

ポリホウ酸ナトリウム水溶液による木材の不燃化技術の開発[†]

露 本 伊佐男* 尾 塩 友 和**

Fireproofing Technique of Wood Using Sodium Polyborate Solution

by

Isao TSUYUMOTO* and Tomokazu OSHIO**

A highly concentrated aqueous solution of sodium borate in the range 5.24mol/kg (20°C)–24.1mol/kg (80°C), which is more than twice more concentrated than the most soluble known borate solutions, was prepared and applied to the fireproofing agent of wood. This high concentration is due to the formation of polyborate ions. Wood specimens of Japan cedar (*Cryptomeria japonica*) was pressure-impregnated with the solution at 120-190°C for 1 - 24h. The most appropriate temperature was 150°C (474kPa) and the treatment for 1h. was sufficient for the impregnation. Weight percent gains (WPGs) were increased with increasing the concentration of the borate solution, and this lead to the decrease of weight loss (WL) when heated at 750°C for 20min in air. The specimens pressure-impregnated for 1h. using the solution containing 24mol/kg of boron achieved the WPG of 124% and the WL of 38%. The fireproofing procedure was greatly simplified by using the new highly concentrated borate solution. The other kinds of wood showed lower WPGs than Japan cedar because of the high density or the much resin. SEM and EDX observation indicated that the sodium polyborate enrolled wood fiber by heating and intercepted oxygen and heat conduction. The polyborate foam and carbonized layer also intercepted the heat conduction. This technique is also expected to be applied to the fireproofing of laminated wood and particle board.

Key words : boron, borate, polyborate, sodium, wood, fireproofing, fire retardant, Sugi

1 緒 言

ホウ酸は古来から木材に対する難燃効果があることが知られ、木材にホウ酸水溶液を浸透させることで木材を難燃化できるが、その効果はわずかである。木材内部に含ませるホウ酸の量を増大させれば、難燃効果は高くなるが、ホウ酸（ホウ酸塩）は水への溶解度が小さいため（20°Cでホウ酸 3.99, ホウ砂 2.58）、木材内部に高い難燃効果が得られるだけの十分な量を浸透させることが困難であった。^{1),2)}

水溶液に溶解した成分を木材内部に十分に浸透させる技術として、加圧・減圧を繰り返す方法（交替加圧・減圧法）など処理工程における工夫が提案されているが³⁾、処理に長時間を要するという欠点があり、浸透できる量にも限界がある。一方、新しくコロイダルシリカーホウ酸溶液を難燃剤として使用した研究も報告されている。⁴⁾ 浸透処理を効率化するためには、大量の有効成分を含む高濃度の水溶液を使用することが最も効果的であると言える。

我々は既に報告⁵⁾したように、20°Cにおいて通常のホウ酸水溶液の8倍以上の濃度のホウ素を含むポリホウ酸ナトリウム水溶液を作製することに成功した。これはホウ素換算の質量モル濃度で5.24mol/kgとなり、ホウ酸に換算して考えると水100gに対してホウ酸が36.2g溶解している場合と同じ濃度となる。さらに、80°Cにおいて

は、ホウ素換算の質量モル濃度で24mol/kgとなる極めて高濃度のポリホウ酸ナトリウムを作製することにも成功した。これは水100gに対してホウ酸290gが溶解したときの濃度と同じである。この高濃度のポリホウ酸ナトリウム水溶液を蒸発乾固すると、ポリホウ酸ナトリウムが造膜する性質を有するため、大量の泡を生じながら水が蒸発する。最終的には発泡スチロール様の発泡体（比重0.1～0.3）となり、残留する。この発泡体は非晶質であり、水に再溶解して、乾固前と同じ濃度の水溶液となることができる。ポリホウ酸ナトリウムには、従来のホウ酸にない、造膜しながら、発泡体となる性質も有しており、従来よりも高い不燃・難燃効果が期待できる。

本研究では新しい高濃度のポリホウ酸ナトリウム水溶液を使用し、木材を不燃・難燃化する技術の開発を目的とした。スギの角材を用いて、含浸処理、不燃性能試験を実施し、高濃度水溶液を使用することの利点を検証した。さらにスギ以外の樹種への展開が可能かどうかを検討した。

2 実験方法

2・1 木材

スギ (*Cryptomeria japonica*) の42 (R) mm × 42 (T) mm × 50 (L) mm の角材を試験片として用いた。含浸処理前に105°Cで24時間乾燥し、絶乾状態としてから、含浸処理を行った。

[†] 原稿受理 平成18年12月11日 Received Dec. 11, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 金沢工業大学環境・建築学部環境化学科 〒921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘, Dept. of Env. Chem., College of Environmental Eng. and Architecture Kanazawa Inst. of Tech., Ishikawa-gun, Ishikawa, 921-8501

** 金沢工業大学環境・建築学部環境化学科 〒921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘, Dept. of Env. Chem., College of Environmental Eng. and Architecture Kanazawa Inst. of Tech., Ishikawa-gun, Ishikawa, 921-8501

さらに、他の樹種への適用性を調べるために針葉樹として、ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*)、エゾマツ (*Picea jezoensis*)、広葉樹としてケヤキ (*Zelkova serrata*)、キリ (*Paulownia tomentosa*)、ブナ (*Fagus crenata*)、コナラ (*Quercus serrata*) を用いて、同様に絶乾状態としてから、含浸処理を行った。試験片は全樹種とも辺材を使用した。

2・2 処理剤

既報に基づいて調製したポリホウ酸ナトリウム水溶液を不燃化のための処理剤として使用した。⁵⁾ナトリウム／ホウ素比 0.22、ホウ素に関する質量モル濃度 5.2 ~ 24 mol/kg のポリホウ酸ナトリウム水溶液を用いた。水溶液の pH は 6.9 であった。水ガラス系の不燃剤と異なり、pH が中性で木材を劣化させないことも特徴の一つと言える。木材への浸透を促進するため、さらにエチレンジグリコールを浸透剤として 1% 添加した。

2・3 含浸処理

オートクレーブを用いて、水蒸気圧を利用した加圧含浸を行った。含浸温度は 120 ~ 190℃、含浸時間は 1 時間または 24 時間、処理剤濃度は 5.2 ~ 24 mol/kg の範囲で処理し、固形成分の浸透量、および不燃性能を評価した。固形成分の浸透量は、含浸処理した試験片を再び 105℃ で 24 時間乾燥した後、秤量し、含浸処理前の絶乾重量と比較することで質量増加率 (%) (Weight Percent Gain, 以下 WPG と記す) として見積もった。

2・4 不燃性能試験

建築基準法に基づく不燃材料として認定されるためには、750℃ で 20 分間加熱した後の試験体の質量減少率が 30% 以下であること、またはコーンカロリメーターを使用した発熱性試験において、加熱開始後 20 分間の総発熱量が 8MJ/m² 以下であること、のいずれかを満たすことが必要条件である。^{6), 7)}試験方法としては前者の方が簡便に実施できるが、木材の場合は、後者よりも前者の条件を満たす方が困難である。後者の条件を満たすように不燃処理したスギの辺材 (42 (R) mm × 42 (T) mm × 50 (L) mm) を用いて、前者の試験を実施すると、質量減少率は 44% となることがわかった。

本研究では不燃材料認定のための簡易スクリーニング試験として、750℃ で 20 分間加熱した後の質量減少率 (Weight Loss, 以下 WL と記す) を測定することとした。WL が 44% 以下であれば不燃材料認定のための発熱性試験を満たす可能性が高い。試験はあらかじめマッフル炉を 750℃ に加熱しておき、そこにトングス等を用いて試験片を入れ、20 分後に取り出して秤量するという手順で行った。

2・5 SEM, および EDX による観察

SEM (Scanning Electron Microscope, 走査型電子顕微鏡) と EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis, エネルギー分散型 X 線分析, Hitachi SEMEDX Type N) により、含浸処理後のスギの試験片を観察した。試験片は 24 mol/kg の溶液で 150℃ で 1 時間処理し、WPG が 124% となったものを使用した。木口面が上になるように

切り出し炭素蒸着して 2 次電子像を観察した。さらに EDX でナトリウム、炭素、酸素の分布を調べた。ポリホウ酸ナトリウムはナトリウム、ホウ素、酸素を含むので、ナトリウムと酸素の分布の様子から、ホウ素の分布を知ることができる。

3 結果と考察

3・1 不燃処理プロセスの最適化

3・1・1 含浸温度、含浸時間、圧力の影響 Fig. 1

に 5.2 mol/kg のポリホウ酸ナトリウム水溶液を使用したときの、WPG (%) と含浸処理温度 (°C) の関係を示す。水蒸気圧を用いているので、含浸処理温度が高くなるに従って圧力が高くなり、浸透量も増大するため、WPG が増加することが予測されるが、150℃ 付近 (含浸圧力 474 kPa) をピークとして、それ以上の高温では WPG は減少した。150℃ 以上で熱処理したものは茶色に変色していたことや、これより低濃度のホウ酸塩水溶液で 150℃ 以上で処理した場合は、処理前の木片よりも軽くなっていたことなどから、150℃ 以上では木材が高温のために劣化し、木材自身の質量が減少したものと推定される。140 ~ 150℃ 前後が最も効果的な含浸温度であると言える。含浸時間を 1 時間と 24 時間で比較したが、WPG に目立った差はなかった。5.2 mol/kg のポリホウ酸ナトリウム水溶液を使用している限り、含浸時間は 1 時間で十分であることがわかった。従来の希薄なホウ酸塩水溶液では日単位での含浸が必要とされていたので、溶液を高濃度にするによって含浸効率が飛躍的に向上したといえる。また、浸透剤の有無で比較すると、使用する方が WPG が大きく、浸透剤の使用によって大量に安定して有効成分を浸透させることができる。

3・1・2 WPG と濃度の関係 Fig. 2 に WPG (%) とポリホウ酸ナトリウム水溶液の濃度 (ホウ素換算) の関係を示す。浸透剤を使用し、温度 150℃ (圧力 474 kPa)

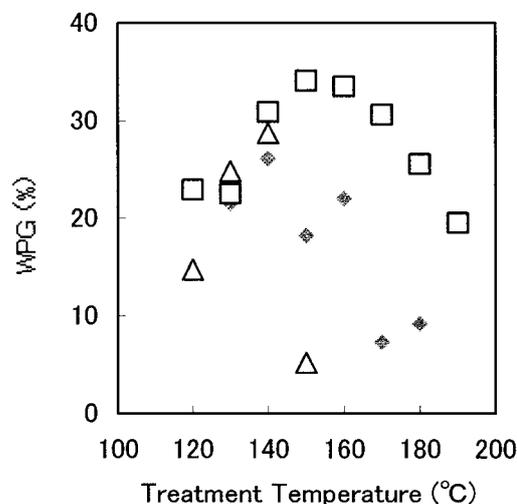


Fig. 1 Relationship between WPG (Weight Percent Gain) and treatment temperature of pressure impregnation using the polyborate solution containing 5.2 mol/kg of boron. □ : 1h. with surfactant, ◆ : 1h. without surfactant, △ : 24h. without surfactant.

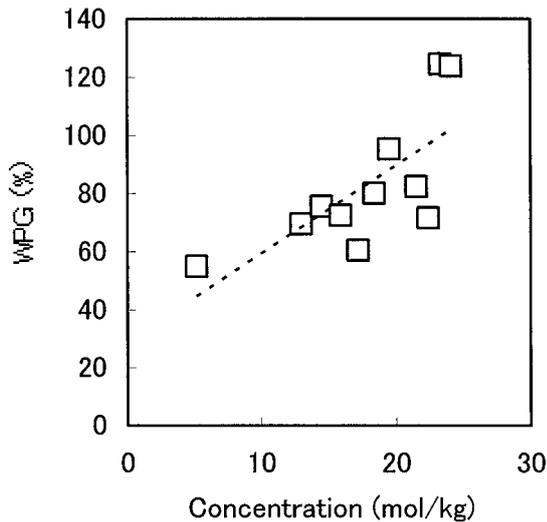


Fig. 2 Relationship between *WPG* and the concentration of polyborate solution after pressure impregnation for 1h. at 150°C with surfactant.

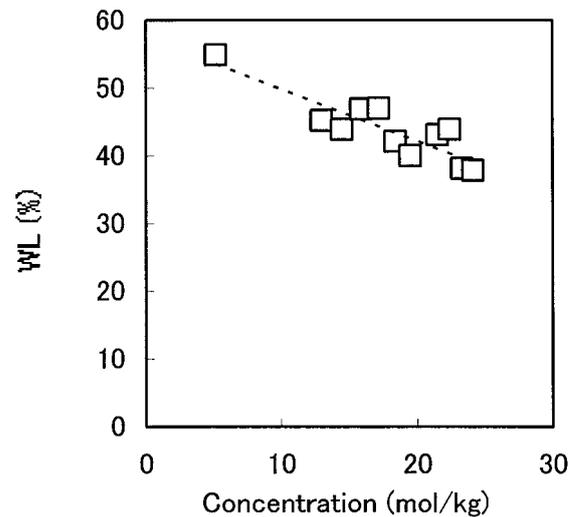


Fig. 4 Relationship between *WL* and concentration of polyborate solution used in the pressure impregnation (150°C, 1h. with surfactant).

で1時間それぞれ含浸したところ、ポリホウ酸ナトリウム水溶液の濃度が大きくなるにつれて、*WPG*が顕著に増加した。約20mol/kg以上の水溶液を使用すると*WPG*が100%を超え、木材の比重は処理前の約2倍に到達した。比重は約2倍になったが、木材の持つ風合い、木目、香りなどは処理前と同等であった。従来の希薄なホウ酸塩水溶液を使用する工程では、*WPG*を増加させるために加圧含浸、乾燥のサイクルを複数回繰り返す必要があったが、溶液を高濃度化することによって、含浸工程を1時間、1回の処理で済ませることができるようになった。

3・1・3 WLとWPG, および濃度の関係 Fig. 3に*WL*と*WPG*の関係, Fig. 4に*WL*とポリホウ酸ナトリウム水溶液の濃度の関係を示す。Fig. 3より*WPG*の

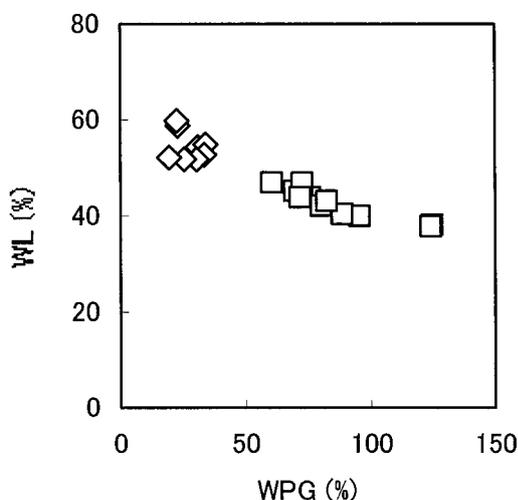


Fig. 3 Relationship between *WL* (Weight Loss) after heating at 750°C for 20min and *WPG* after pressure impregnation for 1h. with surfactant. ◇: Treated at 120~190°C using the polyborate solution of 5.2mol/kg, □: Treated at 150°C using the solution in the range 13.0~24.1mol/kg.

増加にしたがって、*WL*が減少し、不燃性能が向上していることがわかる。ポリホウ酸ナトリウムを含浸処理した木材は、いずれの場合も750°Cで加熱すると炭化し、加熱中は炎を出さずに、赤く輝く赤熱状態となった。加熱終了後は収縮しているが、手で触れても崩壊することではなく、炭化した状態で成形性を保っていた。木材の場合、*WL*が44%を下回ると、建築基準法に基づく不燃性能を満たす可能性が高いが、溶液の濃度を高めることで*WPG*を約70%以上とすると*WL*が44%を下回ることがわかった。これは、不燃材料としての認定基準を満足している可能性が高く、従来よりも簡便に木材(スギ)を不燃化できることを示すものである。

溶液の濃度を高めることにより、*WPG*を高め、それにより*WL*を減少させるのが本技術の要諦であるが、Fig. 4より、溶液の濃度を約15mol/kg以上にすることにより達成できることがわかる。この濃度レベルのホウ酸塩水溶液はこれまでは存在しなかったものである。

以上の結果より、ポリオール系界面活性剤を添加し、ホウ素換算15mol/kg以上のポリホウ酸ナトリウム水溶液を使用し、150°C(圧力474kPa)で1時間加圧含浸を行うのがスギの最適な不燃処理プロセスであるといえる。

3・2 様々な樹種への展開

Fig. 5に各樹種の加圧含浸後の*WPG*と含浸前の木片の絶乾比重の関係を示す。一般に、比重の小さい木材の方が薬剤等が浸透しやすいとされており⁸⁾スギ、ヒノキ、ブナ、ナラに関してはその通りの傾向が見られた。比重の小さい木材の方が不燃処理が容易であると言える。ただし、キリ、マツに関しては比重が小さいにもかかわらず、*WPG*は小さかった。これはキリ、マツの防水・防湿性能が高いためと考えられる。

Fig. 6に各樹種の*WL*と*WPG*の関係を示す。樹種により若干のばらつきはあるが、*WPG*の増加に伴って、*WL*が減少する傾向が見られ、*WPG*を増加させることが

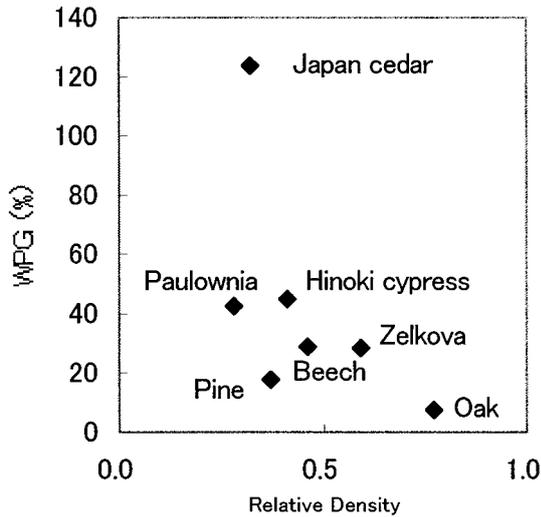


Fig. 5 Relationship between *WPG* and relative density of wood. The following kinds of wood were used: Japan cedar (Sugi, *Cryptomeria japonica*), hinoki cypress (Hinoki, *Chamaecyparis obtusa*), paulownia (Kiri, *Paulownia tomentosa*), beech (Buna, *Fagus crenata*), oak (Konara, *Quercus serrata*), pine (Ezomatsu, *Picea jezoensis*), and zelkova (Keyaki, *Zelkova serrata*).

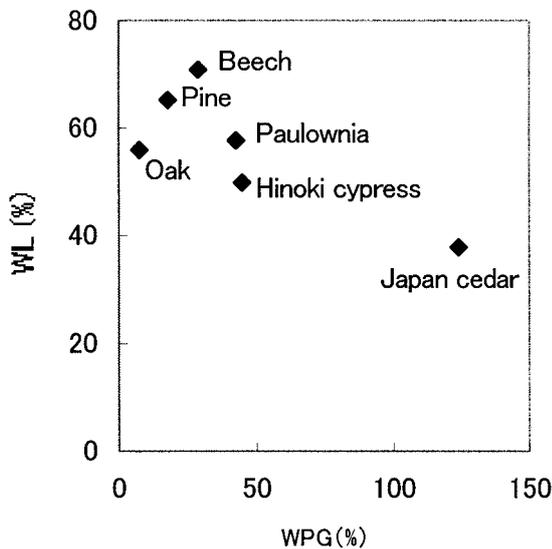


Fig. 6 Relationship between *WL* and *WPG* of each kind of wood.

不燃性能の向上に有効であることが確認できた。スギでは *WPG* が 124% のとき *WL* が 38% となっているが、ヒノキでは *WPG* が 45% と比較的小さい値にもかかわらず *WL* が 50% となっており、スギよりも少なめの含浸量で効率よく不燃化できる可能性がある。含浸条件を最適化すれば不燃認定の目安である *WL* 44% を満足できると期待できる。今回の実験では、スギで最適化された含浸条件(温度、圧力)を各樹種に使用したが、それぞれ条件を最適化することで、今回の結果よりも不燃性能を向上できる可能性がある。

3・3 SEM, および EDX による観察

Fig. 7 (a)に含浸処理したスギの木口面の SEM 像, Fig. 7 (b)に EDX による Na のマッピング結果を示す。仮道管内部がすべてポリホウ酸ナトリウムで埋まっている状態ではなく、ほとんどの仮道管内部は空隙のままであることがわかる。Na の分布状態が仮道管壁と一致していることから、ポリホウ酸ナトリウムは仮道管の内壁に付着するか、仮道管を構成する木材繊維内部に吸収された状態で存在していると考えられる。含浸処理しても、木材が本来持つ風合いが損なわれないのは、このように仮道管内のほとんどが空隙のまま存在しているからである。

これを加熱するとポリホウ酸ナトリウムには発泡する性質があるため、仮道管内からポリホウ酸ナトリウムが滲出し、仮道管壁を被覆するものと推定される。仮道管壁を包み込み、酸素と熱を遮断することが、木材を不燃化するメカニズムだと考えられる。このメカニズムには先に述べたポリホウ酸ナトリウムのもつ造膜性、発泡性が利点として機能している。従来のホウ素系不燃剤では、メカニズムとして被覆による酸素の遮断、炭化層生成による内部の保護、結晶水による吸熱作用などが挙げられていたが、⁹⁾本研究で使用したポリホウ酸ナトリウムでは、それらに加えて発泡層による断熱作用も相乗的に作用している。

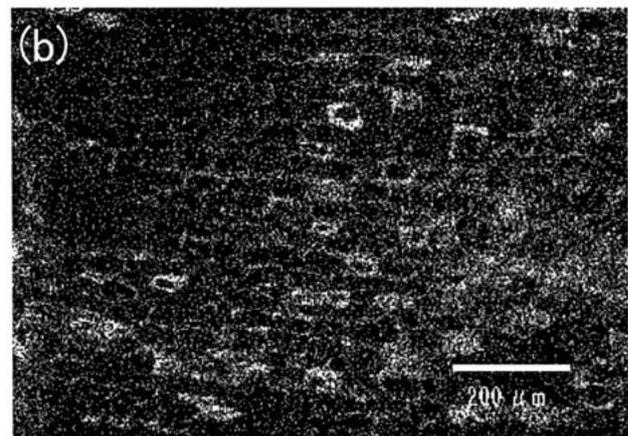
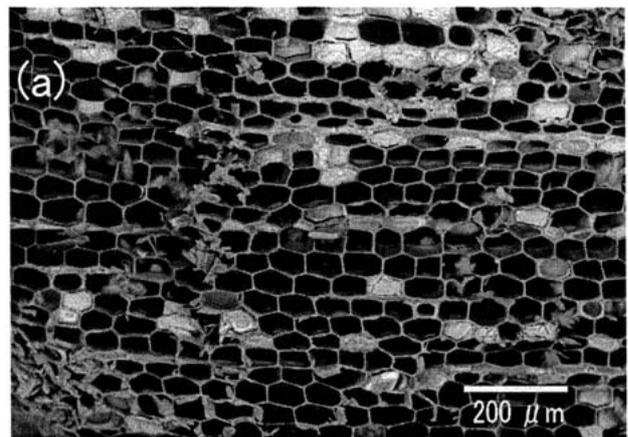


Fig. 7 (a) SEM image and (b) X-ray image map of Na of the wood fireproofed by the polyborate solution.

4 結 論

5.24 ~ 24mol/kg と従来よりも高濃度のホウ素を含むポリホウ酸ナトリウム水溶液を創製することに成功し、木材の不燃処理剤として応用した。その結果、高い濃度の処理剤の使用で、WPG を容易に高められることが確認できた。24mol/kg の処理剤を使用すると1時間の加圧含浸を1回行うだけで、WPG を124% まで高めることに成功し、WL を38% まで低下させることができた。これは、これまで長時間の加圧含浸を複数回実施しなければ達成できなかったレベルである。ホウ酸塩水溶液の濃度を高めることで、不燃処理工程の簡便化に成功したといえる。

スギ以外の樹種へ適用を検討した結果、いずれも木材の防湿性、高比重などのため、スギよりは不燃の効果が小さかった。ただし、従来のホウ酸塩水溶液を使った場合よりは効果が高いと言える。ヒノキについては、条件を最適化することでスギと同レベルの不燃性能を達成できる可能性がある。

SEM, EDX の観察により、木材が不燃化されるメカニズムについて、ポリホウ酸ナトリウムが加熱に伴い、木材繊維を包み込む形態をとり、酸素と熱を遮断することで燃焼を防いでいることがわかった。従来知られている被覆による酸素の遮断、炭化層生成による内部の保護、結晶水による吸熱作用などに加えて、発泡層による断熱作用も相乗的に作用していると考えられる。

ポリホウ酸ナトリウムによる無垢の木材の不燃化は、本研究により達成できたといえる。今後は接着部分が弱点となりちなパーティクルボード（木粉ボード）、および集成材に展開を図っていきたい。

参 考 文 献

- 1) S. Ishihara, "Mokuzai Boukazai Toshiteno Houso To Sono Kagoubutsu", Mokuzai Hozon, Vol.15, No.6, pp.248-230 (1989).
- 2) S. Ishihara, "Mokuzai Oyobi Mokushitsu Zairyo No Nan-nen Shorizai", Mokuzai Kogyo, Vol.45, No.1, pp.2-6 (1990).
- 3) Japan Wood Preserving Association, "Mokuzai Hozongaku", pp.227-242 (1982) Bunkyo Publishing.
- 4) T. Goto and T. Furuno, "Evaluation of fire retardancy of wood-mineral composed veneers made with sugi and konara using the colloidal silica-boric acid system", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.53, No.4, pp.381-387 (2004).
- 5) I. Tsuyumoto, T. Oshio and K. Katayama, "Preparation of highly concentrated aqueous solution of sodium borate.", Inorganic Chemistry Communications, Vol.10, No.1, pp.20-22 (2007).
- 6) Japan Testing Center for Construction Materials, "Fire Preventive and Fireproof Performance Test and Evaluation Procedure Manual", pp.62-75 (2000).
- 7) T. Harada, "Cone Calorimeter Niyoru Mokuzai No Nenshosei Hyoka", Mokuzai Kogyo, Vol.59, No.10, pp.454-457 (2004).
- 8) The Japan Wood Research Society, "Mokuzai No Kakou", p.139 (1991) Bun-eido Publishing.
- 9) The Japan Wood Research Society, "Mokuzai No Kakou", pp.155-157 (1991) Bun-eido Publishing.