塗料原料とする魚油塩素化物の製造に関する研究—Ⅲ.

生成物の防火性について

鈴木 康 策

(東京水産大学)

Preparation of a Coating Material by Chlorination of Fish Oil—III.
On the Fire-Retardant Property of the Product

Kosaku Suzuki

The chlorination product was examined of its fire-retarding property toward wooden pieces, promising to be used as one of ingredients of a fire-retardant coating base. The intact wooden pieces burned with flames of course, whereas the pieces treated with this product generated no flame when heated in an electric furnace at a considerably high velocity of heating.

The fire-retardative effect of the product was especially prominent toward *Sugi*, cryptomeria, though also appreciable even toward *Nara*, one of the "hard wood".

一般に防火性塗料は難燃性の塗料ベースに耐火質顔料を配合して製造される。本塩素化物を防火性塗料ベースの原料として使用させる目的で、木材に対しどの程度の防火効力を与えるかを調べ、その有効であることが判つた。

実験結果

1. 加熱による分解について

厚さ約 1mm のトドマツの板を 1.5~1.0cm × 1.5~2.0cm の大きさに切り、100~105°C で乾燥したものを対照木片とし(灰分 0.3%),これをメカジキ油より製造した塩素化物¹⁾(塩素含有率 60.1%)の四塩化炭素溶液(濃度約 30%)中に入れ、還流冷却器をつけて 20 時間沸騰処理した後、木片表面の溶液を軽くふき取り、室内に 20 日間放置して十分風乾したものを処理木片とした。処理木片の塩素化物含有率は 42.1% であつた。これ等の木片約 0.3g を精秤し、本田式熱天秤を用い、木下・清水²⁾にならい、加熱による分解の状態を重量減少率から見ると、Fig. 1. のように、加熱温度 350°C 以上では処理木片の方が対照より明かに減少率は小さい。450°C の加熱において、対照木片は 90% の重量が減少しているのに対し、処理木片の減少率は 75% に過ぎない。しかし、分解温度は図のように両片とも 270~340°C の間にあり、これより見れば、塩素化物も木片も同じ温度で分解したことを示し、処理によつて分解温度を上昇せしめることは出来ない。つまり炭化するが灰化しにくくなるのである。この実験には加熱速度が大いに関与するので、

Fig. 1. Decomposition of wooden pieces by heating.

The velocity of heating is given in Fig. 2.

Fig. 2. Velocity of temperature rise
(1) for the experiment of Fig. 1.
(2) " " Fig. 3, C.
(3) " " Table 1.

る加熱速度において、炉内に何も入れずに加熱した時の温度変化を基準にし、同様にして処理木片または対照木片を加熱した時の時間と温度の測定から、基準との温度差を求め、これを基準の温度変化に対応して図

Fig. 3. Combustion curves of wooden pieces.
velocity of temperature rise: ... A, 2.4~1.8°C/min.; B, 6.5~4.2°C/min.; C, See Fig. 2, (2).
—●—●— control —○—○— treated

Fig. 2 の (1) にこれを示した。

2. 発焰燃焼に対する防止効果

処理木片の分解温度は勿論高い程よいが、前記のように対照木片との温度差が認められなくても、分解に際して焰を出して燃えるのか、それとも焰を出さずに燃える（木炭が着火するように）のかを見る必要がある。なぜなら、防火塗料としては発焰を阻止するか否かが重要なのである。

木片を電気炉内で加熱した場合、もし発焰燃焼すれば温度は急激に上昇し、無焰燃焼ならば温度の上昇はそれ程急激にならないから、加熱中の温度変化によって燃焼状態を推察することが出来るわけである。坩堝（蓋なし）に入れた木片 0.50g を炉内所定の位置に置き、次第に昇温加熱して火焰発生した時に、温度計の充端がこれにふれるように温度計の位置を定める。あ

示すると、燃焼状態を表わす曲線を得る。高温部分のみを Fig. 3 に示す。使用した処理木片は前記同様のものであるが、木片の水分が多少防火効力を示す³⁾ので対照木片としてはあえて乾燥せず、前記寸法のもを室内に放置し逐次使用した（灰分 0.1~0.2%）。Fig. 3 において加熱温度の低い部分で基準との温度差が負になるのは木片から不燃性ガスが放出されるためであるが、温度の高い所で正になるのは木片の燃焼のためであるから、曲線の高さは燃焼の激しさを示す。同図 C の対照木片の曲線は 400°C 附近において急上昇しているが、これは発焰燃焼のためである。従つて A, B は無焰燃焼の場合であることが分る。A では処理木片の曲線が対照木片程上昇していないし B では対照木片の燃焼が 330°C 附近より 450°C まで続いているのに対し、処理木片は 450°C に至つて始めて対照木片の曲線と同じ程度の高さのピークを示すだけであつて、燃えにくいことが分る。A, B いずれにおいても以上のように防火処理の効果は観察されるが、C においては対照木片が約 390°C で発焰燃焼し、処理木片は加熱の最後に至るまで発焰し

ないのでその効果が一層明瞭である。防火の立場からいえば、A、B のように加熱速度が緩慢で対照木片がたとえ燃えても発焰しない場合よりも、C のように加熱速度が大で発焰燃焼する場合にこれを防止する方が重要であり、かつ、加熱速度としては A、B より C の方が木造家屋の火災の時の加熱速度²⁾に近い。

次に発焰を防止するに必要な塗布量について調べるのであるが、発焰燃焼を起り易くするために、Fig. 3, C の場合より大きい加熱速度 (Fig. 2, (3)) で、本試料と飽和炭化水素の塩素化物 (市販、エンパラ 70) とを比較した。燃焼に際して発焰するしないは加熱速度ばかりでなく、空気の供給状態によつて大きく左右されるので、出来るだけ同じ条件で加熱せねばならない。この場合、発焰を阻止する両者の塗布量そのものより、塗布量の比較に意味がある。実験結果を Table 1 に示す。すなわち防火効力は本試料の方が著しいといえる。なお処理木片は試料を種々の濃度に溶かした四塩化炭素溶液と種々の時間室温でふりまぜることによつて塗布量を調整し、木片表面を軽く拭つた後、室内で一週間風乾したもので、風乾後の重量増加から塗布量を計算した。

Table 1. The minimum quantity of fire-retardants enough to prevent wooden pieces from burning with flame

Kind	Fire-retardants		Combustion with (+) or without (-) flame
	Amount used, wt. % against intact wooden pieces		
The present sample	43.3%		-
	39.4		-
	35.1		-
	35.1		±*
	31.7		+
Empara 70**	71.0		-
	57.6		-
	53.3		-
	53.3		±*
	50.4		+
Control	0		+

* A flame appeared, but vanished at once.

** On sale, chlorination product of paraffin, The velocity of heating adopted in this experiment is given in Fig. 2.

Combustion with flame broke out at 360~380°C.

3. 木材塗布面における防火性

前記各実験に使用した木片は厚さの薄いもので、また塗布方法から見ても、試料が内部まで浸透しているものであるが、表面塗装された木材が塗装面を加熱された時の防火性を検討することも必要である。

1.4 × 7.5 × 7.5 cm のスギ板、ナラ板の全乾状態のものに濃度約 40% の本試料四塩化炭素溶液をはけで 2 回塗り、35°C 1 晩乾燥したものを処理木片とした。塗膜乾燥後の重量増加から見て、塗布量は平均 2.7g/100cm² であつた。対照木片は室内に放置してあつたものをそのまま用いた。防火性の検討は秋田³⁾の方法により、定温で加熱し、各加熱温度において発焰燃焼するまでの時間を測定した。測温は島津製作所 145 型パイロメーターによる。実験結果は Fig. 4 の通り、ナラのような堅木よりスギに対する効果が顕著である。

Fig. 4. Delay of combustion at one-side heating of wooden plates treated with the chlorination product.

A Sugi, cryptomeria

B Nara, Quercus glandulifera Blume

-●-●- control, -○-○- treated

要 約

本試料を塗布した木材は加熱によつて分解、着火燃焼するが、燃焼に際し焰を出さないで、塗料ベース

に防火力を附与する目的に使用し得る。その効力は飽和炭化水素の塩素化物より大で、スギのような燃え易い材質に対して著しいことは勿論、ナラのような比較的燃えにくい堅木に应用する場合にもなお相当な期待をかけられる。

本研究に対し御指導を仰いだ東京工業大学舟木数授に対し深く感謝します。

文 献

- 1) 鈴木康策：本誌，**24**，45 (1958)。
- 2) 木下正雄・清水定吉：東京工大学報，**4**，631 (1935)。
- 3) 秋田一雄：工化，**60**，123，(1957)。