

材料の耐熱評価法と熱分析

加藤忠蔵* 松島欽爾*

1. はじめに

熱測定といえばDTA, DSC, TGに代表される熱分析とカロリメトリーによって行われる場合が多い。純粋化合物や少量の物質の場合は以上の方法で十分なデータがえられるが、実際に使用される種々の工業材料においては目的に応じて種々の方法によって分析が行われる。

ここでは材料を実際使用するに当たっての耐熱評価法と熱分析との関係についてのべる。その中でも最近特に建築物の高層化, 巨大化と共にビル火災が起り, 人命を守るための不燃化対策が強く要求されており, これに伴いこれらの材料の耐熱評価法が種々提案されている。その中には法制化されてJISとなっているものも多く, 重要なものについて紹介する。

2. 耐熱評価法

最近のホテル, デパートなど高層ビルの火災による人身事故により, プラスチック, 繊維, 複合材料など材料素材や各種製品の耐熱性が重要な問題となっている。

しかし, これを評価する試験法について調べてみると, 素材の種類によりあるいは電気, 建築, 鉄道, 自動車など素材の用途によって数多くの種類の試験法があり, 耐熱材料の研究を進めるに当たってどれを採用したらよいか迷う程である。そこでここでは耐熱評価法の代表的方法を取り上げ, 説明を加えてゆきたい。まず最も簡単な方法で第1次評価法として意義のあるのはガスバーナー法¹⁾で種々の燃焼試験の基本となっている。ついで重要なのは耐熱評価法を相対的な数値として表わす酸素指数法^{2~5)}である。最も重要なものは建築材料を対象とし, 法的にも重要な地位を占めている建築材テスト法^{6~8)}でこれらの測定法の概略と実際の結果について説明し, 熱分析法との関連についてのべる。

3. ガスバーナー法

耐熱評価の中で最も簡単でしかも実験室的に評価できる方法で, 目的とする試料を炎の中に入れ, その燃える状態あるいは炎をとり去った後の試料の燃える状態を観察すればよい。この方法はJIS, ASTMなどいろいろな

試験方法が規定されており, この中でもASTM D635-68は有名な方法である。

ASTM D635-68はStandard Method of Test for Flammability of Rigid Plastics over 0.127 cm in Thickness といわれるものでその装置の概略を図1に示す。図1にみられるように, スタンド, センゼンバーナー, 20メッシュ10cm角の金網, ストップウォッチと水皿より成っている。試験試料としては12.7cm×12.7cmの大きさの試験片を10個以上使用し, 射出成形品は0.635cm厚さ, 圧縮成形品は1.27cm厚さとする。さらに試験片の一端から2.54cmと10.2cmのところにゲージマークを引いておく。

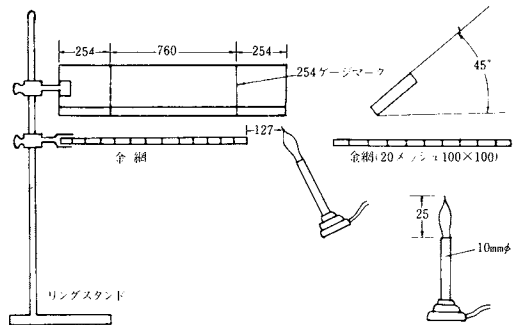


図1 ASTM D635-68

方法はつぎのようにして行う。試験体の縦方向の一端を水平にクランプで支え横方向は45°傾ける。10cm角20メッシュの金網を試験片から1cmの位置に配し, 試験体は金あみから12.5mmだけ前に出す。水皿を下に置いたのち, 10mmφ プンゼンバーナーの青色炎約25mmを試験片端部に炎の先端を接し30秒後炎を試験体から45cmはなす。消炎したのちもう30秒後炎し, 2回とも消炎したら止める。さらに試験体の下端に沿ってゲージ間の燃焼速度を測定する。

判定は次のようにして行う。

燃焼: 3個とも燃焼したとき, 10個中2個燃焼したとき, 前者は3個の平均を, 後者は2個の平均で

* 早稲田大学理工学部応用化学科: 新宿区西大久保4-170

Chuzo Kato and Kinji Matsushima: Department & Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Waseda University.

燃焼速度とする。燃焼速度=炭化長さ cm/min となる。

自消：10個中1個のみ燃焼したとき、また10個中2個以上が自消か不燃のとき。

不燃：10個中すべて不燃のとき。

上記の方法はJIS K 6911（熱硬化性プラスチック一般試験方法）あるいはUL 94（Standard for Safety Test for Flammability for Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances）などに広く用いられ、燃焼テストの1次評価法として都合がよい。しかも適用範囲のプラスチック板またはプラスチック棒（厚さ0.18 cm以上）などプラスチック材料メーカーの比較的燃えやすい材料を取扱っている分野では無視できないものである。

またプラスチックフィルムあるいはシートを対象としたものにASTM D568がある。ASTM D568-68はStandard Method of Test for Flammability of Plastics 0.127 cm and under in Thicknessといわれるもので、その装置の概略を図2に示す。図2にみられるように装置は耐火材料でつくった燃焼箱とクランプ、バーナー、ストップウォッチから成っている。試験試料としては25.4 × 45.7 cm 3個を用い、各端から7.6 cmのところにはゲージマークをつけ、23℃、関係湿度50%で40時間処理したものを使用する。

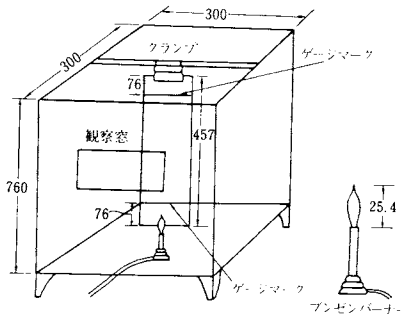


図2 ASTM D568-68

方法は次のようにして行う。試験試料を垂直にクランプに吊したのち、炎を2.54 cmの高さに調節し下端に点火する。最大15秒間点火し着火したらただちに取除く。下方のゲージマークに炭化進行部分が到着したとき、時間の測定を始め、上部ゲージマークに到達するまでの時間をはかる。途中で消火したときはその長さと時間を読む。

判定は次のようにして行う。

単位時間当りの燃焼：炭化面積 cm²/min で表わす。

不燃：15秒以上接炎しても発炎しない。

自消：上方ゲージマークに到達する前に消える。

以上のように熱源をガスバーナーで行う簡単な試験方法を例にあげたが、耐熱試験法は試験片の使用目的によっても規定されており、ASTMではD-777-65（防災処理した紙および板紙の燃焼性標準試験方法）、D-1230-61（衣服用織物の燃焼性標準試験方法）、D-1230-65（ペイントの防火性）、D-1692-68（プラスチック発泡体またはシートの燃焼性試験方法）などがある。またJISではJIS K 6714-1964（航空機用メタアクリル樹脂板）、JIS A 5705-1966（床用ビニタイル）、JIS M 7608-（保安帽）、JIS C 8430-1960（硬質ビニール電線管）、JIS C 2410-1968（絶縁用ビニールチューブ）などの難燃あるいは耐燃性試験方法がある。電気関係でよく用いられるUL-94（自己消炎性プラスチックの燃焼試験方法）もみおとせない。

表1に著者らが行った複合物の燃焼テスト結果を示す。また表2には内外の耐熱試験法の一覧を載せる。

表1 ASTM D635による各種無機-有機複合物の耐熱評価

樹脂：不飽和ポリエステル樹脂50重量%、残りは表中の無機化合物あるいは粘土鉱物
触媒：MEKPO 1%

無機化合物	評価	無機物質(含粘土)	評価
Al(OH) ₃	○	ベントナイト	×
Mg(OH) ₂	△	カオリナイト	×
Ca(OH) ₂	×	ゼオライト	×
CaCO ₃	×	ボーキサイト	○
Al ₂ O ₃	×	2水石コウ	×

×：燃焼，△：自己消炎性，○：不燃

表2 内外の耐熱試験一覧

JIS K 6911	熱硬化性プラスチック一般試験方法(耐燃性)
JIS C 6481	印刷回路用銅張積層板試験方法(耐燃性)
JIS K 6714	航空機用メタアクリル樹脂板(燃焼速度)
JIS K 6744	塩化ビニール樹脂板金属積層板
JIS K 6918	ジアリルフタレート樹脂成形材料(耐炎性)
JIS A 9511	フォームスチレン保温材(燃焼試験)
JIS A 5701	ガラス繊維強化ポリエステル波板
JIS A 5702	硬質塩化ビニール波板
JIS A 5703	内装用プラスチックの化粧ボード類
JIS C 2410	絶縁用ビニールチューブの難燃試験
JIS C 8430	硬質ビニール電線管耐燃性試験
JIS D 6830	自動車用シーリング材試験方法(燃焼持続性)
鉄連 第81号	鉄道車両非金属材料の耐熱試験方法
ECL法	実装形耐燃試験方法
ASTM D 229	電気絶縁用硬シート、板の標準試験方法(燃焼性、耐炎性)
ASTM D 568	プラスチック厚さ0.13 cm以下の燃焼標準試験方法
ASTM D 638	プラスチック厚さ0.13 cm以上の燃焼性標準試験方法
ASTM D 757	自消性プラスチックの燃焼性標準試験方法
ASTM D 1433	フレキシブル薄物プラスチックシートの燃焼性標準試験方法
ASTM D 1692	プラスチック発泡体またはシートの燃焼性標準試験方法
ASTM D 2863	酸素指数法によるプラスチックの燃焼性標準試験方法
UL 94	自己消炎性プラスチックの燃焼試験方法
UL 55	Hot Wire Ignition Test

IPC・ML 950	板厚が1.27mmをこえるプラスチック燃焼性試験
MIL・P・13949 C	板厚が1.27mmをこえるプラスチック燃焼性(フェデラル試験法406)
BS 3888	通信および関連電子機器用合成樹脂接着銅箔積層板
BS 3953	合成樹脂接着ガラス布積層板
DIN 53459	プラスチック耐燃性試験方法
ISO/TC・61, DR1000	棒状プラスチックの燃焼性の測定
ISO/TC・61, DR1326	フィルム状プラスチックの燃焼性および燃焼速度の測定
ISO/TC・61, R 181	自己消火性硬質熱硬化性プラスチックの白熱抵抗の測定
ORE 法	車両用材料の燃焼試験方法
JIS Z 2150	薄い材料の防炎性試験方法
JIS A 1322	建築用薄物材料の難燃性試験方法
JIS A 1321	建築物の内装材料および工法の難燃性試験方法
JIS K 7201	酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法

4. 酸素指数法

ガスバーナー法においては燃焼時においては燃焼時における空気の流れの変動, 空気中に占める酸素濃度の変動などによって試験条件の再現性に問題があり, 試験結果の信頼性は乏しいといえる。また難燃あるいは防炎性能を数値的に表示することが困難である。これらの問題を解決できる方法として期待されてきたのが酸素指数値法である。

これはGEのFenimore-Martinが提案した方法でASTM D2863, 日本では1972年JIS K 7201(酸素指数法による高分子材料の燃焼方法)として定められており, 当初Fenimore Martin Testキャンドルフレーム法あるいは限界酸素濃度法とよばれていたものである。

この方法の概要はゆるやかに上昇する酸素, 窒素ガスの混合気体中でローソクの炎のように燃える平衡条件(この現象からキャンドルフレーム法と称される)で, 辛うじて燃え続けることができる限界酸素濃度で表わす。すなわち試験片の燃焼による熱と周囲にのがれる熱とが釣り合い, 平衡状態になっている酸素の最小濃度を測定することにより, 試験片の耐熱性を評価する方法である。この方法は耐熱性を相対的な値の指数として表示できる長所がある。

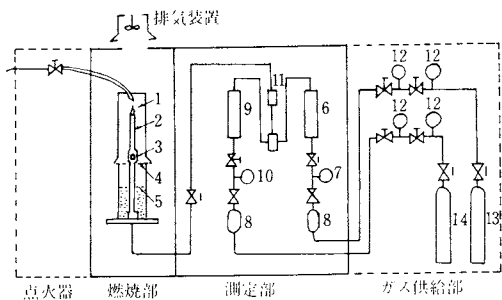
一般に次式に示すような計算方法で酸素指数を表わしている。

$$\text{酸素指数} = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2] + [\text{N}_2]} \times 100 (\%)$$

(O₂): 酸素流量(1/min), (N₂): 窒素流量(1/min)

装置の系統図と全体の概略図を図3および図4に示す。図3の燃焼部の燃焼コラムの上部を取りはずし, 試験片をホルダーに取りつける。試験片は長さ70~150mm, 幅6.5mm, 厚さ3.0mmで試験前に20℃, 相対湿度65%に24時間以上保持したものをを用いる。試験片がフィルム状の

場合はU字形の保持具をとりつけて行う。



1. 燃焼コラム
2. 試料
3. 試料ホルダー
4. ステンレス金網
5. ガラス粒
6. 酸素流量計
7. 酸素圧力計
8. 清浄器
9. 窒素流量計
10. 窒素圧力計
11. 混合ガス流量計
12. 供給圧力計
13. 酸素ポンペ
14. 窒素ポンペ

図3 酸素指数測定装置の系統図

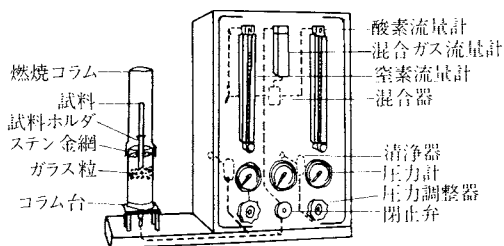


図4 酸素指数測定装置の概略図

酸素ポンペ(13)と窒素ポンペ(14)のバルブを開き, 圧力調整器により, 0.8~1.0 kg/cm²の圧力に調節したのち測定部に通す。さらにここで0.5 kg/cm²になるように調整器で調整し燃焼部へ供給する。酸素濃度は試料の種類により測定例を参照して酸素と窒素の流量をきめる。一般に推定酸素濃度より2~3%低い濃度から試験を始めると都合がよい。

酸素および窒素ガスをコラムに流しはじめて約30秒後に試料に点火する。点火器はあらかじめ都市ガスを接続し, 炎の長さ15~20mmくらいに調整しておき, 点火は炎を試料の上面にあてるようにして行う。

ローソクの炎のように試料が燃えはじめたならば点火器の炎を取りさり, 直ちに燃焼時間と同時に燃焼長さの測定を開始する。もっとも小さなローソクの炎状で試験片の燃焼時間が3分以上継続して燃焼するかまたは着炎の燃焼長さが50mm以上燃え続けるときの酸素流量と窒素流量を決定し, 酸素百分率を求め酸素指数値とする。

アメリカのプラスチック材料の測定例についてIssacsの測定値⁹⁾を表3に, またわが国のプラスチック材料についての測定例⁵⁾を表4に示す。表から分るように酸素指数20以下のものから95までの非常に広範囲の材料にわたって適用可能なことを示している。また樹脂そのもの

材料の耐熱評価法と熱分析

と難燃処理をしたものでは差がはっきりとあらわれており、耐熱材料の評価に大きい利点となることが分る。

表3 米国におけるプラスチックの燃焼試験例

材 料	商 品 名	酸素指数 (%)
ポリアセタール	Celcon	14.9
ポリエチレンオキサライド	Polyox WSR-35	15.0
メタクリル樹脂	Plexiglas	17.3
ポリプロピレン	Profax 6505	17.4
ポリスチレン	Shell 325	17.8
ABS樹脂	Cycolac T	18.8
フェノール樹脂・紙積層板	Textolite 11571 B	21.7
“ “	Arylon T-3198 white	22.8
ナイロン66 (ドライ)		24.3
ポリカーボネート	Lexan 141	24.8
エポキシ樹脂・ガラス積層板	GE 11558 G 10	24.9
難燃ポリプロピレン	Plaskon 1050	25.6
難燃ABS樹脂	Cycolac KL	27.4
ポリフェニレンオキサライド (PPO)	PPO 534	30.0
ナイロン66 (8%水分)		30.1
ポリスルホン	P 1700	30.4
塩化ビニール樹脂	Plaskon X 2013	31.5
エポキシ樹脂・紙積層板	GE 11673 FR-2	32.6
エポキシ樹脂	Plenco 200D-B1242	38.3
ポリカーボネート	Lexan DL 444	39.7
塩化ビニール樹脂	Plaskon 2005	40.3
アルキド樹脂	Plenco 1504 B 6636	41.0
不飽和ポリエステル樹脂	Atlac 711-050	41.5
フッ化ビニール樹脂		43.7
塩化ビニリデン樹脂	Saran	60.0
フッ素樹脂	Teflon	95.0

表4 わが国におけるプラスチックの燃焼試験例

材 料	厚み mm	酸素指数 %	材 料	厚み mm	酸素指数 %
アクリル樹脂板	3	17.6	ポリアセタール	3	16.1
発泡ポリエチレン	3	19.0	フェノール樹脂	4	30.0
“ “ (難燃)	3	24.4	“ “ (難燃剤入)	4	42.0
発泡ABS樹脂	3	20.0	紙・変性フェノール樹脂 (積層板)	3	31.0
ナイロン6	3	24.0	“ “	1.6	29.0
ポリエチレン	3	19.3	紙・エポキシ樹脂	3	31.3
“ “	2	18.8	“ “	1.6	32.0
ポリプロピレン	3	19.0	ガラス布・エポキシ樹脂	1.6	47.0
“ “ (難燃)	3	28.1	“ “	3	70.0
塩化ビニール樹脂 (軟質)	3	26.5	ガラス布・シリコン樹脂	3	88.0
“ “ (硬質)	3	53.0	ガラス布・メラミン樹脂	1.6	60.0
メタクリル樹脂	3	18.8	ガラスマット	1.6	28.0
“ “	2	18.6	無機質フェルト	3	36.0
AS樹脂	2	19.8	フッ素樹脂	3	95.0
透明ABS樹脂	2	19.0	メラミン樹脂	0.8	33.5
ABS樹脂 押出プレート	2	20.0	“ “ (難燃)	0.8	45.0
“ “	“	“	“ “	“	“
T100プレート	2	24.7	シリコンワニス	3	50.0
“ “ GF30%	3	20.0	シリコンゴム	2	41.5

MartinおよびPrice⁽¹⁰⁾はエポキシ樹脂の難燃剤効果を酸素指数を用いて行っており、小田⁽¹¹⁾も難燃性充填材のハイジライトを不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニール樹脂に混入させ、複合物の耐熱評価を酸素指数で行っている。表5に著者らの行った結果を示す。

表5 各種複合物の酸素指数値

樹脂：不飽和ポリエステル樹脂 (ODR 489) 30重量%
 触媒：MEKPO 1%

無機化合物	酸素指数(%)	無機化合物	酸素指数(%)
Na ₂ SO ₄	24.6	Fe(OH) ₃	24.6
Na ₅ P ₃ O ₁₀	22.4	FeSO ₄ ·7H ₂ O	23.7
(Na ₂ PO ₃) ₆	24.1	Fe ₂ (SO ₄) _x ·xH ₂ O	37.7
Ca(OH) ₂	25.4	FeO	21.9
CaSO ₄ ·2H ₂ O	38.6	Fe ₂ O ₃	25.0
CaSO ₄ ·½H ₂ O	25.0	Ni(OH) ₂	24.1
CaSO ₄	22.4	NiSO ₄ ·6H ₂ O	45.6
CaCO ₃	22.8	NiSO ₄ ·H ₂ O	38.6
CaO	21.5	Co(OH) ₂	23.7
Mg(OH) ₂	40.8	CoSO ₄ ·7H ₂ O	24.1
MgSO ₄ ·7H ₂ O	70.2	ゼオライト	26.8
MgSO ₄	32.5	ペントナイト	24.6
MgHPO ₄ ·3H ₂ O	50.0	カオリナイト	25.9
MgO	54.8	アタパルジャイト	27.6
Al(OH) ₃	55.3	パイロフィライト	21.5
Al ₂ O ₃	20.2	ボーキサイト	56.1
Al ₂ (SO ₄) ₃	29.4	酸性白土	28.1
Zn(OH) ₂	23.2	樹脂単独	18.9
ZnO	21.1		

5. 建築材テスト法

いままで述べてきた耐熱評価法はいずれも一定試料の引火、着火の難易あるいは燃焼速度を測定して燃焼性を評価するものであったが、実際の材料の燃焼特性は燃焼条件、材料の形状、保持姿勢、加熱源の大きさ、種類、空気の供給条件などによって異なり、燃焼現象の複雑さを表わしている。しかも最近の火災での大量の死亡者が主に内装建材の燃焼によって発生する煙および有毒ガスのために逃げ場を失ったり、窒息したりするためとされている。

このような火災に対して人命の安全と財産の保護の社会的要求から、昭和44年建設省からより現実に富んだ建築材の耐熱評価法が定められた。すなわち現実の火災を仮想し煙量、温度上昇をきびしく規制した測定方法を取り込んだものである。この方法はJIS A 1321とも同じであり、各種耐熱評価法の中でも最もきびしい方法といえる。

5.1 試験方法

難燃材、準不燃材については建設省告示第3415号、不燃材に関しては第1828号または建設省住指発第325号にその試験法が定められている。

試験試料は22cm平方の平板3点が用いられ、製造後通風のよい室内に約1ヶ月以上放置したものを35~45℃の温度の乾燥器中で24時間以上乾燥したのち、デンケータ中に24時間以上放置したものとする。

試験装置は加熱炉および集煙箱からなる。加熱炉の構造を図5に示す。原則として主熱源は定電圧装置を備えた電熱方式により、副熱源は都市ガスを用いる加熱により、発生した煙の集煙箱を図6に示す。集煙箱の下に図5に示した加熱炉と図7に示す光量測定装置がある。

測定方法はつぎのようにして行う。加熱は試験試料の受熱面の大きさを縦横それぞれ18cmになるようにセッ

熱 測 定

トし、はじめに都市ガス1.5 l/minの炎で加熱し、3分経過後さらに1.5 kwの電熱線で加熱する。加熱に伴う熱量は日本工業規格A 5413に規定する厚さ10mmの石綿パーライト板を加熱し、排気温度が表6となるようあらかじめ調整する。この時の排気温度を測定し、その温度に50℃を加えた値を標準温度とする。

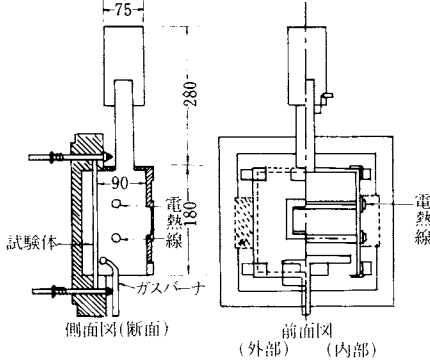


図5 表面試験測定装置の加熱炉

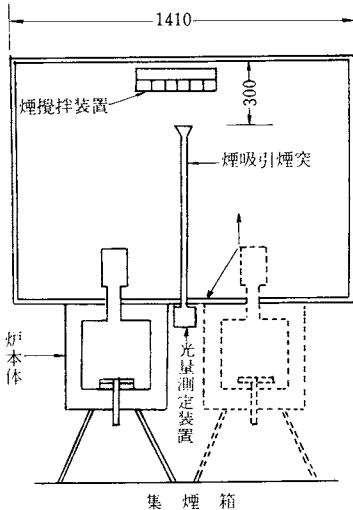


図6 表面試験測定装置の集煙箱

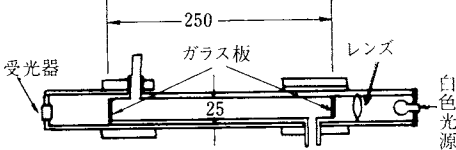


図7 光量測定装置

表6 標準パーライト板の排気温度と標準温度

時間(分)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
排気温度℃	70	80	90	155	205	235	260	275	290	305
標準温度℃	120	130	140	205	255	285	310	325	340	355

つぎに試験板を図5のように加熱炉内に固定し、上と同じ加熱条件で燃焼試験を行う。加熱時間は最初のガス

加熱3分を含んだ総計で表わし、不燃材料および準不燃材料に対しては10分、難燃材料では6分とする。このようにして得られた排気温度-時間曲線と標準温度-時間曲線とに囲まれた部分の面積 $td\theta$ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}$)を求め、燃焼性の指標とする。また発煙量(単位面積当りの発煙係数は図6に示す集煙箱中の煙吸引煙突に1.5 l/minの一定速度で煙を導入し、図7の光量測定装置によって測定し、次式で求められる発煙係数の最大値とする。

$$C_A = 240 \log_{10} I_0 / I$$

C_A : 単位面積当りの発煙係数

I_0 : 煙のないときの光の強さ

I : 煙のあるときの光の強さ

以上の試験を3回くり返し、3回とも次の基準によって判定する。

- a) 防火上著しく有害な変形および避難上著しく有害なガスの発生がないこと。
- b) 試験体の全厚にわたる熔融あるいは試験体の裏面に達する幅が全厚の1/10以上のきれつがないこと。
- c) 加熱試験終了後、30秒以上残炎がないこと。
- d) 排気温度曲線は試験開始後3分内に標準曲線を越えないこと。
- e) $td\cdot\theta$ が不燃材においては 0
準不燃材においては 100 以下
難燃材においては 350 以下
であること。
- f) C_A が不燃材においては 30 以下
準不燃材においては 60 以下
難燃材においては 120 以下
であること。

上記試験を一般に表面試験という。またこの試験は表面の材質によって左右されることが多いので、不燃材料にはさらに基材試験があり、可燃物含量の測定が規定されている。基材試験は次のように行う。

40 ± 2 mm 平方の試験板を50 + 3 mmの厚さになるように積み重ね細鋼線で堅くしぼる。加熱試験炉を図8に示す。炉の温度を750℃ ± 10℃に20分間以上安定するようにあらかじめ調整したのち、試験板をすばやく炉内に挿入し、20分間燃焼試験を行う。試験体

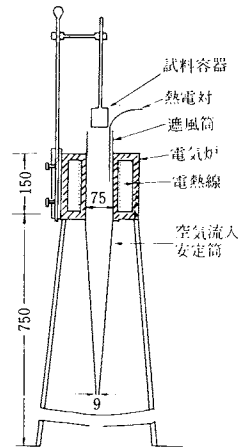


図8 基材試験測定装置概略図

材料の耐熱評価法と熱分析

挿入後の炉内の温度上昇が50℃を越えない場合を不燃材料の合格としている。

5.2 測定例

市販されている材料のテスト結果には組成が記載されていないので筆者らのテスト結果の1例を次に示す。樹脂と無機化合物から成る複合材の場合に、両者の組成割合を変化せしめると耐熱性が順次変化してゆく。その結果を表7および図9に示す。表7および図9をみると、樹脂量が多くなるにつれて基材試験における最高温度が高くなる傾向を示している。これは樹脂の燃焼により発熱するためである。また樹脂量が多くなると煙濃度 C_A も大きくなってゆく。

表7 無機有機複合物の建築材テスト結果

樹脂	無機化合物		基材試験 最高温度℃	表面試験	
	Al(OH) ₃	CaCO ₃		C_A	$td\theta$
尿素	8	2	760	0	0
メラミン樹脂	7	3	770	0	0
7重量%	6	4	775	0	0
	5	5	780	0	0
尿素	8	2	775	0	0
メラミン樹脂	7	3	780	0	0
10重量%	6	4	785	1~2	0
	5	5	795	5~10	0

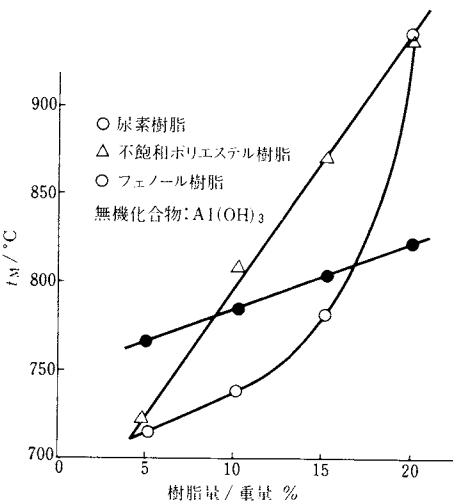


図9 無機有機複合材料の基材試験における最高温度(t_M)と樹脂量との関係

表8にこれらの素材の表面に化粧した場合の表面試験結果と基材試験結果を示す。種々の建築材の市販に当っては美感、装飾のためあるいは付加価値を高めるため、素材表面に化粧をするが、これは一般に有機物を使用するため基材の最高温度、 C_A 、 $td\theta$ はいずれも素材そのものに比べ大きくなる。サンプル№4は市販化粧ボードであるが、これも素材は軽カル板で不燃素材であるにも拘らず、化粧化により最高温度および C_A も若干大きくな

ている。これは化粧がいずれも紙、塩化ビニール、メラミン樹脂などの可燃性物質のためである。

表8 無機有機複合物およびその化粧板の建築材テスト結果

№	試料組成	基材試験 最高温度℃	表面試験	
			C_A	$td\theta$
1	不飽和ポリエステル樹脂10重量% Al(OH) ₃ , NiSO ₄ を含む	790	20	0
2	フェノール樹脂10重量% Al(OH) ₃ , CaCO ₃ を含む	790	12	0
3	尿素・メラミン樹脂10重量% Al(OH) ₃ , CaCO ₃ を含む	760	0	0
4	軽カル板	785	0	0
5	№1に転写による化粧	795	25	0
6	№2にメラミン化粧	800	26	0
7	№3にメラミン化粧	780	13	0
8	№4組成の市販化粧板	798	12	0

このように建築材テスト法は少量の可燃性物質が入っても、基材試験あるいは表面試験に数値として表われ、耐熱評価法としては非常に重要な位置を示しているものと考えられる。表9にこれらのテスト結果から、不燃材、準不燃材および難燃材として法的に合格している例を示す。

表9 内装用防火材料例

不燃材料	DAP 0.1 mm 化粧石綿板 難燃処理単板 0.3 mm 化粧石綿板 レーヨン壁紙 1.3 mm 張り不燃下地 ビニール壁紙 0.3 mm 張り不燃下地 塩ビ鋼板(塩ビ厚 0.1 mm)
準不燃材料	化粧石こうボード 9 mm (エンボス, グラビア印刷) レーヨン壁紙 1.3 mm 張り準不燃下地 ビニール壁紙 0.45 mm 張り準不燃下地 ビニール塗料フタル酸塗料塗り準不燃下地 塩ビ鋼板(塩ビ厚 0.2 ~ 0.25 mm) DAP 化粧(DAP 厚 0.1 mm) けい酸カルシウム板 メラミン化粧アルミ板 1.4 ~ 1.45 mm (化粧層 0.2 ~ 0.25 mm) 塩ビ単板化粧石綿パーライト板(塩ビ化粧層 0.43 mm) 樹脂化粧けい酸カルシウム板(化粧層アミノアルキッド系 1 mm) 酢ビ化粧ロックウール吸音板 9 mm
難燃材料	メラミン化粧板, 石綿セメント板(化粧厚 1.0 ~ 1.6 mm) メラミン化粧アルミ板(化粧厚 0.4 ~ 0.6 mm) メラミン化粧板(化粧厚 1.2 mm) 6.7 mm 難燃化粧合板(尿素・酢ビ・アミノウレタン・ コルク・チタン入化粧層 0.3 mm) 5.8 mm メラミン化粧鋼板(化粧厚 1.2 mm)

6. 耐熱評価法と熱分析の関係

いままで述べてきた耐熱評価法はいずれもプラスチック、木材あるいは複合物が熱的にどの程度安定であるか実際に素材を使用する立場から燃焼時の燃焼速度、燃焼温度あるいは煙濃度をASTMおよびJISの規定により評価する方法であった。しかしこれらの方法だけでは素材がどのような機構で燃焼してゆくか充分解析できない場合が多い。この燃焼機構解明の1つの手段として熱分析が有効になる。

6.1 高分子化合物の熱分解と酸素指数値

一般に高分子化合物は耐熱性に乏しく、ある温度以上

では分解、燃焼してしまう。しかし乍ら高分子化合物を構成している原子あるいは構造の相異により、例えば熱可塑性樹脂と熱硬化型樹脂とでは後者の方が比較的高温まで安定であると云われている。図10に各種高分子化合物の空气中での熱重量減少率を示す。図にみられるように高分子化合物の分子構造により熱分解は全く異っている。

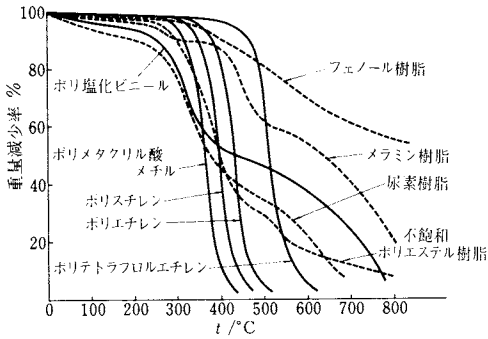


図 10 各種高分子化合物のTG曲線

ポリエチレン、ポリスチレンのごとく鎖状高分子では熱分解を受け始めると急激に分解し、ほとんど瞬間的に分解と燃焼が終ってしまう。一方、三次元高分子であるフェノール樹脂では重量減少が比較的低温部から始まるものの400℃で10重量%、800℃で60重量%程度分解するように、鎖状高分子と比べて熱分解されにくく徐々に進行するようになる。また不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニール樹脂は初期の低温部で急激に分解し、その後の分解は徐々に進行し2段階の分解工程をとっているようである。しかし乍らいづれの樹脂でも熱分解すると直ちに燃焼するわけではなく、熱分解が急激に起る温度になったのち酸素の存在のもとで着火し燃焼するようになる。

図11に熱硬化型樹脂の空气中と窒素雰囲気中でのDTA、TG曲線を示す。窒素中では熱分解が吸熱的であるが、空气中では大きな発熱を示している。また重量減少率も空气中の方がより多く分解している。これは酸素の存在下では熱分解により生ずる分解ガスが酸素と多次的に反応して大きな発熱量を示しているのである。しかも酸素中では分解が酸化分解をもうける結果、分解ガス量も多くなり大きい重量減少を示すものと考えられる。

このように高分子化合物の分子構造の異なりにより高温まで安定な樹脂と比較的低温で分解、燃焼する樹脂があることが分った。またこれらは熱分析結果だけでなく酸素指数による耐熱評価でも同様な傾向がみられた。

表10に各種高分子化合物の酸素指数値を示す。上にのべたのと同じ鎖状ポリマーは小さい値を示し、三次元ポリマーあるいは難燃効果のある塩素、フッ素、無機元

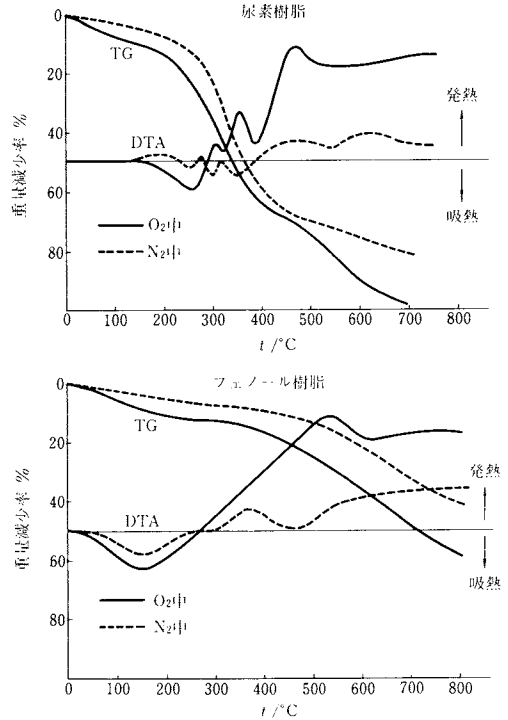


図 11 雰囲気の違いによる樹脂の熱分析結果

表 10 各種高分子化合物の酸素指数値

高分子化合物	厚み (mm)	酸素指数値 %
ポリエチレン	3	19.3
ポリプロピレン	3	19.0
ポリスチレン	3	19.3
メタクリル樹脂	3	18.8
ナイロン6	2	24.0
ABS樹脂	3	20.0
ポリアセタール	4	16.4
フェノール樹脂	0.8	30.0
メラミン樹脂	3	33.5
フッ素樹脂	4	95.0
シリコーンゴム	3	42.0

素が導入されたシリコーンなどを分子構造にもつ高分子化合物はいずれも大きい値を示し熱安定性は良くなっている。

6.2 無機有機複合物の熱分解機構

熱硬化性樹脂と無機

化合物の複合物は良い耐熱性を示すことが酸素指数法や建築材テスト法などにより認められている。熱硬化性樹脂としてはポリエステル樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂などが使用されるが、紙面の都合もあるのでここでは不飽和ポリエステル樹脂と無機化合物の複合物の熱分解機構と耐熱評価法との関係についてのべる。

不飽和ポリエステル樹脂は近年ガラス繊維強化樹脂 (FRP)の出現により、建築材料、化学工業材料、運輸材料などの用途が拡大され熱硬化型樹脂の中でも最も難燃化が要求されるようになり研究報告も多くなっている。

ポリエステル樹脂を難燃化する方法にはポリエステルポリマー用原料の不飽和二塩基酸、グリコール成分やモ

ノマーにハロゲン、リン元素を導入する反応型（例えばヘッド酸、ジプロモノエペンチルグリコール）と難燃効果を有する添加剤や充填剤を成形時に混合する添加型がある。

前者の反応型による方法は原料のコストアップ、耐候性、腐蝕性、耐水性といった特性低下の問題があり、実用段階にあるものは限られている。後者はハロゲン元素とリン、アンチモン化合物などの窒素族元素の相乗効果を利用するもので現在標準的に行われている方法である。

これらの2つの方法に加えて最近では難燃効果の大きい無機化合物を多量に混合し、より低コストで不燃性に近い複合物を開発しようとする気運があり研究報告や特許も多くなりつつある。

複合物の作成法は次のようにして行った。不飽和ポリエステル樹脂にメチルエチルケトンパーオキシド（以下MEKPOと略す）触媒1～2重量%を加え目的とする無機化合物の所定量を加え、90℃、30分間で重合させ複合物を作成した。また粘度が非常に高い混合物はニーダーで充分混練し成形型に置き150kg/cm²、120℃、12分間で重合させ複合物とした。樹脂量50重量%含有させた各種複合物の耐熱評価をガスバーナー法で行った結果を表11に示す。

表11 各種複合物の耐熱評価（ガスバーナー法）

無機化合物	評価	無機化合物	評価	無機化合物	評価
ベントナイト	×	CaCO ₃	×	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	△
ゼオライト	×	Al ₂ O ₃	×	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	○
カオリナイト	×	Al(OH) ₃	○	FeSO ₄ ·7H ₂ O	×
パイロフィライト	×	Mg(OH) ₂	△	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O	△
アタルジュایت	×	Ca(OH) ₂	×	K ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₄ ·24H ₂ O	×
ボーキサイト	○	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	○	Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	×
タルク	×	CaSO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	×	CaSO ₄ ·2H ₂ O	×

樹脂：不飽和ポリエステル樹脂(ODR 489) 50重量%
触媒：MEKPO 1%、×：燃焼、△：自己消化性、○：不燃

ガスバーナー炎中、炎を上げて燃えない複合物としてはAl₂O₃·3H₂O、MgHPO₄·3H₂O、CaHPO₄·2H₂O、ボーキサイト系の複合物があり、炎をとりさったのち直ちに消えるグループとしてはMg(OH)₂、ZnSO₄·7H₂O、Fe₂(SO₄)₃·xH₂Oがあった。しかしこれ以外の無機化合物および粘土との複合物はいずれも着炎し燃えつきた。

ガスバーナー法で評価した各種複合物組成での酸素指数値を求めた結果を表12に示す。不飽和ポリエステル樹脂単独の18.9%と比較していずれの複合物も酸素指数は大きくなっている。しかも評価できず燃えつきてしまうAl₂O₃、CaCO₃、CaSO₄あるいは粘土鉱物との複合物にわずかではあるが差が生じている。また自己消化性を示したAl(OH)₃、ボーキサイト、リン酸水素マグネシウム、硫酸マグネシウム複合物もより大きい酸素指数を示し、それぞれ耐熱評価は異っている。しかもクロムミョウパップン、鉄ミョウパップン、硫酸第2鉄などガスバーナー法

では耐熱評価が充分なされなかった複合物が比較的大きい酸素指数を示している。このことはガスバーナー法での耐熱性効果のグループをさらに詳しく評価していることを表わしている。

表12 無機化合物・不飽和ポリエステル系複合物の酸素指数値

樹脂：ODR 489 50重量%、触媒：MEKPO 1%

無機化合物	酸素指数%	無機化合物	酸素指数%
炭酸カルシウム	2.02	硫酸第1鉄	22.4
アルミナ	2.06	硫酸クロムカリ	27.2
水酸化アルミニウム	2.63	硫酸亜鉛	21.1
水酸化マグネシウム	2.59	硫酸第2鉄アンモニウム	23.7
水酸化カルシウム	2.11	ベントナイト	21.9
半水石こう	2.15	カオリナイト	20.2
2水石こう	2.50	ゼオライト	21.5
リン酸水素カルシウム	2.28	パイロフィライト	19.7
リン酸グアニジン	4.47	酸性白土	21.5
リン酸マグネシウム	28.1	アタルジュایت	21.9
硫酸マグネシウム	27.2	ボーキサイト	27.2

注：樹脂単独は18.9

次に耐熱性の向上に効果のあるAl(OH)₃などとの複合物のTGおよびDTAを行って複合物の熱分解機構を検討した。図12、13、14に不飽和ポリエステル樹脂、Al(OH)₃および両者の複合物のTG、DTA結果を示す。図14の複合物の熱分析を図12、13の樹脂単独、Al(OH)₃の熱分析結果と比べてみると丁度樹脂の発熱現象をAl(OH)₃の吸熱反応でうち消すDTA曲線を示し、全体として吸熱反応になっていることが明瞭に分る。これに対してAl₂O₃あるいはCaCO₃系の複合物の場合は、図には示していないが無機化合物自体何ら吸熱、発熱反応がないため樹脂の量に比例してDTA曲線が小さくなるにすぎず、耐熱性に対する寄与はAl(OH)₃のようにはない。

結局、結晶水量を多く含有している複合物ほど雰囲気温度は低くなっている。すなわち結晶水放出により系全体の温度が低くなると共に樹脂の分解、燃焼ガスの発生も少なく、酸素との反応が少量で発熱が抑制され温度が低くなっているものと考えられる。

さらに樹脂量を少なくした複合物の酸素指数および建築材テスト法による耐熱評価（表13）でもより明らかである。これら樹脂濃度付近になると結晶水のある系では酸素100% 雰囲気でも常温で燃えなくなってしまう。しかもより高温での耐熱評価である基材試験結果においても最高温度は低く、表面試験ではtdθ=0と全く温度の上昇がみられない。その上C_Aの煙濃度も9.0～22.5と非常に小さい値となっている。

これに対して結晶水を含まない系であるAl₂O₃複合物では樹脂濃度8.2重量%になっても酸素指数=70.0%を示し、最高温度、tdθ、C_Aいずれも大きい値を示している。かろうじて無機化合物粒子同士の結合剤の役割しか示さない濃度4.3重量%で酸素指数=100%、tdθ=0、C_A=9と小さい値となる。しかし乍ら最高温度は865℃と大

きい値を示している。

表 18 無機化合物・不飽和ポリエステル樹脂系複合物の耐熱テスト結果

試 料		基 材 試 験 最 高 温 度 °C	表 面 試 験		酸 素 指 数 %
無 機 物	樹 脂 量 %		C_A	$id \cdot \theta$	
水ミ複 酸ニ化 ウ合 アム ル系物	4.8	770	9.0	0 0	100
	9.1	835	13.5	0 0	100
	13.0	870	22.5	0 0	100
	16.7	938	12.0	0 0	100
ア複 ルミ 合 ミ ナ 系物	4.3	865	9.0	0 0	100
	8.2	943	99.0	275.0	70.0
	11.8	920	207.0	212.5	25.0

7. おわりに

以上まず各種の耐熱評価法のうちガスバーナー法、酸素指数法、建築材テスト法の概要をのべ特に建築材テストすなわちJIS A 1321法の規定は耐熱評価法の中でも最もきびしく実用面でも重要な位置にあることを示した。ついで各種の高分子材料、複合材料などの実際の試験結果について説明し、さらにこれらの耐熱評価法と熱分析との関係について検討した。特にDTA, TGによる熱分解機構の解析により結晶水をもつ無機化合物との複合物がよい耐熱性を示し、さらに結晶水の放出温度、含有量が重要な関係をもっていることが分った。

さらに素材の熱分解の様子をさぐる手段の1つとして燃焼に伴い発生する分解ガスを分析する方法がある。分解ガスの分析にはガスクロマトグラフあるいは赤外線吸収分析法により解析されるが、従来の単一の有機物あるいは高分子化合物を同定、定量するのは異なり、燃焼により発生する分解生成物が加熱方式、雰囲気、組成などにより多種あり、すべての分解生成物を分析するには非常に困難で解析が複雑である。しかし乍ら理論的な熱分解機構解明の手段だけでなく、実際に素材が燃焼して発生する一酸化炭素、酸化窒素、シアンガス、ホスゲン、強酸、ホルムアルデヒドなどの有害ガスの発生の解析は生命の安全性からも必要である。

文 献

- 1) ASTM D-568, ASTM D-635, UL-94.
- 2) ASTM D-2863, JIS K7201.
- 3) J. Di Pietro and H. Stepniczka, SPE Journal, **27**, 23 (1971).
- 4) F.J. Martin, J. Applied Polymer Sci., **12**, 125 (1968)
- 5) 須賀翁, プラスチック, **21**, 7 (1970).
- 6) JIS A-1321.
- 7) 東京都建築行政協会編, 建築基準法関係法令, 昭46年

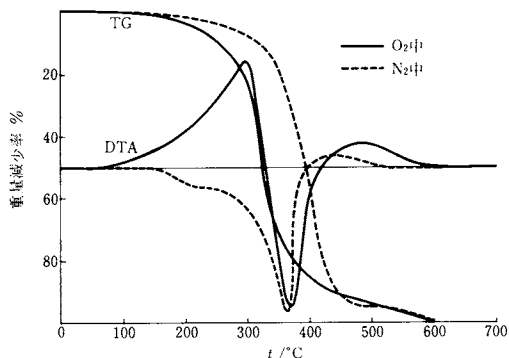


図 12 不飽和ポリエステル樹脂の熱分析結果

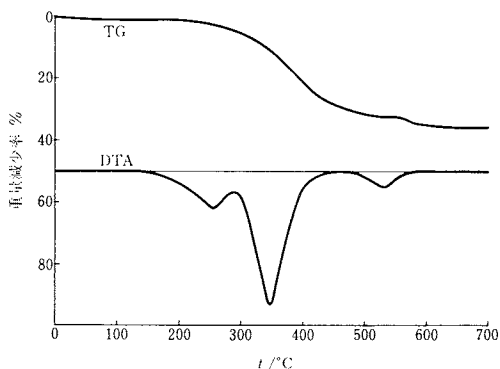


図 13 Al(OH)₃の熱分析結果

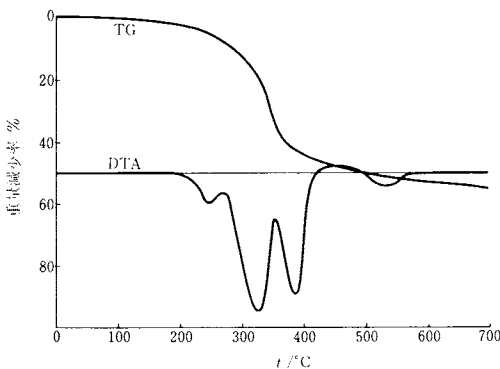


図 14 Al(OH)₃系複合物の熱分析結果

- 8) プラスチック編集部, プラスチックス, **21**, 29 (1970).
- 9) J.L. Issacs, Fire and Flammability, **1**, 36 (1970).
- 10) F.J. Martin, J. Applied Polymer Sci., **12**, 143 (1968).
- 11) 小田幸男, プラスチックス, **22**, 128 (1971).