSi粒子単体)	0.447	0.359	593
6	緑色発色(PSi@PDA Iridescent)	0.323	0.612	536
7	赤色発色(PSi@PDA Iridescent)	0.647	0.298	624

3. 粒子大きさによる配列

緑色発色の粒子の配列を観察しました。PSi粒子単体及び薄くPDAコーティングが施されたサンプルは、規則的に配列していること(Colloidal crystal)が確認できます。厚くPDAコーティングされたサンプルは、規則性が乱れていること(Amorphous structure)が確認できます。この配列の違いにより、サンプルの構造色の角度依存性ならびに反射率が異なっていると考えられます。



配列の観測に用いた
 ナノサーチ顕微鏡SFT-4500
 光学顕微鏡とレーザー顕微鏡で
 観察位置を特定し、
 フロップ顕微鏡で
 表面の形状観察や物性測定が可能



4. まとめ

構造色を持つフォトニクス材料の評価/観察を分光光度計及びナノサーチ顕微鏡を用いて行いました。PSi粒子の大きさやPDAコーティングの厚みによる、反射スペクトルの変化やそれに伴う色の発現を確認できました。また、粒子の配列がPDAコーティングの厚みによって変化していることが確認できました。メラニン模倣粒子の大きさや黒さ、屈折率、配列を制御することで構造色の色調や角度依存性を変化させることができます。Biomimeticsは既存の技術を超えて多種多様な効果を実現できることから、今後も期待される領域です。

<謝辞> 本測定を行うにあたりサンプル及びBiomimeticsに関する知見を千葉大学大学院工学研究院 共生応用化学コース 桑折道清 准教授よりご提供頂きました。

文献 1) 株式会社島津製作所ホームページ バイオミメティクスがもたらす新たな世界 http://www.shimadzu.co.jp/csr/2016_f1.html

2) Yoshioka, S. & Kinoshita, S. Effect of Macroscopic Structure in Iridescent Solor of the Peacock Feathers, Forma, 17, 169(2002)

3) Kawamura, A.; Kohri, M.; Morimoto, G.; Nannichi, Y.; Taniguchi, T. & Kishikawa, K. Full-Color Biomimetics Photonic Materials with Iridescent and Non-Iridescent Structural Colors, Sci. Rep. 6, 33984(2016)

自己修復型多機能薄膜（生物模倣素材）の評価

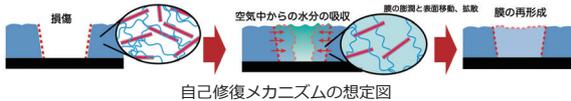
藤里砂、藤井岳直、祖父江和樹、大矢知佳、西村司
(島津製作所)

1. 素材概要

魚類体表を模倣して開発された自己修復型多機能薄膜は、水溶性ポリマーであるポリビニルピロリドン(PVP)と、アミノプロピル基を表面に付けたタルクに似たフィロケイ酸塩を基本組成とするナノメートルサイズの粘土粒子（AMP-ナノクレイ）からなる透明なゲル状の素材¹⁾です。自己修復性に加え、超親水性、防曇性、抗菌性など複数の優れた機能を持ち、めがね、ゴーグル、車両・建物用ガラス、太陽光発電パネルや、その他の産業機器への活用が期待されています。



損傷を受けた膜は、空気中の水分を吸収して膨潤し、表面移動と拡散によって傷を埋めていきます。さらに、PVPとAMP-ナノクレイの間の水素結合が再形成されて、膜が再生すると考えられます。

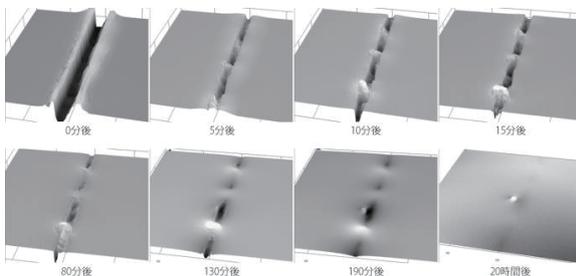


3. 修復過程の観察

ガラス基板上に形成した厚さ50 μm程度の自己修復型多機能薄膜が修復する過程を、3D測定レーザー顕微鏡 OLSシリーズで観察しました。なお、測定は大気環境下にて行いました。0/5/10/15/80/130/190分後および20時間後の3D形状像より、開始数分後から修復が進み、20時間後には元の通りに修復することが確認できました。また、0分後（傷を入れた直後）と1/2/3/4分後の断面プロファイルの比較より、傷が底面および側面から徐々に修復する様子を捉えました。なお、0分後の傷の幅は約20~30 μm、深さは約50 μmです。



3D測定レーザー顕微鏡 OLSシリーズ



修復過程の観察結果（3D形状像）

4. まとめ

損傷を受けた自己修復型多機能薄膜が成分・物性ともに元の通りに修復することを確認しました。また、傷が底面および側面から修復する様子を捉え、幅20~30 μm、深さ50 μm程度の傷が20時間後には完全修復すること、繰り返し修復性があることを確認しました。

2. 成分分析と物性評価

ガラス基板上に形成した自己修復型多機能薄膜に、外科用メスで傷を入れ、温度25℃、湿度80~90%の環境下で傷を修復させた後、大気環境下にて修復箇所とその他の箇所の成分分析を行いました。使用した装置は、赤外顕微システム（フーリエ変換赤外分光光度計IRTracer-100 + 赤外顕微鏡AIM-9000）です。傷の修復箇所と左右に100 μmの箇所の赤外スペクトルにおいて、顕著なピークの差は確認できませんでした。よって、修復した箇所の成分は元の通りであるといえます。



傷の修復箇所とその他の箇所の硬さ試験を、ダイナミック超微小硬度計DUH-211を用いて行いました。傷を修復させた後、大気環境下にて傷の箇所およびその他の箇所を5点ずつ測定し、以下の式より算出されるマルテンス硬さを比較しました。

$$HM = F / (26.43 \times h^2)$$

F: 最大試験力、h: 深さ最大値

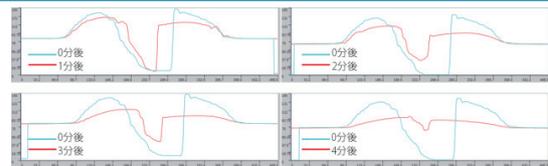
傷の箇所とその他の箇所のマルテンス硬さはほぼ同等であり、修復した箇所の物性（硬さ）は元の通りであることがわかりました。



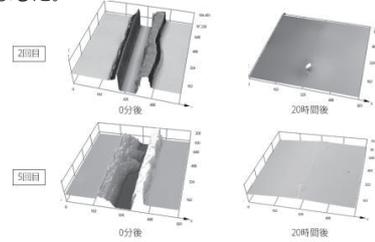
ダイナミック超微小硬度計
DUH-211

DUH-211による硬さ試験結果（測定箇所5点の平均値）			
試料名	試験力 [mN]	深さ [μm]	マルテンス硬さ [N/mm ²]
傷の箇所	20.29	2.771	88.9
その他の箇所	20.23	2.789	87.5

ダイナミック超微小硬度計による試験結果



同じ箇所に5回まで繰り返し傷を入れて、繰り返し修復性を評価しました。5回目まで、いずれも20時間後には元の通りに修復することが確認できました。



試料提供：国立研究開発法人 産業技術総合研究所 佐藤知哉様、穂積篤様

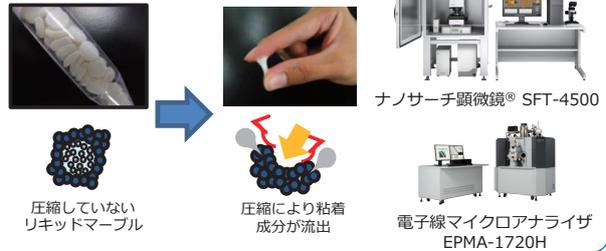
文献：1) Matt W. England, C. Urata, Gary J. Dunderdale, and A. Hozumi, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8, 4318(2016)

リキッドマーブルの表面・構造解析と粘着性評価

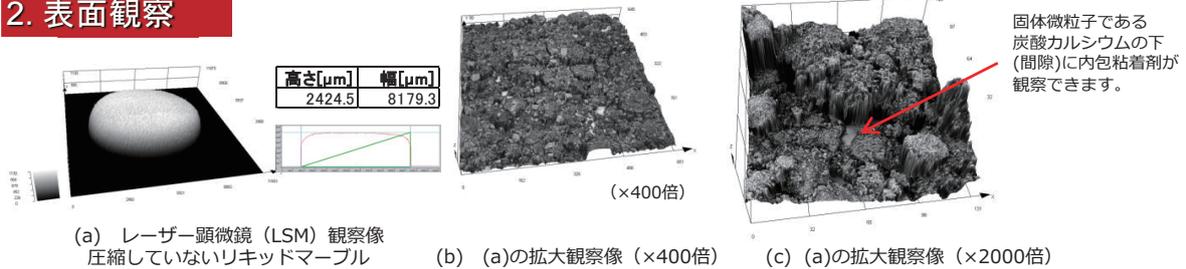
小暮 亮雅¹、吉見 聡²、枝廣 雅美²、藤井 秀司³
 (1 島津テクノリサーチ、² 島津製作所、³ 大阪工業大学)

1. リキッドマーブルとは

アブラムシは、自ら排出する蜜の液滴表面を固体ワックス粒子で覆ってリキッドマーブル（空中液滴型分散体）を作成することが知られています。高粘度液体である粘性高分子の液滴表面を固体微粒子で覆ったリキッドマーブルを作成し粘着剤の粉末化を実現することによって、様々な用途への応用が期待されています。ここでは、ナノサーチ顕微鏡®SFT-4500を用いたリキッドマーブルの表面観察と内包粘着剤の粘着性評価、電子線マイクロアナライザEPMA-1720Hを用いた表面分析、さらにマイクロフォーカスX線CT inspeXio SMX-100CTにより内部構造観察を行った結果を報告します。

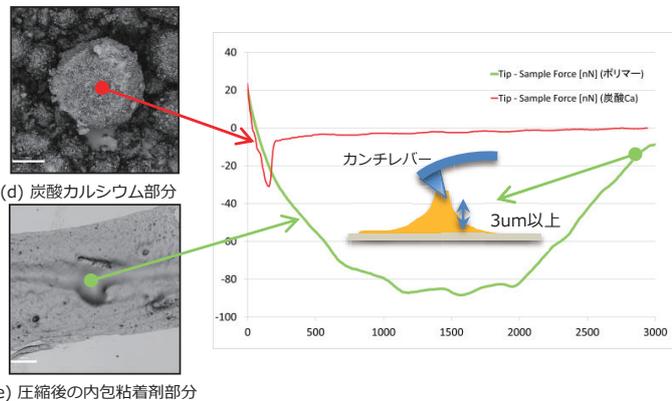
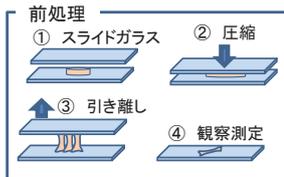


2. 表面観察



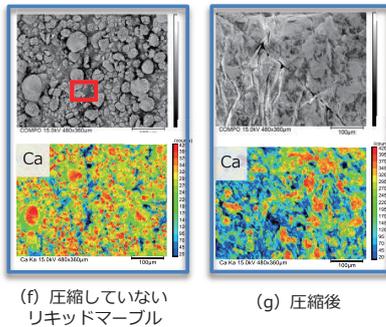
3. 粘着性評価

リキッドマーブルを圧縮した後の粘着剤の粘着性評価をナノサーチ顕微鏡®のフォースカーブ測定にて行いました。炭酸カルシウムの最大粘着力は約30nNで、探針と粘着剤の接着距離は約200nmで外れるのに対して、内包粘着剤は最大粘着力約90nN、接着距離3000nm以上あることがわかります。

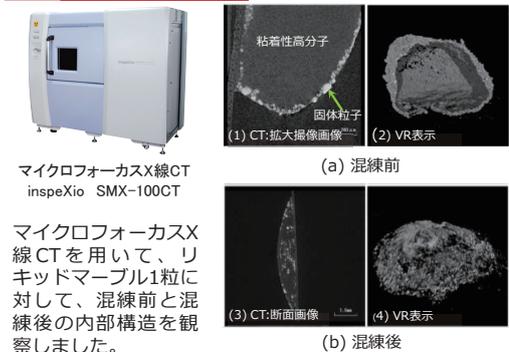


4. 表面分析

電子線マイクロアナライザ (EPMA) でリキッドマーブルの元素マッピングを行いました。圧縮していないリキッドマーブルでは、粘着性高分子の表面に炭酸カルシウム粒子が吸着していますが、圧縮後は、コアを形成する高分子が表面に現れ、部分的に炭酸カルシウム粒子が残っていることがわかります。



5. 内部構造観察



6. まとめ

表面観察分析装置の多角的使用により、リキッドマーブルの表面構造および内部構造を解析しました。リキッドマーブルへの圧力印加前後で評価することにより、その変化の差異を明らかにしました。

混練前の画像では、粒子径の大きさや、表面被覆状況が確認できます。また混練後の画像においては、表面を覆っていた粒子が内部に潜り込んでいる状態が確認できます。

文献) 武内誠治、枝廣雅美、吉見聡、小暮亮雅、中村吉伸、藤井秀司：リキッドマーブルの構造・物性評価、島津評論 73,1・2, 57~65(2016)

異物分析をサポートする解析ツール —EDX-FTIR 統合解析ソフトウェア—

武内 誠治、岩前 はるか、岩崎 祥子、赤丸 久光、山本 学史
(島津製作所)

1.はじめに

EDXとFTIRは、医薬・食品メーカーなどの品質管理部門や受託検査機関で異物分析装置として優先的に使用される装置となっています。これらの分析現場からは、ひとつのソフトウェア上でEDXおよびFTIRのデータを統合して自動解析可能なソフトウェアに対する要望が多数当社に寄せられていました。このようなニーズに応えるために、当社独自の異物専用ライブラリと独自アルゴリズムを採用し、EDXとFTIRのデータを統合して自動解析を可能とした「EDX-FTIR統合解析ソフトウェア」を製品化しました。ここではこのソフトウェアの特長、実施例についてご紹介します。

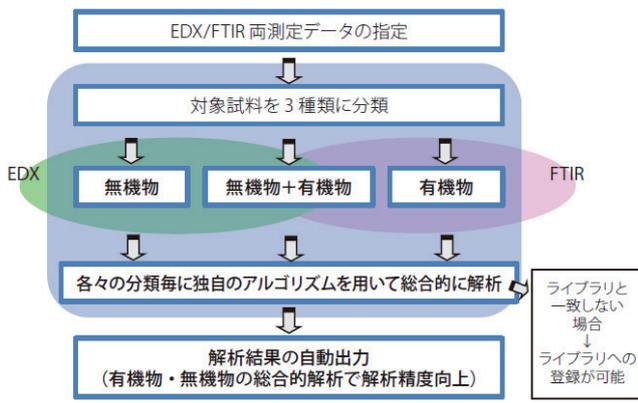
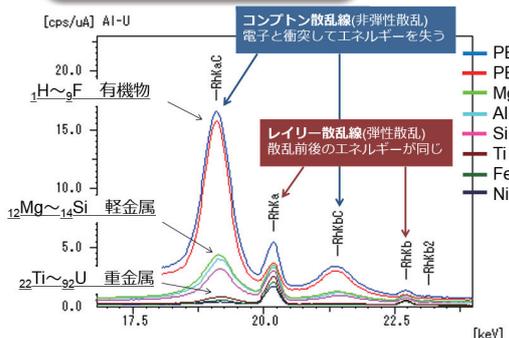


2.EDX-FTIR統合解析ソフトの概要

特長① EDX/FTIR両データを用いて統合的な定性結果を提供

^{45}Rh (ロジウム) 散乱線から主成分を予想

有機物と金属では、Rh散乱線に大きな違いがあります。Rh散乱線から、主成分 (金属、軽金属・酸化物、有機物) をある程度予想できます。



特長② 水道事業体様、食品メーカー様のご協力のもと作成した島津独自の異物ライブラリを収録

順位	一致度	ID	試料名	コメント
1	0.9299	0037	異物 037_24mm/ツッキン_外側	24mm ϕ ツッキン_外側 材質; アクリロニトリル-メタクリロニトリル(NBR),炭酸
2	0.9136	0052	異物 052_工業用ゴム/ツッキン_小_外	工業用ゴム_ツッキン_小_外側 材質; アクリロニトリル-メタクリロニトリル(NBR),炭酸
3	0.8916	0080	異物 080_中華人民共和国製/ツッキン_外側	中華人民共和国製_ツッキン_外側 材質; アクリロニトリル-メタクリロニトリル(NBR),炭酸
1	0.9299	0037	異物ライブラリ 0037_24mm/ツッキン_外側	24mm ϕ ツッキン_外側 材質; アクリロニトリル-メタクリロニトリル(NBR),炭酸

収録情報 (485データ) :

- ・EDXの定性プロファイルと定量分析結果
- ・FTIRの赤外スペクトル (1 回反射ATR 測定)
- ・両データから推定される定性結果
- ・詳細情報 (写真、色、形状、硬さ、金属光沢の有無など)

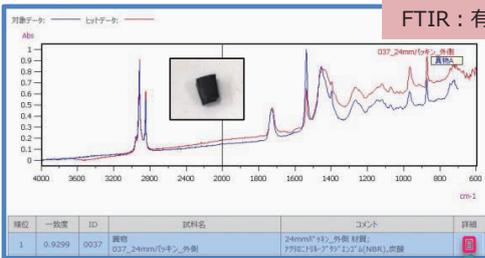
特長③ 各種データを電子ファイルとして紐付けて保管可能

EDXおよびFTIR以外の装置 (LC、GC、GC/MS、SEMなど) で取得したデータをPDF化して登録することにより、EDX/FTIRデータと紐付けて保管することが可能です。

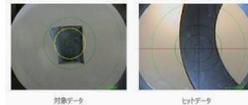
3.事例紹介

事例① 異物の統合解析

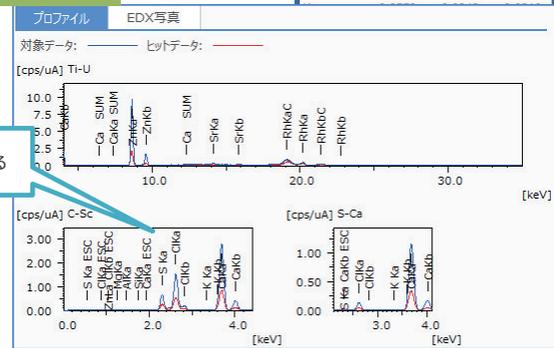
水道蛇口フィルタに捕集された黒色異物分析例



EDX: 元素情報



含有量(%)			
元素	対象試料	ヒットデータ	偏差
C	78.5203	83.4421	4.9218
Ca	12.5712	10.0279	-2.5433
Cl	5.9121	4.3600	-1.5521
S	1.5690	1.3534	-0.2156
Zn	1.2070	0.7209	-0.4860
Mg	0.0686	-----	-0.0686
Si	0.0613	0.0605	-0.0008



24mmℓ ックン_外側
材質; **カリコニル-ブタンエンコム(NBR)**, **炭酸カルシウム(CaCO₃)**, **ステアリン酸亜鉛**
主要元素; Ca, Cl, S
色; 黒 形状; 樹脂, リンカ 硬さ; 柔らかい
金属光沢; 無 測定法; ATR(Ge)

ゴムに含まれる
加硫促進剤である
硫黄も検出

結論: 炭酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛を含むNBR (パッキン) とほぼ一致

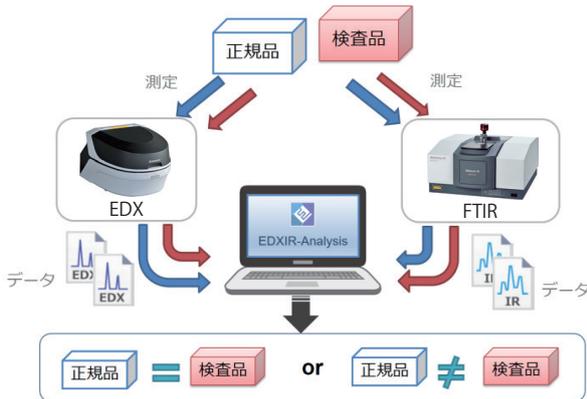
事例② 確認試験とサイレントチェンジ対策

塩化ビニル樹脂の正規品と検査対象品のデータ比較

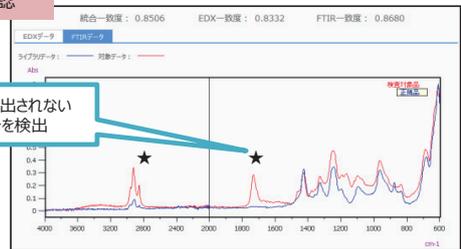
【データ比較機能】

データの一致度を数値で確認することができ、サイレントチェンジ※対策に有効です。

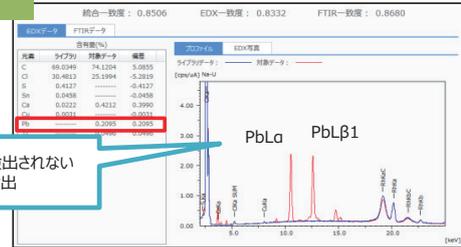
※コスト削減などを目的に、取引先から通知されることなく、原材料が変更されてしまうこと。



FTIR: 有機物の確認



EDX: 元素情報



統合一致度: 0.8506
EDX一致度: 0.8332
FTIR一致度: 0.8680

結論: 正規品と検査品は明らかに異なる成分である。

4.まとめ

- EDXとFTIRのデータを総合して自動解析する業界初のソフトウェアを開発しました。
- 水道事業者、食品メーカー様のご協力のもと作成した島津独自の異物ライブラリを使用することにより、ヒット率の高い検索結果を実現します。
- サイレントチェンジ対策にも適用可能です。
- 各種データを電子ファイルとして紐付けて保管可能です。

XPSによる有機物の化学結合状態解析

渡邊 俊祐
(島津製作所)

1.はじめに

- ▶ 高性能X線光電子分光装置
- ▶ 分解能 1 μmのイメージング
- ▶ 自動サンプルハンドリングシステム
- ▶ 電子源のみを使用した帯電中和機構
- ▶ 複合型表面分析装置



図1 KRATOS ULTRA2™外観と特長

XPS (X線光電子分光法: X-ray Photoelectron Spectroscopy) は、物質表面約10 nmに存在する元素の定性・定量分析に加え、化学結合状態の分析が可能な表面分析手法です。物質の化学結合状態は材料の特性を決める重要な要素であり、XPSは表面修飾の解析や樹脂劣化試験の評価、また電子部品の不具合解析といった場面などで幅広く利用されています。精度の高い化学結合状態解析には、エネルギー分解能の高いスペクトルが必要で、ここでは、高いエネルギー分解能を持つKRATOS ULTRA2™で測定した有機物のスペクトルデータと波形分離の例をご紹介します。

2.ポリエチレンテレフタレートフィルム表面の化学結合状態解析

図2は、ポリエチレンテレフタレート (PET) のC1sスペクトルと構造式です。XPSでは、化学結合状態に対応したピークシフトが観測されます。各ピークにコンポーネントをフィットして波形分離することにより、図中の表のように化学状態の比率を求めることができます。この例では、大気に触れた試料は、炭化水素によるコンタミネーションが付着し、表面は構造式通りの比率になっていないことがわかります。

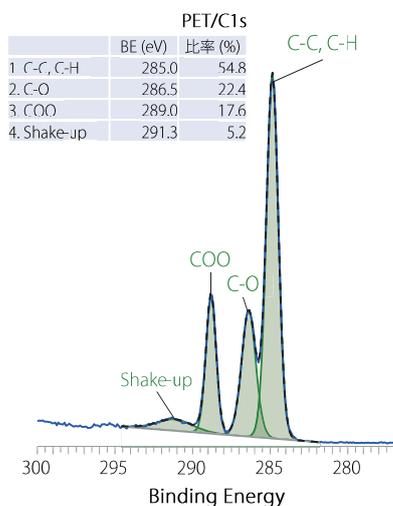
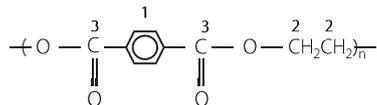


図2 PETのC 1sスペクトルと構造式

3.ポリイミドフィルム表面の化学結合状態解析

図3に、ポリイミド (PI) の構造式とC1sスペクトルを示します。波形分離は、4本のピークで行いました。PIは構造中にベンゼン環を持つため、特徴的なShake-upピークが検出されています。前述のPETも同様にShake-upピークが検出されています。

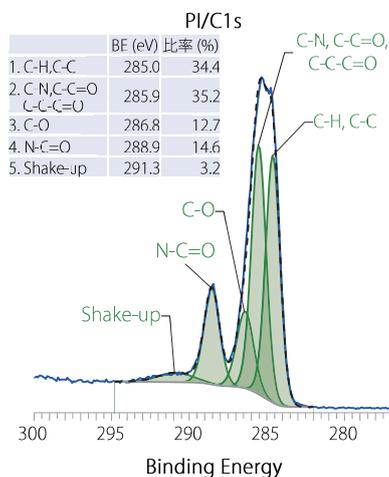
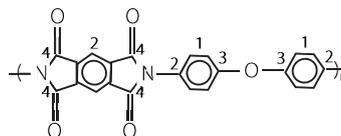


図3 PIのC 1sスペクトルと構造式

4.まとめ

XPSで測定した、スペクトルの波形分離による有機物の化学状態解析例を紹介しました。これを応用することで、PET、PIなどの基本構造が明らかな物質のみならず、未知の試料に対しても同様の解析が可能です。例えば、製造工程で生じた不具合品の解析では、表面に存在する元素種および化学結合状態の解析によって、不具合が発生した工程を特定することができます。弊社のXPSは、高いエネルギー分解能と高効率な帯電中和機構を備えており、精度の高い化学状態解析に貢献します。

DPiMS-2020を用いた化学反応のリアルタイム追跡

村田 匡¹、齊木 秀和¹、財津 桂²、林 由美²

(¹ 島津製作所、² 国立大学法人名古屋大学大学院 医学系研究科)

1.はじめに

化学分野において、化学合成反応の反応過程や反応速度を追跡することは、どのような反応が生じているかを正確に把握する上で非常に重要です。

PESI (Probe Electro Spray Ionization) は探針を用い、試料を一定の周期でサンプリングし、針先に高電圧を付与することにより、サンプリングした対象成分をイオン化させる直接イオン化法 (図1) であり、クロマトグラフを介さず迅速に試料の変化を追跡可能とします。

PESIを質量分析計と組み合わせた探針エレクトロスプレーイオン化質量分析計DPiMS-2020では、分析対象成分の分子量情報の変化をリアルタイムに追跡することで、化学反応の進行を正確に把握することができます。

本アプリケーションは、サンプルプレート上で生じさせたペプチド保護基の脱保護反応をDPiMS-2020により、リアルタイムで分析した結果について報告します。

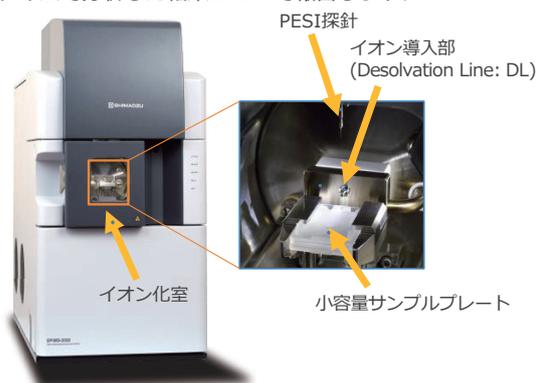


図1 DPiMS-2020

2. ペプチドの脱保護反応

Fmoc-Tyr(tBu)-OH (N-(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-O-tert-butyl-L-tyrosine) 23.0 mgをDMF 5 mLに溶解した溶液 (溶液①) とピペリジンとDMFを1:4で混合した溶液 (溶液②) を混合することで生じるFmoc基の脱保護反応について、DPiMS-2020を用いたリアルタイム分析を行いました (図2)。

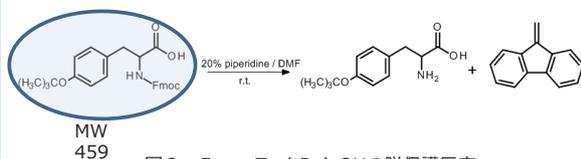


図2 Fmoc-Tyr(tBu)-OHの脱保護反応

3.分析条件

PESI駆動条件

イオン化位置	: -37 mm
イオン化停止時間	: 100 msec
サンプル採取位置	: -46 mm
サンプル採取停止時間	: 50 msec
探針速度	: 250 mm/s
探針加速度	: 0.63 G

質量分析計 分析条件

DL温度	: 250℃
ヒーターブロック温度	: 50℃
インターフェイス電圧	: -2.45 kV (ESI - Negative mode)
スキャンスピード	: 5000 u/sec

4.反応過程のリアルタイム追跡

スキャンにより得られたマスペクトルから、Fmoc-Tyr(tBu)-OHのネガティブイオン強度が減衰する様子を追跡することで、脱保護反応を0.1 min間隔でリアルタイム追跡することを可能としました。図3に溶液混合3分後から4.5分後までの間でFmoc-Tyr(tBu)-OHのネガティブイオン強度が減衰している様子を示しました。

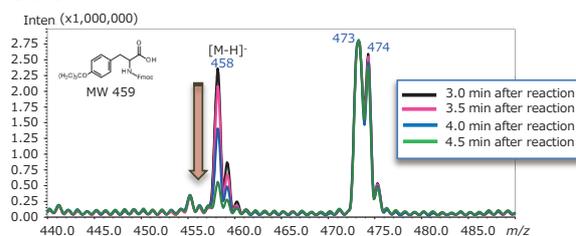


図3 脱保護反応の時系列マスペクトル

5.揮発によるサンプリング量減少への影響

高温に設定されたDL直下にサンプルプレートが配置されているため、分析時間の経過とともに溶液の揮発が生じ、溶液量が減少する可能性があります。これにより、探針の溶液サンプリング量が減少し、イオン強度の減衰が危惧されます。この影響を打ち消し、脱保護反応の進行によるイオン強度の減衰のみを追跡するため、 m/z 474のイオンを内部標準ピークとし、 m/z 458との強度比を溶液混合後の経過時間とプロットすることで、溶液混合後に反応が進む速度を求めました (図4)。

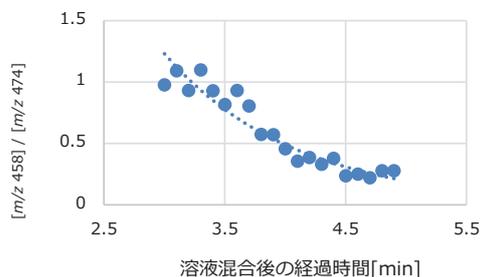


図4 脱保護反応の時系列変化

6.まとめ

PESIを質量分析計と組み合わせた探針エレクトロスプレーイオン化質量分析計DPiMS-2020を用いることによって、脱保護反応が進む様子をリアルタイムで追跡することが可能となりました。

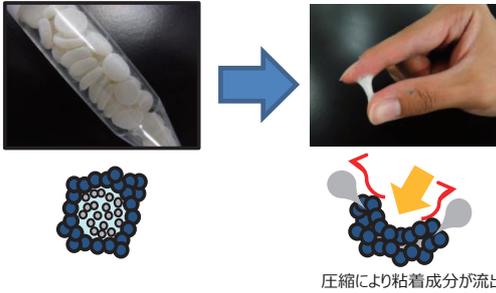
<謝辞> データ取得及び試料調製について、ご助言を頂きました国立大学法人名古屋大学大学院 医学系研究科 財津桂 准教授、林由美 講師に厚く御礼申し上げます。

リキッドマーブルの粘着剤の反応解析

武内 誠治、星 大海
(島津製作所)

1. リキッドマーブルとは

アブラムシの中には、自ら排出する蜜の液滴表面を固体ワックス粒子で覆ってリキッドマーブル（空中液滴型分散体）を作成するものが存在することが知られています。高粘度液体である粘着性高分子の液滴表面を固体微粒子で覆ったリキッドマーブルを作成し粘着剤の粉末化を実現することによって、様々な用途への応用が期待されています。ここでは粘着剤をエポキシ樹脂とした場合の硬化反応過程をFTIRおよび直接イオン化ユニット質量分析計（DART-MS）を用いて測定した結果をご紹介します。



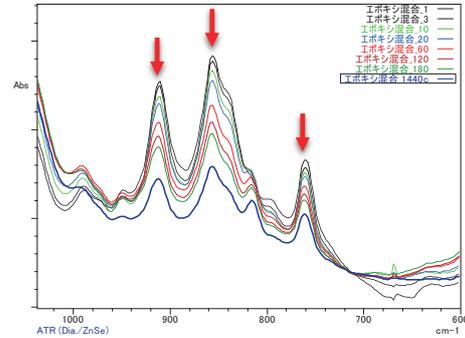
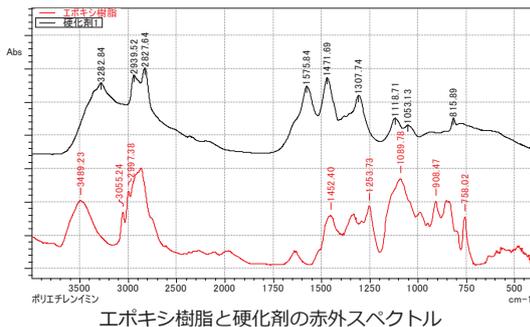
2. FTIRによる測定

試料：・エポキシ樹脂（エチレングリコールジグリシジルエーテル）
・硬化剤（ポリエチレンイミン）

測定方法：スライドガラス上に貼り付けたアルミ箔上に2液混合物を塗布し、24時間までの変化を正反射装置を用いて測定しました。

測定条件： 分解4cm⁻¹、積算20回

結果：硬化反応が進むにつれて、910cm⁻¹付近のエポキシ基のピークが減少していくことが確認できました。



エポキシ樹脂硬化過程の赤外スペクトル

3. DART-MSによる測定

試料：・エポキシ樹脂（エチレングリコールジグリシジルエーテル）
・硬化剤（ポリエチレンイミン）

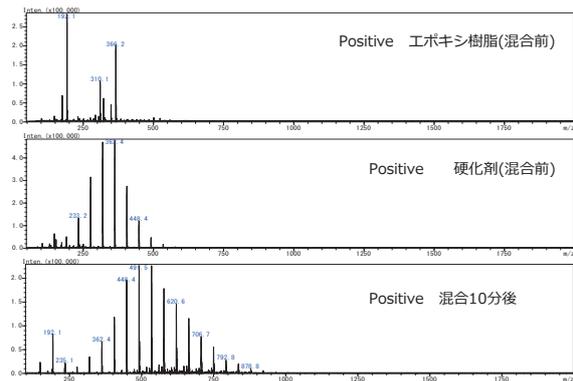
各試料を炭酸カルシウム粒子で包んだリキッドマーブルとして調整した。

測定方法：それぞれのリキッドマーブルを等量混合し、10分経過した後、ガラス棒に付着させ、分析に供しました。



測定結果：

混合後10分経過した時点で、混合前では見られなかったイオン種が検出され、リキッドマーブルとした試料で反応が進行したことが示唆されました。



エポキシ樹脂、硬化剤、およびリキッドマーブル状態で混合10分後の分析結果

4. まとめ

粘着剤としてのエポキシ樹脂の硬化反応過程をFTIRおよび直接イオン化ユニット質量分析計を用いて測定を行いました。

・FTIRの正反射法により膜状にした状態でエポキシ基の開環によるスペクトル変化を明瞭に捉えることができました。

・DART-MSにおいては、前処理することなく混合10分後の質量分析結果を得ることにより、リキッドマーブル状態で混合された2種のエポキシ樹脂、硬化剤が期待通りに硬化（重合）が進む状態が確認できました。

試料提供：大阪工業大学 工学部応用化学学科 藤井 秀司 先生

薄膜光反応試料の評価システム

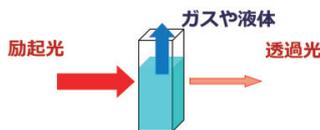
平松 崇英
(島津製作所)

1. 溶液の光反応評価システム

1-1. 評価のための指標

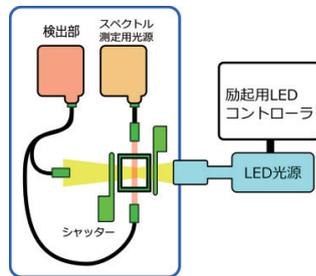
光反応は量子収率という指標によって評価されます。この値は、吸収した光子数によってどれだけの分子が反応したかを表すものです。人工光合成のための光触媒やフォトクロミック試料などはこの指標によって評価されます。

$$\text{量子収率} = \frac{\text{生成された分子数}}{\text{吸収した光子数}}$$



1-2. 本システムでわかること

本システム(QYM-01)は試料が光をどれだけ吸収したかを算出することができます。また250-800nmのスペクトル変化を記録するため、この範囲で吸光度変化を起こすような試料である場合は、本装置のみで量子収率を算出できます。これまで量子収率を求めるために化学光量計が必要で、この準備のために丸1日必要でしたが、本装置を利用することで量子収率を求めたいときにすぐに求められるようになりました。



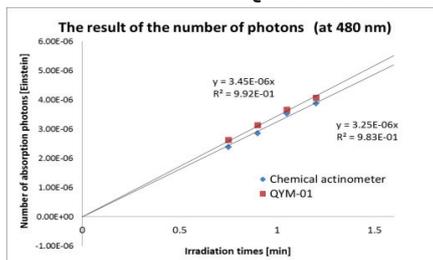
装置概要図

励起光と測定光を垂直に配置することで反応と測定を同時に行うことができる

1-3. 既存方法とQYM-01の比較結果

量子収率は既存の方法では化学光量計と呼ばれる試料を利用して求められます。使用されている鉄オキサレートと比較した場合、5%程度の差に収まりました。

The number of absorption photons[einstein/s]
Chemical actinometer : 5.40×10^{-8}
QYM-01 : 5.78×10^{-8}



2. 薄膜試料の光反応評価システム

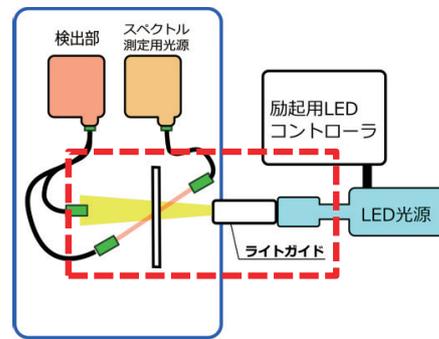
2-1. 薄膜の評価意義

例えば紫外線で硬化する樹脂は、硬化するために必要な波長はわかっていますが、どれだけのエネルギーを与えれば硬化するのかはわかっていません。硬化するためにどれだけのエネルギーが必要かわかると、生産ラインで硬化樹脂を使用している場合、生産のスループットを上げることができます。

2-2. 溶液システムとの違い

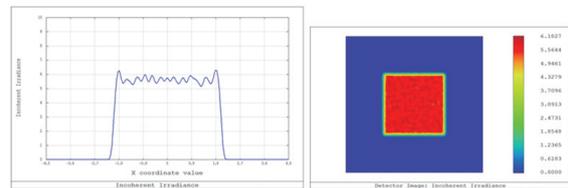
硬化樹脂の量子収率を求めるとき、薄膜の状態を測定するため、試料に当てる光が均一であることが求められます。今回提案するシステムではライトガイドを用いて励起光光束を15mm角にし、光束内のエネルギー密度分布が数%以内に収まるように設計しました。また励起光やその反射光が測定系に入らないように測定光と励起光は平行にしています。

ライトガイドは大興製作所LOD-BHを使用し、励起光は60%以上が透過します。今回使用しているLED光源は12 mW程度で、7 mW以上試料に当たることを確認しました。



装置概要図

試料は励起光に対して垂直に配置し、測定光は試料と若干の傾きを持たせて測定を行う



ライトガイド通過後の光束形状

面内の光量分布が±数%に収まり、ほぼ一様の光が照射できる

3. まとめ

本装置によって薄膜の光反応が評価できるようになりました。

<謝辞> 本装置を作成するに当たって大興製作所様より均一光照射ユニット(ライトガイド)をお借りしました。

超臨界流体クロマトグラフ (Nexera UC) を用いた類似構造化合物分離への適用事例

内方 崇人、松本 恵子、舟田 康裕
(島津製作所)

1.はじめに

化学合成の分野では、合成反応後にサンプルに目的成分以外の様々な化合物（構造異性体など）が含まれることがありますが、反応条件による生成物の比率の把握や反応特異性の確認を行うためにそれぞれの生成物を分離する必要があります。分析系の開発が求められています。新規化合物の分析系開発では、分析対象の化合物に適したカラムや移動相を見出すことは多大な時間や労力を要するため、より効率的なメソッドスカウティングが求められます。超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) は液体クロマトグラフィーと比較して分析時間が短く、分離特性が異なるため、ハイスループットかつ効率的にメソッドスカウティングが可能です。本発表では、メソッドスカウティングの適用事例として新規合成化合物の構造異性体の分離条件検討をおこないましたので報告します。

2.超臨界流体とは

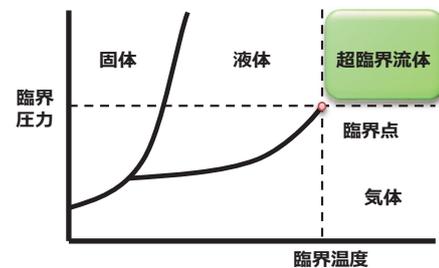
温度・圧力ともに臨界点以上の状態

→ 気体と液体の特性を合わせもつ

液体と比較して低粘性・高拡散性
気体と異なり溶解性を有する

	拡散係数 (cm ² /s)	密度 g/cm ³	粘度 g/cm・s
液体	10 ⁻⁶	1	10 ⁻²
超臨界流体	10⁻³	0.2~0.8	10⁻³
気体	10 ⁻¹	10 ⁻³	10 ⁻⁴

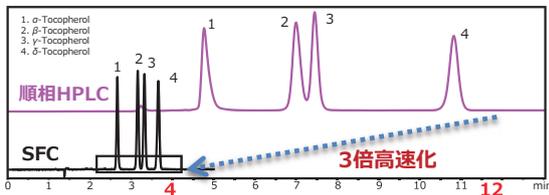
◆物質の状態図



3.超臨界流体クロマトグラフィー (Supercritical fluid chromatography : SFC) の特長

■ 高速・高分離分析が可能

⇒ 分離を損なうことなく高速化



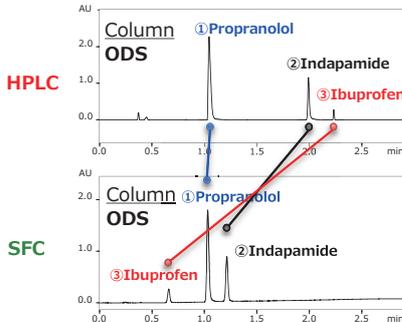
順相HPLC条件

カラム : Shim-pack HRC-SIL
(250mm L.x4.6mm I.D.)
移動相 : n-ヘキサン/2-プロパノール
(99/1)
流量 : 1.0 ml/min
温度 : 40 °C
検出 : UV 290 nm

SFC条件

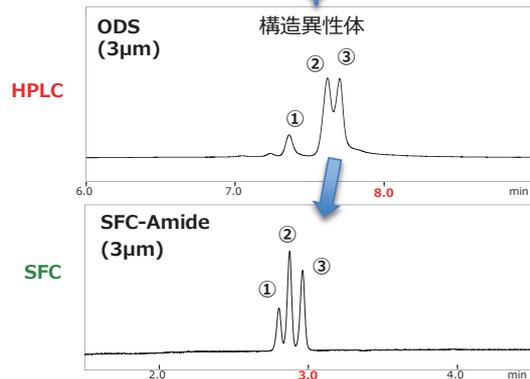
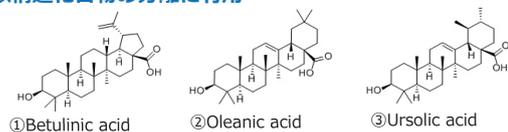
カラム : Shim-pack UC-SIL
(250mm L.x4.6mm I.D.)
移動相 : 二酸化炭素/メタノール
(95/5)
流量 : 3.5 mL/min
温度 : 40 °C
背圧 : 10 Mpa
検出 : UV 290 nm

■ LCと異なる分離モード

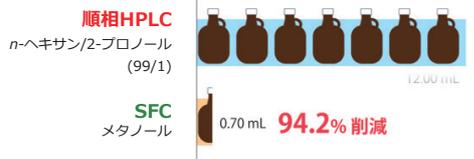


- ・ 同じ逆相系カラムを用いても溶出特性が異なる
- ⇒ SFCでより早い保持時間で溶出させることが可能
- ・ シャープなピーク形状→より高感度な分析が可能
- ・ 重なった夾雑成分を分離できる可能性がある

■ 類似構造化合物の分離に有用



■ 有機溶媒の使用量を削減、低コスト化

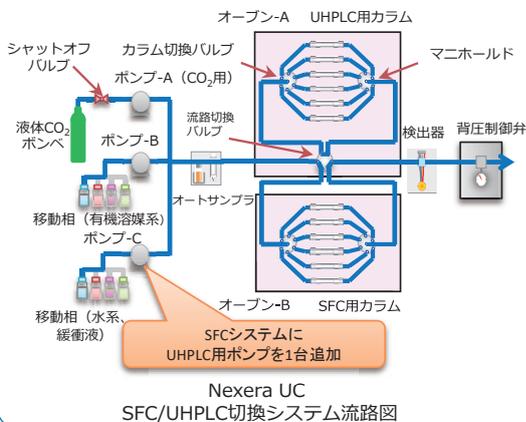


分析における溶媒消費量の比較

主な移動相はCO₂ ⇒ 有機溶媒の消費量が少ない
廃液処理費用も削減可能

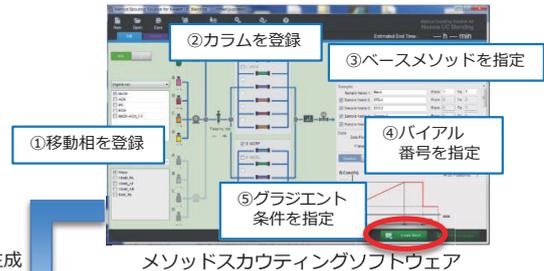
4. Nexera UCのシステム構成

島津Nexera UCは、一台のシステムでSFC分析とUHPLC分析が可能



多様な分析条件を自動で実行:メソッド開発支援

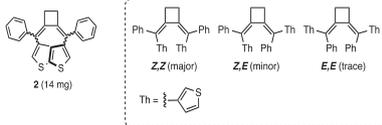
- ✓ 最大12本のカラムが選択可能
- ✓ 1つの送液ユニットで4種類の移動相を任意の比率で混合可能
- ✓ 設定支援ソフトウェアが迅速かつシンプル設定をサポート



5. 適用事例

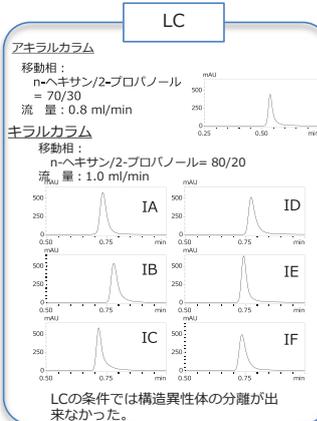
■ 試料 (環境温度により発色する化合物)

1,2-ビス(フェニル-3-チエンルメチレン) シクロブタン



構造異性体のそれぞれの物性をより詳しく調査するために分離する必要があります

■ 分離条件検討結果



■ 分析条件

試料 500ppm (ヘキサン溶液) 1μL 注入

HPLC条件

カラム:
・アキラルカラム Shim-pack UC-SIL (150mm L.x2.1mm I.D., 3 μm)
・キラルカラム CHIRALPAK(IA, IB, IC, ID, IE, IF) (50mm L.x4.6mm I.D., 3 μm)

その他の共通条件

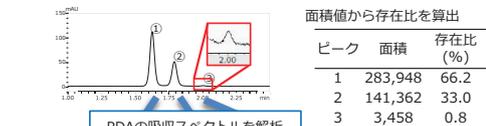
カラム温度: 40 °C
検出器: PDA @353 nm

SFC条件

カラム:
・アキラルカラム Shim-pack UC-SIL (150mm L.x2.1mm I.D., 3 μm)
・キラルカラム CHIRALPAK(IA, IB, IC, ID, IE, IF) (100mm L.x3.0mm I.D., 3 μm)
背圧: 10 MPa

■ 定性について

SFC分析条件を最適化し、移動相: CO₂/メタノール = 93/7
ピーク分離できる条件で分析 流量: 2.5 ml/min



PDAの吸収スペクトルを解析

それぞれのピークが同じ吸収波長であることから構造異性体であることが示唆されました。

6. まとめ

超臨界流体クロマトグラフィーのメソッドスカウティングを用いることで構造異性体の分離条件を効率よく検討することができました。

<謝辞> 分析検討に用いた試料は東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 富田育義教授、江口裕様よりご提供いただきました。

合成高分子の分子量分布と添加剤の同時分析が可能なGPC分析システム

岩田 奈津紀
(島津製作所)

1. はじめに

合成高分子のクロマトグラフィー分析としては、主に物質によらず応答が一定となる示差屈折率検出器を用いたGPC分析が行われています。一方で、合成高分子の添加剤にUV吸収を持つ微量成分が含まれている場合には、これらを高感度に分析するため、紫外可視吸光度検出器を併用することがあります。示差屈折率検出器と紫外可視吸光度検出器を併用することにより、主成分と微量添加剤を同時に解析可能となり、高分子の分子量分布計算とともに、微量添加剤の定性、定量が可能です。

2. 添加剤含有ポリスチレンのGPC分析と添加剤の検出・定性

一般に、多くの合成高分子には可塑剤、酸化防止剤、滑剤、加硫促進剤、難燃剤などの添加剤が加えられています。

この事例では、示差屈折率検出器(RID-20A)による高分子GPC分析と、添加剤としてヒンダードフェノール系酸化防止剤に代表されるIrganox® 1010の同時分析(フォトダイオードアレイ(PDA)検出器を使用)を行いました。試料はポリスチレン(PS)に、Irganox® 1010を約1%添加したものを用いました。

Fig. 1に添加剤含有PSを分析したクロマトグラム(PDA検出器(上段)、示差屈折率検出器(下段))を、Fig. 2にPDA検出器により得られたIrganox® 1010のスペクトルを示します。分析カラムは較正曲線が直線になるカラム、KF-804Lを、移動相は安定剤を含有しないテトラヒドロフラン(THF)を用いました。

Fig. 1に示したように、約7.5分に溶出したPSの直後にIrganox® 1010のピークを検出しました。示差屈折率検出ではわずかに検出された添加剤のピークは、PDA検出の検出波長を最適化することにより、高感度に検出され、定量可能となります。また、Fig. 2, 3に示したように、PDA検出器から得られたUVスペクトルを用いて、Irganox® 1010の定性が可能です。

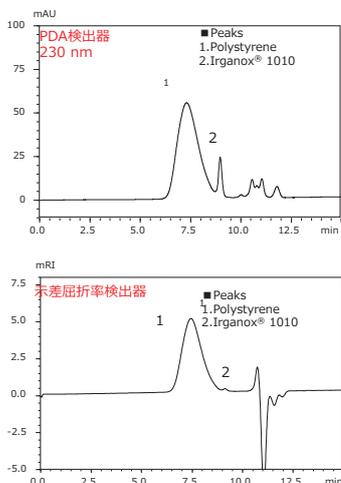


Fig. 1 添加剤含有ポリスチレン(PS)のクロマトグラム
(上段: PDA検出器 下段: 示差屈折率検出器)

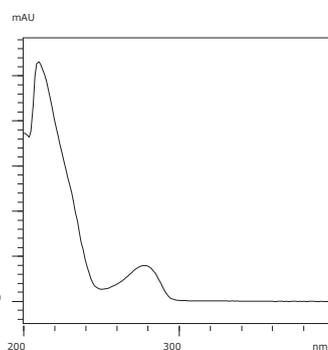


Fig. 2 Irganox® 1010のスペクトル

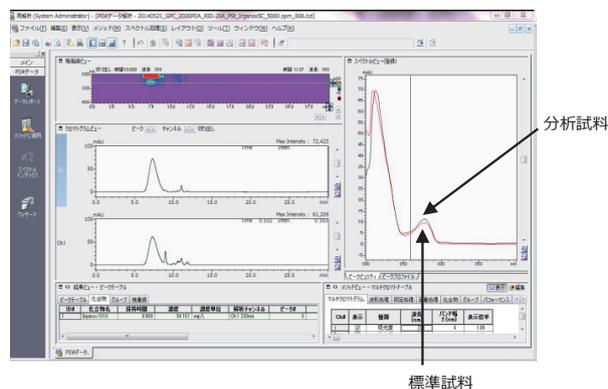


Fig. 3 PDA解析画面

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Column:	Shodex KF-804L (300 mL x 8.0 mm I.D.)
Mobile Phase:	THF (without stabilizer)
Flow Rate:	1.0 mL/min
Column Temp.:	40 °C
Injection Volume:	5 µL
Detection(PDA):	230 nm
Flow Cell:	Conventional cell
Detection(RI):	RID-20A
Polarity +, Cell temp. 40 °C, Response 1.0 sec	

3. 分子量分布計算と添加剤の定量

Fig. 4にPSの較正曲線を示します。今回は較正曲線が直線になるGPCカラムを使用しました。3,950～197,000の分子量範囲で較正曲線を作成したところ、寄与率 $R^2=0.999$ 以上と良好な直線性が得られました。添加剤含有PSの分子量分布曲線をFig. 5に示します。黒色実線は微分分子量分布曲線、青色実線は積分分子量分布曲線となります。Irganox® 1010の分子量は1,178であるので、微分分子量分布曲線のlog(M.W.)が約3.2のピークはIrganox® 1010と推測されます。また、重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) はそれぞれ26,078, 15,422と計算されました。この時、分子量分布 (多分散度: M_w/M_n) は約1.69です。

Fig. 6にIrganox® 1010の検量線を示します。10～100 mg/Lの濃度範囲で検量線を作成したところ、寄与率 $R^2=0.999$ 以上と良好な直線性が得られました。この検量線より、Fig. 1のクロマトグラムのIrganox® 1010の含有量は、10.8 mg/g ポリスチレン (PS) となりました。PSに1%相当量のIrganox® 1010を添加したことから、回収率は108%となり、良好な結果となりました。

Irganox®はBASF SEの登録商標

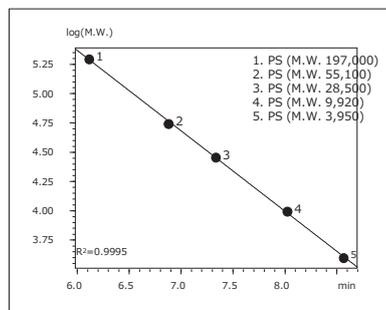


Fig. 4 PSの較正曲線 (M.W. 3,950～197,000)

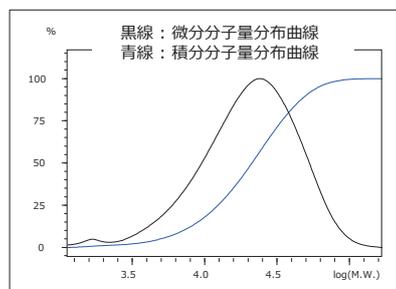


Fig. 5 PSの分子量分布曲線

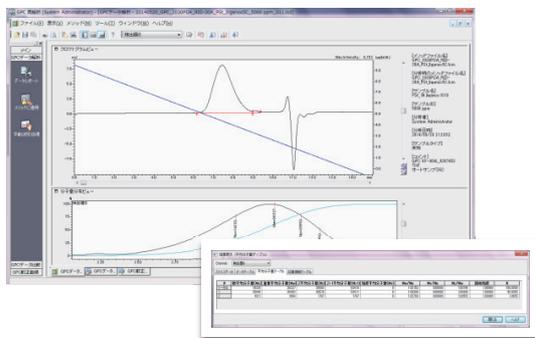


Fig. 7 GPC解析画面

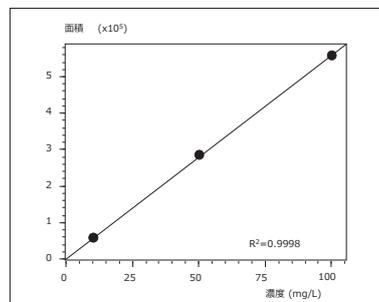


Fig. 6 Irganox® 1010の検量線



Prominence GPCシステム



LC-2030C 3D Plus (Prominence-i) GPCシステム

卓上型 MALDI-TOFMS による合成高分子と関連物質の測定例

山崎 雄三、中家 修一、島 圭介
(島津製作所)

1. はじめに

MALDI-TOFMSは迅速・高感度であり、末端基やモノマーユニットの情報を迅速に得ることが可能なことから、ポリマー・オリゴマー分析に適用されています。他方、装置の大型化・高性能化により導入コスト・メンテナンスコストが高くなる傾向があり、小型化・低コスト化が求められています。MALDI-8020は、上記ニーズに応える必要十分な性能を備えた卓上型装置としてリリースされました。本発表ではMALDI-8020の測定例として、オリゴマーの分析、簡易表面分析を紹介します。



図1 MALDI-8020外観と特長

- ▶ 世界最小クラスのコンパクト設計
- ▶ リニア測定モード（正イオン）専用機
- ▶ 200 Hzの固体レーザー
- ▶ 実用的なMS分解能
- ▶ 試料導入から測定までハイスループット
- ▶ イオン源クリーニング機構
- ▶ 低コスト（メンテナンス含む）

2. ポリカーボネートの分析

- ✓ オリゴマー解析の実例
- ✓ 用途が異なる汎用ポリエステル迅速な比較
- ✓ コンパクトディスクと市販試薬の比較

実験：

- ・マトリックス溶液；20 mg/mL Dithranol (THF)
- ・カチオン化剤；10 mg/mL NaTFA (THF)
- ・試料溶液；10 mg/mL (THF)
- ・測定；上記3溶液を3：1：3で混合、ステンレスプレート上に1mLを滴下、乾燥

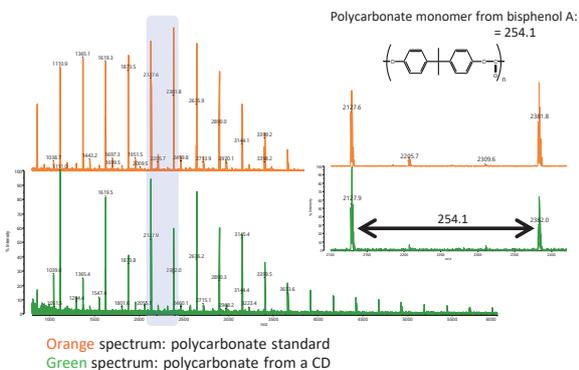


図2 PCオリゴマーのマススペクトル
上：標準品、下：コンパクトディスク

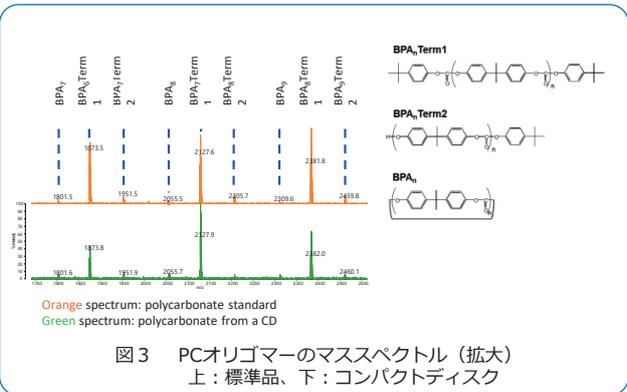


図3 PCオリゴマーのマススペクトル（拡大）
上：標準品、下：コンパクトディスク

3. ポリエチレンテレフタレートフィルム表面の簡易分析

- ✓ イメージング手法を用いた簡易マッピング
- ✓ ポリマー表面の劣化解析
- ✓ 熱処理で表面に偏析する3量体オリゴマーをモニター

実験：

- ・マトリックス；Dithranol, NaTFAをTHF溶媒にてフィルム表面にスプレー塗布
- ・PETフィルム；市販フィルムをヒートブロックで5時間加熱

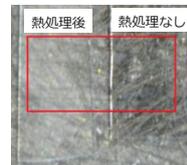


図4 PETフィルムの光学顕微鏡写真

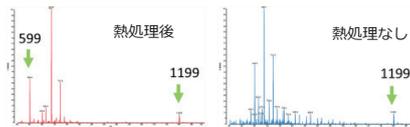


図5 PETフィルム表面のマススペクトル

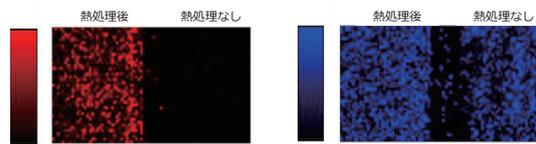


図6 m/z 599および1199のマッピング（図4 赤線内）
環状3量体 m/z 599.3 $\text{[C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{(CH}_2\text{)}_2\text{]}_3$
Irganox1010 m/z 1199.7 $\text{[C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{(CH}_2\text{)}_2\text{]}_4$

4. まとめ

- ・卓上型MALDIによりグレードの異なるポリカーボネートオリゴマーを迅速に識別可能。
- ・劣化成分の表面偏析などを迅速に評価し、次のステップとして本格的な表面分析へ繋げることが可能。

X線回折法による高分子材料の測定

岡本 康之
(島津製作所)

1.はじめに

高分子の特性は、結晶化度、結晶子の大きさ、配向性など微細組織の構造との関連が深いことが知られています。ここではX線回折装置(図1)でポリエチレンテレフタレート(PET)とポリエチレン(PE)などの構造解析を行った例を紹介します。



図1 X線回折装置 XRD-7000 ゴニオメータ

2.ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維の配向度測定

高分子のフィルム等が延伸の加工を受けると著しい結晶配向を伴います。

配向度測定には、回転試料ステージおよび繊維試料アタッチメントを使用します。

図2に模式図を示します。配向性の強い試料では回折線が回折リングの特定の方向に偏りを持ちます。そこで検出器を回折線のピーク位置に固定して試料面内で回転(β)すると配向の程度が求められます。

図3のピーク幅が狭いほど高い配向度を示します。本測定では92.1%の高い配向度が得られました。これら配向度や結晶化度の測定の結果から延伸、熱処理などの加工の条件の検討が行われます。

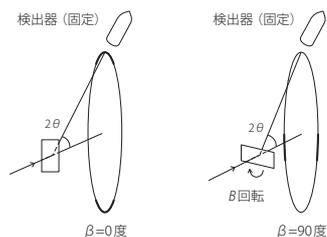


図2 配向度測定模式図

測定範囲	: 0 - 360 (deg)	スムージング点数	: 5
スキャンモード	: 連続 2θ=26 (deg)	バックグラウンド除去	: 自動
積分時間	: 2 (s)	積分点数	: 5
ステップ幅	: 1.40 (deg)	配向度(%)	: 92.1
走査速度	: 30 (deg/min)		
データ点数	: 257		

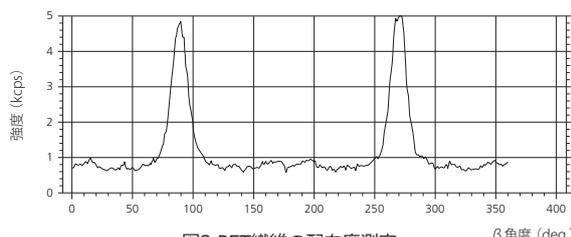


図3 PET繊維の配向度測定

3.PETの結晶化度

X線回折法では一定の物質から回折されたX線強度はその物質の構造にかかわらず一定なので結晶化度は、結晶成分で回折されたピークと非晶質成分で回折されたハローピークの積分強度(面積)比より求められます。

測定結果として80.3%と高い結晶化度を得ました。一般的に結晶化が進むと高密度となり配向性などの特性も高くなる傾向があります。

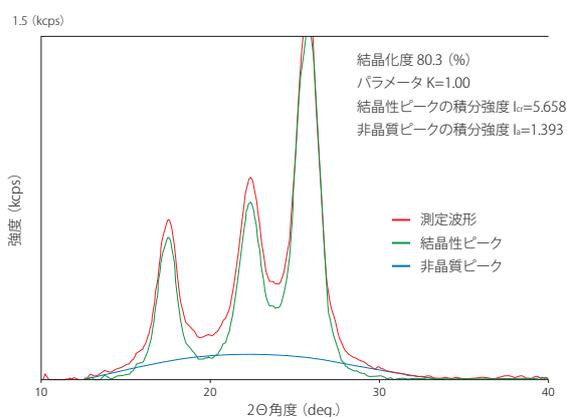


図4 PETの結晶化度測定

4.ポリエチレンの結晶粒径

結晶質から得られる回折ピークの半値幅が広がる要因としては結晶のひずみ、結晶粒子径や形状の因子などがあります。

ピーク幅広がり因子を結晶子径のみとして、約270 Åが得られました。結晶粒径は試料の結晶状態を知るうえで重要な情報となります。

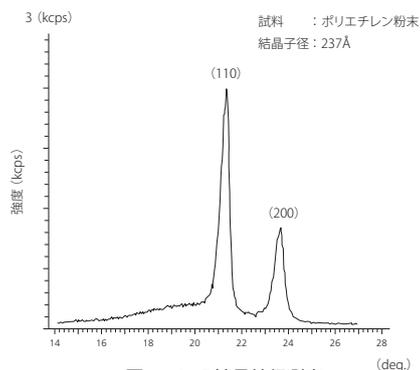


図5 PEの結晶粒径測定

5.まとめ

X線回折法によりポリエチレンテレフタレートの結晶化度、ポリエチレンの結晶粒径、PET繊維の配向度の測定を行いました。これらは機械的特性、結晶状態や配向度合いの指標となります。

スマートフォンを保護するフィルムやガラスの光学特性

祖父江 和樹
(島津製作所)

1.透過率スペクトル

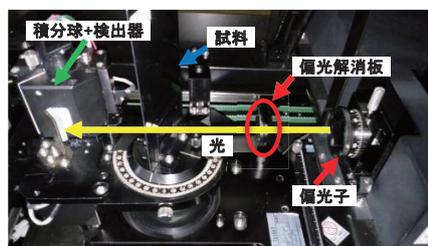
市販のスマートフォンを保護するフィルムとガラスを各4種類用意し、その光学特性を評価しました。

フィルムサンプルの中では、「鮮明」が最も高い透過率を示しました。「ブルーライトカット」は600 nmから短波長領域にかけて緩やかに透過率が低下しています。「覗き見防止」は、入射角0°の場合から50 %程度の透過率を示しています。

ガラスサンプルでは、「鮮明」と「高硬度」がほぼ同じ透過率スペクトルを示しています。「ブルーライトカット」は、400 nm付近より短波長領域で急激に透過率が低下しています。

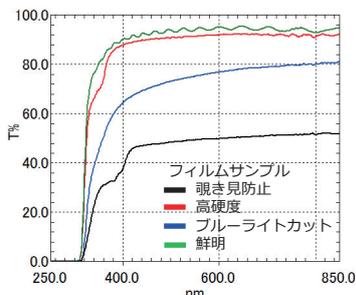
光の入射角度を変化させた場合は、「覗き見防止」が施されていないサンプルは光の入射角によらず可視光透過率が変化していません。

一方「覗き見防止」は、光の入射角が30°の場合で可視光透過率が10 %程度になっていることがわかります。

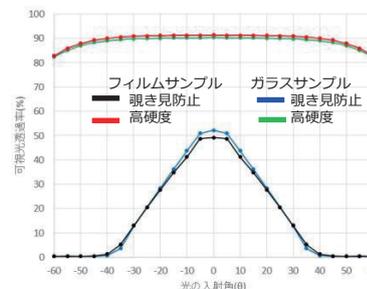
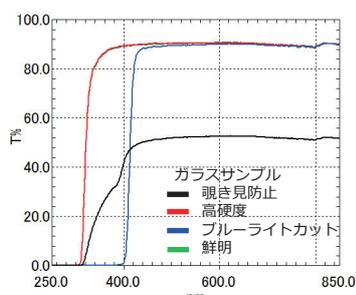


可変角測定装置での測定の様子

可変角測定装置は
・ UV-2600+MPC-2600A
・ UV-3600Plus+MPC-603A
・ SolidSpec-3700/3700DUV
に接続できます



フィルムサンプル、ガラスサンプルの透過率スペクトル (入射角度0°)



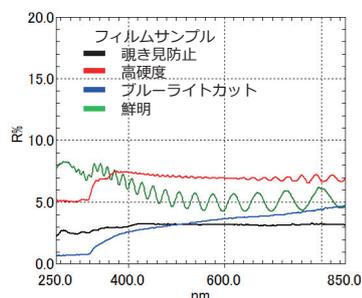
可視光透過率と光の入射角度の関係

2.反射スペクトル

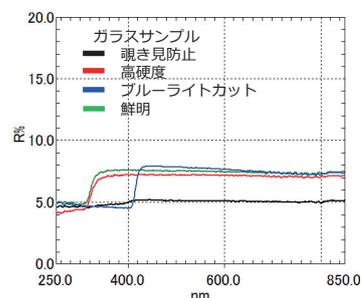
入射角12°におけるサンプルの絶対反射率スペクトル測定を行いました。

フィルムサンプルの中で、「覗き見防止」は全波長領域で3 %程度の反射率を示し、「ブルーライトカット」は短波長領域にかけて反射率が低下しています。「鮮明」はサンプルの厚さが「高硬度」とほぼ同じにもかかわらず、干渉波長が確認できることから、材料が異なり屈折率が異なることが予想されます。

ガラスサンプルの中で、「覗き見防止」は全波長領域で5%程度の反射率を示し、他のサンプルは7%程度の反射率を示しています。「ブルーライトカット」のみ400 nm付近より短波長領域から反射率が低下しています。



フィルムサンプル、ガラスサンプルの絶対反射スペクトル (入射角度12°)



3.まとめ

スマートフォンを保護するフィルムやガラスの測定を、可変角測定装置をセットした分光光度計で行いました。

各試料の光学特性を、入射角度を変化させた透過率/反射率から確認しました。

各種スペクトルから「覗き見防止」や「ブルーライトカット」などの高機能な光学特性の発現が確認できました。

参考文献： JIS R3106 板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験報告

金ナノ粒子の粒子径分布／粒子形状と光学特性の関係

祖父江 和樹、前田 裕貴、小野村 章吾
(島津製作所)

1.はじめに

金ナノ粒子は粒径や形状などで光学特性が変わることから、バイオイメージングや高密度データ保存媒体などの分野で注目を集めています。今回は金ナノ粒子の大きさや形状の違いによる光学特性の変化/粒径の分布の確認/形状の確認を3種類の装置を用いて行ったので紹介します。



紫外可視分光光度計
UV-2700



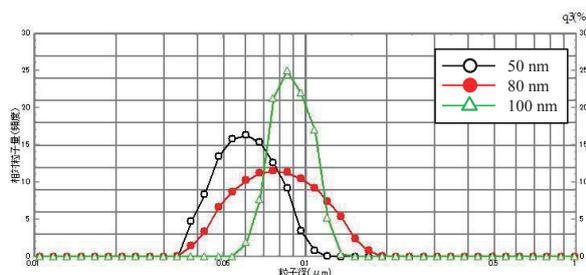
ナノ粒子径分布測定装置
SALD-7500nano



走査型プローブ顕微鏡
SPM-9700HT

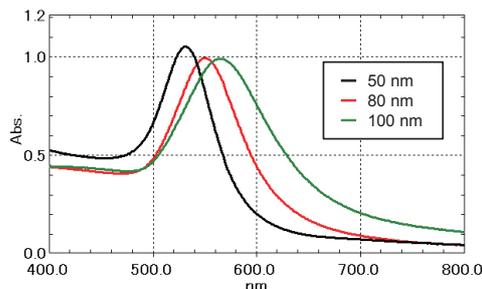
2.粒子径分布と粒子径による光学特性

市販^(注)の金ナノ粒子(呼称値: 50nm、80nm、100nm)を用意し、粒子径と光学特性を評価しました。SALD-7500nanoを用いて粒子径を確認した結果、粒子径の呼称値に近いメディアン径となる粒子径分布が得られました。



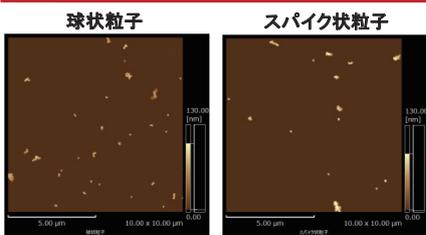
金ナノ粒子の粒子径分布の測定結果

UV-2700を用いて吸光度スペクトルを測定しました。粒子径が大きくなるほど吸収ピークが長波長側にシフトしていることが確認できました。金ナノ粒子の吸収は表面プラズモン共鳴(SPR:surface plasmon resonance)現象によるもので、粒子径によって共鳴波長がシフトしています。

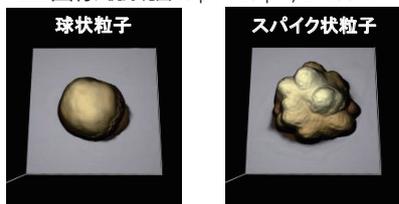


粒子径の異なる金ナノ粒子の吸光度スペクトル

3.粒子の形状の観察と形状の違いによる光学特性



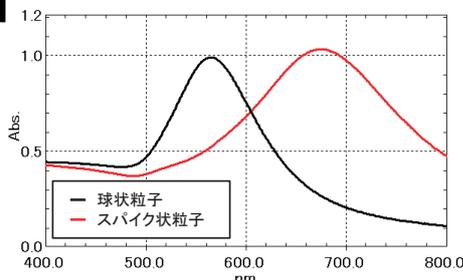
2D画像 視野範囲10 μm×10 μm, z=130 nm



3D画像 視野範囲200 nm×200 nm
z=100 nm(左)120 nm(右)

コア径の呼称値が100 nmの金ナノ粒子で、形状の異なる粒子を用意し、形状の観察と光学特性の評価を行いました。

SPM-9700HTを用いてダイナミックモードで粒子を観察しました。各溶液は5 μl程度をマイカ基板上に滴下・風乾させた状態で測定を行いました。複数の粒子を捉えた2D画像から金ナノ粒子の粒子径が均一であることが、3D画像から金ナノ粒子の形状が球形と不規則なスパイク状であることが確認できました。



形状の異なる金ナノ粒子の吸光度スペクトル

UV-2700を用いて吸光度スペクトルを測定しました。粒子の形状によって吸収ピークが異なることが確認できました。粒子の形状の違いが電磁波の分布を変化させて異なる波長に吸収ピークが現れたと推測されます。

4.まとめ

粒子径分布が異なる市販金ナノ粒子の可視領域の光学特性を調べた結果、光学特性は粒子径が大きくなるほど吸収ピークが長波長側にシフトすることが確認できました。また、形状の違いによる光学特性を調べた結果、スパイク状粒子の吸収ピークは、球状粒子より長波長側にシフトすることが確認できました。

(注) : SIGMA-ALDRICH製金ナノ粒子及び金ナノアーチンを使用しました。溶媒は0.1 mMのPBSです。

自動車内装材から放散するVOC及びSVOCの分析

高倉 誠人、青野 晃
(島津製作所)

1.はじめに

近年、車室内の有機化合物の低減に対する取り組みが進められており、ドイツでは自動車内装材から発生する揮発性有機化合物（VOC）や中揮発性有機化合物（SVOC）を分析するための規格VDA278が作成されています。VDA278は測定試料をTD用ガラス管に添加し、VOC（C20まで）とSVOC（C32まで）をそれぞれ異なる温度で加熱し、発生したガスをGC-MSに導入します。自動車内装材中のVOCやSVOCを簡便かつ迅速に分析することが可能ですが、ガスを直接導入するため、SVOCが高濃度で含有されていた場合にキャリーオーバーの注意が必要です。TD-30はサンプルラインを不活性かつ最短に抑えており、また、最大で300℃まで加熱できるため、SVOCのキャリーオーバーを低減できます。本検討ではTD-30を使用してVDA278に準拠した自動車内装材のVOC及びSVOCの分析を試みました。

2.実験

自動車内装材（ゴム、プラスチック、皮革）を細断し、TD用ガラス管(SHIMADZU)に約30 mg充填しました。ガラス管の両端は5 mgの石英ウールで固定し、VOCは90℃で30分間、SVOCは120℃で60分間加熱して、発生したガスをGC-MSに導入しました。導入した試料はGC-MSのScanモードで分析しました。分析条件の詳細をTable 1に、分析試料をFig. 1に示します。

Table 1 分析条件

[装置構成]	
GC-MS:	GCMS-QP2020
試料導入装置:	TD-30
ワークステーション(GCMS-QP2020):	GCMSsolution Ver.4.45
ワークステーション(TD-30):	TD-30制御ソフト
カラム:	SH-Rxi-5SII MS (60 m x 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm) (SHIMADZU)
[TD-30]	
チューブデソープ温度*:	90℃で30 min. (VOC) 120℃で60 min. (SVOC)
チューブデソープ流量:	60 mL/min
トラップ冷却温度:	-20℃
トラップデソープ温度:	280℃で10 min.
ジョイント温度:	280℃
バルブ温度:	250℃
トランスファーライン温度:	280℃
[GC]	
制御モード:	圧力
圧力:	200 kPa
注入モード:	スプリット 1 : 100 (カラム流量 1.99 mL/min.)
カラムオープン温度:	40℃ (3 min) - (10℃/min) - 300℃ (13.5 min)
[MS]	
イオン源温度:	200℃
インタフェース温度:	250℃
測定モード:	Scan測定
Scan質量範囲:	m/z 35-400
Scanイベント時間:	0.5 sec.
Scanスピード:	769 u/sec.

*回収率の確認の際はチューブデソープ温度を280℃ (5 min.)に設定しました。



3. 分析結果

検量線と回収率の評価結果

検量線用の標準試料はToluene、n-HexadecaneをMethanolで希釈し、それぞれ濃度0.5 µg/µlに調製しました。試料をTenax TA 捕集管に4 uL添加して分析し、レスポンスファクターを計算しました。レスポンスファクターは自動車内装材中の化合物の定量値の計算に使用しました。下記に計算式を示します。また、分析系の回収率を評価するため、代表的なVOCs（濃度約0.11 ug/uL）の標準試料を調製し、Tenax TA 捕集管に4 uL添加して分析しました。レスポンスファクターから回収率を計算したところ、何れの化合物も60 - 140 %に収まっており、良好な回収率が得られました。

$$R_f = \frac{\mu\text{g Toluene (C16)}}{\text{Peak area}} \times 1000000$$

式1. レスポンスファクター(R_f)の計算式

$$\text{Emission} [\mu\text{g/g}] = R_f (\text{Toluene, C16}) \times \frac{\text{Peak area} [\text{count}]}{1000 \times \text{sample weight} [\text{mg}]}$$

式2. 自動車内装材から発生した化合物の定量値(Emission[µg/g])の計算式

Table 2 代表的なVOCsの回収率

化合物名	回収率(%)
Benzene	106.53
Toluene	93.49
p-Xylene	99.91
o-Xylene	75.38
2-Ethyl-1-hexanol	101.26
2,6-Dimethylphenol	94.19
Dicyclohexylamine	89.15

自動車内装材の分析結果

ゴム、プラスチック、皮革試料から発生した化合物の定量値(µg/g)をTable 3に示します。皮革試料から高濃度のBis(2-ethylhexyl) phthalate（濃度333.28 µg/g）が検出されました。皮革試料を分析した直後にBlank試料を分析したところ、キャリアオーバーは0.05 %未満であり、良好な結果が得られました。

Table 3 自動車内装材から発生した化合物の定量値一覧

化合物名	VOC			SVOC		
	ゴム	プラスチック	皮革	ゴム	プラスチック	皮革
C8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
Toluene	0.35	0.54	0.53	0.31	0.44	0.24
C9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
C11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31
1,3-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08
2-Propyl-1-pentanol	0.36	0.52	0.73	0.11	0.18	0.78
C12	0.00	0.00	0.17	0.00	0.03	0.06
Nonanal	0.00	0.00	0.43	0.09	0.06	0.87
C13	0.20	0.14	0.26	0.09	0.13	0.13
C15	0.14	0.12	0.36	0.13	0.16	0.14
C16	0.31	0.00	0.60	0.42	0.16	0.86
C18	0.14	0.00	0.73	0.39	0.00	2.02
C19	0.00	0.00	0.30	0.39	0.00	1.37
Dibutyl phthalate	0.00	0.00	2.92	0.00	0.00	17.53
C20	0.00	0.00	0.18	0.14	0.00	1.28
C22	0.00	1.09	0.17	0.00	0.00	0.82
C23	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.82
C25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.78
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	0.41	1.60	33.67	0.00	0.00	333.28

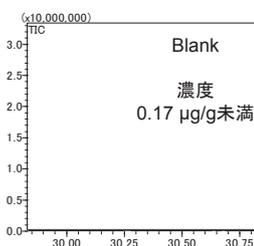
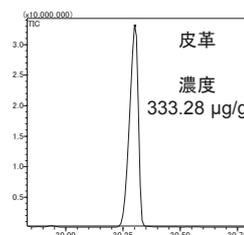


Fig. 2 皮革、Blank試料中のBis(2-ethylhexyl) phthalateのクロマトグラム

4. まとめ

サンプルラインを不活性かつ最短に抑え、また、最大で300 °Cまで加熱できるTD-30を用いることにより、VDA278に準拠した自動車内装材のVOC及びSVOCの分析が良好な回収率、0.05 %未満のキャリアオーバーで実施できることが確認できました。

加熱脱離 (TD) 法による化学製品中の異臭分析

高倉 誠人
(島津製作所)

1.はじめに

近年、化学製品の異臭に関するクレームが増加しています。異臭原因物質を特定する方法としてGC-MS(/MS)による分析が挙げられますが、分析には異臭原因物質の知識(においの質、臭気閾値などの情報)が必要であるため、経験の浅い作業者では分析できません。また、異臭クレームは早急に対応する必要がありますため、多様な形状の試料を迅速かつ簡便に前処理する必要があります。

加熱脱離(TD)法は吸着剤または試料自体を高温で加熱し、発生したガスをGC-MS(/MS)に導入する前処理法であり、試料を迅速かつ簡便に前処理できます。また、GC/MS異臭分析システムは、異臭分析に必要なパラメータと主要な異臭原因物質の情報が登録されたデータベースであり、異臭分析の知識や経験を持たない作業者でも簡単に分析できます。ここでは異臭試料をTD法で前処理し、GC/MS異臭分析システムを使用して化学製品(ダンボール)を分析した結果を紹介します。

GC/MS異臭分析システムの特長

- ▶ 過去の異臭問題で特定された原因物質をすべて登録
- ▶ 標準試料がなくても正確な同定と簡易定量が可能
- ▶ においの質と臭気閾値により原因物質の特定が可能
- ▶ MRM、SIMモードの測定により臭気閾値付近まで検出可能

化合物名 (J)	保持時間 1	保持時間	コメント (J)	しきい値
2,4,6-トリクロロフェニール	2900		消毒、殺菌	100
1,2-ジクロロエタン	2168		殺菌、漂白	1000
γ-ピロジロン	2364		ビーズ、マンゴ	1
シベンジルサルファイド	3022		ゴム	1
酢酸エチル	888		セメダイン、殺虫剤	1000
ジアセチル	963		バター、パスターコック	10
イソ	1436		香	1000

主要な異臭成分

GC/MS分析条件

官能情報

2.分析条件

異臭クレームがあったダンボール(以降、異常品)を細断し、TD用ガラス管(SHIMADZU、P/N: 223-57119)に約40 mg充填しました。その両端を5 mgの石英ウールで固定し、250℃で5分間加熱して、発生したガスをGC-MS(/MS)に導入しました。また、異臭クレームの無いダンボール(以降、正常品)に関して、同様の手順で前処理しました。

分析条件

[装置構成]

GC-MS/MS: GCMS-TQ®8040

試料導入装置: TD-30R

ワークステーション: GCMSsolution®Ver. 4.45
: TD-30制御ソフト

カラム: InertCap®Pure-WAX(30mx0.25mmI.D.,
df=0.25µm)(ジーエルサイエンス株式会社)

[TD-30分析条件]

チューブデソープ温度: 250℃

チューブデソープ流量: 120 mL/min (5 min.)

トラップ冷却温度: -20℃

トラップデソープ温度: 250℃(5 min.)

ジョイント温度: 250℃

バルブ温度: 250℃

トランスファライン温度: 250℃

[GC、MS分析条件]

GC/MS異臭分析システムに準拠しました。

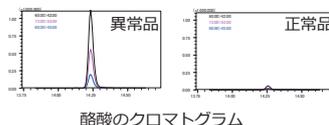
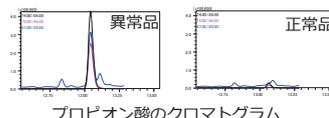
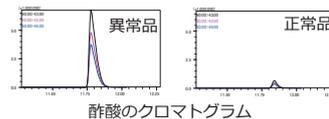
3.分析結果

異常品を分析したところ48成分が検出されました。GC/MS異臭分析システムには登録成分の検量線情報が登録されているため、標準試料を測定しなくても検出された成分のおおよその定量値が自動で算出されます。また、GC/MS異臭分析システムには登録成分の臭気閾値が登録されています。定量値と臭気閾値の比を算出し、検出された成分間で比較することにより、においに寄与している成分を推定することができます。検出された48成分のうち、定量値と臭気閾値の比が特に大きくなった15成分を特定しました。結果を下記のTableに記載します。

異臭の原因物質の候補を絞り込むため、異常品の定量値と正常品の定量値を比較したところ、酢酸、酪酸、プロピオン酸は異常品と正常品の定量値の差が大きく、原因物質である可能性が高いことがわかりました。

定量値と臭気閾値の比が特に大きくなった15成分

成分名	臭気閾値 (pg/mg)	定量値(pg/mg)		比(-)	
		正常品	異常品	異常品定量値 ÷臭気閾値	異常品定量値 ÷正常品定量値
2-ウンデカノン	10.000	183.060	144.354	14.44	0.79
パニリン	1.000	12.902	11.382	11.38	0.88
酢酸	1000.000	704.685	2086.625	2.09	2.96
ジアセチル	10.000	70.411	17.361	1.74	0.25
ラウリン酸;ドデカン酸	100.000	298.020	158.269	1.58	0.53
エナント酸	10.000	14.094	13.283	1.33	0.94
p-エチルグアヤコール	0.100	0.136	0.107	1.07	0.79
サリシリアルデヒド	1.000	6.978	0.935	0.94	0.13
2-メチル酪酸	10.000	7.405	8.129	0.81	1.10
グアヤコール	1.000	1.314	0.754	0.75	0.57
3-エチル-4-メチルピリジン	1.000	1.095	0.707	0.71	0.65
カプリン酸	10.000	12.340	6.988	0.70	0.57
プロピオン酸	1000.000	134.265	539.701	0.54	4.02
酪酸	1000.000	59.323	385.369	0.39	6.50
オイゲノール	1.000	0.516	0.339	0.34	0.66



AA, ICPを用いたプラスチック中有害元素の分析

橋本 晋、高坂 正博
(島津製作所)

1.はじめに

原子吸光分析法およびICP発光分析法は、今日、様々な公定法に採用されており、金属元素の測定に広く用いられている測定法です。これらの分析法はいずれも測定に光を用いることから、2つを合わせて原子スペクトル分析法と呼ばれています。それぞれの分析法の主だった特長として、

1. 操作が簡便である。
2. ランニングコストが安価である。

ICP発光分析法

1. ダイナミックレンジが広い。
2. 定性分析が可能である。

等が挙げられます。一方で、これらの分析法で測定を行う際には、試料の溶液化を行う必要があり、適切な前処理方法の選定が重要となります。一般的に固体試料を溶液化するための前処理法を下記に示します。

(1) 乾式灰化法

試料を電気炉内で400~550℃に加熱し、灰化する方法で、多数の試料を短時間に処理できる、灰化後の溶解に使用する試薬が少量ですむ、などの利点がありますが、一方、HgやAs, Seなどの低沸点元素の揮散が生じやすく注意が必要です。

(2) 湿式分解法(ケルダール分解法)

試料に酸を添加し、加熱分解しますが、加熱は低温 (~300℃)で行われるため、揮散しやすい元素に対して有効です。一方、有機物が多く含まれる試料では分解に長時間を要します。また、雰囲気や試薬からの汚染に注意が必要です。(参照: BS EN1122 Method A: 2001)

(3) マイクロ波試料分解法

密閉系で分解するため、低沸点元素の揮散や雰囲気からの汚染が小さく、また、分解時間が速いため、測定元素の濃度が微量、試料量が少ない場合に有効です。(参照: US EPA SW-846 Method3052)

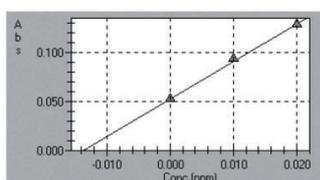
ここでは、原子吸光分析法およびICP発光分析法を用いた、ポリエチレン中の有害元素の測定例を紹介いたします。

3.原子吸光分析法(ファーンズ)によるPbの分析

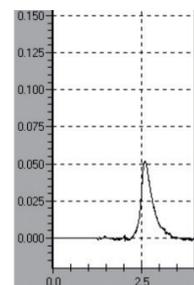
- 試料 BCR681
- 試料の前処理 (1) 湿式分解法
- 測定結果 Pb 13.7mg/kg (認証値 13.8mg/kg)



AA-7000G



Pbの検量線



Pbのプロファイル

4.原子吸光分析法(フレーム)によるCdの分析

- 試料 BCR680, 681
- 試料の前処理 (1) 乾式灰化法 (2) 湿式分解法
- 測定結果



AA-7000F

試料名	前処理	乾式灰化法	湿式分解法	認証値
BCR680		140	142	140.8
BCR681		20	22	21.7

(mg/kg)

2. ICP発光分析法による多元素分析

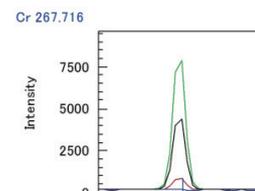
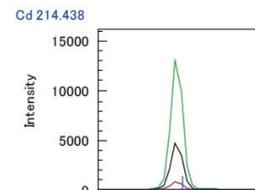
- 試料 BCR680, 681 (ポリエチレン標準物質)
- 試料の前処理 (1) 乾式灰化法 (2) 湿式分解法 (3) マイクロ波試料分解法
- 測定結果

試料名 前処理法	BCR680				BCR681				検出限界 (3σ)
	乾式 灰化法	湿式 分解法	マイクロ波 試料 分解法	認証値	乾式 灰化法	湿式 分解法	マイクロ波 試料 分解法	認証値	
元素名									
Cd	140	140	141	140.8	21.1	21.3	21.6	21.7	0.02
Pb	106	<	107	107.6	13.2	<	13.7	13.8	0.2
Cr	106	112	115	114.6	16.1	17.3	17.9	17.7	0.03
Hg	<	24.2	25.3	25.3	<	4.3	4.4	4.5	0.2
As	27	30	31	30.9	3	4	4	3.93	0.5

検出下限: 試料0.2 g/20 mL 希釈で前処理を行なった際の検出下限
<: 検出下限以下



ICPE-9800



波長プロフィール

5. まとめ

乾式灰化法では、Hg, As は高温加熱により蒸発します。湿式分解法では、Pb は分解に使用している硫酸との反応により硫酸鉛として沈殿します。正しい測定値を得るためには、適切な前処理方法の選択が必要です。

燃焼-イオンクロマトグラフシステムによる ポリフェニレンスルフィド樹脂中ハロゲンの分析

家氏 淳
(島津製作所)

1. 燃焼前処理による樹脂中ハロゲンのイオンクロマトグラフへの適応

イオンクロマトグラフは主に水系試料中のイオン分析に利用されていますが、近年、半導体関連分野や、合成樹脂分野、廃棄物処理分野等において、固体試料中のハロゲン分析の必要性が高まり、日本国内でもハロゲンフリーに関係するJISや各種業界規格が作成され、研究開発、品質管理の現場においても、材料中のハロゲン分析が行われるようになってきました。樹脂中のハロゲン分析においては、長時間燃焼が可能な石英管式燃焼炉を用い、試料の燃焼分解により発生したハロゲンを含む燃焼ガスを吸収液で捕集し、イオンクロマトグラフで分析する“燃焼-イオンクロマトグラフ”が有効です。ここでは、市販のポリフェニレンスルフィド(PPS)樹脂中ハロゲンの“燃焼-イオンクロマトグラフ”による分析例をご紹介します。

2. 燃焼イオンクロマトグラフの原理

試料の燃焼前処理には、一般にフラスコ燃焼法等が用いられていますが、樹脂のように短時間での燃焼が困難な場合には、石英管式燃焼装置が用いられます。この方式では、清浄空気やAr/O₂の混合ガスを通した石英管内部に試料を導入し、石英管の外部からヒーターで数百℃～1000℃で加熱することで試料を燃焼させ、発生した燃焼ガスを吸収液で捕集し、イオンクロマトグラフで分析します。

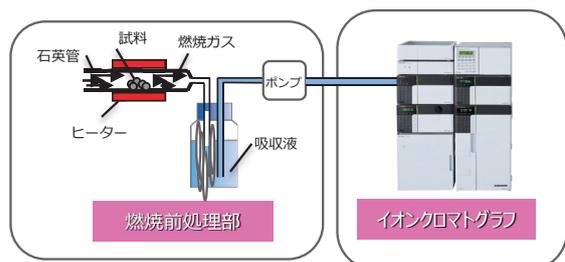


Fig. 1 燃焼-イオンクロマトグラフ (模式図)



Fig. 2 市販の石英管式燃焼装置

3. 定量用標準物質について

燃焼-イオンクロマトグラフ分析の検量線作成に使用した標準物質の構造をFig. 3に示します。この標準物質は、F、Cl、Brを分子内に有しているため、イオンクロマトグラフの特徴である多成分同時分析が可能です。対象とするハロゲンがClのみの場合はBCR-681を用いることも可能です。この標準物質をAr/O₂を通気させた石英管燃焼炉中、1000℃で燃焼させ、得られた吸収液をオンライン接続したイオンクロマトグラフで分析したクロマトグラムをFig. 4に示します。

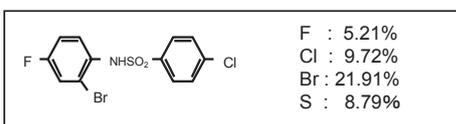


Fig. 3 標準物質(C₁₂H₈O₂NFCIBrS,Nac-st1※)
※N-(2'-bromo-4'-fluorophenyl)-4-chlorobenzenesulfonamide
(東京都立産業技術研究センター製)

Table 1 イオンクロマトグラフの分析条件

Column	: Shim-pack IC-SA2 (250 mm L.×4.0 mm I.D.)
Mobile Phase	: 12 mmol/L Sodium bicarbonate / 0.6 mmol/L Sodium carbonate
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 30℃
Detection	: Conductivity (CDD-10ASP Suppressor)
Injection Volume	: 50 μL

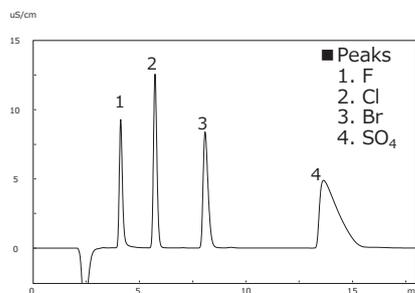


Fig. 4 標準試料(Nac-st1)のクロマトグラム

4. ポリフェニレンスルフィド樹脂について

ポリフェニレンスルフィド(PPS)(Fig. 5)は、ベンゼン環をSで架橋したエンジニアリングプラスチックの一種で、200℃以上の高温条件下で連続使用可能なことから多方面で利用されています。自動車のヘッドライトのリフレクターなど、加熱によるガスの発生が性能に影響する部品等でも多く使用されています。PPSには分子構造上ハロゲンが存在しませんが、合成原料に由来するハロゲンが最終製品に残存することが考えられます。また、PPSを使用した市販の製品には製品改質上、各種添加剤が加えられるため、同じPPSを主原料にしながらもハロゲン含有量に違いが生じます。

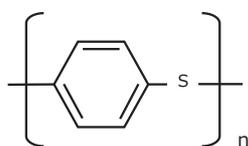


Fig. 5 ポリフェニレンスルフィドの分子式



Fig. 6 PPS樹脂製品の例

5. ポリフェニレンスルフィド樹脂の燃焼分析

ハロゲン含有量の異なる、二種類の市販PPS製品AおよびPPS製品Bの各数十mgを各々Table 2, Table 3に示す燃焼条件で燃焼させました。燃焼装置の方式の違いにより、吸収液の液量補正のために内部標準 (I.S.) を用いる場合があります。PPS製品Bの燃焼条件では、りん酸を内部標準として吸収液に添加しています。Fig. 7, Fig. 8に、製品Aおよび製品Bの燃焼により発生した燃焼ガス吸収液を分析した際のクロマトグラムを示します。また、得られたPPS製品AおよびPPS製品Bのハロゲン含有量をTable 4にまとめました。

Table 2 燃焼条件 1 (PPS製品A)

Combustion Furnace	: 950~1000℃
Flow Gas	: Air
Absorption Liquid	: Pure H ₂ O
Equipment (Yanaco)	
Combustion	: SQ-5
Absorption	: HSU-35

Table 3 燃焼条件 2 (PPS製品B)

Combustion Furnace	: 900~1000℃
Flow Gas	: Ar/O ₂
Absorption Liquid	: Pure H ₂ O
	(Internal Standard: PO ₄)
Equipment (Mitsubishi Chemical Analytech)	
Combustion	: AQF-2100
Absorption	: GA-210

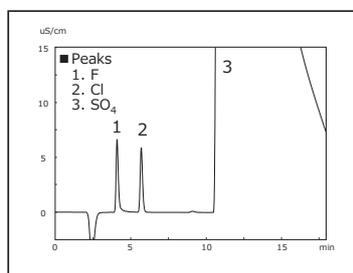


Fig. 7 PPS製品Aのクロマトグラム

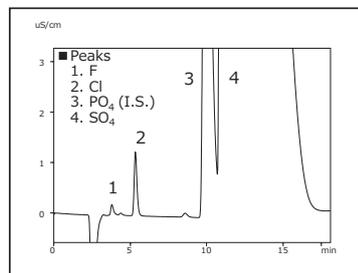


Fig. 8 PPS製品Bのクロマトグラム

Table 4 ハロゲン含有量(mg/kg)

	PPS Product A	PPS Product B
F	1024	126
Cl	1173	792

<謝辞> PPS製品の燃焼には、株式会社ヤナコ機器開発研究所様ならびに株式会社三菱ケミカルアナリティック様にご協力いただきました。

高精度 MSⁿと多変量解析手法を用いた加硫促進剤の差異解析

合田 隆大、中島 宏樹、八巻 聡、西根 勤、古田 大、濱田 尚樹
(島津製作所)

1.はじめに

タイヤ等のゴム製品を加工する際に、耐久性の確保などを目的として加硫という処理が行われます。加硫はゴム中に配合した硫黄を温度と時間をかけることにより化学反応させ、ゴム分子同士を網目状に結合させる架橋反応の一種です (Fig.1)。現在、多くの加硫促進剤が市販されており、これらを分析することはタイヤの開発および改良に非常に重要です。ここでは、精密質量によるMSⁿ測定が可能な高速液体クロマトグラフ/イオントラップ飛行時間型質量分析計LCMS-IT-TOFと多変量解析法 (主成分分析) との併用により、代表的な有機系加硫促進剤であるスルフェンアミド系加硫促進剤 (Fig.2) の製造メーカー間の差異解析を行いました。



Fig.1 加硫の概念図

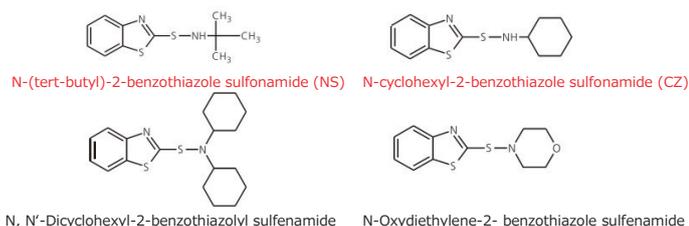


Fig. 2 代表的なスルフェンアミド系加硫促進剤

2.実験方法

製造メーカーの異なる5種類のN-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (NS; NS-1, NS-2, NS-3, NS-4, NS-5) にアセトニトリルを加えて100 mg/Lに調製し、分析試料としました。また、希釈後の各試料を等量ずつ混合して、システムの頑健性と再現性を確認するためのQA/QC試料としました。製造メーカーの異なる5種類の N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (CZ; CZ-1, CZ-2, CZ-3, CZ-4, CZ-5) についても同じ手法で分析試料とQA/QC試料を調整しました。Fig. 3 に本分析の流れを示します。Table.1に分析条件を示します。Prominence UFLC XR (HPLC)/LCMS-IT-TOFのシステムを用いてデータを取得しました。

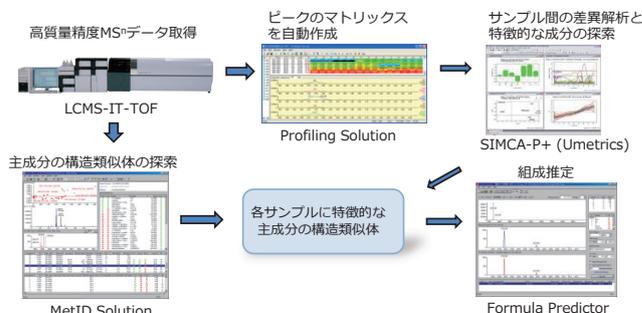


Fig. 3 本分析の流れ

Table 1 LC/MS 分析条件

Column	: Shim-pack XR-ODS (2.0 mmI.D.x75 mmL, 2.2 μm)
Flow rate	: 0.45 mL/min
Column temperature	: 40°C
Mobile phaseA	: water containing 5 mmol ammonium acetate
Mobile phaseB	: acetonitrile
Time program	: 0%B(0 min) - 100%B(9 - 12 min) - 0%B(12.01 - 15 min)
Injection volume	: 1 μL
Ionization mode	: ESI(+)
Probe voltage	: 4.5kV
CDL temperature	: 200°C
BH temperature	: 200°C
Nebulizing gas flow	: 1.5 L/min
Drying gas pressure	: 0.1 MPa
Scan range	: m/z 100 - 1000

3.結果と考察

主成分分析(PCA)の結果、NSの各サンプルはスコアプロットの異なる位置にプロットされており、サンプル間に差異があることが確認できました(Fig.4a)。また、ローディングプロットからそれぞれのサンプルに特徴的なピークを見つけました(Fig.4b)。これら特徴的なピークの中から、フラグメントイオンとニュートラルロス(NL)のパターンに基づき主成分の構造類似体の候補を見つけ出し(Fig.5)、抽出イオンクロマトグラム(EICs)から、これらのピークが各サンプルに特徴的であることが確認できました(Fig.6)。

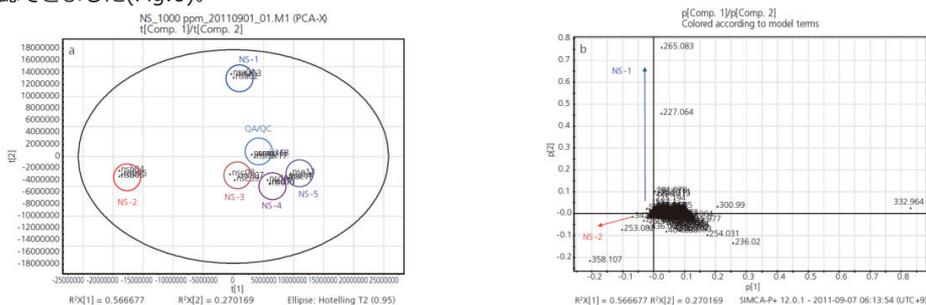


Fig. 4 NSのPCA結果 (a : スコアプロット、b : ローディングプロット)

3.結果と考察

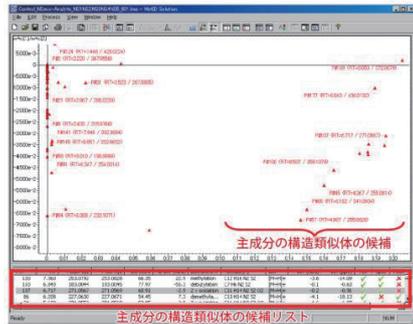


Fig. 5 MetID Solutionによる解析画面

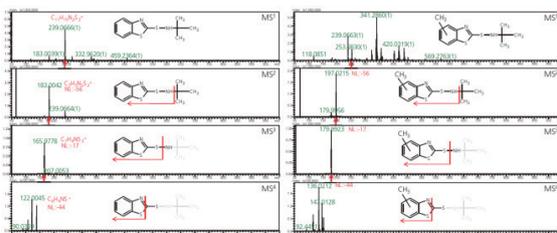


Fig. 7 NS (左)とNS-2 ピークNo. 7 (右)のMSⁿスペクトル

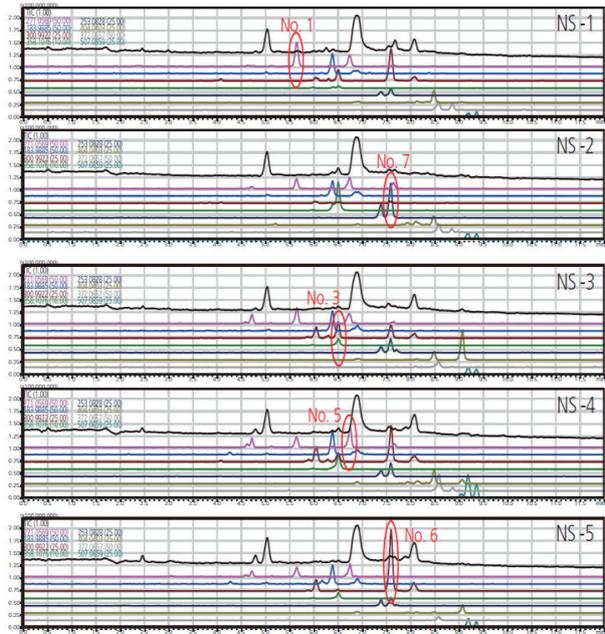


Fig. 6 NSの各サンプルに特徴的な成分のEICs

組成推定の結果、NS-2の peak No.7(Fig.6)の組成式は $C_{12}H_{16}N_2S_2$ と推定されました。MSⁿスペクトルのフラグメントイオンとNLに基づく解析の結果、NSのフェニル基にCH₂が付加した構造であることがわかりました(Fig.7)。

同じ手法で他の特徴的な成分やCZの各サンプルについても組成推定と構造推定を行いました(Table 2)。これらの成分は不純物あるいは製造過程での副生成物であると考えられました。

No.	R.T. (min)	Predicted formula and structure	Ions			Sample
			Measured value (m/z)	Theoretical value (m/z)	Error (ppm)	
1	5.62	<chem>C11H14N2O2S2</chem>	271.0567	271.0569	-0.74	1
2	6.35	<chem>C7H6NOS2</chem>	183.9887	183.9885	1.09	4
3	6.48	<chem>C14H18N2S3</chem>	300.9923	300.9922	0.33	3
4	6.50	<chem>C18H24N2OS3</chem>	358.1062	358.1076	-3.91	2
5	6.72	<chem>C11H14N2O2S2</chem>	271.0582	271.0569	4.80	4
6	7.52	<chem>C14H18N2S3</chem>	300.9921	300.9922	-0.33	5
7	7.58	<chem>C12H16N2S2</chem>	253.0831	253.0828	1.24	2
8	8.48	<chem>C14H17N2O2S2</chem>	404.0399	404.0403	-0.99	4
9	8.85	<chem>C18H17N3S3</chem>	372.0647	372.0657	-2.69	4
10	9.17	<chem>C18H24N4O2S4</chem>	507.0850	507.0859	-1.77	4

Table 2 NS (左) と CZ (右) の各サンプルに特徴的な成分の推定組成および推定構造

4.結論

- ・高質量精度MSⁿと多変量解析の併用により、製造メーカーの異なる加硫促進剤についてサンプル間の差異を確認し、各サンプルに特徴的な成分を見つけました。
- ・特徴的な成分から、MSⁿスペクトルの解析により、主成分の構造類似体を見つけました。
- ・主成分の構造類似体の組成推定および構造推定を行いました。
- ・スルフェンアミド系加硫促進剤への不純物や副生成物の混入度合いが製造メーカーによって異なることが確認できました。

<謝辞> 本研究を行うにあたり、横浜ゴム株式会社 関根優子様からサンプルの提供ならびに多大なご指導、ご協力をいただきました。

高分子添加剤ライブラリとF-Search ポリマーライブラリを利用したPy-GC/MSによる樹脂の詳細解析

工藤 恭彦¹、河村 和広¹、宮川 治彦¹、中川 勝博¹、渡辺 竜²、松井 和子²、渡辺 忠一²
 (¹島津製作所、²フロンティア・ラボ)

1.はじめに

樹脂材料中の添加剤分析にはGC/MSが広く用いられており、NISTやWileyといった汎用ライブラリを用いて定性解析が行われます。

しかし汎用ライブラリは以下のような問題点があります。

- ・登録内容は一般的に樹脂材料に使用されている添加剤の種類に限定。
- ・一部の添加剤は配合後の加熱や練り工程で熱分解や変性が起こる。汎用ライブラリではそれらの化合物同定は可能であるが、本来の目的である元の添加剤の同定には長年の経験と知識が必要となる。



幅広い添加剤をより簡便に解析できる手法が必要

2.高分子添加剤ライブラリの概要

- ・登録スペクトル数：4,869(添加剤、添加剤の熱分解生成物を含む)既存のF-Search添加剤ライブラリ ADD-MS16B(フロンティア・ラボ)に、市場の情報や化学物質規制(REACH、GSマーク等)の情報を基に分析要望の高い化合物を登録した独自開発のライブラリを追加
- ・登録添加剤情報 (右表を参照)
高分子材料向けの様々な種類の添加剤(494+65種)を幅広く登録。様々な分野の試料の分析に適用可能。
- ・保持指標情報を登録
- ・添加剤の分類情報も登録

添加剤種類	登録数	添加剤種類	登録数
酸化防止剤	87	導電材	1
紫外線吸収剤、光安定剤	68, <i>1</i>	造核剤	12
金属不活性化剤	5	光学特性制御剤	2
安定剤	43	抗菌、抗真菌剤	8
滑剤	51	樹脂改質剤	1
可塑剤	66, <i>21</i>	加硫促進剤	43
帯電防止剤	20	劣化防止剤	37
防曇剤	4	アゾ染料	<i>24</i>
難燃剤	38, <i>5</i>	PAHs	<i>13</i>
発泡剤	8	樹脂原料	<i>1</i>

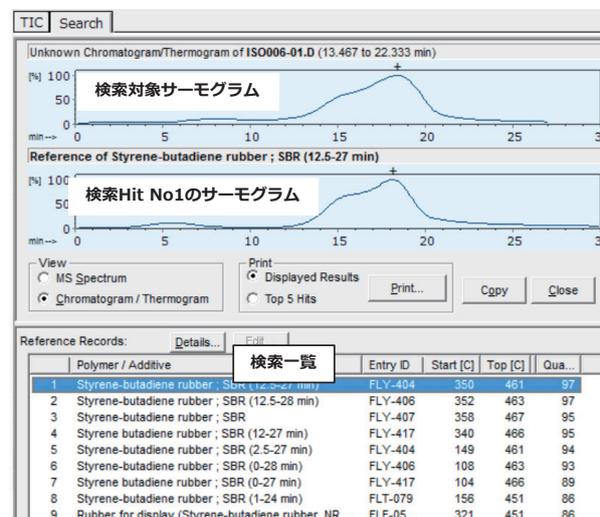
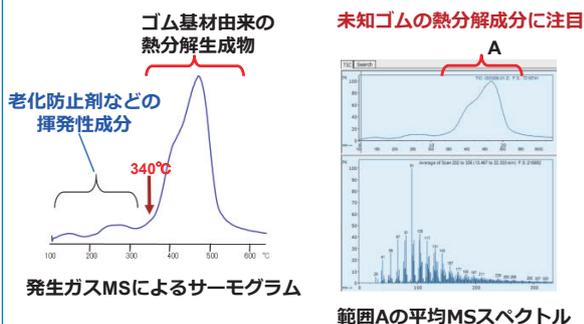
独自開発のライブラリの登録数は斜字で記載

3.実験方法

実試料として添加剤の配合や基材の情報不明な加硫ゴムシート(厚さ:2mm)を用いました。内径0.5mmのマイクロパンチャーで切片を採取し、熱分解用の不活性試料カップに入れて約0.5mgを秤量して測定試料としました。

4.発生ガスMS分析の結果

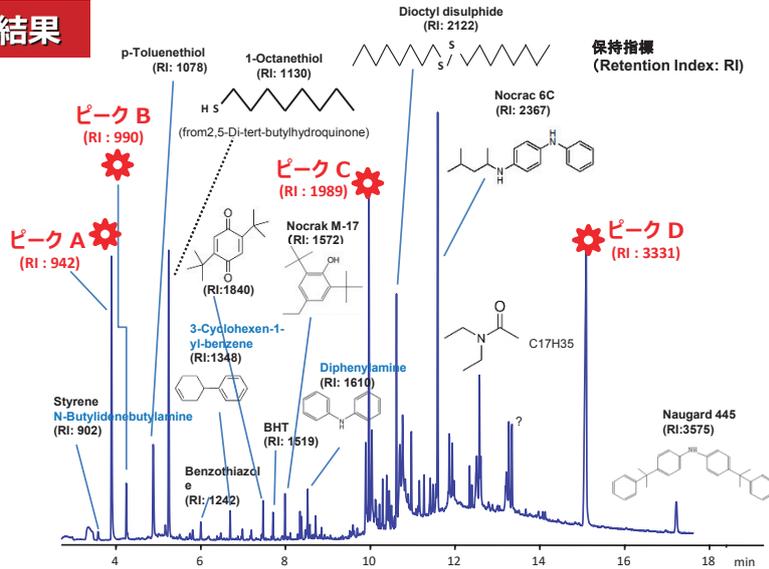
試料を発生ガスMS法で分析し、揮発性成分と樹脂の熱分解物が検出される温度領域を評価しました。また樹脂の熱分解物のマスペクトルをF-Search Ver.3.5 EGA-MSポリマーライブラリ(フロンティア・ラボ)を用いて解析し、母材樹脂の定性解析を行いました。



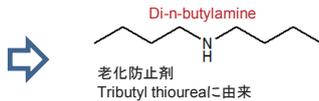
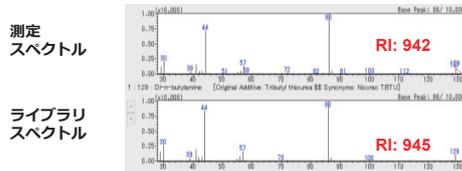
ゴムの基材は、SBRと推定!

5.熱抽出GC/MS分析の結果

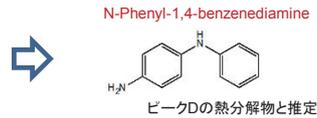
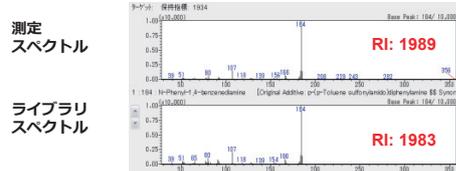
発生ガスMS分析で得られた揮発性成分が検出される温度領域での熱抽出GC/MS分析を行い、検出された各ピークについて高分子添加剤ライブラリ(島津製作所)およびNIST(2014年版)を用いて定性解析を行いました。ピークAからDについてはNISTを用いた検索ではヒット率が低く化合物推定が困難でした。また、NISTを用いたパイログラム上の熱分解生成物の同定は推定できたとしても、熱分解しないオリジナルの添加剤の推定はできませんでした。これらピークAからDについて高分子添加剤ライブラリを用いた定性解析を行った結果、いずれのピークも添加剤、添加剤の熱分解物であると推定することができました。



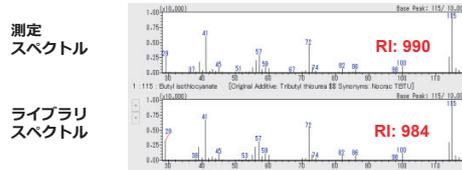
ピーク A 高分子添加剤ライブラリ 検索結果



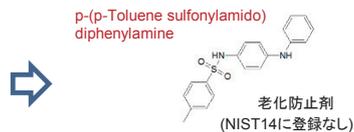
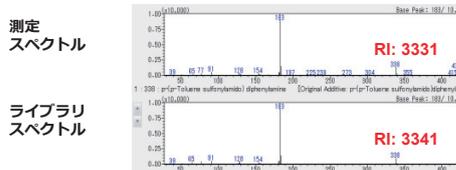
ピーク C 高分子添加剤ライブラリ 検索結果



ピーク B 高分子添加剤ライブラリ 検索結果



ピーク D 高分子添加剤ライブラリ 検索結果



6.まとめ

1. 高分子材料向け添加剤及びその熱分解物を登録したGCMSマススペクトルライブラリ 高分子添加剤ライブラリ(4,869 スペクトル収録)を開発しました。
2. 未知のゴム試料を発生ガスMS法で分析し、ポリマーライブラリで解析した結果、ゴム基材はStyrene-butadiene rubber(SBR)と推定できました。
3. 未知のゴム試料を熱抽出GC/MS法で分析し、NISTでは同定または元の添加剤の推定が難しいピークについて高分子添加剤ライブラリを用いて解析することで老化防止剤等を推定することができました。

示差走査熱量計 DSC-60 Plus の素材測定例

太田 充、長西 敦子
(島津製作所)

1.はじめに

DSCは試料の温度を変化させたときの転移や反応の生ずる温度、さらにその熱量変化を測定する手段で、熱分析の代表的手法として様々な分野の研究、製品開発、品質管理で応用されています。その概要と測定例を紹介します。

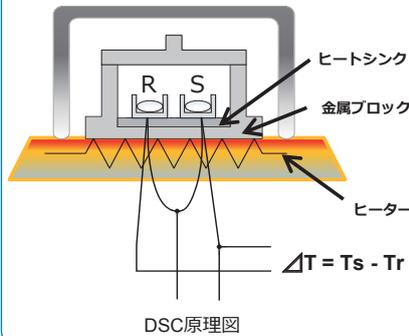


DSC-60 Plus

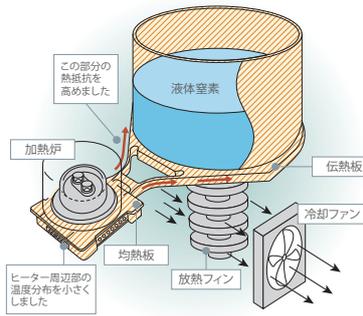
2.DSCの原理と特徴

(DSCの原理)

試料を加熱または冷却したときの、試料(S)と基準物質(R)との温度差(ΔT)を測定することにより試料の吸熱・発熱変化を求めます。



DSC原理図

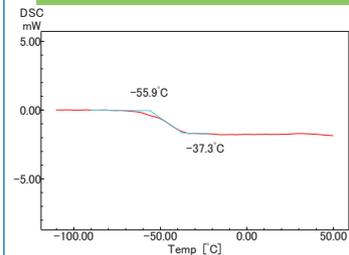


(DSC-60 Plus新型高感度ディテクタ)

DSC-60 Plusは新たに開発された加熱炉部から冷却槽までの熱抵抗構造と新型ディテクタにより、-140℃~600℃までの全温度範囲での安定したベースラインを実現しました。

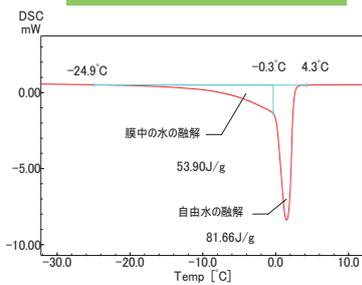
3.測定例

ゴムのガラス転移



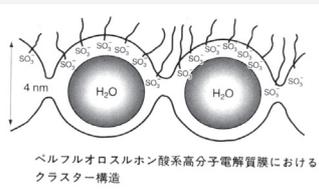
ゴムはガラス転移温度を境に特性が急激に変化します。自動車用タイヤを試料とし、液体窒素により-100℃まで冷却後、加熱しました。-55.9℃にガラス転移が明瞭に検出されました。この温度でタイヤのグリップ力が変化します。

高分子中の水の測定



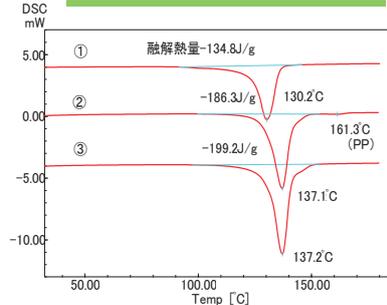
燃料電池では高分子電解質膜中の水をプロトンが移動し電池が機能するため、膜の保水性は電池の性能を左右します。

DSCでは保持された水の融解熱量を測定することにより保水量を評価できます。



(燃料電池の解析手法 (化学同人刊) P171図より)

セパレータフィルムの評価



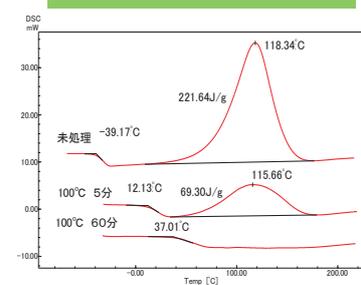
3種Liイオン電池のセパレータフィルムを比較しました。

100℃~150℃にかけてポリエチレンの融解と考えられる吸熱ピークが測定されました。ピーク温度は試料①<②<③の順で高くなっており電池が異常発熱した際、高温で融解(収縮)する方がより安全と予想されます。

試料②では160℃付近にわずかな吸熱ピークが観察され、微量のポリプロピレンの含有が推定されます。

一般的に融解熱量は結晶化度と比例します。結晶化度が試料により差があることがわかります。

エポキシ樹脂の硬化反応



エポキシ樹脂の硬化反応は発熱変化として測定されます。3種類の熱処理をした試料を比較しました。

未処理試料は-39.17℃のガラス転移の後、硬化による大きな発熱ピークが測定されました。100℃で5分処理した試料は硬化が進んでいるのでガラス転移が高温に移動し発熱ピークが小さくなりました。100℃で60分処理した試料はさらに反応が進みガラス転移が高温となり、発熱ピークは見られなくなりました。DSCにより硬化温度、時間の検討が可能となります。

示差熱・熱重量同時測定装置DTG-60の素材測定例

太田 充、長西 敦子
(島津製作所)

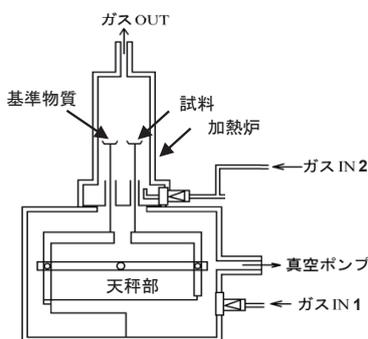
1.はじめに

示差熱・熱重量同時測定 (TG/DTA)は重量変化と吸・発熱変化を測定することにより脱水、分解、酸化、還元などの化学変化や蒸発、昇華、吸着などの物理変化を検討する手段として様々な分野で応用されています。その装置概要と測定例を紹介します。



DTG-60

2.DTGの原理と特徴



(DTGの原理)

加熱(冷却)中の試料の重量変化を測定すると同時に、試料と基準物質の温度差(ΔT)を測定することにより吸熱・発熱変化も求められます。



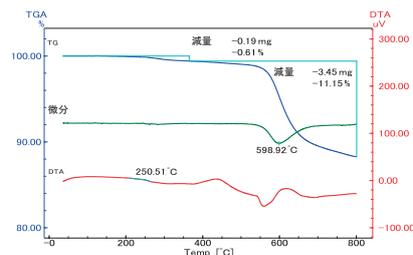
プラグイン方式の高感度ディテクタ

(DTG-60のガス流路構成)

TG/DTA測定では、各種の反応や特殊雰囲気ガスによる試料との相互作用を測定することで、定性、定量分析や反応機構の検討、耐熱性を評価できます。DTG-60では独自のガスの流路構成により様々な応用に対応可能です。例えばガスIN2を使用すると、天秤を経由せずに直接試料部に反応性ガス等を導入することができます。

3.測定例

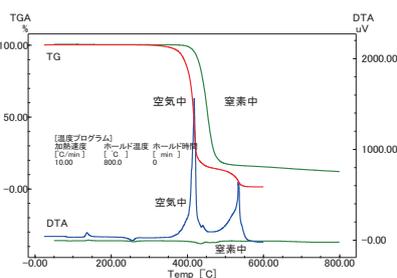
CFRPプリプレグ材の測定



エポキシ樹脂を母材とするCFRPは耐熱性が120℃程度であり、高温部材に適用することができません。より耐熱性に優れたCFRPとしてポリイミド樹脂の適用が研究されています。ここでは熱硬化性ポリイミドのプリプレグ材の測定結果をご紹介します。

DTA曲線(赤)には、250℃付近にガラス転移が見られます。また、TG曲線(青)より200℃~400℃付近に微量な重量減少が見られます。これはポリイミドを溶解させるために用いた溶媒の揮発であると予想されます。溶媒が残留していると成形時にポイドになるだけでなく、ガラス転移温度を下げるため確認が重要です。

PETの分解の雰囲気依存性

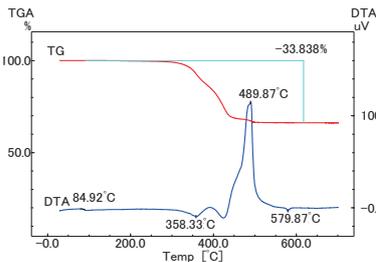


ポリエチレンテレフタレート(PET)を窒素中と空気中で測定し比較しました。空気中では低温より重量減少が始まり、また2段の反応となりました。

1段目の反応で生じた hidrocarbon が2段目で燃焼したと予想されます。またDTA曲線(青)をみると重量減少時、窒素中では吸熱反応(熱分解)ですが空気中では大きな発熱の反応(酸化)であることがわかります。

300℃までは重量減少は見られませんが、DTAでガラス転移、結晶化、融解が観察されます。

エポキシ樹脂中の石英の定量

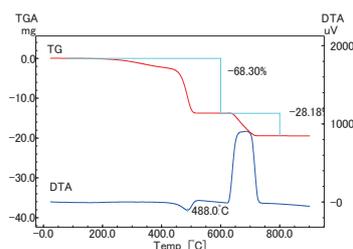


樹脂中の石英等の無機の充填材は、試料を空気中で加熱し樹脂成分を完全に燃焼させた後の残存量によって定量します。石英を含むエポキシを空気中で加熱すると600℃でエポキシ樹脂が完全に燃焼し、その減量率は33.83%となりました。

石英は100% - 33.83% = 66.17%と定量されました。

DTA曲線(青)では300~600℃にかけてエポキシ樹脂の分解、燃焼に伴う吸・発熱ピークとともに580℃に石英の転移が観察されています。

ゴム中カーボンブラックの定量



スチレンブタジエンゴム(SBR)中のカーボンブラックを定量しました。

SBRをまず窒素中で加熱するとカーボンブラック以外のゴム成分が分解します。600℃付近まで加熱し有機物全量を分解させた後、雰囲気ガスを空気に切り替えます。空気中ではカーボンブラックの燃焼による重量減少が観察されその減量率より定量が可能です。定量結果は28.2%となりました。また、カーボンブラックの燃焼後は無機物の残渣が生じます。

無機物の量は100% - 68.3% - 28.2% = 3.5%と求められます。

熱機械分析装置TMA-60の素材測定例

太田 充、長西 敦子
(島津製作所)

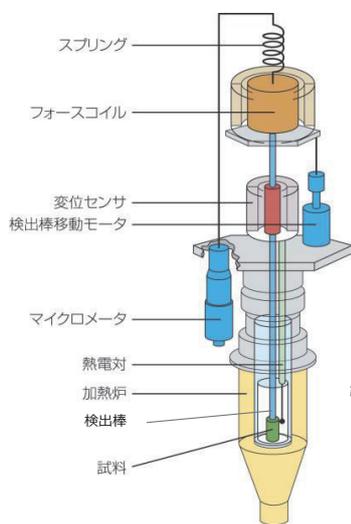
1.はじめに

TMAは一定荷重下、温度を変化させたときの試料の寸法変化を測定する手段で熱膨張・収縮率の測定や熱変形温度の把握に応用されます。引張り、膨張、針入などの測定モードがあり、様々な試料形状に対応します。その装置概要と測定例を紹介します。



TMA-60

2.TMAの原理と特徴

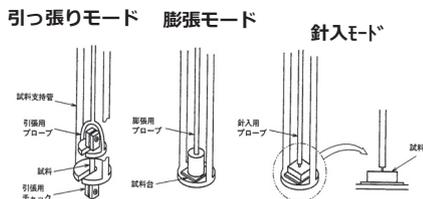


(TMAの原理)

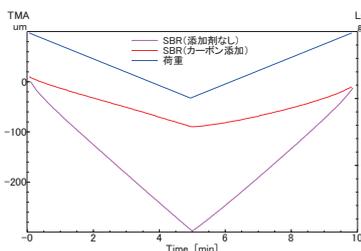
試料、プローブ、変位センサ、フォースコイルが図のように配置され、温度を変化させたときの寸法変化を記録します。TMA-60では一定荷重下、あるいは荷重を変化させながらの測定も行えます。

(広いダイナミックレンジ)

TMA-60はフォースコイル、変位センサ、検出棒をバネで吊るし一直線上に配置。±5mmという広いダイナミックレンジを実現しました。



ゴムの弾性比較

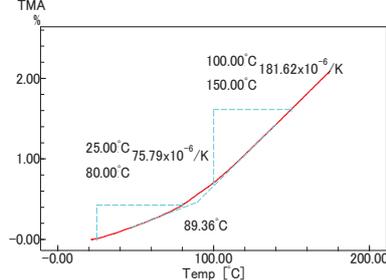


2種のスチレンブタジエンゴム(SBR)の弾性比較を行いました。

膨張モードを使用。温度は室温で、一定速度で圧縮荷重を増加、減少させたときの厚みの変化を測定しました。

カーボンブラック添加試料(赤)は添加の効果により弾性率が増加し、無添加(紫)に比べ相対的に圧縮による変形が小さくなっています。(青は荷重曲線)

エポキシ樹脂の膨張

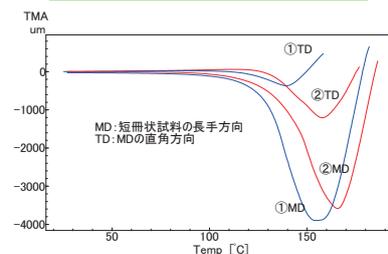


エポキシ樹脂の熱膨張過程を測定しました。90°C前後で熱膨張係数が変化していることがわかります。これはエポキシ樹脂のガラス転移によるもので、この温度を境に特性が変化します。

ガラス転移はDSC等、他の手法でも測定が可能ですが、TMAでは材料の機械的な特性の変化点として計測できます。

3.測定例

セパレータフィルムの収縮



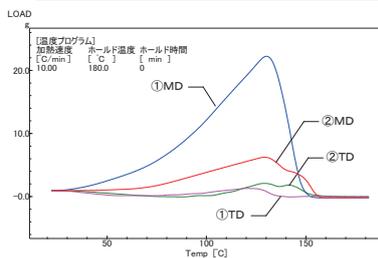
セパレータフィルムは成形時延伸されており、加熱すると収縮します。

試料①(青)と②(赤)を比較するとMD(短冊状試料の長手方向)、TD(MDの直角方向)とも試料②の方が高温で収縮が見られます。

また試料①、②とも収縮量はMDよりTDの方が小さく、TDの比較では②より①の収縮量が小さいことがわかります。

異常発熱時の短絡防止という安全性の面で考えると収縮温度が低い点では試料①の方が不利ですが、TD方向の収縮量が小さい点では逆に有利である予想されます。

セパレータフィルムの収縮応力



TMA-60では収縮応力の測定が可能です。加熱中、試料の収縮に対して長さを一定に保持する制御を行い、このときの必要な力を連続的に記録します。

上記の測定と同一のセパレータ①、②について比較を行いました。

収縮が始まると応力が增大していることがわかります。特に試料①のMD(青)の収縮応力が大きいことが確認されました。

ドライウォーターの粒子径分布測定

洲本 高志
(島津製作所)

1.はじめに

ドライウォーターについて

基本的な素材は既に1968年に発見されており、成分の95%が水であるにもかかわらず乾燥粉末状の外観を有するといった特長があります。

ドライウォーターは疎水化シリカ粒子で被覆された水滴から形成され、大きな気液界面積を有することから、温暖化対策のほかに、化学反応により作られるさまざまな工業製品の製造や、危険物の輸送や貯蔵など、多様な分野での利用が期待されています。



ドライウォーターの構造および実物写真

2.測定装置

レーザー回折式粒子径分布測定装置 SALD-2300

レーザー回折・散乱法とは粒子にレーザー光を照射し、そこから発せられる回折・散乱光の強度分布パターンから計算によって粒子径分布を求める方法です。

他の手法とくらべて測定範囲が広い(サブミクロン~mm)、測定時間が短い(数秒~数十秒)、再現性・操作性が良好、対象試料が広い(散乱すれば測定できる)という特徴が挙げられます。

【SALD-2300の特長】

- ①測定粒子径範囲 17nm~2500 μ m
- ②0.1ppmから200,000ppm (20%) までの幅広い粒子濃度への対応
- ③最短1秒間隔での連続測定機能



(a)回分セル

(b)乾式測定システム

レーザー回折式粒子径分布測定装置
SALD-2300

3.測定方法および測定結果

今回は回分セルを用いての湿式測定、および乾式測定システムを用いての乾式測定を行いました。

①湿式測定の分散媒の選定

ドライウォーターを形成する水滴が、媒体中に良好に分散する条件下での測定が必要です。水と反応せず、相溶しない媒体を使用する必要があります。

②乾式測定の分散方法について

分散圧力をかけてしまうと、ドライウォーターが壊れてしまうため分散力を極力かけない測定条件を選定します。

乾式測定の場合は分散圧力を低くすることが重要です。

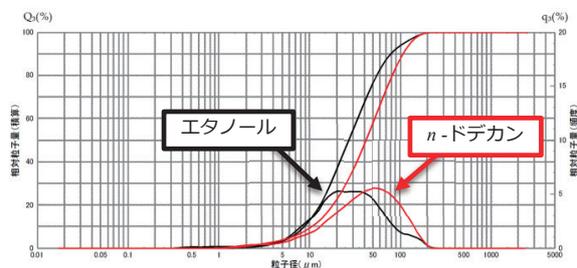
SALD-2300の測定結果は右図の通りになります。

①湿式測定の場合の分散媒による比較

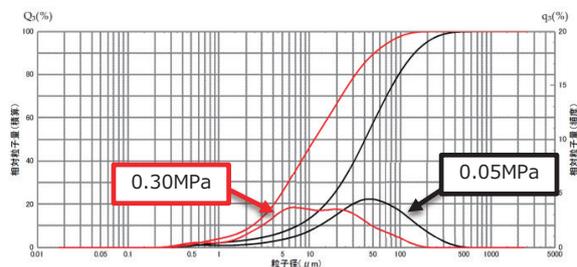
ドライウォーターの表面は疎水的なシリカ粒子で被覆されているため、水中には水滴は分散せず、測定ができません。n-ドデカンで測定した場合には、ドライウォーターを壊すことなく測定できています。また、エタノールを使用すると、水とエタノールが完全に相溶するため、水滴が崩壊していると考えられます。

②乾式測定の測定結果の比較

分散力を加える条件(ワンショット測定、分散圧力0.3MPa)では100 μ m以上の粒子が壊れてしまってほとんど検出できなくなります。一方、分散圧力を加えない条件(ワンショット測定、分散圧力0.05MPa)では粒子を壊すことなく測定できます。



(a)湿式測定の結果



(b)乾式測定の結果
ドライウォーターの粒子分布径測定結果

4.まとめ

【湿式測定】 n-ドデカン分散の場合、水と反応せずに相溶しないため、良好な結果が得られました。

【乾式測定】 分散圧力を下げることでドライウォーターを破壊することなく測定できました。

同じドライウォーターでも湿式測定と乾式測定では分散状態が異なり、測定手法による粒径の差異が確認できました。

文献 : K.Kido, T.Sumoto, Y.Yasui, Y.Nakamura & S.Fujii, Droplet size and morphology analyses of dry liquid
Advanced Powder Technology, p.1977-1981, Vol.28, Issue 8 (2017)

試料提供 : 大阪工業大学 工学部応用化学科 藤井 秀司 先生

ガス吸着法と水銀圧入法による多孔体評価

道下 晃、鷺尾 一裕
(島津製作所)

1. はじめに

高分子多孔体は、高分子に多数の孔（細孔構造）を持たせて機能性の向上を図ったもので、膜、フィルム、粉状シート、ペレット、発泡体などその種類は様々で、分離膜、電池用セパレータ、吸着剤、建材、断熱材など幅広く活用されています。これらの材料の特性の多くは、その細孔のサイズやその体積（細孔分布）、あるいは表面の凹凸の度合い（比表面積）によって左右されます。ガス吸着法と水銀圧入法は、細孔分布を測定する手法であり、主に細孔径の測定範囲によって使い分けられます。ガス吸着法は、細孔分布だけでなく、BET比表面積や各種ガスの吸着特性も評価できます。図1にこれらの測定範囲と装置例を示します。

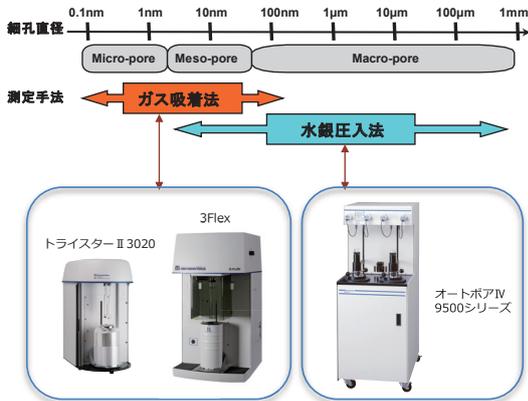


図1 細孔分布の測定範囲と装置例

2. 吸着法による比表面積/細孔分布

ガス吸着法による比表面積/細孔分布測定では、低温物理吸着現象を利用します。図2に吸着プロセスと、各種微粉末の吸脱着等温線データ、そこから得られる比表面積をそれぞれ示します。比表面積は吸着プロセスの前半に起こる、試料表面への単分子吸着量から算出されます。吸着量が多いCarbon blackの比表面積値が大きいことがわかります。

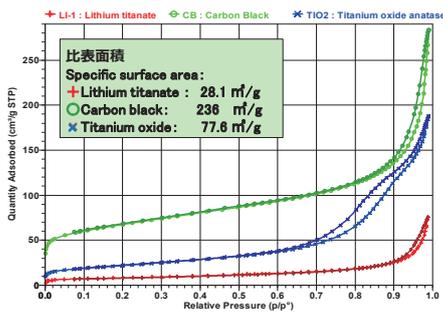
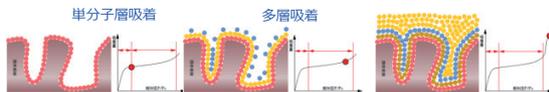


図2 吸着プロセスと吸着等温線/比表面積

図2で得られた脱着側等温線をBJH法により解析した結果を図3に示します。ナノサイズの細孔分布の違いが顕著です。酸化チタンの細孔が10nm付近に分布している一方、残りの2種類は50nmを中心に分布していることがわかります。

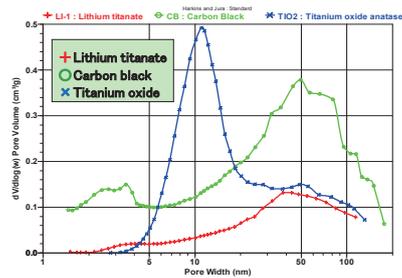


図3 吸着法による細孔分布

3. 水銀圧入法による細孔分布

水銀圧入法では、試料の細孔に、圧力を変化させながら水銀を圧入し、圧力と圧入された水銀の量から細孔分布を求めます。顕微鏡では得にくいマクロ的な情報を容易に得ることができます。例えばリチウムイオン電池 (LIB) 用セパレータは、正極と負極を分離すると同時にイオンや電解質の通り道（細孔）にもなる多孔質体で、その評価において細孔サイズ、容積、分布の幅、気孔率をマクロ的に把握する必要があります。図4に3種類のセパレータ細孔分布結果を示します。1と3では細孔径が異なっています。一方、2は分布幅が広く1と3を合わせた細孔に近い結果となっています。また図5に固体高分子形燃料電池 (PEFC) 用ガス拡散層 (GDL) の細孔分布をそれぞれ示します。ここでいう細孔は炭素繊維間隙を示し、32μmを中心に20μmから80μmの範囲で分布していることがわかります。

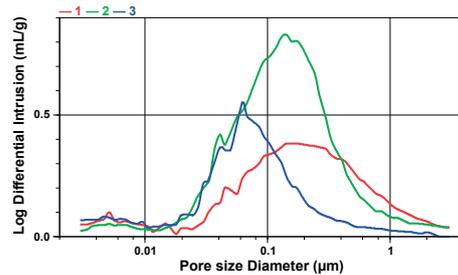


図4 3種のLIB用セパレータの細孔分布

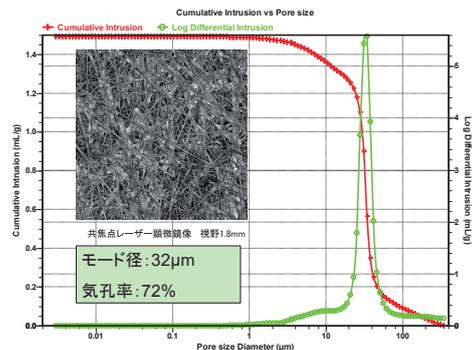


図5 PEFC用ガス拡散層 (GDL) の細孔分布

高分子材料の乾式密度測定

道下 晃、鷲尾 一裕
(島津製作所)

1. はじめに

ゴム、プラスチックをはじめとする高分子材料分野においても、密度は最も基本的で重要な物性のひとつです。測定対象の形態は、粉体、ペレット、成形体、フィルム、発泡体、繊維、ペーストなど様々です。このような多様な材料の密度を正確に測定する手法としては、従来から広く用いられている湿式法よりも、不活性ガスを使用する乾式測定法が有効です。乾式自動密度計アキュピックII 1340シリーズは、乾式法による高精度の密度測定が可能で、湿式法では測定が困難な、液体やペースト状試料、溶解するものや濡れ性の悪いものなども測定可能です。

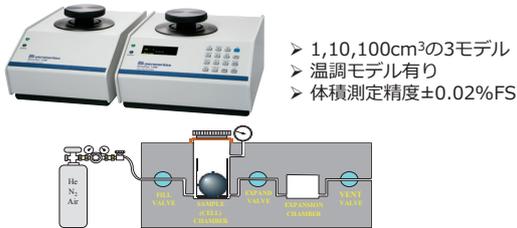


図1 アキュピックII 1340シリーズの外観と構造

- 1, 10, 100cm³の3モデル
- 温調モデル有り
- 体積測定精度±0.02%FS

【硬質発泡プラスチックの気泡率評価】

発泡プラスチックは、樹脂の性質と多孔体としての性質を組み合わせた機能性材料です。軽量で柔軟性、断熱性、緩衝性、吸音性などに優れた材料として多方面で活用されています。これらの性質は、空間の占める割合、すなわち気泡率と深い関係があります。

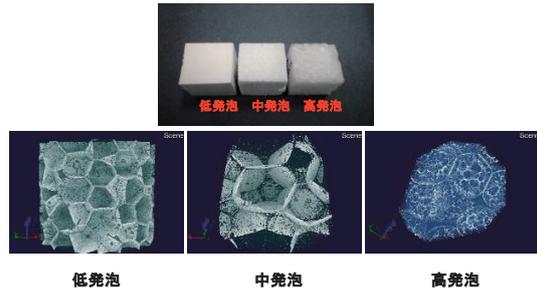


図2 発泡プラスチックの外観と3次元CT画像

図2に発泡率の異なる3種類の発泡体の外観とCT画像を、表3に開放気泡率のデータを示します。ASTM規格D6226-10においては、乾式密度測定法を用いた気泡率の測定法が記載されていますが、アキュピックII 1340シリーズを用いることで気泡率の評価が可能です。

表3 3種の発泡プラスチックの開放気泡率

	開放気泡率	密度[g/cm ³]
低発泡	0.14%	0.1098
中発泡	2.66%	0.0199
高発泡	14.60%	0.0142

2. 各種プラスチックの密度測定

【湿式法との比較】

プラントにおけるプラスチック原材料や製品の品質管理には、湿式法のひとつである密度勾配管法 (JIS K7112 に記載) が用いられていましたが、勾配液の調製に熟練を要し測定時間も長くなります。アキュピックII 1340シリーズは、2018年に制定されたJIS規格 Z8837に準拠した装置で、密度勾配管法に匹敵する高精度測定が短時間に行えます。表1に3種類のポリエチレンペレットの密度測定結果の比較を示します。

表1 3種のポリエチレンペレットの密度測定結果

測定方法	試料A	試料B	試料C
乾式密度計	0.9125g/cm ³	0.9306g/cm ³	0.9330g/cm ³
密度勾配管法	0.9122g/cm ³	0.9309g/cm ³	0.9333g/cm ³

【PETボトル、ラップフィルムの密度】

ポリエチレンテレフタレート (PET) ボトルや食品用ラップなどの最終製品においても、その構造や材質によって密度は異なります。アキュピックII 1340シリーズではこれらのわずかな密度の違いも測定可能です (表2)。

表2 プラスチック最終製品の密度

試料	密度[g/cm ³]
低温用PET樹脂(1層)	1.3948
高温用PET樹脂(2層)	1.4132
A社ラップ(ポリ塩化ビニリデン)	1.6718
B社ラップ(ポリ塩化ビニリデン)	1.6102
C社ラップ(ポリエチレン)	0.9187
D社ラップ(ポリエチレン)	0.9222



3. 液体、スラリーの測定と濃度評価

アキュピックでは液体の密度が測定できます。これを応用すると液体、スラリーの測定も可能です。スラリーを構成する液体と固体の密度も測定できますので、これらを組み合わせるとスラリー濃度の評価ができます。表4にアルミナスラリーの測定例を示します。アキュピックから得られるデータ③などから計算されたスラリー濃度が⑤であり、質量から計算できる④のスラリー濃度と良い相関が得られています。

表4 アルミナスラリーの密度と濃度

①実測値	②実測値	③アキュピックによる	④計算値(①②から)	⑤計算値(③から)
水の量[g]	アルミナの量[g]	スラリー密度[g/cm ³]	スラリー濃度[wt%]	スラリー濃度[wt%]
8.0	0.4000	1.0380	4.8	4.7
8.0	0.8126	1.0756	9.2	9.3
8.0	1.2000	1.1103	13.0	13.2
8.0	1.6115	1.1464	16.8	17.0
8.0	2.0040	1.1790	20.0	20.2
8.0	2.3978	1.2121	23.1	23.1

この考え方は、固体と固体の混合物の混合比の推定、基材とコーティング材の体積比率の評価などにも適用可能です。

4. まとめ

乾式密度測定法を用いれば、高分子原材料から最終製品の密度を高精度で測定できます。液体やスラリーの測定からスラリー濃度を評価することができます。同様に密度の異なる粉体の混合比の推定も可能です。

スマートフォン用機能性フィルムの 機械強度特性評価

村上 岳、大矢 知佳
(島津製作所)

1.はじめに

樹脂フィルムは高分子膜を押し出し、延伸成型などで薄い膜状の形状に成型されます。保水性、光反射特性を付加させたものや、特定の物質に対してのみ選択的透過性をもたせたものなど、工業用部品、建築用資材および生活用品として私たちの身の回りに広く普及しています。近年は、複数の機能を付与させた多機能性フィルムの開発が広く行われており、スマートフォンや液晶テレビといった表示部を保護しつつ視認性を向上させるもの、自動車や建築物のガラス部に貼り付けることで断熱性や遮光性および防犯性を高める機能を同時に有する樹脂フィルムが販売されています。ここでは、スマートフォンなどのタブレット端末の液晶画面用保護フィルムとして使用される、機能性フィルム上の自己修復コーティング膜に対する強度特性評価例を示します。

2. 試料

- 1) サンプル：スマートフォン画面保護フィルム
PET系自己修復フィルム (図1)
- 2) 寸法：幅×長さ×厚さ = 10 × 40 × 0.15 (mm)

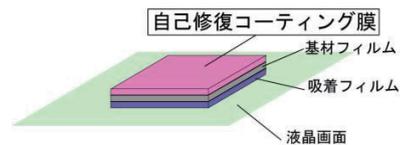


図1 サンプルの構造イメージ図

3.試験条件

試験条件を以下に示します。

- 1) 試験機：マイクロオートグラフMST-I (図2参照)
- 2) ロードセル：1 kN
- 3) 試験速度：5 mm/min
- 4) つかみ具：交差やすり目歯
- 5) 動画観察：島津非接触式伸び幅計TRViewX 実体顕微鏡
- 6) ソフトウェア：TRAPEZIUM X(シングル)



図2 マイクロオートグラフMST-I

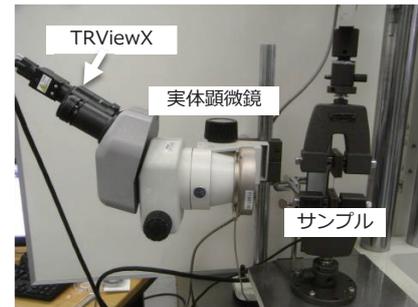


図3 試験の様子

試験の様子を図3に示します。

4.試験条件

- 1) 表層にある自己修復コーティング膜の経時変化を図4に示します。

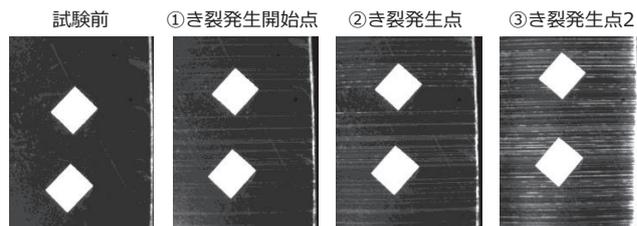


図4 サンプル表層にある自己修復コーティング膜の経時変化

- ①き裂発生開始点：自己修復コーティング膜の一部にうっすらと微細なき裂が発生
- ②き裂発生点1：き裂が明瞭になる
- ③き裂発生点2：き裂の数が増加してコーティング膜全体が白化する

■評価方法

TRAPEZIUMXのポイントピッキング機能を使用し、試験カ-ストローク線図(図5)上で、き裂発生開始点等を同定し物性値を取得します。

- 2) 「試験カ-ストローク線図」を図5に示します。

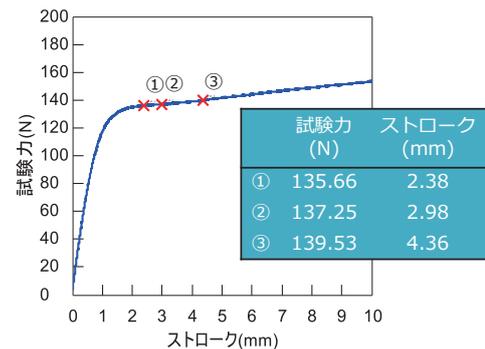


図5 試験カ-ストローク線図

- 3) 1), 2)項より自己修復コーティング膜のき裂は塑性領域に到達してから生じており、弾性領域で損傷しないような強度特性を有しています。

5.まとめ

自己修復コーティング膜の強度特性評価をマイクロオートグラフMST-Iで実施し、定量的な強度評価ができました。更に動画観察を行うことにより、き裂が発生する前後の経時変化を確認できました。従来困難であった多層構造を有する部材の強度評価方法として幅広く展開が可能となります。

ゴム弾性体・樹脂微粒子の表面硬さ試験

西村 司、大矢 知佳
(島津製作所)

1.はじめに

ゴム・樹脂の微粒子は、様々な分野で様々な用途に使用されています。特に電気・電子分野では液晶用スペーサや接着剤等に使用され、使用するにあたってはその物性を把握しておく必要があります。物性評価の一つとして従来、平面圧子を用いて粒子全体を圧縮することにより試験力と変位の関係を調べることが主体でしたが、最近粒子表面の硬度評価も増える傾向にあります。ここでは、ダイナミック超微小硬度計DUH-211Sとサイド観察キットを用いて微粒子表面の硬さ試験をした事例について紹介します。

2.試料と試験条件

1) 試料名	ゴム	樹脂
2) 試料番号	No.1	No.2
3) 平均粒子径	約150 μ m	約40 μ m
4) 粒子形状	球形	

1) 試験機	島津ダイナミック超微小硬度計
2) 測定圧子	稜間角115°三角すい圧子 (9°ヤマト製)
3) 下部加圧板	SKS平板
4) 測定モード	負荷-除荷試験
5) 試験力 (mN)	0.49
6) 負荷速度 (mN/sec)	0.0284

図1に装置外観を示します。図2に試験方法(概略)を示します。



図1 DUH-211S 外観図とサイド観察キット

図2 試験方法(概略)

3.試験結果

1) 2.項の試験条件で試験した結果のまとめ(平均値)を表1に示します。

表1 DUH-211Sによる硬さ試験結果(平均値)

試料名		試料番号	試験力 [mN]	深さ1 [μ m]	マルテンス硬さ [HM]	圧子の種類
微粒子	ゴム	No.1	0.48	8.028	0.284	三角錐
	樹脂	No.2	0.49	0.468	84.455	稜間角115°

備考) マルテンス硬さの計算式は次のとおり。

$$HM = F/As = F/(26.43 \times h^2)$$
 HM: マルテンス硬さ (N/mm²)
 F: 最大試験力 (mN)
 h: 深さ最大値 (μ m)
 As: 圧子の侵入深さに対する表面積

2) 各試料の「試験力-変位グラフ」を図3と図4に示します。

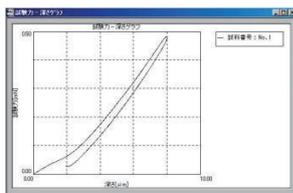


図3 試験力-変位グラフ (試料番号No.1)

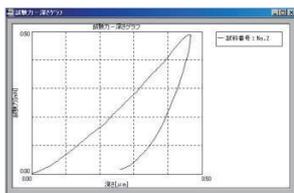


図4 試験力-変位グラフ (試料番号No.2)

3) 1)、2) 項よりゴム粒子(試料番号No.1)は樹脂粒子(試料番号No.2)に比べ、極端に柔らかく、弾性回復の大きいことがわかりました。

4) 三角すい圧子を用いてゴム粒子の試験中画像を図5に示します。サイド観察キットを用いることにより正常に試験できていることが確認できました。



図5 サイド観察画像

4.まとめ

島津ダイナミック超微小硬度計で軟質なゴムや樹脂粒子の硬さ評価ができ、更にサイド観察キットを搭載することにより、正しい硬さ試験であることが確認できました。

3次元DIC解析システムを用いた動的引張試験 ～疲労破壊直前のポリプロピレンのひずみ分布観察とひずみ測定～

村上 岳
(島津製作所)

1はじめに

近年、部材の弾性域から塑性域における静的・動的な機械的性質を正確に評価可能な試験手法としてDIC：Digital Image Correlation解析が注目されています。特に動的な試験力・ひずみを高速で部材に付与する疲労試験においては、接触式のセンサーを用いる従来のひずみ計測手法では、その計測部位に応力が集中してしまうことで適切な疲労寿命の予測が困難であるケースがありました。3次元DIC解析システムを疲労試験機に組み込むことで部材の疲労特性を多面的に評価することが可能となりました。

3.DIC解析例

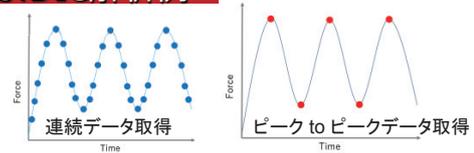


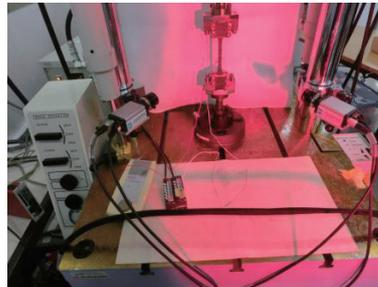
図1 疲労試験におけるDIC解析例

DIC(Digital Image correlation)解析とは物体表面のスペckルパターンを物体の変形前後で比較し、対象物の変形量を計測する手法です。疲労試験には上記2種の歪計測手法でデータを取得することが可能です。

2.試験装置



油圧式サーボパルサ EHF-Uシリーズ



3次元 デジタル画像関連システム

4.試験条件

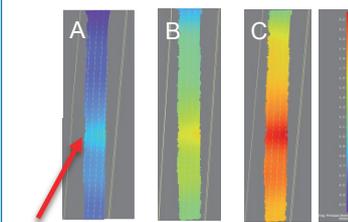
- 1) 試験機 : 油圧式サーボパルサEHF-Uシリーズ
- 2) 制御方法 : 応力制御 上死点20MPa、下死点2MPa
- 3) 試験速度 : 2 Hz
- 4) 歪計測 :
Q400 3次元 デジタル画像関連システム
35 mm単焦点レンズ
Istra4D画像関連用制御・解析ソフトウェア (Dantec Dynamics K.K.)
撮影速度 10 fps、連続データ取得方式
- 5) 試験片 : ポリプロピレン JIS K7161 1A号



図2 試験片形状とスペckルパターン

5.試験結果

- 1) DIC解析により得られた試験片観察面の面内主ひずみ分布を図3に示します。



仮想ひずみ
ゲージ計測点

図3 面内主ひずみ分布 (ひずみ集中箇所の確認)

- 2) 主ひずみ集中部分のひずみ-時間線図を図4に示します。

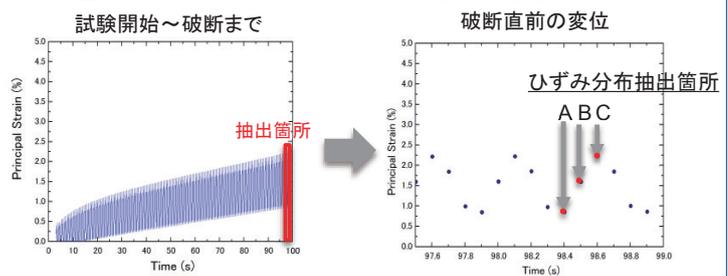


図4 主ひずみ-時間線図(仮想ひずみゲージ計測)

■評価方法

- ・油圧式サーボパルサによって応力制御によるサイクル試験を実施
- ・Q400 3次元 デジタル画像関連システムで取得した観察画像を元にDIC解析を実施
- ・面内主ひずみ分布を取得。主歪集中箇所に仮想ひずみゲージを設置
- ・仮想ひずみゲージのデータを取得し、観察面内最弱部位のひずみデータを取得
- ・疲労特性データを取得し、シミュレーション解析のための材料特性パラメータとして活用

6.まとめ

油圧式サーボパルサEHF-Uシリーズおよび3次元デジタル画像関連システムを用いることで高速サイクル試験におけるポリプロピレンの疲労破壊過程の面内ひずみの詳細評価が可能となりました。また連続データ、ピーク to ピークデータ取得による樹脂材料の疲労評価が可能となりました。

プラスチックの高速引張試験と弾性率測定

垣尾 尚史

(島津製作所)

1. はじめに

島津高速引張試験機HITS-TX 形(最大20m/secまでの高速引張試験が可能であり、材料の高速変形挙動時の引張強度や弾性率の測定が可能)を用い、プラスチック材料全般に対する高速引張試験を行い、得られたデータから縦弾性率を測定することができます。ここでは強い強度を有する炭素繊維強化プラスチック(CFRP)を試験材料に用いて、その測定事例を紹介します。

CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plasticsは、鉄やアルミニウムなどの金属材料に比べ、同等の機械強度であってもより軽量化できることから、ゴルフクラブシャフトや釣竿などのスポーツ用途を始め、建築材料、自動車さらに航空宇宙分野にいたるまで、幅広い分野での応用が進められていますが、このように機能性材料の開発において、単に強度面の物性評価だけでなく、延性や衝撃吸収性、さらに破断時の亀裂の方向やその伝播速度など、破断過程の解析が重要視されてきています。



高速引張試験機
HITS-TX 外観

2. 試料および試験条件

試料としては、以下に示すCFRP材料を用いて試験片を準備しました。

- 1) 試料形状 : 短冊形 全長90mm
両端にGFRP製のタブを作成

- 2) 試料仕様 : CFRP クロス材、4-ply

CFRP材料の両端はガラス繊維強化エポキシ樹脂製のタブを貼り合わせ、その両端を複合材料用グリップで把持しました。この複合材料用グリップは、従来型のグリップでは把持することのできない(高速引張試験時にすべりが発生するため)高強度複合材料にも適合するものです。

高速引張試験は、以下の負荷・計測条件にて実施しました。

- 1) 変位測定 : チャック間変位計(非接触渦電流式)
- 2) ひずみ測定 : ひずみゲージ(GL 5mm)を試料に貼付
- 3) 負荷速度 : 1,000mm/sec (引張)
- 4) データ採取 : サンプリング速度 200kHz
- 5) 試験温度 : 室温

グリップ部に試料、センサ類を取り付けた状態を、図1に示します。

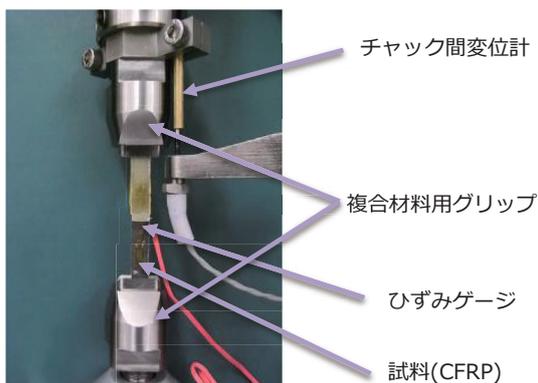


図1 試料取り付け状態 外観

3. 試験結果

前述のように、試料の平行部に貼り付けたひずみゲージの計測データから弾性率の算出を行いました。

今回の実験は引張速度1,000mm/secでプラスチック材料に負荷を与え、その過程での試験力、チャック間変位、および試料のひずみを5マイクロ秒間隔で測定しました。

図2は、応力とチャック変位の関係を示します。これより、試料の引張強さは1563MPa、また破断伸びは2.25mmという結果が得られました。また、図3に応力-ひずみ線図を示します。この線図の傾きを計算することにより、この試料の縦弾性率は約120GPaであることがわかります。

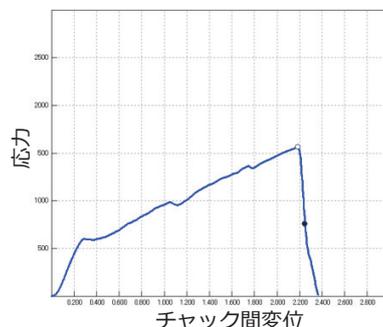


図2 応力-チャック間変位 線図

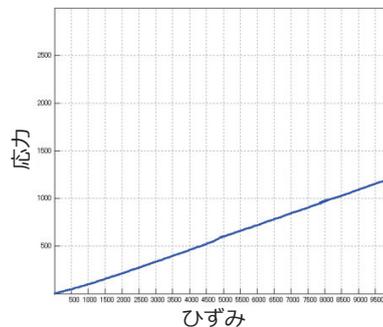


図3 応力-ひずみ 線図

4. まとめ

高速引張衝撃試験機HITS-TX 形は、ひずみゲージと動ひずみ測定装置を組み合わせることにより、高強度複合材料の高ひずみ速度領域における引張り強度や縦弾性率などの物性評価が効果的にできる材料試験装置と言えます。

温度条件を変えた液晶スペーサ（柱状）の圧縮試験

西村 司、大矢 知佳
(島津製作所)

1.はじめに

液晶表示器用スペーサは従来、ビーズ（プラスチック、シリカ等）を用いることが主流でした。しかし、ビーズの散布が難しく、配向膜を傷つけることによる表示不良、光漏れ、パネル強度等に問題があるため近年、様々な断面形状（角、円、楕円等）のフォトリソグラフィ加工スペーサ（柱状）が用いられるようになってきました。ここでは、高温システム付微小圧縮試験機 MCT-211を用いて、ガラス板上のフォトリソグラフィ加工スペーサ（柱状）を加熱し、圧縮温度特性を調べた事例について紹介します。

2.試料

- 1) 試料名：ガラス板上のスペーサ（A,B,C）（図1）
- 2) 試料番号：No.1～No.3
- 3) 試料の大きさ：φ10μm×約5μm

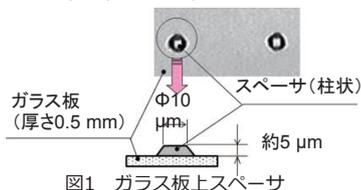


図1 ガラス板上スペーサ

3.試験条件

- 1) 試験機：高温システム付微小圧縮試験機 MCT-211（図2参照）
- 2) 測定圧子：φ50μmダイヤモンド平面圧子
- 3) 測定モード：負荷-除荷試験
- 4) 試験力：10（mN）
- 5) 負荷速度：0.284（mN/sec）
- 6) 保持時間：5(sec)
- 7) 加熱温度：25℃（室温）、180℃



図2 高温MCT外観図

4.試験結果

- 1) 試験力10mNで試験した試験力-変位グラフを図3（試験温度：25℃）と図4（試験温度：180℃）に、結果のまとめ（平均値）を表1と図5、図6に示します。

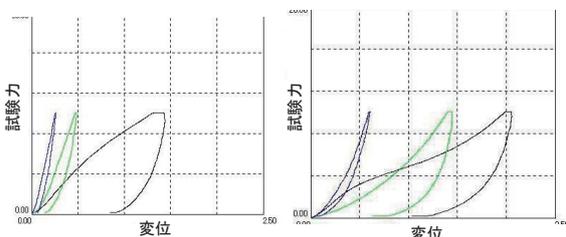


図3 試験力-変位グラフ
(試験温度：25℃)

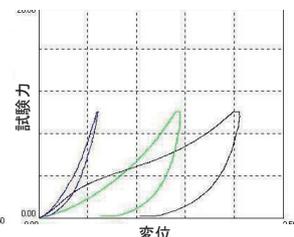


図4 試験力-変位グラフ
(試験温度：180℃)

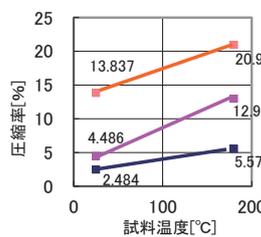


図5 各試料の試験温度と圧縮率の関係

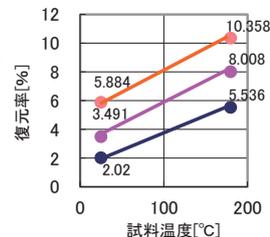


図6 各試料の試験温度と復元率の関係

表1 高温システム付微小圧縮試験機 MCT-211による圧縮試験結果（平均値）

試料温度(℃)		25					180					
試料名	試料番号	変位1 [μm]	変位2 [μm]	粒径 [μm]	圧縮率 [%]	復元率 [%]	変位1 [μm]	変位2 [μm]	粒径 [μm]	圧縮率 [%]	復元率 [%]	
スペーサー	A	No.1	0.248	0.046	10.0	2.484	2.020	0.558	0.004	10.0	5.579	5.536
	B	No.2	0.449	0.099	10.0	4.486	3.491	1.298	0.497	10.0	12.976	8.008
	C	No.3	1.384	0.795	10.0	13.837	5.884	2.097	1.061	10.0	20.966	10.358

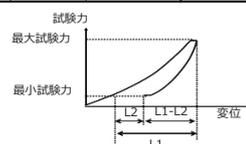
備考1) スペーサーの正方形断面の一边を粒径 d としました。

2) 圧縮率・復元率は、次の式で計算しました。

$$\text{圧縮率 } Cr = (L1/d) \times 100$$

$$\text{復元率 } Rr = \{ (L1 - L2) / d \} \times 100$$

Cr: 圧縮率 (%) L1: 変位1(μm)
Rr: 復元率 (%) L2: 変位2(μm)
d: 粒径(μm)



2) 図3および図4より同じ試験（圧縮）力でも加熱温度が高いと変位量大きい、すなわち熱可塑性材料であることがわかりました。さらに図5および図6より圧縮率・復元率は各試料共、温度が高くなるにしたがって大きくなる傾向が見られました。したがって、高温で液晶パネルを使用するにあたっては、常温時と同じ力をかけると、回復はするものの変形度合いが大きくなることを考慮する必要があります。

5.まとめ

高温システム付微小圧縮試験機 MCT-211を用いることにより、室温から250℃までさまざまな試料の温度に対する変位特性の有効なデータが得られました。ここでは、液晶に使用されるガラス板上のフォトリソグラフィ加工スペーサの温度に対する変位を測定しましたが、保温材や耐熱材など加熱条件下で使用される材料の力学的温度特性評価にも、本装置が有用です。

定試験力押出形 細管式レオメータによる トナーの温度特性評価

垣尾 尚史
(島津製作所)

1. トナーの温度特性評価

トナーは、直径5 μ m程度の粉末で、レーザープリンタ印刷時には用紙に転写され、温度をかけて紙に定着されます。カラーレーザープリンタでは、この工程を4色分繰り返すことにより、カラー印刷がなされます。4色のトナーの溶ける温度や熔融粘度が異なると、最初に印刷したものが流れたり、定着不足が起こり、印刷品質の低下が起こります。これを避けるためにも、トナーの流動に関する温度特性は、4色のトナーとも同様である必要があります。今回はトナーの温度特性の評価を細管式レオメータを使って測定した例を紹介いたします。



CFT-EXシリーズ外観

2. 昇温法試験による、4色トナーの流出開始温度と1/2法温度

同じカラーレーザープリンタに使われている4色のトナー(シアン・マゼンタ・イエロー・ブラック)で、昇温法試験を実施しました。昇温法により、軟化温度・流出開始温度、1/2法温度、オフセット法温度などの特性値の算出が可能です。

- 1/2法温度 : 流出の開始と終了の中間点温度
- オフセット法温度 : 流出開始ストローク+任意ストロークでの温度

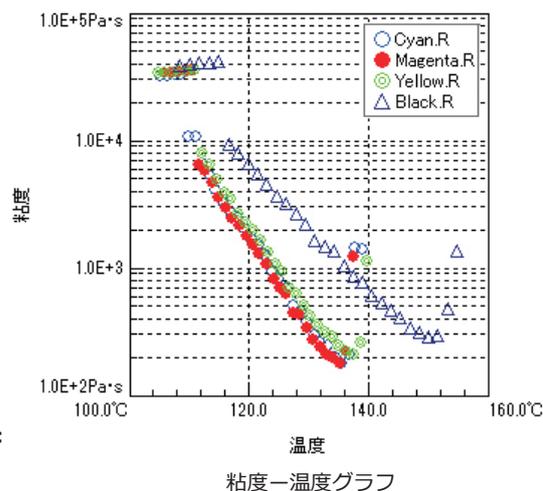
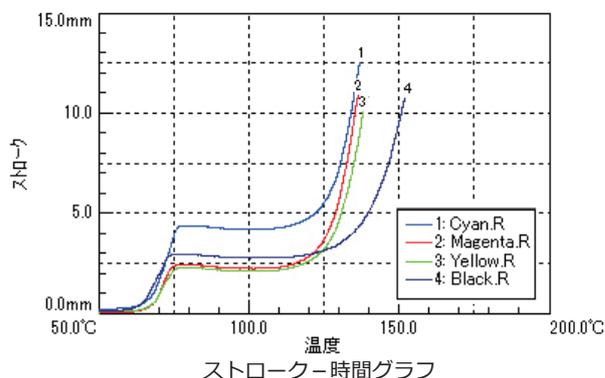
4色のトナーいずれの特性値もほぼ近い値となっており、特にブラックを除いた他の3色の特性値は、ほぼ一致した値となっています。

測定条件

試験方法	昇温法試験
ダイ直径	0.5mm
ダイ長さ	1mm
開始温度	50 $^{\circ}$ C
終了温度	200 $^{\circ}$ C
昇温速度	5 $^{\circ}$ C/min
試験圧力	0.98MPa
予熱時間	240秒
試料量	1g(造粒)

測定結果

試料名	軟化温度 ($^{\circ}$ C)	流出開始 温度($^{\circ}$ C)	1/2法温度 ($^{\circ}$ C)	1/2法粘度 (Pa \cdot s)
Cyan	76.8	105.1	132.5	248.2
Magenta	75.4	105.8	131.8	240.7
Yellow	76.3	104.8	133.5	285.8
Black	73.8	108.5	145.9	402.4



3. まとめ

4色のトナーの流動測定を、定試験力押出形 細管式レオメータで行いました。このように各温度・流動特性がほぼ同じであることがカラーレーザープリンタの印字品質を保つことにつながっており、トナー研究開発・品質管理にCFT-EXシリーズが重要な役割を果たすことが分かります。

ムーニービスコメータによる配合ゴムの測定例

垣尾 尚史

(島津製作所)

1.はじめに

ムーニービスコメータ SMV-301/SMV-301RTは、ゴムのムーニー粘度、スコーチタイムや応力緩和率などの測定を、JIS、ISO、ASTMなどの試験方法に基づいて行うことが可能です。優れた操作性と、温度回復特性を備え、応力緩和測定機能や、ローター回転速度を変化させる試験にも対応でき、ムーニー粘度曲線の記録および測定結果のプリントアウトから統計解析できる豊富な機能を備えた装置です。

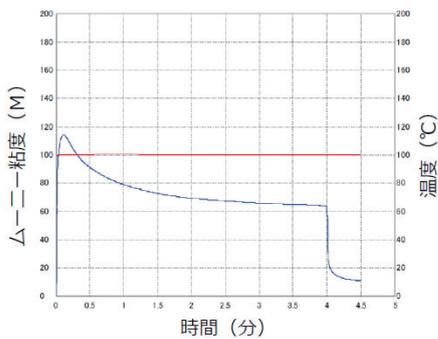
ここではSMV-301RTの測定例として、スチレンブタジエンゴム(SBR)に補強材(カーボンブラック)の配合割合を変えた配合ゴムのムーニー粘度、応力緩和率を測定した例を紹介します。



SMV-301RT外観

2.補強材の配合割合を変えた配合ゴムの粘度測定

純ゴム(充填剤のない配合物)はその強度が低く、一部の用途(輪ゴム等)を除いて殆ど実用には堪えません。そこでカーボンブラック等の補強材で補強して様々な用途に実用化しています。補強材は硬さ、引張り強さ、耐摩耗性などを高める為に使用しており、補強材の量を増やせば強度も上がりますが、ある量を超えると逆に低下することもあります。そこで適切な配合割合を決めるうえで配合割合ごとにムーニー粘度を測定することは重要です。



ムーニー粘度曲線

測定条件

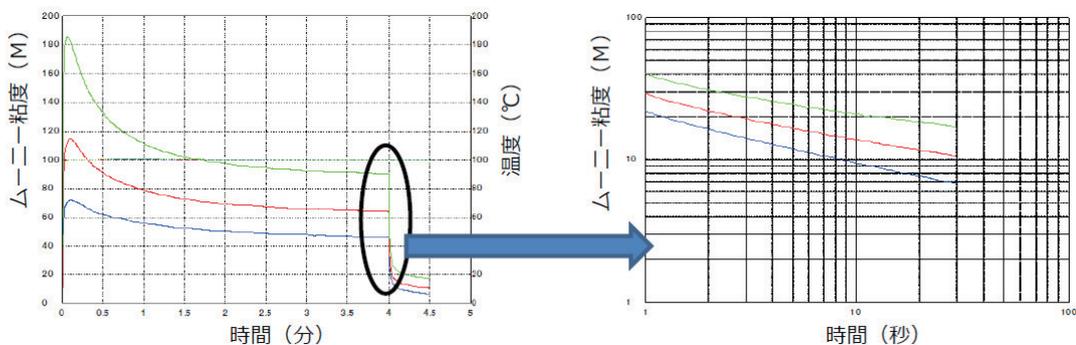
原料ゴム	SBR
補強材	カーボンブラック
試験温度	100℃
予熱時間	1分
ムーニー粘度 検出時間	4分

測定結果

配合割合	ムーニー粘度
含有量60%	46M
含有量80%	64M
含有量100%	90M

3.補強材の配合割合を変えた配合ゴムの応力緩和率の測定

ゴムの応力緩和の推移は、弾性と粘性の組み合わせによるものです。この応力(トルク)の減衰率を時間の関数として求める応力緩和測定方法は、SMV-301RTに標準装備されており、ISO289-4、ASTM D1646に規格化されています。応力緩和は分子量分布、分子鎖、ゲル含量のようなゴムの分子構造と関係があり、練りや加工性を判断することができます。ムーニー試験後、そのまま試料の粘弾性評価が可能です。



測定結果

配合割合	ムーニー応力緩和
含有量60%	0.355
含有量80%	0.312
含有量100%	0.270

4.まとめ

ムーニービスコメータにより補強材の配合割合を変えた配合ゴムのムーニー粘度を測定するだけでなく、応力緩和率を測定することでゴムの加工性を評価することができます。

環境制御対応分析評価装置のご紹介 (1)

材料開発においては、その応用目的に応じて、さまざまな環境下における特性評価が必要になります。ここでは、雰囲気制御を可能とする分析評価システム（表面分析関連装置）をご紹介します。

1. FTIRによる雰囲気制御測定



グローブボックス対応FTIR グローブボックス内に設置された第二試料室

リチウムイオン二次電池（LIB）に使われる材料は、空気中の酸素、水と反応するため、酸素・水を排除したグローブボックス(GB)内で分解、試料作成されます。電池の各種部材の評価には反射法、全反射法（ATR法）が主に使用されます。

資料ご提供：早稲田大学理工学術院 達坂研究室

ATR用密閉型試料クランプ



グローブボックス内でのサンプリング可能

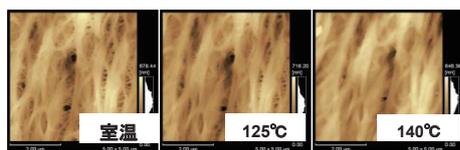
FTIR専用グローブボックス



2.SPMによる雰囲気制御観察



グローブボックス内への設置可能

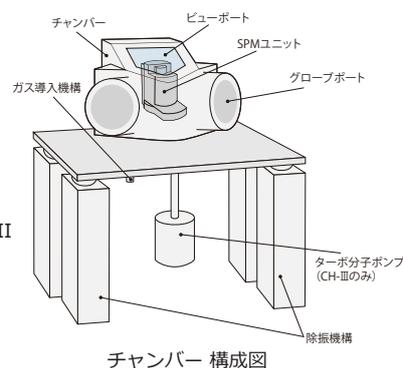


Liイオン電池のセパレータの観察



雰囲気制御チャンバー CH-II/CH-III

大型ビューポートと両袖のグローブにより、チャンバー内部で自由な前処理が可能です。さらに、雰囲気制御チャンバーに対応するオプションを追加することにより、in-situ SPMとして、温度、湿度、圧力、光量、濃度などの制御が可能です。



チャンバー 構成図

3. EPMAによる測定

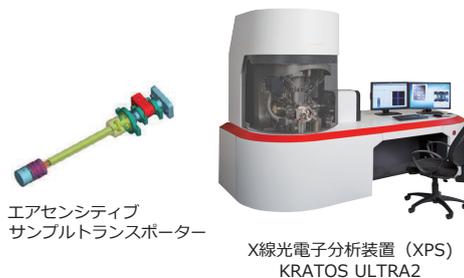


EPMA-1720

トランスファーベッセル

グローブボックス雰囲気のまま、試料移送が可能なトランスファーベッセルをオプション準備。

4. XPSによる測定



エアセンシティブサンプルトランスポーター

X線光電子分析装置 (XPS) KRATOS ULTRA2

グローブボックス雰囲気のまま、試料移送が可能なエアセンシティブサンプルトランスポーターをオプション準備。

環境制御対応分析評価装置のご紹介 (2)

材料開発においては、その応用目的に応じて、さまざまな環境下における特性評価が必要になります。ここでは、雰囲気制御を可能とする分析評価システム（試験機、X線CT装置）をご紹介します。

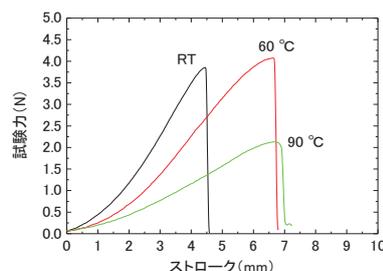
1. 温度制御による強度試験



精密万能試験機AG-1kNX
恒温槽TCR-1W



槽内突き刺し治具



試験結果

リチウムイオン二次電池（LIB）に使われるセパレータは、絶縁性を保ちつつ、Liイオンが移動できる細孔があり、機械的強度も必要な高分子フィルムです。電池の温度が上昇しても機械強度を保つ必要があります。セパレータの温度制御下での突き刺し試験が可能です。

2. X線CT + 材料試験機



マイクロフォーカスX線CTシステム
inspeXio SMX-100CT

X線発生装置



X線検出器

ワークに応力を加えた状態で、CT撮影が可能です。専用の小型材料試験機をCTステージ上に搭載し、引張あるいは圧縮の応力を加えた状態でCT撮影ができます。



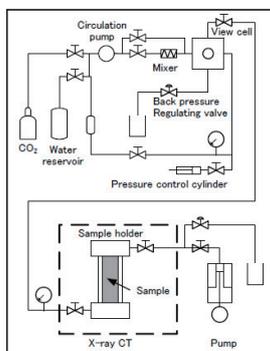
ワーク

CTステージ上に搭載可能な
専用の小型試験機

ストローク：5mm（引張、圧縮とも）
最大荷重：5kN

材料試験機

3. X線CTによる高圧ホルダー内での撮影



X線CTと温度圧力制御装置の複合システム



高圧サンプルホルダー

CO₂の地中貯留研究への応用のための高圧サンプルホルダーでのX線CT撮影



(a) Just after injection (b) After a day

砂岩中CO₂の3次元分布図

資料ご提供：東京工業大学 大学院理工学研究科 機械制御システム専攻 平井研究室

ソフトマテリアル素材の評価項目／特性および当社測定装置／取扱製品名

試験評価項目	素材特性	測定装置／製品名
観察／組成評価	観察	走査型プローブ顕微鏡／SPM-9700HT、SPM-8100FM 3D測定レーザー顕微鏡、ナノサーチ顕微鏡／OLS5000シリーズ、SFT-4500
	非破壊内部観察	X線透視装置／SMX透視装置シリーズ、SMX-CT装置シリーズ
	元素分析	エネルギー分散型蛍光X線分析装置／EDXシリーズ 波長分散型蛍光X線分析装置／XRF-1800
	観察・元素分析	電子線マイクロアナライザ／EPMAシリーズ
	観察・成分分析	イメージング質量顕微鏡／iMScope TRIO
	元素分析・化学状態分析	X線光電子分析装置 (XPS)／KRATOS ULTRA2
材質評価 (研究開発、品質管理)	合成反応解析	探針エレクトロスプレーイオン化質量分析計／DPIMS-2020 直接イオン化質量分析計／DART-MS フーリエ変換赤外分光光度計／IRTracer-100、IRAffinity-15 顕微ラマン分光光度計／inViaシリーズ 光反応量子収率評価システム／QYM-01
	高分離精製	分取用液体クロマトグラフ／分取LCシステム 自動分取精製化システムUFPLC、 超臨界流体クロマトグラフ／Nexera UC リサイクル分取システムRecycle-Assist
	分子量分布、分子量測定	高速液体クロマトグラフ／Prominence、Prominence- i GPCシステム MALDI-TOF型質量分析計／AXIMAシリーズ、MALDI-7090、MALDI-8020
	材質判定	フーリエ変換赤外分光光度計／IRTracer-100、IRAffinity-15、IRSpirit 顕微ラマン分光光度計／inViaシリーズ
	結晶化度	X線回折装置／XRD-6100/7000 OneSight
	色彩測定、光学特性	紫外可視分光光度計／UVシリーズ、SolidSpec-3700
添加物・ 有害物質評価	異臭、発生ガス	ガスクロマトグラフ質量分析計／異臭分析システム、サーマルデソープションシステム
	重金属、微量元素	高周波プラズマ発光分析・質量分析計／ICPシリーズ、ICPMS-2030 原子吸光分光光度計／AA-7000 イオンクロマトグラフ／Prominence HICシリーズ
	添加剤同定・定量	高速液体クロマトグラフ／Nexeraシリーズ、Prominenceシリーズ、iシリーズ 高速液体クロマトグラフ質量分析計／LCMS-8060、LCMS-IT-TOF ガスクロマトグラフ質量分析計／GCMS熱分解システム
	残存溶媒	ガスクロマトグラフ質量分析計／GCMSヘッドスペース分析システム
熱的特性評価	吸・発熱、反応速度	示差走査熱量計／DSC-60 Plus、DTG-60
	比熱容量	示差走査熱量計／DSC-60 Plus
	蒸発・分解、ガス吸着、水分量、耐熱性	示差熱・熱重量同時測定装置／DTG-60
	熱膨張・収縮率、軟化点	熱機械分析装置／TMA-60
物理的特性評価	粒子径分布	粒子径分布測定装置／SALDシリーズ
	細孔分布	自動ポロシメータ／オートポアIV9500シリーズ、3Flex
	比表面積	比表面積／細孔分布測定装置／ジェミニ、トライスター、3Flex
	真密度	自動密度計／アキュピックII 1340シリーズ
機械的性能評価	引張、圧縮、曲げ	精密万能試験機／オートグラフ AG-Xplus、AGS-X 微小強度評価試験機／マイクロオートグラフ MST-I
	硬さ	微小硬度計／HMV-Gシリーズ、ダイナミック超微小硬度計／DUHシリーズ
	摩擦力 (トライボロジー)	走査型プローブ顕微鏡／SPM-9700HT、SPM-8100FM
	疲労ひずみ試験	疲労試験機／サーボパルサ、電磁式微小試験機／マイクロサーボ
	高速引張／高速打抜き	高速衝撃試験機／HITS-Xシリーズ
	粒子強度	微小圧縮試験機／MCTシリーズ
レオロジー特性評価	粘度特性	定試験力押出形 細管式レオメータ／フローテスタ CFT-EXシリーズ
	粘弾性評価	ムーニービスコメータ／SMV-301/301RT
質量評価	比重	比重測定装置 AU/UW/UX/ELBシリーズ
	質量	天秤／電子上ざら天秤、ロードセル式電子台はかり
	水分	電子水分計／MOC63u

装置別索引

装置カテゴリー	測定装置	タイトル	ページ
観察評価	走査型プローブ顕微鏡 / SPM-9700HT、 SPM-8100FM	走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による含水性レンズの 多角的評価	10
		SPMによる高分子材料の局所弾性率評価	11
		SPMによる紫外光照射下KFM測定を用いた 金ナノ粒子集合体の光誘起電荷分布の可視化	12
		金ナノ粒子の粒子径分布 / 粒子形状と光学特性の関係	29
		環境制御対応分析評価装置のご紹介 (1)	53
	3D測定レーザー顕微鏡、ナノサーチ顕微鏡 / OLS5000シリーズ、SFT-4500	構造色を有するフォトニクス材料の評価	13
		自己修復型多機能薄膜 (生物模倣素材) の評価	14
		リキッドマーブルの表面・構造解析と粘着性評価	15
光学分析	原子吸光分光光度計 / AA-7000	AA, ICPを用いたプラスチック中有毒元素の分析	33
	高周波プラズマ発光分析・質量分析計 / ICPシリーズ、ICPMS-2030		
	紫外可視分光光度計 / UVシリーズ、 SolidSpec-3700	スマートフォンを保護するフィルムやガラスの光学特性	28
		構造色を有するフォトニクス材料の評価	13
		金ナノ粒子の粒子径分布 / 粒子形状と光学特性の関係	29
	フーリエ変換赤外分光光度計 / IRTracer-100、IRAffinity-1S、IRSpirit	自己修復型多機能薄膜 (生物模倣素材) の評価	14
		異物分析をサポートする解析ツール —EDX-FTIR統合解析ソフトウェア—	16
		リキッドマーブルの粘着剤の反応解析	20
環境制御対応分析評価装置のご紹介 (1)		53	
光反応量子収率評価システム / QYM-01	薄膜光反応試料の評価システム	21	
クロマト/質量	高速液体クロマトグラフ / Nexeraシリーズ、 Prominenceシリーズ、i シリーズ	高精度MS ⁿ と多変量解析手法を用いた 加硫促進剤の差異解析	36
	高速液体クロマトグラフ質量分析計 / LCMS-8060、LCMS-IT-TOF		
	超臨界流体クロマトグラフ / Nexera UC	超臨界流体クロマトグラフ (Nexera UC) を用いた 類似構造化合物分離への適用事例	22
	高速液体クロマトグラフ / Prominence、 Prominence- i GPCシステム	合成高分子の分子量分布と添加剤の同時分析が可能な GPC分析システム	24
	イオンクロマトグラフ / Prominence HICシリーズ	燃焼-イオンクロマトグラフシステムによる ポリフェニレンスルフィド樹脂中ハロゲンの分析	34
	ガスクロマトグラフ質量分析計 / GCMS熱分解システム	高分子添加剤ライブラリとF-Searchポリマーライブラリを 利用したPy-GC/MSによる樹脂の詳細解析	38
	ガスクロマトグラフ質量分析計 / 異臭分析システム、サーマルデゾープションシステム	自動車内装材から放散するVOC及びSVOCの分析	30
	加熱脱離 (TD) 法による化学製品中の異臭分析	32	
	探針エレクトロスプレーイオン化質量分析計 / DPiMS-2020	DPiMS-2020を用いた化学反応のリアルタイム追跡	19
	直接イオン化質量分析計 / DART-MS	リキッドマーブルの粘着剤の反応解析	20
MALDI-TOF型質量分析計 / AXIMAシリーズ、 MALDI-7090、MALDI-8020	卓上型MALDI-TOFMSによる合成高分子と 関連物質の測定例	26	
X線分析	X線透視装置 / SMX透視装置シリーズ、 SMX-CT装置シリーズ	リキッドマーブルの表面・構造解析と粘着性評価	15
		環境制御対応分析評価装置のご紹介 (2)	54
	エネルギー分散型蛍光X線分析装置 / EDXシリーズ	異物分析をサポートする解析ツール —EDX-FTIR統合解析ソフトウェア—	16
	電子線マイクロアナライザ / EPMAシリーズ	リキッドマーブルの表面・構造解析と粘着性評価	15
		環境制御対応分析評価装置のご紹介 (1)	53
	X線光電子分析装置 (XPS) / KRATOS ULTRA2	XPSによる有機物の化学結合状態解析	18
環境制御対応分析評価装置のご紹介 (1)		53	
X線回折装置 / XRD-6100/7000 OneSight	X線回折法による高分子材料の測定	27	

装置カテゴリー	測定装置	タイトル	ページ
物性分析 (熱)	示差走査熱量計 / DSC-60 Plus	示差走査熱量計 DSC-60 Plus の素材測定例	40
	示差熱・熱重量同時測定装置 / DTG-60	示差熱・熱重量同時測定装置 DTG-60 の素材測定例	41
	熱機械分析装置 / TMA-60	熱機械分析装置 TMA-60 の素材測定例	42
物性分析 (粉体)	粒子径分布測定装置 / SALD シリーズ	ドライウォーターの粒子径分布測定 金ナノ粒子の粒子径分布 / 粒子形状と光学特性の関係	43 29
	自動比表面積 / 細孔分布測定装置 / ジェミニ、トライスター、3Flex	ガス吸着法と水銀圧入法による多孔体評価	44
	自動ポロシメータ / オートポア IV9500 シリーズ		
	自動密度計 / アクビック II 1340 シリーズ	高分子材料の乾式密度測定	45
試験評価	定試験力押出形 細管式レオメータ / フローテスタ CFT-EX シリーズ	定試験力押出形 細管式レオメータによるトナーの温度特性評価	51
	ムーニービスコメータ / SMV-301/301RT	ムーニービスコメータによる配合ゴムの測定例	52
	精密万能試験機 / オートグラフ AG-Xplus、AGS-X 微小強度評価試験機 / マイクロオートグラフ MST-I	スマートフォン用機能性フィルムの機械強度特性評価	46
		環境制御対応分析評価装置のご紹介 (2)	54
	微小硬度計 / HMV-G シリーズ、 ダイナミック超微小硬度計 / DUH シリーズ	ゴム弾性体・樹脂微粒子の表面硬さ試験	47
		自己修復型多機能薄膜 (生物模倣素材) の評価	14
	疲労試験機 / サーボバルサ、 電磁力式微小試験機 / マイクロサーボ	3次元 DIC 解析システムを用いた動的引張試験 ～疲労破壊直前のポリプロピレンのひずみ分布観察とひずみ測定～	48
	高速衝撃試験機 / HITS-X シリーズ	プラスチックの高速引張試験と弾性率測定	49
微小圧縮試験機 / MCT シリーズ	温度条件を変えた液晶スペーサ (柱状) の圧縮試験	50	

測定素材別索引

素材カテゴリー	ソフトマテリアル	測定装置	ページ
プラスチック	エポキシ樹脂	フーリエ変換赤外分光光度計 直接イオン化質量分析計 熱機械分析装置 示差走査熱量計 示差熱・熱重量同時測定装置	20, 40, 41, 42
	発泡プラスチック	自動密度計	45
	液晶スペーサ（フォトリソグラフィ加工スペーサ）	微小圧縮試験機	50
	プラスチック全般	ガスクロマトグラフ質量分析計 高速衝撃試験機	30, 49
	プリブレグ材	示差熱・熱重量同時測定装置	41
	ポリイミド	X線光電子分析装置 示差熱・熱重量同時測定装置	18, 41
	ポリエチレン	原子吸光分光光度計 高周波プラズマ発光分析 自動密度計 示差走査熱量計 X線回折装置 走査型プローブ顕微鏡	11, 27, 33, 40, 45
	ポリエチレンイミン	フーリエ変換赤外分光光度計 直接イオン化質量分析計	20
	ポリエチレンテレフタレート	質量分析計 / MALDI-TOFMS X線光電子分析装置 自動密度計 示差熱・熱重量同時測定装置 X線回折装置	18, 26, 27, 41, 45
	ポリ塩化ビニリデン	自動密度計	45
	ポリ塩化ビニル	エネルギー分散型蛍光X線分析装置 フーリエ変換赤外分光光度計	16
	ポリカーボネート	質量分析計 / MALDI-TOFMS	26
	ポリスチレン	紫外可視分光光度計 ナノサーチ顕微鏡 高速液体クロマトグラフ	13, 24
	ポリドーバミン	紫外可視分光光度計 ナノサーチ顕微鏡	13
	ゴム	ポリビニルピロリドン	赤外顕微システム ダイナミック超微小硬度計 3Dレーザー顕微鏡
ポリフェニレンスルフィド		イオンクロマトグラフ	34
ポリプロピレン		疲労試験機 示差走査熱量計	40, 48
アクリロニトリル-ブタジエンゴム		エネルギー分散型蛍光X線分析装置 フーリエ変換赤外分光光度計	16
液状硬化型ゴム		走査型プローブ顕微鏡	11
ゴム全般		示差走査熱量計 ガスクロマトグラフ質量分析計	30, 40
ゴム粒子		ダイナミック超微小硬度計	47
スチレンブタジエンゴム		ムーニービスコメータ 示差熱・熱重量同時測定装置 熱機械分析装置	38, 41, 42, 52
スルフェンアミド系加硫促進剤		高速液体クロマトグラフ質量分析計	36
フィルム、膜	タイヤ	示差走査熱量計	40
	ニトリルゴム	走査型プローブ顕微鏡	11
	光硬化樹脂薄膜	光反応量子収率評価システム	21
	コーティング膜	微小強度評価試験機	46
	コンタクトレンズ	走査型プローブ顕微鏡	10
自己修復材、自己修復多機能膜	赤外顕微システム ダイナミック超微小硬度計 3Dレーザー顕微鏡 走査型プローブ顕微鏡 微小強度評価試験機	14, 46	

素材カテゴリー	ソフトマテリアル	測定装置	ページ
フィルム、膜	樹脂フィルム	質量分析計 / MALDI-TOFMS X線光電子分析装置	18, 26, 45
	電解質膜	示差走査熱量計	40
	電池セパレータ	示差走査熱量計 熱機械分析装置 自動ポロシメータ	40, 42, 44, 53, 54
	スマートフォン用保護フィルム	紫外可視分光光度計 微小強度評価試験機	28, 46
	ラップ	自動密度計	45
	固体高分子形燃料電池用ガス拡散層	自動ポロシメータ	44
粉体	アルミナスラリー	自動密度計	45
	カーボンブラック	自動比表面積 / 細孔分布測定装置 示差熱・熱重量同時測定装置 熱機械分析装置 ムーニービスコメータ	41, 42, 44, 52
	金ナノ粒子	粒子径分布測定装置 走査型プローブ顕微鏡 紫外可視分光光度計	12, 29
	ゴム粒子、樹脂粒子	ダイナミック微小硬度計	47
	酸化チタン	自動比表面積 / 細孔分布測定装置	44
	炭酸カルシウム粒子	X線透視装置 電子線マイクロアナライザ 走査型プローブ顕微鏡	15
	チタン酸リチウム	自動比表面積 / 細孔分布測定装置	44
	トナー	定試験力押し出し形 細管式レオメータ	51
	ドライウォータ	レーザ回折式粒子径分布測定装置	43
	メラニン模倣ポリスチレン粒子	紫外可視分光光度計 ナノサーチ顕微鏡	13
接着剤	エポキシ樹脂、硬化剤	フーリエ変換赤外分光光度計 直接イオン化質量分析計	20
	リキッドマーブル	X線透視装置 電子線マイクロアナライザ ナノサーチ顕微鏡 フーリエ変換赤外分光光度計 直接イオン化質量分析計	15, 20
ゲル	自己修復膜	赤外顕微システム ダイナミック超微小硬度計 3Dレーザ顕微鏡	14
ペースト		自動密度計	45
ガラス	スマートフォン用保護ガラス	紫外可視分光光度計	28
ペレット	ポリエチレンペレット	自動密度計	45
ペットボトル		自動密度計	45
皮革		ガスクロマトグラフ質量分析計	30
繊維		X線回折装置 自動密度計	27, 45
紙	段ボール	ガスクロマトグラフ質量分析計	32
高分子添加剤	スルフェンアミド系加硫促進剤	高速液体クロマトグラフ質量分析計	36
	酸化防止剤「Irganox®1010」*	高速液体クロマトグラフ	24
	硬化剤「ポリエチレンイミン」	直接イオン化質量分析計 フーリエ変換赤外分光光度計	20
	添加剤ライブラリ	ガスクロマトグラフ質量分析計	38
高分子触媒	金ナノ粒子	粒子径分布測定装置 走査型プローブ顕微鏡 紫外可視分光光度計	12, 29

* IrganoxはBASF SEの登録商標です。

本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。
本製品は、医薬品医療機器法に基づく医療機器として承認・認証等を受けておりません。
治療診断目的およびその手続き上での使用はできません。
トラブル解消のため補修用部品・消耗品は純正部品をご採用ください。
外観および仕様は、改良のため予告なく変更することがありますのでご了承ください。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部 604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

東京支社 101-8448 東京都千代田区神田錦町1丁目3
(03) 3219-(官公庁担当)5631・(大学担当)5616・(会社担当) 5685

関西支社 530-0012 大阪市北区芝田1丁目1-4 阪急ターミナルビル14階
(06) 6373-(官公庁・大学担当)6541・(会社担当) 6556

札幌支店 060-0807 札幌市北区北七条西2丁目8-1 札幌北ビル9階 (011)700-6605

東北支店 980-0021 仙台市青葉区中央2丁目9-27 プライムスクエア広瀬通12階 (022)221-6231

郡山営業所 963-8877 郡山市堂前町6-7 郡山フコク生命ビル2階 (024)939-3790

つくば支店 305-0031 つくば市吾妻3丁目17-1
(029)851-(官公庁・大学担当)8511・(会社担当) 8515

北関東支店 330-0843 さいたま市大宮区吉敷町1-41 明治安田生命大宮吉敷ビル8階
(048)646-(官公庁・大学担当)0095・(会社担当) 0081

横浜支店 220-0004 横浜市西区北幸2丁目8-29 東武横浜第3ビル7階
(045)311-(官公庁・大学担当)4106・(会社担当) 4615

静岡支店 422-8062 静岡市駿河区稲川1丁目1-1 伊伝静岡駅南ビル2階 (054)285-0124

名古屋支店 450-0001 名古屋市中村区那古野1丁目47-1 名古屋国際センタービル19階
(052)565-(官公庁・大学担当)7521・(会社担当) 7531

京都支店 604-8445 京都市中京区西ノ京徳大寺町1
(075)823-(官公庁・大学担当)1604・(会社担当) 1603

神戸支店 650-0033 神戸市中央区江戸町9-3 栄光ビル9階 (078)331-9665

岡山営業所 700-0826 岡山市北区磨屋町3-10 岡山ニューシティビル6階 (086)221-2511

四国支店 760-0017 高松市番町1丁目6-1 高松NKビル9階 (087)823-6623

広島支店 730-0036 広島市中区袋町4-25 明治安田生命広島ビル15階 (082)248-4312

九州支店 812-0039 福岡市博多区冷泉町4-20 島津博多ビル4階
(092)283-(官公庁・大学担当)3332・(会社担当) 3334

島津コールセンター（操作・分析に関する電話相談窓口）  0120-131691
IP電話等：(075)813-1691

<https://www.an.shimadzu.co.jp/>