

## 木質材料の防火処理に関する研究 1

メラミン・ホルムアルデヒド初期縮合物とリン酸による防火処理\*

石原茂久\*\*・満久崇磨\*\*

Shigehisa ISHIHARA\*\* and Takamaro MAKU\*\* : Studies on Fire Proof Treatment for Composite Wood 1.

On the Fire-Proof Treatment of Wood and Paper by means of the Primary Condensation Products of Melamine-Formaldehyde Combined with Phosphoric Acid

### 1 はじめに

木質材料や木綿などのセルロース繊維の防火処理法としていろいろの方法<sup>1,3)</sup> が提案されているが、防火薬剤の作用やセルロースを含め、木材の熱分解に関する理論が充分確立されていないこともあつて、まだ満足すべき方法は見い出されていない。

セルロース系材料に対して最も防火効果のあるものの一つにリン化合物がある。その処理法として、従来の水溶性無機化合物たとえばリン酸水素二アンモニウムなどの含浸から一步進んで、リンを直接化学的に結合させるリン酸エステル化があるが、多くの場合エステル自身よりもアンモニウム基などの窒素が導入された方がその効果は高いとされている。さらにリンに対する窒素の含有比の高い方がその効果を増大するとし、NUESSLE<sup>2)</sup> らはリン酸化にグアニル尿素の有効性を指摘している。化合物中たとえばメチロール基やエチレンイミン基などによつて反応性をもたせ、これを木材中に含浸、吸着させて直接セルロースとの反応を期待したり、処理材中での自己縮合や反応物によりポリマー化をはかるなどして木質材料のいわゆる耐久性防火性能を与えることが今後の防火処理法として期待される。

古くから、その防火性能が知られ、セルロース繊維材料、木質材料の防火剤として最も高く評価され、今なお実用に供されているものにリン酸のアンモニウム塩があり、さらにこれの改良法ともいえるアミン塩、尿素塩による防火処理法<sup>3)</sup> も多く提案され、それなりに高く評価されている。著者らはこのリン酸のアンモニウム塩に対応する処理法として、尿素などのアミン類、
$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ =\text{N}-\text{C}-\text{N}=\end{array}$$
 骨格の鎖状構造を有するジシアンジアミド、グアニル尿素、グアニジンなどのグアニジン系窒素化合物、メラミン、アンメリン、グアナミンなどの環状窒素化合物であるアミノトリアジン類など一連の窒素化合物を用いて木質材料の防火処理に関する研究を行なつてきた。

\* 日本木材学会第16回大会 (1966年4月) および第17回大会 (1967年4月) にて発表

\*\* 木質材料研究部門 (Division of Composite Wood)

これらグアニジン系窒素化合物，アミノトリアジン系窒素化合物による処理材は，従来のアンモニウム塩，アミン塩あるいは尿素塩処理材よりはすぐれた材質，強度を保持し，従来最も改善を期待される耐水，耐湿，耐候性などにすぐれた特徴を有するものと考えられる。

以下本文では，2，4，6-トリアミノ 1，3，5-トリアジンすなわちメラミンとホルムアルデヒドの初期縮合物と酸によつて得られるメラミン酸コロイドを応用した木質材料の防火処理について研究を行なつた結果を述べる。

## 2 実 験 方 法

### 2.1 試験片

#### 2.1.1 試験片の性質

ヒノキスライズドベニヤ：厚さ平均 0.32mm，比重平均0.42，年輪密度平均 9，含水率（処理時）9.77~10.18~10.64% である。

沓紙：東洋沓紙定性用 No. 2 で，その化学的性質は  $\alpha$ -セルロース 95%以上，灰分 0.1%，銅価 1.0 以下，pH 5~8，物理的性質は重量 110g/m<sup>2</sup>，厚さ 0.26mm，沓水時間平均値 80，吸水高度平均値 8.0 である。

#### 2.1.2 試験片の形状

Fig. 1 に示す燃焼試験装置にとりつけられるよう試験部の長さ 20.6cm (8 ¼ in)，幅 6.9cm (2 ¼ in) とした。

### 2.2 使用薬剤

#### 2.2.1 試料

ホルムアルデヒド：市販特級ホルマリンでホルムアルデヒド 37.0% の水溶液

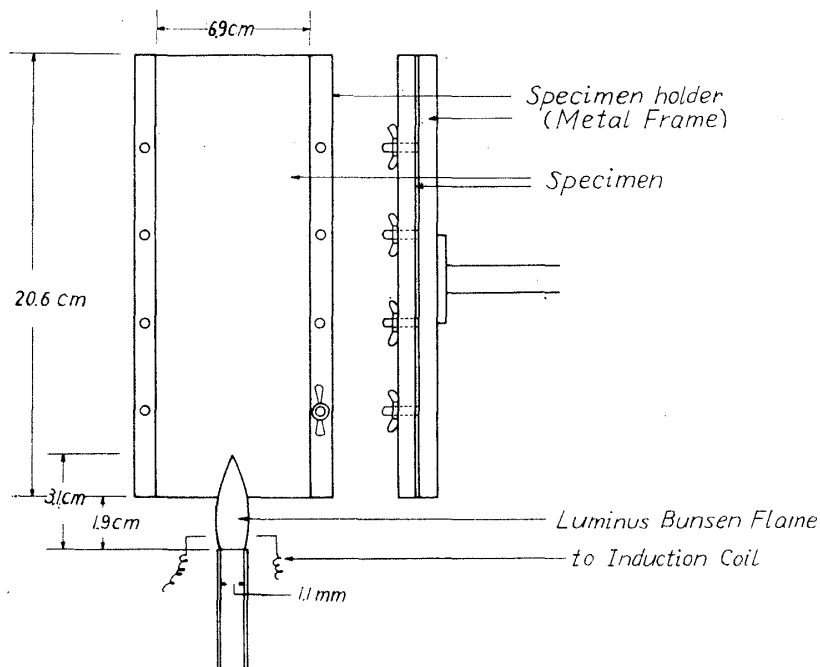


Fig. 1. Specimen holder and dimension of specimen for burning test modified the diameter of Bunsen burner in accordance with the procedure ASTM D 777-46.

メラミン：日本工業規格 JIS K 1531 に合格する市販のメラミン1号で、純度 99.5% 以上のものを純水にて3回再結晶したもの。

リン酸：85.0%  $H_3PO_4$ ，比重 1.7 の市販特級品

リン酸アンモニウム：3種ともに市販特級品

リン酸トリグアニジン：市販1級品

その他：メラミンとホルムアルデヒドの初期縮合物の合成条件を調整するために用いた水酸化ナトリウムなどの塩基は市販特級品である。比較のため用いた水溶性の市販メチロールメラミン (M3F) は Table 1 に示す窒素とホルムアルデヒドを含んだもので、その溶解度は水に対して50%以上で、樹脂水溶液は無色透明である。

### 2・2・2 反応方法

メラミン 1 mol に対しホルマリンをホルムアルデヒドとして 1~6 mol の割合で加え、さらに生成するメチロールメラミンが 30~50% になるように水を添加した（以下この mol 比のことを M1F, M2F~M6F などと略記する）。M1F ではメラミンがホルマリンに完全に溶解しないので水をさらに添加した。

反応は逆流コンデンサーをつけた三つ口フラスコ中で 85°C に加熱かくはんして行なった。メラミンは反応開始後 10分間前後で完全に溶解するがさらに 10分間反応を続けたのち所定の mol 数のリン酸を加えてさらに 10分間反応させた。反応中溶液の pH 値は常に 7.0~8.0 に保つようにした。このリン酸とメラミン・ホルムアルデヒドの初期縮合物（以下 MMP と略記する）は水に易溶性で、メラミンとホルムアルデヒドとの mol 比によつて異なるが、メチロールメラミンが 70%（M1F では 25~30%）前後までの水溶液は無色透明であつて、水溶液の濃度に関係なく pH 値の範囲は 5.0~8.0 を最適とし、pH 値が適切であれば水溶液は通常 6時間から 48時間以上安定した状態を保つ。pH 値の適性を欠く水溶液ではゲル化もしくは白濁を生じて処理が困難となる。

窒素量と結合ホルムアルデヒドの定量分析に供したメチロールメラミンはリン酸を添加する前に、この反応生成物を取り出して 3~4 倍量の冷メタノール中にかくはんしながら投入し、析出する結晶を時間を区切つて分別し、メタノールでホルムアルデヒド臭の消えるまで洗浄、ついでエーテルで洗浄後風乾して試料とした（リン酸添加後の反応生成物の性状については別に報告する）。分析には結晶析出時間 2 時間のものを用いた。M1F は結晶を析出しないので、反応終了後減圧濃縮し、反応前の 1/10 の液量となつてから 24 時間放置し、析出した結晶を上記のように洗浄、風乾して試料とした。

### 2・2・3 処理方法

2・2・2 で述べた MMP を水で所定の濃度に稀釈して処理液とし、2・1 で述べたヒノキスライズドベニヤおよび沓紙をそれぞれ 3 枚 1 組として 2 組を 1000ml の処理液に 30 分間浸漬して MMP を含浸させた。

浸漬処理の後、試験片を取り出し、48時間風乾したが、風乾に際しては試験片表面の過剰の処理液を別の新しい沓紙に吸収させ、試験片中の処理液の片寄りを防いだ。風乾後、ヒノキスライズドベニヤ、沓紙ともに 165°C の家庭用アイロンを 10 秒間当てて試験片の形状を整え、105°C の恒温乾燥器中において恒量に到達させ、処理前後の絶乾重量の百分率で含浸率を示した。

含浸率の測定の後、130°C のホットプレスに試験片を軽くはさんで30分間加熱し、MMP を硬化縮合させた。なお130°C の恒温乾燥器中でも30分間加熱硬化処理を行なったが試験片の性状に差異は認められなかつた。ここではすべてホットプレスで加熱処理を行なったものについて述べる。

2・2・4 試料の分析

試料は温度 80°C に調整されたアブデルハルデン乾燥器を用い、3~5mmHg の減圧下で恒量に達するまで乾燥 (4~5時間) した無水物重量を基準にして分析した。

窒素：柳本製作所製 CHN Corder MT-2 によつて分析した。

結合ホルムアルデヒド：ヨウ素法<sup>5,6)</sup> により未反応ホルムアルデヒドとメチロール化ホルムアルデヒドの量との和を求め、さらに亜硫酸ナトリウム法<sup>6,7)</sup> で遊離のホルムアルデヒドの量を求め、ヨウ素法との差をメチロール基として結合ホルムアルデヒドの量とした。また、リン酸分解法<sup>5,8)</sup> を行ない、これによる値とヨウ素法との差をメチレン結合しているホルムアルデヒドの量としたが、実際に分析した結果は試料のメチロールメラミン(結晶析出時間2時間までを分別したもの)の結晶中にはメチレン結合がほとんどないことが認められた。本分析におけるヨウ素法は35°C の湯浴中で試料を温め振盪しながら完全に溶解する方法<sup>8)</sup> をとつた。すなわち、試料 0.02~0.04 g を 300ml の共栓フラスコに入れ、50ml の水と 0.1N ヨウ素溶液 25ml および 1N 水酸ナトリウム 15ml を加えて密栓し、35°C の湯浴中で振盪しながら完全に溶解させ、次いで水で冷却し、15分後に 2N 塩酸 10ml を加えて酸性とし、過剰のヨウ素を 0.1N チオ硫酸ナトリウムで滴定した。なお、この湯浴溶解法と室温に15分間放置したものと比較した結果分析値に差異が認められなかつた。各試料の窒素およびホルムアルデヒドの含有率を示すと Table 1 のようになる。Table 2 は各メチロールメラミンの成分比<sup>8)</sup> を示す。

Table 1. Composition of methylol melamine.

Methylol melamine	N (%)	CH <sub>2</sub> O (%)
M1F	62.77	6.59
M2F	40.88	35.44
M4F	34.65	42.81
M6F	27.95	55.60
M3F(TMM)	41.53	33.83

Table 2. Theoretical composition of melamine and its methylol derivatives.<sup>8)</sup>

	N (%)	CH <sub>2</sub> O (%)
Melamine	66.6	
Monomethylol melamine	53.8	19.2
Dimethylol melamine	45.2	32.3
Trimethylol melamine	38.9	41.7
Tetramethylol melamine	34.1	48.8
Pentamethylol melamine	30.4	54.4
Hexamethylol melamine	27.4	58.8

2・2・5 燃焼試験

処理材の防火性能を検討するため ASTM D 777-46, "Standard Method of the Flammability Treated Paper and Paperboard" (以下 ASTM と略記する) に準じて燃焼試験を行なった。

上記試験方法では、試験片の数、(1測定に3個)試験片の大きさ、炎の長さ、試験片の位置、試験片の固定方法を指示し、バーナーの直径は 0.9cm に規定しているが、本実験では他の試験<sup>22,23)</sup> との関係上直径を 1.1cm とし、再現性を高めるために Fig. 1 および Photo. 1 に示すような試験片固定装置を考案して

実験に用いたが、その他はすべて ASTM の方法と同一である。このようにバーナーの直径を大きくしたことにより、加熱幅が広がり、加熱温度が上つて燃焼条件は ASTM より過酷なものとなつた。

さて、ASTM に規定する防火性能の判定事項は以下の通りである。

i 炎の持続：バーナーの炎を除去した後いずれの試験片も 2 秒以上の残炎，残じんのないこと。

ii 炭化長：試験片の平均炭化長が 8.8cm 以上ないこと。いずれの試験片も最大炭化長が 11.3cm 以上ないこと。

本実験では上の事項によらないで、炭化長を比較することによつて防火性能の優劣を検討した。また、無処理試験片はバーナーの炎を除去した後、発炎燃焼 (flaming combustion) によつて燃えつきるが、さらに灼熱燃焼 (glowing combustion) によつて完全に灰化するのので、防火効果のないものでも残じん時間や炭化の度合、炎の広がりなどを調べて防火性能と防じん性の有無を検討した。

#### 2・2・5・1 試験方法

##### i 炎の調整

ブンゼンバーナーはドラフト中に設置した木製 (内側アスベスト張り) の 60cm×35cm×35cm の箱の中において空気の流れに炎が影響されないようにした。この箱は下部側面に 3 カ所の空気導入口を設け、上部は開口したままで排煙が容易であるようにした。また前面はガラス張りとし、燃焼の状況を充分観察できるようにした (Photo. 2)。バーナーは一次空気を混入しない状態で着火し、20~30 分間ガスの流れが一定順調となるまで燃焼を続けて炎のゆらぎのないときに拡散炎の長さが 3.1cm となるようにガスの流れを調整した。

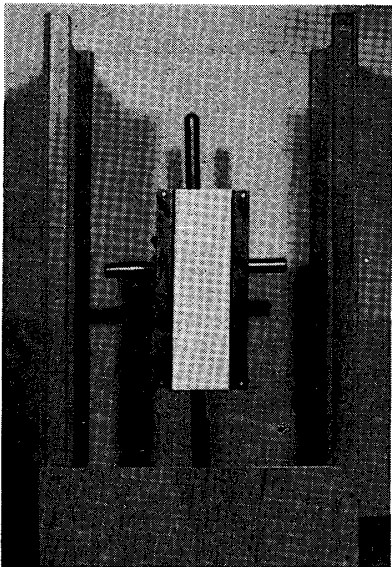


Photo. 2. Apparatus for the burning test.

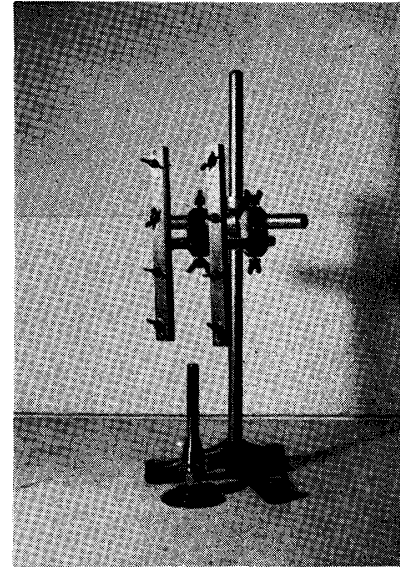


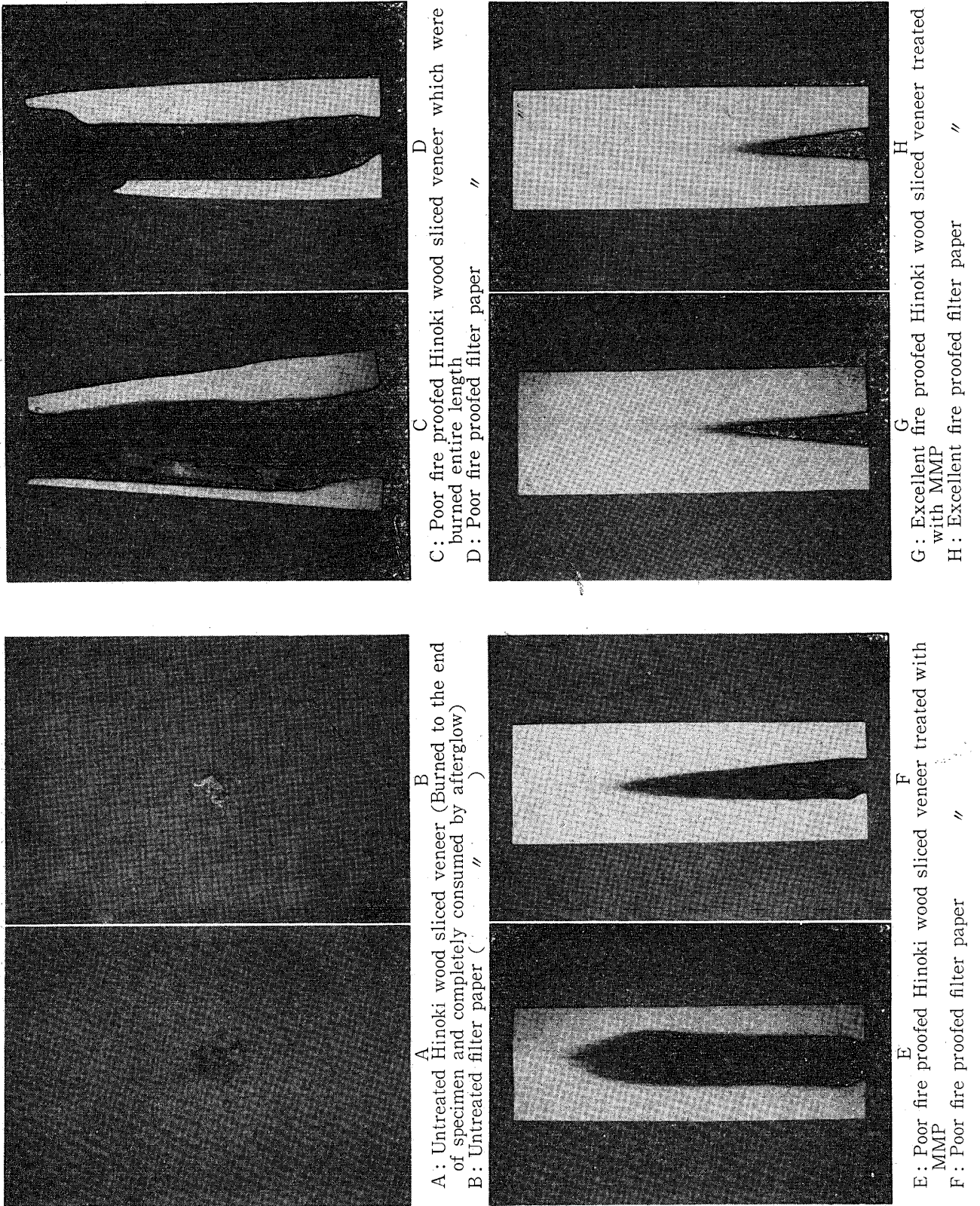
Photo. 1. Specimen holder (Metal frame) for the burning test.

##### ii 試験片の固定と燃焼試験

試験片は Fig. 1 に示すように固定しバーナーの上端から 1.9cm 上に試験片の下端がくるようにして、長さ 3.1cm の拡散炎で ASTM に定められているように 12 秒間強制着火させた。

最適強制着火時間を決定するため 10% リン酸水素二アンモニウム水溶液で処理した試験片と無処理のそれを用いて炭化長と強制着火時間の関係を調べたのが Fig. 10 である。後述するようにこれによれば、本実験に用いる試験片では 12 秒間の強制着火が最適であることが示された。使用熱源は約 3,600kcal/m<sup>3</sup> の熱量を有する都市ガスで、バーナーの点火は感応コイルを使用した放電によつて行ない着火時間のずれ

Photo. 3. Results of burning test of untreated and treated specimens.



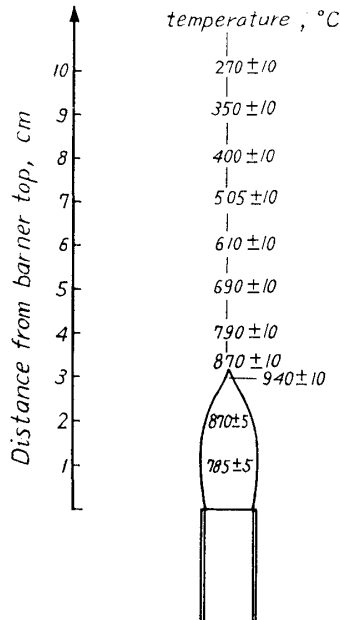


Fig. 2. Temperature distribution of Luminous Bunsen Burner as employed in vertical flame test.

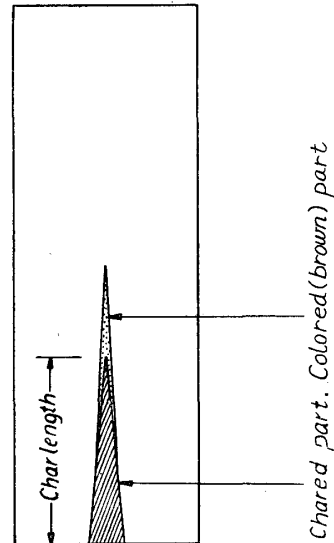


Fig. 3. Char length of burn tested specimen.

ないようにした。

炎の温度およびバーナー上の温度分布は Fig. 2 に示す通りであるが、炎の先端温度は常に  $940 \pm 10^\circ\text{C}$  を維持するようにした。なおこの温度の測定は燃焼試験装置中に設置したアルメル・クロメル熱電対を用いて、バーナーから一定距離に固定し、バーナーに点火後10分間に毎分3回計30回炎のゆらぎのない時に測定したものの平均値である。

### iii 判定

試験片下端中央部より12秒間炎を当てた後直ちにバーナーのガスの供給を止めて炎を消し、炎を消してから試験片に炎が継続している時間を残炎時間(秒)とし、灼熱燃焼をしている時間を残じん時間(秒)として、これらを測定した後、試験片をとりはずし炭化長を測定した。炭化長は供試試験片3個の平均で示した。防火効果のあるものは一般に Fig. 3 に示すような炭化をし、強制着火時間を延長してもこの炭化長に大きな変化はなく、試験片が延焼したり再び着火するようなことはない。防火性能の優劣により炭化部分の幅が異なる場合もあるが、防火性能の優劣を顕著に示すものは炭化長であるので防火性能はすべて炭化長を比較することによって判断した。燃焼試験の結果の1例を Photo. 3 に示す。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 MMP の吸着

#### 3.1.1 浸漬時間の影響

M4F の初期縮合物でメラミン 1mol に対しリン酸 1mol を加えた (以下 M/P=1/1 と略記する) MMP の水溶液で沓紙を処理したときの浸漬時間と MMP の吸着率 (含浸率) の関係を Fig. 4 に示した。MMP が沓紙に吸着されるのは時間の経過とともに徐々に増加するも

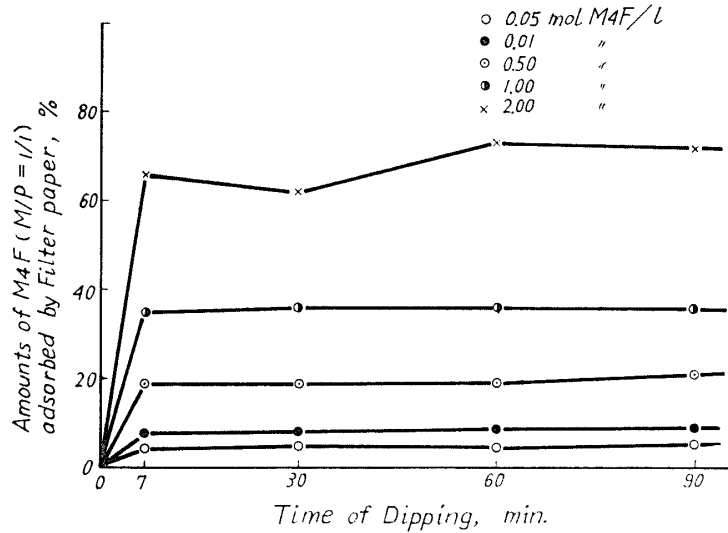


Fig. 4. Relation between time of dipping and amounts of M4F adsorbed by filter paper.

のと予想したが、Fig. 4 によれば処理濃度の別なく7分間という短い浸漬時間で吸着は平衡に達する。この結果は水溶性無機防火剤で沱紙を処理した場合の浸漬時間と含浸率の関係<sup>11)</sup>ともよく一致するし、ヒノキスライズドベニヤの場合も同じ傾向であつた。一方、小枝ら<sup>12)</sup>によると同じセルロース繊維で構成されているスフサージへのメラミン・ホルムアルデヒドの初期縮合物 (M2F~M4F) の吸着は3~5時間で平衡に達する。沱紙の場合、小枝らの結果との大きな違いは最初沱紙特有の構造や性状によるものかと予想したが、ヒノキスライズドベニヤとの結果と併せ考えると、むしろ処理方法や試験片の形状の相違、水溶液中の酸の有無などに関係しているものと考えられるが現在のところ本実験の範囲ではその理由は明らかでない。吸着が7分間で平衡に達することは燃焼試験の結果 (Fig. 12) から判断できる。これらの事実から7分間以上の浸漬を行なつてもより多くの MMP の吸着はできないが本実験では念のためすべて30分間の浸漬処理を採用した。

### 3・1・2 縮合物濃度の影響

処理液中の縮合物 mol 濃度と吸着率の関係を Fig. 5 に示す。この図は M/P 比を 1/1 とし、ホルムアルデヒドの mol 比を変えて処理した場合で、メチロール化が吸着にどのような影響をおよぼすかをも示している。これによると同一 mol 比の MMP ではその溶液の mol 濃度が高くなるに従い沱紙、ヒノキスライズドベニヤとも吸着率が高くなる。ホルムアルデヒドの割合が増すに従い、すなわちメチロール化が進み、分子量が増大するに従い、処理液の濃度も高くなるが、その吸着率は M1F, M2F, M6F とともに同じ傾向をたどる。これは同一 mol 濃度であつても M6F は M1F の約2倍の分子量をもち、処理液の濃度 (樹脂固形分) は高いにも関わらず吸着量が多くないことを示している。

MMP の濃度を変えて吸着実験を行なつた結果を Fig. 6 に示す。これによるとメチロール化の相違が吸着量におよぼす影響が推定できる。すなわち沱紙では高メチロール化物になるに従い吸着量は低下し、バラツキも大きくなつて、低メチロール化 MMP が吸着し易いことを示しているが、これは小枝ら<sup>12)</sup> のスフサージに対する MF 初期縮合物の吸着実験の結果とよ



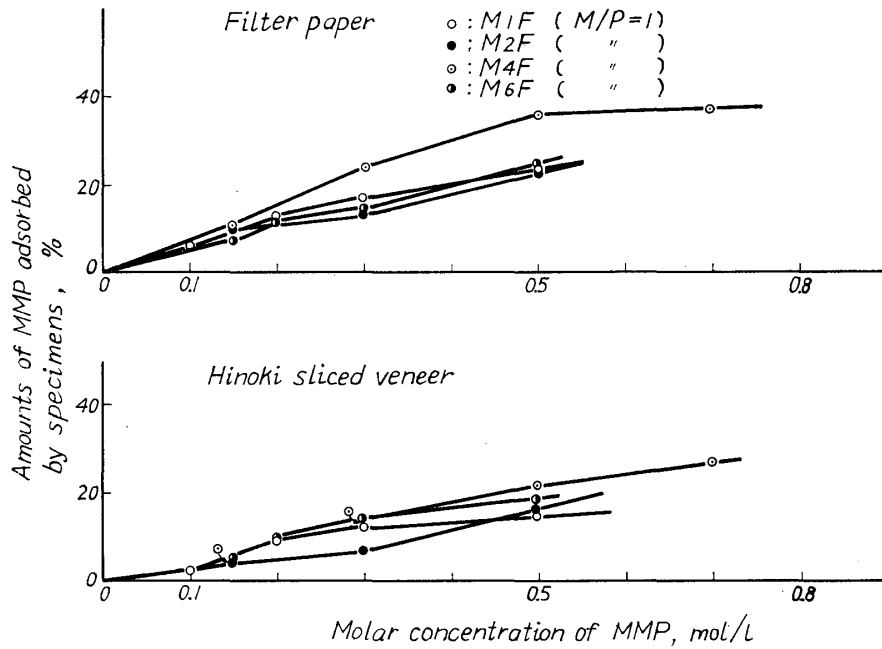


Fig. 5. Relation between molar concentration of MMP and amounts of MMP adsorbed by filter paper and Hinoki sliced veneer.

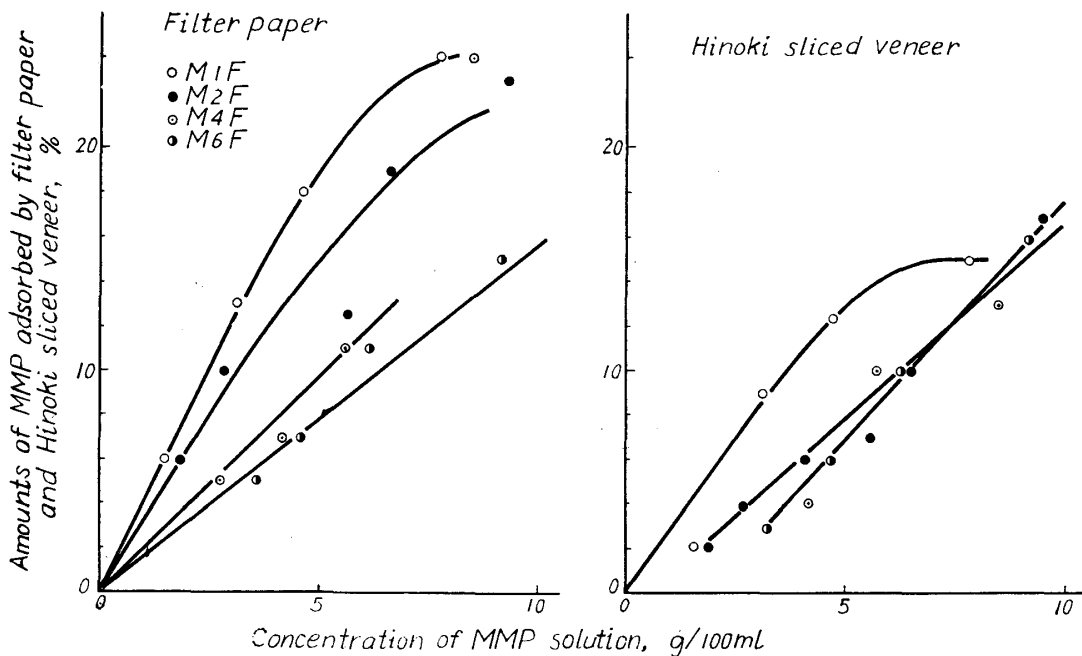


Fig. 6. Relation between concentration of MMP solution and amounts of MMP adsorbed by filter paper and Hinoki sliced veneer.

く一致する。すなわち小枝らによると  $M2F > M3F > M4F$  の順で吸着が低下し、低メチロール化物が優先的に吸着されるが  $M2F$  の吸着が優先されることについては、白濁点、濃度と吸着量との関係およびラングミュアの吸着等温式の検討の結果から  $M2F$  において選択的に二分子縮合物がセルロースの水酸基とアミノ基あるいはイミノ基との水素結合により吸着され、

20~30Å のジメチロールメラミンのダイマーがセルロースのミセル間隙に浸透していくものと推定している。本実験の沱紙では添加されているリン酸の影響すなわち MF と MMP との構造上の相違も考えられるのですべて上と同様な挙動を示すとは断じ得ないが MMP が沱紙に吸着する機構は MF 初期縮合物のそれに類似したものと考えられる。

ヒノキスライズドベニヤにおいても MIF の吸着は多く、高メチロール化物では沱紙ほどはつきりした関係は認められないがヒノキスライズドベニヤを含めて木材への MMP の吸着機構は沱紙の場合より複雑である。

Table 1 に示される MIF のような結合ホルムアルデヒドの少ないすなわちメチロール化されないメラミンそのものの占める割合の多い、したがって水に対する溶解度も他の MF 初期縮合物よりも低い MMP がヒノキスライズドベニヤ、沱紙いずれに対しても最も高い吸着率を示す。このような低メチロール化物の吸着が高メチロール化合物のそれに比較して高いことは本 MMP 処理の特徴の一つといえるが、その機構は不明である。これはメラミン酸コロイド<sup>4)</sup>を応用した MMP 生成の機構を解明する上でも重要で、単に分子量の大小だけでなく、MMP 水溶液の性状と吸着についても今後詳細な検討を必要とする。

### 3・1・3 MMP 水溶液中のリン酸の影響

Fig. 7 に M4F の MMP でメラミン 1mol に対しリン酸を 1/4, 1/2, 1, 2 および 4mol をそれぞれ加えた処理水溶液における mol 濃度と吸着率の関係を示した。メラミンに対するリン酸の mol 比によつて相違はあるが、ここでも沱紙、ヒノキスライズドベニヤともに処理液の mol 濃度が高くなるにつれて吸着量も増加している。リン酸添加の影響をみると M/P が

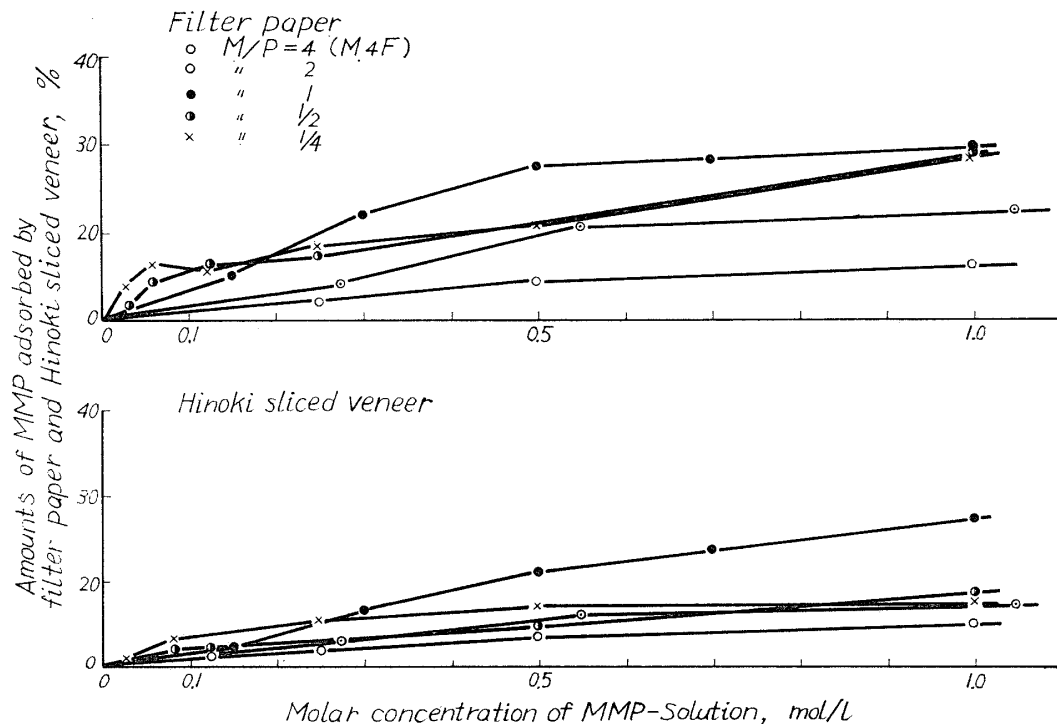


Fig. 7. Relation between molar concentration of MMP solution and amounts of MMP adsorbed by filter paper and Hinoki sliced veneer.

1/1 の場合が沔紙，ヒノキスライストベニヤともに吸着率が最も高いが，M/P が 1/1 以外の組合せについては，沔紙の場合 M/P 比が小さいものほど吸着量が増す傾向が認められる。

紙の湿潤強度を高める方法としてギ酸，酢酸（塩酸，硫酸，リン酸などの鉱酸も用いられることもある）とメチロールメラミンのメラミン酸コロイド処理<sup>4)</sup>があるが，リン酸を用いた場合ではトリメチロールメラミンの 15% 水溶液でトリメチロールメラミン 1mol に対しリン酸を 2~3mol の比率としたものが最も良好なメラミン酸コロイドを生成するとされている（最適 pH 値は 1.5）。メラミン酸コロイドはメチレン結合でトリアジン環が 10~20 結合したもので，一般に縮合が線状に進むものとされている。トリアジン環 1 つに対する酸の割合は 1 つで，mol 比の上では M/P=1/1 の場合が理想的なメラミン酸コロイド樹脂を生成するものと考えられる。先述の如く文献<sup>13)</sup>によれば M/P が 1/2~1/3 でメラミン酸コロイドの生成が最も良いとされている。本実験における樹脂生成過程，メラミン酸コロイドの吸着機構は明らかでないが沔紙では M/P=1/1 が最も高い吸着率を示した。一方，ヒノキスライストベニヤでは M/P=1/1 以外のものは M/P 比による大きな差は認められない。

ここで市販の MF の初期縮合物（M3F で TMM と略記する）に対しリン酸の mol 濃度を変えて処理した場合，沔紙に吸着される MMP の量を図示したものが Fig. 8 である。これによると，高い mol 濃度の TMM ではリン酸の添加のない場合の方がわずかに吸着率が高い，すなわち 15~50% の TMM 水溶液ではリン酸が存在しない方が沔紙への吸着がよく，リン酸の mol 濃度を高めても吸着に大きな影響を与えていない。一方，10%以下の TMM 水溶液ではリン酸の添加によつて吸着が促進されている。同じ処理液を用い，厚さそれぞれ 1.3mm および 2.2mm の 10cm×2cm の合板用ラワンベニヤを用いてリン酸の mol 濃度と吸着の関係調べた結果<sup>14,18)</sup>が Fig. 9 である。1.3mm 厚のラワンベニヤでは沔紙の場合と同様な傾向を示すが，2.2mm 厚の場合ではリン酸の濃度が増すにしたがつて吸着率も高くなるが，このリン酸の mol 濃度増に伴う吸着率の増加の原因は不明である。

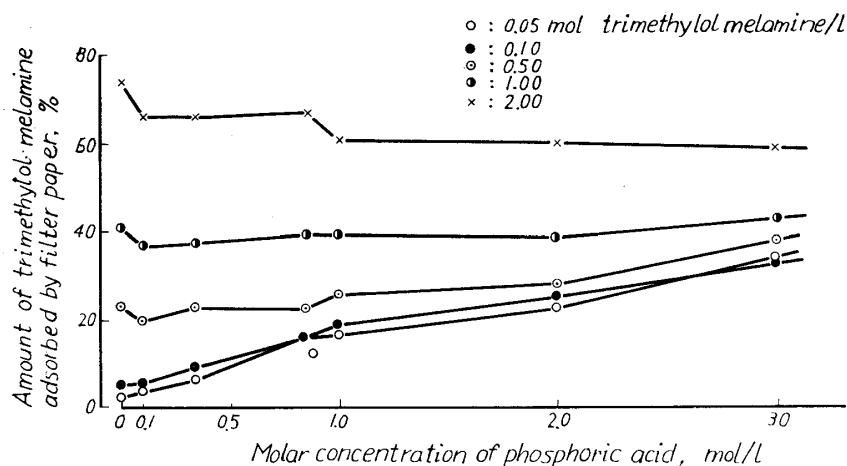


Fig. 8. Effect of molar concentration of phosphoric acid on amount of trimethylol-melamine adsorbed by filter paper.

### 3・2 MMP 処理材の防火性能について

#### 3・2・1 加熱時間と燃焼性

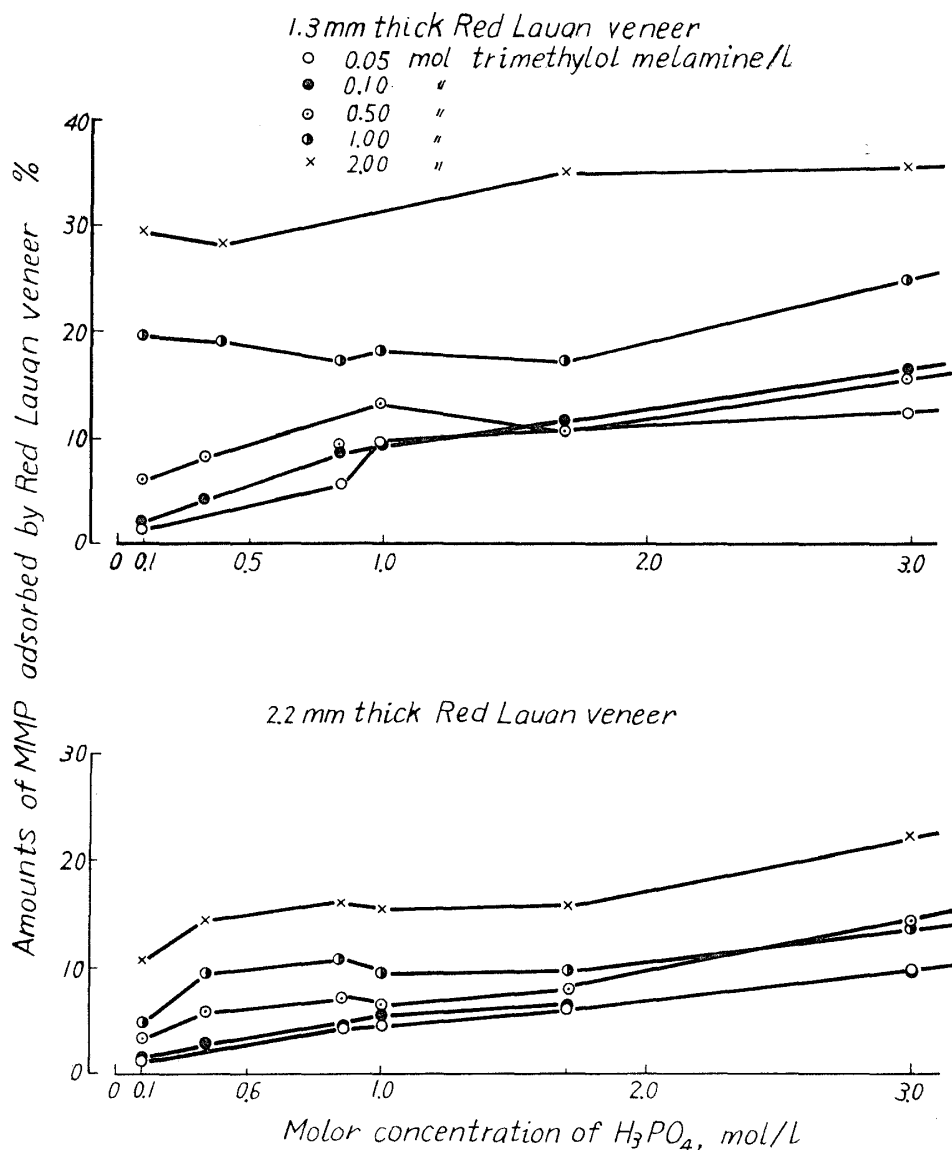


Fig. 9. Relation between molar concentration of  $H_3PO_4$  in M3F solution and amounts of MMP adsorbed by red Lauan veneer.

バーナーの内径が ASTM に規定されているそれよりやや太い 1.1cm のものを用いたので、加熱時間すなわち強制着火時間 12 秒の適否を決定するため Fig. 2 の温度分布を示す拡散炎のバーナーによつて強制着火せしめたときの加熱時間と試験片の燃焼性との関係を調べて、その結果を Fig. 10 に示した。試験片への着火は 2・2・5 で述べた方法によつた。ここで用いた試験片数は 1 測定に対して 6 ~ 10 個で、その結果の平均値をとつたが、その値はほとんどバラツキを示さなかつた。

無処理の沓紙の場合では 0.5 秒の強制着火で着火し、その後 10 ~ 16 秒間の発炎燃焼の後 5 ~ 10 秒間の残じんにより完全に灰化してもとの形状を示さない。ヒノキスライズベニヤの場合には沓紙よりやや着火が遅く、1 秒前後の強制着火を必要とするが以後沓紙と同様な経過をたどり、発炎燃焼も、灼熱燃焼も沓紙より数秒間長い完全に灰化して原形をとどめない。

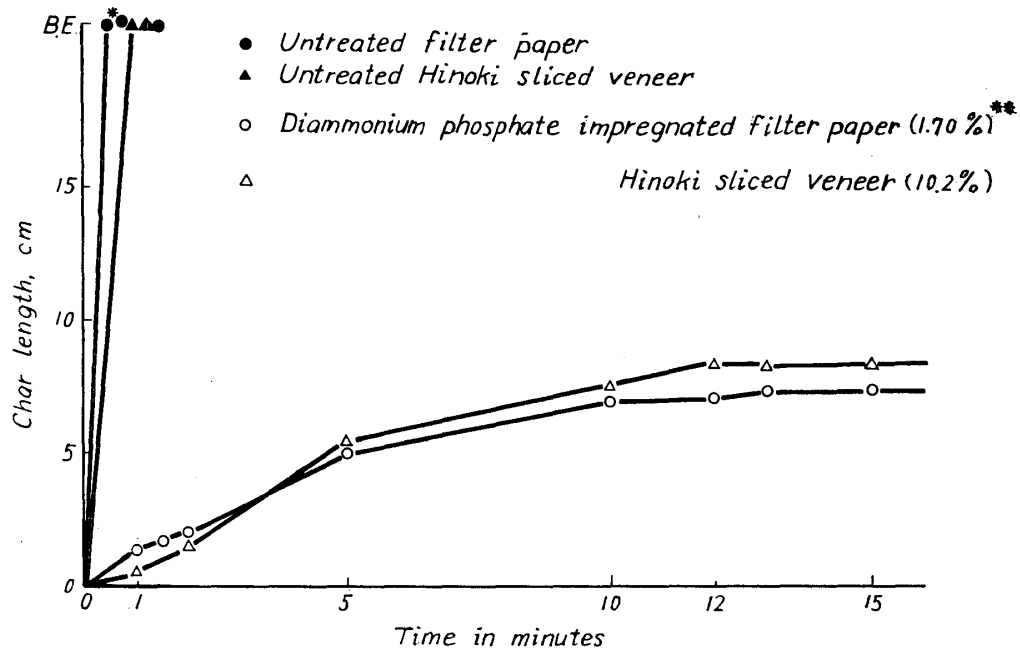


Fig. 10. Relations between char length and time for ignition by pilot flame.

\* Burned to the end of specimen and completely consumed by afterglow.

\*\* total add-on (%) by weight for oven-dry specimen.

燃焼試験方法としては、その供試材料が最も燃焼され易い方法で試験されるのが望ましく、試験片の燃焼に影響を与え得る因子は処理薬剤、処理方法のみであつて、試験方法や試験片の形状がいささかでも燃焼に影響するものであつてはならない。ここで示されるように試験片が簡単に燃えつきてしまうのは、試験片が非常に燃え易い状態にあることを示すもので、この種の試験片に対しては最も適した方法といえよう。

一方、水溶性無機防火剤として最も高く評価されているリン酸水素二アンモニウムを最小有効含浸率以上に含浸せしめた沱紙とヒノキスライスドベニヤはともに強制着火によつても発炎燃焼は認められず、強制着火の時間を延ばすにつれて炭化長も伸びるが10秒前後からはほぼ一定の炭化長となる。バーナー上の温度分布からみてそれ以上の長時間の強制着火は、その材料に延焼性の炎の発生のないかぎり炭化長は伸びない。これは、いわゆる酸の脱水炭化作用によつて可燃性ガスの生成を阻止し、速かに脱水炭化し、燃焼を維持し得ない状態としてしまう結果であろうと考えられる。また防火効果が充分でない試験片の場合バーナー上 10cm で 270~300°C の温度が与えられるので弱い発炎燃焼を伴ない炭化長は長くなるが、この発炎燃焼も下部の炭化の行なわれる強制着火時間12秒間のうち着火後 3~6 秒までであつて、10秒以後では発炎燃焼も認められず炭化長に影響を与えない。この種の防火性能の試験片ではその位置を下に移動して新たな熱分解とそれに伴う弱い発炎燃焼を行なわないかぎり炭化長は伸びない。さらに効果のないものは12秒間の強制着火時間以内に発炎燃焼によつて試験片上端まで炭化してしまう。防じん性のない試験片では、この後、残じんによつて完全に灰化するに至る。このことから炭化長を伸ばすには強制着火後、試験片自体の燃焼が必要であり、炭化長の長短は薬剤の防火効果の度合によつて、強制着火すなわち燃焼に必要な熱エネルギーの供給がなされているときの試験片自体の発炎燃焼の割合を示すことになる。防火効果のないものは発炎燃焼を阻

止し得ず、発熱反応を伴う熱分解により試験片全体に発炎燃焼を拡大することになる。この燃焼状況から判断して本実験での強制着火時間は ASTM に規定されている内径 0.9cm のバーナーを用いた場合と同様12秒間が適当であると結論できるようである。

残炎時間、残じん時間は ASTM に規定されているが、本実験においても着火時間とこれらの関係を検討した結果、無処理を除いて全試験片が残じんを示さなかつた。防火効果のない試

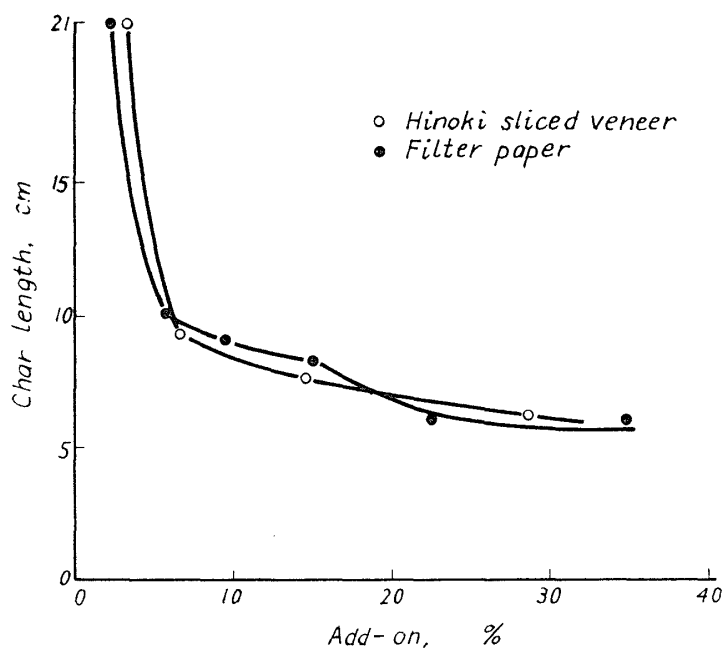


Fig. 11. Variation of fire-proofing efficiency with add-on for diammonium hydrogen phosphate.

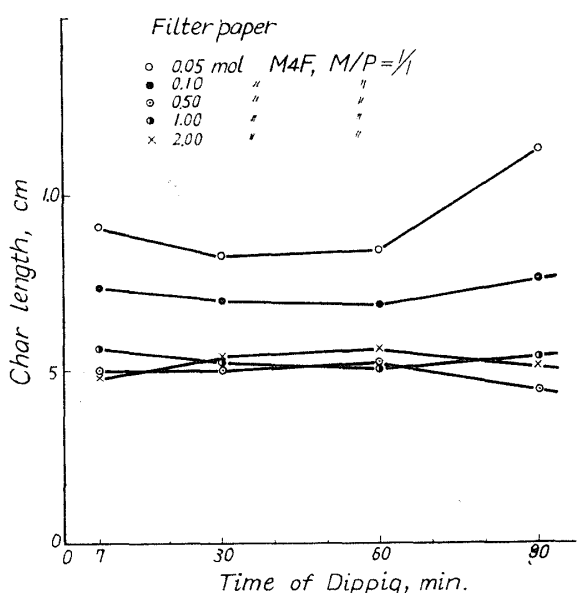


Fig. 12. Relation between time of dipping and fire-proofing efficiency.

験片では強制着火で試験片全体が燃えつきてしまうので燃焼性能と残炎、残じん時間を検討することはできなかつた。

### 3・2・2 炭化長と防火効果

リン酸水素二アンモニウムの水溶液で処理したものの薬剤含浸率と炭化長の関係を示したのが Fig. 11 である。本薬剤の最小有効含浸率は 7~10%前後とされているが、沔紙では 6%, ヒノキスライスドベニヤでは 5.5%前後の含浸率で炭化長が 10cm 前後となり ASTM では不合格であるが、難燃性が附与されていることを示している。含浸率が高くなるにつれて炭化長は短くなり難燃性能が次第に高まっていることを示す。この結果から 10cm 以下の炭化長であれば十分な防火性能が附与されているものと判断できる。

3・2・1 で述べた加熱時間と燃焼性の検討を行なった試験 (Fig. 10) で、沔紙に比較してヒノキスライストベニヤの炭化長の長いのは前者が17.0%の含浸率であるのに対し、後者のそれが10.2%であるため、薬剤の効果を如実に示しているものといえよう。

### 3・2・3 MMP の処理時間と炭化長の関係について

M/P 比が1の M4F の MMP で処理した時の浸漬時間と炭化長の関係を Fig. 12 に示す。これによれば浸漬時間7分のもとのそれ以上のものとの間に炭化長の相違は認められない。これは7分間の浸漬処理で十分な防火性能を示すに足る MMP が含浸吸着されたことを意味し、Fig. 4 に示されるように7分間の浸漬時間で M4F の吸着が平衡に達したと同一の傾向を示し、MMP の吸着が7分間前後の浸漬で完全に平衡に達することを意味する。

つぎにヒノキスライストベニヤの浸漬時間と吸着率および炭化長の関係を示したのが Fig. 13 である。ヒノキスライストベニヤも5分間の浸漬で M4F の吸着は平衡に達し、それに準じた防火性能が示されている。

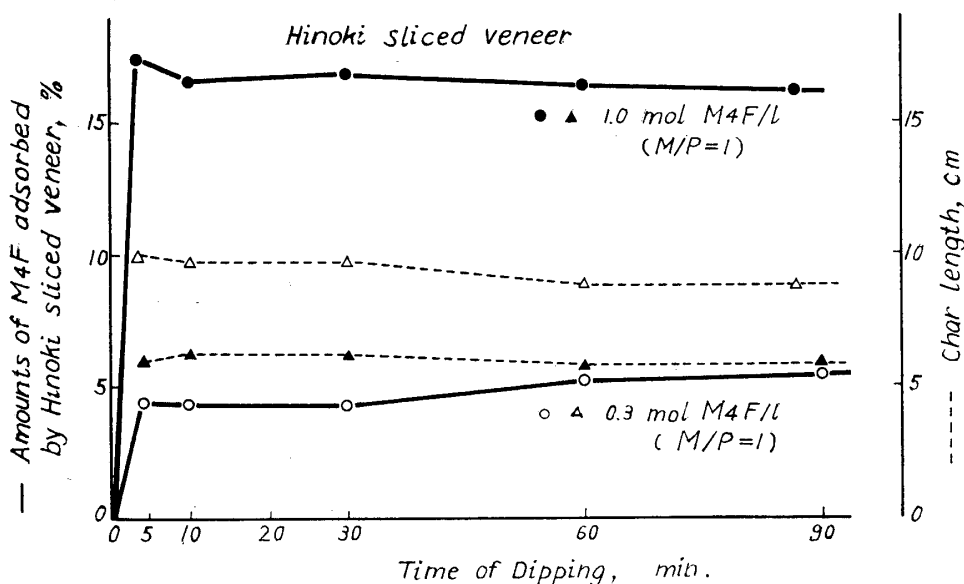


Fig. 13. Relations between time of dipping and amounts of M4F (M/P=1) adsorbed by Hinoki sliced veneer and fire-proofing efficiency.

### 3・2・4 MMP の防火効果

#### i メチロール化の影響

メラミン 1mol に対して一定の mol 比でホルムアルデヒドを反応させた MMP (M/P=1/1) の含浸率と炭化長の関係を示したのが Fig. 14-1~Fig. 14-4 である。この図中に示す1つの点は燃焼試験片 3 個の平均値である。

Fig. 14-1 に示す M1F は Table 1 の分析結果からもわかるようにメチロール化の割合が少なく、したがってメラミンそのものが多いためか沔紙、ヒノキスライストベニヤともに30%前後の含浸率以上の含浸は期待できないが、その防火性能は M2F, M4F, M6F と同様リン酸水素二アンモニウムよりかなりすぐれている。M1F~M6F の防火性能を比較したものが Fig. 15 でメラミンに対するホルムアルデヒドの mol 比の影響すなわちメチロール化の影響はとく

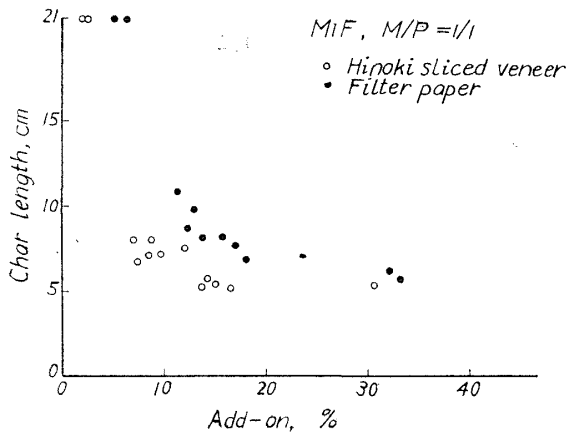


Fig. 14-1. Variation of fire-proofness with add-on for MMP (M1F, M/P=1).

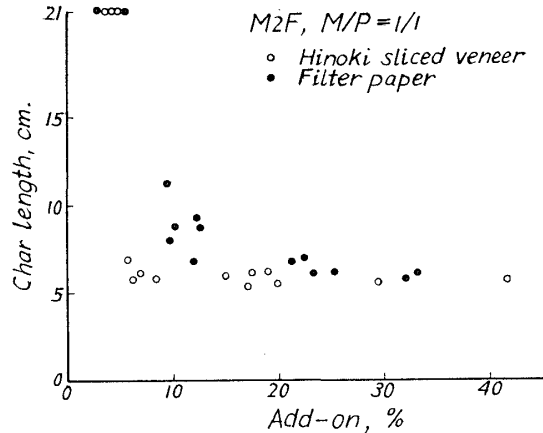


Fig. 14-2. Variation of fire-proofness with add-on for MMP. (M2F, M/P=1)

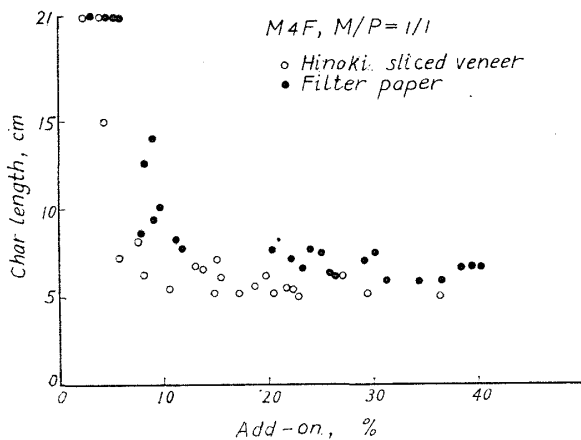


Fig. 14-3. Variation of fire-proofness with add-on for MMP. (M4F, M/P=1)

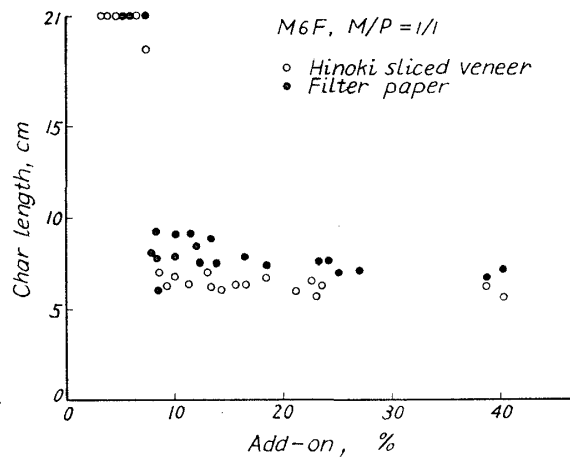


Fig. 14-4. Variation of fire-proofness with add-on for MMP. (M6F, M/P=1)

に認めることができない。NUESSE<sup>2)</sup>らはセルロースのリン酸エステル化による防火処理ではN/P比が重要で、とくに窒素の比率の高い方が防火効果が向上すると述べているが、本実験では結合ホルムアルデヒドすなわちメチロール化度の相違のみを対象としたものでリンに対する窒素量の変化がないため防火効果に極端な変化がみられないものと考えられる。このようにメラミンに対するメチロール基の導入は直接防火性能に関与しないが、高メチロール化物ほど高濃度のMMP水溶液を得ることができ、その扱いが便利となつて防火処理そのものは簡便となる。メチロール化することによつて難溶性のメラミンを水溶性とし、メチロール化が進むことによつて防火処理は容易となるが、反面M1Fにみられるように低メチロール化物の吸着が良くなることが認められるなど不明の点も多い。示差熱分析、熱重量分析の結果<sup>15)</sup>によればM/F比の相違で樹脂化に変化を生ずるためか、その処理材の熱分解特性に変化を認めることができるが、本燃焼試験の範囲ではM/F比の相違による防火性能の変化を明らかにすることはできない。



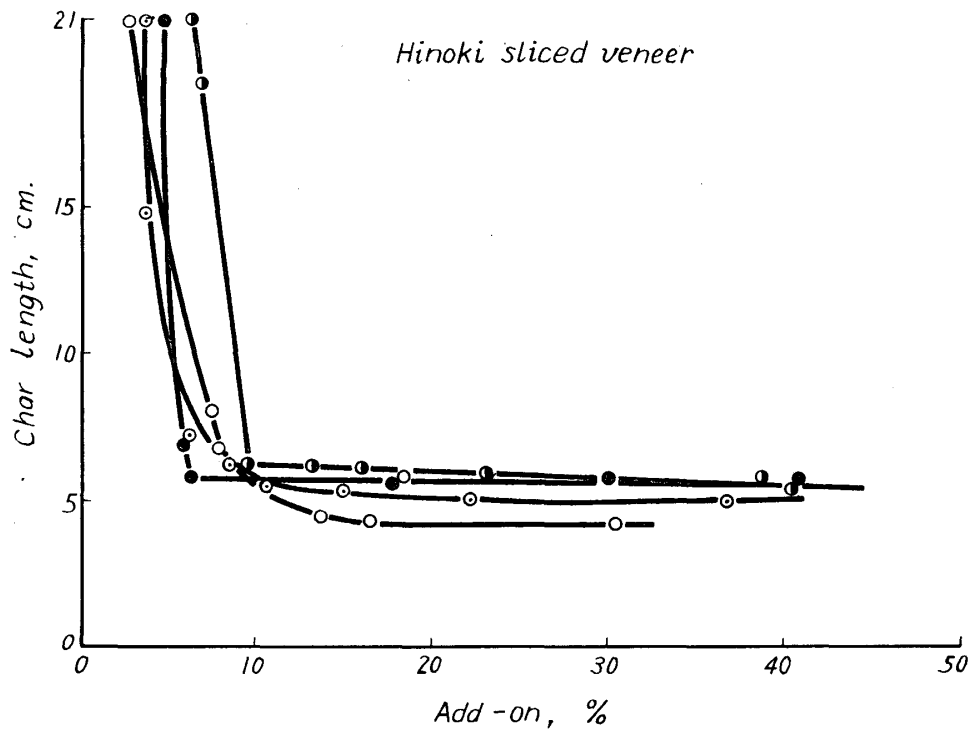
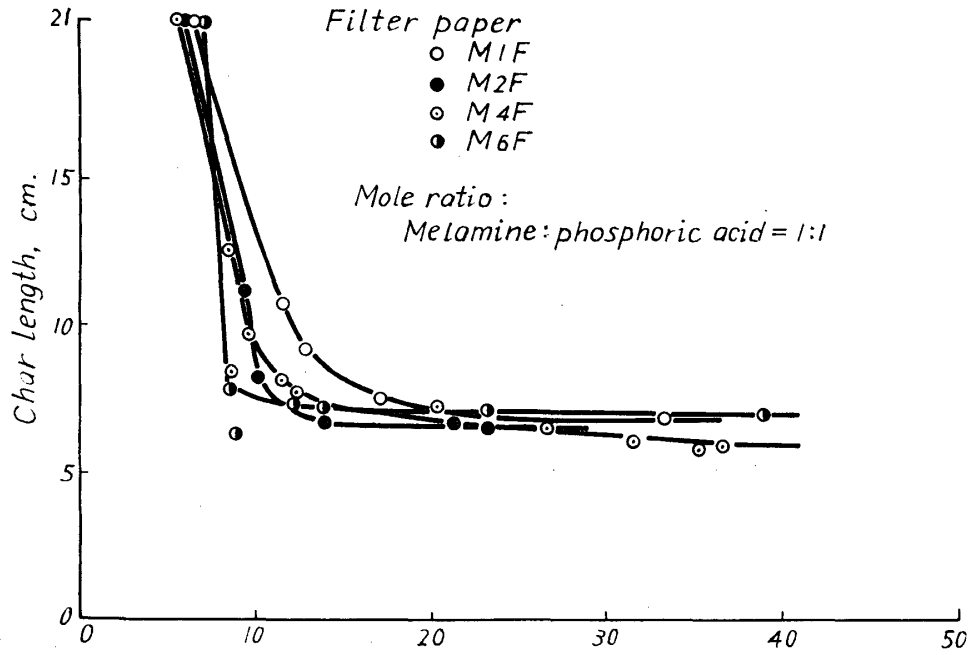


Fig. 15. Relative fire-proofing efficiencies of MMP (M1F~M6F, M/P=1) based on char length.

メラミンは本来難溶性であつて木質材料の防火処理剤として使用するには限界があるが、前述した如くメチロール化によつて水溶性の防火剤として広く利用することができる。これらMMPは高濃度の水溶液を用いて処理を行なつても水溶性無機防火剤処理の場合にみられるような試験片表面の薬剤の析出は全く認められず、さらにMMPはリン酸の存在と加熱処理によつて縮合し、吸湿性を改善<sup>16)</sup>するなどメラミン樹脂としてのすぐれた性質も具備しているものと考えられる。

Fig. 14-1~Fig. 14-4 において含浸率が大約同一の沱紙とヒノキスライズドベニヤの炭化長を比較するとM1F~M6Fのいずれの処理の場合もヒノキスライズドベニヤの方がすぐれた結果を示している。これはメチロール化物の吸着の良否によるものでなく、ヒノキではリグニンなど本来熱に対して比較的安定な成分を含むのに対し、沱紙では易熱分解性、易燃性のセルロース単独で構成されている故であろうと考えられる。

ii リン酸の効果

MMP 処理におけるリン酸の効果を検討するため市販のTMMを用い、その一定mol濃度の水溶液に対しリン酸のmol濃度を変えて沱紙を処理した。その結果をFig. 16に示した。この時のMMPの含浸率はFig. 9に示した通りであるが、TMM単独の場合その含浸率が40%以下では防火効果は全く認めることができない。74%の含浸率で炭化長は15.5cmとなり、やや難燃性を示すに過ぎず、トリメチロールメラミン単独では防火効果はほとんど期待できない。またメラミン樹脂特有の脆弱性が処理材に認められる。

TMMの水溶液にリン酸を加えてその濃度を高めるに従い、含浸率も増加するが(Fig. 9)、防火性能はきわめてわずかのリン酸の添加で顕著に向上する。これは含浸率の増加による影響よりもリン酸添加の効果によるものと考えて良い。すなわちTMMのmol濃度が0.50mol/l~2.00mol/l(10.6%~43%水溶液)においては、リン酸0.1molを加える(0.98% H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>)だけで炭化長8cm以下のすぐれた防火性能を示すに至る。また1.0~2.1%の稀薄なTMM水

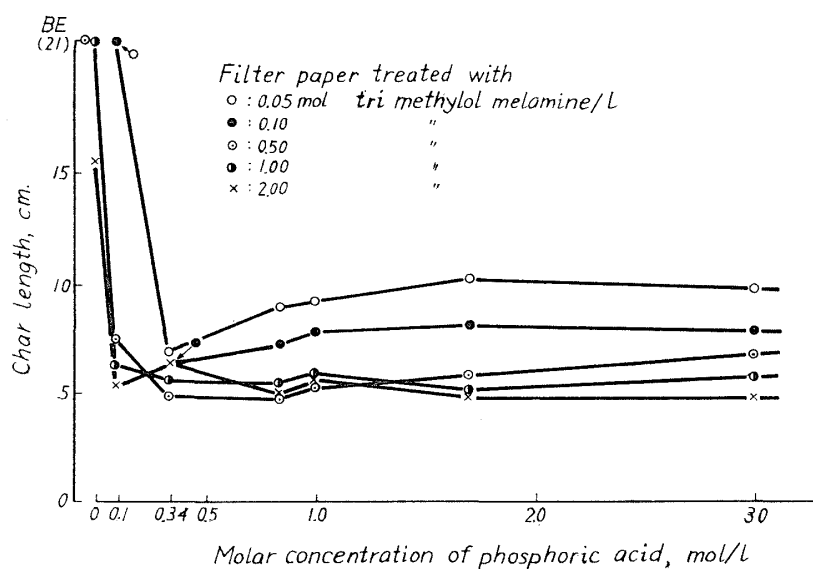


Fig. 16. Effect of molar concentration of phosphoric acid on fire-proofness with various molar concentrations of trimethylolmelamine.

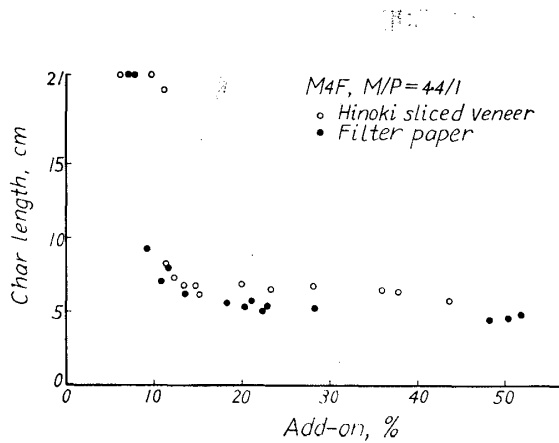


Fig. 17-1. Variation of fire-proofness with add-on for MMP (M/P=4.4/1, M4F).

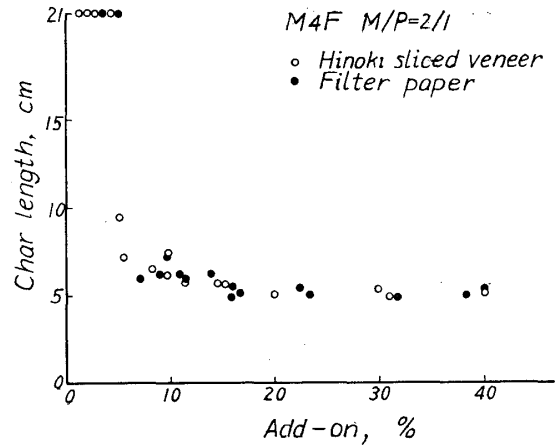


Fig. 17-2. Variation of fire-proofness with add-on MMP. (M/P=2/1, M4F)

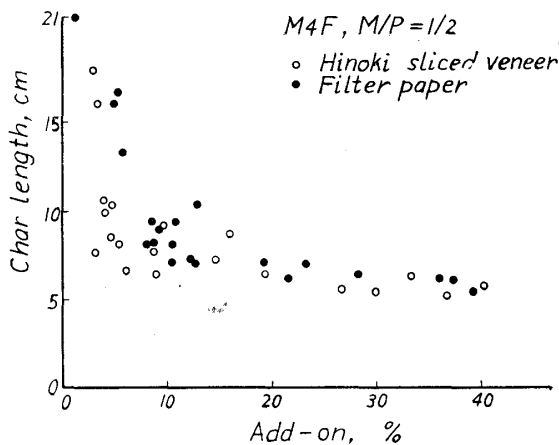


Fig. 17-3. Variation of fire-proofness with add-on MMP. (M/P=1/2, M4F)

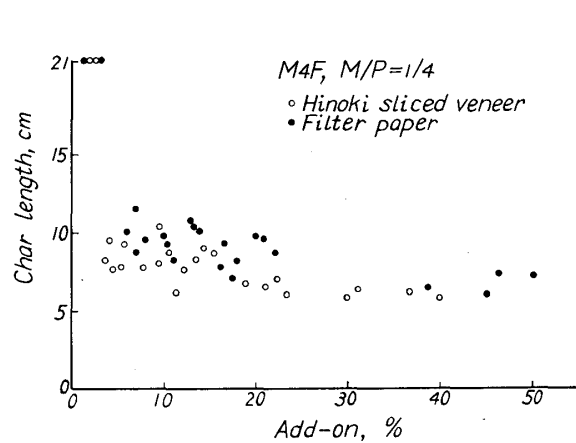


Fig. 17-4. Variation of fire-proofness with add-on MMP (M/P=1/4, M4F)

溶液で処理した場合でも 0.34mol/l のリン酸を加えることによつて炭化長を 10cm 以下とすることができる。

メラミン 1mol に対するリン酸の mol 比を 4.4 : 1, 2 : 1, 1 : 1 (Fig. 14-3), 1 : 2 および 1 : 4 とした MMP の含浸率と防火効果の関係を示したのが Fig. 17-1~Fig. 17-4 である。これによると M/P 比が 1 以上の場合、すなわちリンに対する窒素の比率が高いものの方がバラツキが少ない。一方、M/P 比が 1 以下になると炭化長にかなりのバラツキが認められるが、MMP が 5%未満の含浸率でも炭化長 10cm 以下のすぐれた防火効果を示す。Fig. 16 に示す市販の TMM 処理の場合も同じ傾向が認められる。ヒノキスライスドベニヤでは M/P=1/4 の MMP (M4F) が含浸率 3%前後で十分な防火効果を示すから、リン酸が 1.9%前後で、また沱紙では 3.8%の含浸率で十分な防火性が附与されることになる。

木材やセルロース材料の水溶性無機防火剤として古くから最も効果のあるとされているリン酸のアンモニウム塩に 3 種のものがあるが、これらはいずれもセルロースなど有機物の燃焼温度以下の加熱で分解し、アンモニアを放出して可燃性ガスの稀釈作用による防火効果を発揮す

ると同時に、リン酸を生成して、そのいわゆる脱水炭化作用によつてきわめてすぐれた防火性能を発現するものとされている。Fig. 18 はこのリン酸アンモニウム塩の3種と最近防火剤として注目されているリン酸トリグアニジン（これも3種の塩を有するが、ここでは窒素の比率の最も高いトリグアニジンをとつた）の水溶液で沱紙を処理したときの防火性能である。いずれも同じような防火機構をもつ故か、その性能にあまり大きな差異はなく、いずれも優秀な防火性能を有するが、その中でもリン酸水素二アンモニウムはとくにその効果が大である。これらの性能の多くは文献<sup>17)</sup>の結果ともよく一致する。

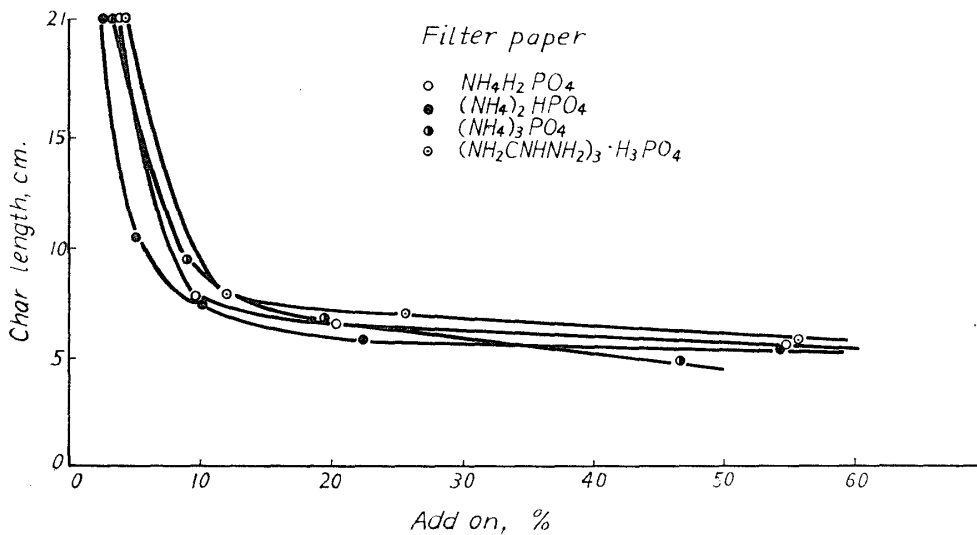


Fig. 18. Relative fire-proofing efficiencies of water-soluble ammonium and guanidine phosphates based on char length.

リン酸水素二アンモニウム処理と M/P 比の異なつた MMP (M4F) 処理の防火性能を対比して示したのが Fig. 19 と Fig. 20 である。前者は M/P 比が1以上のもので、後者は1以下のものである。

沱紙についてこの結果と Fig. 17-1~Fig. 17-4 および Fig. 14-3 を比較してみると5つの異なつた M/P 比のうち炭化長のバラツキも少なく、防火効果も最もすぐれているものは M/P 比が2のものである。これはリン酸アンモニウム塩の中で最もすぐれた効果を示すリン酸水素二アンモニウムの  $(NH_4)/P$  比が2で、M/P 比が2であることと偶然一致するが、これらの間に防火機構の上で関連があるかどうかは本実験の範囲では明らかでない。

ヒノキスライズドベニヤでは MMP 処理の方が M/P 比に関係なくリン酸水素二アンモニウムのそれよりすぐれた防火効果を示す。これはヒノキが沱紙と比較して燃焼性の上でも、熱分解性の上でも抵抗が大きいことも原因しているが、この MMP 処理がヒノキスライズドベニヤに対して大変有利な防火剤であると考えられることもできよう。

沱紙の熱分解に対するメラミンおよびリン酸の影響、メチロール化の影響を検討するため、MMP 処理沱紙を熱重量分析した結果<sup>18)</sup>を Table 3 に示す。これによると無処理試片の熱分解開始温度が  $220^\circ C$  であるのに対し、リン酸を生成するこれら一連の処理を行なつたものでは熱分解開始温度が  $220^\circ C$  よりも低く、熱分解終了温度も低い、従つて各分解温度における

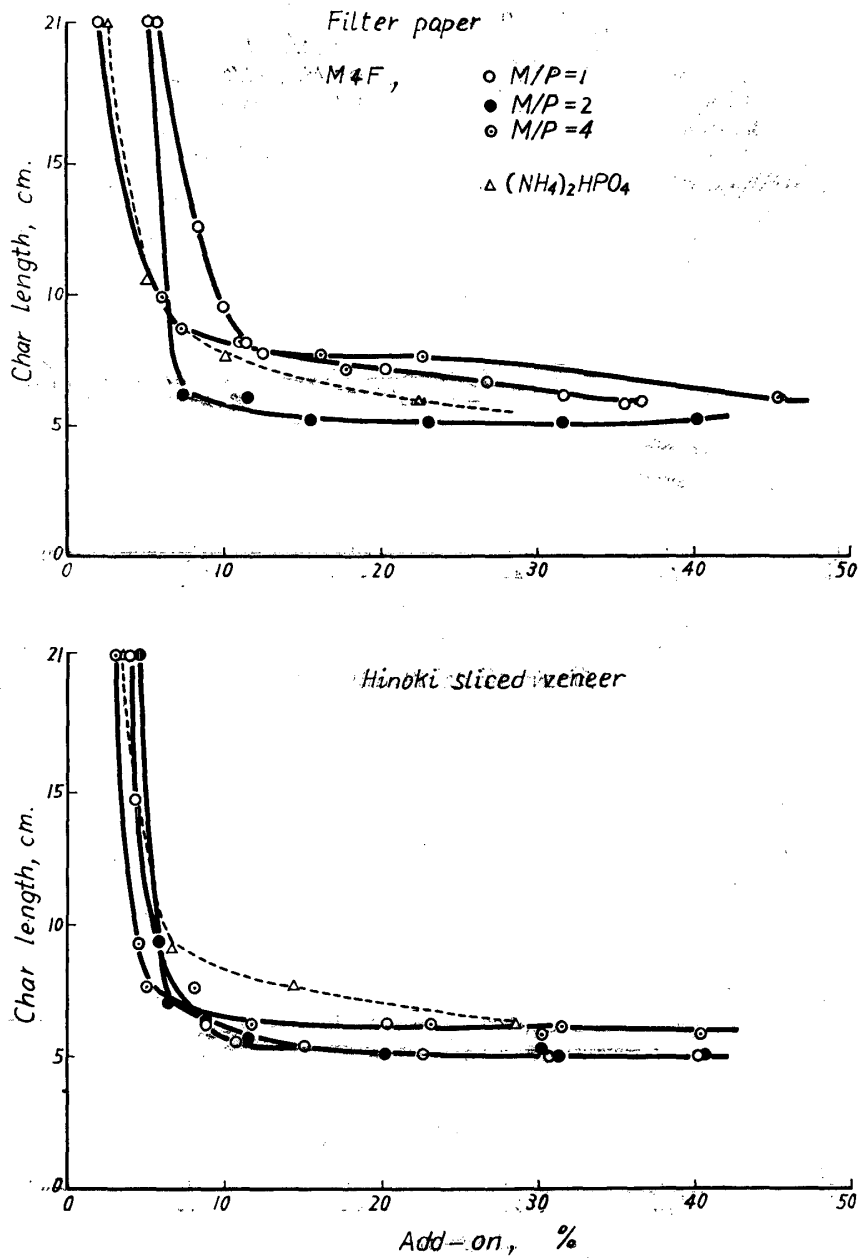


Fig. 19. Effect of MMP (M4F) on their fire-proofing efficiency with various M/P ratios.

重量減少率も低い。この事実は防火作用の最も重要な一つとされているリン酸の脱水炭化作用によって炭化の促進と水分の生成が急であることを示している。この傾向は M/P 比の低い、すなわちリン酸濃度の高いものほど顕著で、ここに示されていない M/P 比のものでも、リン酸の mol 濃度が 0.34mol/l 以上であれば熱分解開始温度は 120~180°C で、リン酸水素二アンモニウム処理に近い分解経過をたどり、リン酸による脱水炭化作用が顕著となる。この結果は Fig. 16 で示された防火性能が 0.34mol/l で顕著となることとも一致する。Table からわかるようにリン酸濃度が低い場合は熱分解温度を高温側に移動さすが、これはメチロールメラミンの縮合によつてできたメラミン樹脂本来の耐熱性によるものと考えられる。

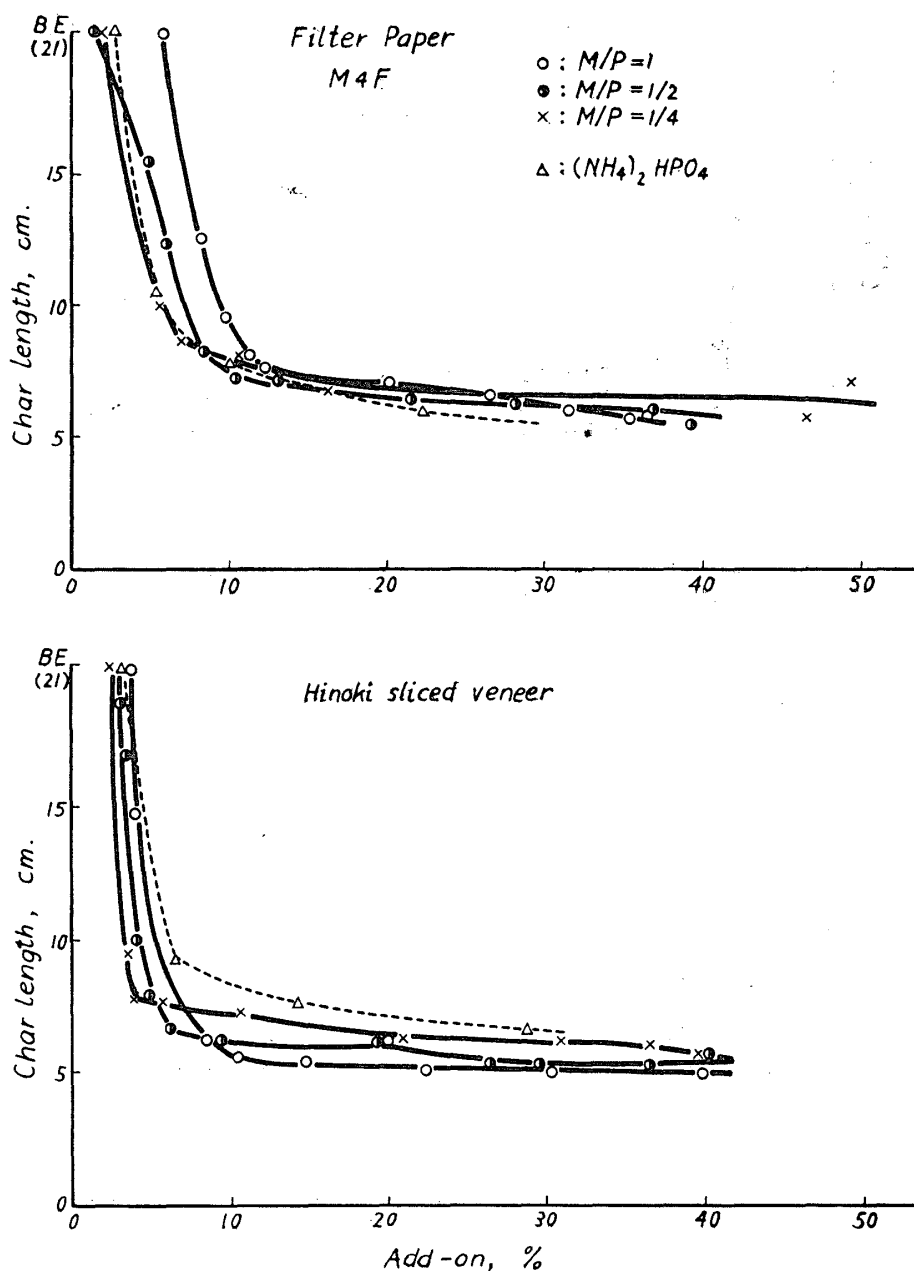


Fig. 20. Effect of MMP (M4F) on their fire-proofing efficiency with various M/P ratios.

リン酸水素二アンモニウム、リン酸グアニジン処理で炭化長が10cm以下のとくに防火効果を現わす試験片では熱分解温度はかなり低下し大体150~160°Cのほぼ一定した温度を示し、防火効果が歴然とする濃度になると処理濃度による熱分解開始温度はそれほど大きな差がない。一方、0.001~0.1molのリン酸水素二アンモニウム水溶液で処理した場合は処理濃度が増すに従い、その熱分解開始温度も無処理のそれより徐々に低下してゆくの認められる<sup>18,19)</sup>。炭化長10cm以下のものと無処理のものの中間の試験片では上端まで燃え上つてしまい、いわゆるB. E. (burned to the end)の状態を示す。

リン酸水素二アンモニウム処理材に対しMMP処理ではM/P比を変えることによつて処

Table 3. Result of Dynamic Thermogravimetric Analysis of Fire-proof Filter Papers<sup>18)</sup>.

Molar Concentration of the treating aq. solution mol/l		Temp. of Onset of Active Pyr. °C	Final Temp. of Active Pyrolysis °C. (%)*	Residual Weight on Dynamic Thermogravimetric Analysis		
M4F	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			at 250°C. (%)	at 400°C. (%)	at 500°C. (%)
0.05	0.10	190	260 (57.2)	72.5	41.3	36.9
0.10	"	195	260 (58.8)	70.7	46.4	41.3
0.50	"	200	280 (60.3)	94.1	46.5	41.6
1.00	"	210	300 (60.6)	95.1	47.1	40.3
2.00	"	210	300 (60.5)	97.8	48.3	38.8
0.10	0.34	150	220 (60.7)	58.2	45.5	39.9
"	1.00	130	210 (59.5)	54.3	43.2	39.5
"	3.00	120	200 (61.2)	54.0	43.8	40.1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>						
	14.2	150	200 (63.7)	59.3	51.9	49.5
	0.76	150	210 (61.8)	57.4	48.7	45.2
	0.38	150	230 (63.7)	57.1	46.0	39.9
(NH <sub>2</sub> CNHNH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>						
	0.73	160	250 (60.0)	60.0	48.0	44.0
	0.36	160	240 (59.8)	56.7	46.7	43.2
	0.18	160	240 (57.4)	55.4	41.1	39.5
Untreated		220	310 (25.6)	98.8	15.1	4.35

\* Residual weight

理材の熱分解温度が変化する。これはセルロース系材料, 木質材料を問わずその防火加工の上で重要なことで, 処理材の防火性能を M/P 比によつて変えることができることを示唆している。

本来, リン酸アンモニウムは加熱によつて容易にアンモニアを放出し, 同時にリン酸を生成する。簡単にしかも早期に放出されるアンモニアは不燃性であつても, セルロース, 木質材料の分解温度よりかなり低温であるからその稀釈効果による防火作用には疑問が残る。これに反し, グアニジン系窒素化合物, トリアジン系窒素化合物は木質材料を含めたセルロース系材料の熱変化点で溶融分解し, MMP も先述の如く M/P 比を適当に配することにより, 木質材料の熱分解温度附近もしくは, それ以下で脱アンモニア縮合を行なわせ, リン酸を生成せしめてすぐれた防火性能を発現させることができる。本来, このトリアジン系窒素化合物は脱アンモニア縮合を行ないながら熱分解<sup>20, 21)</sup>するのでアンモニアによる効果も期待できる。さらにグアニジン系窒素化合物, トリアジン系窒素化合物の処理材はアンモニウム塩, アミン塩, 尿素塩のそれよりすぐれた材質, 強度を保持し, 耐水, 耐湿, 耐候, 耐薬品性や耐熱性などすぐれた諸性質を示す。

### iii MMP の有効最小必要含浸率について

Table 4 に燃焼を完全に阻止するに足る最小必要含浸率を示す。これらの数値は本実験の含浸処理で得られたものの最小値を示す 1 組すなわち試験片 3 個の平均値で, 処理液の mol 濃度をさらに注意深く細分調整して MMP の吸着をはかればさらに低い値が得られるものと予

Table 4. Minimum quantity of MMP resin necessary to prevent flaming and glowing combustions for Hinoki wood sliced veneer and filter paper.

Treating MMP		M/P=1/1				M4F				
		M1F	M2F	M4F	M6F	M/P =4.4	M/P =2	M/P =1	M/P =1/2	M/P =1/4
Minimum amount of MMP, add-on, %	Hinoki	6.3	5.4	5.6	8.0	11.2	5.2	5.6	3.0	3.2
	filter paper	12.0	9.6	7.0	7.5	9.2	6.1	7.0	7.2	6.3

想される。

Table 4 によれば(i)で述べた如くメチロール化の相違によつて必要最小量に大きな差は認められない。すなわちヒノキスライスドベニヤでは M1F で 6.3%, M2F で 5.6%, M6F で 8.0%, 沓紙では M1F で 12.0%, M2P で 9.6%, M6F で 7.5%と燃焼を阻止するに必要な MMP の含浸率はあまり大きな差は認められない。またヒノキスライスドベニヤと沓紙の間に必ずしも同一の傾向がみられない。このようにメチロール化の程度が最小有効値とあまり深い関係を有していないが、示差熱分析の結果<sup>18)</sup>では同一燃焼状態を示すものでもかなり示差熱曲線に相違を示している。これはメチロール化の影響のほか、キュアリングによつて生ずるトリアジン環の間のメチレン結合、メチレンエーテル結合の影響などによる非常に複雑な熱変化をとらえているためと考えられるが、本実験の範囲では顕著な差は認められない。メラミン・ホルムアルデヒド樹脂の熱分解経過を熱重量分析と赤外吸収分光光度法で追跡した Moore らの結果<sup>20)</sup>でも M/F 比と熱分解の関係は明示されていない。

Table 5. The analysis of typical fire proofed filter paper and Hinoki wood sliced veneer by MMP (M4F, M/P=1).

	Hinoki wood sliced veneer	filter paper
char length	6.4cm	7.6cm
char area	4.8cm <sup>2</sup>	5.7cm <sup>2</sup>
MMP add-on	5.6 %	7.0 %
Nitrogen		
calculated	1.94%	2.42%
observed	1.87%	2.11%
calculated as MMP	5.4 %	6.1 %
Phosphorus		
calculated	0.55%	0.69%
calculated as phosphoric acid	1.75%	2.18%
observed*	0.54%	0.60%
calculated as phosphoric acid	1.71%	1.90%
calculated as MMP	5.5 %	6.1 %
Molar ratio		
calculated N/P	1.94/0.55=3.52	2.42/0.69=3.50
observed N/P	1.87/0.54=3.46	2.11/0.69=3.06

\* Determination of phosphorus was carried out using oxygen flask combustion method<sup>9,10)</sup>



また表中には M/P 比の相違による処理の結果も示しているが、(ii) で述べた如く M/P 比が 1 以上ではバラツキが少なく、1 以下になるとバラツキが大きくなるが、その防火効果も向上し、ヒノキスライズドベニヤでは M/P=1/2 で 3.0%、M/P=1/4 で 3.2%、沱紙では前者が 7.2%で後者が 6.3%となりすぐれた防火効果を示すに足る含浸率は非常に低い。ここにみられるように MMP 処理では M/F 比より M/P 比の影響が大きく、燃焼阻止に大きな作用を示すのはリン酸である。一方、リンに対する窒素の比率は減少し、NUSSELE<sup>2)</sup> の述べているところと相反するが、NUSSELE の提案するモノグアニル尿素より窒素量が多いことから、これらの関係は今後なお研究を必要とする。Table 4 に示すように MMP はヒノキスライズドベニヤに対して 3.0~11.2% の含浸率で 6cm 前後の炭化長となる。このことは他の防火剤が通常 10~20%以上の含浸を必要とするのに対し、その防火性能がきわめて大きいことをあらわすものである。また、無処理の沱紙、ヒノキスライズドベニヤを燃焼試験に供すれば発炎燃焼に引続いて必ず激しい灼熱燃焼 (glowing combustion) を伴ない完全に灰化してしまうが、一度、MMP で処理すると完全にこれを阻止することができた。試験片全体が発炎燃焼によつて燃えてしまうような試験片であつても、本実験の範囲で MMP 処理したものはすべて残じん (after glow) は認められず、MMP 1%以下の含浸で灼熱燃焼は完全に阻止できた。

典型的な MMP 処理 (M4F, M/P=1/1) の分析結果を示すと Table 5 のようになる。

最後に種々の助言と試験片の一部を提供していただいた大阪府立工業奨励館化学試験課長の浜田良三氏、データの整理その他に力になつていただいた勝山三千代氏、研究生吉川武志氏、製作困難な試験片製作を御快諾下さり、ヒノキスライズドベニヤの大半を提供していただいた朝日特殊合板株式会社および同社開発課長中島力氏、CHN Corder MT-2 型の使用を許された柳本製作所に感謝の意を表する。

#### 4 摘 要

リン酸を組合せたメラミン・ホルムアルデヒド初期縮合物 (MMP と略す) によつて処理した木材および紙の防火について研究を行なつた。

MMP は紙の湿潤強度を高めるため、広く製紙工業で用いられているメラミン酸コロイド樹脂を応用したものである。

試験片は Fig. 1 に示すような形状のヒノキスライズドベニヤおよび沱紙を用いた。これを所定の濃度の MMP 水溶液に一定時間浸漬した後、風乾し、130°C で 30 分間キュアリングすることによつて、木材および紙内部に不溶性の樹脂を形成する。

MMP 処理のヒノキスライズドベニヤと沱紙の防火性能は M/F, M/P 比を変えて検討した。一方、セルロース材料や木質材料の防火剤として卓越した効果を示すリン酸アンモニウムやリン酸グアニジン処理の効果と比較した。

試験の結果を以下に示す。

1. 防火効果を示すに必要な樹脂量は他の防火剤に比べ非常に少なくて良い。その最小必要量はヒノキスライズドベニヤでは 3.0~11.2%、沱紙で 6.1~12.0% である。これらの全試験片は残じんを示さなかつた。

2. MMP は水溶性で、その水溶液は中性であつて、従来用いられたような浸漬処理槽で含

浸処理を行なうことができ、また、合板工業で広く用いられているホットプレスでキュアリングすることができる。

3. 処理水溶液は、その pH の範囲が 5.0~8.0 で安定である。
4. メラミンに対するリン酸のモル比を変えることによつて処理材の熱分解温度が変わる。これは、メラミンとリン酸を適当に組合せた MMP によつて木材やセルロース材料の防火性能をコントロールできることを示すものである。
5. メラミンに対するホルムアルデヒドの mol 比の相違による防火効果の変化は明白でない。

### Summary

Fire proofing of wood and paper by means of the primary condensation products of melamine-formaldehyde combined with phosphoric acid (MMP in short) was studied.

The MMP is an application of the modified melamine acid colloids which have been widely used in paper industry for wet strength paper<sup>4,13</sup>.

Specimens (Fig. 1) of HINOKI (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) wood sliced veneer of 0.34 mm thick and filter paper (TOYOROSHI No. 2) of 0.26 mm thick were treated by padding through an aqueous solution of a MMP, then dried and cured for 30 minutes at 130°C to form the insoluble resin inside the wood and paper.

Fire proofing faculties of HINOKI wood sliced veneer and filter paper treated with the various MMP which was prepared by varying molar ratios of formaldehyde and phosphoric acid to melamine were examined, and were compared with water soluble phosphates such as diammonium hydrogen phosphate, tri-guanidine phosphate, etc. which are the most utilized chemicals to give the excellent fire proofing faculty to cellulosic and wood-based materials.

The results are as follows ;

1. The amount of resin needed is very little in comparison with other flame retardants. HINOKI wood sliced veneer requires 3.0% to 11.2% and filter paper requires 6.1% to 12.0% of MMP.

All specimens treated with MMP do not show afterglowing.

2. The MMP is water soluble, practically neutral, capable of being applied in conventional padding water bath, and of being cured in hot-pressing equipment used widely in plywood industry.
3. The treating aqueous solution is fairly stable in the pH region from about 5.0 to 8.0.
4. The pyrolysis temperature of wood and cellulose changes by varying the molar ratio of phosphoric acid to melamine. This fact shows that the fire proofing property of cellulosic and wood-based materials can be controlled by using suitable MMP which has proper molar ratio of phosphoric acid to melamine.
5. Although they are not completely conclusive, the results suggest that fire proofing effect changes with varying the molar ratio of formaldehyde to melamine.

文 献

- 1) たとえば, GOOCH, R. M., D. L. KENEGA and H. M. TOBEY, *Forest Prod. J.*, **9**, 325 (1959), GOLDSTEIN I. S. and W. A. DREHER, *Forest Prod. J.*, **11**, 235 (1961), CHANCE, L. H., W. A. REEVES and G. L. DRAKE, *Textile Res. J.*, **35**, 291 (1965), LeBLANC, R. B., *Textile Res. J.*, **35**, 341 (1965).
- 2) NUESSELE, A. C., F. M. FORD, W. P. HALL and A. L. LIPPERT, *Textile Res. J.*, **26**, 32 (1956).
- 3) たとえば, 勝浦嘉久次, 水野博光, *織学誌*, **22**, 510 (1966), GOLDSTEIN, I. S. and W. A. DREHER, *Forest Prod. J.*, **11**, 235 (1961).
- 4) DIXON, J. K., G. L. M. CHRISTOPHER and D. J. SALLEY, *Paper Trade J.*, **127**, 455 (1948), LANDES, C. G. and C. S. MAXWELL, *Paper Trade J.*, **121**, 51 (1945).
- 5) 今富祥一郎, 秋田 務, 谷本洪太郎, *科研報告*, **29**, 468 (1953), 谷本洪太郎, 根本光也, 秋田 務, *高化*, **13**, 228 (1956).
- 6) 井本 稔, 垣内 弘, 黄 慶雲, *ホルムアルデヒド*, 407, 朝倉書店 (1965).
- 7) 倉林正弘, 柳谷康新, 渋谷 勲, *日化*, **87**, 270 (1966).
- 8) 小枝幾久雄, *日化*, **75**, 571 (1954).
- 9) たとえば, GEDANSKR, S. J., J. E. BOWEN, and O. I. MILNER, *Analytical Chem.*, **32**, 1447 (1960), KIRSTEN, W. J. and M. E. CARLSSON, *Micro Chem. J.*, **4**, 3 (1960).
- 10) FLIESCHER, K. D., B. C. SOUTHWORTH, J. H. HODECKNER and M. M. TUCKERMAN, *Analytical Chem.*, **30**, 152 (1958).
- 11) 里中聖一, 川島靖宏, 第16回日本木材学会大会講演要旨, 1966, 福岡.
- 12) 小枝幾久雄, 大野博茂, 礪波宏明, *織学誌*, **15**, 470 (1959).
- 13) WOHSIEDLER, H. P., *IEC*, **44**, 2679 (1952), 岩井信次, 高橋 彰, 熱硬化性樹脂とその加工 (高分子工学講座 8), 297, 地人書館, (1964).
- 14) 石原茂久, 満久崇麿, 未発表.
- 15) 石原茂久, 満久崇麿, 未発表, 第13回木材研究所公開講演会講演要旨, 1967. 大阪.
- 16) 石原茂久, 満久崇麿, 門川純啓, 未発表, 第17回日本木材学会大会講演要旨. 1967, 東京.
- 17) たとえば, 阿部 寛ほか, *合板工業*, No. 35, 15 (1964), BRENDEN, J. J., *Forest Prod. J.*, **15**, 69 (1965).
- 18) 石原茂久, 満久崇麿, 未発表, 第16回日本木材学会大会講演要旨, 1966, 福岡.
- 19) AKITA, K. and M. KASE, *J. Polymer Sci., Part-1, Polymer Chemistry*, **5**, 833 (1967).
- 20) MOORE, W. R. and E. DONNELLY, *J. Appl. Chem.*, **13**, 537 (1963).
- 21) REDEMANN, C. E., and H. J. LUCAS, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 842 (1940), 岩井信次, 高橋 彰, 熱硬化性樹脂とその加工 (高分子工学講座 8), 276, 地人書館 1964.
- 22) 石原茂久, 満久崇麿, *木材研究*, No. 34, 156 (1965).
- 23) 石原茂久, 満久崇麿, *木材研究*, No. 37, 16 (1966).