

- 研究 -

高度な難燃性能を有する木質系防火材料の開発(第1報)

- 接着剤に混入する難燃剤の検討 -

河原崎政行 菊地 伸一*¹ 平舘 亮一 平林 靖*²

Development of Wood-Based Material with High Fire Preventive Performance (I)

- Investigation of fire retardants mixed with adhesives -

Masayuki KAWARASAKI
Ryouichi HIRADATE

Shin'ichi KIKUCHI
Yasushi HIRABAYASHI

Some fire retardants mixed with an adhesive were examined for their influence on fire preventive of plywood. The retardants were selected based on their fire preventive effect, bond strength and formaldehyde emission. These of an intumescent type were composed of a catalyst, a carbonific material and a blowing agent. All fire retardants tested were effective for fire preventive of plywood, and the following agents were suitable.

Adhesive: Melamin resin adhesive.

Fire retardant: Ammonium polyphosphate as the catalyst, pentaerithritol as the carbonific material, and dicyanodiamide or azodicarbonamide as the blowing agent.

Key words: plywood, fire preventive, adhesive, fire retardant, intumescent type
合板, 難燃性能, 接着剤, 難燃剤, 発泡型

合板に難燃性能を付与する方法として、難燃剤を接着剤に混入する効果を検討するとともに、適した難燃剤、接着剤の検討を行った。用いた難燃剤は、加熱により遮熱性能のある発泡炭化層を形成する種類であり、触媒剤、炭化材料、発泡剤の3成分から成る。難燃性能試験では、全ての種類の難燃剤が合板に難燃性能を付与する効果が認められた。難燃性能に加えて、接着性能およびホルムアルデヒド放散量の評価から、接着剤としてメラミン樹脂接着剤、難燃剤として触媒剤にポリリン酸アンモニウム、炭化材料にペンタエリスリトール、発泡剤にジシアノジアミドおよびアゾジカルボンアミドが適していることが分かった。

1. はじめに

建築基準法は、平成10年に大幅な改正が行われ、建築基準の性能規定化等が新設された。防火材料に関しては、性能規定化と同時に国土交通大臣の認定を取得する際に必要な性能評価試験が変更された¹⁾。現在の性能評価には、ISO 5660に規定されるコーンカロリー計試験装置を用いた発熱性試験が採用されている。発熱性試験による木質系防火材料の検討は、これまで木材に種々の難燃剤を含浸する効果について、いくつか行われている²⁻⁴⁾。そして、それらの研究成果から、準不燃材料や不燃材料の認定を得た防火性能が高い難燃処理木材が開発されている。しかし、合板等の木質系板材については、これまで発熱性試験による検討が十分に行われておらず、有効な難燃処理技術が確立されていない。

そこで、本研究では合板を対象として、準不燃材料の性能を付与するために必要な難燃処理技術を検討した。本報では、難燃剤を接着剤に混入する処理の効果について検討した。合板等の接着剤へ難燃剤を混入する処理は、過去にいくつかの報告⁵⁻⁸⁾があるが、発熱性試験における効果を検討した事例はない。また同時に、難燃剤混入接着剤を用いて製造した合板について、合板の基本的な性能である接着性能およびホルムアルデヒド放散量の評価をした。

2. 試験方法

2.1 接着剤および難燃剤

接着剤はユリア樹脂接着剤(北海道三井化学(株)US-6200, 以下UFとする)とメラミン樹脂接着剤(北海道三井化学(株)U-355, 以下MFとする)の2種類を用いた。難燃剤は加熱により遮熱性のある発泡炭化層を形成する薬剤で、触媒剤、炭化材料、発泡剤の3成分から構成する種類を用いた。試験には、第1表に示す触媒剤3種類、炭化材料1種類、発泡剤2種類を第2表のように組み合わせで使用した。以下、難燃剤構成成分および難燃剤の種類は表中の記号を用いて表す。

難燃剤構成成分の配合割合は、触媒剤：炭化材料：発泡剤=6：2：1とした。接着剤糊液の配合割合は、難燃剤混入接着剤では接着剤：難燃剤：水：塩化アンモニウム=100：45：5：1とし、コントロールでは

第1表 難燃剤構成成分の種類

Table 1. Ingredients of fire retardant.

成分 Ingredient	記号 Symbol	化合物 Compound
触媒剤 Catalyst	APP	ポリリン酸アンモニウム Ammonium polyphosphate
	GUP	リン酸グアニル尿素 Guanylurea phosphate
	DGP	リン酸二グアニジン Diguandine phosphate
炭化材料 Carbonific material	PER	ペンタエリスリトール Pentaerythritol
発泡剤 Blowing agent	DIC	ジシアノジアミド Dicyanodiamide
	AZO	アゾジカルボンアミド Azodicarbonamide

第2表 難燃剤構成成分の組み合わせ

Table 2. Combinations of fire retardant ingredients.

難燃剤 Fire retardant	触媒剤 Catalyst	炭化材料 Carbonific material	発泡剤 Blowing agent
AD	APP	PER	DIC
AA			AZO
GD	GUP		DIC
GA			AZO
DD	DGP		DIC
DA			AZO

接着剤：水：塩化アンモニウム=100：5：1とした。

2.2 難燃性能試験

難燃剤混入接着剤の効果は、大部分が加熱により形成する発泡炭化層の遮熱性能によると考えられる。従って、加熱中に形成する発泡炭化層の挙動および試験後の形状を正確に把握することが試験体の難燃性能を評価する上で重要となる。発熱性試験は、加熱面が94×94mmと小さいため、発泡の挙動を観察するのに適さず、更に試験体はステンレスフレームで覆われるため、試験後に試験体を取り外すときに発泡炭化層が壊れ、正確な形状を測定できない可能性がある。このような理由から、本試験では発熱性試験と同様の輻射加熱であり、加熱面が広い、ISO 5657着火性試験により難燃性能を評価した。

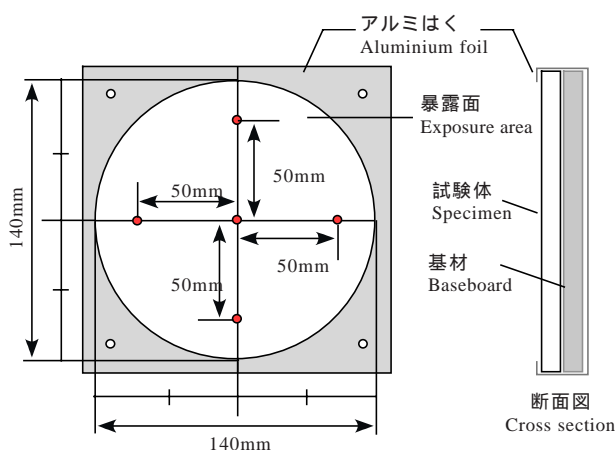
2.2.1 試験体

難燃性能試験には寸法165×165×9mmの5プライのシナ合板(内層3層ラワン, 表裏層シナ, 比重0.40~0.50)を基材合板に用い、表面に難燃剤混入接着剤およびコントロールを塗布量390g/m²で塗布

した。次いで、それらの合板を 115 ℃ の恒温器内で 3 分間加熱し、表面の接着剤を硬化させた。試験体は各条件 5 体とし、試験前に 40 ℃ の恒温器中で 48 時間乾燥した後、シリカゲル入りデシケーター中に 24 時間以上放置して含水率を調整した。

2.2.2 試験方法

試験装置は着火性試験装置((株)東洋精機製作所製 ISO 着火性試験器)を用いた。試験体はアルミはくで包んだケイ酸カルシウム板の基材の上に重ね、中央に試験体の暴露面となる直径 140mm の円形の穴を開けたアルミはくで試験体表面から基材まで包んだ。試験体への輻射熱は、実際の合板の接着層が直接加熱されないことを考慮し、発熱性試験より低い 40kW/m² とした。加熱時間は 6 分間とし、加熱中は試験体の暴露面に口火を 4 秒間隔で接近させた。難燃性能は、着火時間、質量減少率、および形成した発泡層の高さにより評価した。着火時間は、加熱開始から基材合板が着火するまでの時間をストップウォッチで測定した。質量減少率は、加熱前後の試験体質量を上皿電子天秤により測定し、加熱により減少した質量から求めた。発泡層の高さは、可視光レーザ式変位センサ((株)キーエンス製センサヘッド LB-080, アンプ部 LB-1100)で、第 1 図に示す暴露面の 5 点および非暴露面の基準点を加熱後に測定し、基準点に対する高さの平均値として求めた。



第 1 図 発泡高さ測定点

Fig.1. Measuring points of height of insulating foam.

凡例 ●: 発泡層の高さ測定点 ○: 基準高さ測定点

Legend) ●: Measuring points of height of insulation foam; ○: Measuring points of base height

2.3 合板の性能試験

2.3.1 供試合板の製造

難燃剤混入接着剤およびコントロールを用いて、1 辺 300mm の正方形の 3 プライラワン合板を製造した。単板構成は、表裏単板を厚さ 1.3mm、中心単板を厚さ 3.6mm とした。単板の比重および含水率は、表裏単板については比重 0.57 ± 0.05、含水率 6.3 ± 0.5%、中心単板については比重 0.51 ± 0.05、含水率 6.0 ± 0.4% とした。接着剤糊液の配合割合は、難燃剤混入接着剤は 2.1 と同様とし、コントロールは接着剤：小麦粉：塩化アンモニウムを 100：15：1 とした。塗布量は 440g/m² (両面塗布) とした。圧縮条件は、冷圧が圧力 980kPa で 30 分間、熱圧が温度 115 ℃、圧力 790kPa で 3 分間とした。

2.3.2 接着性能試験

接着性能は合板の日本農林規格(JAS)に基づき、常態接着力試験および温冷水浸せき試験により評価した。供試合板は 2 枚用い、製造後に 20 ℃、65%R.H. の恒温恒湿室内で 2 週間以上養生した。試験体は、1 枚の供試合板から JAS に規定される B 形試験体を順逆それぞれ 14 体採取し、合計 28 体を試験した。試験装置は引張り試験器((株)島津製作所製 AUTOGRAPH S-500)を用い、クロスヘッドスピードは 1.0mm/min とした。

2.3.3 ホルムアルデヒド放散量の測定

ホルムアルデヒド放散量は合板の JAS に基づき、デシケーター法により測定した。供試合板は各種類 3 枚用い、製造後から 2 週間、試験室内に放置した後、ポリプロピレン製の袋に入れて密封し、20 ℃、65%R.H. の恒温恒湿室内に 1 週間以上静置した。試験体は、寸法を 150 × 50mm とし、1 枚の供試合板から 10 体採取した。1 回の測定には、同じ供試合板から採取した 10 体の試験体を用い、合計 3 回の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 難燃性能試験

3.1.1 UF

コントロールおよび難燃剤を混入した UF を塗布した試験体の着火時間を第 3 表に示す。コントロールの試験体は、加熱後 10 ~ 18 秒で基材合板に着火

した。難燃剤混入 UF の試験体では、着火が最も早くても 214 秒と、コントロールの試験体に比べて 3 分以上長く、UF に混入した難燃剤が基材合板への着火を遅らす効果が認められた。特に、難燃剤に AD, AA, DD の 3 種類を用いた試験体は、6 分間の加熱時間内に着火しなかった。

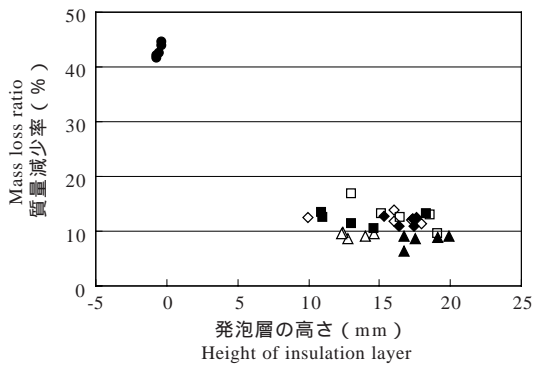
暴露面に形成された発泡層の高さと試験体の質量減少率の関係を第 2 図に示す。コントロールの試験体は、基材合板が燃焼したため、測定点が非暴露面よりも低くなるとともに、質量減少率は平均値で 43% であった。難燃剤混入 UF の試験体は、すべて高さ 10 ~ 20mm の発泡層を形成した。また、質量減少率はコントロールの試験体の半分以下であり、発泡炭化層の形成により基材合板の熱分解が抑制された。難燃剤の種類では、発泡層が高く、かつ試験体の質量減少率が小さいことから、AD が遮熱性能に優れた発泡炭化層を形成すると考えられた。以上の結果

第 3 表 難燃剤混入 UF を用いた試験体の着火時間
Table 3. Ignition time of specimen used UF-containing fire retardant.

単位：秒
Unit: second

試験体番号 Specimen No.	コントロール Control	混入難燃剤 Containing fire retardant					
		AD	AA	GD	GA	DD	DA
1	10	-	-	-	214	-	285
2	14	-	-	-	-	-	-
3	18	-	-	-	-	-	-
4	18	-	-	349	-	-	310
5	18	-	-	-	311	-	306

- : 着火せず
- : No ignition



第 2 図 発泡層の高さと質量減少率の関係 (UF)
Fig. 2. Relationship between height of insulation layer and mass loss ratio (UF).

凡例) :コントロール, :AD, :AA, :GD, :GA, :DD, :DA
Legend) :Control; :AD; :AA; :GD; :GA; :DD; :DA

から、UF に混入する難燃剤としては AD が適当であることが分かった。

3.1.2 MF

コントロールおよび難燃剤を混入した MF を塗布した試験体の着火時間を第 4 表に示す。コントロールの試験体は、加熱後 30 ~ 37 秒で基材合板に着火した。難燃剤混入 MF の試験体では、着火が最も早くても 131 秒と、コントロールの試験体よりも遅く、UF と同様に難燃剤の効果が認められた。難燃剤の種類では、触媒剤が APP である AD, AA を用いた試験体が、6 分の加熱時間内に着火しなかった。

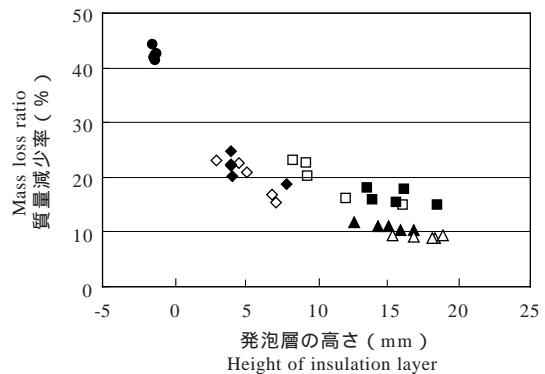
発泡層の高さと試験体の質量減少率の関係を第 3 図に示す。コントロールの試験体は、基材合板の燃焼により測定面が非暴露面よりも低くなり、質量減少率は平均値で 42% と UF の場合とほぼ同じ値であった。難燃剤混入 MF の試験体は、発泡層の高さが 3 ~ 19mm となり、UF の場合よりも難燃剤の種類によ

第 4 表 難燃剤混入 MF を用いた試験体の着火時間
Table 4. Ignition time of specimen used MF-containing fire retardant.

単位：秒
Unit: second

試験体番号 Specimen No.	コントロール Control	混入難燃剤 Containing fire retardant					
		AD	AA	GD	GA	DD	DA
1	34	-	-	-	-	256	358
2	37	-	-	-	206	317	153
3	30	-	-	292	282	229	297
4	37	-	-	246	346	281	350
5	33	-	-	-	311	194	131

- : 着火せず
- : No ignition



第 3 図 発泡層の高さと質量減少率の関係 (MF)
Fig. 3. Relationship between height of insulation layer and mass loss ratio (MF).

凡例) 第 2 図参照
Legend) Shown in Fig. 2.

る違いが大きく現れた。難燃剤混入 MF の試験体の質量減少率は、難燃剤の種類による差はあるが、すべてコントロールの試験体よりも低くなり、発泡炭化層の形成により基材合板の熱分解が抑制された。難燃剤の種類では、発泡層の高さおよび試験体の質量減少率から、AD, AA が遮熱性能に優れた発泡炭化層を形成すると考えられた。

以上の結果から、MF に混入する難燃剤としては、AD, AA が適当であることが分かった。また、一部の難燃剤については、UF の場合と異なる難燃効果が認められた。この原因としては、接着剤の熱分解挙動の違い⁹⁾ が考えられるが、明らかではない。

3.2 接着性能試験

3.2.1 UF

せん断強さを第4図に、木破率を第5図に示す。なお、触媒剤がDGPであるDA, DDを混入したUFを用いた合板は、製造時に硬化不良を生じたため、試験体を採取できなかった。また、ADを混入したUFを用いた合板は、試験体を採取する際にはく離を生じるものがあったため、順逆合わせて10体の試験体のみを試験した。

常態接着力試験におけるせん断強さの平均値は、コントロールの試験体では1.40MPaであった。一方、難燃剤混入UFの試験体は、全て0.61MPa以下であり、コントロールの1/2以下に低下した。温冷水浸せき試験では、難燃剤混入UFの試験体は、全てが温水浸せき処理中にはく離を生じ、接着力が得られなかった。

常態接着力試験における木破率の平均値は、コントロールの試験体では86%であったが、難燃剤混入UFの試験体は木破が得られず、せん断強さと同様に難燃剤混入により低下した。

常態接着力試験の結果をJASの基準値と比較すると、難燃剤を混入したUFの試験体は、全て基準値を下回った。このことから、UFは今回使用した難燃剤を混入する接着剤には適していないと判断した。

3.2.2 MF

せん断強さを第6図、木破率を第7図に示す。なお、DD, DAを混入したMFの合板は、UFと同様に硬化不良を生じ、試験体を採取できなかった。

常態接着力試験のせん断強さの平均値は、コント

ロールの試験体では1.49MPaであった。一方、難燃剤混入MFの試験体は、全て1.17MPa以下であり、コントロールの試験体の80%以下であった。温冷水浸せき試験におけるせん断強さの平均値は、コントロールの試験体では1.44MPaであり、常態接着力試験とほぼ同じ値であった。難燃剤混入MFの試験体は0.78MPa以下であり、コントロールの約1/2以下に低下し、常態接着力試験よりも難燃剤を混入した影響が大きく現れた。難燃剤の種類による接着性能への影響の違いは、常態接着力試験、温冷水浸せき試験の結果を総合すると、小さいと考えられた。

木破率の平均値は、常態接着力試験および温冷水浸せき試験ともに、せん断強さと同様に難燃剤の混入により低下した。

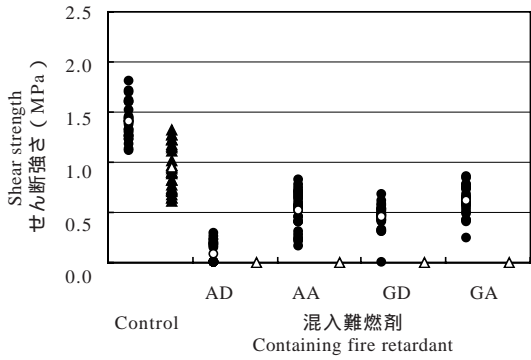
以上の結果を、JASのせん断強さの基準値と比較すると、常態接着力試験では全種類の難燃剤混入MFが基準値以上を示した。一方、温冷水浸せき試験では、AD, GAを混入したMFの試験体は基準値を上回り、AA, GDを混入したMFの試験体は基準値を下回った。しかし、基準値に満たない2種類の試験体は、わずかに達しない程度であることから、改善が可能であると考えられた。このことから、MFに混入する難燃剤としては、AD, AA, GD, GAの4種類が適当であると判断した。

3.2.3 接着性能試験のまとめ

以上の接着性能試験の結果から、難燃剤混入接着剤に適した接着剤はMF、難燃剤はAD, AA, GD, GAであった。また、DDとDAを混入したMF, UFは、共に合板製造時に硬化不良を生じた。この原因は、触媒剤DGPのpHがややアルカリ性であり、水に少量溶ける性質¹⁰⁾であることから、接着剤の硬化阻害を招いたためと考えられた。

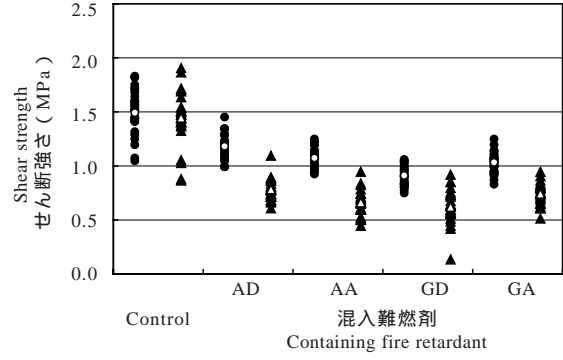
3.3 ホルムアルデヒド放散量の測定

前項の接着性能試験の結果、接着剤にUFを用いた難燃剤混入接着剤および難燃剤にDD, DAを用いた難燃剤混入接着剤は、常態接着力試験においても、JASの基準を上回る接着性能が得られず、実用的に難しいと考えられた。そのため、ここでは接着剤にMF、難燃剤にAD, AA, GD, GAを使用した難燃剤混入接着剤およびコントロールの試験体について触れる。



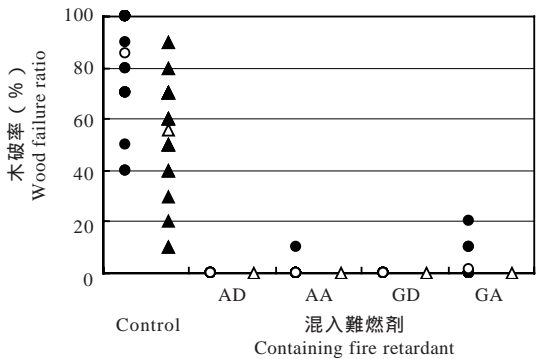
第4図 難燃剤混入UFを用いた試験体のせん断強さ
Fig. 4. Shear strength of specimen used UF containing fire retardant.

凡例) 処理条件: 常態: : 測定値, : 平均値
 温冷水浸せき処理: : 測定値, : 平均値
 Legend) Condition: Dry: : Value; : Average
 Hot-cold water soaking: : Value; : Average



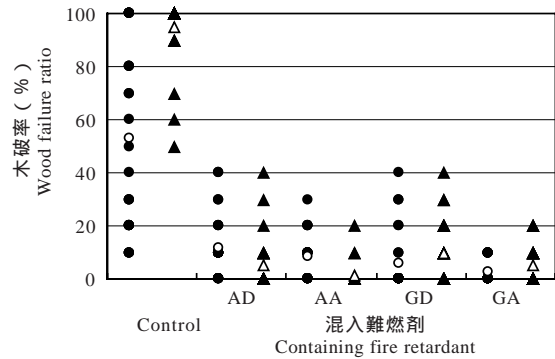
第6図 難燃剤混入MFを用いた試験体のせん断強さ
Fig. 6. Shear strength of specimen used MF containing fire retardant.

凡例) 第4図参照
 Legend) shown in Fig.4.



第5図 難燃剤混入UFを用いた試験体の木破率
Fig. 5. Wood failure ratio of specimen used UF containing fire retardant.

凡例) 第4図参照
 Legend) Shown in Fig.4.

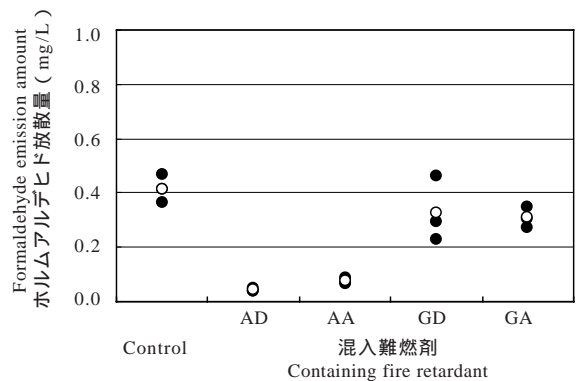


第7図 難燃剤混入MFを用いた試験体の木破率
Fig. 7. Wood failure ratio of specimen used MF containing fire retardant.

凡例) 第4図参照
 Legend) Shown in Fig.4.

ホルムアルデヒド放出量の測定結果を第8図に示す。試験体のホルムアルデヒド放出量は、難燃剤の構成成分である触媒剤の種類による差が認められた。触媒剤がAPPのAD, AAを混入した試験体は、ホルムアルデヒド放出量が0.1mg/L以下と、コントロールの試験体に比べて非常に低い値であった。このことから、APPの接着剤への混入は、ホルムアルデヒド放出量を低減させる効果があると考えられた。一方、触媒剤がGUPのGD, GAを混入した試験体は、コントロールの試験体よりも若干低いが、接着剤糊液中の接着剤成分の割合を考慮すると、ホルムアルデヒド放出量の低減効果は無いと考えられた。

以上より、合板からのホルムアルデヒド放出量については、難燃剤は触媒剤にAPPを用いたAD, AAが適していると考えられた。



第8図 難燃剤混入MFを用いた試験体のホルムアルデヒド放出量
Fig. 8. Formaldehyde emission amount of specimen used MF containing fire retardant.

凡例) : 測定値, : 平均値
 Legend) : Value; : Average

4. まとめ

合板に難燃性能を付与する処理として、難燃剤を接着剤に混入する処理の効果を、発熱性試験を想定した着火性試験により検討した。また同時に、難燃剤混入接着剤を使用した合板を用いてJASに基づく接着性能試験およびホルムアルデヒド放出量の測定を行い、実用的な接着剤および難燃剤の検討を行った。

難燃性能試験では、接着剤に難燃剤を混入することにより、接着層下の基材合板の熱分解抑制に有効であることが分かった。また、接着剤に混入する難燃剤は、UFではADが、MFではAD、AAが適当であることが分かった。接着性能試験では、接着剤にMFを、難燃剤にAD、AA、GD、DAを使用した難燃剤混入接着剤が、JASの温冷水浸せき試験における基準値を上回る可能性があった。ホルムアルデヒド放出量の測定では、触媒剤にAPPを用いた難燃剤を混入することがホルムアルデヒド低減に有効であることが分かった。

以上の結果から、接着剤はメラミン樹脂接着剤が、難燃剤は触媒剤にポリリン酸アンモニウム、炭化材料にペンタエリスリトール、発泡剤にジシアノジアミドまたはアゾジカルボンアミドの組み合わせが難燃剤混入接着剤に適していることが分かった。

今後は、得られた結果を基に、化粧合板に準不燃材料相当の性能を付与する処理技術の開発を進める予定である。

謝 辞

本研究において、接着剤の提供および情報提供を頂きました北海道三井化学株式会社に、この場を借りてお礼申し上げます。

文 献

- 1) 菊地伸一：林産試だより，1月号，6-9(2001)
- 2) 原田寿郎，上杉三郎：木材保存，22(5)，18-27(1996)
- 3) Toshiro Harada, Saburo Uesugi, Hironori Taniuchi: *Forest Prod. J.*, 53(6) 81-85(2003)
- 4) 谷内博規：岩手林技セ研報，11,1-4(2003)
- 5) 小川吉克：木材保存，19(5)，33-47(1993)
- 6) 児玉孝彦，岡田弥高：工業材料，23(9)，55-60(1975)
- 7) 畑俊充ほか6名：木材保存，26(4)，18-24(2000)
- 8) 平田利美，福井康夫，川本スミレ：木材学会誌，34(4)，337-345(1988)
- 9) 内部資料
- 10) (株)三和ケミカル技術資料

- 性能部 防火性能科 -

- * 1 : 企画指導部 企画課長 -

- * 2 : 技術部 合板科長 -

(原稿受理：04.09.21)