

気相アセチル化による竹材の着色に与える処理温度と触媒の影響

二宮 信治・小谷 公人

別府産業工芸試験所

Influence of Temperature and Catalysts on Bamboo Coloration by Vapor Phase Acetylation

Shinji NINOMIYA・Kimito KOTANI

Beppu Industrial Art Research Division

要旨

竹材の生物劣化防止を目的に、竹材の気相アセチル化処理を試みた。その過程で、アセチル化処理により水溶性成分の熱変性が原因と思われる竹材の着色が発生した。その着色をコントロールするために処理温度および触媒が着色に与える影響について調べた。処理温度を下げて無触媒気相アセチル化を行った結果、処理温度の低下に従い重量増加率も低下した。重量増加率の低下を防ぎ、低い処理温度で高い反応速度を得るため触媒を使用してアセチル化を試みた。触媒を添加した場合、無触媒で処理温度が20°C高い場合にほぼ等しい反応速度が得られた。しかしその際、色の変化を表す指標 ΔE^* も無触媒で約20°C高い場合にほぼ等しくなり、アセチル化による着色が処理温度ではなく反応速度に依存していることが示唆された。気相アセチル化による竹材の着色を防ぐためには、煮沸前処理で水溶性成分を出来るだけ除去した後無触媒では100°C以下で処理することが望ましい。

1. 緒言

「高い再生能力による持続的利用が可能な天然素材¹⁾」「土から生まれて土に戻る環境にやさしい材料」として再認識されつつある竹であるが、その防虫・防カビ対策として確実なものは防虫・防カビ剤等の薬剤の使用しかないのが現状である。

そこで著者らは、「環境に優しい竹材」にふさわしい環境負荷の小さい生物劣化防止技術としてアセチル化処理の研究を行っており、前報²⁾では煮沸前処理と組み合わせたアセチル化は竹材の防カビ処理としてきわめて有効であること、またアセチル化により発生する反応熱のため竹材中の水溶性成分が熱変性して竹材が褐色に着色することを報告した。

竹工芸の世界ではこの着色は必ずしも不都合なこととは限らないが、竹材本来の色合い（象牙色）が必要とされる用途も多い。

そこで本研究ではこの着色をコントロールすることを目的に、処理温度の低温化と触媒の効果および煮沸前処理の影響を調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試竹材

供試竹材は、大分県産の湯抜き（竹表皮面のワックス

分を除去して美観を向上させるための希アルカリ水溶液による煮沸処理）をしたマダケで、その節間部を柶割ヒゴ状（供試竹材を半径方向に薄くスライスしたもの、50×4×1mm）および板状（25×25×3～5mm）とした。一部は前処理として水による煮沸（15min.）を3回行い水溶性抽出成分の一部を除去した。以下、前処理を行った試料を煮沸試料、行わなかった試料を未煮沸試料と記す。

65°Cで48hr.乾燥させた後、デシケーター中に保管し、以下の実験に供した。

2.2 触媒添加

木材のアセチル化では、酢酸塩を触媒として用いることにより重量増加率が向上することが知られている。

そこで本研究では重量増加率を低下させることなく処理温度を下げるため、酢酸ナトリウムと酢酸カリウムを用いてアセチル化を行った。

所定の濃度に調整した酢酸塩水溶液に試験片を浸漬し、アスピレーターで15～20分間減圧して材内部への侵入を促進した。

取り出した試験片を105°Cで十分に乾燥して以下の実験に供した。

2.3 アセチル化処理

実験に用いた装置の概略をFig.1に示す。

送風乾燥器内に置いた反応管内に無水酢酸を入れた

シャーレ3枚と試験片を接触しないように置き、反応管内が所定の温度となるよう送風乾燥機の温度を調節し、無水酢酸蒸気を発生させて竹材試験片と反応させた。

未反応の無水酢酸と副生する酢酸は反応管から流れ出し、トラップされる。

所定の時間処理した試料は、恒温恒湿器中RH95%、80°Cで72時間放置し残留試薬を除去した後、乾燥器中105°Cで6時間乾燥して秤量し、アセチル化による重量増加率(WPG)を求めた。

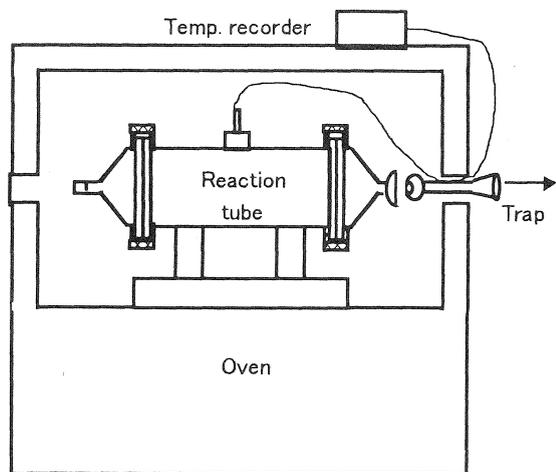


Fig.1 Sketch of Apparatus for Acetylation.

2.4 着色度の評価

アセチル化条件の違いによる着色の程度の比較を行うため、表皮側はそのまま、内皮側は平面となるよう一部を削った板状試験片を用いて、色彩色差計(ミノルタ製CR300)により処理前後の内皮側、表皮側のCIE L* a* b*表色系における色差(ΔE^*)を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 アセチル化処理温度の影響

アセチル化による竹材着色の原因が水溶性成分の熱変性であれば、処理温度を低下させることで着色の度合いをコントロールできると考えられるが、一方処理温度を下げると反応速度が低下することが考えられる。

触媒添加していないヒゴ状煮沸材を、処理温度を変えてアセチル化した結果をFig.2に示す。処理温度を下げると重量増加率も急激に低下しており、反応速度が低下していることがわかる。

西野³⁾はヒノキ材を用いて無触媒気相アセチル化処理を行った結果、明らかに反応速度は試薬濃度に大きく影響され、出来るだけ高い試薬濃度で反応は行われるべきであるとしている。

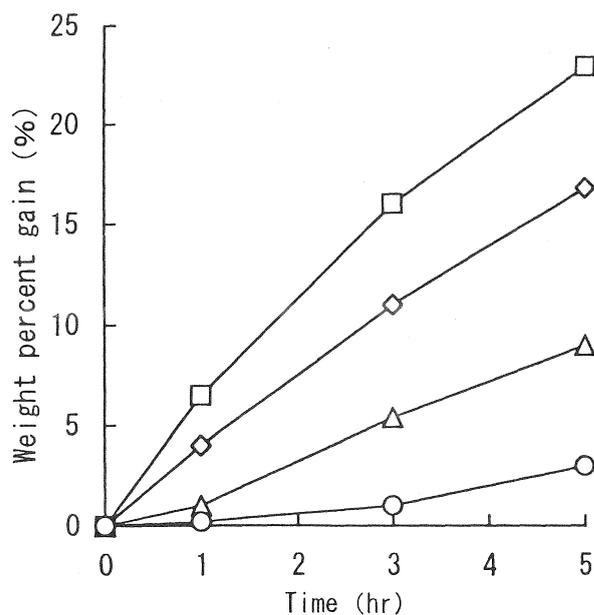


Fig.2 Relationships between temperature and weight percent gain on bamboo acetylation.

Temperature : —□—(140°C), —◇—(120°C)
—△—(100°C), —○—(80°C)

そのため、処理温度の低下が無水酢酸の蒸気圧の低下、ひいては処理材と接する試薬濃度の低下をもたらす気相法では、その影響が大きく現れたものと考えられる。

この反応速度の低下は処理時間の増大につながり、ひいてはコストに影響してくる。そこで反応速度を落とさずに処理温度を下げるため、触媒を使用したアセチル化実験を行った。

3.2 触媒添加の効果

ヒゴ状煮沸材を異なる濃度の触媒水溶液に浸漬して触媒を添加し、アセチル化を行った。結果をFig.3に示す。

重量増加率は触媒濃度が上昇するに従って上昇し0.5~1.0 mol/Lではほぼ最大となっている。この時点では各処理温度とも無触媒で20°C高い処理温度での重量増加率とほぼ等しくなっている。言いかえると、触媒を用いることで反応速度を低下させずに処理温度を20°C低下させることが出来た。

三枝⁴⁾によると、カラマツ単板を液相法でアセチル化した場合、触媒濃度2.0mol/kgまで重量増加率は上昇を続けており、また酢酸カリウムのほうが酢酸ナトリウムよりも重量増加率が高くカラマツ材に対しては酢酸カリウムのほうが触媒活性が高いと考えられる、としている。

今回、触媒濃度を2.0mol/Lまで上げると重量増加率はやや低下する傾向が見られた。これは気相法の場合は、触媒の材表面へ付着により無水酢酸が反応サイトに近づ

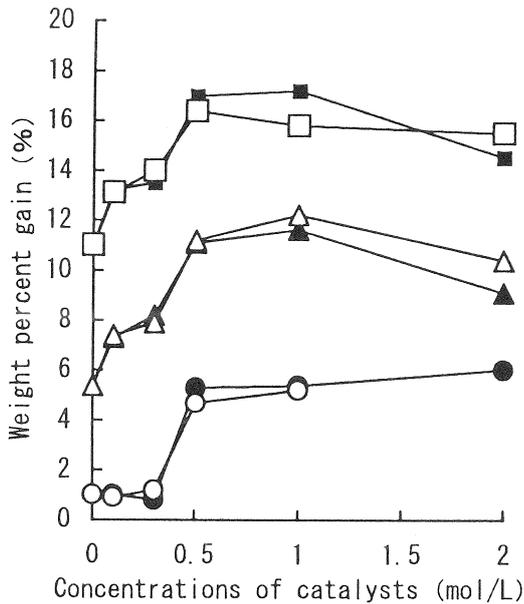


Fig.3 Influence of catalysts for weight percent gain.

くの妨げる物理的障害が、液相法に比べ低い濃度で現れたことを示しているものと考えられる。

さらに酢酸カリウムと酢酸ナトリウムとで、その触媒活性に明らかな差は認められなかった。

3.3 アセチル化による色の变化

アセチル化による色の变化を要素ごとにFig.4に示す。 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* はそれぞれ明るさ、赤味、黄色味の変化量を表している。

表皮側、内皮側とも処理温度の上昇に伴い L^* が大きく減少しており、それは特に未煮沸材で顕著に認められた。一方 a^* は減少する方向、 b^* は増加する方向に変化した。

Δb^* は処理温度および煮沸処理との間に ΔL^* と同様の傾向が認められたが、 Δa^* にはそのような明らかな傾向は認められなかった。

さらに Δa^* 、 Δb^* ともにその絶対値は ΔL^* と比較してかなり小さく、アセチル化による色の変色は明度の低下が主な原因となっていることが確認された。

さらに以上のデータから下式により色差(ΔE^*)を求めた。

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})}$$

アセチル化による色差(ΔE^*)をFig.5に示す。

ΔE^* も処理温度が高くなるほど大きくなっており、また煮沸材よりも未煮沸材のほうが大きくなっている。これは目視での観察結果と一致する。

一方、触媒の効果であるが、未煮沸材内皮側、煮沸材内皮側、表皮側ともに同じ処理温度でも触媒添加したほうが無触媒の場合よりも ΔE^* が大きくなった。特に煮沸材内皮側の変化が大きく、触媒を添加した場合の ΔE^* は無触媒で処理温度が40°C高い場合の ΔE^* にほぼ等しくなっている。また煮沸材外皮側、未煮沸材内皮側でも、触媒を使用すると処理温度で20°C高い無触媒の場合の ΔE^* にほぼ等しくなった。ただし未煮沸材の表皮側では触媒の使用は ΔE^* に影響を与えなかった。

前項で述べたとおり、触媒を使用すると反応速度は処理温度で20°C高い無触媒の場合にほぼ等しくなっている。触媒を使用することで反応速度を下げずに処理温度を下げることは可能となるが、材色の变化は押さえられない。この結果は、アセチル化による竹材の着色が処理温度ではなく反応速度に依存していることを示している。反応速度が上がれば当然反応熱による材温度の上昇も大きくなり、材自体の温度が無触媒の場合より平均約20°C

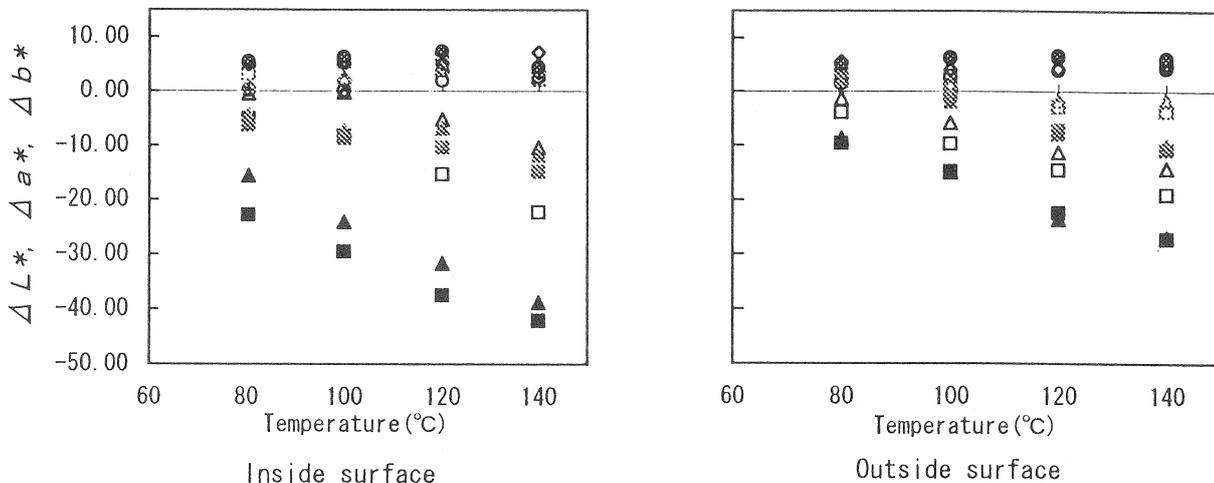
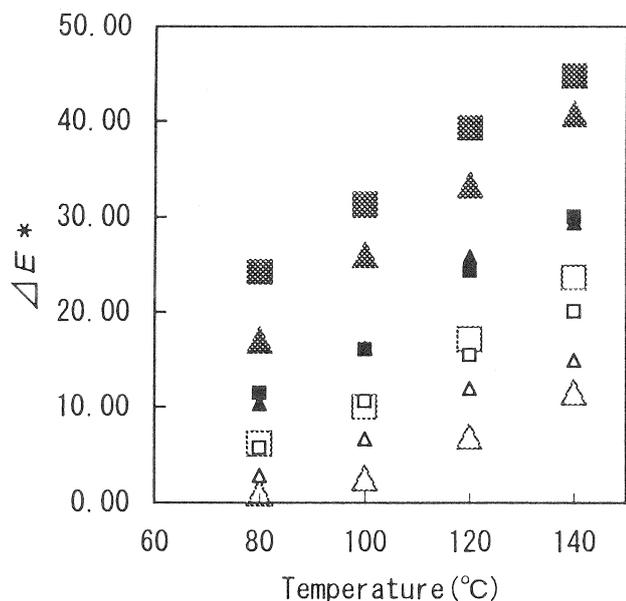


Fig.4 Change of ΔL^* , Δa^* , Δb^* by 3hr acetylation

ΔL^* : □(boiled catalyst), △(boiled no catalyst), ■(unboiled catalyst), ▲(control)
 Δa^* : ◇(boiled catalyst), ○(boiled no catalyst), ◆(unboiled catalyst), ●(control)
 Δb^* : ◻(boiled catalyst), △(boiled no catalyst), ◼(unboiled catalyst), ▲(control)

Fig.5 Change of ΔE^* by acetylation.

Inside surface

: □(boiled catalyst), △(boiled no catalyst)
 ■(unboiled catalyst), ▲(control)

Outside surface

: □(boiled catalyst), △(boiled no catalyst)
 ■(unboiled catalyst), ▲(control)

高くなっているものと考えられる。

このことは、煮沸前処理の有無や表皮、内皮の違いにより触媒添加の影響が異なっていることでも示される。煮沸材内皮側は、触媒の使用が ΔE^* に与える影響が最も大きい、これは外皮側に比べ内皮側の細胞が大きく低密度(比重0.6)¹⁾であるうえ、さらに煮沸処理で材内の成分が抽出除去されることで触媒や無水酢酸蒸気が内部に侵入・拡散しやすくなったため反応速度が上昇したことによるものと考えられる。

一方、未煮沸材表皮側の ΔE^* は触媒添加の影響を全く受けていない。表皮側は外側に行くほど靱皮繊維に囲まれた維管束鞘の密度が高くしたがって硬く高密度である(比重1.1)。さらに供試竹材は湯抜きをしているとはいえ表皮表面を油性成分が薄く覆っている。そのため触媒は表皮表面からはほとんど侵入できず、それゆえ触媒添加が ΔE^* に影響していないものと考えられる。

アセチル化による改質効果および処理時間を含めたコストを考えるとある程度の重量増加率、反応速度は確保する必要がある。そのため低下させられる反応速度の範囲はきわめて小さい。現時点でこの着色を防ぐもっとも確実な方法は煮沸処理のみである。しかし、煮沸処理材

でも反応速度を上げるとある程度の着色は避けられない。

ΔE^* は概ね10以内であれば肉眼では色が変わったとは認識できないといわれている⁶⁾。 ΔE^* がほぼこの範囲に収まるものは無触媒では表皮側で120°C以下、内皮側では100°C以下である。

高温での処理は材料の強度に対しても良い影響は与えない。竹材のアセチル化処理は120°C以下、出来れば100°C以下で行うことが望ましいと思われる。

4. 結言

アセチル化による竹材の着色をコントロールするために、処理温度および触媒が色の変化に与える影響について調べた。得られた結果は以下のとおりであった。

- ① 処理温度を変えて無触媒気相アセチル化を行った結果、処理温度が低下すると重量増加率も低下した。これは温度の低下が無水酢酸蒸気圧の低下をもたらし、反応速度が低下したためである。
- ② 低い処理温度で高い反応速度を得るため触媒を使用してアセチル化を試みた。その結果、触媒を添加した場合、無触媒で約20°C高い場合にほぼ等しい反応速度が得られた。
- ③ しかし、その際 ΔE^* も無触媒で約20°C高い場合にほぼ等しくなり、 ΔE^* が処理温度ではなく反応速度に依存していることが示唆された。
- ④ アセチル化竹材の着色を防ぐためには、煮沸前処理で水溶性成分を出来るだけ除去した後無触媒では100°C以下で処理することが望ましい。

参考文献

- 1) 最新木材工業事典出版委員会：最新木材工業事典，(1999)，290。
- 2) 二宮信治，小谷公人，古曳博也：平成9年度大分県産業科学技術センター研究報告，(1998)，134。
- 3) 西野吉彦：木材学会誌，37-4 (1991)，370。
- 4) 三枝茂：山梨県林技セ林技情報，21 (1996)，294。
- 5) (財)日本色彩研究所編：カラーマッチングの基礎と応用，(1991)，60，日刊工業新聞社