

- 研究 -

## 硬化不良樹種による木質セメント板の製造 (第5報)

- リン酸エステルによる前処理効果について -

山 岸 宏 一      北 沢 政 幸<sup>\*1</sup>  
高 橋 利 男<sup>\*2</sup>      飯 田 信 男<sup>\*3</sup>  
波 岡 保 夫<sup>\*1</sup>

## The Manufacture of Wood-Cement Boards with Imperfect Cement Hardening Species ( )

- On the effect of the pretreatment with esters of phosphoric acid -

Koichi YAMAGISHI      Masayuki KITAZAWA  
Toshio TAKAHASHI      Nobuo IIDA  
Yasuo NAMIOKA

This paper reports on the effect of the pretreatment with esters ( ethyl phosphate , propyl phosphate ) to the mechanical properties and incombustibility of larch wood-cement boards .

The results are summarized as follows :

- 1 . The pretreatment with esters as well as oils have the effect of preventing imperfect cement hardening .
- 2 . The most suitable condition for manufacturing the boards is within the wide range from 0.5 to 0.7 in water and cement ratio , with 3% addition of CaCl<sub>2</sub> .
- 3 . Under the best manufacturing condition , the boards have a bending strength of 110 kg/cm<sup>2</sup> , a Youngs modulus of  $30 \times 10^3$  kg/cm<sup>2</sup> , an internal bonding of 5 kg/cm<sup>2</sup> , and a water absorption of 24% , at the board density of 1.05 .
- 4 . The board manufactured with 2% oil weight ( liquid paraffin ) is only able to pass the standard ( JIS A 1321 , grade 2 , Incombustibility ) .
- 5 . On the other hand , the boards manufactured with esters pass the standard in all levels . In the comparison with liquid paraffin , the boards treated with esters have an exothermic volume of about 1/10 and an after flaming duration of about 1/2 .
- 6 . These facts indicate that the method of esters pretreatment are superior to that of liquid paraffin , which is effective in manufacturing larch wood-cement boards .

この報告は、カラマツセメントボード製造におけるリン酸エステル(エチルホスフェート、プロピルホスフェート)の前処理効果とボード材質、難燃性能について述べたものである。

その結果の要約は次のとおりである。

- 1 . リン酸エステルによる前処理は油前処理と同様に、セメント硬化不良を防止する効果をも

っている。

2. ボードの最適製造条件は、水/セメント比が 0.5 から 0.7 と広い範囲にあり、塩化カルシウム添加率は 3% で十分である。

3. 最適条件下におけるボード材質は、比重 1.05 で曲げ強さ  $110\text{kg/cm}^2$ 、ヤング係数  $30 \times 10^3\text{kg/cm}^2$ 、内部結合力  $5\text{kg/cm}^2$ 、ボードの吸水率 24% である。

4. 流動パラフィン 2% 処理のボードが JIS A 1321 における準不燃材料の規格に合格であった。

5. 一方、りん酸エステルで処理したボードはすべて規格に合格した。流動パラフィンとの比較では、りん酸エステル処理したボードは発熱量が 1/10、残炎時間は約 1/2 程度であった。

6. これらのことは、カラマツセメントボードの製造において、りん酸エステルによる前処理は流動パラフィンより優れており、有益な方法であることを示している。

## 1. はじめに

これまで、道産カラマツ間伐材を木質セメントボード原料として利用する目的から、油類の前処理でセメント硬化不良を防止する方法により、ボードの製造条件の確立、材質性能、難燃性能などについて試験してきた<sup>1-4)</sup>。

当場のセメントボードの開発目標は外装用の硬質木片セメント板の製造におかれているが、流動パラフィンを前処理剤とするこれまでの試験の結果では、ボードの材質性能は市販の外装用ボードと同等であるが、油の処理量が増えると難燃性能に問題が生じ、処理量は 2.5% 以下でなければ準不燃材料の規格に合格しないことが分かった。このことは、ボードの製造条件の幅が狭いことを意味しており、実生産の工程においても問題を生ずることも考えられる。そのためにボードに難燃性を付与することが必要となった。

木質セメントボードの難燃化処理に関する技術は、未だ確立しているとは言えない。たとえば木質系材料の難燃剤として良く知られているりん酸アンモニウム、臭化アンモニウム等の無機系のものは、セメント・水との混合工程において、セメント混練水のアルカリにより分解するため、アンモニアガスを放出しその機能が十分に発揮されない<sup>5)</sup>。また分解を起こさない他の無機系の難燃剤は、セメントの硬化不良を起こしたり、ボードの材質を低下させる等の欠点を持つものが多い。

ここでは、セメントボードに難燃性を付与することを検討したが、その薬剤はセメント・水の混合工程に

おいて、セメントのアルカリと反応したり、分解したりせず、かつボードの材質を低下させないことが重要な要素である。

そこで今回は、潤滑油とほぼ同等の物理的性能をもち、かつ撥水性と難燃性を併有する難燃剤であるりん酸エステルに着目し、これを用いてカラマツ材のセメント硬化不良の防止と、ボードに難燃性を付与することを検討した。

なお、本報告の概要は第32回日本木材学会大会（昭和57年・4月、福岡市）で報告した。

## 2. 実験

### 2.1 原料および難燃剤とその処理条件

実験に用いた原料は前報<sup>2,3,4)</sup>と同様であり、小片形状は厚さ 0.4mm、長さ 40mm である。小片は生材状態（含水率約 60%）で使用した。難燃剤としてのりん酸エステルはトリス・クロロエチルホスフェート（以下エチルホスフェートと称する）、トリス・クロロプロピルホスフェート（以下プロピルホスフェートと称する）の 2 種類を用い、その処理は小片を混合機中で攪拌しながら、スプレーガンで噴霧、混合する方法で行った。

なお、スプレーガンの噴霧圧は  $3\text{kg/cm}^2$ 、攪拌羽根の回転数は 80 rpm である。またセメントはすべて普通ポルトランドセメントを使用した。

### 2.2 ボードの製造条件および材質試験、燃焼試験方法

ボードの材質試験方法および燃焼試験方法はすべて

前報<sup>3,4)</sup>と同様である。

ボードの製造条件は準不燃材料の外装用硬質木片セメントボードを目標に設定した。

実験は第1にりん酸エステルのセメント硬化不良防止効果と凝結促進剤の添加率、水/セメント比等のボード製造条件との関係を求めるもの(第1表)、第2

に流動パラフィンとの比較のもとに、りん酸エステル処理量とボードの材質および難燃性能の関係を求めるもの(第2表)について実施した。

なお、第2の実験では流動パラフィンとりん酸エステルのボード性能を比較するために、流動パラフィンの最適製板条件を採用した。また前報<sup>4)</sup>の結果からボ

第1表 りん酸エステルによる前処理効果をみる製板条件

因子	条件				
油の種類	エチルホスフェート プロピルホスフェート				
処理量	5 (%)				
水/セメント比	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70
塩化カルシウム	3	4	5 (%)		
木/セメント比	1:3				
ボード比重	1.1				

第2表 ボードの難燃性能をみる製板条件

因子	条件			
油の種類	流動パラフィン、エチルホスフェート プロピルホスフェート			
処理量	2	4	6	8 (%)
水/セメント比	0.50			
塩化カルシウム	4	5	6 (%)	
木/セメント比	1:3			
ボード比重	1.1			

第3表 りん酸エステルの前処理効果をみた材質試験結果

油種類	塩化カルシウム (%)	水/セメント比	ボード比重 (g/cm <sup>3</sup> )	曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	ヤング係数 ×10 <sup>3</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	曲げ比例限度力度 (kg/cm <sup>2</sup> )	はく離強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	吸水率 (%)	吸水厚さ膨潤率 (%)
エチルホスフェート	3	0.50	0.99	83.5	21.8	45.8	2.0	27.0	3.3
		0.55	1.02	99.5	23.9	55.2	2.4	28.6	3.2
		0.60	1.02	100.7	24.3	56.5	2.8	27.6	3.1
		0.65	1.05	107.1	29.3	55.6	4.6	23.6	2.8
		0.70	1.05	92.4	26.0	52.4	4.1	23.6	3.0
プロピルホスフェート	4	0.50	1.03	90.8	25.0	50.7	3.1	26.8	2.4
		0.55	1.02	83.1	25.1	49.3	2.9	24.0	2.8
		0.60	1.05	100.9	27.5	57.6	3.5	25.3	1.7
		0.65	1.08	108.8	30.9	59.9	5.2	23.6	2.1
		0.70	1.09	93.7	30.5	53.8	6.0	20.0	2.3
エチルホスフェート	5	0.50	0.98	75.2	20.4	45.3	3.0	31.9	3.4
		0.55	1.01	93.9	24.6	50.5	2.9	27.1	2.8
		0.60	1.03	99.4	28.8	53.0	4.4	26.9	2.3
		0.65	1.04	97.3	25.0	54.1	2.7	25.7	3.0
		0.70	1.04	86.0	24.1	52.1	3.5	25.0	2.7
プロピルホスフェート	3	0.50	1.03	93.4	24.0	48.5	3.0	29.4	3.6
		0.55	1.09	97.6	27.3	52.4	4.5	25.6	3.2
		0.60	1.08	102.4	29.4	48.5	4.8	24.2	2.6
		0.65	1.06	95.9	31.9	49.3	5.3	21.7	3.1
		0.70	1.06	93.6	30.0	45.8	4.9	23.0	2.6
エチルホスフェート	4	0.50	0.87	89.7	28.0	49.6	4.6	24.2	3.2
		0.55	1.06	101.7	28.7	49.6	4.2	25.1	2.9
		0.60	1.07	101.8	30.7	51.6	5.8	22.3	2.8
		0.65	1.08	95.9	28.2	47.6	4.1	23.5	2.7
		0.70	1.04	74.3	26.3	45.0	4.8	24.1	2.2
エチルホスフェート	5	0.50	1.03	84.1	24.9	41.4	5.4	29.0	3.0
		0.55	1.09	85.5	29.1	45.8	5.7	22.3	2.9
		0.60	1.08	92.8	28.4	50.6	5.7	23.5	2.5
		0.65	1.06	80.4	25.1	42.7	4.4	23.6	2.9
		0.70	1.06	87.5	29.1	48.9	5.4	24.3	3.1

ードの難燃性能と水 / セメント比との相関は認められなかったことから、水 / セメント比の因子は0.50と条件を固定して実施した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 りん酸エステルによる前処理効果

第3表 はりん酸エステル処理によるボードの材質試験結果を示したものである。

表からも明らかなように、りん酸エステルによる前処理は流動パラフィン等の潤滑油と同様、カラマツ材のセメント硬化不良防止効果のあることが認められた。またその効果範囲も水/セメント比は 0.50 ~ 0.70 と広く、凝結促進剤 (CaCl<sub>2</sub>) の添加率も 3%と少なくても良いことが分かった。曲げ強さは一部に低いものもみられるが、目標値である 90 ~ 100 kg/cm<sup>2</sup> 以上の値を示している。はく離強さは約 3 ~ 6 kg/cm<sup>2</sup> の範囲にあり、流動パラフィン (約 4 kg/cm<sup>2</sup>) と比べると高目のものが多く、内部結合力も大きいことを示している。ボードの吸水率は流動パラフィンとほぼ同等であった。

##### 3.1.1 水 / セメント比とボードの曲げ強さ、ヤング係数との関係

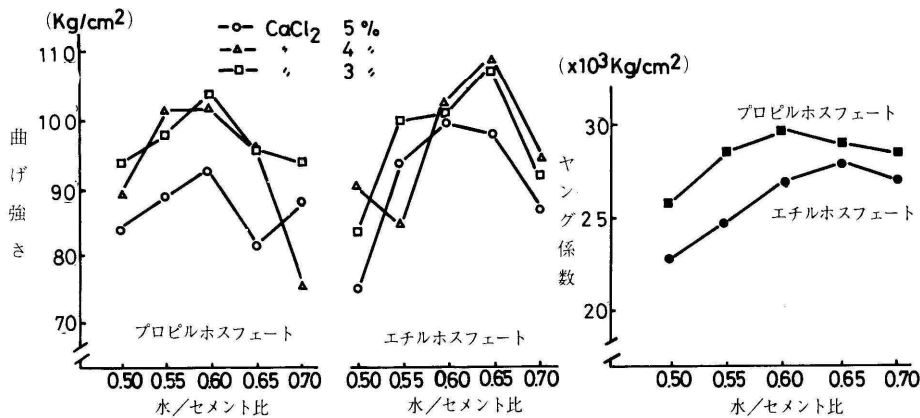
第1図は水 / セメント比とボードの曲げ強さ、ヤング係数の関係を示したものである。

流動パラフィン処理の場合はセメント硬化不良の関係から、水 / セメント比の採用できる範囲はほぼ0.50

が上限であった。これに対し、りん酸エステルの処理の場合は水 / セメント比が 0.50 より増加するに伴い、曲げ強さは高くなる傾向を示している。エチルホスフェートは水 / セメント比0.65で最大値107kg/cm<sup>2</sup> を示し、プロピルホスフェートはそれが 0.60で 103kg/cm<sup>2</sup> を示している。両者とも水 / セメント比が 0.70 になると、曲げ強さが低くなる傾向が見られる。しかし、水 / セメント比0.70でのボードの製造は、その圧縮過程でセメント混練水がマットから浸み出てくる現象がみられる。そのことから、実際のボード生産には水 / セメント比0.70の条件は適さないものとも考えられる。またこのような広い範囲が採用可能となったことは、この処理方法がより実用化に近づいたものと判断される。

木質セメントボード製造における水 / セメント比はボード材質にとって重要な因子の 1つであり、その最適条件は木質 / セメント比、小片形状、樹種等によって若干異なるものとされている<sup>6,7)</sup>。たとえばストローマツ (小片形状、厚さ 0.2mm、長さ 40mm) では、最適水 / セメント比が0.55となっている<sup>6)</sup>。今回のりん酸エステル処理における最適水 / セメント比が上記のような値となったのは、樹種がカラマツで、その小片表面に撥水性物質であるりん酸エステルが存在しているため、処理小片の吸水特性も当然のことながら異なるためである。

流動パラフィンとりん酸エステルでは最適水 / セメ



第1図 水 / セメント比と曲げ強さ、ヤング係数の関係

ント比とボード材質が異なるが、これは両者の小片との親和性や浸透性の違いによるものと思われる。しかしこのことに関しては更にくわしい検索が必要と考えられる。

凝結促進剤の添加率の違いによる曲げ強さの挙動をみると、それが3~4%でほぼ同等であることが認められ、流動パラフィンが4%以上必要であったことを考慮すると、りん酸エステルの方が優位にあると判断される。

ヤング係数も曲げ強さとほぼ同様の傾向であるが、 $30 \sim 35 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$  と総体的に高目であった。

りん酸エステルは分子量やアルキル基の種類によ

ってその性質は異なるが、水にはほとんど不溶であり、粘度は25~1,700 cP (25 ) である。本実験の結果から、これを小片と噴霧・混合処理をすると、流動パラフィン等と同様にセメントの硬化不良を防止する効果を示すと共に、そのボード材質もすぐれていることが明らかとなった。

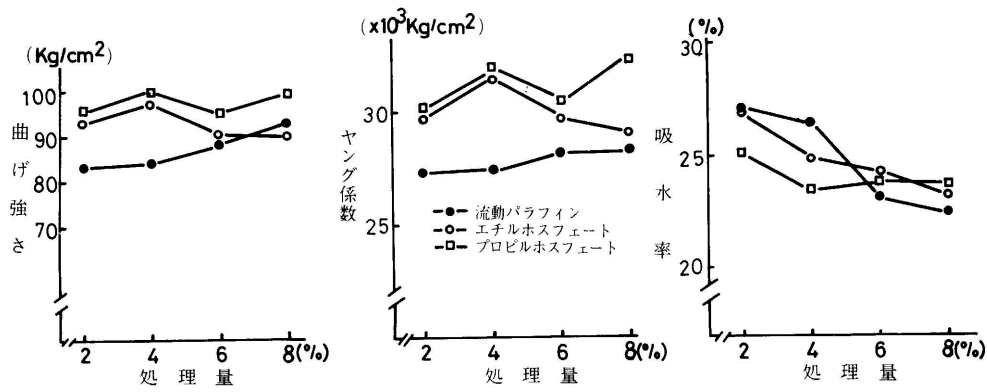
### 3.2 りん酸エステルの処理量とボード材質および難燃性能の関係

第4表 はりん酸エステル、流動パラフィンの処理量の違いによるボードの材質試験結果を示したものである。

結果は流動パラフィン処理の最適条件を採用したの

第4表 ボードの難燃性能を求める試験試料の材質試験結果

油種類	油処理量 (%)	塩化カルシウム (%)	ボード比重 (g/cm <sup>3</sup> )	曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	ヤング係数 ( $\times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ )	曲げ比例限度 (kg/cm <sup>2</sup> )	はく離強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	吸水率 (%)	吸水厚さ膨潤率 (%)
流動パラフィン	2	4	1.04	78.9	19.1	40.7	2.3	31.4	3.7
		5	1.06	88.9	25.6	50.2	3.2	28.6	3.3
		6	1.05	84.0	25.4	47.5	4.7	27.7	3.1
	4	4	1.05	91.0	26.3	46.5	2.9	31.5	3.8
		5	1.05	96.7	27.0	48.7	4.1	27.8	3.2
		6	1.05	81.7	25.1	45.3	4.3	27.6	2.9
	6	4	1.08	90.2	25.0	45.6	2.6	31.8	3.2
		5	1.08	85.6	25.3	44.5	3.2	30.0	2.9
		6	1.09	83.2	25.5	44.1	3.9	27.6	3.3
	8	4	1.08	91.2	23.6	48.0	2.6	28.3	3.2
		5	1.08	100.8	27.6	51.9	4.0	26.5	2.9
		6	1.08	89.7	23.9	46.4	4.5	23.5	3.1
エチルホスフェート	2	4	1.04	91.1	25.2	46.0	2.6	28.3	3.4
		5	1.03	95.0	26.9	49.1	4.0	26.5	2.7
		6	1.05	89.8	28.8	46.9	4.5	23.5	2.9
	4	4	1.05	97.7	26.5	50.3	3.5	27.3	3.3
		5	1.08	100.4	28.5	54.1	4.2	24.5	2.9
		6	1.06	91.5	27.0	49.5	5.4	25.5	2.7
	6	4	1.08	95.6	27.2	49.2	3.4	28.3	2.6
		5	1.09	88.8	26.7	46.6	4.1	23.5	2.5
		6	1.07	94.1	26.4	47.6	4.1	24.5	2.4
	8	4	1.06	84.8	22.5	43.3	3.5	27.3	2.6
		5	1.07	93.6	26.5	42.1	3.4	26.9	2.7
		6	1.08	89.6	24.2	44.2	4.3	24.2	2.5
プロピルホスフェート	2	4	1.05	69.1	18.2	37.5	2.3	31.5	3.2
		5	1.06	90.8	25.6	45.9	3.0	25.0	2.4
		6	1.07	102.3	30.5	53.5	4.8	22.7	1.9
	4	4	1.06	99.1	28.2	47.0	4.2	24.0	2.5
		5	1.08	96.8	29.3	48.0	5.2	24.8	2.3
		6	1.08	92.9	27.7	46.6	5.5	22.2	2.2
	6	4	1.05	88.8	26.6	50.1	3.1	23.5	2.9
		5	1.09	91.2	27.8	41.5	4.1	23.2	2.4
		6	1.07	82.9	26.1	43.3	4.0	22.3	2.4
	8	4	1.07	79.9	21.7	42.5	2.9	29.5	2.9
		5	1.07	83.8	22.0	40.0	3.4	25.7	3.2
		6	1.08	83.1	21.2	41.2	2.9	26.0	3.2



第 2 図 処理量と曲げ強さ, ヤング係数, ボードの吸水率との関係

第 5 表 ボードの難燃性能を求めた燃焼試験結果

油種類	油処理量 (%)	塩化カルシウム (%)	T c 分 秒	発熱係数 (Tdθ) °C・分	全発熱量 (Q) °C・分	発煙係数 (CA)	残炎時間 (秒)	一酸化炭素 (CO) (%)	二酸化炭素 (CO <sub>2</sub> ) (%)
流動パラフィン	2	4	8 45	9.4	191.3	2.5	21	0.068	0.435
		5	7 30	26.9	266.3	2.5	24	0.064	0.476
		6	7 08	32.5	260.0	2.5	30	0.058	0.475
	4	4	6 23	90.0	393.8	3.5	38	0.053	0.502
		5	6 24	96.3	395.0	2.5	37	0.063	0.528
		6	5 38	122.5	406.3	3.5	39	0.064	0.594
	6	4	5 18	185.0	463.8	6.5	40	0.061	0.666
		5	5 38	151.3	410.0	5.5	42	0.060	0.619
		6	6 18	90.0	328.8	6.5	37	0.073	0.555
	8	4	4 54	300.0	581.3	7.5	51	0.061	0.743
		5	5 03	295.0	580.0	7.5	51	0.058	0.736
		6	5 00	285.0	580.0	7.5	53	0.064	0.861
エチルホスフェート	2	4	9 15	4.1	197.5	0	17	0.075	0.360
		5	8 45	7.8	223.8	0	16	0.071	0.354
		6	9 33	2.5	185.0	0	16	0.075	0.310
	4	4	8 18	12.5	230.0	0	16	0.065	0.337
		5	8 20	12.8	236.3	0	18	0.071	0.349
		6	8 18	12.5	251.3	0	20	0.069	0.357
	6	4	8 18	11.9	255.0	1.5	19	0.075	0.361
		5	8 38	10.6	237.5	0	21	0.080	0.332
		6	8 05	20.0	263.0	0	23	0.071	0.347
	8	4	7 13	26.3	266.3	0	26	0.067	0.411
		5	7 58	18.8	240.3	1.5	24	0.070	0.404
		6	7 25	26.3	272.5	0	25	0.074	0.384
プロピルホスフェート	2	4	9 03	5.4	208.8	0	16	0.072	0.350
		5	9 35	1.3	215.0	0	17	0.077	0.340
		6	10 00	0	191.5	0	16	0.077	0.324
	4	4	8 20	13.7	239.5	0	21	0.069	0.382
		5	9 35	3.7	200.0	0	16	0.074	0.357
		6	10 00	0	216.3	0	11	0.075	0.325
	6	4	8 48	8.8	225.0	1.5	25	0.070	0.469
		5	8 33	16.3	226.3	1.5	19	0.068	0.402
		6	8 10	15.6	236.3	0	22	0.062	0.459
	8	4	8 20	15.0	215.0	0.5	22	0.068	0.515
		5	7 30	32.5	285.0	0.5	24	0.069	0.601
		6	7 23	33.1	290.0	1.5	25	0.076	0.627

で、りん酸エステル処理のボード材質は多少低目の値が示されている。

3.2.1 処理量とボードの曲げ強さ，ヤング係数，ボードの吸水率との関係

第2図は処理量と曲げ強さ，ヤング係数，ボードの吸水率の関係を示したものである。

曲げ強さは処理量が2~8%の範囲で大きな変化はなく、いずれの薬剤も処理量との相関はないものといえる。流動パラフィン処理量は少ない部分でりん酸エステルより、わずかに低い傾向がみられる。

ヤング係数も曲げ強さと同様に処理量との相関は認められない。ボード強度でみるとりん酸エステルが流動パラフィンより優れているが、エチルホスフェートとプロピルホスフェートの比較では、プロピルホスフェートの方が相対的に良好な傾向を示している。

処理量とボードの吸水率の関係をみると、いずれの薬剤も処理量の増加に伴い、吸水率が低下する傾向を示している。これはボードを構成している木質小片の表面に撥水性物質が存在するため、処理量が多くなると、それだけ水の木質小片中への浸透が妨げられるために、このような結果となったものであると考える。エチルホスフェートは流動パラフィンとほぼ同様な傾向にあるが、処理量が少ない条件ではプロピルホスフェートがやや吸水率が低くなっている。

ボード製造におけるりん酸エステルの処理量は、材料性能の点ではボードの吸水率をどの程度に設定するか判断のもとに決定されるべきものと考えられる。

3.2.2 処理量と難燃性能の関係について

第5表はボードの燃焼試験結果を示したものである。

JIS A 1321の準不燃材料の規格では、 $T_c$ ：3分以上、発熱係数 ( $T_d$ )：100・分以内、発煙係数 (CA)：60以下、残炎時間：30秒以内となっており、また材料の燃焼により貫通亀裂等の変形もないことが求められている。

表からも明らかなように、りん酸エステルはエチルホスフェート、プロピルホスフェート共に、すべてのボードが準不燃材料の規格に合格することが分かった。一方、流動パラフィンは処理量が2%のときだけは合

格するが、それ以上の処理量の場合は不合格となることが分かった。またすべてのボードが、凝結促進剤の添加率と難燃性能の相関はないことが認められる。波岡<sup>6)</sup>によれば、凝結促進剤 ( $CaCl_2$ ) の添加率が増加するとボードの難燃性能のうち、発熱係数 ( $T_d$ ) を低減させる効果をもたらすことを報告している。今回の実験では、一部にそのような現象もみられるが、総体的にはそのような傾向は認められなかった。またそのことは全発熱量 ( $Q$ ) として求めた結果にもみられなかった。この結果は、塩化カルシウムのボードの発熱量を抑制する効果が、りん酸エステルと比べると極めて小さいためであると考えられる。

また、燃焼試験後、すべてのボードが貫通亀裂や異状な変形等はなかった。

3.2.2.1 処理量と  $T_c$  の関係

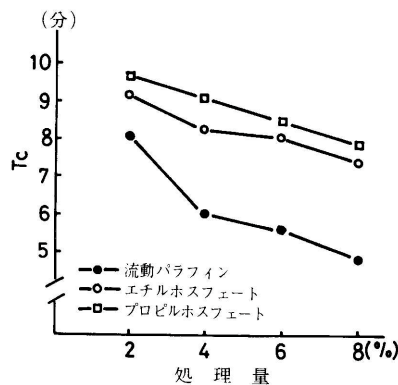
第3図は処理量と  $T_c$  の関係を示したものである。

流動パラフィンは処理量が少ない2%では約8分であるが、これが多くなると次第に短くなり、8%では約5分であった。これは流動パラフィンがボードの加熱初期に発生する熱量が多く、処理量が増加するとその傾向は強まることを示している。これに対し、りん酸エステルは処理量が8%でも約8分程度であり、ボードの加熱初期に発熱量が小さいことを示している。

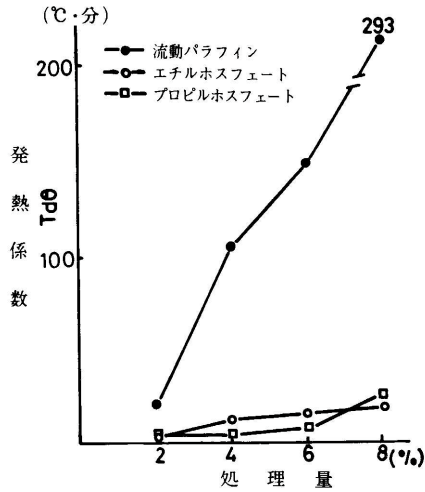
規格では、 $T_c$  は3分以上となっているので、この項目についてはすべてのボードが合格している。

3.2.2.2 処理量と発熱係数 ( $T_d$ ) との関係

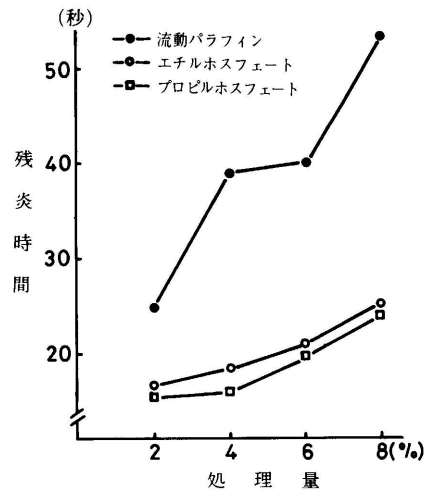
第4図は処理量と発熱係数 ( $T_d$ ) の関係を示した



第3図 処理量と  $T_c$  の関係



第4図 処理量と発熱係数 (Td) の関係



第5図 処理量と残炭時間との関係

ものである。

流動パラフィンでは処理量が2%と少ない場合は発熱量は小さく、Tdは30・分程度である。しかし処理量が増えると急激に発熱量は増加し、4%でも準不燃材料の規格値である100・分をこえている。このことは、流動パラフィンは可燃物であるために、ボードの発熱量を増大させることを意味しており、処理量が多い条件はボード製造に好ましくないといえる。

これに対し、りん酸エステルは処理量が少ない2%ではTdが10・分以下であり、処理量が増えても発熱量の増加傾向は極めて小さく、8%でも30・分程度である。このことは、りん酸エステルがボードの燃焼反応の抑制に効果的に作用していることを示すものである。またエチルホスフェートとプロピルホスフェートはほとんど同等であることが認められた。

りん酸エステルはその分子内に木質の難燃化に必要なりんと塩素分子を含有している化合物である。このりん酸エステルは加熱を受けると270~290において、木質が大きな熱焼反応を起こす以前に分解し、りんと塩素分子を放出する。このことにより、ボードを構成している木質の難燃化に寄与しているのである。

りんと塩素分子は木質の燃焼反応の抑制において異なる作用を示す。りん分子はりん酸となり、主として固相に近い状態で木質に作用し、その脱水炭化を促進

する。このことにより、木質が加熱されることによって多量に生成される極て反応性の高い・OHのラジカル分子の生成を減少させ、連鎖的に起きる燃焼反応を停止させるのである。一方、塩素分子は気化し、木質の熱分解によって生成する可燃性ガスと気相において反応し、不燃化させるため、燃焼の伝播を防ぐものである。

このようにりん酸エステルは、燃焼反応における比較的低温領域で分解し、燃焼反応の抑制に必要なりんと塩素分子を生成し、木質の燃焼形態での固相から気相にまたがる各相において燃焼反応を抑制するために、このようにボードの発熱量を大幅に減少させたものと考えられる。

りん酸エステルはエチルホスフェート、プロピルホスフェート共に、2~8%の範囲で準不燃材料の規格に、すべてのボードが合格することが分かった。

### 3.2.2.3 処理量と残炭時間の関係

第5図は処理量と残炭時間の関係を示したものである。

流動パラフィンの場合、処理量が2%のときには残炭時間は25秒程度であり、その量が増えるに伴い急激に増大し、60秒(8%)近くとなっている。一方、りん酸エステルは処理量が2%のとき15秒程度で、処理量が増えても、その上昇傾向は極めて小さい。エチル



ホスフェートとプロピルホスフェートの比較では、多少プロピルホスフェートが良いようにもみられるが、この程度では差のないものと言える。

残炎はボードに対する加熱がなくとも、それまで加えられた熱と、まだ進行している熱分解反応で生成される可燃性ガスの燃焼によって生じる。りん酸エステルが残炎時間を減少させたのは、主としてりん酸エステルの分子内のハロゲン化合物である塩素分子が、気相状態でその可燃性ガスと反応するためであると考えられる。

### 3.2.2.4 処理量と発煙最、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 発生量との関係

本来、木質セメントボードは煙の発生量が極めて少ない材料であるため、この種のボードの煙の発生量は問題となることはないとも言える。流動パラフィン処理量の増加と共に煙の発生量は多くなり、8%の処理では発煙係数 (CA) は7.5程度である。一方、りん酸エステルは流動パラフィンより煙の発生量は少なく、8%の処理でも2.5程度で極めて少ないことを示している。

第6図は処理量と一酸化炭素 (CO) と二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の発生量の関係を示したものである。

処理量と CO<sub>2</sub> 発生量の関係では、いずれの薬剤も処理の増加と共に CO<sub>2</sub> が多く発生する傾向を示している。りん酸エステルは流動パラフィンより CO<sub>2</sub> の発生量は少なく、処理量の増加に伴う上昇傾向も小さくなっている。

CO<sub>2</sub> の発生量はボードの燃焼状態によっても異なるが、可燃物の燃焼量と密接な関連があり、燃焼が進めばそれだけ CO<sub>2</sub> の発生量は増加する。このことからりん酸エステルは燃焼の抑制に寄与していることを裏付けるものである。

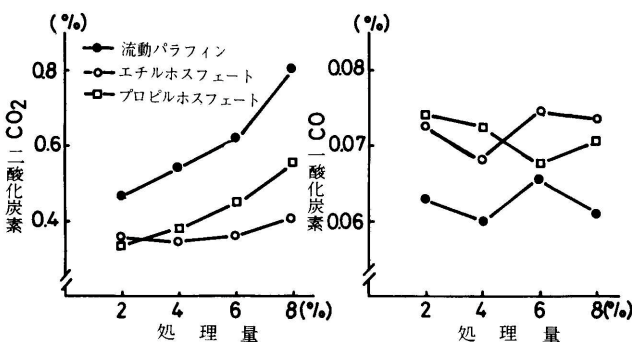
処理量と CO の発生量の関係については、パラツキがみられ、その相関は明確には認められなかった。処理薬剤による比較では、流動パラフィンがりん酸エステルより低い発生量であることを示している。このことは、前述したようにりん酸エステルは加熱により分解し、分子内のりんや塩素分子が木質の燃焼反応を抑制するため、それだけ木質の不完全燃焼をひき起こしていることを意味している。

建築材料としては燃焼時に CO ガスの発生量が多いものは、火災の発生の際には問題となり、好ましいとは言えない。しかしそのために規格では難燃材料が燃焼時に、有害なガスの発生が無いことを義務付ける意味から、生物テスト (マウステスト) も同時に実施することを決めている。りん酸エステルを処理した木質セメントボードのマウステストの結果では<sup>8)</sup>、処理量が10%までの範囲ですべてのボードがマウステストに合格しており、その点で全く問題がないことも認められている。

## 4. まとめ

以上のことから、次のことが明らかとなった。

1. りん酸エステル (エチルホスフェート、プロピルホスフェート) は流動パラフィン等の潤滑油と同時に、カラマツ材のセメント硬化不良を防止する効果をもつ



第6図 処理量と一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の発生量との関係

[林産月刊 1982年10月]

ている。またその処理工程において、これまで実施してきた流動パラフィン等と比べ噴霧、混合時間が短く、その作業性も良いことが分かった。

2. りん酸エステルはボードの製造条件において、水 / セメント比が0.50~0.70と広い範囲で採用可能である。また凝結促進剤である塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) の添加率も3%で十分である。

3. エチルホスフェートの最適条件は水 /

セメント比 0.65, 塩化カルシウム添加率 3%である。またそのときのボード材質として, 曲げ強さ 110kg/cm<sup>2</sup>, ヤング係数 30×10<sup>3</sup>kg/cm<sup>2</sup>, はく離強さ 5kg/cm<sup>2</sup>, ボード吸水率27%程度が望める。

4. プロピルホスフェートの最適条件は水 / セメント比が0.60, 塩化カルシウム添加率 3%である。またそのときのボード材質として, 曲げ強さ 103kg/cm<sup>2</sup>, ヤング係数 30×10<sup>3</sup>kg/cm<sup>2</sup>, はく離強さ 4kg/cm<sup>2</sup>, ボードの吸水率24%程度が望めるものである。

5. ボードの難燃性能において

イ, 流動パラフィン処理量が 2 %前後であれば, 準不燃材料の規格に合格する。

ロ, リン酸エステルはエチルホスフェート, プロピルホスフェートとも, その処理量が 2~8 %の範囲で, 準不燃材料の規格にすべて合格する。

ハ, リン酸エステルの発熱量は流動パラフィンの約10分の1と極めて小さい。

ニ, 残炎時間については, リン酸エステルは流動パラフィンの約半分である。

ホ, すべてのボードとも, 煙の発生量は極めて少ない。

6. 以上のことから, リン酸エステルによる 処理方法はセメント硬化不良を防止する処理条件, ボードの製造条件, ボードの材質性能, 難燃性能などの点で,

流動パラフィンによる処理方法より優れていることが明らかとなった。

なお, 本研究の挙行にあたり, 有益な御助言, 御指導をいただいた, 林産試特別研究員川上英夫氏, 試験部繊維板試験科科长葛西 章氏に深く感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 山岸宏一ほか3名 : 林産試月報, 342, 7 (1980)
- 2) 同 上 " : 同 上 , 347, 8 (1980)
- 3) 同 上 " : 同 上 , 358, 1 (1981)
- 4) 同 上ほか4名 : 同 上 , 362, 10 (1982)
- 5) 波岡保夫 : 未発表資料
- 6) 波岡保夫ほか4名 : 林産試研報, 65, 88 (1975)
- 7) 小野寺重男ら : 同 上 , 69, 57 (1980)
- 8) 未発表資料

- 林産化学部 木材保存科 -  
- \*1 木材部 改良木材科 -  
- \*2 試験部 合板試験科 -  
- \*3 木材部 材質科 -  
(原稿受理 昭57.7.23)