

過酸化水素 - メタノール - 水系による 単板の漂白試験

川上 英夫 種田 健造

単板に対するスチレン-過酸化水素(以下 H_2O_2 と略記)-メタノール系の注入、重合において、重合単板に漂白現象が顕著に認められること(未発表)に着目し、道産5樹種(シナノキ、マカンバ、ブナ、ハリギリおよびニレ)ならびにラワンの計6樹種の単板を用い、 H_2O_2 -メタノール-水系溶液の含浸、加熱処理における漂白性の比較検討を行なった。その結果、1) H_2O_2 の濃度の低い範囲で漂白効果をあげ得る。2) メタノール濃度が漂白効果に大きな影響を与え、高濃度ほど漂白効果は大きい。3) 漂白効果は樹種別で異なり、処理時間を考慮すると、ラワン>マカンバ>ニレ>シナノキ>ブナ>ハリギリの順に高く、またシナノキおよびハリギリでは高白色度の漂白材が得られた。

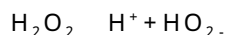
1. 緒言

従来、木材の漂白は主に木材の着色、塗装における前処理として、材の色むら、心辺材の色の差等の除去を目的として行なわれてきた。また、近時、家具、工芸品および建材の高級化に伴い、いわゆる高級材に対する要望が強くなっている反面、無色、純白が要求される傾向も一部にあり、漂白の役割は依然重要であると考えられる。

現在、工業的に使用されている漂白剤は第1表に示した通りであるが、それらの漂白技術は主にパルプ繊維工業において発展してきたもので、特に化学パルプ

著しく低下してきたこととあいまって、漂白剤としてさらに重要な地位を占めてきたと言ってもよいであろう。

H_2O_2 の反応は極めて複雑であり、光、熱、金属イオン、アルカリ、木質表面²⁾等によって分解が起こるが、漂白作用は H_2O_2 によるもので、



のように解離し、 HO_2^- の生成はpHの高いアルカリ側で促進される。酸化剤としての H_2O_2 の酸化還元電位は酸性側で-1.77 [V]、アルカリ側で-0.87 [V]を示し、強い酸化剤である。通常、 H_2O_2 は微酸性ではかなり安定であり、アルカリ性で分解し易いことが知られている。しかし、アルカリが過剰になると分解がはげしくなりすぎ、効率のよい漂白が行なわれ難くなる。従って漂白液のpHは重要であり、通常の漂白では10~11.5 pH域で行なわれている。²⁾⁴⁾¹⁰⁾また、金属イオンその他の夾雑物の存在で無効分解を起こすので、安定剤として珪酸ソーダおよび硫酸マグネシウムが使用され、最近ではキレート剤による前処理も研究されている⁵⁾。

の漂白では多くの研究がなされている。しかしながら、木材それ自体の漂白に関する研究はあまり行なわれていないのが現状である¹⁾。

H_2O_2 が漂白剤として使用される場合、一般に比較的白色度が向上し、素地を損傷せず、歩止りもよく、褪色が少ないとされている³⁾。近年、 H_2O_2 は価格が

H_2O_2 による木材漂白の場合、従来高濃度のものを塗布または含浸するか、他の薬剤の後処理として用いられている例が多いが、本試験では低濃度の H_2O_2 -メタノール系による単板の青漂白を試み、 H_2O_2 濃度

第1表 工業的に使用されている漂白剤²⁾

種 類	漂 白 剤
塩素系漂白剤	塩素、次亜塩素酸ソーダ、ざらし粉、高度ざらし粉、ざらし液、塩素化イソシアヌル酸
二酸化塩素系漂白剤	二酸化塩素、亜塩素酸ソーダ
過酸化水素系漂白剤	過酸化水素、過酸化ソーダ
還元漂白剤	重亜硫酸塩、次亜硫酸塩、ホウ水素化ソーダ

メタノール濃度、加熱温度および時間等の漂白効果について検討を加えた。なお、含浸加熱処理、経木類の漂白への適用等を考慮してpH調整剤としてのアルカリは添加しなかった。

2. 試験方法

2.1 漂白処理

供試単板はシナノキ、マカンバ、ブナ、ハリギリ（以上1mm厚さ）、ニレ（2.5mm厚さ）およびラワン（4mm厚さ）の6種で、各々4×4cmに裁断して試験片とした。試験片をH₂O₂-メタノール-水系溶液に浸漬し、脱気して十分に溶液を含ませたのち、アルミ箔に包覆し、所定温度で所定時間加熱した。

2.2 白色度の測定

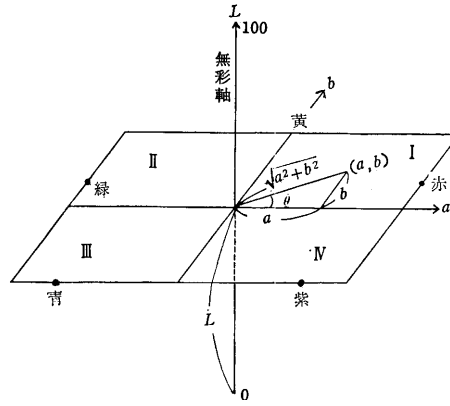
漂白処理後の試験片を室温に放置し、気乾にして、ハソター表色系のL, a, b値を東洋理化学工業製自動測色色差計AU-CH-1型を用いて測定した。漂白効果の判定はR. S. ハンター氏白色度(W)を(1)式により求めて、漂白前後の白色度の差 W材で示し⁶⁾、同時にハンター色差式(2)から漂白前後の色差 Eも求めた。

$$W = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (1)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (2)$$

色の表示法にはJIS Z 8701 (色のXYZ系による表示方法)、Z 8721 (三属性による色の表示方法)、Z 8722 (物体色の測定方法)等があり、これらは人間の色感覚を測色学上で規定し、定量化することによって色彩を正確に表示しようとするものである⁷⁾。ハソター表色系でのL, a, b色立体においては、Lが高さ、aが左右およびbが前後の尺度で示され、色の三属性は第1図に示されるように、明度L、色相 $\theta = \tan^{-1} b/a$ 、彩度 $a^2 + b^2$ で与えられる。白色度Wは色立体の中心頂上(完全な白)を100として、この点と試料の点との距離を100から引いたものである⁸⁾。

木材の色は一般に樹種、心辺材、産地等により相異なるが、赤-黄系の色調のものが殆んどで、色相の範囲はほぼa, b座標面の第I象限に限定され、他象限の色調の材に出会うことは少ない^{9), 11)}。木材の色を色差計で測定する場合、表面の平滑性、木理状況、含水率等



第1図 L, a, b色立体

によって測定値が異なることは言うまでもないが、本試験でもこの点に十分留意して出来るだけ同一条件で測定するように心がけた。また、繊維方向と光の方向が垂直な場合と平行な場合では測定値は異なる。樹種別に両方向での測定を行なった結果を白色度として第2表に示した。この結果、両方向の変動係数はブナを除いたほかは平行方向の場合の方が小さかったので、以後の測定はすべて平行にて測定した。

第2表 単板試験片の白色度 W

樹種		白色度 W	
		//	⊥
シナノキ	\bar{W}	66.0	76.8
	s	0.80	1.22
	cv	1.2	1.6
マカンバ	\bar{W}	51.4	65.9
	s	0.54	1.12
	cv	1.1	1.7
ブナ	\bar{W}	62.6	66.7
	s	1.10	1.10
	cv	1.8	1.6
ハリギリ	\bar{W}	72.7	77.6
	s	1.16	1.52
	cv	1.6	2.0
ニレ	\bar{W}	58.2	67.0
	s	1.03	1.26
	cv	1.8	1.9
ラワン	\bar{W}	53.7	62.0
	s	0.51	0.82
	cv	0.9	1.3

\bar{W} : 試験片10枚の測定値の平均

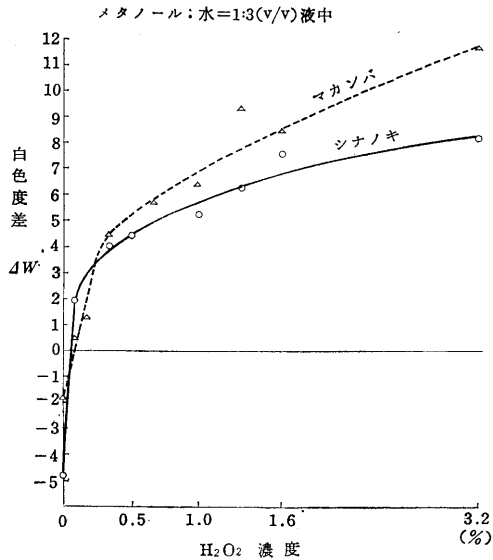
s: 標準偏差

cv: 変動係数(%)

3. 試験結果

3.1 H₂O₂濃度の影響

比較的明度の高いシナノキと明度の低いマカンバについて、H₂O₂ 0~3.17%濃度のメタノール-水 (25 : 75 /)系溶液を用いて、70 ℃, 24時間処理した結果を第2図に示した。

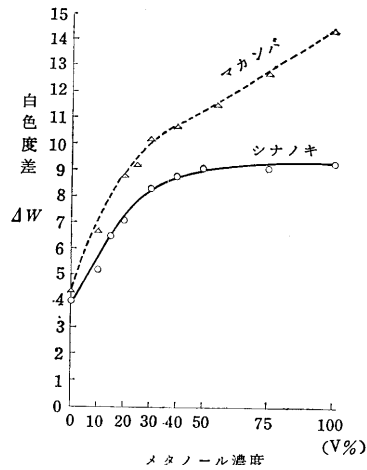


第2図 H₂O₂濃度の影響

シナノキおよびマカンバ両樹種ともH₂O₂を添加しない場合、*W*がマイナスとなるが、H₂O₂の添加により、その濃度が高くなるにつれて白色度は増加する。*W*は両樹種とも濃度0.35%近辺まで急激に増大し、それより高濃度ではやや緩慢な増加となる。低濃度域においては明度の高いシナノキの方が漂白効果は高いが、濃度0.35%以上になると逆にマカンバの方が高くなった。

3.2 メタノール濃度の影響

前項同様シナノキおよびマカンバについて、濃度を1.36%と固定し、メタノールと水の混合比を変えて70 ℃, 24時間処理し、メタノールの影響を調べた。第3図に示したように、メタノール濃度の影響は極めて大きく、両樹種とも約30%までは濃度に比例して *W*が増大する。シナノキでは50%以上ではほとんど変化がないのに対して、マカンバではさらに増大するのが



第3図 メタノール濃度の影響

特徴的である。H₂O₂濃度の場合も同様であるが、明度の高いシナノキは比較的緩和な条件で漂白効果は飽和に達し易く、これに対しマカンバでは材色が濃いために高い条件でも漂白効果は増加する傾向を示すものと考えられる。

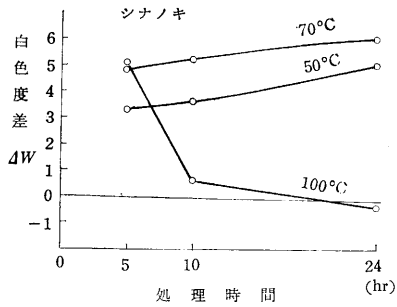
メタノールの漂白反応における挙動は一面的に断言できないが、メタノールにより木材の抽出成分がある程度除かれ、木材組織の膨潤作用を促し、材中へのH₂O₂の浸透を助長することによるものと思われる。また、メタノールのH₂O₂への作用も考えられるが、この点に関しては不明である。

実際の漂白操作にあたり、メタノールの適正濃度を如何に選定するかは一概に決定し難いが、本試験では一応25 %として以下の実験を進めた。

3.3 温度および時間の影響

シナノキについてH₂O₂濃度0.69%、メタノール濃度25 %として、温度を50, 70および100 ℃の3水準、時間を5, 10および24時間の3水準として二元配置法で温度および時間の影響を調べた。H₂O₂濃度を0.69 %と低くしたのは温度の影響を考慮したためである。

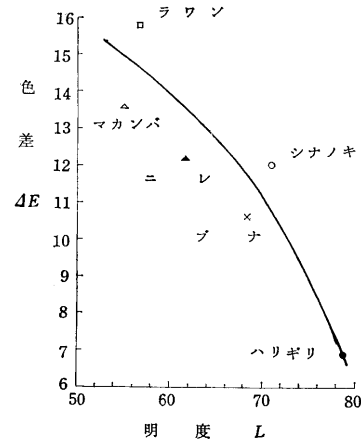
この結果は第4図に示したように、50および70 ℃では時間とともに *W*が増加し、5時間で24時間における *W*の65~80%に達する。100 ℃では5時間で50 ℃70 ℃の場合よりも *W*が高いが、10時間までに急激に低下し、24時間ではマイナスとなった。この結果、



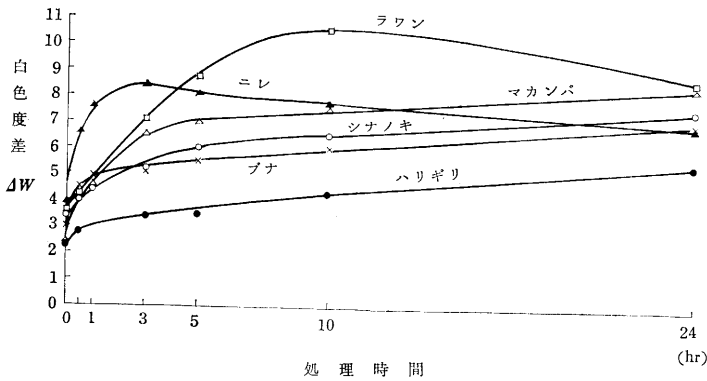
第4図 温度および時間の影響

第3表 漂白液の含液率

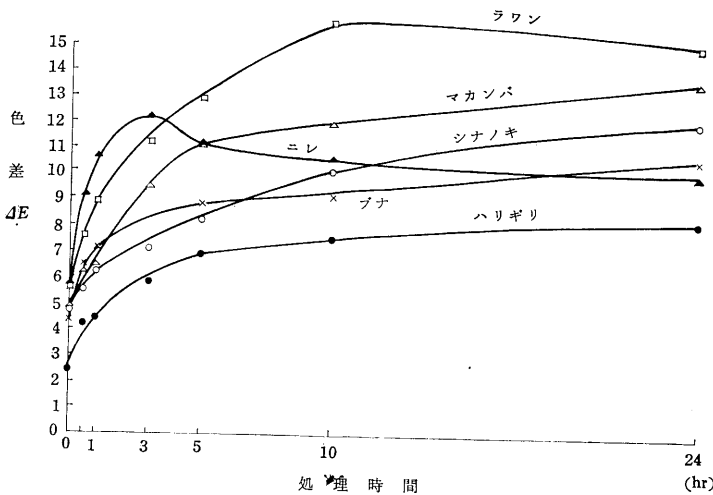
樹種	シナノキ	マカンバ	ナ	ハリギリ	ニレ	ラワン
含液率 (%)	130.5	88.3	102.6	135.6	77.6	90.0



第7図 漂白材の明度と色差



第5図 各樹種の漂白性



第6図 各樹種の漂白性

5時間以前に白色度は急激に上昇すること、100 では漂白処理の条件としては過激であることがわかる。

3.4 樹種別の漂白効果

シナノキ、マカンバ、ブナ、ハリギリ、ニレおよびラワンの6樹種を用い、 H_2O_2 濃度1.67%、メタノール濃度25%の溶液を含浸させて、70において0~24時間の範囲で処理を行なった。各樹種の漂白溶液の含液率は第3表の通りである。含液率はハリギリおよびシナノキが他樹種よりも高く130%以上で以下ブナ>ラワン>マカンバ>ニレの順であった。

第5図および第6図には各樹種における漂白効果の経時変化を白色度の差と色差について示した。時間0における値は溶液を含浸後直ちに室温に気乾した場合の値である。処理時間ごとの漂白効果は各樹種でかなり異なっており、ニレは漂白が速や

第4表 各樹種におけるL, a, b, 色相θ, WおよびE値

樹種	明度 L			a			b			色相 θ			白色度 W			色差 ΔE
	前	後	ΔL	前	後	Δa	前	後	Δb	前	後	Δθ	前	後	ΔW	
シナノキ	70.8	82.2	11.4	3.8	-1.0	-4.8	17.0	18.9	1.9	77.4°	93.0°	15.6°	66.0	74.0	8.0	12.0
マカンバ	54.9	67.4	12.5	6.4	3.7	-2.7	17.0	23.0	6.0	69.4°	80.9°	11.5°	51.4	59.9	8.5	13.6
ブナ	68.4	78.7	10.3	5.0	1.5	-3.5	19.4	22.2	2.8	75.6°	86.1°	10.5°	62.6	69.2	6.6	10.6
ハリギリ	78.9	86.1	7.2	0.5	-2.4	-2.9	17.3	16.6	-0.7	88.3°	98.2°	9.9°	72.7	78.2	5.5	6.9
ニレ	61.6	72.2	10.6	2.9	1.7	-1.2	15.9	19.2	3.3	79.7°	84.9°	5.2°	58.2	66.1	7.9	12.2
ラワン	56.7	70.8	14.1	5.4	3.4	-2.0	15.3	21.0	5.7	70.6°	80.8°	10.2°	53.7	63.9	10.2	15.8

注 シナ, マカンバ, ブナ, ハリギリ 70°C 24時間処理
 ニレ 70°C 3時間
 ラワン 70°C 10時間における値

かで3時間に、ラワンは10時間に既に Eおよび E が極大を示した。マカンバ、シナノキ、ブナおよびハリギリでは10時間以後も緩やかな増加を続ける。

第4表は各樹種の漂白前後における L, a, b, 色相θ, Wおよび Eの値を示したものである。色差および白色度差から、樹種別の漂白性の高い順は処理時間を考慮すると、大よそラワン>マカンバ>ニレ>シナノキ>ブナ>ハリギリとなり、第7図からもわかるように一般に処理前の色の濃い材程、大きい色差が得られた。漂白材の白色度はハリギリおよびシナノキが極めて高く、それぞれ78.2および74.0であるが、これは処理前の材がすでに相当高い明度と白色度をもっていたからである。a値は全樹種において減少し、b値はハリギリを除けば逆に増加した。このことは本漂白操作によって色調は一般に赤味が減少し、黄味がやや増加する方向に変化することを意味する。色相変化()の最も大きかったのはシナノキで、ニレは最も小さかった。またハリギリとシナノキは処理後の色相が90°以上となり、材の赤色色調は完全に消失した。

4. むすび

H₂O₂-メタノール系溶液を用いた場合の木材の漂白性について検討を加え、概略次のような結果を得た。

- 1) メタノールを併用することにより、H₂O₂濃度2~3%の低い範囲で相当の漂白効果をあげ得る。
- 2) メタノールが漂白効果に大きく関与し、高濃度

ほど漂白効果は増大する。

3) 加熱処理温度および処理時間は樹種による漂白性の差異、H₂O₂とメタノールの交互作用等のほか未知の要因も考えられるが、一般に加熱による反応性および材質劣化を考慮し、温度50~70℃、時間5~10時間の範囲に適切な漂白処理があると考えられる。

4) 樹種による漂白性の差異は明らかで、処理前後の色差、白色度差等の漂白効果からみると、一般にラワン、マカンバ等の明度の低い樹種が大きい。しかし高白色度の処理材はシナノキおよびハリギリの漂白などの処理前の明度、白色度の高い材から得られた。

5) 色調は赤味の減少、黄味の増加傾向となった。

文 献

- 1) 林業試験場編：木材工業ハンドブック, P. 412 (1958)
- 2) 横田範之：MOL 6, No. 4, 39 (1968)
- 3) 内藤繁：紙/材誌19, 465 (1965)
- 4) 内藤繁：同上 20, 579 (1966)
- 5) 四ツ谷実ほか：同上 19, 472 (1965)
- 6) 本江 満：林産試験場報 昭和42年2月号, 21 (1967)
- 7) 茶木 清：染料と薬品 9, No. 10, 1 (1964)
- 8) 東洋聖化工業(株)編：色彩管理資料 p. 1-22
日本電色工業(株)編：色に関する事例 p. 1-13
- 9) 近藤民雄：木材工業 12, 555 (1957)
- 10) 川上英夫：木材の研究と普及 昭和43年7月号, 26 (1968)
- 11) 高橋宏明：木材工業 12, 382 (1957)
- 12) 種田健造ほか：木材学会誌 14, 121 (1968)

- 林産化学部 木材化学科 -
(原稿受理 45.1.20)