集成材中の水性高分子ーイソシアネート系接着剤分布の X線非破壊計測手法の開発^{*1}

村井彩花^{*2}, 田中 孝^{*3}, 山田雅章^{*3}

Nondestructive Evaluation of Water-based Polymer-isocyanate Adhesive Distribution in Glued Laminated Timber Using X-rays^{*1}

Ayaka MURAI^{*2}, Takashi TANAKA^{*3} and Masaaki YAMADA^{*3}

The objective of this study was to develop a nondestructive method using X-rays for evaluating the distribution of adhesive resin in laminated timber glued with a water-based polymer-isocyanate adhesive (glulam). X-ray radiographs of laboratory-produced glulam were taken before and after gluing. The distribution of adhesive resin in glulam was evaluated by comparing brightness values on the radiographs. Two validation experiments revealed that the method showed high accuracy in estimating both the average and local spread rate and could provide a clear visualization of quantitative trends in the distribution of resin in glulam. The method allows us to nondestructively evaluate the distribution of the studied adhesive resin in each glulam, suggesting that X-rays are not only useful for various fundamental studies relating to wood adhesives but also suitable for industrial application.

Keywords : water-based polymer-isocyanate adhesive, glued laminated timber, nondestructive evaluation, adhesive spread rate, X-ray densitometry.

本研究の目的は、水性高分子ーイソシアネート系接着剤で接着した集成材中の接着剤塗布量分布を、そのX線透過像から得られる情報から非破壊的に推定する方法を開発することであった。集成材のX線透過像を接着前と接着後の2段階に渡って撮影し、それら2段階におけるX線透過像の濃淡値を比較することにより、集成材接着面における2次元的な接着剤塗布量分布を推定する手法を提案した。妥当性検証の結果、本手法は精度の良いものであり、とくに集成材の接着面における接着剤の多い部分、少ない部分といった分布傾向をうまく可視化できることが示された。この手法は接着剤の2次元的分布を集成材ごとに非破壊で測定可能であることから、木材接着に関するさまざまな基礎研究への活用だけでなく、産業的な応用も期待できる。

^{*1} Received September 7, 2016; accepted December 21, 2016. 本報告の一部は第33回日本木材加工技術協会年次大会（2015年9月、札幌）、および第66回日本木材学会大会（2016年3月、名古屋）で発表した。

^{*2} 静岡大学農学部 Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka 422-8529, Japan

^{*3} 静岡大学大学院農学領域 College of Agriculture, Academic Institute, Shizuoka University, Shizuoka 422-8529, Japan

Corresponding author: T. Tanaka (tanaka.takashi@shizuoka.ac.jp)

1. 緒 言

木材の主要な利用先の一つが建築用途であるが、そこでは強度性能の明確な製品が供給されることが望ましい。しかし木材は生物材料であるため、強度等の物性を同一製品すべてについて一定にすることは難しい。そのばらつきを低減させることを目的の一つとして、これまでにさまざまな木質材料が開発されてきた。しかし、たとえ木質材料であっても、その製造工程で接着剤の過浸透、浸透不足、不均一な塗布状態といった問題が生じることがあり、それらが強度などの諸性能に影響を及ぼしうる。そのため、通常は強度性能を確認するための抜き取り検査が行われているが、ここで当然ながら、強度性能が抜き取り検査された製品は少なくともその一部分が破壊されるため、その製品自体が製品として流通することはない。

木質材料に含まれる接着剤の塗布状態を観察するための手法として、これまで光学顕微鏡¹⁾や走査電子顕微鏡²⁾を用いて木質材料の断面を観察する方法が用いられてきたほか、蛍光顕微鏡を用いて木材への接着剤浸透を観察する手法³⁾や走査型レーザー顕微鏡を用いて同様の観察を行う手法⁴⁾など、木質材料に含まれる接着剤の分布状況のさまざまな観察手法が提案されてきた。しかしこれらの手法は、いずれも観察したい部分を実際に切り出してその表面またはその直下のみを観察する手法であることから、やはり製品の品質検査などの産業的な応用には結び付きにくい。

X線を用いた測定方法は、既に木質ボード原料の密度管理や異物検知⁵⁾に実用化されているほか、X線デンストメトリと呼ばれる手法が木質材料中の水分分布測定⁶⁾や木材中の塩化セシウムの濃度分布計測⁷⁾に活用されており、木材および木質材料の内部を非破壊に探索可能な手法として注目されている。木材接着の分野においても、X線透過像に写りやすいルビジウム⁸⁾やヨウ素⁹⁾などの元素を接着剤に加えることにより、X線CT装置上で木質材料内部の接着剤分布状況を非破壊的に観察する手法が提案されている。しかしこれら木質材料内部の接着剤分布状況を確認する手法は、いずれも接着剤に本来の配合とは異なる成分を追加することで実現しており、木材接着の基礎研究には非常に有用である一方、製品の品質検査などの産業的な応用に結び付くものではない。木質材料に含まれる接着剤を、その木質材料に一切手を加えずに、また接着剤に本来の成分とは異なる成分を一切追加することなく非破壊的に観

察する手段が存在すれば、製品の全数検査技術のような産業的応用も可能と考えられるが、筆者らの知る限りそのような手段は存在しない。

先にわれわれは、水性高分子-イソシアネート系接着剤(API)が木材よりもかなり大きなX線質量減弱係数を持ち、さらにそれがX線管電圧に依存することを明らかにし、適切な管電圧を選定することで木質材料に含まれる成分のうちAPIのみを強調したX線透過像を得ることができることを報告した¹⁰⁾。APIには木材の主成分である炭素、水素、酸素よりも原子番号の大きな元素であるカルシウムがかなりの割合で含まれていることがX線質量減弱係数の増大に影響したと考えられた。この強調画像を利用することにより、木質材料の製品に一切手を加えずに、また造影剤等を一切接着剤に加えることなく、その製品に含まれる接着剤の分布状況を非破壊的に観察する手法を開発することができる可能性がある。そこで本研究では、APIで接着した集成材中のAPIの塗布量分布を、X線透過像撮影により得られる情報のみから非破壊的に推定し、可視化する方法を開発することを目的とした。集成材のX線透過像を接着前と接着後の2段階に渡って撮影し、それら2段階のX線透過像の輝度値に対してそれぞれアクリル板の厚さに相当する分布(アクリル当量厚さ分布)への変換を行うという既報⁷⁾の手法を適用したのち、この2画像間のアクリル当量厚さ分布の差から5×5mmメッシュの塗布量分布を推定した。同様な手法によりAPIのシート状硬化物をラミナに挟んで撮影したX線透過像からシートの面密度分布を推定し、当該シートを格子状に切断して得た真の面密度分布と比較することで、本手法の精度を検討した。

2. 実 験

2.1 試験体

寸法240×120×10 mm (L×R×T)、平均気乾密度0.50 g/cm³の北米産シトカスブルース(*Picea sitchensis*)ラミナを18枚用意し、恒温恒湿室(20℃、65%RH)で30日間以上調湿した。各ラミナの気乾密度はTable 1のとおりであった。また、鹿印ピーアイボンド(TP-111, 株式会社オーシカ)に指定の架橋剤(H-3M, 株式会社オーシカ)を指定の比率で(15部)混ぜたものを作成し、これを本研究で使用するAPIとした。また、X線透過像撮影の際に同時に写し込むための、アクリル(Poly(methyl methacrylate); PMMA)製の厚さの異なる7枚の板(平均密度1.183 g/cm³, 厚さ: 2.04, 6.07, 9.98,

Table 1. Specification of glulam.

Glulam No.	Lamina No.	Lamina Density (kg/m ³)	Average adhesive spread rate (g/m ²)
1	1	0.45	117
	2	0.54	
2	3	0.45	141
	4	0.48	
3	5	0.54	242
	6	0.47	
4	7	0.48	244
	8	0.54	
5	9	0.51	247
	10	0.47	
6	11	0.47	342
	12	0.49	
7	13	0.54	355
	14	0.54	
8	15	0.53	348
	16	0.53	
9	17	0.51	—
	18	0.52

Fig. 1. Schematic of the X-ray apparatus.
Notes: PMMA, Poly (methyl methacrylate).

Fig. 2. X-ray radiographs of glulam No. 8.
Notes: a) before gluing, b) after gluing. Each pixel becomes whiter as the X-ray intensity decreases.

15.03, 20.01, 25.99, 30.09 mm)を用意した。

2.2 接着前集成材のX線透過像撮影

ラミナを2枚ずつ重ね、この側面をマスキングテープにより固定し、計9体の接着前集成材を作成した。これらをターゲットにタングステンを使用したX線透過像撮影装置(M-100特, 株式会社ソフテックス)とX線デジタルスキャナ(NX-06SN, 株式会社ソフテックス)に設置し(Fig. 1), 試験体の脇に前述の7枚の亚克力板を設置し、接着面に垂直な方向からX線を照射し、12 bit グレースケールX線透過像を得た(Fig. 2a)。ここで撮影条件は、APIが管電圧20 kV付近でもっとも写りやすくなる¹⁰⁾ことを考慮し、管電圧20.3 kVを用いた。管電流3.00 mA, 露光時間50秒, フィルターの材質はポリテトラフルオロエチレン, フィルター厚さ3.0 mmとした。

2.3 接着後集成材のX線透過像撮影

接着前集成材のうち8体については、そのままの組み合わせと向きで、目標塗布量150 g/m²(2体), 250 g/m²(3体), 350 g/m²(3体)(両面塗布)で接着した。この際、重量計に載せたラミナに対して接着剤を垂らしたのちローラーで伸ばすことを何度か繰り返し、概ね目標塗布量に達したと思われる貼り合わせるという工程をすべて手作業で行った。接着前集成材と接着後集成材の重量変化から導出した実際の塗布量はTable 1のとおりであった。接着後速やかに1 MPaで24時間冷圧した。冷圧の際にはみ出した接着剤を硬化前に取り除いた。解圧後、恒温恒湿室(20℃, 65%RH)で50日間以上静置した。これら集成材に対して、前述の条件と同条件によるX線透過像撮影を行った(Fig. 2b)。

2.4 各集成材の接着前後の亚克力当量厚さ分布の導出

ここからの一連のX線画像処理には、画像処理ソフトウェアImageJ(ver. 4.8, Wayne Rasband)と同プラグインbUnwarpJ, および表計算ソフトExcel(Excel 2007, Microsoft)を用いた。まず各画像に対して装置系固有の輝度むらを改善するための補正処理(一様な密度と厚さを持つ薄板をスキャナ全体に置いて撮影した画像との比較により輝度むらを補正する処理)を行った後、レジストレーション(位置合わせ)機能を用いて接着前および接着後集成材のX線透過像の位置合わせを行ったのち、1ピクセルが5×5 mmメッシュとなるように各X線透過像の解像度を下げた。各画像に写った7枚の亚克力板の輝度値と厚さの関係をあらわす式を作成し、この式を用いてX線透過像の輝度値分布を

アクリル当量厚さ分布に変換した。ただしここで各ピクセルのアクリル当量厚さが負となった場合、そのピクセルのアクリル当量厚さを0と推定した。

Fig. 3. X-ray radiographs of a) Laminas No. 17 and No. 18 and b) Lamina No.17 + the adhesive sheet + Lamina No. 18.

Notes: Each pixel becomes whiter as the X-ray intensity decreases.

Fig. 4. Adhesive sheet cut into 2-cm squares.

2.5 接着剤シートを用いた精度検証

ポリテトラフルオロエチレンシートの上に接着剤を目標塗布量 250 g/m^2 で塗布し、シートごと恒温恒湿室 (20°C , $65\% \text{RH}$) で14日間養生させ、接着剤のシート状硬化物を得た。このシート状硬化物から $200 \times 100 \text{ mm}$ のシートを1枚切り出し、接着剤シートとした。この接着剤シートを接着前集成材のうち残った1体 (Fig. 3a) に挟みこんでX線透過像を撮影し (Fig. 3b), 前述の方法と同様、接着剤シートの挟みこみ前後のアクリル当量厚さ分布を得た。接着剤シートを取り出し、 $15 \times 15 \text{ mm}$ 格子状に切断し (Fig. 4), 質量を計測して、面積で割り、真の面密度分布を得た。

3. 結果と考察

集成材 No. 1-8 に対して得られたアクリル当量厚さ分布について、接着前後の差を Fig. 5 に示す。木材中の塩化セシウムの分布の推定⁷⁾における考え方 (アクリル当量厚さと面密度は比例する) を接着剤にも適用できるものと仮定すれば、Fig. 5 に示されたアクリル当量厚さ分布の差は、集成材内の接着剤の面密度分布を表しており、一定の係数を乗ずることによって面密度分布に変換することができる。ここでラミナ貼り合わせ後の冷圧により接着剤分布が変化し

Fig. 5. Differences in PMMA-equivalent thickness (PMMAeTh) distribution before and after gluing.

たりせず、またはみ出した接着剤量は少量で無視できると仮定すれば、この分布は接着剤の塗布量分布を表していることにもなるはずであり、つまり一定の係数を乗ずることで塗布量分布に変換することができると考えられる。

Fig. 5 に示された値の平均値と各集成材の実際の塗布量の関係を Fig. 6 に示す。アクリル当量厚さ分布の差の平均値と実際の塗布量はほぼ比例関係にあ

Fig. 6. Relationship between actual average adhesive spread rate and the average difference in PMMA-equivalent thickness of Glulam Nos. 1-8.

ることが示された。これは Fig. 5 に一定の係数を乗ずることで塗布量分布に変換することができることを支持する結果である。そこで、Fig. 6 により得られた比例係数の逆数を Fig. 5 の各要素に乗ずることで、集成材の塗布量分布を推定した (Fig. 7)。目標塗布量 150 g/m^2 で作成した集成材についてはどの部位においても概ね $50 \sim 150 \text{ g/m}^2$ の範囲の分布が得られた一方、目標塗布量 250 g/m^2 で作成した集成材については概ね $150 \sim 300 \text{ g/m}^2$ の範囲、目標塗布量 350 g/m^2 で作成した集成材については概ね $250 \sim 400 \text{ g/m}^2$ の範囲の分布が得られた。いずれも目標塗布量に対して矛盾の無い塗布量分布を推定することができた。各集成材に対して推定された塗布量分布の平均値を算出し、これを実際に塗布した接着剤量と比較したところ、差異は8体の平均で -6 g/m^2 、差異の最も大きいものでも 48 g/m^2 であった。これは、塗布量が目標塗布量と 50 g/m^2 以上異なる集成材であれば概ね確実に検出可能であることを示唆している。

次に、本手法の精度検証として、集成材 No. 9 に接着剤シートをはさみこむ前後の X 線透過像を撮影し、アクリル当量厚さ分布の差を導出したものが Fig. 8 である。これに一定の係数を乗ずることで接着剤シートの面密度分布に変換することが可能と考

Fig. 7. Estimated distribution of the studied adhesive resin in Glulam Nos. 1-8.

Fig. 8. Difference in PMMA-equivalent thickness (PMAAeTh) distribution before and after inserting a resin sheet between the laminas of Glulam No. 9.

Fig. 9. Estimated and actual distribution of the resin sheet.

えられるが、ここではその係数は Fig. 8 に示された値の平均値と接着剤シートの平均面密度の比である。そこで、Fig. 8 の各要素にこの係数を乗じて推定面密度分布を得て、接着剤シートを物理的に分割して得た真の面密度分布と比較したものを Fig. 9 に示す。接着剤の多い部分、少ない部分といった分布傾向をうまく推定することができた。接着剤シートの各格子における面密度の推定値と実際値の関係 (Fig. 10) から推定値の標準誤差¹¹⁾を以下の式

$$S^2 = \frac{\sum (w - w_e)^2}{N - 2} \quad (1)$$

ただし、 s : 推定値の標準誤差、 w : その格子における真の面密度、 w_e : X 線により推定した面密度、 N : 試験体数

により算出したところ、推定値の標準誤差はわずか 9.6 g/m^2 と、良好な測定精度が得られた。この結果は、Fig. 7 に示した塗布量分布も同程度に良好な測定精度であることを示唆している。

総じて、本研究により、集成材に対して接着前と接着後の二段階の X 線透過像撮影を行うことで、API の塗布量分布を非破壊で測定するための手法を構築することができた。精度は良好であり、集成材の接着面における接着剤の多い部分、少ない部分といった分布傾向をうまく可視化できることが示唆された。

本手法は非破壊的な手法であること、また接着剤に何かを混合したり化学的な修飾を施したりという前処理が一切必要ないことを考慮すれば、木材接着

Fig. 10. Comparison of local density of the resin sheet determined by weighing the cut pieces of the resin sheet and those estimated with the X-ray method.

に関連するさまざまな基礎研究における利用はもとより、原理的には製造ラインへの導入も可能である。例えば製品の品質管理として塗布量不足部位の検出などへの応用が期待できる。ただしここでアクリル当量厚さと塗布量の関係を表す比例係数については、X 線装置系や API 接着剤が含んでいる水分固形分比にも依存すると考えられるため、X 線装置ごとに、また使用する API の仕様ごとに決定するのがよいだろう。

本手法は原理的には集成材以外にも合板や単板積層材、直交集成板などにも適用可能と考えられる。API 以外の接着剤の測定可能性については、クロロプレナム系接着剤、フェノール樹脂接着剤およびポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート接着剤についても、X 線質量減弱係数が木材のそれよりかなり大きくなる管電圧が存在する¹⁰⁾ことから、本研究で示した方法による塗布量分布測定に向いていると考えられる。詳細は今後の課題である。

4. 結 論

X 線デンシトメトリの手法を水性高分子-イソシアネート系接着剤で接着した集成材へ適用することで、API で接着した集成材中の API の塗布量分布を非破壊的に推定し、可視化するための手法を構築することができた。妥当性検証の結果、この手法は総じて精度の良いものと考えられ、とくに集成材の接着面における接着剤の多い部分、少ない部分といった分布傾向を可視化することに成功した。この手法は集成材 1 体 1 体に含まれる接着剤の 2 次元的分布を非破壊で測定可能であることから、木材接着に

関するさまざまな基礎研究への応用だけでなく、産業的な応用も期待できる。

文 献

- 1) 林 昭三, 貴島恒夫: 接着層の顕微鏡的観察. 木材研究 **31**, 87-103 (1963).
- 2) 佐伯 浩, 後藤輝夫, 佐野友康: 分離した合板接着層の走査顕微鏡観察. 木材学会誌 **21**(5), 283-288 (1975).
- 3) Johnson, S. E., Kamke, F. A.: Quantitative analysis of gross adhesive penetration in wood using fluorescence microscopy. *J. Adhesion* **40**, 46-61 (1992).
- 4) 藤井祐樹, 堀 成人, 竹村彰夫, 加茂誠貫, 深沢文雅: 走査型レーザー顕微鏡観察と統計解析を組み合わせた方法による接着剤浸透の評価－スギ－フェノール樹脂接着体での冷圧時間または接着剤塗布量の影響－. 木材工業 **66**(2), 54-57 (2011).
- 5) GreCon.us: GreCon Brochure, <http://www.grecon.us/files/pdfs/dieffensor-insulation-mat-scanner-material-distribution-brochure-GreCon.pdf> 2016年9月1日参照.
- 6) 田中 孝, 信田 聡: 吸湿過程にある木材および木質材料の厚さ方向の水分分布の経時変化 (第3報) 合板およびシーリングボード内部に形成される水分分布の非破壊測定. 木材学会誌 **58**(5), 271-278 (2012).
- 7) Tanaka, T., Kawai, Y.: Migration of cesium chloride dissolved in the liquid water of sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) during drying at 65°C. *Holzforschung* **68**(5), 591-597 (2014).
- 8) Modzel, G., Kamke, F. A., De Carlo, F.: Comparative analysis of a wood: adhesive bondline. *Wood Sci. Technol.* **45**(1), 147-158 (2011).
- 9) Paris, J. L., Kamke, F. A., Mbachu, R., Gibson, S. K.: Phenol formaldehyde adhesives formulated for advanced X-ray imaging in wood-composite bondlines. *J. Mater. Sci.* **49**(2), 580-591 (2014).
- 10) 田中 孝, 足立 健, 山田雅章: 代表的な木材用接着剤の管電圧15 kVから100 kVの範囲におけるX線質量減弱係数. 木材学会誌 **61**(5), 308-315 (2015).
- 11) 縄田和満: 回帰分析. “統計学入門”, 東京大学教養学部統計学教室編, 東京大学出版会, 東京, 1991, pp. 257-277.