

木材の熱分解ガスクロマトグラフィー

駒 沢 克 己 伊 東 英 武
葛 西 章 布 村 昭 夫

1. まえがき

最近火災における窒息あるいはガス中毒による死亡者の発生が目立つ傾向にある。とくに人的な損失は新しい繊維製品やいわゆる新建材といわれる合成樹脂系各種建築材料の燃焼によって生ずる激しい煙とその毒性によるものであるといわれている。物質の燃焼にともない放出されるものには、煙粒子とガスがあり、これらの量は燃焼量、および燃焼温度によって決ってくる。燃焼生成ガスのうち直接中毒をもたらすものは何といても一酸化炭素であり、その致死濃度¹⁾は0.1%すなわち空気中に1000ppmであるとされている。一酸化炭素はこのように危険な燃焼生成ガスであるが、きわめて短い時間のうちに発生する炭酸ガス(致死濃度25%)、窒素を主成分とする酸素不足のガス吸入に

よって起る失神や仮死の状態も考える必要がある。また、可燃性ガスであるメタンは火災時のフラッシュオーバー²⁾につながるものと思われる。

一酸化炭素は一般有機物が燃焼する際に、供給される空気の不十分から酸素不足を来し、不完全燃焼の結果生成するものと考えられている。

このことから高分子化合物の研究に应用されている熱分解ガスクロマトグラフィー^{3), 4), 5), 6)}を用い、一般建築材料である木材及び木材成分について熱分解温度を400~800の間で5段階にとり、その各温度における熱分解ガス量の分析をおこなった。

木材を熱分解した場合、その発生するガスは水素、一酸化炭素、メタン、炭酸ガス、水、エチレン、エタンの順にガスクロマトグラム(カラム:活性炭)にあ

らわれるが、水素、エチレン、エタンについては微量であるため、また水についてはピークのテーリングが著しいので測定はおこなわなかった。すなわち、ピークの比較的大きく現われる一酸化炭素、メタン、炭酸ガスについてのみ分析をおこなった。しかし、この水の発生量¹⁰⁾は防火効果の上で大きな意味を持つため定量する必要があると思われる。

今回の熱分解ガスクロマトグラフはヘリウム中での熱分解であるため、空気中での熱分解とは同一視することはできないが、酸素不足である不完全燃焼状態において生成する一酸化炭素量を推定するには有用であると思われる。

2. 実験方法

本実験に使用した試料にはマカンバとエゾマツの60~80メッシュの脱脂木粉を用いた。木材成分についてはこの脱脂木粉を用いて木材分析法⁷⁾により、ホロセルロース、 β -D-グルコース、 β -D-キシロース、 β -D-マンノース、 β -D-ガラクトース、 β -D-グルコース、 β -D-グルコース A、B、硫酸リグニン及びセルロースの熱分解中間体であるレボグルコサンについて分析した。このレボグルコサンは当実験室において R. B. Ward⁸⁾の方法により、澱粉を減圧下で熱分解し精製したものである。また、エゾマツ木粉に無機防火薬剤である第二りん酸アンモニウム、臭化アンモニウム、硫酸アンモニウム及びほう酸の処理量 5%と20%の二段階をとり含浸処理(常温減圧)をして、処理による熱分解ガス発生量への効果を測定した。

熱分解ガスクロマトグラフ装置は日立製 K53型で熱

電導度検出器を用い、加熱炉型の KP-1型熱分解装置を取り付けた。第1図がその流路図である。

2.1 ガスクロマトグラフ条件

カラム	活性炭(60~80メッシュ) 3mmφ×2m ステンレスカラム
カラム温度	100°C
キャリアーガス	ヘリウム
流速	60ml/min
ブリッジ電流	90mA
チャートスピード	20mm/min

流速については二次分解を防ぐために50ml/min以上の流速が必要であるといわれているが、熱分解装置が加熱炉型のため、上記の条件においても二次分解は起っている可能性が大きい。

2.2 熱分解条件

分解温度 400~800, 100 間隔で5段階とした。

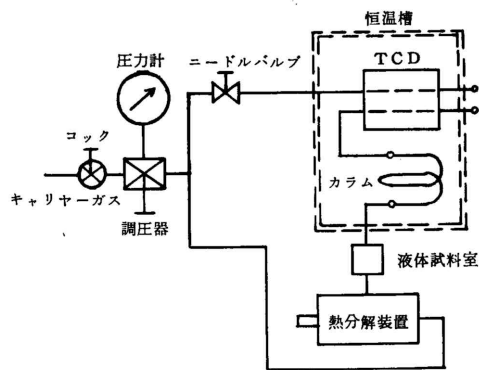
分解時間 約10秒間

試料量 約0.3mg

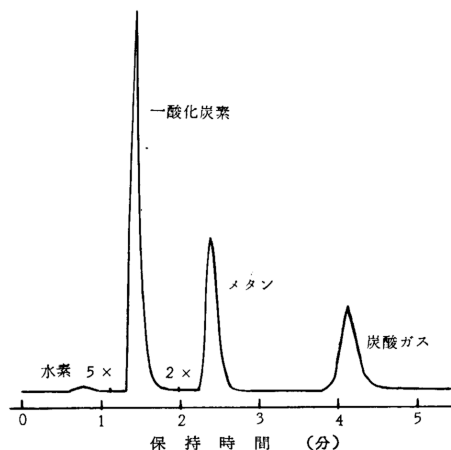
300 以下での熱分解ガスについてはわずかに検出できる程度であったため分析はおこなわなかった。

第2図に熱分解温度600 での木粉(カバ)の熱分解ガスクロマトグラムを示した。

ガスクロマトグラムの各ピーク面積については半値幅法¹¹⁾により面積の測定をし、各ピークについて、市



第1図 熱分解ガスクロマトグラフの流路図



第2図 木粉の熱分解ガスクロマトグラフ (マカンバ, 分解温度600°C)

販の標準ガスを用いて同定をおこない、これらの各ピークである一酸化炭素、メタン、炭酸ガスの発生ガスを定量するために同一のガスクロマトグラフ条件の下で各々の標準ガスをガスタイトシリンジを用いて段階的に注入して検量線¹²⁾を作成したところ、各々のガスの検量線はほぼ原点をとる良い直線性を示した。分析はすべて3試料についての平均値であるが、再現性についてはほぼ満足のものであった。

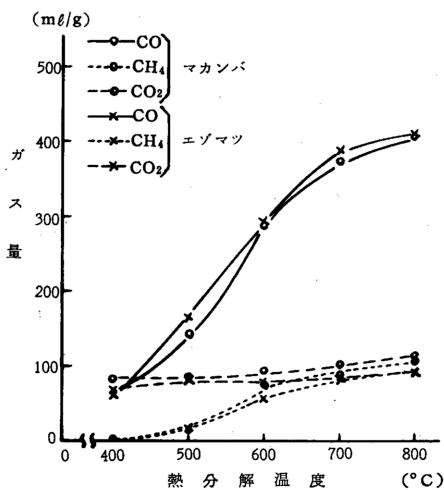
3. 実験結果及び考察

3.1 木材及び木材成分の熱分解ガス量

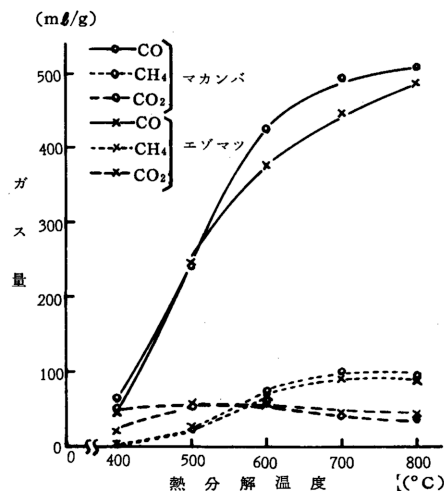
第3図～第10図は木材及び木材成分の各温度における熱分解ガス量を示した。マカンバとエゾマツを比較した場合、全体的に多少エゾマツの方が少なく現われている。

木粉はマカンバもエゾマツも一酸化炭素、メタン、炭酸ガスについてはほとんど変りなく、一酸化炭素については熱分解温度800でマカンバの場合486ml、エゾマツの場合で471mlを示した。

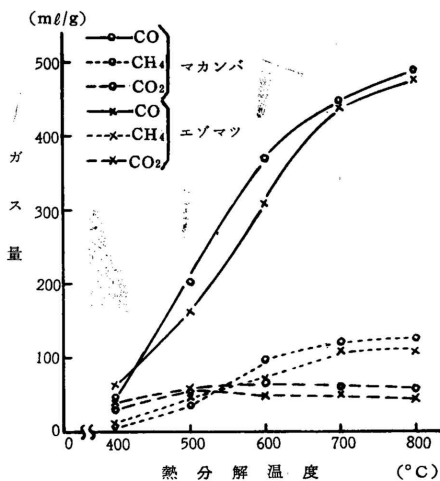
ホロセルロースについてもマカンバ、エゾマツとも同様のガス量であり、一酸化炭素については熱分解温度800でマカンバの場合407ml、エゾマツの場合で410mlであり、木粉よりも一酸化炭素量は少なく出ている。また、メタンもマカンバ、エゾマツとも同様に少なく、ただ炭酸ガスについては木粉よりも2倍のガ



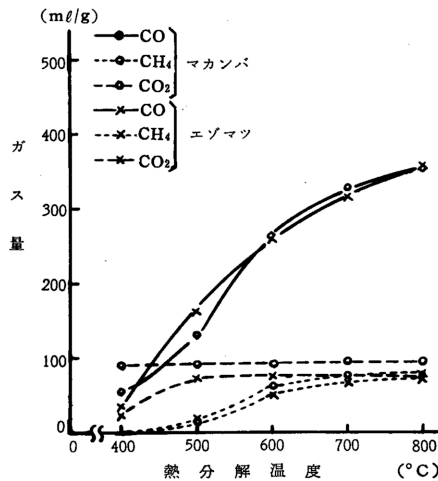
第4図 ホロセルロースの熱分解ガス量



第5図 α-セルロースの熱分解ガス量

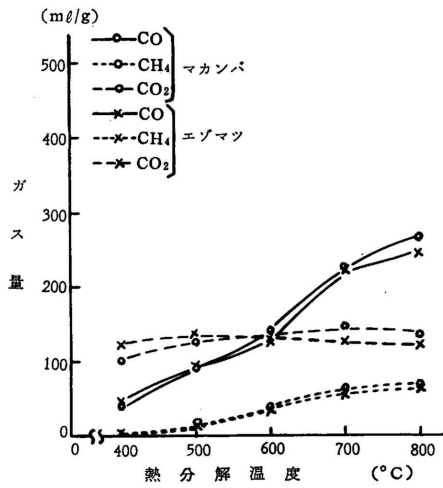


第8図 木粉の熱分解ガス量

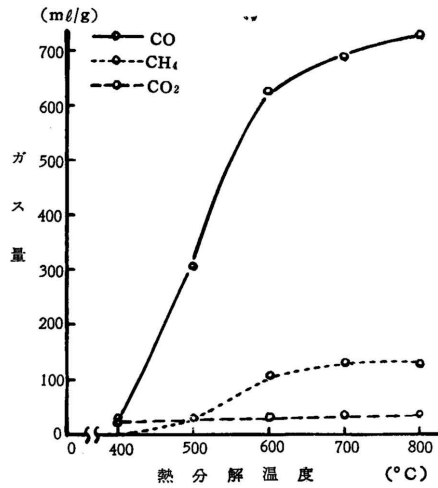


第6図 β-セルロースの熱分解ガス量

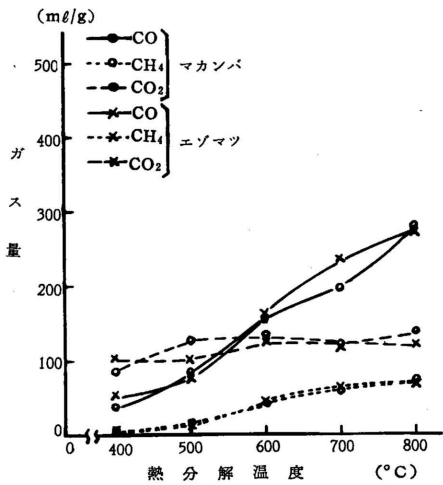
木材の熱分解ガスクロマトグラフィー



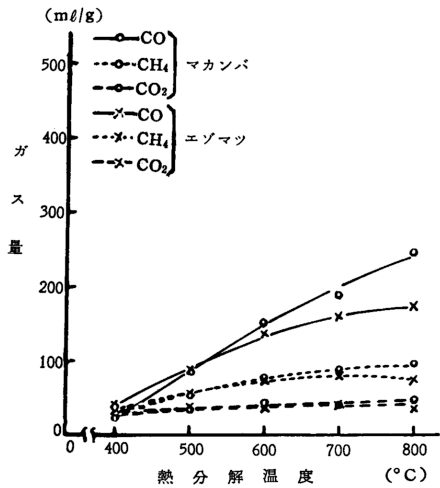
第7図 ヘミセルロースAの熱分解ガス量



第10図 レボグルコサンの熱分解ガス量



第8図 ヘミセルロースBの熱分解ガス量



第9図 リグニンの熱分解ガス量

量を示した。

- セルロースもマカンバ, エゾマツについてはあまり変りがなく, 一酸化炭素, メタン, 炭酸ガスのガス量も木粉と同程度の量である。

- セルロースについてもマカンバ, エゾマツとも変りはない。しかし, -セルロースと比較すると熱分解温度800 で一酸化炭素が352ml (マカンバ) と低く, メタンについても多少低い程度であるが, 炭酸ガスについては -セルロースより2倍も多く発生している。これは前述した木粉, ホロセルロースと比べると -セルロースは木粉と, -セルロースはホロセルロースと良く似たガス量を示した。

ヘミセルロース Aはこれも樹種についての変化はなかった。一酸化炭素, メタンについては木粉, -セルロースよりもかなり少なく, 一酸化炭素の場合約半分の263ml (マカンバ, 温度800)であり, ホロセルロース, -セルロースの2/3程度である。メタンについては木粉, -セルロースの約1/2程度であった。しかし炭酸ガスについては木粉, -セルロースより3倍も多く発生している。

ヘミセルロース Bはヘミセルロース Aの各々の熱分解ガス量とほとんど同じである。

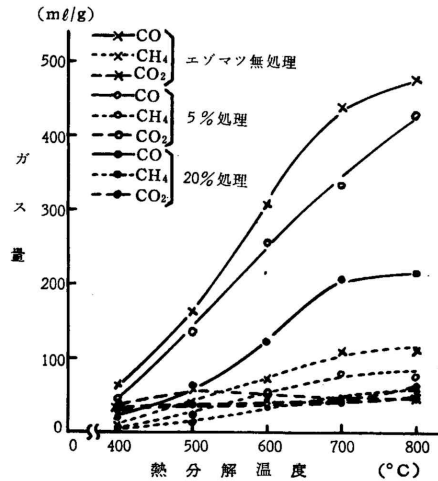
リグニンは木材成分中最も一酸化炭素, 炭酸ガスについては少なく, ただメタンのみが木粉, ヘミセルロースA, Bを除いた他の成分と同程度であった。これ

はセルロースとリグニンの化学構造に由来し、分解しにくいものと思われる。そのため、分解終了時の試料ボードにはかなりの残渣が確認された。

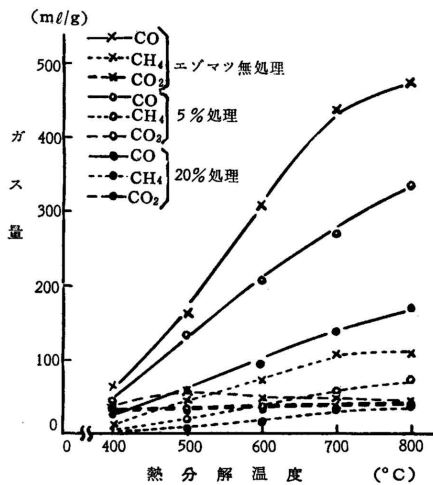
レボグルコサンの一酸化炭素は熱分解温度800 で約700mlと多量に発生している。しかしメタン、炭酸ガスについては木粉と同程度であった。

3.2 無機防火薬剤による発生ガス抑制効果

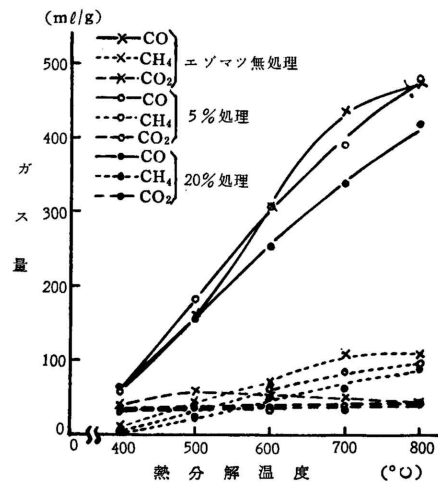
第11図~第14図は無機防火薬剤処理による発生ガス抑制効果についてであるが、これら防火薬剤処理のガス量についてはすべて薬剤の処理量を控除して算出している。また前述したように、試料にはエゾマツ木粉(60~80メッシュ、脱脂)を常温減圧下で含浸処理を



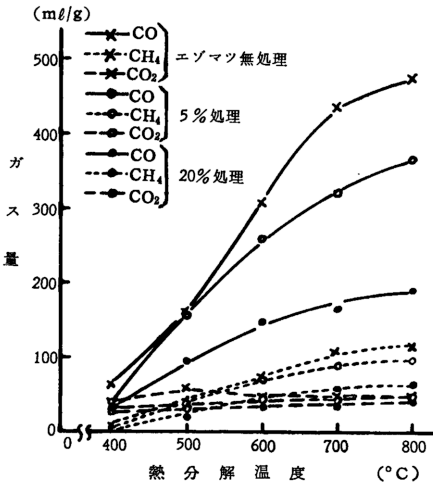
第13図 硫酸アンモニウム処理による発生ガス抑制効果



第11図 第二りん酸アンモニウム処理による発生ガス抑制効果



第14図 ほう酸処理による発生ガス抑制効果



第12図 臭化アンモニウム処理による発生ガス抑制効果

し、80 で減圧乾燥したものである。処理量は5%と20%とした。

3.2.1 第二りん酸アンモニウムの効果

第11図に第二りん酸アンモニウム処理による発生ガス抑制効果を示した。

一酸化炭素の場合、5%処理については無処理のエゾマツと比べると熱分解温度800 で約 2/3に減っている。20%処理については約1/3で発生ガスの抑制効果が良く現われている。可燃性ガスであるメタンも同様に減っているが、炭酸ガスについてはほとんど変化はなかった。

3.2.2 臭化アンモニウムの効果

第12図に臭化アンモニウム処理による発生ガス抑制効果を示した。

一酸化炭素の場合、5%処理についてはエゾマツ無処理と比べると熱分解温度800°Cで約3/4の低減効果があり、20%処理については第二りん酸アンモニウムと同程度の効果を示した。メタンは第二りん酸アンモニウムより多少多いが、炭酸ガスについてはほぼ同じであった。

3.2.3 硫酸アンモニウムの効果

第13図に硫酸アンモニウム処理による発生ガス抑制効果を示した。

一酸化炭素の場合、5%処理については無処理のエゾマツと比べると熱分解温度800°Cで約1割程度減っており、20%処理については約半分の213mlに減っている。メタンは臭化アンモニウムと同程度であり、炭酸ガスについては第二りん酸アンモニウム、臭化アンモニウムとあまり変りはなかった。

3.2.4 ほう酸の効果

第14図にほう酸処理による発生ガス抑制効果を示した。

一酸化炭素の場合、5%処理については無処理のエゾマツと比べてほとんど効果はなく、20%処理でも硫酸アンモニウムの5%処理と同程度の約1割くらいの低減効果しかなかった。メタンについてもあまり効果はなく、炭酸ガスが他の薬剤と同程度の効果があるのみであった。ほう酸は他の防火薬剤と比べて一酸化炭素の抑制効果は最も低く、あまり効果がないように思われる。

4. まとめ

燃焼分解ガスが実際の火災において、人命に多大の影響をあたえていることから、今回の熱分解ガスクロマトグラフィーによって、木材及び木材成分の熱分解ガスを基礎とし、その無機防火薬剤処理による発生ガス量の変化を分析した。その結果、エゾマツ、マカンバの木粉及びその成分である α -セルロースについては一酸化炭素、メタン、炭酸ガスはほとんど同じ量

のガスが発生している。しかし、ホロセルロース、 β -セルロースは両者とも一酸化炭素については同様のガス量であったが、木粉、 α -セルロースほどの発生量は見られなかった。ヘミセルロースA及びBについては一酸化炭素、メタン、炭酸ガスとも同様のガス量を示したが、一酸化炭素についてはホロセルロースなどよりは少ない。リグニンについては木材成分中最も少ないガス量を示した。しかし、レボグルコサンは熱分解温度800°Cで最も多い700mlの一酸化炭素の発生が見られた。木材及び木材成分の各温度における炭酸ガスの生成量は頭打ちになるのに対し、一酸化炭素の生成量が急増することは文献¹⁰⁾に示されたとおりである。

一方、無機防火薬剤処理木粉については各々の薬剤処理木粉の発生ガス量はほう酸、硫酸アンモニウム、臭化アンモニウム、第二りん酸アンモニウムの順に少なくなり、第二りん酸アンモニウムが最も発生ガスの抑制効果があると思われる。したがって、処理した薬剤が有効に作用した場合、発生する可燃性ガスの減少は残量中の炭素分の増加と、発生する水の増加となって現われる。

今回の実験は一酸化炭素量を中心とした分解ガス成分のみについて分析をおこなったが、防火の研究上からは、薬剤処理によって発生する水の量と残量炭素分の変化について検討する必要がある、また実際、ビルなどの密室での火災を想定すれば、熱分解の際の酸素濃度を変えて、その酸素の量による一酸化炭素の発生量の変化についても今後検討したい。

文献

- 1) 崎川範行：火災，Vol 16, No. 3, p137.(1966)
- 2) 石原茂久：材料，第18巻，第193号，p875.(1969)
- 3) 武内次夫ほか：化学，第23巻，第7号，p630.(1968)
- 4) 武内次夫ほか：化学，第23巻，第8号，p734.(1968)
- 5) 上総雄二郎ほか：分析機器，Vol 5, No. 2, p8.(1967)
- 6) 松尾力ほか：分析機器，Vol 8, No. 5, p283(1970)
- 7) 東京大学農学部林産化学教室編：林産化学実験書，産業図書(1965)
- 8) R. B. Ward：Chemistry of Carbohydrates, p394
- 9) 日立製作所：日立熱分解ガスクロマトグラフ装置使用説明書(1967)
- 10) 山鹿修蔵：日本火災学会論文集，第18巻，第2号，p23.(1969)
- 11) 武内次夫，高山雄二：入門ガスクロマトグラフィー，南江堂，p176.(1958)
- 12) 永井久晃，打木英夫：分析機器，Vol 9, No. 7, p40(1971)

一林産化学部 木材保存科一
(原稿受理 46. 11. 4)