

防災性能を有する素材から発生する燃焼生成ガスに関する研究

Study on combustion gases from materials with Flame Retardant Property

清水 栄 信**

古河 大 直*

中屋敷 知 博*

概 要

防災物品等が普及拡大されるに伴い、防災加工された製品の燃焼生成ガスは未加工の製品よりも毒性が強いとの報告もあることから、綿及びアクリルの防災加工品と未加工品との燃焼比較実験を行い、燃焼生成ガスの機器分析による検証を行った。その結果、次のような結論を得ることができた。

- (1) COの発生は、いずれの場合も防災加工品の方が低濃度を示し、防災加工の燃焼抑制効果が認められた。
- (2) CO₂の発生及びO₂の消費は、燃焼初期においてはCOと同じく防災加工の燃焼抑制効果が認められ防災加工品の方が低濃度であったが、その一方で燃焼現象が継続する結果となったため、燃焼後半は未加工品よりも高濃度となる結果であった。
- (3) HCNの発生は、アクリルの燃焼において多量に発生したが、未加工品及び難燃素材品のいずれの場合にも短時間で人体に危険な高濃度であった。

これらのことから、防災加工は燃焼速度を遅らせる効果により製品からの燃焼生成ガスの発生を抑制し、火災初期における人体への影響を少なくすることが確認された。しかし、素材や防災薬剤により効果が異なることも考えられることから、これらについては更に防災薬剤の選択、改良を含め研究を継続していく必要がある。

We made heating tests and studied the toxicity of the combustion gases from cotton fiber and acrylic fiber each treated by flame retardant, and from those of non-treated.

We got the following results.

- (1) Products treated by flame retardant produced less carbon monoxide in the gas density.
- (2) Products treated by flame retardant prolonged the combustion, and produced more carbon dioxide and oxygen in the gas density.
- (3) Acrylic fiber, regardless flame retardant treated or not, produced hydrogen cyanide in high density.

From the above result, we can say that flame retardant products generally reduce toxic gases, but on the other hand some treated products increase the toxic gases.

Therefore we need to continue this study.

1 はじめに

現在、消防法により高層建築物、旅館、病院等の防火対象物において使用されるカーテン、じゅう

たん等は一定の防災性能を有する物品（防災物品）の使用が義務づけられている。また、法令による義務づけはされていないが、高齢化社会への移行や社会福祉施設の火災を契機として、災害弱者に対する人命安全及び出火防止等の観点から防災性能を有する布団、シーツ等寝具類（防災製品）の使用普及が図られている状況にある。

*第二研究室 **本消防署

一方、これら防災物品等はその使用形態及び普及実態から他の可燃性物品と併用されたり、あるいは接して使用される場合が多く、防災物品等の普及拡大に伴い、これらが直接燃焼しなくても周囲の可燃物の火災にさらされる機会が増加しているものと推測される。そして、このような状況下における防災物品等の燃焼生成ガスの毒性に関する研究は、各研究者が独自に研究を行っているところであり、当研究室においても研究所報第21号にその一例を発表した経緯がある。しかしながら、これらの各種文献によると防災加工品の燃焼生成ガスは未加工品のものより毒性が強いという報告例もあり、防災性能を有する素材が燃焼した場合のガス毒性について懸念されているところである。

このようなことから、防災物品等が燃焼した場合の毒性に関する基準が明確でないこと、また従来はその毒性について総合毒性としてマウスを用いた実験を行ってきたところであるが、動物愛護の観点からこれらの実験が出来にくくなり、今後は機器分析によるガス毒性の把握方法を確立する必要があることなどから、いくつかの防災加工品の燃焼比較実験を行ったので報告する。

2 実験内容

防災加工品と未加工品を強制燃焼させるため建設省告示（第1231号昭和51年）に基づく建築材料の表面試験装置を用いて燃焼させ、発生する煙・燃焼生成ガスを測定し、防災薬剤の影響についての比較検討を行った。

(1) 実験装置

建設省告示（第1231号昭和51年）に基づく建築材料の表面試験装置を使用した。

装置の概略を図1に示す。

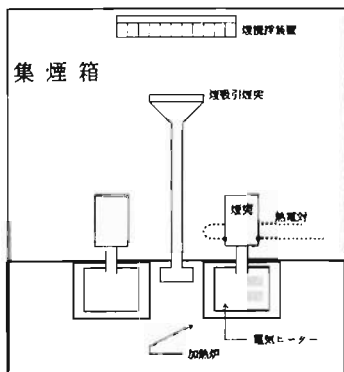


図1 表面試験装置概要

加熱炉の大きさは、縦22cm、横22cmで供試体に対する加熱面積は、縦18cm、横18cmの324cm²また上部の集煙箱は、縦1.14m、横1.14m、高さ1.0mで内容積1.3m³である。

(2) 供試体

表1に示す防災加工品と未加工品を石綿パライライト板（縦22cm×横22cm）に10枚重ねにして針金で緊結したものを供試体とした。

なお、難燃アクリル毛布及びアクリル毛布は生地が厚いため、重ねず60gの試料を石綿パライライト板に緊結して供試体とした。

表1 供試体

| No. | 供試体 | 重量 | 薬剤の付着率 |
|-----|--------------------------------|-------|-------------------------|
| 1 | 綿100% プロパン加工 (含窒素有機燐・硫黄化合物) | 73.7g | 1.75 mg/cm ² |
| 2 | 綿100% 未加工 | 65.2g | |
| 3 | 綿100% ビロパテックス加工 (含窒素有機燐化合物) | 68.9g | 0.98 mg/cm ² |
| 4 | 綿100% 未加工 | 64.1g | |
| 5 | 難燃アクリル毛布 | 60.0g | |
| 6 | アクリル毛布 | 60.0g | |

備考 難燃アクリル毛布は、塩素系難燃剤を共重合させた素材難燃製品である。

(3) 実験方法

1.5kWの電気ヒーターのみで供試体を30分間加熱して、発生した燃焼生成ガスを集煙箱に導入し、攪拌ファンで均一として、ガス濃度などについて測定した。なお、炉内の温度曲線を図2に示す。

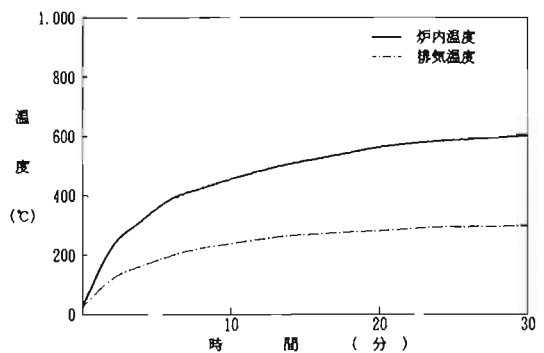


図2 炉内温度曲線

(4) 測定項目

ア 排気温度

燃焼時の排気温度を熱電対により連続測定した。

イ 煙濃度

集煙箱内の煙を光路長を50cmとした透光率法により連続測定した。

ウ ガス濃度

- (ア) 一酸化炭素(CO)及び二酸化炭素(CO₂)濃度を赤外線ガス分析計により連続測定した。
- (イ) 酸素(O₂)濃度をガルバニ電池式酸素濃度計により連続測定した。
- (ウ) シアン化水素(HCN), 塩化水素(HCl)窒素酸化物(NO_x), 硫酸化物(SO_x)濃度については, 0.2重量%の水酸化ナトリウム水溶液に5分毎に吸収させ, 高速液体クロマトグラフにて分析し, ガス濃度を計算した。

エ 加熱減量

加熱終了後の残渣重量を測定し, 加熱による重量減少を百分率に換算した。

3 実験結果及び考察

(1) 排気温度

排気温度の測定結果を図3～5に示す。

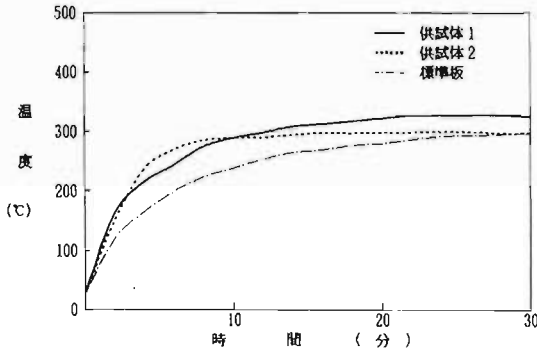


図3 供試体1・2の排気温度

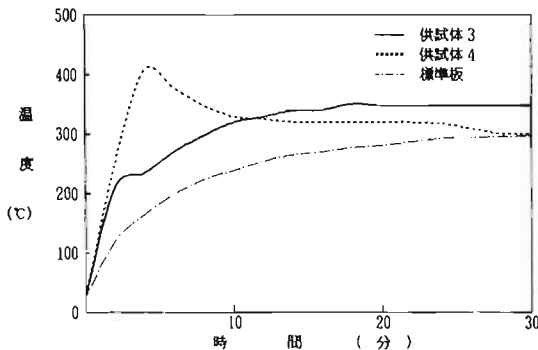


図4 供試体3・4の排気温度

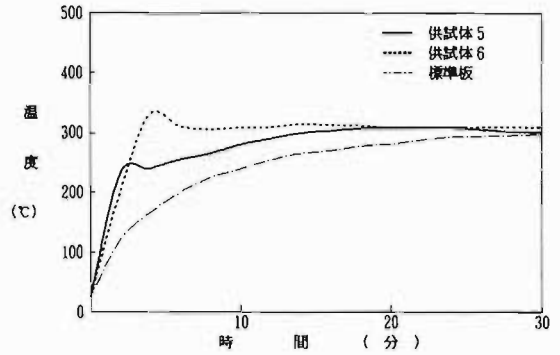


図5 供試体5・6の排気温度

排気温度の測定結果から, いずれの製品についても未加工品の場合は燃焼初期において急激な温度上昇を示し, 以後徐々に減衰する傾向を示したのに対し, 加工品の場合は燃焼初期から緩慢な温度上昇を示し, これが実験終了まで継続するという長時間燃焼の傾向を示した。このことは, 明らかに防災加工による燃焼抑制効果によるものと考えられ, 残渣重量にもその違いが現れた。

(2) 煙濃度

煙濃度の測定結果を図6～8に示す。

プロパン加工品及び難燃アクリル毛布は, 実験開始と同時に発煙を始め, 減光係数C_s値が常時未加工品よりも高い値を示し, その状況が実験終了まで継続する結果であった。一方, ピロバテックス加工品は, 燃焼初期において未加工品の方が加工品よりも高い値を示したもののそれ以後減衰し, 排気温度と同様に最終的には加工品の方が高い値を示す結果となった。

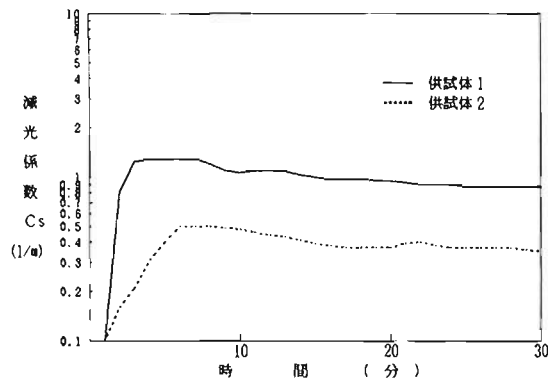


図6 供試体1・2の煙濃度

これらのことから、防災加工による影響がいずれにも現れていることが認められたが、プロパン加工品及び難燃アクリル毛布のように薬剤によって燃焼抑制しても発煙量が増加するというマイナス効果が顕著になってしまうものがある反面、ピロバテックス加工品のように燃焼初期のみであっても防災効果が期待でき、防災加工が有効であるものも確認された。

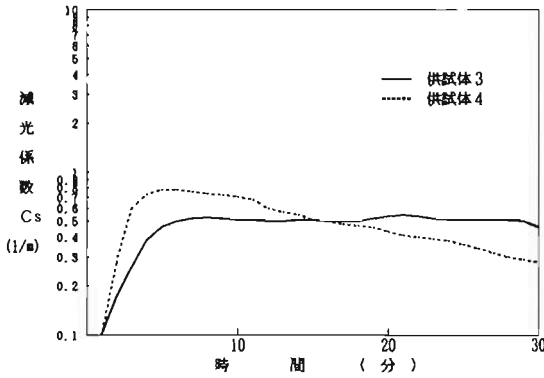


図7 供試体3・4の煙濃度

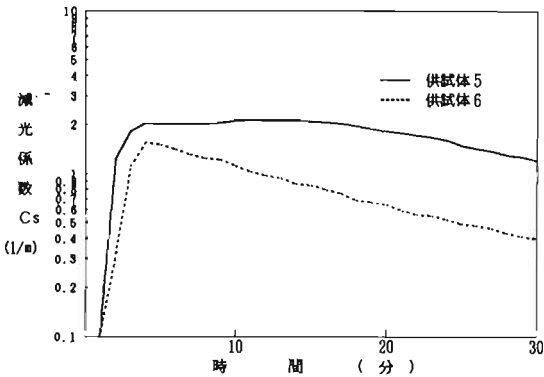


図8 供試体5・6の煙濃度

(3) ガス濃度

ガス濃度の測定結果を図9～14に示す。

ア COガス濃度

いずれの加工品も未加工品より発生量が少なく、燃焼初期(5分後)において $1/3 \sim 1/4$ 程度の濃度、また実験終了(30分後)時においても $1/2 \sim 1/3$ 程度の濃度で防災加工によるCOガスの抑制効果が顕著に認められた。過去に実施された研究の中には、防災加工による燃焼抑制により素材が不完全燃焼の状態となり、COガス濃度が増大するという報告例もあるが、本実験においてはCO₂ガスの発生も

同時に抑制するとともに総発生量においても大きな差がなかったことから、燃焼現象そのものを抑制していると考えられる。

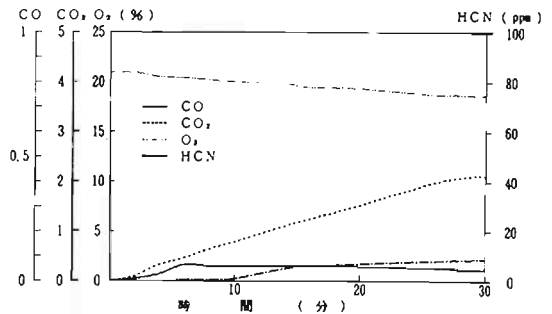


図9 供試体1のガス濃度変化

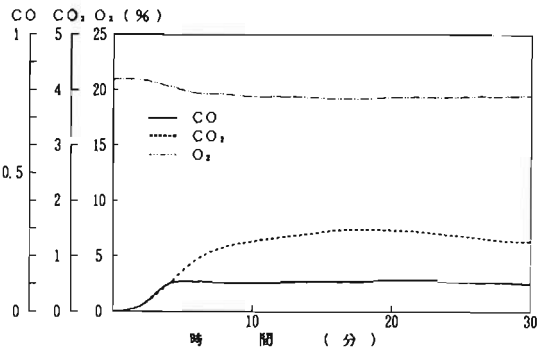


図10 供試体2のガス濃度変化

イ CO₂ガス濃度

いずれの加工品も燃焼初期においてはCOガス濃度と同様に未加工品よりも発生量が少なく約 $1/2$ 程度であったが、未加工品が燃焼後半になってガス濃度の増加が停止したのに対し、加工品及びアクリル毛布については実験終了まで漸増し、未加工品よりも高濃度となる結果であった。これは、排気温度や煙濃度の傾向と同様でやはり燃焼現象そのものを抑制していることが再確認された。

ウ O₂ガス濃度

CO₂ガス濃度の変化と対比した傾向を示したものの加工品と未加工品において顕著な差が認められず、いずれにしても人体に影響を及ぼす濃度低下には至らなかった。

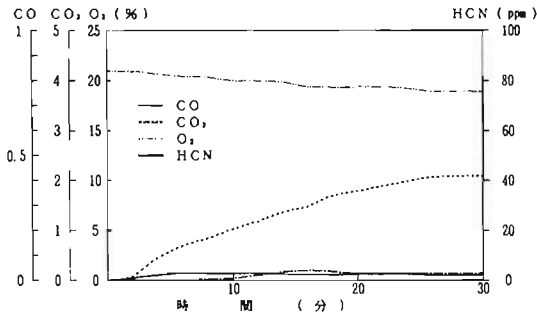


図11 供試体3のガス濃度変化

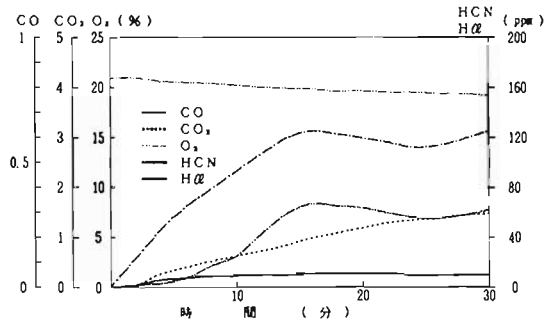


図13 供試体5のガス濃度変化

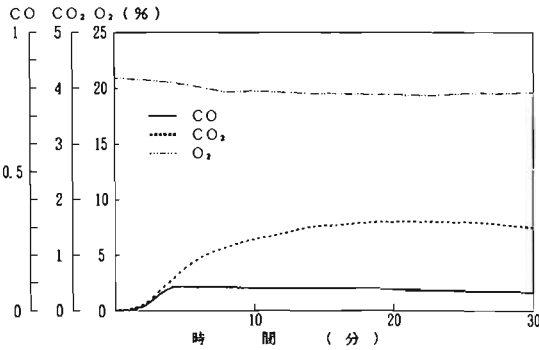


図12 供試体4のガス濃度変化

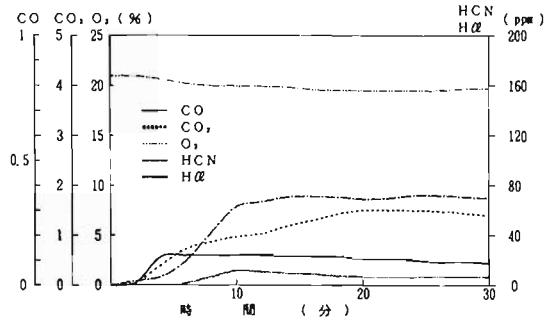


図14 供試体6のガス濃度変化

エ HCNガス濃度

プロパン加工品及びピロパテックス加工品において少量の発生が確認され、未加工品では検出されなかった。これは、プロパン、ピロパテックスという防災薬剤が含窒素系のものであることから、これに起因して発生するものと考えられる。

一方、アクリル毛布及び難燃アクリル毛布は、いずれも多量の発生が認められ、特に難燃アクリル毛布については、短時間で高濃度になった。アクリルは、繊維素材そのものが含窒素化合物の重合体であることから、難燃加工の有無にかかわらず、多量に発生することが知られている。

今回、本実験に用いたアクリル毛布と難燃アクリル毛布は、素材が製造段階から異なったものであることから、この両者を直接比較することは早計であるが、いずれにせよ繊維の素材がアクリルであるものの防災加工については、HCNガスの発生を抑制するような防災薬剤を開発する必要性が確認された。

オ HCNガス濃度

難燃アクリル毛布において比較的少量の発

生が認められ、アクリル毛布においても少量の発生が確認された。今回使用した難燃アクリルは、素材難燃と言われるものでプロパン加工やピロパテックス加工のような薬剤を繊維に付着させる防災加工方法と異なり、繊維素材と塩素系の難燃剤を共重合させ防災効果を高める方法を用いたものであった。しかしこの場合においても、燃焼することにより防災加工に起因したHCNガスの発生が増加したものと考えられる。

カ NO_x, SO_xガス濃度

NO_xについては、いずれの場合にも発生が確認されなかった。また、SO_xについてもほとんど検出されなかったが、唯一プロパン加工品においてごく微量の発生が確認された。表2に有害ガスの人体への影響を示す。

(4) 加熱減量

加熱後の残渣重量及び加熱減量率の結果を表3に示す。

いずれの製品も90%前後の加熱減量であるが、加工品の方が未加工品に比べ6%以上の比率で残渣が多くなっており、防災加工による効果が認められた。

表2 各種ガスの濃度と人体に対する症状

4 まとめ

| ガスの種類 症状等 | 一酸化炭素 CO (%) | 二酸化炭素 CO ₂ (%) | シアン化水素 HCN (ppm) | 塩化水素 HCl (ppm) |
|------------------------|--------------------|---------------------------------|------------------------|----------------------|
| 労働衛生上の許容濃度 (日本) ** | 0.005 | 0.5 | 10 | 5 ** |
| 数時間暴露でも安全 | 0.01 | 1.1~1.7 | | |
| 1時間暴露でも耐えられる (若干の中毒症状) | 0.05 | 3.0~4.0 | 45~54 | |
| 30分~1時間で危険 | 0.20 | 5.0~6.7 | 110~135 | 10~50 ** |
| 30分暴露で致死 | 0.30 | 10 ** | 135 | 500 |
| 数分で致死 | 0.5~1.0 ** | 20 | 180 | 1000 |

** 事務所衛生基準規則、日本産業衛生学会 (昭和54年) による。
 ** 1~2分で致死。
 ** 8%で昏睡状態。
 ** 5ppmで鼻腔、咽喉に刺激。
 ** 目、気道の粘膜に対する刺激により、50ppmで数分しか耐えられない。

今回の実験結果は、防炎加工品のCOガスの抑制効果が顕著であった。しかし、薬剤に起因するガスの発生も若干認められた。

過去の文献では、防炎加工品の燃焼に伴う有害ガスの発生及び動物実験による総合毒性評価は、防炎未加工品に比べ低下したという報告と反対に増大するという報告 (1973 産業医学, 1983 大阪市立大学, 1984 東京消防庁第二研究室) が示されている。

このことは、①防炎薬剤の違い (燃焼抑制効果の大小、また薬剤に起因する有害ガスの発生)、②燃焼条件の違い (火源の大小や空気量の違い)、③素材の違い (綿に代表される天然系素材とポリエステル、アクリル等に代表される合成系素材) 等により防炎加工品から発生する有害ガスの状況が、大きく異なるものと考えられる。従って、今後も素材の種類や加熱条件等を変え、ガス毒性等の検証について様々な角度から燃焼試験を行う必要がある。

表3 加熱減量

| No. | 供 試 体 | 加熱前重量 | 残 存 重量 | 加熱減量率 |
|-----|-----------------------------|-------|--------|-------|
| 1 | 綿100% プロパン加工 (含窒素有機綿・炭素化合物) | 73.7g | 6.2g | 91.6% |
| 2 | 綿100% 未加工 | 65.2g | 1.5g | 97.7% |
| 3 | 綿100% ビロパテックス加工 (含窒素有機綿化合物) | 68.9g | 7.7g | 88.8% |
| 4 | 綿100% 未加工 | 64.1g | 2.1g | 96.7% |
| 5 | 難燃アクリル毛布 | 60.0g | 11.9g | 80.2% |
| 6 | アクリル毛布 | 60.0g | 7.1g | 88.2% |