

# カラマツ材の変色防止に関する2, 3の試み

梅原 勝雄 峯村 伸哉

## 1. はじめに

カラマツは将来の本道森林資源の中心をなすものとして大きな期待が寄せられている。ところが、カラマツ材にはスギ材、トドマツ材と同様に、光による変色が大きいという問題がある。したがって、その利用を拡大するためには、その変色防止を解決する必要がある。

著者らは前報<sup>1)</sup>でカラマツ材の光変色について検討し、紫外線、可視光線、酸素、木材中の成分がその原因となることを確かめている。したがって、変色防止手段としては次の6つが考えられる。

- a. 紫外線を吸収する物質の添加
- b. 光の一部をしゃ断する物質の添加
- c. 酸素をしゃ断する物質の添加
- d. 酸化を防止する物質の添加
- e. 木材表面の化学的変性
- f. 変色原因物質の除去

今回はこのうちb. の中の顔料着色, c. の中のポリエチレングリコール(PEG)の使用, d. の中の薬品着色に効果を認めたので報告する。

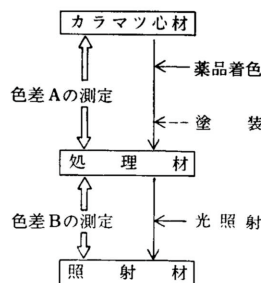
なお、本報告の一部は、日本木材学会北海道支部第8回研究発表会及び昭和51年度秋期東北・北海道工芸部会にて発表した。

## 2. 供試材及び実験方法

### 2.1 供試材

樹令60年生の道産カラマツ材を使用した。心材を柱目挽きし、室内に放置して含水率を約15%としたのち、プレーナーで3mm厚に鉋削し、68×110mm又は34×110mmの大きさに鋸断した。実験前にはシリコンカーバイド・サンドペーパー#240を用い、新しい面を削り出した。

### 2.2 実験操作



第1図 実験操作のプロシード

実験操作の概要を第1図に示す。ここで用いた色差Aは、変色防止処理した材の色と無処理材の色との色差である。色差Bは変色防止処理した材の色とこれに光照射した材の色との色差である。

### 2.3 顔料による着色処理

水溶性超微粒子顔料3種(長島化学K.K.製ポアーステインのマホガニー, サンオレンジ, チェリーレッド)の原液を塗布し、半乾燥した時点で余分のをふき取った。

酸化亜鉛の10%けん濁液及び炭酸カルシウムの50%けん濁液を用いて、同様に着色した。

### 2.4 PEGによる処理

分子量の異なる2種のPEG(#200と#20,000)の水溶液を用いた。濃度は5, 10, 25%とした。供試材を真空デシケーターに入れ、真空ポンプで計40分間排气後、PEG水溶液を分液ロートにより滴下し、注入した。塗装処理は2日間室内に放置した後に行った。

### 2.5 市販薬品着色剤による処理

市販の薬品着色剤(大鹿振興K.K.製カラーミンAM-103)を種々の濃度に希釈して使用した。希釈倍率は10, 30, 60, 100, 300倍で、塗布量は各々27g/m<sup>2</sup>とした。塗布後80の乾燥器で10分間加熱して着色した。

### 2.6 薬品着色剤による処理

モリブデン酸アンモニウムと亜硝酸ナトリウムの混合溶液を供試材に27g/m<sup>2</sup>塗布し, 80 °Cの乾燥器で10分間加熱して着色した。使用した溶液中のモリブデン酸アンモニウムの濃度は0.0001%と一定にし, 亜硝酸ナトリウムの濃度は0.05, 0.1, 0.25%と変えた。

### 2.7 薬品着色剤 による処理

塩化第二鉄溶液を材に27g/m<sup>2</sup>塗布し, 80 °Cの乾燥器で5分間加熱後, 亜硝酸ナトリウム溶液を27g/m<sup>2</sup>塗布し, 80 °Cの乾燥器で10分間加熱して着色した。使用した塩化第二鉄溶液の濃度は0.002%と一定にし, 亜硝酸ナトリウム溶液の濃度は0.05, 0.1, 0.25%と変えた。

### 2.8 塗装

フタル酸樹脂塗料 (関西ペイントK.K. 製ネオ・フタリット) を使用し, 2.3~2.7の処理をした材の一部に対し27g/m<sup>2</sup>を1回塗布した。

### 2.9 照射光源及び照射方法

#### 2.9.1 紫外線カーボン光による照射

紫外線カーボンアークランプを光源とするフェドメーター (スガ試験機K.K. 製F A - 25 X C型) で照射した。この光の特徴は, 紫外部に大きなピークをもつことと, カラマツ材に対する変色促進効果がキセノン光の8倍あることである。

アーク電圧; 120~125V, アーク電流; 15~18A, 室内温度; 50 °C, 照射距離; 24cm

#### 2.9.2 キセノン光による照射

キセノンアークランプを光源とする上記フェドメーターで照射した。この光の特徴は太陽光と同じような波長分布をもつことである。

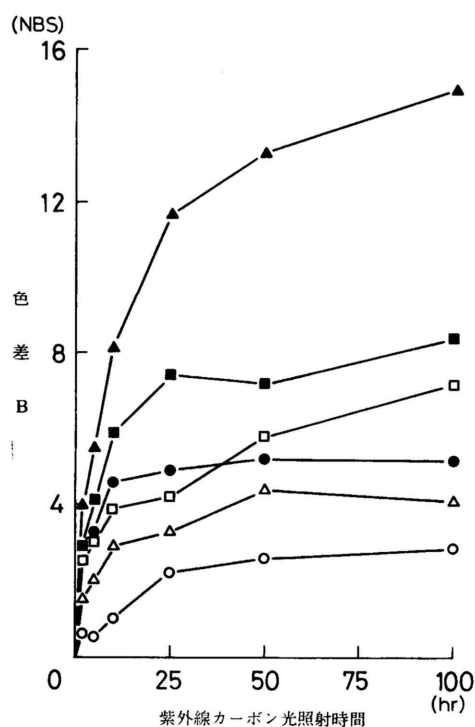
アーク電圧; 110~123V, アーク電流; 19~22A, 室内温度; 45 °C, 照射距離; 24cm

### 2.10 色差測定

色差計 (スガ試験機K.K. 製直読コンピューター) を用いて, 色の三刺激値X, Y, Zを測定し, アダムスの色差式より, 色差を算出した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 顔料着色の効果



印	顔料	色差A	印	顔料	色差A
○	マホガニー	35.4	●	炭酸カルシウム	12.0
△	サンオレンジ	42.2	■	酸化亜鉛	7.7
□	チェリーレッド	48.7	▲	(無処理)	—

第2図 顔料着色処理カラマツ材の色差の経時変化

5種の顔料で着色した材と無処理の材を紫外線カーボン光で照射したときの色差Bの経時変化を色差Aと共に第2図に示す。

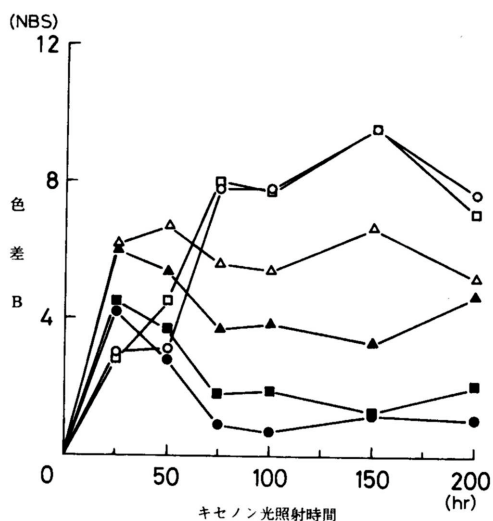
水溶性超微粒子顔料3種の着色材の特徴は木目が明瞭であることである。しかし, 原液で着色したため, 色相, 明度, 彩度が大きく変わり, 色差Aは非常に大きくなった。これに対し, 酸化亜鉛と炭酸カルシウムでは白っぽくなるが, 色差Aはそれ程大きな値ではない。一方, 色差Bはすべての顔料着色材で無処理材に比べかなり小さかった。これらの顔料は耐光性が良いので, 適当に組合せて色差Aを小さくし, カラマツ材の新鮮な色に着色して, 変色防止に役立てることが期待される。

木材は実用上塗装して用いられることが多いので,

塗装した場合についても実験した。塗料には耐候性が良いという結果の得られているフタル酸樹脂塗料<sup>2)</sup>を用いた。この塗装によってぬれ色を生じ、色差Aは大きくなるが、他の塗料を用いた場合にも、反射率、屈折率、塗料の色の関係から、同じ程度の色差が生じる。色差Aは塗装のみ、マホガニー、サンオレンジ、チェリーレッド、酸化亜鉛、炭酸カルシウム処理の順に18.3, 44.1, 53.5, 56.3, 4.8, 11.8NBSである。色差Bは塗装のみの材では無処理材より2NBS程度小さな変化をし、炭酸カルシウムでは体質顔料であるため、塗装によって半透明となり、未塗装材のほぼ2倍の変化をする。残りの4種は各々の未塗装材とほぼ同じ変化をする。

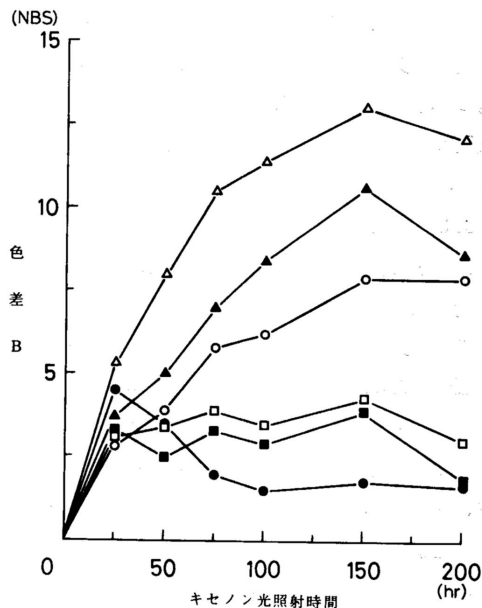
### 3.2 PEGの処理効果

#200PEG溶液を注入した材及び注入後フタル酸樹脂塗装した材（PEG注入塗装材）にキセノン光を照射したときの色差Bの経時変化を色差Aと共に第3図に示し、#20,000PEG溶液の場合の結果を無処理材、フタル酸樹脂塗装のみの材の結果と共に第4図に示す。



印	#200PEG濃度 (%) (未塗装材)	色差A	印	#200PEG濃度 (%) (塗装材)	色差A
○	5	3.8	●	5	16.8
□	10	3.5	■	10	19.0
△	25	6.1	▲	25	18.4

第3図 #200PEG処理カラマツ材の色差の経時変化



印	#20,000PEG濃度 (%) (未塗装材)	色差A	印	#20,000PEG濃度 (%) (塗装材)	色差A
○	5	3.2	●	5	20.1
□	10	7.3	■	10	17.0
△	0 (蒸留水)	4.4	▲	0 (蒸留水)	11.8

第4図 #20,000PEG処理カラマツ材の色差の経時変化

#200PEG溶液及び#20,000PEG溶液のいずれの場合も色差Aに対する濃度の影響は顕著に現われなかった。色差Bの経時変化は、未塗装材の場合には25% - #200PEG溶液、10% - #20,000PEG溶液と濃度の高い方が小さい。しかし、塗装材の場合には#200PEG溶液、#20,000PEG溶液のいずれにおいても5%と濃度の低い方の経時変化が小さい。以上の結果から、カラマツ材にPEGを注入することによってある程度変色が防止され、さらにフタル酸樹脂塗装するとPEG溶液の変色防止効果が上がることが分る。

また、PEGで処理した材にキセノン光を照射した場合の変色は淡い黄変で、無処理材に可視光線だけを照射した場合の変化<sup>1)</sup>とよく似ている。このようなPEG処理の効果については、酸素のしゃ断によるという考え方<sup>3)</sup>もある。

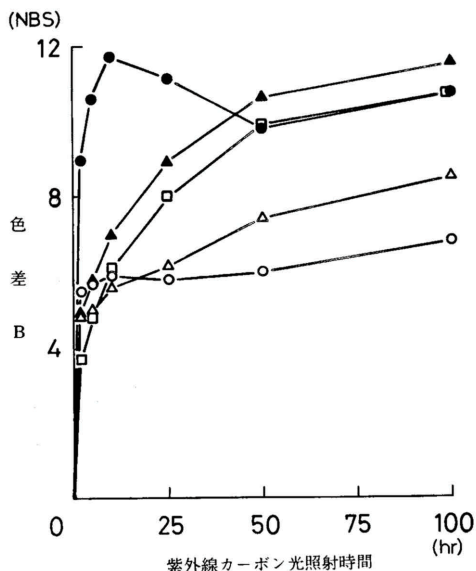
第3図と第4図にはPEG溶液の注入法による結果を示したが、塗布する場合にも同様の結果が得られる。

しかし、50% - #200PEG溶液や25% - #20,000PEG溶液のようにあまり高濃度の溶液を用いると、PEGのもつ吸湿性によってぬれ色が大きくなったり、PEGが表面に白く析出するという問題も生じてくる。したがって、PEGの濃度を高くすることにも限界はある。

### 3.3 市販薬品着色剤の処理効果

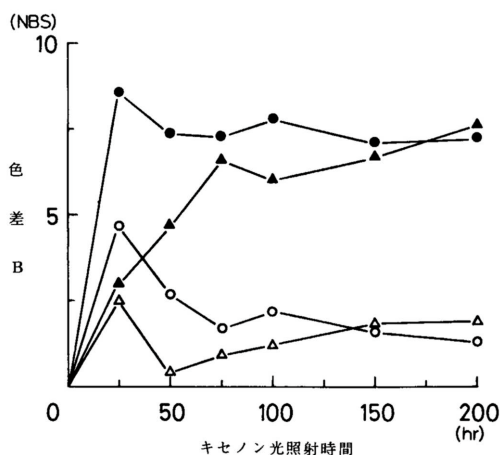
市販薬品着色剤で着色した材に紫外線カーボン光を照射したときの色差Bの経時変化を色差Aと共に第5図に示す。また、市販薬品着色剤で着色後、フタル酸樹脂塗装をした材にキセノン光を照射したときの色差Bの経時変化を色差Aと共に第6図に示す。

この着色剤は北洋材（アカマツ、ペニマツ、エゾマツ、トドマツ、カラマツ）等を赤色系に強く着色して光変色を防止する目的で作られたものである。<sup>4)</sup>しかし、この実験では、カラマツの新鮮な色をできるだけ維持するという目的から、この着色剤を用いて淡色に仕上げることを試みた。



印	市販薬品着色剤の希釈倍率	色差A
●	10 倍 希 釈	22.2
○	30 倍 希 釈	13.5
△	100 倍 希 釈	8.4
□	900 倍 希 釈	6.9
▲	蒸 留 水 (コントロール)	2.6

第5図 市販薬品着色剤処理カラマツ材の色差の経時変化



印	市販薬品着色剤の希釈倍率	色差A
●	10 倍 希 釈	27.0
○	30 倍 希 釈	21.0
△	60 倍 希 釈	19.3
▲	蒸 留 水 (コントロール)	12.1

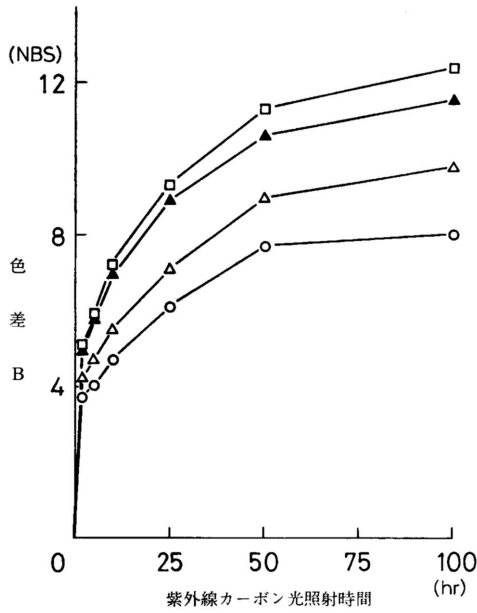
第6図 市販薬品着色剤処理カラマツの色差の経時変化 (塗装材)

着色剤の希釈倍率が10, 30, 100, 300倍, 無限大 (コントロール; 蒸留水使用) と高くなるに従って、未塗装材、塗装材のいずれでも色差Aは小さくなる。一方、未塗装材の色差Bの経時変化からは、30倍希釈付近に色差Bを最小にする希釈倍率が存在することが分る。これに加えて、30倍希釈液と60倍希釈液で処理した後、塗装した材の色差Bの経時変化を比べると傾きに違いがあることから、色差Bを最小とする希釈倍率は30倍と60倍の間にあるものと推定される。

### 3.4 薬品着色剤 の処理効果

薬品着色剤 で処理した材に紫外線カーボン光を照射したときの色差Bの経時変化を色差Aと共に第7図に示す。

薬品着色剤 として使用したモリブデン酸アンモニウムと亜硝酸ナトリウムは市販薬品着色剤の主成分であるとされている<sup>4)</sup>。モリブデン酸アンモニウムの濃度を一定にして、亜硝酸ナトリウムの濃度を高くしていくと、色差Aは少し大きくなるが、色差Bはかなり小さくなって好結果を示す。また、市販薬品着色剤の



印	薬品着色剤①の濃度*	色差A
□	0.0001 - 0.05	6.3
△	0.0001 - 0.1	6.8
○	0.0001 - 0.25	7.5
▲	0-0(コントロール)	2.6

\* モリブデン酸アンモニウム-亜硝酸ナトリウム溶液の濃度

第7図 薬品着色剤 処理カラマツ材の色差の経時変化

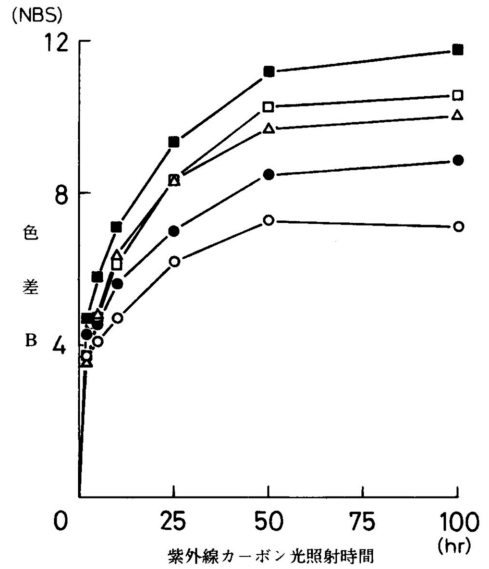
30倍希釈液による処理と、0.01%モリブデン酸アンモニウム - 0.25%亜硝酸ナトリウムの混合溶液による処理は同程度の着色を与える。したがって、ここで使用した溶液の濃度は市販薬品着色剤の30倍以上の希釈液に相当する。

薬品着色剤 で処理後にフタル酸樹脂塗装した材の色差Aは未塗装材と同様の傾向がある。しかし、色差Bは未塗装材のように小さくならない。

### 3.5 薬品着色剤 の処理効果

薬品着色剤 で処理した材に紫外線カーボン光を照射したときの色差Bの経時変化を色差Aと共に第8図に示す。薬品着色剤 で処理した材にフタル酸樹脂を塗装して、キセノン光を照射したときの色差Bの経時変化を色差Aと共に第9図に示す。

薬品着色剤 のモリブデン酸アンモニウムの代りに



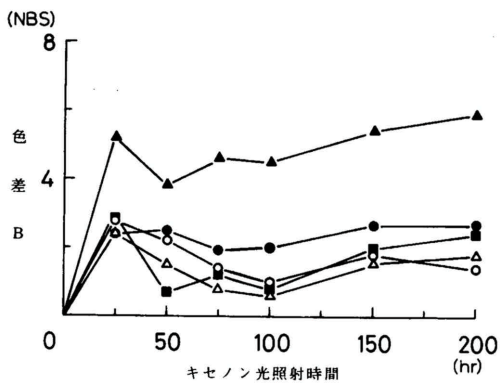
印	薬品着色剤②の濃度*	色差A
□	0.002 - 0.05	5.6
△	0.002 - 0.1	5.6
○	0.002 - 0.25	7.5
■	0 - 0.05	4.8
●	0 - 0.25	7.3

\* 塩化第二鉄溶液 - 亜硝酸ナトリウム溶液の濃度

第8図 薬品着色剤 処理カラマツ材の色差の経時変化

塩化第二鉄を用いたわけであるが、まず初めに、希薄な塩化第二鉄溶液を塗布して加熱し、潜在的に鉄汚染を起こさせた後、亜硝酸ナトリウム溶液を塗布して加熱着色した。未塗装材では塩化第二鉄の濃度を一定にし、亜硝酸ナトリウムの濃度を高くしていくと、色差Aはやや大きくなるが、色差Bはかなり小さくなる。この結果と、蒸留水（塩化第二鉄の濃度0%）を塗布して加熱後、亜硝酸ナトリウムで処理した材の色差B（第8図のと及びと）を比べると、塩化第二鉄溶液処理の色差が小さく、塩化第二鉄に効果のあることが分る。また、この薬品着色剤 の結果と、市販薬品着色剤の30倍希釈液処理の結果を比べると、色差Bはわずか高くなるが、色差Aはかなり小さい。

塗装材の場合には、他の処理と比べて、塗装によって色差Aが大きく出ているが、色差Bはかなり小さい。



印	薬品着色剤②の濃度*	色差A
△	0.002 — 0.1	19.2
○	0.002 — 0.25	19.4
■	0 — 0.1	18.2
●	0 — 0.25	19.2
▲	0-0 (コントロール)	17.2

\* 塩化第二鉄溶液—亜硝酸ナトリウム溶液の%濃度

第9図 薬品着色剤の処理カラマツ材の色差の経時変化(塗装材)

以上の結果、塩化第二鉄 - 亜硝酸ナトリウム処理がかなり変色防止効果を有することが分った。したがって、木材に対する各種の呈色反応についても、その呈色反応でできる物質が光に安定であるならば、ここで用いたのと同様の手法を変色防止法として役立てることが期待できる。

塩化第二鉄による変色防止効果の原因を知るため、次のような簡単な実験をした。イ) 無処理のカラマツ材、ロ) ほとんどタキシホリンを含まなくなるまでメタノール抽出したカラマツ材並びに、ハ) メタノール抽出物を浸漬して乾燥したる紙の3試料に対して、塩化第二鉄溶液を塗布し、その呈色反応を比較した。その結果、呈色の濃さの順序はイ), ハ), ロ) となった。また、タキシホリンの溶液に塩化第二鉄溶液を作用させると、ハ) と同様な呈色を示した。また、先にカラマツ材をメタノール抽出すると、タキシホリンが非常に多く溶出されることを確めている<sup>1)</sup>。したがって、塩化第二鉄による呈色反応は、主にタキシホリンとの錯体形成によると推定される。

亜硝酸ナトリウムによる効果の原因については、ア

ルカリによって橙色を呈することから、ニトロフェノール類の生成によるものと推定される。

#### 4. まとめ

カラマツ材の光変色を防止する目的で、顔料、PEG、薬品着色剤による処理の効果について検討した結果、次のことが分った

- 1) 超微粒子顔料3種(マホガニー, サンオレンジ, チェリーレッド)と酸化亜鉛及び炭酸カルシウムの5つの顔料は耐光性が良く、着色材の変色は小さい。
- 2) PEGの注入又は塗布によってある程度変色が防止され、さらにフタル酸樹脂塗装によってその効果が上がる。
- 3) PEGで処理した材にキセノン光を照射した場合と、無処理材に可視光線だけを照射した場合の変色は共に黄変である。
- 4) 市販薬品着色剤の希釈溶液でカラマツ材を処理するときには、光照射で生じる色差を最小にする最適希釈倍率が存在する。
- 5) 塩化第二鉄溶液と亜硝酸ナトリウム溶液で処理した材にフタル酸樹脂塗装すると、無塗装材に比べかなり変色防止効果が上がる。
- 6) 木材に対する各種の呈色反応についても、その反応生成物が光に安定であるならば、その希釈溶液を塗布することで潜在的な反応を起こさせ、変色防止手段として役立てることが期待できる。

#### 文献

- 1) 梅原ら：本誌，5月号 p5 (1976)
- 2) 佐藤ら：同，12月号 p1 (1975)
- 3) 善本：木材工業，31，9，403 (1976)
- 4) 小西ら：特公昭50 - 32288

- 木材部接着科 -  
(原稿受理 昭51.12.14)