

# 木材の鉄汚染防止

松浦 力

## Preventing Woods from Iron Staining

MATSUURA Tsutomu

In order to prevent woods from iron staining, several acid inhibitors were tested, and followings were found. In the finishing of tannic acid containing woods like a MIZUNARA, iron stain does not develop when pH of the surface are kept below 2. Oxalic acid spread on woods loose its inhibiting effect through humidifying or sunshine exposure. As a general conclusion, 1% poly-phosphoric acid should be spread by about  $27\text{g}/\text{m}^2$  on woods to prevent iron stain. Before utilize this acid, however, its influence on coloring materials, fillers or the rusting of iron tools to which the treated woods may touch, must be examined.

木材の鉄汚染防止を目的として、いくつかの酸防止液の検討を行った結果、次のことが分かった。ミズナラのようなタンニン含有木材を塗装した場合、表面のpHが2以下では、鉄汚染は発生しない。シュウ酸は、加湿あるいは日光暴露によって有効性が失われる。総合的には、鉄汚染防止対策としては、1%ポリリン酸水溶液を、約  $27\text{g}/\text{m}^2$  塗布するのが良い。ただし、実用化に当たっては、これらの酸の、着色剤や目止め剤に対する影響、生産工程で接触する鉄系部品腐食への影響など、検討しておく必要がある。

キーワード：木材、鉄、タンニン、汚染、シュウ酸、ポリリン酸

### 1. 緒 言

木材には多価フェノール化合物が多数含まれている。フラボノイド類、スチルベン類、トロポロン類、リグナン類、縮合型タンニン、加水分解型タンニンなどに分類される。

フラボノイド類、スチルベン類は、濃色広葉樹に多く含まれ、光による変色が起こりやすいことが知られている。

トロポロン類はヒノキ科の針葉樹に多く含まれ、しばしば鉄汚染の原因となることが知られている。縮合型タンニンは、やはり光による変色が起こりやすく、酸による赤変原因物質と言われている。加水分解型タンニンは、アルカリ汚染(黄変)を起こしやすく、また鉄汚染の原因物質ともされている。

ミズナラは、家具・住宅内装材として最も賞用されている木材であるが、縮合型・加水分解型含め高濃度のタンニン系化合物を含んでいるため、鉄イオンと反応して錯体を形成しやすく、それが発色し、いわゆる鉄汚染となる。

そこで、鉄汚染防止対策として、現場的には、シュウ酸、次亜リン酸などの酸が使用されるのであるが<sup>1)</sup>、その効果については不明瞭な面が多く、今日もおお完全な鉄汚染防止対策は確立されないでいる。本研究においては、そうした現場におけるトラブル発生の防止対策に資するため、鉄・タンニン・酸の関係について、詳細な調査を行った。

2003.5.30 受理 生活技術部

### 2. 鉄化合物の調査

#### 2.1 方 法

①木材試験片 カバ、ミズナラ化粧合板

②鉄化合物

水酸化第2鉄  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  0.5%水溶液

塩化第2鉄(酸性)  $\text{FeCl}_3$  0.5%水溶液

弁柄  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  懸濁水

③発色操作 試験片に鉄化合物塗布→ $40^\circ\text{C} \cdot 95\% \cdot 16$ 時間加湿→5%シュウ酸( $\text{OxA}$ )水溶液塗布→日光暴露1週間

#### 2.2 結果と考察

実験結果を表1に示す。

$\text{FeCl}_3$  は、塗布後直ちに鉄汚染が発色する。 $\text{FeCl}_3$  の場合、溶液中に  $\text{Fe}^{+++}$  が存在するからであろう。これに対して、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  は塗布直後しばらくは酸化鉄の褐色のままであるが、加湿により徐々に黒化(鉄汚染発色)

表1 変色の有無

—:発色なし, +:発色 ~ ++++:顕著な発色

| 鉄化合物                     | 塗布後        | 加湿後 | シュウ酸塗布後 | 日光暴露1週間 |
|--------------------------|------------|-----|---------|---------|
| $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | —<br>(淡褐色) | ++  | —       | +       |
| $\text{FeCl}_3$          | +++        | +++ | —       | +++     |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$  | —          | —   | —       | —       |

表2 鉄片からの鉄イオンの溶出

| 鉄片  | 鉄片温度<br>℃ | 擦り付け直後 |   |     | 加湿後 |   |     | 日光暴露後 |   |     |
|-----|-----------|--------|---|-----|-----|---|-----|-------|---|-----|
|     |           | 乾燥     | 水 | OxA | 乾燥  | 水 | OxA | 乾燥    | 水 | OxA |
| 鉄鋼  | 20        | —      | + | —   | —   | + | ±   | —     | + | ++  |
| 〃   | 60        | —      | + | —   | —   | + | —   | —     | + | ++  |
| 〃   | 80        | —      | ± | —   | —   | ± | —   | —     | + | ++  |
| 〃   | 100       | —      | + | —   | —   | + | —   | —     | + | ++  |
| SUS | 20        | —      | — | —   | —   | ± | —   | —     | + | —   |
| 〃   | 60        | —      | ± | —   | —   | + | —   | —     | + | +   |
| 〃   | 80        | —      | — | —   | —   | ± | —   | —     | ± | ±   |
| 〃   | 100       | —      | ± | —   | —   | ± | —   | —     | + | ++  |

している。これは、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の場合、始め鉄は不溶性状態にあり、鉄イオン  $\text{Fe}^{+++}$  が存在しないからであり、それが経時的にイオン化し、タンニン錯体化が進み発色するものと思われる。

弁柄はまったく鉄汚染発色しない。イオン化し難い安定な構造になっており、その安定性はシュウ酸塗布によっても損なわれないようである。

### 3. 鉄の溶出

#### 3.1 方法

①試験片 ミズナラ化粧合板

②鉄片 鉄鋼、ステンレス鋼 (SUS)

試験片の乾燥面または水塗布面または 5%OxA (シュウ酸) 塗布面に、20～100℃に加熱した鉄鋼またはステンレス鋼を圧着摩擦し、鉄汚染発生の経過について調査した。

#### 3.2 結果と考察

結果を表2に示す。鉄溶出は温度の影響が大きく、高温の鉄は溶出しやすい。ステンレスでも、100℃以上では鉄が溶出しやすい。鉄の溶出は、水が共存しないと起きない。シュウ酸が共存すると、直後発色は無いが、鉄の溶出自体は促進され、後で発色する危険性が高まる。過去、真空プレスの定盤が使用によりテフロンコートが摩耗し、シュウ酸に触れて鉄汚染を発生した例があったのは、これによる。

鉄が溶出すると、すぐに発色する。シュウ酸があればすぐには発色しないが、経時的に発色する。シュウ酸は、加湿あるいは日光暴露によって有効性が失われるようである。シュウ酸は、日光により酸化されて炭酸ガスになって失われることが知られている。<sup>2)</sup>

### 4. pH と発色の関係

#### 4.1 方法

①木材試験片 ミズナラ化粧合板

②鉄化合物 水酸化第2鉄  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  0.12%水溶液

試験片に水酸化第2鉄水溶液を2滴滴下し、1夜乾燥後、水、シュウ酸または次亜リン酸 (SfA) 水溶液を5、6滴滴下し、プラスチックのヘラで押し広げ、乾燥後40℃・95%RHの恒温恒湿槽で6時間加湿した。次いで、日光に1週間暴露し、水滴下後 pH 試験紙で pH を測定した。

### 4.2 結果と考察

結果を図1に示す。

発色状態 (0:無, 1:微発色, 2:発色, 3:発色大)

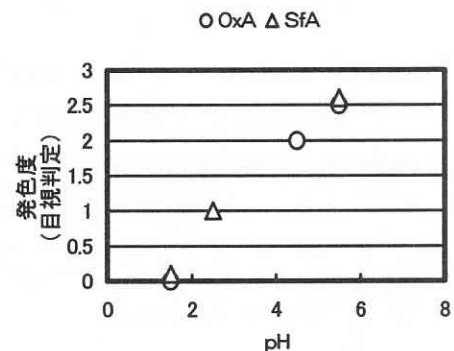


図1 pHと鉄汚染発色

これに見られるように、pHが2以下では、鉄汚染は発色しない。シュウ酸の濃度が低いと、加湿処理または日光暴露によって経時的に発色する。

以上の結果から、製品における経時発色は、シュウ酸処理したものでシュウ酸の効果が低下して発生しているものと推察する。

### 5. 鉄汚染防止策の探索－1

#### 5.1 方法

①試験片 ミズナラ化粧合板 15×15cm

②鉄化合物 0.12%水酸化第2鉄懸濁液

③酸 シュウ酸 (OxA), 次亜リン酸 (SfA)

試験片を各A, B, Cの3つに区分, Cに鉄化合物次いで酸塗布, Bに酸のみを塗布, Aは無塗布。乾燥後、全体にウレタンシーラ (PU) を塗布。

\*塗布量 0.12%水酸化第2鉄: 0.27g/5×15cm<sup>2</sup>

\*5%シュウ酸, 2.5, 3.7, 5%次亜リン酸: 0.27g/5×15cm<sup>2</sup>

次いで、日光暴露(軒下南面 45°)しつつ、毎朝測色。8日後、40℃・95%RH・6時間加湿→室内乾燥→測色→日光暴露

#### 5.2 結果と考察

明度差の変化を図2に示す。明度は鉄汚染の発色度に比例して低下するので、鉄塩無塗布箇所との明度差

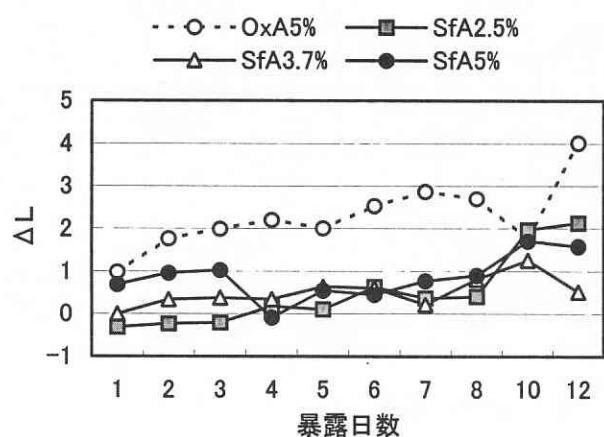


図2 明度の変化  
 $\Delta L = L(A \text{ 面}) - L(C \text{ 面})$

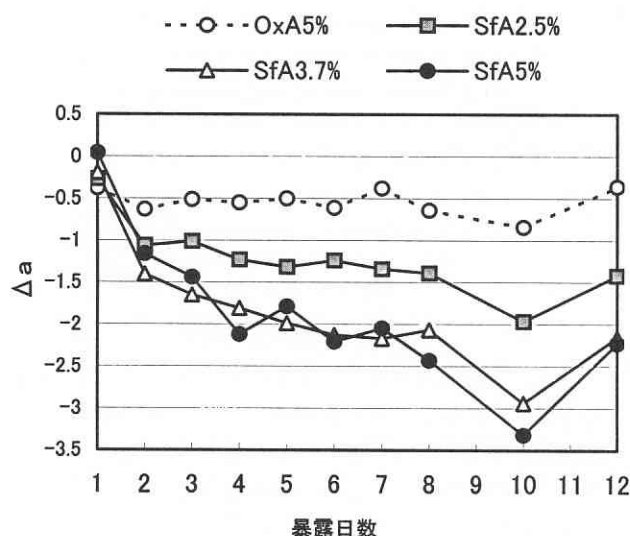


図3 赤みの変化  
 $\Delta a = a(A \text{ 面}) - a(B \text{ 面})$

( $\Delta L$ ) は、鉄汚染の程度に比例して増加するものと見なされる。図2より(10日目は加湿6時間の効果)シュウ酸(OA)5%塗布では、明度低下がどんどん進む。PU膜があってもその傾向は変わらない。

次亜リン酸(SfA)2.5-5%塗布の場合も、L値はやや低下するが、これは鉄汚染より赤変の影響が大きい。

そこで、赤変の進行状況を図3に示す。これより(10日目は加湿6時間の効果)、シュウ酸5%塗布では赤変が進まない、また次亜リン酸2.5%塗布でも赤変は少ないが、次亜リン酸3.7-5%塗布では赤変が大きく進み、 $\Delta a = 1.5 \sim 2$ 以上になることが分かる。

シュウ酸塗布では、日光暴露による経時鉄汚染発色(黒化)が顕著である。次亜リン酸塗布ではその傾向が弱い。

赤変防止の観点から、シュウ酸5%、次亜リン酸2.5%塗布が、上限と考える。今回塗布条件から、水酸化鉄

$0.043\text{g/m}^2$ に対して、2.5%次亜リン酸 $0.27\text{g}/75\text{cm}^2$ 、即ち $0.9\text{g/m}^2$ (水酸化鉄の約20倍量)塗布によりある程度、長期的に鉄汚染発色が抑制できることが分かる。

## 6. 鉄汚染防止策の探索-2

### 6.1 方法

ミズナラ化粧合板試験片上半分の $75\text{cm}^2$ に0.5%水酸化第2鉄懸濁液を刷毛で $0.2\text{g}$ ( $27\text{g/m}^2$ )塗布し、 $40^\circ\text{C} \cdot 95\%RH$ 恒温湿槽に6時間放置して汚染を発色させた。表3に示す発色防止液を約 $0.2\text{g}$ 滴下し、プラスチックへらで汚染発色した上記 $75\text{cm}^2$ に塗り払げた(塗布量 $27\text{g/m}^2$ )。グルタル酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸はそれぞれGuA, CiA, ScA, MloAと略記する。室温で1時間乾燥させた後、全体にポリウレタンシーラをスプレーで塗布し、約2時間乾燥させた後、再度 $40^\circ\text{C} \cdot 95\%RH$ 恒温恒湿槽で3日間加湿した。

### 6.2 結果と考察

水酸化第2鉄、酸防止液を塗布した箇所と未塗布箇所を測色し、両者の色差を、図4に示す。

但し、 $\Delta L = L(\text{未塗布}) - L(\text{酸塗布})$

$\Delta a = a(\text{未塗布}) - a(\text{酸塗布})$

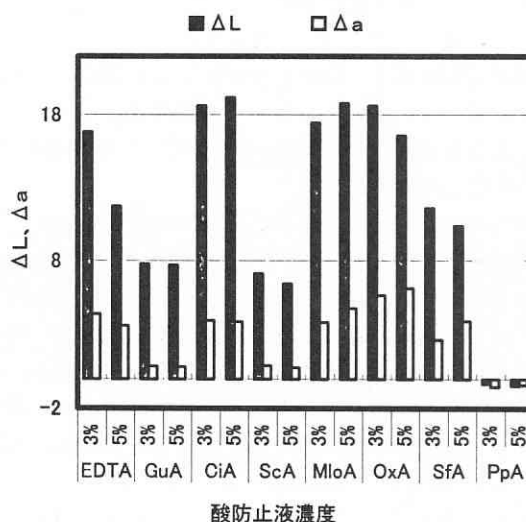


図4 酸防止液の効果  
(加湿、日光暴露1w後)

図4によると、グルタル酸、コハク酸が多少、ポリリン酸が顕著に、鉄汚染防止効果を示している。

シュウ酸、次亜リン酸も、塗布直後の脱色効果は大きかったが、6時間の加湿によりその効果は失われた。

EDTAも、日光暴露により効果が後退すると共に白濁が生じた。また、ここで $\Delta L$ が0近傍でかつ $\Delta a$ が負ということは、防止液塗布により黒変は抑えたが赤みが増しているということを意味する。ここでは、予めかなりの量の鉄イオンが存在したためか、5%ポリリン酸処理の場合も、目立った赤変は起こっていない。

一般的には、酸はポリウレタン樹脂塗料の硬化を阻害

し、耐酸性の劣る充填剤を含む場合、経時白化を引き起こす場合があるので、第1回目の塗装には必ず充填剤フリーのウレタンシーラを用いるべきである。

にもかかわらず、表3の総括表に示すように、EDTA塗布試験片で顕著にまたポリリン酸5%液塗布試験片で僅かに、白化を生じている。これは、充填剤フリーのウレタンシーラ塗布において大なり小なり硬化障害があったことを意味している。

表3 鉄汚染防止液の総括表

|         | pH  |     | pk1 | $\Delta L$ |     | 日光暴露<br>後 外観 |
|---------|-----|-----|-----|------------|-----|--------------|
|         | 3%  | 5%  |     | 3%         | 5%  |              |
| EDTA2Na | 4.5 | 4.3 | 6.2 | 3.0        | 2.3 | 白化           |
| グルタル酸   | 2.7 | 2.1 | 4.3 | 8.4        | 8.5 | 鉄不溶          |
| クエン酸    | 2.2 | 1.6 | 3.1 | 10         | 8.3 |              |
| コハク酸    | 2.1 | 2.0 | 4.2 | 8.1        | 7.3 | 鉄不溶          |
| マロン酸    | 1.8 | 1.0 | 2.8 | 18         | 19  |              |
| シュウ酸    | 1.0 | 0.5 | 1.3 | 11         | 3   |              |
| 次亜リン酸   | 0.9 | 0.3 | 1.0 | 14         | 14  |              |
| ポリリン酸   | 0.9 | 0.6 | 1.0 | 0.4        | 0.7 | 微白化;5%       |

\*pk1: 酸の解離定数<sup>3)</sup>

また表3より、pH1.5~2以上の弱酸では、水酸化鉄（一部空気酸化により酸化鉄になっている可能性もある）の再溶解は起こり難い、従って本来の鉄汚染、即ちタンニン鉄の生成は起き難いことが分かる。このことは、図1で見たように、pH2以下では鉄汚染が現れにくいことも関連している。ただしEDTAの場合、水酸化鉄の分解、次いで鉄-EDTA錯体化が進んでいる。pHは高くても錯体形成のエネルギー準位が低いためであると思われる。

## 7. 鉄汚染防止策の探索-3

### 7.1 赤変傾向の調査

以上の検討において、かなり強い酸を用いないと、安定して鉄汚染を防止することはできないことが分かった。

そうすると、今度は赤変傾向が問題となる。そこで、やや強い酸の低濃度塗布の効果について調査した。

酸塗布だけの試験片を加えた外は、水酸化鉄懸濁液の塗布、酸防止液の塗布などは、6.と同様にした。

### 7.2 結果と考察

実験結果は、図5に示すとおりである。これにより、1~2%ポリリン酸の塗布により、赤変を生ずることなく、安定して鉄汚染の発色が抑制できることが分かる。

リン酸も効果はあるが、鉄汚染防止効果が弱い割には赤変が出る傾向にある。試薬500g当たりの標準単価は、シュウ酸が1500円であるのに対して、ポリリン酸は2100円である。しかし、5%シュウ酸でも効果が不足気味であったのに比べれば、ポリリン酸は1%で高いかつ安定した効果を示すので、鉄汚染防止液としては勝っていると言える。

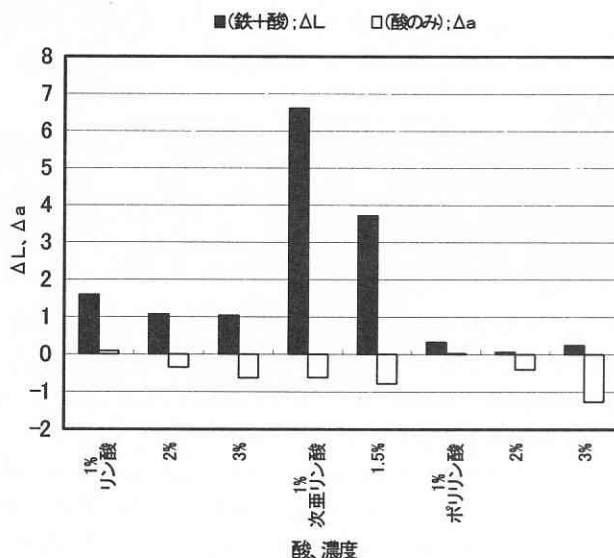


図5 酸防止液の効果（加湿，日光暴露1W後）  
一やや強い酸，低濃度の場合

## 8. 結 言

- 1)  $\text{FeCl}_3$ 水溶液の場合、ミズナラは直ちに発色するが、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 懸濁液の場合、少し時間が経って発色する。弁柄  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合、シュウ酸が存在しても、溶解せず経時発色することはない。
- 2) 鉄溶出は温度の影響が大きく、高温の鉄は溶出しやすい。ステンレスでも、100℃以上では鉄が溶出しやすい。ただし、鉄の溶出は水が共存しないと起きない。特に酸が共存すると、鉄の溶出自体が促進され、経時発色の危険性が高まる。
- 3) 木材表面のpHが2以下では、鉄汚染は発色しない。シュウ酸は5%程度の濃度では、加湿処理または日光暴露によって汚染防止効果が失われる。
- 4) 5%シュウ酸あるいは2.5%次亜リン酸、1~2%リン酸またはポリリン酸塗布によっては、赤変は $\Delta a=1$ 以上には進まない。
- 5) 鉄汚染防止対策としては、1%ポリリン酸水溶液を、約27g/m<sup>2</sup>塗布するのが良い。ただし、実用化に当たっては、着色剤や目止め剤に対する影響、生産工程で接触する鉄系部品腐食への影響など、慎重に検討しておく必要がある。

## 文 献

- 1) 今村博之他：木材利用の化学，共立出版，1983，p.225，233
- 2) 木村 優：酸化還元反応とは何か，共立出版，1996，p.17
- 3) 日本化学会編：化学便覧，丸善，1966，p.1053