

木材の漂白(第3報)

- 酸化漂白系における高分子薬剤添加による漂白材の耐光性向上効果 -

川上英夫 山科 創
中野隆人

1. はじめに

従来から汎用されている過酸化水素, 亜塩素酸ナトリウム等による木材の漂白においては既報^{1),2)}でも触れたように漂白後の材色安定性は良好とせず, 室内光によっても色戻りが進行し耐光性に問題があった。

漂白処理材の光変色を抑制する方法としては, (1)変色に関与する官能基の変性(2)光(とくに紫外線)と酸素の遮断(3)光反応で生成する物質の逐次変換などの木材素材の変色防止処理に適用される手法の外に, (4)漂白反応で生成する新たな活性点(ラジカル)の捕捉(5)余剰又は未分解の漂白薬剤の分解, 除去などが挙げられる。従って漂白材への耐光性の賦与は, (4)及び(5)に関連して, 漂白条件の高位なほど, また漂白効果の高いほど処理材の光変色が大きいという事実から, 素材の変色防止処理よりも複雑・難題であると考えられる。

本報では漂白材の耐光性向上を目的として, 主に上記手法の(2)及び(4)に焦点を合わせて高分子薬剤の併用に着目し, それによる耐光性向上効果について検討した。

2. 実験

2.1 試験片

供試材として主にベイスギ, ミズナラ(ナラ)の厚さ 5mmの単板を幅 3.5cm, 長さ(繊維方向)8cmに裁断して用いた〔ほかにマカンバ(カバ), ヤチダモ(タモ), シナノキ(シナ), ブナノキ(ブナ), トドマツ, カラマツも一部使用〕。これらの裁断試片を20、65%RHに調湿し, 測色面については使用前に鉋削して新生な材面を出すように配慮した。

2.2 漂白処理

第1表 過酸化水素(主剤10% H_2O_2) - 各種高分子薬剤系漂白液

実験No.	高分子薬剤及び添加量 ^{a)}	備考
1	PEG1000 5部	ポリエチレングリコール
2	PEG6000 5部	”
3	PEO E-30 3部	ポリエチレンオキシド 分子量約30万
4	PEO E-30 5部	”
5	PEO E-75 1部	” 分子量約75万
6	PVA1500 5部	ポリビニルアルコール
7	PEGMA90 5部	ポリエチレングリコールメタクリレート
8	PEGMA350 5部	”
9	{ PPGMA1000 5部 ^{b)} LT 1部 }	ポリプロピレン グリコールメタクリレート
10	HEMA 5部	2-ヒドロキシ エチルメタクリレート
11	{ GMA 5部 ^{b)} LT 1部 }	グリジシメタクリレート
12	{ M5700 5部 ^{b)} LT 1部 }	アクリルオリゴマー
13	LT 1部	非イオン界面活性剤
14	LT 5部	(ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート)
15	無添加	

注) a) 主剤10% H_2O_2 100部に対する添加量
b) 界面活性剤LTを加えて乳化させたエマルジョン

漂白処理は以下の三系列の試験によったが, 漂白特性は既報¹⁾と同様にL, a, b表色系における白色度を用いて評価した。

(1) 各種高分子薬剤を用いた試験

ベイスギを用いて, 第1表に示すように, 10%過酸化水素水(H_2O_2) 100部に対して, 手軽に得られる各種の水溶性を主体とする高分子薬剤を1~5部添加して溶解又は乳化した15系統の漂白液によって, 浸漬による漂白処理を行った。すなわち, 各条件毎に試片を漂白液に常温にて浸し, 30分間脱気処理を施して2時間放置し, 取り出して室内で気乾にした。

(2) 樹種別による試験

第2表 樹種別試験における漂白液

実験No.	主 剤	高 分 子 薬 剤
16	10% H ₂ O ₂	100部
17	10% H ₂ O ₂ -NaOH(pH10)	"
18	10% H ₂ O ₂ -NaOH(pH10)	PEG6000 5部
19	"	" 10 "
20	"	" 20 "
21	10% H ₂ O ₂ -NaOH(pH10)	PEGMA90 5部
22	"	" 10 "
23	"	" 20 "
24	10% NaClO ₂	"
25	10% NaClO ₂ -NaH ₂ PO ₄ (pH5)	"
26	10% NaClO ₂ -NaH ₂ PO ₄ (pH5)	PEG6000 5部
27	"	" 10 "
28	"	" 20 "

第3表 還元剤等の後処理、塗装処理系での実験方法

	主 剤	高 分 子 薬 剤	
主処理	① 5% H ₂ O ₂ -NaOH(pH10)	① PEG6000	10部 } 左記組合 せの16種 の漂白液 による浸漬
	② 10% H ₂ O ₂ -	② PEO E-30	
	③ 5% NaClO ₂ -CH ₃ COOH(pH5)	③ PEGMA 350	
	④ 10% NaClO ₂ -	④ 添加なし	
後処理	① 水素化ホウ素ナトリウム(NaBH ₄)	0.5%水溶液	80g/m ² 相当量を 1回貫霧
	② 抱水ヒドラジン (NH ₂ NH ₂ ·H ₂ O)	"	
	③ 亜硝酸ナトリウム (NaNO ₂)	"	
	④ 紫外線吸収剤 (Viosorb110) 0.5%アセトン溶液	"	
	⑤		
	⑥ 後処理なし		
塗装 処理	ポリウレタン樹脂塗料UコートNY-500G7, No.3 塗布量 80g/m ² 3回 (1, 2回塗布後は#320研削)		

前項(1)の結果 処理材の耐光性が良好であったPEG6000及びPEGMA90(ポリエチレングリコールメタクリレート)について、第2表に示すように、10%のH₂O₂及び亜塩素酸ナトリウム水溶液(NaClO₂)100部に対して、添加濃度を5, 10, 20部と3段階にした漂白溶液にて、前記8樹種を用いて漂白処理を行った。なお、処理は常温浸漬によったが、脱気処理30分ののち20時間放置して気乾に付した。

(3) 還元剤等の後処理 - 塗装処理系における試験

漂白主処理、後処理、塗装処理に用いた薬剤、処方等を第3表に示す。試片にナラを用いて、5%、10%のH₂O₂、NaClO₂を主剤としてそれぞれの100部に、PEG6000、PEO(分子量30万)、PEGMA350を10部添加した漂白溶液によって常温浸漬(脱気処理15分、放置3時間)の漂白主処理を行い、試片を気乾後、還元剤である水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)、

抱水ヒドラジン(NH₂NH₂·H₂O)、亜硝酸ナトリウム(NaNO₂)の0.5%水溶液及び紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系、Viosorb110)の0.5%アセトン溶液を噴霧添着し、気乾後ウレタン塗装を施した。

2.3 耐光性試験

漂白処理材をフェードメーター(FA-25C型、スガ試験機K製)によって、300nm以下の波長光をカットしたカーボンアーク光の100時間までの照射による変色促進処理を行い、照射前後の色差を光変色度として耐光性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 各種高分子薬剤添加による耐光性への影響

第1表に掲げた高分子薬剤を10%H₂O₂(活性化剤は添加していない)に添加して処理した漂白剤の照射2時間と100時間後の光変色度を第4表に示す。この表から、処理材の光変色度は高分子薬剤の添加によってH₂O₂のみのコントロ

第4表 各種高分子薬剤添加系漂白処理材の光変色性(ベイスギ)

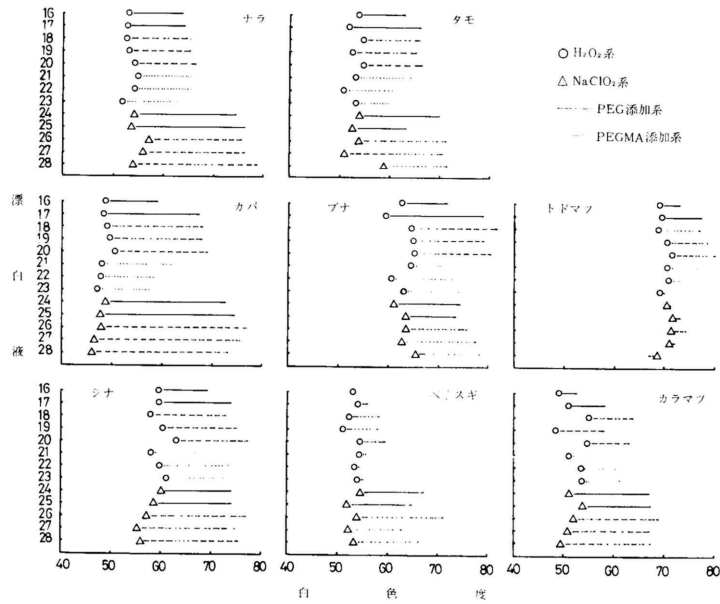
実験 No.	漂 白 液		光 変 色 度	
	主 剤	高 分 子 薬 剤	2 時 間 後	100 時 間 後
1		PEG1000 5部	13.0	20.4
2		PEG6000 5 "	6.0	12.2
3	10 %	PEO E-30 3 "	10.1	19.6
4		PEO E-30 5 "	6.5	11.8
5	過 酸	PEO E-75 1 "	9.4	16.7
6	化	PVA1500 5 "	12.2	20.7
7	水	PEGMA90 5 "	5.2	10.5
8	素	PEGMA350 5 "	5.3	11.2
9	100 部	{ PPGMA1000 5 "	9.3	13.3
10		{ LT 1 "		
11	部	HEMA 5 "	8.5	18.0
12		{ GMA 5 "	5.9	12.3
13	{ LT 1 "			
14	部	{ M5700 5 "	10.9	19.6
15		{ LT 1 "		
		LT 1 "	6.8	14.6
		LT 5 "	8.4	14.5
		無添加	12.5	21.5

ール漂白に比べて低く抑えられ、その抑制効果はとくにPEG (6000番), PEO (E-30の5部添加), PEGMAなどのようなPEGとその誘導体の添加系で大きいことが知られる。また界面活性剤 LTもかなりの変色抑制効果を示したが, LTはポリオキシエチレン系であり, PEG誘導体の一種とみなすことができる。反面, PEG 1000の場合, 光変色度はコントロールとほとんど同じで効果は発現しなかったが, それはその分子量が相対的に低いこと及びOH基量の違い, つまりPEG 1000では末端のOH基が同6000に比べて多いことに関係しているのではないかと考えられる。OH基に関して言えば, PEGのように主鎖がエチレンオキド ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) n とは異なるが, 主鎖が (CH_2CH_2) n の場合においても, OH基を含むPVA, HEMA, オリゴマー-M5700添加系で抑制効果は小さく, OH基の存在が耐光性と無関係でないことが推測される。一方, GMA系は効果が良好であった。

PEG及びその誘導体が漂白材の耐光性向上に寄与する作用機構は第一義的には光と酸素の遮断による被覆効果によるものと考えられるが, 峯村らはPEG溶液の添着による木材の変色防止効果について報告し, その光変色防止作用は上記のほか, 木材が吸収した光エネルギーがPEGに移り, 過酸化物を生成し, それが木材の着色構造を分解することによることを推定している^{3),4)}。また, 本実験で最も耐光性向上効果の大きいPEGMAについては, 上記の作用に加えてそれが不飽和のメタクロイル基を持っており, その重合反応によって木材上に存在するラジカルを捕捉する作用を司ることが期待されると考えている。

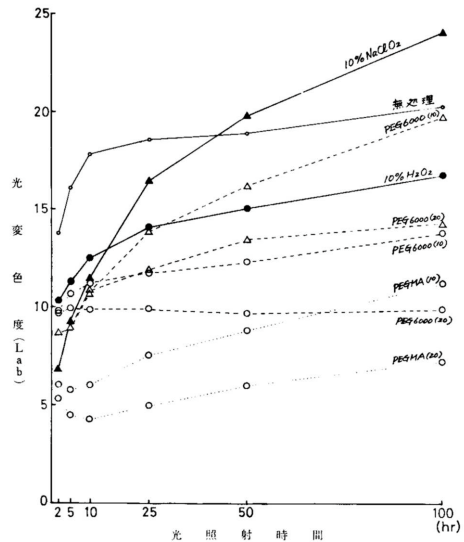
3.2 樹種別漂白における高分子薬剤の影響

前項の結果を受けて, PEG 6000、PEGMA 90に

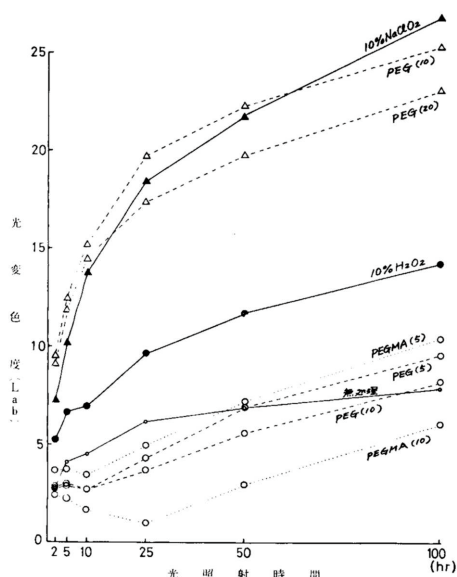


第1図 樹種別漂白試験における白色度の増加 (漂白液No.は第2表の実験No.)

ついて, 10%のH₂O₂ (pH10) 及びNaClO₂ (pH5)系の濃度を3段階で添加して, 8樹種の漂白処理を行った際の白色度の変化を第1図に示した。白色度の増加程度はカバ, シナ, ナラ, タモ, プナの広葉樹でより大きく, ベイスギ, トドマツの針葉樹で小さい。漂白液別で見ると, 広葉樹の場合プナを除いてNaClO₂



第2図 高分子薬剤添加による漂白材の光変色度の経時変化 (ベイスギ)



第3図 高分子薬剤添加による漂白材の光変色度の経時変化(ナラ)

系でやや大きく、針葉樹の場合漂白液による適否がより明瞭となり、漂白効果はベイスギ、カラマツではNaClO₂系で大きく、とくにベイスギではH₂O₂系で極端に小さい。一方、トドマツでは逆にH₂O₂系で漂白効果がやや現われるものの、NaClO₂系ではそれが得られないことが分かる。

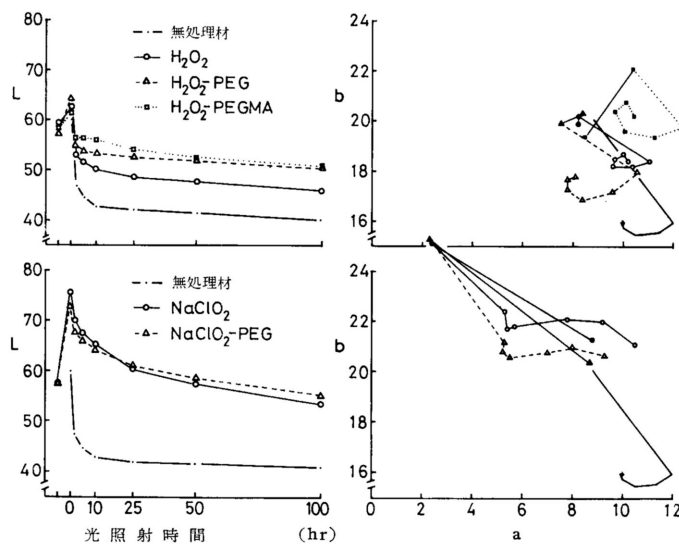
翻ってPEG, PEGMA添加による漂白性への影響について注目すると、カバ、タモ、ブナにおけるH₂O₂-PEGMA系で白色度増加量が僅かに低下するものの、大きな影響は認められない。PEGの場合にはむしろ白色度が増加する傾向を示した。

次に漂白材の光変色性を示すが、まず第2図、第3図はそれぞれベイスギとナラについての各系処理材の照射100時間までの光変色度の経時変化である。ベイスギ(第2図)の場合、無処理材は照射初期に急激に変色し、100時間後には光変色度20近辺に達する。高分子薬剤を添加しないH₂O₂, NaClO₂系では、

H₂O₂系が無処理材よりも幾分低い変色度を、NaClO₂系が50時間照射で無処理材より大きい変色度を示すが、それぞれにPEG, PEGMAを添加した場合にはその添加濃度の高いほど光変色抑制に寄与しており、とりわけ、H₂O₂-PEGMA系では照射初期に一時光変色度が下降する場面が見受けられ、耐光性の向上効果が大い。

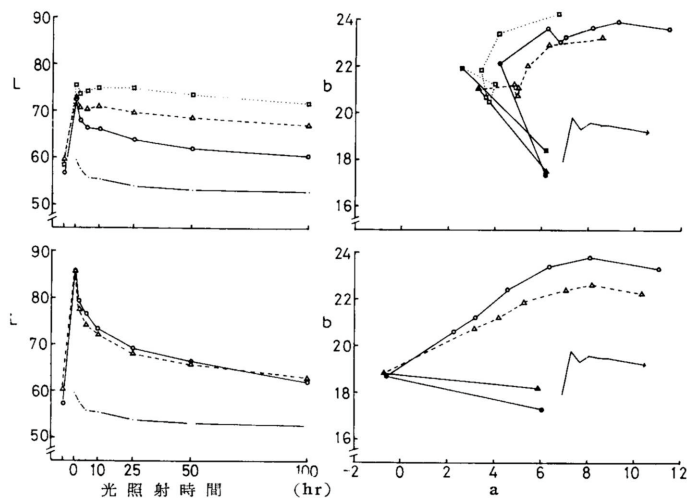
ナラ(第3図)の場合、無処理材の光変色度はベイスギに比べてはるかに小さく、100時間後で7程度であり、これに対して高分子薬剤無添加の漂白材の光変色度はH₂O₂系で14, NaClO₂系で27に達する。一方、PEG, PEGMAの添加系では光変色が抑制され、とくにH₂O₂-PEGMA系でその効果が大いことが認められる。しかし、NaClO₂系におけるPEGの効果は薄弱であった。

これらの光変色性の挙動をL, a, bの変化すなわち明度(L)及び色相(a, b)に関連させて示すと第4図、第5図のようである。上段がH₂O₂系、下段がNaClO₂系、左側が明度、右側が色相の変化を示す。ベイスギ(第4図)の場合、Lは漂白処理によって上昇し、照射によって初期に急激に下降したのち漸減する様相を呈し、無処理材、高分子無添加及び添加処理材の順に高い値で推移している。a, bの変化では、



第4図 明度指数(L), 色相(a, b)の経時変化(ベイスギ)

木材の漂白 (第3報)



第5図 明度指数(L), 色相(a, b)の経時変化(ナラ)〔記号は第4図と同じ〕

無処理材の場合初期にa値の増加, b値の減少ののち, b値があまり変化しなくa値のみが減少し, 照射100時間近辺で再びa値が増加するパターンをたどる。これに対して処理材ではH₂O₂系の場合パターンとしては無処理材に類似するものの, 途中で渦巻型になり,

a, b両値の変化量が小さくなるのが特徴と言えよう。NaClO₂系処理材の場合にはいずれも光照射に伴ってa値は増加の一途をたどり, b値は初期に減少するが10時間以降変化が小さくなるパターンを示し, この傾向は赤褐色化に向かうことを意味している。

第5図はナラの場合であるが, Lの変化ではH₂O₂-高分子薬剤系でほとんど低下しなく推移することが知られる。また, a, bの変化もベイスギとは大きく異なり, まず, 無処理材は初期にb値のみが増加して黄変し, 次にa値のみが増加(赤味の増加)するパターンを示すのに対して, H₂O₂系処理材の場合, 高分子薬剤添加系ではやはり一度渦を巻いた形でa値が増加するパターンを示す。しかし, NaClO₂系では光変色度及び明度(L)にも示されたが, PEGが共存しても無添加の挙動との違いはあまり認められない。

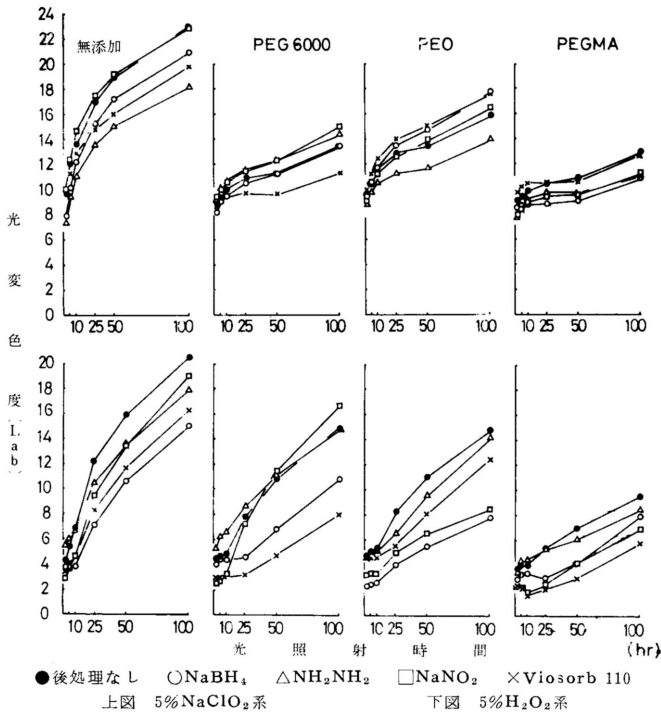
これまで概観してきたように, H₂O₂-PEG, PEGMA添加系の処理材の光照射に伴う光変色度の一時的低下及びa, b値の変化の挙動から, これら高分子薬剤が光によって直接又は間接的に何らかの刺激を受け, それが木材に伝播する作用機構が推察されるが, 詳細は検討を要するところである。

第5表にはベイスギ, ナラ以外の樹種を含めて, H₂O₂系処理材の照射100時間後の光変色度をまとめて

第5表 過酸化水素-PEG, PEGMA系漂白材の耐光性

漂 白 液		カーボンアーク光100時間照射後の光変色度							
主 剤	高 分 子 薬 剤	ナラ	カバタモ	シナ	ブナ	ベイスギ	トドマツ	カラマツ	カラマツ
10% H ₂ O ₂	100部	16.0	8.0	12.9	14.8	12.8	15.8	25.9	20.2
10% H ₂ O ₂ -NaOH	"	14.2	12.9	14.6	19.8	18.6	16.8	28.2	23.0
"	PEG6000 5部	9.6	8.9	7.2	10.9	16.4	15.6	25.6	24.3
"	" 10部	8.2	6.9	6.0	9.1	11.3	13.8	24.0	15.9
"	" 20部	8.6	9.3	5.8	7.4	10.1	10.0	22.8	15.4
"	PEGMA90 5部	10.4	3.4	9.3	7.9	8.5	14.4	26.3	20.9
"	" 10部	6.1	1.2	7.1	5.2	2.8	11.3	23.6	20.7
"	" 20部	6.7	3.8	5.1	4.6	1.4	8.3	20.3	16.6
無 処 理	木 材	7.9	3.1	5.7	12.3	7.4	20.3	23.8	20.0

示した。この表から, まず高分子薬剤を用いない漂白材の光変色度はベイスギを除いてすべてが無処理材のそれよりも大きくなっており, 加えてアルカリにより活性化した場合の方がより大きい傾向にあることが分かる。そして, PEG 6000及びPEGMAを5~20%程度添加することによって, 広葉樹材に対しては耐光性を顕著に高め得ることが確認された。他方針葉樹材に対してはベイスギ-PEGMA, カラマツ-PEGの組合せで耐光性向上効果が明確に認められるが, トドマツではいずれもそれが発現しない結果であった。本実験では高分子薬剤の比較的低濃度溶液による浸漬処理が主体であるので, 針葉樹材に対しては浸透性の小さいことが耐光性向上効果を小さくさせた一因であろうと思われるが, これには高濃度溶液の添着処理も改善法となるかも知れない。今一つ針葉樹漂白材の



第6図 高分子薬剤添加 - 還元剤後処理 - 塗装処理系における光変色性

耐光性向上に対して難解なことは、素材それ自体の光変色性が広葉樹素材に比べて一般に著しく大きいことである。これについては成分的な違いもあり別稿で検討したい。

3.3 還元剤等後処理 - 塗装処理系における影響

第3表の薬剤、処法によるH₂O₂ (アルカリ性) 及びNaClO₂ (酸性) - 高分子薬剤添加系による漂白主処理、還元剤等の添者による後処理、ウレタン塗装処理の各処理段階において、処理材の白色度は主処理で増加し、後処理では一部を除いてさほど変化がなく、塗装処理によって低下した。

これらの処理材の光変色度の経時変化をH₂O₂系について第6図に示した。この結果、処理材の光変色度はいずれの系もやはり高分子薬剤添加系で低く抑えられており、PEGMA系でその効果が大きく、なかんずくH₂O₂ - PEGMA系で最も耐光性に対して良好な結果を得た。後処理の影響では、ほとんどの系で後処理のない場合よりも耐光性は向上し、H₂O₂系の場合NaBH₄と紫外線吸収剤、またNaClO₂系の場合

前者とは異なり、NH₂NH₂・H₂Oの処理がそれぞれ耐光性に対しては良好に作用した。ただNaClO₂ - NH₂NH₂・H₂Oの組合せは後処理時に白色度を低下させるマイナス面がある。なお、10% H₂O₂, NaClO₂系における結果は5%濃度の場合とほぼ同様な傾向を示したので省略する。

まとめ

過酸化水素、亜塩素酸ナトリウムによる酸化漂白処理において、漂白材の耐光性の向上を目的として、各種高分子薬剤併用した場合の効果について検討した。結果を次のように要約する。

漂白液にPEG (6000番)、ポリ

エチレンオキシド (PEO, 分子量30万)、ポリエチレングリコールメタクリレート (PEGMA) 等のPEG及びその誘導体を5~20%添加使用することによって、漂白性をあまり左右することなく、漂白処理材の耐光性を大幅に向上させ得ることが見出された。この耐光性向上効果はとくに広葉樹材に対してより優れ、また後段のウレタン塗装処理を施した場合にも有効であった。

とりわけ、過酸化水素 - PEGMAの組合せ系でその効果が最も大きく発現したが、このことは次の点で意義があると考えられた。すなわち、PEGMAは含有するメタクロイル基の重合によって水に安定なポリマー構造をとり、かつ重合の際に木材上に生成する活性点を捕捉し得ること、木材の良好な寸法安定化割となることなど多くの利点を提供することである。

文献

- 1) 山科創ほか3名: 林産誌月報, 324, 17 (1979)
- 2) 同上: 同上, 326, 6 (1979)
- 3) 峯村, 梅原: 林産誌研究報告, 68, 92 (1979)
- 4) 峯村, 梅原: 林産誌月報, 315, 1 (1978)

- 林産化学部 木材化学科 -
(原稿受理 昭和54.11.19)