塗料原料とする魚油塩素化物の製造に関する研究—Ⅺ—

魚油塩素化物配合塗料を塗布した木片の燃焼温度について

鈴木 康 策

(1961 年 3 月 20 日受理)

PREPATION OF A COATING MATERIAL BY CHLORINATION OF FISH OIL—XII.

TEMPERATURE DURING COMBUSTION OF A WOODEN PLATE
PAINTED WITH A COATING MATERIAL CONTAINING
A CHLORINATION PRODUCT OF FISH OIL

Kosaku SUZUKI

The fire-retardative effect which was produced by dissolving the chlorination product of fish oil in commercial paints was tested. In order to test on transparent coating films, paints which are freely mixible with the chlorination product were used.

Wooden test plates were coated with ordinary paints mixed with or without the chlorination product. After the coatings perfectly dried up, coated sides of the plates were heated at 550°C. for 180 seconds by an electric furnace. During the combustion of the test plates, the temperature of the burning surface was measured without stopping to heat by the furnace. Test plates coated with a paint containing the chlorination product remained at far lower temperature than the plates coated with ordinary paints did. In other words, the chlorination product has been found effective to give fire-retardative property to an ordinary paint. It should be dependent on practical uses how much chlorination product is adequate to give sufficient fire-retardative property to a coating material.

前報¹⁾に述べた実験では、塗装木片の高温加熱のとき、魚油塩素化物を配合した塗料を塗布したものはかえって短時間で発焰燃焼に達して、魚油塩素化物が塗料の燃焼性を助長するかのように見受けられた。しかし、発焰燃焼の状況を観察するに、魚油塩素化物を混合した塗料の発焰はきわめて弱々しく、火焰も断続的であり、加熱中止と同時に消失したが、魚油塩素化物を混合しない塗料の発焰燃焼は激烈であり、特にボイル油の場合は爆発的な発焰を見た。この場合でさえ魚油塩素化物を混合したものの発焰ははなはだ微弱なものであつた。このように魚油塩素化物の防火性は肉眼的に観察されたが、塗料に魚油塩素化物を混合した場合としない場合では燃焼中の温度が違うのではないと考えられる。もしそうなら、塗装木片が加熱され、燃焼しているとき、燃焼面における温度変化を測定し、これによつて塗料に対する魚油塩素化物の防火性を検討することができるものと考えて本実験を行なつたが、塗料の防火性を示すには発焰燃焼に要する加熱時間のほかに、本実験のような燃焼中の温度測定も必要であることがわかつた。

実験および結果

実験に使用したスギ板、魚油塩素化物と試験塗料との混合、および塗装の要領は前報¹⁾のとおりである。塗装木片（試験片、対照片とも）を 550°C の定温で加熱し、発焰したのちも加熱を継続したままで 180 秒

* 東京水産大学沼津実習場 (Numazu Fish. Lab., Tokyo Univ. Fish., Numazu, Shizuoka Pref., Japan).

Fig. 1. Temperature during combustion of wooden plates painted with mixtures as indicated on Table 1. Numbers are correspond with those of Table 1.

Table 1. Mixtures used for the experiment of Fig. 1.

No.	Composition of coating material		Weight of film coated on a wooden plate
	Boiled oil	Chlorination product of fish oil	
(1)	1g	1g	3.7g/100cm ²
(2)	"	2	3.6
(3)	"	2*	3.5
(4)	"	0	3.5

* A chlorination product at an early stage of the author's study. Its melting point is 53~54°C.

Melting point of the product of No. 1 and 2 is 220~222°C.

せず、その後は無焰燃焼を続けるに過ぎない。(1)~(3)を(4)と比べて見れば、魚油塩素化物を配合したボイル油が防火性となることが明瞭にわかる。(1)と(2)の比較のように、魚油塩素化物の混合率が大きくなれば、当然防火力も増強する。(3)と(1)を比べれば、加熱時間の100秒以前における防火性の強弱は見わけにくい、加熱が長びくと(1)のほうがすぐれていることがわかる。しかも、(1)の魚油塩素化物の混合率は(3)の場合の半分であるから、(3)と同じ防火性を持たせるのに(1)の場合は半分の混合率でよいことになる。つまり(3)に用いた魚油塩素化物は研究初期²⁾のもので、耐熱性が改善される前のものである。また、(3)の場合は塗膜の乾燥にも(1)より日数が長くかかり、かつ90°C以下において³⁾の塗膜は軟化するが、(1)、(2)の塗膜は軟化しなかった。このほか、魚油塩素化物、ボイルの2:1の混合物と、市販エンバラ70、ボイル油の2:1の混合物、および市販の防火塗料につき、その防火性を比較するため、Fig. 1のときと同様にして塗装木片燃焼中の温度を測定したが、結果はFig. 2のとおりで、魚油塩素化物配合のボイル油の防火性がすぐれているものと認められる。この実験における塗膜重量は市販防火塗料については3.7g/100cm²、他のものは3.5~3.6g/100cm²であつた。同図(1)用いた市販防火塗料は酸化ア

間燃焼面の温度を測定した。ボイル油の場合をFig. 1に示した。この図の(1)~(4)の番号はTable 1の番号に対応するもので、ボイル油と魚油塩素化物との混合割合の区別を示すものである。なお、魚油塩素化物の溶剤としてはなるべく不燃性のものという目的からテトラクロルエチレンを使用した。Fig. 1で見ると加熱初期に一時温度が低下しているが、これはあらかじめ550°Cに保持された電気炉の加熱部に、室温にある塗装木片を急にセットするためであり、また熱分解によつてはじめは比較的低温のガスが発生するためである。ここに発生した混合ガスのいかによつて燃焼中の温度がFig. 1の(1)~(4)のようになる。(4)はボイル油のみを塗装した場合であるから、激しく発焰燃焼して直ちに高温に達する。加熱を中止しても発焰燃焼は継続した。同図の(1)~(3)の場合も10秒内外の加熱時間で発焰燃焼を起したが、180秒加熱し燃焼を続けても、火焰の温度は600°Cに達しない。火焰の勢いは弱く、もし加熱を中止(炉より燃焼木片を取りはずす)するならば、火焰は瞬時にして消失する。同図(2)においては燃焼中の加熱を中止しなくても、火焰は20秒ぐらいしか継続

Fig. 2. Temperature during combustion of wooden plates painted with fire-retardative materials.

- (1) ordinary commercial fire-retardative paint, "Chitan-shiro" containing inorganic pigment.
- (2) boiled oil mixed with commercial fire-retardative material "Empara-70".
- (3) boiled oil mixed with a chlorination product of fish oil.
- (4) Tin plates were used instead of wooden ones in the case of (3).

ンチモン、塩素化パラフィン、フタル酸樹脂を主成分とするもので、防火塗料としてはごく普通のものである。同図の (3), (4) は全く同じ塗布物を用いたのであるが、(3) はスギ板に塗布した場合で、(4) はスギ板に張りつけたブリキに塗布した場合である。(3) のほうが全体として高温になっているのは、塗膜の燃焼に対し、スギ板の燃焼が影響しているためであろうと推察される。

ボイル油に対する魚油塩素化物の防火効果が上述のように確認されたので、他の市販塗料について、塗料 1 に対し魚油塩素化物 2 の割合 (重量比) で混合したものと混合しない塗料につき、Fig. 1 ボイル油の場合と同様にして燃焼中の温度変化を求めた。結果は Fig. 3 の (1)~(5) のとおりである。魚油塩素化物の溶剤としてテトラクロルエチレンを使用したのは前述同様であるが、塩化ビニール塗料の場合はその溶解性の関係でトリクロルエチレン 15 に対し酢酸ブチル 1 の混合溶剤を用いた。各試験塗料の塗布量は Table 2 のとおりである (塗膜乾燥後の重量を示す)。Fig. 3 の番号 (1)~(5) は Table 2 の番号に対応する。Fig. 3 を見ると、(2) のスパーワニス、(5) のフタル酸アルキッドに対する防火効果は最も顕著であり、(4) のメラミン

Table 2. Weight of film coated on a wooden plate in the experiment of Fig. 3.

No.	Paints	Weight of film coated on a wooden plate
(1)	Vinyl chloride resin paint	3.2~3.4g/100 cm ² *
(2)	Spar varnish	3.3~5.0
(3)	Polyester resin paint	2.8~3.2
(4)	Melamine resin paint	3.2~4.4
(5)	Phthalkyd	3.5~3.9

* wt. after drying

樹脂塗料、(1) の塩化ビニール樹脂塗料に対しても相当の防火効果が認められるが、(3) のポリエステル樹脂塗料に対しては防火性を附与する効果が不明瞭である。

Fig. 3. Temperature during combustion of wooden plates painted with various kinds of coating material.

—x—x— test plate —o—o— control plate

考 察

防火塗料としては塗膜あるいは被塗装物の発焰燃焼を阻止し、さらに延焼を防止することが目的であるが魚油塩素化物を混合した塗料は時として前報¹⁾のように発焰しやすい場合がある。しかし、この場合でも延焼しやすいかどうかについては一考を要する。すなわち発焰燃焼が起れば、それ自体の発熱により燃焼物がますます加熱され、その結果燃焼がさらに促進される。このようにして延焼を続けて行くわけであるが、発焰燃焼を起こしても、もしそれ自体発熱が微弱ならば、つまり他の熱源による加熱のみによつて発焰しているだけならば、その加熱源の消滅とともに火焰も消滅するし、また加熱を継続している場合でも、加熱されている部分以外への延焼は起らない。本実験のように、魚油塩素化物混合の塗料は大体発焰燃焼しても、燃焼中の温度があまり上昇しない点を見ると、550°Cの加熱を継続しているからこそ、わずかながら升温するのであつて、これは無焰燃焼においても見られる変化である。(Fig. 1 の (2) は大体 20 秒以後は無焰燃焼であるが 560°C 以上になつているし、同図¹⁾ もほとんどこれと平行して升温している)。このように魚油塩素化物を混合した塗料の燃焼中の温度が低いから、その発焰がたとえ継続していても、それによつて他の部分へ延焼して行くことは考えられない。つまり、加熱されている部分のみの燃焼で終り、延焼は防止されるものと思われ、防火塗料の目的は達せられる。ゆえに防火塗料の効力を検討するには、本実験のように、加熱中の温度変化を調べることが必要である。これらの検討の結果、魚油塩素化物は防火性塗料製造の一原料としてはなほ有効なものと認められる。

結 括

魚油塩素化物と相溶性のある、透明被膜をつくる市販塗料に魚油塩素化物を混合し、これをスギ板に塗抹したものを 550°C で加熱して燃焼せしめ、燃焼中の温度測定の結果、塗料は魚油塩素化物の混合により十分防火性を附与されることが判明した。ゆえに魚油塩素化物は防火塗料の原料として有効であり、その防火性は市販塩素化パラフィンよりもすぐれている。

終りに、本研究に対し御指導をいただいた東京工業大学舟木教授に心から感謝します。

文 献

- 1) 鈴木康策：本誌，27，581 (1961)。
- 2) ————：———，24，45 (1958)。