

木材の調色 (第2報)

峯村 伸哉 梅原 勝雄 佐藤 光秋

目 次

第1章 緒 言	1
1.1 背景と目的	1
1.2 既往の研究	2
1.2.1 木材の色	2
1.2.2 木材の変色	2
(1) 光による変色	2
(2) 鉄による変色	4
(3) 酸による変色	4
(4) アルカリによる変色	5
(5) 酵素による変色	5
(6) 熱による変色	5
(7) 樹脂の参出による変色	5
(8) 斑点障害	5
1.2.3 木材の着色	5
(1) 染 色	5
(2) 化学薬品による着色	6
(3) 高圧蒸気による着色	7
1.2.4 塗装木材の性能	7
第2章 木材の色	8
2.1 測色と表色方法の比較	8
2.1.1 反射率曲線による表色	8
2.1.2 Lab系による表色	8
2.1.3 三属性による表色	10
2.2 材色に影響を与える因子	11
2.2.1 光の照射方向	11
2.2.2 材の含水率	12
2.2.3 表面あらさ	12
2.2.4 溶剤可溶成分	13
2.3 代表的な樹種の色の特徴	14
2.3.1 日本産材の色	14
2.3.2 外国産材の色	14
2.3.3 三属性の分布の両極値の樹種	19
2.3.4 材色の特徴	19

2.3.5	汎用樹種のLab系による表色	20
2.4	慣用色名に現れる樹木関連の用語	21
2.5	材色と用途の関係	24
2.5.1	単一材色での使用	24
2.5.2	二種以上の色調を組み合わせた使用	25
(1)	同一材内での組み合わせ	25
(2)	異樹種材の組み合わせ	25
(3)	木材と木材以外の材料との組み合わせ	26
2.6	小 括	26
第3章	木材の変色	28
3.1	変色の分類	28
3.2	変色度及び白色度の表示	29
3.3	光による変色	29
3.3.1	ポリエチレングリコールによる 磨砕パルプおよびリグニンモデル物質の光変色抑制	30
(1)	薬剤の添着による光変色の抑制	31
(2)	PEG添着GPシートの光変色に関与する波長光	34
(3)	PEG添着GPシートの光照射に伴う物理化学的变化	37
(4)	リグニンモデル物質の光変色抑制に及ぼすPEGの効果	38
(5)	ベラトルムアルデヒド-PEG添着る紙の光照射に伴う 物理化学的变化	38
(6)	PEGの光変色抑制のメカニズム	44
(7)	PEGの光変色抑制効果の応用	45
3.3.2	PEG添着が塗膜付着力と漂白材の色戻り抑制に及ぼす効果	45
3.3.3	小 括	46
3.4	熱による変色	47
3.4.1	生材の乾燥に伴う変色	48
3.4.2	気乾材の加熱に伴う変色	48
3.4.3	小 括	50
3.5	鉄による変色	50
3.5.1	鉄汚染の発現	50
(1)	単板製造工程	50
(2)	合板製造工程	51
(3)	製材工程	51
(4)	その他の木材加工工程	52
(5)	製品利用時	52
(6)	鉄汚染の判別	52
3.5.2	鉄汚染の除去	53
(1)	化学薬剤の添着による除去	53
(2)	汚染除去材の色戻り	54
(3)	シュウ酸処理材の色戻り抑制に及ぼすリン酸塩の効果	56
(4)	シュウ酸-リン酸二水素ナトリウム脱色材の塗装性能	57

(5) ミズナラ以外の樹種への応用	58
(6) 鉄汚染の発生と除去のメカニズム	59
3.5.3 鉄汚染の防止	60
(1) 単板製造工程	60
(2) 合板製造工程	61
(3) 挽板の加工工程	61
(4) 建築施工時	61
(5) 家具の製造工程	61
3.5.4 小 括	61
3.6 アルカリによる変色	62
3.6.1 汚染の除去	62
3.6.2 汚染の防止	63
3.6.3 小 括	63
3.7 酸による変色	64
3.7.1 汚染の除去と防止	64
3.7.2 小 括	64
3.8 酵素による変色	65
3.8.1 汚染の除去	65
3.8.2 汚染の防止	66
(1) スギの黒心	66
(2) トドマツ辺材の黄変	66
(3) シナノキのオレンジステイン	68
3.8.3 小 括	69
3.9 微生物による変色	69
3.9.1 汚染の除去	69
3.9.2 汚染の防止	70
(1) 生育阻害物質の添着	70
(2) 物理的手段による生育の抑制	70
(3) 菌の侵入阻止	70
3.9.3 小 括	70
3.10 樹脂による変色	71
3.10.1 汚染の除去	71
3.10.2 汚染の防止	72
(1) 脱脂処理	72
(2) 塗装による参出抑制	74
3.10.3 小 括	75
3.11 斑点障害	76
3.11.1 汚染の除去	76
3.11.2 小 括	77
3.12 接着剤による変色	77
3.12.1 接着剤の参出による変色汚染	77
(1) 合板製造時の汚染	77
(2) 防水アスファルトによる汚染	78

(3) ダボによる組み立て時の汚染	78
3.12.2 接着剤成分との反応による変色汚染	78
3.12.3 小 括	78
第4章 木材の着色	80
4.1 着色の目的	80
4.2 着色方法の分類	80
4.3 染料による着色	81
4.3.1 ウダイカンバおよびカツラ辺材の心材色への染色	82
4.3.2 塗装材の光変色度と塗膜付着力	82
4.3.3 小 括	82
4.4 顔料による着色	83
4.5 化学薬品による着色	84
4.5.1 鉄塩による着色 - ヤチダモ材の埋もれ木調着色 -	84
(1) 薬剤の選択	86
(2) 浸漬時間の影響	86
(3) 加熱温度及び加熱時間の影響	86
(4) 接着性能に及ぼす影響	86
(5) 塗装性能に及ぼす影響	86
(6) 塗装材の光照射	88
(7) 界面活性剤の効果	88
(8) モデル物質の発色と着色のメカニズム	89
(9) 小 括	90
4.5.2 硝酸による着色	90
(1) ハルニレのケヤキ調着色	90
薬剤の選択および硝酸の塗布効果	90
着色酸性材面の中和	92
(2) チーク材の調色	92
汚染部の漂白	92
化学薬剤の塗布	92
(3) 小 括	95
4.5.3 アンモニアによる着色	95
(1) 天然木化粧合板の着色とその耐光性	95
(2) カラマツ心材メタノール抽出物の着色への寄与率	96
(3) モデル物質の着色	97
(4) アンモニア着色のメカニズム	98
(5) アンモニア着色処理が木材加工に及ぼす影響	98
(6) アンモニア着色が効果のある材	100
(7) 小 括	100
4.6 蒸煮による着色	101
第5章 塗装木材の性能	102
5.1 撥水剤塗布材の性能評価	102

5.1.1	撥水剤の保持効果	103
5.1.2	光変色度	103
5.1.3	表面性状	105
5.1.4	耐候性向上	106
5.1.5	屋内使用白木(しらき)材の表面保護	107
5.1.6	小 括	108
5.2	塗膜形成塗装材の性能評価	108
5.2.1	塗膜に欠点の発生するまでの時間	109
5.2.2	光変色度	112
5.2.3	光 沢	115
5.2.4	表面あらさ	117
5.2.5	塗膜付着力	118
5.2.6	塗膜硬さ	118
5.2.7	小 括	120
5.3	合成樹脂含浸塗装材の性能評価	121
5.3.1	光照射	122
5.3.2	加 熱	123
5.3.3	凍 結	123
5.3.4	常温水浸せき	123
5.3.5	沸とう水浸せき	124
5.3.6	光と水の組み合わせ処理	125
5.3.7	光・水・熱・凍結組み合わせ処理	127
5.3.8	塗膜付着力	129
5.3.9	促進劣化処理の比較	129
5.3.10	小 括	130
第6章	総 括	131
6.1	木材の色	131
6.2	木材の変色	132
6.3	木材の着色	133
6.4	塗装木材の性能	134
6.5	本研究に関する今後の課題	135
謝 辞		136
文 献		137
Conclusion		141

第1章 緒 言

1.1 背景と目的

木材はプラスチックやコンクリートに比べて、暖かなやすらぎと自然の優しさを我々に与えてくれる。我が国は昔から豊富な森林資源に恵まれ、建築、農具、じゅう器、彫刻などの用材として、木材が広く使用されてきた。平成4年度の日本の木材需要状況をみると、総需要量約1億 m^3 のうち、製材用が46%、パルプ用が40%、合板用が12%、その他2%となっている。パルプ以外は、製品となった後に、建物の内装材や外装材、室内の装飾品などとして化粧的な用途にも使われ、日常目に触れる機会が多い。色は、強度のように根幹にかかわる物性ではないけれども、その良否は購買欲を左右する。したがって色に関する問題は木材の利用を考えていく上での重要な課題の一つと言える。

平成4年度の木材供給量のうち75%が外材であるという事実が示すように、我が国では本邦産の材ばかりでなく南洋材や北洋材など広い地域からのさまざまな樹木が使われている。また、原木の質についてみると、径級が小さくなり、材鑑の色とは異なった色調が混在しているものも目立つようになってきている。このような小径材や低質材は以前にも存在していたが、良質な大径材が豊富にあった当時は使用対象としては考慮されず、目に触れる機会も少なかったと考えられる。

利用を考えた場合の木材の色に関する問題としては、製品化にいたるまでの工程および製品となった後の変色がある。効率的な木材の使用のためには変色の原因を解明するとともにそれを防止していくことが求められる。また材色に欠陥のある低質材を積極的に利用したり、欠陥はないが付加価値の高い色調が要求される場合には着色が必要となる。一方、実際の使用では、木材をそのまま使うことは少なく、多くの場合は塗装して用いる。このような場合にはその色調の評価も課題となる。このような観点から、貴重な木材資源の有効利用を目的に、筆者らはさまざまな原因でおこる木材の変色の除去と防止、木理を生かす着色、これらの処理が塗装あるいは接着に及ぼす影響などについて検討を行った¹⁻¹⁴⁾。

本研究の主題である調色という言葉は、もともとは塗料関係の用語で色合わせという意味をもち、既存の色見本と同じ色を作成したり、新たな色を作り出したりすることを内容としていた。しかし、近年は木材の色の分野でも使われるようになっており¹⁵⁻¹⁸⁾、その内容は、着色や漂白のような材色の改良技術のほか、測色手法、健全な材色を保持するための変色防止処理、これら改良処理を施した材の塗装性能などまでも含めた広範囲のものとなっている。本論文では、木材の色についての特徴と用途の把握、原因と防止を含めた変色にかかわる問題の解明、付加価値を高めるための着色、色を中心とする塗装材の性能について検討した。

第1章は本論文の研究の背景と目的ならびに木材の調色に関する既往の研究について述べた。

第2章では、材の色の評価はどのようにして行うのがよいか、変色あるいは着色の程度を正確に把握するにはどのような測定方法がよいかを検討した。この章ではまた色の測定に影響を与える要因について検討し、さらに現在汎用されている木材の色の特徴を把握してこれらの色が用途とどのように結び付いているのかも調べた。

第3章では変色はなぜ起こるか、変色したものはどのようにすれば除去できるか、変色が起こらないようにするにはどのようにすればよいかということを中心に検討した。10の要因を取り上げたが、なかでも光変色と鉄イオンの付着による変色（鉄汚染）とに重点をおいた。前者は木材の長期間の使用で問題になるものであり、また後者は木材の加工現場で絶えず大きな問題となっているものである。発色のメカニズムを検討した後、除去あるいは防止の方

法を検討した。なお光変色については前報⁷⁾の「木材の調色(第1報)」でその大部分を報告しているため、ここでは、木材の磨砕パルプを試料として用いたときのポリエチレングリコールによる変色防止について検討した。鉄汚染の除去法の検討では、シュウ酸使用で問題となる再発の防止に力点を置いた。これらの方法の検討にあたっては、作業現場に容易に取り入れられるように、安価で簡単で安全なものにすることを心がけた。

着色の目的は木材の良さを強調することであり、塗料に染料または顔料を混入して行うのが一般的である。しかしこの方法では材面の色が均一化され、木理が引き立たない。そこで木材成分との化学反応で着色する化学薬品の活用を第4章で検討した。対象材としては埋もれ木に重点を置いた。この材は土中から出土する貴重材であり、趣のある無彩色を呈することからことから高価に取り引きされている。埋もれ木の色は土中に存在する物質との反応で生じると考えられることから、関連物質の選択を行い、これを用いるときの最適処理条件、二次加工に及ぼす影響を検討した。化学薬品としてアルカリ性の気体のアンモニアによる着色も検討した。まずモデル物質の使用と溶剤抽出とからメカニズムを推論し最適処理条件を把握した。このアンモニア着色については、酸性硬化型であることから接着力に限界のあるユリア樹脂接着木材製品への応用を試み、着色のほか接着力の向上の効果の有無について調べた。

化粧的な用途への木材の使用では塗装を行うのが通例である。そこで第5章では塗装木材に関し、塗膜を形成しない撥水剤と塗膜を形成する塗料とをそれぞれ使うときの性能を、色調を中心に、促進劣化と自然暴露の二つの方法で評価した。また塗膜を作るものについては、吸脱水に伴う膨張収縮を抑えるためのプラスチック含浸木材の塗膜性能も評価した。

第6章は第2章から第5章までの結果を総括して述べた。

1.2 既往の研究

1.2.1 木材の色

色の表示は視覚によるものと機器を用いるものの二つに大別されるが、これらの数値の相互変換は一定の数式¹⁹⁾やチャート²⁰⁾の使用により可能である。24種類の木材の色を色度図上に数値化すると、黄赤と淡緑黄の領域に分布する²¹⁾。73樹種の色が、Lab表色系、三属性、色名で比較表示されている²²⁾。50樹種の色を3種類の装置で測定した結果は、測定面積の相違が測定値に差異を生じることを明らかにしている²³⁾。

1.2.2 木材の変色

(1) 光による変色

75種の木材で光変色を引き起こす照射光を調べると、近紫外光で変色するものが6割、可視光でも変色するものが3割ある²⁴⁾。50樹種の板を室内に1800日間放置して変退色の動きをみると、前半期(780日まで)はさまざまな方向に変化するが、後半期(980日以降)はすべてbが上昇する方向、すなわち黄味の増加する方向に変化する²⁵⁾。大部分の材は光があたると濃色化する。可視領域の410~520nmの光は、新聞紙を明色化する²⁶⁾。

光照射に伴う物理的な変化では、リグニンおよび -カルボニル基をもつモデル化合物の常磁性共鳴吸収(ESR)スペクトルの解析から、フェノキシラジカルの生成が認められている²⁷⁾。また照射材の紫外光電子分光では、照射時間が増すに従い酸素/炭素の比が高くなること、この比は変色度と相関することが認められている²⁸⁾。フリーラジカルの生成と材の含水率との間には、含水率が6.3%のときにラジカルは最も多く生成する。これは水は材中への光の浸透を助けるが、過剰の場合にはフェノキシラジカル-水の複合体を生

リジカルを捕そくしてしまうからである²⁹⁾。またフリーラジカルは、細胞壁のリグニンおよび含有ポリフェノールから生成し、早材と晩材ではリグニン量の多い早材の方に多く生成する²⁹⁾。紫外光は木材中に75 μm以上は浸透しないが、光変色は2540 μmの深さまで認められる。これは表層で吸収された光のエネルギーが、フリーラジカルの生成という形で伝達されるためと考えられる³⁰⁾。

照射時間の増加に伴ってリグニンが低分子化し³¹⁾、メトキシル基とリグニン量が減少する³²⁾。新聞紙の変色でメトキシル基の減少量と黄変度との間に、照射初期で直線関係が認められる²⁸⁾。光照射に伴う分解生成物としてバニリン³²⁾、シリンガアルデヒド³³⁾、アセトグワイアコン、コニフェリルアルデヒド³⁴⁾のようなフェノール物質が認められている。新聞紙の光照射でアセトン - 水可溶物中にバニリン酸がかなり認められる³⁵⁾。また脂肪酸や炭水化物も認められる³⁶⁾。ベイマツの光照射ではリグニンの分解に由来すると思われる溶剤可溶物が生成する³⁷⁾。

木材中には三大成分のほかに、抽出成分と呼ばれる少量の溶剤可溶物質がある。このような物質の中には、リグニンと同様の光吸収基をもち光変色に大きくかかわるものがある³⁸⁾。また溶剤には溶けないものややはり同じように変色に大きくかかわる特殊成分がある³⁹⁾。

木材の光変色のメカニズムに関し、リグニンモデル物質を使った研究から、フェニルプロパン側鎖の - カルボニル基と芳香環共役二重結合による光エネルギーの吸収⁴⁰⁾、フェノール性水酸基からの水素の引き抜き⁴¹⁾、これらの過程での一重項酸素 (1O_2) の触媒的な役割^{41) 42)}、脱メチル化や側鎖の離脱によるキノンの生成⁴³⁾、などが明らかにされている。これらの研究は溶液の状態で行われている。 - カルボニル - - アリールエーテル型構造の四量体モデル化合物から光増感反応で着色構造を生成する過程は、位のアリールエーテルの開裂で生成したフェノキシラジカルが酸素によって酸化される経路が重要であると推測されている⁴⁴⁾。また同じ構造の二量体の試験では、分子内で - C - O結合が解離してフェニルラジカルとグアヤコキシラジカルを生成する反応が、光分解の主要な経路であると推定されている⁴⁵⁾。最近、 1O_2 の役割に関して、アポシノールをろ紙に含浸して 1O_2 の雰囲気において、白色度の低下はわずかであるという事実も明らかにされている⁴⁶⁾。過酸化水素で漂白したパルプは光照射で黄変するが、この色戻りの主因の一つは漂白処理によりバラカルボニルフェノールから変色前駆物質のヒドロキノンが生成することであると推測されている⁴⁷⁾。

光変色防止に関して、紫外線吸収剤を塗料やフィルムに混入して被覆する方法が考えられている^{48) 49)}。紫外線吸収剤を木材成分と反応する基に結合させ、これを木材に塗布する方法も提案されている^{50) 51)}。変色に関与する官能基の変性や破壊として、リグニン (MWL) の - カルボニル基を水素化ホウ素ナトリウムで還元すると光変色が1/4になり、さらに環共役二重結合を水素で飽和すると全く変色しなくなる⁵²⁾。 - カルボニル基をもつリグニンモデル化合物を、相関移動触媒の存在下で水素化ホウ素カリウムとベンゼン水中で室温で反応させると、遊離のフェノール性水酸基がアセチル化されている場合は、ほとんど完全に還元される。また溶媒に溶かさずに固体の状態でも、還元される⁵³⁾。パルプの色戻り防止に関し、 - カルボニル基を木材腐朽菌の酵素液^{54) 55)}、酵母⁵⁶⁾などで還元する試みがある。

フェノール性水酸基のアセチル化、メチル化、ベンゾイル化も変色抑制に有効である⁵⁷⁾。ブラックウォルナットの光変色防止に、3, 5 - ジニトロベンゾイル化やp - ニトロベンゾイル化が有効である⁵⁸⁾。プロピレンオキシドによる水酸基のアルキル化はパルプの色戻

り防止に有効である⁵⁹⁾。塩化第二鉄，亜硝酸ナトリウムのような化学薬品着色剤を少量塗布すると，塗布の時点で材色がやや濃くなるものの，以後の光変色がかなり抑えられる⁶⁰⁾。環共役二重結合を飽和するジボランはパルプの色戻り防止に少し効果が認められる⁵⁹⁾⁶¹⁾。

光変色の大きい熱帯材の化学処理で，ホワイトメランチは亜塩素酸ナトリウム処理が，セランガンバツラーはアセチル化処理が，イエローメランチは過酸化水素処理が，セプターはアセチル化処理がそれぞれ光変色抑制に有効である⁶²⁾。漂白剤と水素化ホウ素ナトリウムの組み合わせ処理も効果がある⁶³⁾。アルコール飽和のパルプを近紫外光で照射するとアルコールから過酸化物が生成して着色構造が破壊し，白色度が大幅に向上する⁶⁴⁾。アスコルビン酸は木材に対して漂白作用をもつとともに光変色防止能力ももつ⁶⁵⁾。

リグニンモデル物質を使った研究で酸化防止剤の2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)⁴³⁾や¹O₂消光剤のβ-カロチン⁴¹⁾に効果が認められている。漂白パルプの黄変防止に対して，アスコルビン酸ナトリウム，クエン酸ナトリウム，チオジプロピオン酸ナトリウムといった酸化防止剤⁶⁶⁾や，チオグリセロール，メルカプトカルボン酸，チオエーテルのような硫黄含有化合物⁶⁷⁾，アスコルビン酸，酒石酸，ホウ酸⁶⁸⁾などに効果が認められている。パルプについて，¹O₂消光剤の1,4-ジアゾピシクロ-[2,2,2]オクタン(DABCO)は暗色化するので，効果がない⁶⁸⁾。

ダグラスファーへのキトサンの希酢酸溶液の塗布は，処理段階での変色を若干伴うものの，光変色をかなり抑える⁶⁹⁾。エンピツビャクシンの光変色にはメタノール可溶成分が大きくかわる⁷⁰⁾。

(2) 鉄による変色

変色に関連する化学的要因について，変色を引き起こす鉄溶液の濃度は汎用性の33樹種の試験結果から，いずれも0.00005%以下であり，供試材の6割はこの1/10の濃度でも変色し，ヒノキとキリはこれよりもさらに1/5薄い濃度でも変色することが明らかにされている⁷¹⁾。16樹種についてのタンニン含有量と変色との関係は，タンニン量が多いほど変色も大きくなるが，含有量が1%を超えると変色度はほぼ一定となることを明らかにしている⁷²⁾。材のpHとの関連で，本邦産材55種，熱帯産材54種の結果から，本邦産材はpHが高くなるほど変色が少なくなるが熱帯産材はこの傾向がはっきりと認められない⁷³⁾。鉄溶液のpHと変色度との関連は，pH4で変色が最大となり，pH7で最小となる⁷⁴⁾。水分の影響は，繊維飽和点以上の含水率で変色が起こることが認められている。湿度の異なる環境下に木材と鉄粉を置くと，相対湿度100%では変色するが95%では一部の材を除き変色しない⁷⁴⁾。

物理的要因に関し，変色が発生するまでの時間は，鉄溶液として接触する場合は常温では45秒以内であり，鉄粉で接触する場合はこの2~3倍である。また発生時間と温度との関係では温度が高いほど変色が大きくなる⁷¹⁾。

変色汚染の除去には酸の塗布が有効であり，防止にはEDTAナトリウムのようなキレート剤がよい⁷¹⁾。

(3) 酸による変色

酸による変色の物理化学的要因について，以下のようなことが明らかになっている⁷⁵⁾。pH2~5の範囲で変色は肉眼で認めたいが，pH1-.5以下になると急速に赤色方向に変色する。pH1のシュウ酸溶液の塗布材を，暗所，室内，水銀灯下に放置した結果，紫外光は変色の促進に大きくかわると判断された。窒素下でも空気中でも同じ変色を示すことから，酸素は変色に直接影響しない。縮合型タンニンを含む針葉樹は変色が著しく，ロイコアントシアニンを含むブピンガとコアでは赤変が大きい。変色の大きい材でも十分な熱

水抽出をあらかじめ行っておくと変色しないことから、変色の主因はリグニンではない。

(4) アルカリによる変色

pH11.5まではわずかな変色であるが、これを超えると急激な変色を示す。色調はpHによって異なり12.5までは赤褐色であるが13以上は赤みが薄れ青みがかった色調となる⁷⁶⁾。暗所においたものはそのままの色調を保持するが室内においたものは退色し、水銀灯下においたものは一層退色する⁷⁷⁾。窒素中においたものは空気中においたものよりも変色が少ない。しかし空気にさらすと初めから空気中においたものと同程度まですぐに変色する。酸変色とは異なりアルカリ変色には酸素が必要であり、酸化重合による着色物の生成が推察される⁷⁶⁾。タンニンの多い材ほど変色が強い。しかし熱水抽出をあらかじめ十分行うとほとんど変色しなくなり、かつpH13以上になるとやや黄土色の汚染を生じることから、アルカリ変色の大部分は水溶性フェノール成分に起因し、一部はリグニンに起因すると推察されている⁷⁷⁾。

(5) 酵素による変色

おはぐろと呼ばれるスギの黒心は健全材色である赤心に比べて含水率が1.6倍も高く、金属イオンの含有量も多い。立地土壌の関連ではマンガンイオンの多い斜面下部で黒心の出現率が高い⁷⁸⁾。黒心の脱色について、10~20%過酸化水素の水溶液をアルカリでpH8.8とし、これにシュウ酸飽和水溶液を10~30%添加して、50℃で浸せき処理するとほぼ健全材色に近くなる⁷⁹⁾⁸⁰⁾。また、変性メチルエチルケトンパーオキシド10%水溶液の浸せき処理でも健全材色に近いものが得られる⁸¹⁾。ストロームマツの褐変防止には炭酸ナトリウムやホウ酸ナトリウムのpH10程度の水溶液浸漬が有効である⁸²⁾。

(6) 熱による変色

イタヤカエドとブナは50~65%RH以上で赤変し、ミズナラは80~65%RH以上で1トウヒとモミは90%以上でそれぞれ褐変する⁸³⁾⁸⁴⁾。変色の原因はフェノール性成分の空気酸化による着色物質の生成やヘミセルロースの加水分解による暗色物質の生成と考えられている⁸⁴⁾。ストロームマツの褐変防止にはアンモニア、炭酸アンモン、酸化亜鉛を各5~6%濃度に調製した混合水溶液の塗布が有効である⁸⁵⁾。

(7) 樹脂の参出による変色

樹脂の除去には、スチーミングと熱風⁸⁶⁾⁸⁷⁾あるいはスチーミングと減圧⁸⁷⁾の組み合わせ処理が有効である。カラマツに対する処理として、界面活性剤添加の炭酸ナトリウム水溶液に浸漬し加圧蒸煮する方法も提案されている⁸⁸⁾。

(8) 斑点障害

チークの白色斑点であるイソフラボンは融点が200℃以下であり、熱圧プレスによる処理で消失する⁸⁹⁾。メルボウ材の道管に存在する黄白色のフィゼチンは、ホウ酸水溶液浸漬でキレートを形成し溶脱される⁹⁰⁾。イタジイ辺材の色むらの原因である黄色色素は、メタノールで抽出できるが、この色素はフラボノイドと思われる⁹¹⁾。

1.2.3 木材の着色

(1) 染色

セルロースは直接染料で、ヘミセルロースは塩基性染料で、リグニンは酸性染料と塩基性染料で、それぞれよく染色される。従って木材の染色はいずれのタイプの染料でも可能である⁹²⁾。染料溶液の木材内部への浸透の良否は、木材の微細構造、染料分子の構造、染料溶液と木材との相互作用によって決まる⁹³⁾。染料溶液の木材内部への浸透は主として木口面からであり、柾目や板目面からはほとんど浸透しない⁹⁴⁾。

パプアニューギニア材34種について2種類の酸性染料の浸透性を調べた結果、約半分の樹種は浸透性が良好であった⁹⁵⁾。また材色が淡白な樹種は染料の十分な浸透通路を有し浸透性に優れるが、材色が濃い樹種は染料の選択的吸着を起こし浸透性が悪い傾向を示した。南洋材53種の浸透性に関し、約1/3の樹種は良好な浸透性を示したが、抽出成分の多い樹種は浸透性が悪かった⁹⁶⁾。191種の酸性染料についてシナノキ、ウダイカンバ、ハリギリに共通する良浸透性の染料はわずか10種にすぎなかった⁹⁷⁾。

染色は染料溶液を用いて塗布あるいは浸漬の形で行うのが普通であるが、葉からの蒸散を利用して染料溶液を内部に浸透させる立木染色の試みもある⁹⁸⁾。

(2) 化学薬品による着色

酸、アルカリ、各種の塩類、アミノ酸など58種類の薬剤の呈色反応を8樹種について調べた結果、得られる色調は8系統に分類できることが明らかにされている⁹⁹⁾。また25種類の薬剤の呈色反応を6樹種について調べた結果、酸による色調の変化は小さいこと、着色度の高いものは耐光性が高いことなども明らかにされている¹⁰⁰⁾。

アンモニアによる着色で、処理時間と着色度との関係を見ると、使用樹種によって、初期に大きく着色するもの(クリ、シウリザクラ、ヤマザクラ)、徐々に着色していくもの(ケヤキ、アカシデ、コバノトネリコ、コシアブラ)、ほとんど着色しないもの(キハダ、オヒョウニレ、ハルニレ、ニワウルシ)、の三グループに分けられる¹⁰¹⁾¹⁰²⁾。タンニン量の多い樹種ほど着色が大きく、木材の含水率が高いほど着色度が大きい¹⁷⁾。乾燥しても着色度には変化がない¹⁰²⁾。ミズナラ、ケヤキ、スギ、ベイスギについて、n-ヘキサン、エチルエーテル、メタノールの逐次抽出物と熱水抽出物のアンモニア着色から、メタノール抽出物と熱水抽出物は着色度が高い結果を得た。また、これらの抽出物は塩化第二鉄で暗青色を呈した。これらのことからフェノール性抽出物が酸化重合して着色高分子物を作るメカニズムが推論された¹⁰²⁾。スギの抽出成分のうち、セクイリンCとヒドロキシスギレジノールはアンモニアでよく発色するが、スギレジノールはわずかな発色しか示さず、フェルギノールは全く発色しない。このことからフェノール骨格の水酸基の数と位置が、発色に影響すると思われる¹⁰²⁾。針葉樹と広葉樹の48樹種のアンモニアによる発色に関し、得られる色調は、暗褐色、淡黄褐色および淡赤褐色の3種に大別できる¹⁰¹⁾。アンモニアによる着色度が高く且つ得られた着色材の耐光性が高いものは、着色材としてすぐれていると判断できるが、テウチグルミ、シウリザクラ、クリなどは、これに該当する¹⁰¹⁾。未漂白材と過酸化水素漂白材の着色のイタジイでの比較は、前者の方が着色度が高い。水酸化カルシウムや酢酸銅による着色でも同じ結果が得られる¹⁰³⁾。

木材自体に化学反応で発色する成分をあまり含んでいない場合、これに類似する成分をあらかじめ塗布しておき、その後これと反応する薬剤を塗布する方法がある。ログウッド材の熱水抽出物と重クロム酸イオンを組み合わせた黒色着色物の生成は有名である。組み合わせとしては化学物質のほか酵素の使用も可能であり、スギ辺材にカテコールを含浸してフェノール酸化酵素を作用させると、心材色の赤味が得られる¹⁰⁴⁾。

スギの埋もれ木を人工的に作る方法に、セメントを三倍量の水にけん濁しこの上澄み液に浸せきする方法がある¹⁰⁵⁾。立ち木の段階での着色を目的とし、根もとに近い樹幹に穴をあけて鉄塩の水溶液を流し込む方法も試みられているが、硫酸第一鉄を用いた処理は辺材と心材を均一に着色するのが困難な結果を得た¹⁰⁶⁾。

樹種による着色度の相違を塩化第二鉄の発色で調べると、着色度の高いグループ(ミズナラ、コナラ、クリ、ケヤキ、シウリザクラなど)と着色度の低いグループ(コシアブラ、シラカンバ、ハリギリ、ヤマナラシなど)に分けることができる¹⁰¹⁾。タンニン量の多い

材ほど鉄汚染を強く受けることが知られている⁷²⁾。

なお天然の埋もれ木の材質試験では、衝撃曲げ吸収エネルギーの低いことが認められている¹⁰⁷⁾。

(3) 高圧蒸気による着色

木材を高圧下に水蒸気で加熱するときの加熱時間と着色度に関し、ペイツガの10cmの角材を5kgf/cm², 160 で、300分間加熱する場合、初めの1時間は表面のみの着色だが、2時間目は内部もある程度着色し、3時間目では完全に内部まで着色した¹⁰⁸⁾。

スギ木粉の蒸煮処理で酢酸の生成および抽出物量の増加が認められた。しかしあらかじめ水あるいはアルコール-ベンゼン混液で抽出しておいても着色度は未抽出材を用いた場合と変わらないことも認められた¹⁰⁸⁾。処理圧力が高いほど材の強度や容積重が低下する。処理材のさまざまな物性測定結果から、熱分解反応のかなりの進行が予想される。処理後すぐに解圧すると内部割れが多く発生する¹⁰⁹⁾。

水蒸気加熱に類するものとして、造林杉を製材後すぐに圧力容器に入れて減圧した後、飽和蒸気で101 以上にして吉野杉の色調にする方法¹¹⁰⁾、炭酸ガスや窒素のような不活性ガス中で木材を100~300 に加熱し2~100kgf/cm²に加圧して1時間以上保持して埋もれ木調に着色する方法¹¹¹⁾、木竹をポリエチレングリコールに浸せきして60~250 に加熱する方法¹¹²⁾、などが知られている。

1.2.4 塗装木材の性能

塗膜を作らない塗装として有機ケイ素化合物を木材に塗布し、薬液濃度の高いほど撥水効果が高く吸水率が低くなることを認めている¹¹³⁾。また市販の塗膜を作らない木材保護着色剤は、長期使用に伴い撥水性能が低下することから、2年から3年おきに塗り替える必要がある¹¹⁴⁾。

塗膜を作る塗装では塗膜の長期保持が大きな課題である。木材と塗膜についての吸脱湿にともなう膨潤率と収縮率の比較で、塗膜の膨潤収縮率は木材の繊維方向のそれと同じであり、半径および接線方向のそれよりは著しく小さい¹¹⁵⁾。塗膜の内部応力は硬化応力、膨潤応力、熱応力に大別されるが、このうちの硬化応力は塗装時の溶剤使用量が少ないと小さいこと、吸湿によって早材部には圧縮応力が、晩材部には引張り応力が発生すること、硬化応力も膨潤応力も目止め処理によって低減することなどが認められている¹¹⁶⁾。乾湿繰り返し処理を行って含水率を変化させるときの、比重の異なる木材と塗膜割れの数については、比重の高い材ほど塗膜割れの数が多い¹¹⁷⁾。

塗膜の耐久性を高める一つの方法は木材の寸法安定化処理であり、水溶性フェノール樹脂¹¹⁸⁾やアクリル樹脂¹¹⁹⁾を含浸して塗装すると、塗膜割れが低減することが確かめられている。また合板の塗装の場合には塗膜と合板との間に樹脂含浸シートを挟むと耐久性が向上する¹²⁰⁾。

第2章 木材の色

木材は金属のような様な構造ではなく、種々の大きさの細胞の集合体である。その表面にはさまざまな凹凸があり、細胞の大きさや含有物質などは樹種によって異なる。このため、樹種により特有の色調を呈し、同一材面であっても部位により微妙な色調の差がある。木材の色は自然がおりなす色調であり、長い年月を経て作られた貴い生命力を感じさせる色である。昔から人間の生活に深くかかわりその特性を生かした多様な用途がある。

ここでは、木材の色に関して、測色と表色方法の比較、測色に影響を及ぼす因子、各種樹種の色の特徴、慣用色名に現れる樹木関連の割合とその色の特徴、材色を生かした用途について検討する。

2.1 測色と表色方法の比較

濃淡の異なる4樹種の材色を3種類の 방법으로測定し、それぞれの測色方法の得失を、得られた色の数値をもとに比較した。

[実験方法]

供試樹種としてシラカンバ、カラマツ、ミズナラ、ブラックウォルナットを選んだ。

反射率曲線の測定には積分球付きの分光光度計(日立124型)を使用した。酸化マグネシウム板を標準白色板とし、この反射率を100とするときの各試料の反射率を求めた。

光電色彩計による測定にはスガ試験機KK製のSM-3型を用いた。この測色計は45°方式であり、試料面への光源の入射角度は45°に固定されている。表色にはLab系を用いた。三属性の測定はJIS Z 8721に従った。標準色票と比較して該当する色の色相H、明度V、彩度Cの各数値を読み取る一方、上記光電色彩計で測定した数値を各明度ごとの付表に照らし合わせてHVCを求めた。

[結果および考察]

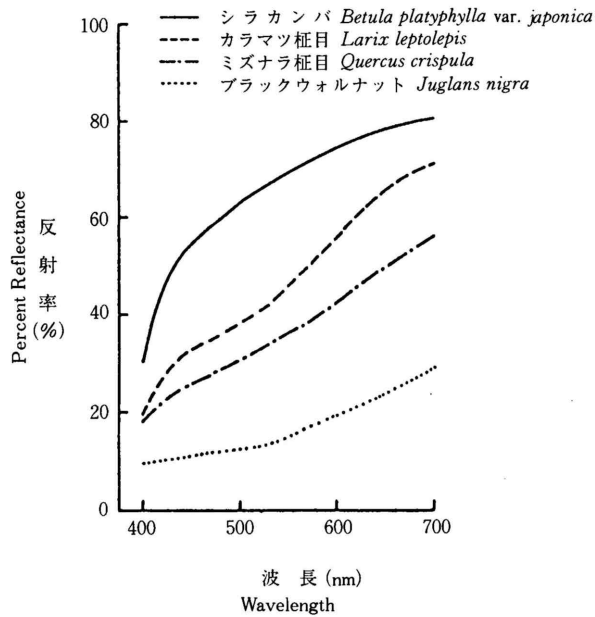
2.1.1 反射率曲線による表色

第1図に4試料の反射率曲線を示したが、明るいと感じる樹種ほど反射率が高いことがわかる。またいずれの樹種も右上がりの波形となっている。物体の色は可視領域の光(380~780nm)の反射または透過により発現するが、通常見る木材の色は反射光である。したがって可視領域の光をあてたときに得られる反射率曲線は色を表示する一つの手段として十分に活用できる。この曲線による表示は、可視光の各波長ごとの反射の挙動が一目でわかるという利点がある。しかし赤みの強いカラマツも白色系のシラカンバも同じような曲線の形になり色相の違いが明確にならないこと、色の差を数値で比較できないことなどの欠点がある。

木材の主要構成成分のうちセルロースとヘミセルロースは可視光を吸収しないが、リグニンは500nmまでの光は吸収すると推定されている¹²¹⁾。しかし第1図において淡色のシラカンバでも500nm以上に吸収部がある。このことから木材中には量的にはわずかであるが、材色の発現に関与する物質のあることが推定できる。ブラックウォルナットの場合には、このような物質の関与が大きいと推定される。

2.1.2 Lab系による表色

第1表に光電色彩計を用いてLab系で表色した結果を示す。いずれも色が数値で表現できる。



第1図 木材の分光反射率

Fig. 1. Spectral reflectance curves for various woods

第1表 Lab系による樹種の表色

Table 1. Representation of some wood species with Lab specification system

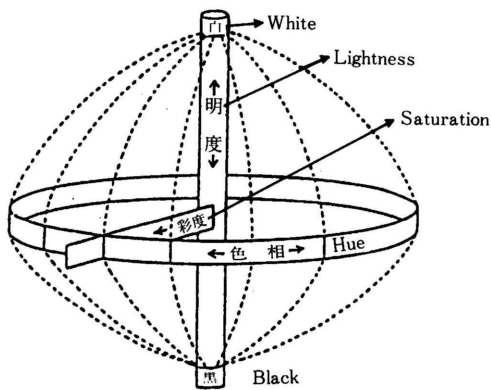
	L	a	b
シラカンバ <i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	78.1	2.0	16.3
カラマツ <i>Larix leptolepis</i>	63.0	11.3	21.5
ミズナラ <i>Quercus crispula</i>	48.8	8.9	16.2
ブラックウォールナット <i>Juglans nigra</i>	36.2	5.7	8.6

人間の目が認識できる色は第2図のような球形の色立体にまとめられる。Lab系の概要は第3図のようになっており、色立体の中での色の位置をL, a, bという三つの座標軸を用いて数値で表示するものである。Lは明度を表し、aの正の値は赤味を、bの正の値は黄味を表す。aとbはクロマティクネス指数と呼ばれる。またこの表色系では三属性の彩度は中心の明度軸からの隔たりであり、また色相は方向を意味するものなので、それぞれ次のように計算で求めることができる。

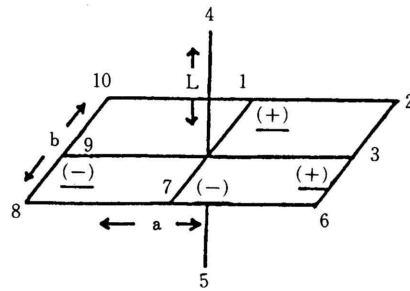
$$\text{彩度} : (a^2 + b^2)^{1/2}$$

$$\text{色相} : \tan^{-1} = a/b \text{ または } b/a$$

この表色系で表される立体の座標間隔は、実際の感覚にほぼ等しい間隔とされている¹²²⁾ので、二つ以上の色の比較や色の差を求めるときに、すぐに数値に置き換えて表現できるという利点がある。一方欠点としては色を構成する各波長ごとの反射の挙動がわからないということがあげられる。



第2図 色立体
Fig. 2. Color solid



第3図 Lab 表色系
Fig. 3. Lab specification system

- L : 明度 (Lightness)
a, b : クロマティクネス指数
Chromaticness index
1 : 黄 Yellow, 2 : 橙 Orange, 3 : 赤 Red,
4 : 白 White, 5 : 黒 Black, 6 : 紫 Purple,
7 : 青 Blue, 8 : 青緑 Blue-green, |
9 : 緑 Green, 10 : 黄緑 Yellow-green

2.1.3 三属性による表色

第2表に三属性によって表色した結果を示す。いずれも数値で表わされる。標準色票には小数点以下の色票がないため、測定が大まかになる。表には光電色彩計の測定値をもとに明度別のグラフから読み取った数値を載せた。三属性の表色は、前項のLab系の表色と同じように第2図の色立体の中の色を位置を、三つの座標の数値として表すものである。中央部の上下には明るさを示す無彩色の明度軸Vが貫いており、上が白、下が黒である。ここから四方に有彩色が伸張し、軸からの隔たりが大きいほど彩度Cは高くなる。また、広がりの方は色相Hを表し、10に大別されている。色票は人間の目の感覚にあわせて作られたものであり、実態に即して数値化されているといえるが、色相の数値が、赤、黄などの色ごとに独立して表されているため、色合いの異なるものを数値で比較したり、差を求めたいときには活用できない。反面、色票はどこにでも持ち運びできるので、手軽に色を数値として表現できること、また、HVCの数値を見ただけで、色合い、明るさ、鮮やかさの見当がつくことなどの利点がある。

第2表 三属性による樹種の表色

Table 1. Representation of some wood species with trichromatic quality

	色相 Hue	明度 Lightness	彩度 Saturation
シラカンバ <i>Betula platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	0.4Y	8.1	2.7
カラマツ <i>Larix leptolepis</i>	6.6YR	6.8	5.3
ミズナラ <i>Quercus crispula</i>	7.4YR	5.4	4.3
ブラックウォルナット <i>Juglans nigra</i>	5.5YR	4.2	2.4

Y : 黄 yellow, YR : 黄赤 yellow-red

2.2 材色に影響を与える因子

2.2.1 光の照射方向

[実験方法]

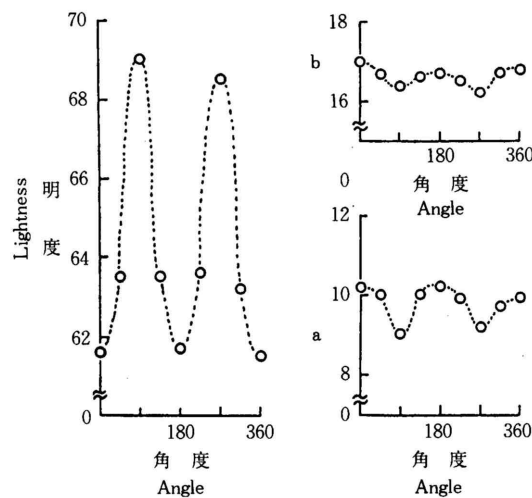
含水率10%のカラマツ心材の柁目材（以後カラマツと略記）を光電色彩計の所定の測定位置において測色した後、測定部分の中心は動かないようにして材を45°ずつ回転させ、そのときの材色を逐次測定した。表色にはLab系を使用した。

また代表的な日本産材50種について、繊維方向に直交する方向と平行する方向で測色し、直交方向の測色値に対する平行方向の測色値の増減率を算出して、針葉樹（N）と広葉樹（L）にわけてその平均値を求めた。

[結果および考察]

照射方向別の結果を第4図に示す。図では材の繊維方向に平行に光があたる場合を0°としてある。木材は光の照射方向によって色が異なって見えることはよく経験するが、図から明らかなように回転に伴って明度が大きく変化することがわかる。0°、180°のように繊維方向に平行に光のあたるときは明度が低くなり、90°、270°のように繊維方向に直角に光のあたるときは明度が高くなる。aとbの変化では、赤味の指標のaが90°と270°で若干低下し、黄味の指標のbもわずかにこのような傾向がある。aもbも低下することは彩度の低下を意味するので、これらのことから繊維方向に直角に光のあたるときは平行にあたるときに比べて彩度が低下してあざやかさが少なくなる一方、明度が増加して明るい色調になることが分かる。木材の細胞は繊維方向に細長く層状に重なって配列しており、繊維方向に直角に光が入射するときは、平行に入射する場合に比べて、内部に光があまり入らずに、表面で反射あるいは散乱する量が多くなり、その結果、明度の上昇、彩度の低下という形で現れることになるものと思われる。なお色相はaとbが同時に増減するので変化しないことがわかる。

第3表は、代表的な日本産材50種について、直交方向の測色値に対する平行方向の測色



第4図 照射する光の角度と材色との関係

Fig. 4. Relationship between light angle of irradiation and wood color

繊維方向に平行に光があたるとき角度を0とする。

Angle is 0 when light is irradiated parallel to grain.

供試材種:カラマツ(Larix leptolepis)

第3表 繊維方向に直交する方向の測色値に対する平行方向の測色値の増減率

Table 3* Change in percent of value determined along the grain to value determined cross the grain (%)

	ΔL	Δa	Δb
日本産針葉樹材 Japanese softwoods	-18.0	13.0	2.3
日本産広葉樹材 Japanese hardwoods	-21.3	15.4	4.5

値の増減率を、NとLにわけてその平均値で示したものである。NL別に比較してみると、NはLよりもやや明度の低下が少ないことと、aおよびbの増加が小さいことがわかる。

なお本論文では、色相や彩度を明確につかみたいという意味から、Lab系での測色にあたっては、繊維方向に平行に光があたるような形で以後の測定を行った。

2.2.2 材の含水率

[実験方法]

トドマツの高含水率の辺材について、挽材直後に測色した後、暗い所で風乾してから同一個所を再び測色した。測色には光電色彩計を使用し、Lab系で表色した。測色時に試験片の一部を切り取り105℃で含水率を測定した。

[結果および考察]

結果を第4表に示す。未乾燥材の方が明度が著しく低く、彩度が高くなっていることがわかる。この理由として、未乾燥材は細胞内に多量の自由水を含んでおり、細胞内腔が水で満たされているといわゆる濡れ色となり、細胞内腔での光の散乱が少なくなって、内部まで光がよく入り、細胞内の物質に吸収される光の量も多くなるためと考えられる。

なお本論文では、通常使用する状態での色を知る意味から、これ以後の測色は気乾材について行った。

第4表 トドマツ辺材の生材および乾燥材の材色

Table 41 Color of *Abies sachalinensis* sapwood determined before and after drying

	L	a	b	彩度 Saturation
未乾燥材 (含水率175%) Green wood (Moisture content 175%)	68.9	5.3	20.8	21.5
気乾材 (含水率13%) Wood dried at room temperature (Moisture content 13%)	80.9	1.4	16.0	16.1

2.2.3 表面あらさ

[実験方法]

イチイ、カラマツ、シナノキについて、手かんなで仕上げた材色を測定した後、同一個所をサンドペーパー #320で研削して再び測色した。測色には光電色彩計を使用し、Lab系で表色した。

[結果および考察]

結果を第5表に示す。いずれの樹種もサンドペーパーの仕上げ面は手かんなの仕上げ面に比べて、明度が高く、赤みを示す a の値と黄みを示す b の値が低くなっている。この理由は、サンドペーパーの仕上げ面は研削によって細かな凹凸が生じ、光が乱反射されるためと思われる。

サンドペーパーによる研削はもっぱら塗装の下地処理として行うものであるため、本論文では、これ以後の測色は手かんなで仕上げた面について行った。

第5表 表面仕上げの異なる木材の色

Table 5. Color of woods finished by two different ways

	L	a	b
イチイ			
<i>Taxus cuspidata</i>			
手かんなによる鉋削 After planing	53.6	18.0	22.9
サンドペーパーによる研削 After sanding	58.9	15.7	22.2
カラムツ			
<i>Larix leptolepis</i>			
手かんなによる鉋削 After planing	59.2	11.8	21.0
サンドペーパーによる研削 After sanding	64.4	10.0	19.2
シナノキ			
<i>Tilia japonica</i>			
手かんなによる鉋削 After planing	72.8	6.1	17.7
サンドペーパーによる研削 After sanding	76.3	5.0	15.0

2.2.4 溶剤可溶成分

[実験方法]

コクタンとローズウッドをそれぞれ10倍量のアセトンに浸漬し、遮光下に放置した。そしてアセトンが着色しなくなるまで一週間ごとに新しいアセトンと交換した。その後、材を風乾し測色した。測色には光電色彩計を使用し、Lab系で表色した。

[結果および考察]

抽出前後の材色を第6表に示す。両樹種とも抽出液はそれぞれ顕著な黒色と濃茶色を示した。しかし、抽出後の試料はなお原色に近い色調を保持していることが表からわかる。材色の発現に關与する物質としてはキノン類、スチルベン類、フラボノイドなどが知られており、例えばチーク材のテクトキノン（黄）¹²³⁾、台湾ヒノキ材のヒノキチン（赤紫）¹²⁴⁾、があげられる。これらは溶剤で抽出される物質であるが、通常、どんな溶剤を使って抽出しても、もとの材の色はあまり変化しないことが多い。このことから高分子の色素物質の存在も推定されており、例えば、スギの心材色はヒドロキシルスギレジノールの重合物であると考えられている¹²⁵⁾。コクタンとローズウッドの場合にも、溶媒で抽出されない着色高分子物質の存在が示唆される。

第6表 アセトン抽出による材の色の変化

Table 6. Color of wood determined before and after extraction with acetone

	L	a	b
コクタン <i>Diospyros crassiflora</i>			
抽出前 Before	19.2	2.2	2.6
抽出後 After	19.9	2.0	2.6
ローズウッド <i>Darbergia latifolia</i>			
抽出前 Before	37.0	7.9	7.7
抽出後 After	44.0	9.4	8.9

2.3 代表的な樹種の色の特徴

木材の色は一定のあるまとまった範囲に分布しているように思われる，そこでこれをさらに解明するため，NとLの違いや，地域別の特徴などについて調べた。

[実験方法]

日本木材加工技術協会の材鑑を使用し，その170の樹種について表面をスーパーサーフェーサで研削して，材色を測定した。供試樹種の数には次のとおりである。

日本産材	N : 18, L : 32	北米材	N : 12, L : 17
南洋材	N : 2, L : 62	北洋材 (ロシアの材)	N : 5
中南米材	L : 3	アフリカ材	L : 17
その他	N : 3, L : 2		

測定には光電色彩計を用いた。測色後，その数値を，JIS Z 8730の付表と，JIS Z 8721の色度図によって，色相，明度，彩度の三属性の数値に変換し，地域別，NとLのグループ別にまとめた。またこれらの材鑑と市販の化粧単板の中から汎用樹種100種類を選び光電色彩計でLab系の値を求めた。

[結果および考察]

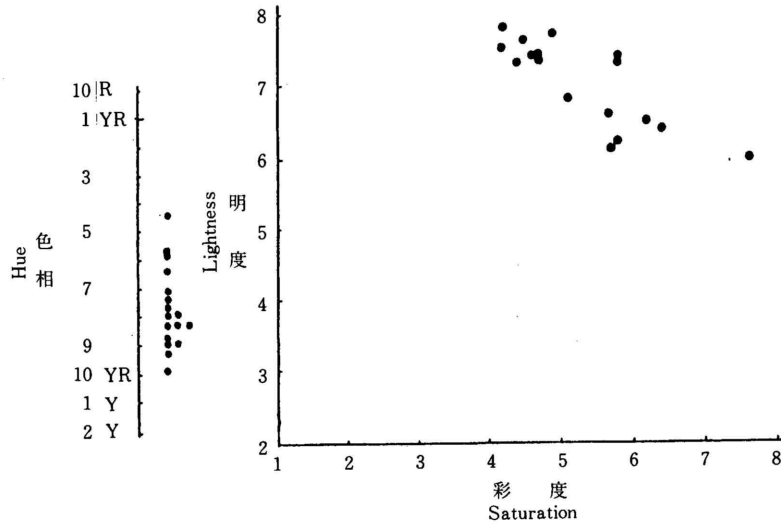
2.3.1 日本産材の色

第5図には日本産N材の色を，また第6図には日本産L材の色を，それぞれ示した。NとLに分けて比較してみると，色相はNが4～10YRと比較的狭い範囲に分布しているのに対し，Lは2YR～1Yまでの広い範囲に分布している。ここでYRは黄赤，Yは黄である。明度についても同様の傾向がみられ，Lの分布範囲はNよりも大きい。彩度については，分布幅はNもLも同じであるが，Nの方がLよりも高い値の領域に分布している。また，Nの彩度と明度の間には，負の比例関係が認められ，彩度の高いものはだいたい明度が低い。

2.3.2 外国産材の色

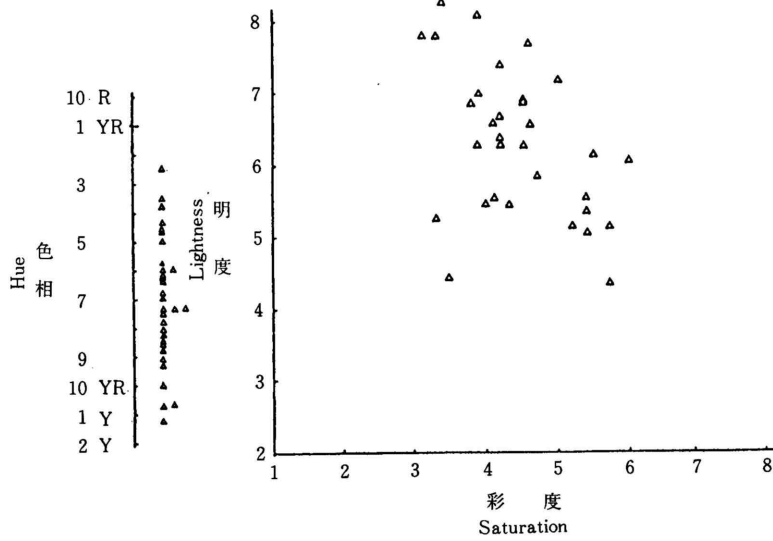
第7図には南洋材の色を示した。南洋材はほとんどがLであるが，日本産材に比べて，彩度と明度の低いものが多い。彩度と明度の間には，正の比例関係がみられ，彩度の高いものはだいたい明度も高い。

第8図にはアフリカ材と中南米材の色を示した。おおむね，南洋材と類似した範囲に分布しているが，やや特異的なものとして中南米材には，彩度が低く，明度の高い材としてバルサがある。



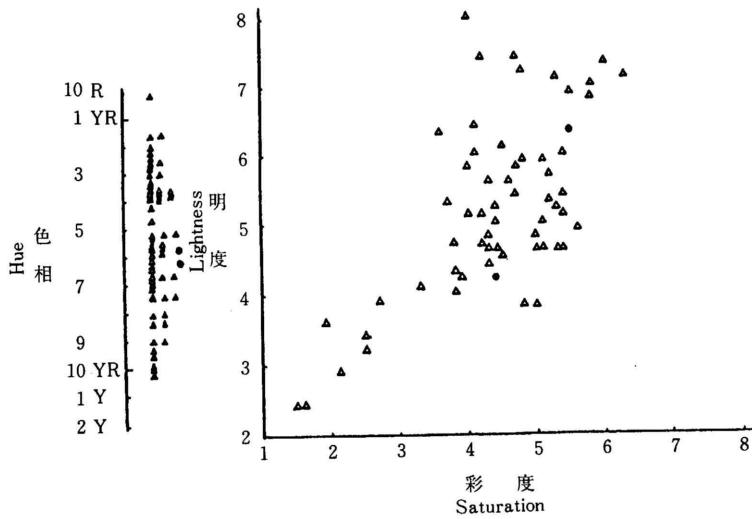
第5図 日本産針葉樹材の色
Fig. 5. Color of Japanese softwoods

R: 赤 Red, YR: 黄赤 Yellow-red, Y: 黄 Yellow



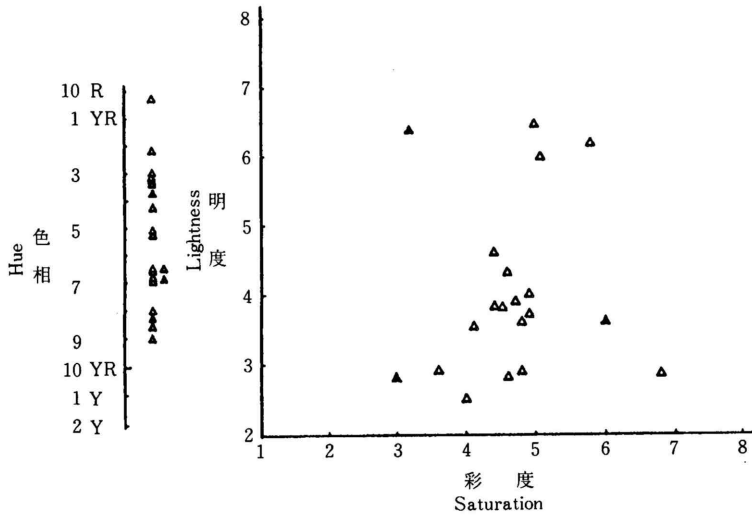
第6図 日本産広葉樹材の色
Fig. 6. Color of Japanese hardwoods

R: 赤 Red, YR: 黄赤 Yellow-red, Y: 黄 Yellow



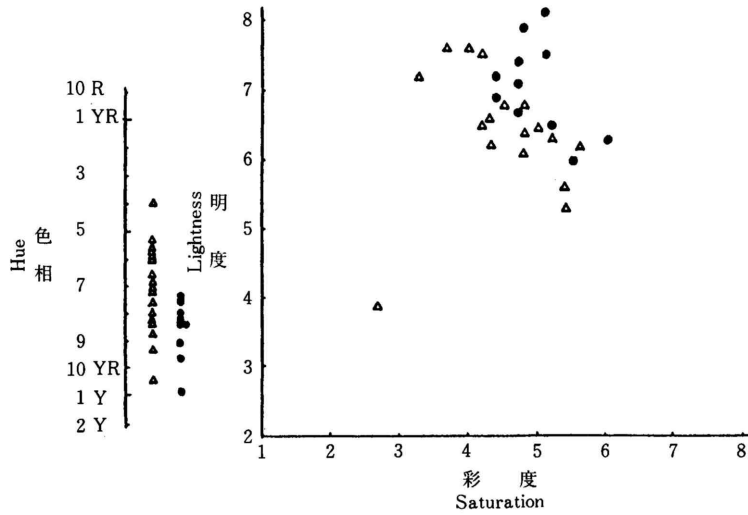
第7図 南洋材の色
Fig. 7. Color of tropical woods in Asia

R : 赤 Red, YR : 黄赤 Yellow-red, Y : 黄 Yellow
△ : 広葉樹材 Hardwood, ● : 針葉樹材 Softwood



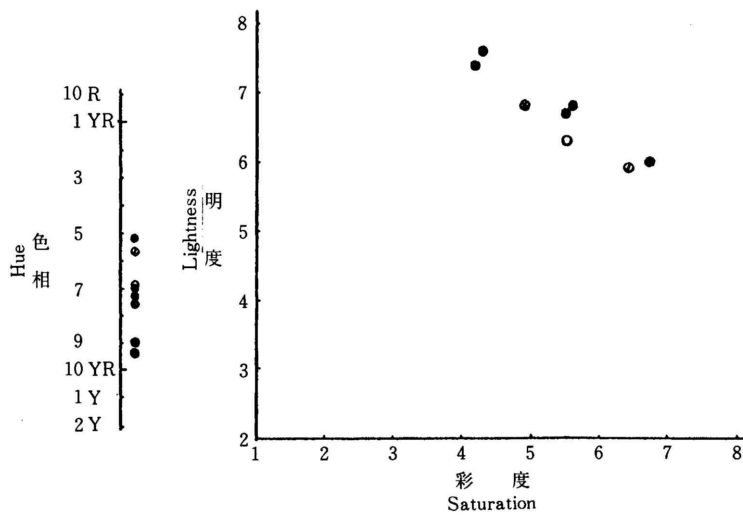
第8図 アフリカ, 中南米, オーストラリアの広葉樹材の色
Fig. 8. Color of hardwoods grown in Africa, Latin America and Australia

R : 赤 Red, YR : 黄赤 Yellow-red, Y : 黄 Yellow
△ : アフリカ材 Africa, ▲ : 中南米材 Latin America,
△ : オーストラリア材 Australia



第9図 北米材の色
Fig. 9. Color of North-American woods

R : 赤 Red, YR : 黄赤 Yellow-red, Y : 黄 Yellow
△ : 広葉樹材 Hardwood, ● : 針葉樹材 Softwood



第10図 ロシア等の針葉樹材の色
Fig. 10. Color of some softwoods

R : 赤 Red, YR : 黄赤 Yellow-red, Y : 黄 Yellow
● : ロシアの材 Russian wood, ○ : ベニヒ *Chamaecyparis formosensis*
○ : タイヒ *Chamaecyparis taiwanensis*, ○ : ラジアタバイン *Pinus radiata*

第9図には北米材の色を示した。ブラックウォルナット（明度3.8, 彩度2.7）を除いて、明度と彩度の間に負の比例関係がみられ、おおむね日本産材Nの分布に類似している。第10図には、ロシアを含めた上記以外のNの色を示した。供試数は少ないものの、その分布は日本産材Nに類似しており、彩度と明度の間に負の関係がみられる。

第7表 色相の最極値の樹種名とその数値

Table 7. Wood species at both extremes in hue and its values

区 分 Classification	赤 R に近い黄赤 YR の極値の材 The nearest YR to R	黄緑 GY に近い黄 Y 又は YR の極値の材 The nearest Y or YR to GY
日本産材 N Japanese N	イチイ <i>Taxus cuspidata</i> 4.4YR	コウヤマキ <i>Sciadopitys verticillata</i> 9.8YR
日本産材 L Japanese L	ダブノキ <i>Machilus thunbergii</i> 2.5YR	ドロノキ <i>Populus maximowiczii</i> 1.2Y
南洋材 L Tropical L	シタン <i>Derbergia cochinchinensis</i> 0.2YR	カランバヤン <i>Anthocephalus cadamba</i> 0.3Y
アフリカ材 L African L	アフリカンパドウク <i>Pterocarpus soyauxii</i> 0.3YR	アボジラ <i>Turraeanthus africanus</i> 9.0YR
北米材 N North American N	ベイヒ <i>Chamaecyparis lowsoniana</i> 7.4YR	ベイヒバ <i>Chamaecyparis nootkatensis</i> 0.9Y
北米材 L North American L	ブラックウォルナット <i>Juglans nigra</i> 4.0YR	イエローポプラ <i>Liriodendron tulipifera</i> 0.5Y
北洋材 N Russian N	ダフリカカラマツ <i>Larix gmelini</i> 5.2YR	エゾマツ <i>Picea jezoensis</i> 9.4YR

第8表 明度の最極値の樹種名とその数値

Table 8. Wood species at both extremes in lightness and its values

区 分 Classification	明度の高い材 The highest	明度の低い材 The lowest
日本産材 N Japanese N	トドマツ <i>Abies sachalinensis</i> 7.8	イチイ <i>Taxus cuspidata</i> 6.0
日本産材 L Japanese L	ドロノキ <i>Populus maximowiczii</i> 8.2	ダブノキ <i>Machilus thunbergii</i> 4.3
南洋材 L Tropical L	エボジア <i>Euodia</i> 8.0	ローズウッドとタガヤサン <i>Darbergia latifolia & Cassia siamea</i> 2.4
アフリカ材 L African L	アボジラ <i>Turraeanthus africanus</i> 7.5	サベリ <i>Entandrophragma cylindricum</i> 3.5
北米材 N North American N	ベイヒバ <i>Chamaecyparis nootkatensis</i> 8.1	ベイスギ <i>Thuja plicata</i> 6.0
北米材 L North American L	イエローポプラ <i>Liriodendron tulipifera</i> 7.6	ブラックウォルナット <i>Juglans nigra</i> 3.8
北洋材 N Russian N	エゾマツ <i>Picea jezoensis</i> 7.6	ダフリカカラマツ <i>Larix gmelini</i> 6.0

第9表 彩度の最極値の樹種名とその数値

Table 9. Wood species at both extremes in saturation and its values

区分 Classification	彩度の高い材 The highest	彩度の低い材 The lowest
日本産材 N Japanese N	イチイ <i>Taxus cuspidata</i> 7.6	トドマツとモミ <i>Abies sachalinensis</i> & <i>A. firma</i> 4.2
日本産材 L Japanese L	ヤマザクラ <i>Prunus jamasakura</i> 6.0	サワグルミ <i>Pterocarya rhoifolia</i> 3.1
南洋材 L Tropical L	スロアネア <i>Sloanea paradisiarum</i> 6.3	ローズウッド <i>Darbergia latifolia</i> 1.5
アフリカ材 L African L	アフリカンバドゥク <i>Pterocarpus soyauxii</i> 6.8	ブビンガ <i>Guibourtia tessmannii</i> 3.6
北米材 N North American N	ベイスギ <i>Thuja plicata</i> 5.6	ベイモミとベイツガ <i>Abies amabilis</i> & <i>Tuga heterophylla</i> 4.4
北米材 North American L	ブラックチェリー <i>Prunus serotina</i> 5.6	ブラックウォルナット <i>Juglans nigra</i> 2.7
北洋材 N Russian N	ダフリカカラマツ <i>Larix gmelini</i> 6.7	トドマツ <i>Abies sachalinensis</i> 4.2

2.3.3 三属性の分布の両極値の樹種

上記の日本産材、南洋材、アフリカ材、北米材、ソ連材について、三属性の最極値の樹種名とその数値を第7表～第9表に示した。

2.3.4 材色の特徴

供試樹種の色の特徴を、三属性別、地域別、NとL別にみってみると次のようなことが言える。

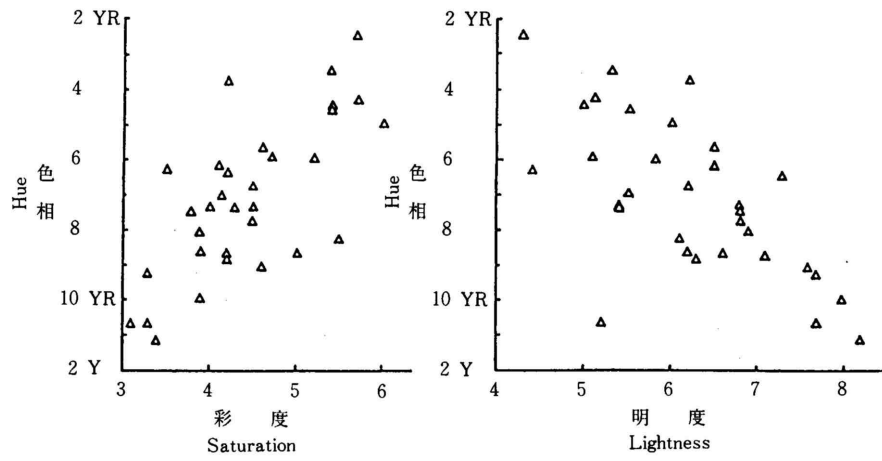
まず色相については、Nの分布範囲はLよりも狭い。すなわち第7表から明らかのように、Nが4.4YR～0.9Yの範囲に分布しているのに対し、Lは0.2YR～1.2Yに分布しており、LはNよりも1.6倍の広い範囲に存在している。

明度については、第8表から、Nの分布範囲が8.1～6.0であるのに対し、Lのそれは8.2～2.4となっており、Lには明度の低い材もあることが分かる。

彩度の分布範囲は、第9表から分かるように、Nは7.6～4.2、Lは6.8～1.5となっており、NはLよりも鮮やかさの大きい範囲に分布していると言える。

また地域別では、寒いところに生育する材は、暖かいところのものに比べて、明度が高く、淡色であると言える。寒いところでは、細胞の増殖時期や代謝活動に制約を受けるため、色素物質の生成反応が十分に進まないためではないかと思われる。

なお第11図は、日本産材Lについて、色相と明度、色相と彩度の関係をそれぞれみたものである。図から明らかのように、色相と明度の間には明度が高くなると黄色味が増すという関係が、また色相と彩度の間には彩度が高くなると赤味が増すという関係が、それぞれあることが分かる。このような傾向は、日本産材N、北米材、南洋材など、いずれにも認められた。



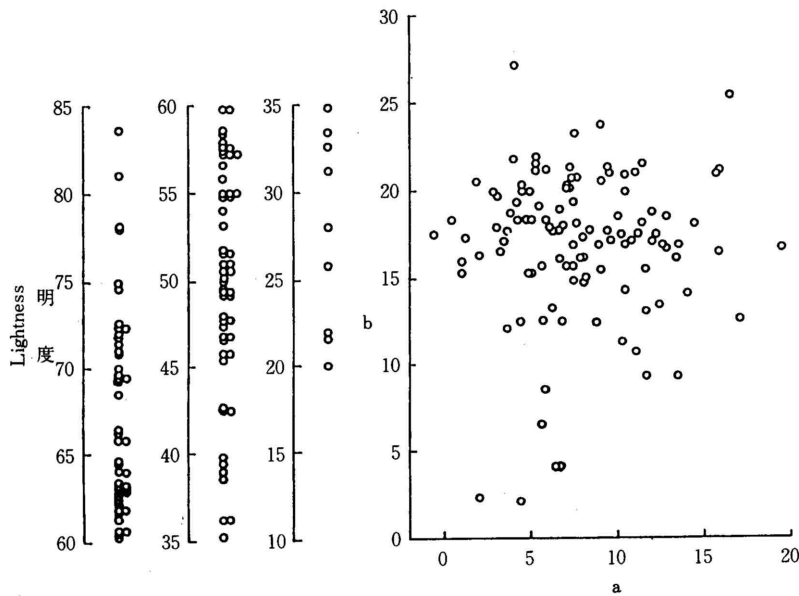
第11図 日本産広葉樹材の色相と明度, 色相と彩度の関係

Fig. 11. Relationship between hue and lightness in Japanese hardwood, as well as relationship between hue and saturation

YR: 黄赤 Yellow-red, Y: 黄 Yellow

2.3.5 汎用樹種のLab系による表色

第12図は、内外の汎用樹種約100種類のLab系の測色値を図示したものである。図からわかるように、大部分の木材はaとbが正の領域、言い換えれば赤 - 橙 - 黄色の領域に表示される。その分布範囲は、支点が無彩色の灰色で、最左端にa = -0.5, b = 17の淡黄色のクスノキが、最右端にa = 4.5, b = 2の暗赤色のインドローズがくる扇形となっている。また明度については最高がプラタナスの84, 最低はコクタンの20であり、分布が多いのは45 ~ 65



第12図 各種木材の材色分布

Fig. 12. Distribution of color of various woods

の範囲となっている。

2.4 慣用色名に現れる樹木関連の用語

我が国は温帯に属する多湿の国であり、木は昔から身近に豊富にあった。また輸入される木も多い。このため、さまざまな色を表現する指標として木に関連する言葉が多く使われてきた。そこでこのような言葉について調べ、その色の特徴を把握した。

[調査方法]

慣用色名を記載している二つの文献^{(126) (127)}の中から、材部ばかりでなく、樹皮、根、葉、花、実に関連するものも含めて拾いだし、三属性の測色値を調べた。

[結果および考察]

収集した色名を部位別にまとめると第10表のようになる。表には、かん木は含めたが、垂かん木やつる棺物は除いた。また、紅梅から作られた薄紅梅、茶色から作られた焦茶のような、二次的な誘導色名も含めた。さらにまた柿茶のように二つの部位に関連するものについては、その持つ意味を考えてウェイトの高い方に分類した。例えば柿茶の場合は茶色を帯びた柿色ということから、実として扱った。

表から分かるように、樹木に関わる慣用色名の出現頻度は全体のほぼ3割に達する。第10表のイの文献に現われた色名はほとんどロの文献に含まれている。出現数の多いロの文献に現われた色名のうち、材、樹皮、根に関するものを、三属性の測色値とともに第11表に示した。これらのかかり方をみると、大多数のものは樺色やマホガニーのようにその色を例示する言葉として使われているが、一部のものは赤香や焦香のように限定した狭い範囲の色を定義する言葉として用いられている。表中の数種の色について説明すると以下のようである。

媚 茶(こびちゃ)・・・やまももの皮で染める色

似 紫(にせむらさき)・すおうに明ばんを混ぜて染める色

憲法色・・・やまももの皮で染める色

香 色(こういろ)・・・香木の皮で染める色

梅 染(うめぞめ)・・・紅梅の根を切り濃く煎じ出した液を作り、この液で染める色

これらの慣用色名の数値を、色相、明度、彩度にわけて第13図～第15図に示す。色相の分布をみると、樹皮に関するものは赤～黄赤～黄、葉は黄赤～黄～黄緑、花は紫～赤紫～赤、実は赤～黄赤～黄となっている。明度の分布はいずれも実際の木のそれとほぼ同じであるが、彩度は実際の木のそれよりも高いものも含んでいることが分かる。

第10表 樹木関連慣用色名の文献における出現状況

Table 10. Appearance in literature of the usage color name relating to tree

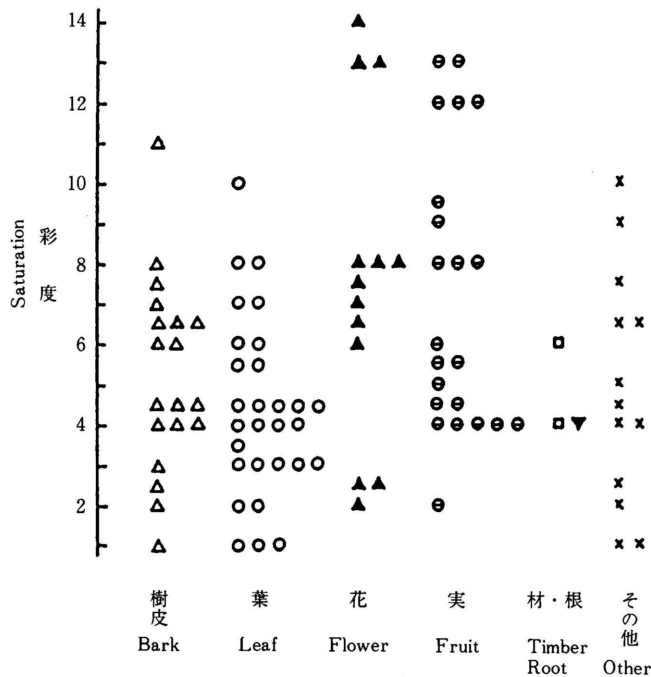
記号 Mark	文献名 Literature	収録色名の総数 Recorded words	樹木の部位別の出現数 Number according to parts							樹木関連色名の出現率(%) Percent appearance
			材 Timber	樹皮 Bark	葉 Leaf	花 Flower	実 Fruit	その他 Other	合計 Total	
イ	JIS Z 8102 物体色の色名	168	1	5	13	12	11	5	47	28
ロ	小学館(色の手帖) (Color note)	358	2	22	30	16	25	18	113	32

第11表 材,樹皮,根に関する慣用色名

Table 11. Usage name of color relateing to timber, bark and root

部位 Part	色名 Color name	三属性による表色* Trichromatic quality*
材	マホガニー	5R 3.5/4
	伽羅色	6.5Y R 7/6
樹皮	蘇芳	4R 4/7
	浅蘇芳	9R P 4.5/7.5
	檜皮色	7.5R 4/4.5
	媚茶	2.5Y 4.5/2.4
	樺色	10R 4.5/11
	肉桂色	10R 5.5/6
	胡桃色	5Y R 5.5/6.5
	楓色	5.5Y R 5.5/4.5
	丁子色	7.5Y R 6/6.5
	丁字茶	5Y R 5/4.5
	枯色	10Y R 7.5/4.5
	コルク色	7Y R 5.5/4
	黄蘗色	8Y 8/8
	桑染	2.5Y 6.1/4
	桑茶	10Y R 6/6.5
	似紫	5P 4/6
	憲法色	10Y R 3/1
	木蘭	2Y 7/5
	香色	2.5Y 7.5/4
	薄香	10Y R 8/3
赤香	10R 7.5/5	
根	焦香	5Y R 5.5/5.5
	梅染	2.5Y R 6/4

* “色相, 明度/彩度”の順に表示 Hue, Lightness/Saturation
P: 紫, RP: 赤紫, R: 赤, YR: 黄赤, Y: 黄
P:Purple, RP:Red-purple, R:Red, YR:Yellow-red, Y:Yellow



第15図 樹木に関連する慣用色名の彩度
Fig. 15. Saturation of usage color name relating to tree

2.5 材色と用途の関係

色は人間の感情にさまざまな働きかけをする。第7表から明らかのように、木材は黄赤 YR を中心とする色相をもつ。この領域の色は暖みをもつ色とされている。また、第1図の分光反射率曲線から400nm以下は反射率の低いことが予想され、実際にリグニンは紫外部に大きな吸光をもつことが知られているので、このことから木材は目に有害な紫外光をよく吸収するものであることがわかる。また木材は、細胞の大きさの違いや道管の存在などが複雑に絡み合って作り出す、独特の木目の美しさも兼ね備えている。このようなことから木材は、家具材や内装材として人の目に触れる場所で使うのにふさわしい材料といえる。木材は樹種特有の個性のある色をそれぞれもっており、その色を生かした使い方が考えられる。そこでこのような色と用途の関係を、過去の使用例から調べ、分類してみる。

[調査方法]

木材利用について集大成した文献¹²⁸⁾あるいは家具・工芸関係の展示会などでみられる木材利用の形態を、色および使用材料に注目して分類した。

[結果および考察]

2.5.1 単一材色での使用

白色材

白の持つイメージは、清潔、質素、神聖、明るいなどである。したがって白色材はこのような用途に適していると言える。例えば清潔感に結びつく用途としては、台所や食品関連があり、はし(シラカンバ、シナノキ、トドマツ)、つまようじ(シラカンバ)、まな板(バッコヤナギ)、かまぼこ板(トドマツ)、経木(エゾマツ)などがみられる。また質素な感じを与える用途としては、和風建築に用いられる磨き丸太(辺材の白さを生かしたス

ギの小丸太)がある。

神聖さを与えるものとしては仏葬具や神葬具があり、柔らかな針葉樹や白色系の南洋材が多用されている。

明るさに関連するものとしては障子の棧(スギの辺材)やフローリングがある。

白色材は着色用の素材としても有用であり、染色人工つき板の下地材、あるいは絵馬や羽子板の台板(キリ)、さらには、焼きごてで作る版画の台板などとして使われている。

赤色材

赤は緑によく映える。緑の林の中に建つ建物の外装として、カラマツの羽目板やログハウスはよく調和する。

淡褐色材

ミズナラはその硬さと相まって、ライトトーンの家具材として汎用される。家具の流行色は景気の先行きを示す指標とされており、ミズナラのような明るい材が着色されずに多用されることは景気の回復を意味するとされている。

黒色材

黒色は厳かな落ち着いた高級な感じを与える。しかし多用すると、暗い感じになってしまうので、部分的な使用にとめるのがよい。床柱や仏壇などとしての使い方は当を得ている。高級なそろ盤の玉にコクタンを使う例もある。

灰黒色材

神代のスギヤケヤキ、あるいは埋もれ木のミズナラやハルニレは灰黒色を呈し、風雅な趣のある落ち着いた感じを与える。したがって和家具や工芸品、和風建築などにむいている。

2.5.2 二種以上の色調を組み合わせた使用

色の異なるものを組み合わせて、対比の面白さをねらった使い方がある。組み合わせ方は、同一材内、材色の異なる異樹種同志、木材と木材以外の材料、の三つに大別できる。

(1) 同一材内での組み合わせ

同一材内での使用例としては源平材がある。エンジュは硬くて傷のつきにくい材である。この心材は濃茶色であり、黄白色の辺材とよいコントラストをなす。そこで辺材をアクセントとして一部残した加工製品が、床柱、椅子、工芸品などに見られる。同じような使用例は、アサダ、イチイ、ヒノキ、スギなど、辺心の色違いの大きい材に見られる。

トドマツは木目があまり明瞭でないうえに早材が柔らかいので、このままでは家具や内装材の表面材料として適さない。けれどもこの表面をナイロンブラシで強く研磨すると表層の早材が削り取られ、その下から適度に抑え付けられて硬くなった新しい早材が現れる。表面が凹凸になる結果、光の反射角度もさまざまになり、やや濃色の晩材の色調も加わってエンボスの立体模様が形成される。このときあらかじめ表面を軽く焼いておいてからブラッシングすると、茶褐色の焼け色の濃淡も加味されて、コントラストの優れた表面材料となる。

(2) 異樹種材の組み合わせ

材色の異なる木材同志を組み合わせた例として、箱根の象眼細工があげられる。これは、赤、茶、白、黒など、さまざまな色の材を組み合わせて模様を作り、工芸品としたものである。使われる樹種は、黒がクログキ、茶がイチイ、黄がウルシ、淡紅がサクラ、赤がローズウッド、ねずみが神代スギ、白がヒノキ辺材などとなっている。これに類似するものとして、色の異なる薄いつき板を台板の上に貼り合わせ、一枚の絵や時計の文字盤などに仕上げる方法がある。道産材を使う例では、ミズナラの淡い黄茶色を背景にして、これより

も濃色のウダイカンバ、カリン、ハルニレ埋もれ木、ローズウッド、ウォルナット、ケヤキなどと、これよりも淡色のエリマキ、シラカンバ、バルサなどを組み合わせて、花や動物の絵を作り、銘々皿や壁掛けにはめ込んでいくものがある。使用する木材は加工しやすさと外観の点から、早晚材の違いが明瞭でないものの方がよいと思われる。

このような細工ものや絵への応用は日本ばかりでなくロシアでもみられる。

淡色材と濃色材を組み合わせて内装材や家具を作ることにもできる。ウダイカンバのテーブル天板の縁にローズウッドの小幅板を埋め込んでアクセントとするものや、ミズナラの椅子の背もたれの一部にカリンを組み込むといった使い方がある。

(3) 木材と木材以外の材料との組み合わせ

木材以外の材料との組み合わせの例としては、瀬戸物のコーヒーカップの取っ手にミズナラや埋もれ木のヤチダモを使ったもの；木製のサイドボードの中央部にステンドグラスをはめこみ、裏から照明をあてて模様を浮き上がらせるようにしたもの、コンクリートの土間に輪切材を埋め込み木口面を露出させて、柔らかさをかもし出したものなどがある。

特異な例として淡色のシナノキ単板の積層接着の際に、接着剤に染料を入れて着色した接着層を形成させ、彫刻板としたものがある。この板を丸く削り出すと縞模様が出現し、鳥の羽根や魚のうろこの感じがでる。接着剤に芳香や蓄光顔料を混ぜておくと、よい匂いを放ち暗間でも光る彫刻品ができる。

2.6 小 括

木材の色について、測色と表色方法の比較、測定に及ぼす因子の影響、各種樹種の色の特徴、慣用色名に使われる割合とその色の特徴、材色を生かした用途などを検討した結果、次のようなことが明らかとなった。

- (1) 分光反射率による表色は、可視領域の波長ごとの反射率が一目でわかるという利点はあるものの、色合いや鮮やかさの比較が明瞭でなく、また二つ以上の色を数値で比較することができない。この点でLab系による表色は、三次元の座標で数値として表示でき、異なった色の比較も容易であるという利点がある。また三属性による表色は色合いが異なる場合には数値での比較が難しいという欠点はあるものの、明度、彩度、色相が大まかな数値で簡単に表現できるという利点がある。
- (2) 木材の繊維方向に平行に光をあてると直角方向にあてた場合に比べて明度が低く彩度が高くなる。木材の含水率が高いと明度が低く彩度が高くなる。表面に微細な凹凸があると明度が高くなる。これらの現象はいずれも木材表面の細胞内での光の反射や透過に関連すると推定される。
- (3) 各種の木材の色をLab系で表色すると、ほとんどがaとbが正の範囲、すなわち赤～橙～黄の範囲に分布する。
- (4) 代表的な樹種の材鑑170種についてその三属性の特徴を針葉樹材と広葉樹材で比較してみると、色相については広葉樹材の分布範囲は針葉樹材よりも広い。明度については広葉樹材の分布範囲は針葉樹材よりも広く、分布の高い方の値は針葉樹材と広葉樹材では差がないものの、低い方の値は広葉樹材が占める。彩度については針葉樹材は広葉樹材よりも鮮やかさの高い範囲に分布している。

日本産材、北米材、南洋材では、明度が高くなると黄色味が増し、彩度が高くなると赤味が増す傾向が認められる。

また地域別に比較すると、寒いところに生育する材は暖かいところのものに比べて明度が高く、彩度が低い。

- (5) 慣用色名のうちで樹木にかかわる色名は約 3割である。その三属性をみると明度は実際の木材と同じであるが彩度はこれよりも高いものがある。
- (6) 色と木材の用途の関連をみると、単一材色を生かした使い方の例では、白色材は神聖あるいは清潔な用途に、黒色材は厳粛で高級な感じの用途に、赤色材は緑と対比させた用途に用いられている。また二種以上の色を組み合わせた使い方もあり、辺心のような同一材面での組み合わせ、異樹種同志の組み合わせ、木材と他材料との組み合わせ、の三形態での使用がある。

木の部屋の中にいるとき、あるいは森の中で樹木に囲まれている時は、気持ちが大変落ち着くということをよく聞く。色の発現にかかわる物質の量はわずかであるが、木の色は人間に安らぎと潤いを与え、木の価値を高める重要な役割をはたしていると言える。木も人も細胞の集まりであり、また木の色は日本人の皮膚に近い色とも言われている。木は今後とも日本人の生活になくしてはならないものとして使われ続けていくであろう。

第3章 木材の変色

木材は有機物であるため微生物によって食害されたり、金属イオンや酸、アルカリなどの化学物質との接触で化学反応を起こしたりすることが多い。また光や熱の影響を受けて変化することもある。さらにまた道管や仮道管をもつポーラスな材であるため、成長過程でこの部分に無機質や有機質の水溶性物質が沈着することがある。立木時や伐木後にこのような変化を受けると材色が変わることが多い。微生物による腐朽を除いてこのような変色は大きな強度低下を伴わないし、またその現象もごく一部に限られることが多い。しかし製品の色は購買欲を左右する重要な因子である。したがって変色は商品価値の上から大きな問題である。この章では木材にかかわる変色を分類した後、これらの変色の特徴、除去、防止などについて述べる。

3.1 変色の分類

木材の変色の形態をこれを引き起こす要因に注目して分類すると、第12表のようになる。すなわちまず、変色汚染を引き起こす時期は立木時と伐木後とに分けられる。伐木後の変色は、その原因がもともと樹木のなかにある場合と、外部からの付与によって引き起こされる場合とに分けられる。外部からの付与の場合にはさらに生物的な原因、化学的な原因、物理的な原因とに分けられる。表にはそれぞれに該当する具体的な例も示してある。

第12表 木材の変色汚染の分類

Table 12. Classification of wood stain

発生源 Origin		原因 Cause of stain	例 Example
伐木後 After logging	外部から付与 Addition from the outside	生物的 Biological	微生物の繁殖 Propagation of microorganism ブルーステイン Blue stain
		化学的 Chemical	金属イオンの付着 Bonding of metal 鉄汚染 Iron stain 酸の付着 Bonding of acid アミノ樹脂塗装材の赤変 Reddish discoloration アルカリの付着 Bonding of alkali セメント付着の褐変 Adhesion of cement
		物理的 Physical	加熱 Heating ステッカーマーク Sticker mark 光照射 Light irradiation 日焼け Photo-discoloration
内在 Immanence		酸素 Enzyme 樹脂 Resin	スギの黒心 Black discoloration ヤニの滲出 Oozing of resin
立木時 Before logging		不完全な枝打ち Imperfect pruning 物質の沈着 Deposit of substance	褐色の縞 Brown stripes 白い斑点 White specks

3.2 変色度及び白色度の表示

変色度は色の差であり、知覚的に均等な色空間の中での変色前後の二点間の距離と考えることができる。したがって、表色系としてLab系を用いるときの変色度 Eは次式から計算できる。

$$E = \{ (L)^2 + (a)^2 + (b)^2 \}^{1/2}$$

ここで、L、a、bは、それぞれの二点間の座標の差である。

色差である変色度の数値と人間の眼の感覚との間には第13表のような相関のあることが知られている。数値の単位はNBS（米国国家標準局の略）となっている。

変色のうちとくに白さに注目した指標として白色度Wがある。この値はLab系の色立体の頂点である純粋の白色の点（100, 0, 0）との差として、次式から計算される。

$$W = 100 - \{ (100 - L)^2 + a^2 + b^2 \}^{1/2}$$

第13表 色差と視覚的な表現との関係

Table 13. Relationship between color difference and visual expression

視覚的な表現 Visual expression	色 差 Color difference
かすかに Trace	0 ~ 0.5
わずかに Slight	0.5~ 1.5
感知できる Noticeable	1.5~ 3.0
目立つ Appreciable	3.0~ 6.0
大いに Much	6.0~12.0
非常に Very much	12.0~

3.3 光による変色

前報⁷⁾では、光照射に伴う種々の木材の変色の挙動、光変色に関与する波長光、光変色に伴う物理的・化学的变化、セミカルバジドおよびポリエチレングリコール（PEG）による光変色の防止などについて述べた。ここでは、PEGが白色系の木材の光変色抑制に効果があることから、その効果を発現するメカニズムや光照射に伴う物理的・化学的变化の解明を目的として種々の検討をおこなった。試料には、PEGと木材との十分な接触をはかるため木材を機械的に磨砕して繊維状とした磨砕パルプ（GP）を用いた。また、比較のためにリグニンモデル物質も用いた。GPは新聞紙や更紙のような比較的使用期間の短い用途の製紙に大量に使用されている。歩留まりが高いにもかかわらず用途が短期間のものに限定される大きな理由の一つは、光変色が激しいことにある。例えば、窓際においた新聞紙は一日で茶色になる。このような光変色は少し化学処理を加えたパルプでも認められている。色戻りあるいは黄変と呼ばれるこのような現象は、パルプ利用上の大きな障害の一つとなっている。したがってここでのGPに対するPEGの応用研究はパルプの用途拡大にも役立つ可能性がある。

ここではまた、PEG添着材の塗膜付着力および漂白後の色戻り抑制に及ぼす効果についても検討した。

3.3.1 ポリエチレングリコールによる磨砕パルプおよびリグニンモデル物質の光変色抑制

[実験方法]

(1) GPシートの調製

常法にしたがって調製したトドマツとエゾマツのGPを6：4の比率で混合し、水にけん濁した。そして、吸引ろ過法によりシート（厚さ0.3mm、密度98g/m²）を調製した。

(2) 薬剤の添着

分子量が200～10000のPEG4種類とエチレングリコールを水に溶かし、不揮発分換算で5および20g/m²となる量を前記のGPシートに塗布した。このうちPEG#10000については、さらに塗布量が10, 20, 40, 80g/m²となる試料も作製した。

PEG誘導体、ポリプロピレングリコール（PPG）、脂肪族炭化水素、ビニル系高分子物質など20余種の化合物について、水に溶けるものは水溶液とし、溶けないものはメタノール溶液とし、水にもメタノールにも溶けないものはトルエンにけん濁して、不揮発分換算で10g/m²となる量をGPシートに塗布した。過酸化剤と酸化防止剤について、PEG添着後のものに2～10g/m²を塗布した。

- カルボニル基、環共役二重結合などをもつリグニンモデル物質17種類をろ紙（東洋濾紙No.52）に添着した。不揮発分換算で、リグニンモデル物質のみを1g/m²添着する試料、これにさらにPEG#1,000を5g/m²添着する試料を、いずれもメタノール溶液にして塗布した。なおベラトルムアルデヒド（VA）とPEGと一緒に添着する試料については、後者の量を0～50g/m²とするものも作製した。塗布後はいずれも暗所で風乾した。

また新聞紙にPEG#4000を10g/m²添着する試料も作成した。

(3) 光照射

試料を、紫外線カーボンアーク光を光源とするフェードメータに載架し、100時間の光照射を行った。光照射100時間後の300～700nmの受光量は、4032cal/cm²である。なお必要に応じて、特定の波長光をカットするフィルター（東芝化成工業KK製）で試料を被覆し、光照射した。

新聞紙については室内で西向き窓際に3年間放置した。

(4) 物性値の測定

Lab系で経時的に測色し、照射前の色を基準にして光変色度と白色度を算出した。

60度鏡面光沢度をグロスメータを用いて測定した。

中心線平均粗さを、表面粗さ計を用いて測定した。

1%水酸化ナトリウム可溶分はJIS P 8006にしたがって測定した。数値の表示にあたっては未照射の値を差し引いた。

(5) タノール抽出物の化学分析

VAの光照射物についてメタノール抽出物を調製し、TLCによる分析と分子量分布の測定を行い、紫外および赤外吸収スペクトルを測定した。

TLCでの分析にはシリカゲルのプレートを用い、シクロヘキサン：アセトン=5：1の溶媒で展開した。

分子量分布の測定には、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置（日本分光KK製TRIROTAR）を用いた。カラムにはShodex OH Pakを、移動相には水を用いた。

UVの測定はメタノール溶液で、IRの測定はKBr錠剤法でそれぞれ行った。

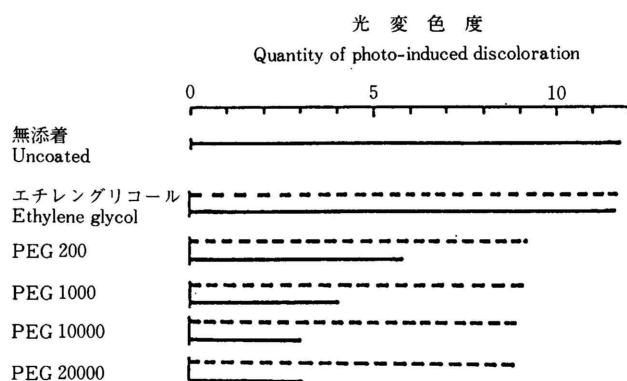
(6) 電子スピン共鳴スペクトル

PEG添着のGPシートおよびVAとPEGを一緒に添着したろ紙について、これらをそれぞれ細い短冊状に切って石英管に充填し、超高圧水銀灯光（254nm以上の波長光で構成）で照射するときの経時的なESRスペクトルを、電子スピン共鳴装置（日本電子KK製作S-ME型）で測定した。出力1mWのマイクロ波を用い、 $3273 \pm 50\text{G}$ の磁場で測定した。

[結果および考察]

(1) 薬剤の添着による光変色の抑制

GPシートに、分子量の異なるPEGおよびエチレングリコール（EG）を塗布して照射したときの変色度を、第16図に示す。図には、無添着のコントロールの値も示してある。添着量は5および20g/m²の二種類としたが、図からわかるようにEGでは全く効果が認められない。これに対しPEGでは、添着量が多い場合は、分子量が大きくなるにしたがって高い抑制効果が認められる。しかし10000以上では効果に差がないことがわかる。



第16図 GPの光変色抑制に及ぼすPEGおよびエチレングリコールの効果

Fig. 16. Effect of PEG and ethylene glycol on the control of the photo-induced discoloration of GP

・添着量 Coat weight of PEG : --- 5 g/m², — 20 g/m²

光照射条件：カーボンアーク光による100時間照射

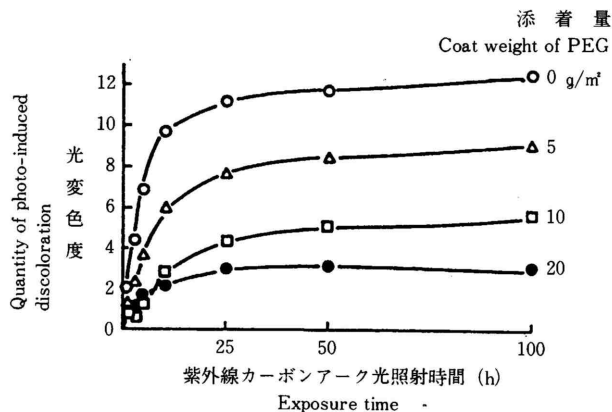
Irradiation with carbon arc light for 100 hours.

第17図はPEG # 10000の添着量を変えたGPシートを、100時間光照射するときの変色度を経時的にみたものである。照射初期に急激な変色を示すものの、25時間を経過すると漸増ないしはほとんど一定となること、添着量が多いほど変色抑制効果が高いことなどがわかる。

第18図はPEG # 10000の添着量を0～80g/m²とするときの白色度の経時変化をみたものである。添着量が増加するにしたがって白色度の低下が抑えられること、20g/m²の添着の場合には光照射初期に若干の白色度増加をみたあと漸減すること、40および80g/m²の添着では経時的な白色度の増加傾向が認められることなどがわかる。ただ40および80g/m²添着の場合はPEG添着直後に白色度が低下する。これはシートがいわゆるぬれ色の状態になって透明度が増すためである。この結果から、実際の添着にあたっては20g/m²程度が妥当と判断される。

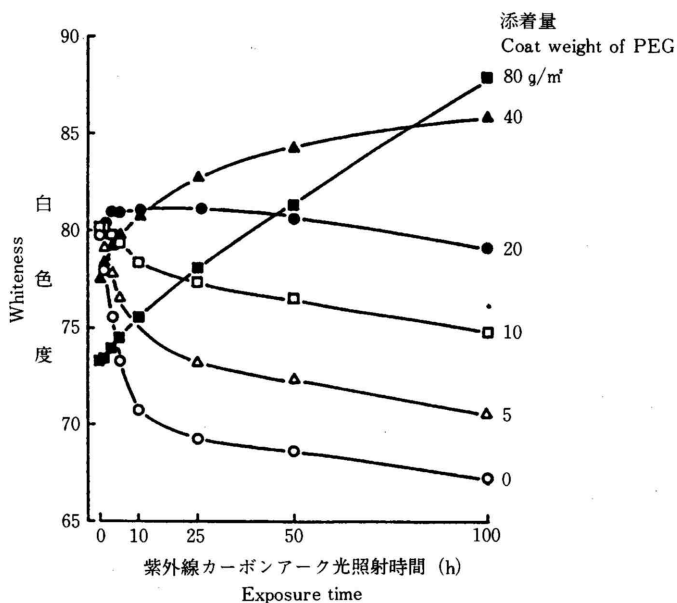
第14表は、PEG #4000を新聞紙に10g/m²添着し、窓際に3年間放置しておいた結果である。暴露前の数値との比較から、無添着よりも変色が抑制されていることがわかる。

GPシートに対するPEGの光変色抑制効果に関連して、PEGの誘導体、PEGに構造が類似する化合物、PEGと過酸化物の併用などの効果を調べた。結果を第19図に示す。誘導体に関しては、PEGの末端の水酸基をメタクリル化したものおよびメチル化したものも、同じような効果をもつことがわかる。また構造が類似する化合物に関しては、酸素原子を含まない飽和炭化水素のn-デカンには全く効果がないものの、末端の水素が水酸基で置き代わったn-デシルアルコールおよび1,10-デカンジオールはPEGとほぼ同様の抑制



第17図 GPの光照射に伴うPEG添着量と光変色の関係
Fig. 17. Effect of coat weight of PEG 10000 on the photo-induced discoloration of GP when irradiated

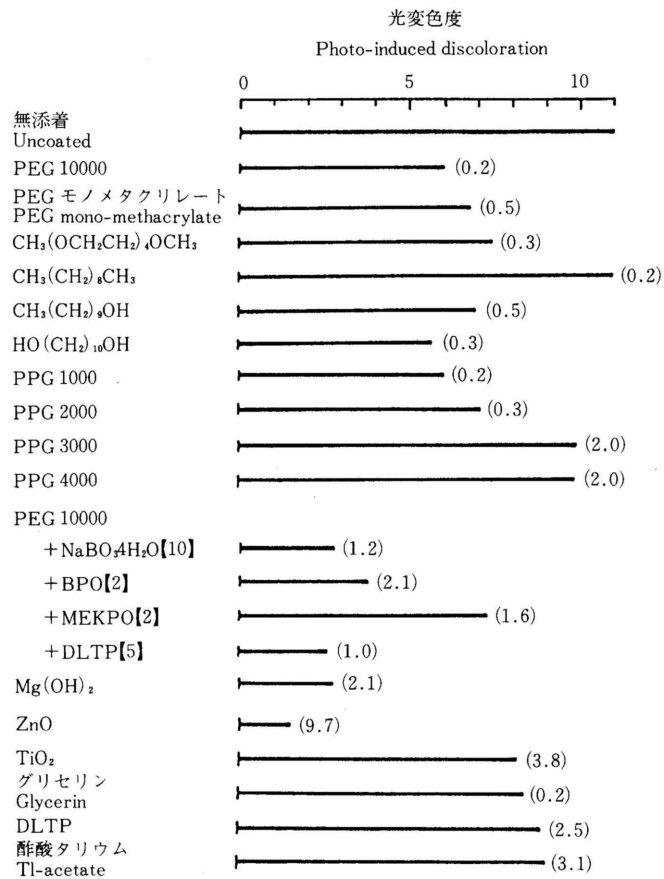
添着PEGの種類：PEG 10000



第18図 GPの光照射に伴うPEG添着量と光変色の関係
Fig. 18. Effect of coat weight of PEG on whiteness of GP when irradiated

第14表 室内の窓際に3年間放置した新聞紙の色
 Table 14. Color of newspaper left near the indoor window for 3 years

PEGの有無	L	a	b
有 With PEG	76.6	0.6	16.0
無 Without PEG	68.5	6.4	21.8
暴露前 Before exposure	75.0	-1.2	4.4



第19図 GPの光変色抑制に及ぼす各種薬剤の効果
 Fig. 19. Effect of various chemicals on the control of photo-induced discoloration of GP

薬剤添着量：10g/m²
 Coat weight
 PPG：ポリプロピレングリコール BPO：過酸化ベンゾイル
 Polypropylene oxide Benzoyl peroxide
 MEKPO：メチルエチルケトンパーオキシド
 Methyl ethyl ketone peroxide
 DLTP：ジラウリルチオジプロピオネート
 Dilauryl thiodipropionate
 【 】内の数値は、併用薬剤の添着量(g/m²)
 Coat weight of chemicals used with PEG
 ()内の数値は、薬剤添着前後の色差を示す。
 Color difference before and after coating

効果をもつ。またPPGについてはジオールタイプの#1,000と#2,000がPEGと同じ抑制効果をもつが、トリオールタイプの#3,000と#4,000はほとんど効果がない。ここでの1-デシルアルコールの結果は前報⁷⁾の木材への添着の結果とかなり異なるが、木材への添着の場合には薬剤の浸透が十分ではなかった可能性があり、パルプの結果が正しいものと考えられる。

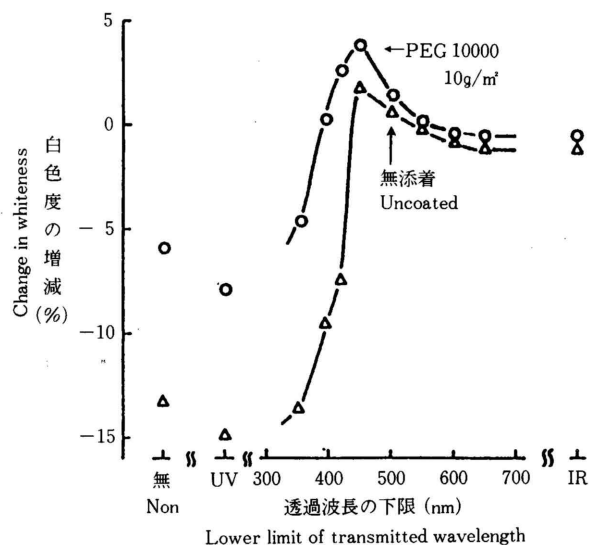
過酸化物との併用では、過ホウ酸ナトリウム、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシドのいずれにも効果が認められるが、とくに過ホウ酸ナトリウムとの併用効果が大きい。また酸化防止剤のジラウリルチオジプロピオネート(DLTP)との併用効果も高い。PEGと他の物質の併用による抑制効果については、最近、1-チオグリセロール、アスコルビン酸、ほう酸などにも認められている⁶⁸⁾。

その他の化合物の効果については、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、グリセリン、DLTP、酢酸クリウムに効果のあることが認められるものの、薬剤を添着した時点での変色を考慮すると、水酸化マグネシウムとグリセリンが有効であるといえる。ただ前者は吸水性の高い物質であるため実用性は低い。なお、図には載せてないが、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、アラビアゴム、可溶性デンプン、カゼイン、流動パラフィン、塩化パラフィン、ヒドロキシエチルセルロースには効果が認められなかった。

(2) PEG添着GPシートの光変色に関する波長光

PEG #10000を0および10g/m²添着したGPシートについて、種々の光カットフィルタで被覆して照射し、光変色に関する波長光を調べた。

第20図は照射100時間後の白色度の増減をみたものである。PEGを添着したものもしていないものも同じような傾向を示しているが、白色度の低下率はPEGを添着したものの方

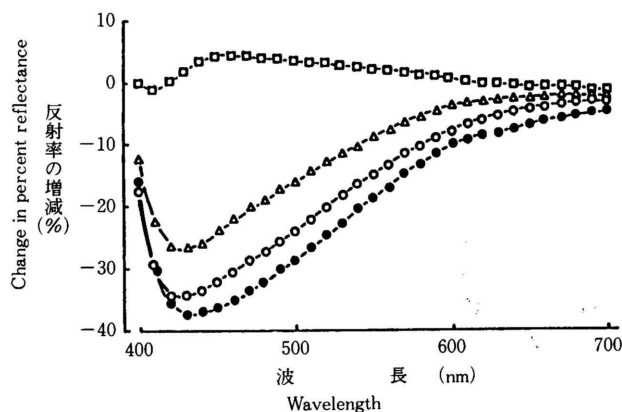


第20図 光カットフィルターで被覆したPEG添着GPの照射100時間後の白色度及び照射波長の影響

Fig. 20. Effect of the irradiated wavelength on whiteness of GP coated with PEG and covered with light-cut filter when irradiated for 100 hours

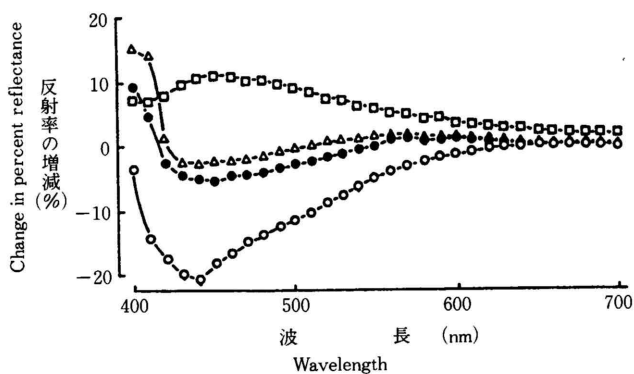
無 : フィルターなし UV : UV光のみを照射
 Non : No filter Only UV was irradiated
 IR : IR光のみを照射 光源 : 紫外線カーボンアーク光
 Only IR was irradiated Source : Carbon arc light

が低い。図から明らかなように、紫外光のみを照射したものが最も白色度の低下が大きい。また、透過波長の下限を上げるにしたがって、言い換えれば光のカット域が紫外部から可視領域へと広がるにしたがって白色度の低下が少なくなり、450nm以下の光をカットした場合に、最も白色度が高くなるのがわかる。この時点での白色度はPEGの有無にかかわらず照射前よりも高い。PEG添着の試料の白色度をみると、390nm以下の光をカットした時点で照射前の白色度を上回る。



第21図 光カットフィルターで被覆した GP の光照射100時間後の反射率に及ぼす照射波長の影響
Fig. 21. Effect of the irradiated wavelength on photo-induced discoloration of GP covered with light-cut filter

□ : 430 nm 以上の波長光を照射
Irradiation with wavelength above 430 nm
△ : 360 nm 以上の波長光を照射
Irradiation with wavelength above 360 nm
○ : UV 光のみを照射
Only UV was irradiated
● : フィルターなし
No filter
光源 : 紫外線カーボンアーク光
Light source : carbon arc light.



第22図 光カットフィルターで被覆した PEG 添着 GP の光照射100時間後の反射率に及ぼす照射波長の影響
Fig. 22. Effect of irradiated wavelength on photo-induced discoloration of GP coated with PEG and covered with light-cut filter

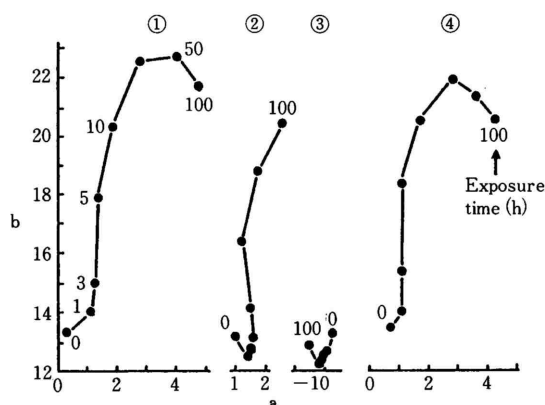
PEG 添着量 : PEG 10000, 10g/m²
Coat weight of PEG
記号の表示は第21図に同じ。
The meaning of symbols are the same as in Fig.21.

透過波長の下限をさらに上げると、言い換えれば光のカット域を赤外域の方へと広げると、今度は白色度が下がり始め照射前の白さに近づく。そして赤外光のみを照射した場合には照射前の白色度と同じになる。

これらのことから、紫外光は暗色化する働きのあること、400～500nmの光は明色化する働きのあること、PEGの存在は暗色化の程度を弱める一方、明色化の程度を強めること、などがわかる。PEGを添着しない場合のこのような明色化については、すでに新聞紙で認められており²⁶⁾、前項でみたように素材でも確かめている⁷⁾。

第21図および第22図は、光カットフィルタで覆って100時間の光照射を行ったGPシートについて、可視領域の各波長毎の反射率の差を照射前後で求め、照射前の値に対する増減割合を算出してプロットしたものである。PEGを添着していない第21図の場合、紫外光を含む光で照射すると、いずれも430nm付近で反射率が著しく減少し、橙色方向に変色していることがわかる。これに村しPEGを添着した場合は第22図から、フィルターなしおよび360nm以下の光をカットして照射すると、430nm付近の反射率の減少はごくわずかになることがわかる。ただし紫外光のみを照射すると、第21図の低減度の半分程度であるとはいえ、430nm付近では顕著な反射率減少を示す。また430nm以下の光をカットした照射では、400～600nmの領域における反射率の増減値が、450nm付近に極大値をもつ正の値となり、明色化することがわかる。これらからPEGの添着は橙色方向への変色抑制と明色化に効果のあることがわかる。

第23図および第24図は、第21図および第22図のシートについての、光照射にともなうクロマティクネス指数の経時変化をみたものである。第23図はPEGを添着しない場合の結果であるが、紫外光を含む光で照射した場合は概してaもbも増加する方向、すなわち黄色～橙色方向に変色していくことがわかる。これに対しPEGを添着した第24図の場合は、

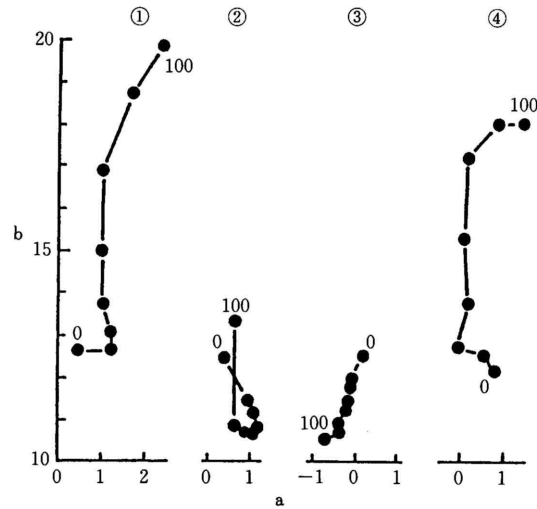


第23図 光カットフィルタで被覆した GP の光照射に伴うクロマティクネス指数の変化
Fig. 23. Change of chromaticness indexes of GP covered with light-cut filter when irradiated

- | | |
|---|---|
| ①：UV 光のみを照射
Irradiation with UV only. | ②：360 nm 以上の波長光を照射
Irradiation with wavelength above 360 nm. |
| ③：430 nm 以上の波長光を照射
Irradiation with wavelength above 430 nm. | ④：フィルターなし
No filter |

図中の数字は紫外線カーボンアーク照射時間を表す。
Values in the figure represent exposure hour of carbon arc light.

紫外光のみおよびフィルターなしで照射したものは黄色方向に変色するものの、430nm以下の光をカットしたものは無彩色の方向に変色していくことがわかる。



第24図 光カットフィルターで被覆した PEG 添着 GP の光照射に伴うクロマティクス指数の変化
 Fig. 24. Change of chromaticness indexes of GP coated with PEG and covered with light-cut filter when irradiated

PEG 添着量 : PEG 10000, 10g/m²
 Coat weight of PEG
 記号は第23図に同じ。
 The meaning of symbols and values are the same as in Fig.23.

(3) PEG添着GPシートの光照射に伴う物理化学的变化

光変色は試料表面の化学構造の変化を意味する。第15表には光照射100時間後の二三の物性値を、照射前の値を基準として示してある。すなわちいずれも未照射の値を差し引いたものである。重量はPEG添着の有無にかかわらず若干減少する。1%NaOH可溶分は、PEGを添着したシートの方が、添着していないシートよりも低い。可溶分量の増加は低分子化の進行を意味すると考えられるので、PEGは低分子化を抑える働きをもつことが推測される。

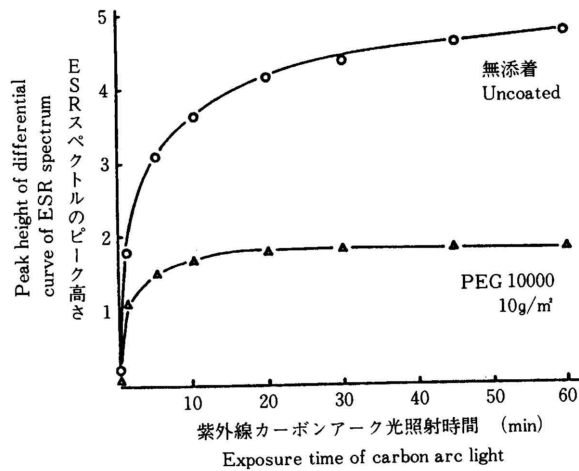
第25図はGPシートを光照射するときの、ESRスペクトルの微分波形のピーク高さを経時的に示したものである。ピーク高さはラジカルの生成量に比例すると考えられるが、図から明らかなように、PEG無添着のGPシートの場合には、照射時間の増加に伴うラジカルの増加が認められる。しかしPEGの存在は、光照射後の早い時期からラジカルの増加

第15表 PEG添着GPシートの光照射100時間後の物性値の増減
 Table 15. Change of properties of the PEG-coated GP sheets when irradiated for 100 hours

PEG 添着量 Coat weight of PEG (g/m ²)	重量 Weight (%)	光沢度 Gloss (%)	表面粗さ Center line average height (μm)	1% NaOH 可溶分 Solubility in 1% NaOH (%)
0	-2.1	+0.5	+0.8	+24.3
10	-1.4	+0.1	+0.4	+17.8

表中の増減の数値は照射前の数値を基準にして算出
 The values were calculated on the basis of the values determined before irradiation.

が抑えられる。リグニンを含むパルプの光変色にはラジカルの生成が密接に関連するとされており、この生成が一定の状態に抑えられることは光変色の進行が抑制されることを意味する。



第25図 PEG漂着GPの光照射に伴うESRスペクトルのピーク高さ
Fig. 25. Peak height of ESR spectrum of GP coated with PEG when irradiated

(4) リグニンモデル物質の光変色抑制に及ぼすPEGの効果

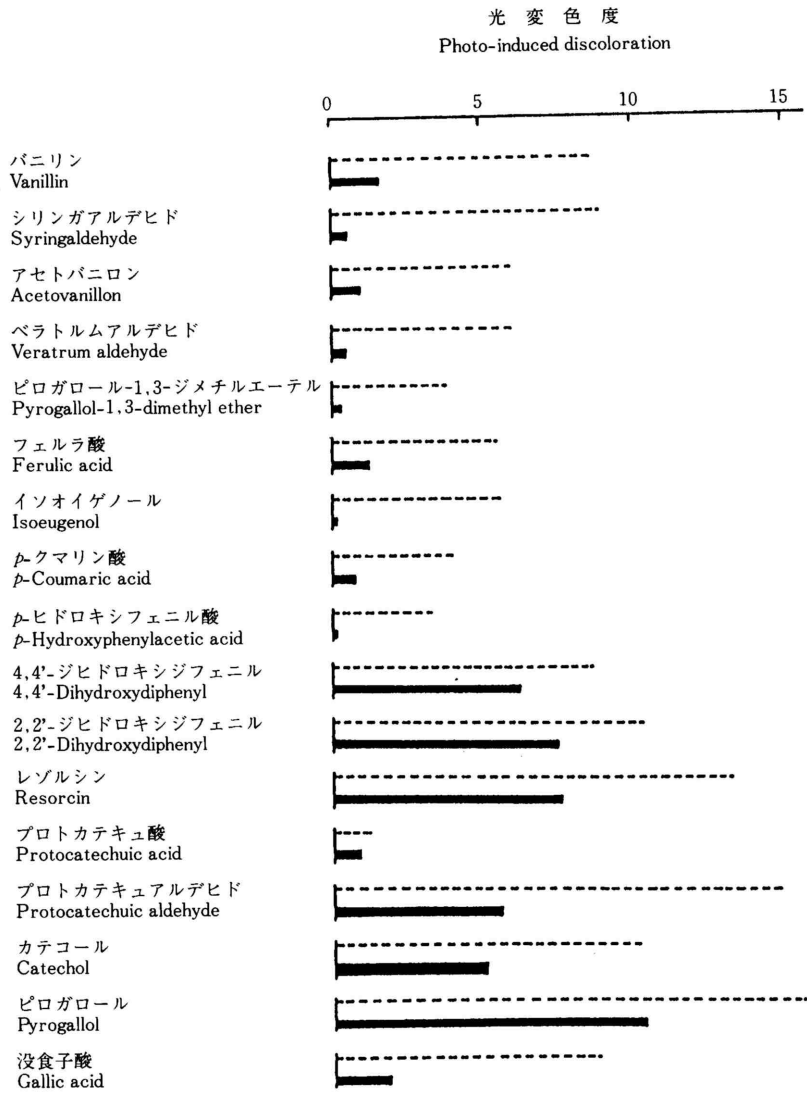
第26図は、 α -カルボニル基、環共役二重結合、ビフェニル構造などを含む17種類のリグニンモデル化合物をろ紙に添着し、単独もしくはPEGを添着して光照射したときの、100時間後の光変色度をみたものである。なおろ紙は、何も添着せずに光照射しても全く光変色しないことを確かめている。単独照射の場合の変色度をみると、上述の化学構造をもつものはほぼ顕著な変色を示すことがわかる。またカルボキシル基が光変色に及ぼす影響を、構造の類似する化合物同士で比べてみると、ピロガロールと没食子酸、プロトカテキユ酸とプロトカテキユアルデヒドにみるように、概して変色を小さくするような方向に作用するようにみえる。

PEGの存在下では、いずれも単独の場合よりも変色が小さくなる。第16表の値は、第26図の結果をもとに算出したPEGの変色抑制率である。 α -カルボニル基、環共役二重結合をもつ化合物に対してPEGは高い抑制効果をもつが、水酸基のみをもつ化合物に対しては概してあまり大きな効果をもたないといえる。

(5) ベラトルムアルデヒド-PEG添着ろ紙の光照射に伴う物理化学的变化

第27図は、 α -カルボニル基はもつがフェノール性水酸基はもたないベラトルムアルデヒド (VA) をろ紙に添着し、これにさらにさまざまな量の PEG を添着して、光照射したときの変色度をみたものである。いずれも照射初期に急激な変色をした後すぐに退色しているが、退色の程度はPEG添着量の多いほど大きくなっている。光変色度が3以下の場合には肉眼で変色をほとんど確認できない。図中のPEG添着量5g/m²のものは肉眼ではどの照射時間の場合でも、変色していないように見える。

第27図で光照射100時間後の変色度が最も小さかった添着量のものについて、経時的にメタノール抽出物を調製しTLCで調べると第28図のようになる。光照射時間の増加に伴



第26図 各種リグニンモデル物質添着ろ紙の光変色抑制に及ぼす PEG の効果
Fig. 26. Effect of PEG on the control of photo-induced discoloration of the filter paper coated with lignin model substances

リグニンモデル物質添着量: 1 g/m²
Coat weight of chemicals

PEG 添着量 (g/m²): 0, —— 5
Coat weight of PEG

光照射: 紫外線カーボンアーク光100時間照射
Irradiation with carbon arc light for 100 hours.

第16表 リグニンモデル物質の光変色抑制に及ぼすPEGの効果
 Table 16. Controlling effect of PEG on the photo-induced discoloration of lignin model compounds

物質名 Compound	抑制率* (%) Controlling rate*
バニリン Vanillin	82
シリングアルデヒド Syringaldehyde	93
アセトバニロン Acetovanillon	83
ベラトルムアルデヒド Veratrum aldehyde	92
ピロガロール-1,3-ジメチルエーテル Pyrogallo-1,3-dimethyl ether	91
フェルラ酸 Ferulic acid	75
イソオイゲノール Isoeugenol	97
カクマリン酸 p-Coumaric acid	80
p-ヒドロキシフェニル酸 p-Hydroxyphenylacetic acid	94
4, 4'-ジヒドロキシジフェニル 4,4'-Dihydroxydiphenyl	28
2, 2'-ジヒドロキシジフェニル 2,2'-Dihydroxydiphenyl	28
レゾルシン Resorcin	43
プロトカテキユ酸 Protocatechuic acid	25
プロトカテキユアルデヒド Protocatechuic aldehyde	63
カテコール Catechol	51
ピロガロール Pyrogallol	34
没食子酸 Gallic acid	80

*第26図の、リグニンモデル物質のみの場合の光変色度(L)と、リグニンモデル物質とPEGが共存する場合の光変色度(LP)とから、次式を使って算出:

The controlling rate was calculated using the following equation on the basis of photo-induced discoloration of lignin model compound (L) in Fig. 26 and that of lignin model compound with PEG (LP):

$$(L - LP) \div L \times 100$$

いVAが速やかに消失して行くこと、一方退色に伴いIRfがVAよりも小さい物質が出現し消失していくことなどがわかる。VAのみの照射ではベラトル酸の生成が確認されている⁴²⁾ので、照射初期のスポットにはこれが含まれている可能性が高い。

第29図はPEGの添着量を変えて照射するとき、そのメタノール抽出物中にVAが認められなくなるまでの時間をTLC上でみたものである。PEGが多いほどVAの消失が早くなることがわかる。

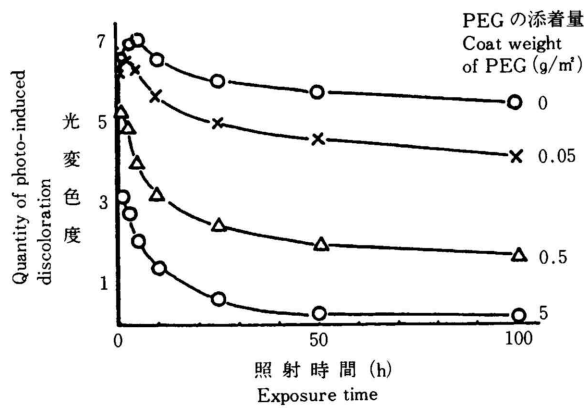
第30図および第31図は、第28図のメタノール抽出物のUVおよびIRスペクトルである。第30図のUVスペクトルでは、照射初期には、VAの芳香核にもとづくベンゼノイド吸収帯が278nmに、n遷移の吸収帯が307nmに認められるが、やがて消失し、256nmと290nmに新しい吸収帯が現れる。新しい吸収帯はこれらの浅色移動によるものかも知れない。

第31図のIRスペクトルでは、芳香核に基づく $2,900\text{cm}^{-1}$ 、 $1,500\text{cm}^{-1}$ 、 120cm^{-1} などの吸収帯は照射時間が経過してもほぼそのまま認められることから、芳香核は分解していないものと思われる。ただ、

-カルボニル基に基づく $1,700\text{cm}^{-1}$ の吸収帯は消失し、これに代わって $1,750\text{cm}^{-1}$ に新しい吸収帯が出現している。この吸収帯に帰属する構造としてはエステルがある。

第32図は、第28図における照射前と100時間照射後のメタノール抽出物の分子量分布曲線である。示差屈折計(RI)による検出で、照射前の試料に認められる大きなピークはPEGと思われる。同じ位置で254nmの検出でもわずかにピー

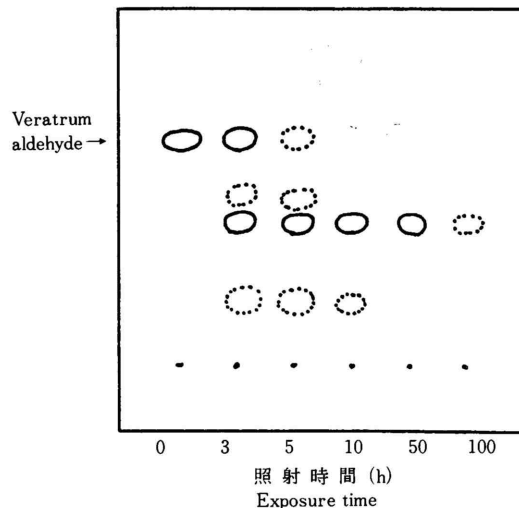
クが認められているが、実際にPEG #1000の水溶液のUVスペクトルをとってみると220~300nmの紫外域全体にわずかながら吸収が認められる。このピークは照射後のRIの検出ではブロードになっている。一方、254nmのUV検出器による検出では、PEGの溶出位置よりも前には、照射前のものにはピークが認められないが、照射後のものには大きなピークが認められる。RIでもわずかながら同じ位置にピークが認められる。254nmの検出の



第27図 ベラトルムアルデヒド (VA) 添着ろ紙の光変色抑制に及ぼす PEG 添着量の影響

Fig. 27. Effect of Coat weight of PEG 1000 on the control of the photo-induced discoloration of filter paper coated with veratrum aldehyde (VA)

VA の添着量 Coat weight of VA : 1 g/m²



第28図 照射した PEG-VA 添着ろ紙のメタノール抽出物の TLC

Fig. 28. TLC of methanol extract of filter paper, coated with VA and PEG, and irradiated

VA の添着量 Coat weight of VA : 1 g/m²

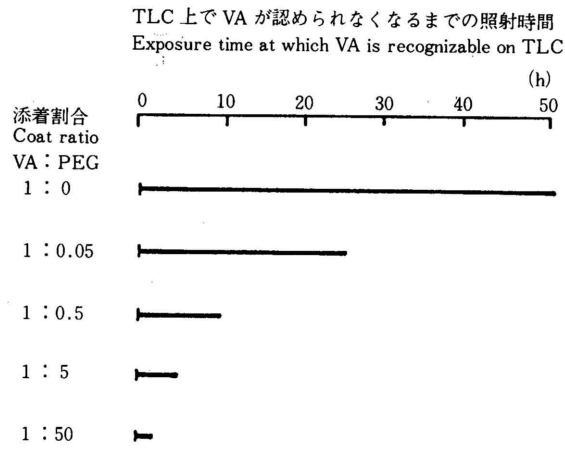
PEG の添着量 Coat weight of PEG 1000 : 5 g/m²

感度と RI の検出の感度との差でこのようにな大小の差になっていると思われる。RI の検出量が少ないことから量的には少ないものの、このピークの溶出物は芳香核をもつ水溶性の高分子物質と考えられる。なお照射後のものの 254nm の検出で、PEG の溶出位置に照射前よりも大きいブロードなピークが認められやが、これについては残存 PEG あるいは PEG の分解物と VA の反応物などが考えられるがこの実験のみでは分からない。メタノール抽出物の成分分析を含めた別の試験が必要と思われる。

第28図から第32図までの結果から、VA は PEG があると光変色が抑制されること、変色という目に見える変化はないものの無色の高分子物質が生成してお

り、これに対する PEG の何らかの関与が推定されること、この物質はエステル結合を含んでいる可能性があること、などがわかる。

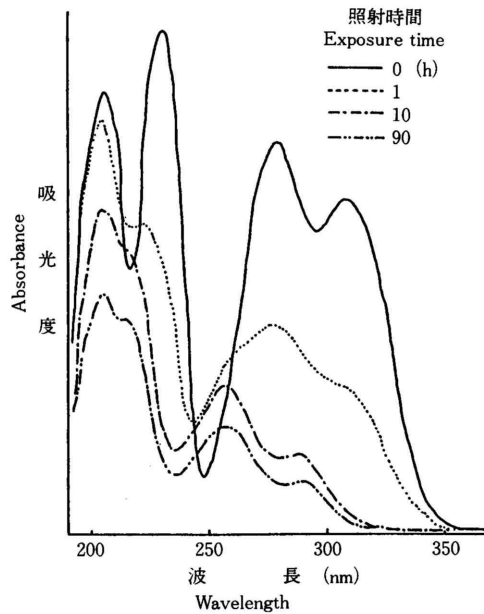
第33図にはろ紙に VA と PEG を添着して光照射するときの、経時的な ESR スペクトルの微分波形のピーク高さを示す。図から明らかのように、ろ紙に VA と PEG を添着して光照射すると、VA のみを添着して光照射する場合に比べて、ラジカルの生成量がかなり



第29図 PEG-VA 添着ろ紙の光照射に伴う PEG 添着量と VA の消失時間との関係

Fig. 29. Relationship between disappearing time of VA on TLC and coat weight of PEG of filter paper coated with VA and PEG

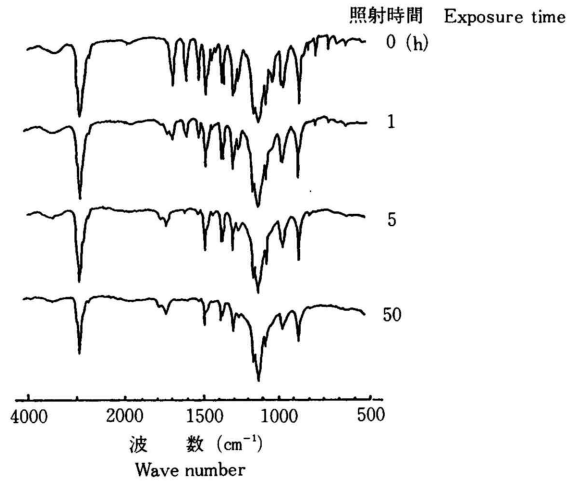
添着量 Coat weight (g/m²): VA=1, PEG=5



第30図 PEG-VA 添着ろ紙の光照射に伴うメタノール抽出物の UV スペクトル
Fig. 30. UV spectra of methanol extract of filter paper, coated with VA and PEG, and irradiated

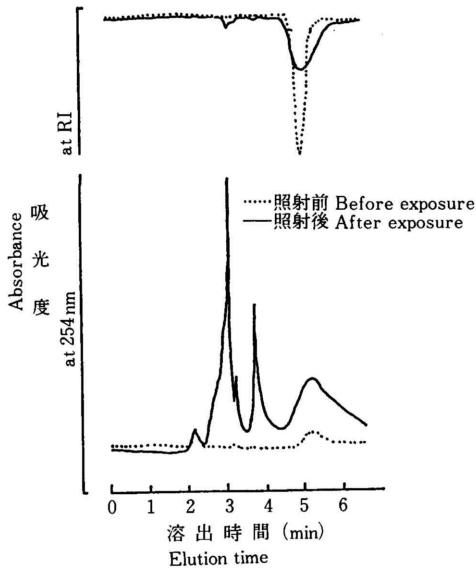
添着量 Coat weight (g/m²): VA=1, PEG=5

抑えられる。前述の第25図のGPシートの結果と同じになっている。なおろ紙のみの照射でも若干のピーク高さの増加が認められるが、この場合でも PEGがあると、ピーク高さは抑えられていることがわかる。PEGがあるとラジカルの生成が少ないことについては次のメカニズムの項で考察する。



第31図 PEG-VA 添着ろ紙の照射に伴うメタノール抽出物の IR スペクトル
Fig. 31. IR spectra of methanol extract of filter paper, coated with VA and PEG, and irradiated

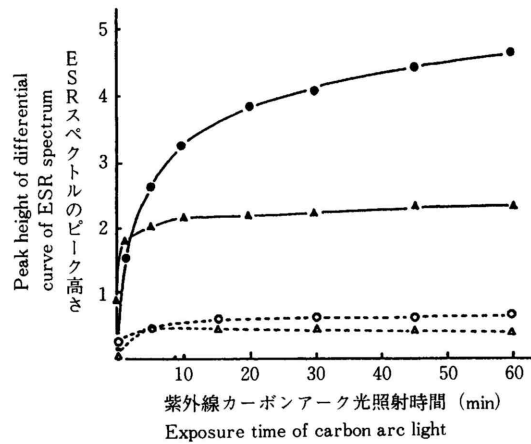
添着量 Coat weight (g/m²): VA = 1, PEG = 5



第32図 PEG-VA 添着ろ紙の照射100時間後のメタノール抽出物の液体クロマトグラフ

Fig. 32. Molecular weight distribution curves obtained from methanol extract of filter paper, coated with VA and PEG, and irradiated for 100 hours

添着量 Coat weight (g/m²): VA = 1, PEG = 5



第33図 PEG-VA 添着ろ紙の照射に伴う ESR スペクトルのピーク高さ

Fig. 33. Change of peak height of ESR spectrum followed by light irradiation of filter paper coated with PEG and VA

添着物質: ●: VA のみ, △: PEG のみ,

▲: VA + PEG, ○: なし (control)

添着量 Coat weight (g/m²): VA = 1, PEG = 5

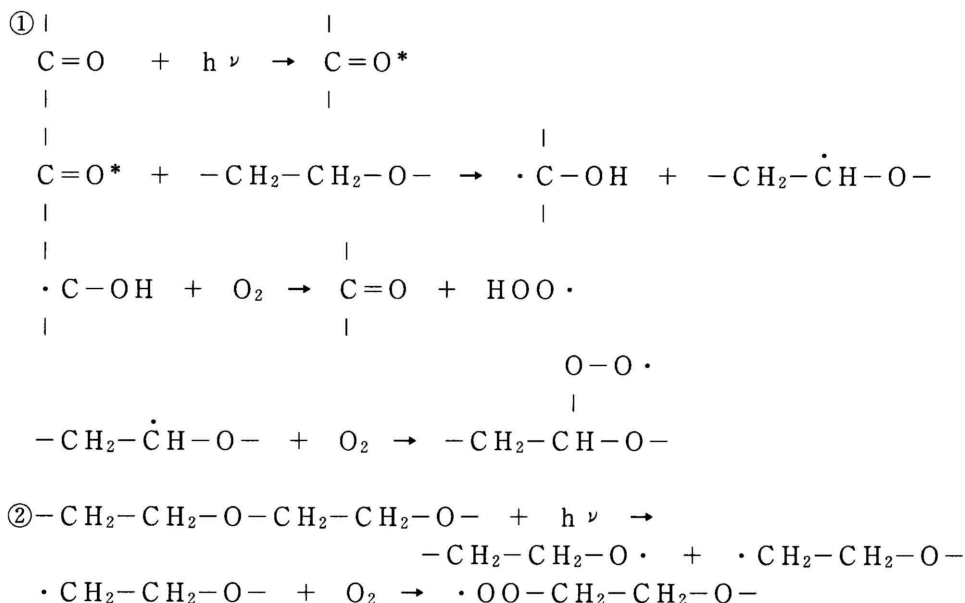
(6) PEGの光変色抑制のメカニズム

PEGを添着した材面は光照射で白色化する。PEG添着材が白色化するメカニズムについて考えてみると、第19図で水酸基をメタクリル化あるいはメチル化しても効果が認められること、酸素原子を含まない飽和炭化水素では効果が認められないことなどから、PEGのエチレンオキシド鎖の酸素がかかわっていることが推測される。また一方、飽和炭化水素の末端の水素を水酸基で置き換えたものもPEGに類似した効果が認められることから、水酸基あるいは水酸基中の酸素も、メカニズムに何らかの関与をしていることが推測される。一方、ポリビニルアルコールや酢酸ビニル、流動パラフィンなどは全く効果がないことから、フィルム形成による空気中の酸素の遮断という考え方は成り立たないと判断される。

アルコールで飽和したサーモメカニカルパルプを、カルボニル基をもつ光増感剤の存在下で近紫外光で照射すると白色度が大幅に向上するが、この理由は水素の引き抜きによってアルコールから過酸化物が生成し、これが漂白作用を行うためと考えられている⁶⁴⁾。また、PEGの製造工場では、PEGがしみこんだ布切れやかんな層を光のあたるところに放置しておくことと発火の危険があることから、その取り扱いには十分の注意を払っている。さらにまた、PEGに構造が類似するポリオキシメチレンは、光照射で主鎖の結合を切断しラジカルを生成することが知られている¹²⁹⁾。

このようなことを総合すると、パルプシートに含浸したPEGを光照射するとまずラジカルが生成する。このラジカルは、GPシート中のリグニンの - カルボニル基C=Oが光吸収により励起し、これがPEGのエチレンオキシド鎖の水素を引き抜く反応と、PEG自身が光分解のエネルギーを得てエチレンオキシド鎖のC-O結合を切断する反応とにより生成すると考えられる。そして次にこれらのラジカルと酸素との反応により過酸化ラジカルが生成すると考えられる。

すなわち、



上記のラジカルは、木材の光照射で生じるラジカルや着色物質あるいは着色前駆物質と反応し、共役系の切断や安定な化合物の生成を行い、結果として着色構造や着色物質の生

成を抑えて、白色化という現象をもたらすものと思われる。この場合、これまでの結果から判断して芳香核は分解しないものと思われる。GPやVAにPEGを添着して光照射すると、そのESRスペクトルの微分波形のピーク高さはレベルオフするが、これは過酸化物が生成する一方、着色構造あるいは着色前駆構造と過酸化物が反応して安定な化合物を作る反応が同時に進行しているためと推測される。

ろ紙にリグニンモデル物質を含浸して光照射した第26図の結果から、 α -カルボニル基のほかに環共役二重結合の励起によってもPEGからの水素引き抜き反応が起こると推測される。また、C-Oの切断には紫外域の光のエネルギーが必要であるが、PEGは300 nm以上のこのような紫外域の光を吸収できない。PEGがエネルギーを得る経路として、PEGはフェノール性物質など多くの物質と酸素原子の位置で水素結合する可能性があるため、結合した物質に光吸収能があれば、その吸収エネルギーがPEGに移動することも考えられる。

第33図において、PEGのみが存在する場合にラジカルの生成がみられなかったのは、PEGから水素を引き抜き物質やPEGと水素結合してエネルギーを伝達する物質が存在しなかったためと考えられる。

(7) PEGの光変色抑制効果の応用

GPに対するPEGのこのような光変色抑制効果は、新聞紙以外の分野でも応用できよう。すなわちリグニンまたはこの漂白分解物質を含むパルプ、言い換えれば高収率パルプを原料として使用する分野、例えば文庫本やノート類、各種記録用紙、などの変質防止に役立つと思われる。また博物館での資料の保存展示にも有効であろう。

第17表は、窓際に放置して黄変した西洋紙に、PEG # 10000を20g/m²添着して直射日光に2週間暴露した結果である。表から明らかなように、暴露によりaおよびb値の減少と明度の上昇がみられ、白色化することがわかる。緩和な漂白作用のあらわれと考えられる。このように一度光変色した資料をもとの白さに戻して保存したい場合にもPEGの塗布が役立つ可能性がある。

第17表 PEG添着黄変西洋紙の光による白色化

Table 17. Whitening of the yellowed paper with PEG under light irradiation

	L	a	b
PEG 添着 With PEG	81.9	-0.8	12.0
PEG 無添着 Without PEG	76.2	3.1	20.7
暴露前 Before exposure	77.3	2.2	20.7

直射日光下に2週間暴露

Left under sunlight for two weeks

3.3.2 PEG添着が塗膜付着力と漂白材の色戻り抑制に及ぼす効果

PEGの添着が二次加工の塗装の障害になるかどうかを検討した。また漂白木材の色戻り防止に効果があるかどうかを検討した。

[実験方法]

PEGを11g/m²添着したカラマツ材について、ポリウレタン塗装を行い、紫外線カーボンアーク光で100時間照射して、照射前後の塗膜付着力を測定した。塗装には無黄変型ポ

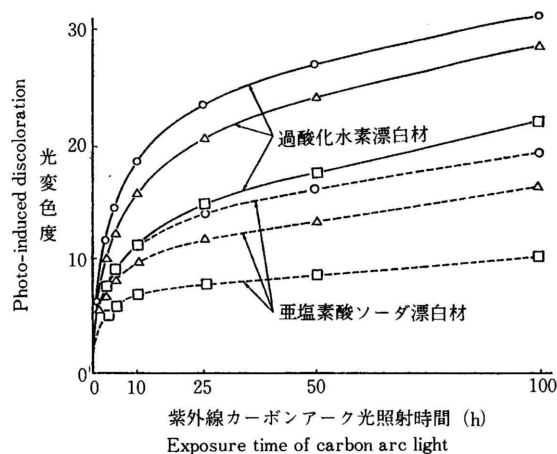
リウレタン塗料を用いた。一回の塗布量は $60\text{g}/\text{m}^2$ とした。サンディングシーラーの下塗り後、フラットクリヤーの2回塗りで、常法に従って仕上げた。塗膜付着力の測定は「特殊合板の日本農林規格」の平面引張り試験法に準じ、エポキシ樹脂で 2cm 角の塗膜面に接着した金属ブロックを、垂直に引張り上げる時の破壊荷重で評価した。PEGの無添着材についても同様に測定した。

また亜塩素酸ソーダおよび過酸化水素で漂白したミズナラに、PEG # 4000を5および $15\text{g}/\text{m}^2$ 添着し、紫外線カーボンアーク光で100時間の照射を行い、照射前の材色を基準として光変色度を算出した。

[結果および考察]

ポリウレタン塗装の塗膜付着力は光照射100時間後で $19\text{kg}/\text{cm}^2$ であり、実用上の問題はないと判断された。PEGはポリオールのだ代用として機能し、イソシアネートと反応しウレタン結合を作る可能性がある。したがって、このことからポリウレタン塗装は問題がないと考えられる。

第34図は酸化漂白剤で漂白した木材に PEGを塗布し光照射した結果である。酸化漂白剤で漂白した木材は光にあると茶褐色に変色する。これは遊離の水酸基や活性な化合物が多く生成するためと考えられる。しかし PEGを添着しておくこと、このような色戻りがかなり抑えられることが、図からわかる。例えば亜塩素酸ソーダ漂白のナラ材に $15\text{g}/\text{m}^2$ 添着したものは、100時間後の変色度が無添着材の19に対し、10にとどまっている。



第34図 PEG 添着ミズナラ漂白材の光変色
 Fig. 34. Phot-induced discoloration of the bleached oak (*Quercus crispula*) coated with PEG

PEG 添着量 (g/m^2): ○ = 0, △ = 5, □ = 15
 Coat weight of PEG
 — Bleached with H_2O_2
 Bleached with NaClO_2

3.3.3 小 括

主としてPEGの光変色抑制効果を磨砕パルプおよびリグニンモデル物質を用いて検討し、以下のような結果を得た。

- (1) GPシートの光変色抑制に関して、PEGを含むさまざまな薬剤の効果を比較検討した結果、薬剤添着前後の色差が小さく、抑制効果の大きいものとして、PEG, PEGの末

端水酸基をメタクリル基またはメチル基で置き換えたもの、ジオール型の PPG，高級脂肪族アルコール，水酸化マグネシウムなどが明らかとなった。PEGに過酸化物質あるいは酸化防止剤を組み合わせて添着するとさらに抑制効果が高くなった。

- (2) PEGの分子量別の効果をみると、分子量が大きくなるにしたがって効果は高くなるものの、 $20\text{g}/\text{m}^2$ の添着の場合は、一万以上でレベルオフした。
- (3) PEGの添着量別の効果をみると、添着量が多くなるにしたがって変色が抑えられる。そして $20\text{g}/\text{m}^2$ を超えるような添着量では、もとの色よりも白くなる。しかし $40\text{g}/\text{m}^2$ を超えるような添着量では、添着直後の色に透明感が増し、ぬれ色となる。
- (4) 照射波長別のGPの変色挙動をみると、紫外光には黄茶方向への暗色化の作用があること、可視光の $450\sim 500\text{nm}$ には白色化の働きがあること、 500nm 以上の可視光および赤外光は変色には関与しないことがわかる。PEGを添着しておくことで暗色化の度合いが小さくなり、白色化の度合いが大きくなる。
- (5) PEGを添着して光照射した GPは、添着しないで光照射した GPに比べ、重量の損失や $1\%\text{NaOH}$ 可溶分が少ない。PEGは光分解による低分子化反応を抑制すると思われる。
- (6) リグニンモデル物質を PEGとともにろ紙に添着して光照射すると、PEG無添着のものに比べ、光変色がかなり小さくなる。とくに α -カルボニル基や環共役二重結合をもつものに対する変色抑制効果が高い。
- (7) VAを PEGとともにろ紙に添着し光照射して、経時毎のメタノール抽出物の物理化学的变化を精査すると、変色という目に見える変化は生じないが、芳香核をもつ高分子物質が生成することが推測される。
- (8) PEGの変色抑制のメカニズムとしては、まず、光照射で励起したリグニンのカルボニル基が PEGから水素を引き抜くかあるいは PEG自身がエネルギーを得てエチレンオキシド鎖を炭素-酸素間で分解し、ラジカルが生成する。次にこれらが空気中の酸素と反応して過酸化ラジカルを生成する。そして、これが着色構造ないしはこの前駆体を分解するか、あるいはこれらと結合して、光に安定な形に変わることが考えられる。
なお、PEG被膜の形成による酸素の遮断というメカニズムは考え難い。
- (9) PEG添着の木材をポリウレタンで塗装し光照射前後の塗膜付着力を測定したが、問題は認められなかった。
- (10) PEGは、酸化漂白剤で漂白した木材の色戻り抑制に効果が認められた。

3.4 熱による変色

木材を加熱したときに生ずる変色が熱変色である。人工乾燥のような加工工程で生ずることが多く、製材したばかりの生の木材を高温で乾燥すると、樹種によって差はあるものの変色する。色調は樹種や温度によって、黄色、褐色、赤色、灰色などとさまざまである。また長期間使用したサウナの浴室の壁面材は、長い間高温にさらされたことにより、焦茶色になる。ここでは乾燥に伴う変色を調べるとともに、変色の防止法について検討する。

[実験方法]

径級 30cm のトドマツ心材から正角材 ($10.5 \times 10.5 \times 365\text{cm}$) を採り、乾球温度を 100 から 110 の間、湿球温度を 86 から 100 の間で変化させたスケジュールで、初期含水率 40% から仕上げり含水率 8% までを、 24.5 または 48.5 時間かけて乾燥するときの材色の変化を測定した。比較のために室温で遮光下に放置した気乾材についても材色を測定した。

これとは別にトドマツとエゾマツのGPを $6:4$ で混合したシートに、PEG #10000を $10\text{g}/\text{m}^2$ 添着し、 110 の乾燥器で加熱するときの材色を経時的に測定し、Lab系で表色し

た。そして加熱前の材色を基準として変色度を算出した。またトドマツおよびシウリザクラの気乾材にセミカルバジドを11g/m²添着して、同様に加熱するときの変色度を算出した。

なお加熱変色と光変色との比較のためにシウリザクラとヒノキについて、115 の乾燥器での加熱と紫外線カーボンアーク光による照射とを行った。

[結果および考察]

3.4.1 生材の乾燥に伴う変色

トドマツ生材の乾燥後の材色を第18表に示す。温度が高く乾燥時間が長いと、明度が低下し、彩度の高い橙色方向へ変色していく。このことから変色を抑えるには低温で乾燥すればよいことがわかる。

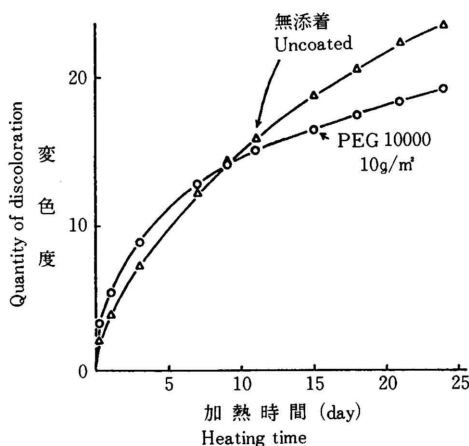
第18表 人工乾燥したトドマツの色

Table 18. Color of todomatsu (*Abies sachalinensis*) dried artificialy

乾燥条件 Drying condition			材 色 Color of wood			
乾球温度(℃) Drying bulb temperature	湿球温度(℃) Wet bulb temperature	乾燥時間(h) Drying time	L	a	b	彩 度 Saturation
100-110-100	100-86-94	48.5	57.1	11.9	26.6	29.1
100-110-100	100-86-94	24.5	63.7	9.0	23.4	25.1
100	100-86-94	48.0	62.1	6.9	27.8	28.6
コントロール (気乾材 Air-dried timber)			75.0	4.7	18.9	19.5

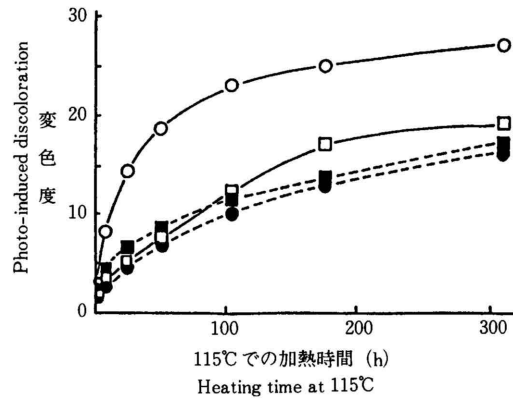
3.4.2 気乾材の加熱に伴う変色

第35図には PEG添着 GPシートの加熱経過を PEG無添着と比較して示したが、変色が大きくPEGの抑制効果が期待できないことがわかる。第36図はセミカルバジド添着の結果であるが、シウリザクラには大きな抑制効果が認められる。セミカルバジドはカルボニル基を変性すると考えられるので、この変性が加熱重合による着色反応の進行を妨げるものと考えられる。



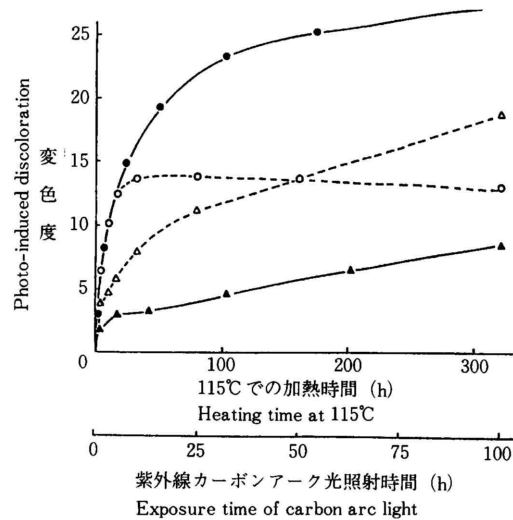
第35図 PEG 添着 GP の110℃での加熱に伴う加熱時間と変色度の関係

Fig. 35. Relationship between heating time and discoloration of GP coated with PEG when heated at 110 °C



第36図 セミカルバジドの熱変色抑制効果
Fig. 36. Effect of semicarbazide on the control of heat discoloration

○, □: シウリザクラ (*Prunus ssiiori*)
●, ■: トドマツ (*Abies sachalinensis*)
セミカルバジド添着量 (g/m²): ○, ●=0 □, ■=11
Coat weight of semicarbazide



第37図 加熱と光照射の変色度の比較
Fig. 37. Comparison of heat discoloration and light irradiation

○, ●: シウリザクラ (*Prunus ssiiori*)
△, ▲: ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*)

第37図には加熱変色と光変色とを比較して示したが、両樹種とも加熱時間の増加に伴い濃色化し、また変色の程度はシウリザクラの方がはるかに大きい。一方光変色の場合には、シウリザクラは光照射初期に急速に濃色化した後すぐ退色し始め、ヒノキは光照射時間の増加に伴い濃色化し続ける。また変色度は、始めはシウリザクラの方が大きい照射50時間目で逆転する。熱変色の原因としては、空気酸化によるフェノール性物質やヘミセルロース加水分解物からの着色物質の生成が考えられる⁸⁴⁾。変色を引き起こす物質が水溶性である場合は、

水分が蒸発する過程で、これらが材表面に移動集積し、表面の変色がさらに大きくなると思われる。一方光変色の場合には光による分解反応と重合反応が同時に起こること、また呈色成分は材によって異なり光に対する反応もそれに応じて異なることなどから一様な挙動にはならないものと思われる。

なお変色の除去について考えてみると、乾燥後の材を建築内装材や家具材などとして利用するときは当然表面をプレーナーで研削する。人乾時の熱変色はごく表層に限られており、1mm程度の研削で多くの場合、健全材面が現れる。つまり仕上げを兼ねた研削でいたい乾燥時の変色は除去できる。

トドマツの辺材が乾燥後に黄変することがあるが、これは沸騰水浸漬あるいは5%程度の過酸化水素水への浸漬で容易に脱色できる。

3.4.3 小 括

熱変色は加熱温度が高く処理時間が長いほど濃色化する。この点で、濃色化後に退色することもある光変色とは挙動が異なる。

人乾時の変色を抑えるには低温で乾燥する。気乾材の加熱変色はセミカルバジドの塗布で抑えられる場合がある。

変色の除去には、プレーナー研削や過酸化水素による漂白が有効である。

3.5 鉄による変色

木材加工の工程では、単板や製材の表面に黒色の変色が生じているのをしばしば見かける。加工時ばかりでなく製品となってからも見かけることがある。このような黒色の変色は、大部分が鉄が原因で生じるもので鉄汚染と呼ばれる。この汚染は鉄イオンと木材成分との化学反応によって生じる。汚染を引き起こす鉄イオンの量はごくわずかであり、例えばミズナラの場合には0.8mg/m²という肉眼では識別できない微量の付着で生じる。黒色の汚染であるだけによく目立ち、木材加工工業における変色トラブルの約7割はこの汚染である。ここでは、鉄汚染の発生、除去、防止などについて述べる。

3.5.1 鉄汚染の発現

[調査方法]

鉄汚染がどのような場合に生ずるかということをも、木材加工および製品利用に関連するさまざまな工場や建築現場を訪れて調べ、加工工程別にまとめた。

[結 果]

(1) 単板製造工程

単板製造の第1工程は、原木の煮沸である。煮沸は原木を柔らかくしロータリースライサーでむきやすくするために行う。この工程で、原木を煮沸したあと、丸太の木口や丸太の割れ目が黒くなることが多い。これは煮沸水の中に存在していた鉄イオンが水とともに木材にしみこみ木材成分と反応したためである。煮沸水の中に鉄イオンが存在する原因としては次のようなことがあげられる。

原木を煮沸する槽が鉄製である。

コンクリート槽を使用する場合でも、セメントには鉄分がふくまれているのでこれが鉄イオンとなって水にとけ出すこともある。

煮沸用の蒸気パイプが鉄製である。

煮沸に使う水の中に鉄分が含まれている。

原木の樹皮や木口に鉄分を含む泥土が付着している。

煮沸原木をロータリーレースによってむく工程では、ナイフによる汚染が生じる。すなわち、スライサーの刃の最先端は、非常にうすくなっている。このため原木に堅いふしのようなものがあると刃先がかける。欠けた部分が微細な切片となって材面に飛散すると、あとで黒色斑点となって材面に出現する。また、欠けた刃のところは鋭角になるが、この部分は材面を局部的に圧迫することになり、材面に筋状の汚染を発生させる原因となる。小径材を対象とするLVL（単板積層材）の工程では、むき心の径が7cmになるまでむく。このため原木をサイドドライブ方式により歯車を回転させて支持する。したがって、単板の表面には歯車の歯のくいこみ跡がつく。この歯は鉄でできているため、くいこみ跡が往々にして黒くなる。

寒冷時ではスライサーや配管の鉄製パイプが冷え切っている。ここに煮沸原木の蒸気がふれると水蒸気が表面で凝縮し、水滴となって単板表面に滴下して、その部分が黒くなることもある。

スライサーで切削後ドライヤーまで搬送する工程では、単板が搬送ベルトのつなぎ目の金具にふれ、黒くなることもある。

単板を乾燥するドライヤーは、単板をのせる金網をはじめとして、ほとんどが鉄製である。未乾燥の単板が触れると汚染になることがある。

単板は、ほとんどがロータリーレースかまたは模型のスライサーを使って作られる。後者は、丸太の代りに銘木のフリッチを原料とする。フリッチから作る単板は0.2mm程の厚さであるため、その乾燥にあたっては天井から吊り下げて自然乾燥することがある。この場合吊り下げ用の支持具として鉄分を含むものを使うとそこに黒い跡がつく。

(2) 合板製造工程

合板は中心用の単板に接着剤を塗布し、熱圧プレスで接着して作る。この場合、加熱接着用のプレスは鉄製であるため、接着剤の水が蒸発してプレス盤面に接触したとき鉄分が溶けだし、これが木材表面に付着して鉄汚染となることがある。また接着剤を調製するときに、鉄製の容器や攪拌棒を使うと、接着剤の付着した材面が黒くなることもある。

(3) 製材工程

鋸で切断した製材を未乾燥のままスチールベルトで結束し搬送するときは、スチールベルトと木材との接触部分が黒くなる。とくに、直角に折れ曲がって接触する端部の変色が大きい。

製材品を未乾燥のまま出荷するときには防ばい処理を行うことが多い。汎用性の防ばい剤は水溶性であるため、水溶液を調製してこれを鉄槽に入れ、そこに製材を入れる。このとき、鉄分が防ばい液に溶け出し、防ばい液や浸漬した製材が黒くなることが多い。特異な例として辺材にのみ限定されたカツラの黒色汚染がある。通常、鉄汚染は辺材より心材に多く発生する。辺材のみが黒ずんだのは、貯木場で保管のために行った散水に原因があった。すなわち土場にはこの材とともにミズナラの丸太も貯木してあり、同じ時期に散水が行われていた。水が少なかったため、散水用の水は循環使用した。このため、使用水には材や樹皮の成分が混入し、赤茶色となったが、これがカツラの樹皮の割れ目や木口を通して、浸透性の良い辺材に入ってしまった。そして製材後、鉄製の槽内で防ばい処理したときに鉄分と反応し黒くなったものと思われる。

円柱材は、円柱成形機で未乾燥の長い丸太を丸く削って作る。このとき長い丸太がたわまないように、小さな送りローラーで順次支える。このローラーは鉄製であるため、木材

の切削面にローラーの接触跡が筋状の斑点となつてつくことがある。とくに暑い時期の製品で、心材の部分にみられることが多い。

(4) その他の木材加工工程

曲げ木加工では、熱水で煮沸後、型枠で固定する。この際、型締め鉄製のボルトに接触して黒色汚染を生ずることがある。

挽板を乾燥するとき、鉄製の治具に触れたり、乾燥室の天井から凝縮水が滴下して付着したりすると、汚染になることがある。

高級な割り箸は、所定の長さに玉切りした丸太をみかん割りし、プレーナーで研削してからナイフで割って作る。ナイフの研磨には研磨機を使うが、使用頻度が高いため割り箸を木取る機械のそばに設置されていることが多い。そのため研磨のときに生じた微細な研磨くずが、木取った箸の上に飛び散り、黒色斑点となつて材面に出現することがある。

集成材の製造では水溶性の酢ビやユリア樹脂を接着剤に使うが、このとき接着剤の調合容器、塗布機器、圧縮治具などから、鉄分が調合接着剤の水に溶けこみ、接着剤の付着した材面が黒くなることがある。

防火合板の製造の第一段階は、難燃剤であるポリリン酸カルバメート水溶液への合板の浸漬である。浸漬の際に鉄製のバットを浸漬槽として用いると、浸漬槽から引き上げて乾燥する工程で合板の表面が黒ずむことが多い。

家具の塗装では、前処理として目止め剤を材面によくすりこんでから塗装することが多い。この場合、赤色系の目止め剤には酸化鉄を含むことがあり、これを水でペースト状に練ってすりこむと、材面が黒くなることがある。類似の発生例として、赤色のパテで台板合板の割れや窪みを補修し、この上に水溶性接着剤を塗って薄い化粧単板を貼るという場合にも、補修箇所の上の単板が黒ずむことがある。

家を造作するとき、敷居にとの粉を擦り込んで仕上げる。このときとの粉を混ぜる水や擦り込む布切れに鉄分が混じっていると、仕上がった後の材面が黒ずむ。

(5) 製品利用時

家の外壁やフェンスに木材を使い釘止めした場合、雨が当たったあと、釘のまわりから下へ向かって黒い筋状の模様の生ずることが多い。これは釘の鉄分が雨水にとけて流れ、木材と反応して生じた汚染である。

同じようなことは、玄関の木製ドアを鉄製の金具で取り付けられた場合にも見られる。

円柱材を横に積み重ねてログハウスを建てる時、壁面の交差する部分は垂直にボルトを通して固定する。ボルトを固定するときは、所定の長さよりも若干長いものを通して、余分な部分を上部で切断するという形をとる。このとき切断の際に生じた鉄粉が周囲に飛散する。この作業は屋根をかける前に行うため、雨が当たると、ボルトの周囲の円柱材の表面が真っ黒になる。

フローリングブロックを床に固定するときには、厚い鉄板の足をブロックの裏面に取り付け、生乾きのコンクリート面に埋め込む方法が広く行われている。このときコンクリートに残存する水分がこの鉄分をとかし、上部のフローリングにしみ上がって鉄汚染を生じる。多くの場合フローリングが厚いので表面まではしみあがらない。

野菜や肉を切るための台所の調理用台として、木材の板を使うことがあるが、この場合、水の着いた包丁をこの上におくとその跡が黒いしみとなつてつくことがある。

(6) 鉄汚染の判別

鉄汚染と類似の汚染に黒カビの汚染がある。鉄汚染か否かを速やかに判別することは、除去対策を考える上で大切なことである。両者の特徴は以下のものである。

鉄汚染は、心材に多くみられ、汚染面が平らである。しばしば小さな鉄片が汚染の中心に存在する。また5%ぐらいのシュウ酸水溶液を汚染部に塗布して数分間放置すると、容易に淡色化する。これに村し黒カビの汚染は、汚染面に菌糸特有の盛り上がりがある。一様に黒く見える面でも拡大して見ると、小さな菌糸の固まりが斑点状に集合している。シュウ酸水溶液を塗布しても容易に脱色しない。

3.5.2 鉄汚染の除去

鉄汚染は木材と鉄との接触によって生ずる黒色の汚染であり、後天的汚染のため発生が材の深部にまで及ぶことは少ない。

汚染を除去する方法としては、プレーナーやサンデーによる研削と化学反応による脱色とがある。前者の方法は、汚染がごく表層に限定され、規模も小さく、平滑な面に出現している場合に有効である。木材加工工程で見られる鉄汚染は、高含水の木材に鉄が接触して生ずる場合が多く、それだけにやや深みのある汚染となる。例えば1m厚の単板で裏面にまで達するような汚染がしばしば生じる。このような汚染の除去に対しては後者の化学反応による方法しかない。通常はシュウ酸で除去するが、処理後の材が酸やけしたり、光にあたって色戻りしたりすることが多い。水洗すればこの障害はかなり取り除けるものの、組み立て終了後の家具部材に発生したものなど、実際には水洗の困難な場合が多い。

そこで鉄汚染除去能に優れる酸と再発防止能をもつ薬剤との組み合わせにより、このような障害を取り除くことを検討した。

[実験方法]

(1) 供試材

供試材にはミズナラ化粧合板を使用した。薬剤効果の相互比較を明確にするため、塩化第2鉄の1%水溶液を50g/m²塗布し、室温に1晩放置して鉄汚染を作り、供試した。

(2) 薬剤の添着

有機及び無機化合物50余種について、5%水溶液を調製し、鉄汚染の材面に塗布した。1回の塗布量は50g/m²とした。

(3) 測色と変色度および脱色率の算出

材色を光電色彩計で測定し、Lab系で表色した。そして処理前の材色を基準にして変色度(色差)をもとめた。また汚染前後の色差と、汚染除去処理前後の色差との比から脱色率を算出した。

(4) 光照射処理

直射日光下に放置するかまたは紫外線カーボンアーク光を光源とするフェードメータに載架して光照射した。後者の光照射では、一部の試料表面に種々の光カットフィルターを装着した。また酸素の少ない状態での光変色度を知るため、セバラブルフラスコを用いて窒素ガス雰囲気中で光照射した。

(5) 塗装及び塗膜付着力の測定

ポリウレタンのサンディングシーラーおよび上塗り用クリヤーを用い、常法に従って各1回ずつ塗布した。そして塗膜付着力を「特殊合板の日本農林規格」の平面引張り法に準じて測定した。

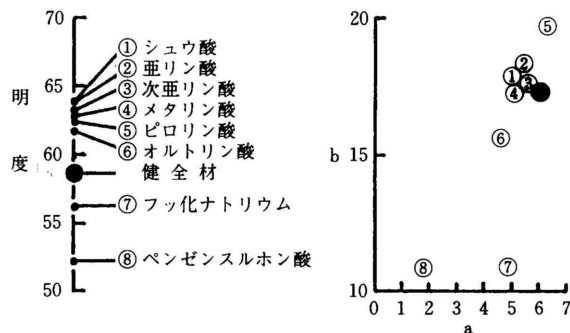
[結果および考察]

(1) 化学薬剤の添着による除去

ミズナラ鉄汚染材面に、無機酸、金属の塩化物、フッ化物、リン酸塩など、鉄との反応が期待できる化合物を2.5g/m²添着し、1晩放置して脱色の程度を調べた。第38図には健

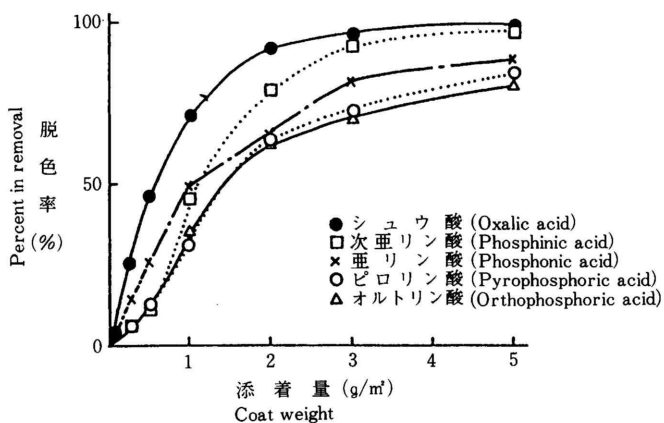
全材色に近くなった化合物の測色値を示した。図から明らかなようにシュウ酸、亜リン酸、次亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸を添着したものが、明度及び彩度、色相とも健全材にほぼ近くなった。

そこでこれらについて添着量を $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ と変えて脱色率をみた結果、第39図に示すようにシュウ酸の脱色効果が最も高く、次いで次亜リン酸、亜リン酸となった。脱色はこれらの酸が鉄と反応し、鉄塩を生成することによると思われる。なお EDTA二ナトリウムのようなキレート剤も軽度の汚染には使用できた。



第38図 各種薬剤による鉄汚染の除去効果
Fig. 38. Removal of iron stain by use of various chemicals

- ① Oxalic acid, ② Phosphonic acid, ③ Phosphinic acid,
- ④ Metaphosphoric acid, ⑤ Pyrophosphoric acid,
- ⑥ Orthophosphoric acid, ⑦ Sodium fluoride,
- ⑧ Benzene sulfonic acid, ● Sound wood



第39図 数種の酸によるミズナラ鉄汚染の除去効果
Fig. 39. Removal of iron stain of oak (*Quercus crispula*) by use of various acids

(2) 汚染除去材の色戻り

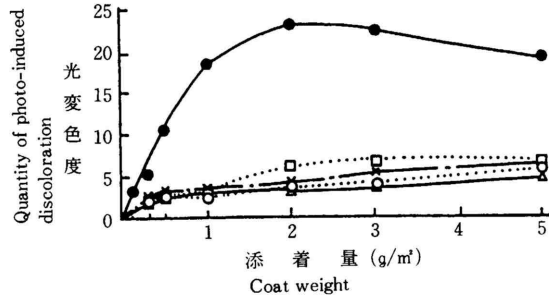
第39図の脱色試料を直射日光下に暴露して光変色度を測定したところ、第40図に示すようにシュウ酸で脱色した試料の光変色が最も大きくなり、黒色方向への変色を示した。シュウ酸の添着量を材面に品出するまで増やして脱色しても、多少色戻りするのが遅くなるだけであった。この色戻りは、シュウ酸との反応で生じた鉄塩が光分解し、生成した鉄イオンが再び木材成分と反応したことによるものと推測された。

シュウ酸処理材に各種の光カットフィルターを装着し光照射した結果、第41図に示すよ

うに紫外光で著しく変色する一方、可視光でも変色することがわかった。

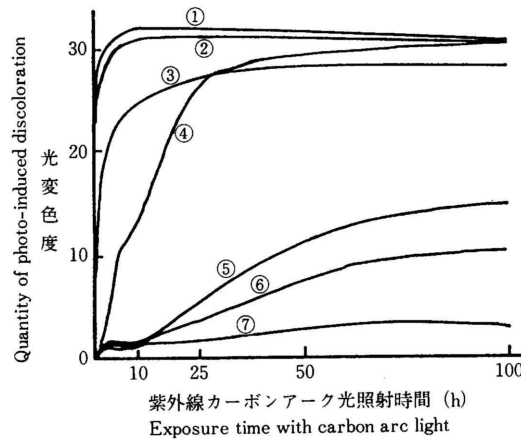
また窒素雰囲気中で光照射すると、第42図に見るように、著しく変色が少なくなることがわかった。

両者の結果から、紫外光と酸素が色戻りに大きな影響をもつことがわかり、色戻りには木材の光変色で見られるような一重項酸素の介在も予想される。



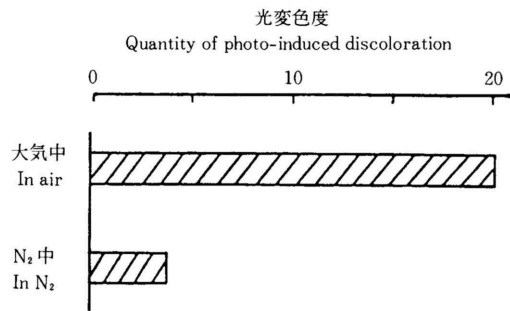
第40図 数種の酸により鉄汚染を除去した材の光変色度
Fig. 40. Photo-induced discoloration of the iron-stained oak (*Quercus crispula*) removed with acids

- : シュウ酸, Oxalic acid,
 - × : 亜リン酸, Phosphorous acid,
 - △ : オルトリン酸, Orthophosphoric acid
 - : 次亜リン酸, Hypophosphorous acid
 - : ビロリン酸, Pyrophosphoric acid
- 紫外線カーボン光照射 : 100 hours
Exposure of carbon arc light



第41図 シュウ酸で脱色したミズナラ鉄汚染材の各種波長光による光変色度
Fig. 41. Photo-induced discoloration transmitted with several wavelength about the iron-stained oak (*Quercus crispula*) removed with oxalic acid

- 照射光の波長 : ① Over 320 nm, ② UV only, ③ Over 370 nm,
 - Transmitted wavelength ④ Over 430 nm, ⑤ Over 480 nm, ⑥ Over 530 nm,
 - ⑦ IR only
- 紫外線カーボン光照射 : 100 hours
Exposure of carbon arc light



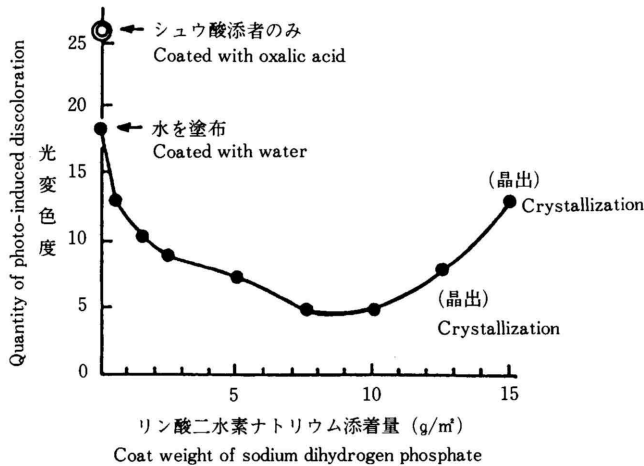
第42図 シュウ酸処理ミズナラ鉄汚染材の光変色度
 Fig. 42. Quantity of photo-induced discoloration of the iron-stained oak (*Quercus crispula*) when treated with oxalic acid

光照射：紫外外部受光量が5.7 cal/cm²の直射日光暴露
 Exposure to sunlight (Total amount of UV: 5.7 cal/cm²)

(3) シュウ酸処理材の色戻り抑制に及ぼすリン酸塩の効果

二次加工を考えると材面への薬剤添着量は少ないことが望ましい。シュウ酸は最小の量で脱色できることから、これを鉄汚染除去剤として使用することとし、これに何らかの物質をさらに添着することで、酸やけと色戻りを同時に防止することを試みた。すなわち、脱色材面の pH を酸汚染の生じない 12.0 ぐらいまで高める一方、鉄イオンと反応して光に安定な構造を形作るような能力も合せて持つ物質の添着を検討した。リン酸、塩化物、酸化防止剤など 30 余種の物質をシュウ酸処理材面に添着して光照射した結果、第 1 リン酸温次亜リン酸塩、第 1 亜リン酸塩、ヘキサメタリン酸塩に効果を認めた。これらはいずれも弱酸性物質であり、シュウ酸処理後の材面に充分な量を添着することにより、材面の pH を弱酸性に保つ一方、リン酸鉄のような含リン鉄塩を生成し、光安定性を保持するものと推察された。

上記のリン酸塩のうち、薬剤価格、脱色度、人体への安全性などを考慮するとリン酸二水素ナトリウムが最良と思われた。これについて添着量を 0.5 ~ 15g/m² と変えてシュウ酸



第43図 シュウ酸-リン酸二水素ナトリウムによる鉄汚染除去ミズナラ材の光変色度
 Fig. 43. Photo-induced discoloration of the iron-stained oak (*Quercus crispula*) treated with oxalic acid and sodium dihydrogen phosphate

光照射：紫外外部受光量が95.8 cal/cm²の直射日光暴露
 Exposure to sunlight (Total amount of UV: 95.8 cal/cm²)

処理材面に添着し、直射日光に暴露した。その結果、第43図に示すように添着量が多くなるに従って光変色度は小さくなるが、しかし過剰に添着した場合には添着直後に材面に晶出して、光変色度も逆に大きくなることがわかった。

薬剤添着量は汚染の程度によって増減するが、通常の汚染除去であればシュウ酸 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ とリン酸二水素ナトリウム $2.5\text{g}/\text{m}^2$ の組み合わせで十分対処できることがわかった。

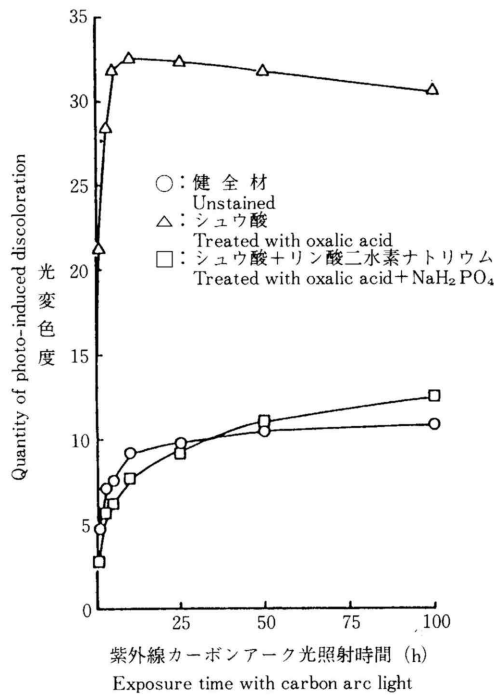
(4) シュウ酸 - リン酸二水素ナトリウム脱色材の塗装性能

シュウ酸とリン酸二水素ナトリウムを併用処理した材面には、薬剤がそのまま残存することになる。通常、脱色材は家具や建築内装材として使われるため塗装することが多い。この場合、木材と塗膜との間に薄い薬剤の層があるため、塗膜の付着力を弱めたり、塗膜の変色を引き起こすことが予想される。

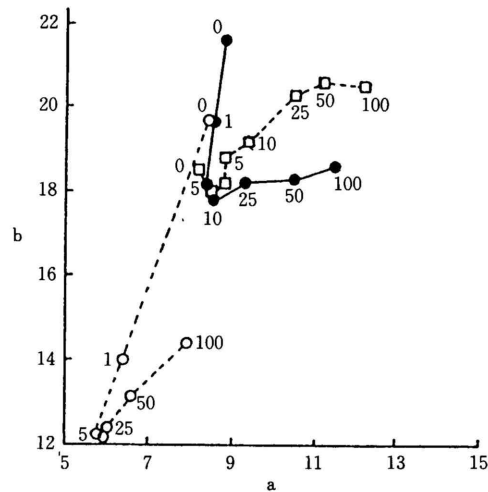
第44図は、シュウ酸を $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 添着した鉄汚染の材面に、リン酸二水素ナトリウムを $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 添着して、木材用塗料として汎用されるポリウレタンで塗装し、これを紫外線カーボンアーク光で照射したときの光変色度を示したものである。比較のために載せたシュウ酸添着のみのものに比べ、著しく光変色が小さく、健全材とほぼ同じ変色度となることがわかる。また第45図には光変色の方向を示したが、鉄汚染除去材は健全材と同じ褐色方向に変色していくことがわかる。

塗装時の作業性や塗膜硬化時間については全く問題はなかった。

第19表はこの塗装材の塗膜付着力を示したものである。塗膜と木材間のはく離率が100%ではないので厳密な比較はできないが、少なくともこの併用添着処理は付着力に悪影響をもたらさないとと言える。



第44図 シュウ酸-リン酸二水素ナトリウムによる鉄汚染除去ミズナラ材のポリウレタン塗装後の光変色度
 Fig. 44. Quantity of photo-induced discoloration of the iron-stained oak (*Quercus crispula*) treated with oxalic acid and sodium dihydrogenphosphate, and then finished with polyurethane



第45図 シュウ酸とリン酸二水素ナトリウムで処理した鉄汚染除去ポリウレタン塗装ケヤキ材の光変色の方向

Fig. 45. Direction of photo-induced discoloration of the iron-stained zelkova (*Zelkova serrata*) treated with oxalic acid and sodium dihydrogenphosphate, and then finished with polyurethane

- ：健全材 ○：シュウ酸のみ添着
 Unstained wood Coated with oxalic acid
 ●：シュウ酸とリン酸二水素ナトリウムの添着
 Coated oxalic acid and NaH_2PO_4

図中の数字は紫外線カーボンアーク照射時間を示す。
 Numerals in the figure mean exposure time.

第19表 ポリウレタン塗装鉄汚染除去材の塗料膜付着力

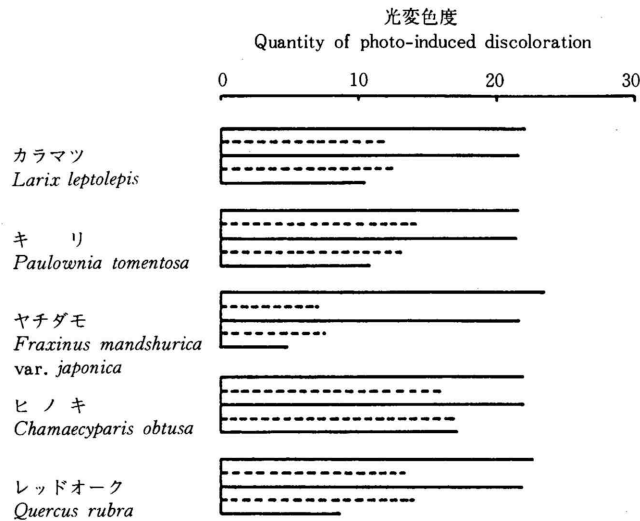
Table 19. Adhesion strength of polyurethane films finished on iron-stained wood that was treated by oxalic acid and NaH_2PO_4

処理薬剤 Treated chemicals	付着力 Adhesion strength(kg/cm^2)
シュウ酸 Oxalic acid	6.8 (48)
シュウ酸+リン酸二水素ナトリウム Oxalic acid + NaH_2PO_4	10.2 (64)
健全材 Unstained wood	11.5 (36)

() 内の数字は木材と塗料膜間で剝離した面積の割合を示す。
 Numerals in bracket show the percentage of delamination between wood and film.

(5) ミズナラ以外の樹種への応用

ミズナラ以外の30あまりの樹種について、人工的に鉄汚染を発生させシュウ酸 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ とリン酸二水素ナトリウム $2.5\text{g}/\text{m}^2$ の組み合わせで薬剤を添着し脱色を試みたところ、いずれにもミズナラと同様の効果が認められた。さらに脱色材を紫外線カーボンアークランプで照射したところ、いずれもシュウ酸単独処理では黒色方向の光変色を示すのに対し、リン酸二水素ナトリウムを併用した場合は健全材と同一方向の変色となり、変色度も健全材のものと大体同じであった。第46図はこのうちの5樹種の光変色度を示したものである。図には鉄汚染を2種類の薬剤で発生させた結果を示してあるが、いずれもこの組み合わせ処理が有効なことがわかる。



第46図 鉄汚染除去処理材の光変色度
Fig. 46. Photo-induced discoloration of the iron-stained woods treated with oxalic acid and sodium dihydrogenphosphate

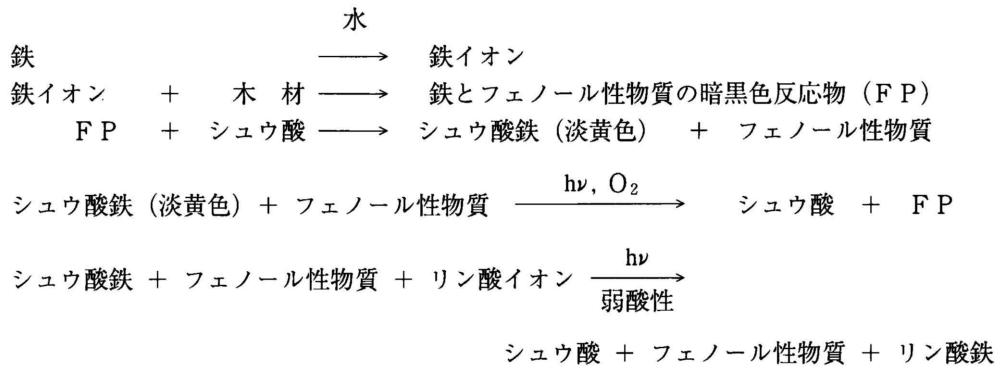
- 塩化第一鉄による汚染, シュウ酸添着のみ
 - - - 塩化第一鉄による汚染, シュウ酸とリン酸二水素ナトリウムを添着
 - · - 塩化第二鉄による汚染, シュウ酸添着のみ
 - · · 塩化第二鉄による汚染, シュウ酸とリン酸二水素ナトリウムを添着
 - 健全材
 - Stained with ferrous chloride, and removed with oxalic acid
 - - - Stained with ferrous chloride, and removed with oxalic acid + NaH₂PO₄
 - · - Stained with ferric chloride, and removed with oxalic acid
 - · · Stained with ferric chloride, and removed with oxalic acid + NaH₂PO₄
 - Unstained wood
- 紫外線カーボン光照射: 100 hours
Exposure of carbon arc light

(6) 鉄汚染の発生と除去のメカニズム

これまでの試験結果をもとに鉄汚染の発生と再発防止のメカニズムを考察する。鉄汚染が発生するには、水、鉄、フェノール性物質が存在しなければならない。鉄は水に解けてイオンとなるが、このイオン化は酸で促進される。木材は弱酸性物質なのでイオン化を促進する。生じた鉄イオンはフェノール性物質と反応して暗黒色の化合物を生成し、鉄汚染という現象をもたらす。鉄イオンが反応するのは木材中のフェノール性水酸基である。この反応は酸素により促進される。

鉄汚染の材面にシュウ酸が存在すると、シュウ酸は鉄イオンを奪い、シュウ酸鉄になる。シュウ酸と鉄とが反応し結合する力は、フェノール性水酸基と鉄イオンとの結合力を上回ると考えられる。シュウ酸鉄は淡黄色であるが、存在量がわずかであれば木材の色調の中ではその色を認識できない。

シュウ酸鉄は光安定性が低く、紫外光のエネルギーを吸収すると、シュウ酸と鉄イオンの結合が容易に切れる。このときそこにフェノール性物質が存在していると、再びこれと鉄イオンとが反応して黒色化合物を形成する。しかしそこにリン酸イオンが共存していると、フェノール性物質と鉄イオンとの反応よりも、リン酸イオンと鉄との反応が優先し、リン酸鉄を作る。リン酸鉄は光に安定である。これらをまとめると次のようになる。



リン酸二水素ナトリウムは弱酸性物質であり、シュウ酸処理後の材面を弱酸性に保つ。シュウ酸の代わりにリン酸を用いることも可能だが、シュウ酸と同様に材面が強酸性となるのでリン酸二水素ナトリウムのような弱酸性物質の併用が必要となる。なお、シュウ酸を全く用いずに、リン酸二水素ナトリウムのみでも、樹種によっては鉄汚染を除去できる。しかしこれを行うことができるのは、ごく初期の軽度な汚染に限定される。またベイスギの鉄汚染はシュウ酸での除去が困難である。このことから、鉄とフェノール性物質との結合力は、フェノール性物質の種類によって異なることが推測される。

3.5.3 鉄汚染の防止

発生した鉄汚染を除去する場合には、労力、時間、薬品代などの余分の負担が必要となる。したがって汚染除去よりも汚染を生じない方策を講じておくことが望ましい。そこでこのような汚染防止の方法について考える。防止策の骨子は次のようにまとめられる。

- ・ 鉄を含んだものに触れないような工夫をする。
- ・ 鉄イオンを捕捉する。
- ・ 鉄がイオンになるのを防ぐ。
- ・ 鉄製に代わる代替品を使用する。

木材の加工工程別に防止を検討すると次のようになる。

(1) 単板製造工程

原木煮沸工程では、煮沸用の丸太及びフリッチは、表面に付着している泥を煮沸前によく落とす。煮沸槽は鉄製を避け、ステンレス製又はコンクリート製とする。蒸気パイプはステンレス製又はチタン製が望ましいが、鉄を使う場合でも塗装したものを使う。使用する水に鉄イオンの含まれる場合は、EDTA二ナトリウムのような金属キレート剤又はリン酸二水素ナトリウムのような弱酸性のリン酸塩を溶かす。煮沸液をくりかえし使用する場合は木材の抽出成分が液の中に溶出する。そしてそこに鉄イオンが存在する場合は液が暗褐色となる。このような場合は、硫酸バンドと高分子凝集剤を加えて、鉄イオンと抽出成分を沈殿物とし除去しておくようにする。

スライサーの工程について、刃こぼれが生じたために鉄汚染が発生しそうな場合は、単板をEDTA二ナトリウムの水溶液につける。機械が冷えているために、凝縮水が単板表面に滴下する場合は、機械をヒーターで暖めるかまたは予め機械の表面を完全に塗装しておく。サイドドライブ方式によるLVL製造の場合、原木支持用の回転歯車はステンレス製にする。高含水の単枚をドライヤーへ搬送する工程で、単板が搬送ベルトの止め金具にさわるといった場合は、止め金具を塗装しておくかビニールテープで被覆する。

ドライヤーでの乾燥では、単板をのせる金網など生の単枚がふれるところは、できる限

りステンレス製のものにするとともに、熱風温度を140℃以上とする。熱風温度を高くすると表面の水の蒸散が速やかになるので汚染を生じにくい。また温度を高めることは、ドライヤーに付属する排風筒に、木材の酸性成分の溶け込んだ水分が付着するのを防ぐことになるので、筒の腐食劣化も抑えられる。

(2) 合板製造工程

合板用の接着剤は水溶性なので、接着剤の調合にあたっては、ほおろおびき、ステンレス製、プラスチック製などの容器を用いることが必要である。

加熱プレスによる接着でプレス盤の鉄による汚染が生じるときは、合板とプレス盤との間に熱伝導性のよいステンレス板、ジュラルミン板、クロムめっき鉄板などの金属板をはさんで圧縮する。

(3) 挽板の加工工程

未乾燥の挽板をスチールベルトで結束したときの、ベルトと板との接触面で生ずる汚染に対しては、ベルトが直接板に触れないよう木片或いは厚紙をはさんで結束する。またスチールベルトの代わりにプラスチック製のベルトを使う。

挽枚を防ばい剤の水溶液に浸漬して防ばい処理するとき、鉄槽を用いる場合には、鉄をむきだしにしたままにせず、内側に丁度入る大きさの槽を、塩化ビニール板で作って入れる。鉄槽の代わりに木製の槽を作り、この中に厚手のポリエチレンシートを敷いて使うのもよい。防ばい剤と反応しないことを確かめた上で、シュウ酸、リン酸、過酸化水素といった薬品を浸漬液の中に混ぜておくことも、ある程度の効果がある。

集成材の接着では、糊液の配合容器や塗布用の機器にできるだけ鉄分のないものを使う。

(4) 建築施工時

フローリングブロックを未硬化のコンクリートの上に金具で止めるときは、鉄分の少ないものを使うようにする。

フェンスや外壁の木材を釘止めするときは、ステンレス或いはしんちゅうの釘を使うようにする。鉄釘を使うときはカラーネイルを用い、打った後に釘の頭を塗装しておく。玄関ドアや木製窓を留める金具或いは金属製の金具についても銅、アルミニウム、ステンレスで作ったものを使うようにする。

敷居や柱などの表面をとの粉の擦り込みで仕上げるときは、使用する容器、水、布切れ、刷毛などに鉄分がないことを確かめる

(5) 家具の製造工程

目止め工程で、赤色系の目止めを必要とするときは酸化鉄以外の赤色素を配合した目止め剤を使う。やむをえず酸化鉄混入のものを使うときはEDTA二ナトリウムを混合して使う。

3.5.4 小 括

鉄汚染は微量の鉄の付着で生ずる黒色の汚染である。鉄は安価で耐久性のある金属であることからさまざまな機器や資材の原料として広く使われている。このため木材の鉄汚染は目にふれる機会が多く、変色トラブルの7割以上を占めている。汚染の発生事例、特徴、除去法、防止法などについて検討し、以下の結果を得た。

- (1) 汚染は製品を作る工程で発生するばかりでなく、製品を利用する過程でも生ずる。汚染は、木材、鉄、水の三者の共存により発生する。発生状況は、未乾燥の木材に鉄が接触する場合、イオン化した鉄の溶解水または表面の濡れた鉄が乾いた木材に接触する場合、木材と鉄とが乾いた状態で接触しているところに水が付着する場合、に大別できる。
- (2) 鉄汚染に類似するものに黒カビ汚染がある。両者は発生部位、鉄片の有無、汚染部の

盛り上がりの有無などにより、容易に判別できる。

- (3) 鉄汚染の除去にはシュウ酸の塗布が最も効果がある。しかし酸やけで赤くなったり光にあたってもとの黒色に戻ったりするという欠点がある。後者の光による色戻りには紫外光と酸素が大きく関与している。
- (4) シュウ酸を使用したときの前記の二つの欠点を同時に解決する方法として、シュウ酸添着後の材面にリン酸二水素ナトリウのような弱酸性合リン無機塩を添着すると効果がある。リンは鉄と結合して光に安定な化合物を生成するものと思われる。
- (5) シュウ酸とリン酸二水素ナトリウを併用した材の光変色の挙動は、汚染のない材のそれとほぼ同じである。またポリウレタン塗装の塗膜付着力測定では障害は認められない。
- (6) 汚染を防止するには、できるかぎり鉄を含有しないもので代替し、どうしても鉄含有品を使う場合には直接両者が接触しないように非鉄板を入れるか、あるいは全体に塗料を塗るなどして水の侵入を防ぐようにする。

3.6 アルカリによる変色

木材にアルカリが付着するとアルカリ汚染とよばれる褐色の変色が生じる。一次加工の工程よりも、製品利用の過程で生ずることが多い。そこでこの汚染の発生、除去、汚染防止について検討する。汚染発生には次のようなものがある。

- (1) コンクリートは強アルカリ性であり、コンクリートと木材が水の存在下で接触するとアルカリ汚染を生じる。フローリングブロックはコンクリートの上に貼着されるが、施工使用後に、フローリング床の上に大量の水がこぼれると、その水はコンクリートまで浸透する。コンクリートに達した水はアルカリ性となり、床上が乾くに従ってフローリングにしみ上がり、木材のフェノール成分と反応して茶褐色の汚染を形成する。水が多い場合は、フローリングの表面にまでしみ上がる。
- (2) 建物の基礎や橋げたをコンクリートで作るときは、型枠用の合板で囲いを作り、この中に未硬化のコンクリートを流し込んで固める。この合板はほとんどが南洋材で作られている。表面材の樹種によっては、コンクリートのアルカリの水と接触したとき、材の抽出成分が溶け出し、その水の色が赤褐色になる。着色水は、一部はコンクリート硬化のときに内部に取り込まれ、残りは型枠の隙間から下へ流出する。
建物の基礎の場合、通常は、コンクリートの基礎は土と接するので上述の隙間から流出する着色水の行方はまったく問題とならない。しかし基礎の構成によっては地上高 1m にコンクリート基礎があり、その下にブロックが配置されているという場合もある。この場合は着色水がブロックの表面を流れることになり、灰白色のブロック表面に赤褐色の流出跡が筋状に残る。一方、このような合板に接触して固まったコンクリートの表面は、アルカリで着色した水の色とコンクリート自身の灰色のために黒褐色となる。
- (3) 石綿スレート板や珪酸カルシウム板は不燃性の板として建材に使われる。これらはアルカリ性の無機質で化粧性に乏しいことから、内装材に使うときには木目のきれいな単板をその上に貼ることが多い。このような場合に水性接着剤を使用すると、基材のアルカリが接着剤の水分に溶け、単板の成分と反応して単板に褐色のしみを作ることがある。

3.6.1 汚染の除去

汚染がごく表面に限られる場合は、プレーナー又はサンダーで研削する。しかし、内部まで深く入っている場合は化学反応による除去が必要である。

[実験方法]

上述(2)の、型枠用合板と未硬化のコンクリートとの接触で生じた赤褐色着色水によるブ

ブロック表面汚染を除去するために、水酸化ナトリウム、過酸化水素水、次亜塩素酸ナトリウム、さらし粉の水溶液を常温で塗布し、その効果を比較した。

また南洋材40種類の単板に、セメント1に5倍量の水を加えて得た上澄み液を塗布し、着色の有無を調べた。

[結果および考察]

第20表に脱色結果を示す。表面が凹凸であるため着色の判定は肉眼によった。ブロックは耐酸性に乏しいため、アルカリ性の薬剤が対象となる。着色水はブロックの表面を流れるため、窪みの部分にも深く入っている。水酸化ナトリウム水溶液の塗布では着色物質はほとんど溶出しなかった。変質して難溶性になっていることが推測された。漂白剤による酸化分解では、弱アルカリ性の過酸化水素水では顕著な効果が得られなかったが、強アルカリ性の次亜塩素酸ナトリウムとさらし粉には明瞭な効果が認められ、塗布後数分の放置で脱色された。漂白分解に伴って若干泡立つため微細な空隙にもよく浸透していった。

40種類の南洋材についてセメントの水抽出液を塗布して着色の有無を調べたところ、メラピー、マニルトア、ポメティア、アルトカルプスが顕著な着色を示した。

第20表 木材のコンクリートアルカリ着色物質が付着したブロックの脱出
Table.20 Decolorizing of alkali soluble substances of wood stuck on concrete block when coated with water solution of various chemicals

塗布薬剤 Coated chemicals	脱色効果 Effect
2% サラシ粉水溶液 Ca(OCl) ₂	○
5% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 NaOCl	○
15% 過酸化水素水 (pH 10) H ₂ O ₂	△
10% 水酸化ナトリウム水溶液 NaOH	×

○：完全に脱色 Very good △：やや脱色 good ×：ほとんど脱色せず Poor

3.6.2 汚染の防止

床板へのコンクリートアルカリ水のしみ上がり防止に対しては、床板と下地コンクリートとの間に発泡シートやたる木を介在させ、直接接触するのをさけるようにする。

コンクリートの硬化に型枠用合板を使うときは、セメントのアルカリで着色しない樹種の合板を用いるか、或いは耐アルカリ性の塗装をした合板を用いる。また前述のようなブロック汚染については、予めブロック表面をビニールシートで被覆しておき、この上を着色水が流れるようにする。

化粧単板をアルカリ性無機質板に接着する場合は、フィルム状の接着剤を使うか又はアルカリ止めシーラーを無機質板に塗布してから接着する。水性接着剤で直接貼る場合は、糊液粘度を上げる、水の配合量を少なくする、単板の含水率を低くする、圧縮の時間と圧力を下げるといったことを許容される範囲で行う。

3.6.3 小 括

- (1) アルカリ汚染はアルカリ性物質と木材とが水の存在下で接触するときに発生する。汚染の発生状況を見ると、コンクリート床上に施工したフローリングへの水のしみこみ、

- アルカリ性無機質板への水性接着剤によるつき板接着，コンクリート硬化過程での型枠合板からの着色水の流出，などのように木製品の利用あるいは二次加工時に認められる。
- (2) 汚染の除去手段としては，研削，漂白剤による分解などがある。ブロック表面への木材着色物質付着の場合には次亜塩素酸塩のようなアルカリ性漂白剤で分解除去するのが最適である。
- (3) 汚染の防止は，プラスチックフィルムや発泡シートを介在させたり，薄い塗膜を形成させたりして，アルカリ性物質との直接接触を避けるようにする。また水が媒体となって接触する場合には，水の使用量をできるかぎり抑えるようにする。

3.7 酸による変色

酸による変色は，木材に酸が付着して生ずるもので酸汚染と呼ばれる。木材加工や利用の工程で酸性物質が用いられる機会は少ないので，発生件数も少ない。さまざまな木材加工工程や製品利用の過程で見聞した酸汚染の発生を，除去と防止も含めてまとめると以下になる。

アミノアルキッド塗料は，塗膜の耐摩耗性にすぐれた安価な塗料としてポリウレタン塗料とともに木材に汎用されている。この塗料は液混合型であり使用直前に硬化剤を添加する。使用する硬化剤は，強酸のパラトルエンスルホン酸である。硬化剤の配合量を多めにして塗装をし，直射日光下で使用するような場合，樹種によっては材面が赤変することがある。

ケヤキは木目がきれいで高価な材なので，うす化粧単板にして使うことが多い。しかし鉄汚染が発生しやすくフリッチの表面は黒変しやすい。このためスライサーにかける前に予めフリッチをしゅう酸水溶液に浸漬することが行われる。このスライス単板を台板の上に貼ると，シュウ酸水溶液に接触していた単板の端面が赤くなるが多い。

ユリア樹脂接着剤は適度の耐水性を有するため，安価な木材用接着剤として汎用される。この接着剤の使用にあたっては使用直前に硬化剤として塩化アンモニウムを配合するが，この薬剤は少しずつユリア樹脂接着剤中の未反応のホルムアルデヒドと反応し塩酸になる。これを使用した合板接着の場合，樹種によっては表層単板が赤変することがある。

3.7.1 汚染の除去と防止

汚染の除去については，ごく表層の汚染の場合は，プレーナーやサンドペーパーで研削する。内部に深く入っている場合は完全な除去はむづかしいが，漂白剤による分解あるいはアルカリによる中和である程度の除去は可能である。漂白の場合は，酸性下で活発な分解を示す亜塩素酸ナトリウムの使用が好ましいが，過酸化水素や次亜塩素酸塩も使用できる。水溶液として塗布するが，材面が強アルカリ性にならないように注意する。

汚染の防止については，酸硬化型の塗料や接着剤を使う場合は，硬化剤の配合量を最小限度に抑えることが大切である。また加熱接着にあたっては，調合接着剤の粘度を上げる，塗布量を少なくする，単板水分を下げる，圧縮時の圧力や温度を下げる，などを行って調合接着剤の単板への浸透を防ぐ工夫をする。また，鉄汚染除去のためにシュウ酸を使った場合は，十分な水洗を行うかまたはリン酸二水素ナトリウムを添着しておく。

3.7.2 小 括

- (1) 酸変色は木材に酸性物質が添着して生ずる汚染であり，発生の原因としては，酸硬化型の接着剤や塗料の使用，あるいは鉄汚染の防止や除去に使用したシュウ酸の残存などがある。
- (2) 除去については，物理的な研削や漂白剤の使用で，ある程度可能である。

(3) 防止については、酸性硬化剤の使用量は最小限にする、調合接着剤粘度を下げる、材面に付着した酸は十分水洗するなどのことを行って、最終的な酸の付着残存量をできるだけ少なくする。

3.8 酵素による変色

樹木には、数多くの代謝系に関与するさまざまな酵素が存在する。これらの酵素のいくつかは伐倒後の木材の中でも活性を保ちつづける。リンゴの皮をむいてしばらく置くと表面が茶色になる。これはリンゴに含まれるフェノール性物質が酸化酵素の働きで、空気中の酸素によって酸化されるためである。木材でもこれと同じような現象が起こり、製材或いは単板の製造の工程で材面の組織が空気中の酸素にふれると、材内の活性な残存酵素が働き、材面の色が変わることがある。呈する色は樹種によって異なる。ここでは木材加工工程での酵素変色の発生、その除去と防止について述べる。

シナは合板製造に汎用されるが、ロータリースライサーで単板に切削した後、未乾燥のまま放置すると、数時間後に材面が黄茶色に変色することが多い。この変色はオレンジステインと呼ばれる。スライサーの刃こぼれ部分に接触したところは特に強く着色し、筋状の変色汚染となる。

高級箸の天そばは白色のトドマツやエゾマツの天然材を原料とし、これをみかん割りして挽板にした後、箸の形にして乾燥する。辺材は含水率が高く生活組織であるが、この部分は乾燥するにしたがって表面が黄変することが多い。第21表にその色調を示した。製箸担当者の話によると、通常の工程では辺材から成形した箸の約3割はこのような変色になる。30程度の湿度の高い状態で水分が徐々に抜けて行くとき、黄変は顕著になる。

スギは和風建築の内装材として高価に取り引きされる。スギには、立木時にすでに黒色になっている材と、挽材直後は鮮やかなピンク色だが、未乾燥のまま数時間も置くと真っ黒になる材とがある。黒心と呼ばれるものがこれであり、後者は造林スギにみられる。造林スギの場合、製材工場に入ってきた原木の3割近くが黒心材のときもあるという。この黒色はシュウ酸ではまったく脱色できないので、鉄汚染とは容易に区別できる。

同じような現象は製材直後のハンノキで観察され、空気との接触材面は赤茶色となる。

第21表 トドマツ辺材割箸黄変部の色調
Table 21. Color of yellowish part of todomatsu (*Abies sachalinensis*) sapwood

L	a	b
黄変部 Yellowish part	80.5	3.7
健全材部 Unstained part	81.6	3.6

3.8.1 汚染の除去

上記の黄色汚染はごく表層の汚染であるため、アルカリ性過酸化水素や亜硫酸水素ナトリウムの水溶液塗布で簡単に脱色できる。割箸の場合は食品材料であるために安全性が要求されるが、これには熱水抽出が最適である。沸騰水に5分間浸漬するだけで黄変部分のみが脱色され、材特有の色は保持される。

スギの黒心は材面から数ミリの深さまで達することもあるため、完全な脱色は容易でない。漂白剤を用いその水溶液の濃度を高めて脱色すると、表面は淡色化されるものの同時に材本来の色も損なわれる。その一方で、材内部の黒色はそのまま残存している。

3.8.2 汚染の防止

酵素による変色を防止するには、酵素が作用しない環境を作るか酵素を変性すればよい。酵素が活動するためには、環境が弱酸性で中程度の温度（30～60℃）であること、媒体としての水が存在していることなどが必要である。また酵素は蛋白質であり、熱や化学物質の作用で不可逆的な変化を受ける。したがってこれらのことから、急激な加熱、強酸またはアルカリ性物質の添着、急速乾燥、低温保存などの方法が防止策として考えられる。

(1) スギの黒心

スギの黒心を予防するには、製材が柱やかまのいのような厚みのあるものであるため、物理的な手法である急速な加熱や乾燥の方法を用い難い。そこで化学的な手法である薬剤の塗布を考える。

[実験方法]

人工林から伐採し土場に集積したスギ丸太について、その木口面が黒くなっているものを選び、これを製材した後すぐにその心材の挽板に、第22表に示す薬剤の5%水溶液を50 g/m²の割合で塗布した。そして室温に放置して風乾し、変色抑制効果を肉眼で判定した後、一部の材について光電色彩計で材色を測定し、Lab系で表色した。

[結果および考察]

抑制効果の有無を第22表に示した。本来の材色をできるだけ損なわず、使用薬品が安価であるという点から、リン酸、硝酸、ギ酸の水溶液塗布がよい。酸の効果は材面のpHを下げて酵素が作用しない状態にするものである。塩酸やシュウ酸は材を白くする傾向があった。エチレンジアミン四酢酸（EDTA）のナトリウム塩やニトリロ三酢酸（NTA）のアンモニウム塩も効果がある。このキレート剤の効果は、基質のフェノールの変性あるいは補酵素の金属イオンの補集に基づくと思われる。リン酸とEDTAの塗布後の色調を第23表に示した。使用したキレート剤は中性であり、酸の使用に比べ材面の荒れが少なかった。薬剤の塗布にあたっては、あらかじめ黒心になる材を見分けることが必要であるが、これは原木の木口面がすでに黒色になっていることから容易に判別できる。実際のやり方としては製材後すぐに薬剤水溶液を刷毛で塗布するか薬液浸漬槽の中に入れる。生材への水溶液の添着なので材中への薬剤浸透も良好である。

(2) トドマツ辺材の黄変

[実験方法]

トドマツ辺材の柵目材から調製した未乾燥の割り箸を、沸騰水に1～20秒間浸漬した後、30℃で関係湿度90%の状態に放置して黄変の有無を調べた。また電子レンジに1～5分間入れたものについても同様に黄変の有無を調べた。

[結果および考察]

その結果、沸騰水中への10秒以上の浸漬と、マイクロ波での1分以上の照射には黄変が認められなかった。黄変防止方法としては、このほか、材表面のpHをアルカリ性または強酸性に変える、高速の冷たい風で乾燥するといった方法も考えられる。箸が食品材料であることや生産工程の効率を考慮すると、熱による変性処理がよい。

具体的なやり方としては箸の形に挽き割った後、まず辺材と心材に分ける。辺材は含水率が高くぬれ色を呈しているため、辺材と心材の分別は容易である。分けた辺材は煮沸の工程へ移す。一方、心材は含水率が低く変色を発生しないので、そのまま乾燥工程に移す。辺材は煮沸水の中に10秒程度浸漬して酵素を失活させるが、このとき水量が少ないと、投入した箸のために温度が時下して防止効果が得られない。水量と箸の投入量とに注意し、

第22表 各種薬剤添着によるスギ黒心の予防効果
 Table 22. Prevention effect of blackish change of cedar (*Cryptomeria japonica*) by use of chemicals

添着薬剤 Coated chemical	効果 Effect
リン酸 H ₃ PO ₄	○
硝酸 HNO ₃	○
ギ酸 HCOOH	○
硫酸 H ₂ SO ₄	×
塩酸 HCl	△
シュウ酸 (COOH) ₂	○
酢酸 CH ₃ COOH	×
ホウ酸 H ₃ BO ₃	×
アスコルビン酸 VitaminC	△
尿素 Urea	×
ホルマリン HCHO	×
亜硫酸水素ナトリウム NaHSO ₃	×
EDTA ナトリウム EDTA-2Na	○
NTA ニアンモニウム NTA-2NH ₃	○

各薬剤 5% 水溶液を 50 g / m² 塗布
 Coated amount of chemicals: 50 g / cm² of 5% water solution

○：完全に効果あり △：やや効果あり ×：効果なし
 Very good good poor

第23表 薬剤添着によるスギ黒心の予防
 Table 23. Color of cedar (*Cryptomeria japonica*) determined after coating with chemicals for prevention of blackish change

薬剤添着後の色調 Used chemicals	L	a	b
5%リン酸水溶液塗布後 5% H ₃ PO ₄	57.6	10.9	20.8
5% EDTA ナトリウム水溶液塗布後 5% EDTA-2Na	55.5	10.2	20.2
健全材 Sound part	53.1	12.3	20.4
黒心材 Blackish part	25.2	3.5	4.8

薬剤塗布量：50 g / m²
 Coat weight

沸騰状態が常に保持されるようにする。煮沸水浸漬後は、心材とは別にして乾燥する。従来法では辺材をこのように前処理することなく、辺材と心材を一緒にして乾燥していた。そのため、心材は必要以上の時間乾燥されていた。上記のような分離法を用いると、心材の乾燥時間を短縮できる上、黄変辺材の選別、その脱色処理、再乾燥の手間などが不要になるので、工程が大いに合理化される。なお乾燥は割れや反りを防ぐ意味からできる限りゆっくり行う。

(3) シナノキのオレンジステイン

[実験方法]

製材直後のシナノキの板に、第24表に示す薬剤を添着量が0.1, 1, 5g/m²となるように水に溶かして塗布し、30分 に放置して変色の有無を判別した。

[結果および考察]

結果を第24表に示す。酸、還元剤、キレート剤の塗布に効果が認められる。酸の塗布では量が多すぎる場合には逆効果となる。薬剤添着量は1g/m²程度が望ましい。なおトドマツ辺材と同様に沸騰水浸漬も有効である。

第24表 薬剤添着によるシナノキのオレンジステインの予防効果
Table 24. Prevention effect of orange stain of basswood (*Tilia japonica*) by use of chemicals

添着薬剤名 Coated chemicals	添着量 Coat weight (g/m ²)		
	0.1	1	5
塩酸 HCl	○	□	■
硫酸 H ₂ SO ₄	◎	◎	■
リン酸 H ₃ PO ₄	○	◎	■
次亜リン酸 HPH ₂ O ₂	○	□	■
硝酸 HNO ₃	○	◎	■
ホウ酸 H ₃ BO ₃	×	×	○
ギ酸 HCOOH	×	×	○
酢酸 CH ₃ COOH	×	×	×
シュウ酸 (COOH) ₂	○	◎	■
アスコルビン酸 VitaminC	×	○	◎
ベンゼンスルホン酸 Benzenesulfonic acid	×	◎	■
塩酸セミカルバジド Semicarbazide-HCl	×	○	○
亜硫酸水素ナトリウム NaHSO ₃	◎	◎	◎
亜硫酸ナトリウム Na ₂ SO ₃	○	○	◎
次亜リン酸ナトリウム NaPH ₂ O ₂	×	×	×
亜硝酸ナトリウム NaNO ₂	×	×	×
ホルムアルデヒド HCHO	×	×	◎
ユリア Urea	×	×	×
チオ尿素 Thio-urea	×	×	◎
EDTAニナトリウム EDTA-2Na	○	◎	◎

×：効果なし ○：やや効果あり ◎：効果あり
Poor Good Very good

□：新たな変色が少し認められる。
Another discoloration occurred a little.

■：新たな変色がかなり認められる。
Another discoloration occurred largely.

3.8.3 小 括

- (1) 酵素による変色の発生は、トドマツ辺材割箸、シナノキ単板、スギにみられた。
- (2) 変色の除去については、黄変は漂白剤の塗布や沸騰水への浸漬で簡単に除去できる。黒心の除去は困難であり、漂白剤の使用では本来の材色まで損なう。
- (3) 変色の防止については、酵素の作用しない環境を作るかまたは酵素を変性することである。黄変は沸騰水にごく短時間浸漬するだけで除去できる。黒心は酸またはキレート剤の塗布で防止できる。割り箸の製造工程に沸騰水浸漬による黄変防止の処理を取り入れると工程の合理化が可能となる。

3.9 微生物による変色

木材の構成成分の4分の3は炭水化物であり、未乾燥の材は適度の水分を含んでいる。このため木材、とくに生材を一定の条件下に放置しておくと、微生物が繁殖する。このような場合、変色や強度低下を伴うことが多い。変色をもたらす微生物は好気性菌であるため酸素が不可欠である。変色の原因物質は、菌体自身の色素または菌の分泌物と木材成分との反応で生じた着色生成物と考えられている。

微生物によって引き起こされる変色は、利用する立場からは汚染である。ここではさまざまな木材加工工程で経験した汚染の発生、汚染の除去、汚染の防止について述べる。

汚染の発生としては、高温多湿の日に、製材直後の板を積み重ねておくと赤、茶、黒などさまざまな色のカビのかたまりが材の表面に一夜にして出現する。スライスした単板を未乾燥のまま輸送すると、カビやバクテリアによる変色が材面に多数発生する。また、丸太を野積みしておくと木口から茶褐色や灰褐色の変色が辺材や心材を問わずに入ることがある。これは担子菌による汚染であり材の強度も低下する。同じ丸太の貯木でも辺材のみに青い変色が入ることがあるがこの場合は強度低下がない。

3.9.1 汚染の除去

[実験方法]

黒カビで汚染された0.6mm厚のキリの化粧単板を、2または4%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬し、水洗脱色して、健全材の色に近づけることを試みた。脱色後の材色を光電色彩計で測色しLab系で表色した。

第25表 次亜塩素酸ナトリウム水溶液による黒カビ汚染キリ材の脱色
Table 25. Decolorizing of paulownia (*Paulownia tomentosa*) stained with black mold by use of NaOCl

処理 Treatment	L	a	b
4%液に1時間浸漬 Immersion in 4% solution for 1 hour	70.5	0.9	16.3
2%液に約1分浸漬し一晚堆積 Immersion in 2% solution for 1 minute and then overnight pile	67.2	3.5	15.9
健全材 Unstained part	63.5	5.4	12.5

[結果および考察]

次亜塩素酸ナトリウムは安価なアルカリ性の漂白剤であるが、キリの黒カビ汚染は第25表にみるようにこの2%液に1分間浸漬して一晩堆積しておくだけで除去できる。カビの汚染はごく表層なのでこのような軽度な漂白のほかプレーナーによる研削でも十分除去できる。なお担子菌による汚染は材内に深く入る汚染であるため一般には除去が困難だが、しかし、カツラやシナノキのような薬剤浸透性のよい材の汚染は、漂白剤の塗布又は浸漬で脱色できる。

3.9.2 汚染の防止

微生物の繁殖には水、空気、適度の暖かさ、栄養物が不可欠である。したがって汚染を防止するには、これらが一つでも満たされないような条件や環境を作り出せばよい。このうち栄養物は木材そのものである。微生物の種類によって相違はあるが、一般的な成育条件は温度が3~40℃、湿度は90%RHであり、好ましい木材の含水率は20~150%である。

(1) 生育阻害物質の添着

木材が栄養物として働かないようにする。具体的には、生育を阻害する防腐剤あるいは防カビ剤を、塗布、スプレー、浸漬、加圧注入などにより木材に添着する。使用薬剤は材を着色しないこと、人体に対する毒性の少ないことを中心に選択する。有機スズ化合物、有機ヨウ素化合物などは有機溶剤可溶であり、材への浸透性も高い。防腐処理は製材後、できるだけ速やかに行う。処理材を屋外へ出す場合は、処理後少なくとも一日は雨や日光にあてないようにする。

(2) 物理的手段による生育の抑制

微生物の繁殖に必要な水、空気、適度の暖かさのいずれかを、生育に必要な量以下にする。水に関しては、製材後の生材は風通しをよくして積み重ね、速やかに人工乾燥工程へ移す。スライス単板はすぐにドライヤあるいは高周波で乾燥する。高周波乾燥の際にはひび割れを防ぐため結束する。空気に関しては、丸太の貯木を水中或いは散水で行い、酸素の侵入を阻止する。適度の暖かさに関しては、冬期に雪が確保できる場合はプラスチック発泡体或いは鋸屑で断熱した雪穴の中に原木を保存する。スライスした化粧単板は低温室に保存する。

(3) 菌の侵入阻止

丸太の木口からの菌の侵入を阻止するには木口を被覆する。伐採後製材するまでは、山からの澱出や運澱などのために1か月近い期間がある。そこで、山で伐採後直ちに木口の処理を行う。防腐剤を塗布した後、発泡性ポリウレタンのような割れ止め塗料を塗り重ねておく。

作業場を常に清潔に保つことも大切である。腐朽材や木端、木くずなどは常に取り除く。また理想的には紫外線殺菌灯を無人の夜間に照射し、定期的に殺菌剤を散布するようにする。

3.9.3 小 括

- (1) 木材に変色をもたらす微生物は、カビと担子菌が主である。前者は高温多湿のときに頻発する。後者は野積みにした丸太の木口や割れ目から内部に侵入する。
- (2) カビ汚染はアルカリ性漂白剤である次亜塩素酸ナトリウムで容易に脱色できる。
- (3) 防止には水、空気、適度の暖かさ、栄養物のいずれか一つをカットする。防腐剤の塗布、速やかな乾燥、原木の雪中貯木、低温での保管などを行う。また作業環境を常に清潔に保つことも大切である。

3.10 樹脂による変色

樹脂による変色は木材中に存在する樹脂が材表面に参出ないしは拡散して生ずる変色である。つき板や乾燥の不十分な挽板に見られ、加工工程ばかりでなく製品としての使用時にも発生することがある。ここではさまざまな木材加工や製品利用で体験あるいは見聞した樹脂の参出の発生、除去、防止について述べる。

樹脂の参出の発生のうち木材加工工程に関連するものとして、エゾマツやカラマツなどのマツ科の材を製材すると、挽板の材面に淡黄色の粘着物が斑点あるいは筋状となつてしばしば出現する。またスライサーを使ってクルインやヒノキの単板を剥いたときにも、黄色から褐色の濡れ色のしみがしばしば出現する。ダフリカカラマツは年輪幅が狭く材も硬くて傷つきにくいので、家具材として使用される。家具の製造工程において、人工乾燥後に所定の厚みに切削し、組み立てて塗装前の研削を行ったとき、突然ヤニつぼが出現して材面が茶褐色の濡れ色となることがある。

上述の材では、幹軸方向あるいは放射方向に樹脂道が存在し、局部的な樹脂の滞留部分もあるため、製材あるいは切削によってこれらの樹脂道が開口し、そこに存在していた樹脂が材面に参出し拡散する。樹脂はテルペン類を主とするさまざまな物質の混合物であり、個々の物質の融点や沸点は異なる。参出した混合物の樹脂は、時間が経つにしたがい低沸点成分を揮散し、流動性を失う。

ミズナラやヤチダモでは、ガム状物質が茶色になって道管に存在している。これは常温での流動性がないため、拡散はしない。

製品使用時に関連する発生では、カラマツ乾燥材を塗装して作った椅子を、暖房器具のそばで使用し、塗膜を破って黄色の樹脂が斑点状に参出した。また家の建築の際に、エゾマツの正角材を柱材として使用した場合に、樹脂が材面から参出し流出しはじめた。

3.10.1 汚染の除去

除去法としては、物理的手法と化学的手法が考えられる。

[実験方法]

樹脂の参出した0.5mm厚ヒノキ単板およびカラマツの挽板の表面を、各種の有機溶剤の含浸布で拭くかまたは溶剤に浸漬して、除去効果を比較した。除去後の材色をLab系で測定した。

ダフリカカラマツの挽板のヤニつぼの樹脂を除去し平滑な面とすることを溶剤抽出と樹脂の固化、パテ埋めなどにより検討した。

ガム状物質が道管に沈着している1mm厚ミズナラ単板を界面活性剤の水溶液に浸漬し、加温して、ガム状物質の除去の有無を調べた。

第26表 樹脂参出ヒノキ単板のメタノール浸漬による脱脂前後の色調
Table 26. Color of Japanese cypress (*Chamaecyparis obtusa*) determined before and after removal of resin with methanol

	L	a	b	彩度 Saturation
脱脂前 Before	59.6	10.4	21.4	23.8
脱脂後 After	62.2	8.5	19.4	21.2

0.5mm厚ヒノキ単板を液比1:10で24時間浸漬
Veneer of 0.5 mm thickness was immersed for 24 hours at liquid ratio 1:10

[結果および考察]

ヒノキの樹脂はメタノールやエタノールなどのアルコール系溶剤に最もよく溶けた。第26表は0.5mm厚のヒノキ樹脂参出単板をメタノールに浸漬したときの溶出前後の色調である。樹脂の溶出によって明度の上昇と彩度の低下が認められ、ぬれ色の消失したことがわかる。溶出液には着色は認められず、またメタノール浸漬で本来の材色よりも明るくなることはなかった。アルコール以外にメチルエチルケトンやアセトンにもよく溶けた。

カラマツの樹脂はアルコールよりもヘキサンやトリクロロエチレンによく溶けた。材に厚みがあって参出量が多い場合には、金属べらでできるだけかき取ってから、溶剤で拭き取るのが効果的であった。

ダフリカカラマツのヤニつぼの樹脂の除去については、スパーテルでできるだけ掻き取ったあとヘキサンもしくはアセトンを注入して残余物を溶かし、布に吸収させた。しかしまだ微細な隙間に除去できないものが存在していたため、ビニルウレタン接着剤の硬化剤であるイソシアネートをトルエンに溶かしてヤニつぼに入れ、つぼの内側の材面を固化させた。固化後、材と同色のパテかまたは木目の一致する材の小片でつぼを埋めて平滑にした。イソシアネートは水酸基をもつ物質との反応性が高く、樹脂中の成分や木材本体との反応が予想される。ダフリカカラマツの家具部材やエゾマツの柱材のように表面の平滑性が要求される場所でのヤニつぼの出現に対しては、このような処理が有効である。

ガム状物質の詰まったミズナラ材を、非イオン系界面活性剤であるポリエチレンオキシドの1%水溶液に浸漬し、80℃で30分間加熱するときれいに溶脱できた。第27表にはこの脱脂前後の色調を示したが、表からわかるように除去によって明度が大幅に向上した。

第27表 ミズナラ道管ガム状充填物のポリエチレンオキシド水溶液浸漬による除去
Table 27. Removal of gummy substances filled in vessel of oak (*Quercus crispula*) with 1% polyethylene oxide solution

	L	a	b
脱脂前 Before	45.0	8.6	16.1
脱脂後 After	59.5	6.5	18.3

1mm厚ミズナラ単板を液比1:10で80℃で30分浸漬

Oak veneer (1mm thickness) was immersed for 30 minutes at 80℃ at liquid ratio 1:10

3.10.2 汚染の防止

変色の防止法として、水蒸気蒸煮と加熱または減圧とを組み合わせる樹脂の低沸点成分を共沸により取り除く脱脂処理、および塗膜を形成させて参出を抑制する塗装を検討した。

(1) 脱脂処理

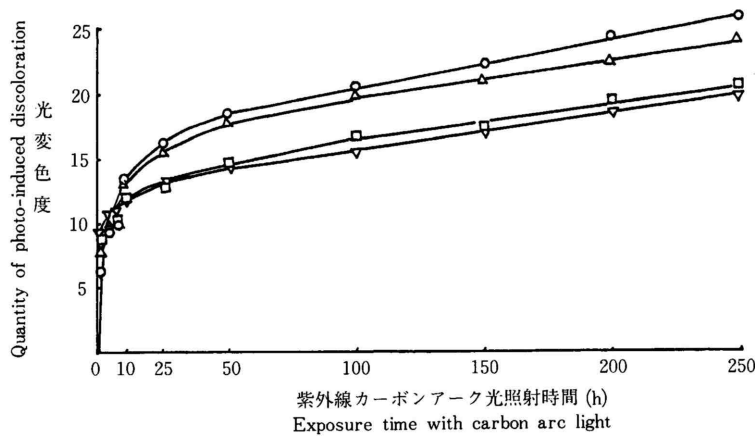
厚さ×幅×長さ=2.5×11×45cmのカラマツの挽板を供試材とした。水蒸気蒸煮と加熱を組み合わせる処理(SH)として、材を常圧水蒸気で2時間蒸煮した後、130℃で6時間熱風で加熱した。また水蒸気蒸煮と減圧を組み合わせる処理(SV)として、真空乾燥機に材を入れ、常圧水蒸気で2時間蒸煮したあと、保温状態のまま730mmHgに減圧して30分間保持する操作を3回繰り返した。SVでは処理に先立って1%トリエチルアミン水溶液に30分間浸漬する処理も行った。処理後の材について、材色をLab系で測色し、天乾材との色差を変色度と同様にして算出した。また紫外線カーボンアーク光のフェードメータで照射し、材色を経時的に測定して変色度を算出した。

第28表 脱脂カラマツ材の色調

Table 28. Color of larch (*Larix leptolepis*) determined after removal of resin

No	供試材の種類 Used way	L	a	b	天乾材との色差 Colore difference with ①
①	天乾材 Natural seasoning only	66.0	8.9	21.8	
②	S H 処理材 Treatment with SH	63.3	9.3	21.8	2.8
③	S V 処理材 Treatment with SV	58.8	9.9	21.4	7.3
④	アミン浸漬 + S V 処理 Treatment with amine and SV	58.2	8.9	20.7	7.8

- (処理条件) ②: 常圧水蒸気で2時間蒸煮後, 130℃で6時間加熱。
 ③: 蒸圧水蒸気で2時間蒸煮後730mmHgに減圧し30分間保持。これを3回繰り返す。
 ④: 1% トリエチルアミン水溶液に30分間浸漬後, ③と同じ処理をする。
 ②: Steaming 2 hours at 1 atm and then heated at 130℃ for 6 hours
 ③: Steaming 2 hours at 1 atm and then kept for 30 min under 730 mmHg.
 ④: Immersion in 1% triethylamine solution for 30 min and then followed by ③.

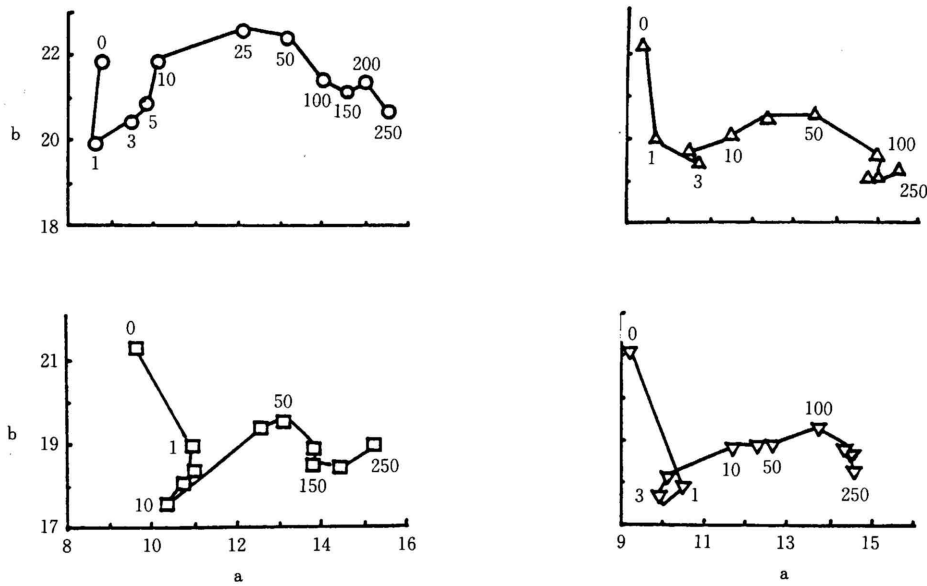


第47図 カラマツ脱脂材の光変色度
 Fig. 47. Photo-induced discoloration of the resin-removed larch (*Larix leptolepis*)

- : 天乾材
 Natural seasoning
 △: SH 処理材
 Treatment with SH
 □: SV 処理材
 Treatment with SV
 ▽: アミン浸漬 + SV 処理材
 Treatment amine and SV

[結果および考察]

SHおよびSVの処理とも樹脂の滲出はなかった。処理に伴う材色の変化は第28表に示す通りであり, 処理によってやや明度が低下し暗色化する。しかし脱脂処理後の材色を基準としたこれらの光変色度は, 第47図にみるようにコントロールの天乾材より小さく, 変色の方向は第48図にみるようにいずれも赤みが増す方向に向かうので, 長期間使用する場合にはコントロール材と同一の色調になる。



第48図 カラマツ脱脂材の光変色に伴うクロマティネス指数 a および b の変化
 Fig. 48. Change of chromaticness index a and b of the resin-removed larch (*Larix leptolepis*)

- : 天乾材 △ : SH 処理材
 Natural seasoning Treatment with SH
 - : SV 処理材 ▽ : アミン浸漬+SV 処理材
 Treatment with SV Treatment with amine and SV
- 図中の数字は紫外線カーボンアーク照射時間を示す。
 Numerals in figure show irradiation hour with carbon arc light

(2) 塗装による滲出抑制

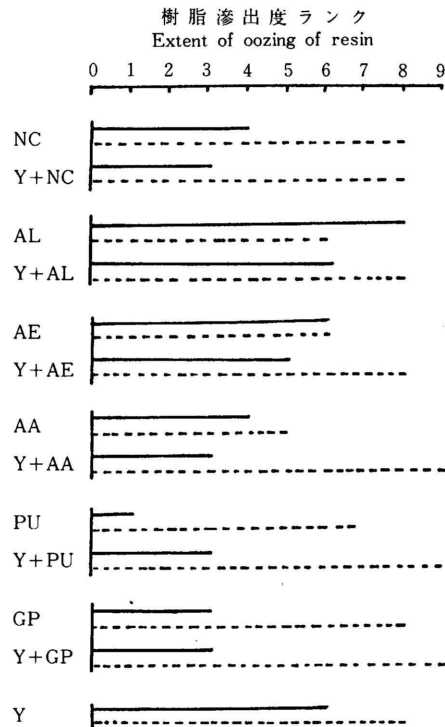
[実験方法]

材面からの樹脂の滲出が顕著なカラマツ製材について、これを天乾して鉋削し、第49図に示す 6種類の汎用性木工塗料で塗装した。各塗料とも塗装回数は 3回としたが、初めの 1回をポリウレタン系のヤニ止めシーラーで置き換える塗装も行った。塗装材はガラスで被覆した暴露架台に入れ夏期 3か月間、日光暴露を行って樹脂の滲出度を測定した。滲出度は滲出面積から10ランクに分けて評価した。

[結果および考察]

結果を第49図に示した。図から、溶剤が揮散するだけで塗膜が形成されるアクリル塗料以外は、塗装によって滲出が抑制されることがわかる。また各塗料とも塗装回数 3回のうち、初めの 1回をポリウレタン系のヤニ止めシーラーで置き換えた場合、樹脂の滲出量はさらに抑えられることがわかる。塗料別にみるとポリウレタンの抑制力が高いことがわかる。この塗料はイソシアネートを硬化剤として使用している。

第49図の試料にはとくに樹脂分の多い材を選び、これを天乾しただけで使用した。建築内装材や家具材に木材を使用するときは人工乾燥処理材を使うのが通例である。したがって樹脂分の滲出の少ない材を使うことになり、その塗装にあたってポリウレタン塗料を使うようにすれば、樹脂滲出はかなり抑えられることが推定できる。



第49図 カラマツ天乾材に対する各種塗料の樹脂滲出抑制効果
Fig. 49. Oozing of resin from larch (*Larix leptolepis*) finished with various paints

——— 塗装部分 - - - - - 無塗装部分
Coated part Uncoated part

NC: ニトロセルロースラッカー, AL: アクリルラッカー
Nitrocellulose lacquer Acryl lacquer
AE: アクリルエマルジョン, AA: アミノアルド樹脂
Acryl emulsion Amino-alkyde resin
PU: ポリウレタン樹脂, GP: 灰色調合ペイント
Polyurethane resin Opaque prepared paint (gray)
Y: シーラー
Sealar

Wood specimen was dried only with natural seasoning untill 15% of m.c.
Sample size: 90×15×1 cm

The numbers of coating times: 3 times when sealer is not used
2 times when sealer is used

暴露条件: 夏期3か月間の日光暴露

Expoursure: Under sunlight in greenhouse (highest temperature 70°C)

3.10.3 小 括

- (1) 樹脂の滲出による変色の大部分は、粘着流動性をもつ物質が滲出して黄色から褐色の濡れ色を材面に生ずるものである。一部の材では流動性のないガム状物質が道管に沈着したまま材面に出現する。
- (2) 除去法としては、単板のように厚みの少ないものであれば、溶剤による拭き取りあるいは浸漬で取り除く。やにつぼのように多量の樹脂が局在している場合には、掻き取りと溶剤抽出でできるだけ除去した後、イソシアネートを入れて固化させ、埋め木する。

- (3) 道管に沈着するガム状物質は界面活性剤の薄い水溶液中で加熱して溶出させる。
- (4) 水蒸気蒸煮と加熱または減圧とを組み合わせた脱脂方法は、材色をやや暗色化させるが光変色度は小さい。
- (5) 塗装を行う場合には、ポリウレタン塗料を用いるか、やに止めシーラーで下塗りする。

3.11 斑点障害

根からの水の吸い上げや代謝などにもない白色や黒色の物質が材内に形成され、これが細胞内に沈着し、挽材あるいは切削時に斑点状の汚染となって材面に出現することがある。

ハルニレの挽板の材面には白色物質の道管沈着が認められることがある。

同様な現象はチークの挽板にも認められるが、このときの物質の色は白色のほかに黒色もある。黒色物質は心材にのみ認められる。その存在場所には特徴があり、辺材に近い外周部が最も多い。斑点が連続し筋状になることもある。顕微鏡で観察すると放射組織にとくに多く存在しているように見える。

前述のミスナラのガム状物質も斑点障害の一つと考えられる。

3.11.1 汚染の除去

ハルニレ挽板の白色物質については希塩酸を塗布して水洗すると除去できた。したがってこの白色物質は炭酸カルシウムと思われる。チークの白色物質はイソフラボン類であり、200 の加熱プレスに挟むと除去できる⁸⁹⁾。チークの黒色物質については有機溶剤の塗布で無色になるものの揮散すると再び黒くなることから詳細な検討を行った。

[実験方法]

0.5mm厚のチーク単板を用い、材面の黒色物質をアルコール類、エーテル類、エステル類、クロロホルム、ジオキサン、トルエンなどの溶剤の含浸布で拭くかまたは溶剤に浸漬して除去の有無を調べた。また除去後の材面にラッカー塗料またはグリセリンを塗布した。また100 の乾燥器に放置して加熱による除去についても調べた。

[結果および考察]

黒色材面を有機溶剤の含浸布で拭くと溶剤と接触した瞬間に無色になる。しかし溶剤が揮発すると材面は再び黒色になる。しかも汚染面積は前よりもっと大きくなる。この汚染面積の拡大は材中に浸透した溶剤が表面から揮散していくとき、材内部の汚染物質を表面に集積していくからと解釈できよう。一方、十分な量の有機溶剤に浸漬すると抽出除去でき、再発もない。しかし、同時にチーク特有の呈色成分が溶出してしまい、第29表から分

第29表 黒色汚染チークの溶剤抽出後の色調

Table 29. Color of the blackish stained teak (*Tectona grandis*) determined after extraction with solvent

	L	a	b
黒色汚染部 Blackish stained part	33.3	-0.4	7.0
エタノール抽出 Extraction with ethanol	63.6	3.3	18.9
アセトン抽出後 Extraction with acetone	64.2	2.8	19.8
健全部 Unstained part	55.2	9.3	22.2

抽出は0.5mm厚単板を液比1:10で24時間行う。これを3回繰り返す。

Veneers of thickness 0.5mm were extracted for 24 hours at the liquid ratio 1:10. Recycle time of the extraction is three.

かるように、抽出後の材はかなり白っぽくなる。したがって溶剤浸漬の方法は、引き続き二次加工で着色仕上げを行うというような場合にのみ使用できると判断される。

溶媒と接触している間は黒色にならないことから、これと同じような状態を常時保持する方法を考えれば、実質的に除去できることになる。具体的な一つの方法として、展着性で固形化能をもつ物質を有機溶媒に溶かして塗布することを考え、ラッカーやポリウレタン塗料を塗布した。今一つの方法として、不揮発性の溶媒様物質を塗布することを考え、グリセリンを塗布した。いずれもあらかじめ有機溶剤を塗布して無色としてから行った。いずれにも効果が認められた。なお、塗料の塗布の場合、あらかじめ有機溶剤を塗布せずに、直接、塗料を黒色汚染の上に塗布しても大部分は無色の状態になった。しかし黒色のままで存在する部分もわずかに残った。これは、黒色の汚染は有機溶剤と接触してはじめて無色になるので、直接、塗料を塗布する場合には、塗料の高粘性のために塗料が到達しない黒色汚染部が残ったためと考えられる。したがって、まず低粘度の有機溶剤かシンナーを塗布してから、塗装することが望ましい。どうしても直接塗料を塗布する場合は、十分にシンナーで希釈して粘度を低くしてから塗布することが必要であろう。

黒色汚染のある0.5m厚の単板を、100 の乾燥器に入れ、経時的に取り出して経過を見た。黒色部分は加熱によってすぐに淡黄色の液体となり、時間の経過とともに消失し始めた。5分程の加熱ではまだ消失しないため室温に取り出して放置すると黒色が6割程度復活してくるが、15分放置すると完全に消失し室温に放置しても無色のままである。加熱にはホットプレスも使用できる。

この黒色物質は辺材に近い心材の外周部に多く出現することからハイドロテクノロジーと推定される¹³⁰⁾。

3.11.2 小 括

- (1) 斑点障害は、挽板や単板の材面に、白色あるいは黒色の物質が、斑点ないしは筋となって発生するものである。
- (2) ハルニレの白色斑点は希塩酸の塗布で除去できる。
- (3) チークの黒色斑点は、加熱するかまたは、有機溶剤を塗布して塗料あるいは不揮発性溶剤を塗布すると除去できる。

3.12 接着剤による変色

木材の加工工程では接着剤を使う機会が多い。接着剤にはそれ自身が着色しているものや他の成分と反応して着色するものがあり、これらが木材の汚染に結びつく場合がある。さまざまな木材加工や製品利用において体験あるいは見聞したことをもとに発生と対策を述べる。

3.12.1 接着剤の滲出による変色汚染

(1) 合板製造時の汚染

フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、タンニン樹脂は、フェノール性物質をベースにする接着剤であり、濃赤色あるいは赤褐色の色を呈している。これらを合板の接着剤として使うと、表単板がうすい場合には道管にそって単板表面に接着剤が浸み出し、材面に赤褐色の斑点や縞模様ができることがある。また浸み出さない場合でも表単板の色が白ないし淡色であると、接着層の色がその単板を通過して表面にまで到達し、単板の色を暗く感じさせる。

接着剤の浸み出しを防ぐには、調合接着剤の粘度を上げる、単板の水分量を減らす、圧縮時の圧力や時間を下げる、単板の厚みを増す、といった方法がある。また接着層の色映

りを抑えるには、酸化チタンのような隠蔽力の強い白色顔料を接着強度に影響しない程度に接着剤に混ぜる方法が有効である。

(2) 防水アスファルトによる汚染

床の施工においてフローリングブロックを、下地であるコンクリートの上に敷くときには、コンクリートの水分がフローリングにしみ上がらないように、フローリングの裏面にあらかじめアスファルトを塗布して施工する。しかしフローリングの施工後、災害による浸水などで多量の水がコンクリートにしみこんだ場合は、後でこの水が一気に蒸散することになる。蒸散時に生じる圧力はフローリング裏面のアスファルト膜を押すほど大きく、ミズナラのように大きな道管をもつ材をフローリング材として使用している場合は、アスファルトがこの道管の中に入りさらにフローリング表面にまで到達して、材面に黒色斑点状の汚染を形成する。

これを除去するには表面の塗膜を除く必要があり、サンダーで塗膜とアスファルト参出物を掻き取った後、シンナーで拭いて再塗装する。

またこの防止には、フローリング裏面にあらかじめ、アスファルトに代わる耐アルカリ性の防水シートを接着しておくか、又は施工時に、このシートをコンクリートの上に敷いてフローリングを接着する。

(3) ダボによる組み立て時の汚染

家具の製造では組み立てにダボ接合を用いることが多い。この場合、ダボにはあらかじめ酢ビの接着剤を塗布してダボ穴に入れるが、どうしても余剰の接着剤が穴のふちからはみ出す。そこでこれを拭き取るが、その後の塗装でそのはみ出し跡が区別できることがある。これは、かんながけの際に押さえつけられた微細な繊維が、接着剤の水を吸って立ち上がったためのけば立ちの現象と思われる。

これを防ぐには、拭き取った後の材面を#240程度の粗さのサンドペーパーで研磨してから塗装すればよい。

3.12.2 接着剤成分との反応による変色汚染

ビニルウレタン接着剤は、使用直前に芳香族系イソシアネートとビニル系ポリマーとを混合する2液型の接着剤である。これを含水率の高いミズナラの接着に用いると接着層が灰色になることがある。この理由はイソシアネートがミズナラのタンニンと反応して着色化合物を作るためと思われる。またミズナラ以外の木材であっても時間が経つと接着層が黄変してくる場合がある。これは芳香族イソシアネートが着色構造を形成するためである。これを防止するにはイソシアネートの使用量を必要最小限にする。イソシアネートは硬化剤として配合するものであり、配合量が多くなるほど耐水性が高くなる。耐水性よりも化粧性が問題となる屋内の使用であれば、主剤に対して1割の配合で十分である。また芳香族の代わりに脂肪族系のイソシアネートを用いても変色が抑えられる。ただ脂肪族系のイソシアネートを使うと、値段が高くなり、硬化に要するまでの時間が長くなる。

3.12.3 小 括

(1) 接着剤による汚染は、接着剤のしみだしに基づく物理的な汚染と、接着剤成分との反応による化学的な汚染とに分けられる。前者には、合板製造時の表板へのしみだしと接着層の色映り、フローリングブロック裏面の接着アスファルトの表面へのしみ上がり、ダボ接合時の接着剤のはみだし跡、などがある。後者にはビニルウレタン硬化剤のイソシアネートと木材成分との反応がある。

(2) 接着剤汚染を防止するには、合板製造の場合には、接着剤の使用量を最小限に抑える、圧縮圧を低くする、白色顔料を添加して接着剤の色を低減する、などの方法が考えられる。アスファルトのしみだしの場合には、下地コンクリートとの間に防水シートを介在させ、コンクリートの含有水が直接裏面に接触しないようにする。ダボ接合時の接着剤のはみだしの場合には、拭き取った後、サンドペーパーで研磨してけばを取る。接着剤成分との反応の場合には、硬化剤のイソシアネートの配合量を必要最小限にとどめるか、硬化剤に脂肪族系のイソシアネートを用いる。

第4章 木材の着色

暖かみを与える赤，寒さを感じさせる青など，色は人間の感情にさまざまな働きかけをする。カラーコピー，カラー印刷など，各種のカラー製品の普及は目覚ましいものがあるが，これらは人間の色に対する限りない欲求を示すものであろう。素材を着色して付加価値を高めるやり方は，木綿や合成繊維などの繊維加工の分野で広く使われてきた。木材の着色は箱根細工やうるし塗りにみられるように，主に工芸品の分野で昔から行われている。

最近では，豊かな潤いのある生活を目指すという観点から，居住空間の配色をトータル的に考えたり，屋外施設を木々の緑や周囲の景観にマッチさせたりするような動きが強くなり，家具や建築の内外装材の色に対する関心も高まっている。そこで着色の目的，着色手法，染色，化学薬品を使用した着色法などについて述べる。

4.1 着色の目的

木理の美しさは，春材部と秋材部のコントラスト，さまざまな道管の連なりなどが総合されて構成されるものである。しかし，樹種によっては春材部と夏材部の差がはっきりしないものがある。このようなときに着色処理を行うと両者の違いが明りょうになり木理の美しさが一層引き立つことがある。

また，現在は，良質大径材の減少に伴い低質材も使わざるを得ない状況となっているが，この場合，腐れや割れといった根本的な欠陥がなく，ただ，材色にのみ難点がある場合は，これを着色して使うことが可能である。とくに暗色系の色調に着色する場合は，色むらや汚染があっても強度面の不安がなければ，十分に使用できる。

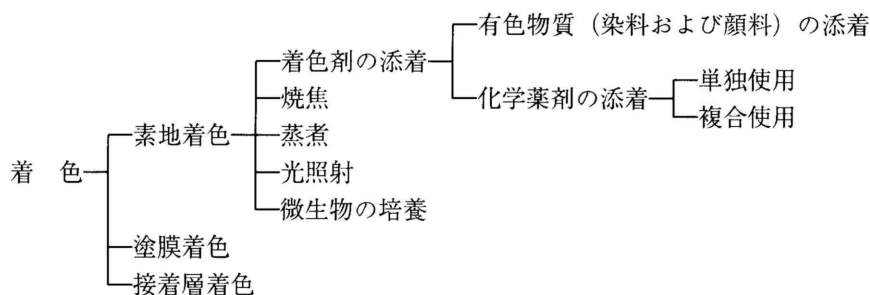
一方，材色には何の欠陥もないが，木目が高価な貴重材に似ているというような場合は，貴重材の色に着色して使うという方法も考えられる。

着色はこのように欠陥材の改良や付加価値の向上を目的として行う。着色するにあたって，必要な条件は次のようになる。

- ・自然の木材がもつ材質感を損なわない，深みのある着色であること。
- ・色むらのない均一な着色であること。
- ・変退色の極力少ない着色であること。
- ・接着や塗装など，後の工程に障害とならないこと。

4.2 着色方法の分類

着色方法を分類するときの基準としては，対象物，使用手段，使用材料などが考えられる。これらを考慮しながら系統的な分類を行うと，次のようになる。



すなわちまず、材表面を直接着色する素地着色（直接着色）と、塗料や接着剤に着色剤を混ぜて塗布する着色（間接着着色）とに大別される。前者はさらに着色の手投によって、着色剤の添着、焼き焦がし（焼焦）、蒸煮、光照射、微生物の培養に分けられる。

着色剤の添着は、染料や顔料のようにそれ自身が色をもっているものを添着する場合と、鉄塩のようにそれ自身はほとんど色をもっていないものを添着する場合とに分けられる。焼焦は、材面をバーナーやトーチランプなどで褐色の焦げ目がつくように焼く方法である。焼いた後、ブラシでこすると、柔らかい春材部が削られ、褐色の硬い年輪部分が残る。立体感に富むエンボス様の仕上がりとなる。焼く時間を短縮するには、あらかじめリン酸や硫酸を塗布しておくといよい。

蒸煮は、オートクレーブの中で水蒸気で加熱加圧する方法である。

光照射は光をあてて着色する方法であり、光変色を積極的に利用するものである。アオカツラとヒガツラは同じ科に属し木理は同じであるが材色が異なる。材色を比べると、b値は両者とも同じだが、a値は前者の方が4ほど高い。前者を光照射すると後者の材色に近づく。そこで安価なアオカツラを高価なヒガツラにする調色法として、この方法が応用できる。

微生物の培養は、木材に微生物を繁殖させたときに生じるランダムな斑点模様や色を積極的に利用する手法である。高級な茶室の建材にはヒノキのさび丸太が使用されるが、この丸太は5月末に伐倒し剥皮してそのまま林地に1か月間放置して作る。放置している期間が梅雨の時期であること、栄養分に富む辺材が露出していることなどのために、丸太の表面にさび菌を始めとするさまざまな微生物が繁殖し、黒、緑、茶などの多彩な斑点模様が形成される。

塗膜着色は、工程が一回で済むという利点はあるものの、塗膜がはく離すると下地の色がでて、醜くなるという欠点がある。また、均一な厚さの着色になるので木材の質感を低下させてしまう。あくまでも素地着色の補助手法として用いるべき方法である。

接着層着色は合板やLVLのような積層材を作るときに用いられる方法であり、積層面に着色柱目模様が形成されるという利点がある。鮮明な着色接着層を得るには着色剤の材への浸透を防ぐことが肝要であり、染料よりも顔料の使用が望ましい。

4.3 染料による着色

染料の分子構造をみると発色団としていずれも芳香環を含むほか、発色を強くしたり、溶解性を増したり、染着力を強めたりする基を含むものが多い。染色方法は、水、アルコール、キシレンなどに染料を溶解し、刷毛塗り、スプレー、浸せきなどによって木材に添着する。

実際の着色例として、同一材面に辺材と心材が混在しているウダイカンバとカツラについて、この辺材色を心材色にした結果を述べる。

[実験方法]

ウダイカンバの染色では、心材の色調に近似する3種類の褐色系染料を選び、種々の濃度の水溶液を調製した後、これらを単独もしくは種々の割合で混合して辺材に塗布した。カツラの染色では、この染料のほか2種類のアニリン系薬品も用いた。

塗布量は50g/m²の1回塗りとした。各処理で得られた色調をLab系で測色し、心材色を基準とするときの色差を変色度と同様の計算式で算出した。また最も心材色に近い材についてポリウレタン塗装を行い、塗膜付着力と、紫外線カーボンアーク光で100時間照射したときの光変色度とを調べた。

[結果および考察]

4.3.1 ウダイカンバおよびカツラ辺材の心材色への染色

ウダイカンバの辺材は心材に比べて、aとbの値はあまり違わないが、明度が高い。処理によって心材色に近くなったものを第30表に示す。表には心材色との差も示してある。種々の染料による処理では0.1%セダーブラウン水溶液と0.04%ベンゾディープブラウン水溶液の等量混合液を塗布したものが最も心材色に近く、肉眼の識別限界である3.0以下の色差であった。

カツラの辺材は心材に比べて赤味の度合いのa値が低く、明度が高いのが特徴である。種々の染料による処理では、第31表に示すように、0.1%ナットブラウン水溶液と0.04%セダーブラウン水溶液の等量混合液の塗布が最も心材色に近かった。カツラの辺材は浸透性がよいので均一な塗布を行わないと色むらがやすかった。

辺材を心材色に調色するという場合は、同一材面で行わなければならない上に、部位によって辺材や心材の色が異なる。このような微細な色合わせを必要とするときは、ここでの結果から2種類以上の染料を使用し、その混合割合を変えていくと目的の調色に合うものが得られることがわかる。この場合低濃度の液を使用した方が立体感のある色合いが得られるが、その理由は辺材自身も色をもっており、これが生かされることになるためと考えられる。

4.3.2 塗装材の光変色度と塗膜付着力

ポリウレタン塗装材の光照射100時間後の色調は、ウダイカンバの着色辺材は、Lとbがやや低下しただけでaはほとんど低下しなかった。このため光変色度は3.2とわずかであった。一方無着色心材の変色もほぼ同様の傾向を示し、光変色度も4.4と小さかった。このため肉眼では両者の間には差はほとんど認めなかった。

一方カツラの着色辺材は、光照射に伴うLの低下とaの増加が著しく、光変色度も10.6と大きな値であった。しかし無着色の心材も同様の変化を示し、100時間照射後では色相も彩度も着色辺材と同じになった。ただ明度Lの低下度が少し大きかったので光変色度は15.6となった。染料の耐光性は一般にあまり高くないとされているが、ここでは使用量がわずかであり、また木材自身の光変色が顕著であったので、染料自身の光変色はほとんど問題にならなかった。

ポリウレタン塗装材の塗膜付着力を平面引張り法で測定したところ、剥離個所については木材と塗膜での剥離よりも木材内の破壊の方が大きかった。したがって真の付着力とは少し異なるものの、その強度は6.2kgf/cm²を示し、実用上の問題はないと判断された。なお、着色処理および光照射処理による塗膜付着力の低下は認められなかった。

4.3.3 小 括

ウダイカンバとカツラの辺材を染色によって心材色とすることを検討した。得られた結果を以下に示す。

- (1) ウダイカンバとカツラの両辺材とも、2種類の褐色系染料の希薄水溶液の混合により心材色に染色できた。
- (2) 両樹種とも、ポリウレタン塗装材の光変色の挙動は染色辺材も心材もほぼ同一の経過をたどり、変色度にも大差なかった。
- (3) 染色による塗膜付着力の低下は認められなかった。
- (4) 辺心材色の統一のように同一材面での微細な色合わせを必要とする場合には、2種類以上の染料の希薄水溶液を用い、その混合割合を変えて調色していくと、目的に合うものが得られる。低濃度の液の使用は辺材自身の色を活用した立体感のある色合いに染色

第30表 ウダイカンバ辺材の心材色への着色

Table 30. Color of birch (*Betula maximowicziana*) sapwood to heartwood color

着色処理剤 Used coloring materials	L	a	b	心材色との色差 Color difference with heartwood color
ウダイカンバ心材色 Color of heartwood of birch	49.4	11.5	16.5	
ウダイカンバ辺材色 Color of sapwood of birch	58.0	9.5	17.3	
0.1%ベンゾディープブラウン (B) Benzodeepbrown	52.2	7.6	16.8	4.8
0.2%セダーブラウン (S) Cedarbrown	53.0	12.1	18.7	4.3
0.05%ナットブラウン Nutbrown	51.1	8.0	20.5	5.6
1.0% (S)+ 0.2% (B)	29.6	13.3	14.2	20.0
0.1% (S)+ 0.02% (B)	53.2	8.6	17.9	4.9
0.1% (S)+ +0.04% (B)	47.9	10.8	18.8	2.8
0.08% マホガニー色微粒子顔料 Pigment of mahogany color	55.2	11.2	18.6	6.3

第31表 カツラ辺材の心材色への着色

Table 30. Coloring of katura (*Cercidiphyllum japonicum*) sapwood to heartwood color

着色処理剤 Used coloring materials	L	a	b	心材色との色差 Color difference with heartwood color
カツラ心材色 Color of heartwood of Katsura	59.2	8.3	20.2	
カツラ辺材色 Color of sapwood of katsura	75.1	2.5	18.4	
0.01% P-フェニレンジアミン (P) Phenylenediamine	63.3	8.4	19.2	4.2
0.01% (P)+0.05% 4,4-メチレンジアニリン Methylene dianiline	63.5	6.8	20.0	4.6
0.1% ナットブラウン+0.04% セダーブラウン Nutbrown Cedarbrown	60.6	8.4	20.5	1.5
0.08% マホガニー色微粒子顔料 Pigment of mahogany color	67.7	7.8	20.9	8.5
20% との粉ペースト Polishing powder paste	59.9	9.2	19.0	1.7

できる。

4.4 顔料による着色

顔料は水や有機溶剤に不溶の有色物質である。耐光性が高く鮮明な着色ができるという利点はあるものの添着量が多くなると木理を隠蔽してしまう。したがって使用にあたってはできるだけ微細な粒子を用いねばならない。前項の染色の第30表と第31表に顔料を使用した結果も載せてあるが、着色は可能であるものの、材への浸透性がないため立体感のある着色と

はならない。したがって同一材面での微細な色合わせを必要とするような場合には使えない。

浸透性がないことは利点にもなる。材質の硬軟による吸い込みむらや細かな筋やにの存在による浸透むらがあるとき、染色や薬品着色では色むらがおこる。このようなとき顔料を使うと均一な着色が行える。

またミズナラやケヤキのような道管の大きい材に対して用いる場合には、顔料着色後の拭き取りにより道管への顔料の着色充填が強調される形となり、独特の立体感がでてくる。染色と併用すると一層大きな効果が得られる。

材面への紫外線照射量を減少させるための酸化チタンの使用を光変色の項で述べたが、十分に効果が認められている。また屋外で使用する木材の耐候性を高めるための顔料入り着色剤の使用を、次の塗膜を作らない塗装の項で述べているが、ここでも十分効果が認められる。

4.5 化学薬品による着色

化学薬品による着色は、酸化重合、ニトロ化、キレート形成などといった化学反応を応用するものである。木材成分との反応であるので木目の逆転がなく、木材本来の色調を強調した深みのある着色ができる。

4.5.1 鉄塩による着色 - ヤチダモ材の埋もれ木調着色 -

鉄塩を用いた着色に埋もれ木調仕上げがある。

埋れ木は木材が水中または土中に長期間埋れたものであり、出土する樹種としては道内ではヤチダモ、ハルニレ、ミズナラ、サワグルミ、イヌエンジュなどがある。本州では神代杉の一部として知られるスギが有名である。色調は樹種や埋没期間により多少異なるものの概して灰褐色や淡黒色などの暗色系である。枯淡で雅趣に富むことから茶たく、盆、花びんなどの工芸品や、高級家具あるいはフローアの表面化粧材として用いられている。これらの製品はケヤキを用いたものとほぼ同じ価格で取引されている。

埋れ木は天然に産するものであるため供給量に限りがある。そのため健全な材を埋れ木調に加工したいという要望も強い。そこで樹種としてヤチダモを選び、化学薬品による着色で埋れ木調にすることを検討した。以下、最適薬剤の選択、着色条件の検討、着色処理が接着及び塗装に及ぼす影響、浸透助剤としての界面活性剤の効果、フェノール性モデル物質の発色などについて述べる。

[実験方法]

(1) 供試薬剤及び薬液濃度

無機及び有機化合物の試薬、薬品着色用の市販調製品の中から第50図に示す20余種の薬剤を選定し供試した。試薬は市販品を5%水溶液として用いた。なお過マンガン酸カリについては1%濃度を、モノエタノールアミンとP-キノンについては5%メタノール溶液を用いた。また鉄塩については種々の濃度の水溶液を調製し供試した。市販調製品については原液のまま使用した。

(2) 供試樹種の形状

試験材にはヤチダモの0.6m厚スライス単板および幅×厚さ×長さ(繊維方向) = 2.5×2.5×15.0cmのブロックを用いた。

(3) 着色条件

スライス単板については室温の各種薬剤溶液に30分浸漬後、80℃で1時間加熱し発色させた。なお鉄塩の種々の濃度の溶液に浸漬する場合は、30℃の液に5~30分浸漬後、附着液が蒸発しないようビニール袋に包んで25℃に一夜放置した後、60~140℃で5~30分加熱し発色させた。

ブロック状の試料については、市販界面活性剤の50倍希釈水溶液と2%塩化第1鉄水溶液との等量混合液中に、繊維方向が液面に垂直となるようにして浸漬した。この時の試料の高さは15.0cm、液面の高さは6.0cmとした。25℃に一晩浸漬後、100℃に加熱し発色させた。

(4) 接着及び塗装材の調製

加熱発色させたスライス単板を、常法によりユリアー酢ビ混合接着剤でシナ合板に接着し、塗装した。塗料にはニトロセルロースラッカー、アミノアルキッド樹脂及びポリウレタン樹脂を使用し、各塗装材は常法に従ってサンディングシーラーの下塗り後、フラットクリヤーで上塗りし、仕上げた。

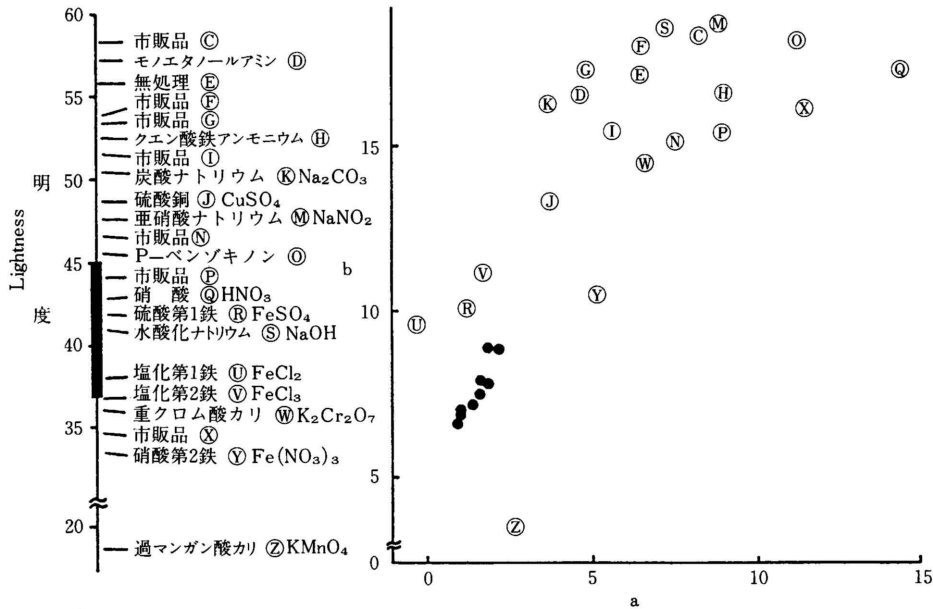
(5) 物性の測定

接着力の測定には「特殊合板の日本農林規格」の2類浸せきはくり試験を適用した。塗膜付着力の測定には「特殊合板の日本農林規格」の平面引張り法を準用した。塗膜面に金属ブロックをエポキシ樹脂で接着し、垂直に引張るときのはくり強さを求めた。光変色度は、紫外線カーボンアーク光のフェードメータで100時間の照射を行って求めた。

測色には光電色彩計を用いLab系で表色した。

(6) フェノール性モデル物質の発色

木材のフェノール性モデル物質として考えられる20余種の化合物について、その1%メ



第50図 埋れ木及び各種薬剤で着色したヤチダモ材の色調
 Fig. 50. Color of native bog wood and of ash (*Fraxinus mandshurica* var. *japonica*) colored by use of chemicals

図中の太線および黒点は埋れ木の数値を示す。
 Black marks and bold line in figure show the color value of the bog wood
 ◎, ③, ④, ⑬, ⑮, ⑰, ⑲, ㉘: Commercial coloring material
 ①: Monoethanol amine, ②: Non-treated
 ⑤: Ammonium iron citrate, ⑭: P-Benzoquinone,

タノール溶液約0.5c.c.に、1%の塩化第1鉄又は硫酸第1鉄水溶液を約5c.c.加え、80 に加温し発色させた。

[結果および考察]

(1) 薬剤の選択

ヤチダモの0.6m厚単板を各種薬剤の水溶液に浸漬し発色させた結果と、天然のヤチダモの埋れ木の色調とを、第50図に示す。天然の埋れ木の色調は明度が37~45, aが1~2, bが7~9であり、図からこれに近いものは硫酸第1鉄, 塩化第1鉄, 塩化第2鉄, 硝酸第2鉄の溶液を使用したものであることがわかる。

そこでこれらの薬剤についてさらに濃度別の発色を調べたところ、第1鉄塩では低濃度の液の使用で埋れ木に近い色調になるが、第2鉄塩では高濃度の液では黒色に、1%ぐらいの低濃度の液では健全材の色調に近くなることがわかった。このことから第1鉄塩の低濃度水溶液の使用が適当と考えられたので、これについてさらに検討した結果、溶液の濃度については1%以下0.02%まではほぼ同一の色調となることがわかった。そこで、接着及び塗装への影響を明確に知る意味から、1%濃度液を標準として以後の試験を行った。

(2) 浸漬時間の影響

着色は充分内部まで行われねばならない。単板を種々の時間浸漬して加熱発色させた結果、一昼夜浸漬すれば充分であるものの、一時間程度の浸漬では中までよく着色しないことがわかった。そこで実用的な処理を目指し、1%塩化第1鉄溶液に5~30分間浸漬後、表面に充分量の液を付着させたまま積み重ね、一夜放置して加熱発色させるという方法について検討した。いずれの試験片も充分内部まで着色したが、浸漬時間が20分よりも短い場合、明度及びbの値が天然の埋れ木のそれより高くなるため、20分以上の浸漬が必要であることがわかった。

(3) 加熱温度及び加熱時間の影響

第51図と第52図には塩化第1鉄及び硫酸第1鉄の1%水溶液に30分浸漬後、種々の条件で加熱発色するときの色調を示してある。第51図は明度の変化を示すが、加熱温度及び加熱時間の増加するほど明度が低下し、とくに塩化第1鉄処理ではこの傾向が顕著であることがわかる。塩化第1鉄は高温で酸化第2鉄と塩化水素とに分解することが知られている¹³¹⁾ので、この影響によると思われる。

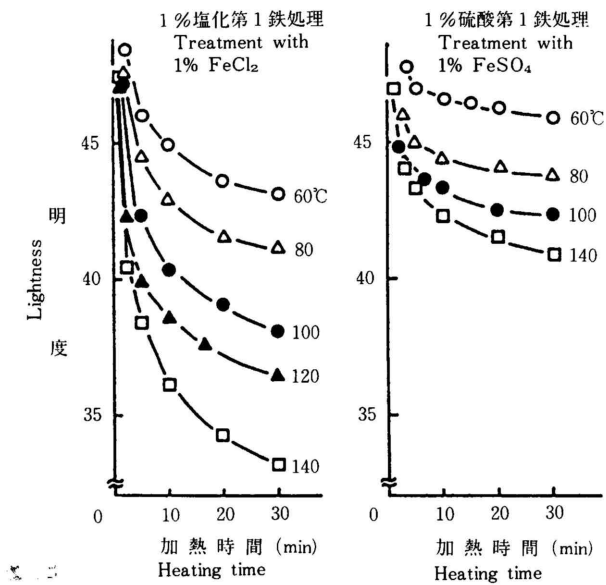
第52図からは加熱温度及び加熱時間の増加とともにbの低下することがわかる。すなわち、第51図の明度低下とあわせると無彩色の黒色に近づくことがわかる。また両方の塩化第1鉄処理の図から60 で30分間の加熱で得られる色調は、100 加熱で5分間、140 加熱で2分間でそれぞれ得られることがわかる。これらの色調は天然の埋れ木の色調に類似するので、このことから加熱手段としてペニアドライヤーの使用も可能であることがわかる。

(4) 接着性能に及ぼす影響

塩化第1鉄及び硫酸第1鉄で処理した単板を合板に接着し塗装して、はくり試験を行った。その結果、接着層のはくりはいずれにも全く認められなかった。この理由は、処理液濃度が1%と低いことや、弱酸性物質である第1鉄塩が供試接着剤の硬化剤として作用することも考えられることによると思われる。

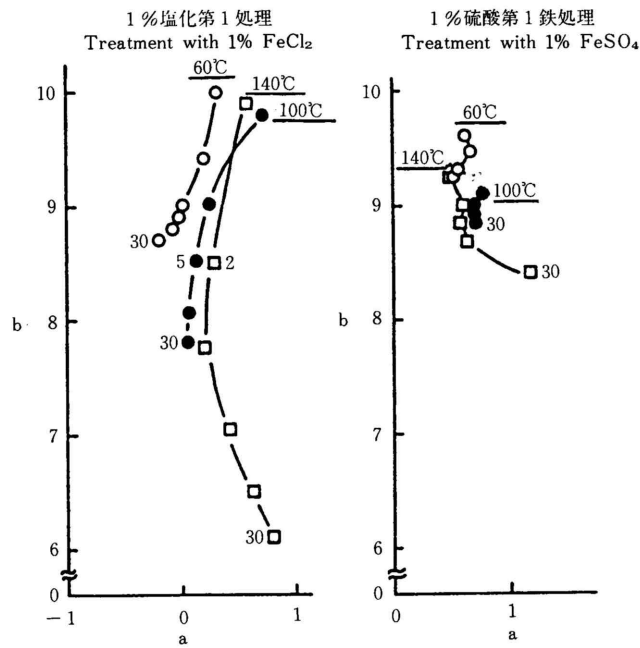
(5) 塗装性能に及ぼす影響

上述の塗装材の塗膜付着力の測定結果を第53図に示す。塗膜と木材間のはくり率がいずれも約半分なので、そのまま比較はできないが、無処理材の数値と比べこの処理が著しく塗膜の付着を弱めることはないといえる。むしろポリウレタン塗装の場合には明らかに処理材の方が付着力が高い。これは鉄イオンがイソシアネートと活性水素含有物質との反応



第51図 第1鉄塩添着ヤチダモ材を種々の条件で加熱するときの明度の変化
 Fig. 51. Change of lightness of ash (*Fraxinus mandshurica* var. *japonica*) colored with ferrous compounds

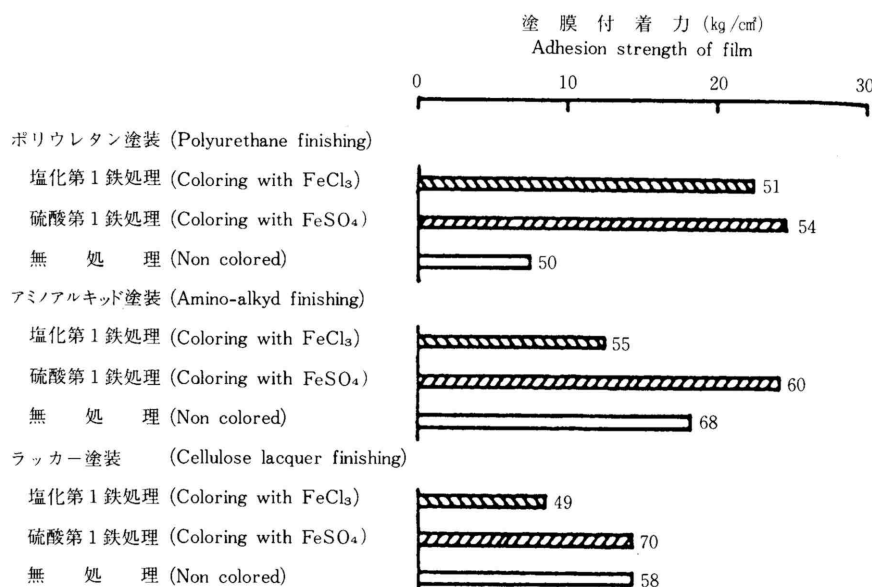
図中の温度は加熱温度を示す。
 Numerals in figure show the temperature of heating.



第52図 第1鉄塩添着ヤチダモ材を種々の条件下で加熱するときの a 及び b の変化
 Fig. 52. Change of chromaticness index a and b of ash (*Fraxinus mandshurica* var. *japonica*) colored with ferrous compounds

図中の数字温度は加熱時間 (分) を示す。
 Numerals in figure show the heating time.

を促進する働きがある¹³²⁾ ことによるのかもしれない。なおいずれの塗装材とも塗装時の作業性に問題はなく、また塗装後の材面に割れやにじみといった塗膜の欠陥は認められなかった。



第53図 埋れ木調処理ヤチダモ化粧合板の塗膜着力

Fig. 53. Adhesion strenght of film of ash (*Fraxinus mandshurica* var. *japonica*) plywood colored with ferrous compound and then finished

図中の数字は塗膜と木材のはく離率を示す。

Numerals in figure show the rate of delamination between film and wood

(6) 塗装材の光照射

各塗装材のカーボンアーク光による光照射では、いずれも濃色化した。ポリウレタン塗装材と未塗装材の結果を比較して第54図に示す。1%塩化第1鉄処理の未塗装材は100時間の光照射で14の変色を示し、天然の埋れ木の2倍の値となった。一方塗装材は変色は少なくなるが、それでもなお11の変色を示す。図には示していないが、同一色調を与える0.02%溶液の処理材では、同じ光照射で天然の埋れ木とほぼ同じ7の変色にとどまる。このことから薬剤処理液の濃度は最小限に抑えねばならないことがわかる。なお、いずれの塗装材とも光照射後に割れ、膨潤といった塗膜の欠陥は認められなかった。

(7) 界面活性剤の効果

茶たく、盆などを作る場合、厚みのある材を使う必要がある。このような材の内部までを短時間で発色させるには処理液に界面活性剤を添加する必要がある。市販の各種界面活性剤25種について、これを添加した塩化第一鉄溶液を調製し、これにブロック状のヤチダモ材を繊維方向が高さ方向となるよう浸漬して、試料中央部の浸透高さを測定した。その結果、溶液に粘性のあった一つを除きいずれも無添加液よりも効果が認められた。最も効果の大きかったのはポリオキシエチレンアルキルエーテルを主成分とする非イオン系のもの及びアルキルピリジニウムクロライドを主成分とするカチオン系のもので、いずれも無

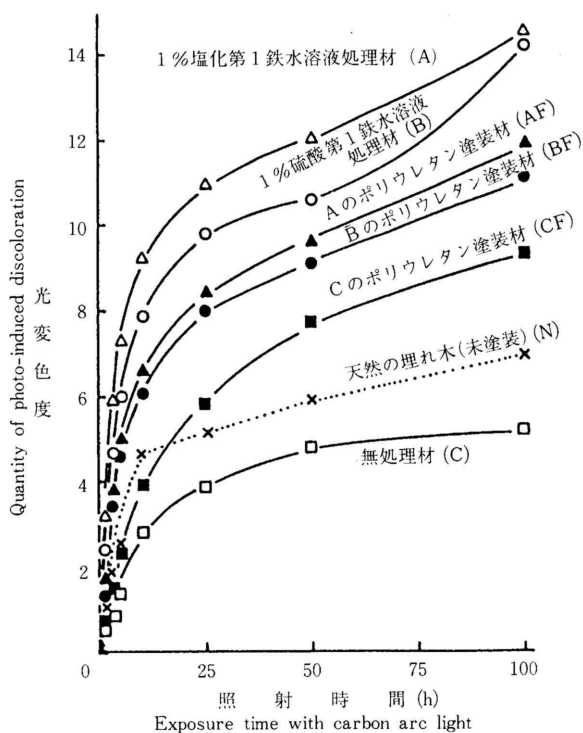
添加液のほぼ6倍の浸透高さを示した。

(8) モデル物質の発色と着色のメカニズム

第1鉄塩による発色の機構の手がかりをつかむため、フェノール性モデル物質を第一鉄塩の水溶液に加えて加熱するときの発色の有無を調べた。その結果、芳香核に水酸基が隣接して結合した化合物がよく発色した。すなわちカテコール核をもつ物質は青緑色に発色し、ピロガロール核をもつ物質は灰黒色の沈殿を生成した。第1鉄塩との反応は非常に鋭敏で、例えば没食子酸をわずか $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 添着しただけのろ紙は明瞭な青黒色を示す。

第1鉄塩がフェノール性水酸基と結合し錯塩を作ることはよく知られている。錯体化合物はd殻の軌道上の電子が結合に大きな役割をはたすが、錯体化合物の呈色はこのd電子が可視光を吸収して軌道を遷移する結果と考えられている¹³³⁾ので、ここでの埋れ木調の着色も同じ機構によるものと思われる。

なお天然の埋れ木の生成原因を考えてみると、埋れ木が存在するのは停滞水中又は泥土の中であり、このようなところは空気の流通が悪く還元状態にある。ここでは鉄イオンは第1鉄イオンの形で存在する。また第1鉄イオンは弱酸性下で安定して存在するが、日本の土壌は弱酸性もしくは酸性になる体質をもっている¹³⁴⁾。また各種金属イオンと木材との反応のこれまでの知見では、鉄以外で顕著な着色を示すものは知られていない。したがってこのようなことを考慮すると天然の埋れ木の色調も、第1鉄イオンと木材成分との化学反応が、主反応となって生成するものと考えられる。



第54図 埋れ木処理ヤチダモ材の光変色
 Fig. 54. Photo-induced discoloration of ash (*Fraxinus mandshurica* var. *japonica*) colored with ferrous compound

- (A) Coloring with 1% FeCl₂
- (B) Coloring with 1% FeSO₄
- (AF) A finished with polyurethane
- (BF) B finished with polyurethane
- (CF) C finished with polyurethane
- (N) Native bog wood (Unfinished)
- (C) Ash used for coloring

(9) 小 括

天然の埋れ木の色調に近いものを、化学薬品着色法によって作ることをヤチダモ材を用いて検討した結果、以下のことがわかった。

塩化第1鉄又は硫酸第1鉄の0.02~1%濃度の水溶液を用いると、天然の埋れ木に類似する色調となる。

薬液を内部まで浸透させるには、薬液に短時間浸漬した後、材面に十分量の薬液を付着させたまま水の蒸発を防いで静置する。また界面活性剤の添加も効果がある。

埋れ木調に処理した単板をウリア樹脂-酢ビ混合接着剤で台板合板に接着し、汎用性塗料3種で塗装し、接着力と塗膜付着力をみたところ、いずれも無処理単板と同等以上となった。

塗装材の光照射では処理薬剤の濃度が高くなるほど、天然の埋れ木よりも大きな変色を示す傾向が見られたことから、薬剤濃度はできるかぎり低いことが望ましい。

モデル物質の発色から、芳香核に水酸基が隣接して結合する構造が着色に大きく関与することがわかった。着色のメカニズムとしては、上記の構造において第1鉄塩がフェノール性水酸基と結合して錯体を作り、そのd殻の軌道上の電子が可視光を吸収して遷移することによると考えられる

なお、天然の埋れ木の発色は、還元状態にある土壤中での第一鉄イオンと木材との反応が主反応と考えられ、ここでの人工的な着色法と同じであると推定される。

4.5.2 硝酸による着色

硝酸は有機物と反応しニトロ化や加水分解を行うため¹³⁵⁾¹³⁶⁾、木材の芳香核や糖鎖へニトロ基を導入し黄褐色の色調にすることが期待される。そこでハルニレのケヤキ色への着色とチーク汚染材の健全材色への着色に応用することを検討した。また着色後の酸性材面の中和についても検討した。

(1) ハルニレのケヤキ調着色

ハルニレとケヤキは同じニレ科に属し木理はきわめて類似する。板目で採材するとまごめと称するケヤキ特有の木目がハルニレにも現れる。しかし材色はケヤキが黄褐色を呈するのに村し、ハルニレは褐灰白色を呈し、取引価格はケヤキが高い。そこで春材部と夏材部のコントラストが強調できる薬品着色によって、ハルニレをケヤキ色にし、付加価値を高めることを試みた。

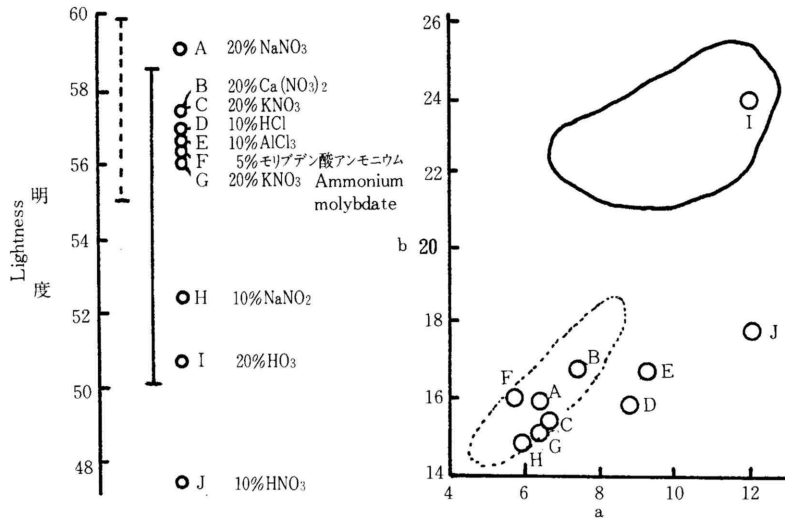
[実験方法]

0.2mm厚のハルニレ単板に、硝酸、硝酸塩、亜硝酸塩など、第55図に示す薬剤の5~20%水溶液を509/m²の割合で塗布し、70℃で1時間加熱した。硝酸についてはさらに30および60%の水溶液も加え、室温での30時間放置もしくは80℃での15分加熱について検討した。また硝酸着色後の材に1~4%の炭酸カルシウムまたは炭酸水素ナトリウムを塗布した。処理材の色を光電色彩計で測定しLab系で表色した。

[結果および考察]

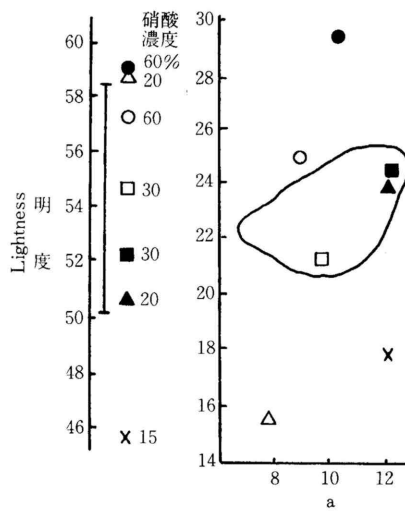
薬剤の選択および硝酸の塗布効果

薬剤の選択については、ケヤキが黄褐色を呈することから硝酸塩を中心に検討した。結果を第55図に示す。図から明らかのように硝酸の塗布に効果が認められた。硝酸と木材との反応は温度や添着量の影響を受けると考えられる。第56図は室温に一晩放置する場合と加熱する場合との発色を、塗布する硝酸の濃度別に比較して示したものである。室温に30時間放置してケヤキ色にする場合は30%の濃度液の塗布が必要だが、80℃で15分加熱する



第55図 各種薬剤によるハルニレの着色
 Fig. 55. Color of elm (*Ulmus davidiana*) colored with chemicals for obtaining of zelkova (*Zelkova serrata*) color

実線及び実線で囲った部分はケヤキの分布範囲を示す。
 点線及び点線で囲った部分はハルニレの分布範囲を示す。
 発色条件：70℃，1時間
 Solid line and the surrounded area with it show color distribution of zelkova.
 Dotted line and the surrounded area with it show color distribution of elm.
 Heating condition：at 70℃ for 1 hour.



第56図 各種濃度の硝酸塗布によるハルニレの着色材の色調
 Fig. 56. Color of elm (*Ulmus davidiana*) colored with HNO₃ solution of various concentration for obtaining of zelkova (*Zelkova serrata*) color

×, ▲, ■, ●: 加熱 (Heating at 80℃ for 15 minutes)
 △, □, ○: 室温放置 (Leaving for 30 hours in room temperature)
 実線及び実線で囲った部分はケヤキの分布範囲を示す。
 Solid line and the surrounded area with it show color distribution of zelkova.

場合は20%液の使用で充分であることがわかる。

着色酸性材面の中和

発色後の材面は強酸性となっている。材面の劣化の防止や引き続き塗装や接着の工程を考慮すると、材面は中性ないし弱酸性に保持されていなければならない。水洗を充分に行えば余剰の薬剤の除去は可能だが、多量の水と時間が必要となる。また厚みのある材や組み立てた家具部材の場合には水洗が困難である。このようなことから酸処理後の材面に、アルカリ溶液を塗布して中和する方法を検討した。

硝酸を塗布してケヤキ色に着色した材面に種々の濃度の水酸化ナトリウム水溶液を塗布すると、濃度が高くなるにしたがって黒ずんでくる。この黒ずんで暗色化するときの材面のpHをみると、ごく表面はアルカリ性だが、内部は強酸性である。このままの状態を放置しておくとも時間が経つにしたがって表面は再び酸性になってくる。がしかし、一度暗色化した材面は酸性になってももとの色には戻らない。強アルカリの薬剤の塗布では材面を弱酸性ないし中性にコントロールするのがきわめて困難である。これを改善するために炭酸塩による中和を試みた。第57図は炭酸水素ナトリウムと炭酸カルシウムの使用例である。20%硝酸を塗布し80℃で加熱発色したものに、1~4%の炭酸塩水溶液を50g/m²塗布した。図から彩度と色相はいずれもケヤキ色の範囲にあるものの、明度の点からは1~4%の炭酸カルシウム水溶液と1%炭酸ナトリウム水溶液の使用がよいことがわかる。このうち1%溶液の塗布材面には酸の刺激臭が残存していた。また材面のpHをみると、硝酸を塗布して加熱発色した材面は0.6であったが、4%炭酸カルシウム溶液を塗布したものは2日放置しておいても4.4、2%の場合は同3.0であり、酸の揮散による刺激臭はなかった。

硝酸着色材面を炭酸塩で中和することにより、酸劣化や二次加工に不安のないケヤキ調への着色が可能となる。

(2) チーク材の調色

良質のチークは黄茶色の色調をベースとし、これに茶黒の筋が細く入ったものである。

しかし最近では原木事情の悪化にともない、灰色や緑色の縞模様が混在する材、あるいは斑点障害の項で述べたような黒色斑点の混じった材など、変色汚染を伴う材をみかけることが多くなってきた。このような材は強度面では問題ないので、着色により色調を統一できれば有効に活用できると考えられる。そこでこの調色について検討した。

[実験方法]

緑や灰色の縞模様あるいは黒色斑点の混在するチークの挽板を供試材とし、10%の亜塩素酸ナトリウム水溶液もしくは過酸化水素水(pH10)を塗布し漂白を試みた。また酸、アルカリ、鉄塩など、第32表と第34表に示す薬剤水溶液を50g/m²塗布し着色を試みた。

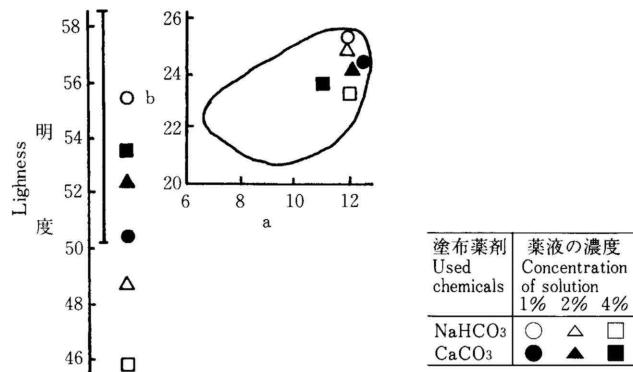
[結果および考察]

汚染部の漂白

変色汚染材についてまず変色汚染部分を漂白剤で除くことを試みた。汎用性の酸化漂白剤を塗布すると、亜塩素酸系も、過酸化水素系も全体に色調が白くなるものの、漂白までに時間がかかる。また汚染部分だけが選択的に脱色されるということがないため、チーク特有の黄茶色にするには漂白後の着色がさらに必要であった。

化学薬剤の塗布

縞模様の混在する汚染材について、種々の薬品を汚染を生じていない部分も含め全面に塗布したところ、第32表に示すような結果となった。理想的な着色は汚染材面が健全なチーク材面の色になることであり、これが不可能の場合でも全体が均一な色調になることである。表から明らかのように、60%硝酸の塗布で優れた効果が認められた。すなわち汚染部



第57図 硝酸着色ハルニレ材面のアルカリ塗布による中和
 Fig. 57. Color of elm (*Ulmus davidiana*) colored with HNO₃ solution and then neutralized with carbonates

実線及び実線で囲った部分はケヤキの分布範囲を示す。
 Solid line and the surrounded area with it show color distribution of zelkova.

第32表 縹模様汚染チーク材の薬品着色
 Table 32. Coloring of the stained teak (*Tectona grandis*) by use of chemicals

添着薬剤 Coated chemicals	色調 Color	汚染材部と健全材部の色調の差 Color difference between sound part and colored part
10% 亜硝酸ナトリウム NaNO ₂	赤茶 Red-brown	有 Large
10% 亜硫酸ナトリウム Na ₂ SO ₃	発色せず No coloring	
60% 硝酸 HNO ₃	茶 Brown	無 Little
10% 酢酸 CH ₃ COOH	発色せず No coloring	
1% 過マンガン酸カリ KMnO ₄	こげ茶 Dark brown	あまりない A little
1% 塩化第2鉄 FeCl ₃	黒 Black	無 Little
ニトロメタン CH ₃ NO ₂	発色せず No coloring	
10% 炭酸ナトリウム Na ₂ CO ₃	黒茶 Black-brown	あまりない A little
10% 水酸化ナトリウム NaOH	黒茶 Black-brown	無 Little
10% モノエタノールアミン H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	黒茶 Black-brown	あまりない A little
パラベンゾキノン p-Benzoquinone	赤茶 Red-brown	有 Large

分を選択的に淡色化し、全体の色調を彩度の高いチーク色に統一するとともに、特有の黒っぽい細い筋を材面に残した。市販の硝酸の原液を塗布し一晩放置するだけで発色する。発色後の測色値を第33表に示した。

黒色斑点障害の認められた材についても二三の薬品を塗布したが、第34表に示すようにやはり60%硝酸の塗布で茶褐色となり、良チーク色になった。なお30%硝酸の塗布では暗褐色となった。いずれも黒色斑点は消失した。また10%と1%の炭酸ナトリウム水溶液の塗布では褐色になり、黒色斑点はほとんど認められなかったが、0.1%の塗布では何の変化も生じなかった。アンモニアガス中への放置では全体が紫褐色になり黒色斑点は消失した。またモノエタノールアミンを塗布すると全体が濃褐色となった。黒色斑点はほとんど認識できなかった。

硝酸は強酸性であり塗布後の材面に残存する余剰物は水洗するかあるいは前項と同様に炭酸塩で中和する。

第33表 チークの健全材色及び汚染材の硝酸処理後の色調
Table 33. Color of various teaks (*Tectona grandis*)

チークの種類 Kind of teak	色名 Color	L	a	b
市販の化粧単板 Sound veneer	黄茶 Yellow brown	44.3	9.1	16.7
縞模様の汚染材 Stained timber	灰味茶 Grayish brown	30.8 57.2	5.7 6.1	8.6 18.5
同上汚染材の硝酸処理後 Above stained timber when treated with HNO ₃	黄茶 Yellow brown	42.9	14.2	20.8
	明るい茶 Light brown	41.5	14.4	19.5

第34表 黒色汚染部の薬品着色
Table 34. Coloring of planted teak (*Tectona grandis*) with black stain by use of chemicals

使用薬品名 Used ways of chemicals	L	a	b	備考 Remark
アンモニアガス中へ3日間放置 Leaving in NH ₃ air for 3 days	37.8	8.2	13.3	黒色斑点は認められず No black speck
10%炭酸ナトリウム水溶液塗布 Coating with 10% Na ₂ CO ₃ solution	34.6	11.8	12.4	黒色斑点は認められず No black speck
1%炭酸ナトリウム水溶液塗布 Coating with 1% Na ₂ CO ₃ solution	37.2	12.0	15.2	黒色斑点は認められず No black speck
0.1%炭酸ナトリウム水溶液塗布 Coating with 0.1% Na ₂ CO ₃ solution		変化なし No change		
60%硝酸水溶液塗布 Coating with 60% HNO ₃ solution	43.7	13.8	21.0	黒色斑点は認められず No black speck
30%硝酸水溶液塗布 Coating with 30% HNO ₃ solution	37.1	5.6	13.0	黒色斑点は認められず No black speck
10%水素化ホウ素ナトリウム水溶液塗布 Coating with 10% NaBH ₄ solution	40.2	13.4	13.6	黒色斑点は認められず No black speck

薬剤塗布量は約50 g /m²
Coat weight : 50 g /m²

(3) 小 括

硝酸をケヤキ色とチーク色の着色に応用することを検討した結果、次のようなことが明らかとなった。

ハルニレをケヤキ調に着色するには、30%濃度の硝酸を50g/m²塗布して一晩室温に放置するかまたは20%濃度を塗布して80℃に15分間放置する。

チークの変色汚染材を健全なチーク色にするには、60%の硝酸を50g/m²を塗布し一晩室温に放置する。

硝酸酸性材面を弱酸性ないし中性に保持するには、炭酸水素ナトリウムや炭酸カルシウムといった炭酸塩の1~4%程度の薄い水溶液を塗布する。

4.5.3 アンモニアによる着色

アンモニアによる着色は、ヨーロッパの家具の着色法として古くから知られている。アンモニアは分子量17の気体であり材内部までよく浸透する。水が存在すると容易に溶解してアルカリ性を呈する。ここではアンモニアによる着色度と着色材の耐光性、抽出成分の着色寄与率、着色処理が木材加工工程に及ぼす影響などについて述べる。

[実験方法]

28%アンモニア水350ccを底部に満たした20l容デシケータに、ミズナラ、ウダイカンバ、ヤチダモの3mm厚天然木化粧合板を各200cm²ずつ入れ、0.5~400時間後に取り出して材色を測定し、着色度を測定した。材色の測定には光電色彩計を用いLab系で表色した。着色度は処理前の材色を基準として変色度の算出式で求めた。ついでこれらの着色試験片をフェードメータに載架し紫外線カーボンアーク光で100時間照射して、変色度を経時的に測定した。また、リグニンあるいはフェノール性物質に関連すると思われる各種のモデル物質についてその0.1%メタノール溶液100g/m²をろ紙に添着し風乾後、アンモニア雰囲気中に1昼夜放置して、その着色度を測定した。

カラマツ心材木粉(40~100メッシュ)をメタノールで抽出し、抽出前後の木粉をアンモニア雰囲気中に放置して着色度を測定した。そして、明度および彩度に対する抽出物の着色寄与率を算出した。アンモニア着色したカラマツおよびミズナラの単板を水および有機溶剤で抽出し着色の有無を調べ、水抽出率をもとめた。

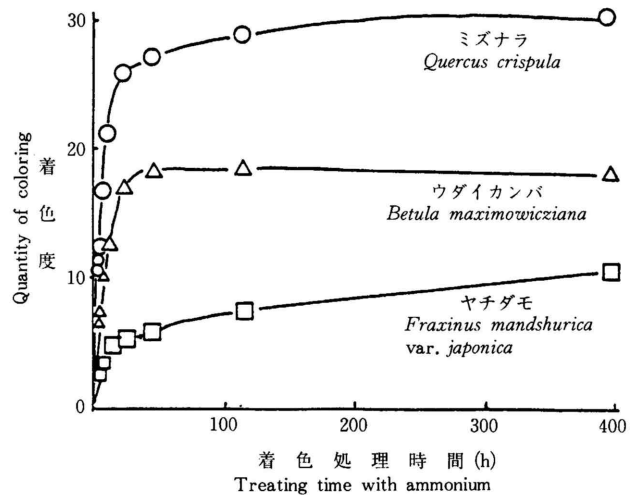
着色したミズナラ化粧合板については、大気中に放置してアンモニア臭気を除いた後、ポリウレタン塗装を行い、「特殊合板の日本農林規格」の平面引張り法に準じて塗膜付着力を測定した。

エリア樹脂またはメラミン-ユリア樹脂で常法により接着したパーティクルボードの試験片(10×10×厚さ2cm)を、上記のアンモニア水入りデシケータに静置し、経時的に取り出して着色度および煮沸水2時間浸漬後の膨潤率と重量増加率を求めた。また主要な北海道産材の小片をアンモニア水入りのデシケータに静置し着色の有無を調べた。

[結果および考察]

(1) 天然木化粧合板の着色とその耐光性

第58図には天然木化粧合板の経時的な着色度を示した。図から明らかのように放置時間20時間目までは急速に着色するが、それ以後は漸増している。このことから着色時間としては1昼夜の放置で充分であることがわかる。3樹種の着色度を比較するとミズナラの着色度が最も高い。これらの着色試験片をカーボンアーク光で照射するときの光変色度を第35表に示す。表には着色時間別の着色材の光変色度を示してあるが、いずれも変色が少なく、アンモニア着色は耐光性の高いことがわかる。



第58図 アンモニア着色における着色時間と着色度の関係
 Fig. 58. Relationship between coloring time and quantity of coloring when left in NH₃ gas

第35表 着色時間の異なるアンモニア着色材の光変色度
 Table 35. Photo-induced discoloration of the woods colored with ammonium for various time

着色時間 Coloring time (h)	光変色度 Quantity photo-induced discoloration		
	ミズナラ <i>Quercus crispula</i>	ウダイカンバ <i>Betula maximowicziana</i>	ヤチダモ <i>Fraxinus mandshurica</i> var. <i>japonica</i>
0	5.2	7.9	3.7
0.5	1.4	4.6	4.0
1	2.9	5.2	4.2
2	3.7	3.1	5.9
5	5.7	3.6	4.6
10	6.9	2.5	4.1
20	5.9	2.4	4.0
40	6.4	2.4	3.8
115	4.6	1.9	4.3
400	3.4	2.2	5.3

照射：紫外線カーボンアーク光で100時間
 Irradiation with carbon arc light for 100 hours

(2) カラマツ心材メタノール抽出物の着色への寄与率

カラマツはアンモニアによる着色でミズナラと同程度の着色を示す。心材に4%含有するタキシホリンはアンモニアと反応し着色することが知られている¹³⁷⁾。そこでこのような抽出成分が着色にどの程度かわるかをメタノール抽出物について調べた。第36表はメタノール抽出前後の色調である。メタノール抽出率は7.5%であった。表の結果をもとに明度および彩度にたいする寄与率を算出すると以下のようになり、抽出物が着色に大きくかかっていることがわかる。

第36表 カラマツ心材木粉試料の測色値
Table 36. Color of larch (*Larix leptolepis*) sawdust colored with NH₃

木粉の処理 Treatment of sawdust	L	a	b
メタノール抽出してからアンモニア着色したもの (M)	45.39	4.73	15.13
メタノール抽出せずにアンモニア着色したもの (A)	26.80	1.80	8.49
メタノール抽出もアンモニア着色もしないもの (C)	65.69	6.89	18.83

(M) Extraction with MeOH and then coloring with NH₃
(A) Coloring with NH₃
(C) No treatment

明度に対する寄与率：

$$100 \times \left(1 - \frac{C-M}{C-A} \right) = 100 \times \left(1 - \frac{65.69-45.39}{65.69-26.80} \right) = 47.8(\%)$$

彩度に対する寄与率：

Mの彩度 (4.732+15.132) 1/2=15.85
Aの彩度 (1.802+ 8.492) 1/2= 8.68
Cの彩度 (6.892+18.832) 1/2=20.05

$$100 \times \left(1 - \frac{C-M}{C-A} \right) = 100 \times \left(1 - \frac{20.05-15.85}{20.05- 8.68} \right) = 63.1(\%)$$

なおメタノール抽出物には光変色の項で述べたように、タキシホリンが約3分の2ふくまれている。メタノール抽出物のTLCの展開プレートにアンモニアガスの中に放置すると、タキシホリンのスポットが大きく着色し、肉眼による判断では全体の着色量の3分の2以上を占めている。そこで上記の着色寄与率の少なくとも3分の2はタキシホリンによると仮定すると、タキシホリンの着色への寄与率は、明度で $47.8 \times 2/3 = 32\%$ 、彩度で $63.1 \times 2/3 = 42\%$ となる。

(3) モデル物質の着色

第37表は、リグニンあるいはフェノール性物質に関連すると思われる各種のモデル物質をアンモニア雰囲気中に1昼夜放置したときの着色度である。表からわかるように、芳香

第37表 モデル物質のアンモニア着色度
Table 37. Quantity of phenolic compounds colored with ammonium

物質名 Used compounds	着色度 Quantity of coloring
カテコール Catechol	24.7
ピロガロール Pyrogallol	22.7
プロトカテキユ酸 Protocatechuic acid	19.5
プロトカテキユアルデヒド Protocatechuic aldehyde	18.2
没食子酸 Gallic acid	17.4
ケルセチン Quercetin	16.5
タンニン酸 Tannic acid	15.0
パラキノン P-Quinone	14.8
バニリン Vanillin	13.0
ピロガロール1,3-ジメチルエーテル Pyrogallol-1,3-dimethyl ether	7.0

核に水酸基が隣接して2~3個結合したもので、すなわちカテコール又はピロガロールのような物質が大きな着色を示すことがわかる。このことからミズナラの高い着色はタンニンによるものであることが推定できる。なお、着色効果の認められなかったモデル物質は、アセトバニロン、ベラトルムアルデヒド、パラアニスアルデヒド、イソオイゲノール、オイゲノール、グアヤコール、ベラトロール、パラエチルフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、フェノール、パラオキシ安息香酸、安息香酸、パラヒドロキシフェニル酢酸、トランススチルベン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルであった。

(4) アンモニア着色のメカニズム

アンモニア着色したカラマツあるいはミズナラを有機溶剤や水で抽出すると、水とメタノールを用いた時に抽出液が少し着色した。そこで液の着色が強かった水で十分な抽出を行い、抽出が材色に及ぼす影響を見ると、第38表に示すように、抽出前後の差はわずかであった。カラマツの場合、春材部の色調にはほとんど変化がなく夏材部に若干の差が認められた。

アンモニア着色のメカニズムとしては、フェノール性抽出物がアンモニアのアルカリ性により解離しフェノラートイオンになった後、酸化重合し有機溶剤や水にほとんど溶けない濃褐色の高分子物質になるものと思われる。水酸基が隣接して芳香核に結合している場合にこの反応が顕著になるとと思われる。

着色処理材の強度低下は認められない¹³⁸⁾ことから、着色反応の過程では大きな分解反応は生じていないと思われる。

第38表 アンモニア着色材の水抽出前後の色調

Table 38. Color of ammonium-colored woods determined before and after extraction with water

樹種 Wood species		L	a	b
カラマツ早材 Early wood of larch (<i>Larix leptolepis</i>)	抽出前 Before	24.0	7.2	9.3
	抽出後 After	25.4	6.8	8.7
カラマツ晩材 Late wood of larch	抽出前 Before	20.1	5.1	5.7
	抽出後 After	24.9	5.5	7.8
ミズナラ Oak (<i>Quercus crispula</i>)	抽出前 Before	30.5	6.8	9.7
	抽出後 After	33.2	6.7	10.7

水抽出率はカラマツで15%、ミズナラで3%

測定材面の3割程度に早材が混じる。

Rate of extraction of larch was 15% and that of oak 3%.

In the determined surface there was 30% of early wood.

(5) アンモニア着色処理が木材加工に及ぼす影響

アンモニア着色処理前後の重量変化をみると、処理時間に比例して2~15%の重量増加が認められる。しかし数日間大気中に放置してアンモニア臭が完全に消失するとほぼ処理前の重量に戻る。同様のことは寸度変化についても見られ、単板の場合、処理によって繊維方向で3%の増加が認められるが、大気中に放置してアンモニアが消失したときにはもとの寸法に戻る。ほぞ組みした高さ×幅×奥行=1.5m×1m×5cmのカラマツのつい立

てをアンモニアガスの中に1週間置いて着色したが、処理後の製品に膨張や収縮による歪みはまったく認められず、良好に着色した。

着色処理を行っても表面の粗さはほとんど変化しない。したがって、乾燥してから材面を平滑に仕上げ、着色したものは、サンダーをかけずにそのまま塗装することが可能である。着色処理後の材は、大気中に放置してアンモニアの臭気を除けば、塗装や接着に対する障害は生じない。第39表にはポリウレタン塗装材の塗膜付着力を示したが、無着色材との差は認められない。

アンモニアがホルムアルデヒドと容易に反応しヘキサミンになることはよく知られている。したがって、アンモニアは木材製品のホルムアルデヒド臭の除去剤になる。

第40表は、ユリア樹脂あるいはメラミン-ユリア樹脂で接着したパーティクルボードをアンモニア着色したときの、着色度、煮沸水2時間浸漬後の膨潤率と重量増加率を示したものである。アンモニア処理をしないユリア樹脂接着のパーティクルボードは煮沸水中で30

第39表 ポリウレタン塗装したアンモニア着色ミズナラ化粧合板の塗膜付着力
Table 39. Adhesion strength of oak (*Quercus crispula*) plywood colored with ammonium and then finished with polyurethane

種類 Kinds	付着力 (kg/cm ²) Adhesion strength
着色材 Colored wood	19.0 (0)*
無着色材 Uncolored wood	18.9 (0)

* ()内は木材と塗膜の間のはく離率
Numerals in bracket show the rate of delamination between wood and film.

第40表 アンモニア処理パーティクルボードの物性
Table 40. Some properties of particleboard treated with gaseous ammonium

処理時間 Leaving time in NH ₃ gas (h)	着色度 Quantity of color change		煮沸水中2時間静置後の物性 Properties after leaving 2 hours in boiling water		
			厚さ膨潤率 Swelling in thickness (%)	幅膨潤率 Swelling in width (%)	重量増加率 Increasing in weight (%)
0	0	0	(煮沸30分後にはく離) Broken after 30 minutes.		
			45.0	1.0	122
6	4.4	4.2	58.6	1.4	156
			28.3	0.8	98
26	6.9	6.0	43.3	0.9	142
			25.2	0.5	100
94	10.5		28.3	0.7	126
		10.4	20.7	0.6	99

上段：ユリア樹脂使用
Upper part : Urea glue is used
下段：メラミン樹脂使用
Under part : Melamine-urea glue is used
Sample size : 10×10×2 cm
Wood specimens were left in atmosphere of NH₃ at ordinary temperature and pressure.

分で剥離し形を保持しないが、アンモニア処理をしたものは2時間経過後でもなお原形を保持している。いずれの接着剤を使用した場合でも、アンモニア処理時間が長いほど厚さ膨潤率が小さくなり、接着力が向上する。着色度と接着性能との間には正の相関がみられる。このパーティクルボードでみられた接着力の向上は、ユリア樹脂で接着した合板、中比重繊維板、単板積層材、集成材でも同様に認められた。アンモニア処理で接着性能が向上するのは、炭酸水素ナトリウム水溶液の浸漬でユリア樹脂接着合板の接着力が向上する¹³⁹⁾のと同様に、接着剤の硬化時に生成して材中に残存した触媒の塩酸が、アンモニアで中和されるためと思われる。塩酸の残存は、樹脂硬化物を分解させ接着層を劣化させる。

このようにエリア樹脂接着製品のアンモニア処理は、材の着色、ホルムアルデヒド臭の除去、接着力の向上という三つの効果をもたらす。

(6) アンモニア着色が効果のある材

主要な北海道産材の試験片をアンモニアの雰囲気中に静置したところ、ミズナラやカラマツと同じように濃褐色に着色した材は、シウリザクラ、イヌエンジュ、アサダ、サワグルミ、スギ、キハダであった。北米材のホワイトオークもよく着色した。概してそれ自身が濃厚な色調を有している材がよく着色した。これらの材は未乾燥材でも乾燥材でもよく着色し、高級感のある材になる。一方あまり着色しなかった材は、シナノキ、イタヤカエデ、ハリギリ、ハルニレ、トドマツ、エゾマツであった。またフェノール抽出物の少ない辺材もあまり着色しなかった。

また、着色によって全体が濃褐色になるので、死節やしみなどが健全な材の色調の中に混じっていても目立たなくなる。この着色処理により安価な変色汚染材を付加価値の高い材に変えることが可能となる。

(7) 小 括

木材をアンモニアガスの雰囲気中で常温で着色する場合、実用的には1昼夜の放置でよい。

アンモニア処理により重量および寸法の増加が若干認められるが、アンモニアを揮散させた後は処理前の状態に戻る。ほぞ組みしたつい立てのようにあらかじめ拘束したものの着色では、処理によるゆがみやそりの発生は認められない。

アンモニア処理が塗装に及ぼす影響については、着色にともなう表面の粗さには変化がないので、研削仕上げ後の材を着色したものは、アンモニアの臭気の揮散後は、そのまま塗装できる。ポリウレタン塗装の塗膜付着力の測定では着色の有無による差は認められなかった。

接着に及ぼす影響については、ホルムアルデヒド系接着剤の接着製品を着色処理した場合、ホルムアルデヒド臭の除去のほか、接着力の大きな向上が認められた。この向上は、接着硬化時に生成し材中に残存していた塩酸が、アンモニアで中和されるためと考えられる。ホルムアルデヒド系接着剤の接着製品に対するアンモニア処理は、材の着色、ホルムアルデヒド臭の除去、接着力の向上の三つの働きをもつ。

アンモニア着色の効果が顕著に現れる樹種はカラマツ、ミズナラ、ホワイトオーク、イヌエンジュ、シウリザクラ、アサダ、サワグルミ、スギ、キハダの各心材である。これらの材に死に節やしみなどといった変色汚染が混じっている場合でも、全体が濃褐色に着色されるので目立たなくなるという利点がある。安価な変色汚染材を付加価値の高い材に変えることが可能となる。

種々のフェノール性モデル物質のアンモニア着色試験で、フェノール性水酸基が隣接している化合物に顕著な着色が認められた。

カラマツのアンモニア着色では、メタノール抽出物に存在するタキシホリンが着色

に4割程度寄与していると推定された。着色物を有機溶剤または水で抽出すると、水とメタノールの抽出液に若干の着色が認められた。しかし、抽出後の色調を見ると秋材部がやや退色している程度で大きな色調の差はなかった。ミズナラのアンモニア着色でも抽出による色調の差はわずかであった。

これらのことからアンモニア着色のメカニズムとして、アンモニアのアルカリにより解離したフェノレートイオンが重合し、水に難溶の褐色物質になることが推測される。モデル物質の実験から水酸基が隣接して芳香核に結合した構造でこの着色が顕著になると推測された。

4.6 蒸煮による着色

木材を飽和水蒸気で蒸煮すると暗色化し強度が低下するものの薬液の浸透性が向上し、樹脂含浸や防腐剤の注入に効果がある。暗色化は重厚な感じを与えるという利点もある。そこで変色部の存在のために用途が制限されている偽心材について、これを蒸煮処理し色調の変化を調べた。

[実験方法]

偽心の混在する1cm厚のシナノキの挽板を、水蒸気圧6~11kPa/cm² (164~187℃) , 蒸煮時間30~10分でオートクレープで蒸煮した。処理前後の色調をLab系で測色した。

[結果および考察]

第41表に処理前後の色調を示す。健全材部と偽心材部の色違いや辺材部と心材部の色違いがなくなり、いずれも表に示すような様な暗茶褐色となった。このことから変色汚染材を着色して利用する一つの手法として蒸煮法は有効な手段であると思われた。ただ、処理にともなってそりやゆがみが大きくあらわれ、また材が柔らかくなるので、実際の利用にあたっては合成樹脂を含浸する、積層接着するといった複合化処理が必要であると思われた。

第41表 シナノキ偽心材の蒸煮による着色
Table 41. Color of basswood(*Tilia japonica*) determined before and after steaming

	L	a	b
処理前の色調 Color before treatment			
偽心部 Stained part	66.6	9.6	28.0
健全部 Sound part	72.8	6.4	17.9
処理後の色調 Color after treatment	46.6	11.4	21.2

第5章 塗装木材の性能

木製品の使用に際しては、研削したままの状態で使用することは少なく、汚れを防いだり美しさを保持したりする目的で、表面に塗装を行うことが多い。塗装に使用する材料には塗膜をつくる塗料のほか、塗膜を作らない撥水剤系のものである。これらの使用にあたっては塗装したものの初期性能がどのくらい保持されるかということが大きな課題である。そこで光変色を中心に、表面あらさ、塗膜保持時間、撥水能の持続期間などについて、促進耐候処理と屋外暴露を行い評価した。

5.1 撥水剤塗布材の性能評価

[実験方法]

(1) 供試材

プレーナがけしたカラマツ気乾材（幅×長さ×厚さ＝7×35×1cm）を、降雨を伴う外装用の試験材として使用した。また0.6mm厚のヒノキ辺材単板を降雨を伴わない内装用試験材として使用した。

撥水剤にはシリコン系撥水剤のほか、パラフィン、動物性ワックスなど第42表に示すものを使用した。また茶褐色顔料やポリエチレングリコール#4000との併用、クレオソー

第42表 各種撥水剤塗布カラマツ材の撥水性の保持効果

Table 42. Continuity of water-repellent properties of larch (*Larix leptolepis*) coated with various water-repellent and then deteriorated with various ways

撥水剤 Used water repellent	ウエザーメータ処理時間 (h) Treatment with weather-o-meter			屋外暴露 Outdoor exposure 6 months
	216	432	648	
トリメチルシリコン Trimethyl silicone	◎	△	△	×
トリクロロメチルシラン Trichloro methylsilane	○	△	△	×
シラン系ポリマー Silane polymer	△	×	×	×
変性アルキルシリコン Modified alkyl silicone	◎	○	△	○
ウレタン系ポリマー Urethane polymer	○	×	×	○
流動パラフィン Liquid paraffin	○	△	△	×
塩化パラフィン Paraffin chloride	○	○	○	△
固形パラフィン Solid paraffin	◎	◎	◎	◎
蜜ろう Bees wax	◎	◎	◎	○
白ろう Japan wax	◎	○	△	△
カルナバロウ Carnauba wax	○	△	△	×
クレオソート油 Creosote	×	×	×	×

〈水滴保持時間〉 ◎：Over 16hours ○：8～16 hours
Holding time of water drops △：2～8 hours ×：Less than 2 hours

ト油についても検討した。さらに比較のために市販の木材表面保護着色剤（和信化学工業 KKのガードラック）も使用した。

(2) 試料の調製

撥水剤をトリクロロエチレンなどの有機溶剤に5%濃度になるよう溶解し、最終添着量が不揮発分で10g/m²となるよう、3回にわけて塗布した。また、ポリエチレングリコール#4000は30%水溶液を33g/m²塗布した。

(3) 促進耐候試験と屋外暴露

前述の塗布材を紫外線カーボンアーク光のウエザーメータ（スガ試験機KK製 WEL - SH - 2C型）に載架し、648時間の光照射及び水噴霧を行った。水噴霧条件は120分中18分とした。また、正南面450、地上高1.5mでの屋外暴露を8月から7カ月間行った。

内装材の促進耐候試験には紫外線カーボンアーク光のフェードメータを使い、水を噴霧せずに100時間の光照射を行った。

(4) 物性の測定

撥水性能の測定は水滴の保持時間によった。すなわち2cmの高さから1mlの水滴を材面に落とし、時計皿で覆ってこの水滴の保持時間を測定した。

赤外スペクトルはKBr錠剤法で測定した。

表面あさは触針法により表面あさ測定計（小坂製作所KK製SE - 3C型）で測定した。

測色には光電色彩計を使用し、Lab系で表色した。

光変色度は照射前の材色を基準として算出した。

[結果および考察]

5.1.1 撥水剤の保持効果

各種撥水剤をカラマツ材に塗布して、促進耐候処理を行うときの撥水性能の変化を、第42表に示した。撥水性能を水滴保持時間の相違から4段階に大別したが、合成ロウの固形パラフィンと動物性ワックスの密ろうが比較的高い撥水性能を保持するのに村し、シリコン系撥水剤は初期の撥水効果はすぐれるものの、持続性に乏しいことがわかる。

撥水剤の経時劣化の原因としては、水による溶脱と光分解が考えられる。主要な化学結合の解離エネルギーは、シリコン-炭素結合のエネルギーが70kcal/molと低く、可視光域の408nmの波長光で切断される可能性がある。このほか、シリコン-酸素結合が321nm、脂肪族の炭素-炭素結合が352nm、酸素-炭素結合が329nmと、いずれも地上に到達する太陽光（295~1300nm）の照射で切断される可能性がある¹⁴⁰⁾。使用した撥水剤の構造には、これらの結合を有するものが多いので、光分解による劣化の可能性が高い。

クレオソート油は防腐剤として汎用されるものであるが、撥水性は高くないことが表から分かる。

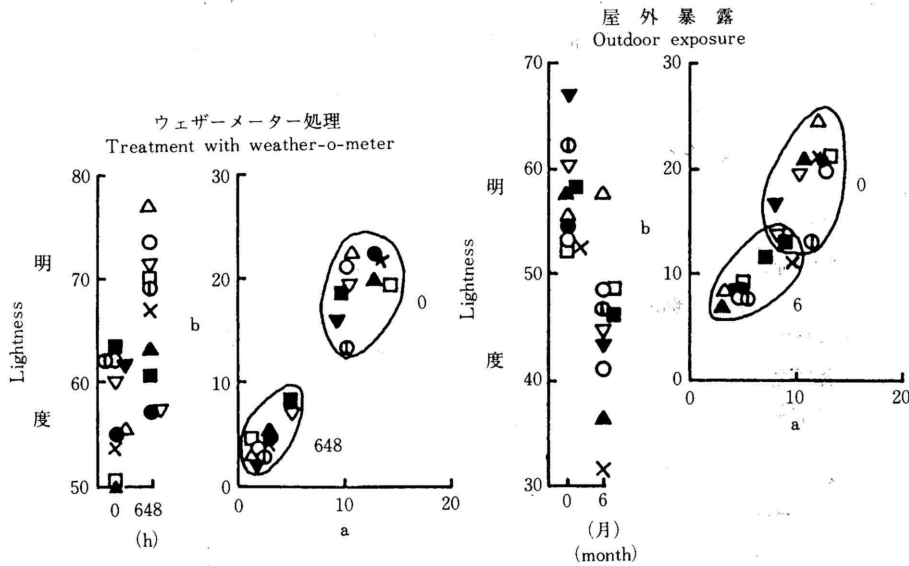
使用したウエザーメータの216時間の処理は、その紫外線光量と雨量が屋外の1年分に相当するものである。屋外暴露と促進耐候試験との相関は対象材料によって異なり、例えば硬質塩化ビニルの変退色は促進耐候の1000時間が屋外1年に相当する¹⁴¹⁾。ここでの撥水剤塗布材の耐候試験では、表からわかるように屋外暴露材の劣化が非常に速く進む結果が得られた。この理由は、撥水剤の被膜が、塗膜のような堅固なものでないため、亜硫酸ガスや窒素酸化物を溶解する雨水が、450 に保持された暴露面に強くあたり、材内部に浸透して、劣化を促進させるためと推定される。また微細な土砂の付着も理由の一つと考えられる。

5.1.2 光変色度

第42表の各種撥水剤塗布材の促進耐候処理前後の色調を、明度Lとクロマティックネス指数

a及びbに分けて第59図に示した。ウエザーメーター処理材では、促進処理によって明度が上昇し、a及びbの数値が0に近づく、言い換えれば彩度が低下して白色化していくことがわかる。これに対し屋外暴露の材では、彩度の低下は同じだが、明度は低下することから、灰色になっていくことがわかる。このような違いが生ずるのは、屋外では土砂や塵埃が暴露面に付着するためと考えられる。このような暗色化は光の吸収を促し、表面の劣化をさらに早めることにつながると考えられる。

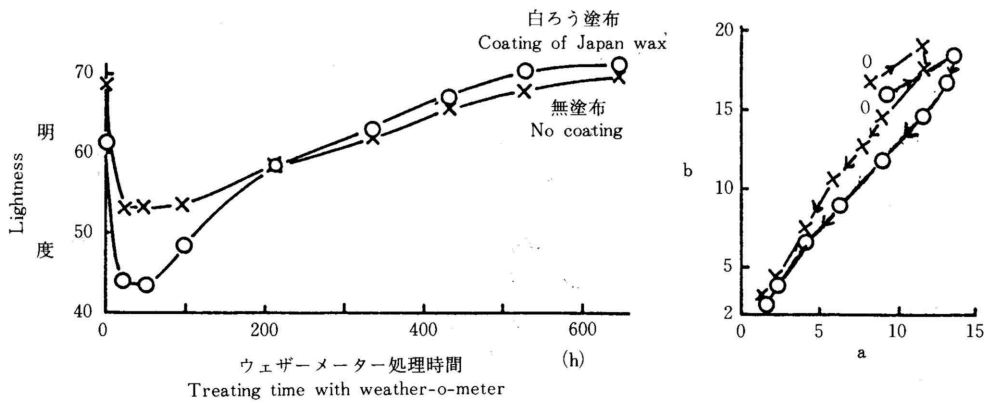
第60図は撥水剤として白ろうを塗布した材の、促進耐候処理に伴う光変色の挙動を経時的



第59図 各種撥水剤塗布カラマツ材の光変色

Fig. 59 Photo-induced discoloration of larch (*Larix leptolepis*) coated with water-repellents

- : トリメチルシリコン, ○ : トリクロロメチルシラン, △ : シラン系ポリマー
 Trimethyl silicone Trichloro methylsilane Silan polymer
- : 変性アルキルシリコン, × : ウレタン系ポリマー, ▲ : 流動パラフィン
 Modified alkyl silicone Urethane polymer Liquid paraffin
- : 塩化パラフィン, ■ : 固形パラフィン, ▽ : 蜜ろう, ▼ : 白ろう
 Paraffin chloride Solid paraffin Bees wax Japan wax



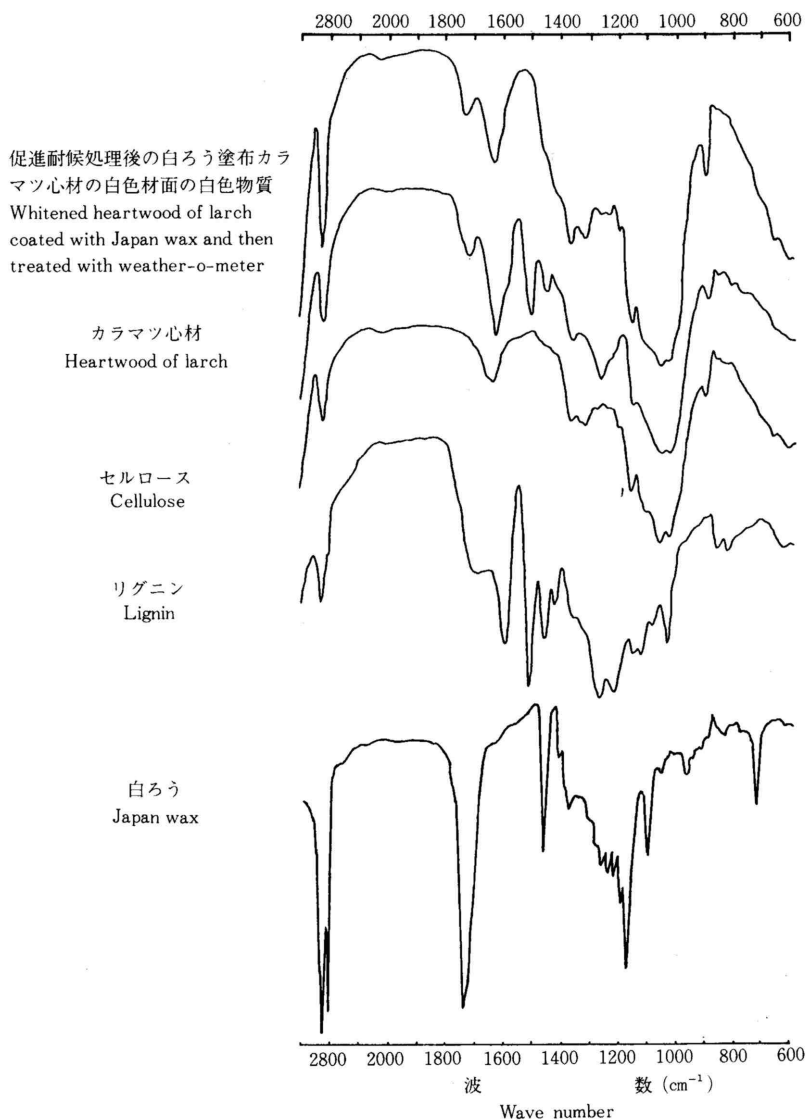
第60図 白ろう塗布カラマツ材の光変色

Fig. 60 Photo-induced discoloration of larch (*Larix leptolepis*) coated with Japan wax

に示したものである。図には比較のために無塗布材の経時変化も示したが、図から分かるように両者とも、処理直後に急激な明度の低下と褐色方向への変色を示した後、白色方向へ変化することが分かる。

5.3 表面性状

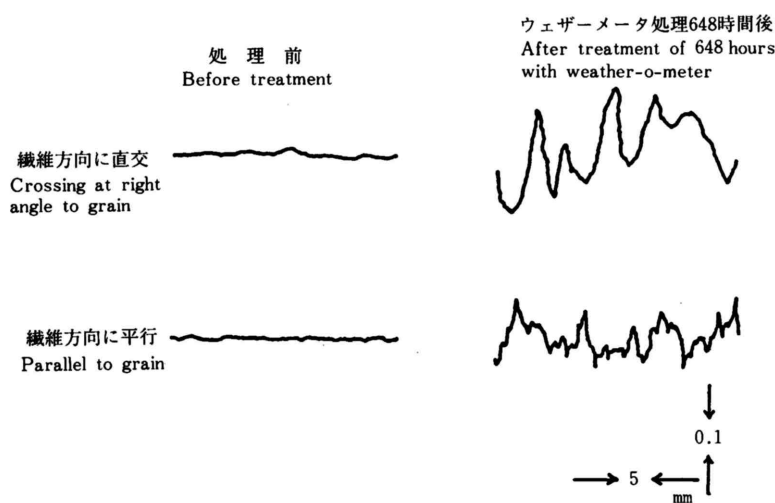
ウエザーメータで648時間処理した上記の白ろう塗布材面の白色物質の赤外スペクトルは、第61図のような吸収曲線となった。図には比較のために、供試材のカラマツ心材、白ろうなど4種類の吸収曲線も載せてある。白色物質のスペクトルをカラマツ心材と比較すると、かなり似ているものの1510及び1270 cm^{-1} の吸収が存在しない。また白ろうのスペクトルと比較すると、かなり異なる。このことから促進耐候処理によって、上述の2つの吸収帯に帰因す



第61図 各種物質の赤外スペクトル
Fig. 61. IR spectrum of substances

る物質と白ろうとが、消失したことが推定できる。一方、セルロースおよびリグニンのスペクトルと比較すると、白色物質のスペクトルはセルロースのスペクトルにほぼ一致し、また、消失した2つの吸収はリグニンのスペクトルに認められる。この2つの吸収は芳香核に由来するものであることが確かめられている¹⁴²⁾。これらのことから白ろう塗布材については促進耐候処理により、リグニンが分解し溶脱したことが推定される。また木材表面に付着していた白ろうは、材が分解したために剥離する一方、光分解で低分子になり、設定した降雨により流失したことが考えられる。

第62図は促進耐候処理した白ろう塗布材の表面あらしの測定結果であるが、処理によって0.3mmの凹凸差の生じたことが分かる。表面の肉眼観察では早材部の凹みが大きい。白色材面を水で濡らしてみると、白色化した層の下部のカラマツ心材の色が見えてくる。このことから、白色の色調には光の乱反射も加味されていることがわかる。

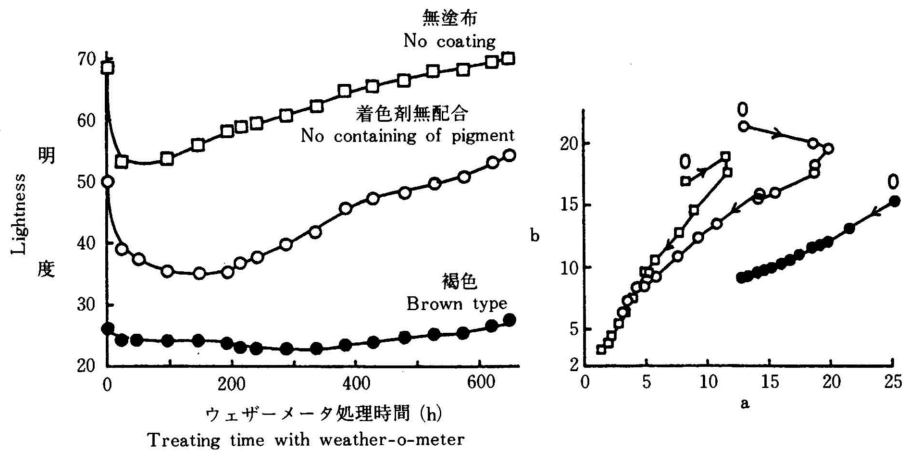


第62図 促進耐候処理に伴う白ろう塗布カラマツ材の表面あらし
Fig. 62. Surface roughness of larch (*Larix leptolepis*) coated with Japan wax and treated with weather-o-meter

5.1.4 耐候性向上

撥水処理材の白色化現象は好ましいことでない。撥水性をできるだけ保持し、白色化を妨ぐような処理が、実際の使用にあたっては必要なことである。そこでこの一つの方法として耐光性着色剤で表面を被膜し、材面に美的効果を付与するとともに、材面に照射される光量を相対的に減量することを検討した。

市販の木材表面保護剤には撥水剤とともに耐光性の微粒子顔料が着色剤として配合されているものがある。そこで褐色顔料が配合されたものと顔料が配合されていない無配合のものとをそれぞれカラマツ材に塗布し、促進耐候処理を行った。第63図はその結果である。図から明らかなように、着色剤の配合されたものは促進処理によって無彩色の色調に近づくものの、ウェザーメータ処理648時間後でも、なお十分な褐色を保持していることがわかる。またその撥水性は、第43表にみるように、着色剤を配合したもののほうが保持効果が高い。このことから撥水剤塗布材の耐候性向上に耐光性着色剤の併用が有用であることがわかる。



第63図 市販木材表面保護剤塗布カラマツ材の光変色
 Fig. 63. Photo-induced discoloration of larch (*Larix leptolepis*) coated with commercial substances for surface protection and then treated with weather-o-meter

第43表 市販木材表面保護剤塗布カラマツ材の撥水性の保持効果
 Table 43. Continuity of water-repellent property of larch (*Larix leptolepis*) coated with commercial substances for surface protection and then deteriorated with various ways

撥水剤 Used substances	処理前 Before Treatment	ウエザーメータ処理時間 Treatment with weather-o-meter (h)			屋外暴露 Outdoor exposure 7 months
		216	432	648	
褐色 Brown type	◎	○	○	△	○
着色剤無配合 No containing of pigment	◎	△	×	×	×
無塗布 No coating	△	×	×	×	×

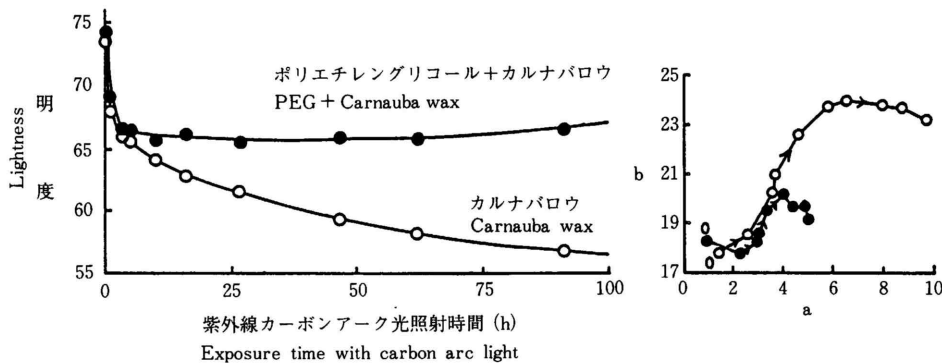
〈水滴保持時間〉 ◎：Over 16hours, ○：8~16hours, △：2~8hours, ×：Less than 2hours
 Holding time of water drops

5.1.5 屋内使用白木(しらき)材の表面保護

和風建築の表面仕上げ法の一つにワックス仕上げがある。この方法の特徴は、表面をぬれ色にせず、材本来の色調を保持したまま、撥水性や汚れ防止の性能を付与できることである。しかしワックスのみでは光変色は防止できない。この光変色は白木材に顕著に現れる。そこでポリエチレングリコールの併用を検討した。

第64図はヒノキの辺材に、カルナバロウのみを塗布した場合と、ポリエチレングリコールを塗布してからこれを塗布した場合との光変色を比べたものである。明らかに後者の方の光変色が少ない。また撥水性能については光照射前後で差がなく、両者とも十分な撥水能を保持していた。このことからこの併用法が白木材の表面仕上げ法として有用であることがわかる。なおワックス塗布材の光変色の方向をみると、図から明らかなように褐色方向へ濃色化している。これは前記の白色化とは逆方向の変化である。このような違いの生じる理由は、光照射処理の過程での水の有無にある。すなわち、水の噴霧をともなうウエザーメータ処理の場合には、光分解物が逐次溶脱されていくのに対し、光のみを照射するフェードメータ処

理の場合には光分解物が残存し、分解物同士の重合や他の木材物質との反応により着色構造を有するものが生成したと考えられる。



第64図 ワックス塗布ヒノキ辺材の光変色
Fig. 64. Photo-induced discoloration of sapwood of Japanese cypress (*Chamaecyparis obtusa*) coated with wax

5.1.6 小 括

塗膜を作らない木材表面の保護方法として撥水剤の性能を評価した。各種の撥水剤をカラマツ材に塗布しその表面性能をウエザーメータによる促進処理および屋外暴露により調べた結果、以下のようなことがわかった。

- (1) パラフィンやロウは撥水性能の保持効果に優れる。一方シリコン系は初期段階での性能保持には優れるものの経時劣化が認められる。後者の劣化の主因の一つとして光分解が考えられる。
- (2) 光照射によりリグニンが分解し、その分解物および塗布した撥水剤が降雨にともなうて流出し、屋外では材面が灰色化して、表面も粗くなる。
- (3) このような劣化を抑制する一つの方法として、耐光性顔料で着色し、美的効果を付与するとともに、表面への照射光量を減少するのがよいと認められた。
- (4) 内装用の白木材の表面仕上げ法として、ワックスにポリエチレングリコールを併用すると、光変色抑制を兼ねた表面保護が可能となる。

5.2 塗膜形成塗装材の性能評価

塗料は塗膜を作る成分と塗布を容易にする成分とから構成されている。塗膜の形成手段は化学反応によるものと溶剤の揮散によるものとの二つに分けられる。また同じ系統の塗料であっても顔料の混入の有無により、塗布後に木目が見える透明塗料と見えない不透明塗料とがある。そこでこれらの違いが木材に対してどのように影響するかを知るため、汎用性木材塗料を6種類の木材に塗布し、その塗膜性能を促進耐候処理と屋外暴露により評価した。

[実験方法]

(1) 供試材

カラマツ、トドマツ、シナノキ、ミズナラ、ハリギリ、ホワイトラワンの柁目板と板目板を使用した。試験材の大きさは長さ×幅×厚さ=35×6.8×1.0cm、含水率は10~12%とした。また比較のために白色タイルも使用した。

(2) 供試塗料

第65図～第68図に示すように、透明塗料8種と灰色不透明塗料5種を使用した。このうちポリウレタンは一液性であり、また変性ポリウレタンは熱可塑性樹脂で変性したものである。またラッカー系塗料は溶媒が揮散しただけで塗膜が形成されるものであり、これ以外のものは化学反応も同時に進行して塗膜が形成されるものである。いずれも市販品を使用した。

(3) 塗装工程

サンドペーパー #240で素地調整後、刷毛で下塗りした。そして乾燥後 #280で研削し、吹付け塗装を2回線返して仕上げた。一回当たりの塗布量は $80\text{g}/\text{m}^2$ とした。試験材の裏面及び端面はエポキシ樹脂で被覆した。

(4) 促進耐候処理と屋外暴露

塗装材をウエザーメータに載架して促進耐候処理を行った。水噴霧は120分中12分間とした。屋外暴露は北海道立林産試験場（旭川市）の庁舎屋上で南面45度で10月から18か月間行った。なお白色タイル塗装試料については屋外暴露は行わなかった。

(5) 物性の測定

- ・測色には光電色彩計を使用し、Lab系で表色した。
- ・光変色度は塗装直後の材色を基準にして算出した。
- ・光沢は 60° 鏡面反射率で求めた。
- ・表面あらさは触針法により表面あらさ測定計で測定した。
- ・塗膜付着力の測定は「特殊合板の日本農林規格」の平面引張り試験法に準じた。塗膜面に接着した金属ブロックを垂直に引張るときのはく離時の破壊荷重を求めて付着力とした。
- ・塗膜の硬さは、クロスカット試験機で加重下に塗膜を引っ掻くときの傷のつく重量で表した。

[結果および考察]

5.2.1 塗膜に欠点の発生するまでの時間

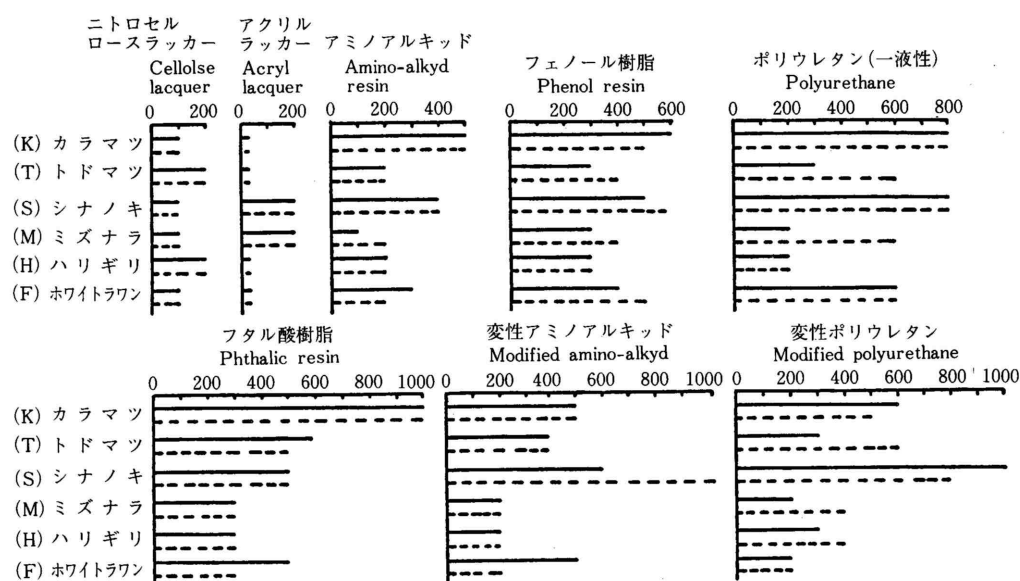
各塗装材を劣化処理するときの、塗膜表面に白亜化、割れなどの欠陥の発生するまでの時間を、第65図～第68図に示した。

第65図と第66図は透明塗料塗装材の結果であり、前者はウエザーメータによる促進処理を、後者は屋外暴露をそれぞれ行っている。ラッカー系塗料は溶剤の揮散によって塗膜が形成される塗料であり、一方それ以外の塗料は化学反応の進行によって塗膜が形成される塗料である。両図から、概して反応硬化型の塗料は溶媒揮散のみで塗膜が形成される塗料に比べて健全な塗膜を保持する期間が長いといえる。この中でも、ポリウレタンとフタル酸樹脂が比較的よい結果を示している。個別に見ると、カラマツのフタル酸樹脂塗装のように、1000時間の促進耐候処理でもなお健全な塗膜を有しているものもある。樹種別の比較では、透明塗装材の場合、広葉樹の環孔材であるミズナラ、ハリギリは、散孔材のシナノキに比べ塗膜の保持時間が短かい傾向が見られる。塗膜の耐候性能には、塗膜を構成する化合物の耐候性能のほかに塗膜を保持する木材表面の耐候性能も影響すると考えられる。環孔材の場合は、吸脱湿にともなう材の膨張収縮が局部的に大きくなり、塗膜の保持力を弱めるのかも知れない。カラマツとトドマツを比べると前者の方が塗膜の保持期間が長いようである。また板目と柾目の比較では概して板目の方が塗膜が長持ちする傾向がある。

第67図と第68図は不透明塗料塗装材の促進処理と屋外暴露の結果である。透明塗料塗装材に比べると塗膜の保持時間が長くなっている。なかでもフタル酸樹脂と合成ペイントがよい

結果を示しており、1200時間のウエザーメータ処理でもなお健全な塗膜を維持しているものが目立つ。ラッカー系では、ニトロセルロースラッカーの塗膜の持続性がよいのが目立つ。不透明塗料には顔料が配合されているので、これが木材表面にあたる光を遮蔽し材面の光分解を抑える一方、顔料自身の吸収したエネルギーを熱エネルギーのように化学反応には関与しない形で放出して、塗膜の保持期間を長くするのに役立つと思われる。

ウエザーメータの216時間処理はその紫外線光量と雨量が屋外の1年分に相当するように設定されている。第65図と第66図、第67図と第68図を各樹種について比較してみると大体この関係があてはまり、屋外暴露1年が促進耐候処理の200時間に相当すると認められる。しかし、アミノアルキッド樹脂や変性ポリウレタンでは屋外暴露の方に塗膜の欠陥が早く現れている。この屋外暴露は秋に開始したものである。ウエザーメータの促進処理には、水、光、熱の作用は考慮されているものの、寒さの作用の考慮はない。上記の不一致の解明にはこのような寒さに対する評価も加味した促進処理法の検討が必要である。



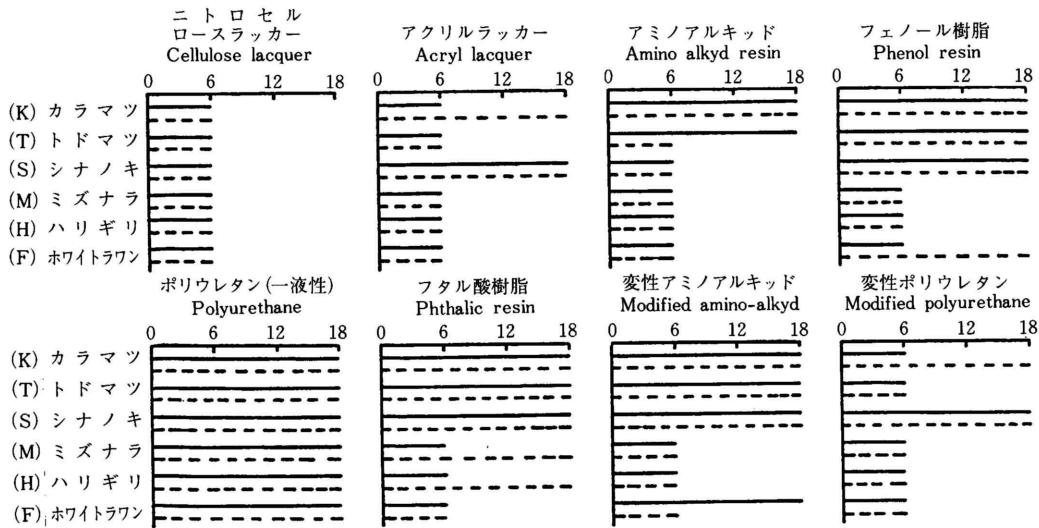
第65図 各種透明塗料塗装材の健全塗膜維持時間 (ウエザーメータ処理)

Fig. 65. Continuing hours of sound film of woods finished with transparent paints when treated with weather-o-meter

- | | |
|--|--|
| (K) Larch (<i>Larix leptolepis</i>) | (T) Todomatsu (<i>Abies sachalinensis</i>) |
| (S) Basswood (<i>Tilia japonica</i>) | (M) Oak (<i>Quercus crispula</i>) |
| (H) <i>Kalopanax pictus</i> | (F) White lauan (<i>Pentacme contorta</i>) |

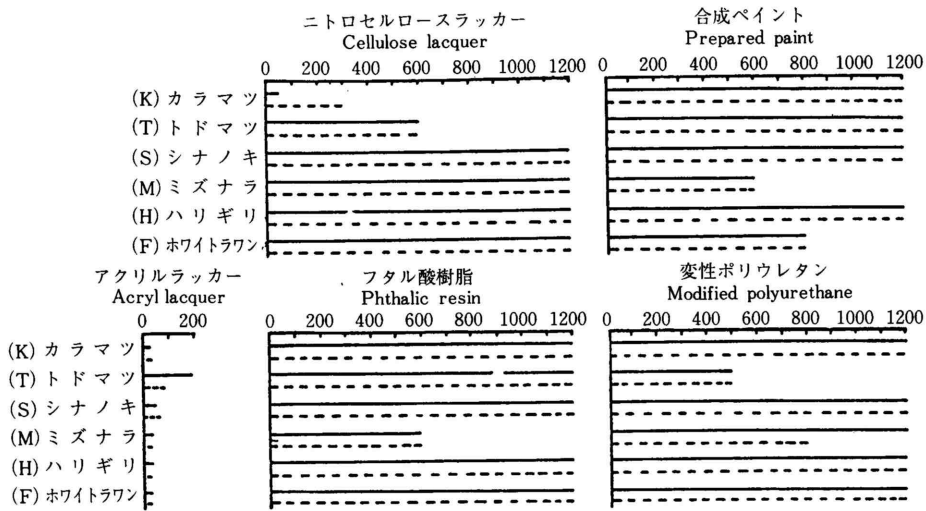
———— 柾目 - - - - - 板目
Edge grain Flat grain

数字はウエザーメータによる促進時間を示す。
Numerals show treated time



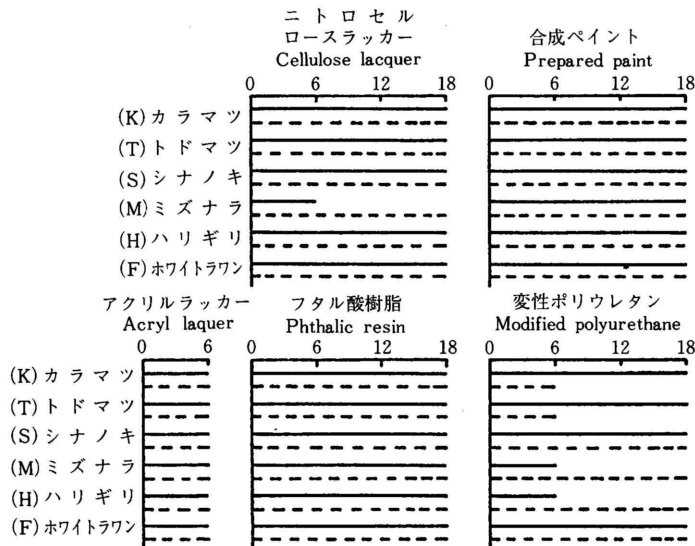
第66図 各種透明塗料塗装材の健全塗膜維持時間(屋外暴露)
 Fig. 66. Continuing hours of sound film of woods finished with transparent paints when exposed outdoors

———— 樞目, - - - - - 板目
 The meaning of marks is the same as in Fig. 65.
 数字は屋外暴露の経過月数を表わす。
 Numerals show the exposed months



第67図 各種不透明塗料塗装材の健全塗膜維持時間(ウェザーメーター処理)
 Fig. 67. Continuing hours of sound film of woods finished with opaque paints when treated with weather-o-meter

———— 樞目, - - - - - 板目
 The meaning of marks is the same as in Fig. 65.
 数字はウェザーメーターによる促進時間を示す。
 Numerals show treated time



第68図 各種不透明塗料塗装材の健全塗膜維持時間(屋外暴露)
 Fig. 68. Continuing hours of sound-film of woods finished with opaque paints when exposed outdoors

————— 柁目, 板目
 The meaning of marks is the same as in Fig.65.
 数字は屋外暴露の経過月数を表わす。
 Numerals show the exposed months

5.2.2 光変色度

透明塗装で比較的良好に塗膜を保持したフタル酸樹脂とポリウレタンについて、それぞれの塗装材の劣化処理に伴う光変色度を樹種別に第69図～第71図に示した。屋外暴露の数値は、暴露の一年間がウエザーメータ処理の200時間に相当するとして、同一のグラフ内に表示してある。

第69図と第70図の透明塗装材を樹種別に比較してみると、トドマツが最も変色が大きく、それ以外はほぼ同程度の変色となっている。第69図に示すように白色タイルに塗装したフタル酸樹脂透明塗料の光変色度はウエザーメータ400時間の処理でも3であり、わずかな変色にとどまっている。しかし、木材に塗装した場合の光変色度は、第69図から分かるようにいずれもこれ以上であり、木材自体が変色にかかわることが明らかである。木材の変色にかかわる主要なものはリグニンを初めとするフェノール性成分である。このうち塗料の溶剤に溶けるものは、塗料の塗布後に溶剤の揮散にとまない表面に濃縮されて集積し、変色に大きくかかわることが推測される。

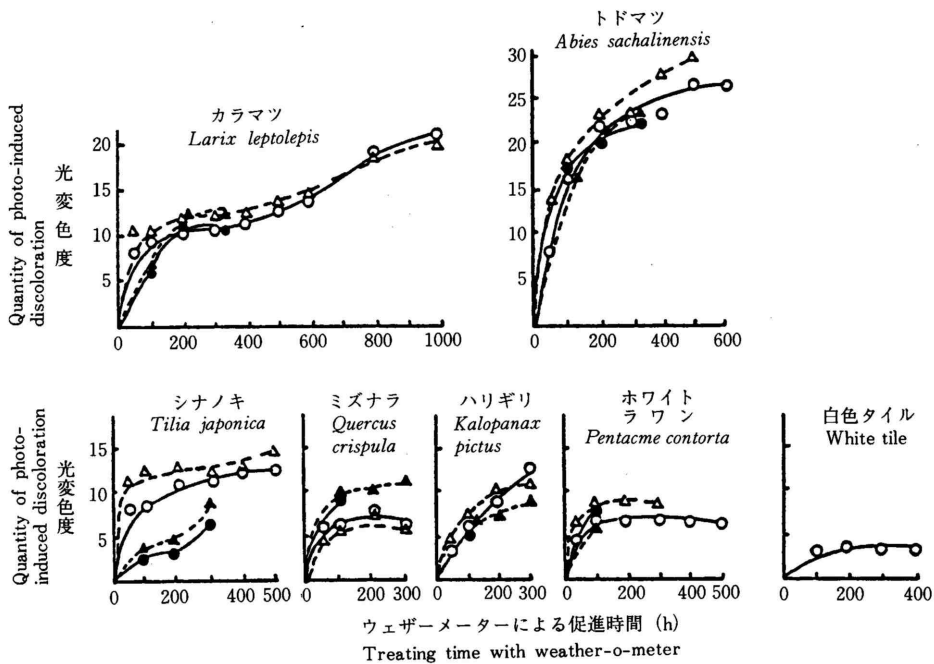
シナノキは第69図と第70図のいずれでも屋外暴露の方が変色度が低い。ウエザーメータ処理では装置内の温度が常に70℃近くに保持されることから、この温度で熱変色をうけやすい成分がシナノキには存在していることを意味するのかもしれない。

また第69図と第70図を比較してみると全体に第70図の数値が高くなっている。使用時に硬化剤を配合しない一液性のポリウレタン塗料の塗膜成分はフェニル系のイソシアネートなので、耐候処理の過程で共役二重結合の生成のような可視領域の波長光を吸収する化学変化が、フタル酸樹脂よりも多く起っていることを示すのであろう。なお白色タイルにポリウレタン

塗装を行ったところ、タイル成分との化学反応のためか変色度が異常に高くなったので、第70図には載せていない。

第71図はフタル酸樹脂不透明塗装材の光変色度を示す。木材表面が遮光されているため、第69図の同樹脂の透明塗装材の値よりいずれも低くなっている。しかしいずれも白色タイルの数値よりは高くなっており、白色タイルの変色度との差は塗料溶剤可溶の木材成分に由来するものと推測される。また透明塗装材の光変色度との差は、溶剤不溶の木材成分に由来すると思われる。

屋外暴露とウエザーメータ処理との相関をみると、透明塗装材ではシナノキを除いて暴露の1年がウエザーメータ処理の200時間にほぼ一致している。一方、不透明塗装材では、このような相関をとった場合は、屋外暴露の方が変色度がやや低い傾向がある。

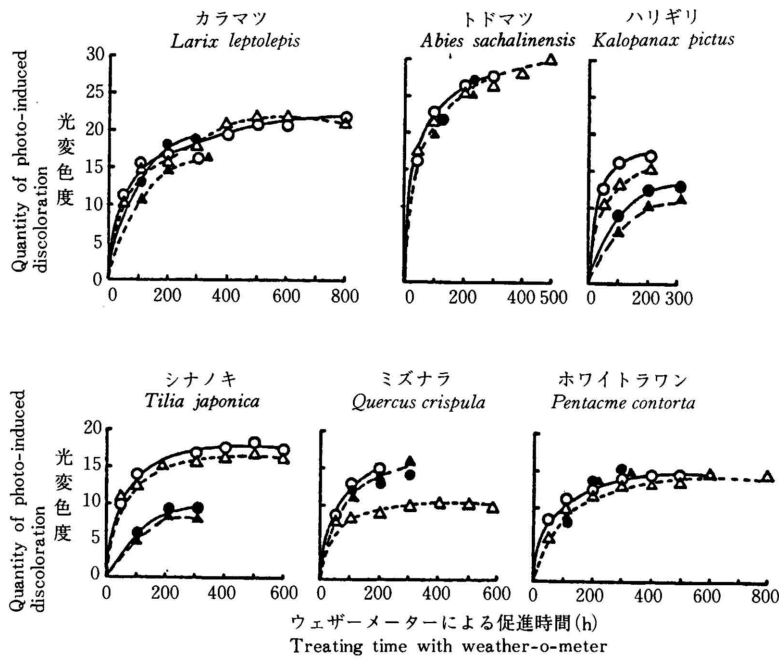


第69図 フタル酸樹脂透明塗装材の光変色度
Fig. 69. Quantity of photo-induced discoloration of woods finished with transparent phthalic resin

—— 柾目 板目
Edge grain, Flat grain

○, △: ウエザーメータによる促進処理 ●, ▲: 屋外暴露
Treatment with weather-o-meter Outdoor exposure

図中の屋外暴露の測定値は、暴露1年がウエザーメータ処理の200時間に相当するとして表示してある。
In the figure, the determined values of one year of outdoor exposure are represented by the same scale as 200 hours of treated hour with weather-o-meter.



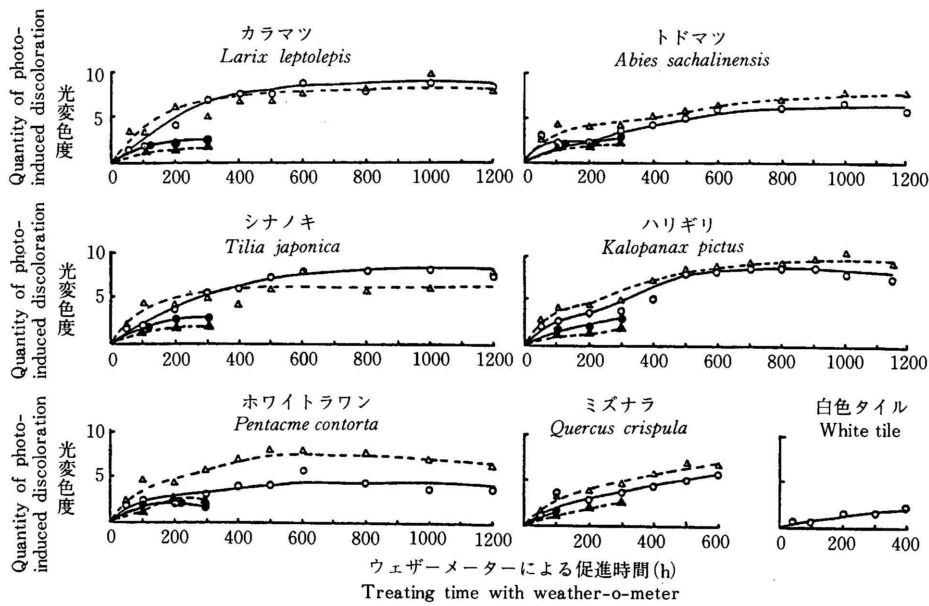
第70図 ポリウレタン樹脂透明塗装材の光変色度

Fig. 70. Quantity of photo-induced discoloration of woods finished with transparent polyurethane resin

——— 榎目, - - - - - 板目

The meaning of marks and numerals are the same as in Fig. 69.

図中の屋外暴露の測定値は、暴露1年がウェザーメータ処理の200時間に対応するとして表示してある。



第71図 フタル酸樹脂不透明塗装材の光変色度

Fig. 71. Quantity of photo-induced discoloration of woods finished with opaque phthalic resin

——— 榎目, - - - - - 板目

The meaning of marks and numerals are the same as in Fig. 69.

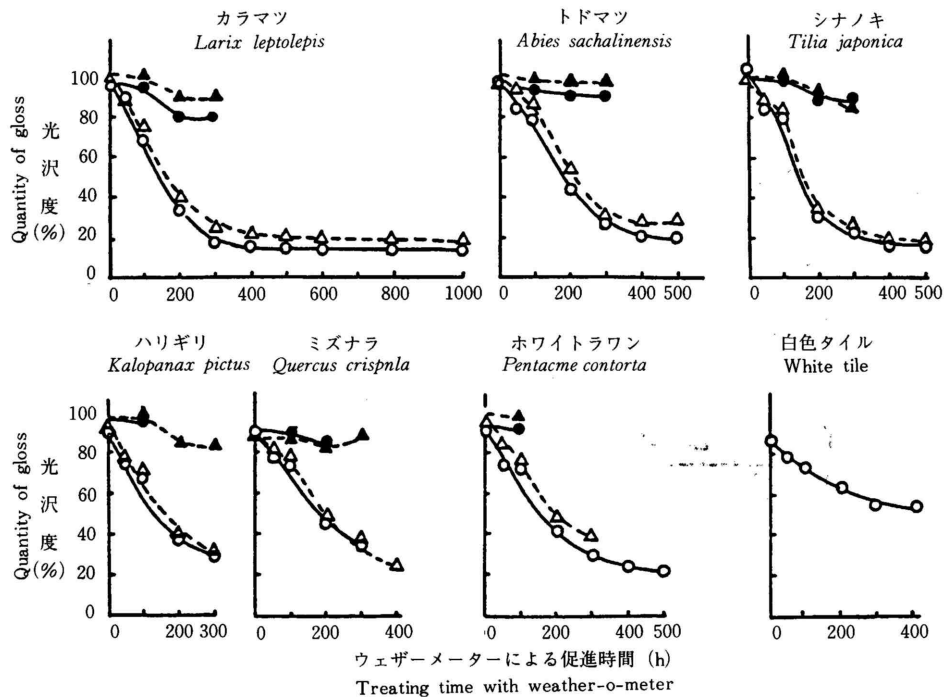
図中の屋外暴露の測定値は、暴露1年がウェザーメータ処理の200時間に対応するとして表示してある。

5.2.3 光 沢

第72図～第74図に促進耐候処理に伴う光沢の変化を示してある。ウエザーメータ処理の値をみても、いずれも200～300時間の処理で光沢度が20%の位置まで急速に低下している。樹種間の差はほとんどない。塗装した白色タイルの光沢も示してあるが、その低下の度合は木材のそれより低い。光沢の低下は塗膜表面の劣化を意味するが、塗装木材では木材と塗膜の膨縮率の違いの影響も加わり劣化を早めるものと思われる。

図には屋外暴露の測定値を前項の光変色度と同じくウエザーメータ200時間を暴露の1年に相当するとして表示してあるが、両者を比べてみると、屋外暴露の光沢度の低下はウエザーメータ処理のそれよりもいずれもはるかに小さい。この原因としてウエザーメータの熱の影響が考えられ、70℃弱の熱が光沢を大きく低下させることが推測される。ウエザーメータ内の温度は、ランプから生じる発熱を冷風の送りこみで下げてはいるものの限度があり、このような高温になってしまう。

第72図と第73図の屋外暴露の比較から、フタル酸樹脂透明塗装材の光沢の低下はポリウレタンの半分以下であることが分かる。ウエザーメータ処理を比較した場合には両塗料にはほとんど差がなく、いずれもかなりの低下となっている。屋外暴露は秋から開始しており、フタル酸樹脂の塗膜は寒さに対する抵抗性がポリウレタンよりも強いことが推定される。ただ第66図でみるように塗膜保持時間はポリウレタンの方が概してよいようであり、塗膜の安定性には光沢以外の要素も影響していることが分かる。

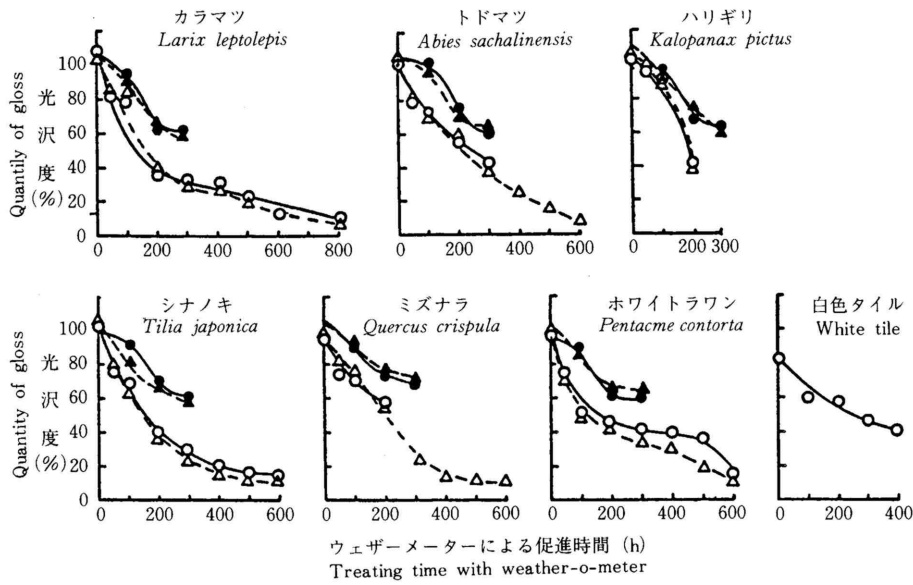


第72図 フタル酸樹脂透明塗装材の光沢の変化
Fig. 72. Change of gloss of woods finished with transparent phthalic resin

—— 柾目, - - - - 板目

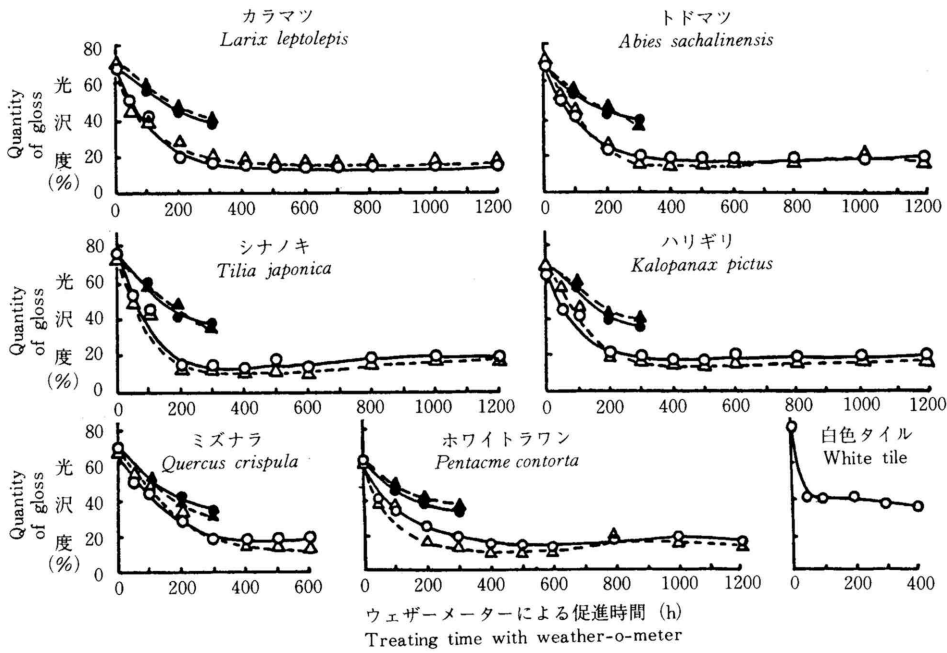
The meaning of marks and numerals are the same as in Fig. 69.

図中の屋外暴露の測定値は、暴露1年がウエザーメータ処理の200時間に相当するとして表示してある。



第73図 ポリウレタン樹脂透明塗装材の光沢の変化
Fig. 73. Change of gloss of woods finished with transparent polyurethane resin

———— 樫目, - - - - - 板目
The meaning of marks and numerals are the same as in Fig. 69.
図中の屋外暴露の測定値は、暴露1年がウェザーメータ処理の200時間に相当するとして表示してある。



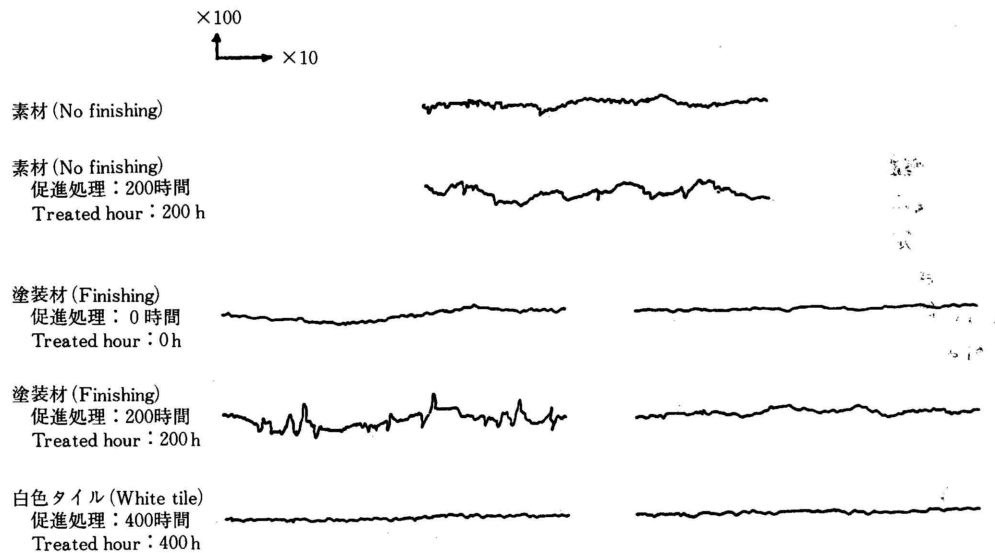
第74図 フタル酸樹脂不透明塗装材の光沢の変化
Fig. 74. Change of gloss of woods finished with opaque phthalic resin

———— 樫目, - - - - - 板目
The meaning of marks and numerals are the same as in Fig. 69.
図中の屋外暴露の測定値は、暴露1年がウェザーメータ処理の200時間に相当するとして表示してある。

5.2.4 表面あらし

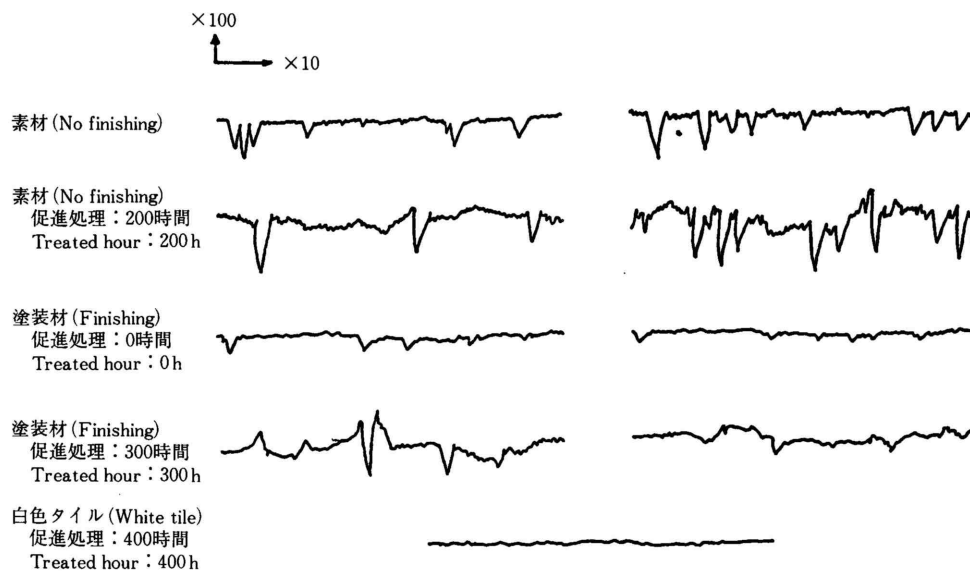
供試材のカラマツ素材の表面を表面あらし計で100倍の倍率で記録してみると、第75図に見るように直線近く、平滑性のよい表面であることが分かる。これを塗装し促進耐候処理を行って、表面あらしを測定してみると、透明および不透明塗料ともラッカー系塗料では凹凸の激しい曲線となる。ニトロセルロースラッカー塗装の例を凹凸の変化のないフタル酸樹脂塗装とともに図に示してある。カラマツ以外の樹種でもラッカー系塗料ではこれと同じような傾向を示した。ラッカーの塗膜は溶剤が揮散するだけで形成されるものなので、三次元の強固な網状構造ではない。このようなことが変化を受けやすいことにつながり、塗膜の保持期間を短くすることになるのであろう。

ミズナラとハリギリのフタル酸樹脂塗装の表面あらしの変化を第76図に示す。図から明らかなように供試材の表面には環孔材特有の無数の凹みが存在しており、塗装をしてもなお若干は残る。ウエザーメータ処理を行うとこのような道管付近の凹凸が拡大される傾向が認められる。前述の塗膜保持時間の試験では、ミズナラとハリギリの塗膜は他の樹種に比べて短かい傾向がでていたが、このような表面あらしの性状に相関するといえる。



第75図 促進処理に伴うカラマツ透明塗装材の表面あらしの変化
 Fig. 75. Change of surface roughness of larch (*Larix leptolepis*) finished with transparent paint and then treated with weather-o-meter

左: ニトロセルロースラッカー塗装 右: フタル酸樹脂塗装
 Left: Cellulose lacquer was used Right: Phthalic resin was used



第76図 促進処理に伴うフタル酸樹脂透明塗装材の表面あらさの変化
 Fig. 76. Change of surface roughness of woods finished with transparent phthalic resin and then treated with weather-o-meter

左：ミズナラ 右：ハリギリ
 Left: *Quercus crispula* Right: *Kalopanax pictus*

5.2.5 塗膜付着力

第44表に促進耐候処理200時間後のカラマツ塗装材の塗膜付着力を処理前の値とともに示した。測定値の評価のためには塗膜と木材間での100%剥離が望ましいが、実際には表中に括弧書きしたように、これ以外の部分で剥離がみられたものがあった。表から、耐候処理の進行に伴って付着力の低下するものが多いこと、溶剤揮発型のラッカー系塗料は反応硬化型塗料よりも付着力が小さい傾向があること、柾目は板目よりもやや付着力が高くなる傾向のあることなどがわかる。

カラマツ以外の塗装材でもほぼ類似の傾向が認められた。測定後の試験片についてそのはく離状態をみると、劣化処理によって木部での破断の割合が多くなるものがあり、とくにフタル酸樹脂透明塗装材のトドマツとシナノキでこのような傾向が認められた。このことは塗膜に接する材部の劣化の進行を意味すると考えられる。

5.2.6 塗膜硬さ

第77図と第78図に促進耐候処理にともなうカラマツ塗装材の塗膜の硬さの変化を示した。第77図において透明塗料のポリウレタンとアミノアルキッドは処理前は塗装材の中で最高値を示していたが、100時間の処理で40%も低下した。透明塗料では促進耐候処理により低下する傾向がみられるが、不透明塗料では逆の傾向も認められる。第78図において不透明塗料のラッカーの値をみると200時間処理のときに最も硬度が高くなっており、これ以降さらに硬度の上昇も予想されるが、以後は塗膜の脱落のために図には記録されない。硬さは局部的な強さを測るものであり、塗膜割れが生じて硬さの低下とはならない場合があり、したがって塗膜の保持期間とは必ずしも相関しないことがある。

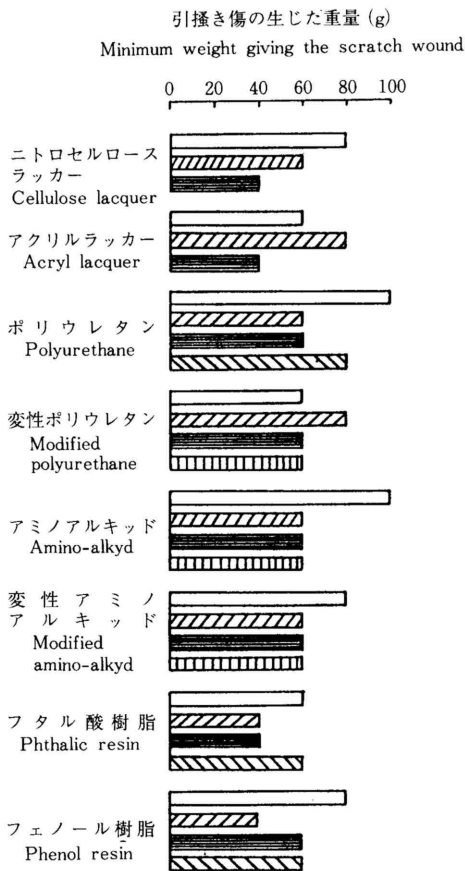
第44表 カラマツ塗装材の塗膜付着力

Table 44. Adhesion strength of finished larch (*Larix leptolepis*) when treated with weather-o-meter

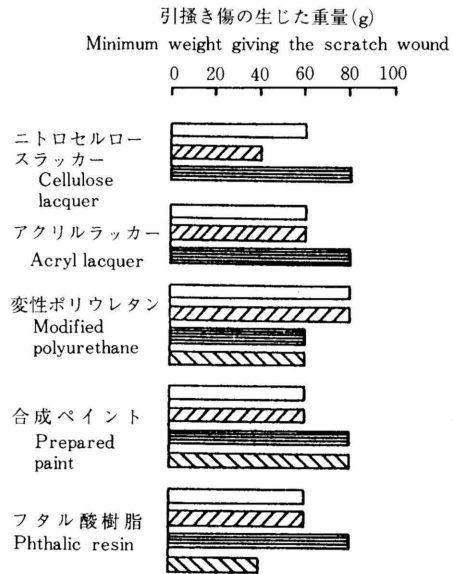
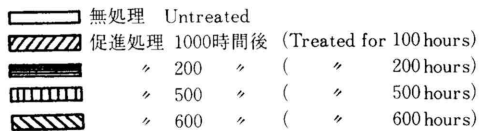
塗料の種類 Used paint	(kg / cm ²)			
	征 目 Edge grain		板 目 Flat grain	
	促進時間 (h) Treated hour		促進時間 (h) Treated hour	
	0	200	0	200
(透明塗料) Transparent paint				
ニトロセルロースラッカー Cellulose lacquer	9.1(24)	12.7(0)	10.3(0)	9.8(78)
アクリルラッカー Acryl lacquer	6.0(92)	6.6(0)	5.7(4)	4.8(15)
ポリウレタン Polyurethane	15.5(0)	11.0(10)	12.0(0)	11.2(18)
変性ポリウレタン Modified polyurethane	16.3(0)	14.3(53)	13.7(0)	7.1(0)
アミノアルキッド Aminoalkyd resin	14.3(0)	9.3(0)	8.9(0)	6.7(0)
変性アミノアルキッド Modified amino alkyd resin	16.7(32)	6.5(0)	17.7(19)	14.6(5)
フタル酸樹脂 Phthalic acid	14.3(47)	16.1(40)	10.8(23)	16.6(35)
フェノール樹脂 Phenol resin	17.3(0)	19.8(25)	15.6(55)	12.4(0)
(不透明塗料) Opaque paint				
セルロースラッカー Cellulose lacquer	13.8(37)	9.3(15)	10.0(25)	5.9(13)
アクリルラッカー Acryl lacquer	5.6(20)	8.8(73)	8.4(35)	5.8(35)
変性ポリウレタン Modified polyurethane	16.0(28)	11.3(18)	14.6(38)	10.9(0)
合成ペイント Prepared paint	18.2(77)	10.9(0)	16.8(77)	10.7(3)
フタル酸樹脂 Phthalic acid	18.5(25)	9.4(0)	16.3(67)	7.4(10)

()内の数字は塗膜と木材間ではなく離面積の全体に占める割合を%で表したものを。

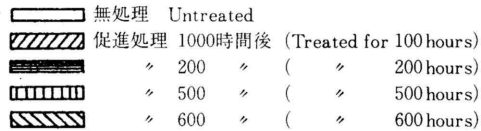
Numerals in bracket show the rate of delamination between film and wood



第77図 透明塗料塗装材の塗膜の硬さ
Fig. 77. Hardness of the film of wood finished with transparent paints and then treated with weather-o-meter for various hours



第78図 不透明塗料塗装材の塗膜の硬さ
Fig. 78. Hardness of the film of wood finished with opaque paints and then treated with weather-o-meter for various hours



5.2.7 小 括

塗膜を形成する汎用性木材塗料を6種類の木材に塗布し、その塗膜性能を促進耐候処理と屋外暴露を行って評価した。その結果、次のようなことがわかった。

- (1) 溶剤が揮散するだけで塗膜が形成されるラッカー塗料は反応硬化型塗料よりも塗膜の保持時間が短い傾向がある。表面あらさや塗膜付着力の測定でもこれを裏付ける傾向が認められた。

- (2) 木目の見える透明塗料は不透明塗料よりも光変色が大きく、塗膜の保持時間が短い。また、塗膜保持時間と光変色度については、屋外暴露一年がウエザーメータの200時間処理にほぼ等しいことが認められた。
- (3) 塗料溶媒に可溶性木材抽出成分が塗膜に集積し光変色に関与している可能性が推察された。
- (4) 光沢の低下には熱が大きく影響することが推定された。いずれの塗装材も、70 弱の加熱をとまうウエザーメータでの処理200～300時間で、80%以上の急激な光沢度低下を示した。樹種間の差は認められなかった。
- (5) 塗膜の硬さは塗膜の保持時間と相関しない場合が認められた。
- (6) 環孔材は散孔材よりも塗膜の保持期間が短くなる傾向が認められた。表面あらかさの変化でもこれが推測された。
- (7) 板目と柾目の比較では板目の塗膜の保持効果が高い傾向が認められた。
- (8) 供試材の中ではトドマツの変色が顕著であった。
- (9) 供試塗料の中では透明塗料についてはフタル酸樹脂とポリウレタンが、不透明塗料についてはフタル酸樹脂と合成ペイントが概して塗膜の保持にすぐれていた。

5.3 合成樹脂含浸塗装材の性能評価

塗膜を形成する塗装材では、素地の木材が使用環境の温湿度変化により比較的大きな膨脹収縮を繰り返すのに比べ、塗膜の伸縮はわずかである。そのため、木材と塗膜との間に応力を生じ、塗膜の劣化が促進される。塗膜の劣化は変色、光沢低下、白亜化、割れ、ふくれ、はがれなどの形となって現れる。塗膜の耐久性を高める方法の一つとして木材に合成樹脂を含浸する方法がよく知られている。含浸する樹脂量の少ないほど木材の材質感は強調できる。含浸する樹脂として木材と親和性のある官能性樹脂が注目されている¹⁴³⁾ことから、これらの樹脂を対象として、この樹脂含浸塗装材の塗膜性能を評価した。

性能の評価にはさまざまな促進劣化手段を用いた。塗膜劣化を引き起こす要因としては、光、熱、水、酸素、被塗装材の材質及び形状などがあり、中でも光、熱、水は大きな影響を与える。そこで、光照射、加熱、常温水浸せき、沸とう水浸せき、凍結の処理を行い、これらの影響を調べるとともに、これらを組み合わせた促進処理の効果についても検討した。

[実験方法]

(1) 供試材

ミズナラ、カラマツ、エゾマツ、アガチスのまさ目板（厚さ×幅×長さ＝1×6.8×30 cm）を105 の恒温器で十分に乾燥し、樹脂含浸した。

(2) 樹脂含浸処理

2種類のオリゴエステルアクリレート（東亜合成化学工業KK製）、M8030（多官能型）とM5700（単官能型、OH基含有）を、8対2又は2対8の比率で混合した後、これに0.3%の過酸化ベンゾイルを開始剤として加え、アセトンで希釈して35%の濃度の溶液を調製した。そしてこれを上記樹種に注入した。すなわち供試材を10～20 mmHgで1時間減圧後、注入液を導入して常圧にもどし、そのまま24時間静置した。次いで、130 で6時間加熱して重合させ

第45表 試験片の樹脂含浸量

Table 45. Immersion rate of oligomer resin into wood specimens (%)

樹種 Wood species	オリゴマーの混合比 (M8030 VS M5700) Mixing ratio of M8030 VS M5700	
	8対2	2対8
ミズナラ <i>Quercus crispula</i>	20.8	22.3
カラマツ <i>Larix leptolepis</i>	2.7	2.1
エゾマツ <i>Picea jezoensis</i>	16.0	12.1
アガチス <i>Agathis</i>	46.3	47.0

た。樹脂含浸量は第45表に示す通りであった。

カラマツは注入性の悪い材であり、本実験でもオリゴマー注入量は低かった。

(3) 塗 装

得られた樹脂含浸材を#240サンドペーパーで研削したのち、全面をポリウレタン塗料で塗装した。ポリウレタンサンディングシーラーを1回、ポリウレタンフラットクリヤーを2回、いずれも常法に従ってスプレー塗装した。

(4) 促進劣化処理

光照射：紫外線ロングライフカーボンウェザーメータ（スガ試験機 KK製）に載架して照射した。試験槽内の温湿度は、42℃、50%RHであった。

加 熱：105℃の恒温槽中に放置した。

凍 結：-20℃の冷凍庫に放置した。

常温水浸せき：25℃の恒温水槽中に放置した。

沸とう水浸せき：100℃の煮沸水槽中に放置した

光照射と水の組み合わせ：上記ウェザーメーターに載架して、120分中18分の水噴霧を行った。

光・水・熱・凍結の組み合わせ：沸とう水浸せき2時間 常温水浸せき30分 -20℃凍結21時間 ウェザーメーター載架24時間（水噴霧条件120分中18分） 105℃乾燥24時間。これを1サイクルとして10サイクル繰り返した。

(5) 物性の測定

測 色：光電色彩計を使用しLab系で表色した。

変色度：処理前の色を基準にして算出した。

光沢残存率：60°鏡面反射率を測定し、処理前の値を基準として残存率を算出した。

重量増減率：重量を測定し、処理前の値を基準として増減率を算出した。

塗膜割れ指数：試験片の中央部に、1cm角のマス目50個を描いた透明板を置き、割れに含まれるマス目の個数を読み、百分率で表した。

塗膜付着力：「特殊合板の日本農林規格」の平面引張り法に準じて測定した。

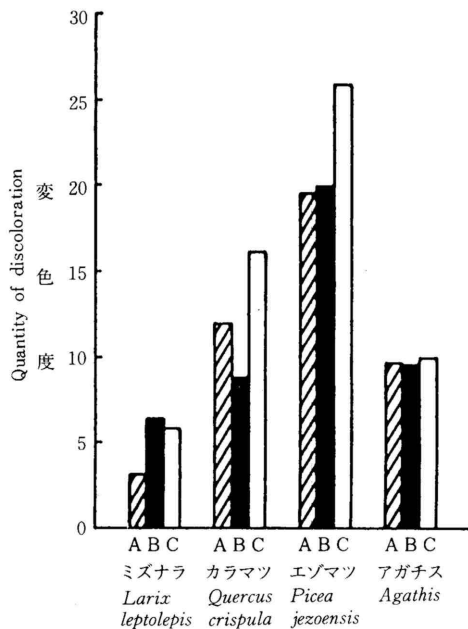
[結果および考察]

5.3.1 光照射

216時間の光照射を行った時の変色度を第79図に示した。変色度を樹種別に比較すると、大きい順にエゾマツ>カラマツ>アガチス>ミズナラであった。また、樹脂含浸処理の有無についてみると、変色の大きいカラマツとエゾマツでは、含浸材の変色度は未含浸のコントロール材よりも小さく、含浸処理による変色の抑制が認められた。これらの含浸材の光変色が小さい理由としては、光変色に関与する酸素の量が塗膜と樹脂の存在により低減されたためと思われる。カラマツはオリゴマー注入量が低いものの、空気の流通する部分はこの樹脂で充填されていて、酸素の供給は抑制されているのではないと思われる。なおまたアガチスとミズナラではあまり抑制効果が現れていない。両樹種とも樹脂の含浸量が高い。樹脂それ自身は光変色はしないが、含浸量が高いことによってぬれ色が強くなり、材内部のわずかな変色も表面に反映されることが考えられる。

光沢については顕著な変化は認められなかった。また、試験片表面には白亜化、ふくれ、割れという塗膜の変化は認められなかった。

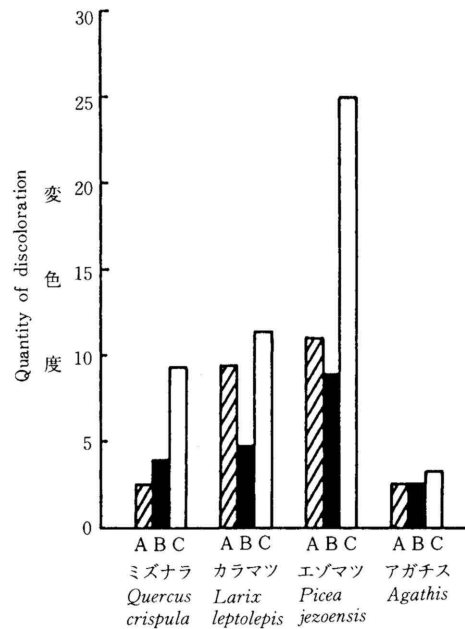
以上から、樹脂含浸処理はカラマツとエゾマツに対して光変色を低減することが分かった。



第79図 光照射処理に伴う変色

Fig. 79. Photo-induced discoloration of resin-impregnated woods when irradiated for 216 hours in weather-o-meter

A ; M 8030 : M 5700=8 : 2の含浸材
 B ; M 8030 : M 5700=2 : 8の含浸材
 C ; コントロール材 (No impregnation)



第80図 加熱処理に伴う変色

Fig. 80. Heat-induced discoloration of resin-impregnated woods at 105 °C for 30 days

A ; M 8030 : M 5700=8 : 2の含浸材
 B ; M 8030 : M 5700=2 : 8の含浸材
 C ; コントロール材 (No impregnation)

5.3.2 加 熱

塗装材を105 °Cの恒温器中に30日間連続放置した時の変色度を第80図に示した。図から、含浸材はコントロール材より変色が小さいことがわかる。この原因としては、樹脂が細胞内腔で皮膜を形成したり、道管に充填したりして、木材成分と接触する酸素の量が少なくなり、酸化重合による着色物の生成を抑えたことによるのではないと思われる。

光沢の変化はほとんどなく、重量変化も含水率低下による減少のみであった。また塗膜表面の変化も認められなかった。

以上から、樹脂含浸処理は熱変色を低減することが分った。

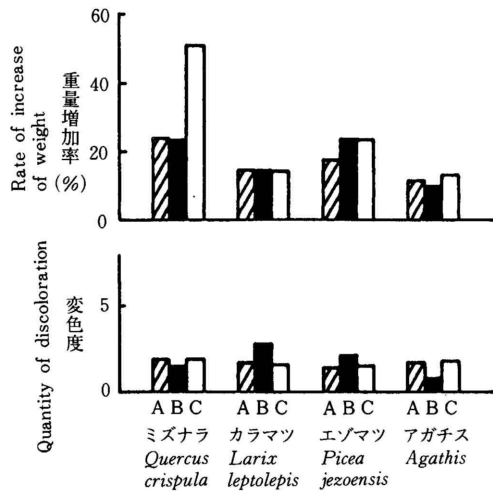
5.3.3 凍 結

塗装材を - 20 °Cの冷凍庫中に30日間放置したが、色、光沢、重量ともほとんど変化なく、塗膜の異常も認められなかった。試験片の含水率は10%前後なので、凍結による損傷は生じなかったと考えられる。

5.3.4 常温水漬せき

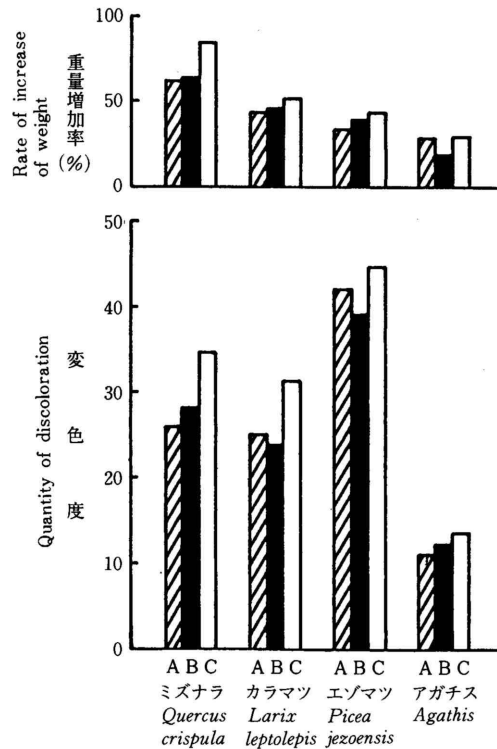
常温水中に30日間浸せきした時の変色度と重量増加率を第81図に示した。変色はいずれもわずかであった。しかし、重量はいずれも10%以上増加した。中でもミズナラのコントロール材は51%と高い重量増加を示した。しかしミズナラの含浸材は半分の増加にとどまった。これは樹脂含浸によって、道管へ樹脂が充填されたことによると思われる。

ミズナラの塗膜面をみると、大きな欠陥は生じなかったものの、浸せき10日目ぐらいから木口付近に水の浸透によるぬれ色の発生がみられた。ぬれ色の程度は樹脂含浸材の方がコントロール材よりも小さかった。



第81図 常温水浸せき処理に伴う物性の変化
Fig. 81. Properties of resin-impregnated woods determined after water immersion at 25 °C for 30 days

A ; M 8030 : M 5700 = 8 : 2 の含浸材
B ; M 8030 : M 5700 = 2 : 8 の含浸材
C ; コントロール材 (No impregnation)



第82図 沸とう水浸せき処理に伴う物性の変化
Fig. 82. Properties of resin-impregnated woods determined after boiling water immersion for 107 hours

A ; M 8030 : M 5700 = 8 : 2 の含浸材
B ; M 8030 : M 5700 = 2 : 8 の含浸材
C ; コントロール材 (No impregnation)

光沢はミズナラ混合比2対8樹脂含浸材で増加したが、他の材では顕著な変化がなかった。以上から、樹脂含浸処理はミズナラの吸水量を低減することが分かった。

5.3.5 沸とう水浸せき

沸とう水に107時間浸せきしたときの変色度と重量増加率を第82図に示した。変色はいずれも大きく、茶褐色ないし褐色の方向への濃色化であった。しかし、いずれの樹種ともコントロール材よりも含浸材の変色の方が小さかった。

重量は吸水にともなっていずれも大きく増加したが、含浸材の増加度はコントロール材よりも低かった。

光沢は、吸水直後にミズナラ、カラムツ、エゾマツの含浸材とカラムツ、エゾマツのコントロール材で、10~28%低下した。気乾後には、アガチスとエゾマツは透明性を失い、ミズナラとカラムツはつやがなくなった。

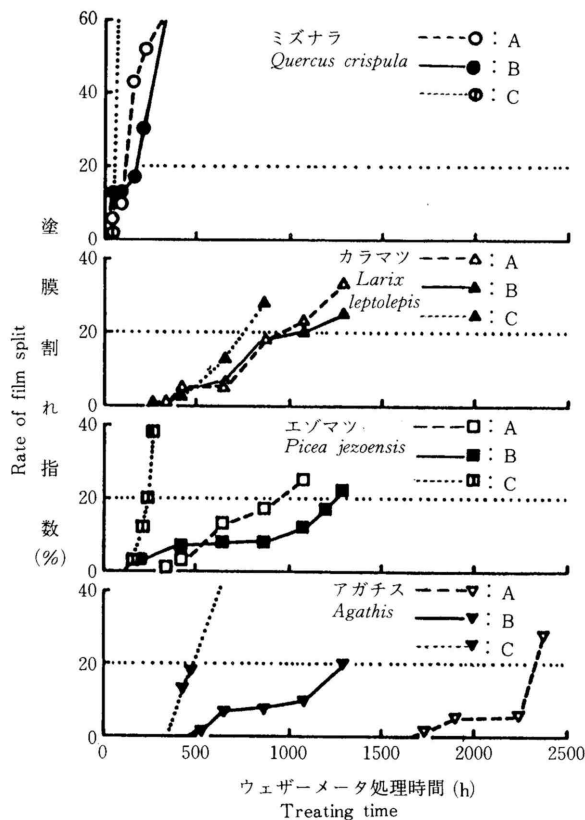
塗膜の変化をみると、ミズナラでは、コントロール材に多数の小さなふくれが認められたものの、混合比 2対 8樹脂含浸材にはわずかのふくれを認めるにとどまった。ふくれは材面と塗膜との間に生じたはく離でもあり、含浸処理が塗膜の附着性の改善に役立つことが分かる。なお、ミズナラ含浸材には材全体に変形がみられた。

以上から、樹脂含浸処理は変色と吸水量を低減し、塗膜の付着性改善に役立つことが分かった。

5.3.6 光と水の組み合わせ処理

水噴霧を伴うウェザーメータ処理を行った時の、塗膜割れ指数の経時変化を、第83図に示した。塗膜割れの増加は塗膜性能の低下を意味するが、割れの程度が小さければ、塗膜としての機能はまだ保持しているとみなしてよい。塗膜割れが進行すると割れた部分への水の侵入や汚れの付着などにより、素地が変色し、色や光沢が塗膜本来のものと著しく異なってくる。塗膜性能の規準についての規格はないが、工芸連合部会（工業関係公設試験機関の協議会）の塗装技術分科会では、色及び光沢を測定して意味があるのは、塗膜割れ指数が20%までとしている。この指数20%の塗膜は、肉眼でみて割れの目立ち始める時点である。したがって、塗膜性能の限界規準としてもこの数値は妥当と考えられる。ここでは塗膜割れ指数20%を基準として、塗膜性能の有無を判断した。

ミズナラのコントロール材では、50時間目まで割れはほとんど発生しなかったが、これを過ぎると道管部に割れが発生し始め、その後急速に増えて20%を越えた。これに対して含浸材は、割れが道管部に発生した時期は同じであったものの、割れの長さは短く、20%に達するまでに倍の時間がかかった。このような傾向は他の樹種でも同様であった。



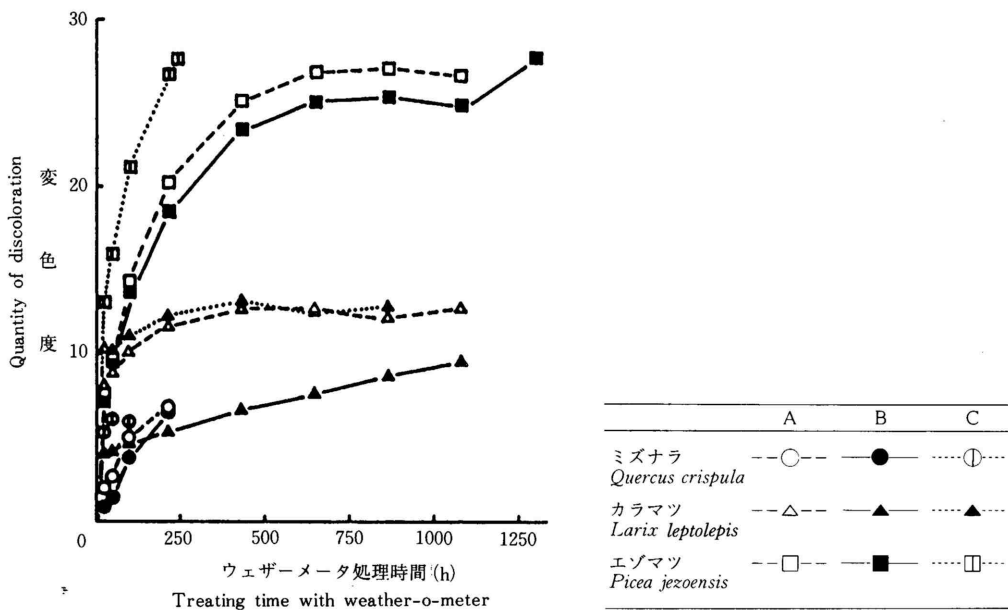
第83図 ウェザーメーター処理に伴う塗膜割れ指数の経時変化
 Fig. 83. Rate of film split of resin-impregnated woods finished with polyurethane and then treated with weather-o-meter

- A ; M 8030 : M 5700 = 8 : 2 の含浸材
- B ; M 8030 : M 5700 = 2 : 8 の含浸材
- C ; コントロール材 (No impregnation)

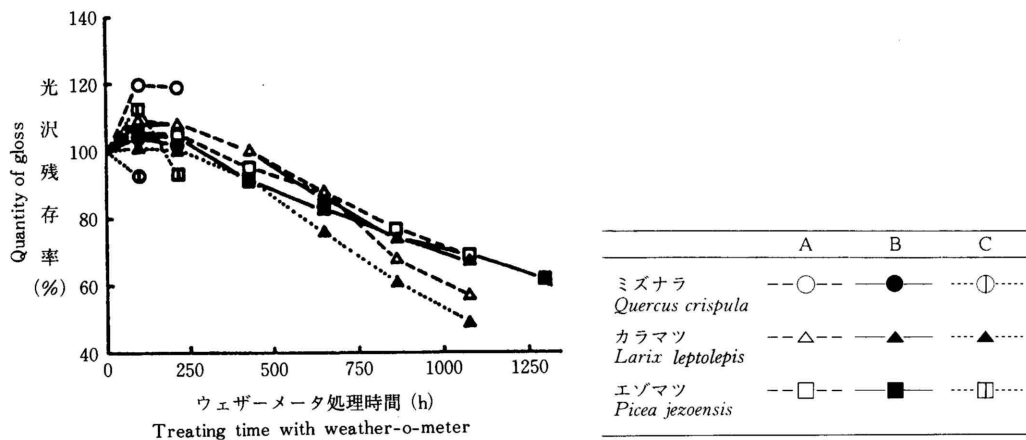
200時間のウェザーメータ処理を屋外暴露の1年に相当するとして、この結果から塗膜の保持時間を計算してみると、ミズナラは未含浸の場合には4か月以内に塗膜性能を失うが、含浸処理を行うと7～10か月まで保持できる結果となる。同様にカラマツは3年半のものが4年強に、エゾマツは1年のものが6～11年に、アガチスは2年3か月ものが6～11年にそれぞれ塗膜性能を保持できると推定される。供試したミズナラの含浸材は樹脂含浸量が20%であるが、屋外の塗膜の推定保持期間は上述のように1年にも満たないので、この程度の含浸量では屋外での使用には不十分であると判断される。カラマツ含浸材は樹脂含浸量が3%と低いが、塗膜割れの発生が遅いので、この程度の含浸量でも屋外での使用は可能と思われる。エゾマツとアガチスは、含浸処理によって塗膜割れの発生が非常に遅くなるので、屋外で使用する場合の塗膜安定化手段として、この処理は大変有効であるといえる。

ウェザーメータ処理を行った時の変色度と光沢残存率の経時変化を第84図と第85図に示した。変色度をみると、初期の変色が大きくなっている。変色の大小を樹種別にみると、前述の水噴霧を伴わない光照射のみの結果とほぼ同様であった。図には示してないが、アガチスは500時間目で最大の変色（ $E=10\sim13$ ）を示した後、減少する傾向がみられた。光沢は、いずれの樹種もコントロール材の方が含浸材より大きな低下を示した。アガチスも同様であった。

第83図と第85図との比較で、カラマツとエゾマツでは、割れの発生と光沢低下の開始時期とがほぼ一致している。



第84図 ウェザーメーター処理に伴う変色度の経時変化
 Fig. 84. Photo-induced discoloration of resin-impregnated woods when treated weather-o-meter



第85図 ウェザーメーター処理に伴う光沢残存率の経時変化
 Fig. 85. Quantity of gloss of resin-impregnated woods when treated with weather-o-meter

5.3.7 光・水・熱・凍結組み合わせ処理

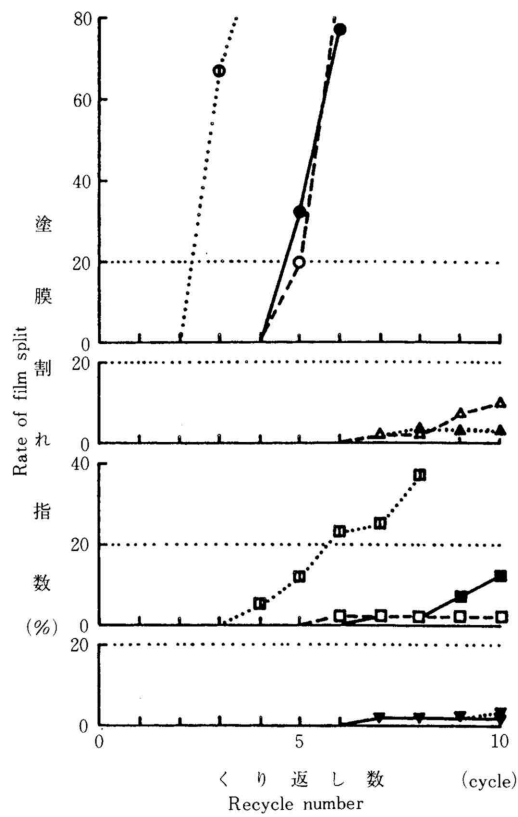
単独の処理では促進劣化の効果が弱くても、それらを組み合わせることによって、劣化効果が高まることが予想される。作業の簡便さや経済性を考慮して、光・水・熱・凍結の各因子の組み合わせ処理条件を設定し、この処理で得られた塗膜割れ指数の変化を第86図に示した。

ミズナラのコントロール材は3サイクルで、含浸材は5サイクルで、それぞれ塗膜割れ指数が20%を越えた。エゾマツのコントロール材は6サイクルまで塗膜性能を保持した。

この組み合わせ処理に伴う変色度を第87図に示した。図には、ミズナラは3サイクルの値を、エゾマツは6サイクルの値を、他の樹種は10サイクルの値を示してある。変色度をみると、いずれの樹種も光照射のみの処理より変色が大きく、熱と水浸せきの影響が加味されていることが分かる。

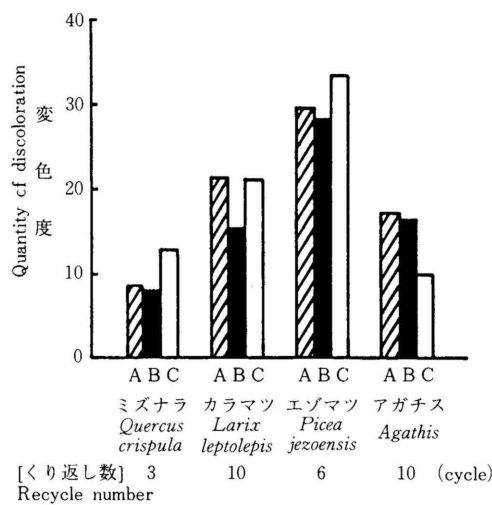
光沢の変化については、ミズナラのコントロール材が3サイクルで15%の低下を示した。またエゾマツでは、コントロール材と混合比2材8樹脂含浸材が、6サイクル目でそれぞれ13%と10%低下した。

カラマツとエゾマツのコントロール材には木目の浮き出るような小さな波打ちが多数認められたが、含浸材ではわずかであった。すなわち、含浸処理によって、早晚材間の膨脹収縮の違いで発生する波打ちが小さくなったことが推定される。



	A	B	C
ミズナラ <i>Quercus crispula</i>	○	●	⊙
カラマツ <i>Larix leptolepis</i>	△	▲	▴
エゾマツ <i>Picea jezoensis</i>	□	■	▣
アガチス <i>Agathis</i>	▽	▼	▾

第86図 光・水・熱・凍結の組み合わせ処理に伴う塗膜割れ指数の変化
 Fig. 86. Rate of film split of resin-impregnated woods when treated with combination of light-water-heat-freezing



第87図 光・水・熱・凍結の組み合わせ処理に伴う変色
 Fig. 87. Discoloration of resin-impregnated woods when treated with combination of light-water-heat-freezing

- A ; M 8030 : M 5700 = 8 : 2 の含浸材
- B ; M 8030 : M 5700 = 2 : 8 の含浸材
- C ; コントロール材 (No impregnation)

5.3.8 塗膜付着力

劣化処理前、光・水・熱・凍結の組み合わせ処理後、沸とう水浸せき処理後の、各段階の塗膜付着力を第88図に示した。

劣化処理前の塗膜付着力の大きさを樹種別に比較すると、アガチス>ミズナラ>エゾマツ>カラマツの順であった。沸とう水浸せき処理すると、ミズナラ含浸材の塗膜付着力は大きく低下した。この原因は、環孔材であるミズナラは吸水による材の変形が大きく、それが塗膜の付着力を弱めることにつながったためと思われる。これ以外では促進劣化処理による塗膜付着力の大きな低下はなかった。

5.3.9 促進劣化処理の比較

木材の塗膜性能の評価に用いた促進劣化手段の特徴を、各処理別にみると次のようになる。光照射と加熱処理は木材をそれぞれ変色するが、塗膜の促進劣化効果は低い。

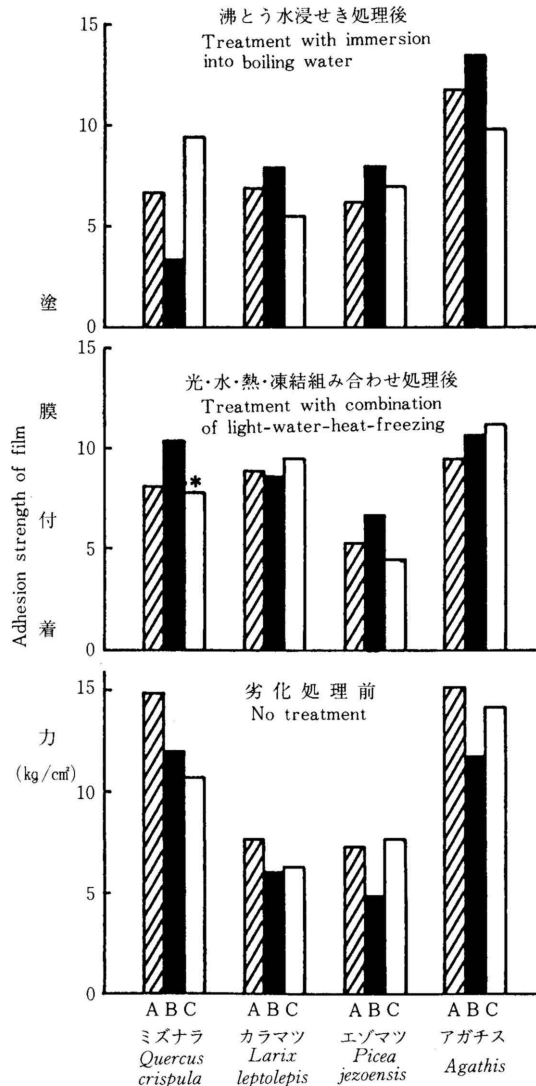
凍結処理は塗膜をほとんど劣化させない。

常温水浸せき処理では木材に吸水による重量増加をもたらす。ミズナラのように道管の大きい木材の塗膜の評価に有効である。

沸とう水浸せき処理は、塗膜に変色、光沢低下、ふくれの変化を引き起こし、木材に吸水に伴う重量増加と変形を引き起こす。短時間の処理でこのような種々の劣化を引き起こすので、塗膜の評価手段として十分有効であるといえる。

光と水の組み合わせ処理は変色、光沢低下、塗膜割れ、白亜化、ふくれ、はがれを引き起こす。短時間で種々の劣化をもたらすので、やはり促進劣化処理として有効であるといえる。

光・水・熱・凍結の組み合わせ処理は変色、光沢低下、塗膜割れを引き起こす。この組み合わせ処理の効果を、前述の光と水の組み合わせ処理の効果と比較してみると、塗膜割れの発生までの時間はこの処理の方が長かった。これは作業時間の関係から、凍結と加熱の処理に多くの時間をかけたためである。両処理に共通するウェザーメータ処理の同じ時間で比べてみると、この組



第88図 塗膜付着力

Fig. 88. Adhesion strength of film of resin-impregnated wood with recycle treatment for acceleration of deterioration

A ; M 8030 : M 5700 = 8 : 2 の含浸材

B ; M 8030 : M 5700 = 2 : 8 の含浸材

C ; コントロール材 No impregnation

*は4サイクル後の値、他は10サイクル後の値

Recycl number is 10 (Mark * is only 4)

み合わせ処理の方が、短い時間で割れを生じている。

5.3.10 小 括

官能性樹脂の含浸材を塗装し、種々の促進劣化処理を行って塗膜性能を評価した。その結果、以下のことが分かった。

- (1) ミズナラは樹脂含浸処理により塗膜割れの発生が遅くなり、熱変色と吸水量の低減効果が認められる。しかしながら、ここで用いた樹脂含浸量20%程度では塗膜割れの出現が早く、屋外での使用には問題があると判断された。
- (2) カラマツとエゾマツでは樹脂含浸処理により、塗膜割れと波打ちの発生の遅延、光変色および熱変色の低減が認められる。両樹種の樹脂含浸材について、ウェザーメータ処理を行うときの塗膜割れ指数20%の到達点をみると、いずれも900時間以上であり、屋外に使用した場合、4年以上塗膜を保持するものと推定される。したがって、この樹脂含浸材は屋外での使用が可能と判断された。なお本実験のエゾマツの樹脂含浸量はカラマツのその6倍である。このことからエゾマツの樹脂含浸量をカラマツの6分の1にしても同じ結果が得られるのでないかという疑問がでる。これについては実際にやってみなければ結論はでない。ただ、両樹種とも樹脂含浸は同一条件下で行ったものである。含浸量がこれよりも低くなる条件下では樹脂が充填されない空間が増えることとなり、水の浸透などによる性能の低下が予測される。
- (3) アガチスは樹脂含浸処理により塗膜割れの発生の遅延と熱変色の低減が認められた。樹脂含浸量が高いこともあって、塗膜安定効果も高く、屋外での使用も十分可能と判断された。
- (4) 塗膜性能の劣化処理手段の比較では、沸とう水浸せきが最も有効であった。しかし、実際の使用では光や降雨が大きく影響して劣化するので、促進劣化手段としては、ウェザーメータでの処理を主体としこれに沸とう水浸せきと加熱乾燥を加える複合処理の繰り返しが有効である。

第6章 総括

木材資源の有効利用に資することを目的に、木材の調色に関する基礎的な問題を、材の色、変色、着色、塗装性能について検討した。以下に前報⁷⁾の結果も含めて総括する。

木材の色については、測色法の比較、測色に及ぼす因子の影響、さまざまな樹種の色の特徴を生かす用途などを検討した。変色については、木材に変色を生ぜしめる10の要因を取り上げ、変色の発生状況、特徴、除去法、防止法を検討した。除去および防止法については、通常木材加工工程あるいは利用の工程で活用できるように、簡単で安価で二次加工に悪影響を及ぼさない処理法の開発を目指した。着色の検討にあたっては木理の美しさを生かすため、木材成分との化学反応で着色する化学薬品処理を主体にした。処理法の開発にあたっては前述の変色の検討と同様な方針で行った。塗装材の性能評価にあたっては、使用後の屋外でのメンテナンスを考慮し、塗膜を形成するものとししないものの二つを取り上げ、変色を中心とする性能の評価を行い、塗装材料の特性を明らかにした。

木材の色の測定においては、変色度あるいは着色度を正確に把握したり、変色の除去効果を詳細に検討したりするときには、三次元の座標で数値化できる表色系を用いるのが良いことがわかった。

光変色について、モデル物質の使用と物理化学的手法による解析から、固相である木材の光変色にはカルボニル基が大きく関与していると推測された。変色を抑えるにはこの基の働きを抑えればよいが、それにはセミカルバジドが有効である。一方変色により生じる物質を効果的に分解することも白色系の材の変色防止法として有用であり、ポリエチレングリコールはこの目的にかなうものである。この物質は紙の黄変防止にも有効であり、高収率パルプの製造に道を開く。鉄汚染は木材とフェノール性水酸基との反応で生じるものであるが、この除去にはシュウ酸と弱酸性合リン無機物との併用が良い。材面を弱酸性に保持して酸やけを抑えると同時に、鉄はリンと結合して光に安定な物質になると推測され、汚染の再発が防がれる。

埋もれ木の着色には、木材のフェノール性水酸基と反応して灰色を呈し、二次加工にも影響を与えない、鉄化合物の使用が効果的である。アンモニアの着色は、木材のフェノール性水酸基が関与する着色高分子物の生成反応である。室温の一昼夜放置でほぼ目的の色調が得られる。ユリア樹脂接着製品に応用すると、着色、耐水性の向上、ホルマリン臭の除去という三つの効果をもたらす。

変色や着色にはフェノール性水酸基が大きく関与していることが明らかとなった。化学薬品を用いる着色反応では暗色系の色調が得られるが、このために汚染の混じった材も試料として十分活用でき、安価な材から付加価値の高い製品を作り出す手段として役立てることができる。上記の除去あるいは防止の方法は、安価な薬品を使用した簡便な作業であり、木材加工工業の作業現場に十分取り入れることができる。

以下に得られた試験結果を個々に要約する。

6.1 木材の色

(1) 木材の色の測定に及ぼす物理的因子については、木材の繊維方向に平行に光をあてる場合は直角方向にあてる場合に比べて明度が低く彩度が高くなること、木材の含水率が高いと明度が低く彩度が高くなること、表面に微細な凹凸があると明度が高くなること、などが明らかとなったが、これらはいずれも木材表面の細胞内での光の反射や透過に相関すると推定される。

- (2) 各種の木材の色をLab系で表色すると、ほとんどがaとbが正の範囲、すなわち赤～橙～黄の範囲に分布する。
- (3) 代表的樹種の材鑑170種の三属性の特徴を針葉樹と広葉樹で比較すると、広葉樹の色相の分布範囲は針葉樹のそれよりも広い。広葉樹の明度の分布範囲は針葉樹のそれよりも広く、明度の高い領域の分布数は針葉樹と広葉樹では差がないものの、低い領域では広葉樹が多い。彩度については針葉樹は広葉樹よりも鮮やかさの高い範囲に分布する。
- 地域別の特徴に関し、日本産材、北米材、南洋材は、明度が高くなると黄色味が増し、彩度が高くなると赤味が増す傾向が認められる。また、寒いところに生育する材は暖かいところのものに比べて明度が高く、彩度が低い。
- (4) 慣用色名のうちで樹木にかかわるものは約3割である。その三属性の分布範囲を実際のも材と比較すると、明度は同じであるが彩度はこれよりも高いものを含む。
- (5) 色と用途の関連を調べると、樹種単独の使い方では、白色材は神聖あるいは清潔な用途に、黒色材は厳粛で高級な感じの用途に、赤色材は緑と対比させた用途に用いられている。二種以上の色を組み合わせた使い方では、辺・心のような同一材面での組み合わせ、異材種同志の組み合わせ、木材と他材料との組み合わせ、の三形態がある。

6.2 木材の変色

- (1) 木材の変色の形態の分類は、まず変色汚染の発生時期から立木時と伐木後とに分けられる。立木時の変色は斑点や枝打ちの不備の傷である。伐木後の変色は、その原因がもともと樹木のなかに内在する場合（樹脂、酵素）と、外部からの付与による場合とに分けられる。外部からの付与の場合には、さらに生物的な原因（微生物の繁殖）、化学的な原因（金属イオン、酸、アルカリ）、物理的な原因（光、熱、接着剤）に分けられる。
- (2) ポリエチレングリコール（PEG）を塗布した材は光照射により白色化する。したがって本来の材色が白い材に対しては、この薬剤は優れた光変色抑制剤である。また白さの持続が要求される高収率パルプの変色抑制にも有効である。PEGを添着して光照射した磨砕パルプ（GP）は、添着せずに光照射したGPに比べ、1%水酸化ナトリウム可溶分が少ないことから、PEGは光分解による低分子化反応を抑制すると思われる。PEGの白色化の反応機構としては、光照射で木材中のカルボニル基が増感剤となってエチレンオキシド鎖から過酸化物が生成し、それが着色構造ないしその前駆体を分解するか、あるいはこれと結合して、光に安定な物質を生成するのでないかと思われる。PEG被膜の形成による酸素の遮断という作用は考え難い。
- (3) 熱変色は加熱の温度が高く時間が長いほど大きくなる。シウリザクラはセミカルバジドの塗布で熱変色が抑えられるが、これには材のカルボニル基の変性がかかわりをもつと推測された。
- (4) 鉄による変色は微量の鉄の付着で生ずる黒色の汚染であり、変色トラブルの7割を占める。汚染は製品を作る工程で発生するばかりでなく、製品を利用する過程でも生ずる。汚染は、木材、鉄、水の三者が存在して初めて出現する。発生形態は、未乾燥の木材に鉄が接触する場合、乾いた木材にイオン化した鉄の溶解水または濡れた鉄が接触する場合、木材と鉄とが乾いた状態で接触しているところに水が付着する場合、の三つに大別される。
- 鉄汚染の除去にはシュウ酸の塗布が最も有効であるが、しかし、酸やけで赤くなったり光にあたってもとの黒色に戻ったりするという欠点がある。後者の光による色戻りには紫外光と酸素が大きく関与する。シュウ酸使用時の上記の二つの欠点の同時除去には、シュウ酸添着後の材面へのリン酸二水素ナトリウムのような弱酸性合リン無機塩の添着が良好な結果を示した。この添着は除去材面のpHを上昇させて酸やけを防ぐと同時に、リンが

鉄と結合して光に安定な化合物を生成すると思われる。この処理材のポリウレタン塗装には障害は認められない。

- (5) コンパネ合板のセメントアルカリ抽出液がブロック表面に付着して生ずる赤色物質の除去には、次亜塩素酸塩のようなアルカリ性漂白剤による分解が最適であった。
- (6) 酸変色の防止には、酸性硬化剤の使用量は最小限にする、糊液粘度を下げる、材面に付着した酸は十分水洗するなどのことを行って、最終的な酸の付着残存量をできるだけ少なくする。
- (7) 酵素による変色に関して、食品材料であるトドマツ辺材割箸の黄変は、沸騰水浸漬による除去と防止が可能である。製造工程に辺材の選別と沸騰水浸漬工程を取り入れると、心材の乾燥時間が短縮され黄変材の処理工程が不要になるので、工程の大幅な合理化が可能となる。スギの黒心は挽材直後の材面に酸またはキレート剤を塗布することで防止できる。酵素による変色は熱、酸、アルカリなどの付与により、酵素の作用しない環境をつくることで防止できる。
- (8) 樹脂の参出による変色の防止に関し、予め木材を、水蒸気蒸煮と加熱または減圧とを組み合わせた方法で脱脂処理すると、材色はやや暗色化するが光変色度は小さく、長期間使用するときの最終的な光変色度は未処理のものと同様変わらない。ポリウレタン塗料を用いるか、又はやに止めシーラーで下塗りすると樹脂の参出がかなり抑制される。道管に沈着する流動性のない樹脂様物質は、界面活性剤の薄い水溶液中での加熱で容易に溶出除去できる。
- (9) 斑点障害に関して、チークの黒色斑点は、加熱による揮散かまたは、塗料あるいは揮発性溶剤の塗布で除去できる。ニレの白色斑点は希塩酸の塗布で容易に分解除去できる。
- (10) 接着剤による変色汚染は、接着剤のしみだしに基づく物理的な変色汚染と、接着剤成分との反応による化学的な変色汚染とに分けられる。変色汚染の防止法としては、必要最小限度の接着剤の使用、木材の被着面へのプラスチックシートの接着、接着剤成分の他材料による置換などがあげられる。

6.3 木材の着色

- (1) 木材の着色は材面を直接着色する素地着色と、塗料や接着剤に着色剤を混ぜて塗布する間接着色とが考えられる。前者は着色剤の添着、焼き焦がし（焼焦）、蒸煮、光照射、微生物培養などの処理を含む。
- (2) 染色によって、カバとカツラの辺材色を心材色にするには、2種類の褐色系染料の希薄水溶液を混合することで可能となる。顔料は同一材面での微細な色合わせを必要とするような場合には不向きである。
- (3) 化学薬品着色により天然の埋れ木の色調に近いものを得る方法として、塩化第1鉄又は硫酸第1鉄の希薄水溶液による処理に効果が認められた。モデル物質の発色から、芳香核に水酸基が隣接して結合する構造がこの着色に大きく関与することが明らかとなり、したがって着色のメカニズムは第1鉄塩がフェノール性水酸基と結合して錯体を作ることによって考えられる。なお、天然の埋れ木の発色は、還元状態にある土壤中での第1鉄イオンと木材との反応が主であると考えられ、鉄塩を用いる人工的な着色法と同じ原理にであると推定される。
- (4) 硝酸を塗布すると、ハルニレをケヤキの色にすることができ、またチークの不良材色を健全な褐色の色調にすることができる。硝酸処理後の材面を弱酸性ないし中性にするには、炭酸水素ナトリウムあるいは炭酸カルシウムのような炭酸塩の希薄水溶液を塗布する。
- (5) 木材をアンモニアガスの雰囲気中に置くと、常温での放置で重厚な褐色の色調に変わる。さまざまなフェノール性モデル物質をアンモニア着色したところ、芳香核にフェノール性

水酸基が隣接して結合する化合物に顕著な着色が認められる。カラマツのアンモニア着色では、メタノール抽出の有無を三属性の色調と比較し、タキシホリンが着色に4割程度寄与していると推定される。アンモニア着色したカラマツ材を有機溶剤または水で抽出すると、水とメタノールの抽出液に若干の着色が認められる。しかし、抽出後の材の色調を見ると秋材部がやや退色している程度で抽出前の色調と大きな差はない。ミズナラのアンモニア着色でも抽出による色調の差はわずかである。これらのことからアンモニア着色のメカニズムとして、アンモニアのアルカリにより解離したフェノレートイオンが重合して、褐色の高分子物質を生成することが推測される。水酸基が隣接して芳香核に結合する構造では、この着色反応が顕著になると推測される。

アンモニア臭気が十分揮散していればポリウレタン塗装には障害が認められない。ホルムアルデヒド系接着剤の接着製品に対するアンモニア処理は、材の着色、ホルムアルデヒド臭の除去、接着力の向上という三つの効果をもたらす。

アンモニア着色は材全体が濃褐色に着色されるので、死に節やしみなどといった変色汚染が目立たなくなるという利点がある。安価な変色汚染材を付加価値の高い材に変える処理として有用である。

- (6) シナ偽心材の蒸煮では、健全材部と偽心材部の色違いや辺材部と心材部の色違いがなくなり、いずれも一様な茶褐色となった。蒸煮処理は変色汚染材の利用手法として有用である。

6.4 塗装木材の性能

- (1) 塗膜を作らない撥水剤の性能をウェザーメータによる促進処理と屋外暴露で調べると、パラフィンやろうは撥水性の保持に比較的優れ、一方シリコン系は初期段階での性能保持には優れるものの経時劣化が認められる。劣化は、光照射によりリグニンが分解し、その分解物および撥水剤が降雨にともなって流出することによると推測される。

耐光性顔料による着色は、材面への照射光量を減少し、美的効果を付与するので、劣化抑制に有用である。ワックス剤とポリエチレングリコールの併用塗布は、光変色抑制を兼ねた表面保護法として、内装用の白木材の表面仕上げに有効であった。

- (2) 塗膜を形成する汎用性木材塗料 6種類の塗膜性能を促進耐候処理と屋外暴露で評価すると、溶剤揮散型塗料は反応硬化型塗料よりも塗膜の保持時間が短い傾向がある。表面あかさや塗膜付着力の測定でもこれを裏付ける傾向が認められた。

木目の見える透明塗料は不透明塗料よりも光変色が大きく、塗膜の保持時間が短い。塗膜保持時間と光変色度に関し、屋外暴露一年がウェザーメータの 200時間処理にほぼ等しいことが認められる。塗装材の光変色については、塗料溶媒に可溶性木材抽出成分が塗膜に集積し光変色に関与していると推察された。また、光沢の低下には熱が大きく影響することが推測された。環孔材は散孔材よりも塗膜の保持期間が短くなる傾向が認められた。

汎用塗料の中では、透明塗料についてはフタル酸樹脂とポリウレタンが、不透明塗料についてはフタル酸樹脂と合成ペイントが、概して塗膜の保持にすぐれていた。

- (3) アクリル系樹脂含浸木材 4種類をポリウレタン塗装し、塗膜性能を種々の促進劣化処理で評価すると、ミズナラは樹脂含浸処理により塗膜割れの発生が遅くなり、熱変色と吸水量の低減効果が認められた。カラマツとエゾマツでは樹脂含浸処理により、塗膜割れと波打ちの発生の遅延、光変色および熱変色の低減が認められた。両樹種の樹脂含浸材は、ウェザーメータ処理時の塗膜割れ指数から、屋外使用が可能と評価された。アガチスは樹脂含浸処理により塗膜割れの発生の遅延と熱変色の低減が認められ、塗膜の安定効果も高く、屋外での使用は十分可能と判断された。

塗膜の促進劣化処理手法の比較では、沸とう水浸せきが最も効果的と思われた。しかし

ながら、実際の使用では光の影響も大きいので、ウェザーメータでの処理を主体にし、これに沸とう水浸せきを加える複合処理が望ましい。また寒冷地の使用ではさらに低温での処理の組み合わせも必要である。

6.5 本研究に関する今後の課題

今後の課題としては、まず、一度の操作で二つの目的が達せられるような複合処理の確立が望まれる。例えば、光変色防止能をもつ塗料の塗布、防腐作用をもつ着色剤の塗布などである。つぎに、欠点とされる色調を積極的に活用する技術の確立があげられる。色は感性に属するものであり、強度のように本質にかかわるものではない。欠点とされる色調も使い方によっては、個性ある着色と見做される可能性がある。例えばスギの辺材にさび菌やカビなどを意識的に繁殖させたカラフルな斑点模様の小径丸太は、お茶室の柱材として珍重される。

さまざまな薬液による塗布あるいは浸漬などの処理では、短時間で材内へ深く入る浸透性向上技術の確立が求められる。物理的な手法、化学的な手法、生物的な手法を駆使した複合技術が必要であると思われる。

処理にあたっては環境を汚染しない配慮も必要である。廃液、廃ガス、廃固形物などの後処理までも含めた技術の確立、さらにはこれらを極力出さない技術の確立が求められる。

謝 辞

本研究の取りまとめにあたり、北海道大学農学部前教授（現名誉教授）笹谷宣志博士には終始懇切なるご指導とご助言をいただき、本稿のご校閲を賜りました。また北海道大学農学部教授深沢和三博士，同教授寺沢 実博士ならびに同前助教授（現教授）佐野嘉拓博士には、本稿のご校閲をいただきご懇篤なご助言をいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

本研究の遂行に際しては場長および副場長をはじめとする北海道立林産試験場の多くの方々にご配慮をいただきました。とくに元木材部長小野寺垂男氏には本研究の端緒を賜りました。研究遂行当時に道立林産試験場場長として在任された阿部 豊氏，鈴木 弘氏，千廣俊幸氏には，ご激励とご援助を賜りました。中村史門氏，井村純夫氏には，終始有用なご助言とご協力をいただきました。カラマツのアンモニア着色では長谷川勇氏と藤本英人博士にご配慮をいただき，合成樹脂含浸塗装材の評価では川上英夫氏をはじめとする旧木材化学科の方々にご援助をいただきました。人工乾燥材の調製では乾燥科の方々に，単板の調製では合板科の方々に，樹種試料の選択では材質科の方々にそれぞれご援助をいただきました。ここに心から感謝申し上げます。

また本研究の開始にあたり有益な提言とご指導を賜った森林総合研究所元林産化学第1科長故堀池 清氏，山形大学農学部前教授安江保民博士，九州大学農学部前教授今村博之博士，東京大学農学部前教授善本知考博士，静岡大学農学部前教授故甲斐勇二博士，日東化学研究所所長高橋正男氏に深く感謝致します。

また本実験の遂行の過程で有益なご助言を賜った北海道大学農学部前教授榊原 彰博士，京都大学工学部教授松浦輝男博士，森林総合研究所前主任研究官基太村洋子博士に感謝の意を表します。

また測定機器の操作にご配慮を賜りました日本分光株式会社ならびに日本電子株式会社，また試料のご惠贈を賜りました日本楽器株式会社ならびに日本パルプ株式会社に感謝致します。

文 献

- 1) 峯村伸哉, 佐藤光秋: 林産試験場月報, 12月号, 1-5 (1975)
- 2) 佐藤光秋, 峯村伸哉: 林産試験場月報, 10月号, 8-15 (1976)
- 3) 井村純夫, 峯村伸哉, 平田三郎: 林産試験場月報, 6月号, 1-5 (1977)
- 4) 峯村伸哉: 木材学会誌, **24**, 587-588 (1978)
- 5) 梅原勝男, 峯村伸哉, 佐藤光秋: 木材学会北海道支部講演集, No.10, 70-73 (1978)
- 6) 峯村伸哉: 林産試験場月報, 6月号, 16-18 (1978)
- 7) 峯村伸哉, 梅原勝雄: 林産試験場研究報告, No.68, 92-145 (1979)
- 8) 峯村伸哉, 梅原勝雄: 木材学会北海道支部講演集, No.12, 59-62 (1980)
- 9) 峯村伸哉: 第10回木材の化学加工研究会シンポジウム講演集, 5-10 (1980)
- 10) 峯村伸哉: 第13回木材の化学加工研究会シンポジウム講演集, 1-8 (1983)
- 11) 峯村伸哉, 梅原勝雄, 佐藤光秋: 林産試験場月報, 9月号, 11-16 (1983)
- 12) 峯村伸哉, 佐藤光秋, 梅原勝雄, 川上英夫: 林産試験場月報, 10月号, 1-8 (1983)
- 13) 峯村伸哉, 梅原勝雄: 林産試験場報, **3**(5), 1-9 (1989)
- 14) 峯村伸哉, 梅原勝雄: 林産試験場報, **5**(3), 21-33 (1991)
- 15) 堀池 清: 木材工業, **32**, 93-98, 149-154 (1977)
- 16) 斎宮武勲, 井出幸治, 近藤勇吉, 児玉暹一, 高橋高衛, 堀池 清: 木工生産, 19, 3-35 (1977)
- 17) 峯村伸哉: 木材工業, **38**, 363-369 (1983)
- 18) 甲斐勇二: 木材学会誌, **34**, 867-873 (1988)
- 19) 佐道 健: 木材工業, **40**(12), 579-580 (1985)
- 20) 基太村洋子: 国立林試場報, No.266, 7 (1986)
- 21) 新田伸三: 林学会誌, **33**, 376-379 (1951)
- 22) 相川光夫, 中村弘, 相沢正: 塗装技術, **14**, 122-133 (1975)
- 23) 基太村洋子: 林試研報, No347, 203-239 (1987)
- 24) Sandermann, W. : *Holz als Roh-und Werkstoff*, **20**, 245-252, 285-291 (1962)
- 25) 基太村洋子, 瀬戸山幸一, 黒須博司: “研究成果選集1989”, 森林総合研究所, 36-37 (1990)
- 26) Leary, G.J. : *Tappi*, **50**(1), 17-19 (1967)
- 27) Kringstad, K.P. ; Lin, S.Y. : *Tappi*, **53**(12), 2296-2301 (1970)
- 28) 瀬戸山幸一, 津久井哲夫: 第39回木材学会大会要旨集, 沖縄, 1989, p.312
- 29) Hon, D.N.S. ; Feist, W.C. : *Wood Sci.*, **14**(1), 41-48 (1981)
- 30) Hon, D.N.S. : *J. Appl. Polm. Sci.*, Appl. Polm. Symp., **37**, 845-864 (1983)
- 31) Kleinert, T.N. : *Das Papier*, **24**(9), 563-566 (1970)
- 32) Forman, L.V. : *Pap. Trade J.*, TAPPI Section, Nov. 21, 266-272 (1940)
- 33) Sandermann, W. ; Schlumbom F. : *Holz Roh Werkst.*, **20**(7), 245-252 (1962)
- 34) 佐分義正, 善本知孝, 南 享二: 東京大学農学部演習林報告, No.67, 9-15 (1975)
- 35) Hemmingson, J.A. ; Wong, H. : *Holzforchung*, **43**(2), 141-147 (1989)
- 36) Hemmingson, J.A. ; Wong, H. : *Holzforchung*, **44**(4), 297-304 (1990)
- 37) 萩野桂作, 岸本 潤: 鳥取大学農学部演習林報告, No.5, 43-52 (1971)
- 38) 今村博之: 木材工業, **25**(5), 201-205 (1970)
- 39) 善本知孝, 柴田 章, 南 享二: 木材学会誌, **21**(6), 381-386 (1975)
- 40) Lin, S.Y. ; Kringstad, K.P. : *Tappi*, **53**(4), 658-663 (1970)
- 41) Brunow, G. ; Sivonen, M. : *Paperi ja Puu*, **57**(4a), 215-220 (1975)

- 42) Gellerstedt, G. ; Pettersson, E.L. : *Acta Chem. Scan.*, **29**(10), 1005-1010 (1975)
- 43) Gellerstedt, G. ; Pettersson, E.L. : *Svensk Papperstidn.*, **80**(1), 15-21 (1977)
- 44) 深川伸隆, 石津 敦: 第40回木材学会大会要旨集, 筑波, 1990, P.154
- 45) Castellán, A. ; Colombo, N. ; Cucuphat, C. ; Fournier de Violet, P. : *Holzforschung*, **43**(3), 179-185 (1989)
- 46) Takagi, H. ; Forsskåhl, I. ; Perakyla, H. ; Omori, S. ; Dence, C.W. : *Holzforschung*, **44**(3), 217-222 (1990)
- 47) 住本昌之: 木材学会誌, **36**(10), 783-796 (1990)
- 48) 西條博之: 神奈川県家具指導センター-研究報告 No.14, 28-31 (1985)
- 49) 井沢利運治, 中島 俊: 昭和60年度山梨県木工指導所研究報告, 17-21 (1985)
- 50) Williams, R.S. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2093 (1983)
- 51) Hon, D.N.S. ; Chang, S.T. ; Feist, W.C. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1429 (1985)
- 52) Lin, S.Y. ; Kringstad, K.P. : *Tappi*, **53**(9), 1675-1677 (1970)
- 53) 川西真二, 橋 燦朗, 大久保克美: 第40回木材学会大会要旨集, 筑波, 1990, P.298
- 54) 橋 燦朗, 小柳知幸, 住本昌之: 紙パ技協誌, **44**(4), 71-79 (1990)
- 55) 山下民治, 鹿毛裕司, 伊藤和貴, 片山健至, 住本昌之: 第40回木材学会大会要旨集, 筑波, 1990, P.305
- 56) 岡田和久, 橋 燦朗, 大久保克美: 第40回木材学会大会要旨集, 筑波, 1990, P.306
- 57) Peill, P.L.D. : *Nature*, 158, 554 (1946) [Kringstad, K.P. : *Tappi*, **52**(6), 1070-1074 (1969)]
- 58) Kai, Y. ; Kohno, T. ; Teratani, F. : *Mokuzai Gakkaishi*, **31**, 921-926 (1985)
- 59) Tschirner, U. ; Dence, C.W. : *Paperi ja Puu*, **70**(4), 338-343, 345-346 (1988)
- 60) 梅原勝雄, 峯村伸哉: 林産試験場月報, 1月号, 13-18 (1977)
- 61) Janson, J. ; Forsskåhl, I. : *Zellstoff u Papier*, **38**(2), 47-50 (1989)
- 62) 甲斐勇二, 高谷昌司, 角田康輔, 原田重産, 中西光弘: 静岡大学農学部演習林報告 No.11, 97-104 (1987)
- 63) 高橋正男: 第26回木材学会大会要旨集, 静岡, 1976, P.319
- 64) Green, J.D. : *J. Wood Chem. Technol.*, **6**(1), 45-41 (1986)
- 65) 鷺岡 雅, 田近克司, 元木英生: 木材と技術 No.57, 11-16 (1984)
- 66) Kringstad, K.P. : *Tappi*, **52**(6), 1070-1074 (1969)
- 67) Cole, B.J.W. ; Sarkanen, K.V. : *Tappi*, **70**(11), 117-122 (1987)
- 68) Janson, J. ; Forsskåhl, I. : *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, No.3, 197-205 (1989)
- 69) 大森裕司, 作野友康, 古川郁夫, 岸本 潤: 鳥取大学農学部演習林研究報告 No.17, 193-203 (1988)
- 70) McGinnes, E.A.Jr. ; Dingeldein, T.W. : *Forest Prod. J.*, **21**(1), 53-60 (1971)
- 71) 武南勝美: 木材工業, **24**, 263-268 (1969)
- 72) 武南勝美: 木材学会誌, **10**(1), 22-29 (1964)
- 73) 後藤輝男, 往西弘次: 島根農科大学研究報告, **15**(A-2), 80-88 (1967)
- 74) 武南勝美: 木材工業, **24**, 210-214 (1969)
- 75) 武南勝美: 木材学会誌, **11**(2), 41-46 (1965)
- 76) 武南勝美: 木材工業, **24**, 314-319 (1969)
- 77) 武南勝美: 木材学会誌, **11**(2), 47-52 (1965)
- 78) 小野仁士: 平成4年度東京都林業試験場年報, 49-50 (1993)
- 79) 林野庁: “大型プロジェクト「国産材の多用途利用開発に関する総合研究(昭和54~58年

- 度)報告書”, 147-150 (1985)
- 80) 松山将壯: ニューランバーマン, **13**(48), 1-8 (1983)
 - 81) 高橋正男: “木材利用の化学”, 今村博之ほか5名編, 共立出版, 228-239 (1983)
 - 82) Hulme, H.A.: *Forest Prod. J.*, **25**, 38 (1975)
 - 83) Kollmann, F.; R. Keylwerth; H. Kuber: *Holz als Roh- und Werkst.*, **9**, 382 (1951)
 - 84) Millett, M.A.: *Forest Prod. J.*, **2**(5), 232 (1952)
 - 85) Shields, J.K.; Desai, R.L.; Clarke, M.R.: *Forest Prod. J.*, **23**, 28 (1973)
 - 86) Cech, M.Y.; Pfaff, F.; Huffman, D.R.: *Forest Prod. J.*, **23**(11), 42-46 (1973)
 - 87) 種田健造: 林産試験場月報, No.3, 13-14 (1975)
 - 88) 大日方秀夫, 大工原伍郎, 山本千春, 永井隆, 城田芳茂: 日本特許 昭50-7121 (1975)
 - 89) 今村博之, 高橋利夫, 丹野佑子: 木材学会誌, **14**, 295-297 (1968)
 - 90) 今村博之, 石田芳郎, 大橋英雄: 第23回木材学会大会要旨集, 京都, 1973, p.123
 - 91) 森田慎一, 山角達也, 中村俊一: 鹿児島県木材工業試験場業務報告書(昭和60年度), 18-25 (1985)
 - 92) 基太村洋子, 堀池 清: 木材学会誌, **17**, 292-297 (1971)
 - 93) 基太村洋子: 色材, **52**, 389-398 (1979)
 - 94) 横田徳郎: 木材工業, **23**, 301-305 (1968)
 - 95) 後藤君子, 黒須博司, 加藤昭四郎, 基太村洋子, 堀池 清: 林試研報, No.312, 103-124 (1980)
 - 96) 加藤昭四郎, 黒須博司, 後藤君子, 基太村洋子, 堀池 清: 林試研報, No.315, 93-104 (1981)
 - 97) 基太村洋子: 林試研報, No.319, 47-68 (1982)
 - 98) 飯田生穂, 森岡茂勝: 木材保存, **16**(1), 30-37 (1990)
 - 99) 井沢利運治, 中島 俊: 木材工業, **37**(12), 595-600 (1982)
 - 100) 山科 創, 川上英夫, 中野隆人: 林産試験場月報, 371, 1-8 (1982)
 - 101) 東野 正, 中野正志: 岩手県林業試験場成果報告, No.18, 83-95 (1985)
 - 102) 中川洋介, 大津三郎: 山形県工業技術センター報告, No.12, 22-27 (1980)
 - 103) 森田慎一: 昭和57年度鹿児島県木材工業試験場業務報告書, 51-53 (1982)
 - 104) 甲斐勇二: 第4回木材の化学加工研究会講演集, 静岡, 1974, p.1-6
 - 105) 長谷川えい二: 日本特許 昭56-49724 (1981)
 - 106) 西田博太郎: “雑貨染色法(上巻)”, 工業圖書, 294-312 (1936)
 - 107) 三輪雄四郎, 太田貞明, 米延仁志: 森林総研研報, No.361, 193-206 (1990)
 - 108) 森田慎一, 山角達也: 昭和61年度鹿児島県木材工業試験場業務報告書, 36-39 (1986)
 - 109) 山角達也: 昭和59年度鹿児島県木材工業試験場業務報告書, 96-99 (1984)
 - 110) 泉 兵五: 日本特許, 昭55-41163 (1980)
 - 111) 鈴木康夫, 高野一郎: 日本特許, 昭58-18205
 - 112) 保田近夫, 里吉健二: 日本特許, 昭54-37202
 - 113) 山岸祥恭: 木材学会誌, **2**, 36-42 (1956)
 - 114) 梅原勝雄: 昭和56年度林業技術研究発表大会論文集, 224-225 (1981)
 - 115) 福山万治郎: 塗装の技術, **9**, 4 (1974)
 - 116) 今村浩人: 林試研報, No.296, 157-191 (1977)
 - 117) 川村二郎: 林試研報, No.234, 131-146 (1971)
 - 118) Tarkow, H.: U.S. For. Ser. Res. Paper, FPL 57, (1966)
 - 119) 川上英夫, 山科 創, 中野隆人: 林産試験場月報, No.353, 12-18 (1981)

- 120) 川村二郎：林試研報，No.182，149-172 (1965)
- 121) Pew, J.C. ; Connors, W.J. : *Tappi*, **54**, 245-251 (1971)
- 122) 日本色彩学会編：“色彩科学ハンドブック”，東京大学出版会，135-142 (1980)
- 123) Romanis, R. : *J. Chem. Soc.*, 51. 868 (1887) [Sandermann, W. : *Holzforshung*, **13**, 137 (1959)]
- 124) 平尾：日化，**47**，666，743 (1926) [近藤民雄：木材工業，**12**，555 (1957)]
- 125) 甲斐勇二，黒田宏之，寺谷文之：木材学会誌，**18**，315-321 (1972)
- 126) 日本規格協会：JIS Z 8102 「物体色の色名」
- 127) 尚学図書編：“色の手帖”，小学館，(1986)
- 128) 農商務省山林局編：“木材ノ工芸的利用 (復刻版)”，林業科学技術振興所 (1982)
- 129) Ranby, B., Rabek, J.F. : "Photodegradation, Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers", Wiley, New York, 1975, P.210
- 130) Sandermann, W. ; Dietrichs, H.H. : *Holzforshung*, **13**, 137-148 (1959)
- 131) 化学大辞典編集委員会編：“化学大辞典1”，共立出版，1050-1051 (1963)
- 132) 岩田敬治：“ポリウレタン樹脂”，日刊工業新聞社，29-30 (1973)
- 133) 色彩科学協会編：“色彩科学ハンドブック”，南江堂，413-415 (1962)
- 134) 奥田 東：“土壤肥料ハンドブック”，養賢堂，169 (1965)
- 135) 日本化学会編：“実験化学講座 17(上)”，丸善，145 (1957)
- 136) 日本化学会編：“実験化学講座 20”，丸善，278 (1956)
- 137) 中林敏郎，木村 進，加藤博通：“食品の変色とその化学”，光琳書院，110 (1972)
- 138) 長谷川勇，藤本英人：木材学会北海道支部講演集，No.24，32-35 (1992)
- 139) 樋口光夫，坂田 功：木材学会誌，**25**，496-502 (1979)
- 140) 長倉 稔：塗装技術，10月増刊号，85-101 (1976)
- 141) 日本規格協会：JIS A 1415 「プラスチック建築材料の促進暴露試験方法」，14(1977)
- 142) Bolker, H.I. ; Somerville, N.G. : *Pulp Paper Mag. Can.*, **64**(4), T-187~193 (1963)
- 143) 中野隆人，川上英夫，山科 創，中村史門：林産試験場月報，372，1-7 (1983)