

防火薬剤に関する研究(Ⅱ)

ハードボードの燃焼と熱分解に及ぼす 防火薬剤の効果

平 田 利 美⁽¹⁾

阿 部 寛⁽²⁾

福 井 康 夫⁽³⁾

Ⅰ 緒 言

昨年8月から今年はじめにかけて、林産化学部繊維板研究室と共同で、ハードボードの防火について実験を行なった。この報告は、その共同実験のうち、防腐研究室で担当した部分について述べている。

ハードボードは内装材料その他の材料として広く使用されているが、合板に比べて難燃化が進んでおらず、その発展がまたれている。ハードボードの難燃化については、すでに、リン酸二アンモン、臭化アンモン、ホウ酸混合によって効果があることを若干報告したが⁹⁾¹⁰⁾、吸湿性等について、なお検討を要する。ハードボードの防火薬剤をさらに発展させるための基礎として、多くの、しかも単独の薬剤の防火効果を明らかにする必要がある。そこで、この実験では、防火薬剤の基本成分となるべき水溶性薬剤数種、および構造、性質から防火効果、防湿性を期待できそうな塩化ジフェニルをとりあげた。

一般に、木質材料は加熱によって分解ガスを生じ、発炎する。分解ガスの燃焼で生じた熱がもとの熱に加わり材料の熱分解が一層促進され、燃焼は旺盛になる。この燃焼過程における木材成分の熱分解の挙動は、反応が複雑、迅速であるため実験的にほとんど究明されていない。したがって、薬剤作用のメカニズムについて定性的な推測がなされても、定量的なデータがなく、有効な防火薬剤の開発のために、木質材料の熱分解と燃焼のメカニズムを明らかにする必要がある。この実験では、ハードボードの防火に有効な薬剤を求めるとともに、その燃焼と熱分解を動的に究明する方向をとった。

最近、木材の燃焼と熱分解ならびにそれによぼす化学薬剤の作用機構を、熱重量分析と示差熱分析のテクニックによって、究明しようという傾向がみられる。木材の熱分解の挙動およびそれに対する薬剤作用が、これらのテクニックにより、重量変化と熱の動的な移動において、かなり明らかにされてきた¹³⁾¹⁴⁾。それと同時に、木材の熱による分解の、反応速度常数、活性化エネルギー、反応熱、および木材の燃焼熱等の数値が得られ¹⁵⁾¹⁷⁾、今後の木材熱分解の定量的解析の研究に役立つものと思われる。この実験では、簡易熱天秤によって、定温における熱重量変化を求めるとともに、火管法に似た装置により、ハードボードそのままの形を試験片とした燃焼試験を行なった。

この報告の実験にご援助いただいた林産化学部繊維板研究室および東京農大中谷史生氏に謝意を表します。

(1) (3) 木材部材質改良科防腐研究室 (2) 木材部材質改良科防腐研究室長

II 実験方法

1. 試験片

1-1. ハードボードの性質

無サイズで、片面平滑、厚さ約 3.5 mm、比重約 0.9、含水率約 8.5% であった。その原木は、ラワンが 60~70%、他は針葉樹である。

1-2. 試験片の形

燃焼試験には、2 cm×30 cm×3.5 mm の大きさのハードボードを用いた。この試験片には、端より 5 mm で幅の中心に、試験時に上から試験片をつるす穴をあけてある。

熱重量分析には、処理または無処理ハードボードを粉碎した径 1 mm 以下の粉末試料を用いた。なお、1 回の試験に、350~360 mg 用いた。

2. 使用薬剤

Table 1 に示されているように現在、最も広く使用されている薬剤として 5 種類の薬剤を、また、新しい薬剤として塩化ジフェニールを 4 種類選んだ。なお、塩化ジフェニールは、熱重量分析に使用されなかった。

これらの薬剤により、Table 1 のような溶液を作り、試験片処理を行なった。

3. 試験片の処理

処理前試験片は、20°C、R. H. 65% で調湿され、その後、浸漬と減圧注入により処理された。なお、処理時の試験片の大きさは、2 cm×30 cm×3.5 mm で、熱重量分析用試料は、これを乾燥後、粉碎して得られた。

Table 1. 処理溶液の組成
Composition of treating solutions.

薬 剤 名 Chemical	溶 媒 (g) Amount of soluble	溶 質 (g) Amount of solute	濃 度 (%) Concentration
リン酸二アンモン diammonium phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	H_2O 3,500	1,500	30
臭化アンモン ammonium bromide NH_4Br	H_2O 3,500	1,500	30
スルファミン酸アンモン ammonium sulfamate $\text{NH}_4\text{OS}_2\text{NH}_2$	H_2O 3,500	1,500	30
リン酸グアニジン guanidine phosphate $\{\text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)_2\}_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$	H_2O 10,038	1,500	13
ホウ酸・ホウ砂 (2:3) boric acid and sodium borate $\text{H}_3\text{BO}_3+\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	H_2O 5,000	500+750	20
3 塩化ジフェニール trichlorodiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$	CH_3OH 1,500 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 1,500	1,000	25
4 塩化ジフェニール tetrachlorodiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4$	CH_3OH 1,500 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 1,500	1,000	25
5 塩化ジフェニール pentachlorodiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_5$	CH_3OH 1,500 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 1,500	1,000	25
6 塩化ジフェニール hexachlorodiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_6$	CH_3OH 1,500 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 1,500	1,000	25

処理によって吸収された薬剤吸収量は次式により求められた。

$$\text{薬剤吸収率(\%)} = \left(\frac{\text{処理後重量} - \text{処理前重量}}{\text{処理前重量}} \right) \times \text{溶液濃度} \times 100$$

塩化ジフェニール以外の薬剤については、吸収量 2.5%, 5%, 7.5% の3水準を目標とし、塩化ジフェニールについては、吸収量 5%, 7.5%, 10% の3水準を目標として、それぞれ処理されたが、実際の吸収量は、それぞれの目標水準を中心に多少の幅があった。

処理が終わると、試験片をビニールシートでくるみ、24 時間堆積し、つづいて 24 時間、20°C, R. H. 45% で乾燥し、その後、試験まで、20°C, R. H. 65% で調湿した。

4. 燃焼試験

4-1. 試験装置

燃焼試験装置の概略図が Fig. 1 である。これに使用した直示天秤の感量は 1 g, 秤量は 2,500 g である。ガスガバーナーはガス流量を一定にするものである。使用ガスは都市ガスで、炎の大きさは試験片の下端にあたるくらいであった。一次空気はいれない。

4-2. 試験手順

試験片は目的吸収量に近いものから各処理について 3 枚ずつ選り出され、同一吸収レベルにおいて各処理ごとに 1 枚ずつ集めた 1 グループ 9 枚の 3 グループが作られた。吸収レベルが 3 種類あるから、合計 9 グループが作られた。この 1 グループの試験が 1 日で行なわれた。結局、1 薬剤 1 吸収レベルにつき 3 枚試験された。

試験手順は次のとおりである。試験片を試験ごとに

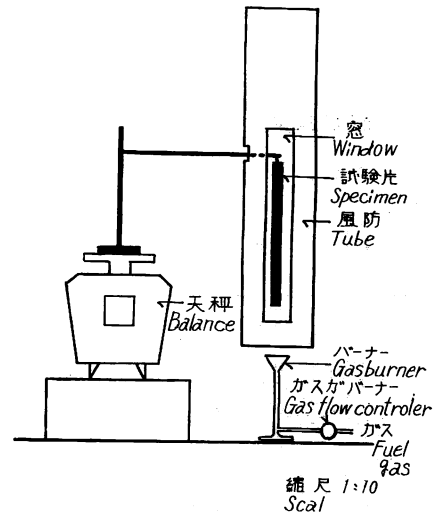


Fig. 1 燃焼試験装置

Apparatus of combustion test.

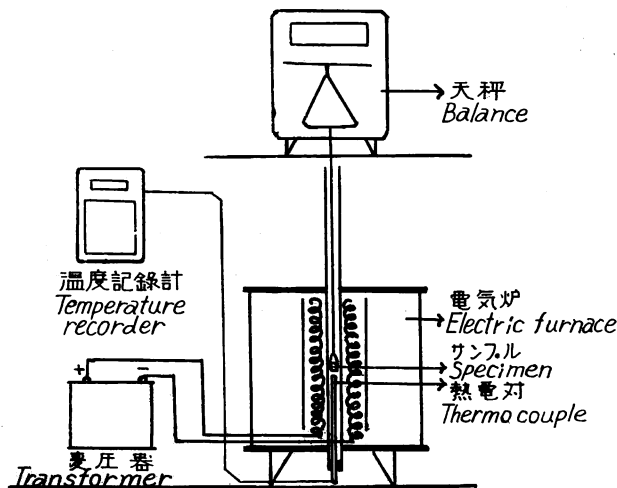


Fig. 2 簡易熱天秤

Simple thermobalance.

1 本ずつ恒温恒湿室中からとり出し、装置につるして重量測定後、ガスバーナーに点火する。同時に、ストップウォッチを作動させて、10 秒ごとに重量を読む。着炎時間、消炎時間、試験片崩落時間を測定する。試験片が燃え尽きるか、または燃え残る時は、10分まで加熱し、1 作業の行程を終わる。

5. 熱重量分析

この試験は Fig. 2 に概略を示しているような開放管式簡易熱天秤により、大気圧下の空気中で行なわれた。天秤の感量は 1/10 mg で、熱重量変化は急激なときは短い時間間隔、緩やかな時は長時間間隔において目で読まれた。電気炉の温度は一定に保たれ、今回は 250°C, 300°C, 350°C の 3 種で行なわれた。

試料は、2 cm×30 cm×3.5 mm の処理または無処理ハードボードを粉碎した径 1 mm 以下の粉末である。1 回の試験量は 350～360 mg である。

III 実験結果と考察

1. 燃焼試験

この試験のおもな目的は、ガスバーナーで加熱して、試験片を発炎させ、発炎中の試験片の重量変化を動的に測定するとともに、発炎に対する材料の抵抗性をみることである。しかし着炎した試験片は崩落することが多く、また、バーナーの炎がゆれ動くこともあり、必ずしも、正確に測り得なかった。

Table 2 には、処理薬剤ごとに、薬剤吸収量、試験片の着炎する時間、着炎した試験片の消炎する時間、試験片の崩落のはじまる時間、加熱後 2 分、3 分、4 分における試験片の重量減少率等をそれぞれのせている。なお、4 分後重量減少率に記入数字のないのは、4 分以前に試験片の完全に崩落したことを意味する。また、Fig. 3 から 8 にかけて、各薬剤ごとに、加熱時間に対する重量減少をプロットしたカーブをのせている。

これらのデータから塩化ジフェニール処理材はこの実験の処理範囲内では、どの吸収量でも、無処理試験片とほとんど同じであることがわかる。この薬剤単独では、防火薬剤として効果を期待できないと考えられる。ただし、他の薬剤と混合して用いられるときに発生する相乗効果の可能性を否定できないので、最終的な評価を、この試験だけで下すわけにはいかない。

塩化ジフェニール以外の 5 種の薬剤は、それぞれみな効果を示している。そこで、これら 5 種の薬剤について考察してみる。

1) リン酸二アンモン

発炎に対する抵抗性については、Table 2 からわかるように、吸収量が多くなるにつれて着炎しないか、または、着炎しても消炎が早くなっており、着炎している期間が短い、着炎はどの種類の処理についてみても、加熱炎に最も近い試験片の下端から始まり、しだいに上方に炎が移動していく。吸収量が多くなるにつれて消炎が早くなるのは、薬剤作用による可燃性気化物の減少が、加熱炎から遠ざかるにつれて著しくなるためであろう。

これを重量減少率からみよう。Fig. 3 は時間を横軸に、重量減少率を縦軸にプロットした図である。重量減少率は時間とともに増大していくが、その増加のしかたは薬剤吸収量が大いほど小さくなっているのがこの図からわかる。重量減少率—加熱時間のカーブは、他の薬剤では、極端に無処理側と高濃度処理側の 2 グループにわかれているのに比べ (Fig. 4～7)、この薬剤では、薬剤吸収量に応じて分布しており、すなわち、薬剤吸収量 4.6% のカーブは、大体、吸収量 7.6% と 2.4% の中間に位置しており、

Table 2. 燃焼試験のデータ
Results of combustion tests for treated and untreated hardboards.

薬 剤 Treat- ment	薬剤吸収量 (%) Amount of added chemical (%)	着炎時間 Time onset of heating to flame (min; ' ; sec; '')	消炎時間 Time onset of heating to exting- uishment	崩落時間 Time onset of heating to breaking down	2 分後重量 減少率(%) Weight loss at 2 min after onset of heating (%)	3 分後重量 減少率(%) Weight loss at 3 min (%)	4 分後重量 減少率(%) Weight loss at 4 min (%)
無処理 Untreated	— — —	35'' 28'' 36''	3'02'' 3'21'' 3'11''	2'33'' 2'32'' 2'50''	45.9 32.1 38.9	86.6 79.4 87.0	— — —
(NH ₄) ₂ HPO ₄	2.6	35''	4'00''	2'48''	24.9	61.9	78.7
	2.3	35''	3'44''	3'19''	27.0	61.5	—
	2.2	34''	3'54''	—	21.9	57.7	—
	4.6	25''	2'13''	7'15''	17.9	28.2	30.2
	4.6	—	—	—	6.4	16.3	28.8
	4.5	1'05''	2'25''	—	13.8	21.7	26.7
	7.7	—	—	—	10.9	14.9	16.3
	7.5	27''	2'10''	—	9.2	13.9	17.0
	7.6	—	—	—	12.0	16.3	18.8
NH ₄ Br	2.5	55''	3'43''	2'19''	19.5	67.4	—
	2.8	46''	4'02''	2'27''	18.0	56.6	97.4
	2.6	43''	3'49''	2'30''	17.6	63.3	—
	4.2	1'25''	4'15''	3'38''	9.3	32.6	79.3
	4.1	47''	4'00''	2'01''	21.3	51.8	—
	4.1	26''	3'45''	2'46''	19.2	61.1	—
	8.2	—	—	—	7.2	11.6	15.4
	7.9	38''	1'45''	—	11.2	15.0	18.9
	8.1	—	—	—	8.6	12.6	16.9
NH ₄ OSO ₂ NH ₂	2.2	25''	3'24''	2'07''	31.7	77.0	—
	2.0	35''	3'32''	2'33''	25.9	72.4	—
	1.9	27''	3'30''	2'26''	27.3	74.7	—
	5.7	—	—	—	10.7	16.6	17.8
	5.7	—	—	—	12.1	23.9	26.8
	5.7	—	—	—	5.3	12.5	15.1
	7.7	30''	1'20''	—	21.3	28.9	32.4
	7.4	1'05''	3'30''	—	8.5	19.0	27.1
	7.7	—	—	—	4.5	13.1	18.1
[NH:C(NH ₂) ₂] ₂ ·H ₃ PO ₄	2.5	15''	3'36''	2'32''	26.3	70.0	—
	2.6	25''	3'48''	2'38''	19.7	58.4	—
	2.3	1'18''	3'52''	3'00''	15.9	54.9	—
	4.5	55''	4'12''	3'57''	11.7	39.1	86.8
	4.5	1'25''	4'16''	2'56''	9.6	41.6	83.8
	4.4	58''	3'54''	3'27''	15.3	48.7	—
	7.6	18''	2'08''	—	15.0	21.0	21.4
	7.5	21''	2'05''	—	10.5	14.1	15.0
	7.5	35''	2'26''	—	15.0	28.2	29.1
H ₃ BO ₃ + Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	2.6	25''	3'43''	—	24.3	60.3	—
	2.4	37''	3'33''	—	28.3	64.4	—
	2.3	24''	3'29''	—	29.6	87.0	—
	4.6	1'03''	4'28''	4'05''	7.6	27.8	48.2
	5.5	57''	3'45''	3'31''	29.2	61.5	—
	5.5	—	—	—	13.6	32.9	41.3
	8.4	25''	2'35''	—	18.2	29.4	31.9
	8.3	30''	2'55''	3'12''	8.7	26.2	36.6
	8.3	25''	2'19''	2'34''	19.4	35.8	42.5

Table 2. (つづき) (Continued)

薬 剤 Treat- ment	薬剤吸収量 (%) Amount of added chemical (%)	着火時間 Time onset of heating to flame (min; ' ; '' sec; ")	消炎時間 Time onset of heating to exting- uishment	崩落時間 Time onset of heating to breaking down	2 分後重量 減少率(%) Weight loss at 2 min after onset of heating (%)	3 分後重量 減少率(%) Weight loss at 3 min (%)	4 分後重量 減少率(%) Weight loss at 4 min (%)
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	4.8	17"	3'14"	3'06"	38.7	80.6	—
	5.2	25"	3'09"	2'06"	44.5	84.5	—
	5.3	10"	3'06"	2'15"	50.3	83.4	—
	7.5	24"	3'18"	2'47"	33.2	81.2	—
	7.4	25"	3'14"	2'03"	46.1	82.5	—
	7.3	14"	3'03"	2'48"	50.4	88.8	—
	8.7	12"	2'46"	2'03"	60.9	—	—
	8.9	31"	3'23"	—	37.5	78.1	—
	8.9	12"	2'52"	2'23"	59.2	—	—
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	5.4	25"	3'47"	3'15"	20.4	64.4	—
	5.4	8"	2'48"	2'15"	58.9	89.5	—
	5.4	25"	3'14"	2'43"	43.7	85.4	—
	7.5	17"	3'14"	2'56"	38.2	85.9	—
	7.4	22"	3'12"	2'29"	40.8	81.3	—
	7.6	22"	3'22"	2'53"	40.1	84.2	—
	8.3	17"	3'13"	2'55"	43.9	84.9	—
	8.9	22"	3'11"	2'31"	47.0	85.4	—
	8.9	18"	3'06"	2'05"	49.0	84.9	—
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	4.6	12"	3'44"	2'50"	25.3	78.6	—
	4.6	32"	3'16"	2'42"	41.8	84.9	—
	4.5	25"	3'00"	2'33"	38.8	88.6	—
	7.5	22"	3'08"	2'13"	42.9	82.3	—
	7.5	29"	3'16"	2'20"	41.2	80.9	—
	7.2	15"	3'15"	2'51"	41.5	83.5	—
	8.3	15"	3'10"	2'56"	47.5	85.5	—
	9.8	20"	3'07"	2'26"	47.4	86.1	—
	9.5	16"	3'07"	2'14"	47.0	88.0	—
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	4.7	5"	3'30"	3'04"	30.0	74.0	—
	5.4	18"	3'18"	2'38"	37.5	84.4	—
	4.7	12"	3'47"	3'26"	21.2	63.6	—
	7.5	32"	3'24"	—	30.2	78.7	—
	7.6	30"	3'11"	2'29"	41.0	87.0	—
	7.2	11"	2'53"	2'28"	54.3	85.0	—
	8.8	18"	3'44"	—	27.1	70.6	—
	9.2	37"	3'27"	2'49"	26.3	80.2	—
	8.9	30"	3'26"	—	32.8	76.1	—

極端に 2 分されていない (Fig. 3)。

(NH₄)₂HPO₄ は、加熱に際して、容易に NH₃ を放出する。NH₃ は不燃性ガスで、可燃性ガスを希釈する効果を持っているが、(NH₄)₂HPO₄ から放出される NH₃ ガスの多くは、簡単に、早期に生成されるため、木材の熱分解で生じた可燃性ガスを希釈する効果があるかどうか疑わしい。一方、リン酸の方は、次のように変化するといわれている。すなわち、

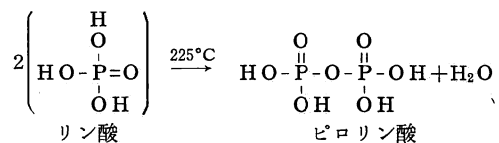


Table 3. 重量減少率の差と比
Mean of weight loss at 2 min and 3 min after onset of heating,
and difference and ratio between these.

薬 剤 Treatment	吸 収 量 Added amount (%)	2分後重量減 少率(平均) Weight loss at 2 min (%)	3分後重量減 少率(平均) Weight loss at 3 min (%)	2分から3分 にかけての重 量減少率 Weight loss between 2 min and 3 min (%)	2分後と2～ 3分間の重量 減少率の比 Ratio of weight loss at 2 min to 2~3 min
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	2.4	24.6	60.4	35.8	1.5
	4.6	12.7	22.1	9.4	0.7
	7.6	10.7	15.0	4.3	0.4
NH_4Br	2.6	18.4	62.4	44.0	2.4
	4.1	16.6	48.5	31.9	1.9
	8.1	9.0	13.1	4.1	0.5
$\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$	2.0	28.3	74.7	46.4	1.6
	5.7	9.4	17.7	8.3	0.9
	7.6	11.4	20.3	8.9	0.8
$\{\text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)_2\}_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$	2.5	20.6	61.3	40.7	2.0
	4.5	12.2	43.1	30.9	2.5
	7.5	13.5	21.1	7.6	0.6
H_3BO_3 + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2.4	27.4	70.6	43.2	1.6
	5.2	16.8	40.7	23.9	1.4
	8.3	15.4	30.5	15.1	1.0

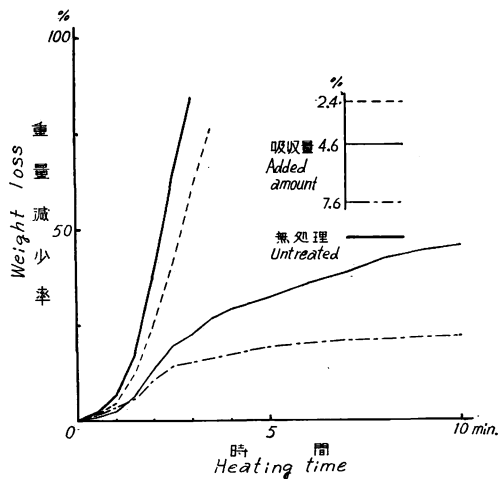


Fig. 3 リン酸二アンモンで処理されたハードボードの重量減少速度

Rate of weight loss of hardboard treated with diammonium phosphate.

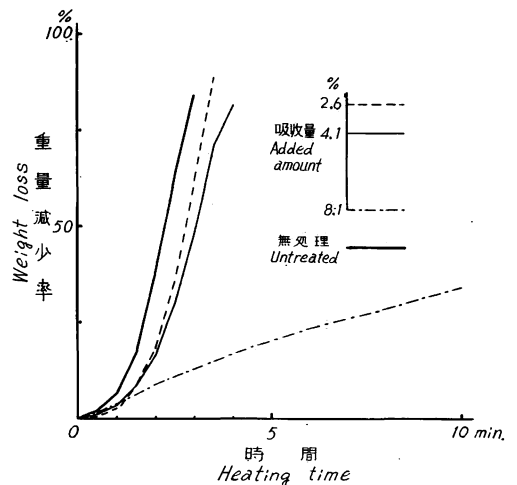
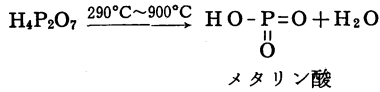


Fig. 4 臭化アンモンで処理されたハードボードの重量減少速度

Rate of weight loss of hardboard treated with ammonium bromide.

ピロリン酸は 290°C から 900°C にかけて、ゆっくりと、多分、ポリリン酸を経て、メタリン酸と水を生成するといわれている。



メタリン酸は分解せず、850°C 以上で気化する。

木材の熱分解に対する酸の作用は、次のように考えられている。まず、木材成分の水酸基とエステル結合しながら、水を生じさせる。次に、セルロースにあっては、グルコザン単位間の鎖の加水分解を容易にし、それによって生じたグルコザンの水酸基に作用して、脱水させ、結局は、アルデヒド、ケトン類への分解を阻止し、水と炭への分解を促進させるようである。このような反応は、熱エネルギーを最も多くうける木材の表面層で早くから、しかも盛んに行なわれるため、表面で多くの炭が形成され、この炭化層によって木材内部への熱の伝達を防止し、内部の熱分解が阻害されるものと思われる。また、この炭化層は内部から発生してくる 1 次熱分解生成物のタールの 2 次的分解をなめらかにする接触作用があると考えられる。

リン酸二アンモンの熱分解から生ずるオルソリン酸、ピロリン酸、その他のポリリン酸、メタリン酸の木材の熱分解に対するおもな作用は上述された過程によると考えられる。しかも、木材から容易に脱出しないため、他の気化しやすい薬剤に比べ、少量でも、よくその効果が現われている。

リン酸二アンモンの分解物が、材料から急激には脱出せず、作用が長時間におよぶだろうということは、Fig. 11 から推定される。その図から、吸収量 2.4% から 4.6% にかけて著しい効果がみられるのに対して、4.6% から 7.6% にかけての効果はそんなに大きくない。これは吸収量 2.4% ではリン酸二アンモンの作用を十分に発揮しないが、4.6% 程度あれば、7.6% ほど存在しなくても、十分その効果を発揮していることを示している。リン酸二アンモンの作用が、主として、上述したような、木材の脱水炭

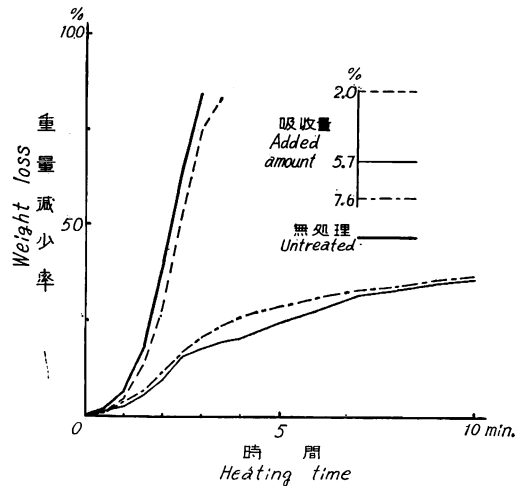


Fig. 5 スルファミン酸アンモンで処理されたハードボードの重量減少速度

Rate of weight loss of hardboard treated with ammonium sulfamate.

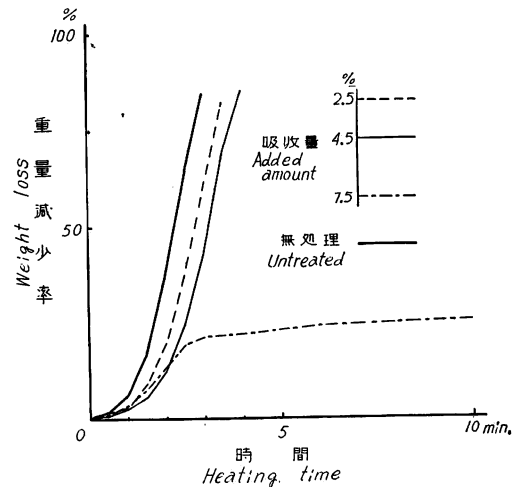


Fig. 6 リン酸グアニジンで処理されたハードボードの重量減少速度

Rate of weight loss of hardboard treated with guanidine phosphate.

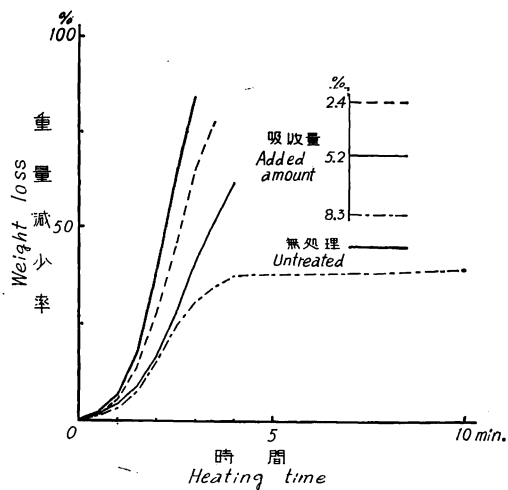


Fig. 7 ホウ砂・ホウ酸で処理されたハードボードの重量減少速度

Rate of weight loss of hardboard treated with mixture of sodium borate and boric acid.

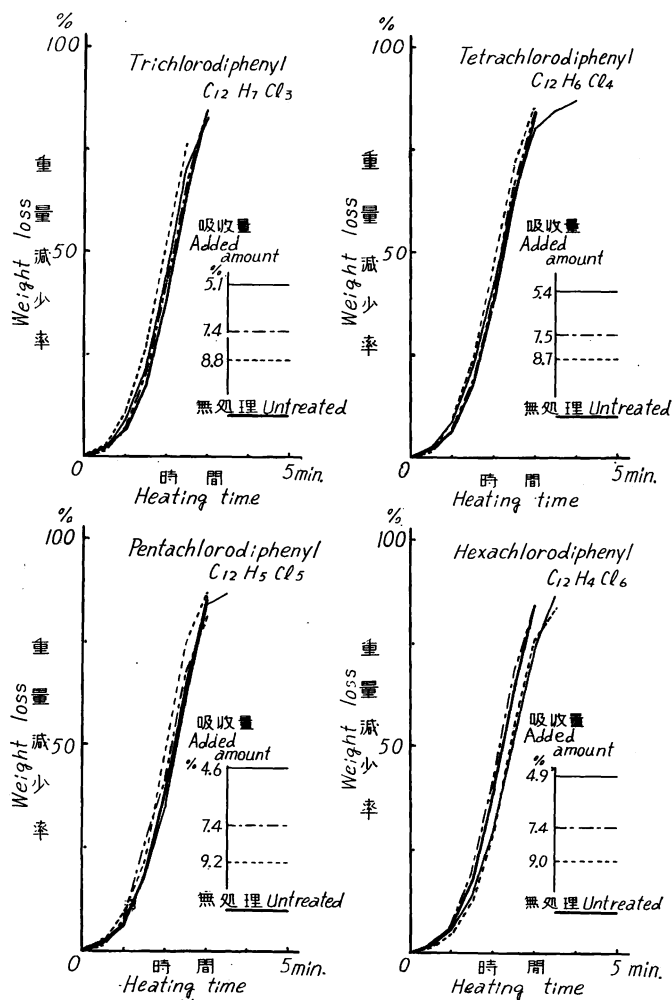


Fig. 8 塩化ジフェニールで処理されたハードボードの重量減少速度
Rate of weight loss of hardboard treated with chlorodiphenyl.

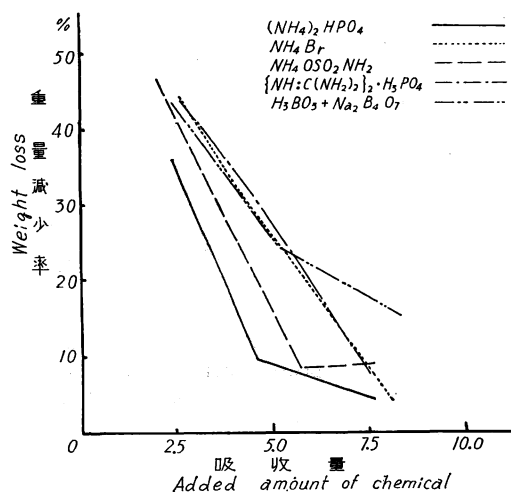


Fig. 9 薬剤吸収量による 2～3 分間の重量減少率の変化

Change in weight loss between 2 and 3 min from onset of heating with added amount of chemical.

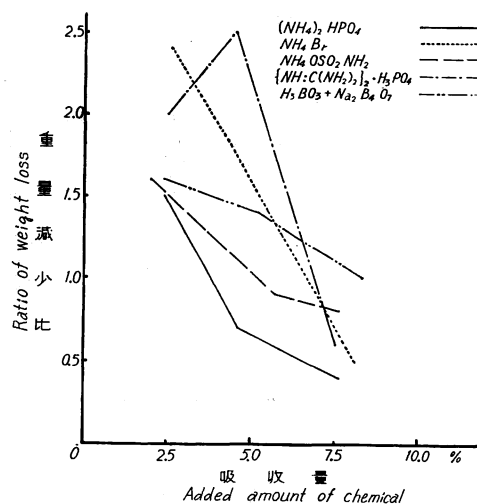


Fig. 10 2分までの重量減少と 2～3 分の重量減少との比

Ratio of weight loss at 2 min from the onset of the heating to that between 2 and 3 min with added amount of chemical.

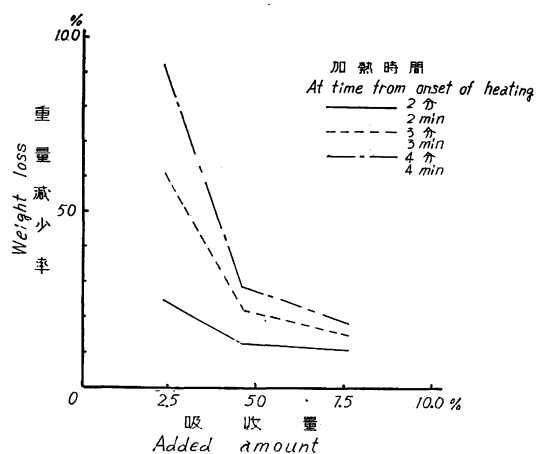


Fig. 11 リン酸二アンモン処理のハードボードの重量減少に及ぼす吸収量の効果

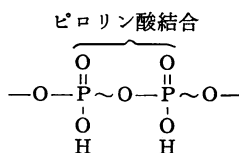
Effect of added amount of diammonium phosphate on weight loss of hardboard.

化の接触的作用にあるとすれば、この薬剤が、加熱によって容易に気化脱出しなとき、その作用に、Fig. 11 にみられる濃度限界が存在するのは当然であろう。

各薬剤の重量減少率に及ぼす効果を比較しているのが Fig. 9 である。この図は、横軸に吸収量、縦軸に、熱分解が最も大きく進行する典型的期間である加熱時間 2 分から 3 分にかけての重量減少率を示している。図では、リン酸アンモンは、吸収量の全域にわたって最もすぐれた効果を示している。とくに、低濃度で、他の薬剤よりすぐれている。そのカーブは、濃度限界の存在を示唆する特徴を持っている。この特徴は、前の報告においても観察されている⁹⁾。

各薬剤の加熱時間 2 分までの効果と 2～3 分間の効果の比較を重量減少率でみたのが Fig. 10 である。このグラフの意図は、薬剤の効果が加熱時間の後半まで持続するかどうかをみることである。一般に薬剤の効果が後半まで持続する薬剤ほど、後半の重量減少が前半の重量減少に比べ、小さいといえるだろう。このグラフからも、リン酸アンモンが最もその効果を持続させていることがわかる。

リン酸のポリマーにおけるピロリン酸結合は高エネルギー結合である。生体内ではこのピロリン酸結合



の分解と形成によって、エネルギーの滑らかな伝達が、すなわち、代謝と合成が行なわれていることはよく知られている。リン酸二アンモン処理材の熱分解における脱水炭化に、リン酸のこの特性が関与している可能性がある。

2) 臭化アンモン

薬剤吸収量の大きいグループには、着火しないものがある。しかし、着火した試験片については、その着火時間と薬剤吸収量に一定の関係を見出し得ない。重量減少については加熱時間と重量減少との関係を図示した Fig. 4 から、薬剤吸収量の大きいものほど、加熱時間による重量減少率の増加が小さいことがわかる。Fig. 4 に、2つの特徴が見い出される。1つは吸収量 4.1% のカーブが極端に 2.6% のカーブに接近していることである。もう1つは、この試験における最高濃度 8.1% のカーブがほとんど直線的であることである。

NH_4Br は、加熱によって、多分液相を経ずに簡単に、気相の NH_3 や HBr に解離するものと考えられる。 HBr はきわめて反応性に富んでおり、酸として木材の脱水炭化を促進する力は大いと思われる。しかし、 NH_4Br は簡単に昇華されて、これらの成分が木材から脱出しやすいため、材料中でその熱分解機構に関与する期間は短いであろう。 NH_4Br の効果は、むしろ、それから生成される HBr や Br の気体が、木材の分解で生成された不安定な有機成分と接触的に反応して、その有機成分を比較的安定な形に変える気相反応によって、材料の発炎を防止するのが主であろう。たとえば、 HCO や OH のような活性な遊離基とは次のように反応する。

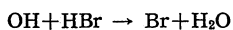
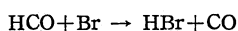


Table 2 からわかるように、臭化アンモンの吸収量 8.1% では、発炎しないか、また着火しても、早く消炎している。一方、吸収量 2.6% と 4.1% では着火している期間が長い。これを Fig. 4 にあてはめると、重量減少率が 2.6%, 4.1% および無処理にきわめて類似しており、吸収量 8.1% だけが大きく異なっている。したがって、重量減少率は、リン酸二アンモン処理材と比べ、着火するかしないかによって大きく異なっているといえるようである。すなわち、臭化アンモン処理材においては、着火防止に有効な炭化層

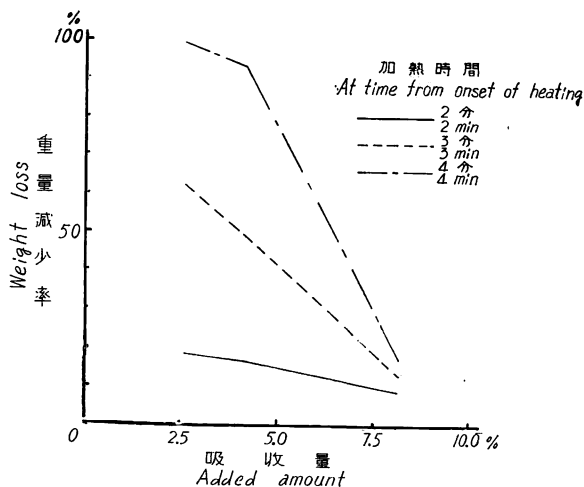


Fig. 12 臭化アンモン処理ハードボードの重量減少に及ぼす吸収量の効果

Effect of added amount of ammonium bromide on weight loss of hardboard.

ができるまで、発炎を阻害する成分を放出するほど、臭化アンモンが含まれているかどうかによって重量減少率が大きく異なっていると推定される。吸収率 8.1% では発炎は阻止されるが、重量減少は大体加熱時間の 1 次に比例して増加しているということは、臭化アンモンの作用が気相における発炎阻害が主で、材料の熱分解に対する直接的な関与が少ないという推定に適合する。

加熱時間 2~3 分の期間における重量減少を Fig. 9 によって他の薬剤に比べると、低濃度では、リン酸二アンモンを除いた他の薬剤とほとんど同じであるが、高濃度では重量減少が最も小さくこの期間における吸収量増加の重量減少におよぼす効果は、直線的で、最も大きいことがわかる。Fig. 10 によって、加熱時間 2 分までの薬剤効果が、2~3 分でどのくらい持続されているかをみると、吸収 2.6% では、最も効果が持続されるのが小さい薬剤であるのに対して、吸収量が多くなるにつれて直線的に増加して、リン酸二アンモンについている。臭化アンモンから生成されると考えられる HBr や Br の木材成分に対する脱水炭化作用がきわめて大きいことと、さらに、材料からの脱出能力の大きなことが想像される。この脱出能力については、縦軸に重量減少、横軸に薬剤吸収量をとっている Fig. 12 から多少の知見が得られる。その図では、加熱時間 2 分、3 分のプロットがほとんど直線的であるのに対し、4 分のプロットは、吸収量 2% 台と 4% 台で差が小さく、4% 台と 8% 台で大きな差を示している。これは、吸収量の差が加熱時間 3 分までは重量減少に効果をおよぼしているが、加熱時間 4 分になると、4% 台の薬剤量は 2% 台と同じくらいしか材料に残っていないため、多分 4% 台の薬剤もほとんど材料から脱出してしまったためと考えられる。

3) スルファミン酸アンモン

薬剤吸収量 2% 台では全部着炎しているが、5% 台では全部着炎せず、7% 台では着炎しないかまたは着炎しても着炎期間が短い、5% 台の試験には、実験操作上のミスがはいっている可能性がある。しかし、全体的に論ずるにはあまり支障をきたさないようである。

加熱時間による重量減少量の増加は Fig. 5 に示されている。その図では、吸収量 5.7% と 7.6% とはほとんど差がなく、2.0% のカーブはこれと大きく離れ、無処理のカーブに似ている。薬剤吸収量 5.7% と 7.6% のカーブが加熱時間の経過とともに少しではあるが、上昇しているのは、臭化アンモンの最高濃度のカーブについてみられたと同様、この薬剤が比較的気化しやすく、有効成分が脱出するためであろう。一方、2.0% のカーブが大きくかけ離れているのは、薬剤がこの濃度では木材成分の熱分解に効果を持たないか、あるいは、効果があっても加熱による脱出が早すぎるためかのどちらかであろう。

Fig. 9 の加熱時間 2~3 分間の重量減少は、低濃度では最も多く重量が減少している薬剤であるのに対して、5.7% では減少量が大きく低下し、リン酸二アンモンなみになっている。7.6% の吸収量では、5.7% と変わっていない。

加熱時間 2 分を分岐点とした前期と後期の重量減少の比を Fig. 10 においてみると、低濃度では、リン酸二アンモンやホウ砂・ホウ酸と似た 1.6 付近の相対的に低い値であるのに対し、高濃度では、リン酸二アンモン、臭化アンモン、リン酸グアニジンより高い約 0.8 の値になっている。全般的に加熱の前期と後期におけるそれぞれの重量減少の比が、薬剤吸収量にあまり左右されない薬剤であるといえよう。

2~3 分の重量減少が低濃度では使用薬剤中最大を示している。2 分までの重量減少はそれの 1/1.5 倍以下であり、臭化アンモン、リン酸グアニジンについてはそれぞれ 1/2.4 倍、1/2.0 倍であるから相対的に大きい。これに対し、高濃度では 2~3 分の重量減少が大きく減少している (Fig. 9 より)。これら

ら低濃度では、薬剤の気化による脱出のため効果がないというよりは、この濃度そのものが木材の燃焼に効果を与え得ないということができよう。

$\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$ は加熱によって、まず、 160°C でイミドスルホン酸アンモン $(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{HN}$ とアンモニア NH_3 に分解し、さらに $300\sim 400^\circ\text{C}$ の高温では、硫酸アンモン $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ になるものと考えられる。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ はさらに高温で分解して、無水硫酸 SO_3 、 N_2 、 H_2O その他の成分を生成する。その場合、 SO_3 、 N_2 、 H_2O 等は可燃性ガスを希釈するとともに、 SO_3 は水と共同して木材の脱水炭化に関与し、炭の生成を増大させるものと考えられる。しかし、これらの成分はすでに述べたように、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ほどには長時間、炭の生成を促進するような形で材料に残らないようである。

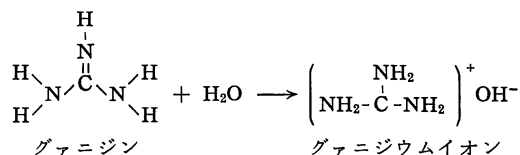
4) リン酸グアニジン

Table 2 からわかるように、この薬剤で処理された試験片は吸収量に関係なく、すべて着火している。着火開始の時間も濃度と関係づけられるのは困難である。消炎時間（したがって着火の継続している時間）は高濃度の 7.5% あたりでは小さくなっている。

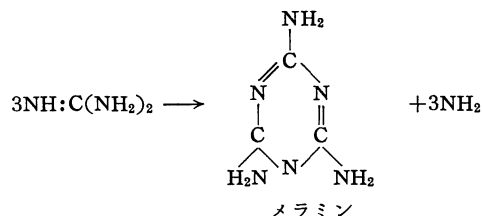
一方、重量減少率は、吸収量 2.5% と 4.5% の間にあまり差がないが、4.5% と 7.5% の間には大きな差があることが Fig. 6 からわかる。これは、7.5% の濃度では試験片の崩落による重量減少がないためと考えられる。試験片の崩落は着火の継続期間とも関係づけられる。

2~3 分間の重量減少は Fig. 9 からわかるように、ほとんど臭化アンモンと類似のカーブで、吸収量の増加につれて直線的に減少している。2分までの重量減少と 2~3 分間の重量減少の比は、2.5% と 4.5% の低濃度では大きく、この濃度では、後半まで薬剤効果が持続しないようである。2.5% と 4.5% におけるこれらの比が他の処理と異なり逆転しているのは、4.5% の吸収量のものが最も遅く着火しており、そのため前期の重量減少が少なくなっているからであろう。4.5% 処理試験片が平均的に最も遅く着火した理由はわからない。

リン酸グアニジン $\{\text{NH}:(\text{CNH}_2)_2\}_2\text{H}_3\text{PO}_4$ は加熱により、 200°C 以上でリン酸やグアニジンを生成しながら分解すると考えられる。その際リン酸はすでに述べたような作用により、木材の熱分解に効果をおよぼしていると考えられる。グアニジンは水酸化ナトリウムに匹敵する強い塩基性を持っている。すなわち、グアニジンは水と結合してグアニジウムイオンを形成する。



この塩基が木材の水酸基に作用して脱水炭化を促進させる作用を有するであろう。グアニジンそのものは 160°C くらいから NH_3 を放出して、メラミン等のアミノトリアジン類を形成する。メラミン等は 350°C 以上では、揮散分解する。このメカニズムは明らかでないが、不燃性ガスに分解するものと思われる。



リン酸グアニジンの主たる作用は、加熱によってリン酸とグアニジンを生成し、それぞれ酸および塩基として、木材の熱分解に強く関与し、脱水を促進することにより、炭の収量を増大させ、可燃性ガスの発生を抑えることにあると思われる。普通、強酸と強塩基の塩は木材の熱分解範囲では分解しないが、リン酸グアニジンは 200~300°C で分解して、上述の作用をおよぼす。この薬剤の分解温度がかなり高いため、木材熱分解の初期にこの薬剤の作用が関与する可能性は小さい。リン酸グアニジン処理試験片が薬剤吸収量に関係なく着火し（比較的低温）、消火時間が吸収量の大きいものほど早くになっている（比較的高温）のは、上述したこの薬剤の熱分解の特徴によるものと思われる。

5) ホウ酸とホウ砂の混合物

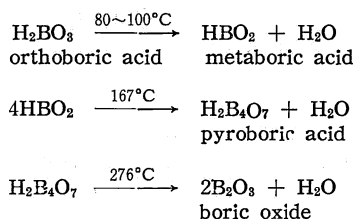
吸収量 5% 台の 1 個を除き他はすべて着火している。着火時間と薬剤吸収量の間に一定の関係を見出すことは困難である。一方、消火時間は 8% 台が最も小さく、次に 2% 台、つづいて 5% 台となっている。吸収量の 2% と 5% 台の関係が消火時間で逆になっているのは、5% 台が遅く着火しているためと考えられる。

一方、重量減少率と加熱時間の関係を Fig. 7 についてみれば、他の処理材に比べ、低濃度はもちろん、高濃度において、著しく重量が減少している。特に、加熱時間 3 分あたりまでの重量減少速度は大きく、無処理のそれに類似している。材料の重量減少に及ぼす効果が最も小さい薬剤であるという。

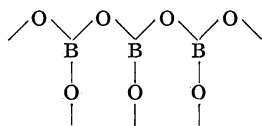
2~3 分間の重量減少は (Fig. 9) 吸収量 2.4% および 5.2% では臭化アンモンやリン酸グアニジンと変わらないが、8.3% では、他の薬剤と大きくかけ離れた値になっている。

Fig. 10 における 2 分までの重量減少と 2~3 分間の重量減少の比の薬剤吸収量に対するプロットは最もゆるやかな傾斜になっている。これから、薬剤の効果が加熱の前期と後期とではあまり変わらない。したがって、この薬剤は加熱によって急速に脱出するものではないと考えられる。

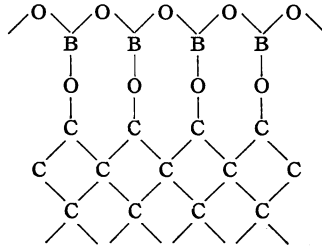
ホウ酸 H_3BO_3 とホウ砂 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ はホウ素化合物として相互に類似した性質を持っている。ホウ酸はきわめて弱い酸であるため、ホウ酸自身が分解しない加熱の前期では、木材の熱分解にはほとんど化学的な関与をしないようである。BROWNE によればホウ酸は加熱によって次のように¹²⁾分解する。



B_2O_3 は融点が約 450°C、沸点が 1,500°C である。 H_3BO_3 が加熱によって B_2O_3 に変化していく過程で、木材成分の水酸基と反応してエステルを形成して脱水炭化を促進させる可能性がある。さらに B_2O_3 は加熱によってガラス状となり、多分、



のような形で、材料の孔隙をふさいで分解ガスの拡散を物理的に阻害するとともに、熱分解によって生成された炭の末端の炭素と次に示されるように結合して、炭の燃焼を防ぐ効果があると考えられる。なお、



ホウ酸の防じん作用は加熱による薬剤自身の脱水過程で、水蒸気によるホウ酸の脱出があるため、リン酸より劣ると考えられている¹²⁾。ホウ酸の作用についての上述の考えは、ホウ酸処理木材から生成される炭が相対的に硬いという事実と関係があろう。

ホウ砂は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ は米国ではすぐれた防火薬剤とされているが、その作用の機構についてはあまり論じられていない。弱酸と強塩基との塩であるホウ砂は弱アルカリ性であり、加熱の初期では塩基として木材の熱分解に関与して脱水炭化を促進させると考えられる。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ は加熱によって結晶水を失っていき、 320°C で無水になる。さらに加熱をつづけるとナトリウムの塩基や B_2O_3 等を生じて、木材の熱分解に作用するものと考えられる。

2. 熱重量分析

現在行なわれている熱重量分析は、電気炉の温度をプログラムにしたがって変えながら、試験を秤量する動的な方法と、炉温を一定にして秤量する静的な方法の2つがある。われわれの装置では炉温を変化させた場合に再現性が不十分なため、静的な熱重量分析のみ行なった。静的な方法は一般に熱分解反応の動力学的研究によく用いられている。しかし、この研究では、測定データが少ないため、熱分解曲線にもとづいて定性的な考察を行なうだけとした。

Fig. 13 から Fig. 17 にかけて、いろいろな薬剤で処理されたハードボードの熱分解曲線をのせている。そのうち、(1) は加熱温度 250°C 、(2) は 300°C 、(3) は 350°C で熱分解されたカーブである。

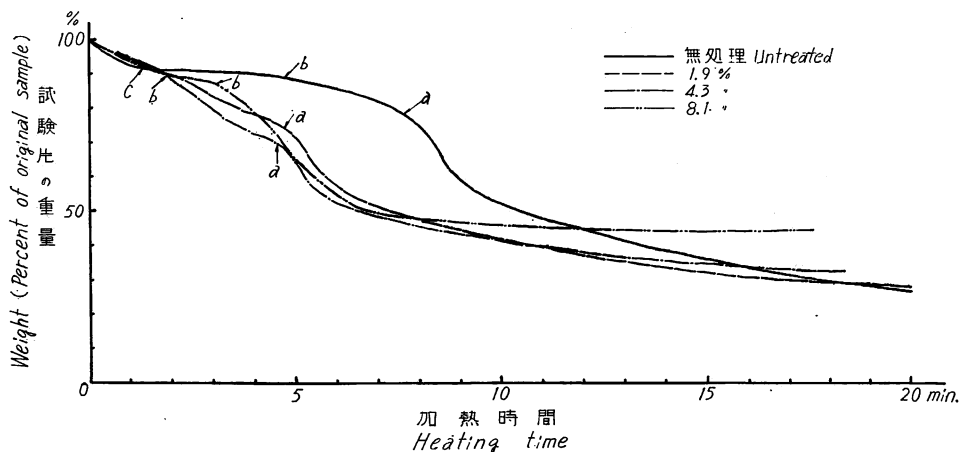


Fig. 13-1 リン酸二アンモンで処理されたハードボードの熱分解曲線 温度 250°C
Thermogravimetric analysis curves of hardboard with diammonium phosphate in air at 250°C of constant temperature.

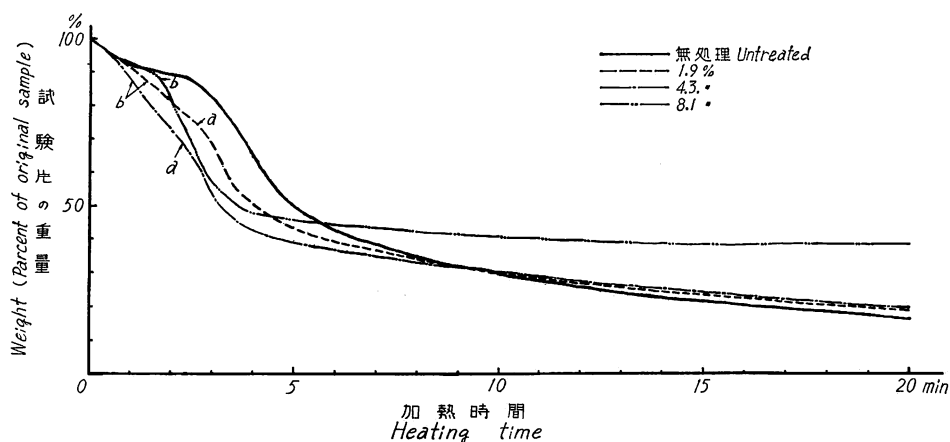


Fig. 13-2 温度 300°C At 300°C

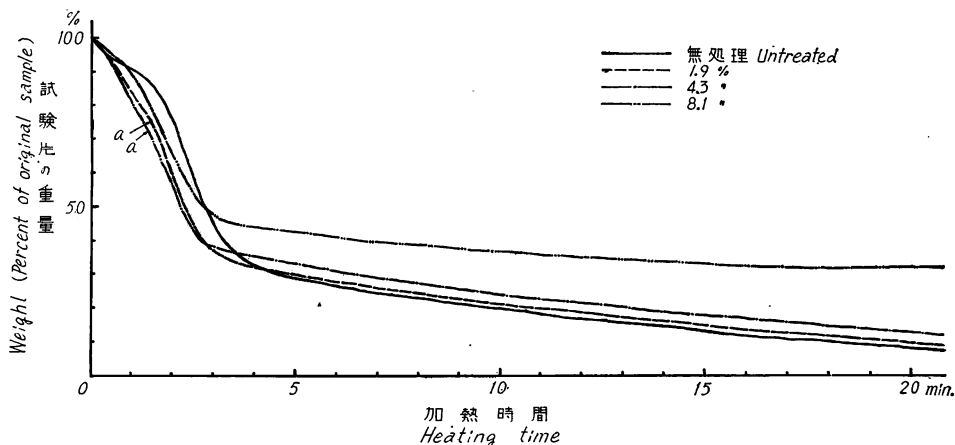


Fig. 13-3 温度 350°C At 350°C

1) リン酸二アンモン

Fig. 13 にリン酸二アンモンで処理されたハードボードの熱分解曲線を示している。

250°C (Fig. 13-1) では、無処理試料の重量は加熱時間2分くらいまでの多少急な減少の後プラトーに達している (c の地点)。5分ごろからふたたび減少をはじめ (b の地点)、8分 (a の地点) から9分にかけて旺盛な熱分解を示し、10分ころからまたゆるやかな減少をつづけている。

木材は加熱に際して、最初に水分を失い、つづいてヘミセルロースが分解して失われていく。200°C を越えて 300°C 近くになると、リグニンがゆるやかに分解を始めるが、リグニンが分解してしまう前に、セルロースが急速に分解して失われ、その後もリグニンはゆっくりと分解をつづけていく¹²⁾。このような木材熱分解のメカニズムから考えて、Fig. 13-1 の無処理のカーブの下降は水分の損失によるものであろう。したがって、この試料の含水率は約 10% とみられる。5分ころからのゆるやかな減少はヘミセルロースならびにリグニンの分解に依存し、8分の少し前からはじまる急激な減少は (a の地点)、多分セルロースの分解が加わるためであろう。セルロースの熱分解は大部分 10分ころに終わっていると考えら

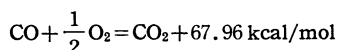
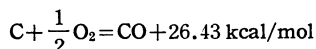
れる。

処理されたハードボードは旺盛な熱分解の開始時間 (a) が早められている。濃度が大きいものほど炭の生成量が大きく、したがって、総可燃性気体の生成量が少ないといい得よう。250°C (Fig. 13-1) では、無処理試料の 8~9 分間に存在する急激な、多分、主体がセルロースの分解が、4.3% および 1.9% の処理試料については 4.5~5.5 分の間にみられ、濃度の大きい方が、この時期では分解量が多い。また、無処理の 5 分あたりにはじまるヘミセルロースおよびリグニンと思われる分解 (b) は、4.3% と 1.9% では 2 分 (b) あたりで始まっている。これに対し、8.1% の試料では、この開始点がもっと遅く、3 分過ぎてから現われており、旺盛な熱分解の開始点 (a) は明白でない。この傾向は 300°C および 350°C について (Fig. 13-1 と 2) も観測される。この現象は (b) 以前の挙動から説明がつけられる。

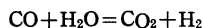
すなわち、Fig. 13-1 において、加熱の 2 分あたりまでは無処理試料より処理試料の重量減少が小さい。これは、リン酸アンモンと水との相互作用による水分気化の遅延を示すものと考えられる。濃度が大きいほどこの相互作用が強くなり、特に、8.1% の試料については、Fig. 13-1 の場合脱水に 3 分くらいかかるものと考えられる。水分の気化がおくれるために、その時期では分解されるべき材料が、また、相対的には分解を促進する薬剤がともに大量にあり、これが (a) の地点を不明確にしている原因と考えられる。

8.1% の試料の炭残渣はどの温度についても他の処理水準に比べ、はるかに多くなっている。これは、8.1% では急激な熱分解終了すれば、あまり間をおかずに炭残渣が安定しているのに、他の処理水準では少しずつながら減少をつづけているためである。無処理、1.9%、4.3% における後半のゆるやかな減少は、多分、炭素の酸化が大きく関与していると思われる。8.1% においては、後半まで薬剤が残っているため、炭の酸化が阻害されるものと思われる。

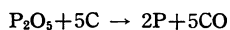
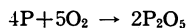
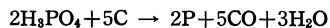
炭の酸化は



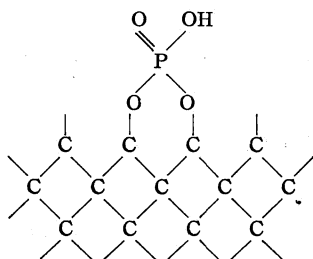
の 2 段階の反応を経るといわれる¹²⁾。最初の反応は炭素と空気の境界で、次の反応は気相で起こる。2 番目の反応は水分が存在すると、



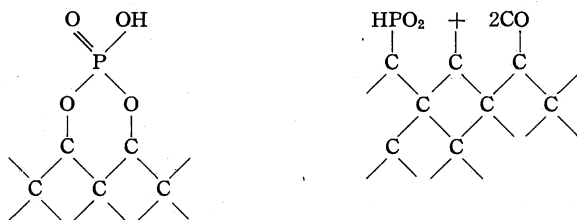
の水性ガス反応によって促進される。リン化合物は一酸化炭素と競合できるほど、水に対して強い親和力を持っている。リン酸二アンモンは炭の燃焼で生じる CO と CO₂ の比を増大させることによって防じん作用を有している¹²⁾。その防じん作用の機構については次のような可能性があげられている。



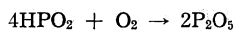
このサイクルは炭の燃焼に対して一種の抑制触媒になるといわれる。さらに、炭の活性中心に次のように結合して燃焼を防ぐといわれる。



これがさらに次のように変化する可能性がある。



ここで生じた HPO_2 は



となり、 P_2O_5 は上述されたサイクルに参加できる。

2) 臭化アンモン

臭化アンモンで処理されたハードボードの熱分解曲線は Fig. 14 に示されている。図からわかるように、処理されると生成炭の収量が大きく、旺盛な熱分解が早められている。これは、この薬剤が材料の熱分解を脱水炭化によって促進していることを示している。

どの温度においても、処理濃度が大きくなればなるほど旺盛な熱分解の開始点が早くなっているが、これについて定量的な関係を定めることは測定データ数が少なく困難である。また、炭の収量は、どの温度についても無処理 2.8%、4.1% の順にしたいに多くなっているが、含量が最も大きい 8.9% では、2.8%

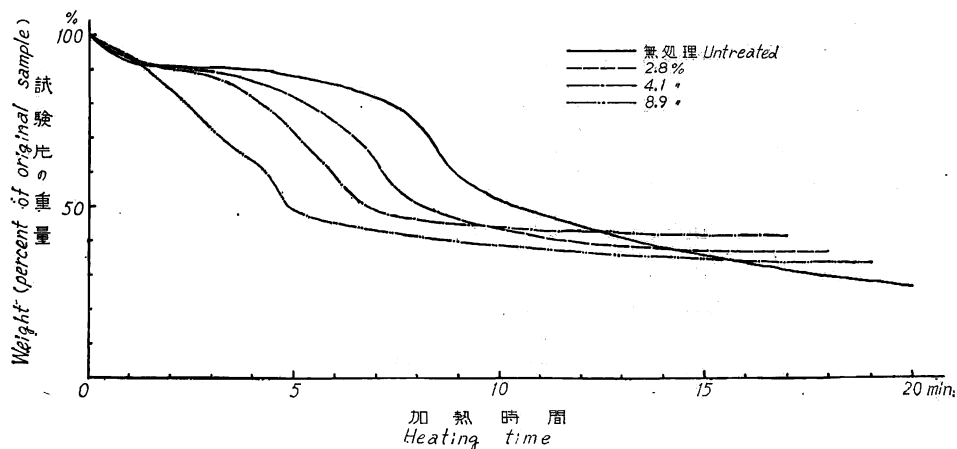


Fig. 14-1 臭化アンモンで処理されたハードボードの熱分解曲線 温度 250°C
Thermogravimetric analysis curves of hardboard treated with ammonium bromide in air at 250°C of constant temperature.

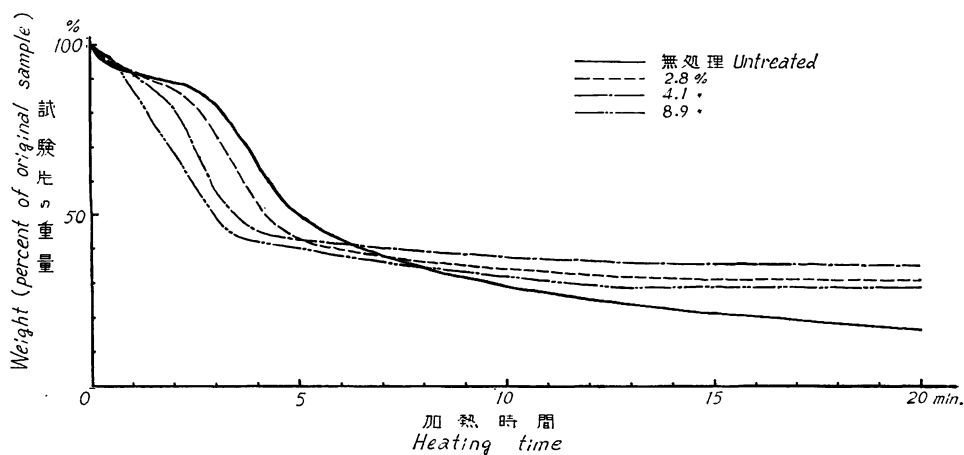


Fig. 14-2 温度 300°C At 300°C

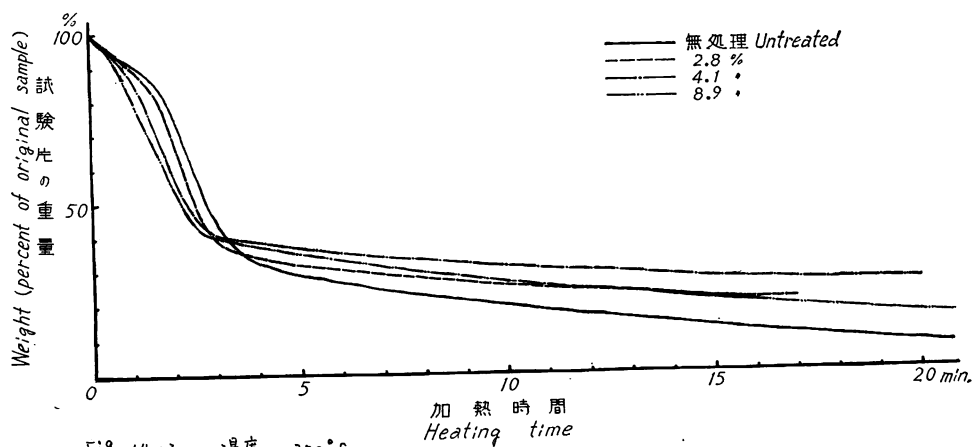
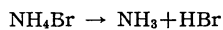


Fig. 14-3 温度 350°C At 350°C

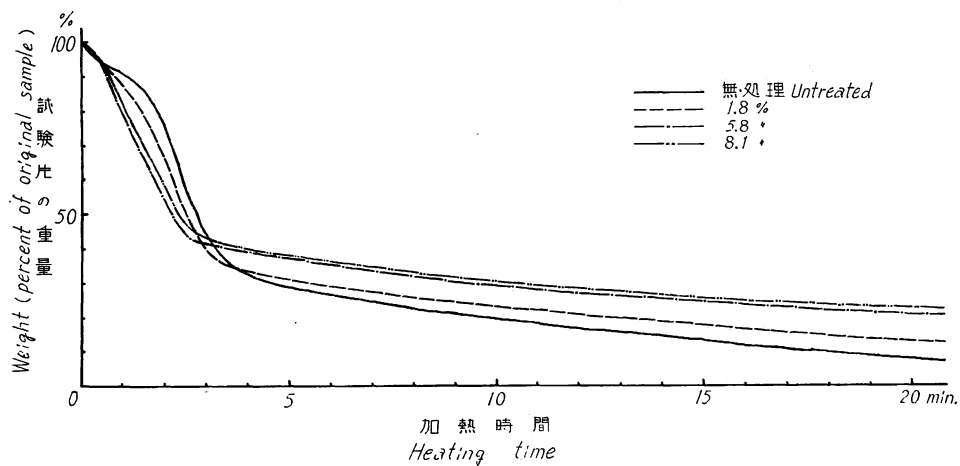
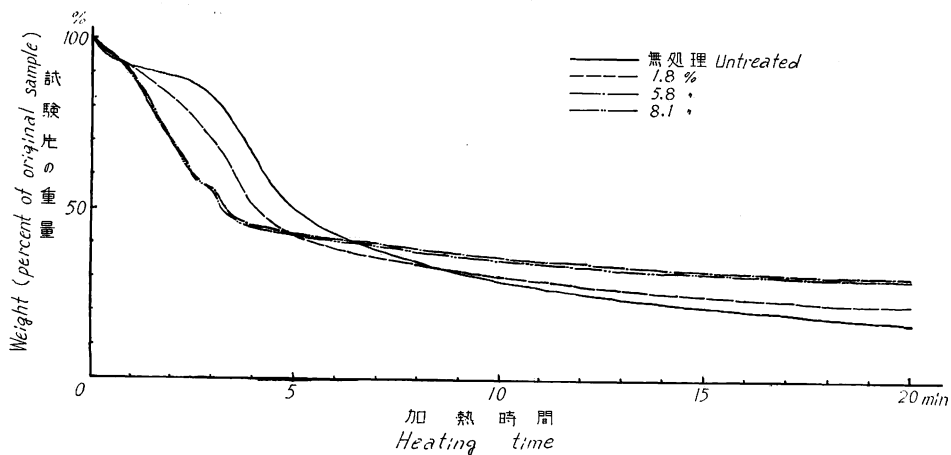
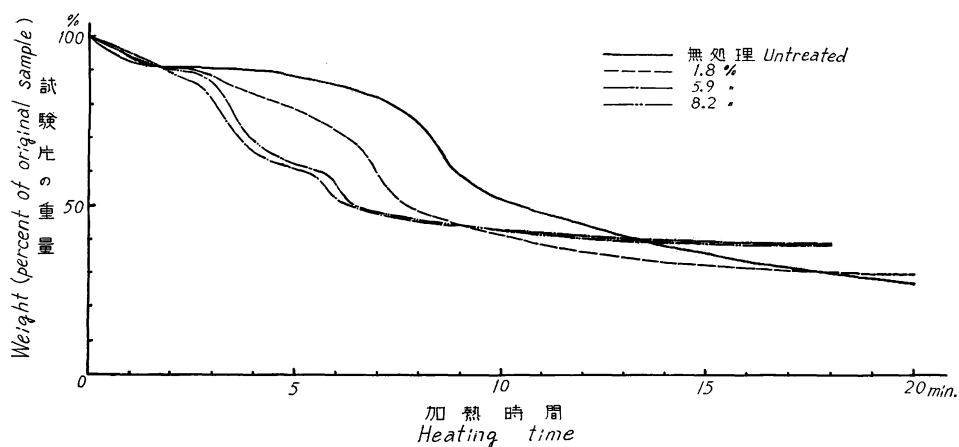
と無処理との中間に位置し、塩の含有量が多くなるにつれて炭の収量も多くなるだろうと予想された規則性に反している。含有塩が全部気化するとその分を生成炭の収量から差し引いても、8.9%の処理材は4.1%の処理材より多く炭を残していない。

この原因については次のように考えられる。臭化アンモンは加熱によって比較的簡単に分解気化される。その機構は



と考えられる。臭化アンモンが気化して材料から失われる前の木材に対する強い反応力はすでに論じてきた。臭化アンモンが大量に存在するところでは、たとえば、この実験の8.1%のような場合、加熱によって反応力の強いHBrやBrを大量に生成し、木材成分が脱水炭化以上に強力に分解されるため、早くから旺盛な分解が起こり、炭の収量が少なくなると考えられる。この推定が正しいならば、防火薬剤として臭化アンモンを用いる場合に、その含有量に十分考慮を加える必要がある。

3) スルファミン酸アンモン



スルファミン酸アンモンで処理されたハードボードの熱分解曲線は Fig. 15 に示されている。その図から、処理されたハードボードはいずれも旺盛な熱分解の開始時間が促進され、炭の収量が増加していることがわかる。薬剤の含有量 5.9% と 8.2% の間には、加熱温度 250°C および 300°C とともに、ほとんど差が認められない。前に述べている燃焼試験においても、これと類似の傾向がみられる。これは、これらの温度では、この薬剤の効果に含有量の限界が存在していることを示していると考えられる。

温度 250°C と 300°C における 5.9% と 8.2% のカーブについて、熱分解による重量減少が 2 段になっていることがわかる。これは、木材成分の比較的熱分解されやすい部分が、たとえば、Fig. 15-1 では、試験片の約 40% が 4 分ころまでこの薬剤によって熱分解を促進された後、比較的安定な材料の成分が 5 分 30 秒ころまで残り、その後ふたたび急激な熱分解が起こるものと思われる。この後半の旺盛な熱分解のところでも 8.2% と 5.9% の間にほとんど差がないことは、このころまでこの薬剤が残る、この部分の反応に関与していると考えられる。この薬剤がリン酸アンモンほどおそくまで熱分解を促進する形で存在していないだろうという、前の燃焼試験における推定は、Fig. 15 のカーブにみられる最初の急激な重量減少と 2 番目の重量減少との間のプラトーに関係している可能性がある。

スルファミン酸アンモン $\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$ は前に述べたように加熱によってはじめイミドスルホン酸アンモン $(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{HN}$ とアンモニア NH_3 に分解し、その $(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{HN}$ は、さらに $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を経て、 SO_3 , NH_3 , N_2 , H_2O に分解すると考えられる。これら一連の過程が 250°C および 300°C では段階的分解であるため、250°C および 300°C における処理試料の分解曲線が 2 段に分かれたと考えられる。350°C における分解曲線に 2 段に分かれる現象が認められなかったのは、この温度では $\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2$ のそれぞれの分解過程がほとんど同時に起こったためと考えられる。

4) リン酸グアニジン

リン酸グアニジンで処理されたハードボードの熱分解曲線は Fig. 16 に示されている。この図からわかるように、実験したどの温度においても、この薬剤の含有量が多くなればなるほど、旺盛な熱分解の開始が促進され、しかも炭の収量が多くなっている。

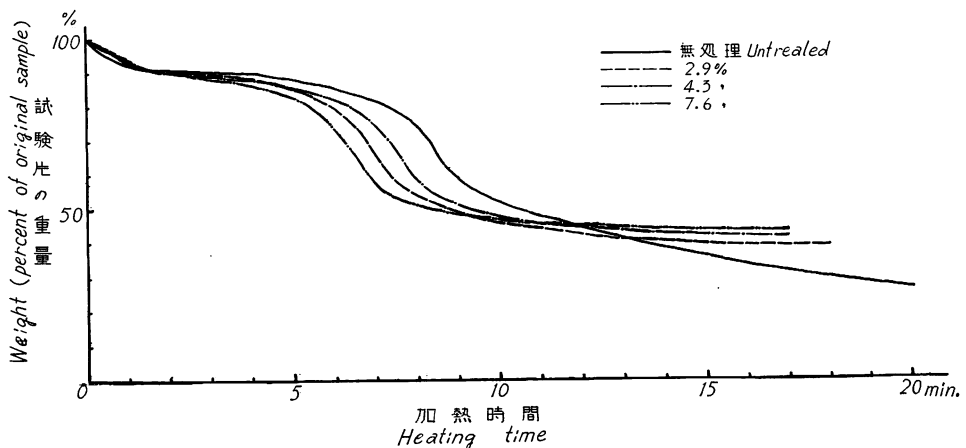


Fig. 16-1 リン酸グアニジンで処理されたハードボードの熱分解曲線 温度 250°C
Thermogravimetric analysis curves of hardboard treated with guanidine phosphate in air at 250°C of constant temperature.

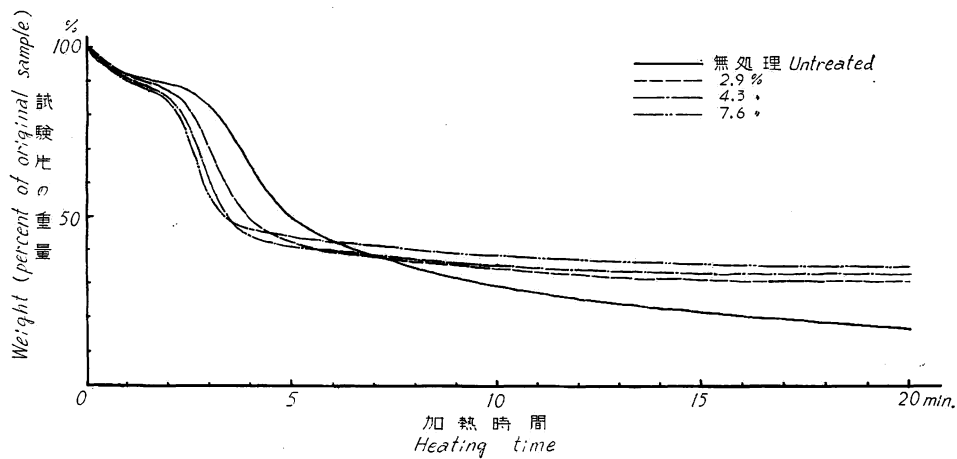


Fig. 16-2 温度 300°C At 300°C

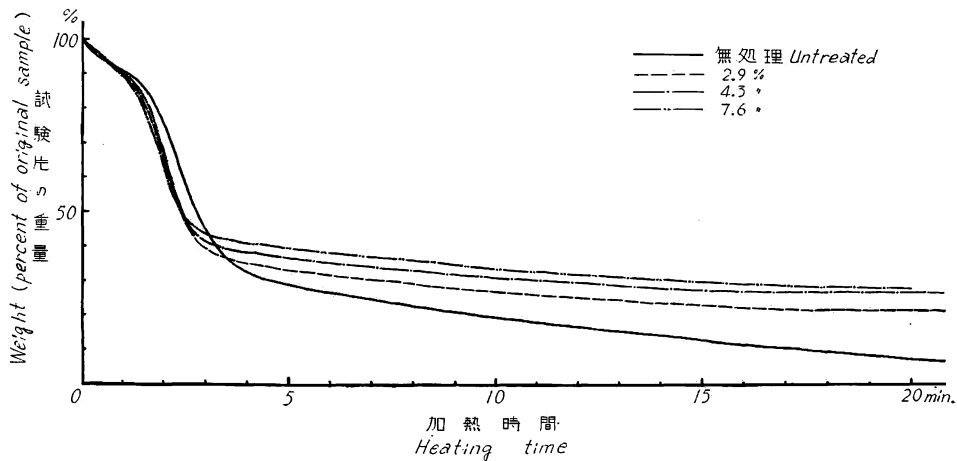
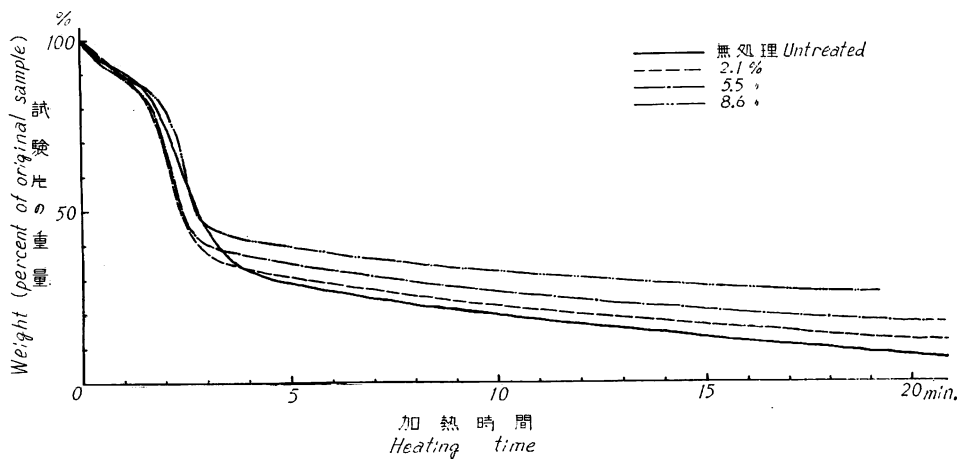
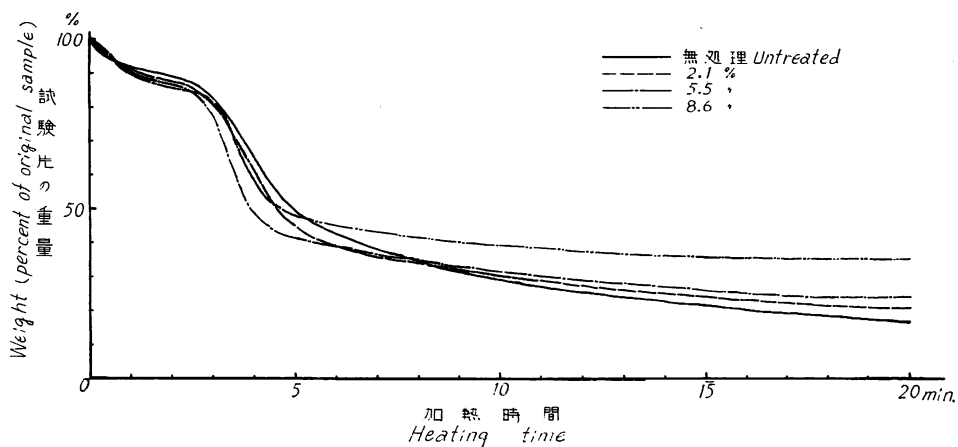
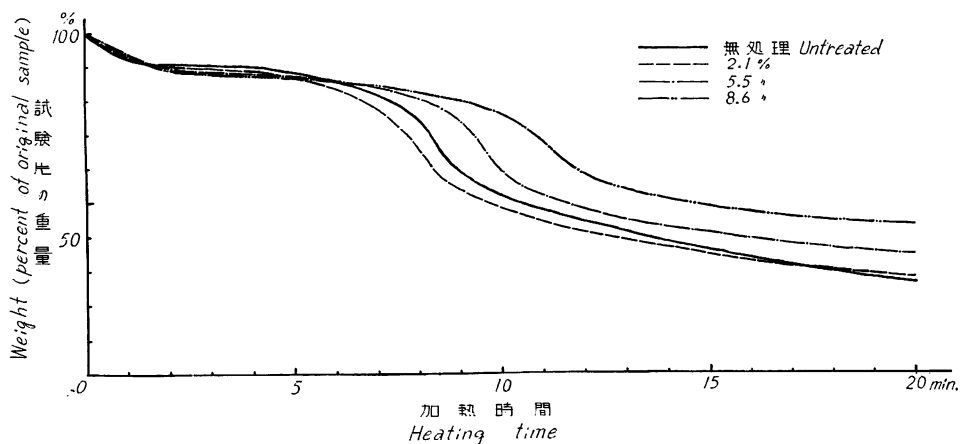


Fig. 16-3 温度 350°C At 350°C

熱分解曲線の初期の形は、この実験の薬剤含有量の範囲内では、基本的に無処理のカーブによく類似している。たとえば、250°C および 300°C にみられる無処理の旺盛な熱分解開始前のプラトーは、含有量の増加にしたがって短くなるとはいえ、どの処理濃度にも存在している。カーブの形から、この薬剤で処理されたハードボードの熱分解は、大体、無処理材の熱分解のコースをそのまま経るものと思われる。ただし、各段階における変化は処理程度に応じて早められている。これは熱分解に及ぼすこの薬剤作用の機構が比較的単純なことを意味していると考えてよいだろう。

リン酸グアニジン $\{\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)_2\} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ はすでに述べたように、加熱によって $\{\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)_2\} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ となる。しかし、強酸と強塩基の塩であるため、比較的安定で、200°C 以上にならないとこの反応は起こらない。したがって、250°C ならびに 300°C ではある程度の加熱時間を経なければ、熱分解を促進するグアニジンとリン酸が生成されないため、無処理材と同様、プラトーがみられたものと考えられる。



生成された炭の量は温度が高くなっても、また、含有量が少なくなっても、比較的多い。これは、たとえば、リン酸二アンモンが比較的低温でリン酸を生成するために、炭の燃焼を防ぐほどの後期まで材料に残るには含有量が多くなければならないと考えられるのに対し、比較的高温でリン酸を生成するリン酸グアニジンは比較的少量でも長く材中に残り、防じん作用をすると考えられるからである。

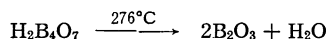
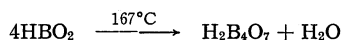
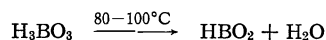
なお、リン酸グアニジンの脱水炭化作用は、それから生成されるグアニジウムイオンとリン酸に依存していると考えられるが、これら2成分は同時に生成されるため、木材成分に対する作用は同時期と推定される。これが、この塩の比較的安定な性質とともに、この薬剤で処理された材料の熱分解曲線が単純である原因であろう。

5) ホウ酸とホウ砂の混合物

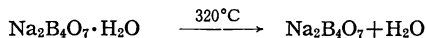
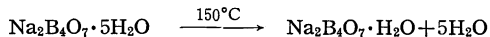
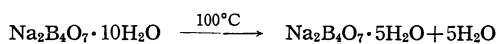
Fig. 17 にホウ酸およびホウ砂で処理されたハードボードの熱分解曲線をのせている。そのカーブは他の薬剤に比べ、きわめて特異である。250°C においては、2.1% の含有量のハードボードの熱分解は無処理より多少早くなっているが、5.5%, 8.6% と含有量が多くなるにつれて熱分解が遅くなっている。炭の収量は含有量の多いものほど多くなっている。300°C および 350°C においても、薬剤の含有量が多いものほど旺盛な熱分解が早められているわけではない。300°C では全処理材が、350°C では含有量 8.6% を除いた全処理材が無処理材より旺盛な熱分解を早く起こしている。

含有量が多い材ほど旺盛な熱分解の開始が遅くなっている傾向の結果として、旺盛な熱分解開始前のプラトーがどの温度についても、含有量の大きいものほど長く、しかも、低くなっている。

ホウ酸はすでに述べたように次のように水を失っていく：



一方ホウ砂は次のような段階で結晶水を失う：



しかし、はじめは結晶水の中にとけて膨張する。結晶水を失ってからガラス状に融解する。

これらのホウ素化合物の性質から、この混合薬剤がハードボードの熱分解に及ぼす作用の機構は次のように考えられる。加熱のはじめは、材料の含有水分と薬剤との相互作用のため、無処理より遅く材料の含有水分（結晶水を除いた）を失った後、ホウ酸とホウ砂の脱水がはじまると考えられる。250°C では、加熱時間1分30秒付近からホウ酸およびホウ砂の脱水がはじまっているようである。プラトーが薬剤含有量の大きいものほど下に位置しているのは、それだけ薬剤自身の脱水量が大きいからであろう。この温度では H_3BO_3 が B_2O_3 に変化することは少ないとみなしてよからう。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ あたりまで脱水され、とけて膨張し材料の細い繊維をおおっている可能性がある。含有量が大きくなると材料の熱分解が遅れるのは、薬剤の脱水によって熱エネルギーが奪われるため、材料の分解に必要な熱エネルギーの蓄積が遅れることと、とけた薬剤が材料の繊維を被覆することにより物理的に材料の熱分解が妨害されるためと考えられる。含有量 2.1% の材料の熱分解が無処理材より旺盛な熱分解が早められている

のは、薬剤の脱水と被覆による熱分解の阻害効果より、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の塩基による熱分解促進の効果が大きいと考えられる。

300°C および 350°C などの高温でも、旺盛な熱分解の開始は薬剤の含有量が多くなると遅れる傾向がある。300°C の場合、どの含有量もみな無処理よりは早く熱分解を促進している。しかし、350°C では、含有量 8.6% のものが無処理材より旺盛な熱分解が遅れている。この温度になると H_3BO_3 が B_2O_3 まで脱水分解され、材料の繊維の被覆に溶融した B_2O_3 まで加わり、材料の熱分解の物理的な阻害効果を大きくするためではなかろうか。

Fig. 17 の各図を一見して、木材成分の旺盛な熱分解の開始時間とこの薬剤の含有量との間に、一定の関係は見い出され難いように思われる。しかし、さらに注意深くみれば、これら 2 因子間には直線的な関係ではなくて、Fig. 18 に模式的に示されるような関係が存在することが暗示される。無処理材（薬剤含有量 0）と同じ旺盛な熱分解の開始時間を持っている含有量は（Fig. 18 では a の点）、加熱してからその時間までの熱分解促進効果と阻害効果が等しいとみなすことができる。

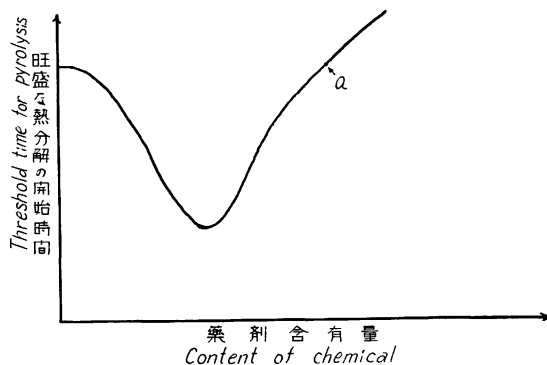


Fig. 18 ハードボードの旺盛な熱分解の開始時間と
ホウ酸・ホウ砂混合薬剤含有量との模式的な関係

Schematic relation between threshold time for pyrolysis of hardboard treated mixture of boric acid and sodium borate, and its contents.

IV 摘 要

木質材料の防火薬剤の成分として最もよく用いられているリン酸二アンモン、臭化アンモン、スルファミン酸アンモン、リン酸グアニジン、ホウ酸とホウ砂の混合物、および新しい薬剤として塩化ジフェニール等のハードボードの燃焼ならびに熱分解に及ぼす効果を求めた。ハードボードの構成成分は基本的に木材と変わらないため、ここで得られた結果は木質材料一般に発展、応用されうると考えられる。

実験は、燃焼試験と熱重量分析の 2 つに大別される。実験に用いたハードボードは無サイズで、その原木はラワンが 60~70%，他は針葉樹である。

燃焼試験では、Fig. 1 に示されるような装置によって 2×30 cm の試験片を加熱し、試験片の着火に関する因子と重量減少とが測定された。塩化ジフェニールについては、塩素化の程度が異なる 4 種類が試験されたが、いずれについてもその効果がほとんど認められなかった。塩化ジフェニール以外の薬剤にはそれぞれの効果が認められた。そこで、次に行なわれた熱重量分析には塩化ジフェニールをとりあげなかった。

熱重量分析の実験は Fig. 2 に示されているような簡易熱天秤によった。この装置では雰囲気調整を行なうことができない。また、電気炉の温度をプログラムにしたがって変化させることについては再現性がよくない。そこで、実験は空気中における静的熱重量分析にだけ限られた。用いられた炉温は 250°C、300°C、350°C の 3 種類であった。試料は径 1 mm 以下の粉状であった。

塩化ジフェニールを除いた各薬剤のハードボードの燃焼および熱分解に対する効果は、定性的に次のよ

うに要約される。

1) リン酸二アンモン

ハードボードの燃焼と熱分解に対するリン酸二アンモンの作用は2つに分けて考えられる。

(イ) この薬剤は加熱によって木材成分の水酸基とエステルを形成することによって、木材成分の炭と水へのなめらかな分解をひき起こしていると考えられる。

(ロ) さらに、木材成分の熱分解によって形成された炭の活性表面に吸着して不活性にしたり、その燃焼サイクルに触媒として関与したりして、炭の燃焼を防ぐようである。

一般に処理薬剤と水分との相互作用のため処理材の含有水分は無処理材より気化しにくいようで、特に、リン酸二アンモンでは濃度が大きくなると材の含有水分の脱出に熱エネルギーを奪われ、試験片の熱分解がおくれるようである。

今後木材成分の熱分解に対するリン酸二アンモンの作用についての推定を裏付ける化学的データをうる必要がある。さらに、生体内においてみられるリン酸基の高エネルギー結合が、木材の熱分解でも関与しているかどうかは興味深い問題である。

2) 臭化アンモン

臭化アンモンは比較的低温で分解、気化する。その分解生成物の木材成分に対する反応力は大きく、使用薬剤中最強のようである。この薬剤の反応力があまりに強いので、含有量がある限界点を越えて多くなれば、木材成分の熱分解が強力に促進され、それまで薬剤の含有量が多くなるにつけ増加した炭の収量が逆に減少するようである。

燃焼試験では、この薬剤による発炎阻止作用が観測された。実用上、この薬剤の防火処理剤としての主たる役割は、気相における発炎燃焼阻止にあると考えてよいだろう。

今後、この薬剤の気相における作用と、木材の熱分解に強力に関与する作用を化学的に究明する必要がある。

3) スルファミン酸アンモン

ハードボードの熱分解に対するスルファミン酸アンモンの作用は2段階になっていると考えられる。高温ではその作用が1つになるようである。燃焼では発炎によって熱分解が大きく支配されるので、この薬剤のはじめの段階の作用が大きな比重を占めるものと考えられる。

この実験で用いられた含有量の範囲内では最高含量と中位の含量との間に、燃焼試験(5.7%と7.6%)および熱重量分析(5.9%と8.2%)ともに、材料の熱分解に対する作用にほとんど差が認められなかった。この2含有量間にこの薬剤の作用の濃度限界値または変曲点が存在している可能性を暗示している。この含有量の限界値を、材料の旺盛な熱分解の開始と炭の収量との一致性が変化する点とみなせる。

この薬剤の2段階に分かれる作用について、化学的なメカニズムを明らかにするとともに、木材成分の熱分解に及ぼす作用における薬剤濃度の限界性について研究する必要があるだろう。

4) リン酸グァニジン

一般に、強塩基と強酸の塩は木材の熱分解温度範囲内では安定なため、防火薬剤として効果がないといわれているが、この薬剤はこの種の塩としては比較的低温で分解するため、効果を持っているようである。

その作用については、生成物の酸による作用と塩基による作用との両方が存在すると考えられる。防火薬剤としては比較的高温で分解されるから、発炎燃焼を抑える作用は小さいようである。また、実験され

た含有量の範囲内では、炭の収量および旺盛な熱分解の開始時間が含有量の増加に比例および逆比例しているとはいえ、その変化性が最も小さい方にはいるのはこの薬剤の安定性に起因すると考えられる。

今後、グァニジウムイオンの生成とその作用について研究しなければならないだろう。

5) ホウ酸とホウ砂の混合物

ホウ素化合物として似ているため、ホウ酸とホウ砂を混合して用いたが、木材の熱分解に及ぼす作用の機構を求めるには、それぞれ単独で扱う必要がある(防火薬剤として混合物の効果を測定することとは異なる)。

ハードボードの熱分解におけるこの混合物の効果は、促進と阻止の相反する2種および生成された炭の燃焼阻止があると考えられる。

熱分解の促進効果は、主として、ホウ砂から生成される塩基による脱水炭化に依存していると考えられる。

熱分解の阻止については、ホウ砂とホウ酸からの脱水作用とこれらの融解による木材繊維の被覆の物理的な効果とが考えられる。

これら相反する効果は、含有量において相きっこうする点が存在するようである。

生成された炭の防じん作用は主としてホウ酸がになっていると考えられる。

この混合物の熱分解の阻止効果は、かような加熱条件では木材の急激な可燃性ガス発生を招く可能性がある。燃焼試験の結果はこのような観点から解釈されうるようである。

ホウ砂から生成されると考えられる塩基とその作用のメカニズムおよび混合物の熱分解阻止の機構とその実用上の効果、ホウ酸の防じん効果について究明する必要がある。

文 献

- 1) 秋田一男: 木材の発火機構に関する研究, 消防研究所報告, 9, pp. 1~2, (1959).
- 2) 秋田一男: ハロゲンの燃焼抑止作用, 火災, 11, 3, (1961).
- 3) 阿部 寛・大沼加茂也・福井康夫: 木質材料の防火性について, 火災, 9, 1, (1959).
- 4) 阿部 寛その他: 木材工業(木質材料の防火特集), 15, 157, (1960).
- 5) 阿部 寛: 木質材料の難燃化について, 火災, 13, 4, (1963).
- 6) 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, pp. (1963).
- 7) 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).
- 8) 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).
- 9) 阿部 寛・福井康夫・平田利美: 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 (I), 林試研報, 194, pp. 127~153 (1966).
- 10) 杉戸夕盛男: グァニジン系防炎剤, 火災, 13, 4, (1963).
- 11) 浜田良三: 木材防火薬剤, 材料, 14, 143, (1965).
- 12) BROWNE, F. L.: Theories of the combustion of wood and its control. F. P. L. Report, 2136, (1958).
- 13) BROWNE, F. L. and W. K. TANG: Thermogravimetric and differential thermal analysis of wood and of wood treated with inorganic salts during pyrolysis. Fire Research Abstracts

- and Reviews, 4, pp. 1~2, (1961).
- 14) BROWNE, F. L. and W. K. TANG: Effect of various chemicals on thermogravimetric analysis of ponderosa pine, U. S. Forest Serv., Res. Paper, 6, (1963).
 - 15) BROWNE, F. L. and J. J. BRENDEN: Heat of combustion of the volatile pyrolysis products of fire-retardant-treated ponderosa pine. U. S. Forest Serv., Res. Paper, 19, (1964).
 - 16) HANDA, T., M. MIYAMOTO, M. SAITO, K. OGINO, T. MIZOGUCHI, and K. TAKANO: Self-extinguishing flame-retarding plywood, (1962).
 - 17) TANG, W. K. and W. K. NEILL: Effect of flame retardants on pyrolysis and combustion of α -cellulose. Journal of Polymer Science, Part C, 6, (1964).

Study on Fireproof Chemicals. (II)

Effects of various chemicals on the combustion and the pyrolysis of hardboard.

Toshimi HIRATA, Hiroshi ABE and Yasuo FUKUI

(Résumé)

Many authors have reported on the combustion and the pyrolysis of wood, and effects of fire-retardants on them. But, the establishment of a number of experimental foundations is still required for the development of the chemical theory on the effect of fire-retardants in wood.

Effects of diammonium phosphate, ammonium bromide, ammonium sulfamate and guanidine phosphate as the well-known components of fire-retardants, and of chlorodiphenyl as a new fire-retardant, on the combustion and the pyrolysis of hardboard were studied. The composition of hardboard is so substantially the same as wood that the results gained here may be applied to fire-retardant treatments for other wood-based materials.

The experiment may be divided into two the burning test and the thermogravimetric analysis. The hardboard used in the experiment is not sized; its specific gravity is about 0.9 and its wood sources are lauan (60 to 70%) and soft-woods.

In the burning test, the test pieces of 2×30 centimeters size were heated by means of the apparatus shown in Fig. 1, and the factors for flaming (Table 2) and the weight loss of the test piece (Fig. 3 to 8) were measured. For chlorodiphenyl, four sorts of chlorination degree were examined and no significant effects of any of them were observed. It was recognized that all of the above chemicals except the chlorodiphenyls had significant effects on the combustion of hardboard. Then, the chlorodiphenyls were not employed in the next thermogravimetric analysis.

The experiment in the thermogravimetric analysis was carried out by means of the simple thermobalance shown in Fig. 2, in which the atmosphere around a sample could not be controlled, and the reproducibility of changing the furnace temperature according to a program is poor. Therefore, the experiment is restricted to a static thermogravimetry in air. Furnace temperatures selected were 250°C, 300°C and 350°C. The sample was powder of diameters less than 1 millimeter.

Effects of each chemical except the chlorodiphenyls on the combustion and pyrolysis of hardboard are qualitatively summarized below:

1) Diammonium phosphate

Effects of this chemical are thought to be the following two.

(a) This chemical may encourage smooth degradation of hardboard to carbon and water with heating through the formation of ester with hydroxyl group of wood components.

(b) Moreover, its products may prevent the combustion of the charcoal from hardboard, probably owing to being involved in the chain reaction of oxidation of the charcoal and being absorbed at active centers on the charcoal.

The vaporization of water in the treated sample is generally slower than in the untreated because of interaction between the water and the salt. Especially in the case of the largest content of diammonium phosphate, the pyrolysis of hardboard begins late, perhaps on account of energy taken for the vaporization of water in the sample.

The chemical data which certify the above presumptions for the effects of this salt shall be obtained later whether the high energy phosphate bond such as in an organism is involved or not in pyrolysis of wood components provides an interesting subject for further study.

2) Ammonium bromide

Ammonium bromide is decomposed and gasified in relatively low temperature. The reactivity of products from this salt with hardboard in heating may be the largest of the chemicals examined. The reactivity of this salt is so strong, that the pyrolysis of hardboard is accelerated, and therefore the yield of the charcoal which has increased with the content increase of the salt, conversely falls in decrement, when the content of the salt exceeds a certain point.

In the burning test, the effect of the inhibition of flaming was remarkable. In practical use, it may be thought that the rôle of this chemical as a fire-retardant is the inhibitor of flaming of the gaseous products from wood components.

Henceforth, effects of this chemical in gaseous phase shall be chemically studied.

3) Ammonium sulfamate

The effect of ammonium sulfamate on the pyrolysis of hardboard is here divided into two stages. At the pyrolysis of higher temperature, these two stages may join one another. In combustion, the effect of this chemical in the first stage is considered to be more important than in the second stage, for the degree of the pyrolysis depends on flaming and the time of its occurrence.

In the range of the employed content of the salt, the effects of the salt at the high and the medium content on the pyrolysis of hardboard do not differ in either the burning test or the thermogravimetric analysis. It may imply the existence of a limit of the salt content for the effect between these two contents. This limit of the salt content may be regarded the point changing the coincidence of the accelerated onset of the pyrolysis with the increased yield of the charcoal.

The chemical mechanism of the effects in two stages and of the limit of the salt content on pyrolysis of wood components will be investigated subsequently.

4) Guanidine phosphate

In general, a salt of a strong acid and a strong base are not thought to have fire-retardant effects because of its inertness in the range of temperature in which wood pyrolysis. But, this chemical is effective, probably owing to the decomposition in relatively low temp-

erature in this sort of salt.

The effect may depend on acidic and basic products. The effect to suppress flaming combustion may be small, decomposing in relatively high temperature, as a fire-retardant. Within the tested range of the contents, yields of the charcoal and onset of fast pyrolysis are respectively proportional and inversely proportional to the contents of the salt, but the rates of these changes are smaller than others on account of inertness of the salt.

Researches on the formation of guanidinium ion and its effect are awaited with interest.

5) Mixture of boric acid and sodium borate

Boric acid and sodium borate are examined as mixtures because of similarity between them as boron compounds. To research on the mechanism of the effect of these chemicals, however, each of them should be separately dealt with.

The effects of the mixture on the pyrolysis and the combustion of hardboard may be pyrolysis acceleration and retardation and glow prevention.

The pyrolysis acceleration may principally depend on the base from sodium borate for dehydrated hardboard.

On the other hand, pyrolysis retardation is thought to involve dehydration from boric acid and sodium borate, and physical effect of the fused products to coat wood fibers. This coating effect has fair possibility to cause the sudden escape of a great quantity of inflammable gas from wood-based material, in a condition of severe heating, the explanation of which is supported by the results of the burning test.

These effects contrary to each other may have a point in the contents making the magnitudes of the two effects equal.

The glow prevention may mainly depend upon the products from boric acid.

The mechanisms of the above three effects shall be dealt with subsequently.