

テラヘルツイメージングによる樹脂接着層の 温水劣化挙動の in-situ 評価

倉橋直也*¹服部悟*²松延剛*³

【要 旨】

本研究では、ポリプロピレン板をシアノアクリレート系接着剤で接合した試験体について温水浸漬試験を行い、テラヘルツイメージングによって被着材層間に存在する接着剤の温水劣化挙動を非破壊的に評価し得るかを検討した。その結果、接着部に内包される剥離等の欠陥及び加水分解に伴う脱離現象が、透過率をパラメータとすることで非破壊的に観察できることが明らかとなり、本論では従来まで難しかった接合下にある接着剤の in-situ な評価手法としてテラヘルツイメージングを適用できることを示した。

1 はじめに

接着剤を用いた樹脂部材の接合は広く行われているが¹⁾、接合状態にある接着層の劣化状態を直接的に分析する方法が無いことから、剥離・破損等の不具合が生じた後に原因を解析することが一般的な流れとなっている。したがって、接合状態にある接着剤の劣化状態を非破壊的に評価することが出来れば、接着部材の予想外のトラブルを未然に防止することが期待できるため、これを実現し得るような評価手法が望まれている。

ここで、テラヘルツ波は 0.1~10THz までの間の周波数を持つ電磁波として定義され、紙やプラスチック、セラミックス等の非電導材料への優れた透過性を有することを特徴とする²⁾。近年になり、フェムト秒レーザーを用いた安定的なテラヘルツパルスの発生手法が確立されたことから、ポスト 5G を見据えた同帯域における物性の調査が活発に行われているほか、高分子材料の構造分析

手段としての応用²⁾やX線に代わる安全な透過検査用の光源³⁾など様々な分野や用途において検討が進められている。このような中で、筆者らはテラヘルツ波の非電導材料に対して優れた透過性を持つという点に着目し、樹脂材料と接合状態にある接着剤の劣化挙動を評価する手法としても適用出来るのではないかと考えた。

そこで、本研究では接着剤の主な劣化要因となる加水分解を念頭に、接着剤で接合した樹脂板に対して温水浸漬試験を行うことで、意図的に接着剤を劣化させたモデル試験片を作成し、テラヘルツ波の分光分析から得られるテラヘルツイメージングから接合下にある接着剤の劣化挙動を非破壊的に評価し得るかを検討した。

2 実験方法

2.1 使用材料

本研究では、テラヘルツイメージングにより被着材の層間に存在する接着剤の劣化を評価することを目的とするため、モデルとして取り上げる試験片に関しては、テラヘルツ帯における被着材の吸収能が低く、接着剤の吸収能が適度にあるよ

*1 基盤技術課 副主査

*2 基盤技術課 主任研究員

*3 応用技術課 主任研究員

うな組み合わせとすることが望ましい。そのため、市販されている汎用樹脂からポリプロピレン・ポリエチレン・ポリスチレンの3種、同じく市販の接着剤からウレタン系、SBR系、クロロプレン系、エポキシ系、シアノアクリレート系の5種を選択し、2.4節に述べる方法により0.1~3THzの周波数域での吸収係数の測定を行い、使用する材料の選定を行った。その結果、図1及び図2に示すとおり、ポリプロピレン（アズワン製 PPN-051001：以降、PPと称する）が3種の中で吸収能が最も低く、シアノアクリレート系接着剤（セメダイン製 PPX：以降、PPXと称する）がブロードな吸収能を持つことが分かり、これらの組み合わせが目的に照らして最も適当な組み合わせであると考えられるため用いることとした。

2.2 試験片の作成

試験片への加工に際しては、引張せん断試験に供するものについてはPPを幅15mm×長さ45mm、テラヘルツイメージングに供するものについてはPPを幅30mm×長さ60mmに各々所定の枚数を切り出したのち、専用で作成したガイドを用いて接着する範囲が、前者は15mm×15mmに、後者は30mm×30mmとなるようにPPXにて2枚を接着し、クリップを用いて一定の負荷を与えながら室温下で24時間静置して試験片を作成した。例として、引張せん断試験用試験片の概略を図3に示す。ここで、テラヘルツイメージングに供した試験片については接着部に含まれる欠陥がどのように像に反映されるかを確認するため、若干の剥離部と気泡を予め含むものを用意した。

2.3 温水浸漬試験

作成した試験片について、接着部に加水分解による劣化を生じさせるために温水浸漬試験を実施した。温水浸漬試験は、温水バス（BIOER製

N3-4）を用いて80℃一定に保温した4Lの温水中に24時間、48時間、96時間、192時間、384時間、768時間の6つの時間条件で浸漬を行い、引張せん断試験に供する試験片については各浸漬時間あたり20本ずつ用意し、テラヘルツイメージング用の試験片については同一の対象についての経時的な変化を捉えるため1本を用意した。なお、試験にあたり試験片の浮き上がりによる温水との接触ムラを防止するため、ガラス製の錘を含めたテフロン製のメッシュ袋に試験片を内挿することで完全に水没させている。

また、浸漬に伴う試験片の吸水による影響を検討するため、引張せん断試験に供する試験片については、各浸漬時間に到達した時点で電子天秤（アズワン製 ITX-220）を用いて重量を測定するとともに、マイクロメータ（ミットヨ製 MDC-25MX）を用いて接着部中央の厚みをそれぞれ測定した。

2.4 引張せん断引張試験

温水浸漬試験により試験片の接着強度に及ぼす影響を把握することを目的に引張せん断試験を実施した。引張せん断試験は、万能材料試験機（インストロン製 Type1122）を用いて、室温下においてクロスヘッド速度10mm/minで試験片の

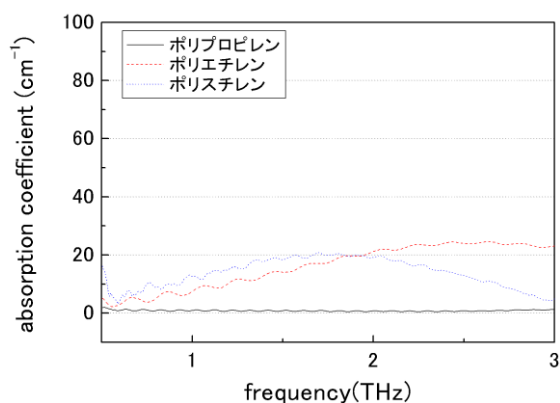


図1 汎用プラスチックの吸収係数

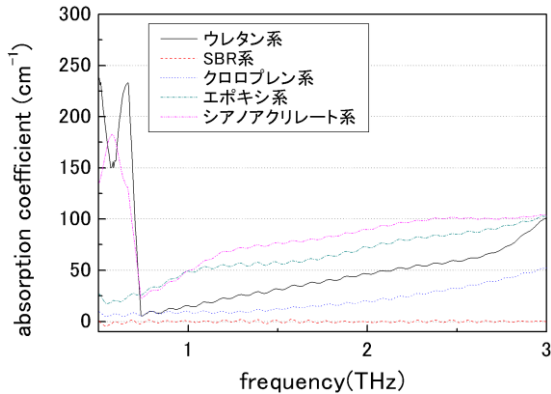


図2 市販接着剤の吸収係数

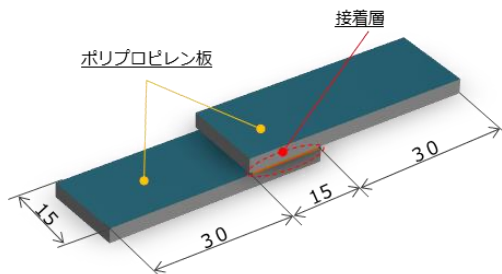


図3 引張せん断試験用試験片の概略

長手方向にせん断荷重を与え、測定された最大荷重値を接着部の面積で除することで引張せん断応力を求めた。各浸漬時間ごとに試行回数は20回とし、得られた引張せん断応力の分布から抽出した平均値及び標準偏差を求めた。

2. 5 テラヘルツ分光分析及びイメージング

テラヘルツ帯の分光分析については、図4に示すテラヘルツ非破壊検査装置（アドバンテスト製 TAS7500）のテラヘルツイメージングユニットの透過測定モードを用いて、0.1～4 THz の周波数範囲において周波数分解能を3.6GHz、積算回数を4,096回として、室温下でドライエアパージを行う雰囲気中で測定を実施した。また、テラヘルツイメージングについては、使用するユニットおよび周波数分解能を上述の分光分析と同様とした

うえで、積算回数を256回、スキャンピッチをX軸及びY軸ともに0.8mmとして40mm×40mmの範囲を2,500点測定し、各測定点の0.1～4THzの帯域における平均透過率を専用のソフトウェアを用いてカラーマッピングすることで像を得た。

なお、分光及びイメージングのいずれの測定を行う場合でも、測定物については予めドライエアパージを行うチャンバー内に1時間静置することで、試料に付着する水分が測定結果に及ぼす影響を低減するよう配慮した。

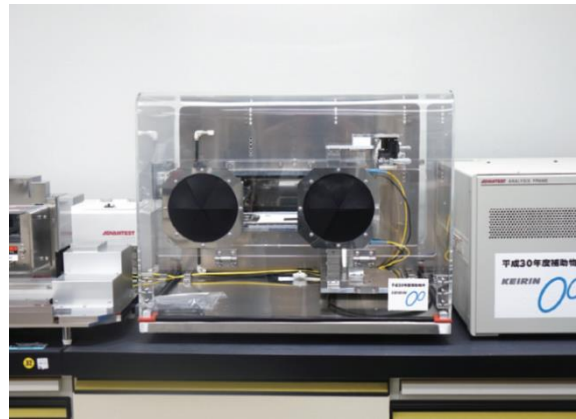


図4 テラヘルツ非破壊検査装置外観

3 結果及び考察

3. 1 試験片の吸水変化とテラヘルツスペクトル

温水浸漬試験に伴う試験片の吸水状態を把握するため重量及び接着部の厚みについて、浸漬前の値を基準とする変化率を浸漬時間で整理した結果を図5に示す。

図より、浸漬後192時間までに重量が0.2%程度、接着部の厚みが0.5%程度増加しており、それ以降の時間はごく緩やかに微増していることが分かる。このことは浸漬開始後に速やかに試験片への吸水が始まり、おおよそ192時間までの間に吸水がほぼ飽和したことを示している。

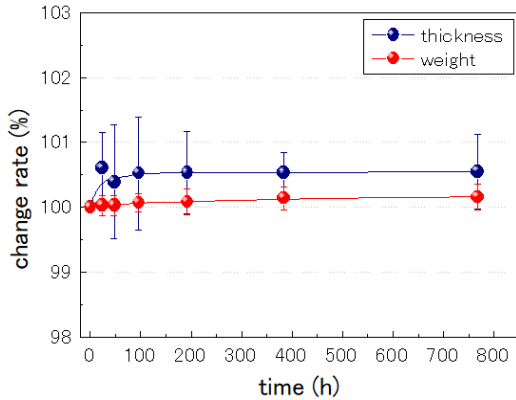


図5 温水浸漬試験による試験片の重量と接着部厚みの変化

ここで、ポリプロピレン樹脂単体での吸水率は 20℃、20 時間の浸漬条件でおおよそ重量変化率は 0.03%以下との報告がなされており⁴⁾、本研究における浸漬温度と時間の相違は一定考慮するとしても今回観測された重量変化率と大きく乖離することから、本試験片での吸水現象が PP 樹脂ではなく接着剤において主に生じているものと考えられる。

そこで、所定時間の温水浸漬を行った試験片について PP と接着剤に分離してから各々テラヘルツスペクトルの測定を行った。測定したスペクトルについて、浸漬前の値を基準に規格化した透過率と浸漬時間の関係を周波数毎に整理したものを図6、図7に各々示す。

両図より明らかなおろり、PP に関してはいずれの周波数においても時間変化がほぼ生じないのに対して、接着剤については浸漬時間の経過とともに透過率は大きく増減を伴って変動し、その傾向はいずれの周波数においても見ることができる。

以上のことから、今回実施した温水浸漬操作により試験片接着部において加水分解が生じやすい状況を作り得ていることが確認できたほか、接着剤における加水分解による影響がテラヘルツ帯での透過率によって捉えうる可能性が示された。

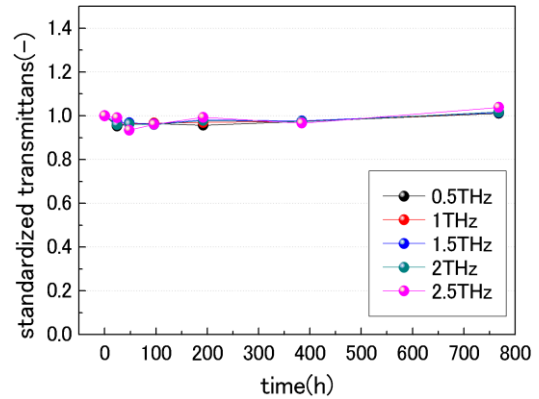


図6 PP のテラヘルツスペクトルの時間変化

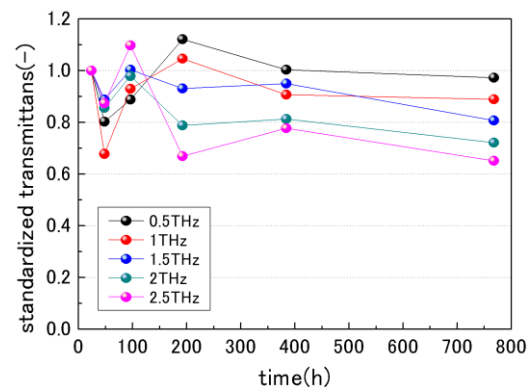


図7 PPX のテラヘルツスペクトルの時間変化

3. 2 浸漬時間と接着強度の関係

前節の結果により、接着部において加水分解が生じ得る状況にあることが分かったことから、具体的に接着剤としてどの程度の劣化が生じているのかを把握するため引張せん断試験を行った。

破断時の引張せん断応力を浸漬時間で整理した結果を図9に示す。図より、浸漬開始から 192 時間までの間で引張せん断強度は当初の約 27% にまで急激に低下し、以降については 768 時間にかけてごく緩やかに低下していくことが分かる。このことは、温水浸漬操作によって試験片の接着部に加水分解に伴う劣化が生じていることを裏付ける結果と言える。

ここで、引張せん断強度の時間変化の傾向に着目すると、重量及び接着部の厚みの変化と同様

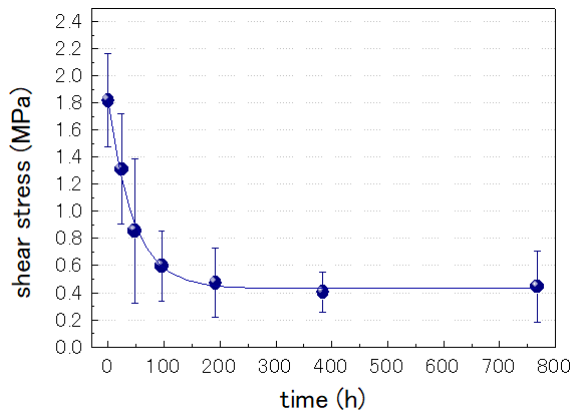


図8 引張せん断応力と温水浸漬時間の関係

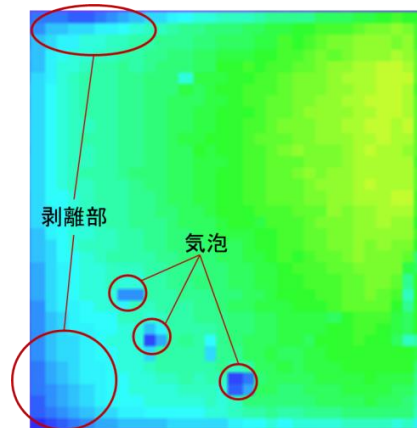


図9 浸漬前の接着部のテラヘルツイメージング像

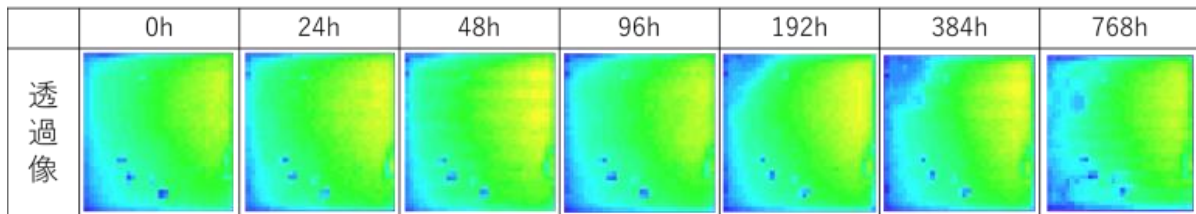


図10 接着部のテラヘルツイメージング像の経時変化

に、192 時間を境に曲線が緩和する傾向を示していることが分かる。これらの結果を合わせて考えると、192 時間を境界として、接着材の劣化挙動が変化したことが推測され、浸漬初期の引張せん断強度の急激な低下は接着剤の吸水に伴う膨潤が主な要因となっており、それ以降に示すゆるやかな強度低下は徐々に接着材自体の分解が進んだために生じた可能性が考えられる。

3. 3 テラヘルツイメージングによる in-situ 観察

前節までの検討において、温水浸漬した接着剤に関して吸水に伴う膨潤と加水分解に伴う接着剤の脱離といった二つのプロセスにより劣化が進展している可能性が分かった。このことから、温水浸漬試験を実施した試験片について接着部に着目したテラヘルツイメージングを行った。

まずは、図9に基準となる浸漬試験前の試験

片について透過率に基づいてイメージングした結果を示す。ここで、イメージング像に関して、青透色に表示される部分の透過率は低く、黄色部分は過率が高いことを示している。

図より、予め接着部に設けた剥離及び気泡といった欠陥について、透過率の低下という形で明確に像に描画されることが分かる。これらの欠陥部の透過率低下の原因としては、上下の樹脂板の間が接着剤ではなく空気層となることから、テラヘルツ波の透過経路における屈折率の差が増大し

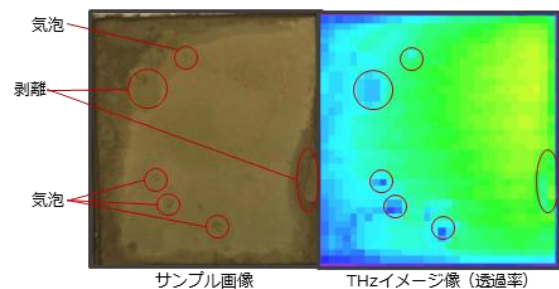


図11 768時間浸漬後の接着部とテラヘルツイメージング

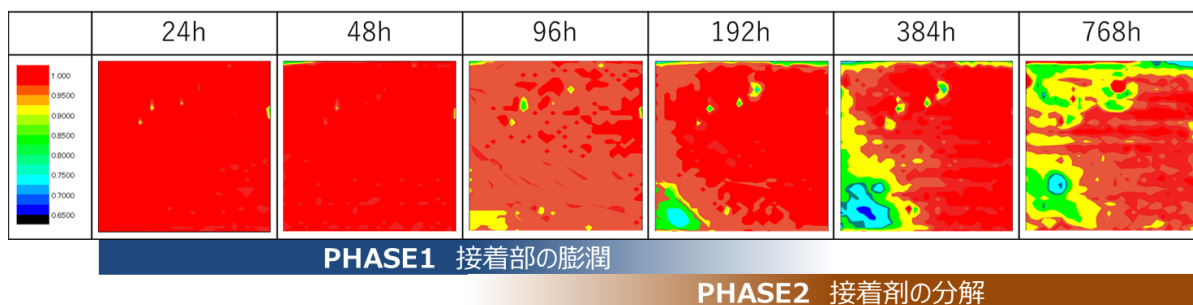


図 12 温水浸漬前の接着部を基準とする変化率をパラメータとするテラヘルツイメージング像の経時変化

たために、層間反射が顕著に生じたことで透過損失が増えたものと考えられる。このように、テラヘルツイメージングによって接着部に存在する欠陥を非破壊かつ可視的に捉え得ることが分かった。

次に、テラヘルツイメージングにより得た像を浸漬時間の経過に沿って並べたものを図 10 に示す。図より、96 時間までは剥離した部分を起点として徐々に透過率の低下する領域が拡大しており、192 時間以降は顕著に内部にまで透過率の低下が進行し 768 時間の段階では気泡と繋がる形で半分程度の領域において透過率が低下した。

ここで 768 時間の浸漬試験を実施した後の実際の接着部とテラヘルツイメージングの結果を比較したものを図 11 に示す。

図内において見比べると、実際の接着部で温水浸漬によって接着剤が加水分解して脱離した部分について、テラヘルツイメージング像でも透過率の低下によって現わされているように、テラヘルツイメージングで被着材の層間に存在する接着剤の状態が正確に反映されていることが分かる。

以上のように、接着部に関して透過率像によるテラヘルツイメージングを行うことで分解に伴う接着剤の脱離を捉えられることが分かった。なお、図 10 において 384 時間と 768 時間のイメージング結果において右上部分に透過率の増加が一部見られるが、これは脱離過程にある接着剤がテラヘルツイメージングの測定にあたり乾燥空気に触れたことで再付着したことで生じているものと

考えられる。

さらに、詳細にテラヘルツイメージングにより得られた結果を吟味するため、浸漬前の接着部の各測定点の透過率で、以降の浸漬時間における同一点の透過率を除いたものをイメージングした結果を図 12 に示す。

図より、48 時間までは透過率に大きな変化は見られないが、96 時間以降から透過率の減少が全領域に展開し始め、さらに 192 時間を境として透過率の低下が顕著に進行していることが分かる。

このことは、温水浸漬に伴う接着剤の劣化挙動は膨潤と分解のプロセスに分かれており、このマッピングによる結果は接着剤の膨潤が一定程度済んだ段階で分解・脱離のプロセスに移行していくことを裏付けている。このように、テラヘルツイメージングにおける透過像だけでは予兆が見られないような場合であっても、その変化率を見ることでより詳細に接着槽の劣化挙動を捉え得ることが分かった。

これらのように、透過率をパラメータとするテラヘルツイメージングによって接着部に含まれる欠陥や劣化に伴う分解・脱離といった現象を捉え得ることが分かったが、接着剤の劣化初期に生じていると考えられる接着剤の膨潤現象については今回のイメージング条件では捉られず、例えばテラヘルツパルスの位相などの厚さの変化に対して鋭敏なパラメータを用いることで可視化できる可能性があるが、詳細な条件検討については今後

の課題としたい。

4 まとめ

本研究では、ポリプロピレンとシアノアクリレート系接着剤を用いた接合試験片に温水浸漬試験を実施し、接着部の劣化挙動をテラヘルツイメージングによって評価を行い得るかについて検討した。その結果、以下に示す知見を得た。

①温水浸漬試験を実施することで接着剤の加水分解による劣化を再現することができ、本研究の浸漬条件において196時間を境界として試験片の吸水現象及び接着強度が大きく変化

する。

②接着部に存在する剥離及び気泡などの欠陥や、加水分解の進行に伴う接着剤の分解・脱離プロセスについて、透過率をパラメータとするテラヘルツイメージングによって in-situ での評価ができる。

(参考文献)

- 1) M. AKIMOTO, *adhesion*, 54, 6(2018)
- 2) H. SATO, *adhesion*, 54, 10(2018)
- 3) R. HUKASAWA, *J. JSPE*, 82, 3(2016)
- 4) 本間 精一, “射出成形の不良対策”, p29