

高分子材料の熱分解と発生ガスに関する研究 (I)

難燃化処理木材と難燃化処理不飽和ポリエステル樹脂の
熱天秤と熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析

三 林 進

Study on Pyrolysis and Evolved Gases of Polymeric Materials (I)

Analysis of Fire-Retardant-Treated Wood and Unsaturated
Polyester Resin by Thermo-Balance and Pyrolysis
Gas Chromatography

Susumu MIBAYASHI

目 次

要 旨.....	280	3. 実験結果と考察.....	282
1. 緒 言.....	280	引用文献.....	286
2. 実験材料および方法.....	281	Résumé	286

要 旨

熱天秤と熱分解ガスクロマトグラフィーにより加熱時の重量減少と発生ガス（一酸化炭素，炭酸ガス，メタン）を難燃化処理木材および不飽和ポリエステル樹脂について測定した。

難燃化処理木材については薬剤によって一酸化炭素，炭酸ガス，メタン発生が顕著に抑制されたが，難燃化処理不飽和ポリエステル樹脂の場合，薬剤処理による一酸化炭素，炭酸ガス，メタン発生量への影響はほとんどなかった。

ヘリウム雰囲気での熱分解では不飽和ポリエステル樹脂からの発生一酸化炭素量は木材と比較し約 $\frac{1}{2}$ であり，これは両物質組成中の酸素と炭素の比が関係するものであろう。

不飽和ポリエステル樹脂の場合，他のガスの捕集および定量が重要である。

1 緒 言

近年，木材資源の不足や建築内装材用としての美観のため，木材および合板をプラスチックで表面加工することが多く，いわゆる新建材と呼ばれている。そしてその使用量の増大とともに火災時における死傷者が年々増加していることはきわめて重大な問題であり，新建材は燃焼時の発生ガスが致命的な影響を及ぼすと一般的にいられている。しかし，発生ガスについての基礎的研究は少なく，木材の高分子加工においては重要な問題であろう。

これ等の材料は炭素、水素、酸素から主として構成されているため、可燃性であることは避け難く今後の傾向として無機材料との併用や難燃化処理をする事が多くなるとされる。

従来、難燃化処理の問題については多数の研究者により検討されており^{1,2,3)}、示差熱分析や熱重量分析が行なわれている。しかし、その際発生するガスに及ぼす難燃化薬剤の影響については複雑な熱分解反応のため⁴⁾、問題が多く、解明されていない点が多い。

1971年、駒沢等は熱分解ガスクロマトグラフィーによりホロセルロース、 α -、 β -セルロース、ヘミセルロース、硫酸リグニン及びレボグルコサンについて分析した。また無機防火薬剤を含浸処理し、処理による熱分解ガス発生量への効果を測定している。

本研究においては天然物質として木材、合成高分子物質としては木材加工において使用量の多い不飽和ポリエステル樹脂（以下ポリエステルと略する）を難燃化処理し、薬剤による加熱時挙動の相違および発生ガス（一酸化炭素、メタン、炭酸ガス）の量的問題を検討している。

2 実験材料および方法

1. 実験材料

1.1 難燃化処理木材

脱脂ケヤキ木粉（40～60メッシュ、*n*-ヘキサン、メタノールにより逐次抽出）を第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、臭化アンモニウム、リン酸グアニジンにより難燃化処理し、所定の含有率に常温常圧で含浸処理を行なった。

1.2 難燃化処理ポリエステル

マレイン酸、フタル酸、ジェチレングリコールを0.4：0.6：1のモル比で混合し窒素ガスを流しながら、130°Cで1.5時間加熱する。その後200°Cで7時間加熱し所定の粘度に達した後、温度を100°Cに下げ重合禁止剤としてヒドロキノン⁵⁾を0.01%加える。さらに合成したポリエステル5部に対してスチレン2部を混合溶解させ樹脂液を得、促進剤ジメチルアニリンを0.05%添加する。

この樹脂液を容器に50g秤取し、塩化パラフィン、リン酸トリフェニル、酸化アルミニウム、三酸化アンチモンをそれぞれ所定の割合で混入し、40°Cで重合硬化（触媒、過酸化ベンゾイル）させた。さらに60°Cで5時間各試料は後硬化させた後、難燃化処理ポリエステルを小片にナイフで削りドライアイス粉末とともに粉碎後、ふるい分けにより40～60メッシュの粉末試料を得た。

2 実験方法

2.1 熱重量分析

熱重量（TGA）曲線は40～60メッシュに粉碎した各種処理木材およびポリエステルについて次の条件で測定した。

装 置	島津製作所製 TB-10 型熱天秤
雰囲気	空気 (5 cc/min)
昇温速度	5°C/min
感 量	0.25 mg
精 度	±0.5%
標準物質	シリカ 試料量 200 mg

2.2 熱分解ガスクロマトグラフィー

柳本製作所製 GCG-5DH 型および付属装置 GP-1000 型を使用し次の条件で各試料は分析された。

キャリアーガス; ヘリウム 25 ml/min

分解温度; 300°C, 400°C, 500°C, 700°C

試料量; 1 mg

カラム; 活性炭40~60メッシュ 3 mmφ×75 cm ステンレスカラム

カラム温度; 100°C ブリッジ電流; 100 mA チャートスピード; 5 mm/min

分解時間; 15秒

300°C での検出ガスはいずれの試料も微量であった。

クロマトグラムに現われた各ピークについては市販の標準ガスにより同定を行ない、さらに一酸化炭素、メタン、炭酸ガスの発生量を定量するため、同一のガスクロマトグラフ条件下で標準ガスを所定の量注入し、各々のピーク高さにより検量線を作成した。各ガスは原点を通る直線性を示し再現性も良好であった。水のクロマトグラムはテーリングを示したため定量せず、エチレンは微量であるため定量不可能であった。なお発生ガス量については薬剤処理量を控除し算出した。

熱分解ガスクロマトグラフィーにおいてはキャリアーガスとしてヘリウムを使用し、空気流通下における熱分解と同一視することはできないが、空気の不足している状態でむしろ焼きのように分解させた場合の発生ガスと考えることができ、熱天秤と熱分解ガスクロマトグラフィーの両者の雰囲気の違いによる熱分解のパターンの相違を検討することを試みた。

3 実験結果と考察

1. 難燃化処理木材の TGA 曲線と発生ガス

熱天秤により測定した第一リン酸アンモニウム、リン酸グアニジン処理材の TGA 曲線を図 1, 図 2 に示す。いずれも処理により分解開始温度の低下と残存炭素量の増加を示し、主分解域におけるガス発生量を抑制している。処理濃度の増加とともにこの傾向は顕著になる。

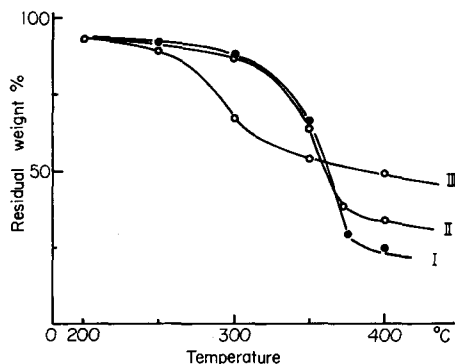


Fig. 1. Effect of ammonium dihydrogen phosphate on TGA curves of wood

- I no treatment
- II 2.5% treatment
- III 24.1% treatment

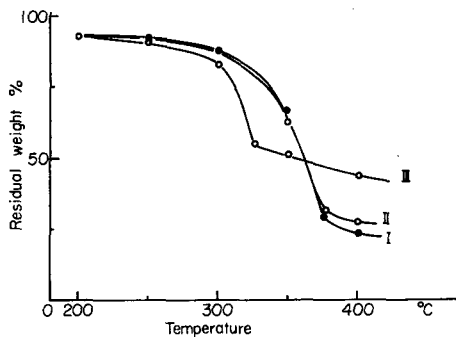


Fig. 2. Effect of guanidine phosphate on TGA curves of wood

- I no treatment
- II 1.3% treatment
- III 26.3% treatment

薬剤の作用機構については種々論議され、^{1,2,3)} 1) 化学的作用、即ち木材の熱分解の仕方、生成物に変化を与え可燃性ガスの生成を抑制する、2) 不燃性気体生成、薬剤自身の分解によって不燃性気体を生成しこれが可燃性ガスを希釈する作用、3) 連鎖反応阻止作用、薬剤の熱分解あるいは酸化によって生成した気体触媒が可燃性ガスの燃焼を抑制する作用があり、気体触媒としてはハロゲンが代表的と考えられている。

本実験において分解開始温度が低下するのは脱水炭化作用が生じているものと考えられ、発生ガス分析において定量はクロマトグラフのテーリングのため不可能であったが、水が 400°C でかなり生成していることがそれを裏づけている。

第2リン酸アンモニウム、臭化アンモニウム処理材からも同様の傾向を得た。

図3、図4の熱分解ガスクロマトグラフィーの結果によれば処理により一酸化炭素の発生量が 500°C においていちじるしく減少しており、薬剤は 1) の化学的作用を示し固相において分解反応の仕方に作用し、可燃性ガスの生成を抑制している。2) の作用についてはアンモニア等の不燃性ガスの捕集、定量を行なう必要があるが、従来の報告では不燃性ガスを検出しなかったことが述べられており興味ある問題である。

臭化アンモニウムについては3)の連鎖反応阻止作用が推定されるが、本実験においてはその裏づけは得られなかった。

また TGA 曲線は空気流通下、熱分解ガスクロマトグラフィーはヘリウム雰囲気で行なわれたのであるが雰囲気にかかわらず、発生ガス抑制作用を示した。

そして無処理材については 500°C と 700°C のガス発生量を比較すると一酸化炭素、メタンは分解温度の上昇により増加し、炭酸ガスは減少を示し生成ガス組成の温度依存性が存在した。

無処理材の場合、1 g より 700°C において一酸化炭素 220 ml, メタン 110 ml, 炭酸ガス 83 ml, 計 413 ml が発生し、木材 1 g の熱分解により約 300 ml のガスが発生するという報告と比較するとガス生成量が多いが、熱分解の試料の形状、加熱方法の影響によるものと思われる。

2 難燃化処理ポリエルエルの TGA 曲線と発生ガス

無処理ポリエステルにおいては 230~280°C で第1段階の分解が見られ、これに続く段階が

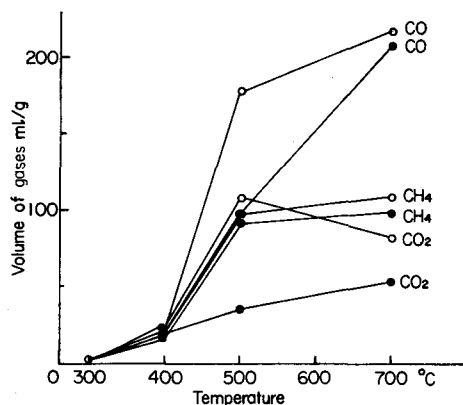


Fig. 3. Effect of ammonium dihydrogen phosphate on the evolved gases from wood

—○— no treatment
—●— 2.5% treatment

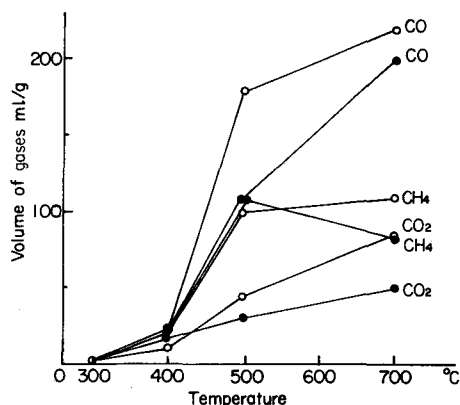


Fig. 4. Effect of guanidine phosphate on the evolved gases from wood

—○— no treatment
—●— 1.5% treatment

主分解領域である。第1段階では、未反応⁷⁾OHの脱水作用、第2段階では脱フタル酸反応による主鎖の切断が起きていると考えられる。

図5、図6に示されるように酸化アルミニウム、三酸化アンチモン処理の場合については熱分解開始温度が遅れ、同一温度において比較すると残存重量が多い。これは無機物の表面被覆に伴う酸素遮蔽効果およびその希釈効果による熱分解速度の低下が予想される。

塩化パラフィン⁸⁾、リン酸トリフェニル処理のTGA曲線を図7、図8に示す。G.S. Learmonth等は、ポリエステル⁹⁾の塩素系および臭素系難燃剤処理による加熱時における重量減少において、初期分解速度の低下が塩素系では見られず、臭素系では現われその作用機構が複雑であることを示しているが、本実験においても処理による分解曲線のパターンは、リン酸トリフェニル処理の場合、初期分解温度がわずかに低下し、残存炭素量の増加の傾向を示すことから固相における作用を示唆している。

塩化パラフィンにおいても初期分解温度がわずかに低下し、残存炭素量の増加がわずかにあった。

図9に示すようにガス分析の結果からは一酸化炭素、メタン、炭酸ガスの発生量におよぼすり

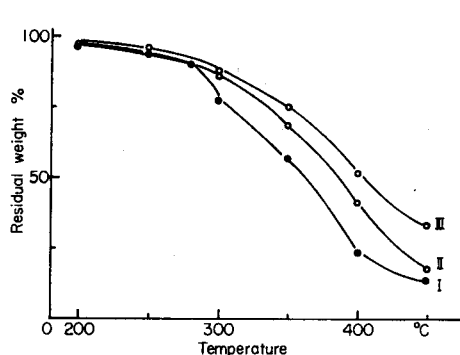


Fig. 5. Effect of aluminium oxide on TGA curves of unsaturated polyester resin

- I no treatment
- II 4.5% treatment
- III 10.0% treatment

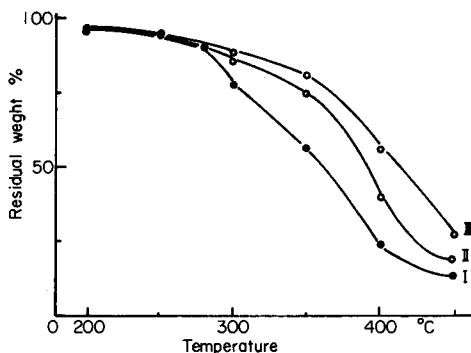


Fig. 6. Effect of antimony trioxide on TGA curves of unsaturated polyester resin

- I no treatment
- II 5% treatment
- III 8% treatment

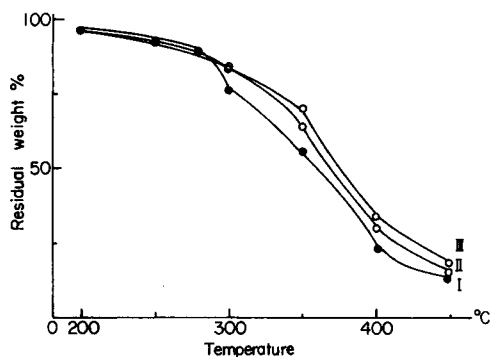


Fig. 7. Effect of chlorinated paraffin on TGA curves of unsaturated polyester resin

- I no treatment
- II 2% treatment
- III 5% treatment

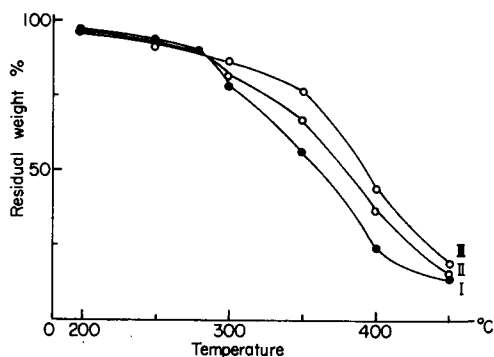


Fig. 8. Effect of triphenyl phosphate on TGA curves of unsaturated polyester resin

- I no treatment
- II 2% treatment
- III 6% treatment

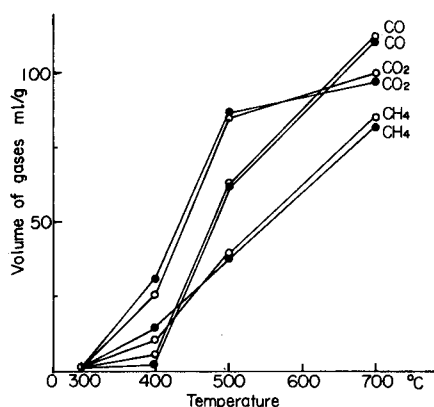


Fig. 9. Effect of triphenyl phosphate on evolved gases from unsaturated polyester resin

—○— no treatment
—●— 6% treatment

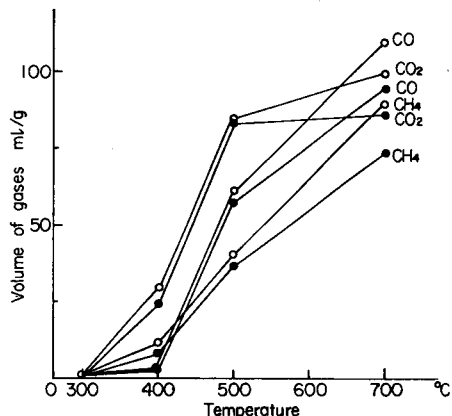


Fig. 10. Effect of aluminium oxide on evolved gases from unsaturated polyester resin

—○— no treatment
—●— 10.0% treatment

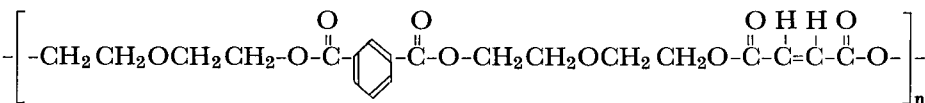
ン酸トリフェニルの影響は顕著なものではなかった。樹脂がリン化合物あるいはハロゲン化合物によって難燃性を付与される機構は、複雑な問題であり一説として、難燃性付与剤によって樹脂の分解生成物が空気中の酸素との連鎖反応を起こすことを阻害される作用が推定されている。本実験においても、ガス分析の結果からは発生ガス抑制作用があまり現われておらず、連鎖反応阻害による気相における難燃効果も推定される。

また酸化アルミニウム処理の場合、図10のごとく各ガスの発生低下が見られ無機物の希釈による分解速度の低下が考えられる。酸化アンチモンについても同様の傾向を得た。

無処理木材と無処理ポリエステルを比較するとポリエステルにおいて一酸化炭素、メタン、炭酸ガスのいずれも発生量は少なく、特に一酸化炭素は約 $\frac{1}{2}$ になっている。

里中等¹⁰⁾も各種新建材よりの一酸化炭素発生量を求めており、ポリエステルオーバーレイ合板の表層について 700°C の分解において 114 cc/g (CO/全ガス: 29%) ロ紙については 271 cc/g (CO/全ガス: 45%) の一酸化炭素量を測定しており、ポリエステルの場合、一酸化炭素は熱分解生成物の主要成分ではなく、本実験の場合も芳香族炭化水素（スチレン、トルエン等）の発生が多いと思われる。

一酸化炭素の発生量が少ないことについては両者の構成成分における O/C が関係すると考えられ、木材の場合、元素組成は炭素約50%，水素約6%，残余の大部分が酸素であり大略 $C_{1.5}H_{2.1}O_{1.0}$ の実験式に相当し、ポリエステルについてはその不飽和アルキッドはモデル的に次のよう



に示されスチレン分子により架橋硬化する場合、O/C は木材と比べ大きく低下する。またポリエステルの構成成分であるポリスチレンが、725°Cで83.1%がスチレンに分解することが影響すると思われる、さらに詳細な生成物の温度依存性を検討しなければならない。

ポリエステルの熱分解時の生成ガス分析および毒性ガス発生¹¹⁾の検討には一酸化炭素等の低分子ガスの分析に加えて、芳香族炭化水素の分析を併用することが重要である。

引用文献

- 1) Brown, F. L., W. K. Tang: Thermogravimetric and differential thermal analysis of wood and of wood treated with inorganic salts during pyrolysis. *Fire Research, Abstracts and Reviews*, **4**, 76-91, (1961)
- 2) Brenden, J. J.: Effect of fire-retardant and other inorganic salts on pyrolysis product of Ponderosa Pine. *For. Prod. J.*, **15**, 2, 69-72, (1965)
- 3) McKay, G. D.: Effect of inorganic salts on the pyrolysis of cellulose. *For Prod. J.*, **18**, 5, 71-75, (1968)
- 4) 駒沢克己, 伊東英武, 葛西 章, 布村昭夫: 木材の熱分解ガスクロマトグラフィー 北林産誌月報, No. 240, 20-25, (1972)
- 5) 石原茂久, 満久崇鷹: 木質材料の防火に関する研究 メラミン・酸コロイドの防火作用, 第23回日本木材学会研究発表要旨 74 (1973)
- 6) 平松勤司: プラスチックと燃焼 ポリ塩化ビニル討論会講演要旨集 1-3 (1972)
- 7) 高岡 京, 三原 滋, 三原一幸: 塗料用合成樹脂の加熱変化の研究(第4報) 不飽和ポリエステル樹脂塗膜の熱分解 色材協会誌 **44**, 5 206-216 (1971)
- 8) Learmonth, G. S. and D. G. Thwaite: Flammability of plastics II Effects of additives on the flame, *Br. Polym. J.*, **1**, 1, 154-160, (1969)
- 9) 滝山栄一郎: ポリエステル樹脂 148 日刊工業新聞社 (1970)
- 10) 里中聖一, 阿部 博: 木材防火の研究 第22回日本木材学会研究発表要旨 223 (1972)
- 11) Lehman, F. A. and M. B. Gerhard: Analysis of pyrolyzates of polystyrene and polymethyl methacrylate by gaschromatography. *Analytical chemistry*, **33**, 6, 673-676, (1961)

Résumé

The decrease in weight of fire-retardant-treated wood and unsaturated polyester resin on heating was measured by thermo-balance, and the volume of the evolved gases (carbon monoxide, carbon dioxide and methane) was quantitatively measured by pyrolysis gas chromatography.

On the fire-retardant-treated wood, the evolution of carbon monoxide, carbon dioxide and methane was controlled by the addition of fire-retardant reagents. However, on the fire-retardant-treated unsaturated polyester resin, these gases were hardly controlled by the addition of fire-retardant reagents.

The volume of carbon monoxide which was evolved from unsaturated polyester resin (in helium) was one half as compared with that from wood. It is assumed that this finding relates to the ratio of oxygen to carbon in each material.

In addition to carbon monoxide, carbon dioxide and methane, the analysis of the other components (aromatic hydrocarbon etc.) is regarded as being of major importance for the examination of the evolved gases and the poisonous components from unsaturated polyester resin.