

木材不燃化等高機能化技術の開発 (第1報)

5 ゾルゲル法による木材不燃化

宗綱洋人, 舟木敬二

Technology development of unburnable wood (1st report)
Production of unburnable wood by sol-gel method

MUNETSUNA Hiroto and FUNAKI Keiji

For prevention of the global warming and the formation of the recycling society, familiarizing of housings which are used for long period in excellent condition is advanced. In such social situation, highly-functional, such as unburnable, wood building materials are demanded. In this study, production of unburnable wood by sol-gel method was investigated, and its unburnable efficiency was tested using cone-calorie meter. Tetraethoxysilane (TEOS) was used as a metal alkoxide, and silicide was observed in surface neighborhood of test wood samples. Though the unburnable efficiency of silicide was little confirmed, it was expected that silicide generation only in surface of wood was one of causes of low unburnable efficiency.

キーワード：木材不燃化, ゾルゲル法

1 緒 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、その基本方針として「地球温暖化の防止及び循環型社会の形成に資することにかんがみ、国産材その他の木材を使用した長期優良住宅の普及が図られるよう配慮する」ことが示された。このような中、優良木造住宅へのニーズは高まりつつあり、建築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（無処理木材の3倍以上）であり、且つ注入薬剤の析出による表面白華など品質の安定性に課題があり使用されにくい状況にある。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の開発を目的とし、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・重合したゾルを、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ある一定の形状、または基板上の被膜として調製する方法」で、反応は、金属アルコキシドの加水分解と脱水及び脱アルコール反応による重合反応により進行する。通常、ガラスは1500℃以上の高温で液体とし、これを冷却することで作られ、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℃程度の低温で無機酸化物を生成することができ、燃え難い木材を作成することが可能となる。

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。しかし、これらの研究は、25×25×5 mm程度の小型試験片を用いて確かめられたものであり、実際に建築に用いられる厚さ（12 mm以上）を持つ板材の処理や建築基準法に定められているコーンカロリー試験での処理材の燃焼評価は行われていない。そこで本研究では、実際に建築材料として用いられる程度の厚さを持つ木材のゾルゲル処理による不燃・難燃化を目標とし、本年度は主にゾルゲル処理方法の取得と、ゾルゲル処理を行った試験片のコーンカロリー燃焼試験を行ったので報告する。

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：キシダ科学）を用いた。

ゾルゲル処理を施すための溶液（以下ゾルゲル溶液）は、TEOS：エタノール：酢酸を、1：1：0.01のモル比で混合し用いた。

2.2 ゾルゲル処理

試験片の処理条件を表1に示す。試験片は、105℃で

48時間乾燥させた後、試験片の水分量を調整した。水分の調整は、試験片を直接水に浸ける浸漬、あるいは湿度を97%と75%に調節したデシケーター内に静置する調湿により調整し、水分吸収による重量変化を経時的に測定した。その後、ゾルゲル溶液に試験片を浸漬し、同様に重量変化を確認した後、乾燥器内で50℃から10℃/hで105℃まで昇温させることで金属酸化物を生成させ、引き続き105℃で48時間乾燥させた。その後、重量を測定し、木材中に生成されたケイ素化合物の生成量とした。

表1 処理条件

| 試験片 No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------------|---|---|------------------|---|-------------|---|-------------|---|
| 水分量調整方法 | - | - | 浸漬 | | 調湿 (97%) | | 調湿 (75%) | |
| 水分量調整時間(日) | 0 | | 20 | | 30 | | | |
| ゾルゲル溶液浸漬時間(日) | | | | | 18 | | | |
| 加水分解・脱水重合 反応条件 | | | 50℃→105℃ (10℃/h) | | | | | |
| 乾燥条件 | | | 105℃ (48h) | | | | | |

表2 コーンカロリー試験条件と材料基準

| | 不燃材料 | 準不燃材料 | 難燃性材料 |
|---------|---|-------|-------|
| 試験方法 | ISO 5660-1(照射強度 50 kW/m ²) | | |
| 加熱時間(分) | 20 | 10 | 5 |
| 基準 | ①加熱時間内の総発熱量が8 MJ/m ² 以下であること ②加熱時間中、防火上有害な裏面まで貫通する亀裂及び穴が発生しないこと ③加熱時間中、最高発熱速度が10秒以上継続して200 kW/m ² を超えないこと | | |

2.3 コーンカロリー試験

ゾルゲル処理を行った試験片はコーンカロリー試験機で、一定時間の加熱で発せられる熱量を測定した。定められている試験条件と材料の基準について表2に示すが、本報告では基準の①のみを指標とした。

2.4 電子顕微鏡による元素分析

写真1に示すように、ゾルゲル処理を行った試験片の中央から1cm角程度の切片を切り出し、切片表面のおよそ半分の表層を約1mm剥ぎ取り、切片表面及び内部のケイ素分布状態を電子顕微鏡で観察した。

3 結果と考察

3.1 木材の吸水量とゾルゲル溶媒吸収量

図1, 2に水分吸収とそれに続くゾルゲル溶媒吸収による重量変化を示す。水に浸漬することで試験片は水を吸収し、20日間で約100gの増加したが、増加の割合は、浸漬3日目までが大きくそれ以降は緩やかとなった。

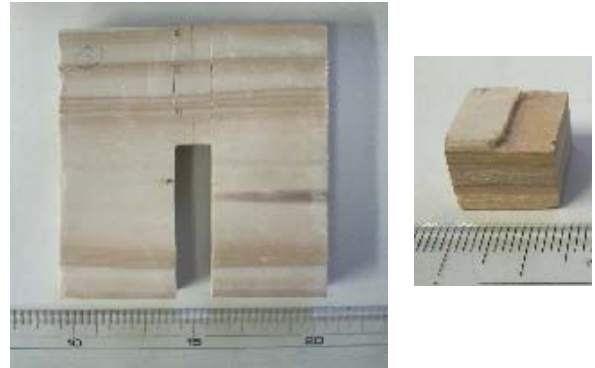


写真1 電子顕微鏡観察用サンプル

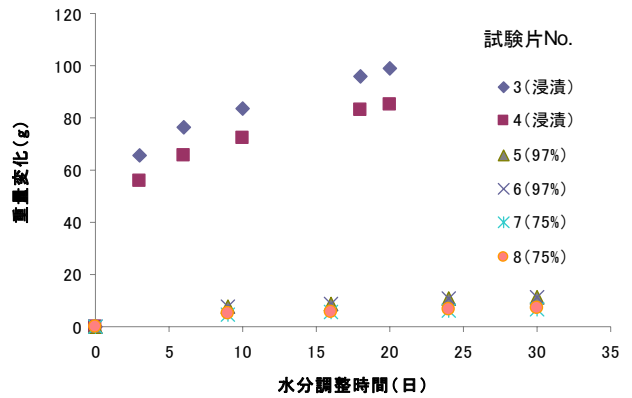


図1 水分調整による重量変化

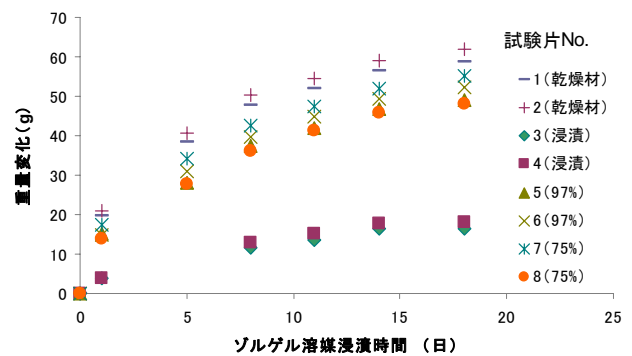


図2 ソルゲル溶媒の吸収による重量増加

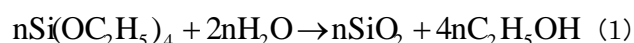
一方で、調湿による重量増加は、30日間の静置で約10g程度で、湿度の影響はそれほど大きなものではなかった。図2に示すゾルゲル溶媒の吸収量は、水の吸収量によって影響を受け、水分量によって18日間で15~60gの

重量増加を示した。また、乾燥木材（試験片1, 2）へのゾルゲル溶媒の吸収量は18日間で60 g程度であり、水の吸収量に比較すると6割程度で、ゾルゲル溶媒が水と比較して木材に浸透しにくいことが確認できた。

調湿によって、水分調整を行った場合の試験片の含水率は20%程度で、一般的に木材中に木材繊維と結合しない自由水が存在し始める含水率（繊維飽和点）とされる30%より低い値となっていることから、吸収された水は木材中で結合水として存在していると考えられる。調湿試験片のゾルゲル溶媒の吸収量は、乾燥木材に比較すると水分量に応じ少ないゾルゲル溶媒吸収量を示していることから、結合水の増加がゾルゲル溶媒の木材内部への浸透に影響することが示唆された。

3.2 木材へのケイ素化合物の生成

表3に試験片毎の吸収水量、吸収 TEOS 量(ゾルゲル溶液中の TEOS 量)、ゾルゲル処理による重量増加、及び吸収水量と吸収 TEOS 量から予想される重量増加を示す。TEOS を金属アルコキシドとして用いた場合、その反応は式 (1) で表される。



この時、生成するケイ素化合物を全て二酸化ケイ素として重量増加予想値を計算した。各試験片が示した重量は、水分の吸収量の増加に伴い増加した。調湿を行った試験片 5~8 は予想量と比較するとその量は少ないものとなった。これは、TEOS の加水分解とそれに続く重合反応が進行していないことを示している。TEOS に対してほぼ十分な水分量が存在することから、反応が進行しない主要な原因は昇温時の TEOS の揮発であり、加えて水とゾルゲル溶媒が分離する性質を持つことも反応速度に影響していると考えられる。一方、水分が多く、それに伴い吸収されるゾルゲル溶媒が減少することが予想された試験片 3, 4 では予想値より多い重量変化を示した。これは、写真2に示すようにケイ素化合物が水分の滲出により木材表面で生成されたためである。

3.3 コーンカロリー試験による燃焼性評価と電子顕微鏡による元素分析

図3に各試験片の加熱時間と発熱量の関係を示す。ケイ素化合物生成による重量増加が総発熱量抑制にもたらす効果は確認できず、加熱開始 5 分で基準値である 8 MJ/m² を大きく上回るものであったが、ゾルゲル処理をした試験片の総発熱量（太線）は、未処理（細線）に比べ、加熱時間の経過に伴い早い段階で低下した。これは、

燃焼しないケイ素化合物の総重量に対して占める割合が燃焼時間の経過に伴い大きくなるためと考えられる。

写真3にゾルゲル処理を行った試験片の電子顕微鏡写真を示す。ケイ素は、試験片表面には分布しているもの

表3 ゾルゲル処理による重量変化

| | 乾燥試験片密度 (g/cm ³) | 吸収水量 (mol) | 吸収 TEOS 量 (mol) | 重量増加 (g/cm ³) | 重量増加率 (-) | 重量増加 (予想値) (g/cm ³) |
|---|------------------------------|------------|-----------------|---------------------------|-----------|---------------------------------|
| 1 | 0.38 | - | 0.23 | 0.01 | 0.02 | - |
| 2 | 0.35 | - | 0.24 | 0.01 | 0.02 | - |
| 3 | 0.35 | 2.97 | 0.06 | 0.12 | 0.35 | 0.02 |
| 4 | 0.36 | 3.13 | 0.07 | 0.12 | 0.34 | 0.03 |
| 5 | 0.36 | 0.66 | 0.19 | 0.02 | 0.05 | 0.07 |
| 6 | 0.34 | 0.64 | 0.20 | 0.02 | 0.06 | 0.07 |
| 7 | 0.34 | 0.37 | 0.22 | 0.01 | 0.03 | 0.08 |
| 8 | 0.35 | 0.40 | 0.19 | 0.01 | 0.04 | 0.07 |



写真2 ゾルゲル処理した試験片の外観

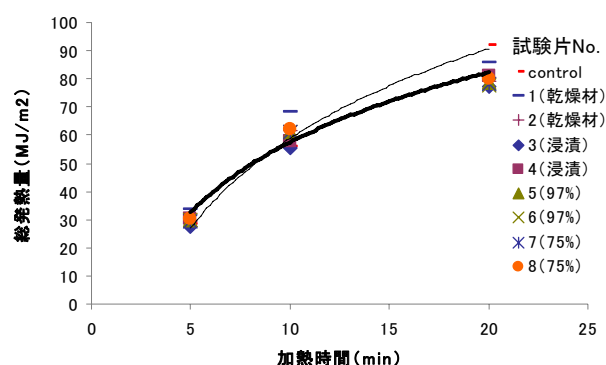


図3 加熱時間と総発熱量の関係

の、表面から 1 mm の内部で、既に分布が少なくなっていることが分かる。つまり、ケイ素化合物のほとんどは、

表面あるいは表面から 1 mm 程度の表層部分でのみでしか生成されておらず、このことがゾルゲル処理によって

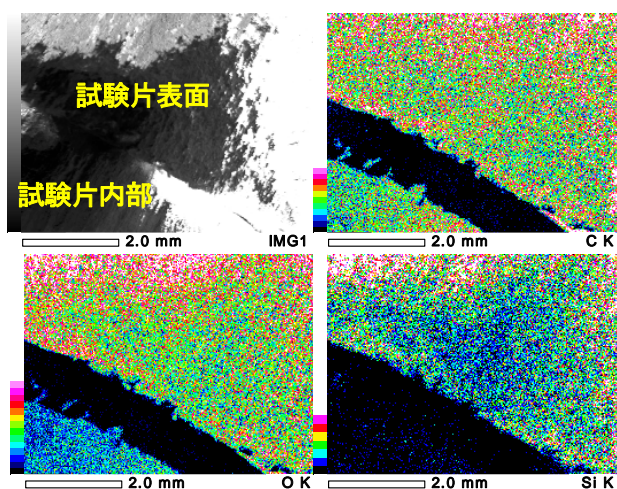


写真3 試験片電子顕微鏡観察マッピング画像
(左上：電顕写真，右上：炭素，左下：酸素，右下：ケイ素)

※表面と削取部の境界を観察

※炭素，酸素で観察される帯状の黒色部分は，観察時に試料を傾斜させたことによる電子線を検出することができなかった箇所

木材の燃焼性を抑えることができない一因になっていると考えられる。一般的なスギの性状は，密度 0.35 g/cm^3 で空隙率は 77%程度とされており，表3に示すように，本研究で用いたスギ試験片の密度は， 0.35 g/cm^3 程度であることから平均的なスギ材とすることができる。この時，試験片が持つ空隙は約 140 cm^3 となり，この空隙にケイ素化合物を充填することができれば燃焼抑制の効果を示せるものと考えられる。式(1)に従い，完全に TEOS が加水分解後重合し二酸化ケイ素が生成されれば，本研究で用いた試験片の場合，全空隙を満たす量の二酸化ケイ素生成には，水分及びゾルゲル溶媒が各々 20 cm^3 ， 110 cm^3 程度必要となる。しかし，ケイ素化合物で空隙を満たすことは材料の重量増加による輸送コストや薬剤コストの増加をもたらす。一方，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(細胞壁あるいは空隙)が異なること，TEOS の場合細胞壁に金属酸化物が生成されやすいこと，そして細胞壁におけるケイ素酸化物の生成により木材の燃焼性が低下することを報告している。今回，木材中のケイ素化合物の生成は表層のみでしか起こっておらず，木材内部でのケイ素化合物の生成を促すことが燃焼抑制には重要と考えられるが，上述の坂の報告より一定の不燃効果を得るためには，必ずしも空隙の全てをケイ素化合物で満たす必要

はないとも予想される。よって，必要最小限の水分量とゾルゲル溶媒量，そして最適な加水分解・重合反応条件を検討することで効果的にケイ素化合物を木材中に生成させ，燃焼を抑制することが可能となると考えられる。

4 結 言

本年度の研究により，木材表面でのケイ素化合物の生成は確認できたものの，木材の不燃化にはほとんど効果を示さなかった。今後は，木材内部での効率的なケイ素化合物生成について検討し，重量増加と燃焼抑制の関係を明らかとすることで，コスト及び性能・品質面において効果的な木材のゾルゲル処理について検討する。本年度は，以下の知見を得ることができた。

- (1) 木材の水分調整は調湿でも可能であるが，重量増加には長い時間を必要とする。
- (2) 木材中の水分量によって，ゾルゲル溶媒の吸収量は増減し，結合水の影響が示唆された。
- (3) ゾルゲル溶媒は，水と比較して木材に吸収され難いことを確認した。
- (4) 浸漬による水分調整は，木材表面への水分の滲出により表面白華を生じやすいことを確認した。
- (5) 加水分解・重合反応前のゾルゲル溶媒の揮発が不十分なケイ素化合物生成の一因と考えられた。
- (6) 木材表面付近でのケイ素化合物の生成は，燃焼抑制にほとんど効果を示さないことを確認した。

文 献

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