

# セミカルバジドによる木材の光変色抑制

峯村伸哉

## 1 はじめに

木材は光にあたると、程度の差はあれ皆変色する。濃色化する場合もあれば退色する場合もある。木目の美しい木材は表面化粧材として使われてきたが、最近では良質の材が入手し難くなり、初期の材色をできるだけ維持して使用したいという要望が強くなっている。

光変色のメカニズムはまだ十分解明されていないものの、木材中のカルボニル基が重要な役割を担っていることは確かである<sup>1),2)</sup>。したがって、あらかじめ還元などの前処理をしておけば、光変色が少なくなると思われる。事実、摩砕リグニンを水素化ホウ素ナトリウムで処理すると、光変色が75%も抑制される<sup>3)</sup>。しかしこの手法を木材に応用するには、アルカリによる材の赤変と価格の問題がある。そこで簡単で安全安価な

方法でカルボニル基を変性するため、塗布による薬剤の添着を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 供試材

挽材若しくは化粧単板を使用した。挽板は厚さを約3mmに製材し、使用直前に鉋削した。化粧単板は厚さ約0.2mmのものを、新鮮な面を選んでそのまま供試した。同一樹種の比較試験片の作製にあたっては、隣接する部分を採取使用した。含水率をほぼ10%とした25樹種を供試した。

### 2.2 塗布液の調製及び塗布方法

カルボニル基など木材の光変色に関与する官能基との反応が期待される薬剤を、水、メタノール、アセト

ンに適宜溶解し10%濃度の溶液とした。これを刷毛で3.3g/900cm<sup>2</sup>塗布した。薬剤は、市販の試薬特級又は1級をそのまま用いた。なおセミカルバジドの溶液は市販の塩酸セミカルバジドをか性ソーダで中和して調製した。溶媒には水：メタノール=6：4を用い、5又は10%濃度の溶液を調製して、これを1回若しくは繰り返し塗布して所定の添着量の材を調製した。なお酸化チタンはトルエンの1%懸濁液とした。

2.3 促進耐光処理

カーボンアーク灯を光源とするフェドメーター（スガ試験機KK製FA-25XC型）で100時間照射した。運転条件は、アーク電圧が120～150V、アーク電流が15～18A、機内温度46℃、ブラックパネル温度68℃、照射距離24cmである。光源の300nm以下の光はガラスフィルターでカットされている。300～700nmの受光量は、100時間照射で4032cal/cm<sup>2</sup>である。

予備的に屋外の真夏の太陽光で、一週間の暴露処理も行った。紫外部の受光量は110cal/cm<sup>2</sup>であった。

2.4 加熱処理

115℃の恒温乾燥器中で、光を遮断して加熱した。

2.5 測色及び色差の算出

一定時間経過ごとに、測色色差計（スガ試験機KK製直読色差コンピューター）で3刺激値X, Y, Z, を測定し、アダムスの色差式を用いて照射前又は加熱前の材色に対する色差を算出した。

3 実験結果及び考察

3.1 薬剤の選択

各種薬剤の10%溶液をカラマツ材に塗布し、直射日光に一週間暴露した結果を第1表に示す。薬剤を添着しないコントロールの色差は7NBS（NBSは色差の単位）であったが、表にはこの値を1とする時の相対値で各処理材の変色度を示してある。処理材はいずれも濃色化したが、表にはコントロールよりも変色の少なかったものをのせてある。表から明らかなように最も効果が認められたのはセミカルバジドの添着である。ついで亜硫酸塩も3～4割の抑制効果を示している。両者とも材のカルボニル基に付加することが考え

第1表 各種薬剤添着カラマツ材の光変色度

添着薬剤名	変色度
コントロール	1.00
亜硫酸ソーダ	0.76
亜硫酸水素ナトリウム	0.70
メタ亜硫酸ソーダ	0.55
亜ニチオン酸ソーダ	0.76
亜硫酸アンモン	0.59
チオ硫酸アンモン	0.59
セミカルバジド	0.30
チオセミカルバジド	0.70
尿素	0.96
ピペリレン	0.77

添着量 0.33g/900cm<sup>2</sup>  
直射日光下に暴露（紫外部の受光量は110cal/cm<sup>2</sup>）

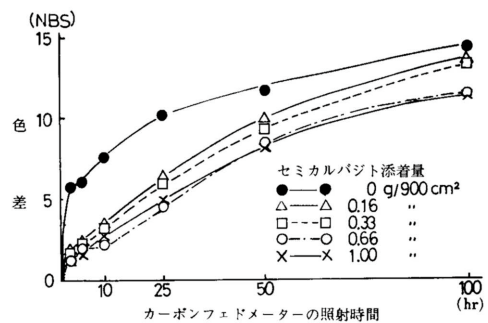
られる。ピペリレンは反応エネルギーを奪う物質として知られるが、塗布により濡れ色が生ずる。

なお効果の認められなかった薬剤はニトロメタン、ヒドロキシルアミン、カルバミン酸アンモン、スルファミン酸アンモン、重炭酸アンモン、エチレンジアミン、無水マレイン酸、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、1-フルオロ-2,4-ジニトロベンゼンであった。

3.2 セミカルバジドの効果

前項で最も効果の高かったセミカルバジドについて、添着量別の効果をみると第1図のようになる。添着量の増加に伴って抑制効果の増加する傾向が認められるものの、900cm<sup>2</sup>当り0.66と1.0ではあまり差がない。

つぎにセミカルバジドを種々の木材に添着する時の



第1図 カラマツ材の光変色抑制に及ぼすセミカルバジド添着の効果

第2表 セミカルバジドの光変色抑制効果

樹種名	10時間照射後の色差 (NBS)			(S) の 100時間 照射後の 効果
	コント ロール	セミカルバジ ド添着 (S)	同上+酸化 チタン添着	
メラピー*	21.3	10.6	9.5	
シウリザクラ	15.5	5.0	3.3	○
ベイマツ	12.0	3.2	2.0	○
マンガシノロ*	10.6	7.4	5.2	
トドマツ	10.4	4.0	3.0	○
ニホンカラマツ	10.0	3.2	2.6	○
クルミ*	9.0	5.2	4.6	
ヒバ	8.9	7.1	4.9	○
キハダ*	8.8	8.0	5.4	
ベイシギ	8.6	4.8	4.6	
ヒノキ*	7.9	2.3	3.3	○
エゾマツ	7.2	3.3	2.3	○
スギ	7.0	4.3	2.0	○
ミズナラ*	6.9	3.2	6.8	
クスノキ*	6.7	4.6	3.4	
ベイツガ	6.2	2.5	2.2	○
ダフリカカラマツ	6.0	4.0	2.0	○
キマリ*	5.1	2.6	2.5	○
カンバ*	5.0	1.5	0.8	
ベニヒ*	4.8	5.1	2.1	○
タモ*	2.8	1.0	1.0	○
セシム*	2.8	5.3	2.0	○
ニレ*	2.3	7.9	3.0	○
コクダシ*	1.4	1.2	0.7	○
ローズウッド*	10.9	9.7	8.2	○

セミカルバジド添着量 1.0g/900cm<sup>2</sup>

酸化チタン添着量 0.03g/900cm<sup>2</sup>

\*の樹種は化粧単板を使用し、無印の樹種は挽板を使用した。

効果を調べた。セミカルバジドを添着すると、樹種によっては若干白色化する。シウリザクラでは900cm<sup>2</sup>当り1.0gの添着で6NBSの白色化が認められるが、このような白色化で生じる材色は好ましい感じを与える。材色の発現には共役二重結合（二つ又はそれ以上の二重結合が単結合をはさんで作る系）の寄与が大きい。カルボニル基もその存在位置によってはこれに属するわけであり、そのような場合にこれを変性することは光の吸収波長を短波長側へずらすことになり、材色が白色化することになる。セミカルバジド添着材の白色化はこのような理由によると思われる。

セミカルバジドを添着した種々の木材を、フェドメーターで10時間光照射した時の色差を第2表にのせてある。表中の色差はセミカルバジド添着後の値を基準にして算出している。表にはコントロール材の色差も載せてあるが、供試した大部分の材で抑制効果が認められ、特にメラピー、シウリザクラ、ベイマツなど初期変色の著しい材に高い効果が得られる。表の最右欄

には100時間照射後においてもなおコントロール材の変色より低かったものを示したが、供試樹種の3分の2は効果を維持している。木材の光変色に關与する基として、カルボニル基の他にリグニン分子の側鎖の炭素-炭素共役二重結合、ピフェニル構造があるが<sup>1)</sup>、こからの基はセミカルバジドと反応しない。また立体構造上の障害からセミカルバジドと反応しないカルボニル基の存在も考えられる。セミカルバジドは光変色抑制にすぐれるとはいえ、完全な変色抑制にならない理由としてこのようなこともあげられる。

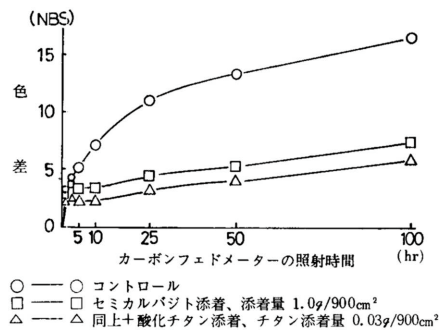
### 3.3 セミカルバジドと白色顔料の併用塗布

酸化チタン、酸化亜鉛といった白色顔料は第3表に示すように紫外線と可視光線の遮へいにすぐれる<sup>4)</sup>。木材の光変色はこれらの波長光で引き起されるから、この顔料を添着することも光変色の抑制に効果があろう。しかし多量の添着は木理を隠へいする。そこで木

目がややぼける程度の量をセミカルバジド処理材に添着し、光照射してその効果を調べた。その結果第2表に示すようにセミカルバジドのみの添着に比べ、抑制

第3表 顔料の光透過率

顔料名	光の波長 (Å)					
	4358	4047	3655	3342	3132	3023
酸化チタン	35	32	18	6	0.5	0
亜鉛華	44	38	0	0	0	0
カーボン黒	0	0	0	0	0	0



第2図 セミカルバジド添着エゾマツ材の色差の経時変化

効果が高くなる事が分かる。

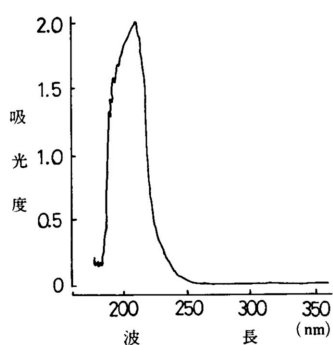
セミカルバジド及び酸化チタンとの併用添着の材の、光照射に伴う色差の経時変化を、エゾマツ材の場合について第2図に示した。

### 3.4 セミカルバジドのUV吸収スペクトル

第3図にはセミカルバジド水溶液のUV吸収スペクトルを示してあるが、図から分かるように、210nmにカルボニル基に起因する吸収をもつ。カルボニル基は光エネルギーを吸収し、これを他の物質に渡して光反応の開始剤的な役割を果たすことがある。セミカルバジドを多量に添着した場合、木材の光変色反応を促進することも想定されるが、しかし地表に到達する太陽光には295nm以下のものは含まれておらず、また蛍光灯についても紫外線の多い殺菌灯でさえ250nm以下の光は含んでないので、セミカルバジドがいわゆる光増感剤として作用する可能性はないといえる。なおセミカルバジドを添着した濾紙を光照射しても何んの変化も認められなかった。

### 3.5 リグニンモデル物質の光変色に及ぼすセミカルバジドの効果

パニリン、シリングアルデヒド、プロトカアキュアルデヒド、ベラトルムアルデヒド、アセチル化ワニリン、アセトパニロンを各々含浸した濾紙に、セミカルバジドを添着し光照射して、コントロールの光変色と比較した。使用したモデル化合物はいずれもベンゼン核と共役する - カルボニル基を有し、ベラトルムアルデヒド以外はフェノール性水酸基をもつ。そしてい



第3図 0.15%セミカルバジド水溶液のUV吸収スペクトル

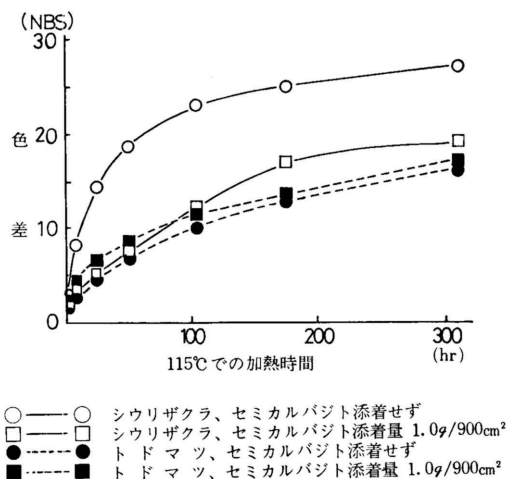
れもその含浸濾紙は光照射で着色する。光照射の結果、フェノール性水酸基がメチル化されているベラトルムアルデヒドとアセチル化されているアセチル化パニリンの含浸濾紙には抑制効果が認められたが、それ以外では認められなかった。メトキシ基、アセチル基、水酸基の、電子を押しやる効果の違いが、 - カルボニル基の電子密度にまで関連してセミカルバジドとの反応性に影響するのかも知れない。

木材中では遊離のフェノール性水酸基が存在することは少なく、多くはエーテル結合しているであろう。

- カルボニル基が共役する構造単位についても同様のことが想像され、このことが多くの木材にセミカルバジドが効果をもつ理由の一つであろう。

### 3.6 セミカルバジド添着材の加熱

木材は加熱によっても変色する。セミカルバジドがこのような加熱変色に対しても効果を有するかどうかを知るため、光変色の著しいトドマツとシウリザクラについて、そのセミカルバジド添着の効果調べた。光を遮断して115℃で加熱した結果を第4図に示す。図のようにシウリザクラでは明らかに効果が認められる。シウリザクラの光変色は、初め急速な濃色化を示すが、光照射15時間で16NBSにまで変色すると、今度は少しずつ退色していくという特徴をもつ。これに対し第4図の加熱変色では、このようなことが見られず濃色化する一方である。そしてセミカルバジ



第4図 セミカルバジド添着材の加熱変色

ドを添着する場合は、変色の進行がかなり遅くなる。

加熱下での反応は、ピラジカルである空気中の酸素との自動酸化反応であるが、光照射下での反応は光増感酸化で進行する。これが上述の差異の生ずる原因と思われる。

またこの図でトドマツではセミカルバジド添着の効果が見られない。コントロールの変色度も光照射の場合に比べて少ない。たとえば光照射15時間後では13.5 NBS, 同100時間後では23NBSにも達する。木材の変色は種々の反応の総合された結果をみているわけであるが、シウリザクラとトドマツの変色に関与する反応系は違うことが考えられる。前者の反応系は低エネルギーで進行すると考えられる。材色もシウリザクラが茶色で低エネルギーの波長光を吸収するのに対し、トドマツは白に近く高エネルギーの短波長の光しか吸収できないことから、115°Cの温度はトドマツの加熱下での反応を十分促進するに足るエネルギーが供給できないのかも知れない。

#### 4. まとめ

木材の光変色をできるだけ簡単な処理で抑制することを目的として、塗布による種々の薬剤添着を検討した結果、セミカルバジドの添着に大きな抑制効果を認めた。木材の光変色に関与する基としてリグニン側鎖構造の炭素—炭素二重結合、 $\alpha$ -カルボニル基が知られているが、セミカルバジドは後者の基をセミカルバゾンとして変性するものと思われる。カルボニル基は材色の発現に寄与している基でもあるので、これを変性することは光の吸収波長を短波長側へ移動することになり、薬剤添着の材色を多少白色化する。白色化の度合は樹種によって異なり、例えばベイマツではほとんど認められないが、シウリザクラでは6NBSになる。しかし白色化した材色は好ましい感じを与える。

セミカルバジドは、それ自身カルボニル基を有して

いるが、吸収波長が210nmなので通常の光の照射下ではこれが光増感剤として作用する可能性はない。

簡単なモデル実験から、フェノール性水酸基の部位がエーテル結合しているベルゼン核に、 $\alpha$ -カルボニルが共役する構造の場合に、セミカルバジドの効果が現われると思われる。

セミカルバジドは共役炭素—炭素二重結合に対しては何ら反応性を有しない。セミカルバジド添着のみでは完全な光変色抑制とならないが、その理由の一つはこれであろう。

セミカルバジドは光変色の抑制ばかりでなく、加熱による変色抑制にも有効と思われる。

光変色は光によって誘発される種々の木材表面の物理化学的反応の総合された結果であり、これらの反応の機構は、今日、リグニンの関与するごく初期の部分のみが明らかにされただけで大部分は今後の検討課題となっている。また樹種によってその特徴も異なる。現在の限られた知見の中で光変色抑制の最大限の効果をj得るには、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの物質との組合せを種々考慮することが必要であろう。

本実験の実施にあたり、木材試料の提供を頂いた口東化学研究所、山陽国策パルプ、東海家具工業の各社に深謝致します。

なお本報告の概要は、昭和52年4月の日本木材学会大会において発表した。

#### 文 献

- 1) S.Linら: Tappi 53 658 (1970)
- 2) 峯村: 木材工業 32巻 339頁 (1977)
- 3) S.Linら: Tappi 53 1675 (1970)
- 4) 高木: 色材協会誌 44 484 (1971)

—木材部 接着科—  
(原稿受理 昭52.11.15)