

木 材 の 漂 白 (第2報)

- 汎用漂白剤を用いた塗布による漂白 -

山 科 創 中 野 隆 人
川 上 英 夫 種 田 健 造*

1. はじめに

前報¹⁾において、過酸化水素、亜塩素酸ソーダ等の汎用漂白剤を用いて、カラマツ、タモ、ナラ、シナ及びカプール材の浸漬法による漂白処理を行い、漂白処理効果と処理材の耐光性について検討した。

本報では、もう一つの実用的な処理法と考えられる塗布法による漂白処理について、前回と同様の薬剤系による漂白性と処理材の耐光性を検討した。また、市販の漂白剤5種を用いて同様の処理を行い、比較検討を試みた。なお、本報の要旨は第28回木材学会大会(1978, 名古屋)で発表した。

2. 実験

2.1 試験材

供試樹種としては、カラマツ、ナラ、シナのほかに今回はブナ、ニレを用いた。ブナは変色、腐朽しやすい材であり、ニレはその木目がケヤキ材に似ており、今後、重用されることが予想されるため選定した。

上記の5樹種から、前報同様、5mm厚、5×15cm

のソーン単板を採取し、試験材とした。

2.2 漂白処理

実験的に調製した漂白液の組成、pH、塗布量を第1表に示す。これらの漂白液は、前回の浸漬法で処理効果の高かった過酸化水素-アルカリ、亜塩素酸ソーダ系を主体とする条件にしぼり、過酸化水素-メタノール、過酢酸単独系は除いた。

処理No.1~3の過酸化水素系では濃度による効果の相異を、No.4~9の亜塩素酸系では活性化剤として用いられる氷酢酸のほかに、漂白作用をもつシュウ酸、過酢酸を用いた場合の相乗効果をみることをそれぞれ主眼においた。処理No.10はNo.4とは逆の形になるが、これは、液として塗布した過酢酸が過酸化物漂白として反応した後、残留した酢酸によって亜塩素酸ソーダによる漂白を進行させるものである。

なお、過酸化水素系処理に液として無機の希酸を塗布し、残留アルカリを中和する試験も行ったが、好ましい結果が得られなかったので今回は省略した。

次に、供試市販漂白剤5種の薬液調合条件、pH等

を第2表に示す。調合はいずれも標準的な条件によった。漂白液のpHは第1,2表に示すとおり(調合漂白液の場合、液は別個に塗布するため、混合時のpHはあくまで参考値)である。

塗布処理は、調合漂白液の場合、液、液の順に二段法により、また市販漂白剤の場合は助剤と混合した液を一段法で、それぞれウレタンスポンジを用いてドラフト内で塗布し、一昼夜放置した。塗布量は前回

第1表 漂白液の組成、塗布量

| 処理 No. | 薬剤系 | I 液 | | | II 液 | | | 混合時の pH |
|-------------------------------------|--------|--------------------------------------|------|------|--------------------------------------|------|------|-------------------------|
| | | 組成 | pH | 塗布量 | 組成 | pH | 塗布量 | |
| 1 | 過酸化水素系 | 0.5% NaOH | 13.6 | 16.0 | 35% H ₂ O ₂ | 2.2 | 38.0 | 7.4 |
| 17.5% H ₂ O ₂ | | | | | 3.3 | " | 8.8 | |
| 8.8% H ₂ O ₂ | | | | | 3.9 | " | 9.6 | |
| 4 | 亜塩素酸 | 20% NaClO ₂ | 10.2 | 24.0 | 3% CH ₃ CO ₂ H | 2.1 | 20.0 | 3.6 |
| 5 | | 10% " | 9.9 | " | | | | 3.2 |
| 6 | ソーダ系 | 20% " | 10.2 | " | 3% (COOH) ₂ | 1.0 | " | 2.6 |
| 7 | | 10% " | 9.9 | " | | | | 2.3 |
| 8 | | 20% " | 10.2 | " | | | | 3% CH ₃ COOH |
| 9 | 10% " | 9.9 | " | 3.5 | | | | |
| 10 | 混合系 | 5% CH ₃ CO ₂ H | 2.0 | 38.0 | 20% NaClO ₂ | 10.2 | 24.0 | — |

塗布量はg/尺²

第2表 市販漂白液の調合、塗布量

| 処理No. | 薬剤系 | 調合条件 | 塗布量 | 薬液pH |
|-------|----------|------------------------------------|------|------|
| 11 | 亜塩素酸ソーダ系 | 主剤5部, 助剤1部を混合し2倍に希釈した液 | 44.0 | 9.7 |
| 12 | ソーダ系 | 主剤33gを100ccの水溶液とし, それに3ccの水酢酸を加えた液 | 44.0 | 4.1 |
| 13 | 混合系 | 過酸化物6部, 亜塩素酸3部, 助剤2部を混合した原液 | 73.2 | 8.6 |
| 14 | 過酸化水素系 | 主剤, 助剤を等量混合した原液 | 76.0 | 9.3 |
| 15 | 同上 | 同上 | 76.0 | 9.7 |

塗布量はg/㎡

の浸漬法による条件を参考にして, 木材に対する薬液量が同量となるよう調整した。

なお, 処理後の水洗については, 処理効果と耐光性への影響を考えると無視できないが, 今回は全条件とも省略し, 水洗なしについて検討した。

L, a, b値の測定は前報と同様に, 処理前後とも, 65%RH, 20℃下で2週間以上放置, 調湿した後に測定した。

2.3 耐光性試験

前回のカーボンアーク照射による耐光性試験の結果から, 照射初期の色変化が大きいことが予想されたので, 今回は1, 3, 5, 12, 24時間照射後に測色を行いながら48時間(太陽光線に換算して約3カ月間)照射した。

測定したL, a, b値から白色度(W)と色差(E)を求めた。なお照射の際は前回と同様にスプレーは用いなかった。

3. 結果と考察

3.1 漂白効果

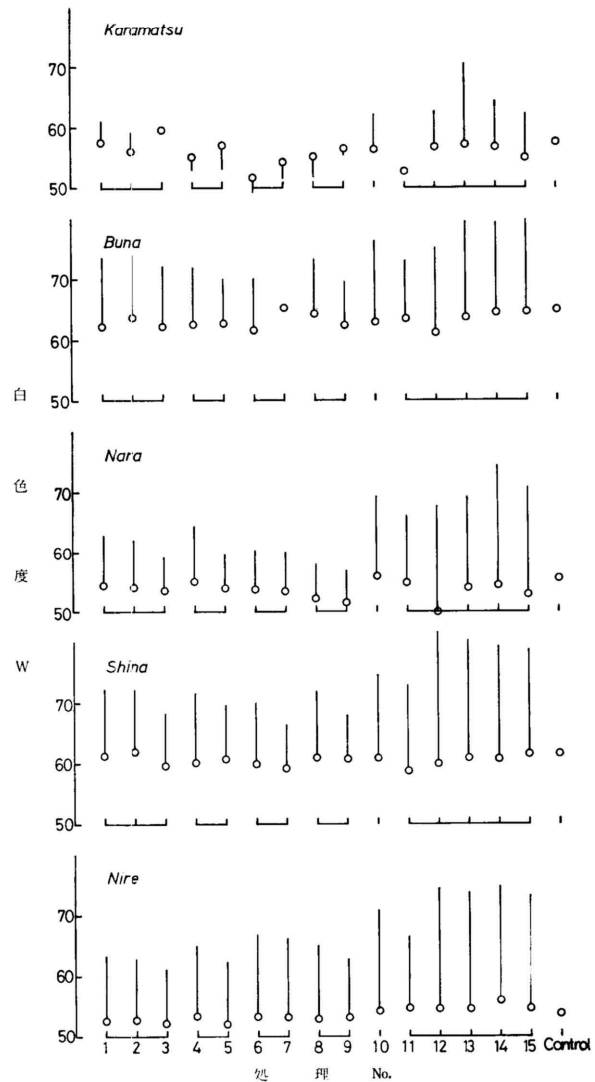
漂白効果は, 処理前後の白色度(W)の差で比較, 検討した。樹種毎の結果を第1図に示す。

樹種別の漂白性をみると, カラマツでは前報の結果と同様に, 亜塩素酸ソーダ系による処理の場合, かって白色度が低下するものもみられた。しかし, 過酸化水素 - アルカリ系や処理No.10, 更にNo.12~15の市販品, 特にNo.13(混合系)ではかなりの白色度の向上が得られたことから,

薬剤の選択, 処理条件に留意すればある程度の漂白効果は期待できることが分かった。

カラマツ以外の広葉樹ではおおむね良好な処理効果が得られたが, 前報と同様に樹種 - 漂白剤の組み合わせによる適, 不適がより明確となった。

今回初めて処理を行ったブナ, ニレについてみると, ブナでは市販品も含め, 過酸化水素系と亜塩素酸塩 - 過酸化物の混合系に処理効果の高いものがみられる。また, 市販品による効果は他の樹種より若干低い結果となった。一方ニレでは, 今回供試の樹種中, 全



第1図 樹種別処理系別の漂白効果(処理系の数字は第1,2表に準拠丸印が処理前の白色度)

般に白色度の向上が最も高く、中でも亜塩素酸ソーダによる処理効果がより高いことが示された。

ナラでは市販品による漂白効果は高いが、それ以外では広葉樹中最も低い効果しか得られなかった。薬剤は過酸化水素系、又は混合系が適すると思われる。

シナについては、各処理ともほぼ良好な漂白効果が得られた。適性については特にどちらともいえず、目的によって選択しつつ用いることが望ましい。

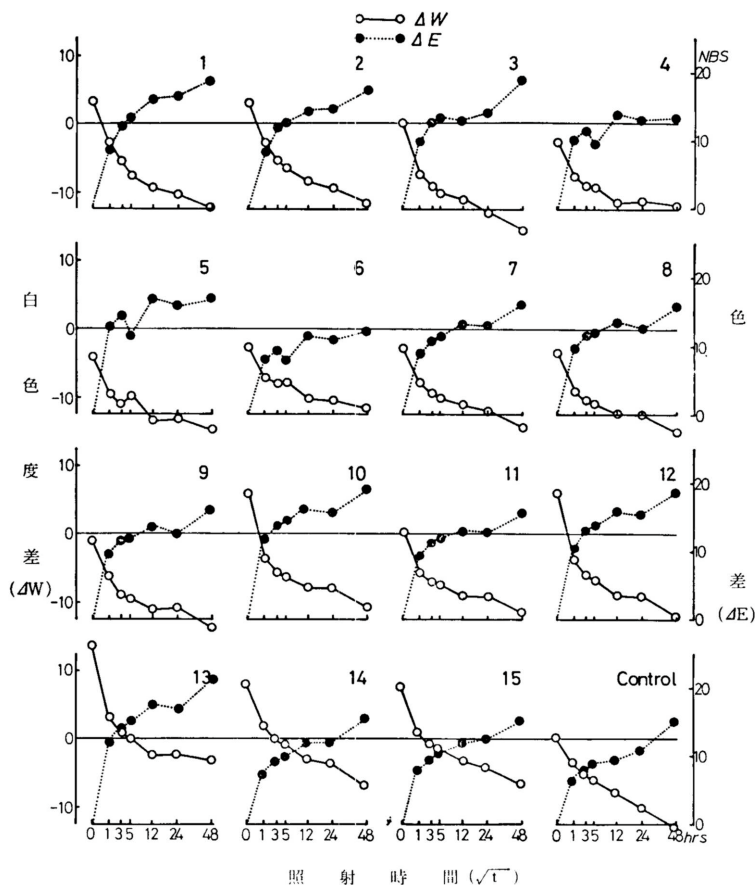
過酸化水素 - アルカリ系における濃度の影響では、処理No.1, 2, 3の順に漂白効果がわずかに低下する傾向がみられ、高濃度の条件の方が若干高い効果を与えた。しかし本試験での濃度条件の設定が高位であるためか、濃度による影響が現われ難かったことは否めなく、また反応時のpHが過酸化水素濃度が高くなるに従い低下し、中性に近づくため、反応条件が緩やかになったことも関連している。

したがって、難漂白性を示すカラマツと、やや漂白しにくいナラでは漂白に必要な薬剤量が多いことが推察され、これらの樹種では濃度による影響が比較的明瞭に現われている。なお、漂白効果を高めるため、アルカリ量を多くすることは処理後の残留アルカリによるヤケが強く起こることも考えられるので、水洗や中和が必要となる。

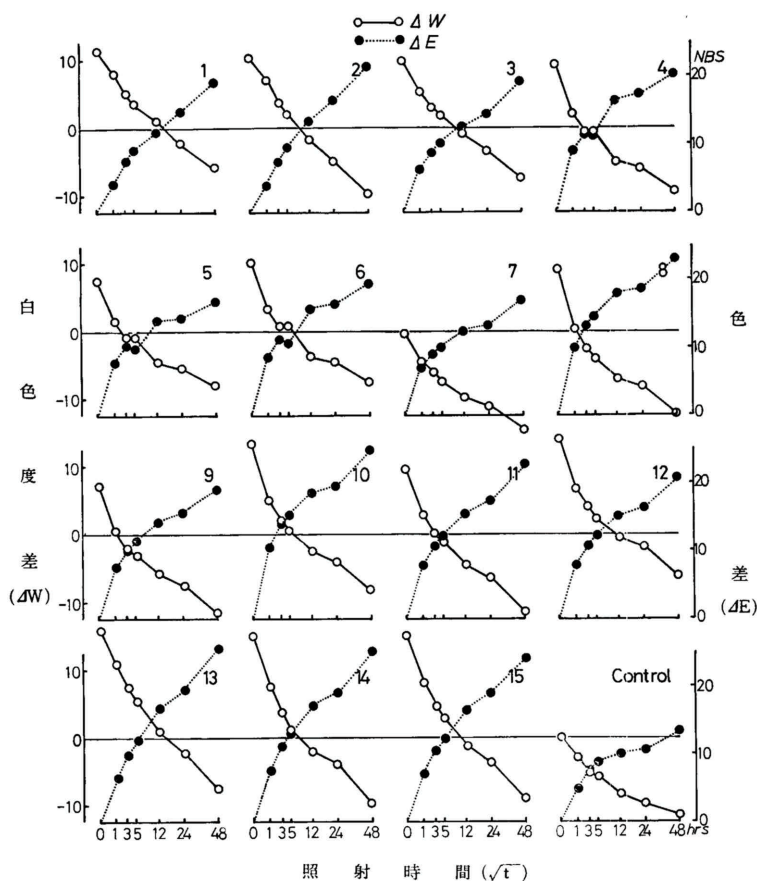
他方、亜塩素酸ソーダ系では、カラマツを除き濃度による差異は顕著に現われ、高濃度の方が高い漂白効果が得られた。しかし、活性化のために用いた氷酢酸、シュウ酸、過酢酸による差はほとんどなかった。これは活性化条件が強

き、亜塩素酸ソーダの分解が著しく、漂白作用に関与せずに薬剤が消費されたためと考えられる。また、漂白に対する相乗作用を期待した、シュウ酸、過酢酸による効果も顕著にはみられなかった。これに関連して処理No.12の市販品は助剤を入手できず、酢酸酸性として用いたが、かなりの漂白効果が得られ、酸性条件下の亜塩素酸ソーダ処理では、この条件でのpH4前後が白色度の向上に対して最も寄与するものと思われる。しかし、酸性条件下での使用は、実用面からみると二酸化塩素などの有毒ガスの発生と金属の腐食を助長する難点もある。

また、木材自体のpHがほとんどの場合弱酸性であることを考慮すると、高い漂白効果を必要としない場合には酸性条件にしなくてもある程度の効果は期待できるとと思われる。



第2図 カーボンアーク光射によるカラマツ材の白色度 (W) 色差 (E) の経時変化 (右肩数字は処理No)



第3図 カーボンアーク照射によるブナ材の白度(W)と色差(E)
の経時変化(右肩数字は処理No)

これら過酸化水素系、亜塩素酸ソーダ系漂白の場合、反応時のpHが、漂白効果に大きく影響するため²⁾、実用面、特にコストパフォーマンスを考える時重要な要素となる。

次に市販漂白剤の効果であるが、処理No. 11のカラマツを除き、全般に高い白度向上を与えた。処理No. 11は亜塩素酸系の処理のうちで、ただ一つアルカリ側で反応させている。その結果、反応の進行が緩やかとなり、有毒ガスの発生も抑えることができるが、高い白度を必要とする時は、酸性条件下での漂白の方が有利である。また、処理No. 12も含めた亜塩素酸塩系の漂白剤は、漂白効果以外にも木材の防カビ剤として知られており、そうした目的にも利用できる。

混合系である処理No. 13は、各樹種とも良好な結果

が得られた。特に難漂白性のカラマツに対しては有効な処理となることがわかった。こうした混合系による処理は、処理No. 10の結果にもみられるように、樹種との適性にあまりこだわることなく、平均的に漂白効果を発揮することがわかる。

3.2 耐光性試験

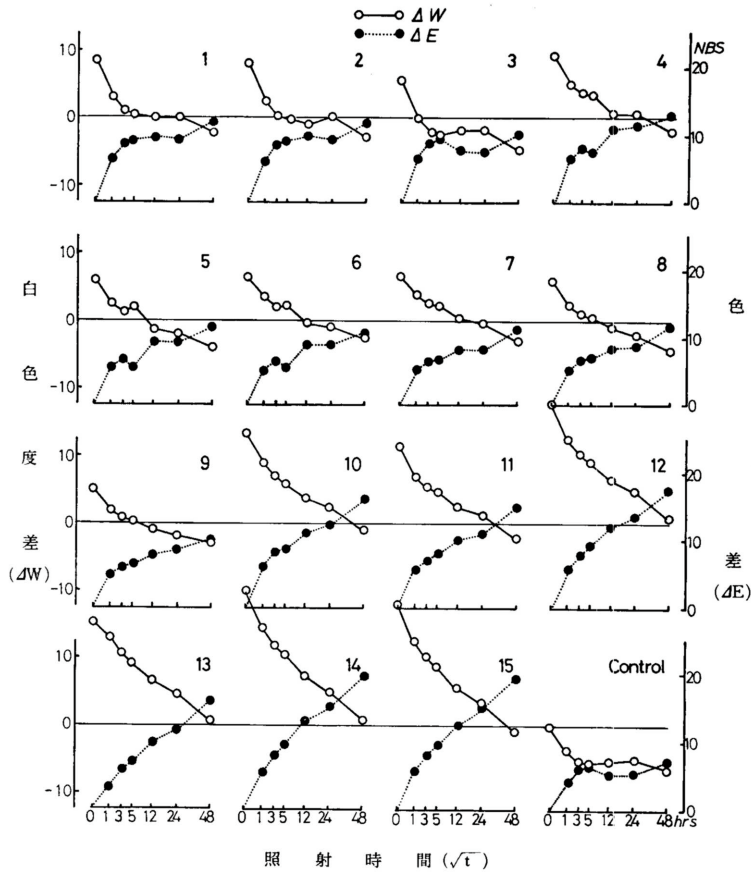
カーボンアーク照射による耐光性試験の結果を樹種毎に第2図～第5図に示す。

白度差(W)は0の位置が処理前の白度と同等であり、マイナス側は白度がそれより低下したことを示している。色差(E)は漂白処理後のL, a, b値を基準に算出した。

カラマツ(第2図)では、白度が向上した条件

も1～5時間の照射で処理前の白度以下となる。色差も白度の低下に対応して増大し、漂白効果のほとんどない処理No. 3, 11でも無処理材のそれより大きく、処理材の耐光性は著しく悪いことがわかる。この白度及び色差の変化は照射初期にそれぞれ大きく減少、増加し、その後白度、色差とも緩やかに変化する。このことは、材色の変化が照射初期において光に敏感でかつ、材色をある程度左右する物質の光変化がすみやかに進行し、その後、それ以外の成分が徐々に光変化してゆくことによるものと考えられる。この傾向は漂白効果の高いものほどはっきりと現われる。一方、広葉樹では樹種毎の特徴が顕著に現われる。

ブナ(第3図)では漂白効果は高いが、耐光性は低く、処理No. 1, 13を除き12時間の照射で処理前以下



第4図 カーボンアーク光照射によるナラ材の白 色 度 差 (W) と 色 差 (E) の経時変化 (右肩数字は処理No)

の白 色 度 とな っ た。ま た、低 下 の傾 向 も照 射 時 間 の平 方 根 に 対 し て直 線 的 で あり、低 下 率 は全 樹 種 中 最 も大 きい。そ れ に 伴 な う色 差 の増 大 も大 きく、変 色 し や す い素 材 の影 響 がそ のま ま現 わ れ た と い え る。こ の現 象 は、漂 白 条 件 に 関 係 な く全 般 的 に 現 わ れ て あり、処 理 に よ っ て 材 中 に 光 に 敏 感 に 反 応 す る 物 質 が 形 成 さ れ る の で は な い か と 考 え ら れ、更 に 検 討 を 要 す る。

ナラ (第4図) はブナより高い耐光性をもち、漂白効果の高い処理では48時間の照射で処理前の白 色 度 と ほぼ 同 等 に な る が、よ り 長 時 間 の 照 射 で さ ら に 減 少 す る こ と が 推 測 さ れ る。色 差 も こ れ に 対 応 し た 挙 動 を 示 す。漂 白 効 果 の 低 い 処 理 で は 無 処 理 と 同 様 の 傾 向 を 持 ち、材 色 は 照 射 5 時 間 以 降 一 時 褪 色 し て、再 び 濃 色 化 す る。こ う し た 一 時 褪 色 す る 傾 向 は 耐 光 性 の よ い 材 材

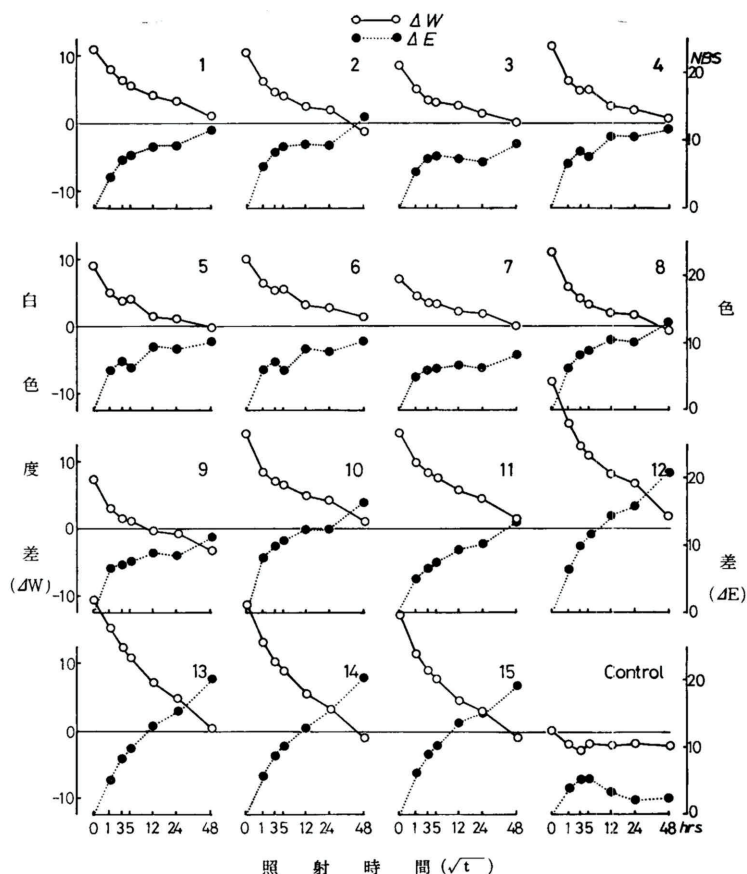
ど 顕 著 に み ら れ、シナ (第 5 図)、ニレ (紙 面 の 都 合 で 図 は 割 愛 す る) で は さ ら に そ う し た 特 徴 が は っ き り 現 わ れ る。

シナは多くの条件で48時間照射後も処理前の白 色 度 と 同 等 ない し は や や 高 い 白 色 度 を 保 ち、今 回 の 使 用 樹 種 中 で は 漂 白 材 の 耐 光 性 が 最 も 高 い。し か し、48 時 間 以 上 の 照 射 で 容 易 に 処 理 前 の 白 色 度 以 下 に 低 下 す る こ と が 予 想 さ れ、無 処 理 材 に お け る 白 色 度 の 安 定 し た 推 移 に 比 べ 著 し く 変 化 が 大 き い。ニレ の 場 合 も 上 記 シ ナ の 場 合 と 類 似 し た 傾 向 を 示 し た。

以上、漂白処理材の耐光性について樹種別にみてきたが、全般的に考察すると次のようになる。

カーボンアーク光照射1 ~ 3時間で急激に変化した色差は5 ~ 24時間では褪色するためか、ゆるやかに変化し、24 ~ 48時間で再び増加する。しかし、効果の高いものほど、白 色 度 差、色 差 と も 直 線 的 に 変 化 し、漂 白 作 用 の 過 酷 さ が そ の 後 の 色 戻 り 反 応 に も 大 き く 関 与 し て いる こ と が わ か る。素 材 の も つ 耐 光 性 は 若 干 持 続 す る が、処 理 に よ っ て 大 き く 変 化 を う け る と 考 え ら れ、そ の 結 果、光 照 射 に よ る 色 戻 り が 顕 著 と な る。

これらの原因として、抽出成分とリグニンの二成分の光変化が考えられる。このうち、抽出成分は、初期の変化に寄与すると考えられるが、これは量的な要素より、質的な相異によるものと思われる。これら質的な相異については、Chemotaxonomy (化学分類学) の見地から把える必要がある。抽出成分をある程度除



第5図 カーボンアーク照射によるシナ材の白色度差(W)と色差(E)の経時変化(右肩数字は処理No)

いた素材では、材の光変色が小さくなる傾向がみられるので³⁾、今後詳しく検討する予定である。

水洗の操作は耐光性の面から考えると、残留薬剤を除去することにより、間接的に耐光性向上へ若干の効果を与えるにとどまると考えられる。

以上の結果から、これまでの酸化漂白処理では、耐光性は素材のそれより悪くなることがわかった。これらの酸化漂白処理によって耐光性を付与するには相当な困難が予想される。しかし、還元漂白剤を併用する二段処理や、水溶性高分子⁴⁾あるいは非イオン系の高分子界面活性剤等を添加することによって、ある程度の耐光性は付与することが可能であると考えられるので、今後はこうした方向で検討する必要がある。

最後に前報の浸漬法との比較であるが、薬剤系によ

る漂白効果、耐光性は基本的に差異はないと考えられる。しかし、浸漬法は薬剤濃度が低くても効果が期待できる反面、浸漬容器や廃液処理に問題が残り、他方、塗布法では複雑な表面形状をもった部材への均一な処理にはある程度の困難さを伴うので、実際面での使用は用途に応じた適切な処理法を選択して行う必要がある。また、これらの表面処理は、処理後の材表面の荒れが目立ち、実用的にはサンディングや鉋削による仕上げの必要があるが、内層部への漂白効果はほとんどなく、この点も解決しなければならない。

また、これら酸化漂白剤は、爆発性があるなど危険な薬品がほとんどであるので、保管状況に留意し、実

大材等へ多量に使用する時は十分な注意を要する。

4. むすび

カラマツ、ブナ、ナラ、シナ、ニレについて、過酸化水素・亜塩素酸ソーダ等の汎用漂白剤を用いた塗布による漂白処理を行った。結果を以下に要約する。

- 1) 漂白効果はカラマツの一部を除き、各処理ともある程度の効果は得られる。
- 2) 過酸化水素濃度9~35%の範囲では、漂白効果に対する濃度の影響はあまりみられない。
- 3) 亜塩素酸ソーダ系における活性化剤として用いたシュウ酸、過酢酸の漂白効果は小さい。
- 4) 過酸化物と亜塩素酸ソーダの混合系は、樹種に関係なく高い漂白効果が得られる。(16頁につづく)

(12頁からつづく)

5) 樹種に対する漂白系別の適性については、カラマツは混合系、ブナ、ナラは過酸化水素、又は混合系、シナはどちらでもよく、ニレは明らかに亜塩素酸ソーダの酸性条件による処理と混合系の方がよい。

6) 漂白処理材の耐光性は各樹種とも悪く、漂白効果の高いものほど材色が不安定になる傾向がある。

7) 素材の耐光性の高いものでも、漂白効果が高くなるに従い、耐光性は悪くなる。

8) 実験室的に調製した漂白液と市販漂白剤の比較では、薬液のpH、塗布量、塗布方法に違いがあるの

で一概には述べられないが、市販漂白剤の漂白能力はより高いといえる。

最後に、本試験の遂行にあたり、市販漂白剤の試供品を提供された関係各社に深く感謝いたします。

文献

1) 山科ら：本誌，1月（1979）

2) 横田範之：MOL，4月，39（1968）

3) 山科ら：未発表

4) 梅原ら：本誌，1月（1977）

- 林産化学部 木材化学科 -

- * 特別研究員 -

（原稿受理 昭和54.2.19）