

学位論文題名

木材の調色に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

木材は、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広く使われている。しかし最近では優良大径材が少なくなり、同じ樹種でありながら固有の色調とは異なる材も目立つようになってきた。また木材は有機物であるため、伐倒後の保存や製品化までの加工工程、さらには製品となった後の使用で、さまざまな色の変化を伴うことが多い。実際の利用では、変色の除去あるいは、着色して新たな色調の材にすることが求められる。

色は強度のように根幹にかかわる物性ではないが、製品の良否を左右する。したがって色の問題は木材の利用上極めて重要な課題の一つである。本研究は木材の調色に関する材色、変色原因の解明とその除去、着色および塗装による改質に関して行ったものである。

(1) 材の色について、色の評価や、変色あるいは着色の度合いを正確に把握する測定法を検討した。その結果、三次元の座標で数値化できる表色系の使用が適していることがわかった。一般的に木材はほとんどが赤～橙～黄の範囲に分布していた。代表的樹種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がった。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かった。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

していた。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た。また、寒い地域に生育する材は暖かい地域のものに比べて、明度が高く、彩度が低かった。

色と用途の関連では、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適すること等が明らかとなった。また、樹種単独の使い方のほか、辺材と心材の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等、二種以上の色を組み合わせる可能性が明らかとなった。

(2) 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、防止を検討した。

実用面で最も問題となる変色は、鉄イオンと木材のフェノール性水酸基との反応による黒色の汚染（鉄汚染）である。この除去にはシュウ酸が有効だが、酸やけによる赤変と光照射で黒色に戻るといった欠点がある。これに対しては、材面のpHを弱酸性に保ち、安定な錯体を作る弱酸性含リン無機塩（例 リン酸二水素ナトリウム）の処理で解決できた。

光変色の一つの経路は、リグニン中のカルボニル基が光を吸収して励起し、空気中の酸素が介在して進行するものであり、ラジカルの生成や光酸化反応を伴うことが明らかとなった。光変色は、濃色化のみ、濃色化と退色化の混合、退色化のみに大別された。一般に濃色化する材が多く、とくに材色の白い材は彩度の高い橙色方向に変化した。紫外光は濃色化を、390nmから580nmまでの可視光は明色化を、580nm以上の波長光はほとんど光変色を引き起こさないことが、それぞれ明らかとなった。

光変色の抑制は、カルボニル基との反応性が高いセミカルバジド処理に効果があった。この薬剤は多くの木材の初期の光変色をとくに抑制した。これにさらに紫外線遮

蔽に優れる白色顔料を、木目がぼけない程度に添着すると一層抑制効果が高まった。ポリエチレングリコール（PEG）は、光吸収で励起したリグニンのカルボニル基による水素の引き抜によって或いは自身の光分解によってラジカルを生成し、さらに空気中の酸素と反応して過酸化ラジカルとなり、着色物質或いは着色前駆物質と反応してその共役系を切断することが示唆された。したがって本来の材色が白い木材への塗布は、変色を効果的に抑制した。

酵素による変色の防止は、熱、酸、アルカリなどを付与し、酵素の活性を遅減させることである。トドマツ辺材割箸の黄変は、沸騰水浸漬で除去と防止が可能であった。挽材後のスギの黒心は挽材直後の材面への酸またはキレート剤の塗布で防止できた。

樹脂の滲出による変色は、水蒸気蒸煮と加熱または減圧との組み合わせによる脱脂およびポリウレタン塗装で効果的に防止し得た。

(3) 埋れ木の着色は、鉄イオンがフェノール性水酸基と結合して錯体を作ることにより達成し得た。鉄塩としては硫酸第一鉄の希薄水溶液が最も良好であった。

ハルニレの色をケヤキの色にすること、或いは、チークの不良材色を健全な褐色の色調にすることは、ニトロ化と酸化が期待できる硝酸の塗布により達成された。処理後の材面は、炭酸塩の希薄水溶液の塗布により、変色を伴わずに弱酸性にできた。

木材をアンモニアガスの雰囲気中に放置すると、重厚な褐色の色調になった。着色は褐色の高分子物質の生成によることが示唆された。ホルムアルデヒド系接着剤の接着製品への処理は、材の着色、ホルムアルデヒド臭の除去、酸性硬化剤の中和による接着力の向上という三つの効果をもたらした。

(4) 塗膜を作らない撥水剤の塗布材の表面は光照射でリグニンが分解し、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が示唆された。材面をあらかじめ

耐光性顔料で着色しておくこと、材面への照射光量が減少し、劣化が抑制され、美的効果も得られた。ワックス剤とPEG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。

塗膜を形成する塗料6種類の処理では、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結果を得た。また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かった。塗装材の光変色では、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することが示唆された。フタル酸樹脂系塗料は塗膜の保持にすぐれていた。

アクリル系樹脂含浸木材のポリウレタン塗装処理で、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、塗膜割れ指数から屋外使用が可能との結果を得た。

以上、本研究の結果、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。化学薬剤による着色では暗色系の色調が得られるので、汚染の混入した材も十分活用でき、安価な材から付加価値の高い製品への変換が可能となった。変色の除去あるいは防止の方法は、安価な薬剤を使用した簡便な作業であり、木材加工工業での実用面に十分取り入れることができることを示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 笹 谷 宜 志
副 査 教 授 寺 澤 實
副 査 教 授 深 澤 和 三
副 査 助 教 授 佐 野 嘉 拓

学 位 論 文 題 名

木材の調色に関する基礎的研究

本論文は6章からなり、図120、表57、附表1、引用文献153を含む総頁数217頁の和文論文である。別に参考論文42編が添えられている。

木材は構造材、パルプ以外に内・外装材、家具、什器および装飾用として化粧的用途に用いられ、その材色は強度のように根幹に関わる物性ではないが、製品の良否を左右する。従って材色、変色に関わる問題の解明、高付加価値製品への着色、塗装による色調の評価は木材利用上極めて重要な課題の1つである。

本論文はこれらの観点から材色の特徴、変色の原因解明と改善、着色および塗装による色調の改質に関する諸点について研究を行ったものである。

本研究の結果は次のように要約される。

1) 材色の測定は表色系(Lab表色系)により行い、測色には照射方向、材面の微細な凸凹、含水率が強く影響することを見いだした。170樹種の測色の結果、色相の分布は広葉樹の分布範囲は針葉樹のそれより広く、高い明度領域では差がない。一方彩度は針葉樹は広葉樹より鮮やかさの高い範囲に分布する。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色味が増す傾向が認められた。これらの結果は色調の観点から樹種単独での利用、同一面での辺材と心材、異樹種間、木材と他材料との組合せに利用し得ることを示唆した。

2) 光照射に伴う材の変色は紫外線により濃色化、390nm~580nmの可視光で明色化を発現し、一方580nm以上の波長では殆ど光変色を起こさないことを明らかにした。光変色には木材成分中リグニンが強く関与している事をリグニンモデル化合物の固相での光照射により確認した。これは構造中の α -カルボニル基および芳香環共役二重結合の励起に伴い励起酸素(1O_2)を発生せしめ、これがフェノール性水酸基からフェノキシラジカルを生成させ、さらにキノンの生成およびピフェニル構造の生ずることを示唆した。一方、このカルボニル基の効果を逡減させるため、セミカルバシドの材面への塗布が初期光変色を

抑制することを見出した。ポリエチレングリコール（PEG）は光照射により、生成するラジカルが着色に帰因するラジカルおよび着色物質と反応し、着色構造の生成を抑制することを碎木パルプ（GP）を用いたモデル実験で明らかにした。これは白色化の現象と強く関係し、本来、材色が白い材に対して優れた変色抑制剤になることを指摘した。木材中のフェノールと鉄により生じる鉄汚染はシュウ酸で除去されるが、酸ヤケによる赤変と光照射による黒変を併発する。シュウ酸に弱酸性のリン酸二水素ナトリウムを併用することで解決されるが、これは形成する金属酯体のリン酸鉄がシュウ酸鉄より光に安定であることに依ることを明らかにした。

3) 着色による高付加価値化処理で、前章の金属酯体形成による汚染の生成が着色操作における重要な方法の一つであり、埋れ木の色調の発現に極めて有用である。アンモニアは木材の比較的内部まで浸透可能であり、重厚な褐色の色調を与える。これは木材中のフェノール性抽出成分がアンモニアによりフェノラートイオンを形成し、その酸化重合により、水や有機溶媒不溶の濃褐色成分への化学変換による。この結果、材の死節やシミの存在感が希薄になる。またホルムアルデヒド系接着剤を用いた複合製品へのこの処理は材の着色、ホルムアルデヒド臭の除去、接着力の向上に寄与することを見いだした。

4) 木製品表面の塗装で、塗膜を形成しないパラフィンおよびロウは撥水性に比較的優れ、一方はシリコン系撥水剤は初期段階での塗装性能保持に効果があるが、経時劣化が認められた。ワックス剤と PEG の併用塗布は光変色抑制を兼ねた表面保護法として、特に内装用の白木材の表面仕上げに有効である事を明らかにした。塗膜を形成する溶媒揮散型のニトロセルロースラッカー塗料は、反応硬化型フタル酸樹脂塗料に比べ塗膜の保持時間が短い。後者は促進耐候試験で1000時間処理後も健全な塗膜を保持していた。あらかじめアクリル系樹脂を含浸させた木材へのポリウレタン塗装は、塗膜割れと波打ちの発生遅延、光変色および熱変色の逓減が認められた。特に環孔材のミズナラの塗装仕上げにおいてこれらの逓減効果が顕著であった。

以上のように本研究は木材の色調に関わる材色、変色、着色および塗装の基礎的問題を検討し、欠点の発生機構を明らかにし、またこれらの改善および高付加価値材料への改質法を具体的に提示したものである。これらの成果は関連分野で高い評価を受けているばかりでなく、実用面での応用に重要な知見と指針を与えるものである。

よって審査員一同は、別に行った学力確認試験の結果と合わせて、本論文の提出者 峯村伸哉は博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格があるものと認定した。