

氏 名	上 原 陽 一 うえ はら よう いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 626 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	有機物質の燃焼特性とハロゲンの燃焼抑制作用機構に関する 研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 米 沢 貞 次 郎 教 授 鍵 谷 勤 教 授 福 井 謙 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機物質の燃焼とハロゲン化合物の燃焼抑制機構を論じたものであって、3部21章と、各部の総括3章からなっている。

第1部では凝相にある有機物質の燃焼特性と、ハロゲン化合物を中心とした抑制効果の表われ方を、主として現象面から追求している。第1章の緒論にひきつづき、第2章においては、ポリメチルメタクリレート (PMMA) を水平に燃焼させ、火炎伝ば速度を支配する因子を検討している。これについて著者は、表面を黒く塗ったのと、磨いたのと、2枚のふく射計を用いて、火炎から遠いときは伝導が支配的であるが、近づくにつれてふく射熱が有力になること、この傾向は試料の幅が大きくなると助長されることなどを見出し、火炎伝ば速度を抑制するには、凝相表面への受熱量を減らすことが必要であり、そのためには (1) 凝相の分解温度を上昇させること。 (2) 凝相から気相へ移動する可燃物量を減少させること。 (3) 気相での燃焼を減少させることなどが必要であることを見出している。

第3章では著者は PMMA に塩素化ポリエチレンを添加し、蒸発定数K、および物質伝達数Bの変化を測定し、いずれも難燃化によって低下することを見出した。また著者は、ポリエチレンに塩素化ポリエチレンを加えた系の難燃度を燃焼限界酸素濃度によって測定し、塩素含有量の増加とともに燃焼度を増すこと、結晶化度の高い塩素化ポリエチレンの方が、低いものより有効であること、さらに三酸化アンチモンをこの系に加えると難燃性が一層増加することなどを明らかにしている。

第4章および第5章において、これら物質の熱分析をガス分析と同時に起こない、セルロースーりん酸アンモニウムの組合せとの比較検討をしている。この結果、セルロースーりん酸アンモニウムの系では固相制御が行なわれるのに対し、ポリエチレンー塩素化ポリエチレン系では気相制御が行なわれていることを見出している。

第6章では引火温度におよぼす単純希釈剤の効果を熱力学的に検討することによって予測し、予想値と実測値との比較から各種ハロメタンの効果を論じている。その結果、提出した予想式は、水のような単純

希釈剤については非常によく成立するが、ハロゲン化物では一般にこれを上まわることを見出している。また混合溶液における気相中の引火温度での蒸気圧を測定した結果、単純希釈剤系では常に同じ蒸気圧を示すのに対し、ハロゲン化物では、希釈剤濃度の増加につれて気相中の燃料成分の蒸気圧もまた増大することを明らかにしている。

第7章では液体燃料表面上の火炎伝ば速度の測定結果がまとめられ、ハロゲン化合物の凝相における燃焼抑制は、結局気相における抑制に帰着されたとの結論が得られている。

第2部ではハロメタンの電子状態と抑制作用機構との関連が論じられている。第1章ではハロゲン化合物の燃焼抑制の機構についての従来の3説についての考察と批判がおこなわれている。ついで第2章から第4章にわたって Hückel 法、拡張 Hückel 法、CNDO/2 法を用いてクロルメタンなどのハロメタンの電子状態を計算した結果がまとめられている。すなわちこれらの化合物の最低空軌道がメタンに比べて低く、ハロゲン-炭素結合に局在する反結合的な軌道である事実は、電子付着説を支持するものであることを指摘している。しかしながら他の説を裏づける反応性指数も求められ、ハロゲン化合物についてはいずれの説が正しいかを示す決定的な結論を導き得ないことが示されている。

第3部では第1部、第2部の研究結果の応用として、火災対策上重要となっているいくつかの問題が取り上げられている。

第1章での概説にひきつづき、第2章では有機材料の難燃化と煙および有毒ガスの問題が取り扱われている。著者は種々の大きさおよび異なった種類の火源をもつ4種の燃焼装置を用い、発煙性、燃焼性、およびガス生成を測定し、難燃化材料の具備すべき条件として、中途半端はかえって危険であり、高度の難燃化が必要であることを明らかにしている。

第3章では難燃化した車両を燃焼させ、燃焼の速度をおくらせることは出来たが、煙がより多く発生することを見出している。

また第4章および第5章では液化天然ガス (LNG) をはじめとする可燃性液化ガスの火災性状と消火法について実験を行ない、その結果の検討を行なっている。結論として、LNG の火災強度はほぼガソリンと同等であり、またエチレンのような不飽和炭化水素は、LNG にくらべてはるかに強力な火災性状を示すことを見出している。著者はこれらの一連の実験から、可燃性液化ガスを消火するのに必要なハロゲン化アルキルをはじめとする消火薬剤の放出速度を決定し、これを実験的に確認し、消火設備の改善すべき方向を明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

有機物質の燃焼の特性を明らかにし、同時にその燃焼の抑制機構を研究することは、燃焼を利用する立場からも、また不本意な燃焼によって発生する火災の発生をおさえたり、これを速みやかに消火したりする制御の立場からもきわめて重要である。

しかしながら有機物質の気相における燃焼やその抑制に関する研究は従来からかなり行なわれているが、固体または液体物質の不均一系拡散燃焼については、現象が複雑なこともあって、最近になって研究が行なわれるようになったばかりであり、多くの未解決の問題が残されている。とくに燃焼の抑制については、

その機構にまで立入って行なわれたものはほとんどない。

この論文は、火災防止の立場に立って、凝相にある有機物質の燃焼特性と、それらにおよぼすハロゲン化合物などの抑制効果を実験的、理論的に検討し、難燃化、消火などの諸問題についての応用について検討した結果をまとめたものであって、主なる成果は次の通りである。

(1) ポリメチルメタクリレートなどの燃焼の実験的検討から、火炎伝ばを抑制するには、凝相表面への受熱量を減らすことが必要でありそのためには、(1) 凝相の分解（または蒸発）温度を上昇させる、(2) 凝相から気相へ移動する可燃物量を減少させる、(3) 気相での燃焼を抑えるのいずれか、すなわち固相または気相抑制の形をとる必要のあることを明らかにした。

(2) ポリメチルメタクリレート、またはポリエチレンに塩素化ポリエチレンを加えた系の難燃度を燃焼限界酸素濃度などによって測定し、塩素含有量の増加とともに難燃性を増すこと、結晶化度の高い塩素化ポリエチレンの方が、低いものよりも有効であること、さらに三酸化アンチモンをこの系に加えると難燃性が一層増加することなど、難燃度に関する多くの興味ある結論を導いている。

(3) 熱分析とガス分析とを用い、ポリエチレン-塩素化ポリエチレン系などでは燃焼の抑制が気相抑制の形で行われるが、これに対しセルロース-りん酸アンモニウム系では固相抑制が行なわれることを明らかにした。

(4) 可燃性液体の燃焼についても検討をおこない、この場合も燃焼抑制剤であるハロゲン化合物中のハロゲンが気相で作用することを見出し、一般にハロゲン化合物の凝相における燃焼抑制は、結局気相における抑制に帰着されるという重要な結論を導いている。

(5) ハロメタンの電子状態を分子軌道法で計算し、ハロゲン化合物の抑制機構を電子状態との関連で論じ、分子軌道の考察にもとづいて、燃焼を抑制する電子付着反応などの可能性を明らかにした。

(6) 有機材料の難燃化と煙および有毒ガスの問題を検討し、難燃化材料が火に耐えられる限界まではたしかに煙、ガスは少ないが、限界以上の火や熱に遭遇したときは逆に未処理材料よりも多くなることを見出し、難燃化によって火災を防止するためには相当高度の難燃性を必要とすることを指摘した。

以上要するに本論文は有機物質の燃焼とその抑制について、ハロゲン化合物を中心として、実験的ならびに理論的に検討し、有機物質の難燃化とそれに伴う諸問題、可燃性物質の消火に至る実際的问题まで広く取り扱い、多くの有用な知見を加えたものであって、学術上はもとより工業的にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。