

大島紬の燃焼性の研究 — 燃焼熱と難燃機構 —

Flammability of Oshima-Tsumugi — Heat of Combustion and Mechanism of Flame-Retardation —

石橋 博・濱崎 洋子

Hiroshi ISHIBASHI · Yoko HAMASAKI

(Received September 16, 1986)

Summary

Flammability of the Oshima-Tsumugi fabrics has been studied by static oxygen bomb calorimetry. The amount of heat evolved when these fabrics are burned in the open atmosphere has been determined indirectly using calculations based on Hess' law of summation.

The heat of combustion of the silk was reduced from 3870 cal/g to 2470 ~ 2830 cal/g by the mud-mordanting.

Fe salt as a mordant, combined with the silk in the mud mordanting, seems to be capable of catalyzing the silk decomposition and increasing the amount of char residue. Thus the effect of Fe salt is to decrease the amount of flammable gases produced by the pyrolyzing silk.

Since the heat evolution is not sufficient to sustain the silk pyrolysis reaction, the mud-dyed Oshima-Tsumugi fabrics are high self-extinguishing.

1. 緒 言

古い伝統と歴史をもつ泥染大島紬は、炎に接しても燃え広がらず、また溶融もせず、炭化するだけで、厳しい垂直法の燃焼性試験にも合格するなど、非常に難燃性に優れている¹⁾。前報¹⁾では、泥染大島紬についての原子吸光分析、熱分析ならびに走査型電子顕微鏡観察などの結果から、泥染大島紬の難燃性はその泥染め工程で絹繊維に結合または付着する鉄、カルシウムなどに起因するもので、特に鉄塩類は加熱に際して繊維の炭化を促進し、難燃化に寄与しているものと推察した。

本報では、大島紬の燃焼熱を測定し、前報の結果とも併せ、泥染大島紬の難燃機構について検討を行う。

繊維のような高分子物質の燃焼プロセスは、基本的にサイクルを形成する。すなわち、高分子物質は熱エネルギーを受けて分解し、可燃性の気体を生成し、これが空気と混合して可燃性混合気を形成し、発火源によって燃焼を起こす。この燃焼に伴う化学反応で発生する熱エネルギー(燃焼熱)は、さらに、未燃焼部分を加熱するという繰り返しで燃焼が継続する。燃焼熱が小さいと、火源に接している間はその熱量で燃焼を続けるが、火源を遠ざけると燃焼を継続できず、消火(自己消火)する。このようなことから、燃焼熱は、その物質が自己消火性を示すかどうかを決定するもっとも重要な要因である。

織物が大気中で燃焼するとき発生する熱量を直接測定することは困難である。ここでは、ボンブ熱量計を用いて、大島紬およびその大気中における燃焼で生成する炭化残渣(char)の完全燃焼時の燃焼熱を測定し、Hessの法則に基づく、Yeh, Bosticらの方法により大気中での大島紬の燃焼熱を求めた。

2. 実験方法

2.1 試験試料

試験試料は第1表に示したとおりである。いずれも、30℃の温水で十分に湯通しを行った。

第1表 大島紬試料

試料番号	試料生地	目付 (g/m ²)	厚さ (mm)	密度(本/2.54cm)		元素分析結果(%) ¹⁾			
				たて糸数	よこ糸数	Fe	Ca	Al	Si
0-D-1	泥染大島紬 市販品	109	0.19	83	68	0.91	0.63	0.08	0.07
0-D-2	泥染大島紬 試作品	97	0.18	84	72	2.04	1.17	0.16	0.22
0-D-3	泥染大島紬 市販品	115	0.29	84	59	0.86	0.27	0.01	0.01
0-D-4	泥染大島紬 試作品	99	0.17	84	70	1.29	0.12	0.14	0.19
0-D-5	泥染大島紬* 市販品	98	0.24	81	66	2.37	0.43	0.03	0.04
0-K-1	化染大島紬 試作品	103	0.16	84	74	0.01	0.02	—	—
0-K-2	化染大島紬 試作品	103	0.19	87	77	0.01	—	—	—
0-A-1	藍染大島紬 試作品	96	0.15	84	76	0.01	0.10	—	—
0-W-1	未染色大島紬 試作品	97	0.17	82	73	0.00	0.01	0.00	0.01

注 試作品はいずれも鹿児島県大島紬技術指導センターで試作したもの。

* シャリンバイー泥染色ではなく、カッチー硫酸第一鉄染色によるもの。

2.2 大気中の燃焼

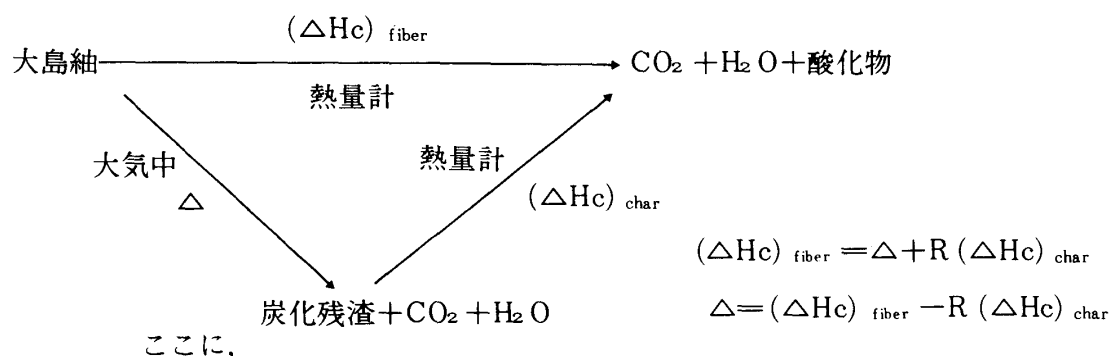
大島紬試料は、2×5cmの大きさに切り、その約2gを精秤する。その1枚ずつを細い針金に吊りし、ブンゼンバーナーで加熱を繰り返し、全焼させる。それらの炭化残渣を集めて重量を精秤し、炭化残渣収率を求める。また、炭化残渣は、燃焼熱測定のため、40メッシュ程度の粉末にする。

2.3 燃焼熱の測定

燃焼熱は、島津燃研式自動ボンブ熱量計CA-3Pを使用して測定した。

大島紬またはその炭化残渣を約0.5g精秤し、雁皮紙で包み、ボンブ熱量計内に挿入して燃焼熱を測定する。測定は各3回行う。

大島紬の大気中の燃焼熱は、Hessの法則に基づくYeh, Bosticらの方法により、次式により求めた。



- ここに、
- (ΔHc)_{fiber} : ボンブ熱量計による繊維の燃焼熱 (cal/g)
 - (ΔHc)_{char} : ボンブ熱量計による炭化残渣の燃焼熱 (cal/g)
 - Δ : 大気中における繊維の燃焼熱 (cal/g)
 - R : 大気中における燃焼の結果生じた炭化残渣の収率 (重量分率)

第2表 大島紬の燃焼熱測定結果

試料番号	試料生地	$-(\Delta Hc)_{fiber}$ (cal/g)	R	$-(\Delta Hc)_{char}$ (cal/g)	$-\Delta$ (cal/g)
0-D-1	泥染大島紬	4,780	0.359	5,420	2,830
0-D-2	泥染大島紬	4,550	0.405	4,960	2,540
0-D-3	泥染大島紬	4,930	0.395	5,650	2,700
0-D-4	泥染大島紬	4,750	0.419	5,440	2,470
0-D-5	泥染大島紬	4,770	0.362	5,380	2,820
0-K-1	化染大島紬	4,970	0.290	5,620	3,340
0-K-2	化染大島紬	4,970	0.231	6,030	3,580
0-A-1	藍染大島紬	5,050	0.239	5,780	3,670
0-W-1	未染色大島紬	4,990	0.210	5,340	3,870
参考 ⁴⁾	綿	3,924	0.006	1,040	3,918
	ウール	4,576	0.186	5,981	3,464
	レーヨン	3,768	0.032	4,631	3,620
	FRレーヨン	3,976	0.216	5,304	2,830
	アクリル	7,189	0.256	6,609	5,497
	ポリエステル	5,162	0.074	6,559	4,677
	ナイロン6	7,343	0.010		(7,343)

3. 実験結果および考察

燃焼熱の測定結果を第2表に示した。未染色大島紬すなわち絹織物を大気中で燃焼させた時の燃焼熱 ($-\Delta$) は3,870cal/gである。この値は、難燃性繊維であるウールの燃焼熱の値3,460cal/gに近似しており、易燃性のアクリル (5,500cal/g) や可燃性のポリエステル (4,680cal/g) などと比較して小さい。すなわち、絹織物は、燃焼熱の面から見ても燃えにくい。

泥染大島紬の大気中での燃焼熱 ($-\Delta$) は、2,470~2,830cal/gである。これは、未染色の場合に比べて、約1,000~1,400cal/gも小さく、約3分の2の値である。

前報における熱分析 (TG) の結果においても、また、第2表の炭化残渣収率を見ても、泥染大島紬はかなりの残渣を残す。炭化残渣収率は、未染色大島紬が0.210であるのに対し、泥染大島紬は約0.36~0.42で、未染色の場合の約2倍である。化染大島紬や藍染大島紬の場合は、未染色に比べて余り変化ない。泥染大島紬の大気中での燃焼熱が小さいのは炭化残渣が多いためである。

大気中での燃焼熱が小さいと、前述したように、燃焼の継続が困難になり、自己消火性を示すことになる。泥染大島紬の自己消火性 (難燃性) は、この大気中の燃焼熱が小さいことに原因していると考えられる。

セルロース系繊維の難燃化には有機リン化合物が防炎剤として用いられることが多い。その難燃化機構は、加熱時にエステル化による脱水反応が起こり、炭化が促進され、可燃性揮発成分の減少をきたすことによると考えられている。普通レーヨンは炭化残渣収率が0.032、大気中の燃焼熱が3,620cal/gであるのに対し、難燃レーヨンはそれぞれ0.216および2,830cal/gである。レーヨンの難燃化機構は、燃焼熱の減少からも裏付けられるものである。

大島紬の燃焼性試験の結果は第3表のとおりである。この表からも明らかのように、泥染大島紬は自己消火性で、難燃性に優れている。この泥染大島紬の難燃機構についても、炭化促進の化学反応は別として、レーヨンの難燃化機構と同様なことが言えるであろう。

繊維のような可燃性固体の燃焼は分解燃焼で、熱分解で可燃性ガスが発生し、これに点火して燃焼が起きる。これまでに明らかにしてきたように、¹⁾泥染大島紬は、泥染め工程で絹繊維に結合する鉄塩により、加熱時に炭化が促進され、多量の炭化残渣を生成する。そのため、可燃性揮発成分の発生が減少し、燃焼は抑制される。さらに、この可燃性ガス発生量の減少が、そのガスの燃焼により発生する熱量をも減少させる。絹繊維自体、燃焼熱は大きい方ではない上に、泥染大島紬ではさらにそれが1,000~1,400cal/gも減少することから、泥染大島紬の燃焼の継続は一層困難となり燃焼を停止するものと考えられる。

第3表 大島紬の燃焼性試験結果総括¹⁾

試料番号	試料生地	FF 3-71法 平均炭化長 (cm)	JIS A-4法 平均炭化長 (cm)	マッシュルーム法		酸素指数
				着火時間 (s)	熱伝達速度 (J/cm ² ·s)	
0-D-1	泥染大島紬	8.4	9.5	着火せず	(0.04)**	28.5
0-D-2	泥染大島紬	10.3	10.6	着火せず	(0.04)	28.3
0-D-3	泥染大島紬	7.3	10.2	着火せず	(0.08)	27.4
0-D-4	泥染大島紬	8.8	10.5	着火せず	(0.06)	27.2
0-D-5	泥染大島紬	21.0(9.2)*	15.0(10.2)*	着火せず	(0.08)	(25.0)***
0-K-1	化染大島紬	全焼	全焼	着火せず	(0.04)	27.0
0-K-2	化染大島紬	全焼	全焼	着火せず	(0.05)	26.8
0-A-1	藍染大島紬	全焼	全焼	1.9	0.55	26.5
0-W-1	未染色大島紬	全焼	全焼	1.9	0.45	26.5

* () 内は、無炎燃焼による炭化長を含まない。

** 熱伝達速度の () 内は、12秒接炎中の値。

*** 無炎燃焼性のため、消炎・発火を繰り返し、正確な測定が困難。

また前報で述べたように、泥染大島紬には絹繊維特有の発泡燃焼が見られず、織物の形態を保ったまま炭化する。これは、燃焼表面積の拡大を阻害し、燃焼部分への酸素の拡散・供給を遅らせ、燃焼を抑制することになる。

このように、泥染大島紬は、燃焼の三要素すなわち可燃物・熱・酸素のいずれの要素から見ても、燃焼が抑制されることが明らかである。これらが総合され、泥染大島紬は自己消火性で、高い難燃性を示すものと考えられる。

なお、本来の泥染めではないカッチー硫酸第一鉄で染色した大島紬(0-D-5)も純粋な泥染大島紬(0-D-2, 0-D-4)とほぼ同じような傾向を示すことから、泥染大島紬の難燃化の主役は鉄塩にあると推察される。泥染めによる粘土鉱物やタンニン酸カルシウムなどの表面沈着物の被覆効果は付随的なものとみられる。しかしながら、カッチー硫酸第一鉄で染色した大島紬の燃焼で生じる炭化残渣は非常に無炎燃焼を起こしやすい。純粋な泥染大島紬もその傾向にあるが、前者程に顕著ではない。このようなことから、泥染め工程で結合する鉄塩以外の種々の金属塩類等が無炎燃焼を抑制していることも考えられる。

4. 総 括

大島紬の燃焼熱を測定し、前報の結果とも併せ、泥染大島紬の難燃機構について考察した。泥染大島紬の大気中での燃焼熱は2,470~2,830cal/gで、未染色物の値3,870cal/gに比べて

1,000~1,400cal/g小さい。

泥染大島紬の難燃機構は、主として次のように考えられる。すなわち、泥染め工程で絹繊維に結合する鉄塩は、加熱による絹の熱分解に際して炭化促進触媒として作用し、燃焼による炭化残渣を増加する。その結果として、可燃性揮発成分が減少し、燃焼が抑制される。さらには可燃性揮発成分の減少でその燃焼熱の減少をきたし、燃焼により発生する熱量が絹繊維の熱分解反応を維持していくには不十分となり、泥染大島紬は燃焼の継続が困難で、消火(自己消火)するものと推察した。

付記：本研究にご協力いただいた鹿児島県工業試験場ならびに鹿児島県大島紬技術指導センターに深く感謝します。

なお、本研究は本学地域研究所より研究補助を受けた。

文 献

- 1) 石橋 博, 鹿児島県立短期大学紀要, 自然科学篇, No.36, 1 (1985)
- 2) K.Yeh, R.H.Barker, Textile Res.J., Vol.41, 932 (1971)
- 3) J.E.Bostic, K.Yeh, R.H.Barker, J.Appl.Polymer Sci., Vol.17, 471 (1973)
- 4) 石橋 博, 清水 堆右, 大阪府立繊維技術研究所研究報告, No. 8, 59 (1975)