

防火薬剤に関する研究 (I)

リン化合物, ハロゲン化合物, ホウ素化合物 混合薬剤について (第1報)

阿 部 寛⁽¹⁾
福 井 康 夫⁽²⁾
平 田 利 美⁽³⁾

I 緒 論

普通、木質材料は熱エネルギーをある程度以上受けると熱分解され、可燃性ガスを出す。この可燃性ガスは、条件がととのうと燃焼反応を起こす。さらに、材料は燃焼反応から出てきた熱エネルギーをも受け加速的に熱分解され、燃焼は盛んになっていく。

この木材の熱分解機構に関しては十分な理論がいまだに確立していないため、木質材料の防火処理もまだ不十分である。今日行なわれている木質材料の防火処理の効果を、上述の燃焼の順序にしたがって分類すれば、次のようになる。

- (1) 材料が熱を受け難いように断熱層で全体を被覆する。
- (2) 受けた熱が局部に蓄積しないよう熱伝導をよくする。
- (3) 可燃性ガスを出す材料の熱分解機構を直接的に変化せしめる。
- (4) 放出された可燃性ガスが可燃限界濃度に達しないように、不燃性気体で希釈する。
- (5) 発生可燃性ガスが大気中に出て燃焼しないように、材料中または材料表面に閉じ込め、空気の供給を遮断する。
- (6) 放出された可燃性ガスが簡単には酸素と結合しないように、それを比較的安定な形に変える。

1つの処理のなかに、これらの効果が2つ以上含まれていることが多く、また、多くの作用が組み合っ
てより良い防火性能をあげている。

しかしながら、防火処理によって木材質本来のすぐれた特長をそこなってはならないし、また処理された材料が無処理材と同じように多くの用途を持ち、しかも、その処理がすべての型の木質材料に应用、発展できることが望ましい。このような意味から、われわれはホウ素化合物、ハロゲン化合物、リン化合物等の混合水溶液ならびにアルコール溶液を対象とした。

ホウ素化合物については上述の(2)と(5)の作用が期待される。また、リン化合物には(3)と(4)、ハロゲン化合物には(6)と(4)の効果がそれぞれ予想される。しかし、これらの薬剤の効果は定量的に明らかにされているのが少ない。そこで、われわれはこれらの薬剤の効果を、できるだけ定量的に把握し

(1) 木材部材質改良科防腐研究室長

(2) (3) 木材部材質改良科防腐研究室

ようと努めた。

ハロゲンの気相における発炎抑止作用はここ数年来注目をあびてきた³⁾⁴⁾。ハロゲン元素の発炎抑止作用の大きさは沃素、臭素、塩素、フッ素の順である。しかし、これがアンモニウム塩として加熱されるとき臭化アンモンが最も実用的な蒸気圧をもち、いちばん大きな効果を示す¹⁾。そこで、アンモニアガスによる可燃性気体希釈の効果、塩のガス化性、価格等から、ハロゲン化合物として臭化アンモンを選んだ。

ホウ素化合物はリン化合物とともに、相当古くからその防火性が知られ、実用されてきた。とくにホウ酸とホウ砂はよく使用されてきた。これら2薬剤間の防火性能には、本質的な差がないように見うけられる。ホウ砂は結晶水を有するため親水性が大きく、ホウ酸に比べ水によくとける。したがって、処理試験片の吸湿性も大きく、実用上好ましいものではない。ホウ砂の結晶水は 100°C くらいで蒸発するため、これの気化による防火上の効果はほとんど期待できない²⁾。一方、ホウ酸はホウ砂がアルコールに不溶なの 비해、アルコール溶液が可能であるという利点を持ち、さらにアンモン塩、たとえばリン酸アンモン、臭化アンモン等と混合して使用された場合、常温でホウ酸アンモンを形成し、アンモニアガス発生を防止する作用が期待される。したがって、防火性能の安全性によい影響を与える可能性がある。このような理由から、ホウ素化合物としては、ホウ酸を選んだ。

リン化合物は、生化学的観点から、木材の保存性に興味ある問題を呈している。リン化合物の成分は木材の熱分解機構に直接結びついて、可燃性ガス発生の防止に効果があるようである³⁾。リン酸アンモンは防火薬剤として最も評価されているものの一つである。さらに、防火薬剤として最近のリン化合物にリン酸グアニジンとリン酸トリクレジルがあげられる。そこで、リン化合物としてリン酸2アンモン、リン酸グアニジン、リン酸トリクレジルをとりあげた。

とりあげた各薬剤を次のように組み合わせ、混合薬剤を考えた。

- (1) 第2リン酸アンモン、ホウ酸、臭化アンモン
- (2) リン酸グアニジン、ホウ酸、臭化アンモン
- (3) リン酸トリクレジル、ホウ酸、臭化アンモン

(1) と (2) の薬剤は水溶液、(3) の薬剤はアルコール溶液にして処理する。これら3種の薬剤の防火性はもちろん、安定性、吸湿性、鉄腐蝕性等を明らかにする必要があるし、また、いろいろな型の木質材料への適用性を考えることが必要であろう。ここでは第1報として、(1) の薬剤をスギ板に処理した場合の防火性を論ずることとし、第2報以後において、(2) および (3) の薬剤の防火性、および (1) の薬剤をも含めた薬剤の安定性以下の項を述べることにしたい⁶⁾⁷⁾。

これら一連の実験においてご協力を受けた合板工業組合の唐沢仁志、渡部昭司、北川速水、吉村国光、竹永十三生の諸氏に深く謝意を表する。

Ⅱ 溶 液 の 組 成

防火におけるハロゲンの役割があまり重要視されなかったころ、重量比でリン酸2アンモンとホウ酸を7:5に混合した溶液で処理したハードボードの防火性を求めたが良い結果が得られなかった⁸⁾。そこで、ハロゲンとして臭化アンモンを上述の2成分に7:3:2の重量比で加えた溶液を考え、処理したところ、良い成績を得た。これらの結果を Table 1, 2 に示している。

これらの加熱試験は JIS A 1321 に規定されている時間—温度曲線にしたがって、小型鉛直炉で行なわ

Table 1. 第2リン酸アンモンとホウ酸の混合 (7:3)

水溶液処理ハードボードの難燃性試験結果

Results of the fire retardant test of hardboards treated with aqueous solution contained dibasic ammonium phosphate and boric acid.

溶液の濃度 Concentration of solution	吸 収 率 Ratio of absorption	炭 化 時 間 Time to carbonization	フラッシュ時間 Time to flash	着 炎 時 間 Time to ignition	残 炎 時 間 Duration of after flaming
20%	50% (10%)	5'10" *2	5'47" (420°)	6'05"	30"
		5'50"	6'18" (480°)	6'23" (500°)	30"
		5'00"	5'43" (400°)	6'03" (460°)	51"
15%	46% (6.9%)	5'10"	5'47" (410°)	6'07" (580°)	1'14"
		5'34"	6'13" (455°)	6'19" (500°)	∞*1
		5'00"	5'53" (435°)	6'15" (530°)	∞

*1 ∞印は着炎した炎が試験中の裏側まで燃えひろがったことを示す。

∞ means that flame on a specimen extended to a back side of it.

*2 ' と " は時間の単位、分と秒を示す。

' and " mean respectively minute and second.

Table 2. 第2リン酸アンモン、ホウ酸、臭化アンモン (7:3:2)

水溶液処理ハードボードの難燃性試験結果

Results of the fire retardant test of hardboards treated with aqueous solution contained dibasic ammonium phosphate, ammonium bromide and boric acid.

溶液の濃度 Concentration of solution	吸 収 率 Ratio of absorption	炭 化 時 間 Time to carbonization	フラッシュ時間 Time to flash	着 炎 時 間 Time to ignition	残 炎 時 間 Duration of after flaming
20%	54.2% (10.8%)	5'05" (330°)	6'00" (430°)	なし No ignition	なし None
		5'00" (330°)	6'05" (450°)	7 (570°)	3"
		5'15" (390°)	6'14" (490°)	なし No ignition	なし None
15%	56.0% (8.4%)	5'00" (340°)	5'50" (440°)	6'34" (670°)	∞
		4'55" (320°)	5'52" (420°)	6'40" (700°)	∞
		5'15" (335°)	6'07" (490°)	6'40" (630°)	∞

れた。リン酸2アンモンとホウ酸だけの混合溶液による処理では、濃度 20%、15% とともに、加熱してから6分30秒以内に着炎している。これに対して、臭化アンモンを加えた場合には、6分30秒以前に着炎するものがなく、結局、加熱時間を7分とすれば、ようやく着炎がみられてくる。とくに濃度 20% においては残炎も少なく、はっきりと臭化アンモン添加の効果がみられる。

Table 3. 液量 800 g における各因子の水準 (単位 g)
The levels of each factor in 800 grams of the solution (unit; gram).

因子 Factor	水準番号 Level No.	1	2	3
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$		70	50	30
NH_4Br		40	20	0
H_3BO_3		50	30	10

Table 4. 残炎時間の度数分布
The frequency distribution of the after flaming duration in each component.

因子 Factor	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$			H_3BO_3			NH_4B		
水準 Level	70	50	30	50	30	10	40	20	0
着炎時間 After flaming duration	70	50	30	50	30	10	40	20	0
∞^*	1	1	3	2	1	2	0	0	5
2''~10''	4	3	3	3	3	4	0	6	4
0	5	5	3	4	5	3	9	3	0

つぎに、リン酸 2 アンモン、ホウ酸、臭化アンモンを Table 3 のような水準で直交配列表にしたがって 27 種類組み合わせ、溶液を作った。これは、臭化アンモンの効果をよりいっそう明白にし、これら 3 成分の適当な組成を求めるために行なわれたもので、本実験の基礎となっているので、多少ふれてみよう。

Table 3 の因子は 3 水準であるから、これによって 27 種類の溶液が作られる。これらの溶液をスギ板とハードボードに、それぞれ 40~60% 溶液量の範囲で注入し、乾燥後、JIS A 1321 に規定されている温度—時間曲線にのせて、小型鉛直炉で局部加熱試験を行なった。得られた測定値はバラツキが大きいため、正確な結論は下し得ないが、臭化アンモンを混合した効果は顕著に現われている。たとえば、ハードボード試験片の残炎時間について度数分布表を作れば、Table 4 のようになり、次のごとき傾向をうかがい知れる。

Table 5. NH_4Br の水準 20 の時の残炎と他成分
The specification in the level 20 of NH_4Br .

試験片番号 Test piece No.	着炎時間 After flaming duration	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の水準 Level of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	H_3BO_3 の水準 Level of H_3BO_3
2	0 sec.	70	30
4	0	50	50
20	0	50	30
9	2~10	30	10
11	2~10	30	30
13	2~10	70	50
18	2~10	50	10
22	2~10	30	50
27	2~10	70	10

1. NH_4Br の含有量がいちばん大きい水準 40 の溶液で処理された試験片は、他の成分の水準に関係なく残炎時間はすべて 0 である。
2. NH_4Br の水準 20 のものについて、残炎時間を 0 と 2"~10" の 2 グループに分けることができる。それを Table 5 のごとく細かくみれば、残炎時間を 0 にするには、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と H_3BO_3 の 2 成分について、そのいずれも最小の水準、すなわち、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ については 30、 H_3BO_3 については 10 を含んではならないことがわかる。
3. NH_4Br を含まぬものはすべて残炎時間 0 を示さなかった。この場合、とくに、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と H_3BO_3 がともに最少量の時は ∞ となり、いずれか一方だけが最少量の時は 2"~10" になる傾向を示している。

以上のごとく、臭化アンモンの著しい効果が認められる。

スギ板を試験片とした場合についても、ハードボードほどではないが、臭化アンモンの効果が顕著である。たとえば、フラッシュ時間についてみれば、Fig. 1 のごとくなる。これから臭化アンモンの大きな効果が観察される。一方、ホウ酸は、含有量が大きくなるにしたがって、フラッシュ時間が早くなる傾向を示している。リン酸アンモンは臭化アンモン同様、

フラッシュ時間に著しく良い影響を示している。

この実験の結果、各成分の量について次のごとく摘要される。臭化アンモンは少量ではあったが、その効果著しく、さらに量が多ければ良いように思われる。ホウ酸には著しい作用がみられず、少量でよいようである。リン酸アンモンの効果は、大変大きいものとはいえないが、すべての測定値にその効果がよく現われている。

そこで、次のような条件でこれら 3 成分の水準をきめた。

- (1) 溶液の濃度は 20% 以下であること。
- (2) リン酸アンモンの量を前の実験より小さくすること。
- (3) ホウ酸はきわめて少なくし、含有量 0 の水準も入れてみることに。

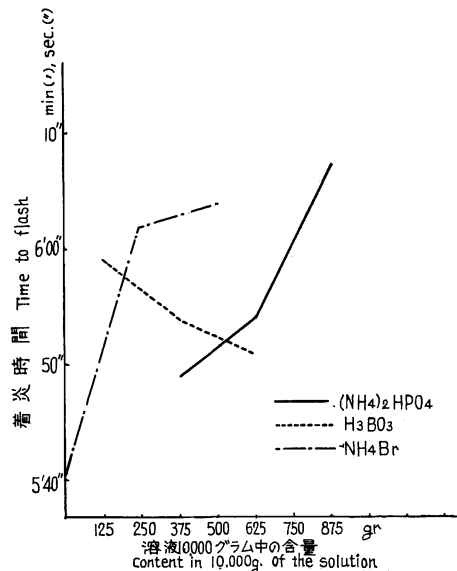


Fig. フラッシュ時間に及ぼす各成分の効果
Effect of each component on flash.

Table 6. 溶液 10,000 g における各成分 (因子) の含量 (水準)
The levels of each component in 10,000 g of solutions (unit; gram).

水準番号 Level No.	1	2	3
成分 Component			
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	475	317	158
H_3BO_3	125	62	0
NH_4Br	1058	206	353

(4) 臭化アンモンの量は飛躍的に増加せしめること。

(5) リンと臭素の原子比は 1:3 を中心にして水準をきめられること。

この結果、Table 6 のごとき水準を得た。この表における成分を因子として H 3.81 表にわりつけた。

この水準を作るにあたって、1962 年 4 月、日本化学会第 15 年会において、半田 隆、宮本盛雄、萩野恭平、斉藤 実、溝口敏昭らが発表した「木質材料（特に合板）の難燃処理」¹⁾ で述べられているリン原子とハロゲン原子の相乗効果が非常に参考になった。

Ⅲ 処 理

1. 試 験 片

供試薬剤の木材と結びついて現われる防火性を正しく把握するため、試験片に使われる材料は均質で、薬剤を適当に吸収する材質であることが望ましい。そこで、樹種としては代表的な建築材料であるスギを選び、その辺材の多い板目を用いた。この板の寸法は、長さ 30 cm で、幅は 13.5 cm, 15.0 cm, 16.5 cm の 3 種、厚さ 10 mm である。この板を、相尺り加工によって、薬剤処理後、2 枚組み合わせ、長さ 30 cm, 幅 28.0~31.5 cm, 厚さ 10 mm の試験片とした。

実験は、H 3.81 表にわりつけて計画されており、試験片の数は 81 枚である。これは、比重によって、27 枚ずつの 3 グループに分かれている。1 つの溶液に処理される試験片の数は 3 枚で、各グループから 1 枚ずつとられている。第 1 グループの気乾比重 0.29 以上 0.30 以下、第 2 グループの気乾比重は 0.34 よ

Table 7. 溶液 10,000 g の組成 (単位; g)
The compositions of 10,000 g of solutions (unit; gram).

溶 液 番 号 Solution No.	成 分 Components			
	(NH) ₂ HPO ₄	NH ₄ Br	H ₃ BO ₃	H ₂ O
1	158	353	0	9489
2	158	353	62	9427
3	158	353	125	9364
4	158	706	0	9136
5	158	706	62	9074
6	158	706	125	9011
7	158	1058	0	8784
8	158	1058	62	8722
9	158	1058	125	8659
10	317	353	0	9330
11	317	353	62	9268
12	317	353	125	9205
13	317	706	0	8977
14	317	706	62	8915
15	317	706	125	8852
16	317	1058	0	8625
17	317	1058	62	8563
18	317	1058	125	8500
19	475	353	0	9172
20	475	353	62	9110
21	475	353	125	9047
22	475	706	0	8819
23	475	706	62	8757
24	475	706	125	8694
25	475	1058	0	8467
26	475	1058	62	8405
27	475	1058	125	8342

り大きく 0.34 以下。第 3 グループは 0.34 より大きく 0.39 以下である。

試験片の含水率は大体 8~10% の気乾材である。

また、心材率はすべて 20% 以下、欠点はほとんど含まない。

2. 薬 剤

溶液の組成の項で述べた成分と水準にしたがって、Table 7 のような薬剤をつくった。

3. 処理と乾燥

処理方法は作業性ならびに応用性から、浸漬法によった。浸漬は $26^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ の恒温室で行なわれ、平均浸漬時間は約 5 時間である。

吸収量はどの薬剤でも、溶液量で、試験片単位体積 (cm^3) あたり約 0.098 g である。これは試験片の平均気乾重量の 30% に相当する。

浸漬処理後、試験片は直ちにビニールシートでおおわれ、大体 18 時間堆積された。その後、 20°C , R.H. 45% の恒温恒湿室で 1 日乾燥した。それから、 20°C , R.H. 75% の恒温恒湿室で 10 日以上、加熱試験直前までに調湿された。

IV 加 熱 試 験 方 法

木質材料の防火性の試験方法は、JIS A 1321 ならびにこれに若干の修正を加えた建設省告示第 2543 号が一般的である。これら一般化された試験方法には、炎の広がりについてかなり重要な欠陥があることはすでに指摘したところである³⁾。そこで JIS A 1321 または建設省告示第 2543 号による他の加熱試験データと比較対照できるように、JIS A 1321 の試験方法の概要をとり入れ、加熱面だけを全面均等加熱から局部加熱に修正した方法を用いた。すなわち、JIS A 1321 や建設省告示第 2543 号でとっている試験片の全面均等加熱では、材料の炎の広がりに関する性質を知ることはほとんど不可能である。そこで、JIS A 1321 や建設省告示第 2543 号の方法に使用する小型鉛直炉のバーナー部分を改造し、局部加熱によって炎の広がりを観測できるようにしたこと以外は、できるだけ JIS A 1321 および建設省告示第 2543 号の方法にしたがった。

1. 加熱試験装置

加熱試験装置はパイプ式小型鉛直炉で、Fig. 3 に示している。また、この装置のガスバーナーの部分は Fig. 2 に示している。試験片の加熱方式は局部加熱であるから、火口は全部使用しているのではなくて、Fig. 2 で黒く示している 21 個だけ用いている。

2. 加熱試験炉の性能

(1) ガス流量は種々に変えることができるが、この試験では都市ガス $10 \text{ m}^3/\text{hr}$ とした。

(2) 試験片の加熱面における着炎は、最初は中央で起こり、後、しだいに炎が広がる。この場合、無処理材は着炎した炎が全面に拡大するが、処理材では、炎が全面に広がらず、未炭化の部分を残している。

(3) 無処理スギ板をこのあとで述べる標準時間—温度加熱曲線にしたがって加熱した場合、約 400°C , 5 分 40 秒付近で着炎する。なお、このスギ板は R.H. 75%, 温度 20°C の恒温恒湿室で平衡させた含水率 15% で厚さ 5 mm の無欠点材である。

(4) 以上のような条件で、温度の分布状態を示すと Fig. 4 のようになる。この場合の試験片はバー

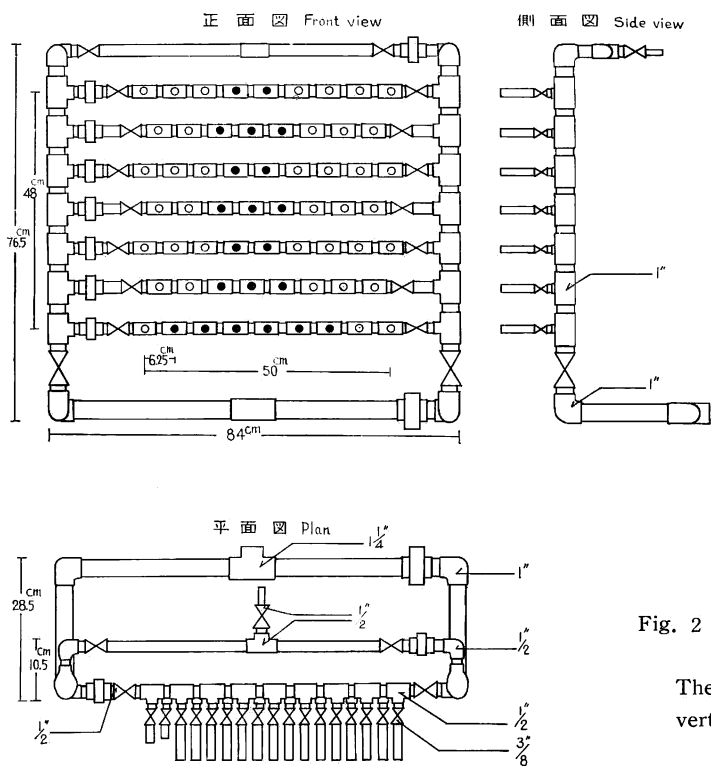


Fig. 2 小型鉛直炉におけるガスバーナー部分の構造
The gas burner in the small vertical furnace.

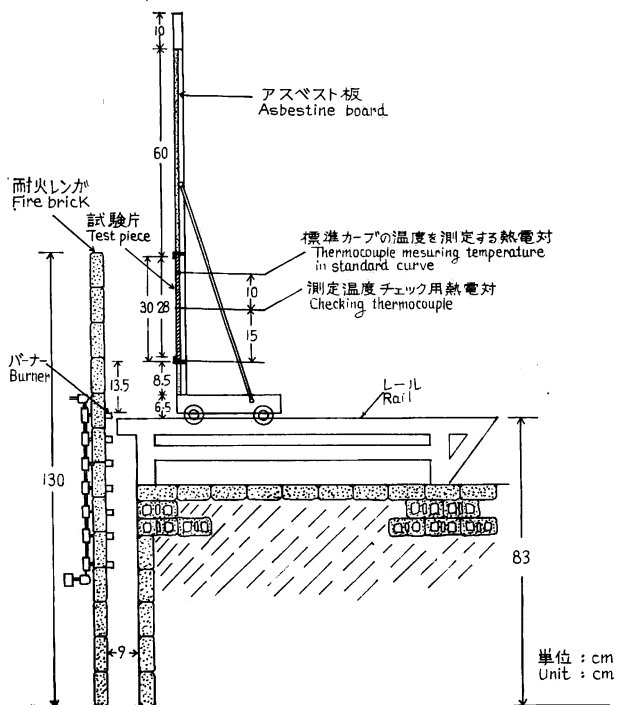
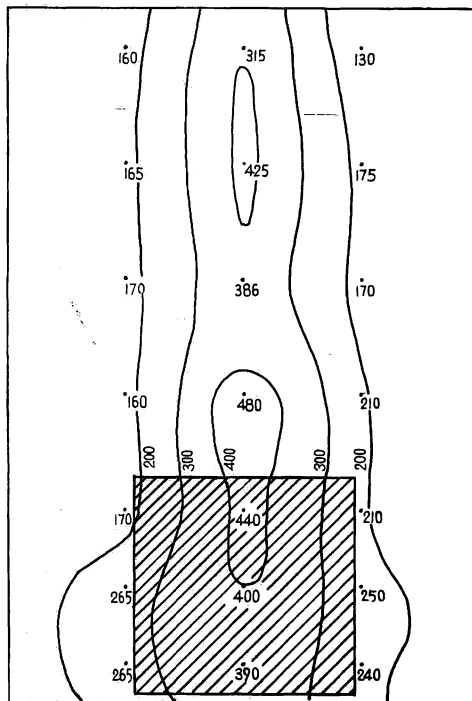
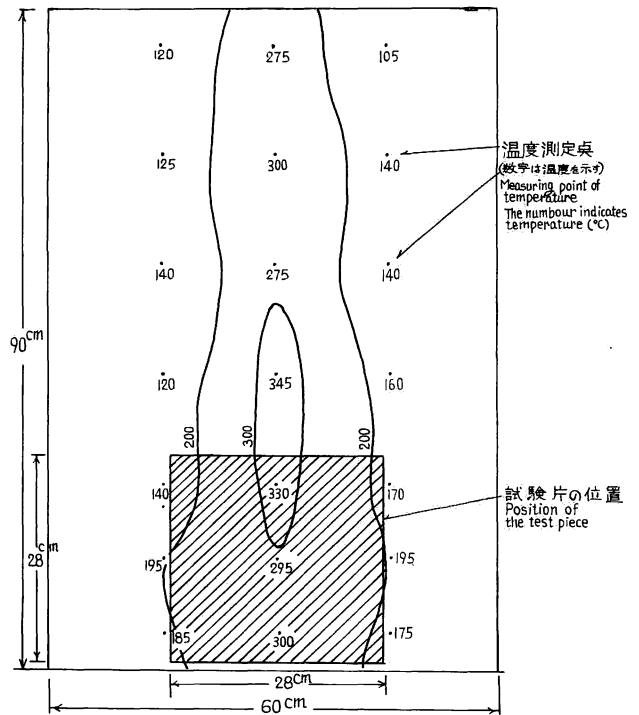


Fig. 3 小型鉛直炉（加熱試験装置）の構造
The small vertical furnace.

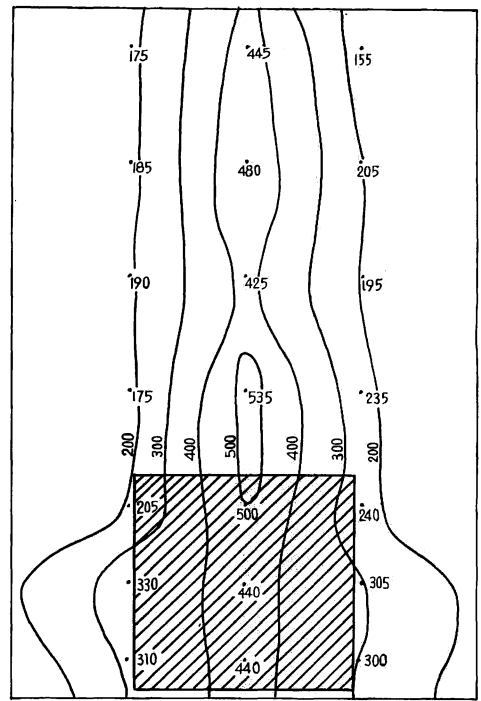
Fig. 4 (a) 標準加熱における温度分布図 試験片石綿板, 加熱時間 5 分。

The isothermal line on the heated asbestineboard by the small vertical furnace at 5 min. in the standard heating curve.



加熱時間 6 分 (At 6 min.)

Fig. 4 (b) at 6 min.



加熱時間 6 分 30 秒 (At 6 min. 30 sec.)

Fig. 4 (c) at 6 min. 30 sec.

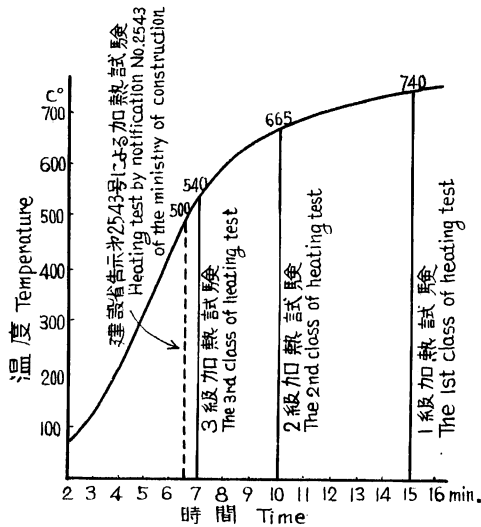


Fig. 5 JIS A 1321 に規定の温度—時間曲線
The time-temperature curve prescribed
in JIS A 1321.

ライト板で、温度は試験片の表面から 1 cm 離れた点で測定された。

3. 加熱試験の手順

まず、試験片を試験片取付枠に固定する。次に、バーナーに点火し、ガス流量を 10 m³/hr に固定する。試験片取付枠を火源に向けて移動せしめることによって、試験片の温度を室温からしだいに上げていき、加熱を強める。この加熱は、Fig. 5 の内装材の標準時間—温度加熱曲線にしたがって規制する。

この標準加熱曲線は JIS A 1321 に規定されているもので、この加熱試験においては、建設省告示第 2543 号の難燃材料の試験法にしたがって、加熱時間を 6 分 30 秒で打ち切った。なお、加熱をコントロールする温度の測定点は Fig. 3 に示している。

この加熱試験では、①変色時間、②炭化時間、③フラッシュ時間、④着炎時間、⑤ 6 分 30 秒（加熱時間）までの着炎継続時間、⑥残炎時間、⑦重量減

Table 8. 測 定
Whole of the

試験片番号 No. of test piece	溶液番号 No. of solution	変色時間 Time to change color sec.	炭化時間 Time to carbonization sec.	フラッシュ時間 Time to flash sec.	着炎時間 Time to ignition sec.
1	1	167	258	—	363
2	1	180	210	355	363
3	1	190	255	—	380
4	2	170	212	352	352
5	2	156	233	330	348
6	2	180	215	—	374
7	3	170	250	376	378
8	3	168	258	—	338
9	3	180	246	—	355
10	4	163	213	364	365
11	4	171	230	355	368
12	4	160	225	345	357
13	5	164	285	357	360
14	5	150	225	359	362
15	5	165	236	—	376
16	6	150	200	363	363
17	6	158	215	364	368
18	6	180	221	361	361
19	7	153	190	—	368
20	7	145	201	370	380
21	7	170	188	375	375
22	8	155	228	362	—
23	8	184	243	375	390
24	8	158	210	383	385
25	9	158	183	370	374

少率, ⑧残じん時間, ⑨試験片上部温度, ⑩炭化面積等を測定した。これらの測定法については, 林業試験場報告第 156 号 p. 151「防火試験法に関する研究 (1), 難燃性試験法についての一実験」で詳しく説明してある。

V 実験結果とその考察

全測定値の結果を Table 8 にまとめたのせてある。この表で, 試験片 No. 23 と No. 51 の変色時間および試験片 No. 55 の炭化時間が測定できなかったのもので, 欠測値として処理し, 推定計算によって求めた値をのせている。フラッシュが観測されなかったものについては, 実際の計算において着炎時間を代用した。また, フラッシュおよび着炎ともになかった場合, 着炎時間として 400 秒を与え, 諸種の計算に供している。

1. 初期分解

変色時間と炭化時間は材料の初期分解に関する性質を知るために測定されている。これは初期熱分解の程度だけでなく, 加熱による材料の変色の難易の度合を知るという実用的な意味も含まれている。変色時間と炭化時間を各成分についてみたのが, Fig. 6 と Fig. 7 である。両測定値とも, 類似の傾向を示しているが, 炭化時間の示す傾向がより明白である。これは変色時間の測定誤差が大きいためであると考えられる。Fig. 7 をみれば, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と NH_4Br は炭化時間をはやめ, H_3BO_3 はわずかではあるが, 逆の傾向を示している。とくに, NH_4Br は初期分解に大きな作用をしているようで, Table 9, 10 の分

値 一 覧 表
measured values.

加熱期間中の 着炎継続時間 Duration of flaming in heating sec.	残炎時間 Duration of after flaming sec.	着炎継続 時間 Duration of flaming sec.	残じん時間 Duration of after glow sec.	重量減少率 Wt. loss %	最高温度 Max. temp. °C	炭化面積 Carbonized area cm ²
27	33	60	—	16.0	700	664
27	63	90	—	18.1	720	734
10	33	43	—	11.1	650	525
38	15	53	—	17.1	690	717
42	13	55	—	19.8	680	748
16	25	41	25	11.4	720	527
12	22	34	—	11.1	670	467
52	18	70	—	18.8	670	702
35	20	55	—	16.2	720	681
25	33	58	—	19.5	710	752
22	24	46	—	17.5	700	709
33	27	60	—	14.4	680	572
30	17	47	—	18.7	630	679
28	35	63	—	18.0	720	709
14	30	44	—	12.6	690	419
27	22	49	—	17.7	690	673
22	14	39	—	14.4	670	517
29	50	79	50	6.3	720	555
22	28	50	—	18.5	720	528
10	53	63	—	17.2	680	597
15	55	70	55	13.1	740	552
—	—	—	—	12.2	500	396
—	20	20	—	10.0	500	413
5	20	25	—	12.7	660	559
16	16	32	—	16.9	700	562

Table 8. (つづき)

試験片番号 No. of test piece	溶液番号 No. of solution	変色時間 Time to change color sec.	炎化時間 Time to carbonization sec.	フラッシュ時間 Time to flash sec.	着火時間 Time to ignition sec.
26	9	158	201	359	359
27	9	160	200	—	373
28	10	161	248	368	368
29	10	167	216	356	359
30	10	205	270	380	382
31	11	172	203	—	357
32	11	133	270	366	366
33	11	202	240	—	370
34	12	158	240	345	351
35	12	166	225	358	359
36	12	177	234	—	375
37	13	157	200	380	380
38	13	168	199	370	382
39	13	160	205	380	390
40	14	156	190	350	355
41	14	156	207	375	380
42	14	160	203	374	375
43	15	153	195	347	350
44	15	164	262	—	365
45	15	180	222	389	—
46	16	150	192	368	371
47	16	158	195	370	384
48	16	143	240	385	890
49	17	158	194	364	368
50	17	173	198	374	378
51	17	208	205	—	(400) —
52	18	173	210	350	354
53	18	174	232	383	—
54	18	200	255	—	(400) —
55	19	150	228	345	350
56	19	175	243	372	374
57	19	140	220	372	372
58	20	180	263	—	380
59	20	164	257	366	370
60	20	165	220	374	375
61	21	180	240	369	374
62	21	180	215	354	355
63	21	180	247	—	357
64	22	172	208	352	—
65	22	144	200	371	373
66	22	180	210	383	384
67	23	165	229	360	330
68	23	173	200	360	366
69	23	166	220	390	390
70	24	163	194	370	374
71	24	145	200	366	370
72	24	163	225	386	388
73	25	160	185	375	385
74	25	143	180	362	367
75	25	180	210	386	388
76	26	173	200	364	365
77	26	166	198	377	383
78	26	165	210	384	390
79	27	145	195	369	369
80	27	159	190	373	375
81	81	145	220	—	—

(Continued)

加熱期間中の 着火継続時間 Duration of flaming in heating sec.	残炎時間 Duration of after flaming sec.	着火継続 時間 Duration of flaming sec.	残じん時間 Duration of after glow sec.	重量減少率 Wt. loss %	最高温度 Max. temp. °C	炭化面積 Carbonized area cm ²
31	12	43	—	17.6	700	564
17	33	50	—	13.5	700	580
22	30	52	—	15.4	720	568
31	17	48	—	19.3	720	769
8	25	33	—	9.6	680	478
33	33	66	—	17.2	700	676
24	33	57	—	14.9	700	638
45	50	95	—	12.0	720	635
39	20	59	—	13.0	680	632
31	20	51	—	16.2	680	646
15	58	73	—	11.5	710	545
10	10	20	—	13.4	540	422
8	23	31	—	15.4	670	568
—	50	50	—	10.8	630	343
35	41	76	—	19.6	670	624
10	18	28	—	14.9	670	534
15	5	20	—	11.6	680	474
40	20	60	—	21.2	730	725
25	41	66	—	17.3	710	702
—	—	—	—	9.9	500	350
22	36	58	—	16.4	720	586
6	16	22	—	15.6	550	582
—	30	30	—	9.8	540	470
22	33	55	—	19.3	710	658
12	49	61	—	16.5	670	566
—	—	—	—	11.6	490	373
39	20	56	—	18.8	720	704
—	—	—	—	10.2	495	268
—	—	—	—	8.6	510	461
40	29	69	—	18.1	680	671
16	36	52	—	14.2	690	591
18	28	46	—	11.6	700	512
10	22	32	—	10.4	500	473
20	26	46	—	16.2	700	593
15	33	48	—	10.0	700	441
16	20	36	—	12.3	680	490
35	23	58	—	16.4	680	581
33	20	53	—	12.8	710	498
—	—	—	—	13.5	500	453
17	44	61	—	15.9	710	548
6	31	37	—	11.7	640	464
30	28	58	—	16.5	690	590
24	16	40	—	11.7	710	590
—	20	20	—	9.6	500	426
16	23	39	—	13.0	700	563
20	18	38	—	13.2	680	512
2	18	20	—	11.2	500	494
5	48	53	—	15.7	690	474
23	11	34	—	13.5	640	535
2	34	36	—	11.4	600	517
25	35	60	—	16.6	720	555
7	26	33	—	14.0	620	457
—	30	30	—	10.7	505	501
21	22	43	—	13.9	680	462
15	35	50	—	15.6	700	539
—	—	—	—	9.5	500	502

散分析における NH_4Br の寄与率 ρ の大きさからも裏付けられる。炭化時間においては NH_4Br が支配的因子となっているが、変色時間には、試験片の容積重が処理薬剤と同等以上に影響を与えているのが散分析表よりうかがわれる。

NH_4Br は高温において $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ よりかなり早くから熱分解し、完全なガス化が容易に行なわれる²⁾。この熱分解によって、ハロゲンの酸を形成し、このハロゲン酸が木材質を脱水分解し、炭化層の生成を促進するものと考えられる。

NH_4Br ほどではないが、同様に、初期分解を促進させている $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ は、加熱によってリン酸を生成し、このリン酸が木材質の脱水炭化に貢献しているようである。BROWNE³⁾によれば、リン酸は、

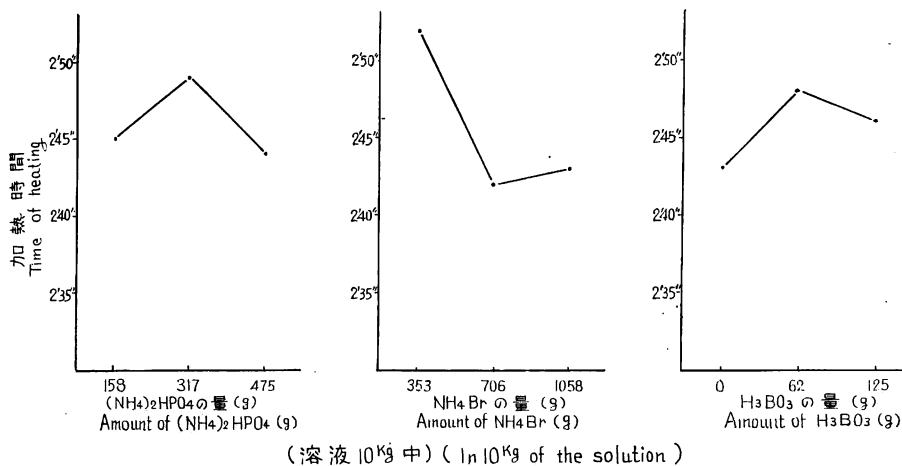


Fig. 6 成分含量による変色時間の変化

The change of the time to change color with the contents of the components in woods.

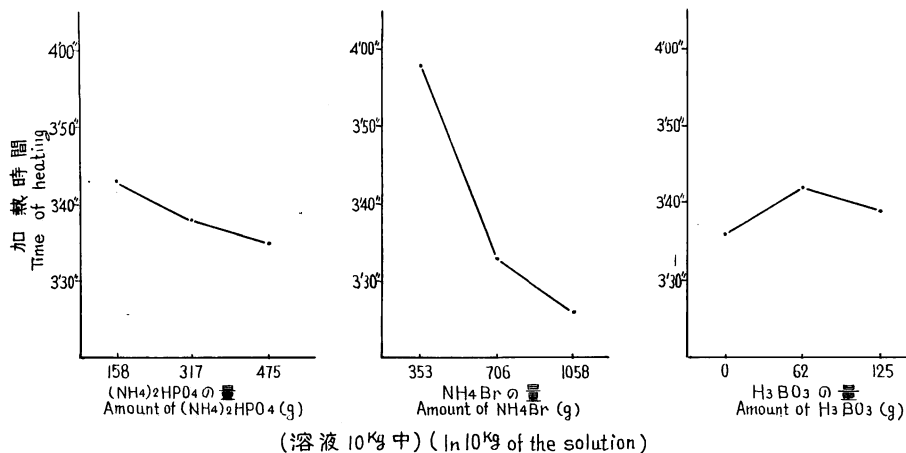


Fig. 7 成分含量による炭化時間の変化

The change of time to carbonization with contents of the components in woods.

Table 9. 変色の分散分析表
Analysis of variance by time to change color.

因	Factor	子	S. S	d. f	M. S	F ₀	ρ	
			(NH ₄) ₂ HPO ₄	401.0	2	200.50	1.719 _{0.20}	7.7
			NH ₄ Br	1523.1	2	761.55	6.530 _{0.005}	29.1
			H ₃ BO ₃	336.9	2	168.45	1.444	6.4
			(NH ₄) ₂ HPO ₄ × NH ₄ Br	562.3	4	140.58	1.205	5.4
			(NH ₄) ₂ HPO ₄ × H ₃ BO ₃	463.8	4	115.95	0.994	4.4
			NH ₄ Br × H ₃ BO ₃	780.3	4	195.08	1.672 _{0.20}	7.4
重	Weight	量	1834.6	2	917.30	7.864 _{0.001}	35.1	
誤	Error	差	6997.9	60	116.63		4.5	
	計			80	2616.04		100.0	
	Total							

Notes : 1. S. S は平方和である。

S. S is sum of square.

2. d. f は自由度である。

d. f is degree of freedom.

3. M. S は平方和の平均である。

$M. S = \frac{S. S}{d. f}$ is mean of sum of square.

4. M. S (e) は誤差の平方和である。

$F_0 = \frac{M. S}{M. S (e)}$, M. S (e) is M. S of error.

5. F₀ の欄の脚の数字は検定の有意水準を表わす。

The number of subscript in F₀-column indicates a level of significance in F-test.

6. ρ は寄与率である。

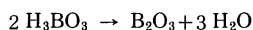
$\rho = \frac{M. S}{\text{Total of } M. S} \times 100$, means the degree of contribution of factor to the variation.

Table 10. 炭化の分散分析表
Analysis of variance by time to carbonization.

因	Factor	子	S. S	d. f	M. S	F ₀	ρ	
			(NH ₄) ₂ HPO ₄	949.8	2	474.90	1.282	4.6
			NH ₄ Br	15047.5	2	7523.75	20.314 _{0.001}	73.6
			H ₃ BO ₃	568.8	2	284.40	0.768	2.8
			(NH ₄) ₂ HPO ₄ ×NH ₄ Br	640.5	4	235.13	0.635	2.4
			(NH ₄) ₂ HPO ₄ ×H ₃ BO ₃	1749.3	4	437.33	1.181	4.3
			NH ₄ Br×H ₃ BO ₃	1320.3	4	330.08	0.891	3.2
重		量						
	Weight		1132.4	2	566.20	1.529	5.5	
誤		差						
	Error		22222.9	60	370.38		3.6	
	計			80	10222.17		100.0	
	Total							

セルロースに対して、グルコザンの OH 基と反応してエステルと水を生成する。さらに、生成された水の一部とリン酸と共同して、グルコザン単位間の鎖に加水分解を起こさせ、最後には、エステル結合を分解してリン酸が再生され、炭素と水を残すことが期待される。セルロースの分解は必ずしも上述のように模式的にすべてが行なわれるとは考えられないが、リン酸基の高エネルギー結合によるエネルギーのスムーズな伝達、放出という生体内における代謝や合成のなめらかな反応から、リン酸のセルロース分解における重要な役割が予想される。

NH_4Br や $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と異なり、 H_3BO_3 には明白な傾向はないが、この実験の含有量に関する限りでは、処理によって初期分解が少なくなっている。すなわち、変色、炭化時間とも、 H_3BO_3 の含有量 0 がいちばん早く、つづいて含有量 125 g (10000 g 溶液中)、含有量 62 g のものがいちばん遅くなっている。 H_3BO_3 はきわめて弱い酸であり、木材の脱水炭化能力はほとんどないものと考えられる。 H_3BO_3 は加熱によって水を失う。すなわち、



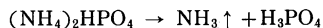
H_3BO_3 は 100°C 以上で metaboric acid HBO_2 となって水を失い、 140°C あたりでは tetraboric acid $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ とさらに水を失った形になり、加熱をつづけると B_2O_3 となり完全に水を失う。 B_2O_3 の融解点は約 450°C である。 H_3BO_3 が水を失うために要するエネルギー、生成された水が気化するに要するエネルギー等は、木材の初期分解をおくらせる要因であろう。さらに、 H_3BO_3 が加熱によって融解すれば、膜孔や道管等をふさぎ、熱分解ガスの速やかな脱出を妨げることによって、初期の熱分解を抑える作用をするものと考えられる。この実験における H_3BO_3 の量は少ないが、多くなれば H_3BO_3 の質的に異なった面がでてくる可能性が、Fig. 6, 7 から考えられる。

2. 着 炎

普通木材の着炎は、熱分解によって生成された可燃性ガスがある濃度に達すると、急激な酸化反応を起こして、炎をだすことから生ずる。これを防ぐには、可燃性ガスの発生を抑え急激な酸化をさまたげる必要がある。

Fig. 8 に、フラッシュ時間と各成分の含有量との関係を示している。そのフラッシュ時間の分散分析表は Table 11 である。

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ についてみれば、Fig. 8 からわかるように、含有量 158 g から 317 g にかけて著しい効果がある。含有量 317 g から 475 g にかけては、依然その効果が増大しているが、その勾配は 158 g ～317 g ほどではない。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ は加熱によって、



になると考えられる。このアンモニアガスは可燃性ガスを希釈し、着炎を妨害する効果がある。一方、リン酸はすでに述べたように、セルロースの OH 基と脱水エステル結合し、さらに、グルコザン単位間の鎖の加水分解を促し、アルデヒド、ケトン類、その他炭化水素の発生を抑え、炭素の生成を増大せしめる脱水炭化作用を持っているといわれている。リン酸の可燃性ガスの発生を抑える効果とアンモニアガスの希釈の効果が、Fig. 8 の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の作用として現われていると考えられる。

NH_4Br の効果は、Fig. 8 や、Table 11 の ρ 等からわかるように、3 成分中最大のものである。 NH_4Br は、高温では不燃性のアンモニアガスを放出して可燃性ガスを希釈するとともに、臭素原子または臭化水素に分解されて、燃焼過程に必要な基と結合し、安定な分子、または反応し難い基を形成し、発

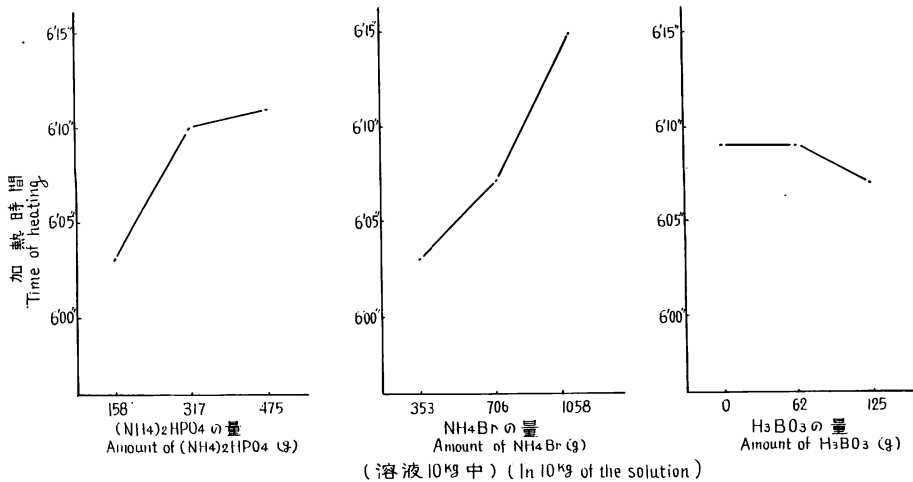
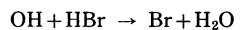
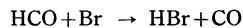


Fig. 8 成分含量によるフラッシュ時間の変化
The change of the time to flash with contents of
the components in woods.

Table 11. フラッシュの分散分析表
Analysis of variance by time to flash.

因子	Factor	S. S	d. f	M. S	F_0	ρ
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$		1067.2	2	503.36	4.318 _{0.025}	13.2
NH_4Br		2122.8	2	1061.40	9.104 _{0.001}	27.9
H_3BO_3		36.3	2	18.15	0.156	0.5
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \times \text{NH}_4\text{Br}$		61.1	4	15.23	0.131	0.4
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \times \text{H}_3\text{BO}_3$		170.8	4	42.70	0.366	1.1
$\text{NH}_4\text{Br} \times \text{H}_3\text{BO}_3$		248.7	4	62.18	0.533	1.6
重量	Weight	3969.5	2	1984.75	17.025 _{0.001}	52.2
誤差	Error	6994.5	60	116.58		3.1
計	Total		80	3804.40		100.0

炎を阻止することによって燃焼の連鎖反応を断ち切る作用をするものと思われる。このハロゲンの負の触媒作用を BROWNE³⁷⁴⁾ は次のように示している。HCO や OH のように活性な遊離基は



となり、比較的安定な CO あるいは安定な H_2O に変化する。

H_3BO_3 の効果はほとんどみられない。むしろ、含有量が多くなると、わずかではあるが、フラッシュ時間が早くなる傾向を示している。熱を受けた H_3BO_3 は B_2O_3 に変化し、ガラス状に融解して、膜孔や道管等の木材の孔隙をふさぎ、分解ガスの脱出をおくらせる作用が考えられる。したがって、あまり薬液の浸透していない材の内部で発生した可燃性ガスが、加熱とともにしだいに濃度を増し、その圧力が大きく

なれば、 B_2O_3 のかこいを破って外部に放出される。そのとき、防炎成分の存在が不十分であれば、発炎する可能性が強い。すなわち、ガラス状に融解した B_2O_3 が、可燃性ガスを高濃度で断続的に放出させるため、着炎の確率が増大すると考えられる。

3. 着炎継続時間

着炎継続時間はこの型の試験方法では、最も良く材料の防火性を示す測定値のひとつと考えられる。すなわち、この測定値には、材料の着炎、消炎、炎の広がり等に関する性質が総合的に含まれているようである。

着炎継続時間と各成分との関係を図示すれば、Fig. 9 となり、その分散分析は Table 12 のとおりである。この図から、各成分とも、みな効果があることがわかる。とくに NH_4Br の効果はきわ立っており、この測定値の支配的因子であることは、Table 12 の ρ の大きさからも裏付けられる。 H_3BO_3 の効

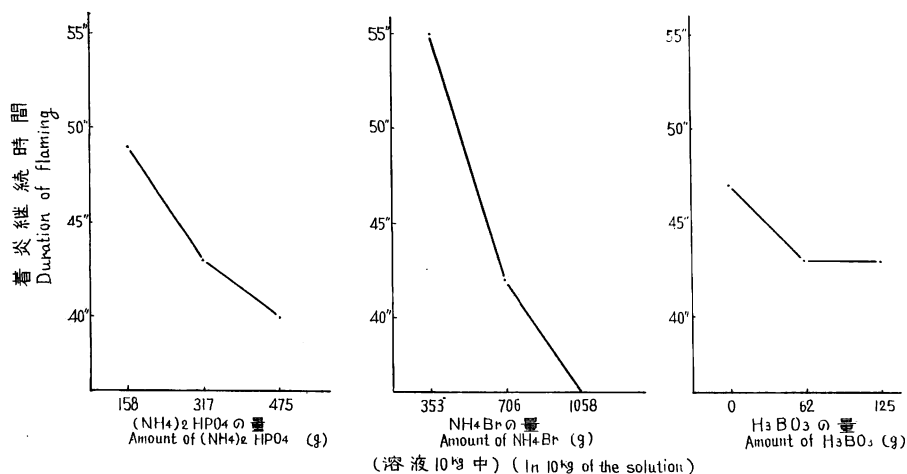


Fig. 9 成分含量による着炎継続時間の変化
The change of duration of flaming with contents of the components in woods.

Table 12. 着炎継続時間の分散分析表
Analysis of variance by duration of flaming.

因子	Factor	S. S	d. f	M. S	F_0	ρ
$(NH_4)_2HPO_4$		1156.9	2	578.45	1.583	10.8
NH_4Br		4800.3	2	2400.15	6.570 _{0.005}	44.8
H_3BO_3		311.2	2	155.60	0.426	2.9
$(NH_4)_2HPO_4 \times NH_4Br$		1409.4	4	352.35	0.964	6.6
$(NH_4)_2HPO_4 \times H_3BO_3$		2701.6	4	675.40	1.849 _{0.20}	12.6
$NH_4Br \times H_3BO_3$		1150.6	4	287.65	0.787	5.4
重量	Weight	1097.1	2	548.55	1.502	10.2
誤差	Error	21918.0	60	365.30		6.7
計	Total			5363.45		100.0

果はあまり大きくなく、含有量 62 g と 125 g では差が認められない。着炎は加熱中に起こり、加熱後にまで及んでいる。これを加熱期間中のものと加熱後のもの（残炎時間）とに分けて、各成分と関係づければ Table 10 と 11 のようになる。また、それらの分散分析は第 13, 14 表に示してある。

加熱期間内の着炎継続時間と各成分との関係は、フラッシュ時間と各成分との関係に対応している。すなわち、フラッシュ時間（着炎）の早いものほど、加熱期間内の着炎継続時間が長くなり、フラッシュ時間のおそいものほど、加熱期間内の着炎継続時間が短くなっている。 NH_4Br と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の効果は望ましい方向をとっている。が、 H_3BO_3 は負の効果を示している。とくに NH_4Br の効果は目だっている。 H_3BO_3 が融解して、高濃度の可燃性ガスを断続的に放出せしめることによって着炎の可能性を増大させるという推定はここでも肯定される。

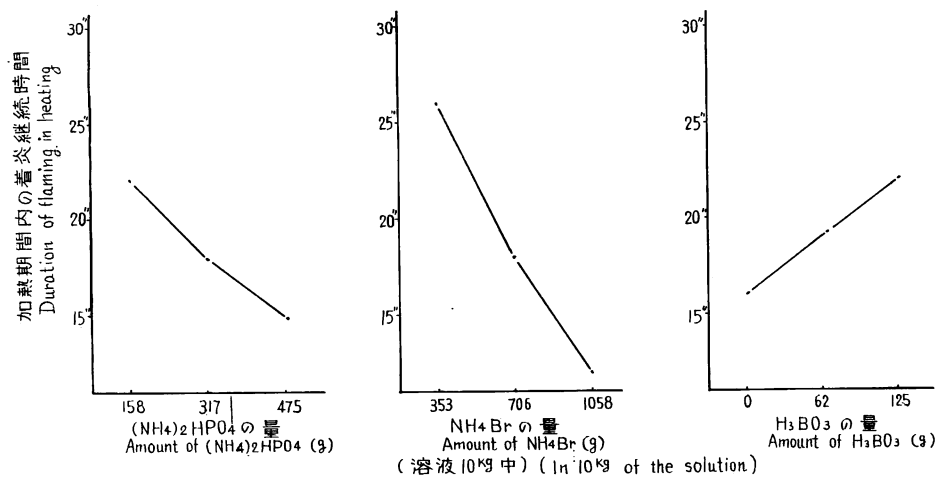


Fig. 10 成分含量による加熱時間内の着炎継続時間の変化
The change of duration of flaming in heating with contents of the components in woods.

Table 13. 加熱期間内の着炎継続時間の分散分析表
Analysis of variance by duration of flaming in heating.

因子	Factor	S. S	d. f	M. S	F_0	ρ
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	672.80	2	336.45	3.098 _{0.20}	10.2
	NH_4Br	2946.40	2	1473.20	13.565 _{0.01}	44.5
	H_3BO_3	474.60	2	237.30	2.180 _{0.20}	7.2
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \times \text{NH}_4\text{Br}$	533.00	4	133.25	1.227	4.0
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \times \text{H}_3\text{BO}_3$	392.40	4	98.10	0.903	3.0
	$\text{NH}_4\text{Br} \times \text{H}_3\text{BO}_3$	322.30	4	80.57	0.742	2.4
重量	Weight	1680.70	2	840.35	7.738 _{0.01}	25.4
誤差	Error	6518.30	60	108.60		3.3
	計 Total		80	3307.82		100.0

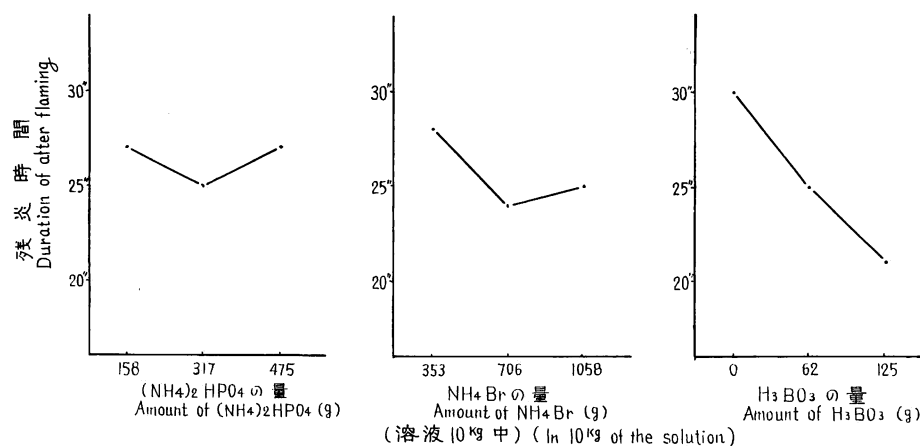


Fig. 11 成分含量による残炎時間の変化
The change of duration of after flaming with contents of the components in woods.

Table 14. 残炎時間の分散分析表
Analysis of variance by duration of after flaming.

因子 Factor	S. S	d. f	M. S	F_0	ρ
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	72.0	2	36.00	0.184	2.1
NH_4Br	272.6	2	136.30	0.697	7.9
H_3BO_3	1499.5	2	749.75	3.832 _{0.05}	43.4
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \times \text{NH}_4\text{Br}$	497.5	4	124.43	0.636	7.2
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \times \text{H}_3\text{BO}_3$	1201.9	4	300.48	1.536	17.4
$\text{NH}_4\text{Br} \times \text{H}_3\text{BO}_3$	559.8	4	139.95	0.715	8.1
重量 Weight	92.5	2	46.25	0.236	2.6
誤差 Error	11739.9	60	195.66		11.3
計 Total		80	1728.82		100.0

一方、残炎時間についてみれば、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と NH_4Br には一定の傾向を観測し難い。 H_3BO_3 については、量が多くなるほど、残炎時間が短くなる傾向を示している。残炎時間に関するかぎりでは、Table 14 から、他の成分の影響はほとんどないといってよい。これは、 NH_4Br や $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ が加熱期間内で消費されてしまうか、あるいは、有効な濃度になりうるほどないためと考えられる。 H_3BO_3 から生成される B_2O_3 は、普通では 1500°C の沸点を持っているから、木材の分解温度ではガス化しないと考えられる。したがって、6分30秒の加熱期間を過ぎても、はじめはほとんど液状で残り、木材の孔隙をふさいで可燃性ガスを材内にとどめて残炎を少なくするという作用を持つと考えられる。この場合、外部からの強力な加熱が止められているから、材中に貯えられている可燃性ガスの圧力はそんなに大きいものと考えられない。

4. 木材の重量減少

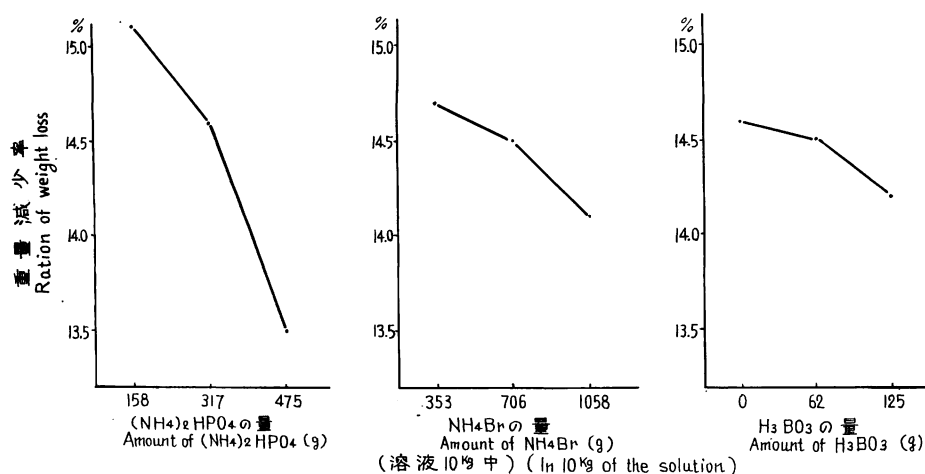


Fig. 12 成分含量による重量減少率の変化
The change of ratio of weight loss with contents of the components in woods.

Table 15. 重量減少率の分散分析表
Analysis of variance by weight loss (%).

因 子	Factor	S. S	d. f	M. S	F ₀	ρ
(NH ₄) ₂ HPO ₄		36.7	2	18.35	3.023 _{0.20}	7.9
NH ₄ Br		5.4	2	2.70	0.445	1.2
H ₃ BO ₃		2.7	2	1.35	0.222	0.6
(NH ₄) ₂ HPO ₄ × NH ₄ Br		2.4	4	0.60	0.099	0.3
(NH ₄) ₂ HPO ₄ × H ₃ BO ₃		15.9	4	3.98	0.656	1.7
NH ₄ Br × H ₃ BO ₃		13.7	4	3.43	0.565	1.5
重 量	Weight	389.8	2	194.90	32.109 _{0.001}	84.2
誤 差	Error	364.2	60	6.07		2.6
計	Total		80	231.38		100.0

熱分解によって生成された木材のガス量は重量減少率として測定された。各成分と重量減少率の関係は Fig. 12 に、また、その分散分析表は Table 15 である。

初期の加熱では熱分解を促進するものがあるとはいえ、このグラフに示されているように最終的には、各成分ともみな木材の熱分解によるガス化を防ぐ効果を持っているようである。とくに (NH₄)₂HPO₄ の効果が著しく、他成分の効果を大きく上回っているのが分散分析表からも推定される。

(NH₄)₂HPO₄ はすでに述べたように、木材の熱分解の過程に直接作用し、セルロースの酸素と水を水の形に生成し、後に多くの炭素を残し、炭化水素の生成を抑える作用を持っている。これに対し、NH₄Br は、はじめの短い期間のハロゲン酸としての脱水炭化作用ののち、ハロゲン原子となって気相における発炎抑止作用をあらわし、これによって木材に与えられる燃焼熱が少なくなるため、木材のガス化量を少なくすると考えられる。H₃BO₃ についてはその効果が他の 2 成分に比べて小さいが、加熱の後半、

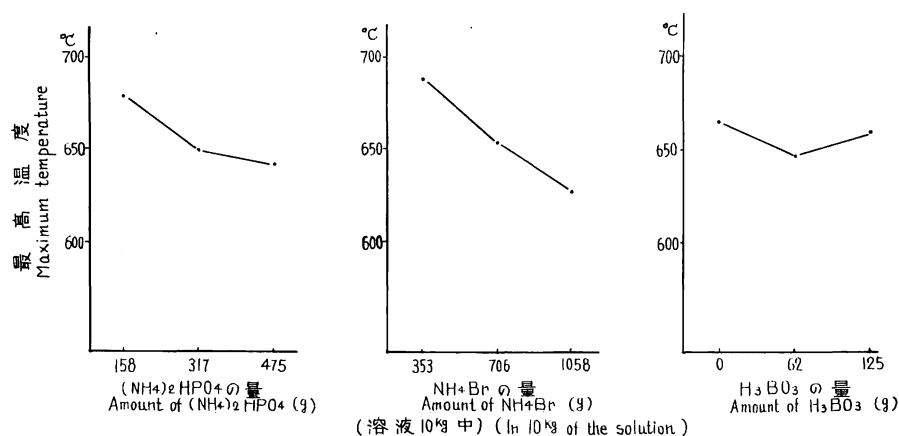


Fig. 13 成分含量による最高温度の変化
The change of maximum temperature with contents of the components in woods.

Table 16. 最高温度の分散分析表
Analysis of variance by maximum temperature.

因子	Factor	S. S	d. f	M. S	F ₀	ρ
(NH ₄) ₂ HPO ₄		21115.4	2	10557.70	2.381 _{0.20}	13.8
NH ₄ Br		48387.6	2	24193.80	5.455 _{0.01}	31.7
H ₃ BO ₃		4548.7	2	2274.35	0.513	3.0
(NH ₄) ₂ HPO ₄ × NH ₄ Br		16452.9	4	4113.23	0.927	5.4
(NH ₄) ₂ HPO ₄ × H ₃ BO ₃		20536.3	4	5134.08	1.158	6.7
NH ₄ Br × H ₃ BO ₃		58234.5	4	14558.63	3.283 _{0.05}	19.2
重量	Weight	21933.9	2	10966.95	2.473 _{0.20}	14.4
誤差	Error	266102.4	60	4435.04		5.8
計	Total		80	76233.78		100.0

他の 2 成分の量が不足になったところ、ガラス状にとけて可燃性ガスの脱出を防止するという作用が重量減少率に影響を与えているように考えられる。

Table 15 からわかるように、木材のガス化に最大の影響を持つ因子は、試験片の容積重である。これは、比重の大きい木材ほど、熱容量が大きく、それだけに、木材の熱分解に要する熱エネルギーが大きくなければならないことを示すと考えられる。

5. 炎の大きさ

着火炎の大きさや強さを、長さや体積では簡単に測定し得ないので、試験片の上部や、温度をコントロールする点 (Fig. 3) において測定した温度によって、着火炎の程度を推定してみた。この実験では、試験片上部温度より、温度コントロール点の温度により一定の傾向がみられたので、それについて論じてみる。

各試験における温度コントロール点の最高温度と各成分の関係は Fig. 13 に、また、その分散分析表を Table 16 に、それぞれかかげている。これによれば、最高温度に最も大きな効果を示しているのが

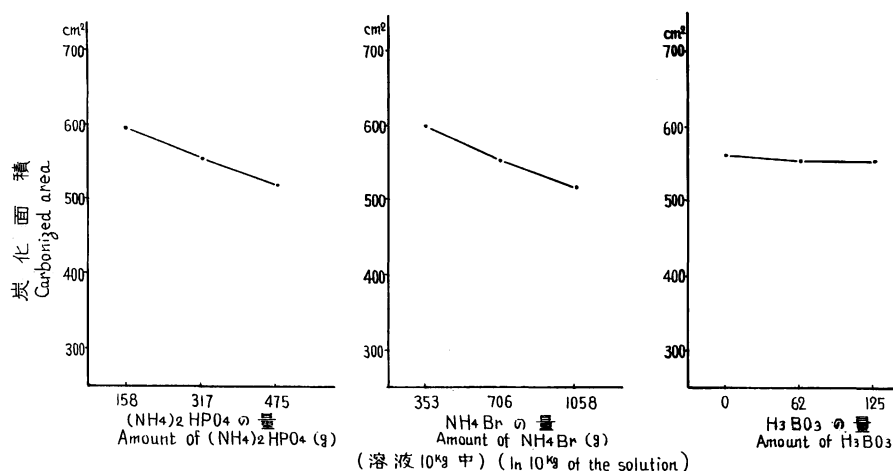


Fig. 14 成分含量による炭化面積の変化

The change of carbonized area with contents of the components in woods.

Table 17. 炭化面積の分散分析表
Analysis of variance by carbonized area.

因子	Factor	S. S	d. f	M. S	F_0	ρ
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$		79392.6	2	39696.30	4.749 _{0.05}	21.9
NH_4Br		93326.3	2	46662.65	5.583 _{0.01}	25.4
H_3BO_3		1099.6	2	549.80	0.066	0.3
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \times \text{NH}_4\text{Br}$		35148.1	4	8782.02	1.051	4.8
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \times \text{H}_3\text{BO}_3$		21713.7	4	5428.43	0.649	3.0
$\text{NH}_4\text{Br} \times \text{H}_3\text{BO}_3$		14945.2	4	3736.30	0.447	2.0
重量	Weight	140737.9	2	70368.95	8.419 _{0.001}	38.3
誤差	Error	501496.5	60	8358.28		4.6
計	Total		80	183587.73		100.0

NH_4Br である。これは NH_4Br の気相における作用から当然予想されるところのものである。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ も、その含有量 158 g から 317 g にかけて著しい作用を示しているが、317 g から 475 g ではあまり大きな効果ではない。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の気相反応に及ぼす力は、含有量に比例して伸びるというものではなさそうである。 H_3BO_3 については一定の傾向を推定し難い。

6. 炎の広がり

炎の広がりに関する性質を知るために、加熱試験後の炭化面積を測定した。燃焼した部分は必ず炭化しているが、炭化した部分は必ずしも燃焼しないので、正確に炭化面積が炎の広がりの状態を表わしているとはいえない。しかし、大体炎の広がりを表現していると考えられる。

炭化面積と各成分との関係をグラフに示せば、Fig. 14 のようになる。また、その分散分析表は Table 17 である。グラフからわかるように、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と NH_4Br は含有量の増大とともに炭化面積が減っ

ている。 H_3BO_3 は含有量が増加してもほとんど変化していない。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と NH_4Br は初期においては炭化を促進させるにもかかわらず、最終的には着火炎の拡大を抑え、炭化面積を減少させる傾向を示している。これに対し H_3BO_3 は、初期の炭化にも最終的な炭化面積についても積極的な影響をもたないようである。

VI 摘 要

現在、木質材料の防火に使用されている化学薬剤のうち、リン化合物、ハロゲン化合物、ホウ素化合物の単独、あるいは混合物が最も一般化されている。これら薬剤の加熱時における挙動は解明の途上にある。

上述の薬剤の防火剤としての基本的な性質を明らかにするため、一連の実験が行なわれた。すなわち、これらの薬剤の木質材料に対する最も一般的、かつ基礎的な応用として、これら 3 成分の混合溶液によるスギ板の浸漬処理を考えた。この 3 成分の代表的な混合溶液として次の 3 種が考えられた。

- (1) リン酸 1 水素 2 アンモン $[(\text{NH}_4)\text{HPO}_4]$ 、臭化アンモン $[\text{NH}_4\text{Br}]$ 、ホウ酸 $[\text{H}_3\text{BO}_3]$
- (2) リン酸グアニジン $[(\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)_2)_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4]$ 、臭化アンモン、ホウ酸
- (3) リン酸トリクレジル $[(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}_4]$ 、臭化アンモン、ホウ酸

この報告は第 1 の種類のみ限られている。この種類にとりあげられた各成分の水準を Table 6 のごとく変えて、Table 7 に示した 27 種類の水溶液を作った。実験は直交配列表 H 3.81 に割りつけられ、JIS A 1321 に規定された加熱試験法を若干修正した局部加熱方式により、加熱試験後の炭化面積にも各成分（因子）の特長が現われるようにした。

測定された特性値は、変色時間、炭化時間、着炎（フラッシュ）時間、着炎の継続している時間、残じん時間、重量減少、最高温度、炭化面積等で、Table 8 に一覧してある。これらの特性値を分析すると、各成分について次のことがわかった。

1. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ は、木材熱分解の初期から後期まで持続する影響を持っている。その作用の機構は、加熱によって生成されたリン酸が、木材成分の OH 基とのエステル結合を経て、脱水炭化を促進し、不安定な炭化水素の生成を抑え、炭の生成を増大せしめるのが主力のようである。これは木材の初期熱分解を促進し、着炎をおくらせている作用とともに、木材のガス化を抑える作用の大きさから裏付けられる。

2. NH_4Br は比較的早くから熱分解し、加熱の後期までその影響力を有する濃度を木材中に残すのはむずかしいようである。加熱の初期で活発に臭素の酸に分解し、木材の初期の熱分解に最も大きい影響を与えているようである。加熱がすすむにつれ、活性な臭素ガスおよび臭化水素を発生させ、木材の熱分解で生成される非常に不安定な有機分解物と触媒的に結合し、それを比較的安定な形に生成させることによって、気相における酸素と木材熱分解生成物の急速な連鎖反応を断ち切るようである。この作用は、木材の初期の熱分解の程度を示す炭化時間、あるいは木材からの分解ガスと酸素との急速な反応のはじまりを示す着炎（フラッシュ）時間、その反応の継続時間等に及ぼしている NH_4Br の大きな影響から推定される。残炎時間にはほとんど一定の傾向が観測されないことは、 NH_4Br の容易なガス化という理論²⁾ に一致する。

3. H_3BO_3 の木材の熱分解に対する直接的な作用は観測されない。低温では水を生成し、木材の熱分解をおくらせ、高温では B_2O_3 に分解し、これが融解して木材の孔隙をふさぎ、木材熱分解ガスの材中からの脱出をおくらせる作用があるようである。この作用が正しいとすれば、加熱がすすむにつれて材中か

ら高圧になった可能性ガスが、高濃度で断続的に脱出する可能性があり、他の成分が有効に作用しているときでは、むしろ、木材の着火の確率を増大せしめる危険性がある。この推定は、着火時間や、着火継続時間に対する他の成分と逆な H_3BO_3 の影響から導かれた。とくに材中に貯えられている分解ガスがより高圧になることの少ない加熱後の着火継続時間(残炎時間)に及ぼしている H_3BO_3 の影響は興味深い。

つぎに各成分のこの実験における適当な水準は、10,000 g 水溶液で次のように考えられる。

1. $(NH_4)_2HPO_4$: 317 g と 475 g の間, 317 g に近い。
2. NH_4Br : 加熱時において発生すると思われる臭素ガスの毒性を考えなければ, 1058 g。
3. H_3BO_3 : 0 か 62 g, 0 でもよいかもしれない。

これらの薬剤を合板や繊維板等いろいろな型の木質材料に応用する場合、それらの材料の構造に応じて、これら薬剤の熱的特性をより發揮し、相互効果をあげられるよう考慮する必要がある。

なお、将来、防火薬剤の発展を期するためには、いろいろな薬剤の熱的性質に関する地味な基礎研究を充実させなければならない。とくに木材成分とそれに関連ある薬剤の熱による動的挙動の究明が必要である。

文 献

- 1) HANDA, T., MIYAMOTO, M., SAITO, M., OGINO, K., MIZOGUCHI, T. & TAKANO, K.: SELF-EXTINGUISHING FLAME-RETARDING PLYWOOD, (1962)
- 2) BROWNE, F.L. & TANG, W.K.: Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis of Wood and of Wood Treated with Inorganic Salts During Pyrolysis, (1961)
- 3) BROWNE, F.L.: THEORIES OF THE COMBUSTION OF WOOD AND ITS CONTROL, Forest Products Laboratory Report, 2136, (1958)
- 4) 秋田一男: ハロゲンの燃焼抑止作用, 火災, 11, 3, (1961)
- 5) 阿部 寛・福井康夫・平田利美: 防火試験法に関する研究 (I), 難燃性試験方法についての一実験, 林試研報, 156, (1963)
- 6) 阿部 寛・福井康夫・平田利美・唐沢仁志・渡部昭司・北川速水・吉村国光・竹永十三生: 合板の難燃化に関する研究 (I), 合板工業, 31, (1964)
- 7) 阿部 寛・福井康夫・平田利美・北川速水・吉村国光・竹永十三生: 合板の難燃化に関する研究 (II), 合板工業, 35, (1964)
- 8) 阿部 寛: 木質材料の難燃化について, 火災, 13, 4, (1963)

Study on the Fire-proof Chemicals. (I).

Mixture of phosphorous, halogeneous and boric compounds. (Report 1)

Hiroshi ABE, Yasuo FUKUI and Toshimi HIRATA

(Résumé)

At present, the most utilized chemicals to give a wood-based material fire-proof faculty are phosphorous, boric, or halogenous compounds, and various mixtures with these chemicals in them. It is now necessary to make clear the behavior of these chemicals in heating.

In order to study fundamental properties of the above chemicals as fire-proofing agent, a series of experiments has been done.

Solutions of the above three compounds are employed to treat specimen wood of SUGI (*Cryptomeria japonica* D. DON) as the most general and basic application to fire-proofing of a wood-based material. We devised three fundamental types of these solutions as follows:

1. Aqueous solutions of diammonium phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ammonium bromide NH_4Br and boric acid H_3BO_3 ,
2. Aqueous solutions of guanidine phosphate $(\text{NH} : \text{C}(\text{NH}_2)_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, ammonium bromide and boric acid,
3. Alcoholic solutions of tricresyle phosphate $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}_4$, ammonium bromide and boric acid.

In this report, fire-proof properties of the first type alone are given. Twenty-seven solutions of the first type given in Table 7 were made according to the level of each ingredient as shown in Table 6. The heating tests were planned, being arranged on the orthogonal array table H 3.81 and carried out by the localized heating test method (Fig. 2, 3, and 4) which is gained by modification of the standard method prescribed in JIS A 1321 and by which characters of each ingredient in the carbonized areas can be measured.

The time to change of color, the time to carbonization, the time to flash (or flame), the duration of flaming, the duration of after-glow, the weight loss, the maximum temperature and the carbonized area were measured, and all of these values are shown in Table 8. From these data, we got the following considerations for each ingredient.

1. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ has an effect of continuing throughout pyrolysis of a wood. As a mechanism that acts on pyrolysis of wood, it seems in the main that the phosphoric acid produced from this ingredient by the heating restrains formations of unstable hydrocarbons and increases water and carbon from the wood through its esterification with the hydroxyl groups in wood components. This explanation is supported by the large and definite effects that $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ encourages initial pyrolysis (Fig. 7 and Table 10), retards flaming (Fig. 8 and Table 11) and suppresses gasification (Fig. 12 and Table 15), of wood.

2. NH_4Br pyrolyzes so early that the effective concentration probably does not remain in wood till the latter time of the heating. At first, this ingredient seems to be actively decomposed to acids of bromine by the heating, and has the largest influence of three chemicals on pyrolysis of wood at the first stage of the heating (Fig. 6 and 7, and Table 9 and 10). As the heating proceeds, it seems that NH_4Br forms gaseous bromine and hydrogen bromide and then these gaseous components combine catalytically with the very active organic products which are formed from wood in the heating, causing those products to become relatively stable. In conclusion, NH_4Br perhaps serves to prevent rapid chain reactions between oxygen and products from wood, in the gas phase. These effects of NH_4Br are deduced from the results of the time to carbonization which indicates a degree of decomposition of wood in the first stage of the heating, of the time to flash (Fig. 8 and Table 11) which means a beginning of a rapid reaction between oxygen and gaseous products from wood, and of the duration of flaming (Fig. 9 and 10, and Table 12 and 13) which is a continuance of the above reaction. A general tendency which shows the effect of NH_4Br , can not be found in the duration of after flaming (Fig. 11 and Table 14) and this fact agrees with the literature of easy gasification of NH_4Br .

3. In the measurements for H_3BO_3 , a direct effect on the course of pyrolysis of wood

can not be observed. It appears that at the low temperature range of the heating, H_3BO_3 retards pyrolysis by formation of water from it (Fig. 6 and 7), and at the high temperature range, it is largely decomposed to B_2O_3 and this product being melted by the heating, fills up passages such as vessels, tracheids and pits through which substances diffuse, and that H_3BO_3 therefore prevents substances decomposed from wood to escape out. If this effect is true, inflammable gas developed and then stored within wood, will sometimes escape from wood at a high pressure and at a high concentration, so that when there are not only inadequate, but also sufficient quantities of effective components, H_3BO_3 may increase the chances of ignition of wood. This presumption is deduced from the opposit effects of H_3BO_3 to that of other ingredients for the time to flash (Fig. 8 and Table 11) and the duration of flaming (Fig. 9 and 10, and Table 12 and 13). Especially the effect of H_3BO_3 is to be noted for the duration of after flaming (Fig. 11 and Table 12), namely, the flaming duration after the heating in which gas within wood will probably not increase its pressure.

In conclusion, the best level for each ingredient in this experiment seemed to be at 10,000 grams of the aqueous solution, follows:

1. The level for $(NH_4)_2HPO_4$ is between 317 and 475 grams, and perhaps near 317 grams.
2. The level for NH_4Br is 1058 grams, if poisonous gas of bromine which may occur in the heating is ignored.
3. H_3BO_3 is 0 or 62 grams, and may be 0 gram.

When applying these chemicals to such various wood-based materials as plywoods, fibre-boards and so on, it is necessary to bear in mind that the thermal excellences of these chemicals are developed corresponding with constitutions of those materials.