

繊維品の燃焼熱からみた安全性評価と 防炎加工の効果

大河内 文子, 中西 茂子

(日本女子大学家政学部)

平成3年5月1日受理

Evaluation of Security from Heat of Combustion of Textiles with and without Flame Retardant Finishes

Fumiko OHKOUCHI and Shigeko NAKANISHI

Faculty of Home Economics, Japan Women's University, Bunkyo-ku, Tokyo 112

The heats of combustion of fiber assemblies and fabrics used for clothing and bedding were investigated as the measure of security necessary for human daily life, in which the inorganic and organic flame retardant finishes were used. The results were as follows:

- (1) Inorganic undurable flame retardant finishes to both of fiber assemblies and fabrics reduced the heat of combustion. On the other hand, washable flame finishing showed some increase.
- (2) A miniature "Futon" made of both flame retardant finished ticking and fiber assemblies showed the heat of combustion much less than that made of both unfinished materials.
- (3) The higher the composition of cotton, the larger the effect of flame retardant finishing on the reduction of the heat of combustion of cotton/polyester blended fiber assemblies.
- (4) As to the widely used commercial fabric, the heat of combustion of the synthetic fiber was higher than that of the natural fiber, and also that of nitrogen-containing fiber was higher than that of nitrogen-free fiber. However, the introduction of flame retardants into all these fiber materials showed a lowering tendency of the heat of combustion.
- (5) The security will be more improved by reducing the heat of combustion of flammable textile products through the flame retardant finish.

(Received May 1, 1991)

Keywords: heat of combustion 燃焼熱, security 安全性, undurable flame retardant finish 一時性防炎加工, washable flame retardant finish 耐洗濯性防炎加工, cotton/polyester blended fiber assemblies 綿/ポリエステル混合わた, flame retardancy 防炎性能.

1. 緒 言

人間の生活環境を取り巻く物質は燃焼性の有機物が主体であり、燃焼時に発生する熱量すなわち燃焼熱は安全性の面から注目すべき問題である。従来消防庁などにおいても建築物をはじめ生活環境に存在する物質の危険度を火災荷重と称して杉材 1 kg の燃焼熱を標準とする相対的発熱量で評価する場合があるといわれている。加えて衣服や寝具は人体に密着するものであるため、それらの燃焼熱は直接人間の安全性を支配する要素となる。東京消防庁の調査によるとストーブ、焚火、ガスなどが着火

して死亡した率は災害による全死傷者に対して 15.9% であり、火災時の炎など間接的な着衣着火による死亡者を加えると 21.5% に達し、人命に及ぼす危険性の大きいことを示している¹⁾²⁾。なお、ここで用いた死亡率(%)とは、{死者の数/(死者+負傷者)の数}×100 を意味する。

かかる実状を知るとき衣服、寝具素材の難燃化と同時に燃焼熱に対する情報の必要性があらためて感じられる。

われわれはすでに易燃性物質の燃焼の場合の危険性とそれに対する防炎加工の影響を把握するため、火災発生

の主要火源であるタバコ火による繊維集合体の燃焼挙動について検討した。すなわち、熱源からの熱の伝播挙動、その場合の到達最高温度、蓄熱量などに対する防災加工の影響、さらに模擬タバコを作製して加熱条件の変化が熱の伝播挙動に及ぼす影響を検討し、それらの結果を前3報^{3)~5)}に報告した。しかし燃焼時の発熱量からみた安全性に対するアプローチによりさらに実用性が高まると考えられる。

従来、燃焼熱に関してはごく一般的で総括的な情報は得られていても具体的で詳細な内容となっていないことを消防庁関係者からも認めており、そのような情報の提供が要望されている現状である。そこで今回は衣服、寝具、建築素材としての繊維製品について燃焼熱量の見地から安全性の評価を試みた。

2. 実 験

(1) 試料布および試薬（加工処理剤）

1) 試料布としては日本規格協会より入手した綿100%染色堅ろう度試験用添付白布カナキン3号を用いた。他に日常生活の実体と一致させるため、各種繊維の市販布を用いた。

2) わたとしては、市販の綿100%わた（JIS 1級純綿わた）、ポリエステル（PET）100%わた（テイジンテトロンハイバルわた[®]）をそれぞれ単独および前者80%後者20%、前者と後者50%ずつの混合わた、さらにこれら3種のわたを既報²⁾に記載した方法で防災加工して用いた。

3) 防災加工剤およびその他の処理剤

① 一時性防災加工剤：チッ素（N）、リン（P）、硫黄（S）、ハロゲン（Br, Cl）、ホウ素（B）などを単独に含有する尿素、リン酸二ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、硫酸ナトリウム、スルファミン酸、ホウ酸+ホウ砂に加えて、NとP、Sあるいはハロゲンを共有するリン酸二アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、さらにNとPを単独に含有する化合物を混合したもの、尿素+リン酸二ナトリウムおよびリン酸+水酸化アンモニウムなどを用いた。

② 耐洗濯性防災加工剤：ピロバテックス（N-methylol dialkyl phosphonopropion amide, Pyとする）単独およびこれをベースとしてPy+リン酸、Py+メラミン系樹脂（hexamethylol melamine, M₆とする）、Py+リン酸+M₆、Py+尿素+塩化アンモニウム、Py+リン酸+M₆+尿素+塩化アンモニウムなどの混合液を用いた。

また THPS {tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulfate} モノマーを用い、これをベースとして THPS+トリエタノールアミン（TEAとする）、THPS+TEA+尿素、THPS+TEA+樹脂（トリメチロールメラミン、M₃とする）、THPS+TEA+尿素+M₃の加工液を調製した（PyとTHPSについてはTable 1参照）。さらにTHPS-尿素縮合物（precondensate）とアンモニアガス（NH₃）を使用した。

(2) 防災加工方法

1) 一時性防災加工は一時性加工処理剤の5%および20%溶液に未加工布を浸漬してマングルで絞る操作を絞り率90%で2回繰り返し、室内で自然乾燥した。

2) Py加工布の調製は既報記載通りの方法で行った⁶⁾。

3) THPSモノマーによる加工は前報記載通りの方法で熱キュアによって行った⁷⁾。

4) THPS-尿素縮合物を用いた加工は既報⁷⁾記載通りの方法でNH₃キュアによって行った⁸⁾。

5) わたの防災加工はホウ酸+ホウ砂を加工剤の代表として用いて既報通りに行った²⁾。

(3) ふ と ん

未加工布と未加工わた、加工布と未加工わた、未加工布と加工わた、加工布と加工わたの4通りの組合せで既報に準じて小型ふとんを作製した²⁾。この場合、タテ、ヨコ各15cm、厚さ5cmの容積のふとんを上下2枚固定するようタテ、ヨコ各15cm、高さ10cmの全網のバスケットを作製した。わたの質量はJIS L 4403-1974に定める一般用M、敷ふとん（5.4kg以上）、掛ふとん（3.6kg以上）の平均値4.5kgの1/100である45gを1個分として上下で90gとした。そのため充てん密度は0.04g/cm³となった。また充てん密度を0.04~0.093g/cm³の間で9種類の段階に変化させた。また側布の質量は1個分9gで全体で18gであった。

(4) 燃焼方法と燃焼熱

前述のように上下のふとんの間の中央にタバコ火をはさんで燃焼させ、燃焼前後の差を求めてそれを燃焼したわた又は布の質量、燃焼消失量とした。下記の方法で測定したわた又は布の1g当りの燃焼熱と燃焼消失量との積をふとん全体の燃焼熱量として各種条件下で求め、これらを比較した。さらに、燃焼前の質量に対する燃焼消失量の百分率を燃焼消失率とした。

燃焼熱は島津製作所製燃焼熱量計CA-4を用い、絶乾の安息香酸を標準物質として測定を行った。なお結晶又は粉末状物質は顔皮紙に包んで測定し、別に測定した顔皮紙自身の熱量を差し引いて算出した。Fig. 1に示す検量

繊維品の燃焼熱からみた安全性評価と防災加工の効果

Table 1. Composition of two series of durable retardant finishes with each main component being Pyrovatex and THPS monomer

Pyrovatex series (%)			THPS series (%)		
Py(1)	Py	32	THPS(1)	THPS monomer	25
Py(2)	Py M ₆ +catalyst	32 8		TEA	5
Py(3)	Py H ₃ PO ₄	32 2	THPS(2)	THPS monomer	25
				TEA	5
				CO(NH ₂) ₂	10
Py(4)	Py M ₆ +catalyst H ₃ PO ₄	32 8 2		THPS monomer	25
				TEA	5
Py(5)	Py CO(NH ₂) ₂ NH ₄ Cl	32 1 0.5	THPS(3)	M ₃	5
				Catalyst	3
Py(6)	Py M ₆ +catalyst H ₃ PO ₄ CO(NH ₂) ₂ NH ₄ Cl	32 8 2 1 0.5	THPS(4)	THPS monomer	25
				TEA	5
				CO(NH ₂) ₂	10
				M ₃	5
				Catalyst	3

Py, Pyrovatex (N-methylol dialkyl phosphonopropion amide); THPS, tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulfate; TEA, triethanolamine; M₃, trimethylol-melamine; M₆, hexamethylolmelamine. The numbers without parenthesis correspond to the percentages of each component.

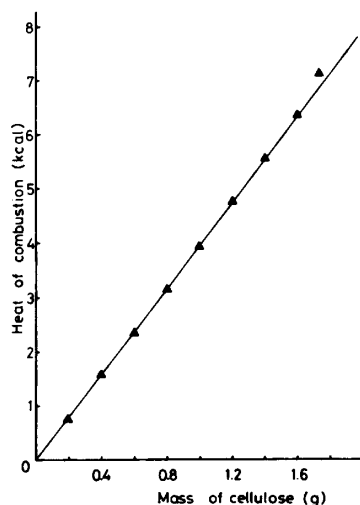


Fig. 1. Calibration for the heat of combustion observed as a function of the mass of cellulose fiber assemblies

線の範囲におさまるように試料の質量を調節した。

3. 結果および考察

(1) セルロース繊維の燃焼熱に対する防災加工の影響
最も易燃性繊維に属するセルロースの燃焼熱が防災加工によってどのように変化するかを検討した。種々の無機性、有機性加工剤に対する防災効果を Fig. 2 に示す。

未加工セルロースは 3.8~3.9 kcal/g の燃焼熱を発生するが、それを一時性防災加工剤で処理すると全体的に燃焼熱が低下するのがみられた。同じ化合物の異なった濃度 5 と 20 % で処理した場合いずれも高濃度の処理試料の方が付着量が多いため燃焼熱の大きい低下を示した。低下の大きい 20 % 処理試料では防災性能の尺度である LOI 値が高いが、低下の小さい 5 % 処理試料では LOI 値がいずれも低いことを示している。また加工剤別にみると、N, P, S, B, ハロゲンをそれぞれ単独に含む化合物およびそれらの混合液で処理した試料 (No. 2, 3, 5, 19) の LOI 値は 20 % 溶液処理試料であっても防災性能有無の限界値 27 より低い。このような防災性能をもたない試料は、N と P, N と S, N と Br が共存する 20 % 溶液処理試料 (No. 7, 9, 11, 12, 18) のような防災性能をもつ試料に比べて燃焼熱の低下効果が小さくとどまる。熱分解により NH₃, SO₂, ハロゲン化水素などの気体を発生する化合物が防災性能を付与するのに十分な量付着した場合にも著しい低下を示した。

しかしながら、ホウ酸+ホウ砂 20 % 溶液での場合も熔融熱およびホウ砂の結晶水による吸熱作用で燃焼熱は低下するが、上記のガスの吸熱反応には及ばなかった。燃焼熱の低下の最も目立ったのは塩化カルシウムと臭化ナトリウムの 20 % 溶液処理試料であるが、これらは水

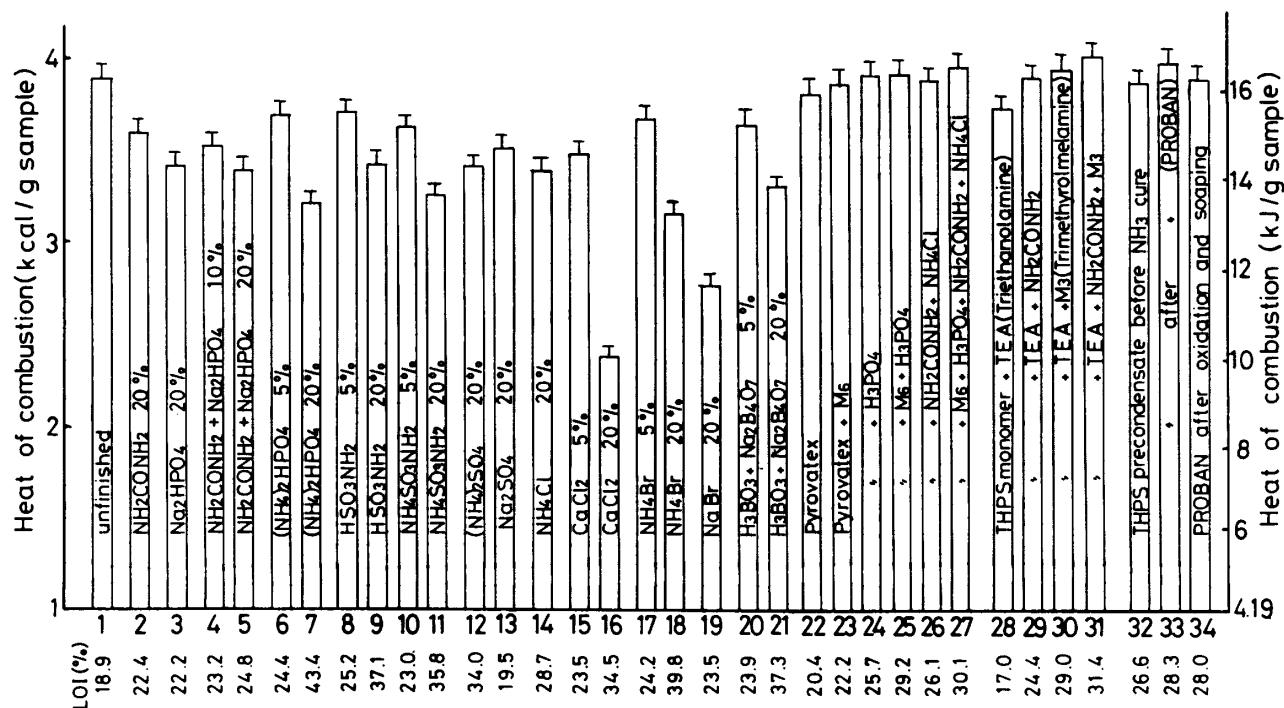


Fig. 2. Effects of different flame retardant finishes on the heat of combustion of cotton fabric. The treating materials are indicated within each bar. Numbers along abscissa show the sample numbers. LOI values are corresponded to the heat of combustion of individual samples. Abbreviations were referred to Table 1. The values were the mean $\pm$ S.D. with $n=5$.

分率が特に高い（塩化カルシウム 27%，臭化ナトリウム 19%）ため、水の蒸発による吸熱の寄与が大きいことが考えられる。

以上のように一時性防災加工試料においては、防災性能付与と燃焼熱低下の要因に共通性がみられ、難燃化すると同時に燃焼熱も低下に導く効果を示した。一方耐洗濯性防災加工においては、燃焼熱は未加工試料と同レベルか又は若干上昇する傾向がみられた。

実用性からみると、耐洗濯性防災加工試料の方が好ましいが、燃焼熱と安全性の面からみると、一時性加工試料の方が好ましい。

(2) 燃焼熱に対する綿および PET の形状と混合状態の影響

ふとんの状態で全体として燃焼熱を求める際に、同じ素材でも布、糸、わたの形状によって同じか否か、綿と PET 混合わたを用いる場合の混合状態がいかに影響するかについて検討した。Fig. 3 に示すように、わた、布、布を細かく切り刻んだもの、糸、いずれの形状のものも全く差異がみられなかった。また、綿と PET を混合する場合、混合状態を種々変えてもほとんど影響がみられなかった。この場合、綿と PET の混合試料の燃焼熱の測定値は、各単独試料の燃焼熱と混合比から算出した値

といずれも一致した。

(3) ふとんの燃焼にみられる燃焼熱の比較

既報²⁾に示した未加工わた、加工わた、未加工布、加工布を組み合わせた小型ふとんの燃焼挙動は、両者が未加工の場合はほとんど全焼し、両者を加工した場合はタバコの周辺が炭化したのみであった。また加工わた、未加工布の場合は残存率が 27% 程度であったが、未加工わた、加工布の場合は 10% 以下となった。それらの燃焼熱は Fig. 4 のように、未加工わた、未加工布の組合せの場合の発熱量が最も高く、加工わた、加工布の場合が最も低い、一方のみが加工の場合、わたの加工、未加工の燃焼熱の差が布の加工、未加工の差の 7 倍近くに及ぶため全体としての低下は加工わたを用いたものがかなり大きく、布よりもわたの加工が安全性を支配することが示された。両者を加工した場合側布から発熱はほとんどみられず全体として未加工のみの場合の 1/3 をかなり下回る結果を示した。Fig. 4 に示す結果は充てん密度が 0.04 g/cm³ の場合であるが、密度が高くなると燃焼熱も増大し、加工、未加工試料の差も大きくなってくると考えられる。

また、ふとんわたの、くん焼の場合、燃焼熱量計で測定する場合のように完全燃焼するのではなく炭化状態を

繊維品の燃焼熱からみた安全性評価と防災加工の効果

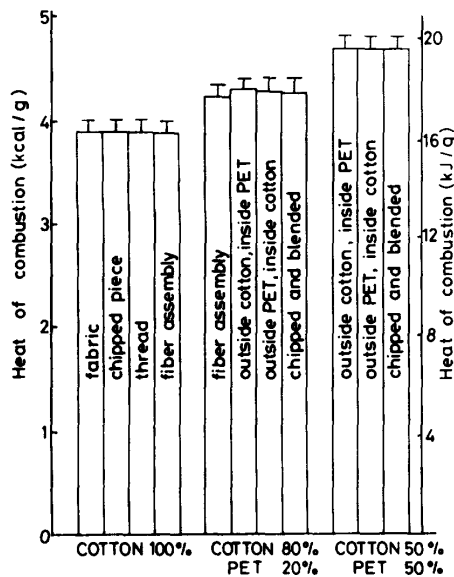


Fig. 3. Observed heat of combustion for the different shape and filling condition

Observed values of these blended materials are well agreed with those calculated from the heats of combustion and blended ratios of cotton and PET.

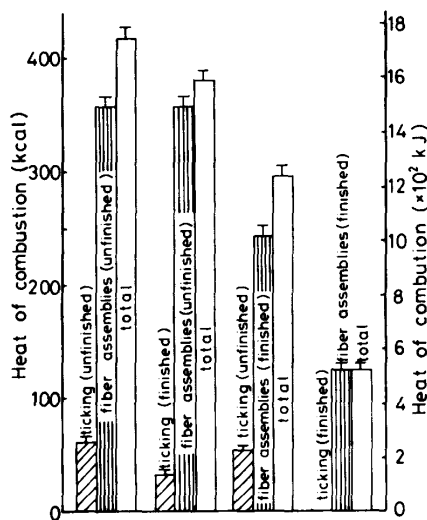


Fig. 4. The heats of combustion among miniature Futons composed of ticking and fiber assemblies with both or each of which in turn finished or not

The composition of miniature Futon was shown in the figure. Each mass of Futon was equal.

経てから灰化に至る場合が多い。そのため、種々の段階の炭化状態のものの燃焼熱も測定することを試みた。その結果は Fig. 5 に示すように加工、未加工試料にかかわらず炭化の進行に伴って燃焼熱が上昇する現象がみられた。しかし炭化物においても加工セルロースの燃焼熱の

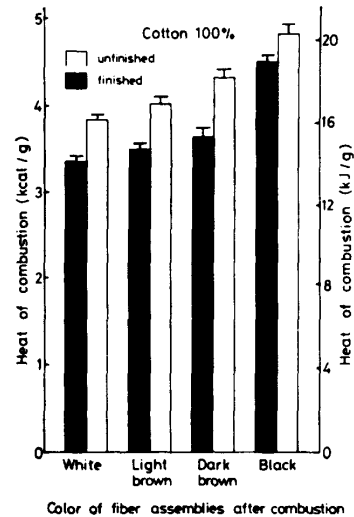


Fig. 5. Change in the heat of combustion of cotton fiber assemblies and fabric with progress of charring

方が低くとどまっていた。さらに燃焼後の残さの状態を加工、未加工試料でみると、未加工わた、未加工布はほとんど燃えつきている。それに対して加工わた、加工布は一方が未加工の場合はその影響で残存量が少なくなっているが、両者共加工試料の場合はあまり燃焼が進行しないうちに自己消火していた。未加工試料の場合は燃焼熱のより高い炭化物質を経てほとんど燃えつきていることになる。しかし Fig. 5 に示した結果は減量部分が全部未燃焼の状態から直接完全燃焼した場合の燃焼熱として算出しているため実際の場合より低い値のはずである。換言すれば、実際に未加工わた、未加工側布使用の場合はここに示す値よりかなり高いことになる。そのため未加工素材と加工素材との差はさらに大きくなり加工の効果が可能となる。

(4) 綿/PET 混合わたの燃焼熱と加工の効果

PET の燃焼熱は 5.45 kcal (22.84 kJ) 付近とセルロースのそれに比べて非常に高い。しかも熔融して皮膚に密着するため着衣着火や就寝時のふとんの燃焼などの事態を考慮すると危険性が極めて高く、最近 PET わたの使用が大幅に伸びている現状を考えると無視できない問題である。この問題は燃焼熱の低いセルロース繊維を混合することにより緩和することが考えられる。実際に、わたの燃焼消失量は PET 混合により減少することが認められている²⁾。そこで、混合わたの燃焼熱を種々の充てん密度に対して検討した。その結果は、Fig. 6 に示すように、未加工わたの場合は充てん密度の上昇に伴う燃焼消失量（燃焼前の質量－燃焼後の質量）の増加と共に

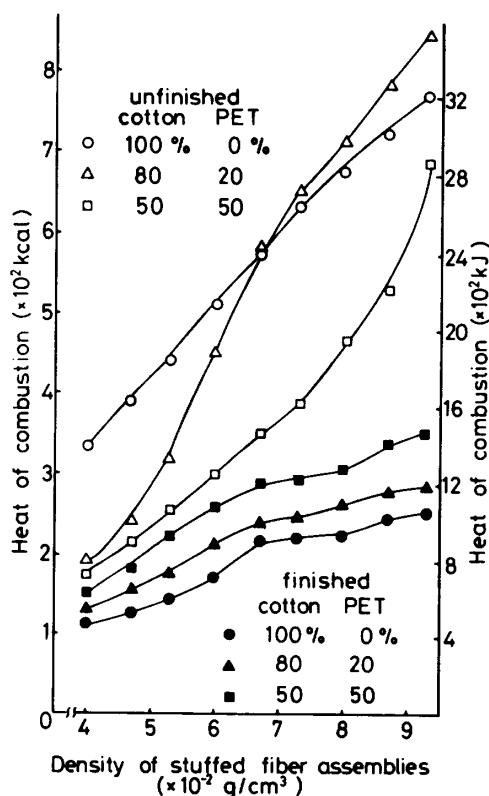


Fig. 6. Effects of blending PET with cotton fiber assemblies with and without flame retardant finish on the heat of combustion

The curves for unfinished cotton 100% and cotton 80/PET 20 blended fabric show an inversion each other (see text).

燃焼熱量も増大するのがみられた。充てん密度が低い場合は燃焼熱は PET の混合率の高いほど低いが、密度が 0.067 g/cm^3 以上になると綿 100% と PET 20% の混合わたとが逆転して後の方が上回る傾向がみられた (S. D. = 0.33, $n=6$)。これは充てん密度が低い場合は PET の影響で燃焼消失量が綿 100% よりかなり下回るが、充てん密度が高くなると両者の燃焼量が接近してくるため燃焼熱の高い PET が 20% 混入している方の燃焼熱が全体として上回ってくる。PET 50% 混合の場合は燃焼消失量がかかなり低下することから全体的に燃焼熱量も低くとどまった。一方防災加工わたでは、今回の防災加工は綿により有効であるため、加工わたの燃焼量は全体的に加工綿 100% が最少であった²⁾。そのため燃焼熱に逆転はみられずいずれも顕著な減少を示し、綿が 80% 以上のものは未加工わたの 1/3 にとどまった。

これらの結果を全体的にみると、安全性の面からは充てん密度の低いほどよく、JIS で定められた密度が大体 0.04 g/cm^3 に近いと考えられることから、この意味で

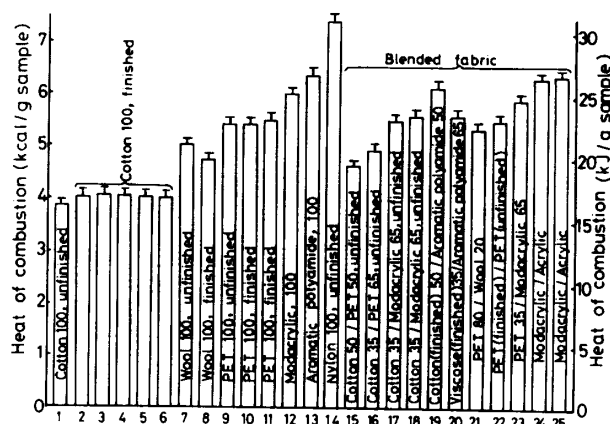


Fig. 7. Comparison of heats of combustion among different kinds of commercial fabrics and effects of flame retardant finishes on the heat of combustion

Modacrylic material used here consists of acrylonitril and vinyl (or vinylidene) chloride with the former weight fraction, 40% or more but less than 50%. Aromatic polyamide shown here is poly-metaphenylene iso-phthalamide. The numbers in each bar show the percentage of each constitutional fiber.

は JIS 規定に準ずれば安全性の面で問題が少ないことが立証された。PET 混合の効果も充てん密度が低いほど大きく、 0.04 g/cm^3 では未加工わたでも加工わたと同程度のレベルにまで燃焼熱量が減少し、綿 100% の場合の 1/2 程度にとどまった。この場合混合比が 1:1 程度が全体的見地からも最も妥当であると考えられる。

(5) 各種繊維市販布の燃焼熱と防災加工の影響

日常生活において消費者が使用する繊維製品に対する実状を把握し、安全性を評価できるようにするため、われわれはさらに種々の繊維から成る織物の燃焼熱を測定した。その代表的なものを Fig. 7 に示す。各単独繊維においてはセルロース繊維布が最も低く、防災加工綿布はいずれも若干高くなっているが、これは耐洗濯性加工布であることを示している。毛は 5 kcal/g と未加工試料は綿より 1 kcal/g 程度高いが加工布は逆に低下の傾向を示した。PET は毛より更に 0.5 kcal/g 程度高く、防災加工したものは後加工のものも練り込みのものもいずれも未加工布はほとんど差を示さなかった。アクリル系、芳香族ポリアミドはさらに 0.5 kcal/g ずつ高く、ナイロンは最高で 7.5 kcal/g とセルロースの 2 倍近くの値を示した。広く用いられているナイロン製のランジェリー、ネグリジェ、ストッキングはこの点で問題となる。混紡布では綿と PET の混紡布が最も低く、綿の混紡率の高いもの程低い。同じ綿との混紡で混紡率が同じの場合

繊維品の燃焼熱からみた安全性評価と防災加工の効果

合でもアクリルとの混紡布 (No. 17, 18) は PET との混紡布 (No. 16) より高く、芳香族ポリアミドとの混紡布ではさらに高い (No. 15 と 19 の比較)。PET の未加工、加工両者の混紡布では PET の燃焼熱が加工により変化しないため加工、未加工両繊維の混紡の影響もみられない。難燃性のアクリル系は難燃性をもたないアクリルの混紡により燃焼熱が上昇するのがみられた。

以上のように天然繊維よりも合成繊維の方が燃焼熱がかなり高いが、繊維の組成からみると炭化水素を主体として構成されるセルロースや PET よりも含チッ素繊維の毛はセルロースより、アクリル系 (カネカロン®)、ポリアミド系 {アラミド (ポリメタフェニレンイソフタルアミド)} は PET よりそれぞれ高い値を示す。しかしこれらの含チッ素繊維はいずれも難燃性が付与されることにより燃焼熱が低下する傾向を示し、これによっても防災加工の効果と必要性が明らかにされた。セルロース繊維は燃焼熱の面からは最も低く安全性の面では他の繊維より好ましいが、極めて易燃性であるため燃焼量が多くなる。燃焼熱量は燃焼量に比例するため易燃性繊維では燃焼消費量を抑制する必要性が生じる。燃焼熱の低いセルロース繊維の燃焼消費量を減少させることができれば最も安全性が確保できることになる。この意味からも防災加工による繊維の難燃化による燃焼消費量の抑制の必要性が裏付けられた。

4. 要 約

人間生活の安全性と確保するため、易燃性物質の難燃化は重要な要素であるが、我々の生活環境を取り巻く有機物は燃焼することが避けられないことから、燃焼時の発熱量も安全性の尺度となり得る。

そこで、衣服、寝具素材を対象としてそれらの燃焼熱とそれらに対する防災加工の効果について検討し、LOI 値との対応において考察し、次の結果を得た。

(1) セルロースの燃焼熱に対する防災加工の影響は、一時性の無機化合物を用いた場合、燃焼熱は減少し、LOI 値が高く防災性能を有する試料の低下が特に大きかった。

特にアンモニア、ハロゲンガスを発生する試料、水分率の多い試料での低下が目立った。反対に有機性の耐洗濯性防災加工では上昇する傾向が示された。

(2) 実物の 1/100 の小型ふとんによる実験結果から側布、わた両者とも未加工の場合に比べて両者共防災加工試料の場合は燃焼熱が 1/3 以下に大きく低下した。一方のみが加工試料の場合は側布のみの難燃化よりわたを加工した場合の方が効果的であることが示された。

(3) 綿に PET を混合する効果は両者を 1:1 の比率に混合するのが妥当であり PET の混合率が 20% 以下になると充てん密度が高い場合逆効果がみられた。混合わたの加工の効果は充てん密度が高いほど大きく表れた。

(4) 汎用されている市販布の燃焼熱を検討した結果、合成繊維より天然繊維の方が燃焼熱が低い、全体的に含チッ素繊維が炭化水素のみの繊維より高い値を示した。しかしそれらは加工により難燃性が付与されると低下する傾向を示した。

(5) 易燃性繊維製品の燃焼時の発熱量を防災加工で低下させることにより安全性が高まることが言及された。

引 用 文 献

- 1) 東京都生活文化局：衣料の難燃化に関する答申 (1988)
- 2) 東京消防庁：火災統計 (1982~1986)
- 3) 中西茂子，大河内文子：家政誌，**41**，1179 (1990)
- 4) 中西茂子，大河内文子：家政誌，**42**，451 (1991)
- 5) 中西茂子，大河内文子：家政誌，**43**，285 (1992)
- 6) 中西茂子，青木千賀子：家政誌，**42**，67 (1991)
- 7) 中西茂子，大河内文子：家政誌，**43**，129 (1992)
- 8) 中西茂子，大河内文子：家政誌，**43**，121 (1992)