防 炎 加 工 に つ い て (II)

福 田 耕 一

4. 防炎理論と防炎加工剤の具備条件

繊維素系繊維（未加工）の燃焼機構については種々な角度から検討されているが⁹⁾、燃焼は機構上二段階に分けられるという説が確立されている。すなわち第一段階として繊維素系繊維が 300°C 以上の火炎にさらされると、熱分解が開始し、繊維素はガス体、液体、タール状物質、固体に分解し、可燃性ガス体は燃焼を始め、揮発性液体およびタール状物質はさらに可燃性のガス体を発生して燃焼を助長し、固形の炭化物になるまで炎をあげて速やかに燃えつづける。その後第二段階の機構として、固形炭化物残渣中の有機物が余じんとなって燃え、灰化するまでゆるやかにくすぶり続けるわけである。Heuser⁶⁰⁾ によると繊維素の第一段階燃焼過程に発生するガス体としては酢酸、メチルエチルケトン、ホルムアルデヒド、メタンなどで、またタール状物質は各種の脂肪族、芳香族、多員環炭化水素からなっているようである。

繊維素系以外の、蛋白質系天然繊維および最近の合成繊維の燃焼機構はさらに複雑な様相を呈し、これについては実験的な燃焼状態の観察により Wolfgang^{61,62)} の有意義な表などが報ぜられている。

さてかかる燃焼過程から導き出された繊維の防炎加工の理論としては、次の四つの理論が挙げられている。すなわち被覆理論、ガス理論、熱的理論、化学理論であって、その各々について詳述すると次のごとくである。

(1) 被覆理論 (Coating Theories)

Gay-Lussac¹¹⁾ は、炎によって容易に熔融する塩類を防炎加工剤として使用した場合、この熔融塩類の膜が繊維表面を被覆し、燃焼を助長するところの空気中の酸素の供給を遮断し、防炎加工を発揮するという説をたてている。この説は現今でもホウ砂・ホウ酸の混合物の優れた

防炎性の裏付けとして支持している人もある。

(2) ガス理論 (Gas Theories)

繊維素の熱分解生成物である可燃性ガス体を、防炎剤の熱分解によって発生する不燃性ガス体にて稀釈し、可燃性ガス体の燃焼を防ぐ理論である。この理論は炭酸ソーダ、炭酸アンモン、ハロゲン化アンモン、リン酸塩、硫酸塩、サルファメイト、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化カルシウムなどの防炎剤としての働きを説明することができるが、防炎として優れている酸化チタンと酸化アンチモンの混合物の働きなどは説明することができない。本理論を裏付ける実験的事実としては、第3表⁶⁴⁾に示された如く、空気中において各種ガス体が燃焼しうる濃度限界 (limits of flammability) と、そのガス体による最少の希釈割合があるということを知らなければならない。

(3) 熱的理論 (Thermal Theories)

処理剤が熔融または昇華などの過しい吸熱相変化をおこす場合、火炎などの熱エネルギーに不足をきたしてしまおうという説である。

(4) 化学的理論 (Chemical Theories)

さきに繊維の燃焼機構において述べた如く、繊維素系繊維は高温で熱分解をおこし、可燃性ガス体や揮発性タ

第3表⁶⁴⁾ 不燃ガス体による消炎効果

Gas	Flammable limits in Air, % by Volume	Minimum % of Diluent Required to Make Mixture Nonflammable in All Proportions				
		H ₂ O Va-pour	CO ₂	CH ₃ Br	CCl ₄	
Carbon Monoxide	12.5~77.5	54	52	6.2	2.0	
Methane	5.3~16.0	29	24	4.7	12.5	
Ethane	3.0~12.5	—	33	—	—	
Ethylene	3.1~32.0	—	40	11.7	—	
Benzene	1.4~7.1	35	31	7.8	—	
Acetaldehyde	4.1~55.0	—	79	—	—	
Acetone	3.0~11.0	—	—	—	—	

A Review of the Flame-Proofing for Textiles.

KOICHI FUKUDA

Nihon Senshoku Co., Ltd. Chuo-ku, Tokyo, Japan

日本染色株式会社 取締役 研究室長

ール状物質などを生成して燃焼するが、これら易燃性のガスやタールを発生する不均一な反応を経過せず、繊維素がすぐさま終局の炭素と水に分解するような理想的な反応を想定すると、次の式の如く多量の水分の発生をともなうことになる。

したがって、化学的に強力な脱水作用を働く化合物が、熱分解生成物として形成されるような物質を、防炎剤として使用すれば、易燃性ガスの発生反応はおこらず、上の終局反応が促進され、防炎性が発揮されることになる。このような考え方からたてられた説が化学的理論である。

優れた大部分の防炎剤は、加熱状態において繊維の分解を高める傾向が強い。すなわち、強酸、強塩基、金属酸化物および一般的な酸化剤の多くのものは、繊維の分解をうながすとともに多かれ少なかれ防炎効果を有している。また一方、防炎剤は繊維上において実際に繊維の脱水反応を促すものである。Leatherman 等⁶⁵⁾や Church⁶⁶⁾は、防炎とは燃焼過程中に防炎剤が分解して、一般的な硫酸、リン酸のような強力な脱水触媒を生成し、速やかな脱水反応を惹起する現象であるという説を提起している。すなわち、この場合一般的に炭酸ガスと水を発生する繊維の燃焼反応は、前式のごく炭素と多量の水を発生する反応となっているわけである。

この化学的理論を普延発展させた最近の研究や理論について詳述する前に、防炎効果によって炎が消えた後のもえさしのすぶり、すなわち余じん (glow) の防止についての理論について次に述べる。

防じん理論⁶⁷⁾

余じん燃焼は分解残渣である炭素と空気中の酸素との反応で、次の二つの反応が考えられる。

普通消えずに余じん現象が続くのは(2)式の反応が進行するのであって、(1)式の反応では発熱量が少なすぎて、自からの反応を維持することができない。したがって(2)式の反応をおこさずに、(1)式の反応を促進するような薬剤が有効とされている。すなわち第4表のごとく、この作用のあるリン酸アンモン処理布の余じんから発生するCO₂とCOの比を測定せる例からみてもわかるごとく、未処理布にくらべて明らかにCOの量が多く(1)の反応がうながされていることがわかる。

このような作用のある物質としては他に、磷酸、硼酸、磷酸ソーダなどが有効であり、防炎作用に有効な硼砂、塩化アルミ、タングステン酸ソーダ、酸化アンチモンなどは防じん効果がなく、ものによっては却って余じ

第4表 炭化物の余じんから発生するCOとCO₂の割合

防 炎 剤	CO ₂ /CO
未 処 理 布 (綿)	5.00
4% (NH ₄) ₂ HPO ₄	0.70
5% (NH ₄) ₂ HPO ₄	0.56

んを促進することもある。

次に、前述の化学的理論を普延せる最近の研究、理論について紹介したいと思う。

未処理および各種防炎処理繊維素の熱分解の究明について、熱重量分析 (Thermogravimetric Analyzer) を手段としての研究は、1954年頃米国マサチューセッツ州ナティックにある米軍の研究所 Quartermaster Research and Development Commandにおける T. Miles⁶⁸⁾の研究があり、これはプリンストンにある Textile Research Institute の I. M. Gottlieb⁶⁹⁾ が 1955 年の Text. Research Journal 誌に紹介している。この熱重量分析と、示差熱分析 (Differential Thermal Analyzer) をつかっての、ニューオリンズにおける Southern Regional Research Lab. の一派の研究⁷⁰⁾が一昨年 1966 年の Journal of Applied Polymer Science 7月号に発表されている。この研究は明らかに前述の化学的理論を裏づけており、熱重量分析により第1図に見られる如く、防炎剤により加工された繊維は低温のうちに分解がおこり、発火点になる前に可燃性ガスを発生し、多くの残渣をのこしてしまうことがわかるわけである。

この化学的理論は他の理論において解明し得なかった防炎機構を裏づけし得るものとして注目されるが、特にニューオリンズにおける学者達^{71,72)}が、防炎剤の究明につき、繊維の速やかな脱水反応に対し、触媒的に作用する防炎剤の機構に着目し、最近の原子価理論を駆使し

図1 未処理綿布と防炎処理布の熱重量分析曲線

セルロースの分解において惹起され、セルロースに aromatic group のようなある種の基を付加することにより、free radical の生成は減少することを提示している。free radical 生成の減少は、セルロースの耐炎性を増大する。この基礎的知識は、新しいしかもより優れた綿の防炎加工の発展を導くに役立つと思う。」

かかる理論に裏づけられたところの優れた防炎剤を、数多くの無機あるいは有機化合物の中から探し求めたり、合成したりする場合の示唆として、**防炎剤の具備条件**は、しからばいかなるものであろうか、ということを知る必要があると思う。それらについては、同じく J. L. Drake Jr. が、1962 年ボストンにおいて開かれた“Textile Flammability Conference”において詳細な講演⁷¹⁾を行っており、その中で綿の防炎剤の具備条件を次の如く導き出しているので引用記載すると、

(1) リンと窒素を含有する化合物が、よい防炎性を与え得ること。

(2) 燃焼生成物として Lewis acid が形成されることが、綿の防炎に対して必要であること。

(3) 綿に対して適切な防炎性を与えるためには、処理によって付着させる防炎剤の熱分解点が 275°C から 325°C の間にあること（すなわち、防炎剤が 275°C 以下で分解する場合は綿が燃焼を開始する前に分解されてしまい、防炎剤が 325°C 以上で分解する場合は Lewis acid ができる前に綿が燃焼してしまう）。

と述べて、また一般的により耐久性のある衣料用の防炎剤としての具備条件として、非常に至難ではあるが、次のような条件を満足せねばならないと述べている。

(1) 水溶液の形で布に処理しうること。

(2) 一般の繊維加工工場が有している設備・機械・装置で処理可能なこと。

(3) 繊維の性質をそこなわないこと。たとえば触感、引裂強度、引張強度など。

(4) 洗濯などに耐久性のある防炎性が与えられること。

(5) 粉末のようなものを布上に発生させないこと。すなわち、不適切な処理が施されたとき、処理布をもんだりすると、薬剤が粉になって飛び散る場合があるが、そのような結果をもたらさないこと。

(6) ある程度以上吸湿しないこと。すなわち布が湿り気をおびたり、ねばねばすることのないこと。

(7) 着用する人に生理的害を与えないこと。

(8) 燃焼したときに、外気と皮ふとの間に繊維の形として残るような、丈夫なもえさしを形成することが望ましいこと。

(9) もちろん、綿に対して防炎性ととも、防じん

性を与えること。

最近また、同氏は、前述の 1966 年ニューヨークにおける Conference においての講演および報文⁷⁶⁾に、形を変えて、「**使用上満足できる防炎剤の条件**」として、その主要点をたぐみにとらえ、次の如く発表している。

(1) 容易に加工し得ること。すなわち、一般的な加工設備にて、水溶液にて処理しうること。

(2) はなはだしい重量増加がなく、少ない付着量にて効力のあること。

(3) 洗濯・ドライクリーニングに耐えること。

(4) 通気性が保持されること。

(5) 生理的に無害であること。

(6) 防じん性のあること。

(7) 触感として、布を堅くしないこと。

(8) 強度低下を惹起しないこと。

(9) 適正なコストなること。

5. 結 言

以上、繊維の防炎加工につき、その加工剤を中心とした加工方法の概要、ならびに防炎理論の歴史的展開と、最近の理論の一端を述べたが、その研究と開発は冒頭に述べた如く、その高度の必要性に迫られ、今後ますます発展していくものと思われる。事実、現今において、衣料などの軽布に対して、耐洗濯性のある防炎加工剤は、コストなどの面をもあわせ考慮する場合、まだまだ未だしの感があり、最近あらゆる重量の繊維の防炎に有効なように、窒素に対するリンの比率の大きな防炎剤の研究^{8,76)}が進められているとのことであるし、また、その詳細は詳びらかでないが、ニューオリンズにおいては、特に軽布の加工に興味のある新加工方法を、またまた開発したという報告⁷⁹⁾もあるような状況である。

また、当然問題となるべき合成繊維に対する加工については、それ自身難燃性の modified acrylics (アクリルおよび塩化ビニル共重合繊維) は別として、ポリアミド、ポリエステルなどの繊維に関しては、最低 50% 以上の綿またはレーヨンを混紡してあれば、本文に記載されたとき、繊維素繊維の代表的防炎剤は応用できるが、繊維素繊維がそれ以下の混紡率で含まれている場合や、それら単独の合成繊維に対する防炎加工については、チオ尿素などによる加工^{68,80)}などが報ぜられているので次の機会にご紹介したいと思う。

この問題は、それら熱熔融性繊維の防炎性に対する評価試験方法の改良⁸¹⁾、確立も、まずなされねばならず、また広義の防炎性、すなわち Du Pont の“Nomex Nylon”⁸²⁾のような、耐熱性合成繊維の開発にまで問題が、拡大研究されていくことが望まれるわけである。

文 献

- 60) E. Heuser ; "The Chemistry of Cellulose", p. 546, John Wiley & Sons, New York, 1944
- 61) W. G. Wolfgang ; "The Burning Characteristics of Fibers", in "Man-Made Textile Encyclopedia", edited by J. J. Press, Textile Book Publishers, Inc., New York, 1959
- 62) 繊維加工便覧 (1967 年版), 高分子刊行会 (昭 41); p. 416
- 63) 同上, p. 125
- 64) H. F. Coward, G. W. Jones ; *U. S. Bur. Mines, Bull.*, 503 (1952)
- 65) M. Leatherman ; "Weather Resistant Fireproofing Treatment for Cotton Fabrics", U. S. Dept. Agriculture, Circ. No. 466 (1938)
- 66) J. M. Charch ; "Fundamental Studies of Chemical Retardants for the Fire-Resistant Treatment of Textiles", U. S. Q. M. C. Textile Series, Rept. 38 (1952)
- 67) S. Coppick, J. M. Church, R. W. Little ; *Ind. Eng. Chem.*, 42, 415 (1950)
- 68) T. Miles ; Textile Functional Finishes Laboratory Report No. 136, "Thermal Decomposition of Flame Retardant Treated Fabrics", Quartermaster Research and Development Command, Natick, Mass., (1954)
- 69) I. M. Gottlieb ; *Tex. Res. J.*, 26, 156 (1956)
- 70) R. M. Perkins, G. L. Drake Jr., W. A. Reeves, *J. of Applied Polymer Sci.*, 10, No. 7, p. 1041 ~1066 (1966)
- 71) J. L. Drake Jr. ; "Research at Southern Utilization Research and Development Center", in "Textile Flammable Conference", (Oct. 2~3, 1962), p. 30~32, published by National Fire Protection Association, Boston, Mass.
- 72) H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid ; "Some Theoretical Aspects of the Flamproofing of Cellulose", in "Fire Retardant Paint", No. 9 the Advance in Chemistry Series, p. 7~20, published by Am. Chem. Soc., Washington, D. C. (1954)
- 73) W. F. Luder, S. Zuffani ; "The Electron Theory of Acids and Bases", John Wiley & Sons, New York (1946)
- 74) R. B. Heslop, P. L. Robinson ; "Inorganic Chemistry", Elsevier Publishing Co. (1960) —邦訳 ; 斎藤訳「無機化学」, 上, p. 234 (1963)
- 75) 高分子実験学講座 10「重合と解重合反応」, p. 62 157, 共立出版 (昭 34)
- 76) G. L. Drake Jr. ; *Am. Dyestuff Repr.*, 56, No. 15, 560~564 (July 17, 1967)
- 77) J. C. Arthur Jr. ; O. Hinojosa, *Tex. Ses. J.*, 36, 385 (1966)
- 78) free radical — S. Glasstone ; "Text-book of Physical Chemistry" p. 1063, Van Norstrand Co. Inc., New York (1940)
- 79) *Am. Dyestuff Repr.*, 56, No. 13, 446 (June 19, 1967)
- 80) J. d'Albignac ; *J. Soc. Dyers Col.*, 82, 339~345 (1966)
- 81) A. S. Endler, M. L. Hurmitz ; *Am. Dyestuff Repr.* 56, No. 19, 694 (Sep. 11, 1967)
- 82) 耐熱性ポリアミド繊維——桜田, 高分子加工, 16 No. 10, 528 (1967 年 10 月)

(昭和 42 年 11 月 27 日受理)