

博士論文

塗装木材の耐候性向上に関する研究

伊佐治 信一

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 塗装後の耐候性向上を目的とした木材の改質処理に関する既往の研究	3
1.3 塗装木材の暴露試験方法	8
1.4 本論文の着眼点と構成	9
第2章 屋外暴露試験による塗装木材の耐候性評価	11
2.1 はじめに	11
2.2 方法	12
2.2.1 試料	12
2.2.2 塗膜の膜厚測定	12
2.2.3 透水性試験	13
2.2.4 塗膜曲げ試験	13
2.2.5 屋外暴露試験	14
2.2.6 凍結融解試験	16
2.2.7 塗膜のはがれ割合, 塗膜の膨れ割合	17
2.2.8 撥水度	17
2.3 結果	17
2.3.1 塗膜厚さ	17
2.3.2 透水性試験	18
2.3.3 塗膜曲げ試験	18
2.3.4 屋外暴露試験	19
2.3.5 凍結融解試験	19
2.4 考察	22

2.5	小括	24
第3章	屋外暴露試験と促進耐候性試験の相関性の検討	26
3.1	はじめに	26
3.2	試験方法	27
3.2.1	試料	27
3.2.2	撥水度	28
3.2.3	質量変化率の測定	28
3.2.4	屋外暴露試験	29
3.2.5	促進耐候性試験	29
3.3	結果と考察	31
3.3.1	屋外暴露試験	31
3.3.2	促進耐候性試験	36
3.3.3	屋外暴露試験と促進耐候性試験の比較	38
3.4	小括	40
第4章	塗装面の耐候性向上に適した金属化合物処理溶液の探索	42
4.1	はじめに	42
4.2	試験方法	42
4.2.1	供試材料	42
4.2.2	金属化合物水溶液の調整および表面処理	43
4.2.3	促進耐候性試験	44
4.2.4	表面粗さ測定	44
4.3	結果と考察	44
4.4	小括	51
第5章	銅モノエタノールアミン水溶液を用いた木材の表面処理による塗装木材の耐候性	

向上効果	52
5.1 はじめに.....	52
5.2 試験方法.....	52
5.2.1 供試材料	52
5.2.2 単板および木板の化学処理.....	53
5.2.3 塗装.....	53
5.2.4 促進耐候性試験.....	54
5.2.5 赤外分光 (FTIR) 分析	54
5.2.6 表面粗さ測定	54
5.2.7 接触角測定.....	55
5.2.8 電子顕微鏡 (SEM) 観察	55
5.3 結果と考察.....	55
5.3.1 木材表面の化学成分の変化.....	55
5.3.2 塗装後の耐候性能	62
5.4 小括.....	68
第6章 総括	70
参考文献	73
謝辞	85

第1章 序論

1.1 緒言

国土面積の3分の2を森林が占める我が国は、豊富な森林資源を有する国である[1]。人工林は、造成後50年を経過しており、主伐による利用も可能になってきている[1]。今後我が国の森林資源を循環的に利用していくサイクルを確立していくためには、木材の利用促進が重要な課題となっている。木材の利用先のうち、建築用資材としての木材利用は重要な位置を占めている。これは、木材が金属・プラスチック・セメント等を用いた他の建築材料と比較して加工が容易な材料であるだけでなく、木材の模様や色調などの美観、あるいは接触感が自然を感じさせる魅力を持ち、利用者に好感をもたらす材料でもあるからである[2, 3]。このような特徴を有する木材は、内装材用途としてだけではなく、屋外に曝される箇所、例えば、建物の外壁、デッキ、バルコニー、フェンス、サッシ、木製ドア等さまざまな用途で使用されている[4]。近年では、木材を外装材やデッキとして利用した際に、夏場の夕暮れや夜間における暑さの軽減に寄与できる可能性があることや[5, 6]、人体に悪影響を及ぼすこともある紫外線反射量の低減に効果がある可能性も示唆されている[6-8]。これらのことから、従来から言及されている森林資源の循環利用という観点に加えて、生活空間の快適性向上という観点からも、木材を活用した空間が多く形成されることが望まれる。

屋外環境に曝される箇所において木材を使用する際には、多くの場合塗装が施されて使用される。屋外における塗装の主な目的は、日光、風雨、露霜、寒暖、乾湿といった自然の作用に起因する気象劣化、およびカビ等の表面汚染菌から木材表面を保護し、美観を維持することにある[9-11]。塗装が多用される主な理由は、刷毛、ローラーなどによる簡易な器具や設備を用いて表面処理が可能のためである。また、多様な形状を有する各種エクステリア製品に対して作業現場において臨機応変に対応できることも、この理由のひとつとして挙げられる。我が国では、木質感が損なわれにくい半透明な仕上がりが見られる木材保護塗料が多く利用されている[9, 12]。木材保護塗料は、樹脂（アルキド樹脂やあまに油等）および

着色顔料のほかに、防腐、防カビ、防虫効果を有する薬剤を含むことを特徴とする既調合の半透明塗料を指し、この品質は、日本建築学会材料規格において規定されている[12]。木材保護塗料を塗膜の形成状態から分類すると、木材に含侵して塗膜形成を目立たなくするタイプ（含侵形）と表面に塗膜を形成するタイプ（造膜形）に大別される[12, 13]。含侵形木材保護塗料では、劣化の際に微細な割れやはがれが均一的に分散して生じ、塗膜は表面から徐々に風化したように失われていく[12-14]。造膜形木材保護塗料については、劣化の際に塗膜の割れや剥がれが生じ、部分的にこれらの欠陥が発生したとしても美観の低下に大きく影響を及ぼす[15]。なお、市販されている塗料については、樹脂、顔料、添加剤の配合量、溶剤の種類に差異があるため、塗膜を形成する塗料においても、塗膜劣化の形態が含侵形塗料と造膜形塗料の中間の性質を示すものもあり、これらは半造膜形と分類されることもある[14, 16, 17]。含侵形木材保護塗料については、木質感が損なわれにくい仕上がりが得られるとともに、塗り替えの際に塗装面を補修しやすいといった利点があり、わが国では好まれて使用されている特色のある塗料である。しかしながら、この種の塗料については、木材表層を保護する樹脂層が薄いことから、塗膜下の木材が光や雨水等の気象に起因する劣化因子の影響を受けやすく、変色、割れ、塗膜のはがれ等の塗装面の劣化が顕在化しやすく、初回の塗り替えが必要になるまでの期間は、一般には2～3年と考えられている[17]。塗装された木材は、定期的な点検と補修を実施することで外観の美しさを長期間維持することが可能となる[18]。従って、この定期点検と補修の必要性に関する認識を持つことが重要ではあるものの、補修のサイクルが短いことは費用や心理的な面からの負担の増加につながるため、使用者が外構部材として木材を使用するか否かの選択の際に不利に働くこともある。これらの負担を軽減し、木材の利用促進を図るためには、含侵形木材保護塗料により塗装された木材の劣化に関する知見を深めるとともに、耐候性能を高める処理技術を確立していく必要がある。

以上の背景を踏まえ、本研究では、塗装木材の耐候性能を高めることを目的とした研究を

実施した。本章では、塗装木材の耐候性向上に関する既往の研究と、これに付随して性能評価方法として重要な暴露試験方法についてまとめるとともに課題点を整理した後、本研究の着眼点とその構成について記す。

1.2 塗装後の耐候性向上を目的とした木材の改質処理に関する既往の研究

耐候性能の低い木材に対して、光安定性や寸法安定性を付与する化学的な改質を行い、塗装後の耐候性能を高めるさまざまな研究が実施されてきた。本項では、これら先行研究の知見をまとめる。

・金属化合物溶液の塗布処理

六価のクロム酸水溶液で塗布処理された木材に、着色系の油性塗料や合成樹脂エマルションペイント、ウレタン樹脂やシリコン樹脂が使用されたの透明系の合成樹脂塗料を塗布した際の耐候性能が調べられており、この表面処理により耐候性能は向上することが報告されている[19–22]。また、このクロム酸処理された材を無塗装のまま各種暴露試験を行った場合、未処理材に比べて、劣化に伴う表面浸食が抑制されることも報告されている[19, 23, 24]。このクロム酸処理については、簡易な方法である、また高い耐候性能を付与可能であるといった利点があり、木製ドアでの商品化が検討されたものの[20]、人体や環境への影響が懸念されているため、現在は使用されていない。しかしながら、クロム酸処理は、新規耐候性向上処理技術の開発に際して、比較対象として現在でも利用されている[25, 26]。

クロム酸処理により、耐水性の向上や、光酸化の影響を受けやすいリグニンの光安定性が高まることが各種暴露試験、各種分光分析の検討から明らかにされている[19, 27, 28]。これらの性能向上に関与するクロムと木材成分との反応メカニズムについては完全には解明されていないが、リグニンのモデル化合物を用いた実験から、リグニンとクロムの反応によって、水不溶性のキノン錯体が形成される可能性が示唆されており、この構造が紫外線遮蔽

剤や酸化防止剤として働き、光安定性に寄与している可能性が推測されている[29, 30]。

クロム化合物以外の金属化合物溶液の塗布に関しても若干の報告がある。Black らは、銅、鉄、ヒ素、モリブデン、鉛、亜鉛、コバルトといった金属塩を含む溶液を木材に塗布した後、に塗装を行い、これら表面処理が塗装後の耐候性能に及ぼす影響を調べている[19]。彼らは、促進耐候性試験や5～6年間の屋外暴露試験を実施し、クロム酸アンモニウム、銅クロムアンモニウム、銅クロムヒ素アンモニウム、エチレンジアミン銅、モリブデン銅、フェリシアン化銅の水溶液の塗布処理により、透明系の合成樹脂塗料（シリコン樹脂）の耐候性向上に効果があったことを報告している。

塗布による処理ではないが、銅系薬剤を含有する木材保存剤で加圧注入処理された木材に塗装が行われた場合、塗装面の耐候性能は大きく向上することが報告されている[31, 32]。また、これらの木材保存剤が加圧注入された木材（無塗装）を屋外暴露試験や促進耐候性試験に供した際には、リグニンの光安定性が高まることが多数報告されている[33–38]。この銅系薬剤により加圧注入されえた木材の光安定化の要因については、木材中のフェノール性水酸基が銅との錯体形成により保護されることによって、ラジカルの生成を抑制する可能性や、銅の光酸化還元反応がラジカルの連鎖反応を抑制している可能性が考えられている[37]。

・木材の化学修飾

無水酢酸を用いて木材を改質し、木材中の水酸基を部分的にアセチル化することで、寸法安定性が向上する[39, 40]。アセチル基の導入により、木材は膨潤し嵩高くなることで、抗収縮能が高くなり、水分の吸放湿の影響による寸法変化を受けにくくなると考えられている[39]。アセチル化処理木材に透明系および着色系の合成樹脂塗料（ウレタン樹脂）を塗装した際の耐候性能が24カ月間の屋外暴露試験により調べられており、未処理材に比べて塗膜のはがれは大幅に抑制されることが報告されている[41]。また、Becker らは、アセチル

化処理の際に残存する酢酸は、合成樹脂塗料（アルキド樹脂とアクリル樹脂）の乾燥性にほとんど影響しないことや、促進耐候性試験の結果から、アセチル化木材を塗装基材に用いることで、塗装面の割れ等の劣化が抑制されることを報告している[42]。アセチル化木材は実用化されており、塗装面の耐候性向上だけでなく、防腐・防蟻性能の向上にも効果があることが報告されている[43]。

ベンゾイルクロライドを用いて木材を改質することで（ベンゾイル化）、リグニンの光安定性が向上することを、Evansらは報告している[44]。Pandeyらは、このベンゾイル化木材に透明系および着色系の合成樹脂塗料（ウレタン樹脂）を塗布後の耐候性能を調べており、24カ月間の屋外暴露試験の結果、未処理材と比較して塗装面の劣化は大きく抑制されることを報告している[41]。同報告の中で、彼らはアセチル化とベンゾイル化を比較しており、透明系塗料の場合、アセチル化木材に比べてベンゾイル化木材の方が塗装面の劣化抑制効果が高いといった結果を報告している。

・樹脂を用いた処理

N-メチロールメラミン化合物やフェノール樹脂を含む水溶液を木材中に注入し、加熱処理を行うことで、寸法安定性や光安定性が付与された改質木材が得られている[25, 45–50]。N-メチロールメラミン化合物処理材については、塗装後の乾燥性や塗料の浸透性が未処理材とほとんど変わらないことや、塗膜の木材に対する付着性の向上が報告されている[48]。また、N-メチロールメラミン化合物処理材に合成樹脂塗料（アクリル樹脂およびアルキド樹脂）を塗装した際の耐候性能が18カ月間の屋外暴露試験により調べられており、耐水性や寸法安定性ととも、未処理材と比較して塗装面の割れの抑制効果が高いことを報告されている[49]。フェノール樹脂処理材については、透明系の合成樹脂塗料（アクリル樹脂、アルキド樹脂およびウレタン樹脂）の耐候性向上に寄与することが報告されており[25, 26]、樹脂含浸により寸法安定性が向上するとともに[46, 47]、芳香環を有するフェノール樹脂が

紫外線吸収剤としても働き、木材の光劣化抑制に寄与していると推測されている[25, 50]。

国内においては、低分子のフェノール樹脂を用いて処理された材が実用化されており、光安定性や寸法安定性だけでなく、耐朽性向上にも効果を有していることが報告されている[47]。

ポリエチレングリコール (PEG) やポリエチレングリコールメタクリレート (PEGMA) の水溶液を木材に含浸処理することで、寸法安定性が向上する[39, 51]。また、これらの水溶液を木材表面に塗布処理した後に、合成樹脂塗料を塗布したときの耐候性能が調べられており、造膜形の合成樹脂塗料 (ウレタン樹脂, フッ素樹脂) の耐候性向上に効果が認められている[52–54]。なお、PEG や PEGMA 溶液の塗布処理材にシラン系の撥水剤を塗布した際には、屋外暴露により白化や塗装面の色むらが確認されており、これらの処理を使用する際には、保護効果の高い造膜形塗料が適しているといった知見も得られている[52]。PEG 処理を行うことで、寸法安定性の向上だけでなく、木材中のリグニンの光劣化はある程度抑制されることや[55]、照射で生じるラジカルの生成が抑制されることが報告されており[56]、光吸収に伴うラジカル生成とそれらが関与する光酸化分解に対して、PEG がそれらの連鎖反応を抑制する役割を果たし、木材の光安定化に寄与しているのではないかと推察がなされている[56]。

・紫外線吸収剤や光安定化剤の塗布処理

半透明もしくは透明系塗料中には、紫外線による光劣化の抑制を目的として、ベンゾフェノン系やベンドトリアゾール系の紫外線吸収剤やヒンダードアミン系の光安定剤等が使用されている[26, 57]。これらは、塗膜中の樹脂の劣化を抑制し、木材への紫外線の到達を防ぐことを主目的として添加されている。これらの紫外線吸収剤や光安定化剤を溶解した溶液 (樹脂は含まれない) を木材表面に塗布することで、木材表面の光変色の抑制に有効であることや[57, 58]、造膜形の透明塗料を塗布後の耐候性向上に有効であることが報告されている[26, 59]。

・紫外線吸収剤のグラフト化処理

上述した紫外線吸収剤等の塗布処理では、モノマーや比較的低分子の紫外線吸収剤を用いているため、屋外で使用された際におけるモノマーの寿命や溶出のし易さが課題とされている[60, 61]。そこで、エポキシ基等の反応性官能基を付加したベンゾフェノン系紫外線吸収剤を木材中の水酸基を起点にグラフト化し、木材の光安定化効果の持続性を高める試みがなされている[60–63]。この処理では、処理後における色調変化が小さいといった利点があるとともに、透明系の合成樹脂塗料を塗布後の耐候性評価においては、未処理材よりも塗膜の劣化が抑制されることが報告されている[64]。近年では、紫外線吸収剤のグラフト化の際に反応性官能基を付与した大豆油を混合することで耐水性向上を図り、耐候性能をさらに高める処理方法も考案されている[65, 66]。

・脱リグニン処理, プラズマ処理

上述した様々な処理方法は、光酸化分解を起こしやすいリグニンの光安定化を主眼に置いて開発された方法であるが、Dawsonらは、過酢酸等を用いて木材表層の脱リグニンおよび木部表層の強制劣化を図ることで、塗料の浸透性や耐候性能を向上させる試みを行っている[67, 68]。現段階では、塗装面の耐候性能を大きく向上させるには至っていないが、屋外で暴露されて劣化した塗装面に再塗装を行い、再度屋外暴露試験を実施すると、塗装面の耐候性能は大きく向上することも報告されているため[69, 70]、予め木材表層を強制的に劣化させて塗装面の耐候性向上を図る試みは、今後の発展が期待される。また、最近では、プラズマ処理により、塗料の木材に対する濡れ性や浸透性の改善を図り、塗装後の耐候性向上を図る試みも報告されており、合成樹脂塗料（有機溶剤系のウレタン樹脂）を塗布後の耐候性能を促進耐候性試験により調べられた事例では、未処理材よりも塗装面の劣化が抑制されることが報告されている[26]。

1.3 塗装木材の暴露試験方法

上述した塗装木材の耐候性能を高めるための研究では、主に屋外暴露試験と促進耐候性試験により耐候性能が評価される。屋外暴露試験は、実際の使用環境に近い条件で塗装面の劣化状態を観察および評価できる反面、結果が得られるまでに数年に渡る長い期間を要し、また得られた結果は暴露した気象環境に依存する。一方、促進耐候性試験は、温湿度を制御した環境において、光照射と散水等の水分の負荷を繰り返して塗装面の劣化を人工的に引き起こして耐候性能を調べる試験である。促進耐候性試験については、屋外暴露試験と比べて1年以内の比較的短期間のうちに塗装木材の耐候性能を把握することが可能な反面、実際に使用される気象環境との劣化の相関性に関する議論が常につきまとう。この相関性に関する課題に対して、石川らは、近年使用されている促進耐候性試験である、JIS K 5600-7に規定されているキセノンランプ法および紫外線蛍光ランプ法と、屋外暴露試験（茨城県つくば市）を用いて塗装木材の耐候性能に関する比較を報告している[71, 72]。また、Grüllらは、紫外線蛍光ランプ法を用いた促進耐候性試験と欧州のオーストリアにおける屋外暴露試験との比較結果を報告している[73]。これらの報告から、必ずしも十分ではないが促進耐候性試験と屋外暴露試験の相関性についての知見は深まりつつある。しかしながら、再度国内で実施された塗装木材の屋外暴露試験結果に関する既往の研究を見てみると、いまだ情報が不足している部分も存在する。日本は、亜寒帯に属する北海道から亜熱帯に属する沖縄まで存在するように、多様な気象環境を有する地域であり、この多様な気象環境を活用して、塗装木材の耐候性能に及ぼす暴露地の影響を木口ら[54, 74]、森田ら[75]が報告している。全体的な傾向としては、温暖で日射量の多い地域での塗膜劣化速度が早い傾向を示すものの、塗装条件によっては、寒冷地での塗膜劣化速度が早くなる場合もあることが報告されている。この要因として凍結融解作用の影響がある可能性が考察されているが、詳細な検討はなされていない。欧米諸国においても、寒冷地が含まれる気象環境下において塗装木材の

屋外暴露試験が実施された結果が報告されており、凍結融解による塗膜劣化が起こる可能性があることは言及されているが、主に、日射量、降水量、温湿度といった光、水、温度の影響を基に考察がなされている[76–79]。このため、凍結融解作用に起因する塗膜劣化の有無について詳細な報告例はない。

これらの既往の知見から、塗装木材の耐候性能を高める方法を検討する際には、多様な気象環境で利用されることを想定する必要があるため、寒冷地の気象環境が塗膜劣化に及ぼす影響に関しても知見を深める必要があると考えられる。

1.4 本論文の着眼点と構成

上述したように木材を改質して塗装後の耐候性能を高めるための研究は多数行われてきた。しかし、これらの処理のほとんどは、薬剤や樹脂の加圧注入が必要となることや、また樹脂を用いた改質の際には反応を進めるために木材を加温して処理する必要があり、処理の容易性という観点からは課題が残されている。また、木質感が維持され、塗り替えの際に再塗装が容易な、半透明な塗装仕上がりが見られる含侵形木材保護塗料で塗装された木材の耐候性向上に適した木材の改質処理に関する知見は不足している。加えて、本章の1.3で述べたように屋外で利用される塗装木材は、温暖な地域から寒冷な地域と多様な気象環境の下で利用されるが、冬期間に積雪や氷点以下となるような地域における耐候性能については十分な知見が得られていない。よって、これら寒冷地での耐候性能についても知見を深めた上で塗装木材の耐候性向上方法を検討していくことで、さまざまな気象環境で活用可能な処理方法の開発につながると考えられる。

そこで本研究では、含侵形木材保護塗料により塗装された木材の耐候性能を高めることを目的として検討を行った。はじめに、現状屋外において使用されている木部用の塗料の耐候性能を把握することを試み、次に、木材表層の光安定化および塗装後の耐候性能を高める方法を検討した。本研究では、処理の簡易性と木材の光安定性の付与という観点から、金属

化合物を用いた表面処理に着目し検討を行った。以下に各章の構成を記す。

本論文は、6章から構成される。第1章では、研究の背景と塗装木材の屋外利用における課題を述べる。次に、塗装木材の耐候性能を高めることを目的とした木材の改質技術に関する既往の研究およびそれらの暴露試験方法における課題点を述べるとともに、本研究の着眼点と構成を述べる。

第2章では、近年屋外用途として利用されている木材保護塗料の耐候性能を把握することを目的として屋外暴露試験を実施した結果を述べる。特に、これまでに詳細な報告事例がない凍結融解作用による塗装面の劣化についても考慮に入れて耐候性評価を実施した結果を述べる。

第3章では、塗装木材の耐候性評価として使用されている促進耐候性試験が、寒冷地での気象環境においても適応可能かを明らかにするために、屋外暴露試験と促進耐候性試験の相関性を調べた結果を述べる。

第4章では、木材表層への簡易な表面処理により、塗装後の耐候性能を高めることを目指し、促進耐候性試験を用いて各種金属化合物処理が塗装面の劣化抑制に及ぼす影響を調べた結果を述べる。

第5章では、第4章の検討において耐候性向上効果が認められた銅モノエタノールアミン水溶液を木材の表面処理として用いて、木材に対する光安定化効果および塗装後の耐候性能への影響を、耐候性能の向上に優れた効果が認められているクロム酸処理と比較して調べた結果を述べる。

第6章では、総括として本研究の成果を述べるとともに、残された課題点および今後の発展性を述べる。

第2章 屋外暴露試験による塗装木材の耐候性評価

2.1 はじめに

屋外で使用される木部用塗料の耐候性能については、太陽光の光や水分の負荷の程度が塗装面の劣化に大きく影響を及ぼす。しかし、これら塗料の個々の性質については、塗膜の厚さ、隠ぺい性の程度、耐水性の程度、木材に対する付着性等の性質は塗料によって異なる。そのため、塗装木材の耐候性能を高める方法を検討するためには、現在使用されている塗料の耐候性能と塗膜の性質を把握しておく必要がある。

屋外で使用される木材保護塗料に関する近年の動向としては、従来から使用されている油性塗料や有機溶剤系の合成樹脂塗料に加え、溶剤の主成分に水が使用された水性塗料も市販されるようになってきたことが挙げられる[80]。近年使用されている水性塗料の耐候性能に関しては、片岡らや石川らにより、屋外暴露試験（茨城県つくば市）と促進耐候性試験による耐候性評価を実施した結果が報告されている[14, 70–72, 81, 82]。さらに、木口らや森田らによって、亜寒帯から亜熱帯の地域を有する我が国の多様な気象環境を活用して、塗装木材の耐候性能に及ぼす暴露地の影響も調べられている[54, 74, 75]。これら既往の知見から、塗装面の劣化速度は、日射量の多い温暖な地域において全体的に早い傾向を示すものの、寒冷地においても劣化が早期に起こる場合もあることが報告されている。この理由として、冬期間の降雪や凍結融解作用の関与が示唆されている[74, 75]。この凍結融解作用も考慮に入れた耐候性評価については知見が不足しているのが現状であり、この影響が明らかになれば、さまざまな気象環境で活用可能な塗装木材の開発へと展開できる可能性がある。

そこで本章では、近年屋外用途として使用されている木材保護塗料を用いて、2年間の屋外暴露試験を実施し、これらの耐候性能を調べるとともに、凍結融解作用による塗膜劣化の有無についても明らかにすることを目的として検討を行った[83]。

2.2 方法

2.2.1 試料

基材には、人工乾燥されたカラマツ心材 (*Larix Kaempferi*) を用いた。基材の寸法は、150 mm (L) × 70 mm (R) × 10 mm (T) とした。基材はプレーナー仕上げを行い、温度 20°C、RH65%の恒温恒湿室内で約 2 ヶ月間養生した。

塗料には、Table 2.1 に示す市販の水性塗料 8 種類 (A~H) と有機溶剤系の合成樹脂塗料 3 種類 (I~K) を用いた。塗料の色は、茶系の色とした。また、対照として無塗装試片 (L) を用いた。サンドペーパー (粒度 240) を用いて基材表面を研磨した後、刷毛を用いて基材全面を塗装した。塗布量の計測は暴露面のみとし、メーカー推奨値の塗布量を塗布した。側面、裏面の塗布量も暴露面と同等の塗布量となるように留意して塗装した。木口面の塗装にも刷毛を用い、塗料を十分浸透させる操作を 2 回繰り返した。各塗装条件につき 15 体の塗装試片を作成し、屋外暴露試験に 6 試片、透水性試験、凍結融解試験、塗膜の膜厚測定にそれぞれ 3 試片用いた。透水性試験用の試片については、暴露面 (繊維方向 150mm × 放射方向 70mm) 以外の部位を有機溶剤系の合成樹脂塗料 (2 液性、ウレタン樹脂) を用いてシーリングした。

2.2.2 塗膜の膜厚測定

塗膜の膜厚測定には、実体顕微鏡 (SMZ-U (株) ニコン製) を用いた。各塗装試片中央部から、約 10mm 角の小試片を切り出し、実体顕微鏡を用いて木口断面の画像を撮影した。撮影した画像を元にして、晩材部における塗膜の厚さを計測し、EN927-1 に準じて minimal (5 μm 未満), low (5~20 μm), medium (20~60 μm), high (60 μm 以上) の 4 種類に分類した (Table 2.1) [84]。

2.2.3 透水性試験

透水性試験は、EN927-5[85]の試験方法を参考にして実施した。蒸留水を入れたプラスチック容器に、測定面が水面に接する状態で試片を浮かべて、24時間経過後の質量増加量を計測し、吸水量とした。測定は、温度 20°C、RH65%の恒温恒湿室内で実施した。

Table 2.1 Description of coating systems and water absorption values on coated wood

Coating code	Water borne/ Solvent borne	Resin type ^{a)}	Application (times)	Mean application rate ^{b)} (wet, g/m ²)	Classification of film thickness ^{c)}	Water absorption value ^{d)} (g/m ² , 24h)
A	Water borne	Vegetable oil	2	79	minimal	379(11.1)
B	Water borne	NA	2	87	low	427(4.4)
C	Water borne	Acrylic	2	80	low	419(26.4)
D	Water borne	Alkyd-acrylic	2	78	low	212(56.1)
E	Water borne	NA	2	99	medium	402(8.7)
F	Water borne	Polyurethane	2	80	medium	251(21.6)
G	Water borne	Alkyd-acrylic	2	99	medium	154(9.2)
H	Water borne	NA	2	219	high	393(13.4)
I	Solvent borne	Alkyd	2	65	minimal	220(56.6)
J	Solvent borne	Alkyd	2	62	minimal	368(34.3)
K	Solvent borne	Vegetable oil	2	91	medium	64(3.9)
L	Uncoated	Uncoated	-	-	-	415(12.4)

Note: a) NA = not available

b) The application rate was obtained by measuring the weight gain immediately after brush coating.

c) Film thickness was classified according to BS EN 927-1 into the following 4 categories: minimal, less than 5 μ m; low, 5–20 μ m; medium, 20–60 μ m; high, greater than 60 μ m.

d) The water absorption value was measured as the increase in weight of the test sample after 24hr of floating on water with the finished surface facing the water. The values in parentheses indicate the standard deviations.

2.2.4 塗膜曲げ試験

塗膜曲げ試験は、塗膜の柔軟性を評価する目的で実施した。本試験で対象とした塗料は、含侵形木材保護塗料といった塗膜をほとんど形成しない塗料を主に用いており、樹脂のみのフィルムの作成が困難であることから、下記のような独自に考案した試験にて、塗膜の柔軟性の把握を試みた。

アルミ板（10×30mm、厚さ 100 μ m）上に、屋外暴露試片と同等の塗布量を塗布した。塗布後、30°Cの恒温乾燥器内で4日間乾燥させ、その後、温度 20°C、RH65%の恒温恒湿室内で7日間養生した。養生後、5mm角に裁断した試片について塗装面を引張側にして、金属治具上で塗装試片の中央部を起点にして塗装面を軽く指で押して、90度になるまで折

り曲げた (Fig. 2.1)。この操作は、1 試験体あたり約 1 秒で行った。

試験は、温度 20℃、RH65%の恒温恒湿室内で行い、繰り返し数は、各塗料につき 5 体とした。曲げ部位に発生した塗膜の割れの観察には、10 倍のルーペを用いた。また、一部の試片については、SEM (JSM-5310LV 日本電子 (株) 製) を用いて塗膜曲げ部位を撮影した。撮影条件は、金蒸着、加速電圧 10kV、作動距離 20mm とし、形態観察には二次電子像を用いた。

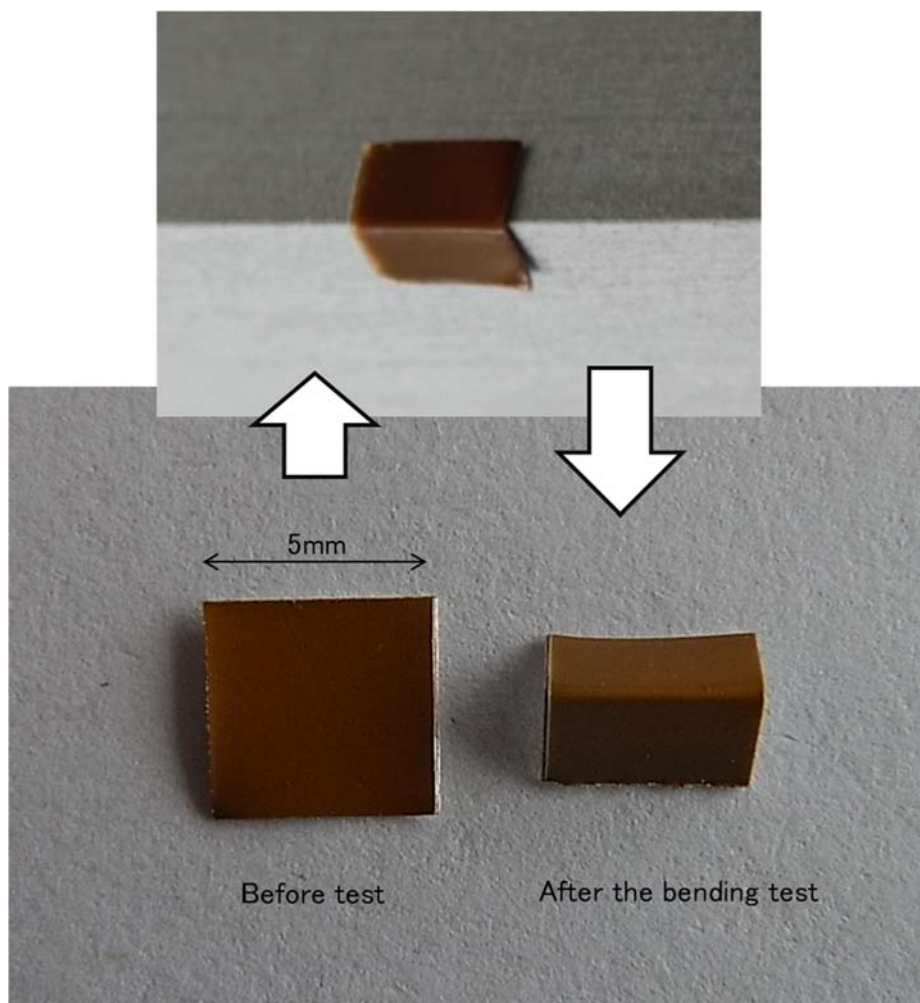


Fig. 2.1 An example of the coating bending test

2.2.5 屋外暴露試験

屋外暴露試験は、JIS K 5600-7-6に基づき、北海道旭川市（北緯 43 度 70 分，東経 142

度 38 分) において, 2010 年の 12 月から 24 ヶ月間実施した。暴露角度は, 南向き傾斜 45 度, 傾斜 0 度の 2 条件とし, 木材の繊維方向を南北の方位に向けて暴露台に設置した。暴露架台の高さは, 地面から 1m とした (Fig.2.2)。各傾斜条件の繰り返し数は 3 体とした。屋外暴露試験の開始前及び開始後の 3 ヶ月ごとに, 塗膜のはがれ割合, 塗膜の膨れ割合, 撥水度を評価した。



Fig.2.2 A view of the outdoor exposure station

屋外暴露試験を実施した期間における気象データを Fig. 2.3 に示す。気象データは, 気象庁ホームページの気象統計情報 (<http://www.jma.go.jp/jma/menu/report.html>) から旭川市 (北緯 43 度 45.4 分, 東経 142 度 22.3 分, 屋外暴露試験地との距離は約 7km) の測定値を引用した。

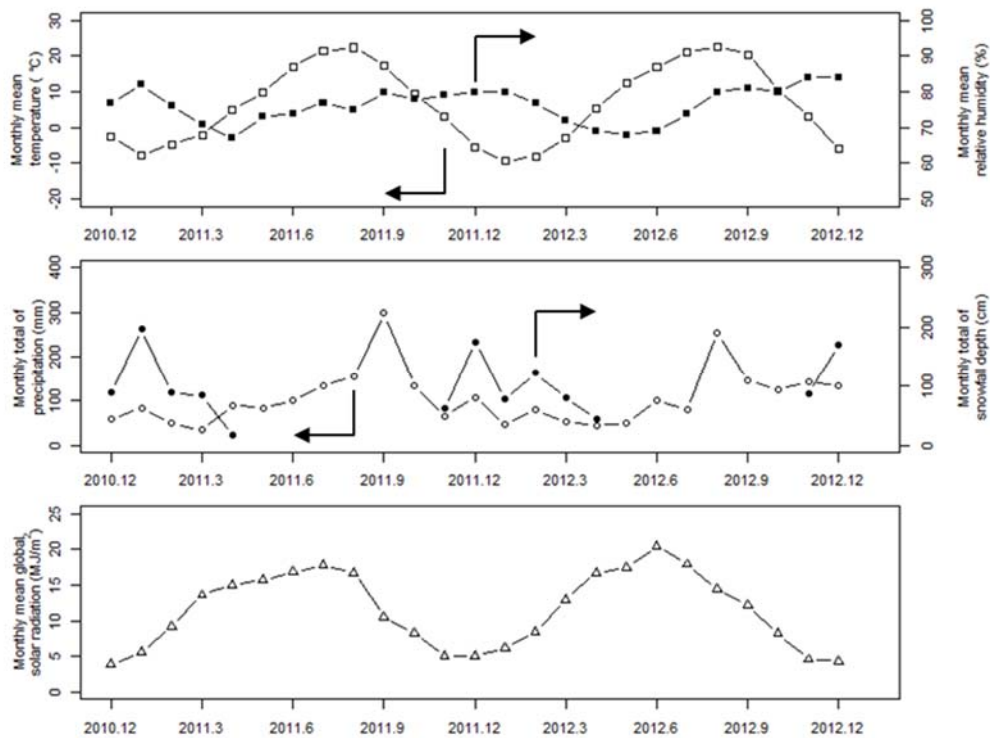


Fig. 2.3 Climate data during 24 months of natural weathering

Note: Climate data were obtained from the Japan Meteorological Agency's climate observations in Asahikawa, Hokkaido, about 7 km from the natural weathering test site.

2.2.6 凍結融解試験

凍結融解試験は、独自に考案した処理サイクルで実施した。蒸留水を入れたプラスチック容器（幅 33 cm，長さ 42 cm，高さ 15 cm）内に，蒸留水を深さ 2 cm まで入れ，暴露面が水面に接する状態で試片を水に浮かべて，低温恒温器（LTI-1001SD 東京理化工機（株）製）に設置した。温度条件は，20℃で 5 時間，続けてマイナス 10℃で 5 時間を 1 サイクルとした。各温度での処理時間については，プラスチック内の水が凍結時に完全に個体になり，融解時には完全に液体になる時間を目安にして決定した。この凍結融解処理は，30 サイクルまで行い，10 サイクルごとに塗膜のはがれ割合と塗膜の膨れ割合を評価した。

2.2.7 塗膜のはがれ割合, 塗膜の膨れ割合

試片表面の両木口面から 30mm と幅方向の両端 5mm を除く 60mm×90mm の範囲を, 10mm×10mm のマス目で 54 箇所にて区切り, 塗膜のはがれと膨れが生じたマス目の個数を計測して, 百分率で表した。

塗膜のはがれの基準は, 1mm×1mm 以上のはがれが確認された部位とした。塗膜の厚さが minimal に分類された塗料 A, I, J では, 劣化の進行に伴い, 1mm 以下の微細な割れやはがれが観察されたが, これらは計測の対象から除外した。塗膜の膨れは, 1mm×1mm 以上の大きさを計測の対象とした。

2.2.8 撥水度

撥水度は, 試片の中央部に約 1g の蒸留水を滴下し, この液滴を 1 分後に紙 (キムワイプ 日本製紙クレシア製) を用いて拭き取り, 試片に浸透しなかった水質量の百分率を, 式 (1) より求めた[86]。測定は, 20°C, RH65%の恒温恒湿室内で行った。

$$\text{撥水度 (\%)} = (1 - (W_2 - W) / (W_1 - W)) \times 100 \quad (1)$$

W : 水滴下前の試片の質量

W₁ : 水滴下直後の約 1g の水を含む試片の質量

W₂ : 水滴下 1 分後に水を拭き取った直後の試片の質量

2.3 結果

2.3.1 塗膜厚さ

Table 2.1 に, 塗膜厚さの分類結果を示す。水性塗料については, minimal (5 μm 未満) が 1 種類, low (5~20 μm) が 3 種類, medium (20~60 μm) が 3 種類, high (60 μm 以上) が 1 種類であった。有機溶剤系の合成樹脂塗料については, minimal (5 μm 未満) が 2 種類, medium (20~60 μm) が 1 種類であった。

2.3.2 透水性試験

Table 2.1 に、塗装および無塗装試片における水浸漬 24 時間の吸水量を示す。塗料 A, B, C, E, H, J の吸水量は、約 400g/m² となり、無塗装試片と同等の値を示した。塗料 K の吸水量は 64g/m² となり、最も低い値となった。その他の塗料の吸水量は、150~250g/m² の範囲にあった。

2.3.3 塗膜曲げ試験

Fig. 2.4 に、各塗料をアルミ薄板に塗布し、90 度に折り曲げた部位の SEM 画像を示す。曲げ部位に塗膜の割れが認められた塗料は C と J であった。塗料 C では、曲げ部位に大きな亀裂が発生し、塗料 J では、曲げ部位に微細な割れが発生した。各塗料につき 5 回繰り返したが、すべての試片において同様の傾向を示した。

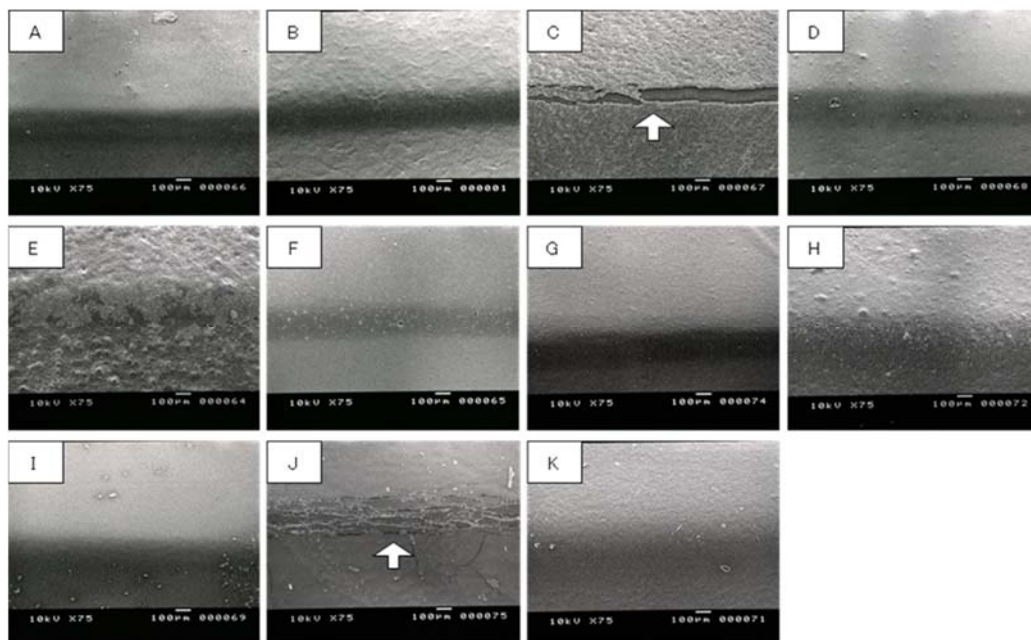


Fig. 2.4 SEM views of the finished (A-K) surfaces after the bending test

Note: Arrows indicate the cracks resulting from the bending test.

Legend: A-K: Coating code, see Table 2.1.

2.3.4 屋外暴露試験

Fig. 2.5 に、屋外暴露 24 ヶ月間における、塗膜のはがれ割合の変化を示す。塗膜のはがれは、塗膜厚さが minimal ($5\mu\text{m}$ 以下), low ($5\sim 20\mu\text{m}$) に分類された塗料 A, B, C, D, I, J において観察された。塗膜厚さが medium ($20\sim 60\mu\text{m}$), high ($60\mu\text{m}$ 以上) に分類された塗料 E, F, G, H, K については、塗膜のはがれは観察されなかった。塗料 B, C, I, J では、暴露角度により塗膜のはがれ割合の増加速度に差が見られた。塗料 C と J については、傾斜 0 度での暴露条件下において、3 ヶ月経過後における塗膜のはがれ割合が、それぞれ 80% と 100% となり、暴露初期に大きく塗膜の劣化が進行した。塗膜の膨れは、すべての試片において観察されなかった。

Fig. 2.6 に、屋外暴露 24 ヶ月間における、塗装試片および無塗装試片の撥水度の変化を示す。暴露期間中に撥水度が低下した塗料は、A, B, C, D, I, J であり、塗膜のはがれ割合と同様に塗膜厚さが minimal ($5\mu\text{m}$ 以下), low ($5\sim 20\mu\text{m}$) に分類された塗料であった。塗料 E, F, G, H, K については、24 ヶ月経過後においても撥水度の低下はほとんど起こらなかった。塗料 C を除き、撥水度の変化に暴露角度の差異は見られなかった。塗料 C では、18 ヶ月経過後から傾斜 45 度暴露と傾斜 0 度暴露の撥水度に差異が認められ、24 ヶ月経過後には、それぞれ 82% と 56% と大きく異なる値を示した。

2.3.5 凍結融解試験

Fig. 2.7 に、凍結融解処理に伴う塗膜のはがれ割合と膨れ割合の変化を示す。塗膜のはがれ割合が増加した塗料は C と J であった。これらの塗料については、10 サイクル後から塗膜のはがれが観察され、30 サイクル後における塗膜のはがれ割合は、それぞれ 100% と 83% となった。塗膜の膨れ割合が増加した塗料は D と H であり、20 サイクル以降に値が増加した。塗膜のはがれや膨れは、主に晩材部で発生した。塗料 C, D, H, I 以外の塗料では、凍結融解処理 30 サイクル後も塗装面に変化は見られなかった。

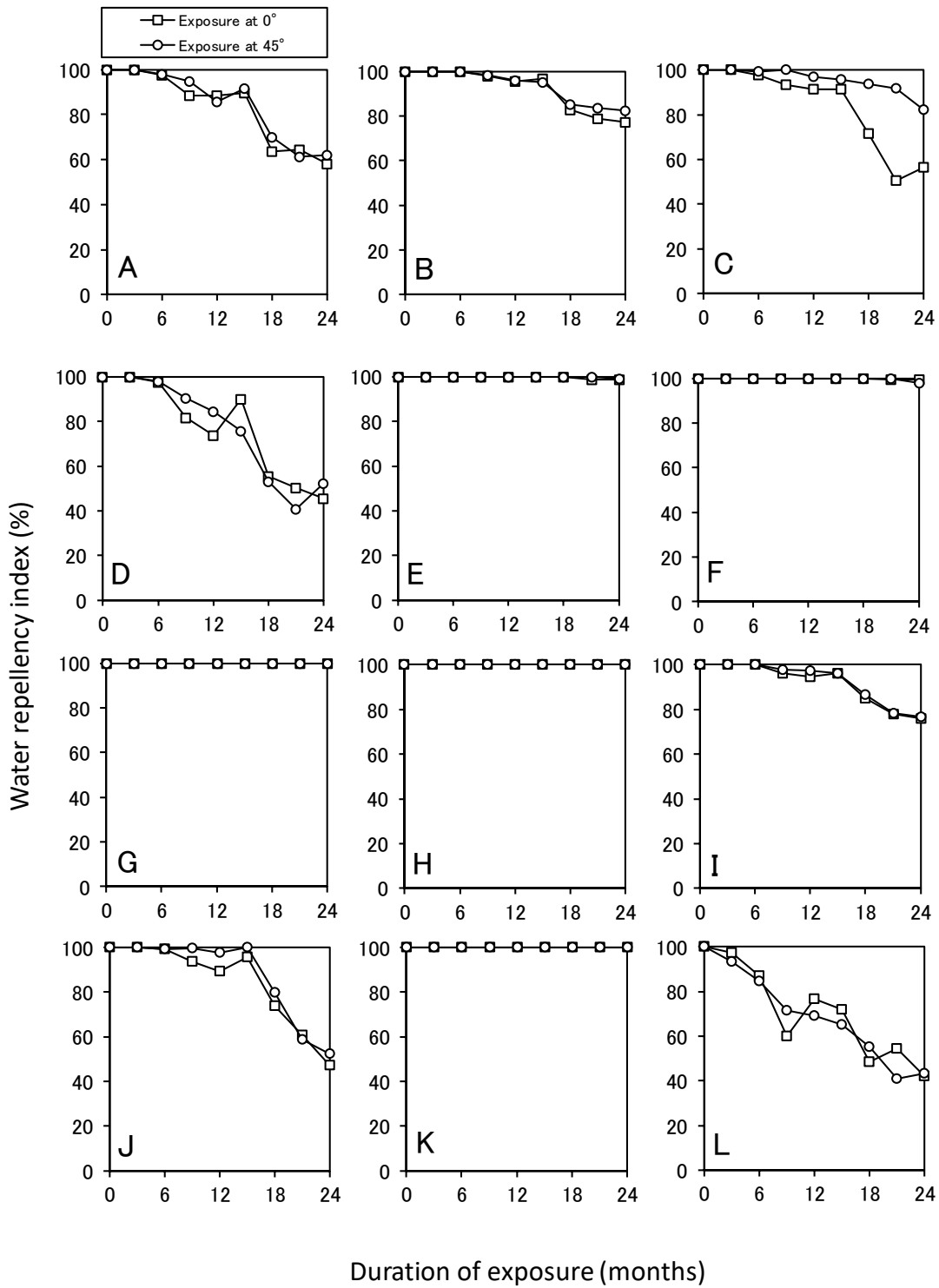


Fig. 2.6 Changes in water repellency indices for coated (A-K) and uncoated (L) wood specimens during 24 months of natural weathering

Legend: A-K: Coating code, see Table 2.1

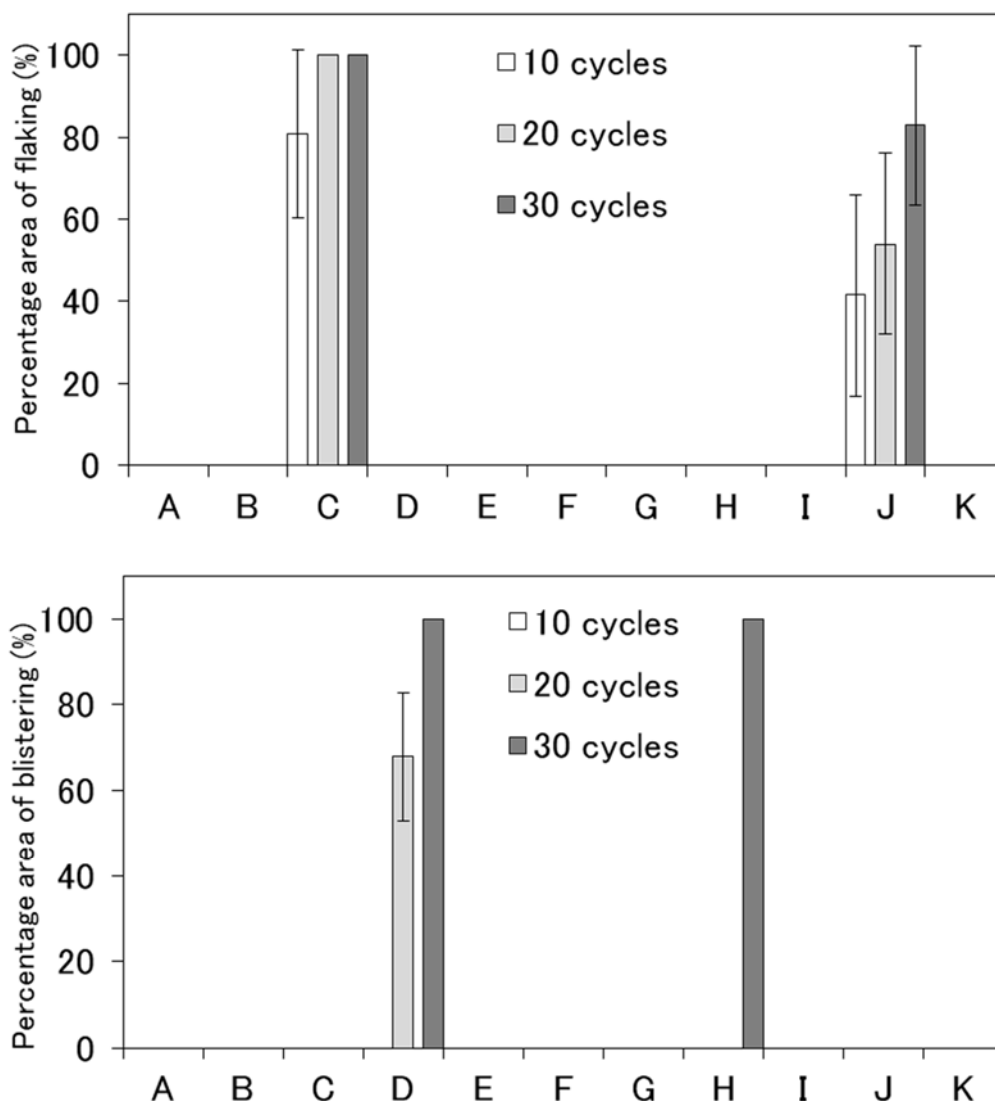


Fig. 2.7 Changes in percentage areas of flaking and blistering for coated wood specimens by the freeze-thaw test

Legend: A-K: Coating code, see Table 2.1

2.4 考察

市販の木部用塗料 11 種類（水性塗料 8 種類，有機溶剤系の合成樹脂塗料 3 種類）を用いて，凍結融解の影響を受けやすい冬季に屋外暴露試験を開始し，凍結融解作用に伴う塗膜劣化の有無および 24 ヶ月間の耐候性能を調べた。暴露開始後 3 ヶ月間における気象の特徴と

して、月平均気温が 0 度を下回り、降雪量が毎月 80cm 以上あったことが挙げられる (Fig 2.3)。この 3 ヶ月の間に、傾斜 0 度での屋外暴露条件下において、塗膜のはがれ割合が大きく増加した塗料が 2 種類 (水性塗料 C, 有機溶剤系の合成樹脂塗料 J) 存在した (Fig 2.5)。この 2 種類の塗料は、凍結融解試験においても、凍結融解処理サイクルの増加に伴い、塗膜のはがれ割合は増加した (Fig. 2.7)。これらの結果から、傾斜 0 度での屋外暴露 3 ヶ月経過後の塗膜のはがれ割合の増加は、凍結融解作用に起因すると考えられた。なお、傾斜 45 度での屋外暴露条件下では、暴露開始 3 ヶ月間に塗膜のはがれ割合はほとんど増加しなかった。傾斜 45 度での暴露条件は、傾斜 0 度の条件に比べて、試片表面に水や雪が滞留しにくいため、凍結融解作用の影響を受けにくかったと考えられる。

塗料 C と J の吸水量は、無塗装試片と同等の値を示しており (Table 2.1)、吸水量の小さい塗料と比較した場合、水分の移動に伴う試片の寸法変化は大きかったと考えられる。また、この 2 種類の塗料については、塗膜曲げ試験により曲げ部位に亀裂が確認されたことから (Fig. 2.4)、その他の塗料と比較して、脆く柔軟性の低い塗膜を形成したと考えられる。これらのことから、この 2 種類の塗料については、凍結融解作用に伴う塗膜と木材の膨潤収縮能の差が他の塗料よりも大きく、塗膜の早期劣化につながったと推察される。一方で、塗料 E と H のように、吸水量が無塗装試片と同等の高い値を示しながらも (Table 2.1)、屋外暴露初期に、凍結融解作用の影響を受けなかった塗料も存在した。これらの塗料については、塗膜の曲げ試験後に塗膜曲げ部位に亀裂が認められなかった (Fig. 2.4)。このことから、柔軟性を有する塗料を用いることで、凍結融解作用による塗膜の早期劣化は抑制可能と推察された。

本研究で用いた凍結融解試験では、塗料 D と H のように塗膜の膨れが発生し (Fig. 2.7)、屋外暴露とは異なる傾向を示したものの、屋外暴露によって発生する塗膜のはがれの有無は判別可能であった。今後、処理条件を精査して、屋外暴露試験との結果の整合性を高める必要はあるが、凍結融解作用に起因する塗膜劣化の有無をあらかじめ把握する方法として

役立つと考えられた。

24 ヶ月間の屋外暴露試験の結果、水性塗料 4 種類、有機溶剤系の合成樹脂塗料 1 種類については、傾斜 45 度、0 度での暴露条件下において、塗膜のはがれと膨れの発生や、撥水度の低下が認められず、高い耐候性能を示した。これらの塗料については、塗膜の厚さが、medium, high に分類された塗料であり (Table 2.1), 塗膜は柔軟性を有していた (Fig. 2.4)。塗料や塗膜の各種性質の中で、塗膜が厚く、塗膜の柔軟性が高い塗料は耐候性能が高いこと傾向にあるため[87], 本研究においても、これらの特性が耐候性向上に寄与したと考えられる。

2.5 小括

第 2 章では、近年使用されている木材保護塗料の耐候性能を把握するために 2 年間の屋外暴露試験を実施し、これらの耐候性能と塗装面の性質（吸水性と塗膜の柔軟性）との関係を検討した。さらに、屋外暴露試験を冬季に開始することで、凍結融解作用に起因する塗膜劣化の有無を調べた。その結果、冬季の屋外暴露によって速やかに塗膜のはがれが発生する塗料も少数確認され、さらに室内試験による凍結融解処理によっても塗膜のはがれが再現されたことから、凍結融解作用の影響を受けた可能性が示唆された。これらの塗料については、透水性が高く塗膜の柔軟性が低い傾向を示し、凍結融解作用に伴う塗膜と木材の膨潤収縮能の差が塗膜の欠陥の発生につながったと考えられた。他方、今回試験に用いた 11 種類の塗料のうち 9 種類についてはこの影響が観察されなかったことから、市販されている塗料の多くは凍結融解に対する抵抗性を有しているとともに、塗膜の柔軟性をあらかじめ確認しておくことで、寒冷地特有の凍結融解作用による塗膜の早期劣化を防止し、多様な気象環境で利用できる塗料を選別できると考えられた。

塗膜厚さが EN927-1 の分類において medium (20~60 μ m), high (60 μ m 以上) に分類される塗料については、2 年間の屋外暴露試験の間に塗膜の剥がれや撥水度の低下が確認

されなかったことから、従来から報告されているように塗膜の厚さは塗装木材の耐候性に大きく影響を与えることが確認された。しかし、塗膜厚さが low (5 μ m 以下) や minimal (5~20 μ m) となり木質感が維持されやすい含侵形塗料については、塗料単体で長期間の耐候性能を維持することに課題を有していることが改めて確認された。

第3章 屋外暴露試験と促進耐候性試験の相関性の検討

3.1 はじめに

塗装木材の耐候性向上方法を検討する上で、屋外暴露試験を用いた耐候性評価は、実際の使用環境における塗装面の劣化を調べるために必要不可欠な試験である。しかし、屋外暴露試験は結果が得られるまでに数年といった長い試験期間を要することから、処理間の性能の差異を比較的短期間で把握可能であり、かつ試験の再現性を有する促進耐候性試験もまた耐候性評価においては重要な試験である。塗装木材における促進耐候性試験では、キセノンランプ法（JIS K 5600-7-7）や紫外線蛍光ランプ法（EN 927-6）においても規定化されているように、温湿度を制御した条件下で、人工的な光照射とともにスプレー水の噴霧を繰り返す処理が使用されている。この促進耐候性試験と屋外暴露試験との相関性についてはいくつかの報告例がある[71-73]。石川らは、9種類の木材保護塗料で塗装したスギ心材を試験体として、屋外暴露試験（暴露地：茨城県つくば市、暴露条件：南向き45度）と促進耐候性試験（キセノンランプ法と紫外線蛍光ランプ法）を実施し、色差と撥水度を指標とした場合、屋外暴露試験2年間に相当するキセノンランプ法の試験期間は2500時間（促進倍率：約7.0倍）となり、紫外線蛍光ランプ法では約12週間（促進倍率：約8.7倍）となることを示した[71]。Grüllらは、30種類の塗料で塗装したパイン材を試験体として、屋外暴露試験（暴露地：オーストリア）と促進耐候性試験（紫外線蛍光ランプ法）を実施し、彼らが設定した目視評価による耐用限界（塗り替えが必要になるまでの期間）[88]を計測して両試験の相関性を検討し、おおよその耐用年数を調べることができることを報告している。このように、屋外暴露試験と促進耐候性試験の相関性に関する知見は深まりつつあるものの、第2章に引き続き、促進耐候性試験が寒冷地で暴露される塗装木材においても適応可能なのかに関する知見は不足している。このことが明らかになれば、さまざまな気象環境で活用可能な塗装木材の研究開発が可能になると考えられる。

そこで本章では、3年間の屋外暴露試験結果と2条件の促進耐候性試験を調べ、促進耐候

性試験の有効性を撥水度を指標にして検討した[89]。

3.2 試験方法

3.2.1 試料

塗装の基材には、人工乾燥されたカラマツ (*Larix Kaempferi*) 心材を用いた。基材の寸法は、150 mm (L) × 70 mm (R) × 10 mm (T) とした。基材はプレーナー仕上げとし、温度 20°C、RH65%の恒温恒湿室内で約 3 ヶ月間養生後に下記に記す塗装を施した。

Table 3.1 に、塗装条件を示す。これらは第 2 章と同じ塗装条件を用いた。塗料には、市販製品であり、屋外用途で利用される水性塗料 8 種類 (A~H) と有機溶剤系の合成樹脂塗料 3 種類 (I~K) を用いた。塗料の色は、茶系の色とした。塗料 H の塗装面は、隠蔽性の高い着色仕上げとなり、その他の塗料では、半透明仕上げとなった。また、対照として無塗装試片 (L) を用いた。塗装の前に、サンドペーパー (粒度 240) を用いて基材を研磨した後、刷毛を用いて基材全面を塗装した。塗布量はメーカー推奨量とし、塗布量の計測は暴露面のみとしたが、側面、裏面の塗布量も暴露面と同等の塗布量となるように留意した。木口面の塗装にも刷毛を用い、塗料を十分浸透させる操作を 2 回繰り返した。塗装後の試片は、室内で数日乾燥させた後、温度 20°C、RH65%の恒温恒湿室内で約 2 週間養生した。試片は、各塗装条件につき 10 枚作成し、このうち 6 枚を屋外暴露試験に、残りの 4 枚を促進耐候性試験に供した。

Table 3.1 Description of coating systems on finished Japanese Larch heartwood

Code	Resin type ^{a)}	Water borne/ solvent borne	Application (times)	Application rate (wet, g/m ²)	Non-volatile content ^{b)} (%)
A	Vegetable oil	Water borne	2	77.4	16.7
B	NA	Water borne	2	88.8	33.6
C	Acrylic	Water borne	2	75.4	20.8
D	Alkyd-acrylic	Water borne	2	76.5	21.5
E	NA	Water borne	2	95.3	37.9
F	Polyurethane	Water borne	2	83.9	31.1
G	Alkyd-acrylic	Water borne	2	93.4	34.4
H	NA	Water borne	2	204.2	50.3
I	Alkyd	Solvent borne	2	62.2	27.8
J	Alkyd	Solvent borne	2	57.5	22.0
K	Vegetable oil	Solvent borne	2	90.0	66.2
L	Uncoated	-	-	-	-

a) NA = not available

b) Non-volatile content was calculated by weighing the residue of paints that were first dried at room temperature and then heated at 50°C to constant mass.

3.2.2 撥水度

撥水度は、第2章2.2.8と同様に、試片の中央部に約1gの蒸留水を滴下し、この液滴を1分後に紙（キムワイプ、日本製紙クレシア製）を用いて拭き取り、試片に浸透しなかった水質量の百分率を、式（1）より求めた。質量の測定には、電子天秤（精度0.001g）を用い、測定は20°C、RH65%の恒温恒湿室内で行った。

$$\text{撥水度 (\%)} = (1 - (W_2 - W) / (W_1 - W)) \times 100 \quad (1)$$

W：水滴下前の試片の質量

W₁：水滴下直後の約1gの水を含む試片の質量

W₂：水滴下1分後に水を拭き取った直後の試片の質量

3.2.3 質量変化率の測定

質量変化率の計測は、屋外暴露に伴う試片の水分変動を把握するために実施した。塗装および無塗装試片の質量を、電子天秤（精度0.001g）を用いて1ヵ月おきに計測した。質量変化率は、式（2）より求めた。なお、質量変化率の計測は、暴露開始後12ヵ月間まで行っ

た。

$$\text{質量変化率 (\%)} = (\text{WC}_n - \text{WC}_0) / \text{WC}_0 \times 100 \quad (2)$$

WC₀ : 屋外暴露前の試片の質量

WC_n : 暴露 n カ月後の試片の質量

3.2.4 屋外暴露試験

屋外暴露試験は、JIS K 5600-7-6に基づき、北海道旭川市（北緯 43 度 70 分，東経 142 度 38 分）において，2010 年の 6 月から 3 年間実施した。暴露架台は，地面から 1m の高さとした。暴露角度は，南向き傾斜 45 度，傾斜 0 度の 2 条件とし，木材の繊維方向を南北の方位に向けて暴露架台に設置した。両暴露条件ともに，各塗装条件の繰り返し数は，それぞれ 3 試片とした。Table 3.2 に，暴露試験期間における暴露地付近の気象データを示す。試片は，暴露 1 年経過後ごとに回収し，温度 20℃，RH65%の恒温恒湿室内で約 1 週間養生した後，撥水度を計測した。

Table 3.2 Climatic data near the natural weathering test site^{a)}

Year	Precipitation (mm)	Temperature (°C)			Relative humidity (%)	Sunshine duration (h)	Solar radiation (MJ/m ²)	Snowfall depth (cm)
		Average	Daily maximum	Daily minimum				
2010	1033	7.8	33.9	-18.9	75	1440	11.5	737
2011	1331	7.1	33.4	-20.7	76	1536	11.6	515
2012	1252	7.2	33.1	-24.4	77	1589	12.0	559
2013	1186	7.2	33.5	-21.2	77	1503	11.6	576

a) Climatic data were obtained from the Japan Meteorological Agency's climate observations in Asahikawa, Hokkaido, about 7km from the natural weathering test site.

3.2.5 促進耐候性試験

促進劣化処理として，光照射とスプレー水の噴霧を繰り返す促進劣化サイクルと，これに凍結融解処理を加えた促進劣化サイクルの 2 種類を実施した。Fig. 3.1 に，促進劣化処理の概要を示す。

光照射とスプレー水の噴霧を繰り返す促進劣化処理は、JIS K 5600-7-7（キセノンランプ法）の条件を一部変更して実施した。この処理には、スガ試験機（株）製のキセノンウエザーメーター（NX-75）を用いた。光源には、キセノンアークランプを用いた。放射照度は 120W/m^2 （300～400nm）とした。ブラックパネル温度と装置内の温度は、それぞれ $73\pm 3^\circ\text{C}$ 、 $38\pm 3^\circ\text{C}$ とした。試片のぬれサイクルは、JIS K 5600-7-7 のサイクル A に準じ、18 時間の蒸留水の噴霧を含む 2 時間の光照射を 1 回とした。以下、この処理を AW1 と記す。

凍結融解処理には、東京理化工機（株）製の低温恒温器（LTI-1001SD）を用いた。蒸留水を入れたプラスチック容器内に、暴露面が水面に接するようにして試片を浮かべた後、低温恒温器内に設置し、 20°C で 5 時間、マイナス 10°C で 5 時間の凍結融解処理を 1 回とした。以下、この処理を AW2 と記す。なお、この処理は第 2 章で実施した 2.2.6 凍結融解試験と同じ方法である。

一つ目の促進劣化処理サイクルでは、AW1 を 125 回繰り返す処理を 1 サイクルとして、6 サイクルまで実施した。以下、このサイクルを AWA と記す。

二つ目の促進劣化処理では、AW1 を 125 回繰り返した後、AW2 を 10 回繰り返す処理を 1 サイクルとして、6 サイクルまで実施した。以下、このサイクルを AWB と記す。

AWA と AWB の促進劣化処理に供した試片の繰り返し数はそれぞれ 2 片とした。両促進劣化処理ともに、1 サイクル終了ごとに、温度 20°C 、RH65%の恒温恒湿室内で約 1 週間養生した後、撥水度を計測した。

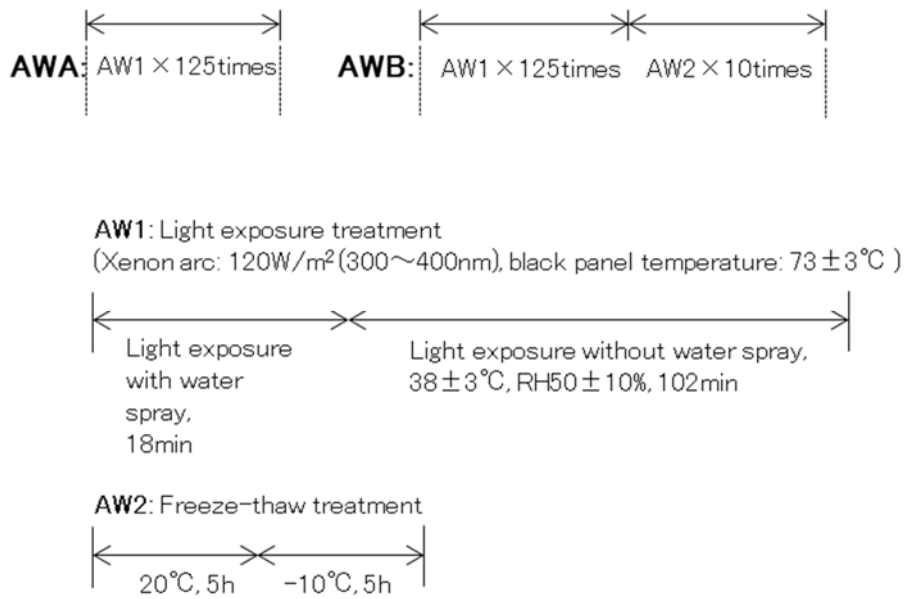


Fig. 3.1 Artificial weathering cycles AWA, and AWB with subcycles AW1, and AW2

3.3 結果と考察

3.3.1 屋外暴露試験

- ・暴露角度が質量変化率に及ぼす影響

塗装木材の水分変動は、塗膜の劣化に影響を及ぼすことが報告されている[90]。暴露角度が水分変動にどの程度の差異をもたらすのかを調べるため、質量変化率の変化を暴露開始後1年間まで計測した。

Table 3.3 に、塗装および無塗装試片における、屋外暴露開始後1年間の質量変化率の平均値、標準偏差、最大値、最小値を示す。すべての塗装および無塗装試片において、0度暴露における質量変化率の平均値、標準偏差、最大値は、45度暴露に比べて高い値を示した。

Fig. 3.2 に、塗料 A と K における、質量変化率の推移を示す。なお、塗料 A は変動が大きく、塗料 K は変動が比較的小さかった塗料である。質量変化率は冬期間に増加する傾向を示し、45度暴露に比べて0度暴露の条件で大きな値を示した。図には示していないが、他の塗装及び無塗装試片も同様の傾向を示した。これらの冬期間の質量増加は、積雪、霜、

氷点下となる気温，日射等の影響により多量の水分に暴露されたことが主な原因と考えられる。これらの結果から，傾斜 0 度での暴露条件は，南面傾斜 45 度での暴露条件に比べて，水分変動に起因する塗装面へのストレスは大きかったと推測される。

Table 3.3 Weight changes for finished (A-K) and unfinished(L) Japanese Larch heartwood specimens during 1-year of natural weathering

Code	Exposure at 45°				Exposure at 0°			
	AV	SD	MAX	MIN	AV	SD	MAX	MIN
A	2.8	2.5	8.3	-1.3	3.7	3.1	10.6	-1.5
B	2.8	1.9	5.9	-1.0	3.6	2.5	8.6	-1.0
C	2.9	1.9	6.7	-0.5	4.6	2.6	9.7	-0.8
D	3.8	2.1	7.9	0.1	4.6	2.8	10.0	0.2
E	2.9	1.5	5.8	0.3	4.5	2.2	8.6	0.4
F	2.9	1.5	4.8	0.0	4.2	2.0	8.1	0.5
G	2.1	1.1	4.2	0.2	3.5	1.7	6.7	0.3
H	3.1	1.5	5.8	0.6	5.0	2.3	9.2	0.9
I	3.2	2.1	7.1	-0.9	4.4	2.9	10.8	-0.5
J	2.9	2.1	7.0	-0.8	4.3	2.8	9.8	-0.8
K	3.0	1.5	5.7	0.2	3.7	1.7	6.9	0.4
L	3.3	2.7	9.0	-0.7	4.7	4.0	14.3	-1.1

Note: AV=average, SD=standard deviation, MAX=maximum, MIN=minimum.

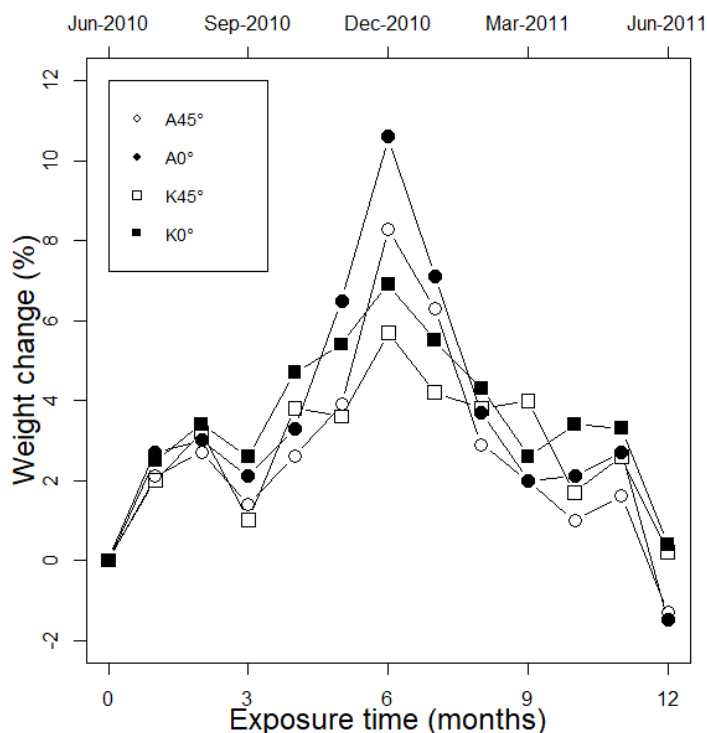


Fig. 3.2 Weight change of coated specimens (A and K) during 1-year of natural weathering

Legend: A and K: Coating code, see Table 3.1; 0° and 45° : Angle of outdoor exposure.

・暴露角度が撥水度変化に及ぼす影響

Fig. 3.3 に、塗装および無塗装試片における、屋外暴露 3 年間の撥水度の変化を示す。撥水度は、塗料 H を除き、時間の経過とともに低下する傾向を示した。塗料 H については、他の塗装条件に比べて塗布量と不揮発分が多いことから、厚い塗膜が形成されたと考えられ、このことが塗装面の劣化を抑制し、撥水度の低下が起こらなかったものと考えられる。無塗装試片については、暴露角度条件に依らず、同様の变化を示した (Fig. 3.3)。塗装試片については、2 年経過後から暴露角度に若干差異が認められた (Fig. 3.3)。

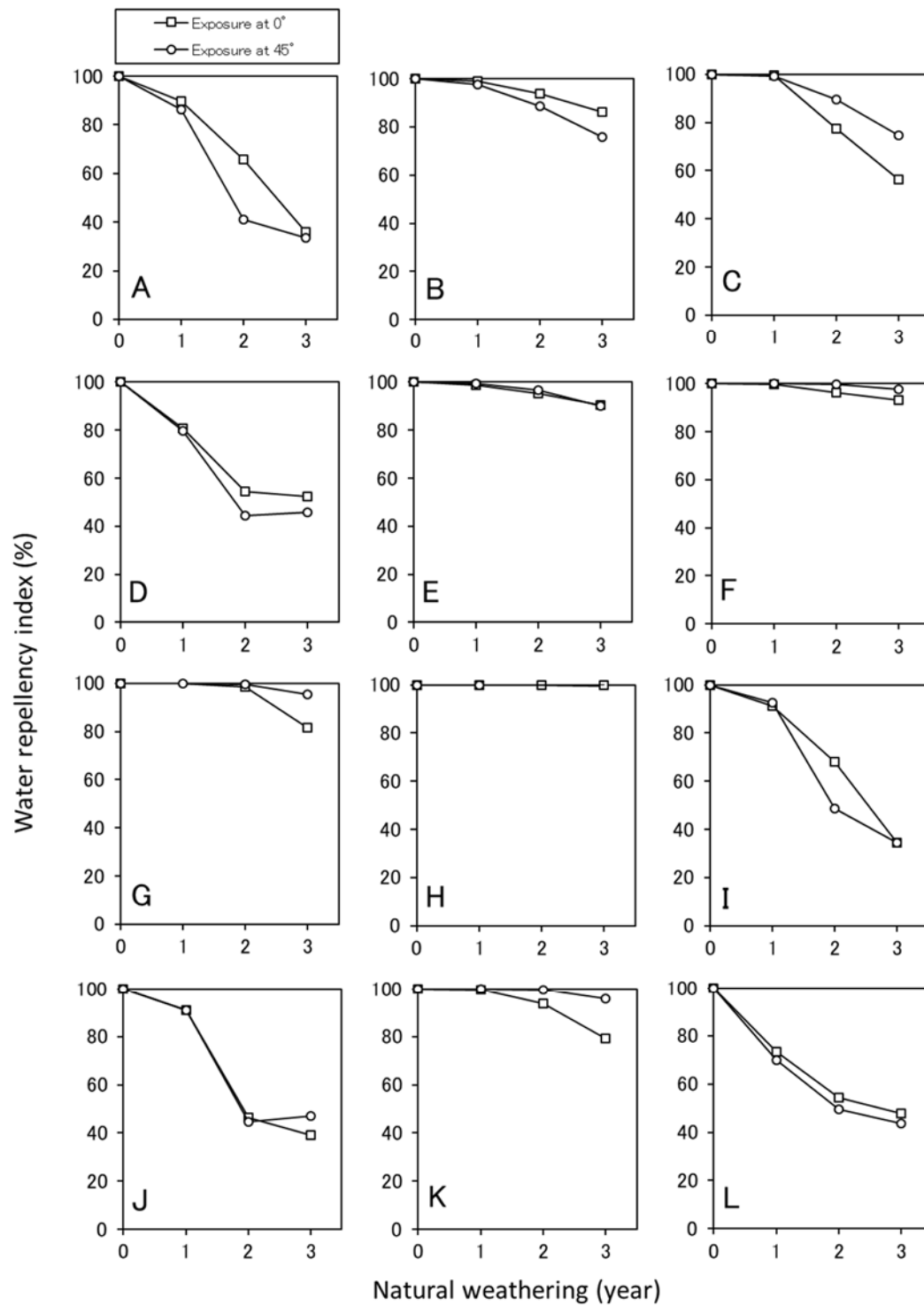


Fig. 3.3 Changes in water repellency indices for coated and uncoated specimens during 3-year of natural weathering

Legend: A-K: Coating code, see Table 3.1.

Fig. 3.4 に、塗装試片における屋外暴露 3 年後の撥水度を、45 度と 0 度暴露で比較した結果を示す。3 年経過後の撥水度を暴露角度で比較すると、原点を通る傾き 45 度の直線に近いところにプロットされる塗料が半数を占めたが、45 度暴露に比べて 0 度暴露の撥水度が小さい値を示す塗料も存在した (Fig. 3.4)。

暴露角度は、塗装木材の劣化速度に影響を及ぼすことが報告されている[77]。第 2 章で検討した結果では、南面 45 度に比べて 0 度での暴露条件が凍結融解の影響を受けやすい環境にあった。Evans は、ラジアータパインの薄い板を試料に用いて、暴露角度 (0 度, 45 度, 60 度, 70 度, 90 度) と木材表面の劣化との関係を調べ、傾斜角度が小さい (水平に近づく) ほど、劣化に伴う質量減少が大きいことを報告し、この理由として、紫外線の照射量や水分の滞留の影響を指摘している[91]。このことから、45 度暴露に比べて 0 度暴露については、塗装面の劣化が幾分進行しやすい環境にあると推測される。しかし、劣化の程度は塗料の各種性能 (耐水性, 隠蔽性, 塗膜厚さ等) に大きく依存すると考えられ、暴露角度の影響を受けやすい塗料と受けにくい塗料が存在したと考えられる。

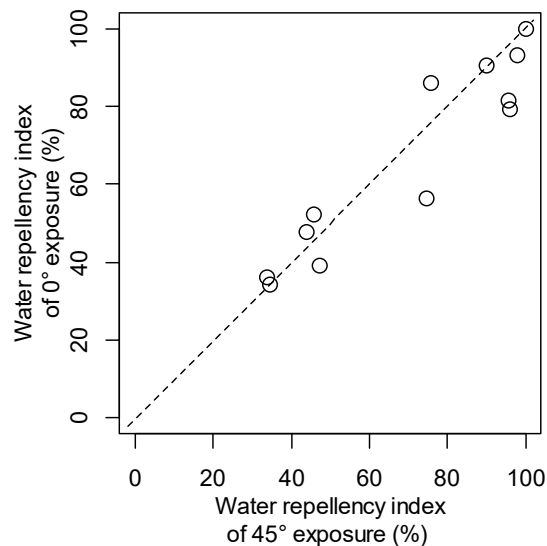


Fig. 3.4 Water repellency indices after 3-year natural weathering for coated specimens (A-K).

Note: For orientation, a 45° dashed line was drawn in the graph.

3.3.2 促進耐候性試験

Fig. 3.5 に、促進劣化処理による撥水度の変化を示す。塗装試片においては、AWA と AWB の両促進劣化処理ともに 2 サイクル経過後から撥水度は低下し、6 サイクル後には 10% 以下の値を示す塗料が半数を占めた。塗料 A, C, J, K においては、AWA に比べて AWB の撥水度が 20% 以上低くなるサイクル数もあり、凍結融解処理の影響を受けやすかったものと考えられる。凍結融解処理による吸水や温度変化は、塗膜と木材の膨潤収縮能に差異をもたらし、この差が塗膜の割れ、はがれ等の塗膜劣化を引き起こすと考えられる。そして、促進劣化処理のサイクル数が増加するとともに、それらの塗膜の割れやはがれを起点にして塗装面の劣化が進み、撥水度の低下の程度に差異が現れたと考えられる。一方、塗料 E, F, G, H では、AWA と AWB の両促進劣化処理 6 サイクル後においても、撥水度はほとんど低下しなかった。これらの塗料の塗膜の厚さは、撥水度の低下が起こりやすかった塗料に比べて厚い傾向にあり (Table 3.1), このことが、光, 水, 凍結融解を含む促進劣化処理に対して高い抵抗性を示したと考えられる。

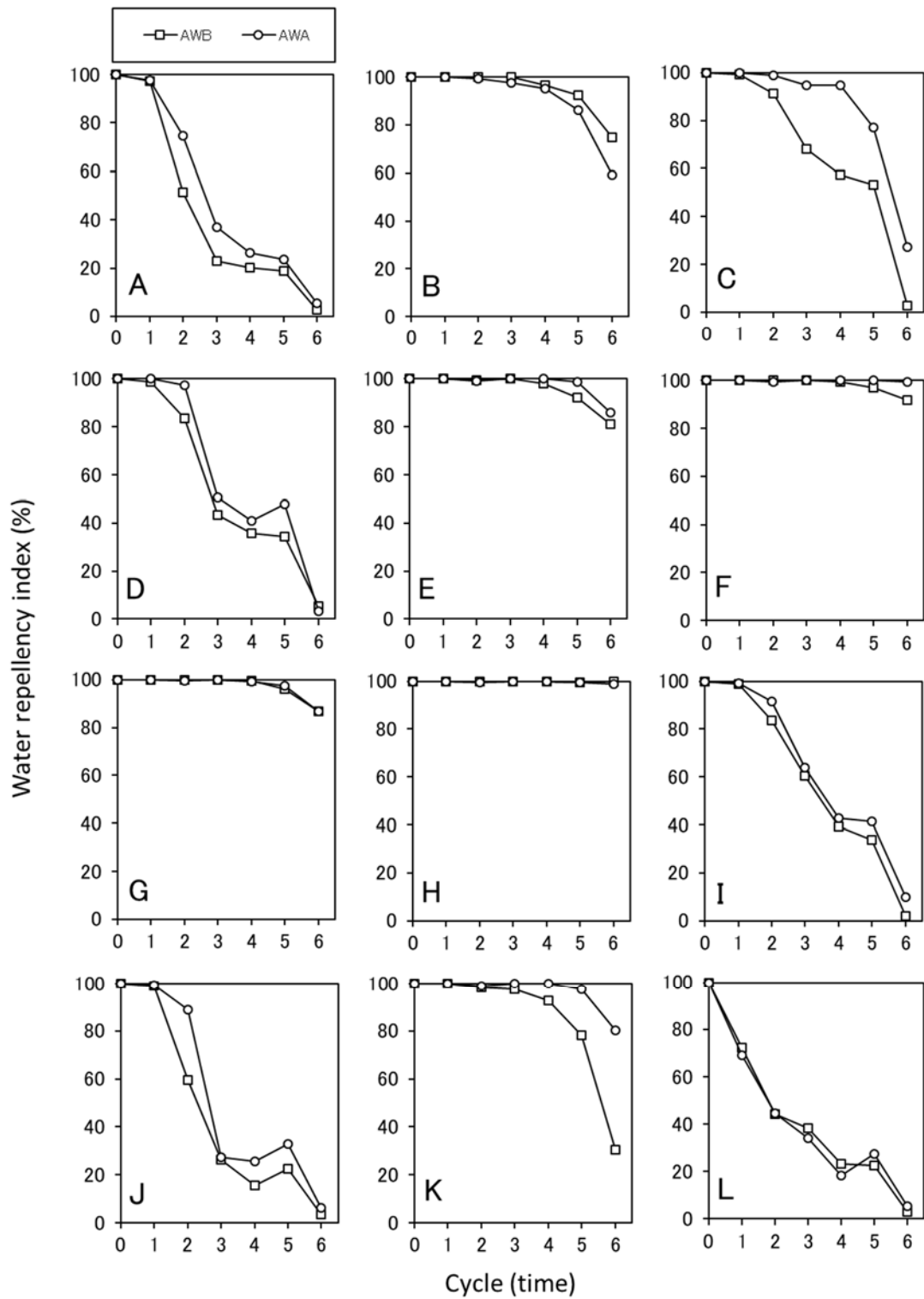


Fig. 3.5 Changes in water repellency indices for coated (A-K) and uncoated (L) wood specimens during artificial weathering: AWA and AWB, see fig. 3.1

Legend: AWA and AWB: see, Fig. 3.1; A-K: Coating code, see Table 3.1.

3.3.3 屋外暴露試験と促進耐候性試験の比較

本研究で用いた塗料は、主に半透明塗装仕上げとなる含侵形木材保護塗料である。これらの塗料の塗り替えを検討しはじめる時期は、塗装後 2～3 年と考えられている[17]。本試験においては、2 年経過した時点で撥水度の低下はほとんどみられない塗料もあり、3 年経過後には塗料間の差異がより明確になった。そこで本研究では、3 年経過後の撥水度の値を用いて両試験の比較を行った。屋外暴露試験と促進耐候性試験の相関性の比較には、屋外暴露 3 年に相当する促進劣化処理サイクルを探索することにした。屋外暴露 3 年に相当する促進劣化処理サイクルを明らかにするため、塗装試片 (A～K) を対象として、屋外暴露試験後の撥水度と AWA と AWB の各サイクル終了後の撥水度との残差平方和を求めて、残差平方和の最も小さなサイクルを調べた。仮に、屋外暴露試験 3 年後の撥水度と、ある促進劣化処理サイクル後の撥水度がすべて同じ値を示せば、残差平方和の値は 0 となる。

Table 3.4 に、塗装試片における残差平方和の算出結果を示す。45 度での暴露条件については、AWA における 5 サイクル目の残差平方和が、0 度での暴露条件については、AWB における 5 サイクル目の残差平方和が最も小さな値を示した。Fig. 3.6 に、塗装試片における、屋外暴露試験 3 年後の撥水度と促進劣化処理 5 サイクル後の撥水度との関係を示す。屋外 45 度暴露と AWA における 5 サイクル後の撥水度、屋外 0 度暴露と AWB における 5 サイクル後の撥水度は、原点を通る傾き 45 度の直線上に近いところにプロットされており、両試験の相関性は比較的高いと考えられた。AWA を 5 サイクル実施後の処理時間は 1250 時間であり、促進倍率を計算すると約 21 倍となる。この値は、石川らが報告した促進倍率約 7.0 倍の値[71]と比較すると高い促進倍率が得られており、この理由として、本試験では石川らの報告の 2 倍の放射照度 (120W/m^2) で促進耐候性試験を実施したことが関係していると考えられる。

屋外暴露試験と促進耐候性試験を比較する上で、上記の相関性ととともに、屋外暴露試験により得られる塗料間の性能順位が、促進耐候性試験においても再現されることが重要であ

る[71]。そこで、屋外暴露試験 3 年後の撥水度と促進劣化処理 AWA と AWB の 5 サイクル後の撥水度から、スピアマンの順位相関係数を算出し比較した。その結果、45 度暴露と AWA および AWB との順位相関係数は、それぞれ 0.94, 0.91 となり、また 0 度暴露と、AWA および AWB との順位相関係数は、それぞれ 0.93, 0.94 となった。これらの結果を総合すると、撥水度を指標にして塗料間の性能順位を比較する場合には、AWA と AWB のどちらの促進劣化処理を用いても、比較的精度良く再現できる可能性が示唆された。

以上の結果から、屋外暴露 3 年後の撥水度を推測するには、南面 45 度暴露の場合 AWA を 5 サイクル、0 度暴露の場合 AWA と AWB とともに比較的精度良く屋外暴露試験の結果を再現できるが、AWB の方が幾分相関性が向上する傾向にあった。暴露角度によって、適する促進劣化処理条件が異なったのは、凍結融解処理の影響が考えられる。3.3.1 で述べたように、傾斜角度が 0 度での暴露条件は、凍結融解作用の影響を受けやすい環境にあったと推測される。このため、促進耐候性試験においても光照射に加えて凍結融解処理を加味することで、若干ではあるものの相関性の向上に寄与したと推測された。

Table 3.4 Residual sum of squares of water repellency index between natural and accelerated weathering for coated specimens

Angle of outdoor exposure	Artificial weathering						
	Code ^{a)}	Cycle time					
		1	2	3	4	5	6
45°	AWA	15251	10603	2301	1532	560	7760
45°	AWB	15002	5254	2016	2132	2006	15201
0°	AWA	16796	12053	3515	2912	1389	6696
0°	AWB	16536	6247	2275	1822	1174	11158

a) AWA and AWB, see Fig. 3.1.

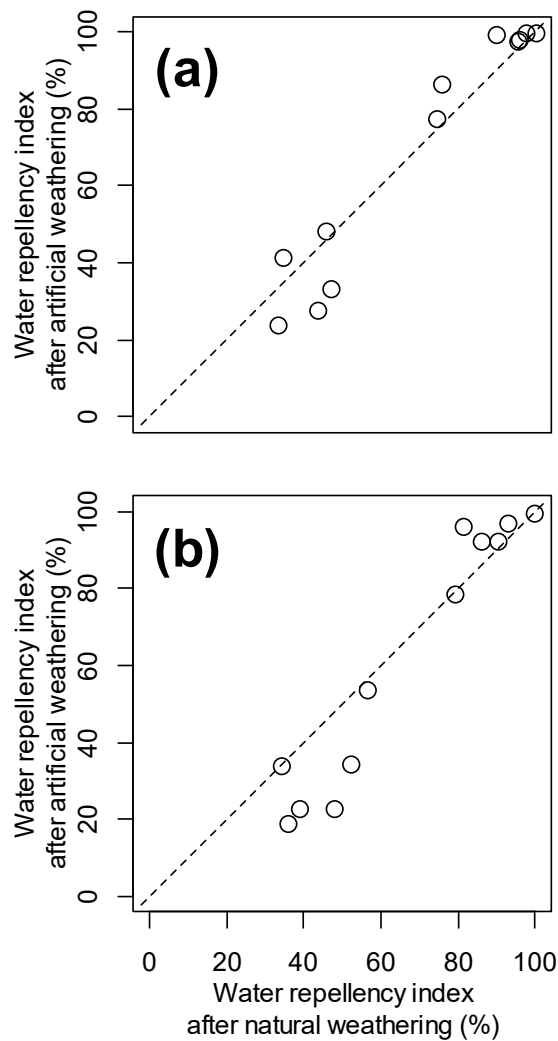


Fig. 3.6 Water repellency indices of natural weathering and artificial weathering

Legend: **a** : 3-year outdoor exposure at 45° and AWA 5 cycles ; **b** : 3-year outdoor exposure at 0° and AWB 5 cycles

3.4 小括

本章では、3年間の屋外暴露試験結果と2条件の促進耐候性試験を実施し、両試験の相関性を検討した。促進耐候性試験では、光照射とともにスプレー水の噴霧を繰り返す処理とともにこれに凍結融解処理を繰り返す処理を実施した。塗装面の劣化を総合的に判断可能な撥水度を指標に用いて両試験の相関性を比較した結果、南向き45度暴露の屋外暴露条件に

については、光照射とともにスプレー水の噴霧を繰り返す処理との相関性が高い結果が得られた。0度（水平）暴露での屋外暴露条件については、2種類の促進劣化処理条件ともに高い相関性を有していたが、凍結融解処理を加えた促進劣化処理のほうが幾分相関性の向上に寄与した。0度（水平）暴露での屋外暴露条件については、南向き45度暴露での屋外暴露条件に比べて積雪や凍結融解の影響を受けやすい傾向にあったため、このことが両試験の相関性の向上に反映されたと考えられた。

これらの結果から、光照射とともにスプレー水の噴霧を繰り返す促進耐候性試験は、寒冷地で利用される塗装木材の耐候性評価についても適応可能であると考えられた。温暖な気象環境下での耐候性評価が行われてきた既往の知見と本研究の知見を総合すると、促進耐候性試験は、多様な気象環境下での耐候性評価として利用可能であると考えられた。

第4章 塗装面の耐候性向上に適した金属化合物処理溶液の探索

4.1 はじめに

含侵形木材保護塗料で塗装された木材は、塗膜形成が目立たず木質感が維持されるため、木製エクステリア資材の塗装において好まれて使用されている。第2章において市販塗料の塗膜厚さを調べた結果、EN927-1の分類で表記すると low (5 μ m 以下) や minimal (5~20 μ m) に属すると判断された。このような塗膜厚さの場合、劣化した塗膜を削りやすく再塗装が容易といった利点もあるものの、耐候性能の低さが課題となっている。第1章において述べたように、塗装木材の耐候性能を高めるために基材の木材を改質して塗装後の耐候性能を高める方法が多数検討されているが、それらのほとんどは改質処理の容易性という観点から課題がある。また、半透明な仕上がりを得られる含侵形塗料の耐候性向上効果については、クロム酸処理を除き検討例がほとんどない。

そこで本章では、処理の容易性と木材に対する光安定化効果の発現という観点から、金属化合物処理に着目し検討を行った。第1章において述べたように、木材に対して光安定化作用が報告されており、また、溶液の扱いやすさを考慮して水溶性の溶液が調整可能な鉄、銅、チタン化合物を候補に用い、また比較としてクロム酸処理を用いた。これらの金属化合物による表面処理後に塗装を施し、各種金属化合物処理が塗装後の耐候性能に及ぼす影響を検討した。なお、第2章と第3章の結果を基にして、塗料については凍結融解作用の影響を受けにくく多様な気象環境において利用可能と判断された含侵形木材保護塗料を用い、暴露試験については光照射とスプレー水の噴霧を繰り返す促進耐候性試験を用いて耐候性評価を行った。

4.2 試験方法

4.2.1 供試材料

塗装基材には、人工乾燥されたカラマツ (*Larix Kaempferi*) 心材柁目板を用いた。試片

は、150mm (L) × 25mm (R) × 10mm (T) の寸法に加工し、20°C65%RH の恒温恒湿室で6ヵ月間養生した。試片の塗装面(柾目面)は化学処理の前に超仕上げ鉋(丸中鉄工所)を用いて平滑化した。

表面処理用として使用した金属化合物には、六価クロム(関東化学)、塩化鉄(Ⅲ)(関東化学)酸化銅(関東化学)、2-アミノエタノール(関東化学)、チタンラクテート(TC-310, マツモトファインケミカル)、チタントリエタノールアミネートイソプロポキシド(TC-400, マツモトファインケミカル)を用いた。

4.2.2 金属化合物水溶液の調整および表面処理

六価クロム(CrA)、塩化鉄(FCL)、チタンラクテート(TL)、チタントリエタノールアミネートイソプロポキシド(TTI)については、蒸留水で希釈して0.50M(金属の元素換算)の水溶液を調製した。銅モノエタノールアミン(CuA)溶液には、水酸化銅(関東化学)、モノエタノールアミン(関東化学)および蒸留水を用いた。水酸化銅とモノエタノールアミンのモル比は1:4とした。このモル比を用いた理由は、加圧注入用の木材保存処理として用いた際に、銅の木材に対する固着性が高いことが報告されているためである[92]。

試片表面への各種金属化合物水溶液の塗布には、エアブラシ(HP-BP, アネスト岩田)を用いた。各処理につき、6枚の試片を作製した。塗布量は、80 mL/m²とした。塗布後の試片は、20°C65%RH の恒温恒湿室において1週間養生した。その後、各処理の6枚のうちの3枚は、市販の茶色の顔料を含む含侵形木材保護塗料(有機溶剤系, アルキド樹脂)を用いて塗装を行った。この塗料の固形分量は28%であった。塗装には刷毛を用い、塗布回数: 2回, 塗布量: 80g/m²とし、暴露面のみ塗装を施した。塗装後、2週間20°C65%RH の恒温恒湿室において養生し、その後促進耐候性試験に供した。残りの3枚については、塗装を行わずに促進耐候性試験に供した。

4.2.3 促進耐候性試験

促進耐候性試験には促進耐候性試験機（NX75，スガ試験機）を用いた。JIS K 5600-7-7 に順じた処理サイクルを採用し，18 分間の水スプレーの噴霧を含む 2 時間の光照射を 1 サイクルとした。放射照度は $60\text{W}/\text{m}^2$ （波長 300～400nm），ブラックパネル温度は $63^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ とした。処理は 1000 時間まで行った。

4.2.4 表面粗さ測定

表面粗さ測定は，促進劣化処理に伴う塗装面の微細な割れを定量的に評価するために行った[93]。塗装表面のプロファイルは，スポットサイズ $40\ \mu\text{m}$ のレーザーセンサー（LJ-G030，キーエンス）を用いて取得した。各プロファイルは，木目に対して垂直に取得し，サンプリング長さは 11mm とした。各プロファイルから，JIS B 0601 に従い，ソフトウェア（KS-Analyzer，キーエンス）を用いて算術平均粗さ（Ra 値）を算出した。カットオフ波長は 2.5mm とした。Ra 値は各試片の中央部の 1 箇所から計測し，各水準につき 3 試片測定を行った。

4.3 結果と考察

Fig. 4.1 に，各種金属化合物処理後の外観を示す。CrA および CuA 処理については茶色に，FCL 処理では黒色に着色された。TL 処理および TTI 処理については，若干の黄色味を帯びた色となった。Fig.4.2 に，金属化合物処理後に塗装を施した試片の外観を示す。本研究では，半透明な仕上がりが付与される含侵形木材保護塗料を用いて試験を行ったため，金属化合物による木部の着色は塗装後の色の発色に影響を及ぼすことが確認された。木部塗装では茶色や黒色をはじめさまざまな色を用いて着色されるため，これらの金属化合物処理の実用化を検討する際には，適応可能な色の範囲を明らかにすることが必要になると考えられる。

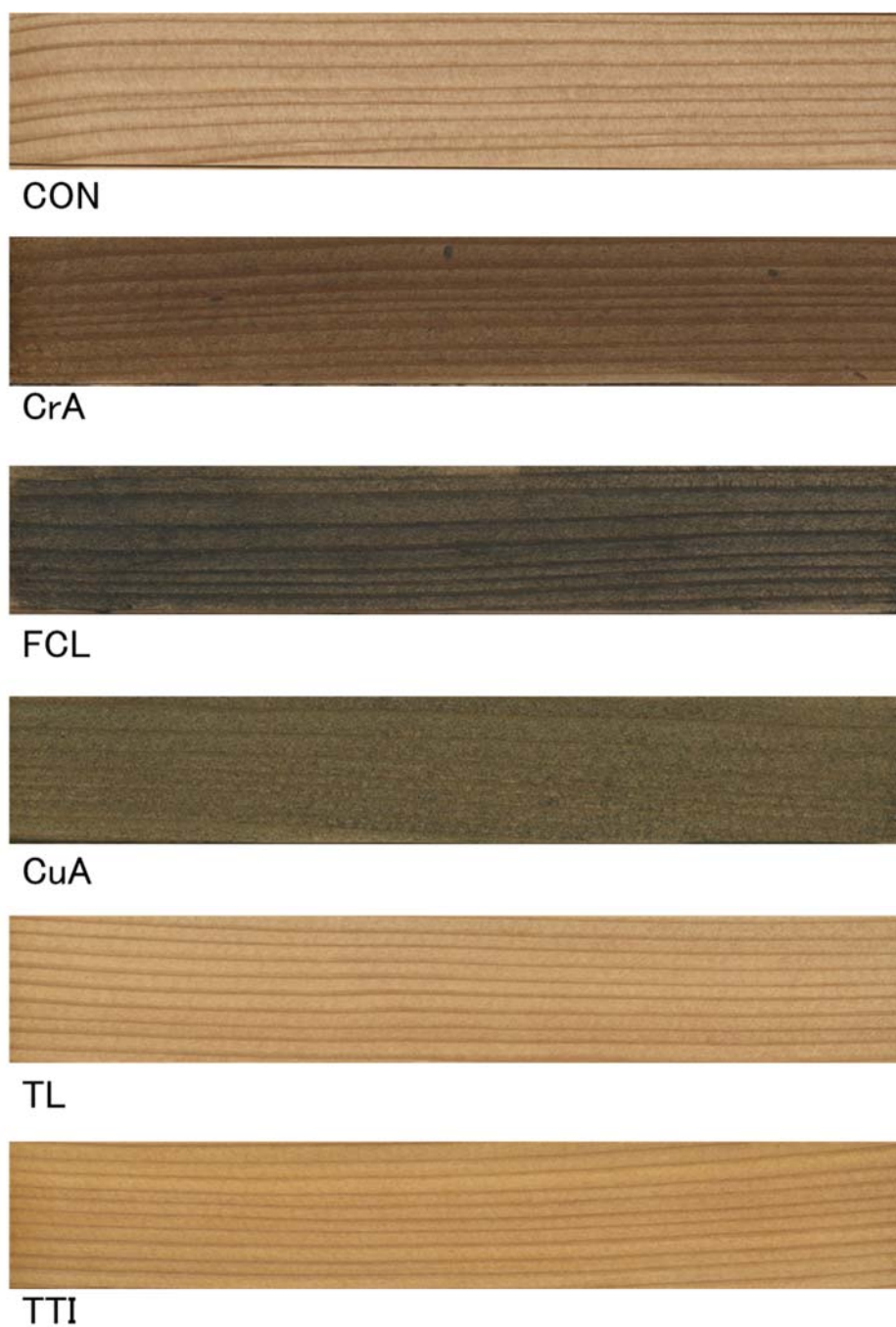


Fig. 4.1 Appearance of chemically treated wood surfaces

Legend: CON: Control; CrA : Chromic acid treatment; FCL : Ferric chloride treatment; CuA : Copper monoethanolamine treatment; TL : Titanium lactate treatment; TTI : Titanium (triethanolaminato) isopropoxide treatment.

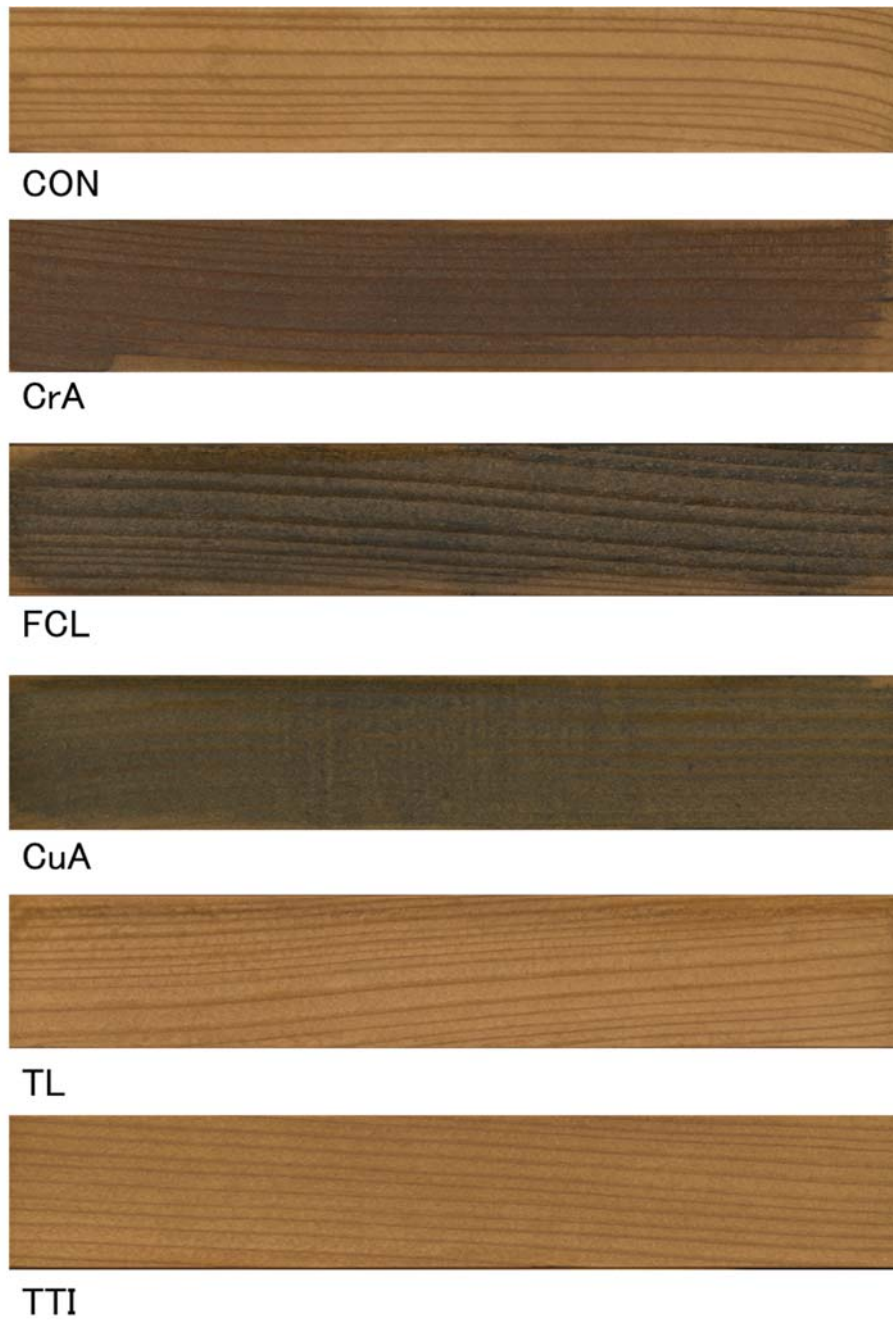


Fig. 4.2 Appearance of an semitransparent coating on chemically treated wood specimens

Legend: CON: Control; CrA : Chromic acid treatment; FCL : Ferric chloride treatment; CuA : Copper monoethanolamine treatment; TL : Titanium lactate treatment; TTI : Titanium (triethanolaminato) isopropoxide treatment.

Fig. 4.3 に、各種金属化合物処理を行った試片における（塗装なし）、促進劣化処理に伴う Ra 値の変化を示す。未処理（CON）については、250 時間経過後から徐々に Ra 値が変化し、1000 時間経過後には平均値で約 40 前後まで増加した。チタン化合物である TL, TTI については未処理と同様の傾向を示し、処理の効果が見られなかった。一方、CrA, FCL および CuA 処理した試片の表面は、Ra 値の増加が幾分抑えられる傾向を示した。

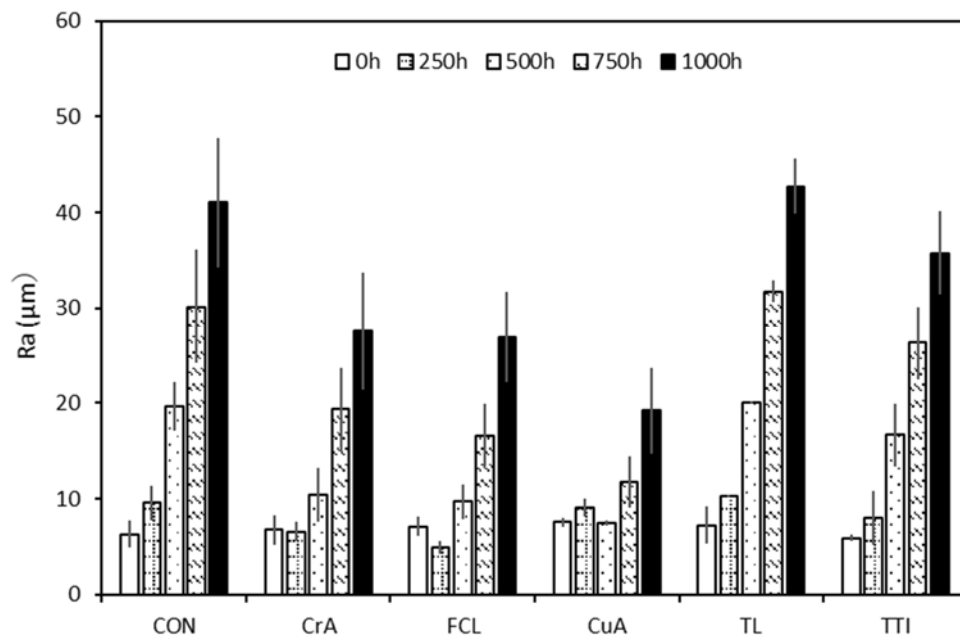


Fig. 4.3 Average surface roughness of chemically treated wood surfaces during 1000 h of artificial weathering

Legend: CON: Control; CrA : Chromic acid treatment; FCL : Ferric chloride treatment; CuA : Copper monoethanolamine treatment; TL : Titanium lactate treatment; TTI : Titanium (triethanolaminato) isopropoxide treatment; Error bars : Standard deviations.

Fig. 4.4 に、金属化合物を用いた表面処理後に、塗装を施した試片における、促進劣化処理に伴う Ra 値の変化を示す。塗装を施した試片の Ra 値の変化は、塗装なしの試片に比べて、顕著に金属化合物処理の有無が Ra 値の変化に差異をもたらした。クロム、鉄、銅化合

物を用いた CrA, FCL および CuA 処理については, 促進劣化処理 1000 時間までの Ra 値の変化が, 未処理である CON と比較して低い値で推移した。特に, 銅化合物を用いた CuA 処理については, 促進劣化処理 1000 時間後の Ra 値が暴露前とほとんど同程度の値であった。

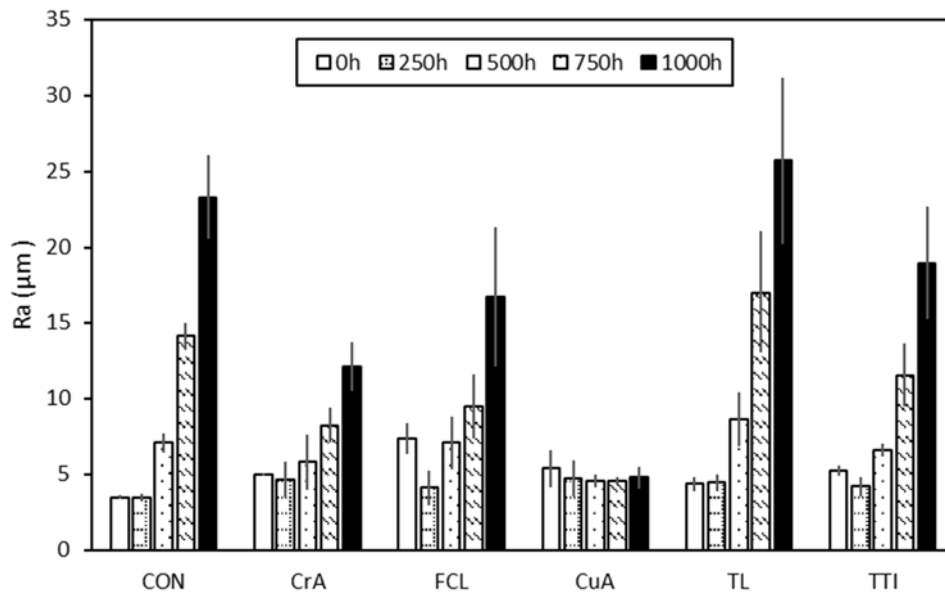


Fig. 4.4 Average surface roughness of coated wood surfaces with inorganic surface treatments during 1000 h of artificial weathering

Legend: CON: Control; CrA : Chromic acid treatment; FCL : Ferric chloride treatment; CuA : Copper monoethanolamine treatment; TL : Titanium lactate treatment; TTI : Titanium (triethanolaminato) isopropoxide treatment; Error bars : Standard deviations.

Fig. 4.5 に, 塗装後の試片における促進劣化処理 1000 時間後の外観の様子を示す。未処理である CON については, 晩材部における繊維方向の微細な割れ, 早晩材の境界における深い割れ, 早材部における不規則な方向に発達した深い割れが観察された。CrA 処理と CuA 処理については, 晩材部における微細な割れや早晩材の境界における割れが観察されたが

CON と比較すると割れの程度は小さい傾向を示した。FCL 処理については、他の処理とは異なる傾向を示し、表面の塗膜および顔料が全体的に脱落し、暴露面全面に微細な割れが観察された。FCL 処理が他の処理と異なる傾向を示した理由の一つとして、鉄イオンが関与するフェントン反応により、暴露面表層にヒドロキシラジカル等の活性種が生成し塗膜の劣化を促進させた可能性が考えられる[94]。Chang らは、鉄化合物を用いて処理された木材は、紫外線照射に伴い発生する細胞壁の劣化が軽減されることを報告しており、鉄化合物と木材成分との錯体形成が光安定化に寄与した可能性を指摘している[95]。一方、Evans らは鉄およびクロム化合物で処理した単板を屋外暴露に供し、壁孔の微細な割れなどを計測した結果から、屋外環境のように、光照射とともに雨水等の水分の負荷がかかる環境においては、鉄化合物による木材の処理は、光安定化の効果がほとんど得られないことを報告しており、この理由として、鉄化合物が水分により溶脱しやすいからではないかと推測している[96, 97]。本試験においては、鉄化合物処理を施した後に塗装を行うことで、塗装により鉄化合物の溶脱が抑えられて木材や塗料の耐候性能が向上する効果を期待したが、結果として鉄化合物処理は、塗料に対して劣化を促進する方向に作用する可能性が示唆された。この知見は、本論文の目的とは異なるが、木材の利用の際に比較的多く観察される鉄汚染は、変色の問題だけでなく、塗装や木材の耐候性能への影響という観点からも注意が必要となる可能性を示すものであると考えられた。

これらの表面粗さの測定結果と外観の観察結果から、銅化合物を用いた CuA 処理は、既往の研究において光安定化効果が高いとされる CrA 処理と同様に塗装面の微細な割れが抑制され、耐候性能の向上に有効であることが示された。

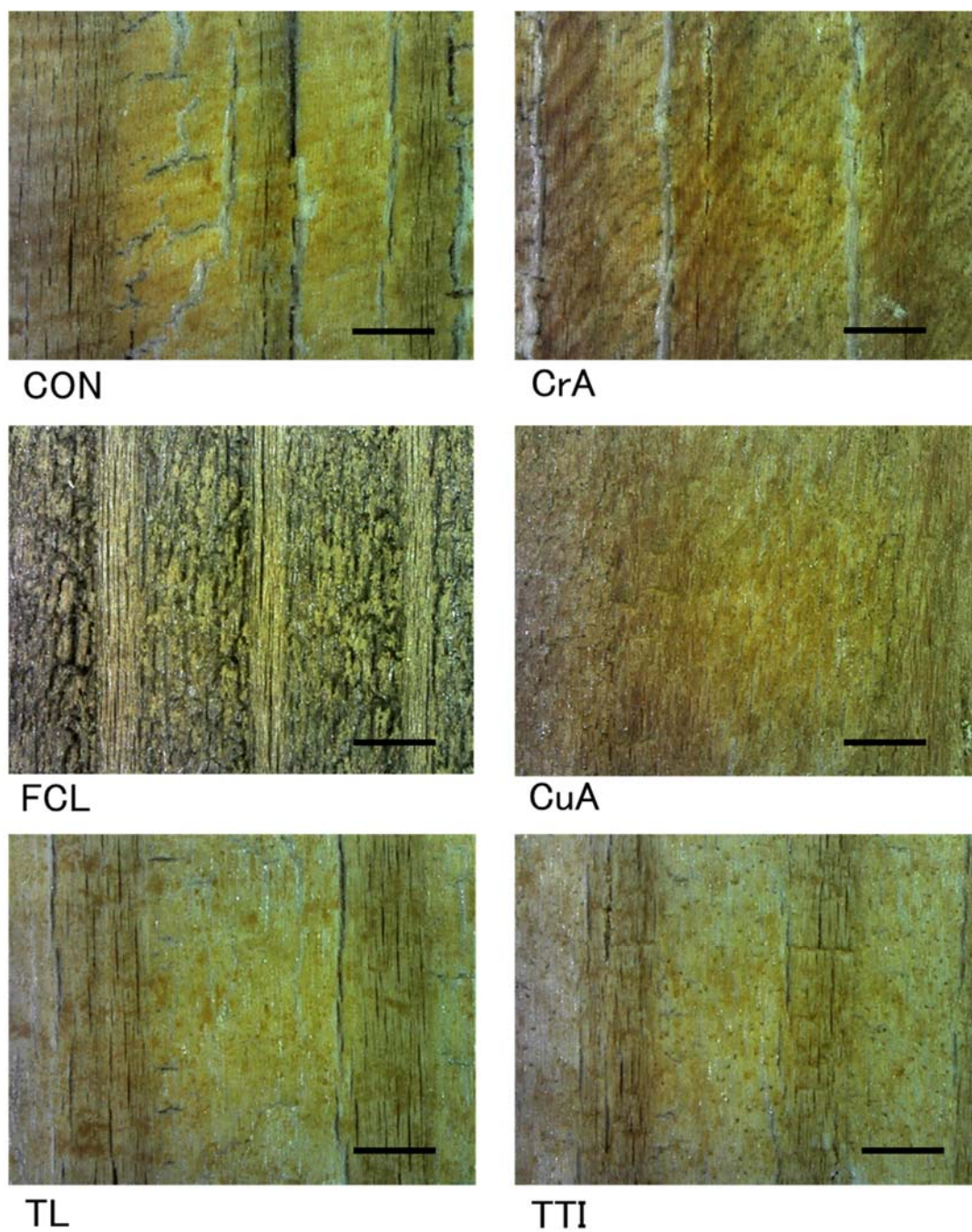


Fig. 4.5 Appearance of coated wood surfaces after 1000 h of artificial weathering

Legend: CON: Control; CrA : Chromic acid treatment; FCL : Ferric chloride treatment;
 CuA : Copper monoethanolamine treatment; TL : Titanium lactate treatment; TTI :
 Titanium (triethanolaminato) isopropoxide treatment; Bar : 1 mm.

4.4 小括

本章では、処理の容易性と木材に対する光安定化効果の発現という観点から、金属化合物処理に着目し、含侵形木材保護塗料の耐候性向上に寄与する処理溶液の探索を行った。処理溶液として、鉄、銅、チタン化合物を用い、比較としてクロム酸処理を用いて検討を行った。促進耐候性試験を用いて耐候性評価を行った結果、金属化合物の種類によって塗装面の劣化の程度に差異が認められるとともに、銅モノエタノールアミンの水溶液については、塗装面の割れが大きく抑制される結果が得られた。鉄化合物については、塗装のみの試験体よりも塗装面の劣化が増加する傾向を示し、鉄イオンが関与するフェントン反応により、塗装面にヒドロキシラジカル等の活性種が生成し、劣化を促進させた可能性が示唆された。

本結果から、塗装木材の耐候性向上には、銅モノエタノールアミン水溶液を用いた表面処理が適していると判断し、次章において、処理溶液の濃度の影響および木材に対する光安定化効果について検討を行う。

第 5 章 銅モノエタノールアミン水溶液を用いた木材の表面処理による塗装木材の耐候性向上効果

5.1 はじめに

第 4 章における検討において、銅モノエタノールアミン水溶液を用いて木材表面層を処理することで (CuA 処理)、促進耐候性試験に伴う算術平均粗さ値 (Ra 値) の変化が抑えられる結果が得られ、加えて目視による塗装面の観察からも、塗装後の耐候性向上に効果が得られる可能性が示唆された。銅系の化合物は、耐朽性能を高めるための木材保存処理剤として現在多く使用されており、既往の研究においても銅系薬剤で加圧注入処理された木材は、光安定性が高まることや[33, 34, 37, 98–100]、塗装後の耐候性向上に寄与することが報告されている[31, 32]。しかしながら、これらの報告は銅系の薬剤を加圧注入処理した系に限定されており、本研究で対象としたように、塗布による表面処理として銅系化合物を用いたときの耐候性向上効果に関しては十分な知見が得られていない。

そこで本章では、CuA 処理が塗装後の耐候性向上効果に及ぼす影響に関する知見を深めるため、CuA 処理が木材の光安定化に及ぼす効果および処理濃度の影響について、従来から耐候性向上効果が高いと考えられているクロム酸処理と比較して検討を行った[101]。

5.2 試験方法

5.2.1 供試材料

塗装基材には、人工乾燥されたカラマツ (*Larix Kaempferi*) 心材柱目板を用い、2 種類の形状の試片 (単板と木板) を作製した。単板試片は、促進劣化処理過程における木材表面の化学的な変化を FTIR を用いて調べるために使用した。木板試片は、塗装後の耐候性能を調べるために使用した。

単板の作製にはマイクロトーム (SM2000R, ライカ) を用い、刃物にはフェザー製の A35 を用いた。カラマツ材を 2 週間蒸留水に浸漬した後、マイクロトームにより 100mm (L) ×

20mm (R) × 100 μ m (T) × の寸法に切り出した。作製した単板試片は、20°C65%RH の条件で2週間養生した。

木板試片は、150mm (L) × 25mm (R) × 10mm (T) の寸法に加工し、20°C65%RH の恒温恒湿室で6ヵ月間養生した。木板試片の塗装面(柀目面)は化学処理の前に超仕上げ鉋(丸中鉄工所)を用いて平滑化した。

5.2.2 単板および木板の化学処理

銅モノエタノールアミン (CuA) 溶液の調製には、水酸化銅 (関東化学)、モノエタノールアミン (関東化学) および蒸留水を用いた。銅とモノエタノールアミンのモル比は 1 : 4 とした。クロム酸 (CrA) 溶液には、六価クロム (関東化学) と蒸留水を用いた。CuA と CrA 溶液は両者ともに、1.00, 0.50, 0.25M の濃度 (金属元素換算) を調製した。

単板と木板試片表面への CuA および CrA 溶液の塗布には、第4章と同様に、エアブラシ (HP-BP, アネスト岩田) を用いた。単板試片には 0.25M の溶液を用い、木板試片には 1.00, 0.50, 0.25M の溶液を用いた。また、未処理の試片も併せて準備した。各処理につき、単板試片については4枚、木板試片については3枚作製した。CuA および CrA 溶液の塗布量は、80 mL/m² とした。塗布後の試片は、20°C65%RH の恒温恒湿室において1週間養生した。その後、単板試片については下記 5.2.4 に記す促進耐候性試験に供し、木板試片については、下記 5.2.3 に記す塗装を施した。

5.2.3 塗装

塗料には第4章と同様に市販の茶色の顔料を含む含侵形木材保護塗料 (油性, アルキド樹脂系塗料) を用いた。この塗料の固形分量は 28% であった。塗装条件は塗布回数 : 2回, 塗布量 : 80g/m² とし、暴露面のみ塗装を施した。塗装後、2週間 20°C65%RH の恒温恒湿室において養生し、その後促進耐候性試験に供した。

5.2.4 促進耐候性試験

促進劣化処理には促進耐候性試験機（NX75，スガ試験機）を用いた。JIS K 5600-7-7に順じた処理サイクルを採用し，18分間の水スプレーの噴霧を含む2時間の光照射を1サイクルとした。放射照度は $60\text{W}/\text{m}^2$ （波長300～400nmにおいて），ブラックパネル温度は $63^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ とした。

単板試片における促進劣化処理は200時間まで行い，暴露前，24，50，100，150時間後にFTIRによる分析を行った。なお，促進劣化処理を200時間実施後には，単板試片の割れによる損傷がありFTIRスペクトルを得ることが困難であったため，ここでは150時間までの測定結果で考察する。塗装した木板試片の促進劣化処理は1000時間まで行い，暴露前および250時間経過ごとに塗装面の評価を行った。

5.2.5 赤外分光（FTIR）分析

FTIR分析は，促進劣化処理に伴う化学処理および未処理材表面の化学変化を比較するために実施した。FTIRスペクトルは，ATR（コンタクトサンプラー，スペクトラテック）を取り付けた赤外分光光度計（FTIR4200，日本分光）を用いて取得した。ATRのプリズムとしてセレン化亜鉛（ZnSe）を用いた。スペクトルの取得範囲は $4000\text{-}700\text{cm}^{-1}$ ，入射角45度，反射回数12回，解像度は 4cm^{-1} ，積算回数は64回とした。得られたスペクトルは，FTIR付属のソフトウェアを用いてATR補正を行った。

5.2.6 表面粗さ測定

表面粗さ測定は，第4章と同様に，促進劣化処理による塗装面の劣化を定量的に評価するために行った[93]。塗装表面のプロファイルは，スポットサイズ $40\mu\text{m}$ のレーザーセンサー（LJ-G030，キーエンス）を用いて取得した。各プロファイルは，木目に対して垂直に

取得し、サンプリング長さは 11mm とした。各プロファイルから、JIS B 0601 に従い、ソフトウェア (KS-Analyzer, キーエンス) を用いて算術平均粗さ (Ra 値) を算出した。カットオフ波長は 2.5mm とした。Ra 値は各試片につき中央部 1 箇所、各水準につき 3 試片測定した。

5.2.7 接触角測定

接触角の測定には、協和界面科学製の接触角計 (DMs-400) を用い、塗装面の劣化に伴う耐水性の詳細な変化を評価するために行った。プローブ液体には蒸留水を用いた。暴露前および暴露後の塗装試片を接触角計のステージに設置し、試片の早材部に 1 μ L の液滴を載せた。滴下後 60 秒後の画像を記録し、液滴の両側の接触角を平均化した値を算出した。接触角測定は、20°C65%RH の恒温恒湿室内で行い、各条件につき 3 試片、1 試片あたり 3 箇所行った。

5.2.8 電子顕微鏡 (SEM) 観察

塗装面の観察には、SEM (JSM-5310LV, 日本電子製) を用い、加速電圧 5kV の条件で記録した。塗装試片から 5×5mm² の小試片を切り取り、液化ガス (パスフリーザー, 松波ガラス工業) を用いてこの小試片を凍結した後にマイクロトームを用いて木口面を切り出した。この方法により、暴露により劣化し、脆弱になった塗装面の木材組織をきれいに切り出すことができた。これらの試片はスパッタコーター (JFC-1100, JEOL) を用いて金蒸着を行った後、SEM 観察を行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 木材表面の化学成分の変化

Fig. 5.1 に、未処理単板および 0.25M の CrA と CuA 溶液で表面処理した単板 (以下、そ

それぞれ CrA 処理単板と CuA 処理単板とする) の FTIR スペクトルを示す。また、Table 5.1 に、 1800 cm^{-1} から 800 cm^{-1} の指紋領域における主要な赤外吸収ピークを示す[102–104]。CrA 処理単板では、未処理単板と比較して 1731 cm^{-1} と 1250 cm^{-1} におけるピーク強度の低下が見られ、この変化はヘミセルロースやリグニンの改質によるのではないかと推測された。また、CrA 処理単板における 1731 cm^{-1} から 1250 cm^{-1} の範囲においては、ピーク形状の変化が観察された。CrA 処理に関する既往の研究では、この範囲におけるピーク形状の変化として、 1590 cm^{-1} 付近のピーク強度の増加、および 1508 cm^{-1} のピーク強度の減少が CrA 処理の特徴的な変化として観察されている[28, 105, 106]。しかしながら、本試験の条件ではこれら既往の CrA 処理で観察されているピーク形状の変化は、はっきりとは観察されなかった。Michell は、木材の CrA 処理に関する化学的な変化の理解を深めるために、グアヤコールをリグニンのモデル化合物に用いて、グアヤコールとクロム酸溶液との反応に伴う赤外吸収スペクトルの変化について報告している[106]。彼は、六価クロムとグアヤコールのモル比が 1 の時には、上述した赤外吸収スペクトルの特徴的な変化が観察され、このモル比が 0.5 かそれ以下のときには明瞭な変化が観察されなかったと報告している。これらの知見から、既往の研究と本試験条件における 1730 から 1530 cm^{-1} の範囲での赤外吸収スペクトルの変化の差異は、表面処理に用いた CrA 溶液の濃度の違いによるものと推測された。CuA 処理単板では、未処理単板と比較して、 1731 cm^{-1} 付近の吸収ピークが低下し、 1595 cm^{-1} の吸収ピークの増加が観察された。これらの変化は、カルボキシル基がカルボキシレートアニオンに変化し、銅と塩を形成したためではないかと推測された[107]。CuA 処理単板では、 1250 cm^{-1} の吸収ピークの減少もまた観察され、銅の存在がヘミセルロースもしくはリグニンの振動吸収に影響を及ぼしたと推測された。

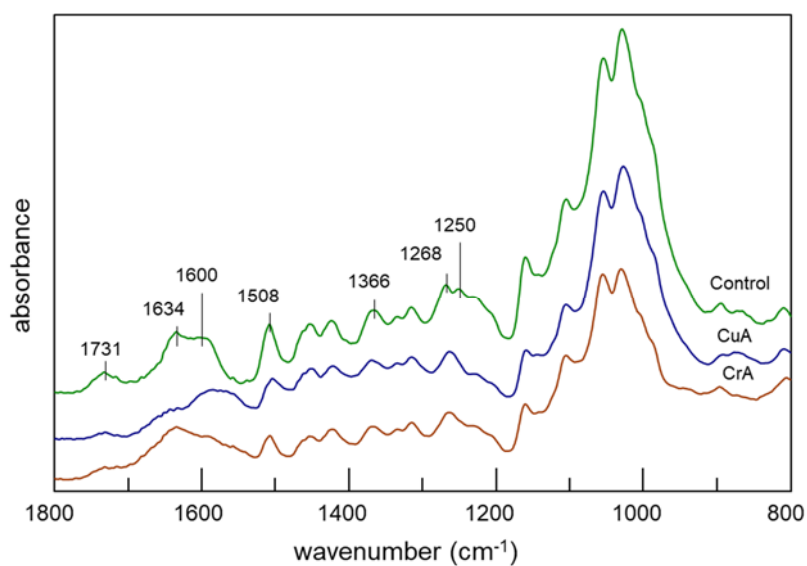


Fig. 5.1 FTIR spectra of untreated and chemically treated wood surface before weathering

Legend: Control : untreated veneer; CrA : Chromic acid treatment (0.25 M); CuA : Copper monoethanolamine treatment (0.25 M).

Table 5.1 Assignment of infrared absorption bands

band cm ⁻¹	Assignment	Reference
1731	C=O stretching vibration of acetyl and carboxyl in hemicellulose	a
1634	H-O-H deformation vibration of adsorbed water and C=O stretching vibration in lignin	a
1600	Benzen ring stretching vibration in lignin	a
1595	Carboxylate anion	b
1508	Benzen ring stretching vibration in lignin	a
1366	CH bending vibration in cellulose and hemicellulose	a
1268	Guaiacyl ring breathing with C-O stretching	a, c
1250	Guaiacyl ring breathing with C-O stretching and C-O stretching vibration of acetyl in hemicellulose	a, c

a : Harrington et al. (1964)

b : Degroot (1985)

c : Collier et al. (1992)

Fig. 5.2 に、未処理単板、CrA 処理単板および CuA 処理単板における、促進劣化処理 150 時間までの赤外吸収スペクトルの変化を示す。1800 から 800 cm^{-1} の指紋領域において明瞭な変化が見られたのはリグニンに由来する吸収ピークに帰属される 1508 cm^{-1} と 1268 cm^{-1} であった。未処理単板におけるこれらのピークは 50 時間後には消失し、この促進劣化処理 50 時間という短期間の間におけるリグニンの光劣化は、Anderson らにも報告されており、先行研究とも矛盾のない結果と考えられる[108]。また、Evans らは、4 時間の屋外暴露においても木材表層のリグニンに由来する赤外吸収ピークの低下が起こることを報告している[109]。先行研究の知見だけでなく本試験の結果からも、無処理木材の表層に存在するリグニンは、光照射と水に曝されることで速やかに変質すると言える。CrA 処理単板と CuA 処理単板についても、促進劣化処理 50 時間の間に 1508 cm^{-1} の吸収ピークの減少が観察されたが、未処理単板と比較すると若干ピークの減少傾向が緩やかであった。また、CuA 処理単板については、促進劣化処理 50 時間後においても 1508 cm^{-1} の吸収ピークははっきりと確認できるほどに残存していた。

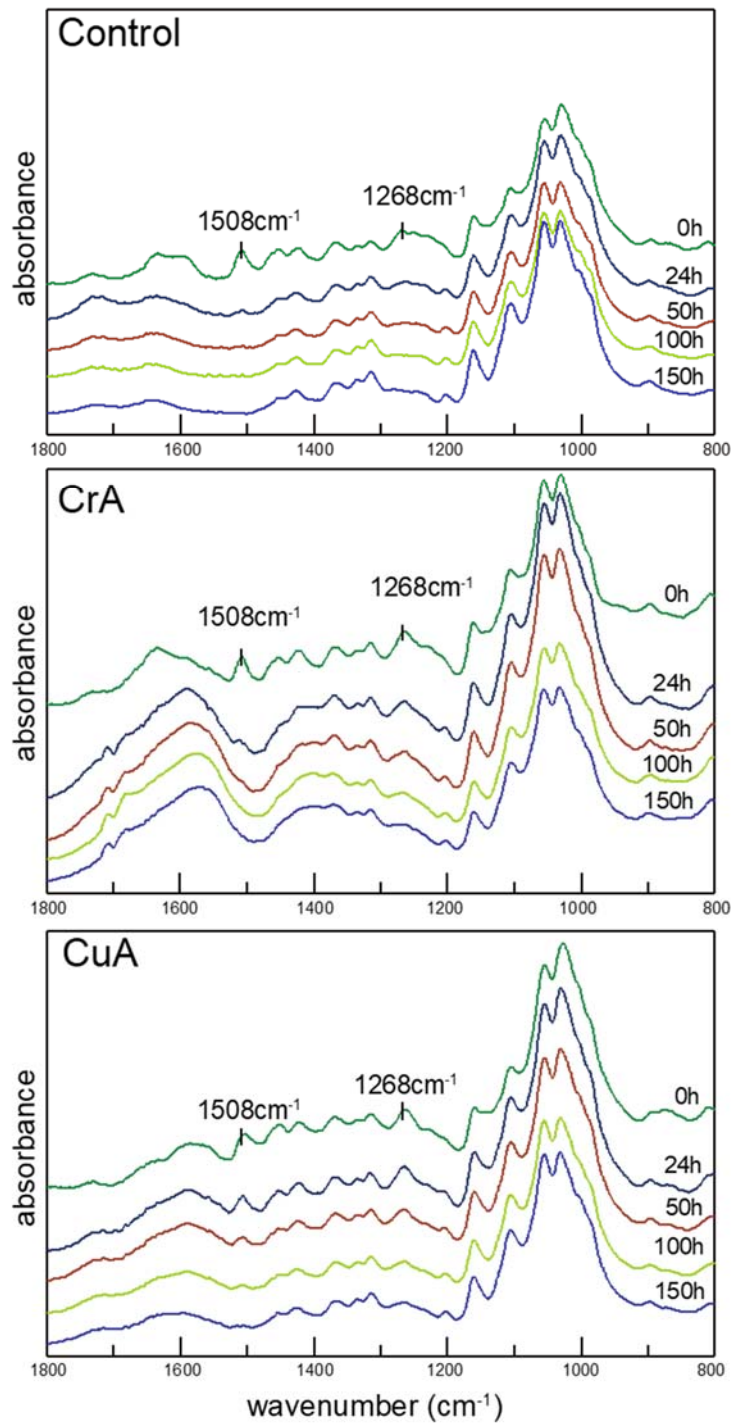


Fig. 5.2 FTIR spectra of untreated and chemically treated wood surfaces during 150 h of artificial weathering

Legend: Control: Untreated veneer; CrA: Chromic acid treatment (0.25 M); CuA: Copper monoethanolamine treatment (0.25 M).

単板表層のリグニンの劣化速度を詳細に比較するために、光劣化の影響を受けにくいと考えられる炭化水素由来の 1370 cm^{-1} を基準にして、 1508 cm^{-1} のリグニン由来ピークとの相対比 ($1508/1370\text{ cm}^{-1}$) を算出し、リグニンの劣化の程度の比較を試みた[110]。Fig. 5.3 に、未処理単板、CrA 処理単板および CuA 処理単板における、促進劣化処理 150 時間までの相対比 ($1508/1370\text{ cm}^{-1}$) を示す。促進劣化処理前については 3 条件ともに相対比は同様の値であり、このことは処理の有無に寄らずリグニンは同程度存在していたことを示している。未処理単板については、促進劣化処理 50 時間までに急激に相対比が低下し、これはリグニンの劣化が速やかに起こったものと推測された。一方、CrA 処理単板と CuA 処理単板については未処理単板とは異なる減少傾向を示した。CrA 処理単板の相対比は、24 時間経過後までに若干の低下が見られたが、その後一定の値で推移した。CuA 処理単板の相対比については、24 時間経過後から徐々に低下していく傾向を示した。これらの結果から、CuA 溶液の塗布による処理は、CrA 処理と同様に、木材表層の光安定化に効果があると考えられた。また、この FTIR の結果から、CuA 溶液と CrA 溶液ではリグニンの劣化に対する処理の効果が異なる可能性も示唆され、この差異は、リグニンに対する銅とクロムの反応形態が異なるためではないかと推測された。

木材表層を六価クロム溶液により処理すると、リグニンの酸化および改質が引き起こされることが報告されている[27, 105, 106]。さらに、この処理により耐水性が高まることも報告されている[27, 28]。Schmalzl らは、六価クロムによる木材表層の光安定化に対する理解を深めるために、リグニンのモデル化合物 (guaiacol と 2,6-dimethoxyphenol) と六価クロムの反応について詳細に調べている。彼らの研究によると、リグニンとクロムの反応によって三価のクロムとキノンの錯体が形成されることが示唆されており、彼らはこの構造が紫外線吸収剤や酸化防止剤として働き木材表層の光劣化を抑制しているのではないかと推測している[29, 30]。これらの知見から、Fig. 5.3 の CrA 処理単板における、促進劣化処理 24 時間以降の安定した相対比の推移は、クロムの存在により木材表層のリグニンが光安定

化され、その効果が促進劣化処理 150 時間後においても持続したためと推測された。

銅系の化合物を用いて木材を処理すると、銅のカチオンが木材中のアニオン（例えば、カルボキシレートアニオン）と結合して錯体を形成するのではないかと考えられている[107, 111, 112]。Ruddick らは、バニリンをリグニンのモデル化合物に用いてモノエタノール水溶液および銅との反応生成物の構造を調べ、両者の反応生成物として水不溶性銅錯体が生成することを報告し、それらの結果から、銅アミン水溶液を用いて木材を処理した際にも、リグニンと銅アミンの錯体が形成されるのではないかと推測をしている[112]。また、Deka らは、CuA 溶液で加圧注入した処理材の電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行い、CuA 処理材は未処理材と比較して紫外線照射に伴うフリーラジカルの発生が低いことを報告している[37]。リグニンによる紫外線の吸収はフリーラジカルの生成を引き起こし、これらの光誘起によるラジカル反応は光劣化の初期段階に関与していると考えられている[44, 113]。これらの知見を基に考察すると、リグニンのフェノール性官能基は CuA との反応によりフェノレートを生成し、この構造がフェノキシラジカルの発生やリグニンの低分子化を抑制した可能性が考えられる[36, 37, 98, 114]。また、Cu(II)-Cu(I)の光酸化還元反応もフリーラジカルの消去に寄与し、リグニンの光安定化に関与している可能性も考えられる[37]。FTIR を用いて分析した結果から、CuA 処理単板表面のリグニンは、促進劣化処理 150 時間間に徐々に減少していく傾向を示した。この理由としては、光安定性に寄与する銅の残存性が関与しているのではないかと考えられた。塗装面のウェザリングに伴う銅残存量の変化や、より固着性の高い処理方法を開発することは、さらなる耐候性向上を図る上で検討する価値があると考えられた。

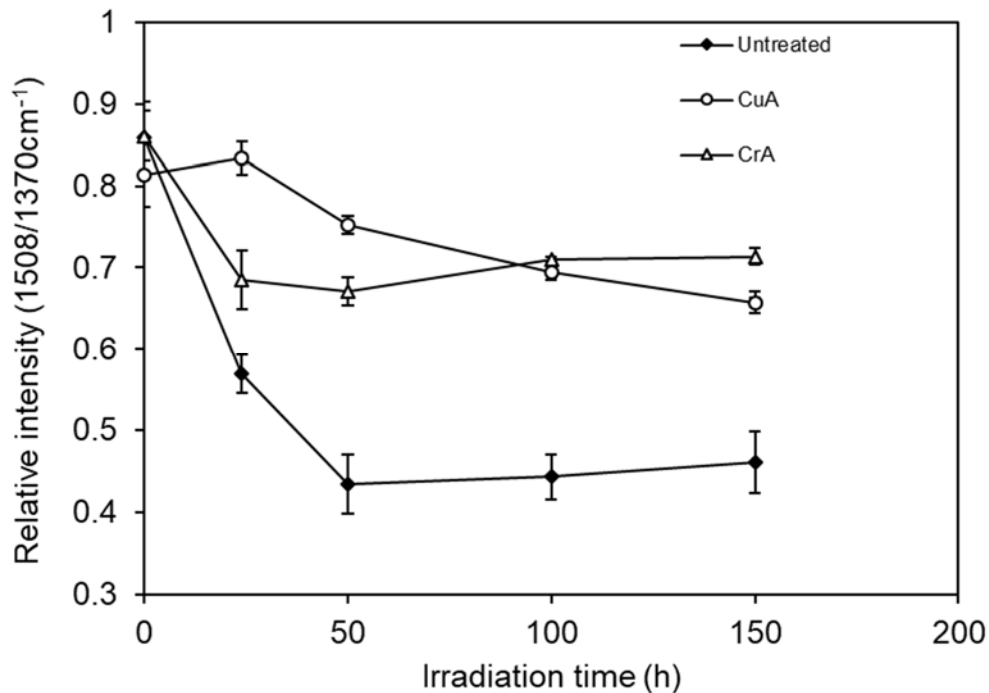


Fig. 5.3 Changes in the average peak intensity of the absorption at 1508 cm^{-1} during 150 h of artificial weathering

Legend: Untreated: Untreated veneers; CrA: Chromic acid treatment (0.25 M); CuA: Copper monoethanolamine treatment (0.25 M); Error bars: Standard deviations.

5.3.2 塗装後の耐候性能

Fig. 5.4 に、塗装した木板試片における、促進劣化処理 1000 時間の間の Ra 値の変化を示す。なお、CON, CrA 0.50 M および CuA 0.50 M の結果については、第 4 章と同じデータである。コントロール試片 (塗装のみ) の Ra 値は、促進劣化処理時間の増加とともに徐々に増加した。塗装の前に化学処理を行った試片のうち、0.25M の溶液による CuA 処理、1.00, 0.50, 0.25M の溶液による CrA 処理試片については、促進劣化処理 500 時間後から値が増加した。一方、1.00, 0.50M の溶液による CuA 処理試片の Ra 値については、促進劣化処理 1000 時間の間にほとんど変化が見られなかった。

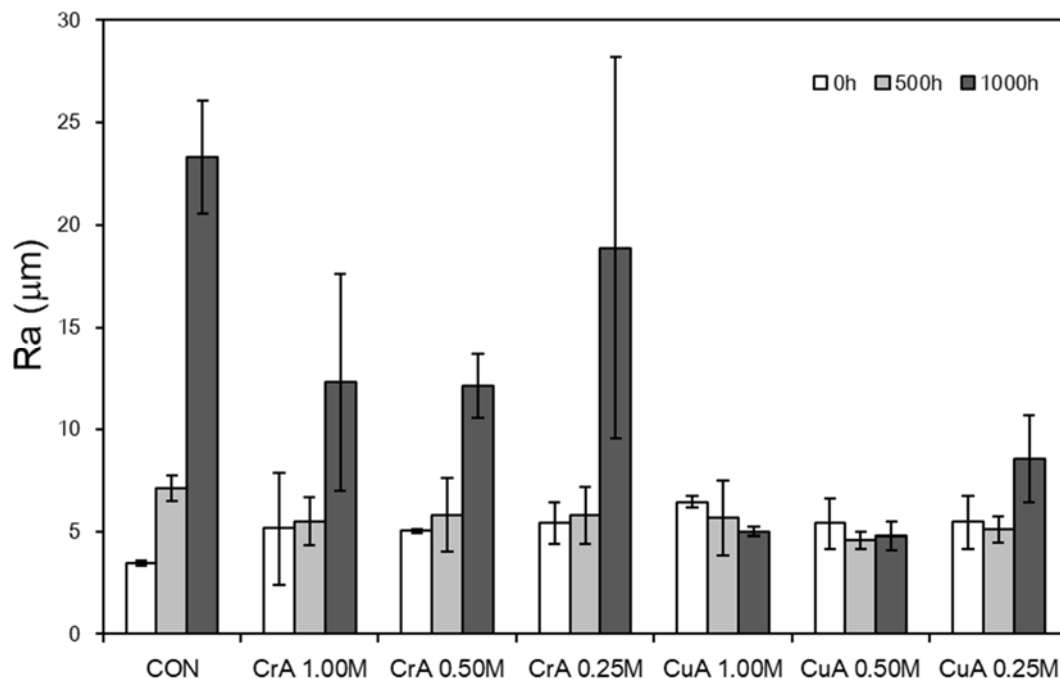


Fig.5.4 Average surface roughness of coated wood surfaces during 1000 h of artificial weathering

Legend: CON: Control (only stained); CrA: Chromic acid treatment; CuA: Copper monoethanolamine treatment; 1.00, 0.50 and 0.25 M: Concentrations of chemical treatment solutions; Error bars: Standard deviations.

暴露前および促進劣化処理 1000 時間後における，塗装面と木口面の外観について， Fig. 5.5 に塗装のみの SEM 画像を， Fig. 5.6 と 5.7 に CrA と CuA 処理を行った後に塗装した試片の SEM 画像を示す。1000 時間の促進劣化処理により，コントロール試片の塗装面には，深い割れが観察された (Fig. 5.5 b)。CrA および CuA 処理試片においても，促進劣化処理 1000 時間後には塗装面に割れが観察されたが，コントロール試片で観察された割れに比べて小さい傾向を示した (Fig. 5.6)。また，コントロール試片，0.25M の溶液による CrA と CuA 処理試片では，促進劣化処理 1000 時間後には潰れた細胞が塗装表面付近に観察されたが (Fig. 5.5 c, Fig. 5.7 c,f)，1.00, 0.50M の溶液による CrA と CuA 処理試片について

では、促進劣化処理 1000 時間後においても、暴露前の形状が維持されていた (Fig. 5.7 a,b,d,e)。これらの結果から、木材表面への CuA 処理は、塗膜下の木部の微細な割れや細胞の変形の抑制に効果があり、塗装面の劣化の抑制に寄与した可能性が考えられる。また、Rasti らは、塩基性の酢酸銅を含む顔料が、油性塗料 (亜麻仁油) の光酸化を抑制することを報告している[115]。この知見を考慮すると、本研究においても、銅が塗料中の樹脂に対しても光安定化剤として働き、塗装面の割れの抑制に寄与した可能性も考えられる。

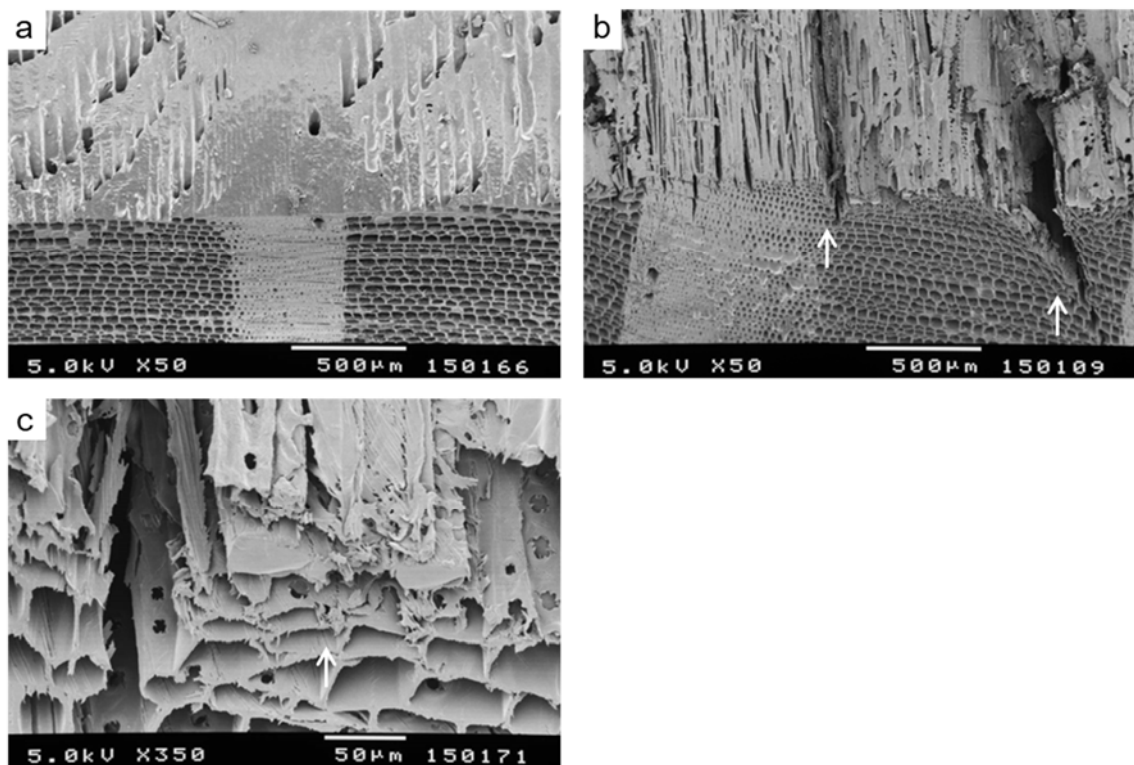


Fig. 5.5 Appearance of a wood surface with an applied semitransparent stain and corresponding end-grain surfaces

Legend: **a**: Before exposure; **b**: After 1000 h of artificial weathering; **c**: End-grain surface of photo **b**; Arrows indicate positions of deep cracks in **b** and crushed cells in **c**.

Note: Arrows indicate positions of deep cracks in **b** and crushed cells in **c**.

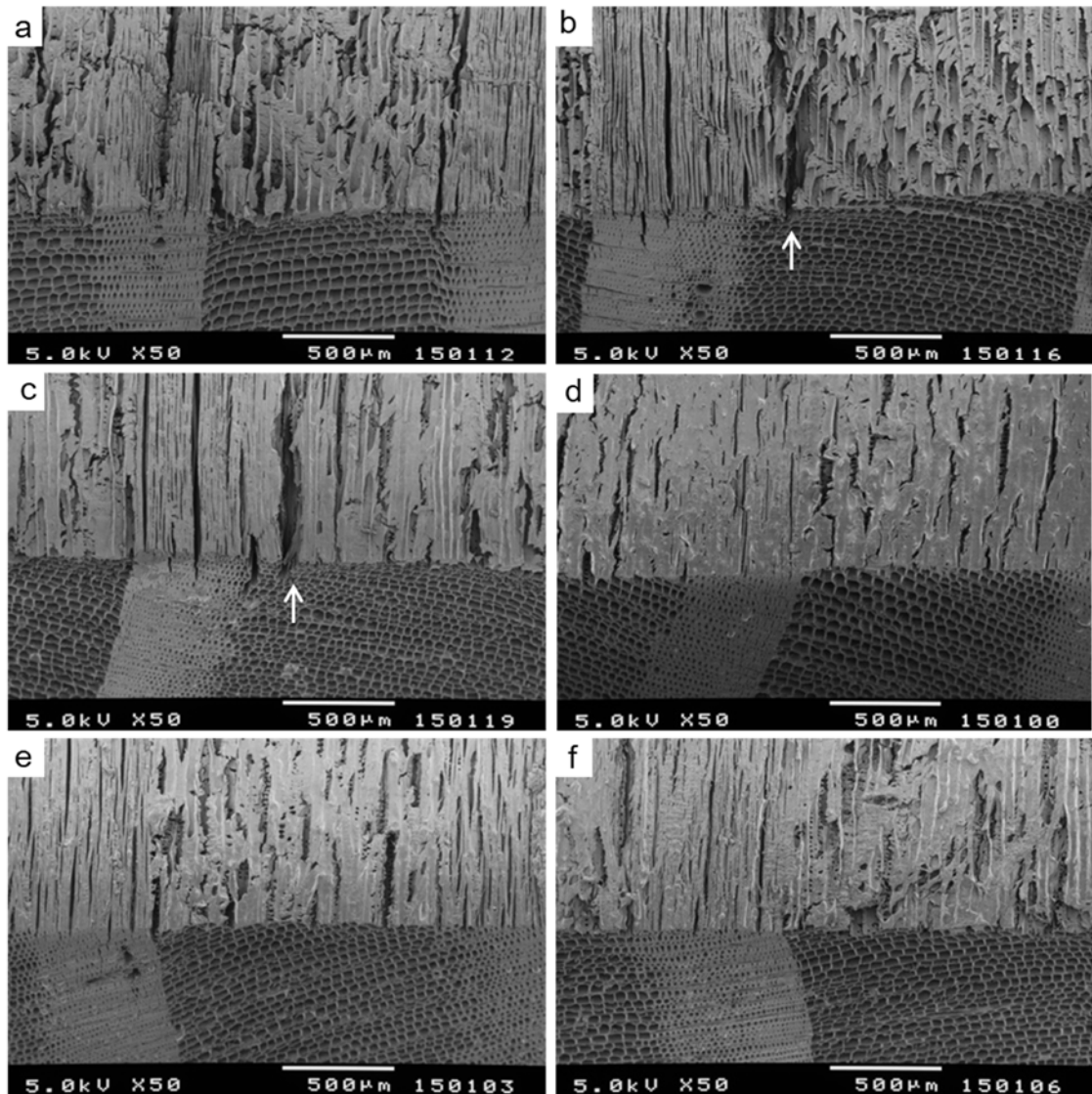


Fig. 5.6 Appearance of chemically treated wood surfaces with applied semitransparent stains and corresponding end-grain surfaces after 1000 h of artificial weathering

Legend: **a-c**: Treated with chromic acid solutions (**a** 1.00 M; **b** 0.50 M; **c** 0.25 M); **d-f** : Treated with copper monoethanolamine solutions (**d** 1.00 M; **e** 0.50 M; **f** 0.25 M).

Note: Arrows in **b** and **c** indicate positions of deep cracks

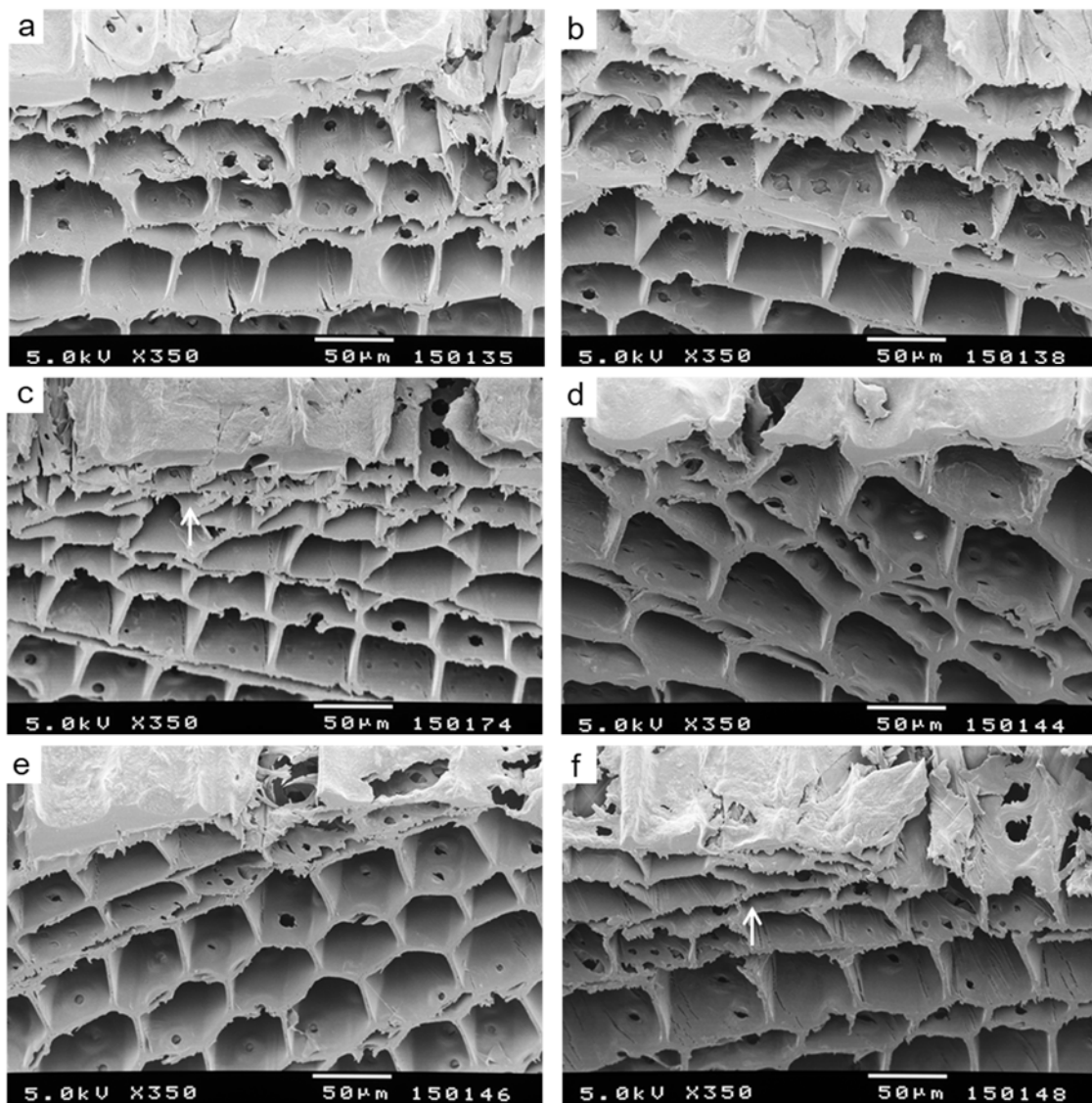


Fig. 5.7 End-grain surfaces of chemically treated wood surfaces with applied semitransparent stains after 1000 h of artificial weathering

Legend: **a-c**: Treated with chromic acid solutions (**a** 1.00 M; **b** 0.50 M; **c** 0.25 M); **d-f**: Treated with copper monoethanolamine solutions (**d** 1.00 M; **e** 0.50 M; **f** 0.25 M).

Note: Arrows in **c** and **f** indicate positions of crushed cells.

Fig. 5.8 に、促進劣化処理 1000 時間の間における、接触角の変化を示す。1.00M の CuA 溶液による処理試片における暴露前の接触角は、その他の処理に比べて低い値を示した。コ

コントロール試片の接触角は、500 時間後には急激に減少し、1000 時間経過後には 0 度となった。CrA 処理と CuA 処理による試片についても、500 時間後には撥水度の低下が観察されたが、その低下度合いはコントロール試片に比べて小さかった。促進劣化処理 500 時間後の撥水度を比較すると、CrA 処理試片においては、処理濃度の増加に伴い、接触角の値は高くなる傾向を示したが、CuA 処理については、0.5M の溶液による処理が最も高い値を示した。

接触角の減少は、主に割れや浸食による塗装面の劣化や耐水性の低下に起因する。しかし、1.00M と 0.50M の溶液による CuA 処理試片における表面粗さ測定や SEM 観察の結果からは、両者の処理は同程度の表面保護効果を有している可能性が示唆された。接触角変化におけるこの両処理の違いとして、CuA 溶液中における銅やモノエタノールアミンが塗料の化学的性質に影響を及ぼした可能性が考えられる。上述したように、1.00M の CuA 溶液で処理した試片の暴露前の撥水度は、他の処理よりも低い値を示した。本研究で使用したアルキド樹脂は酸化重合により硬化が進み、この重合を促進させるために触媒が用いられる [116]。この触媒には、有機金属が用いられており、CuA 溶液中の銅やモノエタノールアミンがこれらの触媒と反応し、塗料の硬化に影響を及ぼし、塗装表面の接触角の低下をもたらした可能性が考えられた。銅の塗料に対する影響については、さらなる検討が必要と考えられた。

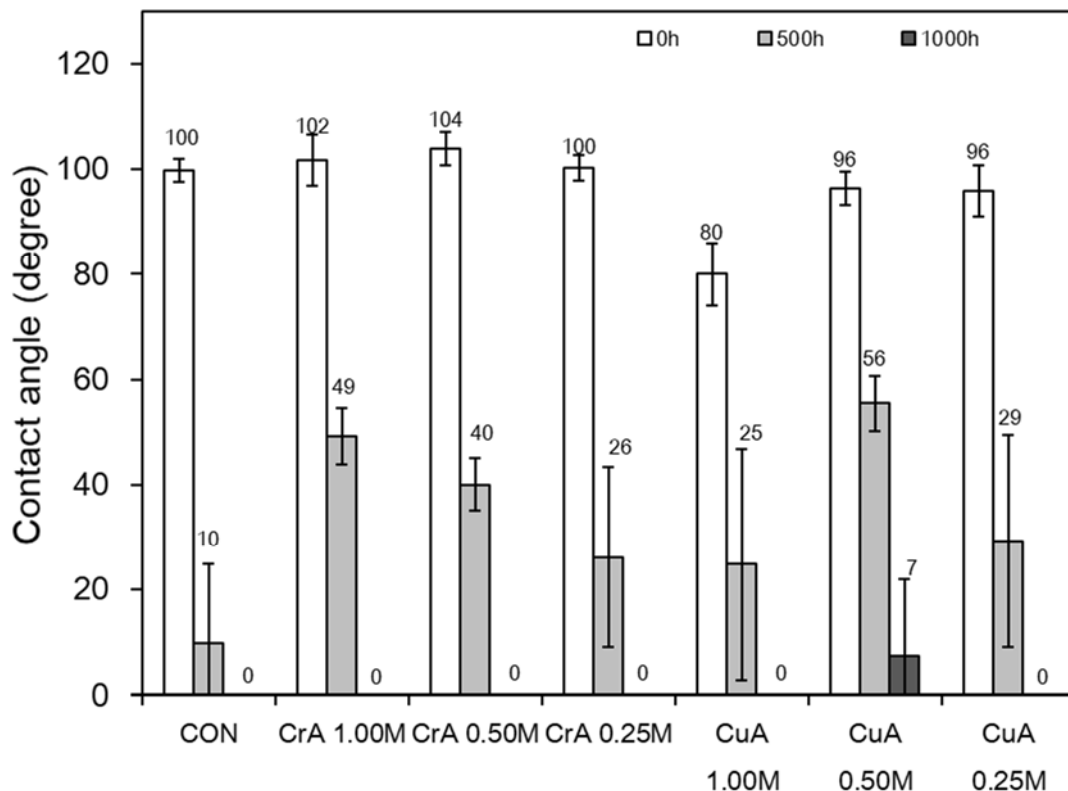


Fig. 5.8 Average contact angles of stained wood surfaces during 1000 h of artificial weathering

Legend: CON: Control (only stained); CrA: Chromic acid treatment; CuA: Copper monoethanolamine treatment; 1.00, 0.50, and 0.25 M: concentrations of the chemical treatment solutions; Error bars: Standard deviations.

5.4 小括

本章では、銅モノエタノールアミン水溶液を用いた木材の表面処理が、木材の光安定化に及ぼす効果および処理濃度が塗装後の耐候性能に及ぼす影響を促進耐候性試験により検討した。処理の効果の比較には、未処理の木材とともに、既往の研究において塗装木材の耐候性向上高効果が高いと考えられているクロム酸処理を用いた。

カラマツ単板に銅モノエタノールアミン水溶液を塗布した試験体を用いて促進劣化処理

に伴うリグニンの変化を赤外分光分析により解析した結果、リグニンの光安定性は未処理の木材より高まることが分かった。また、この効果は促進劣化処理の初期段階においてはクロム酸処理より高い傾向を示した。顕微鏡観察、表面粗さ測定（微細な割れの補評価）、水をプローブとした接触角測定（耐水性の評価）を指標に用いて、処理溶液の濃度（0.25M, 0.50M, 1.00M）と耐候性能との関係を調べた結果、銅モノエタノールアミン処理については、3種類の濃度ともにRa値の増加が抑えられ、顕微鏡観察の結果も踏まえると表面の微細な割れの抑制に効果があることが明らかになった。しかし、接触角測定の結果からは、銅モノエタノールアミン処理溶液として0.50Mの濃度を用いた時に最も接触角の低下が抑制された。なお、クロム酸処理については、処理濃度の増加とともに耐水性の維持効果が高まる傾向を示した。このことから、耐水性という観点からすると銅モノエタノールアミン溶液の濃度が高い場合には、塗料の耐候性能に負の影響がある可能性が示唆された。

以上の結果から、銅モノエタノールアミン処理は、高濃度で使用しない限り、透明な仕上がりが得られる含侵形木材保護塗料の耐候性向上に寄与する簡易な処理として利用できる可能性が示された。

第6章 総括

本論文では、半透明な仕上がりが付与される含侵形木材保護塗料により塗装された木材の耐候性能を高めることを目的とした研究を実施した。

第1章では、研究の背景と目的を示すとともに既往の研究と本研究の位置づけを示した。

第2章では、近年使用されている屋外用塗料の耐候性能を把握するために、2年間の屋外暴露試験を実施し、これらの耐候性能と塗装面の各種物性値との関係を検討した。さらに、屋外暴露試験を冬季に開始することで、塗装木材において凍結融解作用に起因する塗膜劣化の有無を調べた。その結果、塗膜の柔軟性が低く透水性が高い塗料については、凍結融解作用の影響を受けて早期の塗膜劣化を起こしやすいことを明らかにした。また、塗膜の柔軟性ととも凍結融解試験をあらかじめ実施することで、凍結融解作用に起因する塗膜の早期劣化を防止できることを示した。さらに、塗膜厚さが $20\mu\text{m}$ 以上あり柔軟性を有する塗膜を形成する塗料については、2年間の屋外暴露試験後においても塗装面の剥がれや撥水性の低下が見られない塗料も多く存在する一方で、塗膜厚さが $20\mu\text{m}$ より薄い含侵形木材保護塗料については、2年以内に徐々に塗装面の劣化が見られ、塗料単独では耐候性能の維持に課題を有していることを明らかにした。

第3章では、屋外暴露試験と比較して短期間で塗装木材の耐候性能を調べるために使用される促進耐候性試験と屋外暴露試験との相関性を検討した。特に、既往の研究において試みられていない寒冷地での屋外暴露試験と促進耐候性試験との相関性を調べた。塗装面の劣化指標として撥水度を用い、3年間の屋外暴露試験結果と2種類の促進耐候性試験との相関性を検討した結果、南向き45度での屋外暴露条件については、光照射とともにスプレー水の噴霧を繰り返す促進耐候性試験との相関性が高く、0度（水平）での屋外暴露条件については、光照射とともにスプレー水の噴霧を繰り返す処理、およびこれに凍結融解処理を加えた促進耐候性試験ともに両試験に相関性を有していたが、凍結融解処理を加えた促進耐候性試験のほうが幾分相関性の向上に寄与する傾向にあった。これらの結果から、光照射と

ともにスプレー水の噴霧を繰り返す促進耐候性試験は、寒冷地で利用される塗装木材の耐候性評価についても適応可能であることを示した。温暖な気象環境下での耐候性評価が行われてきた既往の知見と本研究の知見を総合すると、促進耐候性試験は、多様な気象環境下での耐候性評価として利用可能であると考えられた。

第4章では、第2章と第3章の検討結果を踏まえ、促進耐候性試験により、含侵形木材保護塗料により塗装された木材の耐候性向上に適した金属化合物処理方法を検討した。鉄、銅、チタン化合物の水溶液を候補に用いて検討を行った結果、銅モノエタノールアミン水溶液を木材の表面処理に用いることで、塗装後の耐候性向上に寄与することを明らかにした。

第5章では、銅モノエタノールアミン水溶液を用いた木材の表面処理の知見を深めるために、木材の光安定化に及ぼす効果および処理濃度が塗装後の耐候性能に及ぼす影響を検討した。銅モノエタノールアミン処理の効果の比較には、塗装木材の耐候性向上に効果が高いと考えられているクロム酸処理を用いた。その結果、銅モノエタノール処理による表面処理は、木材表層のリグニンの光安定化に効果があることが確認されるとともに、促進劣化処理の初期では、この効果がクロム酸処理より高い傾向にあることが分かった。銅モノエタノール水溶液の処理濃度の塗装後の耐候性能への影響を調べた結果、高い濃度を使用しない限り、含侵形木材保護塗料の耐候性向上に効果を有することを見出した。

木材の屋外利用促進を図る上で、美観の維持に係る塗装面の維持補修費用の低減は重要な課題である。木部用の塗料については、技術の日進月歩のより耐候性能の向上が図られてきたが、より耐候性能の高い製品開発を行うためには、塗装基材となる木材の改質を含めて性能を高めていくことが、維持補修費用の低減につながると考えられる。本研究では、銅モノエタノールアミン水溶液を用いて、表面処理という非常に簡易な処理で塗装木材の耐候性能を高める方法を提案した。一方で、本研究を進めている中で、データの蓄積が不十分な点、考察が不足している点もいくつか明らかになった。最後に、今後の課題として取り

上げるべき項目を述べる。

- ・ 樹種の影響

本研究ではカラマツを用いて検討を行った。実際には、さまざまな樹種が屋外環境において使用されていることから、カラマツ以外の樹種について適応した場合のデータの蓄積が必要と考えられる。金属化合物が木材に作用すると色味が起こす。これらの色の変化は塗装の際に着色を行うことである程度の調整は可能と推測されるが、経年変化による色味の変化については、知見の蓄積が必要と考えられる。

- ・ 適応可能な塗料の種類の種類

本研究では、耐候性能を高める方法として銅モノエタノールアミン水溶液を用いた方法を提案した。この溶液は、アルカリ性であり有機物質と錯体形成能を有する銅を含んでいる。本研究の中でも、処理溶液の濃度が高い場合には、塗装面の耐水性に若干の低下が認められた。本研究では、含侵形木材保護塗料として従来から多く使用されているアルキド樹脂が用いられた塗料を用いたが、近年では、水性塗料の増加とともにアクリル樹脂やウレタン樹脂を使用した塗料も使用されてきている。これらの様々な塗料を用いたときの耐候性向上効果も今後検討する必要がある。

参考文献

1. 林野庁 平成28年度 森林・林業白書. 2017
2. 仲村匡司 (1997) 木材と感性. 木材保存 23:102–110.
3. 大越誠, 山崎真吾, 古田裕三 (2013) 高齢者、若年者におけるキリおよびチーク材の視覚特性に及ぼす塗装の影響. 塗装工学 48:5–13.
4. 金井徹 (2009) エクステリア市場の現状と木製エクステリア. 木材保存 35:96–101.
5. 信田聡, 高杉信裕, 古川和仁 (2008) ビル屋上ウッドデッキ空間の熱環境. 木材工業 63:218–221.
6. 信田聡, 小淵義照, 荘保伸一, 山口秋生 (2013) 木製外装のヒートアイランド抑制効果. 木材工業 68:576–579.
7. 東島祐真, 荘保伸一, 村上和徳, 信田聡 (2014) 木製外装の紫外線反射. 木材工業 69:338–342.
8. 東島祐真, 前田啓, 片岡厚, 信田聡 (2017) 木製外装材の紫外線反射率とUV-indexによる人への紫外線影響評価. 木材工業 72:180–184.
9. 片岡厚 (2013) 屋外用の木材塗装に関する技術動向. 塗装工学 48:28–39.
10. 木口実 (1993) 木材の気象劣化と耐候処理 1. 木材の劣化気象因子と劣化機構. 木材保存 19:3–12.
11. 木口実 (1994) 木材の気象劣化と耐候処理 2. 木材の耐候処理技術. 木材保存 20:2–9.
12. 一般社団法人 日本建築学会編 (2013) 建築工事標準仕様書・同解説 JASS18 塗装工事. 丸善出版, 東京, pp.420
13. 本橋健司, 大島明 (2005) 木材保護塗料の耐久性評価. 日本建築学会構造系論文集 588:35–42.
14. 片岡厚, 木口実 (2009) 水性木材保護塗料の耐候性評価 (□) -屋外暴露2年間の保護性能-. 木材保存 35:204–214.

15. Williams RS (2010) Finishing of wood. In: Wood handbook. Wood as an engineering material. Gen Tech Rep FPL–GTR–190 Chapter 16:1–39.
16. 石川敦子, 片岡厚, 松永正弘, 小林正彦, 神林徹, 川元スミレ, 木口実 (2016) 木材保護塗料の耐候性能評価 –市販塗料43種類の屋外暴露4年間の性能変化–. 木材保存 42:72–80.
17. 木材塗装研究会編 (2010) 木材の塗装. 海青社, 滋賀県大津市, pp.297
18. 木口実 (2016) 外装木材の塗装処理と維持管理. 木材保存 42:151–156.
19. Black JM, Mraz EA (1974) Inorganic surface treatments for weather-resistant natural finishes. USDA For Serv Res Pap FPL 232 FPL 232:1–40.
20. Ohtani K (1987) Chromium trioxide enhances the durability of wooden doors. Chromium Rev 8:4–7.
21. Williams RS, Feist WC (1988) Performance of finishes on wood modified with chromium nitrate versus chromic acid. For Prod J 38:32–35.
22. Feist WC, Williams RS (1991) Weathering durability of chromium-treated southern pine. For Prod J 41:8–14.
23. Rowell RM, Feist WC, Ellis WD (1981) Weathering of chemically modified southern pine. Wood Sci 13:202–208.
24. Williams RS, Feist WC (1985) Wood modified by inorganic salts: Mechanism and properties. 1. Wethering rate, water repellency, and dimensional stability of wood modified with chromium nitrate(III) versus chromic acid. Wood Fiber Sci 17:184–198.
25. Vollmer S, Evans PD (2013) Performance of clear coatings on modified wood exposed to the weather for 2 years in Australia. Int Wood Prod J 4:177–182.
26. Evans PD, Haase JG, Shakri A, Seman BM, Kiguchi M (2015) The search for durable exterior clear coatings for wood. Coatings 5:830–864.

27. Williams RS, Feist WC (1984) Application of ESCA to evaluate wood and cellulose surfaces modified by aqueous chromium trioxide treatment. *Colloids and Surfaces* 9:253–271.
28. Pandey KK, Khali DP (1998) Accelerated weathering of wood surfaces modified by chromium trioxide. *Holzforschung* 52:467–471.
29. Schmalzl KJ, Forsyth CM, Evans PD (1995) The reaction of guaiacol with iron III and chromium VI compounds as a model for wood surface modification. *Wood Sci Technol* 29:307–319.
30. Schmalzl KJ, Forsyth CM, Evans PD (2003) Evidence for the formation of chromium (III) diphenylquinone complexes during oxidation of guaiacol and 2,6-dimethoxyphenol with chromic acid. *Polym Degrad Stab* 82:399–407.
31. Nejad M, Cooper P (2011) Exterior wood coatings. Part-1: Performance of semitransparent stains on preservative-treated wood. *J Coatings Technol Res* 8:449–458.
32. 片岡厚, 石川敦子, 小林正彦, 松永正弘, 松永浩史, 木口実 (2015) スギ製遮音壁の耐候性 - 保存薬剤注入処理による塗装耐候性向上効果 - . *木材保存* 41:62–70.
33. Cornfield JA, Hale M, G.Fettis (1994) A comparison of analytical and visual techniques used for assessment of weathering properties of chromium copper azole treated timber. *Int Res Gr Wood Preserv Doc No IRG/WP 94-20023* 1–15.
34. Liu R, Ruddick JNR, Jin L (1994) The influence of copper (II) chemicals on the weathering of treated wood, Part I . ACQ treatment of wood on weathering. *Int Res Gr Wood Preserv Doc No IRG/WP 94-30040* 1–10.
35. Grelier S, Castellan A (2000) Photoprotection of copper-amine-treated pine. *Wood Fiber Sci* 32:196–202.

36. Kamdem DP, Grelier S (2002) Surface roughness and color change of copper amine and UV absorber-Treated red maple (*Acer rubrum*) exposed to artificial ultraviolet light. *Holzforschung* 56:473–478.
37. Deka M, Humar M, Rep G, Kričej B, Šentjurc M, Petrič M (2008) Effects of UV light irradiation on colour stability of thermally modified, copper ethanolamine treated and non-modified wood: EPR and DRIFT spectroscopic studies. *Wood Sci Technol* 42:5–20.
38. Zhang J, Kamdem DP, Temiz A (2009) Weathering of copper-amine treated wood. *Appl Surf Sci* 256:842–846.
39. Stamm JA (1964) Dimensional stabilization. *Wood Cellul. Sci.* pp 329–333
40. 松永正弘, 片岡厚, 松永浩史, 木口実, 松井宏昭 (2014) 超臨界二酸化炭素を用いた新規アセチル化処理の主要国産材への適用. *木材工業* 69:14–18.
41. Pandey KK, Srinivas K (2015) Performance of polyurethane coatings on acetylated and benzoylated rubberwood. *Eur J Wood Wood Prod* 73:111–120.
42. Beckers EPJ, Meijer M, Militz H, Stevens M (1998) Performance of finishes on wood that is chemically modified by acetylation. *J Coatings Technol* 70:59–67.
43. 池上智重 (2010) 持続可能で循環型生産方法でつくられる卓越した耐久性と寸法安定性能を持つ次世代型高機能木材「アコヤ」. *建築技術* 12:182–185.
44. Evans PD, Owen NL, Schmid S, Webster RD (2002) Weathering and photostability of benzoylated wood. *Polym Degrad Stab* 76:291–303.
45. Tarkow H, Southerland CF, Seborg RM (1966) Surface characteristics of wood as they affect durability of finishes. Part1. Surface stabilization. *USDA For Serv Res Pap FPL* 57 1–22.
46. 柴田直明, 吉野安里 (2002) 地域産材による高耐久性新素材の開発. *長野県林業総合セ*

- ンター研究報告 16:53–60.
47. 内倉清隆 (2009) エコアールウッド (低分子フェノール樹脂処理木材) について. 木材保存 35:66–70.
 48. Xie Y, Krause A, Militz H, Mai C (2006) Coating performance of finishes on wood modified with an N-methylol compound. *Prog Org Coatings* 57:291–300.
 49. Xie Y, Krause A, Militz H, Mai C (2008) Weathering of uncoated and coated wood treated with methylated 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (mDMDHEU). *Holz als Roh - und Werkst* 66:455–464.
 50. Evans PD, Kraushaar S, Cullis I, Liu C, Sèbe G (2013) Photostabilization of wood using low molecular weight phenol formaldehyde resin and hindered amine light stabilizer. *Polym Degrad Stab* 98:158–168.
 51. 中野隆人, 川上英夫, 山科創, 中村史門 (1983) 樹脂低含浸処理による木材の改質 (第6報). 林産試験場月報 372:1–7.
 52. 出納健男, 箕浦正弘, 川上英夫 (1985) 木材におけるPEGMAの利用について. 木材工業 40:20–24.
 53. 本橋健司 (1994) 木材を対象とする新しい透明塗装系の耐久性評価. 日本建築学会構造系論文集 458:11–20.
 54. 木口実, 片岡厚, 土居修一, 森満範, 長谷川益夫, 森田慎一, 金城勝, 嘉手刈幸男, 今村祐嗣 (1996) 地域別暴露による木材保護着色塗料の耐候性評価. 木材保存 22:150–158.
 55. Ohkoshi M (2002) FTIR-PAS study of light-induced changes in the surface of acetylated or polyethylene glycol-impregnated wood. *J Wood Sci* 48:394–401.
 56. 峰村伸哉, 梅原勝雄, 佐藤光秋 (1995) 木材の調色 (第2報). 林産試験場研究報告 84:1–143.
 57. Hayoz P, Peter W, Rogez D (2003) A new innovative stabilization method for the

- protection of natural wood. *Prog. Org. Coatings*. pp 297–309
58. Chang S-T, Wang S-Y, Su Y-C (1998) Retention of red color in Taiwania (*Taiwania cryptomerioides* Hay.) heartwood. *Holzforschung* 52:13–17.
 59. Schaller C, Rogez D (2007) New approaches in wood coating stabilization. *J Coatings Technol Res* 4:401–409.
 60. Williams RS (1983) Effect of grafted UV stabilizers on wood surface erosion and clear coating performance. *J Appl Polym Sci* 28:2093–2103.
 61. Kiguchi M, Evans PD (1998) Photostabilisation of wood surfaces using a grafted benzophenone UV absorber. *Polym Degrad Stab* 61:33–45.
 62. Kiguchi M, Evans P, Ekstedt J, Williams R, Kataoka Y (2001) Improvement of the durability of clear coatings by grafting of UV-absorbers on to wood. *Surf Coatings Int Part B Coatings Trans* 84:263–270.
 63. Grelier S, Castellan A, Podgorski L (2007) Use of low molecular weight modified polystyrene to prevent photodegradation of clear softwoods for outdoor use. *Polym Degrad Stab* 92:1520–1527.
 64. Kiguchi M, Evans PD, Ekstedt J, Williams R, Kataoka Y (2001) Improvement of the durability of clear coatings by grafting of UV-absorbers on to wood. *Surf Coatings Int Part B Coatings Trans* 84:263–270.
 65. Olsson SK, Johansson M, Westin M, Östmark E (2012) Grafting of 2-hydroxy-4(2,3-epoxypropoxy)-benzophenone and epoxidized soybean oil to wood: Reaction conditions and effects on the color stability of Scots pine. *Polym Degrad Stab* 97:1779–1786.
 66. Olsson SK, Johansson M, Westin M, Östmark E (2014) Reactive UV-absorber and epoxy functionalized soybean oil for enhanced UV-protection of clear coated wood.

- Polym Degrad Stab 110:405–414.
67. Dawson BSW, Singh AP, Kroese HW, Schwitzer MA, Gallagher S, Riddiough SJ, Wu S (2008) Enhancing exterior performance of clear coatings through photostabilization of wooden surfaces. Part 1: Treatment and characterization. *J Coatings Technol Res* 5:193–206.
 68. Dawson BSW, Singh AP, Kroese HW, Schwitzer MA, Gallagher S, Riddiough SJ, Wu S (2008) Enhancing exterior performance of clear coatings through photostabilization of wood. Part 2: coating and weathering performance. *J Coatings Technol Res* 5:207–219.
 69. Williams RS, Sotos P, Feist WC (1999) Evaluation of several finishes on severely weathered wood. *J Coatings Technol* 71:97–102.
 70. 片岡厚, 山本健, 川元スミレ, 小林正彦, 松永正弘, 松永浩史, 木口実 (2011) 水性木材保護塗料の耐候性能評価 (Ⅲ) –再塗装前の研磨の効果–. *木材保存* 37:264–272.
 71. 石川敦子, 片岡厚, 川元スミレ, 松永正弘, 小林正彦, 木口実 (2014) 塗装木材に関する屋外暴露試験と促進耐候性試験の相関. *木材保存* 40:55–63.
 72. 石川敦子, 片岡厚, 川元スミレ, 松永正弘, 小林正彦, 木口実 (2014) 塗装木材に関する屋外暴露試験と促進耐候性試験の相関 (Ⅱ) . *木材保存* 40:216–224.
 73. Grüll G, Tscherne F, Spitaler I, Forsthuber B (2014) Comparison of wood coating durability in natural weathering and artificial weathering using fluorescent UV-lamps and water. *Eur J Wood Wood Prod* 72:367–376.
 74. 木口実, 片岡厚, 土居修一, 森満範, 長谷川益夫, 森田慎一, 嘉手刈幸男, 今村祐嗣 (1997) PEG系薬剤の基材処理による透明系造膜形塗料の耐候性向上と暴露地の影響. *木材保存* 23:168–175.
 75. 森田珠生, 荘保伸一, 山口秋生 (2015) 塗装した熱処理木材の地域別屋外暴露試験. *日本*

木材保存協会第31回年次大会研究発表論文集 42-43.

76. Roux M-L, Wozniak E, Miller ER, Boxall J, Böttcher P, Kropf F, Sell J (1988) Natural weathering of various surface coatings on five species at four european sites. Holz als Roh- und Werkst 46:165-170.
77. Kropf FW, Sell J, Feist WC (1994) Comparative weathering tests of North American and European exterior wood finishes. For Prod J 44:33-41.
78. Creemers J, De Meijer M, Zimmermann T, Sell J (2002) Influence of climatic factors on the weathering of coated wood. Holz als Roh - und Werkst 60:411-420.
79. Dawson BSW, Göttgens A (2005) Natural weathering performance of exterior wood coatings on pinus sylvestris and pinus radiata in Germany and New Zealand. J Coatings Technol Res 2:539-546.
80. 長澤良一 (2013) 建築塗装における木部の水性化. 塗装工学 48:518-525.
81. 片岡厚, 山本健, 川元スミレ, 小林正彦, 木口実 (2011) 水性木材保護塗料の耐候性能評価 (II) -重ね塗り再塗装後の性能-. 木材保存 37:64-73.
82. 石川敦子, 片岡厚, 松永正弘, 小林正彦, 神林徹, 松永浩史, 川元スミレ, 木口実, 山本健 (2017) 水性木材保護塗料の耐候性能評価(IV) -塗替えによる寿命延長効果-. 木材保存 43:80-89.
83. 伊佐治信一, 平林靖 (2014) 水性木部用塗料の凍結融解に対する抵抗性. 木材保存 40:170-178.
84. EN927-1 (2013) Paints and varnishes—Coating materials and coating systems for exterior wood. Classification and selection.
85. EN927-5 (2006) Paints and varnishes -Coating materials and coating systems for exterior wood- Part 5. Assessment of the liquid water permeability.
86. 木口実, 鈴木雅洋, 木下稔夫, 川村二郎 (1997) 木材保護着色塗料の新しい塗り替え基準

- による耐候性評価. 木材工業 52:612–617.
87. Nejad M, Cooper P (2011) Exterior wood coatings. Part-2: Modeling correlation between coating properties and their weathering performance. *J Coatings Technol Res* 8:459–467.
 88. Grüll G, Truskaller M, Podgorski L, Bollmus S, Tscherne F (2011) Maintenance procedures and definition of limit states for exterior wood coatings. *Eur J Wood Wood Prod* 69:443–450.
 89. 伊佐治信一 (2015) 寒冷地で利用される塗装木材に関する屋外暴露試験と促進耐候性試験の相関性. *塗装工学* 50:44–53.
 90. de Meijer M, Creemers J, Cobben W (2001) Relationships between the performance of low-VOC wood coatings and the dimensional changes of the wooden substrate. *Surf Coatings Int Part B Coatings Trans* 84:77–85.
 91. Evans PD (1989) Effect of angle of exposure on the weathering of wood surfaces. *Polym Degrad Stab* 24:81–87.
 92. Pankras S, Cooper P a., Wylie S (2012) Relationship between copper species in solution and leaching from alkaline copper quat (ACQ) treated wood. *Holzforschung* 66:505–514.
 93. 江部憲一, 片岡厚, 木口実 (2011) 表面粗さ測定を用いた塗装木材の耐候性評価. *木材保存* 37:122–129.
 94. Xie Y, Xiao Z, Mai C (2015) Degradation of chemically modified Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) with Fenton reagent. *Holzforschung* 69:153–161.
 95. Chang S, Hon DN, Feist WC (1982) Photodegradation and photoprotection of wood surfaces. *Wood Fiber* 14:104–117.
 96. Evans PD, Schmalzl KJ (1989) A quantitative weathering study of wood surfaces

- modified by chromium VI and iron III compounds. Part 1. Loss in zero-span tensile strength and weight of thin wood veneers. *Holzforschung* 43:289–292.
97. Evans PD, Pirie JDR, Cunningham RB, Donnelly CF, Schmalzl KJ (1994) A quantitative weathering study of wood surfaces modified by chromium VI and iron III compounds. Part 2. Image analysis of cell wall pit micro-checking. *Holzforschung* 48:331–336.
 98. Grelier S, Castellán A, Kamdem D (2000) Photoprotection of copper-amine-treated pine. *Wood fiber Sci* 32:196–202.
 99. Kamdem DP, Grelier S (2002) Surface roughness and color change of copper-amine treated red maple (*Acer rubrum*) exposed to artificial ultraviolet light. *Holzforschung* 56:473–478.
 100. Zhang J, Kamdem DP, Temiz A (2009) Weathering of copper-amine treated wood. *Appl Surf Sci* 256:842–846.
 101. Isaji S, Kojima Y (2017) Application of copper monoethanolamine solutions as primers for semitransparent exterior wood stains. *Eur J Wood Wood Prod* 75:305–314.
 102. Harrington KJ, Higgins HG, Michell AJ (1964) Infrared spectra of *Eucalyptus regnans* F. Muell. and *Pinus radiata* D. Don. *Holzforschung* 18:108–113.
 103. DeGroot WF (1985) Preliminary investigation of the association of inorganic cations with carboxylic acid groups in wood. *Carbohydr Res* 142:172–178.
 104. Collier WE, Schultz TP, Kalasinsky VF (1992) Infrared study of lignin: reexamination of aryl-alkyl ether C-O stretching peak assignments. *Holzforschung* 46:523–528.
 105. Evans PD, Michell AJ, Schmalzl KJ (1992) Studies of the degradation and protection

- of wood surfaces. *Wood Sci Technol* 26:151–163.
106. Michell AJ (1993) FTIR spectroscopic studies of the reactions of wood and of lignin model compounds with inorganic agents. *Wood Sci Technol* 80:69–80.
 107. Zhang J, Kamdem DP (2000) FTIR characterization of copper ethanalamine – wood interaction for wood preservation. *Holzforschung* 54:119–122.
 108. Anderson EL, Pawlak Z, Owen NL, Feist WC (1991) Infrared studies of wood weathering Part II : hardwoods. *Appl Spectrosc* 45:641–647.
 109. Evans PD, Thay PD, Schmalzl KJ (1996) Degradation of wood surfaces during natural weathering. Effects on lignin and cellulose and on the adhesion of acrylic latex primers. *Wood Sci Technol* 30:411–422.
 110. Tolvaj L, Faix O (1995) Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE L*a*b* color measurements. 1. Effect of UV light. *Holzforschung* 49:397–404.
 111. Craciun R, Kamdem PD (1997) XPS and FTIR applied to the study of waterborne copper naphthenate wood preservatives. *Holzforschung* 51:207–213.
 112. Ruddick JNR, Xie C, Herring FG (2001) Fixation of amine copper preservatives. Part 1. reaction of vanillin, a lignin model compound with monoethanolamine copper sulphate solution. *Holzforschung* 55:129–133.
 113. Baur SI, Easteal AJ (2014) ESR studies on the free radical generation in wood by irradiation with selected sources from UV to IR wavelength regions. *Holzforschung* 68:775–780.
 114. Hon DN-S, Chang S-T (1985) Photoprotection of wood surfaces by wood-ion complexes. *Wood fiber Sci* 17:92–100.
 115. Rasti F, Scott G (1980) Mechanisms of antioxidant action: The role of copper salts in

the photostabilization of paint media. *Eur Polym J* 16:1153–1158.

116. Weldon DG (2009) *Failure analysis of paints and coatings*. John Wiley and sons, UK, p362

謝辞

本論文の作成にあたり、多大なるご指導を賜りました東京大学大学院農学生命科学研究科 生物材料科学専攻 木材物理学研究室の信田聡教授に心より御礼申し上げます。また、本論文の審査をお引き受けくださいました、東京大学大学院農学生命科学研究科 生物材料科学専攻の松本雄二教授、竹村彰夫教授、青木謙治准教授、国立研究開発法人 森林研究・整備機構 森林総合研究所の片岡厚博士に心より御礼申し上げます。本論文に対する貴重なご助言とご指導だけでなく、審査会でのご助言と議論させていただいた内容・視座の定め方は、今後研究を続けていく上での基礎となるものでした。このような場を経験する機会を与えていただいたことに心より感謝申し上げます。

本研究を実施しとりまとめるにあたっては、北海道立総合研究機構 林産試験場の平林靖博士、元新潟大学教授の小島康夫博士にご指導をいただきました。心より御礼申し上げます。

国立研究開発法人 森林研究・整備機構 森林総合研究所の石川敦子博士、木口実博士には、研究を進める上での多大なご助言とともにご支援をいただきました。深く感謝申し上げます。

同じ塗装分野で研究を進めている東京都立産業技術研究センターの村井まどか氏には、本論文を取りまとめるにあたって多大なご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

また、本研究は塗料メーカーのご協力がなくては遂行できませんでした。業界の動向等について日々ご教授いただきました、大阪ガスケミカル株式会社の小林勝志氏、小谷忠明氏、片谷昌寛氏、キャピタルペイント株式会社の長澤良一氏、玄々化学工業株式会社の大木博成氏、和信化学工業株式会社の小野田了氏、西川裕之氏に厚く御礼申し上げます。

北海道立総合研究機構林産試験場の職員の皆様にも日頃よりご助言とご支援をいただきました。宮内輝久博士には、ご助言とともに日々の業務をサポートしていただきました。菊池伸一博士には、研究の進め方や伝え方に対してご助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

最後に、これまでの研究生活を支えてくれた妻、娘達、姉と妹、そして私を生み育ててくれた父と母に心から感謝いたします。