

## 多価フェノール化合物の日光による発色

松浦 力

# Color Development of Poly-phenol Compounds on Exposure to Sun Light

MATSUURA Tsutomu

Color developing behavior of poly-phenol compounds on exposure to sun light transmitted through window glass was investigated, and the results are summarized as follows. 1) The filter paper coated with poly-phenol compound solutions colored brown on exposure to sun light, the color development become maximum in half a year exposure and then changed to decrease. 2) The color developing velocity of poly-phenol compounds was affected by pH of the solution, it become faster over pH7. 3) Application of poly-phenol compound which was mixed in coatings such as nitrocellulose lacquer or water soluble clear coating delayed the color fading of heat processed woods. 4) The light color fading of KIRI wood stained brown with dye was supplemented by undercoating poly-phenol compounds on it.

多価フェノール化合物の窓ガラス透過日光による光発色特性について調べた結果、下記のことが分かった。1) 多価フェノール化合物を塗布したろ紙は、光により茶褐色に発色するが、暴露半年程度で最大に達し、その後は緩やかな退色傾向に転じる。2) 多価フェノール化合物は、溶液の pH により発色速度が影響を受け、溶液の pH が 7 を超えると発色が早くなる。3) 多価フェノール化合物を、ラッカー、水性ニス等の塗料に混合して塗布しても、加熱処理木材の退色防止効果が期待できる。4) キリ材を染料で茶系統に着色した場合、多価フェノール化合物を下塗り塗布しておけば、光退色を補うことができる。

キーワード：ポリフェノール、多価フェノール、発色、光、木材、塗料

## 1. 緒 言

既報<sup>1)</sup>において、多価フェノール化合物溶液の塗布が、加熱処理木材の光退色防止に効果を有することを示した。そこでは最長3ヶ月の窓辺暴露の結果しか示していなかったが、光発色の安定性がどの程度あるかによって実用的価値は左右される。そこで、1年間の窓辺暴露を行った。

また、多価フェノール化合物の光発色に関わる要因としては光の波長分布、温度、酸素濃度、含水率等多くの要因が考えられるのであるが、酸化還元反応の場合一般的に pH の影響も大きいことが知られている。

そこで、多価フェノール化合物水溶液の pH を変えて塗布し、その光発色挙動について調査した。

また、応用技術として、塗料に多価フェノール化合物を溶解させて塗布した場合、或いは染料で着色した木材に多価フェノール化合物を塗布した場合などについても、その退色防止効果を調査した。

## 2. 方 法

### 2.1 材料

#### 2.1.1 被塗装物

被塗装物として、下記3種類の材料を用いた。

- 1) 無処理木材 ヒノキ、キリ心材部を厚さ 12mm、幅 60mm、長さ 150mm にカットし、無処理木材試験材とした。
- 2) 加熱処理木材 フィンランド製加熱処理材 “ThermoWood ; birch” を厚さ 12mm、幅 60mm、長さ 150mm にカットし、加熱処理木材試験材とした。
- 3) ろ紙 東洋濾紙製定性ろ紙No.2 を矩形にカットして使用した。

#### 2.1.2 フェノール化合物

ヒドロキノン (HQ)、カテコール (CT)、レゾルシン (RS)、ピロガロール (PYG)、メチルヒドロキノン (meHQ)、フェノール (PL) のいずれも 1 級試薬を使用した。

#### 2.1.3 塗料

日本ペイント製水性塗料 “水溶性つや出しニス”, (W), 大谷塗料製アクリルラッカー “スイートホームNo.106 光沢仕上用” (AC), カシユー製ポリウレタン樹脂塗料 “ストロン 8 号シーラー” (PU) の 3 種類を使用した。

## 2.2 試験片作製

(以下に記す%は、すべて重量パーセントである。)

### 2.2.1 長期暴露試験用試験片

各種フェノール化合物をイソプロピルアルコール 20% 水溶液に 3% 溶解させた。その溶液を、ろ紙に約 2.5g/100cm<sup>2</sup>塗布し乾燥後、フェノール無塗布ろ紙と並べ同時にポリウレタン樹脂塗料 (PU) をスプレー塗布した。

### 2.2.2 pH の影響調査用試験片

各種多価フェノール化合物の 5% 水溶液 50g を調製し pH を測定した後、2cm×5cm のろ紙を浸せきし含浸させた。残った溶液に 5% 炭酸ナトリウム水溶液を 0.5g 添加して pH を測定し、再び新たなろ紙を浸せきした。同様の操作を更に 2 回行って、同じフェノール化合物水溶液について pH の異なる溶液を含浸させた 4 枚のろ紙試験片を作成した。何れも乾燥後、アクリルラッカー (AC) をスプレー塗布して暴露試験に供した。

### 2.2.3 塗料への配合試験用試験片

2.1.3 に示す水性塗料、アクリルラッカー、ポリウレタン樹脂塗料に、ヒドロキノン又はカテコールを 2.5% 混合溶解させ、2.1.1 に示す加熱処理木材の下半分に約 1g/100cm<sup>2</sup>の比率になるよう塗布した。乾燥後、今度は多価フェノールを含まないそれぞれの透明塗料を、試験片全体にスプレー塗布した。

### 2.2.4 染料の退色防止試験用試験片

2.1.1 に示す無処理木材の上半分に、多価フェノール 5% 水溶液 (ヒドロキノンには補助溶剤としてエタノールを 10% 含む水溶液) を約 0.5g/100cm<sup>2</sup>の比率になるよう塗布した。乾燥後、和信化学工業製溶剤スティン“シークステイン・ブラウン”を 2.5% 配合したポリウレタン樹脂塗料 (PU) を、試験片全体にスプレー塗布した。

## 2.3 暴露および測色

上記試験片を、当センター4階の南に面した窓の窓ガラスから 0~3cm 内側に垂直懸架又は貼りつけ日光暴露した。経時的にこれを取り外し、ミノルタ製色計 CR300 で測色し、フェノール化合物無塗布試験片に対する色差を求めた。なお、表色系はすべて L\*a\*b\* 表色系による。

## 3. 結果および考察

### 3.1 多価フェノールの長期変色経過 (ろ紙)

2.2.1 で調製したろ紙試験片について、1 年間窓辺暴露した場合の変化の様子を図 1、図 2 に示す。図 1 によると、検討した多価フェノール類が全て発色しており、中でもレゾルシン、メチルヒドロキノンの発色が著しく強いこと、それに対して 1 価のフェノール化合物であるフェノールは殆ど発色していないことなどが分かる。また、多価フェノールの発色は、25 週あたりで、即ちほぼ半年の暴露で最大に達し、その後緩やかに退色する傾向にあることが伺われる。特にレゾルシンの場合、図 2 によると、赤みの指標である a 値の初めの立ち上がりが急激であり、暴露 3 週間く

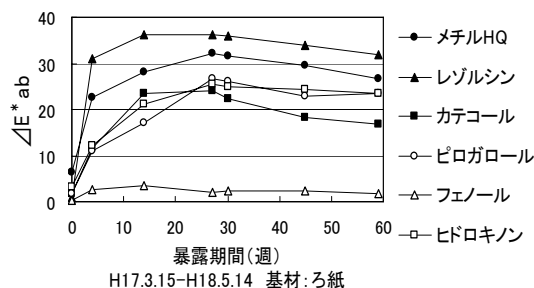


図 1 多価フェノールの長期変色経過 ( $\Delta E^*ab$ )

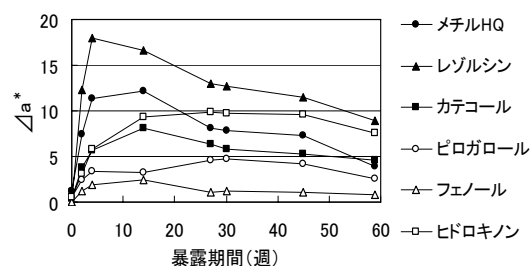


図 2 多価フェノールの長期変色経過 ( $\Delta a^*$ )

らいから早くも減少に転じている。

フェノールやカテコールは昇華性もあることから、こうした退色は、発色物質の揮散によっている可能性も考えられる。

### 3.2 発色に対する溶液 pH の影響

多価フェノール溶液の pH を変えることによる光発色の挙動の違いを調べた結果を、図 3~図 5 に示す。

ヒドロキノンの場合、図 3 に見られるように、溶液の pH が 7.7 を超えると光照射が無くても速やかに褐色に発色する。しかし、室内日光暴露を続けると、初め pH が異なると互いに異なっていた発色が、徐々に接近し、暴露 15 週になると殆ど同じ発色度に集約されている。カテコールの場合、図 4 に見られるように、pH による発色挙動の違いは比較的小さい。レゾルシンの場合、図 5 に見られるように、途中かなり発色の差が拡大するが、7、8 週あたりで差が無くなってきている。

またレゾルシンの場合、初め低 pH において赤み ( $a^*$  値) の発色が大きく、高 pH において黄み ( $b^*$  値) の発色が大きい。しかし、1 週間でその  $b^*$  値は大きく減少に転じている。

このように、多価フェノール溶液 pH の発色に対する影

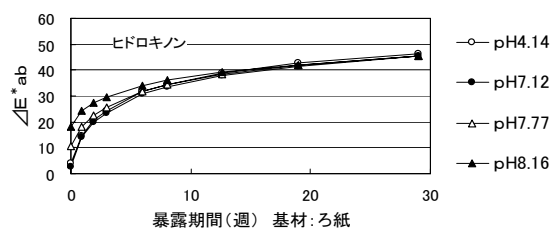


図 3 ヒドロキノンの発色に対する pH の影響

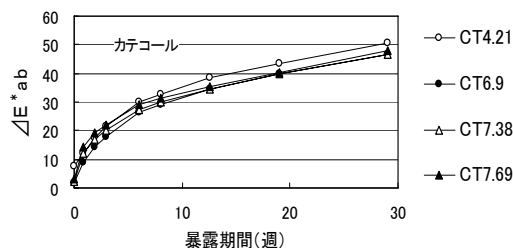


図4 カテコールの発色に対する pH の影響

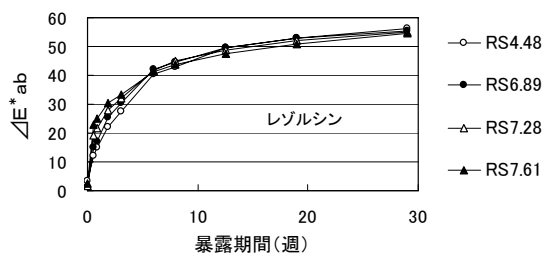


図5 レゾルシンの発色に対する pH の影響

響は単純ではない。

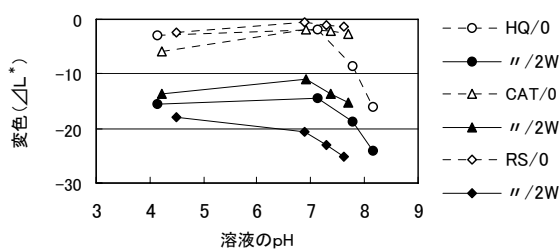
次に、横軸に pH を取った場合の発色挙動の違いを、図 6 に示す。高 pH におけるヒドロキノンの場合を除き、暴露直前の発色は何れも小さい。それに対し 2 週間後の結果を見ると、多価フェノール 3 種とも、pH が 7 を超えると発色が大きくなっていることが分かる。

フェノール樹脂は一般に酸性下では発色が弱く、アルカリ性において著しく赤褐色に着色する性質がある<sup>2)</sup>が、それに劣らず光暴露の効果が大きいことが分かる。

### 3.3 塗料への多価フェノール配合効果

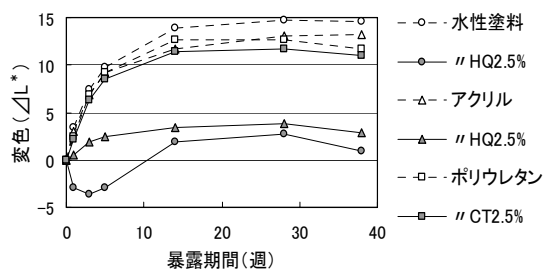
これまでは木材あるいは紙基材に直接多価フェノール溶液を塗布し、その後クリア塗装して、窓辺暴露による変色過程を調べて来た。

ところが、多価フェノール化合物は、油性塗料溶剤等の非極性溶剤は別として、もともとウレタン、ラッカー等の極性を持った有機溶剤にも良く溶ける。そこで、2.1.3 に示す塗料に直接混合して、2.2.1 に示す加熱処理木材に塗布し、退色防止効果について調べた。結果の一部を図 7、図 8 に示す。



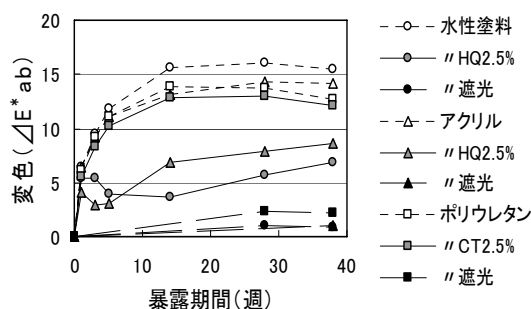
HQ:ヒドロキノン、CAT:カテコール、RS:レゾルシン  
/0:暴露直前、/2W:暴露2週間、基材:ろ紙

図6 溶液 pH による発色挙動の違い



被塗物：加熱処理バーチ材

図7 多価フェノール配合塗料を塗布した加熱処理木材 ΔL\* 値の変化



被塗物：加熱処理バーチ材

図8 多価フェノール配合塗料を塗布した加熱処理木材 ΔE\*ab 値の変化

図 7 によると、多価フェノールを含まないサンプルは全て、窓辺暴露と共に速やかに L\* 値が増加即ち退色しているが、ヒドロキノン (HQ) を 2.5% 配合した水性塗料塗布サンプルでは、退色が余り進んでいない。逆に L\* 値は、暴露初期にはかなり減少している。これはこの水性塗料が弱アルカリ性であったことから、3.2 で見たように溶液の pH が 7 以上では光暴露が無くても発色することを反映しているものと推察される。また、ポリウレタン樹脂塗料はカテコールを配合しても退色が激しいのは、硬化剤とカテコールが反応して、一部光発色が起こらない形に変わっているためと思われる。試験した 3 者の中では、ヒドロキノンを配合したアクリルラッカーが、加熱処理木材の退色防止には最も適している。

図 8 は、図 7 に示したサンプルの ΔE\* 値の変化を示している。ここでも、図 7 と同様の傾向が現れている。

更に、図 8 には、ヒドロキノン配合塗料塗布面をアルミ箔で遮光して 28 週間窓辺暴露した時の結果を、付記した。これにより、水性塗料、アクリルラッカー共に、ヒドロキノン配合塗料が塗布されていても、光照射が無ければ全く変色しないことが分かる。

### 3.4 染料の光退色に対する補充効果

木製品は、染料等で茶系統の色に着色されることが多いが、その場合赤みの光退色が進みやすいことが、クリームの原因になることがある。それに対して、レゾルシンは光

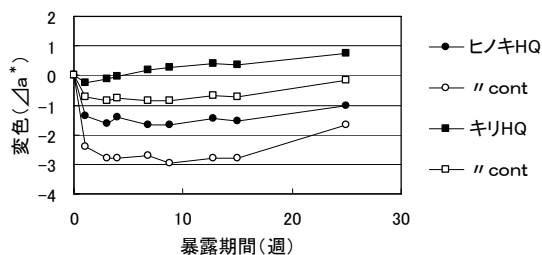


図9 シークスチン退色に対する補充効果  
(ヒドロキノン 5%  $\Delta a^*$ )

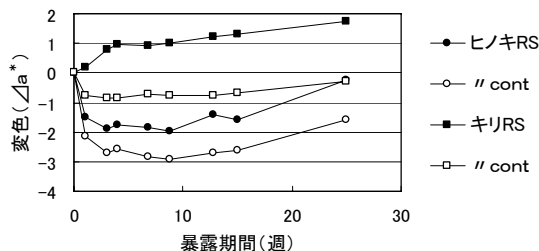


図10 シークスチン退色に対する補充効果  
(レゾルシン 5%  $\Delta a^*$ )

により赤みの強い茶色に発色するので、染料着色の光退色を補う目的で利用できる可能性がある。

そこで、2.2.4に示す手順によりヒノキとキリ無処理材に染料着色を施し、窓辺暴露による変色経過を調べた。その結果を、図9～図12に示す。

図9、図10によると、キリ材にヒドロキノン、レゾルシンを前処理塗布したものは、光暴露により徐々にa値が増加しているが、前処理の無いものは暴露初期に大きくa値は減少した後10週間目あたりから漸増に転じている。これに対して、図11、図12によると、前処理無しキリ材サンプルのみがL値が増加、即ち退色しているが、そのほかのサンプルはすべてL値が減少、即ち濃色化している。

キリ材とヒノキ材によるこうした違いは、材自体の光変色の違いに起因しており、ヒノキ材がキリ材に比べヤケ変色、即ち濃色化しやすいことを反映している。

以上総合すると、ヒドロキノン、レゾルシン共に、着色木材の赤み減少退色を補う効果があることが立証されたと言える。ただし前処理液としては、5%は高すぎるようで、今回着色条件においては、特にレゾルシンの濃度は1%程度に削減した方が良さそうである。

## 4. 結 言

多価フェノール化合物の光発色特性を利用して、加熱処理木材或いは染料系着色剤の退色防止を行う上で把握しておくべきいくつかの特性について調べた結果、下記のことが分かった。

- 1) ヒドロキノン、カテコール、レゾルシンなどの多価フェノール化合物を塗布したろ紙は、光により茶褐色に発色するが、南側窓辺直近でのガラス透過光暴露半年

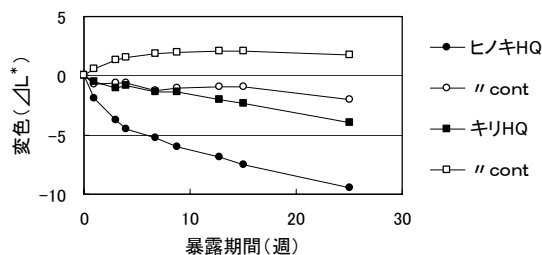


図11 シークスチン退色に対する補充効果  
(ヒドロキノン 5%  $\Delta L^*$ )

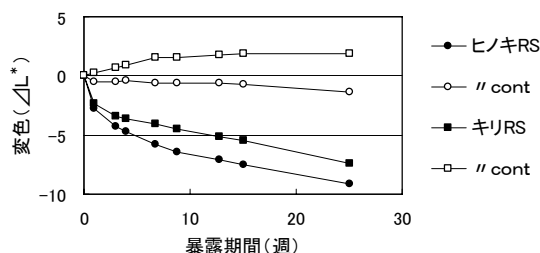


図12 シークスチン退色に対する補充効果  
(レゾルシン 5%  $\Delta L^*$ )

程度で最大に達し、その後は緩やかな退色傾向に転じる。

- 2) 上記多価フェノール化合物溶液のpHにより、塗布したろ紙の発色速度は変化する。溶液のpHが7を超えると、発色が早くなる。特に、pH8のヒドロキノン溶液を塗布した場合、暴露前から発色が見られたが、15週間程度暴露すると、溶液pHによらず近似した発色に収斂する。
- 3) 多価フェノール化合物を、ラッカー、水性ニス等の塗料に混合して塗布しても、加熱処理木材の退色防止効果が期待できる。
- 4) 木材を染料で着色した場合、事前に多価フェノール化合物溶液を塗布しておけば、茶系統染料の光退色を補うことができる。ヒノキの場合、基材自体が光でヤケて濃色化するので実用的価値は乏しいが、キリの場合には実用的価値がある。

## 謝 辞

本実験の遂行に当たり、加熱処理木材をご提供頂いた宏栄産業（株）に対し、ここに深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 松浦 力, 古山安之: 木材工業, 61(2), 58-62 (2006).
- 2) 樋口光夫: 木材工業, 61(6), 238-243 (2006).