

木材不燃化等高機能化技術の開発（第2報）

8 ゾルゲル法による木材不燃化

宗綱洋人, 舟木敬二, 松下修司

Technology development of unburnable wood (2nd report)
Production of unburnable wood by sol-gel method

MUNETSUNA Hiroto, FUNAKI Keiji and MATSUSHITA Shuji

For prevention of the global warming and formation of the recycling society, familiarizing of housings used for long period in excellent condition is advanced. In such social situation, highly-functional wood building materials, such as unburnable wood, are demanded. In this study, fire-retardant action of silica dioxide gel generated in wood specimens by sol-gel method was investigated. Tetraethoxysilane (TEOS) injected into wood specimens with water forms silica dioxide gel by hydrolysis reaction. For efficient and uniform generation of silica dioxide gel in wood specimens, mixed liquid of TEOS, water and ethanol was prepared, and pressured injection of it into wood specimens was conducted. As a results, though 37 wt% of silica dioxide gel for dry weight of wood specimen was formed, fire-retardant action of silica dioxide gel was not observed by the cone-calorie meter test.

キーワード：木材不燃化, ゾルゲル法

1 結 言

「長期優良住宅の普及の促進に関する法律」が平成21年度に施行され、建築基準法の基準を満たす不燃木材の開発が求められている。しかし、現在の不燃木材は高価で品質の安定性に課題があるため普及が進んでいない。本研究は、安価（無処理木材の1.5倍以内）で性能に優れた（不燃・防腐・耐候）不燃木材の生産技術開発を目的とし、当センターではゾルゲル法を利用した木材不燃化に関する技術開発を進めている。

ゾルゲル法とは、金属アルコキシドを加水分解・重合させたゾルを、更に反応を進行させてゲルとし、このゲルを加熱して無機酸化物を得る方法である。通常ガラスは1500℃以上の高温で作られ、ゾルゲル法においてもガラスを生成するには1000℃近い高温を必要とするが、ガラス化以前の乾燥ゲル体であれば、120℃程度の低温で生成することができる。つまり、ゾルゲル法を用いれば、有機物である木材中に低温で無機酸化物を生成させることができ、燃え難い木材を作成することが可能になる。坂ら¹⁾は、ゾルゲル法を用いた木材の難燃化について検討し、無機酸化物の生成が木材の難燃化に寄与することを確認している。我々はこれまで、木材試験片(100×100×18 mm)内部に木材試験片乾燥重量に対して0.02～0.06のケイ素化合物（以下、乾燥ゲル）を生成させ、コーンカロリー試験において難燃性能を検証したがその性能は確認できておらず、乾燥ゲルの生成量の少なさが一因として考えられた。そこで本研究では、可能な限り多

くの乾燥ゲルを木材中に生成させることで、ゲル生成量と難燃効果の関係を検証することを目的に研究を進めたので報告する。

2 実験方法

2.1 材料及び試薬

ゾルゲル処理を施す木材試験片には、コーンカロリー試験で加熱面として必要とされる面積を持つスギ辺材(100×100×18 mm)を用いた。また、金属アルコキシドには、ゾルゲル法において使用されることの多いテトラエトキシシラン (TEOS: キンダ化学) を用いた。

2.2 ゾルゲル溶剤の一液化

薬剤を均一且つ効率的に木材に注入するため、TEOS、水、安定剤であるエタノール、触媒である酢酸を予め混合し一液化することを検討した。ゾルゲル反応は、式(1)のように表される（触媒に酸が用いられる）が、本研究では、この加水分解反応を促進させることを目的に、水の混合モル比を増やしたゾルゲル溶剤の作成を試みた。即ち、TEOS: 水: 酢酸を1: 4: 0.01のモル比率で混合した溶液に、安定剤であるエタノールのモル比率を1～7で変えて混合し、ゾルゲル溶剤の混合状態を確認した。ゾルゲル溶剤は、室温で固化するまで数日間静置し、固化及び乾燥ゲルの生成状態を観察した。



2.3 ゾルゲル溶剤の木材加圧注入とゲル生成

図1に示す注入容器にゾルゲル溶剤（TEOS：水：エタノール：酢酸＝1：4：4：0.01）と木材試験片を入れることにより木材試験片に溶剤を加圧注入した。注入工程は、減圧10分、加圧（0.6 MPa）2時間、減圧1分とした。木材試験片は、予め105℃で48時間乾燥し、重量を測定したものをを用いた。

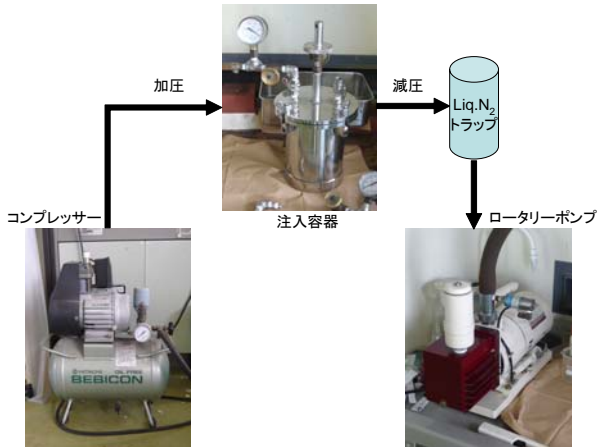


図1 薬剤加圧注入

ゾルゲル溶剤注入後、溶剤の揮発をできるだけ防ぐため木材試験片をデシケータに入れて、70℃で24時間、加水分解反応を進行させた。その後、木材試験片をデシケータから取り出し105℃で48時間乾燥させ、ゾルゲル処理後重量を測定し、乾燥ゲル生成量を算出した。できるだけ多くの乾燥ゲルを生成させるため、同一試料に最大で4回、溶剤注入と乾燥ゲル生成を繰り返した。

2.4 コーンカロリー試験

ゾルゲル処理を行った木材試験片の燃焼性をコーンカロリー試験機で、発熱量を測定することにより評価した。

3 結果と考察

3.1 ゾルゲル溶剤の一液化

写真1に TEOS：水：酢酸を 1：4：0.01 のモル比率で混合した溶液に、エタノールのモル比率を 1～7 に変えて混合したゾルゲル溶剤について、混合状態、室温静置固化の様子、乾燥ゲル生成状態を示す。エタノールモル比率 3 までは、溶液は乳濁した状態となり、それ以上では透明な均一混合した状態となった。乳濁した試料は、室温静置すると固化物が沈殿して生成したのに対し、均一混合した試料では、全体が均一に固化した。乾燥ゲルも固化状態によって相違が観察された。木材中に均一にできるだけ多くの乾燥ゲルを生成するには、溶剤全体が

固化する条件で、エタノールによる希釈率が小さいエタノールモル比率 4 の混合条件が適当と考え、この混合比率のゾルゲル溶剤を木材試験片に注入した。



写真1 ゾルゲル溶剤の混合と固化の様子

上：混合状態、中：室温静置固化の様子、下：乾燥ゲル生成状態、各段左から混合エタノールモル比率 1～7

3.2 ゾルゲル溶剤加圧注入量と生成乾燥ゲル量

図2にゾルゲル溶剤の注入回数と乾燥ゲル生成による重量増加率（乾燥ゲル/木材試験片乾燥重量）を、図3に回数毎の木材試験片へのゾルゲル溶剤注入量の変化を示す。乾燥ゲルの生成量及びゾルゲル溶剤の注入量は、3回目以降に減少し、重量増加率としては0.37が最大となった。1回目のゾルゲル溶剤注入量をスギ辺材の空隙率を77%として計算すると、木材試験片が持つ空隙は、約150 cm³となる。一方で、ゾルゲル溶剤注入による重量増加と溶剤密度から計算される注入ゾルゲル溶剤体積は、約160 cm³と、今回実施した注入操作によって、ほぼ完全に木材試験片が持つ空隙はゾルゲル溶剤によって満たすことができていると考えられる。このとき生成する乾燥ゲルによる重量増加率は、0.26となるが、実際に得られた重量増加率は0.15となった。これは、ゾルゲル溶剤の揮発の影響と考えられる。

図2、3に示すように、注入3回目以降は、ゾルゲル溶剤の注入量の減少に伴い、乾燥ゲルの生成量も減少した。坂²⁾は、金属アルコキシドの種類により、金属酸化物が生成される部位（細胞壁あるいは内腔）が異なること、TEOSの場合細胞壁に金属酸化物が生成されることを報告

しているが、本研究においても、細胞壁にケイ酸が局在していることが確認されている。これらのことから、ゾルゲル薬剤注入量の減少は、細胞壁へのケイ酸化合物の生成によりゾルゲル溶剤の導入路となる細孔が塞がれたことが一因と考えられる。

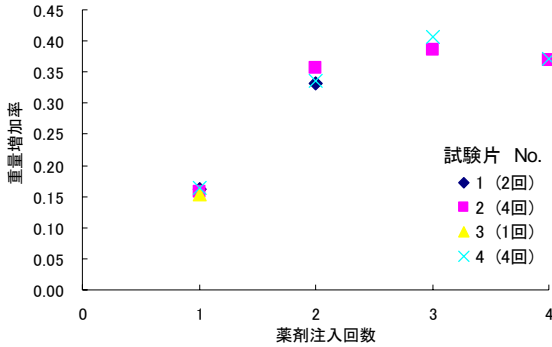


図2 ゾルゲル溶剤注入回数と重量増加率
()内は注入回数

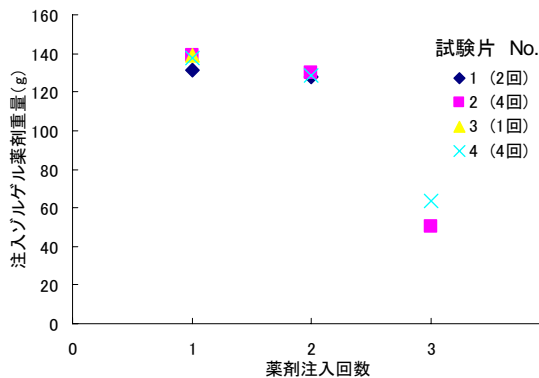


図3 ゾルゲル溶剤注入回数と溶剤注入量
()内は注入回数

3.2 コーンカロリー試験による燃焼性の検証

図4にゾルゲル処理した木材試験片のコーンカロリー試験によって得られた総発熱量の経時変化を示す。重量増加率は、試験片 No.1 から順に 0.33, 0.37, 0.15, 0.37 である。建築基準法において不燃材料の種類は、総発熱量 8 MJ/m² を超えるまでの時間により、難燃材料 (5 分)、準不燃材料 (10 分)、不燃材料 (20 分) と規定される。図に示すように、ゾルゲル処理した木材の燃焼性は、未処理のものと同変わらず、1 分程度で総発熱量 8 MJ/m² を超え、重量増加率での違いも認められなかった。

コーンカロリー試験は、木材試験片をヒーターで加熱しながら火花を近づける試験方法で、木材の熱分解によって生じるガスに着火すると急激に発熱量は増加する。

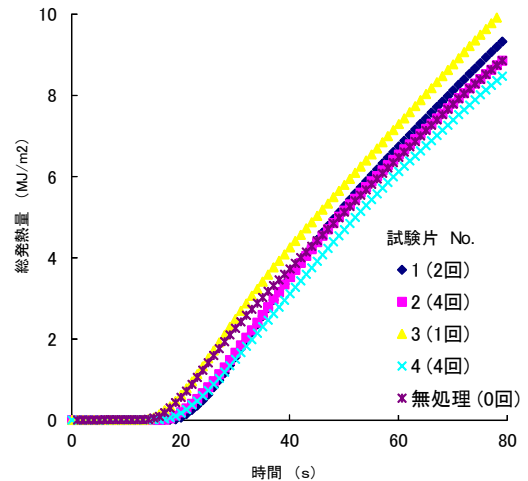


図4 加熱時間と総発熱量
()内は注入回数

ゾルゲル処理による木材の難燃化では、可燃物である木材に不燃物の無機酸化合物を複合させることで燃焼性を抑制することを目的としている。しかし、無機酸化合物そのものには、一般的に用いられているリン酸化合物などの難燃剤のように、燃焼性ガスの発生や燃焼を抑制する効果はない。このようなことから、ゾルゲル処理の難燃効果が確認できなかったものと考えられる。

4 結 言

ゾルゲル処理による乾燥ゲルの生成量と難燃抑制の効果をコーンカロリー試験によって検証した。できるだけ多くの乾燥ゲルを均一に木材中に生成させるため、水とTEOSを予め混合して一液化することを検討し、均一に混合・固化する組成を決定した。このゾルゲル溶剤を同一試験片に繰り返し加圧注入することで、可能な限りの乾燥ゲルを木材中に生成させた。乾燥ゲル生成による重量増加率は、最大で 0.37 であったが、コーンカロリー試験では、難燃効果を確認することはできなかった。これは、ケイ素化合物に木材の熱分解によるガス発生を抑制する効果がないことが原因と考えられた。

本報告では述べていないが、我々は、火炎を直接木材試験片にあてる燃焼性試験も実施し、乾燥ゲル生成が着火・延焼に効果を示す傾向を見出している。ゾルゲル処理した木材の評価方法と処理木材の使用法の検討が今後の課題である。

文 献

- 1) 坂他；木材学会誌, 38 (11), 1043-1049 (1992)
- 2) 坂；材料, 48 (6), 575-584 (1999)