ホウ酸—ジイソシアン酸トリレン処理 による木材の改質*1

林 靚*2, 古野 毅*2, 加藤定信*2, 上原 徹*2

Modification of Wood with Boric Acid and Tolyene Diisocyanate*1

Liang LIN*2, Takeshi FURUNO*2, Sadanobu KATOH*2, and Tohru UEHARA*2

To improve the dimensional stability, decay resistances, and fire resistances of wood, isocyanated woods were prepared by impregnating boric acid (H_3BO_3) and tolylene diisocyanate ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NCO})_2$, TDI) into wood specimens and then curing at 105°C . Since boric acid was bonded with TDI to form the boron isocyanate compound, the weight losses of chemical compounds in treated wood specimens by soaking in running water were very small, showing the high leaching resistance.

Main chemical reactions for the treatment with H_3BO_3 and TDI could be explained as a polymerization between hydroxyl groups of H_3BO_3 and TDI from the results of the FT-IR spectrum. The wood-boric acid-TDI composite shows the high dimensional stability by bulking effects of cell walls and the high decay resistance after a leaching treatment. The composite also has the excellent fire-resisting effects from burning tests by micro burner and oxygen index tests.

Keywords : boric acid, TDI, boron isocyanate compound, dimensional stability, decay resistance, fire resistance.

木材の寸法安定性、耐朽性および難燃性を改良する目的で、ホウ酸 (H_3BO_3) とジイソシアン酸トリレン (TDI) を含浸し、 105°C で加熱処理することによって複合化木材を得た。処理試験片は流水による溶脱処理後の重量減少は非常に少なく、高い耐溶脱性を示した。これはホウ酸が木材中で TDI と結合したためであり、FT-IR スペクトルから主な化学反応はホウ酸の水酸基と TDI の重合反応であると考えられる。得られたホウ酸-TDI 複合化木材は細胞壁のバルキング効果によって高い寸法安定性を示した。腐朽試験において、ホウ酸-TDI 複合化木材は溶脱処理後も優れた耐朽性を示した。また、複合化木材はマイクロバーナーおよび酸素指数による燃焼試験においても良好な難燃性を示した。

*1 本研究の一部は第49回日本木材学会大会 (1999年4月, 東京) において発表した。

*2 林 靚, 古野 毅, 加藤定信, 上原 徹

島根大学総合理工学部 Faculty of Science and Engineering, Shimane University, Matsue 690-8504, Japan

1. 緒 言

ホウ酸化合物を含浸させた木材は、難燃性、耐朽性および防虫性などの優れた性能を示すため、これに関する研究は多く行われている¹⁾。木材のリグニンの中に存在している1-methoxy-2-hydroxy benzene系などはホウ酸と反応し、ホウ酸エステルを形成するが、その化学結合は水の中で分解しやすくなることが認められている²⁾。木材・ホウ酸複合体では流水でホウ酸が溶脱しやすいことが、利用上の大きな欠点となっている。水ガラス-ホウ酸による無機質複合体においては、ホウ酸と二酸化ケイ素が錯塩の形で木材中に存在し、ホウ酸の溶脱を抑制すると報告されているが³⁻⁶⁾、水ガラスのアルカリ溶液による木質部の劣化の恐れがあると考えられる。また、ホウ酸処理複合化木材については、ホウ酸とPEG⁷⁾またはメラミンホルムアルデヒド樹脂⁸⁾を木材中で複合化することによって、耐溶脱性が発現することが最近報告されている。

一方、イソシアン酸化合物を用いた木材の化学処理は古くから行われている。イソシアン酸化合物は木材細胞壁中の成分と反応し、木材の基本構造を変えることによって、木材の撥水効果や耐朽性などが著しく向上することが報告されている⁹⁾。Elliss¹⁰⁾はジイソシアン酸化合物をリン酸オリゴマーと木材の中で反応させ、優れた難燃性が得られたと報告している。本研究においては、ホウ酸および木材の両方と反応できるジイソシアン酸トリレンを導入し、イソシアン酸ポリルを合成することによって、ホウ酸を木材中に固着することを試みた。イソシアン酸ポリルは溶脱に対してホウ酸より安定であると考えられるので、この複合化木材について反応機構や耐溶脱性、寸法安定性、耐朽性および難燃性を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

供試木材としてスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) の辺材部分を用い、寸法安定性および溶脱処理試験用に30(接線方向:T)×30(放射方向:R)×5(繊維方向:L)mm、耐朽性試験用に20(T)×20(R)×10(L)mm、難燃性試験用に3(T)×30(R)

×50(L)mmおよび3(T)×30(R)×100(L)mmの2種類の大きさの試験片を作製した。これらの試験片は前処理としてソックスレー抽出器によってエタノール:ベンゼン混液(1:2 vol/vol)で48時間抽出後、12時間静置し、溶媒を揮発させてから、105℃で24時間熱風乾燥した。なお、T、RおよびLの寸法を測定するために、寸法安定性用試験片の横断面の中央部に十字線を入れた。

2.2 試薬

反応試薬として市販(和光純薬工業株)のホウ酸(H_3BO_3 , BA)およびジイソシアン酸トリレン($CH_3C_6H_3(NCO)_2$, 2,4-TDI(80%):2,6-TDI(20%))を用いた。また、触媒としてN,N-ジメチルホルムアミド($HCON(CH_3)_2$, DMF)を用いた。

2.3 木材・ホウ酸複合体(W・BA)の作製

水温が50℃に保たれたウォーターバス中において、まずホウ酸100gと蒸留水400mlをビーカーに入れてガラス棒によって攪拌した後、ラップフィルム(ポリ塩化ビニリデン)でビーカー口をおおった状態でマグネチックスターラーによって十分溶解するまで加熱攪拌した。その後、未溶解のホウ酸が残存することを確認した上で、pHの安定を図るために一晚ウォーターバス中(50℃)で保存することによって飽和ホウ酸溶液の調製を行った。

あらかじめ飽水状態にした木材試験片を500mlビーカーに10個ずつ入れ、300ml飽和ホウ酸溶液に50℃で48時間含浸させた。含浸後105℃で24時間乾燥し、全乾状態にした。ホウ酸水溶液の浸漬処理による重量増加率(WPG)を測定した。

2.4 ホウ酸-ジイソシアン酸複合化木材(W・BA・TDI)の作製

ジイソシアン酸トリレンとDMFの混合溶液300ml(10:1 vol/vol)中に木材・ホウ酸複合体を沈め、室温で10分間減圧下(真空度26.3-66.7hPa)に保った後、大気圧下で6時間浸漬することによって試験片内部への含浸処理を完了させた。その後、試験片をガーゼで包み、さらにその上からアルミ箔で被覆し、105℃で10分から6時間反応させた。反応終了後、減圧下(真空度約6.6hPa)で4時間加熱し、さらに105℃で6時間加熱させることによって、未反応のTDIと触媒であるDMFを除去した。処理前後の全乾重量から重量増加率(WPG)を測定した。また、同じ条件下で木材-TDI

複合体 (W・TDI) およびホウ酸-TDI の重合体 (BA・TDI) も作製した。

2.5 FT-IR スペクトル

赤外線 (IR) 吸収スペクトルの測定は, KBr 法で日本分光製 JASCO-500型 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いて行った。なお, 全ての試料は全乾状態で調製した。

2.6 溶脱処理

W・BA (WPG10.0~11.5 %) と W・BA・TDI (WPG40.5~43.6 %) の試験片それぞれ30個ずつを用いて溶脱処理を行った。流速0.3 l/min, 18℃の水道の流水中に置き, 所定時間 (4 h, 8 h, 12h, 18h, 24h, 36h, 48h) 経過後3個ずつの試験片を順次取り出して, 105℃で24時間乾燥して試験片の重量減少を求めた。

なお, 寸法安定性および難燃性試験片についても各条件につき5個, 耐朽性試験については10個ずつ48時間溶脱処理を行った。

2.7 寸法安定性試験

溶脱処理前後の全乾状態の試験片の重量および寸法を測定した後, 室温で蒸留水に浸漬させ, 30分間減圧 (真空度26.3-66.7 hPa) してから, 7日間常圧下で吸水させた。その後, 吸水状態の試験片の T, R および L の寸法を測定し, 抗膨潤能 (ASE) を計算した。1試験条件あたり5個の試験片を用いた。なお, ASE は次式より算出した¹⁰⁾。

$$ASE = (Su - St) / Su \times 100 (\%)$$

Su: 未処理材の吸水による体積膨潤率 (10.4%)

St: 処理した複合化木材の吸水による体積膨潤率

2.8 耐朽性試験

耐朽性試験は, 日本木材保存協会規格 No. 3 (1979)¹¹⁾ に準拠して行った。供試菌として褐色腐朽菌オオウズラタケ (*Fomitopsis palustris* (Berk. et Curt.) Gilbn. & Ryv) と白色腐朽菌カワラタケ (*Trametes versicolor* (L. : Fr.) Pilát) を使用した。1条件あたり9個の試験片を用いて, 26℃で2ヶ月間の腐朽試験を行った。試験後, 試験片の周囲に付着した菌糸を取り除き, 室温で2~3日乾燥した後, 60℃で24時間予備乾燥し, 五酸化二リンの存在下において50℃で24時間の真空乾燥を行い, 重量を求めた。耐朽性は腐朽試験後の重量減少率でもって評価した。

2.9 難燃性試験

難燃性試験は, 酸素指数およびマイクロバーナーを用いた2つの試験法によって評価した。酸素指数試験には, 3 (T) × 30 (R) × 100 (L) mm の試験片を用い, 燃焼性試験器 ON-1 型 (スガ試験機株) によって試験片の酸素指数を測定した¹²⁾。

マイクロバーナーを用いた燃焼試験には, 3 (T) × 30 (R) × 50 (L) mm の試験片を用い, ミクロバーナーから11cm離れた高さに試験片を固定した¹³⁾。マイクロバーナーを全開にして, 試験片の下層 (表面) に炎をあて, 上層 (裏側) の温度を熱電対温度計によって30秒ごとに10分間測定した。両方の難燃性試験に供試した試験片の数は1条件当たり5個であった。

3. 結果および考察

3.1 FT-IR スペクトルおよび反応機構

図1に無処理木材, W・BA (WPG: 10%) および W・BA・TDI (WPG: 40%) の IR スペクトルを示す。無処理木材の水酸基の伸縮振動は 3400cm^{-1} を極大とする幅広い吸収帯を示したが (図1 a), W・BA はホウ酸分子自体のもつ水素結合のため, 伸縮振動は 3200cm^{-1} を極大とする幅広い吸収帯となった (図1 b)。W・BA・TDI では, $1720\sim 1740\text{cm}^{-1}$ にエステル結合のカルボキシル基に起因する強い特性吸収帯が見られた。ジイソシアナ酸の $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 官能基とホウ酸水酸基が反応し,

図1 無処理木材 (a), 木材・ホウ酸複合体 (b) およびホウ酸-TDI 複合化木材の IR スペクトル (c)
Fig. 1 Infrared spectra of untreated wood (a), wood-boric acid composite (b), and wood-boric acid-tolylene diisocyanate (TDI) composite (c).

図2 ホウ酸 (BA) とジイソシアネートトリレン (TDI) で処理した木材における主な反応

Fig. 2 Main reaction in wood treated with boric acid (BA) and tolylene diisocyanate (TDI).

図3 溶脱による複合化木材の重量減少

■：ホウ酸-TDI 複合化木材 (W·BA·TDI),
◆：木材・ホウ酸複合体 (W·BA)

Fig. 3 Weight losses of treated wood composites by leaching.

Legend : ■ : Wood-boric acid-tolylene diisocyanate (W·BA·TDI) composite,
◆ : Wood-boric acid (W·BA) composite.

ホウ酸-TDI 重合体を木材中に形成したことが示された (図2)。木材も水酸基をもっているが、ホウ酸の水酸基より反応性が低いため、ホウ酸とTDIの反応と比べると、木材とTDIの反応が主な反応になることはないかと推定した。さらに、 2280 cm^{-1} 付近に $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ の特性吸収も見られた (図1c)。これは未反応のイソシアネート基の残存を示すものである。

3.2 重量増加率と溶脱処理

ホウ酸のみで処理した W·BA の重量増加率 (WPG) は平均11.3% (標準偏差: 0.11) であった。W·BA·TDI の WPG は最大46.7%に達した。48時

図4 ホウ酸-TDI 複合化木材の重量増加率 (WPG) と抗膨潤能 (ASE) の関係

■：溶脱前, ◆：溶脱後

Fig. 4 Relationship between weight percent gains (WPGs) and antiswelling efficiencies (ASEs) in wood-boric acid-tolylene diisocyanate (W·BA·TDI) composite.

Legend : ■ : Without leaching, ◆ : With leaching.

間溶脱処理後の重量減少は、W·BA が約100%、すなわちホウ酸がほとんど溶脱したのに対して、W·BA·TDI については15%であり、非常に少なかった (図3)。木材はホウ酸と反応し、木材中でホウ酸エステルを形成するが、W·BA では流水での溶脱処理によって、もともと弱いホウ酸エステルの B-O バンドが切断され、ホウ素と木材の結合が弱くなったと考えられる。W·BA·TDI の場合は、ホウ酸は TDI と強く結合しているため、ホウ酸を細胞壁内に存在させることが可能となった。

3.3 抗膨潤能

吸水試験の結果から得られた W·BA·TDI の抗膨潤能 (ASE) を図4に示す。

W·BA·TDI の ASE は、WPG が増加するにつれて増加し、46.7% WPG で72.6%の ASE が得られた。48時間流水中での溶脱処理後の ASE は溶脱処理前に比べると多少低下したが、39.8% WPG で最大55.2%の ASE が得られた。バルキングと ASE の関係は図5に示され、バルキングが増加するにつれて、ASE が増大する傾向が認められた。このことから、ASE に寄与しているのは主としてバルキングであると考えられる。図4および図5に示されるように、溶脱処理によって ASE およびバルキングが低下したのは未反応物 (少量のホウ酸や TDI) の溶脱や反応中生成したポリ尿素の分解による TDI の溶脱のためであると考えられる。

図5 ホウ酸-TDI 複合化木材のバルキングと抗膨潤能 (ASE) の関係 (記号の説明は図4を参照)

Fig. 5 Relationship between bulkings and anti-swelling efficiencies (ASEs) in wood-boric acid-tolylene diisocyanate (W · BA · TDI) composite. (See Fig. 4 for explanation of symbols)

図6 カワラタケおよびオオズラタケによる無処理木材および処理木材の重量減少率

溶脱前の木材・ホウ酸複合体 (WPG12.5%)
 溶脱後のホウ酸-TDI 複合化木材 (WPG 0%)
 溶脱前のホウ酸-TDI 複合化木材 (WPG43.7%)
 溶脱後のホウ酸-TDI 複合化木材 (WPG30.3%)

Fig. 6 Weight losses of untreated wood, wood-boric acid (W · BA) composite, and wood-boric acid-tolylene diisocyanate (W · BA · TDI) composite by decay test without and with leaching.

Legend : W · BA (without leaching, WPG12.5%),
 W · BA (with leaching, WPG0%),
 W · BA · TDI (without leaching, WPG43.7%),
 W · BA · TDI (with leaching, WPG30.3%).

図7 ミクロバーナーによる燃焼性試験における無処理木材、木材・ホウ酸複合体 (W · BA) およびホウ酸-TDI 複合化木材 (W · BA · TDI) の試験片裏面温度と燃焼時間の関係

● : 溶脱前の木材・ホウ酸複合体 (WPG11.4%),
 □ : 溶脱後の木材・ホウ酸複合体 (WPG 0%),
 ■ : 溶脱前のホウ酸-TDI 複合化木材 (WPG42.2%),
 ◆ : 溶脱後のホウ酸-TDI 複合化木材 (WPG27.3%),
 ▲ : 無処理木材

Fig. 7 Relationship between temperatures on the back sides of the specimens of untreated wood, wood-boric acid (W · BA) composite, and wood-boric acid-tolylene diisocyanate (W · BA · TDI) composite and the times in the burning test.

Legend : ● : W · BA (without leaching, WPG11.4%),
 □ : W · BA (with leaching, WPG0%),
 ■ : W · BA · TDI (without leaching, WPG 42.2%),
 ◆ : W · BA · TDI (with leaching, WPG 27.3%),
 ▲ : Untreated wood.

また、木材中に生成した BA · TDI のエステル結合の切断にも原因があると推定される。

3.4 耐朽性

白色腐朽菌 (カワラタケ) および褐色腐朽菌 (オオズラタケ) によって腐朽させた試験片の重量減少率を図6に示す。その2種類の腐朽菌に対して、溶脱処理前の W · BA の重量減少率は2%であり、優れた耐朽効果を示した。しかし、溶脱処理後の W · BA では、無処理木材と同じように、30%以上の重量減少率を示した。これは木材中存在した耐朽性の有効成分であるホウ酸が流水によって容易に溶脱されたためである。また、溶脱処理前後の W · BA · TDI の重量減少率はいずれも2%以下で非常に少なく、優れた耐朽性を示した。これは複合体中に形成されたホウ酸-TDI 重合体が耐朽効果を発揮したためであると考えられる。

図8 燃焼試験後の処理木材の試験片裏面
A：溶脱前の木材・ホウ酸複合体，B：溶脱後の木材・ホウ酸複合体，C：溶脱前のホウ酸-TDI 複合化木材，D：溶脱後のホウ酸-TDI 複合化木材

Fig. 8 Surfaces of the back sides of treated wood specimens after the burning test.

Legend : A : Wood-boric acid (W · BA) composite (without leaching),
B : Wood-boric acid (W · BA) composite (with leaching),
C : Wood-boric acid-tolylene diisocyanate (W · BA · TDI) composite (without leaching),
D : Wood-boric acid-tolylene diisocyanate (W · BA · TDI) composite (with leaching).

3.5 難燃性

マイクロバーナーによる W · BA · TDI の燃焼試験の結果を温度-時間曲線として図7に示す。

無処理木材では2分後に試験片裏面（上層部）の温度が急上昇し，3，4分後には燃え尽きて温度測定不能となったが，木材・ホウ酸複合体およびホウ酸-TDI 複合化木材は加熱抑制および発炎抑制効果があり，10分後でも燃え尽きることはなかった。

溶脱処理前の W · BA · TDI においては，試験片裏面での10分後の温度は，110℃以下であった。その様子は，1分～2分30秒後炎を上げるが，直ぐに消え，試験片の表面（下層部）は黒く焦げ始めて炭化し，亀裂の入ることが多かった。しかし，試験片の裏面の黒化は見られなかった。48時間溶脱処理後の W · BA · TDI においても，溶脱処理前のものと比べると，試験片裏面の温度はやや高め（約130℃）であるが，試験片の裏面の黒化は少なかった（図8）。

図9 無処理木材および処理木材の酸素指数

●：溶脱前の木材・ホウ酸複合体，
□：溶脱後の木材・ホウ酸複合体，
■：溶脱前のホウ酸-TDI 複合化木材，
◆：溶脱後のホウ酸-TDI 複合化木材，
▲：無処理木材

Fig. 9 The oxygen indexes of untreated and treated wood specimens.

Legend : ● : Wood-boric acid (W · BA) composite (without leaching),
□ : Wood-boric acid (W · BA) composite (with leaching),
■ : Wood-boric acid-tolylene diisocyanate (W · BA · TDI) composite (without leaching),
◆ : Wood-boric acid-tolylene diisocyanate (W · BA · TDI) composite (with leaching),
▲ : Untreated wood.

酸素指数 (OI) 試験においても溶脱処理前の W · BA · TDI の平均酸素指数は30で，溶脱処理後のそれは27.5で，低下は少なかった。一方，W · BA の溶脱処理前の OI は32であるが，48時間溶脱処理後は22と著しく低下し，無処理木材とほとんど変わらなかった（図9）。ポリマーの難燃基準¹⁴⁾と対照し，マイクロバーナーおよび酸素指数による難燃性試験の結果に基づけば，無処理木材と溶脱処理した W · BA に比べて，ホウ酸-TDI 複合化木材は優れた難燃効果を有することが認められた。

4. 結 論

ホウ酸とジイソシアン酸トリレン (TDI) を含浸処理した木材試験片は，ホウ酸と TDI が木材中でエステル結合をしたため，ホウ酸を細胞壁内に存在させることが可能となった。流水での溶脱処理によってホウ酸-TDI 重合体のエステル結合は部

分的に切断されたが、ホウ酸の溶脱を効果的に抑制することができた。また、ホウ酸-TDI 重合体の生成およびそれによる細胞壁のバルキング効果によって、複合化木材は高い寸法安定性を示した。腐朽試験において、溶脱処理前後の W・BA・TDI は高い耐朽性を示した。燃焼試験において、溶脱処理後も試験片裏面での加熱抑制および発炎抑制効果が認められ、酸素指数も高い値を示したことから、ホウ酸-TDI 複合化木材には難燃効果があることが分かった。

引用文献

- 1) 石原 茂久：木材保存, **15** (6), 248-260 (1989).
- 2) Kubel, H., Pizzi, A. : *Holzforsch Holzverwert*, **34** (4), 75-83 (1982).
- 3) 古野 毅, 島田健太, 上原 徹, 城代 進：木材学会誌, **38** (5), 448-457 (1992).
- 4) 古野 毅, 上原 徹, 城代 進：木材学会誌, **39** (5), 561-570 (1993).
- 5) 古野 毅, 田所隆治, 上原 徹：材料, **44** (498), 292-296 (1995).
- 6) 古野 毅, 青野重雄, 上原 徹：材料, **45** (6), 687-693 (1996).
- 7) Engin, D. G., Judd, H. M., Jeffrey, J. M. : *Wood and Fiber Science*, **31** (2), 136-142 (1999).
- 8) Yalinkilic, M, K, 角田邦夫, 今村祐嗣, 高橋 象：第49回日本木材学会大会研究発表要旨集, 東京, 1999, p. 407.
- 9) Rowell, R. M., Ellis, W. D. : *Wood and Fiber Science*, **10** (2), 104-111 (1978).
- 10) Ellis, W. D., Rowell, R. M. : *Wood and Fiber Science*, **21** (4), 367-375 (1989).
- 11) 日本木材保存協会編：“木材保存の知識”, 日本木材保存協会, 東京, 1986, p234-237.
- 12) White, R. H. : *Wood Science*, **12** (2), 113-121 (1979).
- 13) 上原 徹, 古野 毅, 城代 進：島根大学農学部研究報告, **23**, 177-183 (1989).
- 14) 西沢 仁：“ポリマーの難燃化—その化学と実際技術”, 大成社, 東京, 1979, p146.

(2000.9.11受理)