

難燃性ガスケットの発煙低減性に関する研究

(その2) 難燃性ガスケットの煙および有毒ガスの発生量の測定

正会員
同○松永正美*
川端芳英*難燃性ガスケット 発煙性試験 発煙性能
有毒ガス

1. はじめに

一般に建築用ガスケットの難燃性は壁用耐火試験炉にて評価しており、耐火試験では当然のことながら、発煙が起きるとともに、有毒なガスが発生していると思われる。しかしながら、煙の発生量や成分について測定方法、および規制する法令・規格がない。乙種防火戸通則認定制度がスタートした際は「加熱面の裏側に著しい発煙を生じないこと」と記されていたが、それにもにもかかわらず、何時の間にか削除され有名無実となっていたことも問題である。本報文は、ガスケットの発煙を低減し得ないかを、検討する第一段階として、現状ある難燃性ガスケットの発煙性の現状とその程度を検証した昨年の結果を受け、その発生する煙および有毒ガスの発生量の測定結果を報告する。

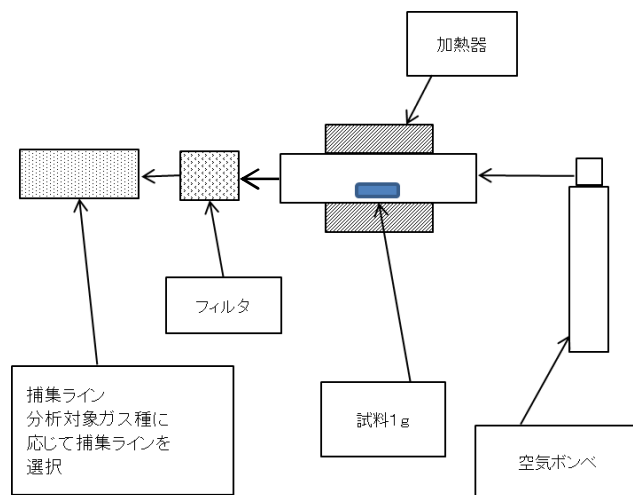


図-1 有毒ガス測定装置概要

2. 試験体

昨年同様、発煙性試験に用いたBGA規格「防火設備（防火戸）用グレイジングガスケット・緩衝材-2010-」におけるガスケットの発熱特性試験に合格したCR（クロロプレンゴム）、SR（シリコーンゴム）の二種類の材料および参考として難燃性EPDMの計三種類の材料を選定し、有毒ガス試験体とした。

これらはいずれも当社の配合で製造されたものである。特に今回試験に供したEPDMについては、CR、SRと比較する目的で、後述するように燃焼時に水を放出して冷却する方策の難燃化を行ったのも昨年同様である。

3. 有毒ガスの測定試験方法

建築用ガスケットの燃焼時に発生する有毒ガスを測定する適当な方法が現在のところ見当たらないため、発煙性試験と同様にBS規格燃焼性試験～客室用材料6853:1999にあるAnnexB.1 Toxicityにより試験を行った。試験概要を図-1に示す。

試験は1gの試料を燃焼させ、その時に発生するCO₂、CO、SO₂、HBr、HCl、HCN、NO₂、HFの8種類のガス量を測定する。

4. 有毒ガス発生量試験結果と考察

有毒ガスの発生量の試験結果を表-1に示す。

(1) 有毒ガスの基準値について

有毒ガスの基準値はBS6853のB.3及びB.4項に

表-1 有毒ガスの測定結果

ガス種	測定値 (mg/g)			基準値 (mg/g)
	SR	CR	EPDM	
CO ₂	525	1085	984	14,000
CO	66	189	70	280
SO ₂	0.13	8.8	6.1	53
HBr	0.0	0.0	0.0	20
HCl	0.07	139.7	13.4	15
HCN	0.16	1.4	0.6	11
NO ₂	0.07	0.73	0.15	7.6
HF	0.11	0.67	0.24	4.9

記載されている。この数値の元になる数値は、アメリカ国立労働安全衛生研究所が公表しているIDLH値 (Immediately Dangerous To Life or Health Concentrationsの略)；安全評価の閾値として使用され、その濃度に30分以内に救出しないと元の健康状態に回復しない濃度と定義されている。

(2) 発煙性と有毒ガス量の関係

すべての有毒ガスの発生量を見ると以下の傾向がある。

$$SR < EPDM < CR$$

これは、昨年報告した発煙性試験と同じ傾向があり、燃焼における真っ黒な煙は有毒ガスと関連していると思われる。

(3) ガス成分の詳細分析

a) H C I ガスについて

試験結果を見るとCRでH C I ガス量が基準値を大きく超えている(15mg/gに対して139,7mg/g)。これはポリマーがクロロブレンゴムのため塩素を含有していることと、難燃材に塩素化パラフィンを使用していることにより、材料自体の塩素含有量が高いためと推定される。

またEPDMもH C I ガスのガス量が基準値の限界に近かった(15mg/gに対して13.4mg/g)。EPDM材にも難燃材として塩素化パラフィンが含有しているためであると推定される。

CR、EPDMと違いSRは、難燃システムが異なり難燃化に塩素等のハロゲン化物質を必要とせず、また架橋のために有機促進剤を添加する必要がないなどにより全てのガス種において発生量が少なかったと思われる。

b) C O₂ ガスについて

試験結果からCRとEPDMは近似し、SRは約半分のガス発生量であった。これはゴムの主鎖が炭素で形成されているCR、EPDMとケイ素が入っているSRの構造上の差によるものでないかと推測される。

c) C O ガスについて

C O₂とは異なり、SRとEPDMのガス発生量が近似し、CRが2倍以上の値になった。これは燃焼の過程においてCRは他より酸素が不足していたためと推定される。CRは難燃機構において三酸化アンチモンが燃焼時にゴムの周りに不燃ガスを発生させ、酸素を遮断するために酸素が不足し、不完全燃焼が生じてC Oの発生量が多くなったものと推定される。

d) S O₂ ガスについて

S O₂ガスはC O₂と同様にCRとEPDMが同等でSRがその2%程度になっている。これはCRとEPDMは加硫や老化防止のために硫黄含有化合物を添加しているのに対して、SRでは硫黄化合物を必要とせず、含有していないためであると考えられる。

(4) SRの有毒ガスの少ない理由について

昨年報告の通り、SRの難燃化は、白金Ptを触媒としてゴム中に添加することで、燃焼時のレジン化が促進され、表面にシリカ層を作り、それにより酸素を遮断する効果によるものと考えられている。そのため、表面のシリカ層が燃焼により消失すると一気に燃焼し始める。SR自体は可燃性であることから完全燃焼に近い状態となる。

(5) EPDMの有毒ガスの少ない理由について

EPDMはSRに次いで有毒ガス発生量が少なかったが、これは難燃化の手法によるものと推定される。今般

EPDMは配合設計に当り発煙量と有毒ガスの発生量の少なくなるように考慮した。その対策として、有毒ガスの発生につながる不完全燃焼に至る難燃化ではなく、燃焼時に排出される結晶水によって冷却される難燃化を工夫した。これによりC Oの発生は抑えられ、H C Iの発生量も少なくなった。

(6) CRの有毒ガスの多かった理由

前回の報告で、CRはSR、EPDMに比べて発煙量も格段に多かったが、その結果に比例するように有毒ガスも発生している。CRの難燃機構はゴムの主鎖に含有する塩素と塩素化パラフィンなどの塩素系化合物を配合して塩素濃度を増加させ、加えて三酸化アンチモンなどの酸素を遮断するタイプの難燃剤を添加している。そのため不完全燃焼が生じ、有毒ガスを発生したと考える。

以上のことから、発煙性と有毒ガスの視点でゴムガスケットを選択するのであればSRが優れているが、CRでも難燃材の種類を選ぶことで有毒ガスを低減することが可能と考える。

5. まとめと今後の課題

難燃性ガスケットが燃焼により発生する煙の人体への影響を考慮して、代表的なガスケットの有毒ガスの測定を行った。

- ① SRは発煙性、有毒ガス量が最も少なく、次いでEPDM、CRの順であった。CRは黒煙が顕著に発生し、難燃剤の種類を精査する必要がある。
- ② CRはH C I ガスの発生量が多く、基準量を越えた。ポリマーに塩素を含有していることと、難燃材として塩素化パラフィンを使用していることによる。
- ③ SRはもっとも発煙性、有毒ガス量が少なく、次いでEPDM、CRの順であった。CRは有毒ガスが比較的多く発生し、難燃材の種類を精査する必要がある。
- ④ 今回の報告は燃焼における発煙量と有毒ガスに着目して検証した。一般的な白煙は安全、黒煙は危険という判断も有効と思われる。

参考文献

- ・松永、川端；難燃ガスケットの発煙性低減に関する研究(その1) 難燃性ガスケットの発煙性の検討・建築学会大会梗概集(北海道) P943, 2013年8月
- ・BS規格燃焼性試験～客室用材料6853:1999 AnnexB.1 Toxicity
- ・財団法人全国危険物安全協会刊危険物取扱者保安講習テキスト平成24年度版「危険物の保安管理」
- ・小嶋；小型内燃機関による一酸化炭素中毒の防止と全体換気、「労働安全衛生研究」,vol.2, No.1, P57-60(2009)