

令和元年6月12日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K12987

研究課題名(和文) 有機金属錯体を有効成分としたリンフリーの次世代高性能消火剤の創製

研究課題名(英文) Development of emulsion-based fire suppressants containing ferrocene

研究代表者

小柴 佑介 (KOSHIBA, Yusuke)

横浜国立大学・大学院工学研究院・技術専門職員

研究者番号：60419273

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、リンフリーの次世代高性能液系消火剤を開発することを目的として、フェロセン含有マイクロエマルジョン消火剤を調製した。エマルジョン安定性、油滴径、および可燃性といったエマルジョン特性の調査とともに、プール火災を用いてその消火性能の評価を行った。その結果、油相として n-オクタン、界面活性剤として Triton X-100 および Noigen TDS-80 を用いた場合、フェロセン含有マイクロエマルジョンの調製に成功したとともに、その消火性能は既存の強化液消火剤よりも高いことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

【社会的意義】本研究で開発したフェロセン含有マイクロエマルジョンは、既存の液系消火剤である強化液よりも高性能であった。また、提案したマイクロエマルジョン消火剤は、イオン成分を含まないため、本研究で確認はしていないが、C 火災を含めた ABC 火災全てに対応できる可能性が高い。従って、火災による人損や物損の低減に大きく寄与できると言える。

【学術的意義】消火性能が高いマイクロエマルジョン消火剤は、今までに全く報告が無かった。マイクロエマルジョン系消火剤という新たな研究領域を創生できたため、ここに学術的貢献があったと言える。

研究成果の概要(英文)：This report describes the preparation and fire-suppression efficiency of oil-in-water microemulsions containing ferrocene. In this work, oil-in-water emulsions containing 0-1000 ppm ferrocene and four surfactants (Surfynol 465, Olfyn E1020, Triton X-100 (TX), and Noigen TDS-80 (NT)) were prepared. Four emulsion parameters were then characterized: emulsion stability, oil-droplet size in emulsion, flash point, and suppression ability. Emulsion stability experiments and droplet-size measurements demonstrated that the oil-in-water emulsions containing ferrocene and TX/NT were thermodynamically stable microemulsions. Suppression trials involving microemulsions containing 0-1000 ppm ferrocene and NT revealed the relationship between their fire suppression efficiency and the concentrations of ferrocene and NT, and also demonstrated that the microemulsions tested in this study have a higher ability to suppress pool fires compared with a conventional wet chemical agent.

研究分野：火災安全工学

キーワード：消火剤 火災 マイクロエマルジョン フェロセン プール火災

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我が国における火災による年間死傷者数は約 1 万人で推移し、大きな災害の一つであると言える。また、たとえば首都直下地震では最大約 40 万棟の家屋焼失が危惧されており [1]、消火器による初期消火が最重要視されている。現在、リン酸塩を有効成分とする粉末消火剤が広く使用されているが、リン鉱石の枯渇リスクや価格上昇により、リンフリーの次世代高性能消火剤が希求されている。

遷移金属化合物が高い消火性能を示すことから、多くの競合研究者がその消火剤への適用を目指してきたが [2]、その多くがレアメタル化合物や高毒性の重金属化合物であったため、新規消火剤の提案には至っていない。

一方筆者は、可採量が豊富でベースメタルの鉄の化合物に着目した。その中でも、本研究では低毒性であるフェロセン (Fec, 図 1) を取り上げた。フェロセンは Cp リガンドのフロンティア軌道と中心金属である Fe の d 軌道のレベルが近いため、共有結合性であることが知られている。フェロセンは、安定化学種である酸化鉄などと異なり、火炎中で容易に活性鉄種 (Fe, FeOH 等) を生成し、火炎の維持に必要なラジカルを負触媒的に失活させるため、リン系消火剤よりも最大 10 倍消火性能が高いことを先駆的に発見した [3]。

粉末消火剤は噴射中に視界を遮り、噴射後の汚損も激しいことから、先進国では液系消火剤にシフトしつつある。このような社会的要請から、申請者は分散技術を用いて脂溶性のフェロセンを水中に極少量分散させた分散系消火剤を創製した [4, 5]。既存のリン系消火剤よりも消火性能は高かったが、系中でのフェロセンの分散性が悪いほど消火性能が低くなる問題点も見出した。これは、分散性が悪い場合、フェロセンが系中に不均一に存在するため、火炎中でラジカル失活反応よりも鉄同士の凝集反応が優先することに起因する [5]。その一方で、この結果は、分散性を改善すれば性能低下というこの問題を克服できることも示唆している。

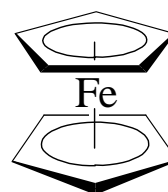


図 1 フェロセン

2. 研究の目的

上述の背景およびこれまでの研究成果を踏まえ、熱力学的安定性が高く、分散性が格段に高いマイクロエマルジョン (ME) 系消火剤を提案する。本研究では、Fec 含有 ME の調製方法を確立するとともに、プール火災に対する消火性能に影響を及ぼす ME 特性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 Fec を含有した ME の調製

Fec 含有 ME の構成成分は、Fec, 界面活性剤, 油相, 水であり、O/W 型の ME である。界面活性剤には、起泡性が低く、環境毒性が低いサーフィノール 465 (SN), オレフィン E1020 (OE), トリトン X-100 (TX), およびノイゲン TDS-80 (NT) を選択した (図 2)。なお、本研究では、泡が消火性能に及ぼす影響を排除するために消泡性を有するノニオン性界面活性剤を選択したことに留意が必要である。油相には、室温において Fec の溶解性が高い *n*-オクタンを選択した。

本研究では、起泡があまり見られなかった agent-in-water 法により、ME の調製を試みた。界面活性剤水溶液と Fec のオクタン溶液を混ぜた後に、ホモジナイザ (T18, IKA) を用いて室温で 15 分間、5000 rpm で処理した。なお、ホモジナイザ処理は基本的には不要であったが、研究開始当初は ME 化が達成できるか否かが不確実であったため、ホモジナイザ処理を一貫して行ったことに留意が必要である。なお、本研究における *n*-オクタンと界面活性剤の質量比 (*R*, 式 1) は $R = 1.0\text{--}5.0$ とした。

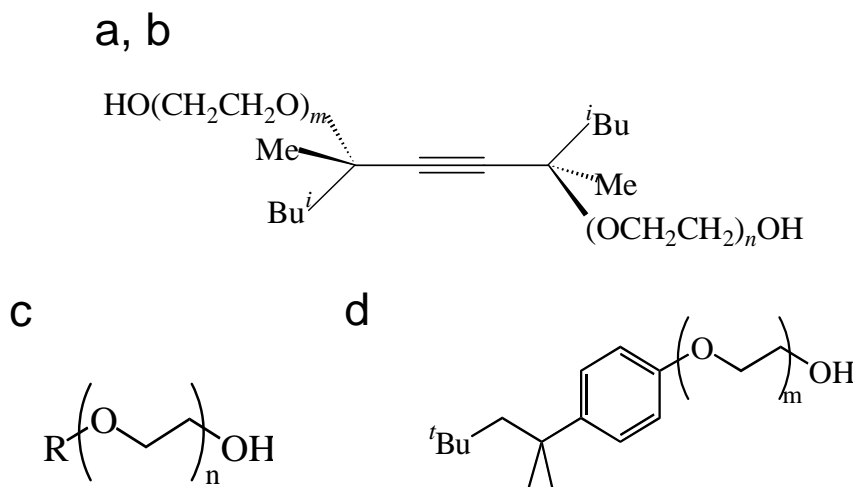


図 2 (a) Surfyinol 465 (SN, $m+n = 20$), (b) Olfin E1020 (OE, $m+n = 30$), (c) Noigen TDS-80 (NT, $R = \text{CO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), (d) Triton X-100 (TX, $m = 10$).

$$R = W_{\text{surf}} / W_{\text{oct}} \quad (1)$$

ここで、 W_{surf} および W_{oct} はそれぞれ界面活性剤および n -オクタンの質量である。

3.2 エマルション特性の評価

3.2.1 エマルションの安定性

一般に、マクロエマルションはミクロンオーダー以上の油滴径を有し、クリーミングや Ostwald 熟成などのプロセスを経ていずれ相分離を起こす [6]。すなわち、これは熱力学的に不安定な非平衡系である。この場合、系中の F_{ec} 分散性が著しく低下するため、Koshiba らの知見 [5] に基づくと、消火性能の大幅な低下が予想される。従って、消火剤としての利用を勘案すると、熱力学的に安定で相分離を起こさない ME の調製が必要である。すなわち、 F_{ec} 含有 ME の安定性および油滴径を評価することは重要であると考えられる。なお、一般に、ME は約 10 nm の油滴径を有し、透明である [6]。

本研究では、平底試験管に入れたエマルションを室温で数ヶ月間静置することで、相分離するか否かを目視で観察するとともに、油相分離率 (PS , 式 2) を算出した。エマルション中の油滴径は動的光散乱法 (大塚電子, ELS-Z 2) を用いて 25 °C において測定し、ザウター平均径 (SMD , 式 3) を算出した。

$$PS = 100 \cdot HO / (HA + HO) \quad (2)$$

$$SMD = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2 \quad (3)$$

なお、ここで、 HO および HA はそれぞれ油層高さおよび水層高さであり、 n_i および d_i はそれぞれ油滴数および油滴径である。

3.2.2 引火点測定

n -オクタンの引火点は 13 °C である。もし、 n -オクタンの可燃性に起因して ME が可燃性を示す場合、消火剤としての利用価値は低いと言える。本研究では、タグ密閉式引火点試験器 (TAG-E, 吉田科学) を用いて JIS 法 [7] に従い引火点を測定した。

3.2.3 消火実験

消火実験に先立ち、液浸法により、スプレー粒径を測定した。消火実験は、既往研究 [4] と同じ装置を用いた。83 mm のオイルパンに 80 mL の模擬ガソリンである n -ヘプタンを注ぎ入れ、着火後に燃焼速度が一定になってから消火液を噴霧した (2.2 kW)。噴霧高さは 600 mm、スプレー角は 50° とし、同条件で 10 回消火実験を行い、平均消火時間 (τ) を算出した。

4. 研究成果

4.1 エマルション安定性および油滴径

SN および OE を用いた場合、短時間 (1 時間以内) での完全な相分離が見られた。一方、TX または NT を用いた場合、 $R_{\text{TX}} \geq 5$, $R_{\text{NT}} \geq 3.5$ で最低 20 ヶ月間相分離が起こらなかった (図 3)。なお、また、目視観察の結果、相分離が起きたエマルションは不透明であったが、相分離が確認されなかったエマルションに関しては透明であった。

表 1 に、DLS で測定した各エマルション中の油滴径を示す。なお、表中において、 $ME_{\text{surf}} (x, y)$ は、 x wt% の n -オクタンおよび y ppm の F_{ec} を含有し、surf を界面活性剤とした ME であることを示す。全てのエマルションに関して、油滴径は $SMD = \text{ca. } 10 \text{ nm}$ であることが確認

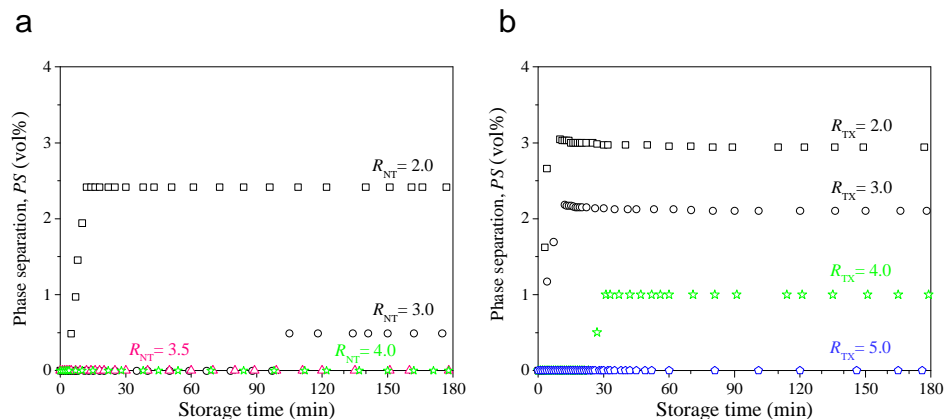


図 3 フェロセン (1,000 ppm) を含有したエマルションの油相分離率の経時変化 (a) 界面活性剤: NT, (b) 界面活性剤: TX.

された。上述の結果も勘案すると、 $R_{TX} \geq 5$, $R_{NT} \geq 3.5$ の場合に得られたエマルションは、ME であったと結論付けられる。この表から、フェロセン濃度 (0–1000 ppm) および界面活性剤種が油滴径に及ぼす影響はほとんど無いと言える。従って、後述する消火実験において、油滴径が消火性能に与える影響を考慮しなくて良いと換言できる。

4.2 引火点

n-オクタンを 2.1 wt% 含む ME は、93 °C 以下においては、引火点を示さないことを確認した。従って、調製した ME が特段の可燃性を有さないことを明らかにした。

4.3 消火実験結果

表 2 に、本研究で評価した 10 つの消火液における構成成分をまとめる。消火液噴霧時に、TX を含む ME_{TX} に関しては、多少の発泡が見られたため、本研究では起泡性がより低かった NT を含む ME_{NT} の消火性能を主に評価した。表中において NT soln. は NT 水溶液を表す。なお、純水のみでは消火できなかったことを確認した。

先述した通り、Fec 含有 ME_{NT} は可燃性である *n*-オクタンを含む。従って、Fec の燃焼抑制効果が *n*-オクタンの燃焼性に勝る必要がある。そこで、*n*-オクタン濃度が Fec 含有 ME_{NT} の消火性能に与える影響を明らかにするために、Fec 濃度を 100 ppm に固定したまま *n*-オクタン濃度を 2.1 wt% から 10.5 wt% まで変化させて消火実験を行った (ME_{NT} (2.1, 100), ME_{NT} (4.2, 100), ME_{NT} (10.5, 100), 図 4)。なお、Fec 濃度が 0 ppm の ME_{NT} (2.1, 0) についても、消火実験を行った。その結果、ME_{NT} (2.1, 0) の平均消火時間は $\tau = 21$ s であった。また、予想通り、ME_{NT} (2.1, 0) に Fec を 100 ppm 添加した ME (すなわち、ME_{NT} (2.1, 100)) の平均消火時間は $\tau = 7.9$ s となり、ME_{NT} (2.1, 0) と比べてその消火時間は 1/2.5 となった。しかしながら、ME_{NT} (4.2, 100) ではその平均消火時間が延び ($\tau = 9.0$ s)、ME_{NT} (10.5, 100) では、消火が達成されなかった。従って、10.5 wt% もの *n*-オクタンの燃焼性は 100 ppm の Fec の抑制効果に勝ってしまうと言える。

次に、ME_{NT} の消火性能に及ぼす Fec 濃度の影響を評価するために、2.1 wt% の *n*-オクタンおよび 0–1,000 ppm の Fec を含む ME_{NT} を調製し、その消火時間を測定した (図 5)。なお、 R_{NT} に関しては、 $R_{NT} = 3.5$ に固定した。この図には、比較対象として NT soln. ($\tau = 15$ s) および既存の強化液消火剤 (WC, $\tau = 8.9$ s) の消火時間も併記した。図からも明らかのように、Fec を含有した ME_{NT} は、本研究の条件下では Fec 濃度によらず強化液消火剤よりも高性能であると言える。一元配置分散分析 (ANOVA) の結果、ME_{NT} (2.1, 0) から ME_{NT} (2.1, 1000) の消火時間に関して、有意差が確認された ($F = 40.80, p < .001$)。Tukey の HSD 法を用いた下位検定から、ME_{NT} (2.1, 0) は有意に他の ME_{NT} よりも消火時間が長かったが ($p < .001$)、ME_{NT} (2.1, 100)–ME_{NT} (2.1, 1000) の消火時間には有意差が確認されなかった。この結果および強化液との性能

表 2 消火実験に用いた消火液。

サンプル	<i>n</i> -オクタン濃度 (wt%)	フェロセン濃度 (ppm)	K ₂ CO ₃ 濃度 (wt%)
NT soln.	0	0	0
ME _{NT} (2.1, 0)	2.1	0	0
ME _{NT} (2.1, 100)	2.1	100	0
ME _{NT} (4.2, 100)	4.2	100	0
ME _{NT} (10.5, 100)	10.5	100	0
ME _{NT} (2.1, 250)	2.1	250	0
ME _{NT} (2.1, 500)	2.1	500	0
ME _{NT} (2.1, 750)	2.1	750	0
ME _{NT} (2.1, 1000)	2.1	1000	0
強化液 (WC)	0	0	45

$R_{NT} = 3.5$.

表 1 マイクロエマルション中の油滴の SMD 値。

マイクロエマルション ^a	R^b	SMD_{ME} (nm)
ME _{NT} (2.1, 0)	3.5	11.0
ME _{NT} (2.1, 100)	3.5	11.3
ME _{NT} (2.1, 500)	3.5	12.4
ME _{NT} (2.1, 1000)	3.5	14.2
ME _{TX} (2.1, 0)	5.0	12.0
ME _{TX} (2.1, 100)	5.0	10.9
ME _{TX} (2.1, 1000)	5.0	7.9

a: ME_{surf} (*x*, *y*): 界面活性剤として surf, *x* wt% の油相, *y* ppm のフェロセンを含有するマイクロエマルション; b: *n*-オクタンと界面活性剤の質量比。

多少の発泡が見られたため、本研究では起泡性がより低かった NT を含む ME_{NT} の消火性能を主に評価した。表中において NT soln. は NT 水溶液を表す。なお、純水のみでは消火できなかったことを確認した。

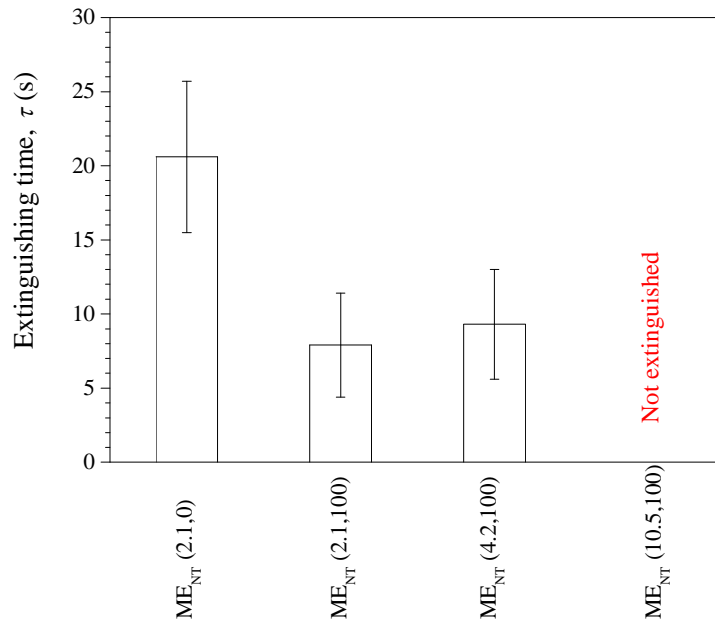


図4 ME中の油相濃度が消火時間(τ)に及ぼす影響。

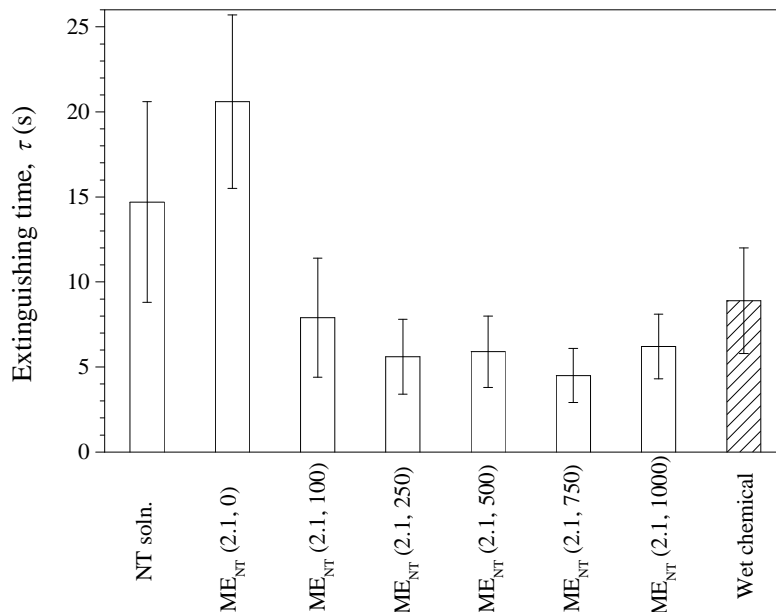


図5 ME中のフェロセン濃度が消火時間(τ)に及ぼす影響。

の比較結果から、この系に関しては Fec を ppm オーダーで入れれば既存消火剤よりも高性能であったが、Fec 濃度が 100 ppm から 1,000 ppm の範囲ではその消火性能に有意差が確認されないという結果であった。後者の結果は、Fec 濃度を 100 ppm 以上にする必要が無いという製造プロセスや価格といった実用上の利点が見い出せる結果であると言える。

4.4 まとめ

本研究では、リンフリーの次世代高性能液系消火剤を開発することを目的として、フェロセン含有マイクロエマルジョン消火剤を調製した。エマルジョン安定性、油滴径、および可燃性といったエマルジョン特性の調査とともに、プール火災を用いてその消火性能の評価を行った。本研究から得られた主な結果は次の通りである。

- (1) 油相として *n*-オクタン、界面活性剤として SN および OE を用いた場合、不透明なエマルジョンが得られたとともに、短時間での相分離が確認された。一方、油相として *n*-オクタン、界面活性剤として TX および TN を用いた場合、それぞれ $R_{TX} \geq 5.0$ および $R_{NT} \geq 3.5$ の条件の時に、少なくとも 20 ヶ月間は相分離が起こらない透明なエマルジョンが得られた。DLS による測定結果から、透明なエマルジョンに関しては、その油滴の SMD 値は約 10 nm であったことから、それらは熱力学的に安定な ME であったと結論付けられた。
- (2) 油相として *n*-オクタン、界面活性剤として SN および OE を用いた場合、その ME 中のフェロセン濃度を 0–1000 ppm に変化させても油滴の SMD 値およびスプレー径に有意差

が認められなかった。この結果はすなわち、消火実験における油滴径およびスプレー径が消火性能に及ぼす影響を排除できることを示唆している。

- (3) 引火点測定の結果から、得られた ME は全て 93 °C 以下の引火点を示さないことを確認した。この結果は、調製した ME が特段の可燃性を有さないと言える。
- (4) 消火実験の結果から、フェロセン濃度が 100–1000 ppm の場合、既存の液系消火剤である強化液よりも消火性能が高いことを見出した。また、フェロセン濃度が 100–1000 ppm において、その消火性能に有意差が認められなかった。この結果は、ME 中のフェロセン濃度を 100 ppm 以上にする必要が無いという製造コスト上の利点を有する結果であった。

以上から、本研究は、マイクロエマルジョン系消火剤という新たな学術領域を創生したという学術的貢献のみならず、火災による損失の低減に資する社会的貢献ができると言える。

<参考文献>

- [1] 中央防災会議，首都直下地震の被害想定と対策について（最終報告），2013.
- [2] Linteris G.T., Rumminger M.D., Babushok V.I., *Prog. Ener. Combust. Sci.* 34 (2008) 288–329.
- [3] Koshiha Y., Takahashi Y., Ohtani H., *Fire Saf. J.* 51 (2012) 10–17.
- [4] Koshiha Y., Okazaki S., Ohtani H., *Fire Saf. J.* 83 (2016) 90–98.
- [5] Koshiha Y., Ohtani H., *J. Loss Prev. Process Ind.* 40 (2016) 10–16.
- [6] Holmberg K. et al., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2006, pp. 139–155.
- [7] JIS K 2265-1，引火点の求め方 - 第 1 部：タグ密閉法，2007.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Koshiha Y., Tomita T., Ohtani H., Oil-in-water microemulsion containing ferrocene: A new fire suppressant, *Fire Saf. J.* 98 (2018) 82–89. 査読有

Koshiha Y., Tomita T., Ohtani H., Ferrocene-containing emulsion-based fire-extinguishing agents, *Fire Sci. Technol.* 36 (2017) 1–9. 査読有

〔学会発表〕(計 5 件)

入谷，小柴，大谷，フェロセン含有マイクロエマルジョンの消火性能，第 51 回安全工学研究発表会（石川県金沢市）(2018 年)

小柴，セルロースの熱分解に及ぼす鉄化合物の影響，平成 30 年度機器分析技術研究会（秋田県秋田市）(2018 年)

Yamamoto Y., Koshiha Y., Ohtani H., Fire extinguishing capability of aqueous solutions of organic solvents, Asia Pacific Symposium on Safety 2017 (Kitakyushu, Japan).

Haga T., Koshiha Y., Ohtani H., Combustion inhibition effects of iron compounds, Asia Pacific Symposium on Safety 2017 (Kitakyushu, Japan).

小柴，DLS および引火点試験器を用いたマイクロエマルジョン系消火剤の特性評価，平成 29 年度機器分析技術研究会（新潟県長岡市）(2017 年)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕(計 0 件)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。