

繊維製品の発熱性について (第2報)

—— 融着製品の発熱性 ——

Study on the Exothermic Properties of Textiles (Series 2)

—The Exothermic Properties of the Laminated Product—

内 田 稔*
佐 藤 博 道*
神 庭 秀 明*

The exothermic properties of the laminated product of non-woven vinylon fabric and polyethylene film were studied. By placing rolled samples in a thermostat, changes in temperature were measured in the center of samples.

This product showed exothermic phenomena in a lower temperature than its component: vinylon and polyethylene. The critical temperature at which samples start generating heat is in between 110°C and 120°C, and the temperature coincides with the softening temperature of polyethylene. This suggests that autoxidation of vinylon is activated by softening of polyethylene.

1. はじめに

繊維の発火点は、一般に、350°C以上と言われているが、繊維製品の中には、加熱温度が比較的低くても、加熱が長期にわたると、自らが発熱し始め、発火に至るものがある。

これまでも、繊維製品が、比較的低温で熱を受けているうちに、発熱発火したという事例は多数あり、業務用、家庭用の乾燥機等の普及に伴い、今後ますます、繊維製品の低温加熱による発火事例が増加することが懸念される。このことから、繊維の低温加熱に関する研究が待たれるところである。

しかし、繊維製品の低温加熱に関する報告の多くは、繊維に付着した動植物油の酸化に起因するものであり、繊維自体の発熱性についての研究は少ない¹⁾²⁾³⁾。

昭和58年度の所報(以下、「前報」という。)で、繊維製品の発熱性に関する研究の一環として、ビニロン—綿—アクリル混紡の毛布の低温加熱による発熱性について検討し、繊維の発熱危険は、1) 適当な繊維との混紡により、また、2) 繊維の量などの蓄熱条件によって増大することを報告した³⁾。

今回は、火災の原因の一つであった、使い捨てカイロの中袋に使用されていた、ビニロン不織布—ポリエチレンフィルム融着製品について、その発熱危険性及び各成分単体との熱的特性の違いについて研究した結果を報告する。

2. 事故の概要

(1) 概要

昭和58年12月、某興業場で、使い捨てカイロを詰めたダンボール箱407箱(カイロの総数にして12万個)を積み重ねて保管しておいたところ、積み重ねられたダンボール箱の中ほどより出火したものである。

(2) 原因

保管されていた使い捨てカイロの成分は、鉄粉、塩類、保水剤(パーメキュライト、木粉)、水分であり、これらが通気性のある中袋に詰められ、更に、ポリエチレンの外袋に真空パックされて納められていた。

因に、当該カイロ(以下、「カイロ」という。)の原理は、鉄粉が空気と接触して酸化する際に発生する熱を利用したものである。

ところが、このカイロは、極めて粗悪な製品であり、焼損を免れたカイロの中にも、1) 外袋のシールが不完全で、中のカイロが空気

*第二研究室

と接触して、すでに発熱反応が完結したと思われる製品が存在した。2) 個々の製品によって、カイロ内容物の成分分布に大きなばらつきがあり、中には、鉄粉の含量の多い製品も存在した。

このことから、衝撃等で気密性を失ったカイロが、異常発熱した可能性は十分ある。

しかし、実際に、保温をよくした状態で、カイロ (24個の集合体) の温度上昇を測定したところ、11°Cまでの上昇しか認められなかった。

カイロ内容物の成分分布に、大きなばらつきがあることを考慮に入れたとしても、通常、繊維、木粉が発火に至る温度に達するとは考えられない。

以上のことから、第一段階として、気密性を失ったカイロが、空気と接触することにより発熱し、ある温度に達した時点で、第二段階として、カイロの中袋自身が発熱して、発火に至ったものと推定された。

3. 実 験

(1) 試 料

実験に使用したカイロの中袋を写真1に示す。成分分析の結果、中袋は、ビニロン不織布52%、ポリエチレンフィルム48%の融着製品であった。



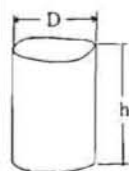
写真1 カイロの中袋

試料は、中袋を、表1に示すように、ほぼ相似形となるように、円柱状に巻くことによって調製し (写真2)、保温をよくするために、その回りを脱脂綿20gで包んだ。ただし、試料重量30gの場合は、中袋20gに綿布10gを重ね合わせて巻いて調製し、その回り

を、脱脂綿50gで包んだ。

表1 試料の形状

試料重量 (g)	試料の高さ h (cm)	試料の直径 D (cm)
50	6.5	4.3
30*	6.0	3.8
20	4.8	3.0
10	3.8	2.5
5	3.0	2.0
3	2.5	1.7



*中袋20g+綿布10g

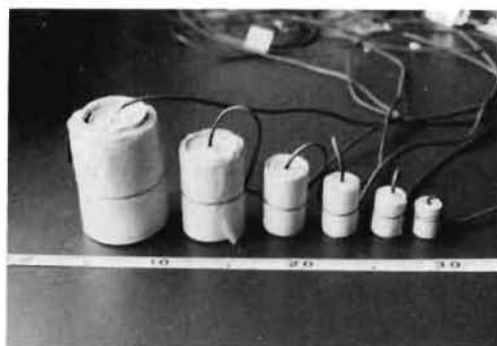


写真2 試料の形状

(2) 実験装置

前報と同様、容積150ℓ熱風循環式恒温槽を使用した。恒温槽の内部温度分布は、設定温度160°Cに対して±4°C以内である。また、設定温度に達した後の経時変化は、±1°C以内である。

(3) 実験方法

試料の中心部に、銅-コンスタンタン熱電対を挿入し、恒温槽内に自立させて置いた。恒温槽内の温度を110°C~130°Cに設定し、試料の中心温度を測定した。加熱時間は、48時間以内とした。

また、微視的熱特性を調べるために、理学電機製Na8002示差熱天秤を用いて、示差熱分析を行なった。

4. 結果及び考察

(1) 各温度における発熱性

恒温槽内の雰囲気温度を変えて、各温度における発熱性を調べた。

カイロの中袋は、ビニロン不織布とポリエチレンフィルムとの融着製品であるため、ポリエチレンの軟化点(110°C付近)以上の雰囲気温度中に置かれると、ポリエチレンフィルムが軟化溶解してくる。

カイロの場合、溶解したポリエチレンは、カイロ内容物の鉄粉、パーメキュライト、木粉に吸収されることから、試料は、溶解したポリエチレンを吸収させるために、中袋と共に、綿布を重ね合わせて巻くことによって調製した。

図1は、中袋20g、綿布10g、脱脂綿50gを用いた試料を、130°C、120°C、110°Cの各雰囲気温度中に置いたときの、試料中心温度の経時変化を示したものである。

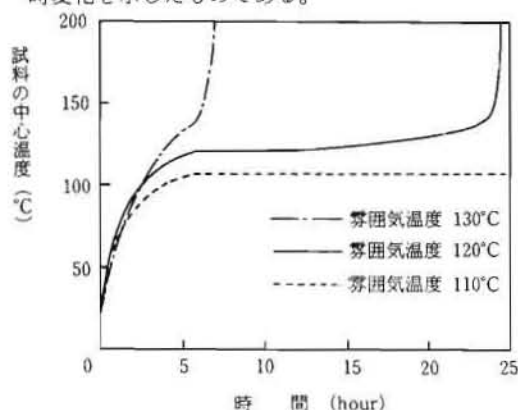


図1 中袋の発熱に及ぼす雰囲気温度の影響

雰囲気温度が130°Cの場合には、試料の中心温度が、雰囲気温度に達した後も温度上昇を続けていることから、試料は、130°C以下の温度で自己発熱を始めていることが示唆される。

雰囲気温度が120°Cの場合には、試料の中心温度は、雰囲気温度に達した時点から、一時、温度上昇が停止した。そして、19時間後に、再び急激な温度上昇を示した。この温度上昇が止まった期間は、酸化誘導期間に相当し、熱収支のバランスがとれている期間で、見かけ上、発熱は起こっていない。しかし、この間にも酸化反応は進行しており、発生した熱は、少しずつ蓄積されて、ついには急激な発熱に至る。

しかし、雰囲気温度110°Cの場合には、72時間以内で、このような発熱は認められず、試

料の中心温度は雰囲気温度にも達しなかった。

これらのことから、試料が自己発熱を起こすか否かの境界温度は、110°Cと120°Cとの間に存在すると考えられる。

(2) 試料の量と発熱性との関係

試料の量を、3g~50gと変えて、試料の量が発熱に及ぼす影響を調べた。図2は、雰囲気温度130°Cにおける、試料の中心温度の経時変化を示したものである。

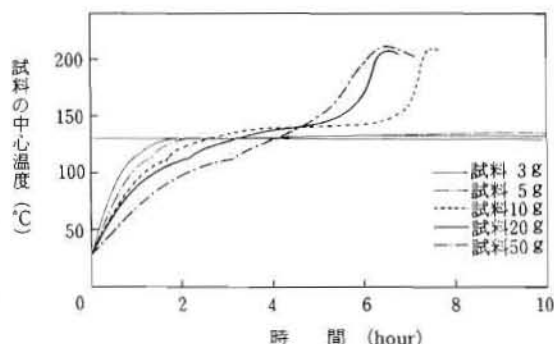


図2 中袋の発熱に及ぼす重量の影響
雰囲気温度130°C

図2に示すように、試料の中心温度の上昇曲線には、110°Cと120°Cとの間、及び210°C付近に、温度上昇の停留及び停止が認められた。

110°Cと120°Cとの間に認められる温度上昇の停留は、ポリエチレンの軟化に起因すると考えられることから、雰囲気温度が、ポリエチレンの軟化点以下の場合には、たとえ発熱反応が起こっても、ポリエチレンの軟化に伴う吸熱のために、発熱は打ち消されると思われる。

210°C付近での温度上昇の停止は、試料よりパラフィン臭が発することより、発生した熱がポリエチレンの酸化に費されるためであると推定される。このことから、溶解したポリエチレンを適当な方法で除去すれば、温度上昇は続き、発熱に至ると考えられる。

資料の中心温度が雰囲気温度に達するまでの時間は、図2に示すように、試料重量が少ないほど短い、雰囲気温度に達してから、急激な発熱に至るまでの時間は、図3に示すように、逆に、試料重量が多いほど短くなる。

図3は、試料の中心温度が雰囲気温度に達

してから、急激な発熱に至るまでの時間を一次近似によって求め、各試料重量に対してプロットしたものである。この時間は、試料が大きくなるほど、酸化誘導期に発生した熱が蓄熱されやすくなるために短くなる。

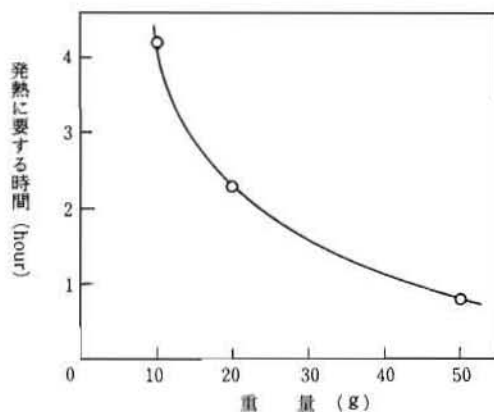


図3 中袋の重量と発熱に要する時間との関係
雰囲気温度130°C

しかし、試料重量が5g及び3gの場合には、試料の量が少ないために、蓄熱効果が小さく、発生した熱が放出されてしまうことから、わずかな発熱を示したのみであった。

(3) 試料成分の発熱性

カイロの中袋の成分であるビニロン不織布とポリエチレンフィルムを写真3に示す。これは、中袋を熱キシレンで処理し、ポリエチレンを除去することによって得たビニロン不織布、及び、20%塩酸で処理し、ビニロンを除去することによって得たポリエチレンフィルムである(以下、「分離したもの」という。)

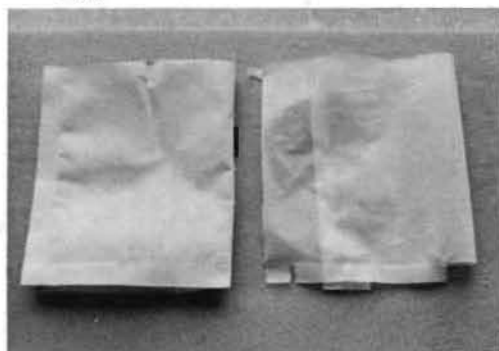


写真3 カイロ中袋の成分:ビニロン不織布(左)、
ポリエチレンフィルム(右)

これらの成分及びJIS L0803 準拠のビニロン布の発熱性について検討した。

ビニロンが、他の繊維と比べ、比較的低温で発熱を示し、また、綿、レーヨン等、軟化、収縮性のない繊維との混紡により、発熱危険が増大することは前報で述べた。

表2に示すように、ビニロン不織布—ポリエチレンフィルム融着製品であるカイロの中袋も、分離したビニロン不織布、JIS 準拠ビニロン布に比較して、低い温度で発熱を示した。

表2 カイロの中袋及びその成分の発熱性

試料	急激な発熱に至るまでの時間			
	170°C	130°C	120°C	110°C
中袋	—	1時間 40分	19時間	×
ビニロン 不織布	—	×	×	×
ポリエチレン フィルム	×	×	×	×
ビニロン JIS L0803準拠	2時間 40分	×	×	×

×：48時間以内で発熱せず

このことから、融着製品は、混紡製品と同様、成分単独の熱特性から推定される特性とは異なった特性を持っていると考えられる。

(4) 示差熱分析

カイロの中袋及び分離した成分についての示差熱分析を行なったところ、図4に示す結果を得た。

中袋は、110°C付近に吸熱ピーク、200°C付近に発熱ピークを示した。

分離したビニロン不織布は、110°C付近及び200°C付近に、わずかな吸熱と発熱を示した。

分離したポリエチレンフィルムが、110°C付近に吸熱ピークを示すことから、分離したビニロン不織布には、ポリエチレンが残留していたことが考えられる。

これに対し、JIS 準拠ビニロン布は、200°C付近に発熱を示さなかった。

このことから、ビニロンは、ポリエチレンとの融着製品になることによって、発熱危険が増大することが示唆される。

前報の、ビニロン—綿—アクリル混紡の毛布の示差熱データと比較すると、毛布の発熱ピークが、ビニロンの軟化点(220°C付近)よりも高い、270°C付近に現われたのに対し、中袋の発熱ピークは、ビニロンの軟化点よりも

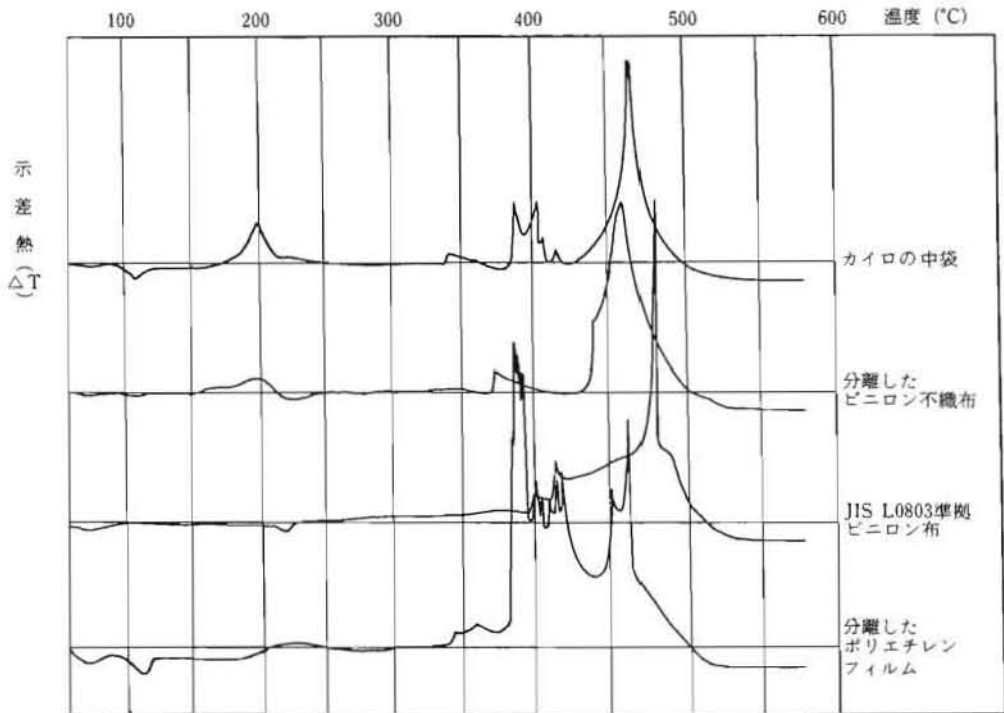


図4 カイロの中袋及びその成分の示差熱分析

試料重量：10mg，感度±250 μ V，昇温速度：5 $^{\circ}$ C/min，雰囲気：空気

低い温度で現われた。

このことより、同じビニロン製品であっても、前報の混紡製品である毛布と、融着製品であるカイロの中袋では、発熱機構に違いがあると考えられる。

また、試料が発熱を示す下限温度と、ポリエチレンの軟化点が、ほぼ一致することから、ビニロンの自動酸化反応が、ポリエチレンの軟化によって活性化されることが示唆される。

5. おわりに

カイロの中袋の低温加熱による発熱性は、主に、その成分であるビニロンに依存していると思われるが、ビニロン—ポリエチレン融着製品である中袋は、ビニロン単独の場合に比較し、より低温で発熱現象を示した。

混紡により発熱危険が増大することは、ポリプロピレン—レーヨン混紡製品、ビニロン—綿—アクリル混紡製品について報告した²⁾³⁾が、この場合、発熱危険の増大は、軟化、収縮性のない、レーヨン、綿が、熱による繊維の収縮を妨げることにより、収縮に伴う反応表面積の減少を防ぐことに起因すると考えた。

しかし、カイロの中袋は、ビニロン（軟化点220 $^{\circ}$ C付近）と軟化点の低いポリエチレン（軟化点110 $^{\circ}$ C付近）との融着製品であり、また、発熱を起こすか否かの限界温度が、ポリエチレンの軟化点とほぼ一致することから、発熱機構は、前記混紡製品とは異なり、ポリエチレンの軟化が、ビニロンの自動酸化の活性化にかかわっていることが考えられる。

また、繊維の発熱性は、繊維の量などの蓄熱条件によって大きく影響を受け、量が多くなるほど、蓄熱効果が大きくなり、発熱危険は増大する。

今回の使い捨てカイロの事故が契機となり、一般に出回っている使い捨てカイロを調査した結果、事故の原因となったカイロのような粗悪な製品は見受けられなかったが、多くのカイロで、中袋にビニロンやポリプロピレンのように、加熱温度が比較的低温であっても、発熱を起こすおそれのある材質が使用されていた。

使い捨てカイロは、今後とも多くの需用が予想されるが、このようなことから、条件がそらえば、火災に至る危険性ははらんでいると考えられる。

本研究は、使い捨てカイロの事故が端緒となったが、繊維製品の発熱危険は、繊維の組み合わせ、

蓄熱条件等で増大する可能性があり、現在、使用されている繊維製品の中にも、隠れた危険性を秘めたものも少なからず存在すると思われる。

また、このような危険性は、繊維製品のみならず、合成樹脂、ゴム等にも当てはまると考えられることから、今後とも幅広い検討が必要であろう。

6. 参考文献

(1) 京都市消防局，“乾燥後の衣類の蓄熱発火に

ついて”，火災，Vol. 21, No.1, p.60, 1971

(2) 内田稔，関根弘，“ポリプロピレンの発熱性について”，消防科学研究所報，Vol.8, p.47, 1971

(3) 内田稔，長嶋敏昭，神庭秀明，脇田邦夫，“繊維の発熱性について”，消防科学研究所報，Vol.20, p.1, 1983