

木 材 の 漂 白 (第4報)

- 各種還元剤による漂白と処理材の光変色挙動 -

川 上 英 夫 山 科 創
中 野 隆 人

1. はじめに

木材の漂白には通常、過酸化水素、亜塩素酸ナトリウムを主体とする漂白剤が用いられ、いずれも酸化漂白による場合が多い。一方、還元剤は古くから碎木パルプの漂白に採用され、紙・パルプ工業においてその技術的發展がなされ、亜二チオン酸塩(ヒドロサルファイト)、ボロヒドライドなどによる漂白の検討が多くなされている¹⁾⁻⁴⁾。しかし、これら還元剤の木材(素材)漂白への適用では、おおかたが酸化漂白の後処理的な扱われ方をなしており、還元剤を主剤とする木材漂白の研究例、実施例は極めて少ない¹⁾。

漂白処理材の耐光性向上を旨とする立場から、前報⁵⁾でも酸化漂白剤-高分子薬剤添加系において、一部後処理として還元剤の噴霧処理を試みたが、本報では漂白主剤として還元剤を用い、その漂白効果及び処理材の光変色性を検討した。なお、本報告は第3報と併せて第29回日本木材学会大会(1979年7月、札幌市)において研究発表した詳細である。

2. 実 験

2.1 試験片

前報⁵⁾と同様にベイスギ、ナラの5mm厚さの単板を幅3.5cm、長さ8cmに裁断して用いた。また、使用前には測色面を飽がけによる再研削を行った。

2.2 漂白処理

供試した還元剤は水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)、抱水ヒドラジン($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO_3)、亜二チオン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)の4種で2.5、5、10%の水溶液として用いた(但し、 NaBH_4 の場合には1、2.5、5%濃度とした)。また、還元剤のみの影響をみるため

pH調整を行っていない。各5%水溶液のpHは、 NaBH_4 - 11.1、 NH_2NH_2 - 10.9、 NaHSO_3 - 4.5、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - 5.5であった。

漂白処理では、各還元剤の上記3段階濃度の水溶液にベイスギ、ナラ試片を各条件3枚1組として常温で1、18時間浸漬し、その後液から取出して気乾にした。なお、薬液の安定性を考慮して今回は脱気処理を施していない。また、これとは別にナラ材を用いて各5%濃度液で3時間浸漬処理を行い、その後流水に1時間浸漬して水洗の影響を調べた。

さらに還元剤処理材の光変色性を光学的に特性づけるために、 NaBH_4 、 NH_2NH_2 及び比較用として用いた H_2O_2 の各5%水溶液にベイスギを用いて常温2時間の浸漬も行っている。

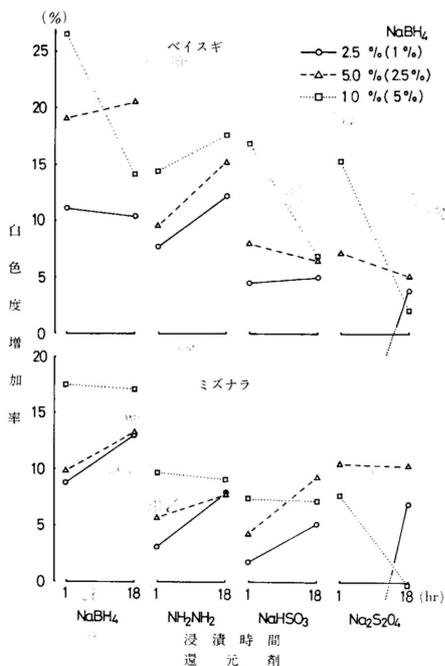
漂白性はこれまでと同様にLab表色系における白色度の増加率で評価した。

3.3 光変色性の評価

前報⁵⁾と同様に漂白処理材をフェードメーターによってカーボンアーク光を100時間まで照射して、変色促進処理を行い、照射前後の色差を光変色度として求めた。処理材の光学的特性づけの試験では、下記の6種の光カットフィルター(東芝化成工業KK製)を測色面に装着して、カーボンアーク光を照射し、個別に各波長域の光を被射した処理試片を分光光度計(積分球とりつけ)にて可視部の反射スペクトルを400~700nmの範囲で自記させ、反射率の増減率を算出した。

〔用いた光カットフィルター〕

UV - 35 (320nm以下カット, 350nmを50%カット)
UV - 39 (360nm " , 390nm ")
V - Y45 (430nm " , 450nm ")



第1図 還元剤による漂白性

- V - Y50 (480nm以下カット, 500nmを50%カット)
- V - R60 (580nm " , 600nm ")
- V - R69 (660nm " , 690nm ")

3. 結果と考察

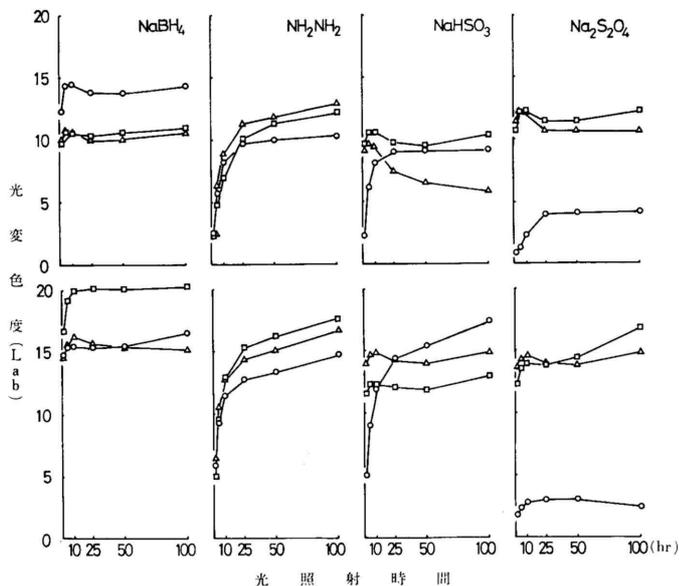
3.1 還元剤による漂白性と光変色性

各還元剤水溶液による常温浸漬1, 18時間におけるベイスギ, ナラの漂白性を白色度増加率として第1図に示す。図によると, 白色度増加率は両樹種ともにNaBH₄系が最も高く, ついでNH₂NH₂, NaHSO₃, Na₂S₂O₄系の順になっている(但し, ナラではNa₂S₂O₄の5%以上の濃度の1時間処理でNH₂NH₂系よりも高い)。Na₂S₂O₄の2.5%濃度, 浸漬1時間の条件では白色度の増加が得られなかった。還元剤濃度, 浸漬時間の影響をみると, 濃度2.5と5% (NaBH₄のみ1, 2.5%) の場合には, 白色度増加率は概ね濃度が高く, 浸漬時間の長い方が

高いが, 濃度10% (同5%) になると浸漬時間の長い方が逆に低下する場合が多くみられる。これは濃度が高くなるに従って液の安定性が悪くなり, 無効分解を起こして還元能が低下すること, 材の抽出成分が液に多く溶出しやすくなり, 時間とともにその木材への再吸着が進行すること等にも負っていると思われる。一方, R. A. Fleuryらは碎木パルプの還元剤による反応のパラメーターに関して, 白色度に及ぼす有意な因子として, 還元剤の種類とpHならびに碎木パルプ重量当りの電子当量を挙げ, 湿度及び濃度による影響は小さいとしている⁶⁾。しかし, この報告の実験では試料の形状も異なり, 温度が60 と比較的高く, 反応時間も6分間と極めて短い範囲であり, 本報での常温1時間以上の条件とは異なっている。

還元剤によるベイスギ, ナラの漂白性を前報⁵⁾の酸化漂白剤による結果と比較すると, 漂白効果は, ベイスギに対してはNaBH₄及びNH₂NH₂系がH₂O₂-アルカリ系に比べて大きく, 他方, ナラに対しては酸化漂白剤による方が全般的に大きいと言える。

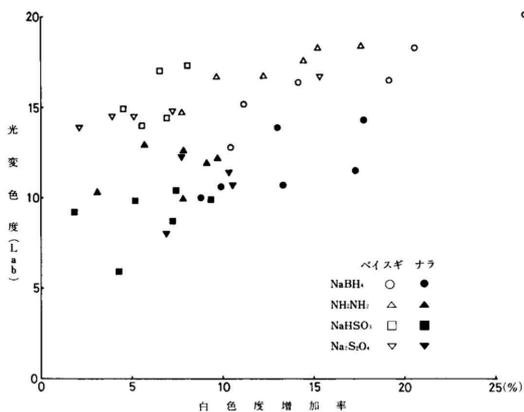
次に第2図には浸漬1時間処理の場合の各処理材のカーボンアーク光照射による光変色度の経時変化を示



(常温浸漬1時間, 上図ミズナラ, 下図ベイスギ 記号は第1図に同じ)

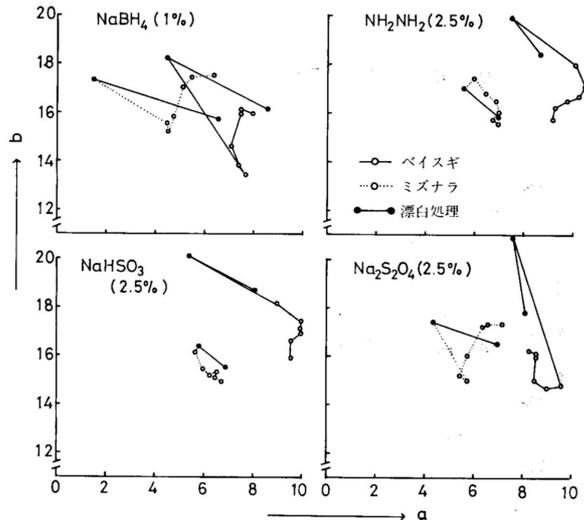
第2図 還元剤処理材の光変色性

す。ベイスギ, ナラの両図において, とともに前図で白色度増加率の大きかったNaBH₄系が照射初期から急激に光変色し, 変色度が最も大きく示された。これに対して, NH₂NH₂系とNaHSO₃系(2.5%)では, 照射2時間間で光変色度が小さく, 初期の光変色が抑制されている。2.5%のNa₂S₂O₄系は光変色度が小さく推移しているが, これは前述したようにこの系では漂白処理段階で白色度の増加が得られず暗色化したので, 比較から除外すべきものである。ベイスギとナラではやはりベイスギ処理材の方が光変色性が大きく, 薬液濃度別の傾向も異なり, ベイスギではNaHSO₃系を除いて濃度の高い方が変色性が大きいものに対して, ナラでは濃度によって明らかな傾向が認められない。このように処理材の光変色性は処理条件と連動しながらも漂白性(白色度増加)との関係が深い。ちなみに各還元剤処理材について, 薬剤種類, 濃度, 浸漬時間を込みにして, 白色度増加率に対する光変色度(100時間照射後)をプロットした結果が第3図である。この図から木材がどの程度薬剤によって化学反応を受けたかの目安となる白色度増加率と光変色度との関係は, ナラで多少バラつくが, 白色度増加率の増大に伴って光変色度が高くなっており, 両者はかなりの相関を示すことが知られる。還元剤処理材の光変色度の経時変化を全体的に眺め



第3図 白色度増加率と光変色度との関係

[林産試月報 1980年2月]



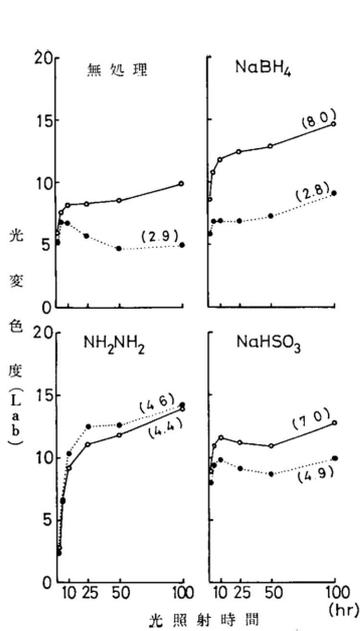
第4図 光照射に伴う色相(a, b)の経時変化

ると・酸化剤処理材のそれに比べて, NH₂NH₂系を除けば初期変色の立上りが大きく, その後一度僅かながら褪色して再び濃色化してゆく傾向にある。

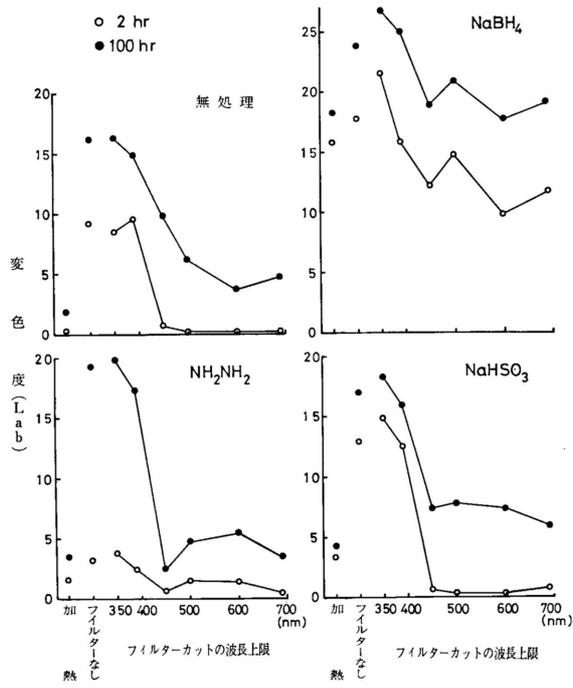
次に各還元剤処理材の光照射に伴う色相(a, b)の変化に注目すると, その様相は第4図のようで, これによると光照射100時間までの範囲では, NaBH₄系とNa₂S₂O₄系とはほぼ同様な傾向を示し, a値は漸次増加し, b値は一旦減少してのち増加するパターンを示す。他方, NH₂NH₂系とNaHSO₃系とはb値の変化からみると類似し, 照射とともにb値が減少方向に向かうパターンを示した。ここで気をつく点は還元剤処理材の場合, aの変化もさることながら, bの変化つまり黄味の増減が主体となって変化することである。酸化剤処理材の場合は前報⁵⁾でも示したように, どちらかと言うとaの変化(赤味の増減)が主体であった。

3.2 水洗処理の影響

第5図はナラの各還元剤5%濃度の3時間常温浸漬処理における水洗の有無による光変色性への影響を示したもので, ()内は白色度の増加率(%)を表わす。まず, 無処理材の場合水洗によって白色度が僅か上昇し, 光変色もかなり抑制される。これは水抽出成分の比較的多いナラでそれ



〔 () 内は白色度増加率を示す〕
第5図 還元剤漂白における水洗の影響 (ミズナラ)



第6図 還元剤処理材の波長別の光変色性 (ベイスギ)

が洗い出されることによるものと思われる。一方、処理材では、 NaBH_4 、 NaHSO_3 で水洗による変色抑制効果が明らかに認められる。但し、白色度の方は水洗によって3~6割低下しており、先の白色度増加率 - 光変色度の関係からすると当然と言えるかも知れない。 NH_2NH_2 系では水洗による白色度の低下がないものの、光変色性にはむしろマイナスとなって現われた。参考のために、 H_2O_2 、 NaClO_2 の酸化漂白系では処理濃度10%以上の場合に水洗の光変色抑制効果が顕著に認められたが、それより低い濃度ではその効果は小さいという結果が得られている⁷⁾。

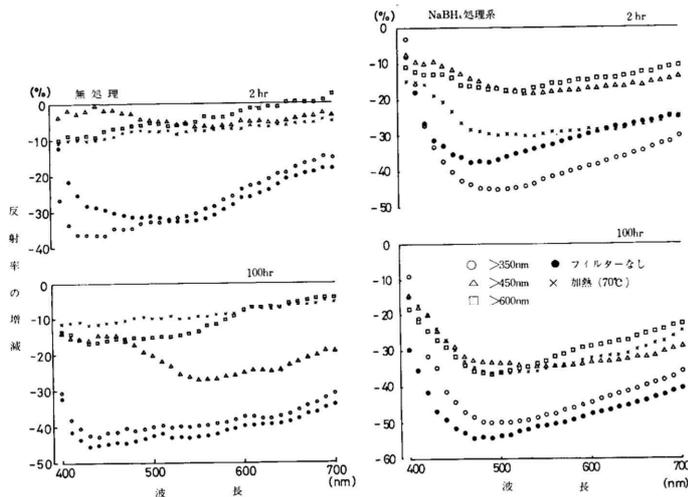
3.3 波長光別による変色性

各還元剤濃度5%の処理材を光カットフィルターを用いてカーボンアーク光を2及び100時間照射した場合の光変色度を第6図に示す。比較の意味で70の加熱による変色度もプロットした。まず、加熱のみによる場合、無処理、 NH_2NH_2 系、 NaHSO_3 系は変色度が5以下と小さいのに対して、 NaBH_4 系のはそれは15~20と著しく大きいことが認められ加熱によって変

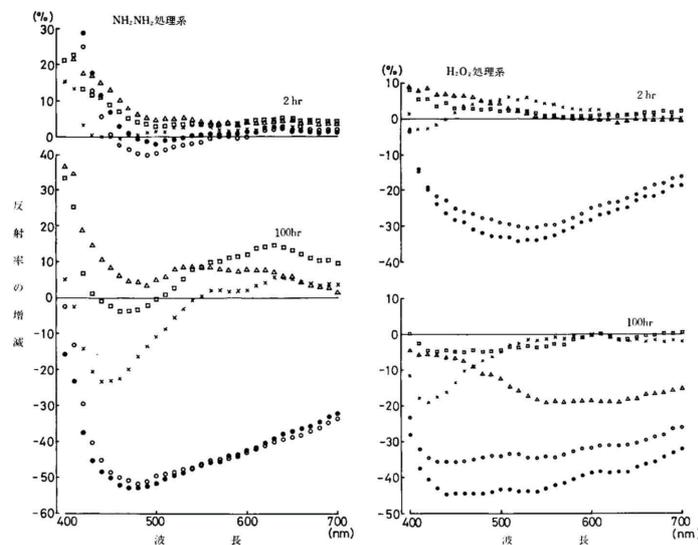
色しやすいことを示している。カットフィルターを用いて照射した場合、光変色度は350、400nmの低波長域で大きいのに対して、450~700nm領域では比較的小さく、この範囲ではその差異はあまりないことが伺われる。部分的には無処理の700nm、 NaBH_4 系の500、700nm、 NH_2NH_2 系の500~600nmで光変色度が幾分大きく現れる場面も見受けられるが、いずれにしても光変色の大部分は400nm以下の紫外線域で起こされ、可視光では比較的小さいことがわかる。ただ NaBH_4 系での400~700nmの可視光領域における光変色度が全体的に大きくなっているが、これは光照射の際にフェードメーター内にセットした試片の被射面の温度が50前後に上昇するために、前述した加熱による変色がかぶっていることによるものと考えられる。この意味では、人工照射による光変色性を調べる場合に熱による変色を考慮する必要がある。

3.4 光照射に伴う可視部反射スペクトルの変化

第7図(a)、(b)には無処理材ならびに NaBH_4 、 NH_2NH_2 系の還元剤処理材、それに比較として用い



第7一(a)図 光照射に伴う可視部反射スペクトルの変化(ベイスギ)



(記号は第7一(a)図に同じ)

第7一(b)図 光照射に伴う可視部反射スペクトルの変化(ベイスギ)

合(300nm以上)と350nm以上,つまり紫外線を含む光によって反射率が全波長域にわたって減少している。100時間後では、フィルターなしと350nm以上でほとんど同じ挙動を示し、全波長域で30~45%の反射率の減少を示し、また450nm以上の光照射ではスペクトル波長の450nm近辺から長波長側で反射率の減少がみられる。このことは、ベイスギ素材が450~600nmの光によっても変色を引き起こし易いことを示唆している。

NaBH₄系:2時間照射においても、各波長光被射面ともに反射率の減少が大きく、前述した如く加熱による反射率減少も大きく現れている。100時間照射では450nm以上の可視光の光によっても加熱の場合と同じようなスペクトルを与えている紫外線を含む光では450~500nmに反射率減少のなだらかな極大を示している。

NH₂NH₂系:2時間照射の場合には先にも述べた初期変色抑制効果によってスペクトルの変化はいずれも極めて小さく、かつ反射率がほぼ増加側にあることが知られる。一方、照射100時間になると、スペクトルは複雑になるが、やはり、フィルターなし、350nm以上の紫外線を含む光によって反射率が大きく減少し、450nm以上の光では依然反射率の増加を示す。また、いずれのスペクトルも450~480nmに反射率の減少方向に対する極大点が存在し、このことは、黄乃至橙味の増減を中軸とする変色様式を示し、先の色相(a,b)の変化とも対応する。

H₂O₂系:無処理材のスペクトルによく類似している。照射2時間では紫外線のみによって反射率が減少

たH₂O₂系処理材の光照射(各カットフィルターによる波長光別)と加熱(70℃)に伴う可視部における反射率の増減率を示した。上段が2時間、下段が100時間の照射又は加熱の場合である。それぞれについて反射率スペクトルの変化の特徴を列挙すると次のようになる。

無処理材:照射2時間では450nm以上の波長光では反射率の増減があまりなく、フィルターを用いない場

し、450 nm以上の光及び加熱処理によってほとんど変化を示していない。照射100時間では450nm以上の光によっても反射率が20%ほど減少する。他方、加熱に伴う変化では、420nmにおいて反射率の減少の極大をもち、黄変することを表している。

上記のように、各処理系の反射率スペクトルは、還元剤のNaBH₄系とNH₂NH₂系とでは細かな点で異なるものの、例えば450~500nmの範囲に反射率減少のゆるやかな極大をもつという点では類似しており、一方、H₂O₂系は無処理材に似て450, 540, 640nmに反射率減少の小さな極大を持つが、全波長域に平坦であることが知られる。

4. まとめ

水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄)、抱水ヒドラジン (NH₂NH₂ · H₂O)、亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO₃)、亜二チオン酸ナトリウム (Na₂S₂O₄) の還元剤によるベイスギ、ナラの漂白処理を浸漬法で行い、漂白性と処理材の光変色性を調べた。結果を次のように要約する。

1) 漂白性は全体的にみて、NaBH₄ で最も高く、ついでNH₂NH₂、NaHSO₃、Na₂S₂O₄ の順であった。

2) 漂白効果を同一濃度の酸化漂白剤と比べると、白色度増加率は、ベイスギに対してはNaBH₄、NH₂NH₂の方がH₂O₂(アルカリ)よりも大きく、ナラに対しては酸化系の方が全般に大きかった。

3) 還元漂白材の光変色性はベイスギ、ナラでみる限り酸化系に比べて小さいとは言えない。カーボンアーク照射による光変色度はNH₂NH₂系を除けば照射初期から急激に上昇し、その後一旦僅か減少(褪色)して再び漸増するパターンを示した。

4) NH₂NH₂処理系では照射初期に変色が抑制された。

5) 漂白後の水洗処理(ナラ)は処理材の光変色性

に対してNaBH₄、NaHSO₃系でプラスの効果を与えた。NH₂NH₂系ではその影響はなかった。

6) 波長光別の照射では、400nm以下の紫外線での変色度が格段と大きく、しかし、可視光線の被射によっても変色が進行した。

7) NaBH₄処理材は熱のみによる変色が他系に比べ著しく大きかった。

8) 照射に伴う可視部の反射スペクトルの変化(ベイスギ)から、還元剤処理材はNaBH₄、NH₂NH₂系ともに450~500nmに反射率減少のなだらかなピークを持ち、一方、酸化系のH₂O₂処理材は無処理材の挙動と類似して450, 540, 640nmに反射率減少の小さなピークをもつ変色様式を示した。

9) 前項8)の還元系におけるスペクトルの変化は色相(a, b)の変化の特徴点すなわちb値の変化(黄味の増減)が主体となることと対応し、還元剤処理材の変色様式は酸化剤処理材とかなり異なることが想定された。

文献

- 1) P. M. Wayman, C. B. Anderson, W. H. Rapson: Pulp and Paper Mag. Can., 70, T410 (1969)
- 2) 近藤民雄: 紙パ技協誌, 26, 499 (1972)
- 3) 鈴木金道ほか4名: 工業化学雑誌, 71, 535 (1968)
- 4) 高橋正男: 色材, 52, 380 (1979)
- 5) 川上英夫ほか2名: 林産試月報, 335, 1 (1979)
- 6) R. A. Fleury, W. H. Rapson: Pulp and Paper Mag. Can., 69, T154 (1968)
- 7) 川上英夫: 未発表

—林産化学部 木材化学科—
(原稿受理 昭54.12.18)