

最近の防災カーテンの長期使用による防災性能への影響 (第3報)

Study of the Weathering Effects on the Flame Retardant Performance of Curtains(Series 3)

古河大直*

荻野恭久*

概 要

本実験は、昨年度実施した人工的に促進劣化させた場合に防災性能への影響が確認された素材(第2報)について、その劣化の要因解明と実環境との相関性、また、難燃剤の分析方法について検討を行った。

供試体は、綿及びポリエステル100%のものを用いて、これらの供試体を耐候性試験機の紫外線照射時間を変えた場合、実際に太陽光に晒した場合、熱のみを与えた場合の3通りについて実験を行い、その結果は次のとおりであった。

- 1 素材が綿のものは、熱のみや紫外線のみ照射、また、太陽光に晒したいずれの供試体においてもこれらに起因する影響はほとんど認められなかった。しかし、紫外線照射した供試体は、照射後に洗濯したところ難燃剤の量が減少することが確認された。
- 2 素材がポリエステルのものは、熱のみや太陽光に晒した供試体は影響が認められなかったが、紫外線を照射した供試体は、ほそほそとではあるが、燃焼の継続が認められた。

今回の実験により、綿については難燃剤のリンの含有量と熱重量との相関が認められることから、示差熱分析が防災性能への影響を確認する有効な方法であることが確認された。しかし、ポリエステルについては、難燃剤として使われている臭素化合物の定量が困難だったことから、確定することはできなかった。

本実験は、時間と設備の関係から数多くある防災カーテンのごく一部しか実験を行えなかった。従って、今後も機会をとらえて実験を進めていく必要がある。

This experiment was to analyze the factors of weathering effects, the relation between the test data and the one in real environment, and analysis method of flame retardant performance.

Samples from cotton and polyester curtains were used in the tests.

We tested the samples in 3 ways ; ① We put the samples in the weather proofing experimental equipment, changing exposing time of ultraviolet rays, ② We just heated the samples, ③ We exposed the samples to sun's ray.

- 1 This result showed that, cotton received almost no effects.

But, the cotton, after we washed showed the decrease in fire resistiveness.

- 2 Polyester, which was irradiated by ultraviolet rays, burned slowly.

A differential thermal analysis is a good method to measure a deterioration of a flame retardant performance of cotton.

However, we were not able to determine the fixed quantity of a fire resistive agent on polyester sample.

These findings have to be reinforced from now on about many materials also.

1 はじめに

防災対象物品は、消防法により防災防火対象物として指定された用途や建物に使用されている。しかし、最近では、社会福祉施設や一般家庭に対しても、防災対象物品に限らず防災製品である衣類や家具類等を普及するための指導が行われている。

これらの防災製品等についても、科学技術の日進月歩に伴い、素材や難燃剤など、多種多様に改良、開発され、耐久性も優れ、普及要件を満たすものが多数出回っている状況にある。

これらの最近の防災製品について、経年劣化等の研究例が少ないことから、防災性能評価等の実験を平成5年度から3ヵ年にわたって実施した。

平成7年度は、素材を綿100%とポリエステル100%に限定し、紫外線照射、熱及び太陽光に晒し、これらの各

*第二研究室

条件下での防災カーテンへの影響について、燃焼試験及び分析試験等を行い、防災性能の劣化を判定する方法についての検討を行った。

2 実験内容

(1) 供試体

綿（朱子織、280g/m²）100%（以下「綿」という）とポリエステル（変り織、240g/m²）100%（以下「ポリエステル」という）のものを縦60cm、横40cmとし、表1に示す環境条件に区分して供試体とした。

表1 供試体一覧

供試体	環境条件
No.1	綿 新品
No.2	綿 紫外線 500kJ/m ²
No.3	綿 紫外線1,000kJ/m ²
No.4	綿 紫外線1,500kJ/m ²
No.5	綿 紫外線1,500kJ/m ² （1回洗濯）
※No.6	綿 紫外線1,500kJ/m ² （明暗法）
No.7	綿 90℃加熱
No.8	綿 太陽光（推定照射量750MJ/m ² ）
※No.9	綿 洗濯30回
No.10	ポリエステル 新品
No.11	ポリエステル 紫外線 500kJ/m ²
No.12	ポリエステル 紫外線1,000kJ/m ²
No.13	ポリエステル 紫外線1,500kJ/m ²
※No.14	ポリエステル 紫外線1,500kJ/m ² （明暗法）
No.15	ポリエステル 90℃加熱
No.16	ポリエステル 太陽光（推定照射量750MJ/m ² ）
※No.17	ポリエステル 洗濯30回

※ 昨年試験を実施したもの

(2) 実験装置

ア 紫外線照射は、JIS B 7754に規定するキセノンアークランプ式耐候性試験機（以下「ウェザオメータ」という）を使用した。

なお、キセノンランプバーナーのフィルターは、内側、外側ともにボロシリケートガラスを使用し、

放射照度は、340nmにおいて0.35kw/m²とした。

イ 加熱環境は、熱風循環式乾燥機を使用した。

ウ 燃焼試験は、消防法に定める45°法試験装置を使用した。

エ 分析試験は、次の3種類の分析装置を使用した。

(ア) 示差熱分析装置

(イ) ICP発光分光分析装置（以下「ICP」という）

(ウ) イオンクロマトグラフ

(3) 実験方法

ア 供試体の環境条件

(ア) 紫外線による放射ばく露

2種類の供試体をウェザオメータ内の試料ラックに取り付け、紫外線照射はブラックパネル温度83°C±3°Cで行ない、試験槽内の温湿度は、60°C、54%とした。また、加湿に使用する水は、イオン交換水を用いた。

供試体の放射ばく露量は、合計約500kJ/m²、約1000kJ/m²、及び1500kJ/m²の3通りとした。

(イ) 太陽光による照射

分析実験室南面窓際に、約半年間吊り下げ太陽光（推定照射量750MJ/m²）に晒した（以下綿を「実環境綿」といい、ポリエステルの「実環境ポリエステル」という）。

(ウ) 乾燥機による加熱

加熱は、熱風循環式乾燥機の温度を90°C±2°Cに設定し、50日間加熱乾燥させた（以下綿を「加熱綿」といい、ポリエステルの「加熱ポリエステル」という）。

イ 試験内容

(ア) 燃焼試験

45°法による燃焼試験において残炎時間、残じん時間及び炭化面積を測定し防災性能の低下を試験した。

(イ) 示差熱分析装置による温度特性の分析

示差熱分析装置（セイコー電子工業製TG/DTA 320型）により、各供試体の試料8mg～9mgを空気流量300ml/min、昇温速度20°C/minにて分析した。

(ウ) 防災薬剤の定量分析

a 綿の難燃剤（リン）の定量

各供試体0.1gを1mlの硫酸に溶解し、ICP（セイコー電子工業製SPS 4000型）によりリンを定量した。

bポリエステルの難燃剤（臭素）の定量

各環境条件下の供試体をガラス燃焼管に約1g採取し、当該供試体を燃焼させ、吸収液（10ml過酸化水素水溶液）に燃焼生成ガスを吸収させイオンクロマトグラフ（Shodex製I-524Aカラム及びCD-4検出器）により臭素を定量した。

表2 45°法防炎性試験結果

(1) 燃焼試験

ア 綿

昨年の結果から、紫外線や温湿度など何らかの影響により、防炎薬剤の難燃性の低下あるいは薬剤付着量の低下など燃焼を抑制できなくなるものと考え、今回は紫外線照射による放射ばくろ露量を変えたもの、温度のみとしたものなどについて、45°法で燃焼試験を実施した。

なお、接炎箇所は、適宜な位置6箇所について行い、各供試体の燃焼結果の一例を写真1から3に示す。

綿では、紫外線のみの場合には影響が認められず、また、加熱綿についても熱による防炎性能の低下は認められなかった。新品の供試体とほぼ同じ程度の炭化面積であった。

実環境綿は、新品と比較すると、わずかではあるが、燃焼が拡大し、炭化面積が増加する傾向が認められた。これは、表2でも判る。

しかし、綿の供試体は、いずれも消防法で定める防炎性能基準を満たしており、防炎性能そのものの効果は失われていない。また、紫外線及び温湿度の両要素による条件下では影響を受けたが、紫外線のみ影響あるいは熱のみ影響には、防炎性能の低下は認められなかった。

従って、綿の防炎性能は、単一的な要因で低下するのではなく、紫外線や高温多湿などの複合的な要因により低下するものと考えられる。しかし、防炎性能の低下の程度は、実環境における半年間の実験では、新品とほとんど差異がなく、相関に関する説明には至らなかった。

イ ポリエステル

ポリエステルも綿と同様に、紫外線照射による放射ばくろ露量を変えた供試体について燃焼試験を行った。

なお、接炎箇所は、綿同様、適宜な位置6箇所について行い、各供試体の燃焼結果の一例を写真4及び5に示す。

それぞれの炭化面積のバラツキは認められるものの、燃焼状況は、類似した燃焼のしかたで、接炎後、溶融した部分に着炎し、更に溶融させ着炎する燃焼継続を繰り返す状況であった。

このうち、紫外線のみ放射ばくろ露した供試体は、燃焼を継続し、試験体支持枠まで到達する状況であった。

加熱ポリエステル及び実環境ポリエステルは、新

供試体	炭化面積 (cm ²)							
	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	平均値	最大値
No.1	12.7	12.9	9.9	11.8	12.5	12.3	12.02	12.5
No.2	18.3	16.9	16.6	17.7	15.5	21.6	17.77	21.6
No.3	19.7	16.3	17.9	17.7	16.4	16.9	17.48	19.7
No.4	18.7	18.2	15.5	17.8	14.6	19.7	17.42	19.7
※No.6	∞	21.1	22.5	∞	23.0	151.7	∞	∞
No.7	11.2	13.1	13.6	9.9	10.1	11.8	11.62	13.6
No.8	17.6	13.2	21.4	23.2	20.2	19.5	19.18	23.2
※No.9	36.0	33.0	34.7	35.5	34.2	34.5	35.47	38.7
No.10	4.1	6.9	6.2	4.2	5.6	4.4	5.23	6.9
No.11	20.9	4.0	∞	∞	∞	∞	∞	∞
No.12	22.9	18.7	∞	8.8	4.8	27.1	∞	∞
No.13	59.4	4.3	32.2	∞	∞	∞	∞	∞
※No.14	19.3	36.4	∞	19.7	35.0	24.8	∞	∞
No.15	24.3	4.2	4.7	4.4	4.3	4.7	7.77	24.3
No.16	4.9	3.8	4.6	4.4	4.4	3.5	4.27	4.9
※No.17	11.1	5.0	8.2	4.3	11.9	9.9	8.40	11.9

注) ∞は、消防法で定める基準値(炭化面積30cm²)を超えたもの



写真1 供試体No.1

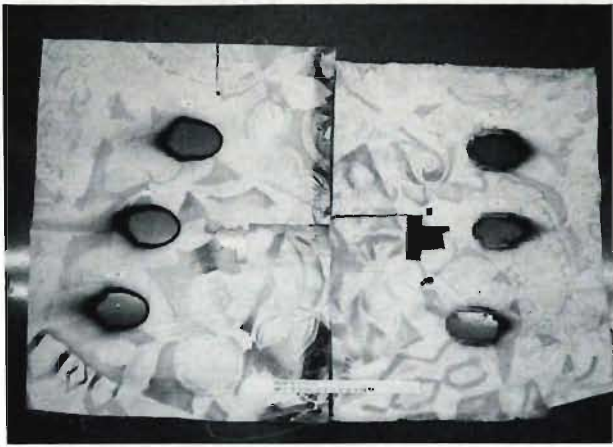


写真2 供試体 No.4

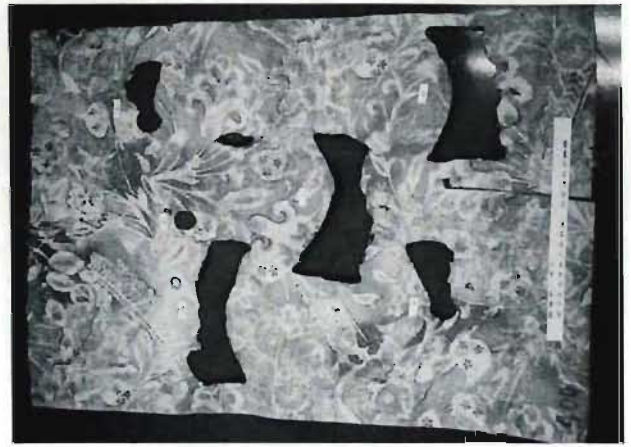


写真4 供試体 No.11



写真3 供試体 No.8



写真5 供試体 No.16

品とほぼ同じ燃焼状況であり、炭化面積についても同程度であり変化は見られなかった。

従って、ポリエステルは、単一的な要因である紫外線のみでも防炎性能が低下することが明らかとなった。しかしながら、綿と同様、実環境における半年間の実験では、新品とほとんど差異がなく、相関の解明には至らなかった。

なお、炭化面積のバラツキについては、紫外線照射が均一でないために生じたのか、燃焼の継続が不安定なために生じたのか明確にはならなかった。

(2) 示差熱分析

示差熱分析による解析結果を表3及び4に、また、各環境条件下の違いによる熱重量曲線及び示差熱曲線の比較図の一例を図1～図4に示す。

ア 綿は、熱重量曲線及び示差熱曲線の比較図から、紫外線照射、加熱綿及び実環境綿とも影響を受けたと認められる変化はなかった。

しかし、放射ばく露量1500kJ/m²の紫外線照射した供試体を洗濯したところ、放射ばく露量1500kJ/

m²の明暗法で試験した供試体の示差熱曲線に近似する傾向が認められた。

なお、放射ばく露量1500kJ/m²の紫外線照射し洗濯をした供試体は、既に燃焼試験を行った後なので、燃焼性状の確認はできなかった。

イ ポリエステルは、図3及び表5でも判るように示差熱曲線ではウェザオメータの紫外線照射による影響が認められたものの、熱重量曲線では、それほど明確な差は認められなかった。

ただし、紫外線照射量と燃焼試験結果及び示差熱曲線の発熱によるピーク面積とに相関は認められなかった。

(3) 難燃剤の定量分析結果

ア 綿に含有しているリン

ICPによる難燃剤(リン)の定量分析を行った。その結果を表5に示す。

この表5及び図5からも明らかなように、供試体No.5と供試体※No.6は、リンの含有量が低下していることが確認される。

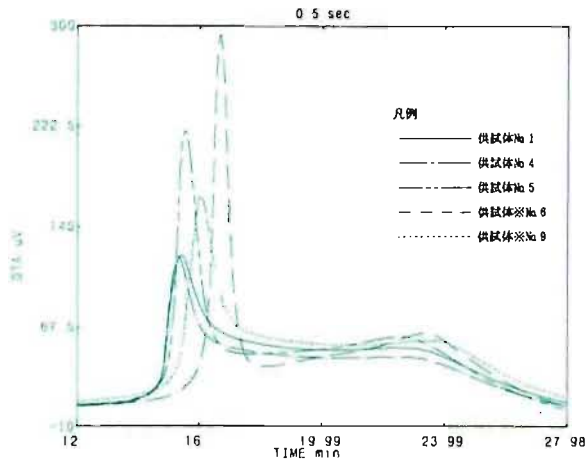


図1 供試体No.1から9までの示差熱曲線比較図

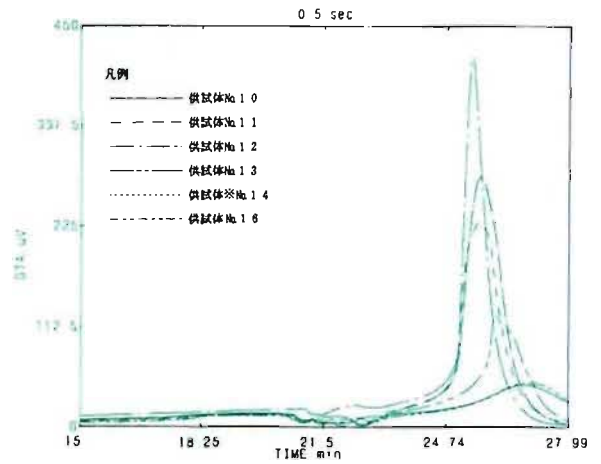


図3 供試体No.10から17までの示差熱曲線比較図

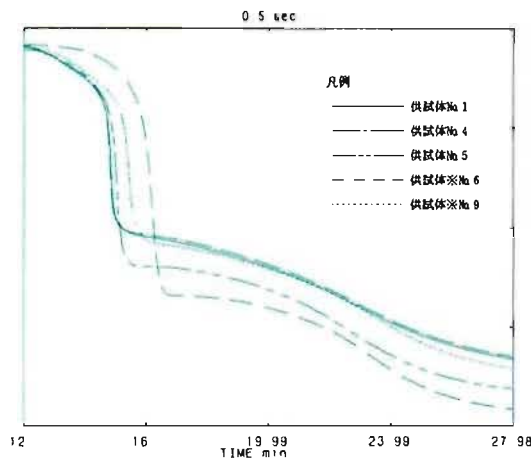


図2 供試体No.1から9までの熱重量曲線比較図

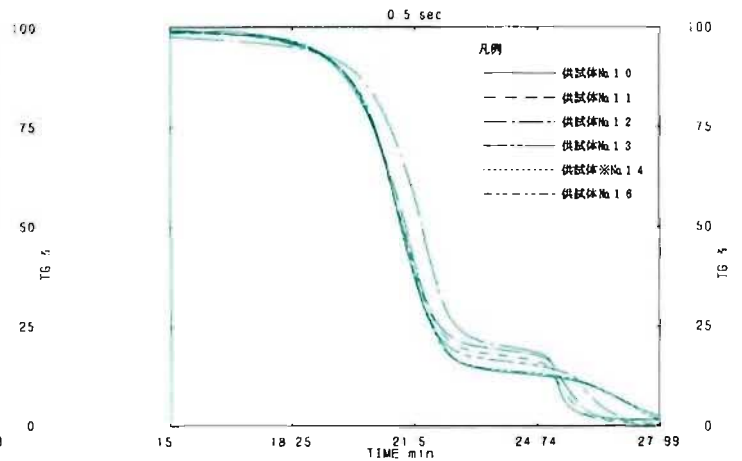


図4 供試体No.10から17までの熱重量曲線比較図

表3 示差熱分析による綿の解析結果

供試体	綿の解析項目			
	分解温度 (℃)	第一段残さ率 (%)	発熱温度 (℃)	最終残さ率 (%)
No.1	298.1	49.5	311.5	16.6
No.2	302.3	47.9	306.2	16.5
No.3	309.5	49.4	309.5	17.1
No.4	300.2	49.8	308.1	17.2
No.5	306.1	40.7	321.9	9.2
※No.6	314.2	33.2	337.7	4.3
No.7	297.7	49.9	304.9	15.6
No.8	302.2	48.0	307.6	16.5
※No.9	301.5	46.9	310.3	14.3

表4 示差熱分析によるポリエステル解析結果

供試体	ポリエステルの解析項目					
	第一段分解 温度(℃)	第一段残 さ率(%)	第二段分解 温度(℃)	発熱温度 (℃)	最終残さ 率(%)	発熱によるピーク 面積 (uV·S/mg)
No.10	413.5	15.3	554.9	539.7	2.2	-267*
No.11	412.8	20.0	539.7	540.9	0.6	-1.596*
No.12	412.0	20.9	524.5	542.5	1.3	-1.970*
No.13	414.4	18.1	552.1	556.0	0	-918*
※No.14	413.9	22.1	531.0	531.0	1.5	-2.060*
No.15	414.4	19.2	560.5	549.4	0	-1.206*
No.16	413.2	15.9	556.4	537.9	1.6	-255*
※No.17	419.2	14.2	558.6	536.6	0.8	-347*

注) *印の値は、熱重量に対する単位質量当りの電圧時間面積に換算したものである。

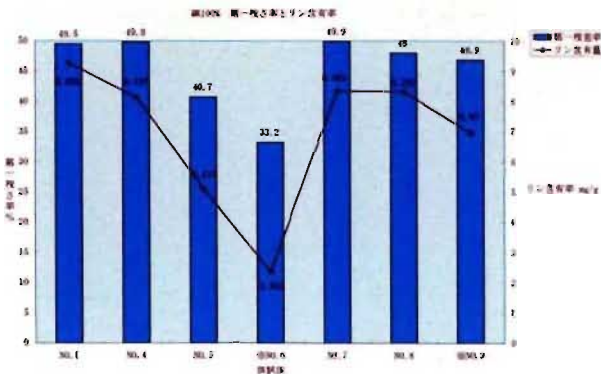


図5 第一残さ率とリンの含有率の相関図

表5 難燃剤の定量分析結果

供試体	綿に含浸している難燃剤 (リン)の定量[mg/g] (試料量0.1g/mL)	供試体	ポリエステルに含浸している難燃剤(臭素)の定量 [ppm] (試料量1g)
No. 1	9.276	No. 10	4.331
No. 4	8.137	No. 13	3.498
No. 5	5.114	※No. 14	5.915
※No. 6	2.363	No. 15	5.639
No. 7	8.353	No. 16	—
No. 8	8.325	※No. 17	4.910
※No. 9	6.970		

このことは、綿は、紫外線照射後の洗濯あるいは過酷な環境である高湿度の条件下では素材に含有しているリンが剥離若しくは流されてしまうのではないかと考えられる。

イ ポリエステルに使用されている臭素化合物

綿と同様に硫酸により溶解させ、臭素イオンの直接分析を試みたが測定できなかった。そこで、供試体を加熱分解させ、過酸化水素水溶液に吸収する方法を用いて臭素の定量を行った。

イオンクロマトグラフによる臭素の定量分析結果を表5に示す。

この表5及び2を比較すると、燃焼試験結果と臭素の定量値の傾向が一致しておらず、燃焼吸収による間接法では、紫外線の影響による微量な差の定量分析には至らず、防災性能の低下などのわずかな差を判定するのに、この方法では、困難であることが確認された。

以上の結果から、防災性能の低下は、単一要因で起きる場合や、複合して起きることも判り、これらは、素材により異なってくるのが改めて確認された。

防災性能の判定は、素材にもよるが、示差熱分析及び含有する難燃剤の定量を行うことにより可能であることが確認された。従って、わずかな試験片でも防災性能の有無を判定できるものと考えられる。

なお、その後の調査により、ポリエステル製の防災加工方法には、リン系難燃剤を練り込んだり、共重合する方法や臭素系難燃剤を使用する方法など、いくつかの方法があり、今回は臭素系の供試体しか行えなかった。また、一般に市販されている防災に類する素材は非常に数多く、個々の素材について難燃剤の含有率がどの程度で防災性能の有無の判定基準となるのか、その判断基準は一律には定められず、市場に出回っている製品について個々に行うことも非常に困難である。

従って、今後も機会をとらえて実験を行い、実環境下における防災性能への影響について、検討していきたい。

参考文献

- 1 消防科学研究所報 第31号 1994年
- 2 消防科学研究所報 第32号 1995年
- 3 化学分野におけるICアプリケーション
三菱化成(株)総合研究所 中野順子
- 4 繊維学会誌 Vol.46 No.6 (1993) 田中 信