

ホウ酸処理木材の表面燃焼性および耐火性

菊地 伸一 駒澤 克己 峯木 安信*1

Surface Flammability and Fire Endurance of Wooden Materials Treated with Boric Acid

Shin'ichi KIKUCHI Katsumi KOMAZAWA
Yasunobu MINEKI

The ignitability, the surface flammability and the fire endurance have been measured for wood treated with a high concentrated solution of boric acid. Boric acid and sodium octaborate prevented the ignition of plywood. However, they were less effective than treatment with ammonium phosphate or ammonium bromide. The plywood treated with boric acid did not meet the standards of internal finish material with respect to TC and after flame time. When 15 parts of ammonium bromide was added, noncombustibility was improved and the treated plywood met the standards. The thermal insulation property was improved with the boric acid treatment and it was found to increase about 20%.

Keywords : ignitability, fire-retardant treatment, thermal insulation property,
sodium octaborate
着火性, 難燃処理, 遮熱性, 八ホウ酸ナトリウム

ホウ酸の高濃度溶液で処理した木材の着火性, 表面燃焼性および耐火性を検討した。ホウ酸および八ホウ酸ナトリウムは着火を抑制したが, リン酸アンモニウム, 臭化アンモニウムの効果を下回るものであった。ホウ酸高濃度溶液による処理だけでは, 建築防火内装材料の規格値を満足しなかった。しかし, 臭化アンモニウムを添加すると性能は大幅に向上した。

さらに, ホウ酸処理によって木材の遮熱性能は約20%程度向上した。

1. はじめに

建築基準法では燃えやすい材料や有害ガスを発生させる材料を建築物の内装に使用することを制限している。したがって, 木材を大規模なホールや集会場の内装に利用する場合, 一定の防火基準を満たす難燃処理が必要となる。このため, 数多くの木材用難燃剤および処理方法が提案されてきた。また, 近年では地場産材の有効活用の一策として難燃加工が取り込まれる例も数多い¹⁻⁴⁾。

木材やセルロース系材料を難燃化するには, リン酸アンモニウムを始めとするリン化合物および臭化アンモニウムを始めとするハロゲン化合物が顕著な効果を示す。

ホウ素系化合物の難燃効果もよく知られ, ホウ砂・ホウ酸混合物は発炎燃焼と赤熱燃焼を抑制できるとされている。薬剤の安全性が高いことから, セルロース系繊維の難燃剤⁵⁻⁸⁾, セルロース系断熱材の難燃剤^{9, 10)}としても検討, 実用化されている。

しかし、ホウ素系難燃剤は全体的に水に対する溶解度が低く、燃焼を抑制するために必要とされる量を木材中に含浸させることが難しい。また、水溶液の濃度を高めるため水温を上げて処理した場合、注入処理後木材表面に結晶が析出しやすい問題を持っている。

峯木ら¹¹⁾は、ホウ酸を錯化合物とすることによってホウ酸の高濃度溶液を得た。これを用いると、木材に対する処理量を増加させても析出等の問題を避けることが可能となる。本研究では、ホウ酸高濃度溶液の木材用難燃剤としての性能を評価するため、単独溶液およびリン系またはハロゲン系難燃剤との混合溶液で処理された木材の表面燃焼性および耐火性について検討した。

2. 試験方法

2.1 供試材

2.3で述べる着火性試験および表面燃焼試験に用いた供試材は、厚さ9mmの5プライニ類合板で、表裏単板は0.9mmのシナノキ(*Tilia japonica* SIMK.)、心板およびそえ心板はラワン類(*Shorea* sp.)で構成されており、接着剤は尿素樹脂である。着火性試験体は165×165mm、表面燃焼試験体は220×220mmとした。これらの合板に前排気40mmHg、30分、加圧5kgf/cm²、4時間の条件で所定の難燃剤水溶液を注入した。

2.3で述べる耐火試験に用いた供試材は、厚さ12.5mm、幅120mm、長さ1000mmのトドマツ(*Abies sachalinensis* MAST.)板材を集成化したものである。板材に前排気30mmHg、30分、加圧5kgf/cm²、6時間、後排気30mmHg、30分の条件でホウ酸高濃度溶液の20%水溶液を注入した。乾燥後、ホウ酸含量が80~100kg/m³の範囲にある板材を選定し、それらの側面を8枚はぎ合わせ、次いで両面を自動かな盤で平滑に仕上げ、厚さ12mm、幅960mm、長さ1000mmの面材を作製した。作製した面材の一部は2枚張り合わせて、厚さ24mmとした。接着剤には常温硬化型レゾルシノール樹脂接着剤(大日本インキ(株)製、プライオーフェン6000)を用いた。このように作製された難燃処理集成材は、幅450mm、長さ900mmに切断し、耐火試験用の供試材とした。難燃

処理していないトドマツ板材からも同様な集成材を作製し、厚さ12mmおよび24mm、幅450mm、長さ900mmのコントロール材を得た。これらの供試材は、第1図に示す900×900mmの枠材に1枚ずつ並べて釘止めし、耐火試験に供した。

2.2 難燃剤

供試難燃剤はアミン類を溶媒としたホウ酸の高濃度溶液(ホウ酸40%、アミン類40%、水20%)、市販の八ホウ酸ナトリウム4水和物($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、市販のポリリン酸アンモニウムおよび試薬特級の臭化アンモニウムである。ポリリン酸アンモニウムおよび臭化アンモニウムはホウ酸高濃度溶液または八ホウ酸ナトリウムと組み合わせて用いた。用いた難燃剤の組み合わせおよび配合比は第1表に示した。

2.3 燃焼試験

2.3.1 着火性試験

供試難燃合板の着火性は、ISO 5657着火性試験方法¹²⁾によって評価した。この試験は、水平上向きに保持した試験体を円錐型輻射ヒーターを用いて一定の輻射熱で加熱しながら、試験体に一定間隔でパイロットフレームを近づけ、供試体に着火するまでの時間を評価するものである。供試体に対する輻射熱は30、40kW/m²の2段階とした。着火時間とは、4秒以上の持続する燃焼が開始した時間である。

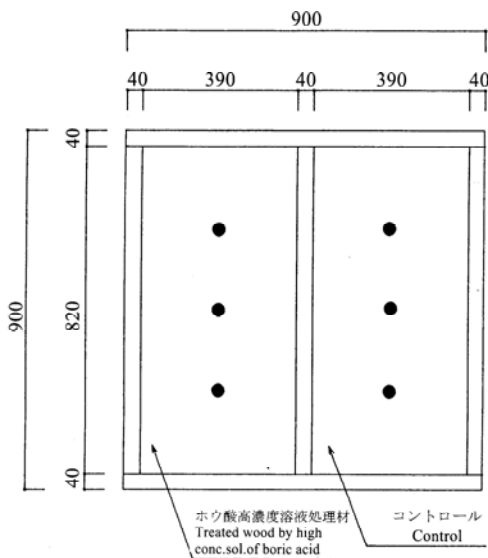
2.3.2 表面燃焼試験

供試難燃合板が建築内装材料の「難燃材料」に合致するかを評価するため、建設省告示第1372号(昭和59年)の表面燃焼試験を行った。評価項目および「難燃材料」の規格値は以下のとおりである。

- 1) 排気温度曲線が標準温度曲線(石綿パーライト板の排気温度に50℃を加えた温度)を超える時間(TC)が3分以上。
- 2) 排気温度曲線が標準温度曲線を超過している部分の、排気温度曲線と標準温度曲線とで囲まれた部分の面積(tdθ)が350(℃・分)以下。
- 3) 発煙係数(CA)が120以下。
- 4) 加熱終了後の残炎時間が30秒以下。
- 5) 防火上有害な亀裂・変形が無いこと。

第1表 用いた難燃剤と配合比
Table 1. The kind of fire retardants and combination ratio.

難燃剤 Fire retard	着火性試験 nitability test	表面燃焼性試験 Surface flammability test	耐火試験 Fire endurance test
ホウ酸高濃度溶液 High conc. sol. of boric acid	○	○	○
八ホウ酸ナトリウム Sodium octaborate	○		
ホウ酸高濃度溶液：臭化アンモニウム High conc. sol. of boric acid : ammonium bromide		1:1~6:1	
八ホウ酸ナトリウム：臭化アンモニウム Sodium octaborate : ammonium bromide		1:1~2:1	
ホウ酸高濃度溶液：ポリリン酸アンモニウム High conc. sol. of boric acid : ammonium polyphosphate		1:1~4:1	
ホウ酸高濃度溶液：ポリリン酸アンモニウム ：臭化アンモニウム High conc. sol. of boric acid : ammonium poly- phosphate : ammonium bromide		3:1:2~6:1:2	



第1図 耐火試験供試体および熱電対取り付け

凡例：●：熱電対取り付け位置

Fig.1. Frame construction of fire endurance test specimen and the location of thermocouples on the unexposed wood surface.

Legend:●:The location of thermocouples

熱炉を用いた。炉内の加熱温度は、鉄製保護管に挿入した線径1mmのK熱電対によって測定、制御した。供試体の裏面温度は、第1図に示す6か所の位置に線径0.65mmのK熱電対（0.75級）を取り付け、熱接点を厚さ10mmの杉板で覆って測定した。供試体の加熱は、非加熱側に発炎が生じるか、もしくは裏面温度が260°Cを超えるまでとした。耐火試験は、厚さ12mm、24mmの供試体とも各2回行った。

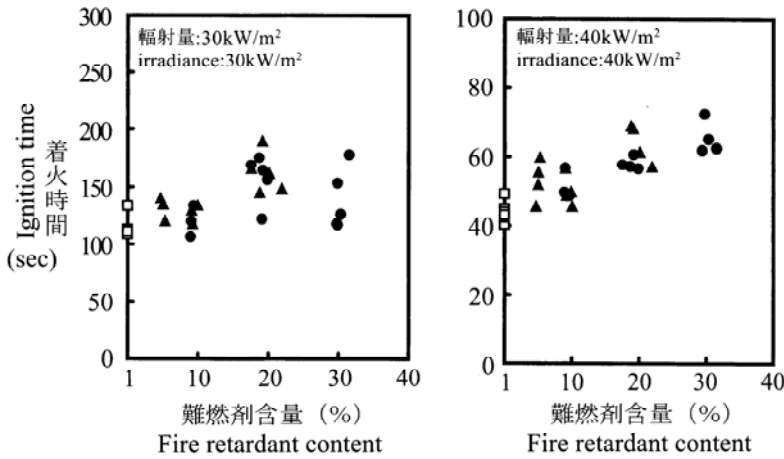
3. 結果と考察

3.1 着火性

ホウ酸高濃度溶液および八ホウ酸ナトリウム4水和物で処理したシナノキ合板について、幅射熱30、40kW/m²における難燃剤含量と着火時間との関係を第2図に示す。難燃剤含量が高くなるにつれて着火時間が長くなる傾向が示されたが、その着火抑制効果はホウ酸含量130~140kg/m³で無処理合板の1.1~1.5倍程度、八ホウ酸ナトリウム含量80~90kg/m³で無処理合板の1.3~1.5倍程度だった。リン酸アンモニウムでは含量80kg/m³以上で、臭化アンモニウムでは含量60kg/m³以上で木材の着火が抑制された¹³⁾ことに比べ、今回用いたホウ素系難燃剤は十分

2.3.3 耐火試験

供試難燃処理集成材に対する加熱は、JIS A 1304「建築構造部分の耐火試験方法」に定められる耐火加熱温度曲線に沿っておこなった。供試体の加熱には、プロパンガスを燃料とする加熱面が1×1mの垂直加

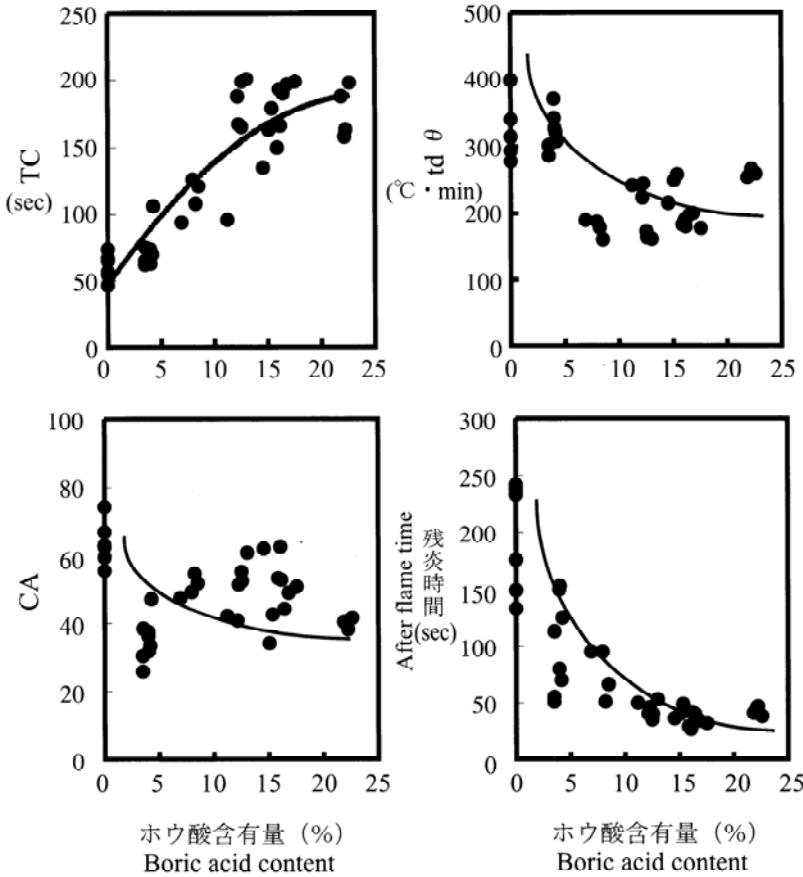


第2図 難燃剤含量と着火時間との関係

凡例：□:無処理, ●:ホウ酸高濃度溶液, ▲:八ホウ酸ナトリウム

Fig.2. Relationship between the fire retardant content and the ignition time.

Legend: □:Control; ●:High conc. sol. of boric acid; ▲:Sodium octaborate



第3図 ホウ酸含量と表面燃焼性との関係

Fig.3. Relationship between boric acid content and the surface flammability.

な着火抑制効果を示さなかった。

リン化合物は、熱分解温度の低下、熱分解生成物の一つである可燃性ガスの生成低減、加熱初期における重量減少量の増大をもたらし、脱水炭化作用の促進によって難燃効果を発揮すると考えられている¹⁴⁾。また、ハロゲン化合物は、加熱下で解離して生じたハロゲン原子が可燃物から水素ラジカルを奪い、燃焼の連鎖反応に重要な高エネルギーの遊離基や原子と反応し、燃焼の伝播、分岐を停止させて燃焼を抑制する働きを持つとされている¹⁵⁾。これに対し、ホウ酸は溶融皮膜による表面被覆が弱い着火抑制を示すが、可燃性ガスの生成を

低減させる作用は弱い¹⁶⁾とされている。このような難燃機構の差が着火抑制作用の差にあらわれたと考えられる。

3.2 表面燃焼性

表面燃焼試験から得られるTC, tdθ, CAおよび残炎時間とホウ酸含量との関係を第3図に示した。いずれも、ホウ酸含量が増大するにつれ防火性は向上した。しかし、tdθ, CAについては難燃材料の規格値を満足したが、TCおよび残炎時間は含量20%以上でも規格値をクリアできなかった。特に残炎時間は規格値である30秒を大幅に超えていることから、ホウ酸含量を更に多くしただけでは規格値以下に抑えることは難しいと思われる。

これまでもホウ素系難燃剤の気相における防火効果が劣る欠点を補うため、異なる難燃剤との組み合わせが数多く検討されてきた。たとえば、硫酸アンモニウムなどとの配合がミナリスとして、塩化亜鉛などとの配合がパイレスートとして、AWPAで規格化されている¹⁷⁾。また、ホウ酸の溶脱性を改良した各種の複合処理についても検討されている¹⁸⁻²⁰⁾。今回

第2表 臭化アンモニウムおよびポリリン酸アンモニウム配合比と表面燃焼性の関係

Table 2. Relationship between combination ratio of ammonium bromide and ammonium poly-phosphate to total fire retardant content and the surface flammability.

難燃剤 Fire retardant	難燃剤合計含量 Total fire retardant content (%)	臭化アンモニウム配合比 Combination ratio of ammonium bromide to total fire retardant content (%)	ポリリン酸アンモニウム配合比 Combination ratio of ammonium poly-phosphate to total fire retardant content (%)	残炎時間 After flame time			
				TC (sec)	tdθ (°C・min)	CA (sec)	CA (sec)
ホウ酸高濃度溶液 High conc.sol. of boric acid	18.3	16	33	214	106	24	45
	19.3	14	29	207	103	19	53
	19.1	13	25	204	188	23	40
	17.8	11	22	211	135	25	49
	21.4	0	20	159	204	67	54
	17.0	0	25	139	202	60	63
	18.4	0	34	169	227	53	41
	23.0	0	50	192	92	54	38
八ホウ酸ナトリウム Sodium octaborate	15.9	33	0	217	121	20	35
	15.0	40	0	214	110	20	32
	15.6	43	0	208	121	17	36
	17.0	50	0	240	52	14	43

は、ホウ酸高濃度溶液と臭化アンモニウムおよびリン酸アンモニウムとを組み合わせ、木材に含浸させる難燃剤の総量を増やさずに難燃材料の規格値を満足する難燃剤の組成を検討した。

ホウ酸高濃度溶液に臭化アンモニウムおよびポリリン酸アンモニウムを添加して処理した試験体、八ホウ酸ナトリウムに臭化アンモニウムを添加して処理した試験体の表面燃焼試験結果を第2表に示した。これによると、ホウ酸とポリリン酸アンモニウムの組み合わせでは残炎時間が全て30秒を超えて難燃材料の規格値を満足しなかった。八ホウ酸ナトリウムと臭化アンモニウムとを組み合わせで処理した試験体は、ホウ酸-臭化アンモニウム系とほぼ同程度の防火性能を示した。しかし、八ホウ酸ナトリウムを用いた場合、どの配合比でも注入処理後の材料表面に白色の結晶が析出することから実用的には問題があった。

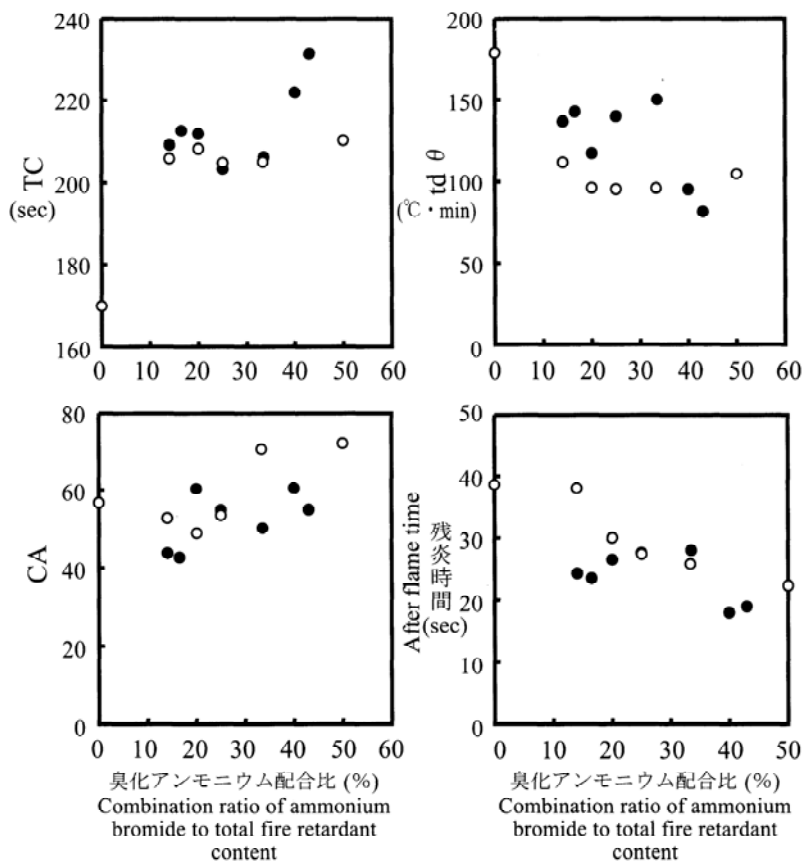
ホウ酸高濃度溶液に添加する臭化アンモニウム量を変化させたときの、配合比とTC, tdθ, CAおよび残炎時間との関係を第4図に示した。ここで、ホウ酸と臭化アンモニウムとを合わせた難燃剤総含量

は15または20%とした。

TCは、ホウ酸単独処理では含量25%でも難燃材料の規格値である180秒以上を満足しなかったが、臭化アンモニウムを14%配合すると合計難燃剤含量が15%でも200秒以上となった。

残炎時間も、ホウ酸単独処理では難燃材料の規格値を満足しなかったが、合計難燃剤含量が15%の場合、臭化アンモニウムの配合比が25%であれば30秒以下となった。また、合計難燃剤含量を20%とした場合、臭化アンモニウムの配合比が14%で残炎時間は30秒以下となった。

第4図から、ホウ酸に対する臭化アンモニウムの配合比が高くなるほど、CAつまり発煙係数の増加することが明らかである。したがって、ホウ酸高濃度溶液を用いて木材に「難燃材料」の性能を付与するには、ホウ酸と臭化アンモニウムの配合比を6:1とし、木材に対する合計難燃剤含量を20%程度とする処理が適当と考えられる。



第4図 臭化アンモニウム配合比と表面燃焼性との関係

凡例：○：難燃剤含量15%，●：難燃剤含量20%

Fig.4. Relationship between combination ratio of ammonium bromide to total fire retardant content and the surface flammability.

Legend:○:Fire retardant content 15%;●:Fire retardant content 20%

第3表 ホウ酸高濃度溶液処理による遮熱性の変化

Table 3. Improvement of thermal insulation property by high conc.sol. of boric acid treatment.

ホウ酸含量 Boric acid content	厚さ Thickness	裏面 260°C到達時間 Times which the temperature go up to 260°C at unexposed surface	遮熱性能 Thermal insulation property
(%)	(mm)	(sec)	(sec/mm)
0	12	730	61
25	12	810	67
0	24	1600	67
24	24	1900	79

注：遮熱性能 = 260°C到達時間 (sec) / 試験体の厚さ (mm)

Note: Thermal insulation property =

$$\frac{\text{Times which the temperature go up to 260}^\circ\text{C}}{\text{Thickness of specimens(mm)}}$$

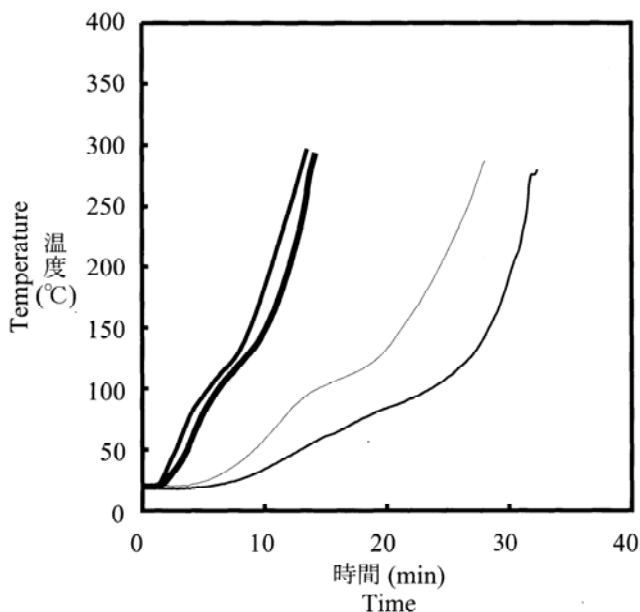
3.3 耐火性

耐火加熱されたホウ酸処理供試体の裏面温度変化をコントロールの温度変化と共に第5図に示した。加熱時間の経過と共に裏面温度は上昇するが、その変化は一様ではなく100~150°C前後で一時停滞後、次いで再上昇する傾向が観察された。この100~150°C前後で起こる温度上昇の停滞は、供試体に含まれる水分の気化・蒸発の影響と考えられる。また、ホウ酸処理供試体の裏面温度はコントロールよりも低く保たれた。

木材を軸組とする外壁防火構造については、裏面温度260°Cが遮熱性の基準として用いられている²¹⁾。そこで、厚さおよび難燃処理の異なる供試体について、裏面温度が260°Cに達するまでの時間および単位厚さ当たりの遮熱性能を第3表に示した。1mm当たりの260°C到達時間は無処理木材で約60秒、ホウ酸高濃度溶液で処理した木材で約70~80秒となり、おおよそ20%ほど遮熱性能が向上した。また、無処理および難燃処理供試体とも、厚さ12mmより厚さ24mmのほうが高い遮熱性能を示した。これは燃焼面に生成される炭化層が断熱材として作用するためである。

4. まとめ

ホウ酸は木材やセルロース系繊維に対する燃焼抑制効果を持ち、薬剤の安全性も高いことから、リン酸アンモニウムや硫酸アンモニウムなどと組み合わせられ、加圧注入用の難燃剤として利用されてきた。しかし、ホウ酸は水に対する溶解度が低く、注入処理後木材表面に結晶が析出しやすい問題を持っている。これらの欠点を改良するために開発された、ホウ酸とアミン類との組み合わせによるホウ酸高濃度溶液で処理された木材の着火性、表面燃焼性および耐火性について検討した。



第5図 耐火加熱された供試体の非加熱面の温度変化

凡例：——：コントロール 12mm，——：ホウ酸高濃度溶液処理12mm，——：コントロール24mm，——：ホウ酸高濃度溶液処理 24mm

Fig.5. Relationship between heating time and the unexposed surface temperature.

Legend：——：Control, 12mm thick；——：Treated with high conc. sol. of boric acid, 12mm thick；——：Control, 24mm thick；——：Treated with high conc. sol. of boric acid, 24mm thick

- 1) ホウ酸高濃度溶液で処理された合板の着火時間は無処理合板の1.1～1.5倍程度で、リン酸アンモニウム、臭化アンモニウムに比べ十分な着火抑制効果を示さなかった。
- 2) ホウ酸高濃度溶液による処理だけでは、建築防火内装材料の難燃材料の規格値を満足しなかったが、臭化アンモニウムと組み合わせることにより性能は大幅に向上した。木材に難燃材料の性能を付与するには、ホウ酸と臭化アンモニウムの配合比を6：1とし、木材に対する難燃剤含量を20%程度とする処理が適当と考えられる。
- 3) ホウ酸処理によって木材の遮熱性能は20%程度向上した。

文 献

- 1) 西内 豊，津嶋貴弘：高知工試報告，No. 19, 131-137 (1988)。

- 2) 七田孝雄，菊地伸一：昭和63年度研究開発促進発表会要旨集，(社)日本木材加工技術協会，53-58 (1989)。
- 3) 吉野安里，柴田直明：平成2年度長野県林業総合センター業務報告，48-49 (1991)。
- 4) 熊谷 実 ほか5名：宮城県工業技術センター研究報告，No. 25，79-82 (1994)。
- 5) Baitinger, W.F. : *Textile Research Journal*, 52(1), 82-86 (1982)。
- 6) Madacsi, J.P. ; Knoepfler, N.B. : *Textile Research Journal*, 49(3), 176-184 (1979)。
- 7) 中西茂子，増子富美：家政学雑誌，33(1), 36-43 (1982)。
- 8) 中西茂子，増子富美：家政学雑誌，36(3), 176-186 (1985)。
- 9) Wegner, T. *et al.* : "American Society for Testing and Materials", 1983, p. 100-113.
- 10) 建設省住宅局建築指導課監修：耐火防火構造・材料等便覧Vol. 13，日本建築センター，1970，p. 9003-9006.
- 11) 峯木安信，森 実：特開平3-223205 (1991)。
- 12) ISO 5657-1989 : Fire tests -Reaction to fire-Ignitability of building products.
- 13) 菊地伸一，駒沢克己：木材保存，16(6)，296-301 (1990)。
- 14) 石原茂久：高分子加工，34(11)559-564 (1985)。
- 15) 齊藤 直：火災，31(4)，24-30 (1981)。
- 16) 布村昭夫 ほか3名：北海道立林産試験場研究報告第57号，10-21 (1972)。
- 17) Lyons, F.L. : "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", Willy-Interscience, 1970, p. 127.
- 18) 石原茂久：材料，30(334)，725-730 (1981)。
- 19) 古野 毅，田所隆治，上原 徹：材料，44(498)，292-296 (1995)。
- 20) 穀田憲治：日本建築学会大会学術講演梗概集，3-4 (1995)。
- 21) JIS A 1301「建築物の木造部分の防火試験方法」

— 性能部 耐久性能科 —
— * 1 : 旭硝子株式会社 —
(原稿受理：99. 1. 15)