

## 外装材として用いられる熱帯産材の光変色

岸野 正典

中野 隆人\*<sup>1</sup>

### Light-induced Color Changes of Tropical Woods for Outdoor Purposes

Masanori KISHINO

Takato NAKANO

Relationships between color and spectral changes in tropical woods for outdoor purposes were investigated during artificial weathering up to 600 h. For woods in which  $b^*$  increased, such as Northern black wattle (*Acacia auriculiformis*), Cumaru (*Dipteryx* spp.) and Keruing (*Dipterocarpus* spp.), the increased unconjugated carbonyl band at  $1740\text{ cm}^{-1}$  was suggested to play a significant role in the increased  $b^*$ . On the other hand, for woods in which  $b^*$  decreased, such as Bangkirai (*Shorea* spp.), Jahhra (*Eucalyptus marginata*) and Swamp mahogany (*Eucalyptus robusta*), the increase of this band was clarified to depend upon the increased absorption at 410 nm, whereas this band was not related to the  $b^*$ .

**Key words:** tropical woods, artificial weathering, color changes, CIE  $L^* a^* b^*$ , spectral changes  
熱帯産材, 促進耐候試験, 変色, CIE  $L^* a^* b^*$ , 分光学的変化

600時間までの促進耐候試験に伴う熱帯産材の変色と分光学的変化との関係を調べた。カマバアカシア (*Acacia auriculiformis*) やクマル (*Dipteryx* spp.), クルイン (*Dipterocarpus* spp.) のような  $b^*$ が増加した材では,  $1740\text{cm}^{-1}$ 付近の非共役カルボニル基の増加が  $b^*$ の増加に重要な役割を担っていることが示唆された。一方, バンキライ (*Shorea* spp.) やジャラ (*Eucalyptus marginata*), テリハユーカーリ (*Eucalyptus robusta*) といった  $b^*$ が減少した材では, この基の増加は  $b^*$ に関係づけられなかったものの  $410\text{ nm}$ に吸収を持つ化合物と関係することが明らかとなった。

#### 1. はじめに

暴露に伴う木材の色の变化は, その美的価値を損なうため, 多大な実用的関心が持たれている。SandermannとSchlumbom<sup>1)</sup>は市販の75樹種以上の変色について, 樹種によって変色の程度が異なることを報告している。しかし, 近年海外から日本に輸入

され, 屋外で用いられている熱帯産材の変色に関する文献はほとんどない。

本報告は, 外装材として用いられることの多い熱帯産材について, 促進耐候試験に伴う変色と分光学的変化との関係を述べる。なお, 本報告はHolzforschung誌<sup>2)</sup>に掲載されたものの要約である。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材

次の熱帯産材を用いた: *Acacia auriculiformis* (カマバアカシア), *Shorea* spp. (バンキライ), *Dipteryx* spp. (クマル), 相対的に高い比重の *Tabebuia* spp. (イペ高比重材), 相対的に低い比重の *Tabebuia* spp. (イペ低比重材), *Eucalyptus marginata* (ジャラ), *Dipterocarpus* spp. (クルイン) および *Eucalyptus robusta* (テリハユーカーリ)。

第1表に用いた材の気乾比重と暴露前の材色を示す。材色の測定と紫外-可視光(UV-Vis)拡散反射分光分析のために、半径方向2mm × 接線方向25mm × 繊維方向55mmに裁断した。また、半径方向2mm × 接線方向12mm × 繊維方向55mmに裁断した試片を拡散反射フーリエ変換赤外(DRIFT)分光分析に供した。試片は20℃, 相対湿度(RH)65%の室内で恒量に達するまで調湿した。

## 2.2 促進耐候試験

スガ試験機(株)製キセノンロングライフウェザーメーターWEL-6XS-HC-BE・Sを用いて促進耐候試験を行った。機器の放射照度は390 W m<sup>-2</sup>であった。キセノンアーク灯を用いた模擬日光に試片を暴露した。屋外での降雨を想定し、蒸留水の噴霧18分間を含む120分間の暴露を1サイクルとし、600時間

まで促進耐候試験を行った。このような条件下、ブラックパネルの温度は63℃であった。所定時間(20, 50, 100, 200, 300, 400および600時間)暴露された試片を20℃, RH65%の恒温恒湿室内に1昼夜以上静置し、以下の測定に供した。

## 2.3 材色の測定

材色はスガ試験機(株)製カラーコンピューターSM-10を用い、C光2°視野で測定し、国際照明委員会(Commission International de l'Éclairage: CIE) LABカラーパラメーター(L\*, a\*, b\*)で表した。暴露前後における試片の明度(L\*)および色度(a\*, b\*)の差を(1)-(3)式を用いて計算した。

$$L^* = L_t^* - L_0^* \quad (1)$$

$$a^* = a_t^* - a_0^* \quad (2)$$

$$b^* = b_t^* - b_0^* \quad (3)$$

添え字0とtはそれぞれ暴露前後の試片の値を表す。明度L\*は0(黒)から100(白)まで変化する灰色値を表し、a\*の正の値は赤色への移動を、その負の値は緑色への移動を、またb\*の正の値は黄色への移動を、その負の値は青への移動を示す。総合的な色差(ΔE\*ab)は(4)式を用いて計算した。

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

第1表 暴露前試片の気乾比重と材色

Table 1. Specific gravities and colors of specimens before exposure.

樹種 Species	気乾比重 Specific gravity (g cm <sup>-3</sup> )	L*	a*	b*
カマバアカシア Northern black wattle ( <i>Acacia auriculiformis</i> )	0.80	60.5	5.8	24.3
バンキライ Bangkirai ( <i>Shorea</i> spp.)	1.00	55.9	11.0	24.0
クマル Cumaru ( <i>Dipteryx</i> spp.)	0.93	50.9	8.1	19.8
イペ Ipe ( <i>Tabebuia</i> spp.)				
高比重材 with relative high specific gravity	1.14	41.3	6.5	12.6
低比重材 with relative low specific gravity	0.90	45.3	6.3	15.7
ジャラ Jahhra ( <i>Eucalyptus marginata</i> )	0.82	44.6	13.8	12.6
クルイン Keruing ( <i>Dipterocarpus</i> spp.)	0.69	54.8	9.6	18.2
テリハユーカーリ Swamp mahogany ( <i>Eucalyptus robusta</i> )	1.01	47.6	15.7	17.1

## 2.4 拡散反射フーリエ変換赤外 (DRIFT) 分光分析

試片の FT-IR スペクトルを, 拡散反射 (DRIFT) アクセサリーをつけた日本分光 (株) 製 FT-IR 8900 を用い, 分解能  $4\text{cm}^{-1}$ , 100 回のスキャン回数で記録した。IR スペクトルは次のような式で定義される Kubelka-Munk (K-M) 反射関数,  $f(r)$  を用いて表した。

$$f(r_{\infty}) = \frac{(1-r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (5)$$

なお,  $r$  は非吸収体に対する無限の深さにおける試料の拡散反射の比であり,  $k$  は吸収係数,  $s$  は散乱係数である。

## 2.5 紫外 - 可視光拡散反射 (UV-Vis) 分光分析

UV-Vis 分析は, 硫酸バリウムを対照とし, 測定波長範囲 200-700 nm において, 積分球付属装置をつけた日立 228A スペクトロフォトメーターを用いて行った。スペクトルは暴露前後における試片の K-M 反射関数の差スペクトルで表した。

$$f(r) = f(r)_a - f(r)_b \quad (6)$$

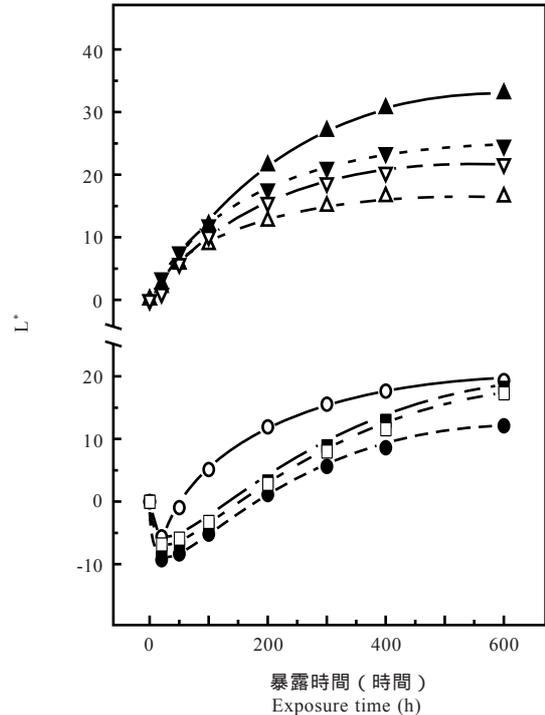
なお, 添え字の a と b はそれぞれ暴露後と暴露前を表す。

## 3. 結果と考察

### 3.1 材色の変化

暴露時間に伴うクマル, イペ高比重材, イペ低比重材, クルインにおける暴露前後の明度の差,  $L^*$  の変化を第 1 図の上部に, カマバアカシア, バンキライ, ジャラ, テリハユーカーリにおけるそれを第 1 図の下部に示す。クマル, イペ高比重材, イペ低比重材, クルインでは, 暴露時間に伴い  $L^*$  が増加し, カマバアカシア, バンキライ, ジャラ, テリハユーカーリでは,  $L^*$  が最初の 20 時間にかけて減少し, その後増加した。

暴露に伴う  $a^*$  と  $b^*$  の関係を, 代表的な樹種についてのみ第 2 図に示す。カマバアカシア, クマル, イペ高比重材, イペ低比重材, クルインでは, 暴露 50 時間まで  $b^*$  が増加し, その後減少した。カマバアカシア, イペ高比重材, イペ低比重材では,  $b^*$  の増加に加えて,  $a^*$  も増加し, とりわけカマバ



第 1 図 暴露時間に伴う明度の変化

凡例) : カマバアカシア, : バンキライ, : クマル, : イペ高比重材, : イペ低比重材, : ジャラ, : クルイン, : テリハユーカーリ

Fig. 1. Changes in lightness during artificial weathering.

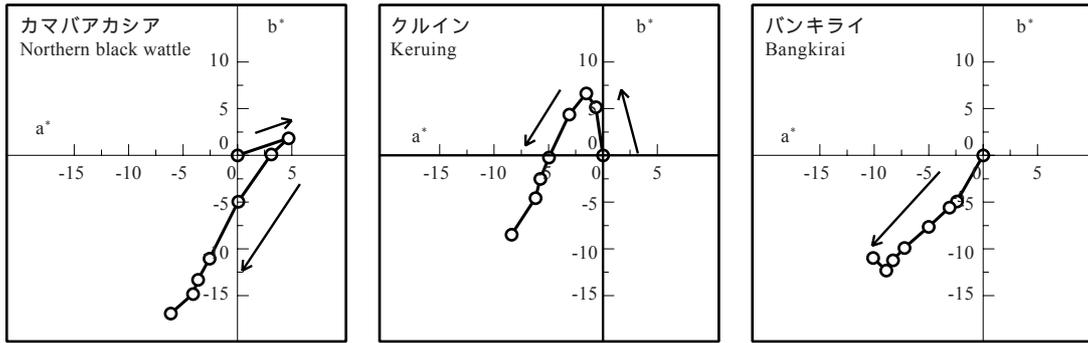
Legend) : Northern black wattle, : Bangkirai, : Cumaru, : Ipe with relative high specific gravity, : Ipe with relative low specific gravity, : Jahra, : Keruing, : Swamp mahogany

アカシアでは  $b^*$  の増加よりも  $a^*$  の増加が顕著であった。対照的にバンキライ, ジャラ, テリハユーカーリでは暴露時間に伴って  $a^*$  と  $b^*$  の両方とも減少した。

善本ら<sup>3)</sup> は, 暴露によって標準的な変色を生じる材はハンター Lab 表色系における 0.3 以下の色差 ( $E(Lab)$ ) を示すと報告した。この  $E(Lab)$  を本研究で用いた CIE Lab 表色系の色差,  $E^*ab$  に換算すると, 0.3 程度の  $E(Lab)$  は約 3.8 の  $E^*ab$  に相当する。

本研究において観察された  $E^*ab$  は暴露初期からすべてこの値以上であった。そのため, すべての供試材で著しい変色が生じたものと推察される。

一般に, 樹種によって異なる著しい変色はその抽出成分に起因する。たとえば, フラボノイド<sup>4)</sup> やスチルベン<sup>5)</sup>, *o*-ナフトキノ<sup>6)</sup>, オーロン<sup>7)</sup> などの抽出成分が木材の変色に重要な役割を担っていることが報告されている。



第2図 a\* と b\* との関係  
Fig. 2. Relationship between a\* and b\*.

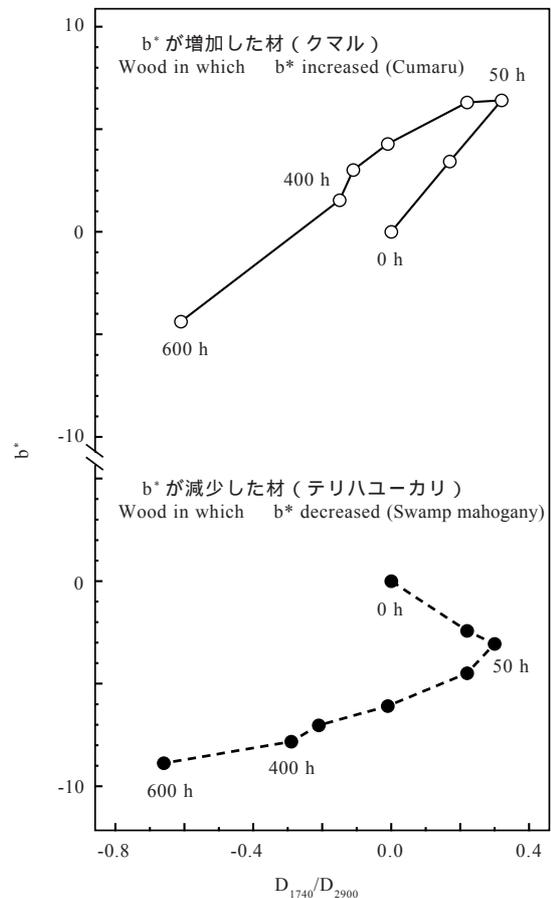
このような抽出物の関与に加えて、リグニンの光化学分解から生成した発色団も木材の色の変化に重要な役割を担っている。Muller ら<sup>8)</sup> はスプルス材の変色 ( $E^*$ ) は赤外線吸収スペクトルによって検出されたリグニン分解と非常に高い相関関係を示すことを観察した。

これらのことを考慮すると、本研究において観察された材色の変化は抽出成分ばかりでなく、木材実質部の影響も受けているものと推察される。

### 3.2 b\* と非共役カルボニル基の関係

Muller ら<sup>8)</sup> はスプルス材の長時間の暴露において、その  $E^*$  が非共役カルボニル基に帰属される  $1730\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドの強度比と直線関係にあることを報告した。Agarwal と McSweeney<sup>9)</sup> も黄色化されたパルプやその抽出物の IR スペクトルは  $1727\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収の増加を示し、このバンドはパルプのポストカラー (PC) ナンバーと直線関係にあることを報告している。これらのことを考慮すると、本研究において観察された  $b^*$  の増減も  $1730\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドの強度比と直線関係にあることが予想される。

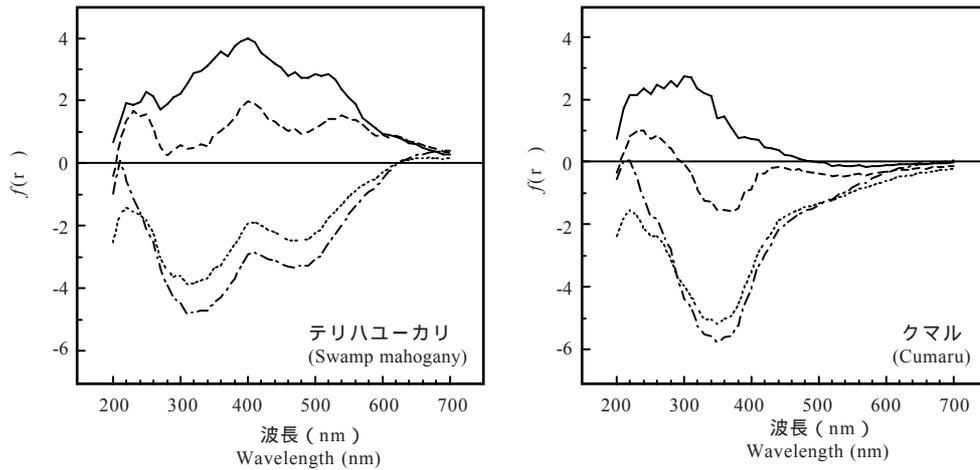
DRIFT 分析によって検出された  $2900\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収強度に対する  $1740\text{ cm}^{-1}$  付近におけるバンドの相対強度比の差 ( $D_{1740}/D_{2900}$ ) と  $b^*$  との関係を、代表的な樹種についてのみ第3図に示す。カマバアカシア、クマル、イペ高比重材、イペ低比重材、クルインといった  $b^*$  が増加した材では、 $b^*$  は  $D_{1740}/D_{2900}$  とともに暴露 50 時間までは増加し、その後減少する傾向にあったが、その傾向はほぼ直線上で移動していることから正の傾きを持った直線関係にあると判断した (第3図上部)。



第3図  $b^*$  の増加におよぼす非共役カルボニル基の影響

Fig. 3. Effects of unconjugated carbonyl groups on increase of  $b^*$ .

Muller ら<sup>8)</sup> や Agarwal と McSweeney<sup>9)</sup> による発見を考慮すると、上記の結果は  $1740\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が暴露初期におけるカマバアカシア、クマル、イペ高比重材、イペ低比重材、クルインの黄色化に重要な役割を担っていることを示唆する。



第4図 暴露に伴うテリハユーカー材とクマル材表面のUV-Vis 拡散反射差スペクトル

凡例) —: 暴露20時間, - - -: 暴露100時間, .....: 暴露300時間, - · - ·: 暴露600時間

Fig. 4. Difference UV-Vis diffuse reflectance spectra of Swamp mahogany and Cumaru during artificial weathering. Solid line; after exposure for 20 h, dashed line; after exposure for 100 h, dotted line; after exposure for 300 h, dash-dot line; after exposure for 600 h.

一方、バンキライやジャラ、テリハユーカー、すなわち  $b^*$  が減少した材でも、 $D_{1740}/D_{2900}$  は増加していた。しかし、これらの材における  $D_{1740}/D_{2900}$  の増加は  $b^*$  に関係付けることができなかった（第3図下部）。すなわちこの結果は、これらの材でも非共役カルボニル基は生成しているが、生成した非共役カルボニル基は  $b^*$  の増加に寄与していないことを示す。この原因は不明である。しかし、 $b^*$  が増加または減少した材において、 $1740\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収を増加させる要因が異なり、結果として  $1740\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収を生じる官能基やその  $b^*$  への寄与も異なったものと予想される。

### 3.3 $b^*$ が増加または減少した材における非共役カルボニル基の増加

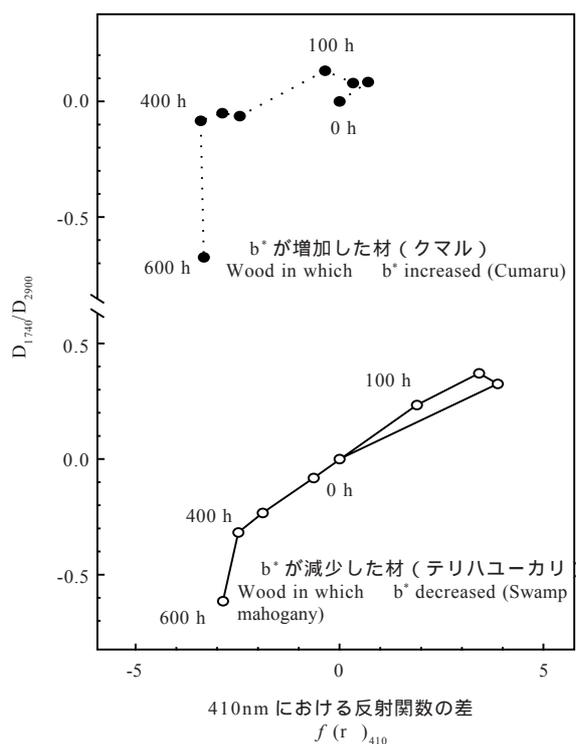
第4図に  $b^*$  が減少した代表的な材（テリハユーカー）と増加した代表的な材（クマル）のUV-Vis 拡散反射差スペクトルを示す。暴露20時間後のスペクトルは、両者とも300-500 nm 付近の吸収が増加し、とりわけ  $b^*$  が減少した材では410 nm 付近の吸収が著しく増加した。

サーモメカニカルパルプ（TMP）および化学サーモメカニカルパルプ（CTMP）の光誘導黄色化では、UV-Visスペクトルの吸収係数は増加し、350 nmと420 nm に明白な極大を持つようになることが報告されている<sup>10)</sup>。SchmidtとHeitner<sup>11)</sup>によれば、 $\lambda_{\text{max}} \approx 420\text{ nm}$ に

おける単一の幅広い吸収は、キノン-一水和平衡を示さず、メトキシ化されていない *o*-キノンの生成からなる。すなわち、410 nm に吸収を持つ木材成分の光化学分解生成物はこのような *o*-キノンと考えられる。

Agarwal<sup>12)</sup> はリグニンや糖類のアルコールが存在する条件において *p*-キノンの光還元がカルボニル基の生成を説明することができると述べた。事実、Agarwal<sup>13)</sup> はメチルヒドロキノン（MHQ）とメチル-*p*-キノン（M-*p*-Q）を吸着させた漂白クラフトパルプの暴露後のIRスペクトルには  $1722\text{ cm}^{-1}$  におけるピークが認められるが、光に曝されていないMHQやM-*p*-Qや、これらを吸着させなかったクラフトパルプの暴露後のスペクトルにはこのピークは認められなかったことを観察している。

これらのことを考慮すると、 $b^*$  が増加または減少した材における非共役カルボニル基の増加に *o*-または *p*-キノンといったリグニンの光化学分解産物が関与していることが推察される。そこで、これらの材における  $D_{1740}/D_{2900}$  と410 nm における反射関数の差（ $f(r)_{410}$ ）との関係を検討した（第5図）。第5図には代表的な樹種についてのみ示す。その結果、 $b^*$  が減少した材における  $D_{1740}/D_{2900}$  は  $f(r)_{410}$  とともに暴露50時間までは増加し、その後減少する傾向にあったが、その傾向はほぼ直線上で移動して



第5図 非共役カルボニル基の生成におよぼす410nmの吸収の影響

Fig. 5. Effects of difference in Kubelka-Munk function at 410 nm on increase of unconjugated carbonyl groups.

いることから正の傾きを持った直線関係にあると判断した(第5図下部)。

この結果は、 $b^*$ が減少した材では410nmに吸収を持つ木材成分の光化学分解生成物が1740  $\text{cm}^{-1}$ の増加に寄与していることを示唆している。すなわち410 nmの吸収の帰属<sup>11)</sup>を考慮すれば、 $b^*$ が減少した材における非共役カルボニル基の増加に $o$ -キノンが関与しているものと推察される。

一方、 $b^*$ が増加した材における1740  $\text{cm}^{-1}$ の増加は410 nmの吸収の増加と関係付けることができなかった(第5図上部)。このことは $b^*$ が増加した材において非共役カルボニル基の増加に $o$ -キノン以外の光分解産物が関与しているものと推察される。事実、 $b^*$ が増加した材の暴露20時間後のDRIFTスペクトルには、1680  $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収が認められた。この吸収は $p$ -キノンに帰属される<sup>10)</sup>。そのため $p$ -キノン以外の光分解産物はおそらく $p$ -キノンと思われる。

カルボニル領域における吸収の増加や黄色化に及ぼす $o$ -キノンおよび $p$ -キノンの寄与について、まだ

不明な点が多い。しかしながら、上記の結果から考えると、 $b^*$ が増加または減少した材において、1740  $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収を増加させる要因が異なり、前者では $p$ -キノン、後者では $o$ -キノンと推察された。

#### 4. 結論

供試した材はすべて、本研究の実験条件の下で著しく変色した。カマバアカシアやクマル、イペ高比重材、イペ低比重材、クルインでは、暴露50時間まで $b^*$ が増加し、その後減少した。対照的に、バンキライ、ジャラ、テリハユウカリでは、 $a^*$ と $b^*$ の両方とも暴露時間とともに減少した。

$b^*$ が増加した材において、その $b^*$ は $D_{1740}/D_{2900}$ と正の傾きを持った直線関係にあり、このような材において1740  $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収がこれらの材の黄色化に重要な役割を担っていると推察された。なお、 $b^*$ が増加した材の暴露20時間後のDRIFTスペクトルには、1680  $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収が認められ、1740  $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収の増加におそらく $p$ -キノンが関与しているものと推察された。

一方、 $b^*$ が減少した材でも、 $D_{1740}/D_{2900}$ は増加していたが、この吸収の増加は $b^*$ に関係付けることができなかった。 $b^*$ が減少した材における $D_{1740}/D_{2900}$ は $f(r)_{410}$ と正の傾きを持った直線関係が認められたことから、410nmに吸収を持つリグニンの光分解産物、おそらく $o$ -キノンがこの吸収の増加に寄与しているものと推察された。

#### 文 献

- 1) Sandermann, W., Schlumbom, F.: *Holz als Roh-Werkstoff*, **20**, 285-291(1962).
- 2) Kishino M., Nakano T.: *Holzforchung*, **58**, 558-565(2004).
- 3) 善本知孝, 柴田章, 南享二: 木材学会誌, **21**, 381-386(1975)
- 4) Roux, D. G., Drewes, S. E.: *Chem. Ind.*, **1965**, 1442-1446.
- 5) Morgan, J. W. W., Orsler, R. J.: *Holzforchung*, **22**, 11-16(1968).
- 6) Sandermann, W., Schlumbom, F.: *Holz als Roh-Werkstoff*, **20**, 245-252(1962).

- 7) 善本知孝, 鮫島正彦: 木材学会誌, **23**, 601-604 (1977)
- 8) Muller, U. et al.: *J. Photochem. Photobiology Part B. Biology*, **69**, 97-105 (2003).
- 9) Agarwal, U. P., McSweeney, J. D.: *J. Wood Chem. Technol.*, **17**, 1-26 (1997).
- 10) Schmidt, J. A., Heitner, C.: *J. Wood Chem. Technol.* **11**, 397-418(1991).
- 11) Schmidt, J. A., Heitner, C.: *J. Wood Chem. Technol.*, **15**, 223-245(1995).
- 12) Agarwal, U. P.: *J. Wood Chem. Technol.*, **18**, 381-402(1998).
- 13) Agarwal, U. P.: " Proceedings of 10<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulping Chemistry (ISWPC) ", Yokohama, pp. I-694 - I-697 (1999).

- 利用部 成分利用科 -

- \* 1 島根大学 総合理工学部 -

(原稿受理: 04.12.20)