

スリーボンドの評価技術

はじめに

評価技術はものづくりにおいて大切なアイテムです。自らが作り出したものがどのような性能を持っているのかを正確に判断することは重要です。このためにスリーボンドでは独自の考え方で自社に合った設備と測定手法を構築してきました。今回は、この概略を紹介いたします。

目	次
はじめに	1
1. 観察	2
1-1 光学顕微鏡観察	2
1-2 走査型電子顕微鏡 (SEM)	2
1-3 表面粗さ	2
1-4 寸法計測 (非接触3次元計測機)	2
2. 物理計測	2
2-1 万能試験機による各種強さ測定	2
2-2 トルク計測	2
2-3 耐圧試験	2
3. 特性	2
3-1 作業性調査	2
3-1-1 レオメーターによる流動特性解析	2
3-1-2 沈降速度解析	3
3-2 硬化挙動	3
3-2-1 シール剤・接着剤の硬化過程解析	3
3-2-2 硬化率測定	3
3-2-3 反応速度解析	3
3-3 モジュラス測定	3
3-4 物性調査	3
3-4-1 熱分析	3
3-4-1-1 動的粘弾性測定 (動的熱機械測定)	3
3-4-1-2 示差走査熱量計 (DSC)	4
3-4-1-3 熱天秤 (TGA)	4
3-4-1-4 熱機械分析機 (TMA)	4
3-4-2 各種分析機器によるガラス転移点(Tg)の測定	4
3-4-3 熱伝導率測定	5
3-4-4 ぬれ性	5
3-4-5 電気絶縁特性測定	5
3-4-5-1 体積抵抗率・表面抵抗率	5
3-4-5-2 誘電特定	5
3-4-5-3 絶縁劣化試験	5
3-4-5-4 絶縁耐圧試験	5
4. 定性・定量分析	5
4-1 組成定性	5
4-2 発生ガス分析	6
4-3 特定成分定量分析の前処理について	6
4-3-1 不純物イオン濃度測定	6
4-3-2 低分子シロキサンの定量	6
4-3-3 水蒸気透過性測定	6
4-3-4 分子量分布測定	6
4-3-5 元素分析	6
4-3-6 微量水分測定	6
4-3-7 固形分、灰分の測定	7
4-3-8 微量含有物分析	7
4-3-9 全ハロゲン分析	7

1. 観察

観察は分析の基本です。ただ見るだけではなく拡大観察することによっていろいろなことがわかってきます。目視よりも光学顕微鏡を使用した方が情報量も多くなります。しかし、光学顕微鏡は拡大すると奥行き方向の焦点が合いにくくなりますので、このような場合は走査型電子顕微鏡を使用します。また、接着面の微小な領域の寸法を測ることも重要ですので表面粗さや3次元形状測定なども実施しています。

1-1 光学顕微鏡観察

数cm ~ 100 μ m 程度のもは主にデジタル顕微鏡による観察を実施しています。デジタル顕微鏡は、明るさだけではなく反射を押さえることや、自然光を長めに積算撮影することでより自然な観察ができるようになっていきます。この他に以下のような観察方法もあります。

- ・3Dモードによる形状の拡大化
- ・位相差顕微鏡による分散の確認

1-2 走査型電子顕微鏡 (SEM)

走査型電子顕微鏡は色の情報はありませんが、立体的な映像を観察することができます。観察対象は数cm ~ 0.1 μ mの試験片です。スリーボンドでは小型低真空SEMを採用しています。これは無蒸着の試料をそのまま真空下で観察することが可能なもので、3,000倍程度の倍率までは問題なく観察できます。高分解能撮影が必要な場合は、酸化オスミウムをスパッタリングすることで50,000倍程度の撮影まで可能になっています。また、30mm角程度のものは複数枚の写真を重ねることで、パノラマ撮影を行い1枚の映像にすることができます。このほかに電子線の性質を利用して、元素分析もできるようになっています。

1-3 表面粗さ

加工面の表面粗さを各種パラメーターで計測する装置で、表面の凹凸を工業規格に基づいた表現方法で表します。

1-4 寸法計測 (非接触3次元計測機)

表面の形状を高さ分解能 0.01 μ mで測定する装置です。通常は部分的な計測に使用しますが、使用方法によって測定面の等高線も書くことができます。

2. 物理計測

2-1 万能試験機による各種強さ測定

万能試験機は試料に対し一定速度で変位を与え、その際に発生する応力を測定する装置です。治具を付け替えることにより、試料に対する応力のかけ方を引張り・圧縮・曲げ・はく離等各種の方向へ変えることができます。樹脂の各種接着強さ、樹脂強さ、伸び率、ヤング率等の測定ができます。測定値を規格として使用する場合は、試験片の形状(寸法)に注意が必要になります。

2-2 トルク計測

トルクレンチを使って手動で、嫌気性封着剤やメック(プレコート加工)等のボルト固着剤の締め付けトルク測定、破壊トルク、残留トルクを測定します。

2-3 耐圧試験

液状ガスケットや配管シール剤の耐圧性を測定する試験です。試験方法は実際に治具を組み立てて圧力をかけ、目視で漏れを確認し圧力計で測定値を読むということを行います。液状ガスケットは耐圧試験用フランジを使用し耐圧性を評価します。配管シール剤は配管を組み、耐圧性を評価します。

3. 特性

3-1 作業性調査

3-1-1 レオメーターによる流動特性解析

液状サンプル流動性の評価項目に粘度があります。接着剤・シール材の多くは非ニュートン流体であるため、せん断速度(あるいはせん断応力)を変化させた時に得られる流動曲線でそのサンプルの流動性を評価する必要があります。ストレス制御型レオメーターはトルク制御によって応力をコントロールできるため、ペーストのような粘度の高いサンプルでも評価することが可能です。また、たれ性やレベリング性などの挙動は粘弾性を

用いると使用状況に則した評価をすることができます。

3-1-2 沈降速度解析

透明の容器に液状サンプルを入れ、近赤外線透過光と散乱光を観測することによって、液状サンプル中に含まれる粒子の安定性を評価することができます。例えば粒子が沈降してくれば容器上部の透過光が増え、容器下部の散乱光が増加します。また得られたチャートによって、凝集などの粒子間作用も評価することができます。

3-2 硬化挙動

3-2-1 シール剤・接着剤の硬化過程解析

シール剤・接着剤において硬化を判定することは重要な意味があります。しかし、硬化の現象を化学反応で観測するか、力学的に観測するかで結果が変わってきます。スリーボンドでは両方の考え方でそれぞれ測定ができるように対応しています。最近では反応過程を連続的に観測する方法も進んできました。しかし、硬化を定義することは非常に難しい問題ですので、その時のシール剤・接着剤がどのような状態なのかということを経験法で評価しているというのが現状です。

- ・リアルタイム-FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)で反応経時変化測定
- ・DSC(示差走査熱量計)で発熱反応を観測
- ・レオメーターで粘度変化の観測

3-2-2 硬化率測定

硬化物の反応度合いを評価する方法で、未反応分の発熱量を観測する方法や、赤外吸収スペクトルを利用して、官能基の変化率を観測する方法があります。

- ・DSC
- ・Photo-DSC
- ・FT-IR

3-2-3 反応速度解析

DSCを用いて活性化エネルギーを解析し、ソフト上で状態方程式から反応速度論解析を行い、理論的な反応速度をグラフ化することができます。(図-1)

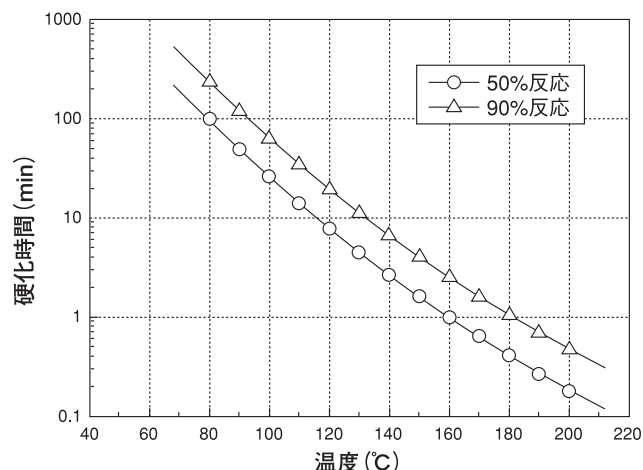


図-1 一液性エポキシ配合樹脂の硬化速度

3-3 モジュラス測定

固体高分子材料の粘弾性を表現する方法としてモジュラスの測定があります。モジュラスには静的なもの動的なものがあります。静的モジュラスは万能試験機により測定し、動的モジュラスは動的粘弾性測定機 (DMA) を用います。測定項目は主に温度による弾性率の変化です。接着力や電気特性等の温度による変化が、粘弾性の温度分散とほとんど同じように変化することがわかっているので、弾性率の温度分散を知ることによってシール剤・接着剤の使用可能温度範囲を推測することができます。

モジュラスの測定は試験片に応力を加えて変形させ、その際の変位量と位相のずれを観測するのでテストピースの形状 (寸法) は重要な要素になります。

このほかに弾性の変化 (復元性) を Creep & Recovery で評価することで硬化物の経時変化を観測することができます。

3-4 物性調査

3-4-1 熱分析

3-4-1-1 動的粘弾性測定 (動的熱機械測定)

動的粘弾性測定 (DMA) は、連続的に温度を変化させながら試料に応力を与えて、それによって発生する変位と位相のずれを測定することで、力学的な性質を評価する方法です。主に温度による弾性率の変化を調べることができます。先にも述べましたが熱時強度の温度分散とDMAで測定した弾性率の温度分散には相関関係があります。

3-4-1-2 示差走査熱量計 (DSC)

DSCは試料室の温度を、制御しながら変化させ、試料と基準物質への熱流束差を、温度の関数として測定します。これにより樹脂の反応熱、比熱、反応開始温度や融点等の転移点の測定ができます。

3-4-1-3 熱天秤 (TGA)

TGAは、温度・時間による試料の重量変化を測定することができます。TGAにより、液体・固体の分解温度・融点・沸点の測定や加熱時の重量変化（加熱減量、アウトガス総量等）を知ることができます。

3-4-1-4 熱機械分析機 (TMA)

TMAは、試料の線膨張率を知ることができます。接着剤の線膨張率や被着体との線膨張率の差を知ることが重要です。異材質の接着面に線膨張率に差があると、膨張率の差で発生する歪みにより、被着体や接着剤自体が破壊し、脱落するなどの不具合が発生することがあります。

3-4-2 各種分析機器によるガラス転移点 (Tg) の測定

シール剤・接着剤等の高分子材料は見かけ上固くても、原子レベルでは分子構造の各部分で運動しています。低い温度では各部分はほとんど動くことができずガラスのように固くなっていますが、ある温度より高い領域では動くようになり、ゴム弾性を示すようになります。この温度のことをガラス転移点 (Tg) といいます。また分子構造の運動状態が変わるということから硬さの他に熱膨張率や比熱、電気特性や、接着力、樹脂強度、耐薬品性等も変化します。

試料の耐熱性の判断基準を室温と同レベルの物性維持とすれば、Tgを測定することでその他の評価をせずに推定して説明する事ができます。ところが高分子材料の場合は色々な分子量分布を持っているので、この温度がある程度の幅を持っています。このため「ガラス転移点」というより「ガラス転移領域」と表現した方が適切です。

Tgを測定する方法はいくつかあり、スリーボンドではDSC、TMA、DMA (DMS)で測定することができます。この時注意しなければいけないことは、

同じ接着剤・シール剤でも測定装置・方法・硬化条件の違いによって得られる Tg は変わってきます。したがってカタログや技術資料に記載されている Tg がどの方法・条件で測定されたデータかを把握しておかないと比較できません。

(1) DSC： DSCで観測するTgは、その前後で分子構造に相転移がおき、比熱が変化する現象を測定しています。一般的には転移し始めの温度を Tg とします。熱力学的には、DSCで測定した Tg が最も信頼できると認識されています。

(2) TMA：TMAによる Tg は、線膨張率が不連続に変化する点（変曲点）になります。変曲点前後の外挿線を Tg とします。反応が完全に終了していない硬化物は、1回目の測定では硬化収縮を観測してしまいます。そこで完全に反応を終了させてから測定し、その結果から Tg を求めます。

(3) DMA (DMS)：E'' (損失弾性率) は試料にかけた応力が戻らず吸収される成分の大きさを表します。Tg領域では分子運動の自由度が大きくなり、E'' (損失弾性率) が大きくなります。DMAでのガラス転移点は E'' のピークを Tg として読み取ります。tan δ ピーク値のほうが E'' ピーク値よりも高くなるので、tan δ のピークを Tg として読んだものもありますが、学術的にはあまり適切でないと判断されており、現在は tan δ で Tg を表現することが少なくなっています。ただし tan δ の結果は実際の使用状況に即した値になる傾向があるので、「見かけのガラス転移点」として利用することもあります。また、DMAの場合は硬化物が完全に反応していなくても変化を観測することができるため、硬化条件を変えた際の Tg の測定に使用します。

3-4-3 熱伝導測定

熱伝導率の測定は熱線法や定常法で行います。通常は 2cm 以上の厚みを持った試料を測定しますが、薄膜の場合は熱線法を利用して測定する方法があります。この他に、映像として表現する方法もあります。

- ・熱線法と定常法のいずれかで測定
- ・サーモグラフィーで熱の移動を観測

3-4-4 むれ性

接触角計で固体表面に対する液体の接触角を測定することで、接着に重要なファクターの一つである樹脂と被着体とのむれ性を知ることができます。また任意の固体表面に対し、表面張力構成成分が既知の液体で接触角を測定することにより、その固体表面の表面自由エネルギー（固体の表面張力）を求めることができます。

3-4-5 電気絶縁特性測定

3-4-5-1 体積抵抗率・表面抵抗率

体積抵抗率は単位体積あたりの電気抵抗、表面抵抗率は単位面積あたりの電気抵抗です。高抵抗測定器を使用してそれらの値を測りますが、体積抵抗・表面抵抗を精度良く測定するには、樹脂と電極の間が密着している必要があります。ASTMやJIS等での測定方法は、樹脂を薄板に成形して、それに電極を押し当てる方法になっていますが、この方法は電極の密着が悪く、測定精度が落ちてしまいます。また、これを改善するために電極として水銀を使用することになっていますが、環境問題への配慮から進められる方法ではありません。スリーボンドでは銅張りガラスエポキシ板で電極パターンを作製し、これと銅板の間に、気泡が入らないように試料を挟んで硬化させ、測定に使用します。この方法で作成した試験片は樹脂と電極が接着しているので良好な密着性を持った試験片です。

3-4-5-2 誘電特性

誘電率・誘電正接とも、数値が小さい方が電気絶縁性に優れているとされています。測定用の試験片は抵抗率測定と同様に電極パターンを持った基板と共通電極になる基板の間に試料を挟み、硬化させて作成します。これによって空気層などの誤差要因が無い試験片ができます。測定装置の測定可能周波数は20Hz～1MHzですが、スリーボンドで使用している試験片の場合、測定可能範囲は100Hz～1MHzになります。一般的に誘電率と呼ばれているのは比誘電率のことです。

※誘電率（ ϵ ）：誘電率とは交流電場において試料内部で発生する分極の度合いを表したものです。

※比誘電率（ $\epsilon \gamma$ ）：材料の誘電率と真空の誘電率の比です。

※誘電正接：誘電正接は電力の損失度合いを表すものです。電気絶縁材料に損失があると発熱したり、発振したりします。

3-4-5-3 絶縁劣化試験

くし歯電極に樹脂を塗布・硬化させ、一定の環境下で直流電圧を印加しながら樹脂の劣化を評価します。また、くし歯電極に銀のようなマイグレーションを起こす材料を使用することで、マイグレーション性試験を行うことができます。

3-4-5-4 絶縁耐圧試験

電気絶縁体を電極で挟んで高電圧を印可すると低電圧の間は微小な漏れ電流が発生しますが、ある電圧に至ると電流が急増し放電が起こり、電極間の絶縁性が失われます。これが絶縁破壊です。従来は、測定値を測定に使用した試料の厚さ（mm）で割って（kV/mm）の単位で表示していましたが、実際には絶縁破壊電圧は試料の厚さに比例しません。絶縁破壊電圧は、試料の厚さに対して累乗近似します。そこでスリーボンドではギャップの異なるテスト基板を作成し、4点以上の結果からグラフ化し、その近似式から絶縁破壊電圧を求めています。

4 定性・定量分析

4-1 組成定性

組成定性とは、試験体の主成分がエポキシ系なのか、シリコン系なのかといった大まかな分類をする分析です。試料をそのまま分析する場合と、ある程度分離してから分析する方法があります。（図-2）

4-2 発生ガス分析

接着剤を使用する際に、接着剤から発生するガスが問題になる場合があります。この調査の方法としてスリーボンドでは重さの変化による総発生ガス量測定と、GC-MS（ガスクロマトグラフ質量分析）による成分分析を行っています。

- ・ TGAで総発生ガス量測定
- ・ GC-MSで成分定性

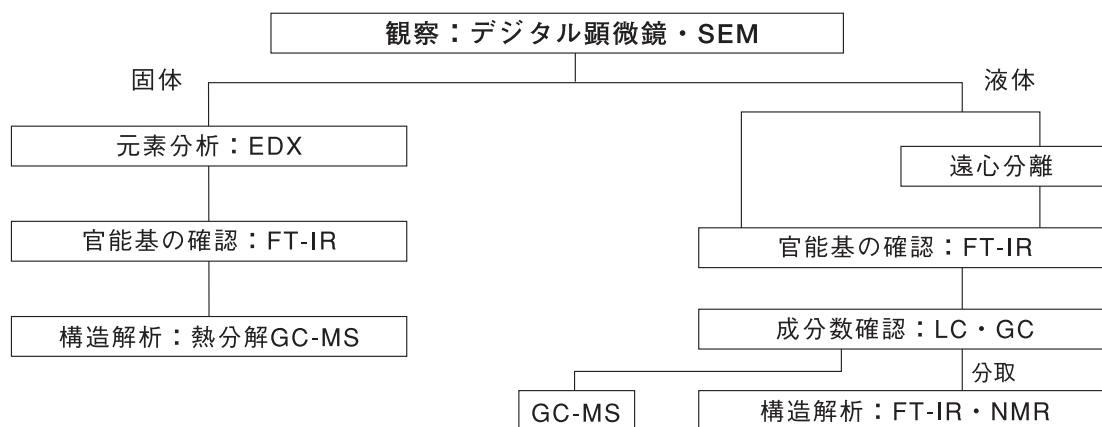


図-2 未知物質の主成分分析方法

4-3 特定成分定量分析の前処理について

4-3-1 不純物イオン濃度測定

不純物イオンとは、接着剤・シール剤の固体表面、あるいはその内部に存在する遊離イオンのことを指します。樹脂中に含まれる不純物イオンは水の存在下で金属の腐食を引き起こします。そのため不純物イオンは少ない方が望ましいと言えます。不純物イオン濃度の評価は、どのイオンを捕捉するかによって決まります。たとえば純水で洗う程度であれば固体表面付着しているイオンを捕捉できますし、高温高压下で抽出を行えば、比較的固体内部に存在するイオンまで捕捉することができます。したがって抽出条件によって濃度が変わってしまうということです。

得られた抽出液の電気伝導度から総イオン濃度を評価する方法とIC（イオンクロマトグラフィー）で含有イオン種に分離し、それぞれを定量する方法があります。

4-3-2 低分子シロキサンの定量

低分子シロキサンは比較的揮発しやすく接点障害を起こす原因となる物質です。これら低分子シロキサンは n-ヘキサンやアセトンなどの溶媒で抽出し、GC（ガスクロマトグラフィー）で定量することができます。

4-3-3 水蒸気透過性測定

水蒸気の透過度合いの表現方法として水蒸気透過率と水蒸気透過度があります。この違いは、水蒸気透過率は樹脂の固有値であるのに対して水蒸気透過度は膜状に加工した試料単体の性能である

ことです。スリーボンドでは水蒸気透過率を差圧式ガス透過率計で測定し、水蒸気透過度をカップ法で測定しています。カップ法は膜の厚さが変わると数値が変わってきます。水蒸気透過度は主に食品用ラップ剤のような寸法の決まったものについて使用されるのが一般的です。

4-3-4 分子量分布測定

溶媒に解ける高分子の分子量分布を測定します。液体クロマトグラフィーの一種であるSEC（サイズ排除クロマトグラフ、GPC）を用いて測定します。通常の HPLC（高速液体クロマトグラフィー）のように吸着などの相互作用による分離ではなく、分子のサイズのみによって分離させる分離技術です。実際の接着剤・シール剤の分析では、使用する分離カラムはターゲットとなる分子量によって選択し、用いる溶媒は接着剤・シール剤の内容物に対して良溶媒であるTHFを多用します。測定結果はポリスチレン標準試料に対する換算値になります。

4-3-5 元素分析

元素の存在比を定量する手法です。サンプル中に含まれる元素分析は、高純度の酸で加熱分解して水溶液化し、ICP-MS法（誘導結合プラズマ質量分析）あるいは原子吸光分析法で定性・定量を行います。各分析法ともに ppm～ppb の分析が可能です。

- ・その他の手法
- ・EDS（Energy Dispersive X-ray Spectrometer）
%オーダーで分析

- ・ ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
%オーダーで分析
- ・ XRF (X-ray Fluorescence Analysis)
元素によってppmオーダーで分析

4-3-6 微量水分測定

サンプル中の微量水分測定法として、カールフィッシャー法を用います。カールフィッシャー法はヨウ素と水の選択的な反応を利用して水分の絶対量を評価する方法です。また装置には水分気化装置も搭載していますので、固体試料やカールフィッシャー試薬に難溶なサンプルでも水分の定量が可能です。%～ppmの分析が可能です。

4-3-7 固形分、灰分の測定

(1) TGAで熱分解

TGAを用いて試料を窒素雰囲気中で550℃（シリコンは900℃）まで加熱し、有機成分を熱分解し樹脂中の有機成分と無機成分の比率を測定することができます。

(2) 固形分計量器

加熱乾燥重量測定法により、樹脂中の水分・固形分・揮発分を測定することができます。

4-3-8 微量含有物分析

HPLCまたはGCで測定サンプル中の微量成分を極性の違いなどによって分離し、標準物質の保持時間と検出量を比較することで定性・定量を行います。熱を加えても分解せず、ガス化するサンプルはGCで分析します。また、熱に対して不安定なサンプルやガス化しないサンプル、また成分ごとに分取し、他の分析機器を用いて分析するような場合にはHPLCを用います。

4-3-9 全ハロゲン分析

サンプル中の全ハロゲン（F、Cl、Br、I）量を定量する方法として燃焼フラスコ法があります。この方法は作業者のスキルや実験環境からの汚染によってデータの精度が左右されます。スリーボンドでは燃焼吸収の前処理装置と分析装置であるイオンクロマトグラフが一体となった装置を使用することによって分析環境によらず、高感度にハロゲンの定量ができます。

おわりに

スリーボンドの研究・開発における分析および評価技術のコンセプトは、「お客様の立場で判断する」ということです。そのために構造解析の設備よりも特性・物性調査の設備が多くなっています。また、工業規格にとらわれない本来必要とされる情報は何かを追求した測定方法を開発しています。

株式会社スリーボンド 研究開発本部

技術部 技術サービス課 市川 直人
後藤 隆生
桐生 竜浩



企画 株式会社 URC 編集室
編集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15
スリーボンドビル2F
電話 03(5447)5333
発行 株式会社 スリーボンド
東京都八王子市狭間町1456
電話 042(661)1333(代)