

研究論文

染料・樹脂の複合含浸処理による染色木材の耐久性評価

野村昌樹^{*1}、福田聡史^{*1}、西沢美代子^{*1}、中田由美子^{*1}、真鍋薫平^{*1}

Durability Evaluation of Wood Impregnated with Resin and Dye

Masaki NOMURA^{*1}, Satoshi FUKUTA^{*1}, Miyoko NISHIZAWA^{*1},
Yumiko NAKATA^{*1} and Kunpei MANABE^{*1}Industrial Research Center ^{*1}

優れた意匠性を有する広葉樹の均質な染色と耐久性向上を目的として、染料と樹脂による複合含浸処理を行った。薬剤の加圧注入により、繊維方向中央部まで概ね均一な樹脂含浸を実現し、一部のビニル系樹脂を除いて染色均質性も保持できた。また、実用面で必要とされる寸法安定性、耐光性、耐溶脱性（ブリード防止性）について評価したところ、加熱重合による色調変化は生じたものの、フェノール樹脂処理材が総合的に最も優れた性能を示した。

1. はじめに

近年、地球温暖化や石油資源枯渇問題を受け、持続的に利活用が可能な木材の利用拡大が望まれている。木材へ機能を付与し高付加価値化することは、利用拡大を図る上で有効な手段であり、例えば木材の三大欠点とも言われる「狂う」「燃える」「腐る」等の性質を解消するため、数々の化学加工技術が研究されてきた¹⁾。その多くが針葉樹や、広葉樹薄板材を対象としたもので、当センターの既往研究でも針葉樹（ラジアータパイン）の染色加工に取り組んできたところであり²⁾、その要望は多い。

一方で、意匠性と強度に優れた広葉樹に対し、より高付加価値化するための化学加工が求められている。しかし、その複雑な組織構造ゆえに、均質な化学処理が難しいという課題がある。二次加工が可能な広葉樹厚板材を均質に処理できれば、家具、内装材、木製品などへの更なる用途展開が期待できる。そこで本研究では、市場流通量が比較的多い広葉樹厚板材に対し、染色加工によりさらに意匠性を高めることで希少な銘木に劣らない美観を付与しつつ、同時に実用的機能（耐久性）を満足させる化学処理を検討し、物性評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

木材試験片として 50 (T) × 30 (R) × 150 (L) mm のハードメープル辺材気乾材を用いた。ただし、寸法安定性試験用に限り 30 (T) × 30 (R) × 30 (L) mm の小試片を用いた。

2.2 注入薬剤

供試木材に対する浸透性および耐光性に比較的優れた染料として、水系では酸性コバルト媒染染料 **Mordant Green**（山田化学工業）を、エタノール溶媒系では油性染料 **Varifast Red**（オリエント化学工業）を用いた。樹脂の選定にあたっては、染料や細胞壁実質との親和性が比較的良好で、浸透性に優れ（低分子量・低粘度）、さらに作業性が良好な点（低臭気・高沸点）を重視した。なお、試験時の粘度は溶媒希釈により大幅に低下させた。

各染料は最終濃度が 4% となるように水または変性エタノール（10%メタノール含有）に溶解させ、これに表 1 に示す各樹脂を 0（以下 Control）、10、20、30% となるように加え、注入薬剤を調製した。ただし、フェノール樹脂 **BRL-120Z**（昭和電工）（以下 **Phenol**）については、30%添加時に凝集したため、20%までとした。なお、ポリエチレングリコール#400 ジアクリレート（以下 **PEGA**）には重合開始剤として過硫酸カリウムを、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート（三菱ガス化学）（以下 **HBMA**）およびオリゴエステルアクリレート **M-8030**（東亜合成）（以下 **OEA**）には過酸化ベンゾイルを各々 1.0% 加えた。セラック樹脂（以下 **Shellac**）は **GSN**（岐阜セラック製造所）を用いた。

表 1 供試樹脂の性状

溶 媒	樹 脂	粘度 (cps/25℃)	沸点 (°C)
水	フェノール樹脂 BRL-120Z	150-250	※
	ポリエチレングリコール#400ジアクリレート	58	230 (引火点)
	セラック樹脂 GSN	—	※
変性 エタノール	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート	15	91 (7mmHg)
	オリゴエステルアクリレート M-8030	689	162 (引火点)

※ 熱硬化性樹脂

*1 産業技術センター 環境材料室

2.3 処理方法

試験片を調製した薬剤に浸漬し、真空加圧含浸装置(ヤスジマ)を用いて 1.35MPa、4 時間の加圧処理により、薬剤を注入した。余剰の薬剤を拭き取り、風乾に続く 40～60℃の予備加熱により溶媒を除去した後、送風乾燥機により樹脂に応じて 100～160℃で 24 時間以上の加熱重合を行った。なお、水系薬剤処理においては、加圧処理の前に 30mmHg 以下で 1 時間の減圧処理を行った。

2.4 注入性の評価

2.4.1 質量増加率 (WPG)

処理材を木口端面より 25mm 間隔で繊維方向に横分割し、各分割部位の含浸処理前後の絶乾状態における質量変化から質量増加率 (以下 WPG) を求めた。

2.4.2 X 線 CT による樹脂分布の観察

マイクロフォーカス X 線システム (島津製作所) を用いて繊維方向横断面における樹脂分布を観察した。

2.5 染色均質性の評価

2.4.1 で分割した、木口端面から 25mm の横断面を基準とし、75mm の横断面 (繊維方向中央部) との離間色差を測定した。測色測定は、簡易型分光色差計 NF333 (日本電色工業) を用いた。また、繊維方向横断面内の染色均質性を目視で評価した。

2.6 寸法安定性の評価

薬剤処理前後の全乾体積より、バルキング率を求めた。また、処理材を 20℃で 18 日間水中に浸漬し、無処理材の膨潤率を基準として抗膨潤能 (以下 ASE) を算出し、これらの関係性を評価した。なお、バルキング率および ASE の算出は下式によった。

$$\text{バルキング率 (\%)} = (V_T - V_C) / V_C \times 100$$

V_T : 処理材の全乾体積

V_C : 無処理材の全乾体積

$$\text{ASE (\%)} = (S_C - S_T) / S_C \times 100$$

S_T : 処理材の膨潤率

S_C : 無処理材の膨潤率

2.7 耐光性の評価

処理材の柁目面表層を削り、紫外線フェードメータ (スガ試験機) を用いて、ブラックパネル温度 63℃で 20 時間照射し、試験前後の色差を測定した。

2.8 耐溶脱性の評価

染色木材に対する水系塗料の塗装工程を想定し、染料のブリード抑制効果を評価するため、評価方法は JIS L 0849 摩擦に対する染色堅ろう度試験方法 7.2 湿潤試験 b) に準じた。摩擦面は柁目面表層を削った面とし、10 回往復摩擦前後の摩擦試験用白綿布の色差で評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 注入性

図 1 に、水系薬剤を含浸させた場合の繊維方向の WPG を、図 2 にエタノール系薬剤を含浸させた場合の繊維方向の WPG を示す。

HBMA を除くいずれの樹脂も、概ね濃度の増加に伴い WPG は上昇した。また、いずれの樹脂も木口端面より 25mm の位置から 75mm (繊維方向中央部) までほぼ均一な含浸量が確認された。水系の場合、Phenol および PEGA 間で繊維方向の注入性に差は見られなかったが、エタノール溶媒系の場合、HBMA に比べ Shellac および OEA の WPG は高い傾向を示した。HBMA について濃度依存的に WPG が上昇せず、比較的低い数値を示したのは、他の樹脂と比較して分子量が小さく沸点が低いため、加熱重合中に樹脂モノマーが散逸した可能性が考えられる。なお、エタノール系と比較して水系の WPG が高い値であるのは、水系で加圧処理前に行った減圧処理の効果が影響しているものと考えられる。

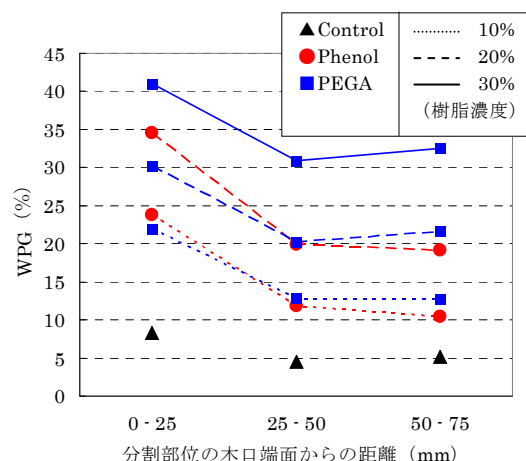


図 1 水系薬剤含浸材の質量増加率

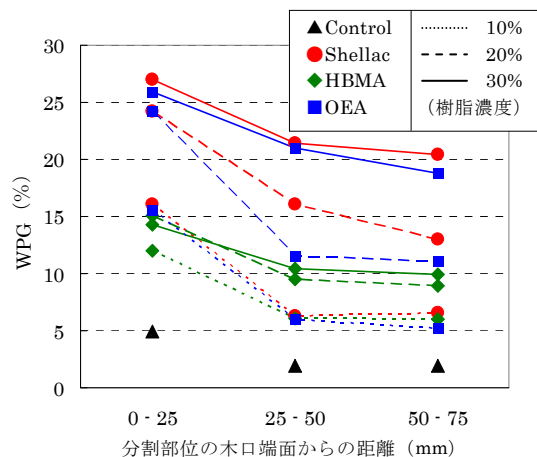


図 2 エタノール系薬剤含浸材の質量増加率

図3に30%樹脂処理材（Phenol は20%）の木口端面から75mmの横断面（繊維方向中央部）のX線像を示す。図中においてX線透過率が低い部位（高密度）はより白く、高い部位（低密度）はより黒く表示されている。Controlと比較して、いずれの樹脂処理材も密度が向上し、繊維方向中央部まで樹脂の含浸が確認された。OEAは断面内における樹脂分布がやや不均一なもの、他のいずれの樹脂も概ね均一な分布を示し、繊維方向および放射・半径方向に関して均一な樹脂の含浸が確認された。

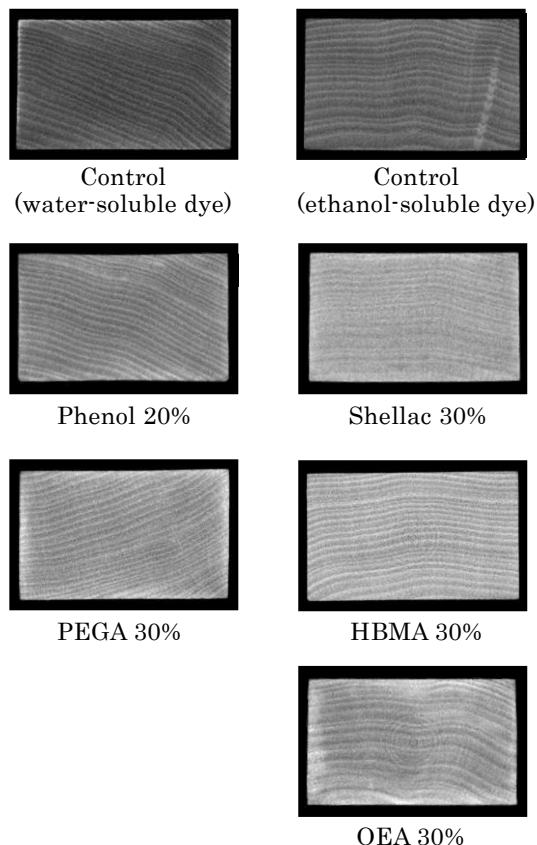


図3 X線CTによる繊維方向中央部の断面像

3.2 染色均質性

表2に処理材の繊維方向横断面間における離間色差と、断面内における染色均質性の目視評価結果を示す。離間色差は、ShellacおよびHBMAの20、30%を除き、離間比較でほとんど気付かれないA級許容差 $\Delta E^*ab=3.2$ 未満となった。A級以外の処理材については、色彩管理で一般的に扱われるB級許容差 $\Delta E^*ab=6.5$ 未満を全て満たした。

面内の染色均質性評価では、水系においてはPEGA、エタノール系においてはOEA処理材の面内に濃淡が生じ、不均質性を呈した。この原因としては、材内における樹脂の重合度に偏りが生じたことが考えられる。

以上の結果よりPhenol、ShellacならびにHBMA処理材は、概ね染色均質性が保持されることが確認できた。

表2 樹脂処理材の離間色差と断面内の染色均質性

溶媒	配合樹脂		離間色差 (ΔE^*ab)	断面内 染色均質性
	種類	濃度 (%)		
水	Control	0	2.87	○
	Phenol	10	2.60	○
		20	3.29	○
	PEGA	10	3.27	△
		20	2.22	△
		30	0.46	×
変性 エタノール	Control	0	3.52	○
	Shellac	10	1.67	○
		20	4.80	○
		30	4.00	△
	HBMA	10	2.27	○
		20	4.44	○
		30	4.27	○
	OEA	10	1.37	△
		20	1.98	△
		30	3.65	×

3.3 寸法安定性

図4に水系薬剤含浸材のバルキング率およびASEを示す。本研究ではPhenolおよびPEGA処理材共にWPGに比例して寸法安定性が向上し、樹脂20%添加時でも60%程の高いASEを示した。また、これらのASEはバルキング率と正の相関が見られた。木材は細胞壁内に水や樹脂等の物質が浸透・浸出することで、材の膨潤や収縮が生じる性質があるが、本結果はPhenolやPEGAが細胞壁内まで浸透し、重合により沈積することでバルキングを生じ、これがASE増加に大きく寄与したことを示唆している。

図5にエタノール系薬剤含浸材のバルキング率およびASEを示す。HBMA処理剤については低いWPGながら水系処理材と同レベルのASEを示し、細胞壁内までの樹脂の浸透が伺える。一方、ShellacおよびOEA処理材についてはWPGの増加にバルキング率の増加が伴わず、結果、ASEも低い値に留まっている。これは、樹脂の分子量、粘度および極性等が影響し、細胞壁内までの浸透が乏しく、道管内腔等の永久空隙に主に充填されていることが原因として考えられる。

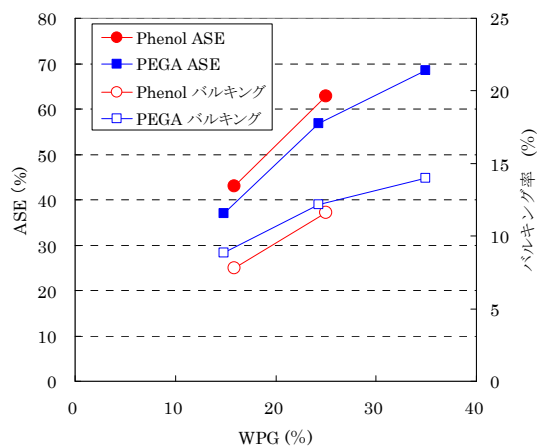


図4 水系薬剤含浸材のバルキング率とASE

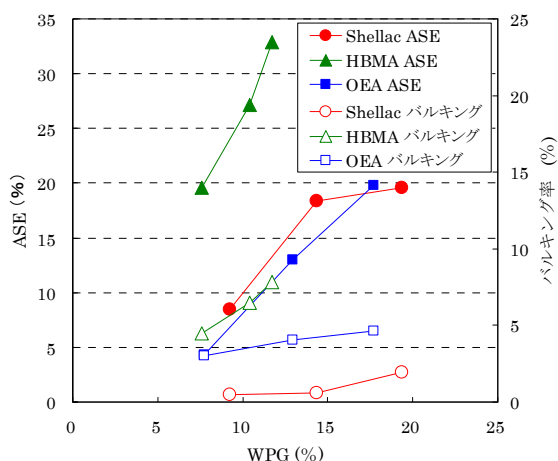


図5 エタノール系薬剤含浸材のバルキング率と ASE

3.4 耐光性

図6に樹脂処理材端面の耐光性試験結果を示す。水系処理材の場合、Phenol および PEGA 共に概ね濃度に依存して試験前後の色差 ΔE^*ab が減少し、耐光性の向上が認められた。また、Phenol 処理材は Control と比較して明度 L^* と色度 b^* が高い特徴を示したが、樹脂濃度の増加により ΔL^* を大きく抑制できた一方、 Δb^* の抑制には効果がなかった。他方で、PEGA 処理材は樹脂の添加による Δb^* の抑制効果が大きかった。

エタノール系処理材の場合、Shellac および OEA に濃度依存的に耐光性が付与され、その効果は OEA の方が大きかった。Control と比較した場合、Shellac 処理材の明度 L^* は濃度依存的に大きく下がる傾向にあったが、耐光試験による ΔL^* の抑制には殆ど寄与せず、 Δa^* および Δb^* の抑制が色差の減少に影響した。一方で、OEA 処理材については ΔL^* 、 Δa^* ならびに Δb^* 各々を低く抑えた。HBMA 処理材に関しては、本研究においては耐光性の向上は確認できなかった。

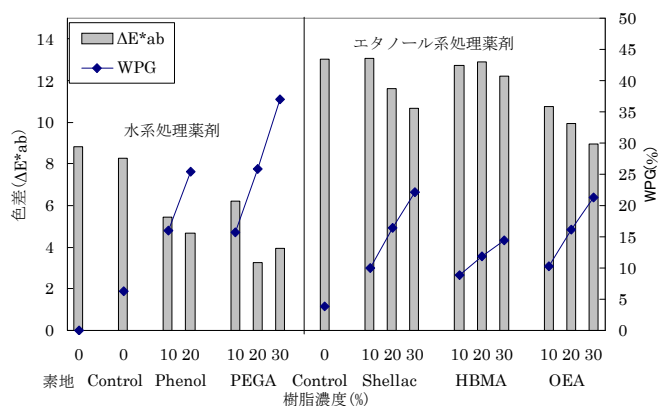


図6 樹脂処理材端面の耐光性試験結果

3.5 耐溶脱性

図7に樹脂処理材端面の湿潤摩擦堅ろう度試験結果を示す。

水系処理材の場合、Phenol および PEGA 共に濃度依存的に試験前後の摩擦試験用白綿布の色差が減少し、一定のブリード抑制効果が認められた。しかし色差は大きく、耐溶脱効果は高いとはいえない結果であった。一方でエタノール系処理材の場合も、樹脂の染料に対する包括効果による耐溶脱性の向上が期待されたが、いずれの樹脂処理材にも目立った耐溶脱性は認められなかった。

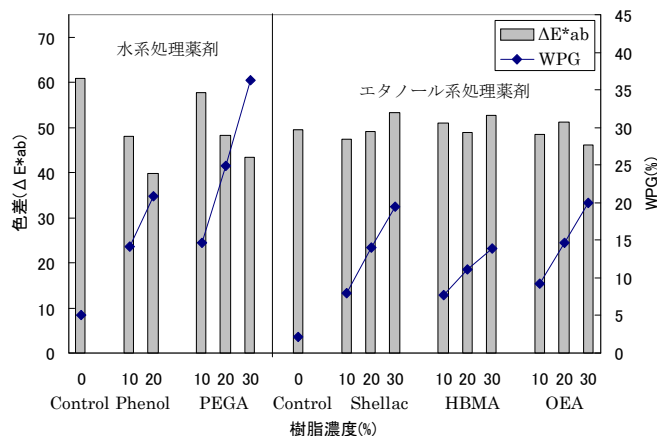


図7 樹脂処理材端面の湿潤摩擦堅ろう度試験結果

4. 結び

広葉樹の優れた意匠性を活かした均質な染色と耐久性の付与による高付加価値化を目指して、染料と樹脂を混合含浸処理した木材の物性評価を行った。検討した樹脂では、いずれも木口端面より 25mm の位置から 75mm (繊維方向中央部) まで均一な含浸処理が確認された。

また、Phenol、Shellac ならびに HBMA 処理材の場合、染色均質性も保持された。これら三者においては、Phenol および HBMA に高い寸法安定性が認められ、Phenol および Shellac は耐光性が一定レベルで向上した。なお、これらの効果は概ね濃度依存的であった。Phenol の場合、ブリード抑制効果もやや確認され、加熱重合による色調変化はあるものの、総合的に最も優れた性能を示した。ビニル系樹脂の場合、木口断面に染色ムラが生じるものもあり、重合条件等、検討の余地があると思われる。

文献

- 1) 木材活用辞典編集委員会：木材活用辞典，P450-464 (1994)，株式会社産業調査会
- 2) 柴田，福田，太田，寺井：愛知県産業技術研究所研究報告，9，18 (2010)