

フッ化ホウ素系木材防腐剤の固着性について*

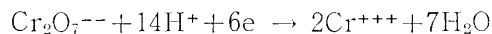
西 本 孝 一**

Koichi NISHIMOTO** : On the Fixation of Complex Boron Fluoride Wood Preservative.

緒 言

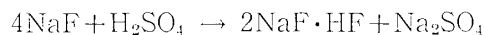
無機フッ化物中木材防腐剤として最も多く使用されているのは NaF である。NaF は重クロム酸塩との共存溶液として木材中に浸透させた場合、木材の還元力により $\text{NaF} \cdot \text{CrF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaF} \cdot \text{CrF}_3$ または $[\text{CrF}_6]\text{Na}_3$ となつて木材中で定着すると考えられていたが、NaF は木材中において難溶性化合物としてあまり検出されてこない点から、固着性がよくないといわれている。

重クロム酸塩の酸化はつぎの式の如く、水素イオンに支配されるので、通常酸性側で使われる。



重クロム酸塩に NaF を混合した場合は、pH を上昇させるほか、反応生成物中にアルカリを遊離するため、重クロム酸塩との反応は進行し難く固着性が悪くなると考えられる。

A. PACHOLIK らは、これを改良するべくつぎの式に示すごとく、 $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ を使用すれば好結果がえられると述べている。



フッ化ホウ素化合物は、フッ素とホウ素との両殺菌性元素を有し、この塩の溶液は酸性を呈するので、その固着性の良否は興味深い問題である。フッ化ホウ素酸塩の固着機構はつぎの式で代表されると考えられている。



筆者は上記の各事項を確認するため、重クロム酸塩と各種化合物の共存溶液を木材と接触させ、各化合物の固着性について検討し、かつ木材による重クロム酸塩の還元力におよぼす pH の影響について検討した。

実 験 方 法

木材成分と薬液との十分なる接触と、木材中への薬液の浸透の不均一性を除くことを考慮して、木粉を用いる実験を行なつた。この結果に基づき、木片を試験材料とし防腐効力試験との関連を考慮において実験を行なつた。

1. 木粉浸漬試験 20~30 mesh のスギ辺材絶乾木粉 3 g を三角フラスコにとり、市販特

* 第12回日本木材学会で発表

** 木材生物研究部門, Div. of Wood Biology

級試薬を Table 1 のごとく調製した溶液 100ml を加えて密栓し、室温 30°C に15日間浸漬した（15日間に決めた理由は考察の項で後述する）。この間毎日1回フラスコを攪拌して浮遊木粉を沈下させた。

所定の期日浸漬した木粉はガラスフィルターを使用し、傾斜法により蒸留水で水洗し、汙液が無色となるまで洗滌した。汙液と洗滌液を合体して 500cc とし、供試原液と浸漬後の両液について分析定量を行ない、各化合物の減少量を木材に対する固着量として計算した。

但し同一供試液について同様な実験を4回繰返した。

Table 1. Composition and pH value of test solutions.

	Chemicals	Concentration %	pH value of original solution	pH value of soln. after dipping wood
Cr	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.500	5.3	6.7
Cr-F	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaF	0.500 0.500	6.8	7.3
Cr-F ₄	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaBF ₄	0.500 0.327	3.8	5.0
Cr-F ₃	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_3$	0.500 0.331	5.3	5.1
Cr-As	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.500 0.839	7.8	8.1
Cr-As-F	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ NaF	1.000 0.839 0.500	7.5	7.6
Cr-As-F ₄	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ NaBF ₄	1.000 0.839 0.327	7.3	7.0

2. 木片試験 市販特級試薬で Table 2 のごとく配合した薬剤の1%溶液を 2×2×1 cm のスギ辺材木片に 250±10%注入し、20日間室温でデシケーター中に静置した。この処理木片に対し JISA 9302 の耐候操作を10回および20回行なった。この試験片5個の 1/2 をフッ素、残りをヒ素、クロムについて分析定量した。

Table 2 Composition of test compounds (for wood peace test, %)

sign. Chemicals	F	F-Mix	F ₄ -Mix (acid)	F ₄ -Mix	F ₃ -Mix	F ₄ -Cu
NaF	100.00	24.85				
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		29.00	46.61	31.74	31.67	27.97
$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		46.15		50.49	50.39	44.50
NaBF ₄			26.09	17.77		15.66
As ₂ O ₅			27.30			
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_3$					17.94	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$						11.87
pH	7.8	6.7	3.7	6.6	6.7	3.9

なお分析方法はフッ素については硝酸トリウム滴定法、ヒ素についてはブロム酸カリウム滴定法、クロムについては硫酸第一鉄アンモニウムによる逆滴定法を採用した。

実験結果および考察

木粉に対する供試液の浸漬日数と固着量の関係は Table 3 に示すとおりである。重クロム酸塩の固着は15日間の浸漬でかなりの量の還元を受けるが、10日間ではその約 1/4 に達するに過ぎず反応は非常に遅い。これに反し NaF では10日目で86%の固着量を示し、その反応は急速である。ただし重クロム酸塩の還元された量に比べて著しく低値である。Table 3 の結果は Table 1 の Cr-As-F₄ 供試液について行なつたものである。固着の飽和点を求めるにはさらに浸漬日数の延長によつて確認する必要があるが、筆者は Table 3 の結果から15日間の浸漬によつて固着性の優劣を判断し得る量が求められると確信した。

Table 3. Relation between dipping times and amounts of fixation (mg/wood powder 1g)

Dippingtime Fixed compound	5 days	10 days	15 days
K ₂ Cr ₂ O ₇	4.16	9.02	31.51
	2.78	7.99	30.80
	4.86	9.37	34.80
	5.55	7.89	38.10
%	12.9	25.3	100.0
NaF	5.15	7.02	8.30
	4.04	5.78	6.92
	5.08	9.97	11.07
	6.50	10.53	12.45
%	53.6	86.2	100.0

Table 1 によつて調製した供試液について木粉浸漬試験を行ない、F, As, Cr について分析定量して得た各化合物の固着量は、Table 4 に示すとおりで実験4回の平均である。

この実験値には分散分析により Table 5 に示すごとく有意差のあることが認められる。さらに供試薬剤相互間における有意差の有無を求めるため、t 検訂を行なつた結果は Table 6 に示した。これらの実験値からつぎの結果が考えられる。

1. 重クロム酸塩に NaF や Na₂HAsO₄ を混合すれば pH 値は上昇し、重クロム酸塩単独の場合よりも木材による Cr イオンの還元量を低下させる。
2. 重クロム酸塩にフッ化ホウ素化合物を添加した場合は、クロムおよびフッ素の固着性を著しく向上させる。なお NaBF₄ は Na₂O·4 BF₃ よりも固着性がよい。

3. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と Na_2HAsO_4 の混合物に NaBF_4 を添加すれば、クロム、フッ素、ヒ素のすべてに固着性がよくなる。ただし NaF の添加には有意差が得られない。

4. 供試薬液の pH 値の高いものは、各化合物について固着量を低下させる傾向がある。ただしフッ化ホウ素化合物は、pH のみに支配されることなく固着性がよくなる。例えば $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と同一 pH である $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_4$ の混合物は、固着量において後者がすぐれている。これは相互間に反応性があることによるものと考えられる。

Table 4. Amounts of compounds fixed on wood powder. (mg/wood powder 1g)

Test solution	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mg	NaF mg	Na_2HAsO_4 mg
Cr	37.13 ± 0	—	—
Cr-F	34.04 ± 0.36	4.22 ± 0.14	—
Cr- F_4	51.04 ± 0.97	19.02 ± 3.96	—
Cr- F_3	44.32 ± 0.18	11.93 ± 3.21	—
Cr-As	29.67 ± 0.69	—	24.01 ± 0.54
Cr-As-F	27.86 ± 2.21	6.14 ± 1.31	20.44 ± 4.80
Cr-As- F_4	33.80 ± 3.35	9.68 ± 2.56	29.48 ± 1.27

Table 5. Table of analysis of variance.

Chemical		S. S.	d. f.	m. s.	F
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	S	1624	6	271	90.3
	S_E	52	21	3	
NaF	S	533	4	133	19.0
	S_E	102	15	7	
Na_2HAsO_4	S	167	2	84	10.5
	S_E	73	9	8	

つぎに Table 2 に示す組成の薬剤を、木片に注入し耐候操作を行なつて得た各化合物の固着量は Table 7 で示した。ここに得た実験値についても、前述の木粉浸漬試験の結果と殆んど同様の傾向のあることが認められる。ただし、木片試験では耐候操作によつて薬剤の溶脱が、充分行なわれ難いため顕著な差を示さなかつた。

以上のごとくフッ化ホウ素化合物は、固着性にすぐれた性質を有することを認めたが、水溶性防腐剤の固着剤である重クロム酸塩の木材に対する還元条件を検討する必要がある。そこで筆者は $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を Table 8 のごとき pH に調製し、前記同様の木材浸漬試験を行ない、還

Table 6. Table of t-test (Significant at the 1% level of probability).

	Cr-F	Cr-F ₄	Cr-F ₃	Cr-As	Cr-AsF	Cr-As-F ₄
Cr	○	○	○	○	○	×
Cr-F	—	○	○	○	○	×
Cr-F ₄	△	—	○	○	○	○
Cr-F ₃	△	***△	—	○	○	○
Cr-As	—	—	—	—	×	***○
Cr-As-F	**△	△	**△	×	—	**○
Cr-As-F ₄	△	*△	×	—◎	***△*◎	—

Note ○ : K₂Cr₂O₇
 △ : NaF
 ◎ : Na₂HAsO₄
 × : not significant
 * : Significant at the 2% level of probability
 ** : Significant at the 5% level of probability
 ***: Significant at the 10% level of probability

Table 7. Analytical result of fluorine and arsenic fixation on wood pieces.

Dipping time Preservation	5 days	10 days		15 days	20 days	
	NaF %	NaF %	Na ₂ HAsO ₄ %	NaF %	NaF %	Na ₂ HAsO ₄ %
F-Mix	66.7	46.3	80.8	40.9	33.8	67.1
F ₄ -Mix (acid)		74.4	95.6		53.2	82.6
F ₄ -Mix		80.6	90.0		55.6	80.2
F ₃ -Mix		74.2	83.3		40.4	71.1
F ₄ -Cu		73.5	89.4		58.7	74.1

元された Na₂Cr₂O₇ 量を求めた結果 Table 8 に示すとりの分析値を得た。Table 8 より木粉 1 g 当りの Na₂Cr₂O₇ の還元量は pH 値の低下するにしたがつて増加しており、かつ pH 2.8 では供試薬量の全部を還元してなお余力の可能性を残している。したがって重クロム酸塩を固定剤として使用する防腐剤においては、混合剤の溶液の示す pH 値が低いほど重クロム酸塩の固定能力を大きく発揮し得るといえるわけである。ただし特に著しい低 pH 値を得るために本実験のごとく硫酸を使用した場合には重クロム酸塩の還元量を増大し得ても、固着反応の結果生成した難溶性化合物を鉍酸によつて可溶化する可能性の存在することも考慮しておかなければならない。

Table 8. Relation between pH and reduction of chromate with wood.

Original solution		Dipping solution		Amount of reduction	
pH	Na ₂ Cr ₂ O ₇ mg	pH	Na ₂ Cr ₂ O ₇ mg	Na ₂ Cr ₂ O ₇ mg	Na ₂ Cr ₂ O ₇ mg/wood 1g
8.0	432.63	8.2	372.57	60.06	20.02
		8.2	372.57	60.06	20.02
		8.2	372.57	60.06	20.02
6.5	439.55	7.3	351.64	87.91	29.30
		7.2	351.64	87.91	29.30
		7.3	351.64	87.91	29.30
5.3	439.55	7.2	347.45	92.10	30.70
		7.1	347.45	92.10	30.70
		7.2	343.27	96.28	32.09
2.8	436.09	3.3	0	436.09	145.36
		3.3	0	436.09	145.36
		3.0	0	436.09	145.36

結 論

無機化合物系水溶性木材防腐剤について、フッ化物としてフッ化ホウ素化合物を使用した場合、フッ素ならびにヒ素の固着性の良否、および重クロム酸塩の固着性能を向上させるため、木材により $\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$ となるための還元条件を求める目的で本実験を行ない、つぎの成果をえた。

1. NaF の使用は Cr および As の木材に対する固着量を低下させる。
2. NaF の代りに NaBF₄ (Sodium fluoroborate) および Na₂O·4BF₃ (Sodium fluoroborax) を使用する場合には、Cr, F, As のいずれの元素についても木材に対する固着量が増加する。とくに NaBF₄ は Na₂O·4BF₃ よりもこの点ですぐれている。
3. 重クロム酸塩の溶液の pH 価が低下するにしたがつて、木材による還元力は増大し固着能力が向上する。それ故固着促進剤として重クロム酸塩を使用する場合には、溶液が酸性になるように薬剤の配合を考えるべきであろう。

最後に、本実験操作を実行するにあたり、常に卒先実行して下さった本研究所元研究員 伏木清行氏（現山陽木材防腐株式会社）に深く感謝する。

Résumé

In this paper, when complex boron fluorides are used as the fluorine com-

ponent in Walman salt, the fixation of fluorine and arsenic, and the reducing condition in order to change Cr^{+6} into Cr^{+3} , which increases the fixation of bichromate, are studied.

The results obtained in this experiments are as follows :

1. Use of sodium fluoride decreased the fixation of chromium and arsenic on wood.

2. Use of complex boron fluorides (NaBF_4 or $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_3$) increased the fixation of chromium, fluorine and arsenic on wood. NaBF_4 is more effective than $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_3$ on the fixation.

3. The reduction of chromium on wood and the fixation of chromium are increased according as the pH of bichromate solution decreases. Therefore, in the case of use of chromate as fixtant of wood preservatives, it is to be desired that pH of solution of preservatives is 3~5.