木質材料の難燃化機構についての考察*

布 村 昭 夫**

Studies on Mechanism of the Fire-Retardance of Wood Materials

by

Akio NUNOMURA

(Hokkaido Forest Products Research Institute, Asahikawa)

1 はじめに

近年、建築火災における人的災害が拡大化するにつれ、これらの原因の一つとなっている木質材料等内装材料の難燃化問題が、ここ数年来の建築基準法、JIS規格における防火性能試験法の改訂などにみられるように、ますます強い関心事になってきている。

一方、合板を始めパーティクルボード、繊維板などを基材とした木質プラスチック化粧材料(とくに薄物)は、いわゆる新建材として火災被害の大小と直接結びつけて考えられており、これら材料の難燃化処理製品の生産技術の確立が必要となってきた。

この木質材料の難燃化技術を確立するためには、まず、その難燃化機構を究明し、これを明確にする必要がある。このため、示差熱てんびん分析、ガスクロマトグラフィーなどを用い、難燃化薬剤による熱分解機構の変化を追求め、難燃化機構への考察を進めたので、これらを中心にその概要を総説的に述べてみたい。

2 木材の難燃化機構

木材はセルロースを主体にした多成分系の不均質な有機物の集合体である。したがって、木材の熱に対する物理化学的性質は、これら構成成分の熱変化とこれらの相互作用によって影響され、同時にその燃焼現象は固体表面の反応でありながらその内部では、熱伝達、熱分解、蒸発など多くの異なった物理化学的な前駆現象を伴っており、まさに不均一反応の集まりとみるべきである。

一方、木材の燃焼は常に段階的であり、その燃焼は先行する熱分解により生じた熱分解生成物のうち、低分子のものから空気中へ拡散し空気中の酸素の供給を受け、炎を伴う酸化分解(燃焼)をおこす。この発生熱により、再びつぎの分解、燃焼を連鎖的に繰り返して火焰伝ばする。木材の燃焼サイクルはこのように考え

図1 木材燃焼のサイクルと難燃化

られ、このうちのどこかの部分でこのサイクルを断つか、またはその流れを縮小することにより燃焼の開始を阻止し、難燃化の実をあげる(図1)。

今日の難燃化処理法が立脚する防災理論としては、¹⁾Browne が多くの報告を集大成したもののが一般的であり、これらは、(1) 熔融、発泡などの断熱被膜による木材表面への熱、酸素の供給を遮断する被覆効果、(2) 熱分解機構を変え可燃性タールの生成を小ならしめる化学効果、(3) 不燃性ガスを生成し木材からの可燃性ガスを希釈し燃焼濃度外とするか、ラジカル連鎖反応を中断させるなどのガス効果、(4) 熱分解生成物の燃焼に必要な熱エネルギーを吸収、拡散させ燃焼を抑制する熱効果、の4効果が提唱されている。このうち最も多くの報文にも取り上げられているのは、化学効果である。この効果は、簡単には防炎剤が触媒的に作用して木質物が引火または着火しない低温で分解を開始させ、しかも燃焼に不可欠の可燃性タールおよびガスの生成を減少させ、不燃性の水または炭化物

* 原稿受理 昭和48年7月18日

** 北海道立林産試験場 旭川市緑町

の生成を促進させることによる。したがって、防炎剤の作用とは、可燃性物質の生成を抑制するように熱分解の方向を変えるものであるということができ、とくにセルロースに関しては、可燃性物質の生成を抑制することによりその目的を達成すると Pascu²⁷⁾ および Madorsky³⁾ 等は提唱している。このような難燃化研究において、その効果を立証する手段として今日用いられているものには、熱てんびんによる熱重量分析とこれらの動力学的解析、示差熱分析による木材ならびに木材成分の吸熱、発熱温度、量の解析、⁵⁾⁶⁾ ガスクロマトグラフィ、⁷⁾ 赤外分光分析、質量分析などによる熱分解生成物の追跡などがある。これらの研究手法により木質物の熱分解機構、各種防火薬剤の燃焼阻止効果、特性などを解明しようとしたいくつかの研究がこれまでも行なわれてきている。われわれもこれらの研究に混じって、最終的に木質材料の難燃化処理に役立つことを目的としたいくつかの研究を進めてきている。このうちの2, 3の成果を紹介し考察を進めたい。

3 実験結果と考察

3・1 無処理木材の熱てんびん分析¹⁶⁾

木質物の難燃化の研究において、より優れた防炎剤、防火材料を開発し、建築材料としての木材の防火性能を向上させるためには、防炎剤の作用機能を確認する手段として、まずその根底となる無処理木材の熱重量変化を検討する必要がある。

実験に使用した装置はR社製自動記録式示差熱てんびんおよび同微分付加装置であり、この装置は示差熱分析と熱重量分析の同時測定が可能であるが、熱重量分析の場合、試料内部での熱変化を迅速に感知するためできるだけコンパクトに詰め込んだ方がよい示差熱測定と異なり、試料がふん囲気温度によく接し、かつ生成した熱分解ガスが速やかに気相中に拡散し酸化分解などを受けやすいような試料容器を必要とすることがわかったため、別々に測定をすすめた。

建築用材として比較的良好に使われる樹種から、シナノキ、マカンバ、ミズナラ、エゾマツ、ラワンの5樹

種の木粉(60~80メッシュ)を選び、空气中、真空中(10⁻¹mmHg 減圧下)、窒素中(流速 50 cc/min)で5℃/minの昇温速度により500℃までの昇温加熱分解を行なった。図2は、これらの1例としてシナノキの熱重量減少曲線を示した。

空気中での熱重量減少は、ほぼいずれの樹種も180~190℃が開始温度であり、シナノキ、マカンバ、ミズナラでは重量減少が20%程度となる250~260℃付近で一時的に重量減少速度が停滞するが、270~280℃から急激な重量減少が起り、290~300℃でピークを示し、約60%の重量減少に達する。310~320℃から一旦この激しい重量減少は停滞し比較的ゆるやかに重量減少が進み、400~420℃で再び炭化物への着火による急激な減少がおこり、少量の灰分を残し分解は終了する。

図3はマカンバの重量減少速度変化を示したものである。この図からマカンバも図2のシナノキと同じような熱重量変化をとったことが明らかであるが、同時

図3 各種ふん囲気下におけるマカンバの熱重量減少速度

に、ふん囲気によって熱分解にかなりの差異を生じていることがうかがえる。3者のうち、真空中では重量減少が最も低温より開始したが、これは熱分解生成物の沸点が低圧のふん囲気で降下するため、その生成物が容易に気相中に移行しやすく、かつ、同時に微量に存在する酸素により酸化分解を受けうる機会もあることによるとと思われる。一方、窒素中または空気中ではこの前者の影響を受けにくいため、真空中より遅れて熱分解が開始されるが、減量がピークに達する点には、真空中よりはるかに多量の酸素による酸化分解を受けうる空気が最も早く到達し、真空、窒素中では30~40℃遅れてピークに達する。難燃処理の被覆効果は断熱のほか、こうした表面の熱分解性の差も形となって現われるものと思われる。

Arrhenius の式より木材の熱分解が1次反応に従うとすれば、このときの活性化エネルギーを求める式として、次式が誘導される。

$$\ln\left(-\frac{dW/dt}{W}\right) = \ln K_0 - \frac{E}{RT}$$

図2 各種ふん囲気下におけるシナノキの熱重量減少曲線

図4 各種雰囲気下におけるラウンの熱分解の動力学

この左辺の値に 340℃までのラウンの熱重量変化速度(dW/dt)/ W を入れ、 $1/T$ に対しプロットしたものが図4である。この図からわかるように、窒素、真空中では4段階の分解が認められたが、空気中では3段階であり、この場合も相違を認めた。Tang¹³⁾は、減圧下でマツ木粉の熱てんびん分析を行ない、280～325℃、325～350℃の2段階の活性化エネルギーを求め 23, 54 kcal/mol の値を得ている。われわれがエゾマツ木粉の真空昇温熱分解により求めた値は、ほぼ同じ温度領域の 290～320℃、320～340℃では 14.3 および 45.8 kcal/mol であった。更に低温の 255～290℃、250℃以下では、16.9 および 19.6 kcal/mol であった。また、供試した5樹種間の値に大きな差異はなかった。

3・2 難燃処理木材の熱てんびん分析

無処理および燐安、硼酸、塩安含浸処理セルロース(東洋沔紙 No. 2)の熱重量減少曲線を図5に示す。この場合、シナノキ経木を供試したときに比べ薬剤効果が大きく現われた。これらのうち、塩安処理が最も初期の熱分解開始を早める効果を示したが、活発な熱分解を早める効果は、燐安、硼酸、塩安の順となり、いずれも無処理を上回った。活発な分解を終了したあとの残渣量もこの順となり、燐安処理が最も多く、つ

図5 無処理および各種薬剤処理セルロースの熱重量曲線

いで硼酸、塩安、無処理の順となり、燐安処理、350℃の残渣量は無処理のときの18.5%の2倍量である39.5%であった。また、硼酸処理での275℃までの初期分解量は無処理を下回る程度であり、燐安、塩安などと明らかに異なった熱分解阻止機構をもつと推定された。

Freeman と Carroll¹⁸⁾は、熱てんびんによる熱重量変化を動力学的に整理して、活性化エネルギー、反応次数を同時に求める方法を提案した。また、Tang¹⁹⁾はこの方法により、セルロースの熱分解は310～360℃間で1次反応に従うことを認めているが、これより低い温度領域では重量減少が小さいため誤差が拡大され、動力学的に整理しがたいとしている。

今回の試験で得られた無処理および燐安、硼酸処理セルロースの重量減少率と絶対温度の間に、分解の初期には、次の直線関係が存在することを認めた。

$$\ln(1 - W/W_0) = a/T + b \quad (a, b \text{ は定数})$$

この式から、 W , dW/dt の正確な値を求め、Freeman-Carroll のプロットを行なうことにより、きわめて良い直線性が得られた。また、この直線は初期の熱分解が0次反応に従うことを示し、これらの直線の傾きから求められた活性化エネルギー E は、次の値を示した。

(1) 低温度領域(0次反応)

無処理セルロース	29.5 kcal/mol (275～300℃)
硼酸処理セルロース	66.8 kcal/mol (265～290℃)
燐安処理セルロース	22.5 kcal/mol (220～240℃)

(2) 高温度領域(1次反応)

無処理セルロース	45.4 kcal/mol (300～329℃)
硼酸処理セルロース	60.7 kcal/mol (290～315℃)
燐安処理セルロース	50.6 kcal/mol (240～270℃)

両温度領域での三者の活性化エネルギーの値の相違は、難燃薬剤の両温度域における熱分解性への寄与の差を示している。

3・3 無処理、処理木材の熱分解生成物²⁰⁾

これまでの熱てんびん分析において難燃処理木材やセルロースが無処理に比較し異なった熱分解過程を経て、熱分解残渣を多くする働きを受けていることがこれら熱分解残渣の連続秤量値とその動力学的解析から認められたが、更にこの間の分解過程を分解生成物に着目して検討することは、熱分解機構を解明するうえからより重要なことである。

すでに、分解生成物をいくつかの留分に分離し検討した研究例もいくつか報告されており、最近の例としても Madorsky³⁾, Holmes²¹⁾, Brenden¹²⁾などの報告がある。

Madorsky は種々のセルロースを真空中で 250～400℃間の熱分解を行ない、その分解生成物を-190℃より熱分解温度まで5つの沸点成分に分離し、 V_{pyr} ,

V_{25} , V_{-80} , V_{-190} の5留分とした. このうち V_{pyr} のタール状物は赤外分光分析によりレボグルコサンが主成分で若干のカルボニル化合物を含むものであることを確認し, V_{25} は大部分が水であり, V_{-80} , V_{-190} はそれぞれ炭酸ガス, 一酸化炭素から成ることを確認した. Holmes は 10^{-4} mmHg の真空中で 418°C での熱分解を行ない, Madorsky のタール成分中にはレボグルコサンの他にカルボニル化合物, 酸, 不飽和化合物などの存在を認め, これらタール量と発炎燃焼との相関を明らかにした. Brenden は 10^{-2} mmHg, 350°C での熱分解により生成した残渣, タール, 水, ガスの生成量に及ぼす無機塩の効果を検討し, その効果として, タール生成量の減少, 水, 残渣の増大を Madorsky 同様提示した.

これまでのこれら研究は, いずれも熱分解生成物と生成温度との関係についての詳細な知見に乏しく, われわれは, 熱てんびん分析, 示差熱分析と分解生成物を相関させる試みをすすめた.

実験装置は, Brenden の用いた装置を参考に, 各分離成分を容易に容器ごと計測できるよう改良した図6に示す管状炉により昇温, 定温熱分解し, 温度と分解生成物(残渣, タール, 水, ガス)の量比の関係を求めた.

図6 熱分解装置

無処理セルロース および尿素-2 燐安処理 セルロースの昇温熱分解 ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 生成物の温度依存性を図7, 8に示す. 発炎燃焼に最も関係の深いタールの生成は, 無処理セルロースでは $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ の比較的狭い温度範囲で急激に多量に生成する. 同時に吸熱効果につながる水の生成は小さく, かつ 400°C 付近で停止する. 一方, 尿素-2 燐安処理セルロースのタール生成量は無処理セルロースの $1/6$ 量ときわめて小さく, しかも低温の 300°C までに徐々に発生を終了する. また, 水の生成量はタールと逆に, 無処理の3倍量を生成し, かつ徐々にではあるが高温度まで生成を続ける.

無処理, 処理セルロースであるレーヨン(R.P.)およびハードボード用パルプ(B.P.)の $250\sim 450^{\circ}\text{C}$ 間の定温熱分解の結果は, 図9, 10のとおりであった. 無

図7 無処理セルロースの昇温熱分解生成物の温度依存性

図8 処理セルロースの昇温熱分解生成物の温度依存性

図9 処理, 無処理パルプの定温熱分解によるタールの生成

図10 処理および無処理パルプの定温熱分解による水の生成

処理, 処理セルロースとも急速加熱を受けた場合は, 徐々に加熱を受ける昇温熱分解(図7, 8)よりタール生成量のはるかに多かった. Madorsky²²⁾ は, ポリエチレンオキシドなどの熱分解において, C-C結合よ

り C-O 結合の方が熱的に不安定であることから、セルロースの場合も C-O 部が切断されやすいと推測した。また、レボグルコサンはグルコシドの結合の C₁₁-O 切断のみで生じ、他の C-O 結合の切断の場合は更に 2 次的分解が起こり、水、炭酸ガス、一酸化炭素が生成する。無機塩の作用は、セルロースの脱水や分子鎖の切断のほか、レボグルコサンの水、炭化残渣への 2 次分解を促進する点にあるとした。

今回の無処理セルロースの熱分解生成物の温度依存性からみて、セルロース本来の熱分解において脱水、C₁₁-O 以外の C-O 切断は低温度から開始するが温度依存性が小なため温度の上昇による反応性の増加はなく、したがって急激な生成量増加もない。一方、C₁₁-O の切断は低温ではほとんど起こらないが、温度依存性が大きく 300℃付近で急激に反応性が增大するためこの温度で多量のタールを生成する。このようにセルロースの熱分解は低温度域では脱水、C₁₁-O 以外の C-O 結合の切断が主反応であり、高温度域では C₁₁-O 結合の切断が主反応となっていると思われる。また、定温加熱のような急速な加熱の場合、タール生成が多い理由は昇温加熱のごとき低温度域での脱水によるセルロースの変質を起こしていないため、瞬時に連鎖的な C₁₁-O 結合の切断が起きるためと思われる。これに対し、尿素-2 燐安処理セルロースの場合にみられた薬剤効果は、Madorsky の提唱するごとき一旦生成したレボグルコサンの 2 次分解の促進にあるのではなく、セルロース自体の脱水炭化の促進にあると思われる。このことは、もし、尿素-2 燐安がレボグルコサンの 2 次的分解を促進することにあるとすれば、タールのさかんに生成する温度で、この分解で生ずる水の生成も急激に増加する必要があるが、図 8 または図 10 の状態からみて、むしろ当初からセルロースの脱水炭化とタールを生成しない C-O 結合切断の方向に進行していると思われる。

3・4 低温度域の熱分解における難燃薬剤の寄与²³⁾

これまでの熱てんびん分析、動力学の解析、熱分解生成物の分離確認などで一般に取り扱われてきた範囲は、熱重量減少が明らかに観測され、タール、水、ガス等の分解生成物も多量に得られる比較的高温度域(300℃以上)に限られており、われわれのこれまでの考察もこの範囲に向けられてきた。しかし、重量減少が明瞭に観測されない低い温度領域においてもセルロースは何等かの熱的变化を受け、このものがつぎの領域での熱分解挙動に大きな影響を与えることが充分考えられる。この点を明らかにするため、100~300℃という比較的低温度領域での熱分解挙動をしらべることにした。

前節 3・3 で用いた管状炉による無処理および尿素

図11 処理、無処理セルロースの熱重量減少曲線

-2 燐安処理セルロースの 100~300℃間の昇温加熱(2℃/min)における熱重量減少曲線を図11に示す。無処理試料では 240℃までの重量減少はほとんどなく、300℃で 8%程度であった。一方、処理セルロースは 170~180℃付近から重量減少を開始し、260℃で 13%に達した。

この加熱残渣を銅エチレンジアミン溶液に溶解し、Ubbelohde 希釈型粘度計によりその極限粘度 $[\eta]$ を求め、Immergut 等の式に代入し分子量 M を求め、この値より重合度を算出し加熱温度との関係を図12に示した。なお、Immergut の式は、

$$[\eta] = 1.33 \times 10^{-4} M^{0.905}$$

である。

無処理、処理セルロースともに熱分解温度の上昇につれ重合度を低下させたが、無処理では200℃付近から急激な重合度低下を示したのに対し、処理セルロースでは、130℃付近からこの領域に入ることが認められた。

図12 処理、無処理セルロース熱分解残渣の重合度

図13 処理，無処理セルロース熱分解残渣の C.E.D. 溶解性

一方，両者の銅エチレンジアミン(C.E.D.)溶液に対する溶解率を図13に示した。無処理セルロースでは300℃までの加熱によっても銅エチレンジアミンに対する溶解性を失わなかったのに対し，尿素-2 燐安処理セルロースでは180℃までは無処理同等であったが，200℃を越えると急激に溶解性を低下し，260℃以上の試料では全く溶解しなかった。

図14に処理セルロースの240℃分解残渣(A)，その銅エチレンジアミン溶解分(B)，不溶解分(C)の赤外吸収スペクトルを示した。全体の分解残渣のみは若干相違したが，溶解分と不溶解分の間には全く差異が認められず，不溶解分もセルロースの原形をほとんど残したままの架橋体と推定される。

図14 処理セルロースの熱分解残渣と C.E.D. 溶解分，不溶解分の赤外吸収スペクトル

以上のことより，尿素-2 燐安の作用は180℃までは無処理と同じ切断反応を促進し，重合度低下を顕著とする作用をもつが，180℃以上の温度では脱水による架橋体の生成を促進し，以後のセルロースの炭化を進める働きをもち，この作用が難炭化の原因となると考えられる。

3・5 熱分解ガスクロマトグラフィと質量分析²⁵⁾ *1

無処理，2 燐安処理エゾマツ木粉の400～800℃間の定温熱分解を行ない，生成する分解ガス中の一酸化炭素，炭酸ガス，メタンの生成量比を求め，これらの温度との関係をみた結果を図15に示した。燐安処理により一酸化炭素，メタンの生成量は著しく減少したが，炭酸ガス量はほとんど変化しなかった。なお，この分解はヘリウムガス中で試料量 0.3 mg を10秒間熱分解して行なったが，300℃以下では短時間分解が不可能であったため，400℃以上とした。

図15 処理，無処理エゾマツの一酸化炭素，炭酸ガス，メタン生成量

図16 処理沱紙のマススペクトル

図17 無処理沱紙のマススペクトル

*1 未発表，布村昭夫，新明正弘。

図16, 17は燐安含浸汙紙と無処理汙紙の 10^{-4} mmHg真空下, 400°C における生成分解ガスの質量分析結果である. 主要ピークである M/e 18, 28, 44 の水, 一酸化炭素, 炭酸ガスの消長は, 明らかな差となって現われた. とくに, 無処理試料の28, 44, 57, 71等のスペクトルには $(\text{CH}_2)_n$ の $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ の炭化水素, アルコール, アセトン, メチルエチルケトン, フラン類などの存在が充分推定され, 発炎燃焼性の差異との相関も予想された.

4 む す び

木材とくに木材中に含まれるセルロース成分について Madorsky 等が提唱してきた難燃化理論に $180\sim 250^{\circ}\text{C}$ 間の比較的低温領域でのセルロースの熱的挙動の解析結果を加えた検討を行ない, この領域での脱水架橋体の生成が以後の熱分解性を大きく左右し, 難燃化を促進する原因ともなることを明らかにした結果について総括的に概略を述べたつもりである. 今後, さらに熱分解生成物の組成と温度依存性の関係の詳細な検討も進めたいと考えている.

参 考 文 献

- 1) Browne, F.L., FPL Rep., No.2136 (1958).
- 2) Pascu, E., and R.F. Jr. Schwenker, Text. Res. J., **27**, 173 (1957).
- 3) Madorsky, S.L., V.E. Hart, and S. Straus, J. Res. Natl. Bur. Stand., **56**, 2685 (1956).
- 4) Browne, F.L., and W. K. Tang, Fire Res. Abstr. and Revs., **4**, 76 (1962).
- 5) Domansky, R., and F. Rendos, Holz Roh-Werkstoff, **20**, 473 (1962).
- 6) Sanderman, W., and H. Augstin, *ibid.*, **21**, 305 (1963).
- 7) Byrne, G.A., D. Gardiner, and F. H. Holmes, J. Appl. Chem., **16**, 81 (1966).
- 8) Holmes, F.H., and C.J.G. Schaw, J. Appl. Chem., **11**, 210 (1960).
- 9) Sanderman, W., and H. Augstin, Holz Roh-Werkstoff, **22**, 377 (1964).
- 10) 平松勤二, 質量分析, **14**, No.4, 215 (1966).
- 11) Eickner, H.W., For. Prod. J., **12**, 192 (1962).
- 12) Brenden, J.J., *ibid.*, **15**, 69 (1965).
- 13) Tang, W. K., U. S. FS. Res. Paper FPL., **71**, 1 (1967).
- 14) Tomek, A., G. Liptay, J. Simon, and L. Erdey, Holz Roh-Werkstoff, **26**, 45 (1968).
- 15) Kosik, M., and R. Domansky, Holzforschung und Holzverwertung, **20**, 81 (1968).
- 16) 布村昭夫, 伊東英武, 葛西 章, 駒沢克己, 北林産試研報, **54**, 1, (1969).
- 17) 布村昭夫, 伊東英武, 葛西 章, 駒沢克己, 北林産試研報, **57**, 10 (1972).
- 18) Freeman, E.S., and B. Carroll, J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).
- 19) Tang, W.K., and W. K. Neil, J. Polym. Sci. C, **6**, 65 (1964).
- 20) 布村昭夫, 伊東英武, 葛西 章, 駒沢克己, 北林産試研報, **57**, 1 (1972).
- 21) Holmes, F.H., and C.J.G. Schaw, J. Appl. Chem., **11**, 210 (1961).
- 22) Madorsky, S. L., and S. Straus, J. Polym. Sci., **36**, 183 (1959).
- 23) 布村昭夫, 伊東英武, 葛西 章, 駒沢克己, 北林産試研報, **57**, 22 (1972).
- 24) Immergut, E. H., B. G. Rånby, and H. F. Mark, Ind. Eng. Chem., **45**, 2483 (1953).
- 25) 布村昭夫, 伊東英武, 葛西 章, 駒沢克己, 日本木材学会北海道支部講演集, **3**, 62 (1971).