



Title	木材防火の研究
Author(s)	里中, 聖一; SATONAKA, Seiichi; 小林, 成吉 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 25(1), 235-264
Issue Date	1967-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20853
Type	departmental bulletin paper
File Information	25(1)_P235-264.pdf



木材防火の研究

里中聖一*
小林成吉** 川島靖宏***

Fire-Retardation of Wood

By

Seiichi SATONAKA,
Seikichi KOBAYASHI and Yasuhiro KAWASHIMA

序 言

むかしから「火事とケンカは江戸の華」などと、はなばなしいものに例えられてはいるが、現実はきびしく、まいにちのテレビ、新聞で、交通事故とならんで火災の報道されない日はあるまい。最新の消防庁の発表⁷⁾によると、昭和40年の出火件数は54,157件、死者965名、負傷者9,308名と死傷者の合計は1万人をこえ、焼け出された人は15万人にのぼり、建物などの損害額は512億317万円に達している。つまり1日に150件の火災があり、3人が死亡し、26人が傷つき、400人が焼け出され、1億4千万円の財産が煙と消えたのである。

たしかに建築物の高層化と不燃化がすすんでいるが、木材質には他の材料ではおぎなえない、すぐれた面があるから、内装材料や家具材として今後も大いに利用されてゆくであろう。たとえ、建物本体が不燃化されても内部に用いられている前述材料の防火処理が進まなければビル火災も起こり、最近では火熱による焼死よりも毒性ガスによって火災初期に倒されることがおおいといわれている。したがって木材質の防火についての重要性が真剣に考えられなければならぬことは論をまたない。

火災による被害を最小限度にいくとめるため、低廉簡単でかつ効果的な防火処理が最終目的となるが、ここではまずその基礎として木材防火のメカニズムをあきらかにすることを目的とした。すなわち、木材とその主要成分、ならびに防火処理をされたセルロースの熱分解の過程の追究、防火薬剤の有効性の判定とその試験方法の確立、各種防火薬剤で

* 北海道大学農学部林産学科 助教授 林学博士

** ガデリウス商会 (当時北海道大学農学部林産学科 学生)

*** 当時北海道大学農学部林産学科 学生

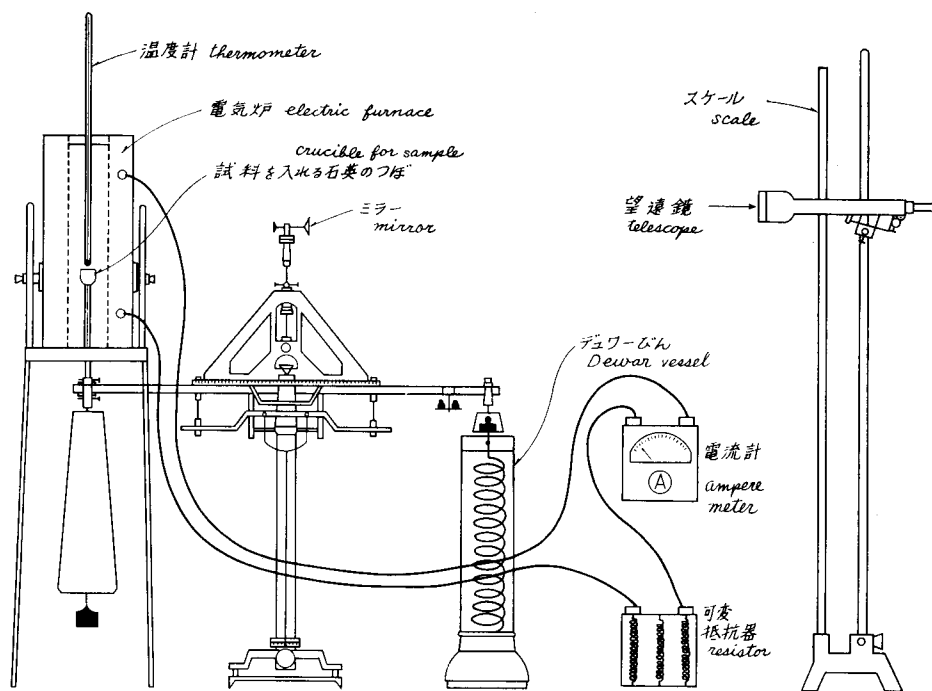
処理されたろ紙を熱分解したときに発生するガスの分析，それらにもとづく防火理論の解明を試みた。

熱分解ガスクロマトグラフ装置使用の便宜と援助を与えられた北海道大学理学部地質学鉱物学科の渡辺順氏に深く感謝する。

実験方法

I. 熱天秤による熱分解の過程の追究

試料が少量でも，それが加熱処理によってどのように重量減少してゆくかを連続的に観測できる上皿式熱天秤^{10,19)}を用いた。この原理は第1図のように天秤の左側に石英管をたて，この上に試料を入れた石英のつぼをのせ，電気炉の中に入れる。電気炉は電流計をみながら，可変抵抗器をうごかすことにより，一定の電流がニクロム線に流れ，試料を熱する。熱せられた試料は熱分解をおこし，揮発物がでてゆき重量が減少する。この重量減少は天秤の平衡を破り，試料側のさおが上方にかたむく。さおがかたむけば天秤の中央に垂直につけられたミラーがかたむき，そこに写されていたスケールの読みが変化する。このスケールの変化を望遠鏡を通して読み，そのときの温度を温度計で読む。そして，あらか



第1図 上皿式熱天秤

Fig. 1. Thermobalance

じめ測定しておいた0.1gの重量変化を与えたときのスケールの変化を基準として、重量減少率を計算し、試料の熱分解状態を知る。今回の実験にあたり、電気炉の上半部と可変抵抗器を除き、装置全体を、ビニール布を用いて被覆し風の影響をふせいだ。

実験 A) 加熱速度の影響をみるため、4アンペアと6アンペアの電流を流し、試料には東洋ろ紙 No.2 を幅1cm、長さ10cm前後で、重量0.1gのものを巻いて用いた。

実験 B) 試料の形態の影響をみるため、粉末状セルロース(市販クロマト用)と紙状セルロース(ろ紙)とを熱分解した。

実験 C) 木材とその主要成分とを熱分解して、その特徴を追究した。木粉には北大天塩演習林産のダケカンバ (*Betula Ermanii*)、セルロースとしては上記ろ紙、リグニンはダケカンバの硫酸リグニン、キシランは市販試薬を用いた。

実験 D) 防火薬剤を加えたときの熱分解の変化をみるため、10%濃度のリン酸水素二アンモニウムの溶液に浸したのち風乾にしたろ紙を用いた。薬剤添加率は29.7%であった。

II. 防火薬剤で処理した紙の燃焼試験

紙の燃焼試験の方法とか規格については、わが国では確立されていない。しかし米国においては標準法として TAPPI²⁵⁾法があり、この要点を述べると幅2.75インチ、長さ8.25インチ、(6.9×20.1cm)の試験紙を金枠で垂直にたて、1.5インチ(3.8cm)の都市ガス炎をあてる。このさい、ガスバーナーの上端と試験紙の下縁の距離は0.75インチ(1.9cm)とし、12秒後炎をひっこめて、残じん(燼)と焦げの高さ、または焦げの面積をはかるというものである。

この方法には若干の問題があるので、つぎのように改良した。

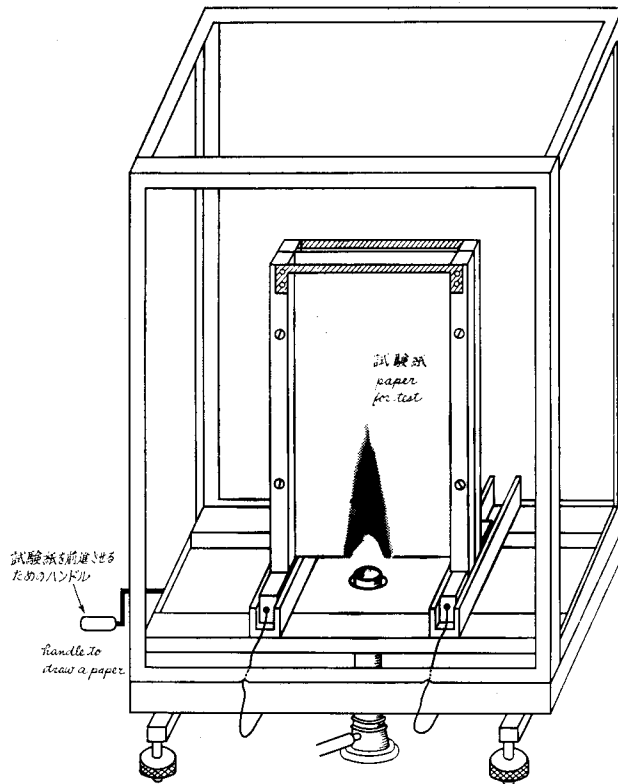
① 紙の大きさが、大きすぎて TAPPI 式標準シートマシンで抄いた紙を試験できないので、6×13cmにあらためた。これであると1枚の手抄紙から2枚の試験片をとることができる。

② ガス炎の高さが大きすぎ、変動が激しいので約半分の2cmとし、そのうち1cmが紙にあたるようにした。

③ 周囲に起される風によって炎が、よくゆらぐので、古い天秤の箱を利用して、まわりからの風を防いだ。なお、天井はあけておいて燃焼ガスは上部に逃げられるようにした。

④ 第2図の左手のハンドルを廻すことによって、箱の後方にあった試験片が木製のレールの上をすべって前進し、あらかじめ高さ2cmに調節してある炎のまっすぐ上にくるようにした。

⑤ 焦げの高さは、どこまでかということはなかなか判定がむずかしいので、燃焼前後の重量差から重量減少率を算出することにより、防火薬剤の効力を判定することとした。



第2図 紙の燃焼試験装置

Fig. 2. Combustion apparatus for paper

試料は東洋ろ紙 No. 2, 直径 18 cm から 6×13 cm の試験片をきりとり, 化学天秤で重量を測定した。つぎに各種防火薬剤の適当な濃度の溶液を調製し, シャーレ中でろ紙を 6 分間浸した。数枚を一しょに浸したので, シャーレを手でゆるやかに動かし, ろ紙と薬液とが十分に接触するようにした。

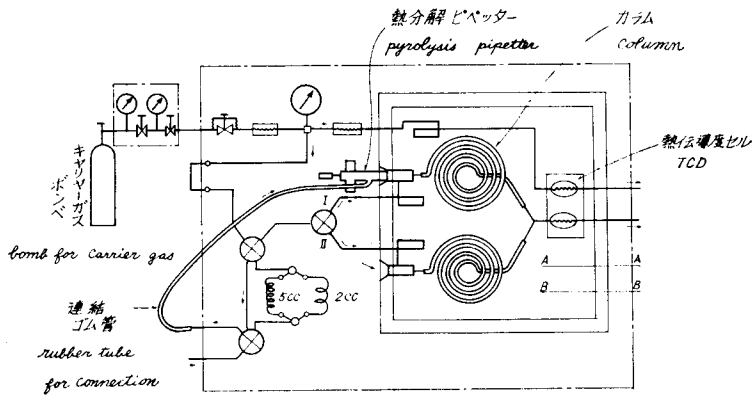
防火薬剤としてはリン酸のエステルとして効果があるとされているリン酸トリメチル・リン酸トリエチル・リン酸トリフェニル・リン酸トリクレシルの 4 種¹⁶⁾, 最近, 京都大学の木材研究所の石原, 満久⁹⁾ が繊維板の防火薬剤として著効があるとしている塩化パラフィン, また先年 Forest Products Journal にパーティクルボードによく効くとシラキューヌ大学の ARSENAULT³⁾ が発表したジシアンジアミド (略称 D:P), さらに米国木材保存協会 (AWPA) の規格に採用されているパイレソートとミナリス^{16,18)}, 最後に古来きわめて効果があるとされているリン酸水素二アンモニウム^{16,18)} の計 9 種を用いた。

目標とした添加率は 30, 15, 7% の 3 種であり, 1 回の燃焼実験に原則として 5 枚ずつの試験片を用い, 薬品添加率と重量減少率の関係, 試験片に防火効力を与えうる限界点

を追究した。

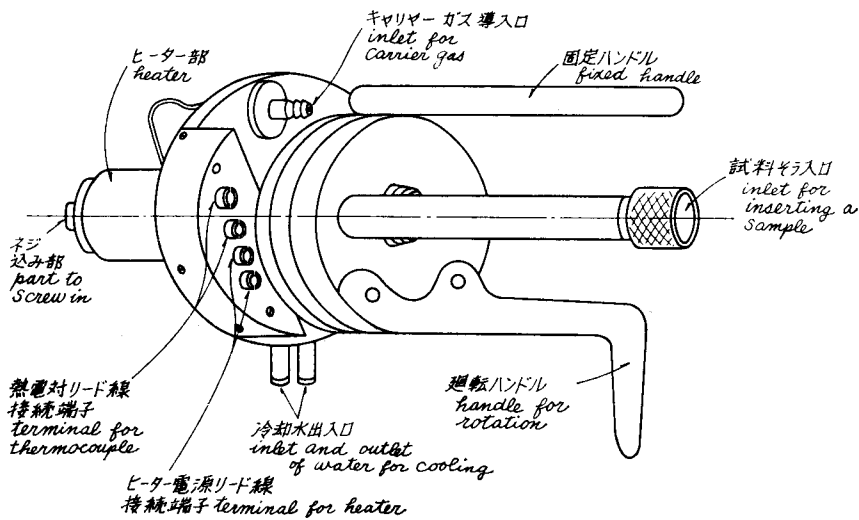
III. 熱分解ガスクロマトグラフィーによる発生ガスの分析

柳本ガスクロマトグラフ GCG-220 型に同社製の熱分解ピペッターをとりつけて使用した。第3図がそのときの略図で、キャリアーガスのヘリウムをガスサンプラーの出口から一たん外に出して、熱分解ピペッターの側管から送りこむように、肉厚のゴム管で連結した。熱分解ピペッターの外観は第4図のようで、左側の部分をガスクロマトグラフ本体にネジこむ。つぎに冷却水出入口をゴム管で水道とつなぐ。これはヒーター部の熱がピペ



第3図 ガスクロマトグラフ (柳本 GCG-220 型) に熱分解ピペッターを取付けたところ

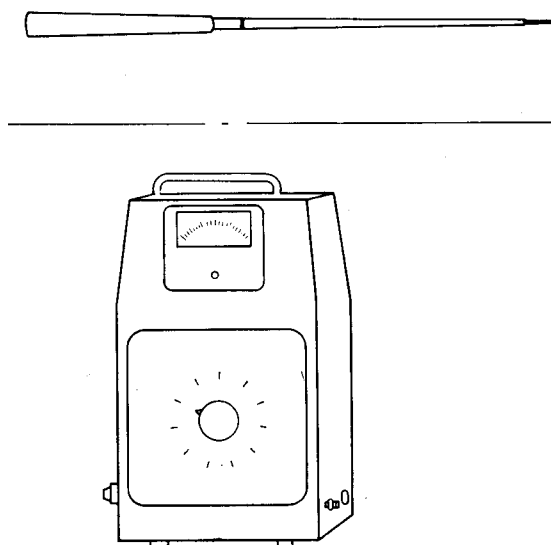
Fig. 3. Gas chromatograph with a pyrolysis pipetter



第4図 熱分解ピペッターの外観

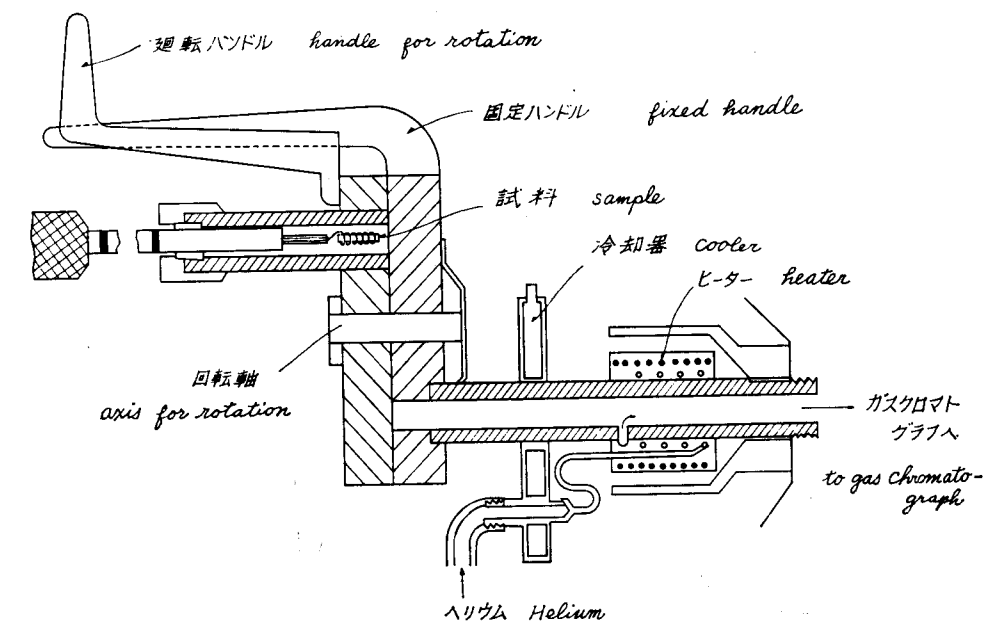
Fig. 4. Pyrolysis pipetter (exterior)

ヒーターの前面にある重要な摺り合せ部に用いているテフロンを傷めないようにするためである。ヒーターの温度測定のための熱電対リード線とヒーター電源リード線をさしこむ。第5図は熱分解ピペッターの温度制御のためのスライダックとパイロメーター(クロメル-アルメル)を一しょに組みこんだものである。第5図の上部は試料そう(挿)入棒の全形を示してあり、使用説明書²⁶⁾によれば、ガラス毛细管のなかに試料をはかりとり、このそう入棒の先にさしこむことになっている。しかし今回の実験のばあいは、試料は防火薬剤を吸収している“ろ紙”で比重が小さいから、とうてい毛细管のなかにはかりとること



第5図 試料そう入棒(上)、熱分解ピペッター用のパイロメーターとスタイダック(下)

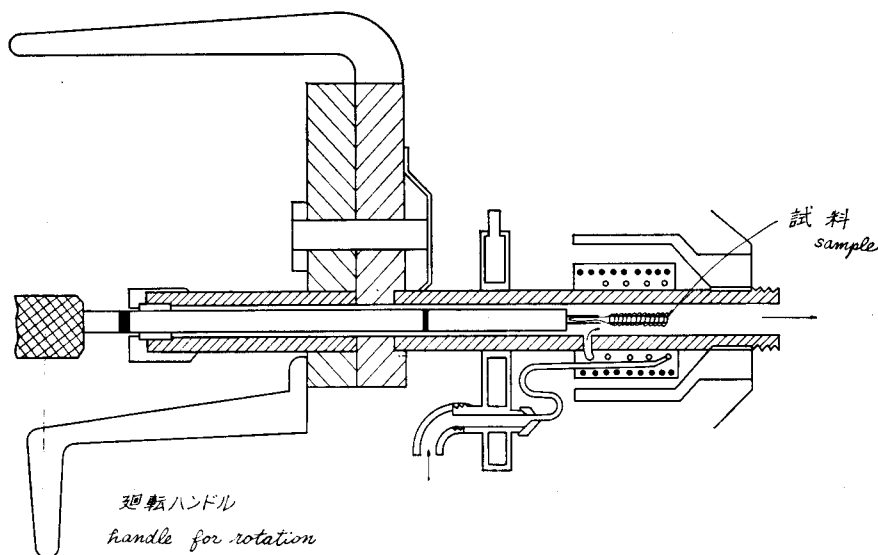
Fig. 5. Rod for inserting a sample (upper). Pyrometer and resistor (lower)



第6図 熱分解ピペッター断面図(前段階)

Fig. 6. Pyrolysis pipetter (cross section). Preliminary stage

はできなかつたし、700°Cで熱分解する場合、ガラスは溶解して使用することが不可能と判断された。そこで、細いニクロム線を適当な太さのガラス管にまきつけて、第6図のごとくコイルをつくり、このなかに試料をいれることとした。ふたの部分はコイルのまき方を小さくして、試料が外にとびだすのを防いだ。試料は前述の燃焼試験後のろ紙の上部の左右で、熱の影響をほとんどうけなかったと考えられるところから切りとった。その大きさは1×8mm程度であって、Mettlerのマイクロバランスで精秤した。この試料は1枚ないし数枚を前記コイルの中にピンセットでそう(挿)入し、第6図のように熱分解ピペッターの中に入れ、試料棒そう入口のネジを指でしめてゆき、最終段階までいってからすこし戻して、わずかのすき間をつくった。つぎに固定ハンドルをにぎり、もう一方の手で廻転ハンドルをにぎり、時計方向にまわしきると第7図のようになってガスクロマトグラフの方に通ずるようになる。この瞬間“プツ”という音とともに、ガスクロマトグラフ中を1kgの圧力で流れているキャリアガスのヘリウムが、熱分解ピペッターの入口に近い半分の部分にあった空気を装置外に追いだすから、すかさず前記ネジを急速にしめてゆく。いったんさがったクロマトグラフの内部圧もふたたび上昇してゆく。追いだされなかった空気のピークが数分後にチャート紙にあらわれるから、そのあつとすぐ、試料そう入棒をおし入れ、試料がちようどヒーターの中央部に位置するようにする。熱分解がただちに開始され、ヘリウムガスにのつた各種熱分解ガスは活性炭の2mのカラムによって分離され、熱伝導度デテクター(TCD)によって検出され、チャートに記録された。



第7図 熱分解ピペッター断面図(後段階)

Fig. 7. Pyrolysis pipetter (cross section). Pyrolysis stage

実験条件はつぎのようであった。

1. 固 定 相: 活性炭 2 m
2. キャリヤーガス: ヘリウム (He)
3. 流 速: 120 cc/分
4. カ ラ ム 温 度: 170°C
5. 圧 力: 1.0 kg/cm²
6. レコーダー感度: 2 mV フルスケール
7. ブリッジ電流: 110 mA
8. チャートスピード: 40 mm/分

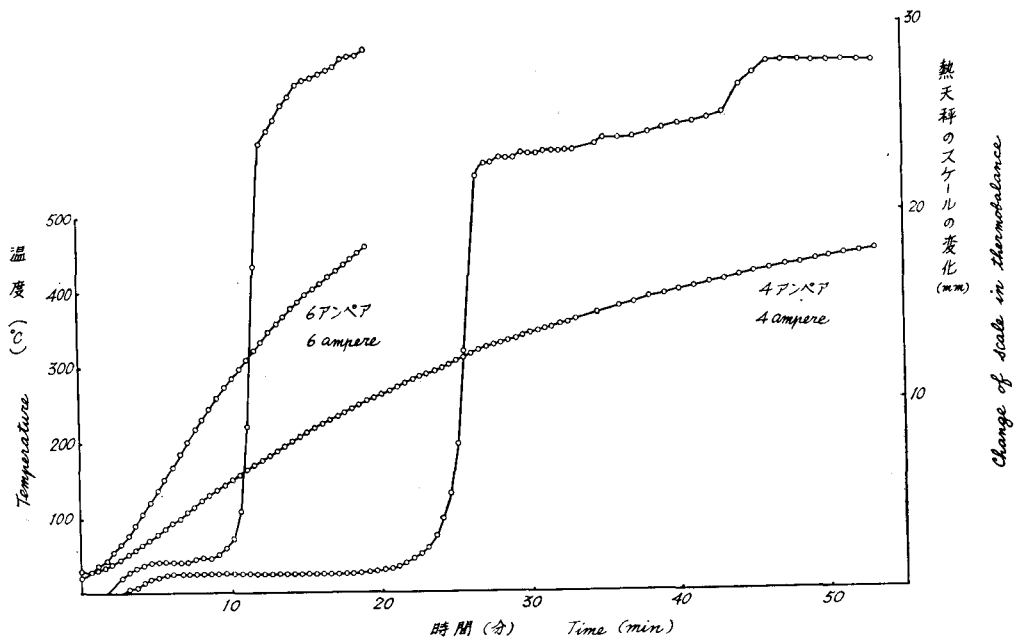
結 果 と 考 察

I. 熱天秤による熱分解の過程の追究

実験 A) 加熱速度の影響

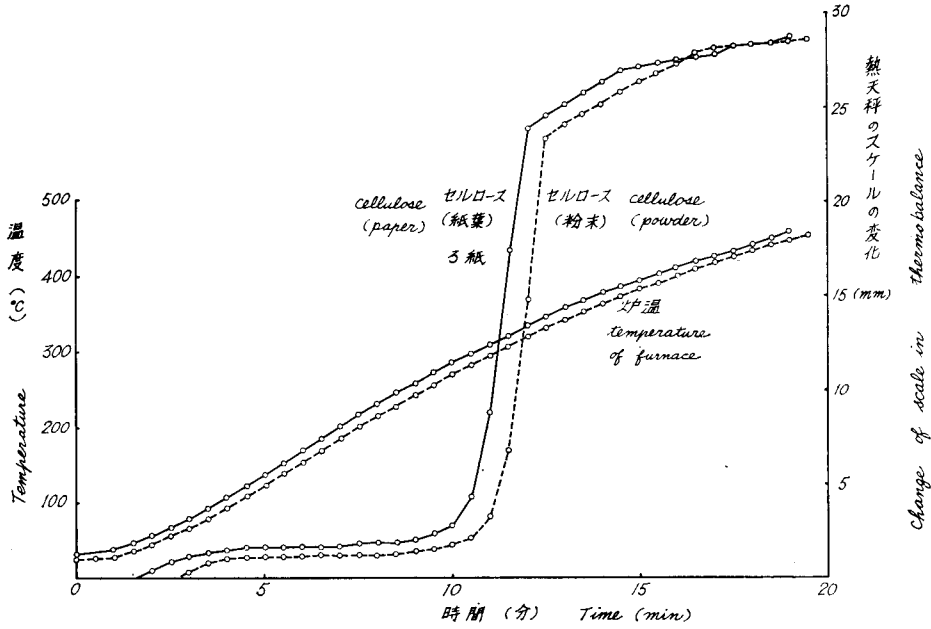
これは第8図のごとくであって、ほとんど差は認められなかった。したがって以後の実験には6アンペアの電流を流すこととした。これにより1回の実験は約20分で終了する。

実験 B) 試料の形態の相違の影響



第8図 加熱速度がセルロースの熱分解におよぼす影響

Fig. 8. Effect of heat-speed on the pyrolysis of cellulose



第9図 試料の形態が熱分解におよぼす影響
 Fig. 9. Effect of sample-shape on the pyrolysis

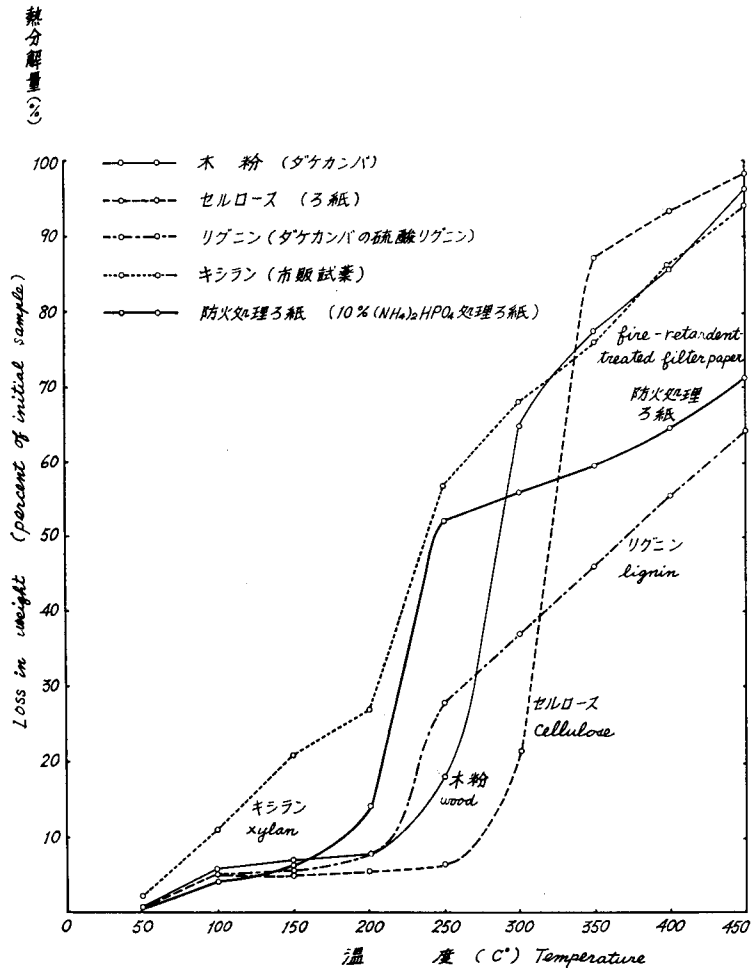
これは第9図のようであり、試料が粉末であろうと、紙葉 (strip) であろうと、ほとんど差は認められなかった。したがって今後は試料の形態をあまり気にすることなく実験をすすめることとした。

実験 C) 木材とその主要成分の熱分解

これは第10図のようであり、キシランが最初からかなり早い速度で熱分解をはじめ、200°Cをすぎると急速に分解がすすんだ。リグニンは210°Cを若干すぎたところから急速に分解するが、250°Cをすぎると分解速度はおそくなり、最終温度の450°Cにおいても3分の1以上の36%を残存した。セルロースは熱にたいして、もっとも強い抵抗力を示し、260°Cくらいまではほとんど分解せず、その後、短時間で一気に90%ちかくまで分解し、その後じょじょに減少した。木材は上記三成分の平均をとったような形で熱分解が進行した。これを越智らの報告¹⁷⁾とくらべると、本報告の熱分解速度はある程度おくれ、リグニンの最終段階における残存量が異なっているが、全体の傾向は似ていた。これは加熱速度の相違 (越智らは1°C/min, 本実験は22°C/min) などによるものであろう。

実験 D) 防火薬剤のリン酸水素二アンモニウムを添加したろ紙の熱分解

これは第10図のように150°Cをすぎたところから熱分解がはじまり、200°Cをすぎると急速に進行し、250°Cではほとんど停止し、あとはじょじょに減少して、最終の段階でも29%を残し、色は黒くはなっているが紙葉の形態をそのまま保って、かなり硬い。防火



第10図 木材とその主要成分ならびに防火処理されたろ紙の熱重量分析

Fig. 10. Thermogravimetric analysis of wood, its main components and fire-retardant treated paper

処理をすることによって熱分解開始が早まるという説¹⁶⁾と一致し、セルロースとくらべて約100°Cも早くなっているが、最終残存量ではいちじるしい相違を示し、防火薬剤の効果をよく示している。

II. 防火薬剤で処理した紙の焼燃実験

実験結果は第1表のようであり、これをまとめたものが第2表である。また、これをグラフに図示したものが第11図である。これによると、有機薬剤のリン酸エステル類は、ほとんど効果のないことがわかる。また、塩化パラフィンは中程度に効果を示し、D:P、パイレスート、ミナリスは著効があり、その限界点(燃焼・不燃焼の限界となる薬

第1表 各種防火薬剤で浸漬処理をした紙の燃焼試験結果 (%)

Table 1. Combustion test of filter paper treated with various fire-retardant

防火薬剤名 fire-retardant	溶媒 solvent	処理液濃度 concentration of the solution	薬剤添加率 addition of retardant	燃焼試験後の 重量減少率 loss in weight after combustion
リン酸トリメチル trimethyl phosphate	メタノール methanol	10	5.6	65.4
		60	32.7	68.4
リン酸トリエチル triethyl phosphate	メタノール methanol	10	7.8	66.5
		40	40.3	48.1
リン酸トリフェニル triphenyl phosphate	メタノール methanol	17	33.9	62.3
			33.5	62.4
リン酸トリクレシル tricresyl phosphate	メタノール methanol	10	19.6	70.3
			20.6	72.8
		14	25.5	67.5
			25.1	70.9
塩化パラフィン (Cl 70%) 32 g 十三酸化アンチモン 3 g chlorinated paraffin + antimony trioxide	トリクロロエチレン trichloroethylene	4	19.0	44.1
			19.7	43.5
			19.0	44.7
			16.5	57.9
		8	19.6	50.6
			28.7	17.5
			26.3	17.8
			29.2	16.6
			28.2	18.2
			23.7	17.7
D:P ジシアンジアミド 11.6 g + リン酸 13.5 g dicyan-diamide + phosphoric acid	水 water	2.6	5.0	37.9
			5.0	11.2
			4.8	44.6
			4.7	22.1
			6.7	8.3
	水 water	3	6.6	10.2
			6.4	7.4
			6.4	8.9
			6.5	8.3
			11.9	7.3
水 water	5	11.8	6.8	
		11.5	8.4	
		11.4	6.2	
		11.7	5.9	
		11.7	5.9	
バイレソート Pyresote	水 water	2.3	5.8	53.9
			6.1	53.7
			6.0	13.5
			6.0	52.0
			6.0	52.9

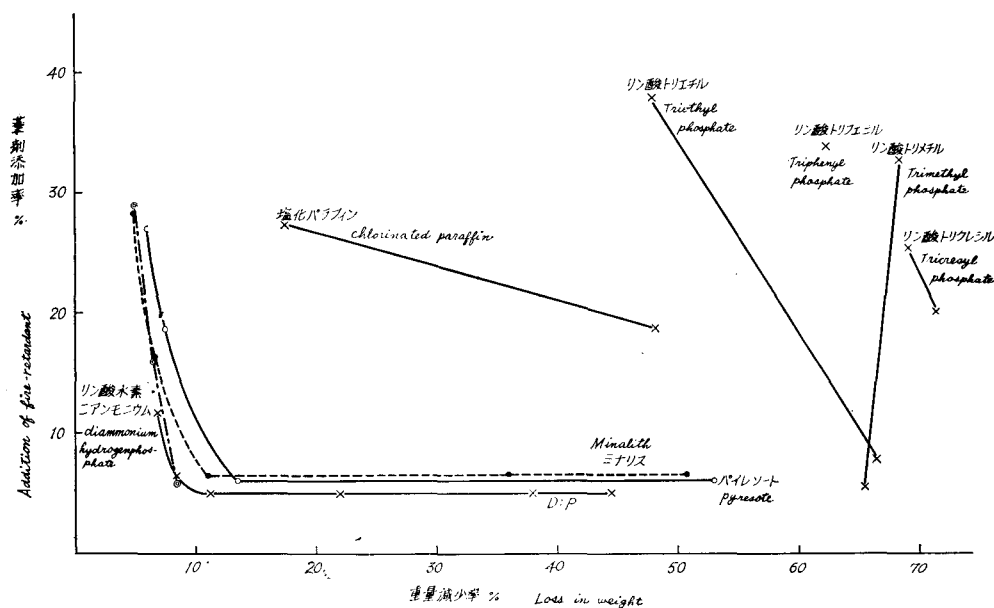
第1表 つづき

防火薬剤名 fire-retardant	溶媒 solvent	処理液濃度 concentration of the solution	薬剤添加率 addition of retardant	燃焼試験後の 重量減少率 loss in weight after combustion
パイレスート Pyresote	水 water	6	17.6	7.2
			18.2	7.7
			18.3	8.0
			18.2	7.0
			18.9	7.6
	水 water	10	27.2	5.8
			27.1	6.2
			26.8	5.9
			26.8	5.8
			27.3	5.9
ミナリス Minalith	水 water	2.6	6.4	10.8
			6.2	50.7
			6.5	35.9
			6.5	11.0
			6.4	11.1
	水 water	6	16.5	6.0
			15.9	6.4
			16.3	6.2
			16.4	7.3
			16.2	7.4
リン酸水素二アンモニウム diammonium hydrogenphosphate	水 water	12	28.1	5.3
			27.8	4.7
			28.5	4.8
			28.3	4.9
			28.8	4.7
	水 water	2.3	5.7	8.6
			5.8	7.6
			5.6	8.5
			5.9	8.7
			5.9	9.0
水 water	6	15.9	6.9	
		15.0	6.8	
		16.6	5.9	
		16.1	6.8	
		16.3	6.5	
		29.3	5.3	
		28.5	4.9	
29.1	4.8			
30.7	5.0			

第2表 各種防火薬剤で浸漬処理をしたる紙の燃焼試験結果 (%)

Table 2. Combustion test of filter paper treated with various fire-retardant

防火薬剤 fire-retardant	目標とした 添加率	添加率 addition of retardant	重量減少率 loss in weight
リン酸トリメチル trimethyl phosphate	7	5.6	65.4
	15		
	30	32.7	68.4
リン酸トリエチル triethyl phosphate	7	7.8	66.5
	15		
	30	40.3	48.1
リン酸トリフェニル triphenyl phosphate	7		
	15		
	30	33.7	62.4
リン酸トリクレシル tricresyl phosphate	7		
	15	20.1	71.6
	30	25.3	69.2
塩化パラフィン chlorinated paraffin	7		
	15	18.8	48.2
	30	27.2	17.6
ジシアンジアミド dicyan-diamide	7	6.5	8.6
	15	11.7	6.9
	30		
パイレスート Pyresote	7	6.0	53.1
	15	18.2	7.5
	30	27.0	5.9
ミナリス Minalith	7	6.4	11.0
	15	16.3	6.7
	30	28.3	4.9
リン酸水素二アンモニウム diammonium hydrogenphosphate	7	5.8	8.5
	15	16.0	6.6
	30	29.4	5.0



第11図 ろ紙への防火薬剤添加率と燃焼試験後の重量減少率

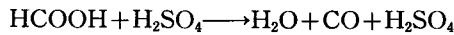
Fig. 11. Relation of addition of fire-retardant to loss in weight after the combustion test

品添加率)は、それぞれ、5, 6, 6.5% ぐらいであった。リン酸水素二アンモニウムもよく効き、5.6%の添加率でも効果のあることが確かめられているが、その限界点はまだ求められていない。

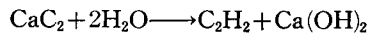
III. 熱分解ガスクロマトグラフィーによる発生ガスの分析

結果は第12図から第34図までと第3表と第4表である。クロマトグラムは水素、空気、一酸化炭素、メタン、炭酸ガス、水、エチレン、エタンの順におおむね8個があらわれた。実験条件と発生ガスの同定は諸文献^{1,5,13,14,15,21,22)}を参照にし、都市ガスを試料として最適分析条件を確定するとともに、諸ガスをつぎのように発生させて、保持時間からピークの同定をおこなった。

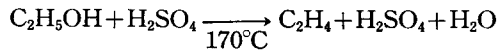
- ① 一酸化炭素²⁰⁾……蟻酸を濃硫酸で脱水した。



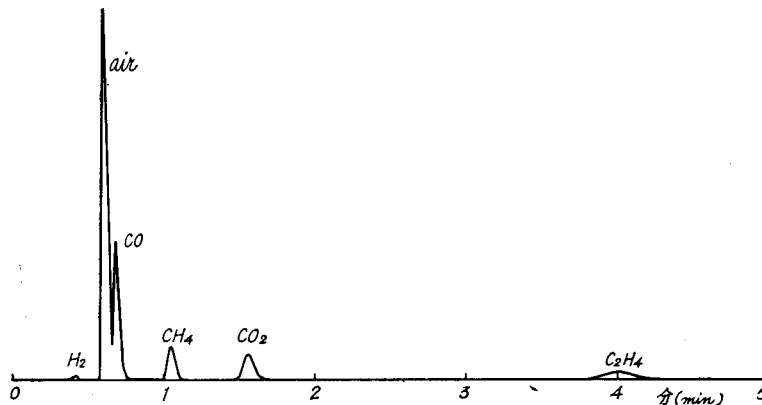
- ② アセチレン²⁰⁾……カーバイトと水から発生させる。



- ③ エチレン²⁰⁾……エチルアルコールを濃硫酸で脱水した。



またメタン⁸⁾は酢酸ナトリウムをカセイソーダとともに加熱する下記の方法で、製造することを試みたが成功せず、文献^{1,15,21,22)}にもとづき前後のガスの位置関係からそのピークを推定した。

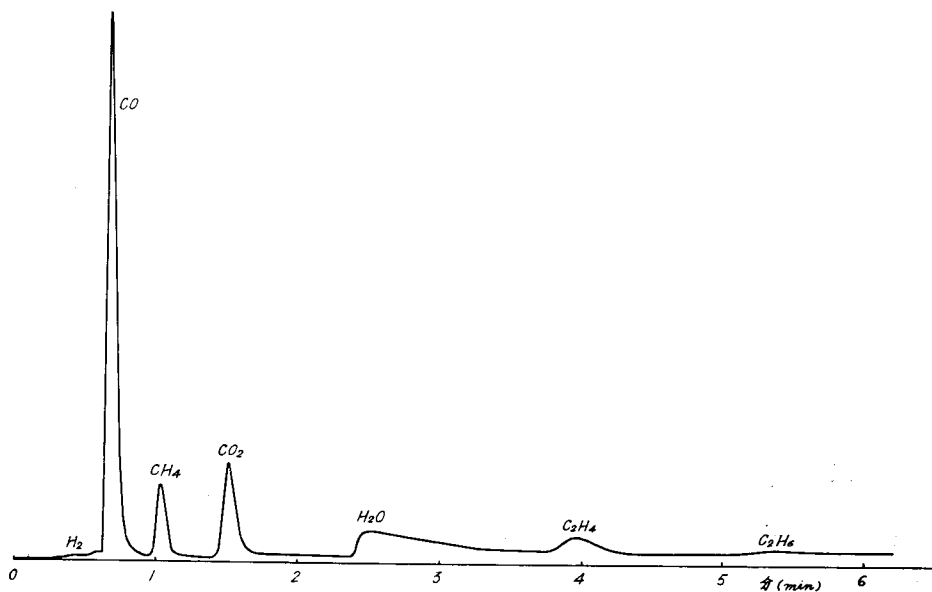


第12図 都市ガス (0.5 cc) の分析

カラム; 活性炭, 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム 120 cc/分

Fig. 12. Chromatogram of town gas.

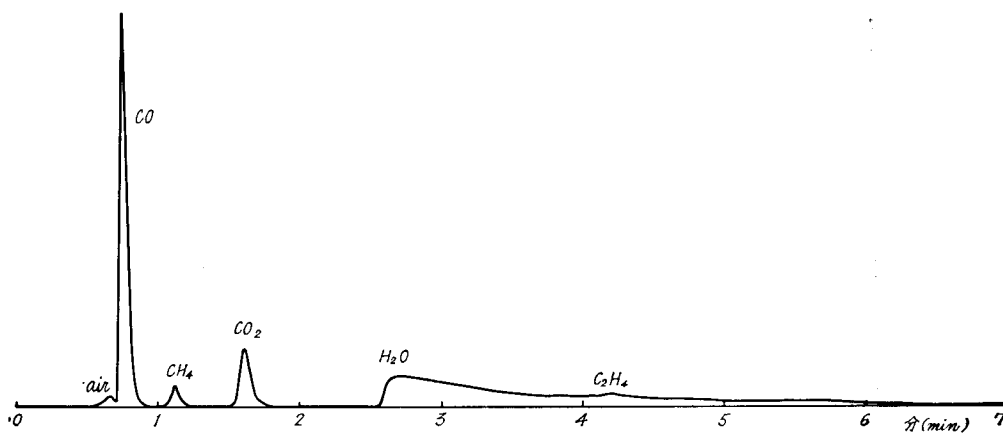
column; active carbon 2.0 m, 170°C carrier; He 120 cc/min



第13図 ろ紙 (1.511 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析

カラム: 活性炭, 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム 120 cc/分

Fig. 13. Chromatogram of volatiles from filter paper pyrolyzed at 700°C



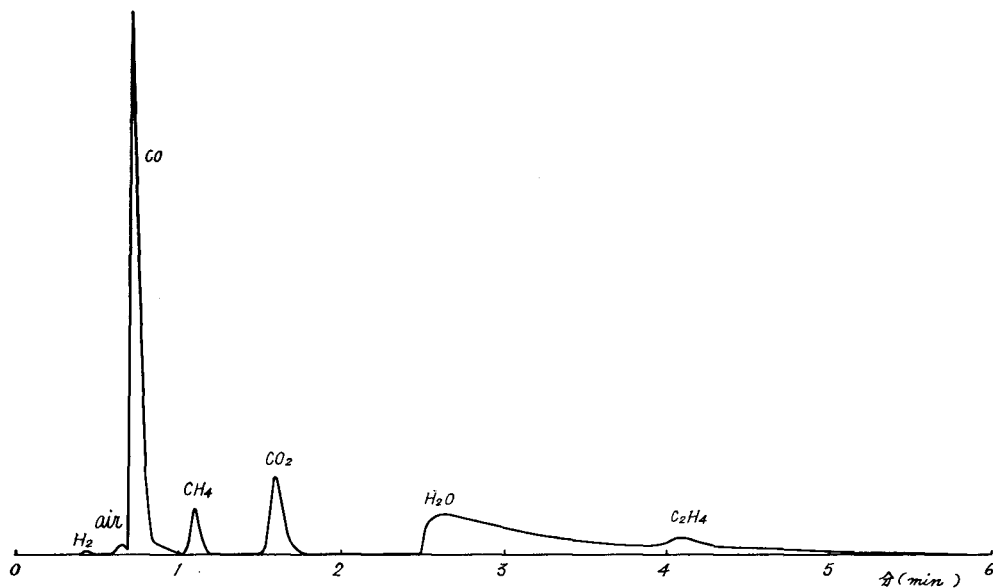
第14図 ろ紙 (2.020 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析

カラム; 活性炭, 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

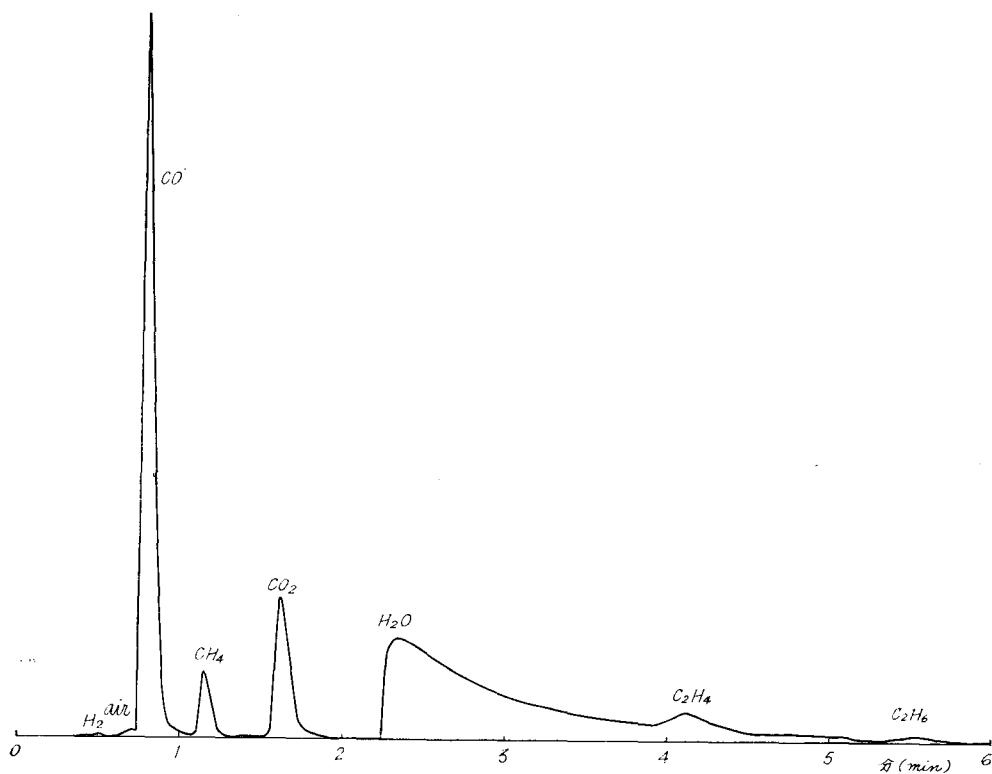
Fig. 14. Chromatogram of volatiles from filter paper pyrolyzed at 700°C

なお、アセチレンは前記ガスにより保持時間を決定したが、都市ガスにもまた本実験のガスにもこのアセチレンは認められなかった。

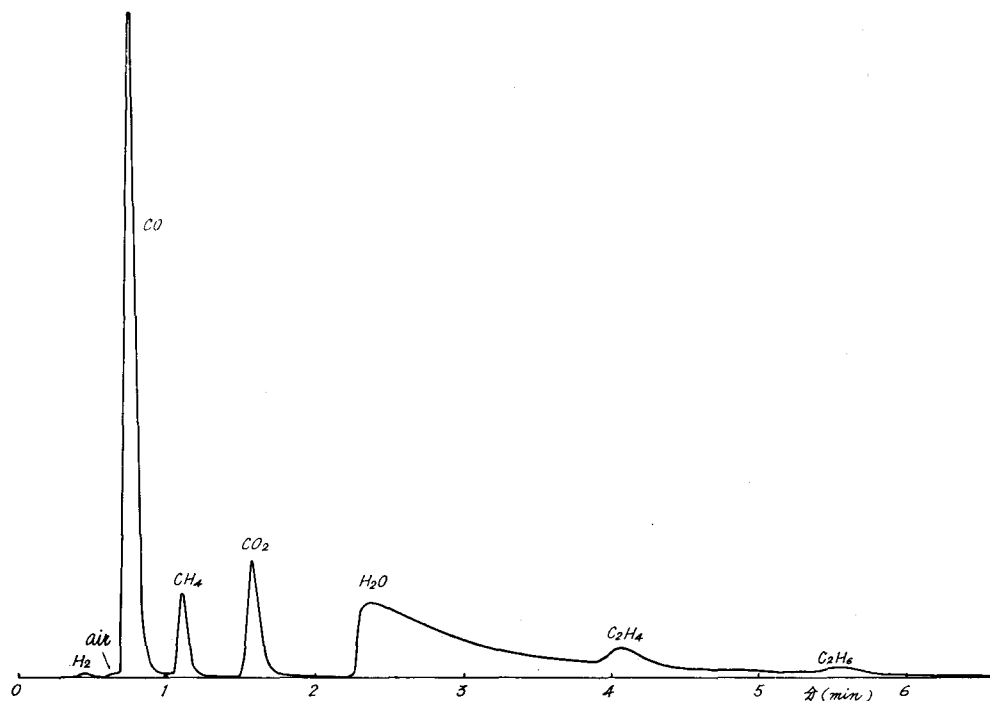
クロマトグラムは半紙にうつし、はさみでそのピークをそれぞれきりとり、微量天秤で重量測定をおこなった。また別に数枚の 10 cm 平方の半紙をきりとり重量測定をおこな



第15図 ろ紙 (1.763 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析
 カラム; 活性炭, 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム
 Fig. 15. Chromatogram of volatiles from filter paper pyrolyzed at 700°C



第16図 ろ紙 (4.551 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析
 カラム; 活性炭, 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム
 Fig. 16. Chromatogram of volatiles from filter paper pyrolyzed at 700°C

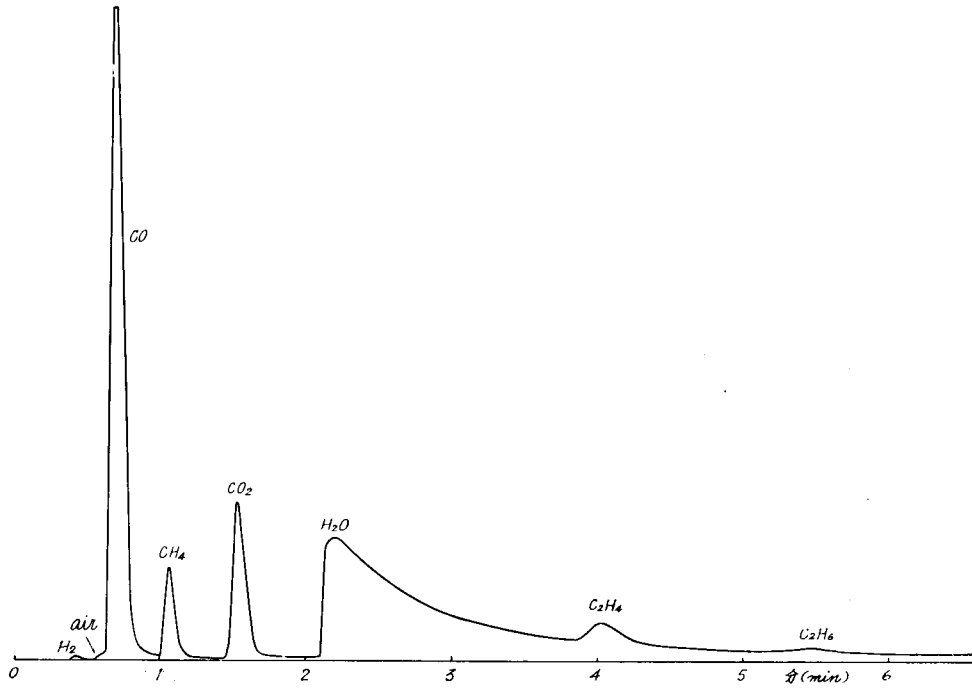


第17図 ろ紙 (4.664 mg) を700°Cで熱分解したとき発生したガスの分析
 カラム; 活性炭, 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

Fig. 17. Chromatogram of volatiles from filter paper pyrolyzed at 700°C

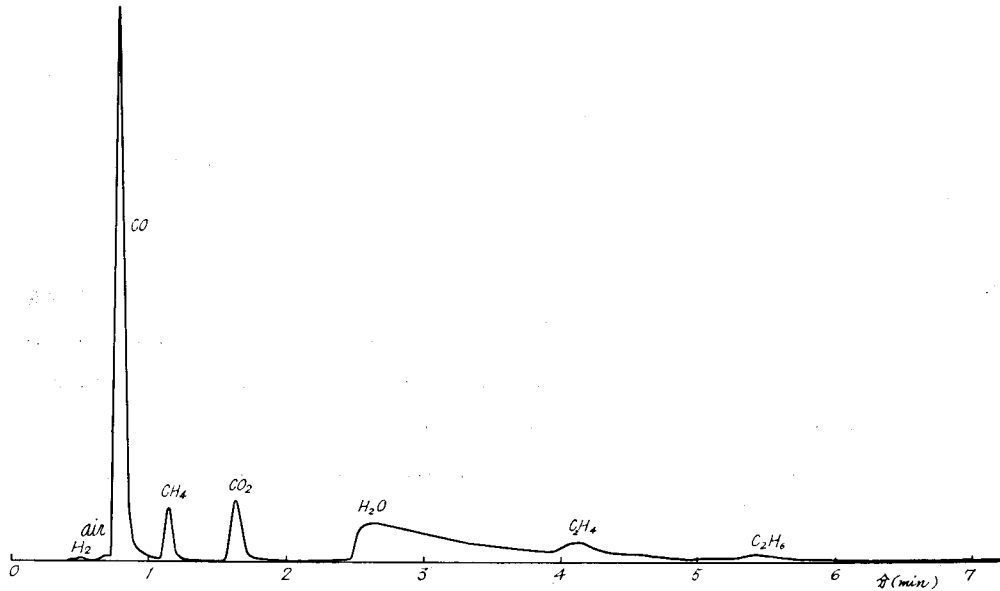
い、単位面積あたりの重量を算出しておいて、それからおのおののピーク面積を算出した。また防火処理をしたろ紙の薬品添加率がわかっているから、この数字を用いて、ろ紙1 mgあたりの面積を算出したものが第3表である。また各種類ごとに平均値をだして、まとめたのが第4表である。

第3表によるとデータのばらつきはかなりあるが、平均値のほうの第4表からみるとその傾向をはっきり読みとることができる。これによると、防火効力のある薬剤で処理をしたろ紙ほど一酸化炭素をはじめとする可燃性ガスがすくないことが認められた。すなわち無処理ろ紙で約200 mm²であった一酸化炭素が、あまりきかない薬品群のリン酸トリフェニル・リン酸トリクレシルとほとんどおなじであり、よく効くジシアンジアミド(D:P)とミナリスでは約半分となり、おなじくよく効く薬品群のパイレスート、リン酸水素二アンモニウムでは約3分の1となることがわかる。これは現実の火災において、火熱によってよりも発生する有毒ガスによって、人命がうしなわれるといわれていることからみて、これらのデータは興味ふかい。また、効力のある薬品ほど他の可燃性ガスも減少させる傾向のあることは確かで、水素、メタン、エチレン、エタンなどを減少させ、あるいは全く消



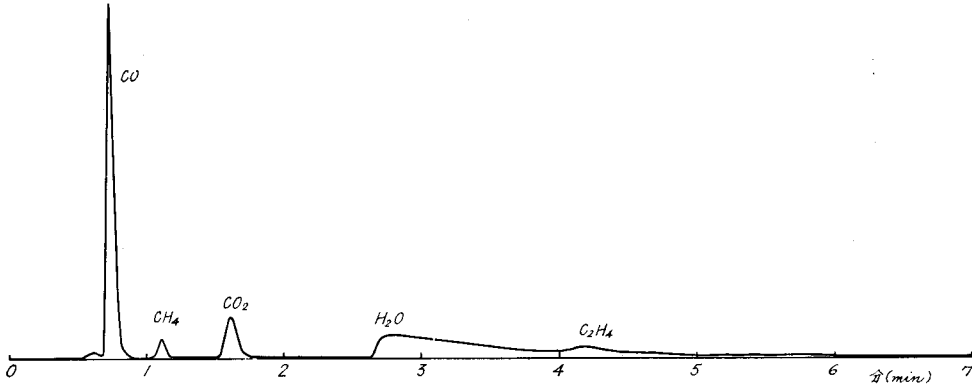
第18図 ろ紙 (3.221 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析
カラム; 活性炭, 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

Fig. 18. Chromatogram of volatiles from filter paper pyrolyzed at 700°C

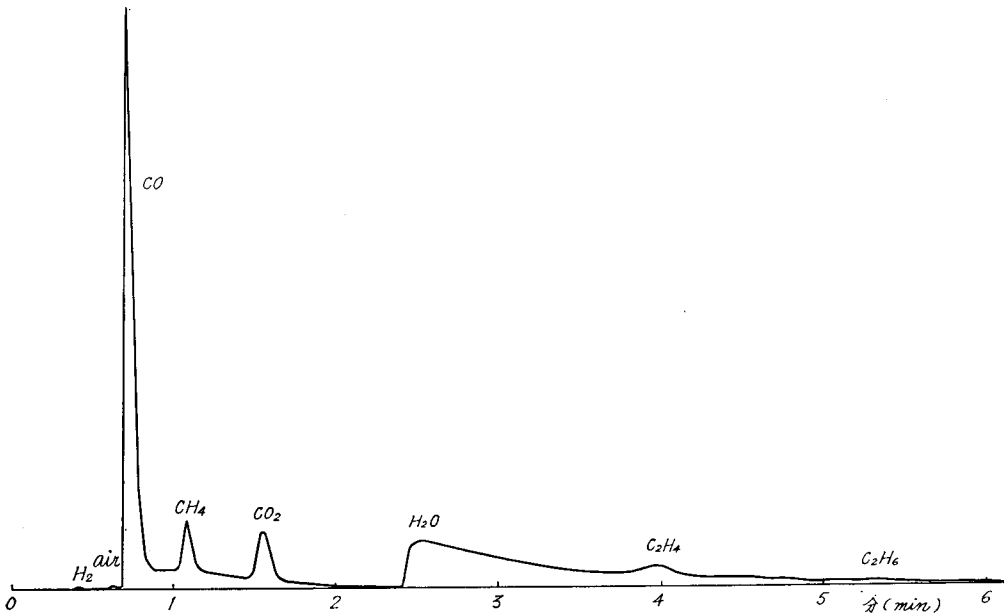


第19図 ろ紙 (1.803 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析
カラム; 活性炭, 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

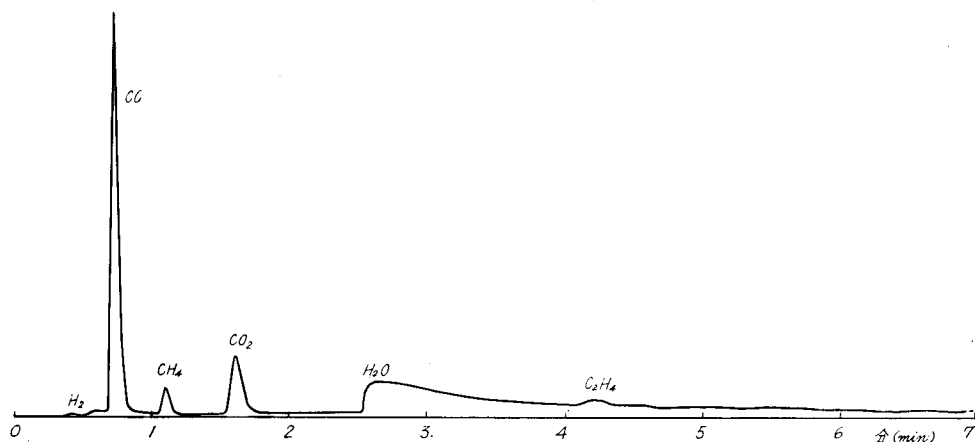
Fig. 19. Chromatogram of volatiles from filter paper pyrolyzed at 700°C



第 20 図 リン酸トリフェニルで処理したろ紙 (2.325 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析
 上記薬品添加率 33.5% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム
Fig. 20. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with triphenyl phosphate

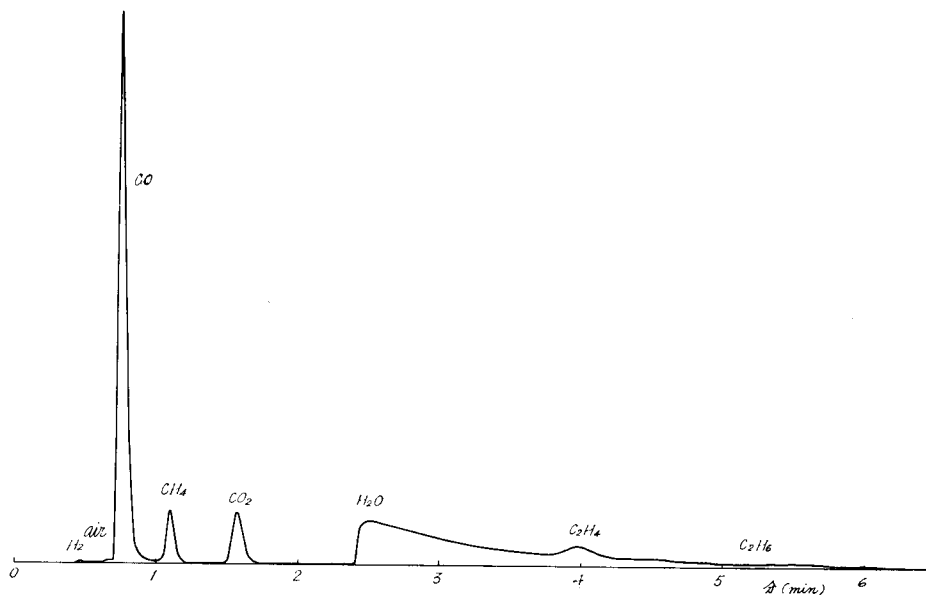


第 21 図 リン酸トリフェニルで処理したろ紙 (2.455 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析
 上記薬品添加率 33.5% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム
Fig. 21. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with triphenyl phosphate



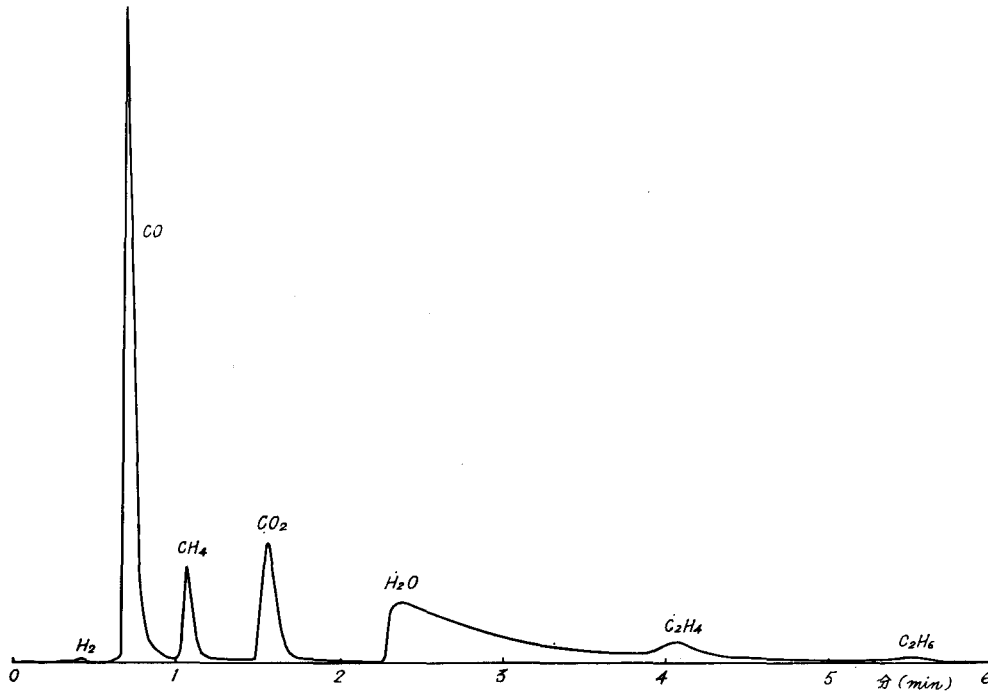
第22図 リン酸トリクレシルで処理したろ紙 (2.275 mg) を 700°C で
熱分解したとき発生したガスの分析
上記薬品添加率 25.7% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

Fig. 22. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter
paper treated with tricresyl phosphate



第23図 リン酸トリクレシルで処理したろ紙 (2.535 mg) を 700°C で
熱分解したとき発生したガスの分析
上記薬品添加率 25.7% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

Fig. 23. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter
paper treated with tricresyl phosphate



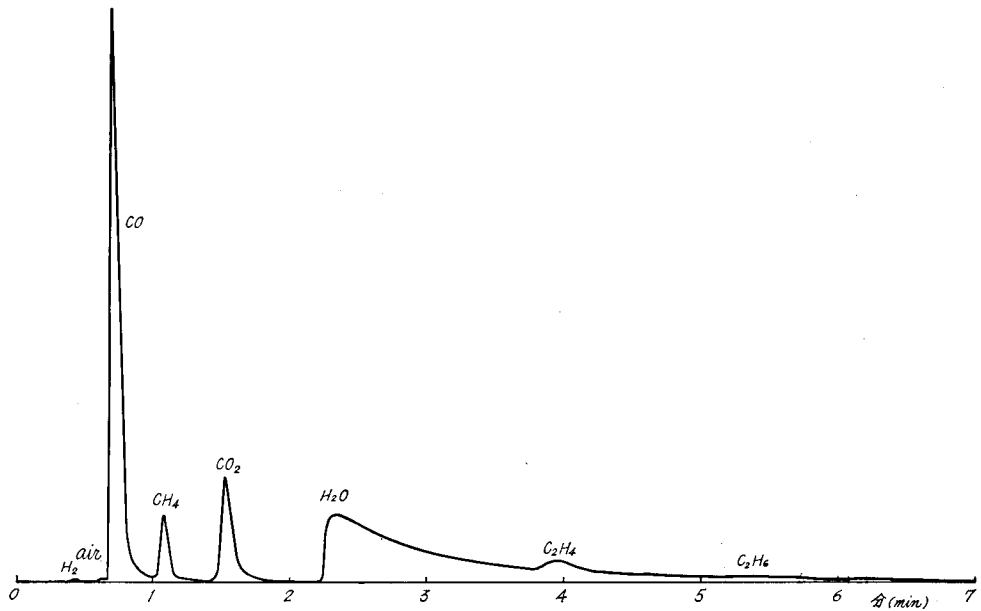
第 24 図 塩化パラフィンと三酸化アンチモンで処理したろ紙 (2.322 mg) を
700°C で熱分解したとき発生したガスの分析
カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

Fig. 24. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with chlorinated paraffin

減させることがわかった。このなかで特異なのは塩化パラフィンで、ろ紙を用いる燃焼試験では中程度に効力を示したが、有毒ガスの一酸化炭素をむしろ増大させ、また可燃ガスであるメタン・エチレン・エタンなども増大させることが認められた。

また水を見ると、無処理ろ紙の 237 mm² はあまりきかない薬品のリン酸トリフェニルとリン酸トリクレシルではほとんど変化なく、中程度に効力を示した塩化パラフィンでは約 1.5 倍となり、よく効いた薬品群のうち、ジシアンジアミド (D:P)・バイレソートでは約 2 倍なり、おなじくミナリス・リン酸水素二アンモニウムでは約 3 倍となった。実際の火災において、水をこのように多く発生させることはきわめて有効なことはいうまでもない。

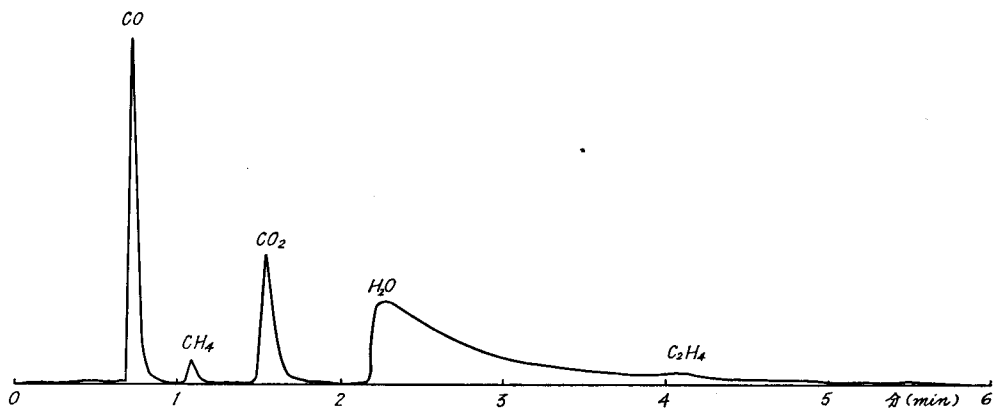
前掲の第 11 図に示した各種防火薬剤で処理したろ紙の燃焼試験の結果と、この発生ガスの分析結果とを比較すると、



第25図 塩化パラフィンと三酸化アンチモンで処理したろ紙 (2.701 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析

上記薬品添加率 29.2% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

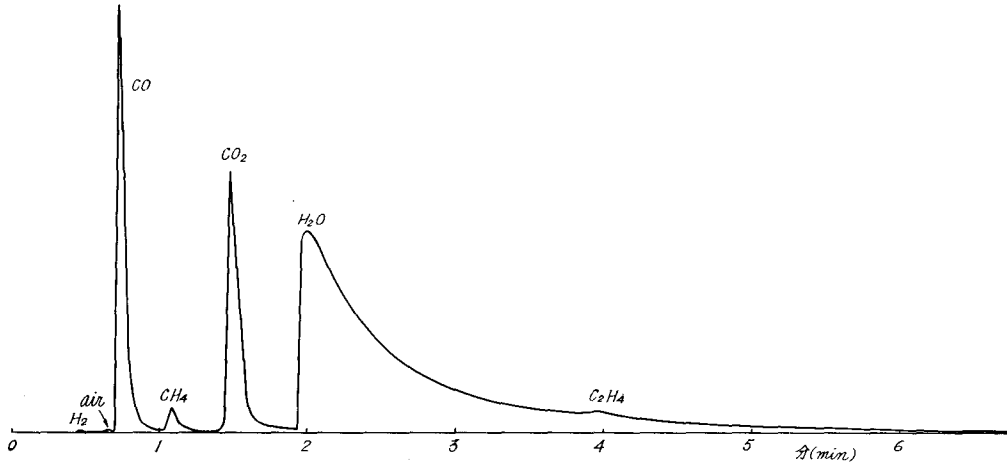
Fig. 25. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with chlorinated paraffin



第26図 ジンアンジアミドとリン酸で処理したろ紙 (1.800 mg) を 700°C で熱分解したときに発生したガスの分析

上記薬品添加率 11.9% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

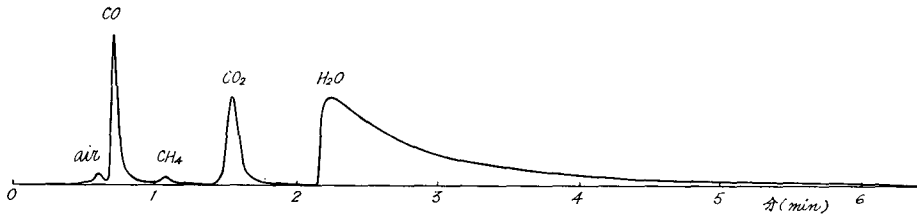
Fig. 26. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with dicyan-diamide



第 27 図 ジシアンジアミドとリン酸で処理したろ紙 (3.370 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析

上記薬品添加率 11.9% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

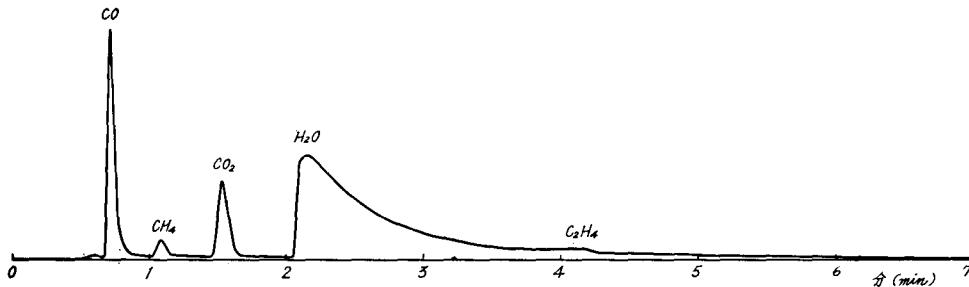
Fig. 27. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with dicyan-diamide



第 28 図 パイレソートで処理したろ紙 (2.036 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析

上記薬品添加率 26.8% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

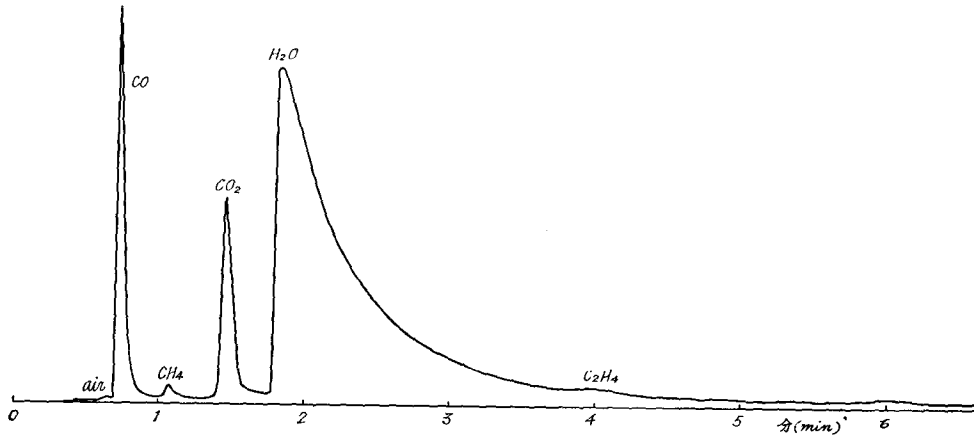
Fig. 28. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with Pyresote



第 29 図 ミナリスで処理したろ紙 (2.146 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析

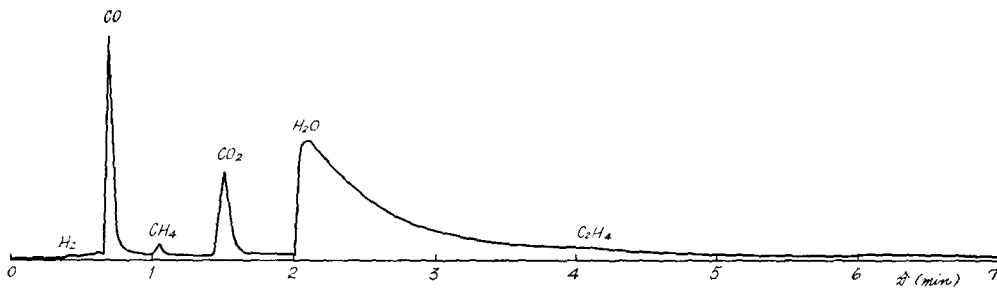
前記薬品添加率 28.5% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

Fig. 29. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with Minalith



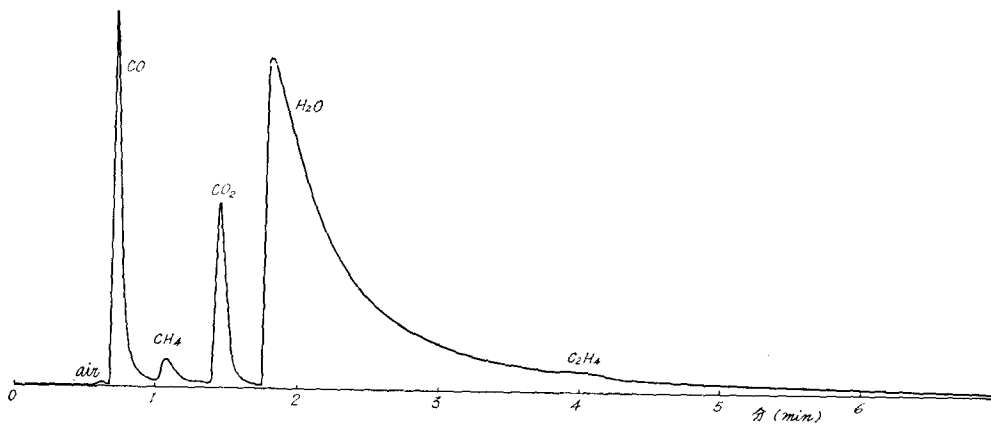
第30図 ミナリシで処理したろ紙 (4.397 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析
上記薬品添加率 28.5% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

Fig. 30. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with Minalith



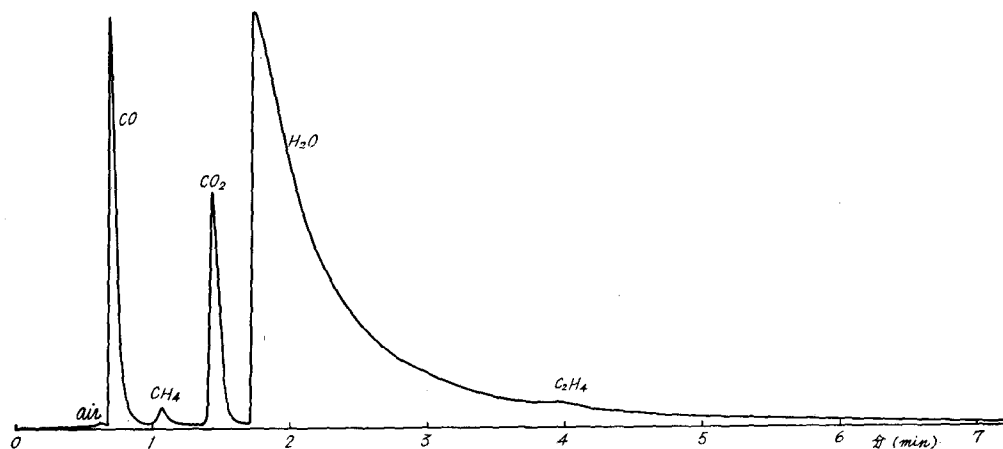
第31図 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ で処理したろ紙 (2.236 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析
薬品添加率 25.3% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

Fig. 31. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with diammonium hydrogenphosphate



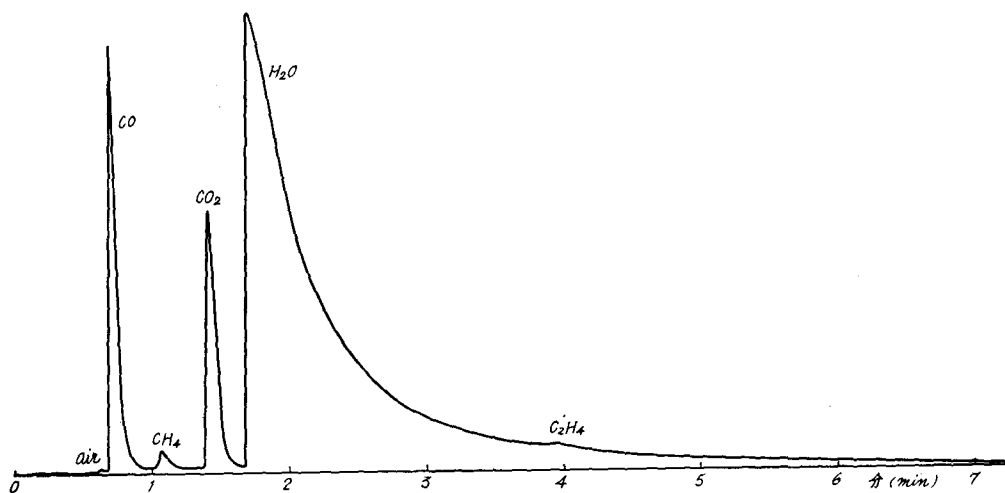
第32図 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ で処理したろ紙 (4.100 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析
上記薬品添加率 25.3% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C

Fig. 32. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with diammonium hydrogenphosphate



第 33 図 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ で処理したろ紙 (5.208 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析
 上記薬品添加率 25.3% カラム; 活性炭 2.0 m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

Fig. 33. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with diammonium hydrogenphosphate



第 34 図 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ で処理したろ紙 (5.677 mg) を 700°C で熱分解したとき発生したガスの分析
 上記薬品添加率 25.3% カラム; 活性炭 2.0m, 170°C キャリヤー; ヘリウム

Fig. 34. Chromatogram of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with diammonium hydrogenphosphate

第3表 防火薬剤で処理したろ紙を熱分解*したときの発生ガス量
 Table 3. Relative volume of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with various fire-retardant

試料 Sample		(mm ² /mg)**								試料重量 (mg)
		H ₂ 水素	air 空気	CO 一酸化炭素	CH ₄ メタン	CO ₂ 炭酸ガス	H ₂ O 水	C ₂ H ₄ エチレン	C ₂ H ₆ エタン	
ろ紙 filter paper (control)	①	trace	2	266	45	70	171	27	4	1.511
	②	0	6	127	9	32	188	6	0	2.020
	③	1	4	193	20	46	213	21	0	1.763
	④	trace	1	128	11	33	238	8	2	4.551
	⑤	1	1	175	17	36	286	14	3	4.664
	⑥	1	1	211	22	44	271	17	3	3.221
	⑦	1	2	253	23	39	292	18	6	1.803
リン酸トリフェニル 33.5% 添加ろ紙 triphenyl phosphate	⑧	0	5	131	9	31	162	7	0	2.325
	⑨	1	1	251	24	25	265	14	4	2.455
リン酸トリクレシル 25.7% 添加ろ紙 tricresyl phosphate	⑩	trace	6	146	14	39	228	9	0	2.275
	⑪	1	1	205	15	29	269	13	trace	2.535
塩化パラフィンと三酸化 アンチモン29.2% 添加ろ紙 chlorinated paraffin	⑫	trace	0	238	32	64	268	20	9	2.322
	⑬	2	2	237	24	59	381	14	6	2.701
ジシアンジアミドとリン酸 11.9% 添加ろ紙 dicyan-diamide	⑭	0	2	107	12	72	398	10	0	1.800
	⑮	trace	1	93	7	88	558	4	0	3.370
パイレスート26.8% 添加ろ紙 Pyresote	⑯	trace	8	74	7	66	498	0	0	2.036
ミナリス 28.5% 添加ろ紙 Minalith	⑰	0	2	90	13	51	535	5	0	2.146
	⑱	0	1	101	10	59	763	2	0	4.397
リン酸水素二アンモニウム 25.3% 添加ろ紙 diammonium hydrogenphosphate	⑲	trace	2	75	5	48	484	8	0	2.236
	⑳	0	2	86	4	81	719	3	0	4.100
	㉑	0	1	73	4	57	763	3	0	5.208
	㉒	0	1	70	4	59	786	2	0	5.677

* 熱分解温度は700°C

** ろ紙1mgあたりのクロマトグラム上の面積 (mm²)……添加薬剤を除いて算出した

第4表 防火薬剤で処理したろ紙を熱分解*したときの発生ガス量
 Table 4. Relative volume of volatiles from pyrolyzed filter paper treated with various fire-retardant (mm²/mg)**

試料 Sample	H ₂ 水素	air 空気	CO 一酸化炭素	CH ₄ メタン	CO ₂ 炭酸ガス	H ₂ O 水	C ₂ H ₄ エチレン	C ₂ H ₆ エタン
ろ紙 filter paper (control)	1	2	197	21	42	237	15	2
リン酸トリフェニル33.5% 添加ろ紙 triphenyl phosphate	1	3	191	17	28	214	11	2
リン酸トリクレシル25.7% 添加ろ紙 triclesyl phosphate	1	4	176	15	34	249	11	0
塩化パラフィンと三酸化アンチモン 29.2% 添加ろ紙 chlorinated paraffin	1	1	238	28	62	325	17	8
ジシアンジアミドとリン酸11.9% 添加ろ紙 dicyan-diamide	0	2	100	10	80	478	7	0
パイレソート26.8% 添加ろ紙 Pyresote	trace	8	74	7	66	498	0	0
ミナリス28.5% 添加ろ紙 Minalith	0	2	96	12	55	649	4	0
リン酸水素二アンモニウム25.3% 添加ろ紙 diammonium hydrogenphosphate	0	2	76	4	60	686	4	0

* 熱分解温度は700°C

** ろ紙1 mgあたりのクロマトグラム上の面積 (mm²)……添加薬剤を除いて算出した

	水の量	COの量
無処理ろ紙 (コントロール)	1	1
よく効かない薬品 {		
リン酸トリフェニル	1	1
リン酸トリクレシル	1	1
中程度に効く薬品…塩化パラフィン	1.5	1.2
よく効く薬品 {		
ジシアンジアミド (D:P)	2	0.5
パイレソート	2	0.4
ミナリス	3	0.5
リン酸水素二アンモニウム	3	0.4

となつて、ガスクロマトグラムからは一酸化炭素と水の量が、防火効力を判定するための良いインディケータとなる。一酸化炭素の場合は、塩化パラフィンのような例外もあるから、水の量がもっとも良いと考えられる。

以上のことについては森本・阿部・斎藤が木材保存ハンドブック¹⁶⁾中に「木材質の燃焼に際して、防火薬剤で処理したものは、水、炭酸ガスの生成量を増大して一酸化炭素、炭化水素の生成量を減少させるほか、防火薬剤の多くは、それ自身の分解によって、アンモニア、炭酸ガス、水、ハロゲン化水素、亜硫酸ガスなどの不燃気体を生成し、これが可燃性ガスを希釈することによつても防火効果をあげることになる」と述べていることとほとんど一致する。

なお、いま引用したようにアンモニアなどの不燃気体を生ずることが防火理論の一部になっており、本報告における4種類の有効薬品のうち、パイレスート・ミナリス・リン酸水素二アンモニウムの3種にアンモニアが含まれているので、このガスの定量を目ざし、同じガスクロマトグラム上に捕捉できることを期待してつぎの実験をおこなった。

a) 市販アンモニア水のはいったびんの上部の気体0.5 ccをガスクロマトグラフ(カラムは活性炭2 m)に注入したところ、空気の位置にのみピークを示した。

b) 空気0.5 ccを同上に注入したところ、空気の位置は同じであるが、そのピーク面積は前実験よりかなり大きかった。したがってアンモニアは活性炭カラムに吸着されていると考えるべきである。

c) アンモニアの分析にはトリエタノールアミンがよい²⁴⁾とされているので、この0.7 mのカラムをつくり、a)とおなじく市販アンモニア水の上にある気体1 ccをとって、室温で注入したところ、空気とアンモニアのピークがはっきりとみとめられた。このアンモニアのなだらかな左右対称の山の形はネスラーの試薬で確認された。

d) つぎにリン酸水素二アンモニウムで処理したろ紙(薬品添加率25.3%)を熱分解ピペッターで一きよにガス化してガスクロマトグラフ中に送りこんだところ、一つの鋭いピークしかえられず、これは無機ガスの集合したものと確認され、c)で認めた位置にアンモニアのピークは見られなかった。またネスラーの試薬を入れた試薬管中にガスクロマトグラフから排出されたガスを導いてアンモニアの検出を試みたが、ほんの僅かに認められるだけであった。この実験は再三にわたってくりかえし、試料の量も4.689, 12.616, 4.513, 9.258, 12.463, 14.208 mgと、普通の熱分解のときよりも多めに用いたが、結局、アンモニアのピークは認めることはできなかった。

e) つぎにリン酸水素二アンモニウムの白色結晶4.301 mgを白金板の毛細管にはかりとり、おなじく700°Cで熱分解したところ、あきらかにアンモニアのかなり大きい、ゆるやかな形のピークがあらわれ、ネスラーの試薬にはきわめて顕著な反応がみられ、褐色の大量の沈澱が生成された。

以上の結果を要約すると、リン酸水素二アンモニウムを熱分解すると、あきらかに理論どおり、不燃性のガスのアンモニアが大量に発生する。しかしリン酸水素二アンモニウムに浸漬後、風乾にしたろ紙を熱分解するとアンモニアはほとんど発生しない。これはいままでの防火理論にも反するもので、アンモニアは活性炭にきわめて強く吸着されるからろ紙が炭化し、これに吸着されるとも考えてみたが、「リン酸水素二アンモニウムは155°Cでアンモニアを放ってリン酸二水素アンモニウムとなり、216°C以上でアンモニアと水を放ってメタリン酸アンモニウムに変化する」¹¹⁾とされており、いくら同薬品処理のろ紙の熱分解が早まるとはいえ、155°Cでは炭化しないから、この考えもかなり無理があろう。結

局アンモニアがろ紙にきわめて強固に結合されているか、ほかのガスに変化したとも考えられるが、その機構については今後研究の予定である。

摘 要

木材防火の研究の基礎として、I) 木材とその主要成分の熱分解の過程、ならび防火薬剤で処理されたろ紙の熱分解の過程を追跡した。II) 防火薬剤の効果を試験するため、ろ紙に各種薬剤を浸漬付着させて、実際の燃焼試験をおこなった。このさい、燃焼試験方法・装置などについて工夫をおこなった。III) 木材防火理論の裏付けと、ガスが実際の火災において、人命に多大の影響を与えるとされていることからガスの分析をおこなった。その結果

1) キンラン・リグニン・セルロースの順に熱分解を開始するが、リグニンは最終的にかなり熱に強く、450°Cで36%を残存した。木材は三大成分の平均をいくような形で熱分解した。

2) リン酸水素二アンモニウムのような防火薬剤を添加したとき、熱分解開始温度は260°Cから160°Cへと100°Cほど早まるが、最終的には29%ほどを残存し、見たところも紙の原形を強固にとどめていた。

3) リン酸エステルの4種は効果はほとんどなく、塩化パラフィンは中程度、D:P、ペイレスート、ミナリス、リン酸水素二アンモニウムは著効を示した。有効な薬剤の最小添加率は5.0~6.5%程度であった。

4) 紙の燃焼試験装置としてはガラスで周囲をかこって風の影響をふせぎ、遠隔操作によって試験紙をバーナー炎の上部に移動させる方法を工夫し、紙の大きさを6×13 cm、ガス炎の高さを2 cm とすることによって、ほぼ安定した試験のできることを認めた。

5) 熱分解ガスクロマトグラフィーによって、防火処理したろ紙の発生ガスを分析し効果のある薬剤ほど可燃性ガスを減少させ、水を増大させることが明らかとなった。このインディケーターとしては一酸化炭素と水が良いが、一酸化炭素には例外もあるので、水の方が一そうよい。

6) リン酸水素二アンモニウムで処理をしたろ紙の熱分解ガス中にはアンモニアがほとんど認められず、この機構については今後の研究にまわりたい。

文 献

- 1) 雨宮良三：ガスクロマトグラフィー，共立出版 (1961).
- 2) 荒木 峻：ガスクロマトグラフィー，東京化学同人 (1963).
- 3) ARSENAULT, R. D.: Forest Products Journal, 14, 5 (1964).
- 4) EICKNER, H. W.: Forest Products Journal, 12, 4 (1962).
- 5) ETTRE, K. and VÁRADI, F.: Analytical Chemistry, 34, 752 (1962).
- 6) 福田耕一：高分子, 13, 470 (1964).

- 7) 北海道新聞社：北海道新聞11月11日号(1966).
- 8) 井上敏等：理化学辞典，岩波書店(1964).
- 9) 石原茂久・満久崇麿：木材研究，No. 34, 156(1965).
- 10) 石丸三郎：化学実験学第一部，分析化学 II, 95, 河出書房(1942).
- 11) 化学大辞典編集委員会：化学大辞典，9, 802, 共立出版(1962).
- 12) 木下正雄・清水定吉：東京工大学報，4, 631(1935).
- 13) 倉敷宏通：化学の領域，18, 399(1964).
- 14) LEHMANN, F. A. and BRAUER, G. M.: Analytical Chemistry, 33, 673(1961).
- 15) 日本分析化学会北海道支部：分析化学実験，334, 化学同人(1964).
- 16) 日本木材加工技術協会木材保存部会：木材保存ハンドブック，269, 昭晃堂(1961).
- 17) 越智主一郎・山崎潤三・角谷仙之助：工化，40, 455(1937).
- 18) 林業試験場：木材工業ハンドブック，687, 丸善(1964).
- 19) 斎藤平吉：熱天秤分析，技術書院(1962).
- 20) 坂元義男・入江 遠：総合化学，三共出版(1963).
- 21) 高宮信夫：ガスクロマトグラフィー，第4集，55, 南江堂(1962).
- 22) 武内次夫・高山雄二：入門ガスクロマトグラフィー，南江堂(1961).
- 23) TANG, W. K.: J. of Polymer Science: Part C. No. 6, 65(1964).
- 24) 津田恭介：有機分析，162, 産業図書(1965).
- 25) 訳文委員会：TAPPI-Standard 第2部，紙試験法，T 461 m-48, 訳文特集号23, 721(1959).
- 26) 柳本製作所：柳本ガスクロマトグラフ熱分解ピペッター使用説明書(1961).

Summary

As the fundamental study on fire-retardation of wood, I) wood and its three main components were pyrolyzed and analyzed by a thermobalance. II) To examine the effect of fire-retardants, filter papers soaked in those solutions were dried and burned. The combustion method and the apparatus were devised. III) To contribute to the theory on fire-retardation of wood, gas which hurts human life was analyzed.

The results are as follows:

1) Xylan, lignin and cellulose began their degradation in this order, but lignin showed considerable resistance to heat, that is, it left 36% of its original weight at 450°C.

2) A filter paper treated with diammonium hydrogenphosphate began its pyrolysis at 160°C, but it left 29% and kept its original firm shape.

3) Trimethyl phosphate, triethyl phosphate, triphenyl phosphate and tricresyl phosphate showed little effect on fire-retardation. Chlorinated paraffin showed medium effect and D:P, Pyresote, Minalith and diammonium hydrogenphosphate showed high effect. Minimum addition of the effective chemicals ranged from 5.0 to 6.5%.

4) A combustion apparatus for paper was devised. It was surrounded by glass plates to prevent the wind. Test paper was drawn onto a town gas burner by distant operation. A stable examination was achieved when the size of paper was 6 cm by 13 cm and the flame length from burner was 2 cm.

5) Gas generated from filter paper treated with the chemicals was analyzed by a pyrolysis-gas-chromatograph. It was obvious that the effective chemicals caused the decrease of combustible gas and the increase of water.

6) Ammonia in the gas from the pyrolyzed paper treated with diammonium hydrogenphosphate was little observed.