

耐湿性防火剤の性能について（第2報）

- 縮合りん酸塩の処理量と防火性能 -

山岸 宏一 葛西 章 駒沢 克己
伊東 英武 布村 昭夫*

1. はじめに

現在我が国における防火内装材料は無機系のものが数多く市販されている。これらのものには軽量で、強度があり、加工しやすい等、木質材料の特性を持ったものは見当らない。木質材料の難燃化処理は、木質材料の特性を出来るだけ損なわず、しかも価格もあまり高くないことが必要とされる。しかし、今までの防火内装材料の基準に、昭和52年度から新しくガス有害性試験（マウステスト）も加えられることになり、難燃木質材料の製造は一層困難な情勢となった。しかしながら、無機材料にない木質の良さを生かすためにも、更に木材の難燃化について研究を進めることは極めて重要と考える。

従来の難燃合板には無機系の防火剤（りん酸、りん酸アンモニウム、臭化アンモニウム等）が主に使われてきた。これらの薬剤は水溶性のため処理合板に結晶が析出したり、かびが発生したり、また釘を腐食させる等があり、使用上いろいろな欠点を生じることが多い。そのために難燃処理薬剤はこれらの欠点を生じさせないものが必要とされ、そのためには耐湿性防火剤の使用が有効と考える。

耐湿性防火剤については数多くの研究がなされているが⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾、ほとんど有機系のものであるため価格が高く、木質材料の難燃化には向かないのが一般である。当場ではこれらの諸条件から耐湿性の防火剤の製造を試み各種の試験を行ってきている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

今回は尿素と第一りん酸アンモニウムの脱水縮合反応により縮合物をつくり、これにホルマリンを反応させ、単板（芯板）に注入処理した合板を製造、処理合板の各種性能試験を行ったのでその結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料

実験に用いた単板は芯板がラワン材（厚さ4.80mm）でテンダーライジングしたものである。表・裏単板はシナ材（厚さ0.53mm）のものをを用いた。防火剤は尿素、第1りん酸アンモニウムの脱水縮合物、ホルマリン反応縮合物、市販のポリりん酸アンモニウム系防火剤と臭化アンモニウムを用いた。

2.2 処理方法

防火剤の処理方法は23cm角に裁断した単板に減圧加圧を各30分間行い、注入処理した後、90～100で一昼夜乾燥した。

2.3 接着

接着には尿素・メラミン系樹脂接着剤を用い、接着剤中に防火剤として縮合物、ホルマリン反応縮合物、市販のポリりん酸アンモニウム系防火剤を加え、それぞれA、B、Cの3つのタイプに分け合板を製造した。

2.4 燃焼試験

燃焼試験はJIS A1321に定められた試験装置を用いて難燃3級の6分加熱の条件で表面試験を行い、Tc、Td、C.A残炎等を測定した。同時に、発生した一酸化炭素（CO）と炭酸ガス（CO₂）は集煙箱に接続したパイプで堀場製作所製の赤外線ガス分析装置に導びき、連続的に発生量を測定した。なお、ここでの一酸化炭素、炭酸ガスの発生量とは6分加熱後までの全発生量（致達濃度%）を示す。また、試験の全発熱量を知るために、パーライトの排気温度曲線と試料の排気温度曲線との囲む面積をQとして表わした。

2.5 薬剤の安定性

第1表 難燃処理合板の燃焼試験結果と一酸化炭素(CO)、炭酸ガス(CO₂)発生量

タイプ*	処理液濃度 (%)		Tc		Tdθ	全発熱量 Q	発煙指数 C.A	残炎		貫通亀裂	重量減少 (g)	合, 否の 判定	発生ガス(%)	
	縮合物	臭化アンモ ニウム	分	秒				分	秒				CO	CO ₂
A	50	2.5	3	15	40	265	36.8	24	無	37	合	0.12	0.27	
	40	2	3	26	80	350	73.8	2	04	57	否	0.24	0.59	
		4	3	24	118	325	88.8		0	37	合	0.18	0.23	
B	50	0	1	43	190	437	43.8	2	21	46	否	0.23	0.89	
		2.5	1	30	60	300	56.3		44	37	〃	0.22	0.36	
		5	3	23	150	283	60.0		48	30	〃	0.18	0.48	
	40	7.5	3	28	30	260	52.5		20	20	合	0.13	0.29	
		4	3	33	168	325	120.0	1	51	37	否	0.24	0.65	
		8	3	39	100	307	86.3		10	24	合	0.15	0.37	
30	7.5	3	28	120	355	140.0	1	05	45	否	0.25	0.44		
C	50	2.5	3	15	40	265	58.8		0	29	合	0.14	0.22	
	40	2	3	26	80	253	76.8		0	29	合	0.16	0.29	
		4	3	30	43	220	72.5		0	30	合	0.16	0.45	

*A: 接着剤中に縮合物を添加したもの

B: " ホルマリン反応縮合物を添加したもの

C: " 市販のポリリン酸アンモニウムを添加したもの

薬剤の安定を知るために、処理合板は24時間流水による浸漬を行い、重量減少量を測定し、さらに浸漬処理前後の試料中に含まれるりん、窒素元素の定量を行った。なお、りん、窒素元素の定量はいずれも処理合板をウィレーミルで粉碎し、窒素はキュルダール法を用い、りんはトリクロル酢酸・過塩素酸で分解後、モリブデン酸アンモニウムで呈色し分光光度計で定量した。

2.6 吸湿試験

吸湿試験は試料を25℃、関係湿度33, 60, 98%に設定したデシケーター中に入れ、重量変化を測定した。吸湿率は平衡状態に達した値を示した。

3. 結果と考察

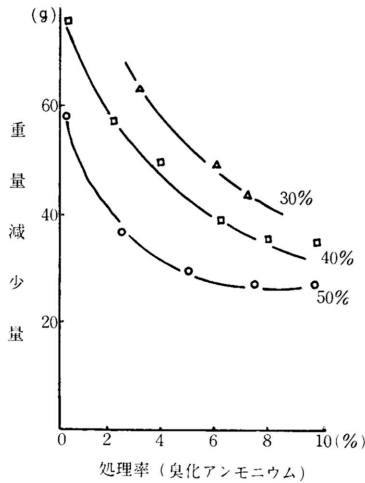
3.1 処理合板の燃焼試験結果と一酸化炭素・炭酸ガスの発生量

第1表は処理合板の燃焼試験結果と表面試験における合, 否の判定、及び一酸化炭素、炭酸ガスの発生量を示している。Aタイプの処理合板は処理液濃度が50% (臭化アンモニウム2.5%添加) のものと40% (臭化アンモニウム4%添加) が規格に合格する値を示した。Bタイプは処理液濃度50% (臭化アンモニウム5%添加) では合格せず、臭化アンモニウム添加率を7.5%にしたとき合格値に達した。Bタイプの40%液

処理のものは臭化アンモニウムを8%添加する必要があった。Bタイプのものは残炎が多く生じたため臭化アンモニウムの添加率を増やさなければ合格値に達しないことが分かった。Cタイプの処理合板はすべて合格値を示し、残炎は全くみられず、Td も小さな値を示した。同一処理条件の合板を比較すると、C, A, Bタイプの順で良好な結果を示したが、これは加熱時に接着剤中に添加した防火剤が形成する発泡炭化層の形成状態の違いに依るものである。A, Bタイプの合板は加熱時に形成する発泡炭化層が比較的薄く、軟弱なため十分な断熱効果を示さなかった。これに対し、Cタイプの処理合板は発泡状態も良く、炭化層も硬いため十分な断熱効果を示し、良好な結果を与えたものと考えられる。全発熱量Qと一酸化炭素、炭酸ガスの発生量はほぼ同一の傾向を示し、防火剤の処理量の増加により減少し、熱分解量が抑えられることが認められた。Td は処理率が増加しても必ずしも小さな値を示さずバラツキをみせたが、これは加熱時における処理合板の燃焼状態の違いによるものである。発煙指数(C.A)は処理率が増加すると小さな値を示したが、同一処理率であっても臭化アンモニウムの添加率が増えると大きくなり、煙の発生量が増加した。

3.2 防火剤処理率と重量減少量との関係

第1図は防火剤処理率と重量減少量を示している。

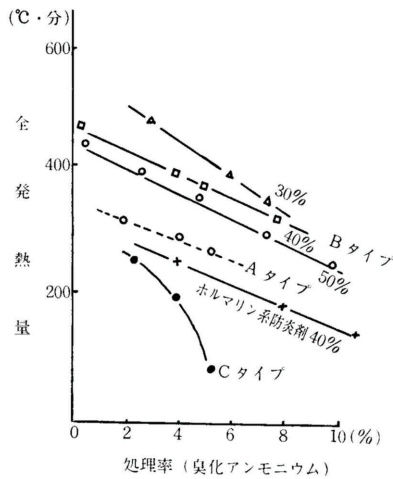


第1図 重量減少量と防火剤処理率

図からも明らかのように処理率が増加すると重量減少量は小さくなり、熱分解が抑えられることを示している。同一処理でも臭化アンモニウムの添加率が増加すると著しく重量減少量は低下し、臭化アンモニウムの添加が極めて効果的であることが示された。

3.3 防火剤処理率と全発熱量Qとの関係

第2図は防火剤処理率と全発熱量Qとの関係を示している。すべての処理合板は防火剤処理率が増加するとQは小さくなり、処理により熱分解が抑えられ防火効果が大きくなることが示された。また同一条件の処理率でも臭化アンモニウムの添加により更に全発熱量

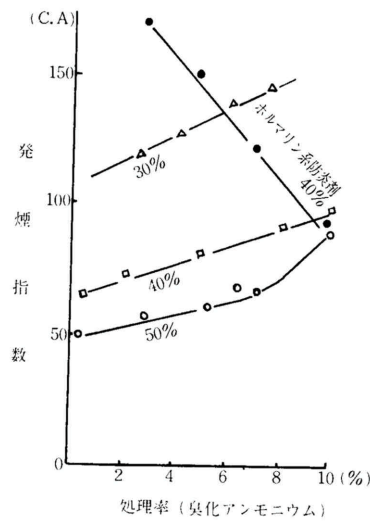


第2図 処理率と全発熱量

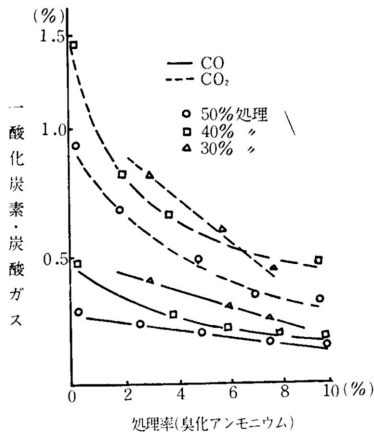
Qは低下し、発熱量を抑えるには臭化アンモニウムの添加が極めて有効であることが明らかとなった。Cタイプの処理合板は発熱量Qが最も小さく、Bタイプの半分以下であった。どのタイプも臭化アンモニウムの添加により発熱量が減少したが、Cタイプの処理合板はその傾向が最も著しく、臭化アンモニウム5%添加でQは100以下であった。このことは前述の発泡炭化層の形成状態と密接な関連があり、更に臭化アンモニウムの添加により、発熱抑止効果を向上させることを示している。

3.4 防火剤処理率と発煙係数C・Aとの関係

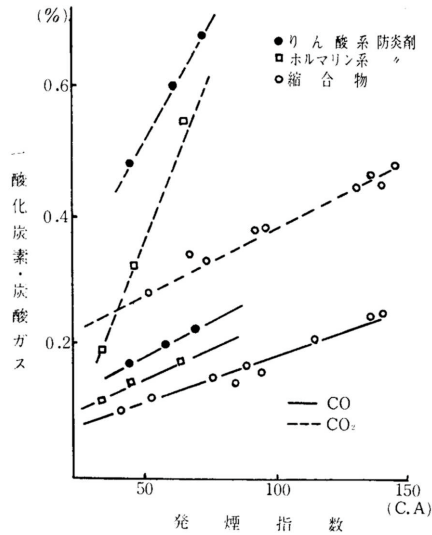
第3図は防火剤処理率と発煙係数C・Aとの関係を示している。防火剤処理率が増加すると煙の発生量は少なくなり、C・A値が減少する値向にあったが、同一の処理率であっても臭化アンモニウムの添加率が高くなると煙の発生量は増え、C・A値は高くなる傾向を示している。一般に臭化アンモニウムの添加は煙の発生量を増加させるが、防火剤の配合によっては図に示した様なホルマリン系防火剤 (ホルマリン: ジシアンジアシド: メラミン + リン酸 + 臭化アンモニウム) は臭化アンモニウムの添加率が高くなっても煙の発生量は逆に減少し、C・A値を低下される傾向のものもある。このことはホルマリン系防火剤自体の発煙量が比較的多く、臭化アンモニウムの添加により熱分解の絶対量が



第3図 処理率と発煙指数 (C・A)



第4図 処理率と一酸化炭素、炭酸ガス発生量



第5図 発煙指数(C.A)と一酸化炭素、炭酸ガス発生量

少なくなり、そのためにC.A値も小さくなるものと考える。

3.5 防炎剤処理率と一酸化炭素・炭酸ガスの発生量との関係

第4図は防炎処理と一酸化炭素、炭酸ガスの発生量との関係を示している。図からも明らかなように、防炎剤処理率が増えると一緒に減少することを示している。同一の処理率でみると臭化アンモニウムの添加率を高くすると一酸化炭素・炭酸ガスとも発生量が減少する傾向を示した。特に炭酸ガスはその傾向が著しいことが明らかとなった。一方、一酸化炭素の発生量は臭化アンモニウムの添加によってもさほど大きな減少傾向は示さず、臭化アンモニウムの添加は5%以上では多少減少傾向にはあるがほとんど横ばいにあることが分った。

3.6 発煙指数(C.A)と一酸化炭素・炭酸ガス発生率との関係

第5図は発煙指数(C.A)と一酸化炭素・炭酸ガス発生率との関係を示している。図からも明らかなように発煙指数C.A値が大きくなると一酸化炭素・炭

酸ガスの発生量も増加することが示された。同程度のC.A値の他の防炎剤処理合板と比較すると、今回用いた防炎剤は一酸化炭素・炭酸ガスともその発生量は低い傾向にあることが明らかとなった。炭酸ガスの場合は特にその傾向は顕著であった。またこの図から処理に用いた防炎剤のいかに問わず一酸化炭素・炭酸ガスの発生量と発煙指数C.Aとの間にはほぼ直線関係が存在することが明らかとなった。

3.7 薬剤の安定性

第2表は処理合板の24時間流水による浸漬の重量減

第2表 流水浸漬による重量減少率とりん・窒素含有率

タイプ*	処理液濃度 (%)		処理率 (%)	流水浸漬重量減少 (%)	流水浸漬前		流水浸漬後	
	縮合物	臭化アンモニウム			P (%)	N (%)	P (%)	N (%)
無処理				0.6	0	1.2	0	1.1
A	50	2.5	48.6	7.1	6.7	14.2	4.7	12.4
	40	2	38.5	9.2	5.5	11.0	3.2	9.9
		4	37.8	9.3	6.0	11.1	4.4	9.0
B	50	0	49.5	6.5	6.6	12.6	4.9	10.2
		2.5	48.6	7.0	6.6	12.5	4.8	9.6
		5	45.2	11.0	6.2	17.8	5.7	15.8
	40	7.5	50.7	12.5	5.7	18.4	4.0	14.2
		4	37.8	10.5	5.9	12.0	4.3	9.3
		8	43.6	11.0	5.2	11.2	4.6	9.0
30	7.5	33.5	12.6	4.4	8.3	3.3	6.2	
C	50	2.5	48.5	12.5	5.6	12.5	4.1	11.3
	40	2	38.5	9.1	5.6	15.1	4.2	12.3
		4	37.8	9.3	6.0	14.7	4.4	10.0

* A, B, Cは第1表と同じ

少率と浸漬前後のりん・窒素元素の含有率を示している。24時間流水浸漬により無処理合板の重量減少率は0.6%であり、処理合板の重量減少率は6.5～12.6%であった。同程度の処理率を比較するとA、Bタイプはほぼ同じ程度の重量減少率であったが、CタイプはA・Bタイプより少し高い傾向であった。この結果からみて前回¹⁾行った結果と比べると、処理合板の重量減少率が比較的小さかったことから、処理した薬剤の溶出は少なく薬剤の安定性は良いことが分かった。また、臭化アンモニウムの添加率の高いものは重量減少率も高くなったが、臭化アンモニウムの添加率から考え、重量減少は予想される値を大幅に上回るほどではなかった。Aタイプの処理合板のりん・窒素の含有率は5.5～6.7%と11.0～14.2%であったのに対し、Bタイプの含有率はそれぞれ5.2～6.6%と12.0～18.4%であり窒素ではBタイプの処理合板の方が含有率が高い傾向を示した。流水浸漬によるりん・窒素元素の溶脱はどのタイプの処理合板も約20%前後であり、溶脱は比較的小さかった。また、臭化アンモニウムの添加率の高いものは重量減少傾向と同じであり、やはり溶脱が多いことが示された。

3.7 処理合板の吸湿性

第3表は無処理・処理合板の関係湿度33, 60, 98%における吸湿率を示している。無処理合板の関係湿度33, 60%における吸湿率はそれぞれ6.2, 11.0%であった。これに対し、処理合板の吸湿率はそれぞれ5.5～6.3%, 8.9～11.3%であり、低湿度状態においては無処理合板と同程度かむしろ低い値を示した。また関係湿度98%における無処理の吸湿率は15.6%であっ

た。これに対し処理合板のそれは11.9～15.8%であり、無処理合板より高い値を示したのもあったが、ほとんど無処理合板と同じ程度かむしろ低い値を示し、高湿度状態であっても処理合板の吸湿はあまり大きくないことが明らかになった。

4. まとめ

今回行った試験の結果、次のようなことが分かった。今回用いた尿素・第1りん酸アンモニウムの縮合物を芯板に注入した処理合板の防火性能は処理率が同じものであっても、接着剤中に添加する防火剤の性能により、大変違った結果を示す。例えば、Cタイプのようなポリりん酸アンモニウム系の防火剤を接着剤中に添加した場合、防火性能は大幅に向上することが明らかとなった。尿素・第1りん酸アンモニウムの縮合物を接着剤中に添加した場合は芯板処理薬剤中に添加する臭化アンモニウムの量を多くしなければ規格に合格する値は得られなかった。尿素・第1りん酸アンモニウムの縮合物による処理合板は比較的煙の発生量が少なく、同時に一酸化炭素・炭酸ガスの発生量も小さかった。しかしながら、残炎を生じる欠点があり、これを解決するためには臭化アンモニウムの添加率を高めなければならなかった。このため縮合物を接着剤中に添加した処理合板を製造するためには更に検討をする必要がある。

流水浸漬試験の結果、薬剤の溶脱は約10～12%程度であり、また、りん・窒素元素の溶脱も比較的少なかったため、薬剤の安定性は良好であると考えられる。

吸湿性試験の結果、関係湿度が低い場合は無処理合板より吸湿率は小さく、高湿度状態の関係湿度98%の場合でも、無処理合板と同程度かむしろ低い吸湿率を示したことから、今回用いた尿素・第1りん酸アンモニウムの縮合物による処理合板は吸湿性は小さいことが明らかにされた。

以上のことから、接着剤中に市販のポリりん酸アンモニウム系防火剤を加えた処理合板がすぐれた防火性能を示したので、今後は、ポリりん酸アンモニウム系防火剤を接着剤中に添加した場合の、縮合物の芯板処

第3表 吸湿性試験結果

区分	処理液濃度 (%)		吸 湿 率 (%)		
	縮 合 物	臭化アンモニウム	RH33%	RH60%	RH98%
無処理			6.2	11.0	15.6
処 理	50	0	6.3	10.9	15.8
		2.5	5.6	11.0	11.9
		5	5.9	9.2	14.8
		7.5	5.6	9.7	14.4
	40	2	5.5	11.3	14.5
		4	5.8	8.9	13.6
		8	6.0	9.2	15.4

理率の低限値を求め、更に、市販のポリりん酸アンモニウムは価格が高いため、今回製造した尿素・第1りん酸アンモニウムの縮合物を接着剤中に添加し、加熱時の発泡がむらなく起り、硬い発泡炭化層を形成するような薬剤、及び処理方法を検討する必要があると考える。

文 献

1) 石原茂久：木材研究，42号，13(1967)

- 2) S. C. Juneya : F. P. J., 22, No. 6, 17(1972)
- 3) A. J. Dolenko, et al : F. P. J., 23, No. 10, 22 (1973)
- 4) 山岸ら：日本木材学会道支部大会講演集 7号，57(1975)
- 5) 山岸ら：木誌，3月(1976)

— 林産化学部 木材保存科—
— *林産化学部長—
(原稿受理 昭和54.3.22)

— 研究 —

防虫処理合板中のクロルデン含有量

齊 藤 光 雄 伊 東 英 武
土 居 修 一 布 村 昭 夫*

1. はじめに

合板の防虫処理として実用可能な方法には、表面処理、含浸処理、加圧処理及び接着剤混入処理などがあるが、いずれの処理法にも一長一短があるため、処理の効果を更に高めるためには、これらの処理法のうちから適当な組み合わせによる併用処理が必要である。また、合板の用途や使用する薬剤の種類によっても処理法を選択しなければならぬ。

現在、合板工場で実施されている方法としては、現行の工程を変えずに処理可能な接着剤混入法がほとんどであり、混入する薬剤もクロルデンが主体である。しかし、混入法の場合多くの薬剤が接着層に残存し単板内層への浸透が不十分である。また、性能評価に必要な定量試験においても接着層に包埋されている薬剤が溶剤抽出されにくくなり、検出率を低下させる大きな要因となっている。そのうえ、クロルデン自体が揮散しやすい薬剤であることから、残効性も問題となっている。

本試験では、接着剤混入法における問題点を究明するため、処理条件とクロルデンの浸透性及び検出率などについて検討した。また、処理法の全く異なる表面処理についても比較として検討したので報告する。なお、本報告は第28回日本木材学会において発表したも

のの一部である。

2. 接着剤混入処理防虫合板のクロルデン含有率

2.1 接着剤と合板厚さの影響

混入用防虫剤には、クリトールPL(60%クロルデン)を用い、処理量はクロルデンとして800g/m³になるようにユリア樹脂、ユリア・メラミン樹脂、フェノール樹脂接着剤に混入して糊液を調製した。このほかの製造条件は第1表に示した。防虫処理合板中の層別及び全層のクロルデン量は製材JASの定量法に従って定量し、その結果を乾燥試料に対する含有率及び混入量に対する検出率としてとりまとめ第1表に示した。ただし、この数値は製板4カ月後に定量したものである。

層別及び全層のクロルデン含有率に対する接着剤の影響をみると、ユリア樹脂接着剤の場合に層別のA、B層と全層の含有率がとくに低くなっているが、接着層の含まれているC層の定量値では接着剤間の差が小さくなっている。一方、合板の厚さ別の比較では、表板0.6mmと1.5mmの違いが顕著であり、厚い方がどの接着剤の場合も全層と接着層に近いB層のクロルデン含有率が高くなる傾向を示した。また、混入量に対する検出率でも全層の含有率と同様にユリア樹脂接着