

NCカラーチップの火災危険性について

金 坂 武 雄*
川 茂 隆*

1. ま え が き

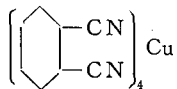
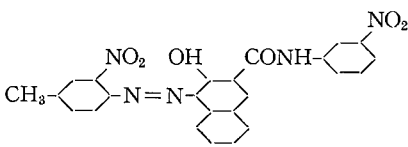
NCカラーチップ(硝化綿カラーチップ)は硝化綿、顔料、可塑剤、溶媒、分散剤などを捏和して塊状にし、ミキシングロールで練肉、圧延後、細断して得られるラッカーエナメル(硝化綿)の製造原料であるが、その製造工程中、ロール工程などで、従来、しばしば、火災が発生し、安全作業上の問題点となっていた。その主原因として、カラーチップは硝化綿をベースにしてあるため、易燃性であること、および練肉時、摩擦熱をとまうこと(ロールの回転数が大きかったり、回転比が大きく異なる場合、あるいは連続長時間作業を続けた場合)などが挙げられている。しかし、カラーチップ

製造時、品種によってはシビアな作業条件を付与しなければ良品を得られない場合もあり、作業基準もケース・バイ・ケースということになる。そのため、各品種による火災危険性の差異を知るため、代表的なNCカラーチップについて、熱および摩擦衝撃などに対する抵抗性を調べたので報告する。

2. 供 試 試 料

NCカラーチップには色調の異なる数多くの品種があるが、T化工KK製の10種のものを選択した。それらの品種および配合組成を第1表に示す。なお、試料は15~20メッシュに粉碎し、デシケーターで乾燥して供試した。

第1表 NCカラーチップの組成表

試料番号	色 系	顔料名 {商品名 (一般名)}	構造式または分子式	配合成分%		
				顔 料	硝化綿	可塑剤 (DBP)
1	青	シアニンプルーCR (フタロシアニンプルー)		26	56	18
2	緑	シアニングリーン (フタロシアニングリーン)	シアニンプルーのベンゼン核のHがClで置換された型 ($C_{32}Cl_{16}N_8Cu$)	30	52	18
3	黒	ネオスペクトラマーク# II (カーボンブラック)	無定形炭素が主成分、表面に酸化物が結合されている	23	57	20
4	黒	ネオスペクトラマーク# II (カーボンブラック)	同 上	13.3	66.7	20
5	赤(ボルドー)	トルイジンマルーンメジ ャム (トルイジンマルーン)		26	56	18

* 第二研究室

試料番号	色 系	顔料名 {商品名 (一般名)}	構造式または分子式	配合成分%		
				顔 料	硝化綿	可塑剤 (DBP)
6	赤 (スカーレット)	チンチングレッド#262 (トルイジンマルーン)		26	56	18
7	赤(ボルドー)	#245ボルドー-10B (レーキボルドー-10B)		26	56	18
8	赤 (スカーレット)	フジレッド4R#100 (トルイジンレッド4R)		26	56	18
9	黄	クロムイエロー5G (クロムイエロー5G) 黄鉛5G	$PbCrO_4 \cdot PbSO_4 + Al(OH)_3$	75	15	10
10	白	チタンR820 (酸化チタン)	TiO_2	75	15	10

3. 試験方法

1. 発火点試験

試料約0.3grを径15mm、長さ158mmの試験管に入れ、コルク栓を軽くおし、この試験管を100°Cに保った油浴中に試料の上部が油面以下に沈むまで浸し、油浴を加熱して、5°C/minの割合で昇温させ、試料が発火するときの油浴の温度を読み、同じ試験を3回行い、その平均値を発火点とした。

2. アーベル耐熱試験

試料1grづつを3本の試験管に採取し、ゴム栓につけた白金かぎに沃化カリでんぷん紙を吊し、その上部1/3をグリセリンで湿らせ、試験管にさし入れる。このとき、試験紙の下端が試料面から61mmのところになるようにする。油温を80±1°Cに調整した油浴の中に、この試験管を上刻線まで入れ、このとき、時刻を記録し、試験紙の乾湿境界面に変色が現われるまでの時間を計り、3本の試験管内の試験紙の変色した時間の平均を試験値とした。

3. 加熱減量の測定

試料0.2grを白金製資料皿に採取し、島津式サーマノバランスTM-1A型のビームの一端に吊り下げ、ドーナツ型の電気炉に装入し、空気中で、昇温速度5°C/minで加熱し、各温度における試料の減量を測定した。

4. 燃焼速度の測定

鉄製肉厚1mm、内径6mm、長さ200mmのパイプをたてに切断し、実容量5.65ccの燃焼皿に同容量の粒度48メッシュに粉碎した試料を入れ、マイクロバーナーの焰により接触、延焼する時間および距離を測定した。ただし、200mm燃焼したものを完全燃焼とした。

5. 落槌感度試験

試料を正確に0.5gr秤取し、これを10等分して、その各々を直径12mmの円形錫箔で特に圧さくすることなく被包して円形板とし、これを落槌試験機の鉄製砧上におき、その上に鋼柱をのせ、5kgの重量の鉄製槌を種々の高さから落とし、同一の落高で10回の試験中、1回も爆発を認めないときの最高落高を不爆点とし、10回とも爆発を認めたとときの最低落高を完爆点とした。

4. 実験結果および考察

1. 発火点

各種NCカラーチップを5°C/minの昇温速度で加熱したときの発火点は第2表のとおりである。

この表から、NCカラーチップの発火点は硝化綿の含有量の多かにより若干の差異が認められる。また、硝化綿はチップの発火性を左右する一つの因子となっていることがわかる。

すなわち、クロムイエロー5G、酸化チタンなどの無機顔料を使用したカラーチップのように硝化綿含有

量の少ないものは発火点が高く、硝化綿の含有量の大きいものは発火点が概して低い。シアニンプルーC R、フジレッド4 R、ネオスペクトラマーク、トルイデンマルーンメジャムなどを含むカラーチップは発火点154~156°Cの範囲にあり、成分配合比のほぼ同じ他のチップより発火点が低いことは顔料の品種による影響があることを裏づけるものである。

第2表 NCカラーチップの発火点

試料番号	色 系	発 火 点
1	青	155.5°C
2	緑	158.5°C
3	黒	154°C
4	黒	159°C
5	赤	156°C
6	赤	155°C
7	赤	165°C
8	赤	156°C
9	黄	162°C
10	白	167°C

2. アーベル耐熱度

アーベル耐熱試験は硝酸エステルの加熱分解によって生じた過酸化窒素NO₂ガスを水に溶かして亜硝酸HNO₂とし、これを沃化カリに働せて、ヨードを遊離させ、沃化カリでんぷん紙に吸着させて発する色調の出現から、分解過程の進行を判断するもので、供試NCカラーチップのアーベル耐熱度は第3表に示すとおりである。

第3表 NCカラーチップのアーベル耐熱時間

試料番号	色 系	アーベル耐熱時間
1	青	5分30秒
2	青緑	42分
3	黒	12分
4	黒	7分30秒
5	赤	15分
6	赤	15分
7	赤	22分
8	赤	23分10秒
9	黄	30分
10	白	64分

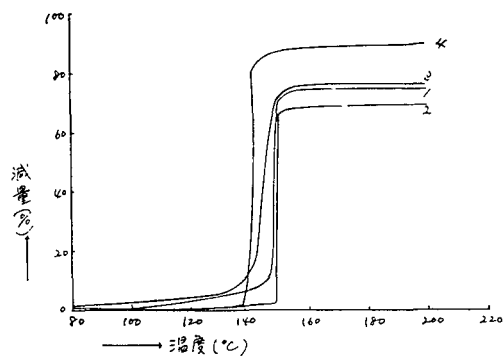
この表から、発火点の場合と同様、シアニンプルーC R、ネオスペクトラマーク、トルイデンマルーンメ

ジャムおよびチンチングレッドなどの顔料を含有するチップは比較的短時間で分解してNO₂を発生し、沃化カリでんぷん紙を変色させ、分解し易い傾向を持っていることが認められる。また、酸化チタン、クロマイエロー5 G、シアニンググリーンを含むものは耐熱時間が長く、概して安定であると言える。

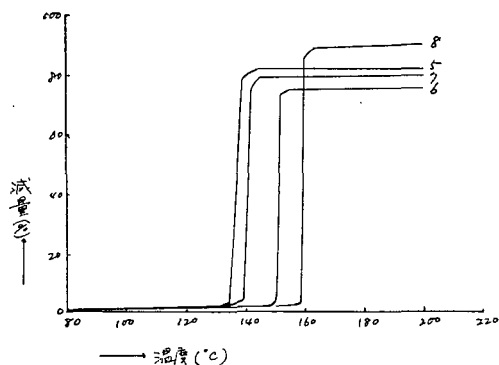
3. 加熱減量の測定

各種NCカラーチップを5°C/minの昇温速度で加熱した場合、各温度における減量を測定し、熱分解曲線を求めたところ、第1図—第3図を得た。

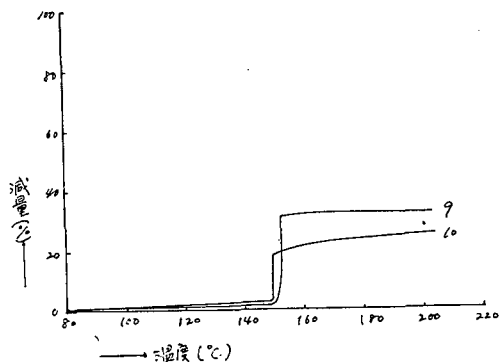
第1図 NCカラーチップの加熱減量曲線



第2図 NCカラーチップの加熱減量曲線



第3図 NCカラーチップの加熱減量曲線



このグラフから、急激に熱分解を開始する温度を熱分解温度とし、また、200°Cにおける減量 (wt%) を求めたところ、第4表を得た。

第4表 NCカラーチップの熱分解試験結果

試料番号	色系	熱分解温度	200°Cにおける減量 wt%
1	青	151°C	73.5%
2	緑	150°C	68.5%
3	黒	152°C	69.5%
4	黒	141°C	90.0%
5	赤	140°C	82.0%
6	赤	142°C	79.0%
7	赤	152°C	75.5%
8	赤	160°C	89.0%
9	黄	152°C	31.0%
10	白	150°C	24.5%

これより、NCカラーチップの熱分解を開始する温度は種類によって差があるが、黒、赤系統に低いものが見られる。

また、熱分解曲線よりNCカラーチップはある温度に達すると一様に急激な分解が起り、大きく減量する。ただ、酸化チタン、クロムイエロー5Gなどを含むチップは硝化綿の含有が少ないこと、顔料が燃えにくいことなどから、残量が多い。

4. 燃焼速度

NCカラーチップを細長い開放容器に入れ、一端から着火させるとその大部は急燃する。その時の燃焼時間および燃焼速度は第5表に示すとおりある。

第5表 NCカラーチップの燃焼速度

試料番号	色系	重量gr	完全燃焼時間 (sec)	燃焼速度 mm/sec
1	青	2.5	33	6.1
2	緑	2.5	27	7.4
3	黒	2.5	24	8.3
4	黒	2.5	33	6.1
5	赤	2.5	35	5.7
6	赤	2.5	35	5.7
7	赤	2.5	33	6.1
8	赤	2.5	25	8.0
9	黄	5.0	85	2.3
10	白	5.0	なし	なし

この表から、ネオスペクトラマーク、フジレッド4Rなどを含むチップは硝化綿含有量のほぼ同じ他のチップより燃焼速度がかなり早いことが知られる。しかし、クロムイエロー5Gを含むものは比較的かんまんで、酸化チタンは完全燃焼に至らなかった。これらのチップの燃焼時の状況を第6表に示す。

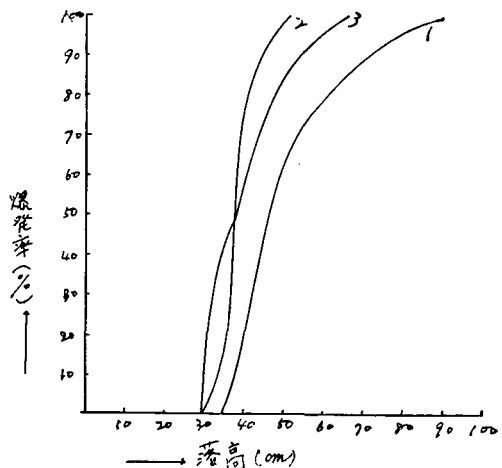
第6表 NCカラーチップの燃焼状態

試料色素	色系	燃焼状態
1	青	多量の煤を出しながら、赤い焰を上げて急燃、焰の底辺は緑色。
2	緑	多量の煤を出しながら、赤い焰を上げて急燃、焰の底辺は青紫。
3	黒	多量の火の粉を出しながら急燃。
4	黒	"
5	赤	桃色の煙を出しながら急燃、煤が多い。
6	赤	多量の煤を出しながら急燃。
7	赤	赤い焰を上げて急燃、煤少い。
8	赤	赤い煙を出しながら急燃、煤が多い。
9	黄	かさのある燃えかすを残しながら、赤い焰を上げて、おだやかに燃える。
10	白	ゆるやかに燃える、煤が多い。

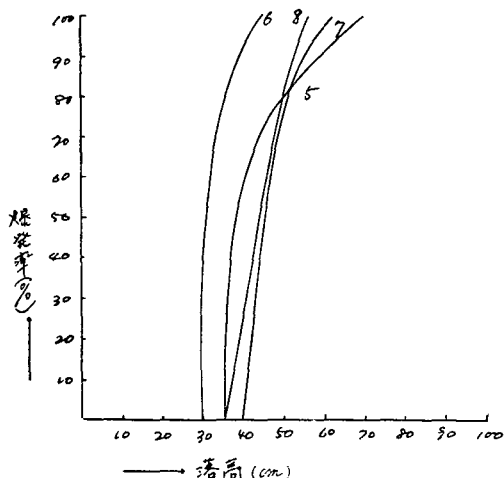
5. 衝撃感度

NCカラーチップは純硝化綿と異なり、落槌試験では強烈的な爆発音あるいは煙の発生は見られず、最大落高130cmで5kgの鉄槌を落下させても、試料は若干残り、爆発の生否は明確に観察されなかったが、一応、落槌試験機のかなしき、または鋼柱に爆痕が残存しているものは爆発と見なした。その結果を第4図～第6図に示す。

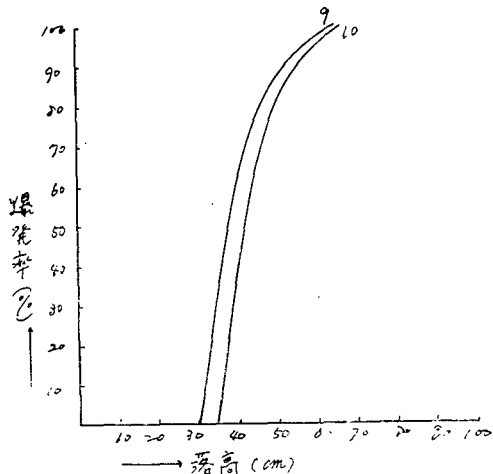
第4図 NCカラーチップの落槌感度曲線



第5図 NCカラーチップ落槌感度曲線



第6図 NCカラーチップの落槌感度曲線



これより、各試料の50%爆発の臨界爆点を求めると第7表のとおりとなる。

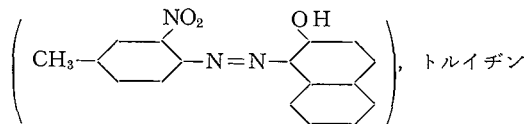
第7表 NCカラーチップの臨界爆点

試料番号	色 系	臨 界 爆 点
1	青	45
2	緑	35
2	黒	35
4	黒	—
5	赤	36
6	赤	32
7	赤	43
8	赤	42
9	黄	38
10	白	40

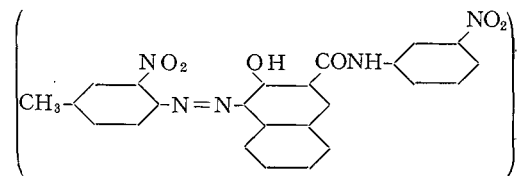
衝撃に対する感度は各カラーチップとも、大差はないが、チンチングレッド、ネオスペクトラマークなどを含むチップは僅かに他のチップより衝撃感度が鋭感である。

5. 結 論

NCカラーチップの火災危険性は硝化綿の含有量に基因するところが大きい、添加する顔料の品種によっても、危険性に差異がある。発火点、アーベル耐熱度、熱分解特性、燃焼速度、衝撃感度などを総合考察すると、シアニブル（青）、ネオスペクトラマーク（黒）、フジレッド4R、チンチングレッド、トルイジンマルーンメジャム（赤）などが、他の顔料を含むチップに比較し、熱、衝撃などに対する抵抗性が少なく、火災危険性が大きい。以上のように、NCカラーチップの火災危険性は顔料の種類によって、差異が認められるが、本試験では顔料について試験を行っていないので、明言出来ないが、試験結果からの傾向として、分子構造中にアゾ基（-N=N-）を有するものは概して不安定なものが多く、その性質も誘導体により若干異なるが、特にフジレッド4R #100



マルーンメジャム



のようにニトロ基（-NO₂）を含むものは熱や衝撃に対して鋭敏であるように考えられる。

酸化チタンを含むカラーチップは酸化チタンが不燃性であり、硝化綿の含有量が少ないことなどから、急激な燃焼は行われない。

また、クロムイエロー5G (PbCrO₄・PbSO₄+Al(OH)₃)を含むものも、燃焼かんまんである。

しかし、クロムイエローG (PbCrO₄)の場合はこれ自体が酸化剤であるので、危険を助長する恐れがある。

6. 参 考

NCカラーチップは顔料、硝化綿の分散体で溶解することにより、容易にラッカーエナメルを得ることが出来るが、近年、生産が急激に伸びてきた。現在、国内では数社で競合して製造を行っているが各社とも製

造工程中、かなりの事故を経験しており、その対策に
 腐心している。従来事例を検討すると、ロール工程
 (練肉)で最も多く、次に捏和、粉碎の順になる。

NCカラーチップの色系は多彩であるが、黒、赤、
 青、黄系統に多くの事例が見られる。災害事例を第8
 表に示す。

第8表 カラーチップ事故一覧表

出火日時	名称	出火工程	損害	顔料	配合(%)			摘要
					硝化綿	顔料	可ソ剤	
33.10.18	TH化学	ねつ化機		クロームグリーン				
33.12.11	"	"		トーホーグリーン				
34.9.6	"	ロール		シアン系				
38.11.4	"	"		クロムバーミリオン	30	60	10	
37.3.2	TS化成	"	カラーチップ5kg 焼失	クロムイエロー 5G	30	60	10	ロールのクリアランス1.5mm 15~16回荒練後出火
38.11.8	"	"	2kg焼失	スカレットピュ アー	56	26	18	ロールのクリアランス1.5mm 荒 練後0.5mmにせばめ、仕上げ練 り始めて出火
39.5.15	"	"	部分焼	ノンブロンズブ ルー	52	30	18	ロールのクリアランス1.5mmで 25分荒練後0.5mm 仕上練を15~ 16分した後出火
39.7.24	"	"	9kg焼失	"	60	20	20	ロールのクリアランス1mmにし て練合せ中、12~13分で出火
40.2.9	"	粉碎	全半焼 62m ²	コロンビアカー ボンネオスペク トラマーク#II	57	23	20	乾燥したカラーチップを粒状に 粉碎中出火
40.5.27	"	ロール	208kg 焼失	クロムバーミリ オン	30	60	10	ロールのクリアランス2~2.5 mm、約7分回転、25~30回
40.8.3	"	"	6kg焼失	コロンビアカー ボンネオスペク トラマーク#II	57	23	20	ロールのクリアランス 2~2.5mm

ある種の顔料がNCカラーチップの火災危険を大き
 くすることは前述したが、注意すべきものを挙げれば
 次のとおりである。

黄鉛G (クロム酸鉛 Pb CrO₄)

ジंकクロメート (亜鉛黄 ZnCrO₄)

カーボンブラック

クロムグリーン (クロム酸鉛と紺青)

マンガン塩のアズレーキ

NCカラーチップの製造時の火災危険はチップ自体
 の特性だけではないので、各種チップに適合した安全
 な作業基準を考え、ロールなどの過負荷、過熱を避け
 るべきである。