

# 大島紬の燃焼性の研究

## Flammability of Oshima-Tsumugi

石橋 博 ・ 村田 博司

Hiroshi ISHIBASHI and Hiroshi MURATA

(Received September 17, 1985)

Flammability of the Oshima-Tsumugi was evaluated with Mushroom Apparel Flammability test, DOC FF 3-71 test, JIS L 1091 A-4 test and Oxygen Index test.

Mud mordanting was found to effect an increase in the flame retardancy of silk. The mud-dyed Oshima-Tsumugi did not propagate flame but char on exposure to flames and meet the severe requirements of the framed vertical strip test DOC FF 3-71 and JIS L 1091 A-4. The Oxygen Index value of the mud-dyed Oshima-Tsumugi is 27.7~28.5 which is sufficient to meet a vertical flame test.

From the results of atomic absorption analysis, thermal analysis (DTA, TG) and scanning electron microscopy of the Oshima-Tsumugi, the flame resistance of the mud-dyed Oshima-Tsumugi is presumed to be due to the charring-promoting effect of iron salt during the pyrolysis of silk and the covering effect of surface deposition of calcium tannate and clay.

### 1. 緒 言

衣服に着火したことによる熱傷事故が相次いでいることから衣服の燃焼性が問題となっている<sup>1)</sup>。着衣着火事故は、特に幼児と老人に多く、老人の場合 和服を着用している時が多い。

和服地に多用される絹繊維は、タンパク質であり、羊毛繊維と同様に、本来ある程度難燃性（または準難燃性<sup>2)</sup>）である。しかし、絹製品の多くが薄地であるために、羊毛に比べてやや燃えやすく、燃焼性の分類上、絹は可燃性の区分に入れられることが多い。かつて、輸出用スカーフの易燃性が問題になったのも、それが非常に薄地のため着火しやすかったことによるものである。

羊毛繊維をクロム染色すると、その付加的効果として難燃性が向上することが見出され<sup>3)</sup>、それを端緒にチタンまたはジルコニウム錯化合物による羊毛のザプロ防炎加工が開発された<sup>4)</sup>。

大島紬においても、伝統的な古代染色法である泥染めの場合、泥土中の鉄をはじめとする多くの金属が結合していることから<sup>5)</sup>、これらの金属化合物によって難燃性が向上していることが期待される。そこで、泥染大島紬を中心に、合成染料で染色した化染大島紬、天然藍で染色した藍

染大島紬などの燃焼性を研究した。比較のために、その他の紬や関連ある生地についても燃焼性を測定した。

燃焼性試験としては、マッシュルーム形衣服燃焼性試験法 (MAFT 法)、アメリカの子供寝衣用燃焼性試験法 (DOC FF 3-71法)、JIS L 1091 A-4 法ならびに酸素指数法を適用した。MAFT 法は試験片を円筒形にセットし、着衣状態をシミュレートした衣服の燃焼性を評価するのに適した試験法であり、DOC FF 3-71法と JIS L 1091 A-4 法は両者とも垂直法で、数ある試験法の中でも非常に厳しいものである。また、酸素指数法は非熔融性繊維の難燃度を比較するのに適している。

なお、これらの燃焼性を考察するために、原子吸光分析による大島紬に含まれる金属元素の分析、示差熱・熱天秤による大島紬の熱分析ならびに走査電子顕微鏡による繊維表面の観察を行った。

## 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。大島紬は、泥染大島紬4点、化染大島紬2点、藍染大島紬1点、合計7点である。なお、これらの内、泥染大島紬 (O-D-4)、化染大島紬 (O-K-1) および藍染大島紬 (O-A-1) は鹿児島県大島紬技術指導センターで染色を行い、たて糸とよこ糸に地糸だけを用いて同センターで試織した無地織物である。

各試料は湯通しをして用いた。

### 2.2 燃焼性試験方法

#### 2.2.1 マッシュルーム形衣服燃焼性試験法 (以下 MAFT 法と略す)<sup>6)</sup>

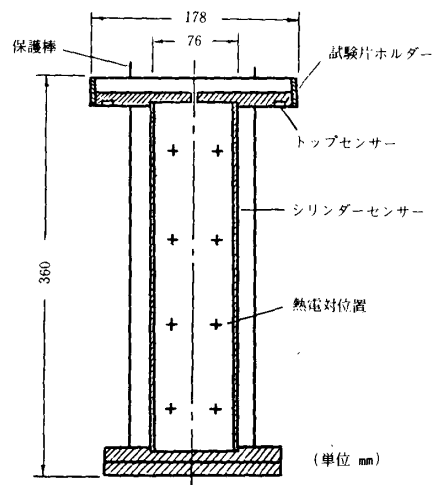
##### (1) 試験装置

アメリカの一般衣服燃焼性基準 (案)<sup>7)</sup> の仕様に基づいて、スガ試験機株式会社で製作したマッシュルーム形衣服燃焼性試験機を用いた。センサー部を第1図に示した。着火源はマイクロバーナー (No.18注射針) で、燃料には純メタンガス ( $110 \pm 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) を用いた。

##### (2) 試験片の大きさおよび前処理

試験片の大きさは、たて30cm、よこ60cmとする。ただし、着物の丈方向を試験片のたて方向にすると、着尺地が細幅でよこ幅が不足するため、絹糸で縫い合わせた。なお、接炎位置は、縫い合わせ部分から5cm以上間隔をあけた。

試験片は、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $65 \pm 2\% \text{ RH}$  の恒温恒湿器内に18時間以上放置したのち、これより取り



第1図 マッシュルーム形衣服燃焼性試験機—センサー部

第1表 試験試料

試料番号	試料生地	単位面積当たりの質量 (g/m <sup>2</sup> )	厚さ (mm)	密度 (本/2.54cm)	
				たて糸数	よこ糸数
O-D-1	泥染大島紬 市販品	109	0.19	83	68
O-D-2	泥染大島紬 試作品	97	0.18	84	72
O-D-3	泥染大島紬 市販品	115	0.29	84	59
O-D-4	泥染大島紬 試作品 (注1)	99	0.17	84	70
O-K-1	化染大島紬 試作品 (注2)	103	0.16	84	74
O-K-2	化染大島紬 試作品	103	0.19	87	77
O-A-1	藍染大島紬 試作品 (注3)	96	0.15	84	76
O-W-1	未染色大島紬 試作品	97	0.17	82	73
Tu-1	結城紬	107	0.32	86	61
Tu-2	上田紬	117	0.28	102	72
Tu-3	伝承大島紬 (産地不明)	104	0.28	84	61
Tu-4	八王子紬	137	0.39	81	55
S-1	羽二重 (絹100%)	26	0.06	—	—
S-2	羽二重 (絹100%)	54	0.12	—	—
S-3	八掛 (絹100%)	65	0.14	111	74
W-K-1	ウール着尺地 (毛100%)	173	0.34	61	52
E-K-1	ポリエステル着尺地 (ポリエステル100%)	125	0.26	—	—
E-K-2	ポリエステル着尺地 (ポリエステル100%)	130	0.29	—	—

注1 染色条件：〔シャリンバイ熱染液処理—石灰処理—シャリンバイ染液処理3回—天日乾燥〕(4回繰り返す)  
—泥土処理—シャリンバイ熱染液処理—泥土処理—水洗。

増量率：たて糸 35%，よこ糸 42%。

注2 染色条件：染料 Kayakalan Black 2RL 4%，Direct Fast Black R 2%，Direct Dark Green BA 0.5%。浴比 1：80。染色時間 90℃，40分。

注3 染色条件：100 l 菘藍建・藍 5 kg，インジゴピュア150g，小麦粉200g，水酸化ナトリウム100g，初期pH 12.8，染色時pH 11.0。藍染（5分）—空酸化（10分）これを2回繰り返して水洗。増量率：たて糸 7.5%，よこ糸 6.8%。

注1，2，3 製織条件：箆密度 15.5算，箆幅 40cm，製織 高機による手織り。

出してただちに試験をする。

### (3) 着火性試験

試験片を環状の試験片ホルダーに円筒状に巻きつけ、装置内にセットする。試験片の下端から10cm上方の位置にニードルバーナーの火炎を接炎し、着火すれば接炎時間を短縮し、着火しなければ延長するという操作を繰り返し、ISO 6940<sup>8)</sup>における着火時間の求め方に準じて、着火に要

する最小接炎時間を求め、着火時間とする。なお、着火の判定は、試験片が燃焼を持続し、かつ炭化長が10cm以上の場合とする。

#### (4) 熱伝達速度試験

試験片中央の下端から10cm上方の位置に直径約5mmの穴をあけ、着火性試験と同様にして装置内にセットする。この穴の位置に3.0秒接炎し(3.0秒で着火しない試料については12.0秒接炎する)、燃焼する試験片から内側のセンサーへの熱伝達速度の最大値を求める。

#### (5) 火炎伝播時間

熱伝達速度試験において、接炎位置から円筒状試験片の真横の位置に火炎が伝播するまでの時間を測定する。

### 2. 2. 2 子供寝衣用燃焼性試験法 (以下 DOC FF 3-71法と略す)<sup>9)</sup>

#### (1) 試験装置

スガ試験機株式会社製の子供寝衣用燃焼性試験機 CS-1S 型 (JIS 兼用型) を用いた。

#### (2) 試験片の大きさおよび前処理

試験片の大きさは、たて25.4cm、よこ8.9cmとする。ただし、織物のたて方向を試験片のたてにする。なお、50回洗濯の前処理は省いた。

試験片は、105℃の恒温乾燥器内に30分間放置したのち、デシケーター中に30分間置く。

#### (3) 試験操作および判定

試験片を逆U字形の試験片ホルダーに取り付け、装置内に垂直にセットする。試験片の下端に、ブンゼンバーナーの火炎(燃料ガス 純メタン、炎高 3.8cm)を3秒接炎し、残炎時間、残じん時間および炭化長を測定する。

合格判定基準は、5枚の平均炭化長が17.8cm以下であり、かつ最大炭化長が25.4cmを超えてはならない。

### 2. 2. 3 JIS L 1091 A-4 法 (垂直法)<sup>10)</sup>

JIS L 1091 A-4 法に準じて行った。試験装置は、DOC FF 3-71法と同じものを使用した。ただし、バーナー、天井板などは JIS 用に交換した。試験片の大きさは、たて30cm、よこ7cmとする。着火源はブンゼンバーナー、燃料には都市ガスを使用する。試験片を装置内に垂直にセットし、12秒接炎を行い、残炎時間、残じん時間および炭化長を測定する。

本法は航空機内装材料試験法に準じており、その合格基準は残炎時間15秒以下、炭化長20cm以下である。

### 2. 2. 4 酸素指数法

酸素指数 (OI: Oxygen Index) は、所定の条件下において、燃焼を持続するのに必要な酸素と窒素の混合気体中の酸素の最小濃度である。JIS D 1201<sup>11)</sup>の難燃試験方法B号に準じて試験した。

#### (1) 試験装置

スガ試験機株式会社製の酸素指数式燃焼性試験機 ON-1 型を用いた。

(2) 試験片の大きさおよび前処理

試験片の大きさは、たて15cm、よこ6cmとする。なお、織物のたて方向を試験片のたてにした。試験片は、50±2℃の恒温乾燥器内に24時間放置したのち、デシケーター中に30分以上置く。

(3) 試験操作

試験片をU字形ホルダーに取り付け、燃焼円筒内に垂直にセットする。燃焼円筒内の総流量を11.4 l/minに保ちながら、種々の酸素濃度に設定し、試験片の上端に点火する。試験片が50mm燃焼して消える場合の最小酸素濃度を求める。

JIS D 1201における燃焼性区分を第2表に示す。

第2表 酸素指数による燃焼性区分

区 分	酸 素 指 数
難燃1級	酸素指数30を超えるもの
難燃2級	酸素指数27を超え 30以下のもの
難燃3級	酸素指数24を超え 27以下のもの
難燃4級	酸素指数21を超え 24以下のもの
難燃5級 (可燃)	酸素指数21以下のもの

2.3 炭化残渣収率および灰分の測定

約2gの試料を乾燥し、精秤後、ルツボ上でバーナーで燃焼させる。その結果生成した炭化残渣の重量から炭化残渣収率を求め、次にこの炭化残渣を電気炉(約700℃)で灰化し、はじめの試料に対する灰分を求めた。

2.4 原子吸光分析

(1) 使用機器

島津原子吸光/フレイム分光光度計 AA-670形を用いた。

(2) 試料処理方法

試料2.0gをビーカーに計りとり、硝酸(1+1)20mlを加え加熱分解する。この操作を2回繰り返したのち、過塩素酸2mlを加え白煙処理後、塩酸(1+1)10mlを加え可溶塩類を溶解し、室温まで冷却したのち、蒸留水で希釈して全量を50mlとして試料溶液とした。

なお、Al, Si, Ti, Zrの分析用は、試料1.0gを白金ルツボに計りとり、これを電気炉(約700℃)で灰化したのち、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム(2+1)3.0gを加え電気炉(約1100℃)で30分間熔融したのち、塩酸(1+2)10mlで溶解し、蒸留水で希釈して全量を25mlとして試料溶液とした。

(3) 分析操作

試料中に共存する他元素の影響がある Ca, Mg の測定には干渉抑制剤として La が1000ppmとなるように試料および標準溶液に炭酸ランタン溶液を加えて測定し、その他の元素については検量線法により測定した。

## 2. 5 熱分析

セイコー電子製、示差熱重量同時測定装置 SSC/580 TG/DTA 20を用いて、示差熱分析 (DTA) と熱重量測定 (TG) を行った。測定条件は、温度範囲 室温~600℃、昇温速度 10℃/min、試料量 約15mg、雰囲気 Air 200ml/minである。

## 2. 6 走査電子顕微鏡観察

日立走査電子顕微鏡 S-510を用いた。イオンコーターで金をスパッターコーティングした後、加圧電圧 5KVで繊維表面を観察した。

# 3. 実験結果

## 3. 1 燃焼性

### 3. 1. 1 MAFT 法

試験の結果を第3表に示した。

泥染大島紬 (O-D-1~O-D-4) は、着火性試験において接炎時間を60秒まで延長したがいずれも着火しなかった。また、熱伝達速度試験においても12秒接炎で着火せず、接炎中の熱伝達速度は非常に小さい。このように、泥染大島紬は長時間接炎しても、火炎に触れた部分が織物状を保ったまま炭化するだけで着火 (有炎着火) しない。しかしながら、6~9秒接炎を続けると、炭化した部分に無炎着火し、無炎燃焼 (glowing) がしばらく続いた。

化染大島紬 (O-K-1, O-K-2) も、泥染大島紬と同様に着火性試験 (60秒接炎まで) および熱伝達速度試験 (12秒接炎) で着火せず、接炎中の熱伝達速度も非常に小さい。ただし、泥染大島紬のような無炎着火は起こらなかった。

藍染大島紬 (O-A-1) は、接炎1.9秒で着火した。熱伝達速度は $0.55 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{s}$ であった。燃焼状態は、接炎位置から上方に向かって、細長い逆三角形状に燃え上がるが、横方向には燃え広がりにくく、上端に達して消火する。

未染色大島紬 (O-W-1) も藍染大島紬とほぼ同様である。

その他の試料では、結城紬と伝承大島紬を除いていずれも着火した。とくに薄地の羽二重などは非常に着火しやすかった。しかし、それらの熱伝達速度はあまり大きくはない。

### 3. 1. 2 DOC FF 3-71法および JIS L 1091 A-4 法

DOC FF 3-71法による試験結果を第4表に示した。

泥染大島紬 (O-D-1~O-D-4) は、MAFT 法の場合と同様に、接炎により炭化し、その炭化部分に無炎着火が起こるが、火炎を伝播しない。これらの炭化長は約7cm~10cmで、いずれも DOC FF 3-71の合格基準に適合し、高い難燃性を示した。

化染大島紬、藍染大島紬および未染色大島紬など泥染大島紬を除く試験試料はすべて全焼した。

DOC FF 3-71法 (3秒接炎) で全焼しなかった泥染大島紬については接炎時間を延長し、全焼したその他の試料については接炎時間を短縮して、同様にして試験した。その結果、第4表

第3表 マッシュルーム形衣服燃焼性試験法による燃焼性試験結果

試料番号	試料生地	最小着火時間 (s)	熱伝達速度 (J/cm <sup>2</sup> ・s)	火炎伝播時間 (s)	残炎時間 (s)	残じん時間 (s)
O-D-1	泥染大島紬	D N I	(0.04)	—	0	136.2
O-D-2	泥染大島紬	D N I	(0.04)	—	0	150.0
O-D-3	泥染大島紬	D N I	(0.08)	—	0	61.2
O-D-4	泥染大島紬	D N I	(0.06)	—	0	39.7
O-K-1	化染大島紬	D N I	(0.04)	—	0	0
O-K-2	化染大島紬	D N I	(0.05)	—	0	0
O-A-1	藍染大島紬	1.9	0.55	I B E	13.8	0
O-W-1	未染色大島紬	1.9	0.45	I B E	12.6	0
Tu-1	結城紬	D N I	(0.20)	—	0	4.2
Tu-2	上田紬	2.3~3.0	0.58	I B E	22.0	0
Tu-3	伝承大島紬	D N I	(0.20)	—	0	5.4
Tu-4	八王子紬	2.2	0.81	I B E	27.7	0
S-1	羽二重	≤0.3	0.26	I B E	17.0	0
S-2	羽二重	0.8	0.17	I B E	10.0	0
S-3	八掛	0.7	0.57	I B E	29.1	0
W-K-1	ウール着尺地	4.1	0.71	I B E	25.8	0
E-K-1	ポリエステル着尺地	1.6	0.14	I B E	32.2	0
E-K-2	ポリエテスル着尺地	1.0	0.24	I B E	45.2	0

D N I：着火せず 熱伝達速度（ ）：接炎中または残じん燃焼中の値  
 残炎時間と残じん時間は熱伝達速度試験における値

に併記したように、泥染大島紬は、接炎時間を延長してもいずれも全焼することなく、炭化長も13cmを超えなかった。泥染大島紬以外のものは、2秒接炎でもすべてが全焼し、1秒接炎では化染大島紬（O-K-1）など数点のものを除いて全焼した。

JIS L 1091 A-4法の結果を第5表に示した。このA-4法は、都市ガスを燃料とするブンゼンバーナーを垂直に保持された試験片の下端に12秒接炎するもので、航空機用内装材料の燃焼性試験にも用いられる厳しいものである。この方法でも、泥染大島紬だけがいずれも全焼することなく、炭化長は10cm前後で航空機用内装材料の基準(FAR 25, 853)にも適合する。

### 3. 1. 3 酸素指数法

酸素指数法による試験結果を第6表に示した。

泥染大島紬は、酸素指数が27.2~28.5で、燃焼性区分が難燃2級である。化染大島紬（O-K

第4表 DOC FF 3-71法による燃焼性試験結果

試料番号	試料生地	炭化長 (cm)	残炎時間 (s)	残じん時間 (s)	判定	接炎時間と炭化長 (cm)				
						1秒接炎	2秒接炎	3秒接炎	6秒接炎	12秒接炎
O-D-1	泥染大島紬	8.4	0	23.9	合格	—	—	8.4	10.9	10.3
O-D-2	泥染大島紬	10.3	0	20.0	合格	—	—	10.3	13.1	11.9
O-D-3	泥染大島紬	7.3	0	74.5	合格	—	—	7.3	12.1	12.7
O-D-4	泥染大島紬	8.8	0	39.1	合格	—	—	8.8	—	11.4
O-K-1	化染大島紬	全焼	10.2	0	不合格	4.0	全焼	全焼	—	—
O-K-2	化染大島紬	全焼	13.2	0	不合格	全焼	全焼	全焼	—	—
O-A-1	藍染大島紬	全焼	10.4	0	不合格	全焼	全焼	全焼	—	—
O-W-1	未染色大島紬	全焼	11.3	0	不合格	1.4	全焼	全焼	—	—
Tu-1	結城紬	全焼	12.0	0	不合格	全焼	全焼	全焼	—	—
Tu-2	上田紬	全焼	13.0	0	不合格	全焼	全焼	全焼	—	—
Tu-3	伝承大島紬	全焼	4.8	0	不合格	3.1	全焼	全焼	—	—
Tu-4	八王子紬	全焼	19.5	0	不合格	全焼	全焼	全焼	—	—
S-1	羽二重	全焼	1.8	0	不合格	全焼	全焼	全焼	—	—
S-2	羽二重	全焼	7.8	0	不合格	全焼	全焼	全焼	—	—
S-3	八掛	全焼	8.2	0	不合格	全焼	全焼	全焼	—	—
W-K-1	ウール着尺地	全焼	25.5	0	不合格	0.7	全焼	全焼	—	—
E-K-1	ポリエステル着尺地	全焼*	37.0	0	不合格	全焼	全焼	全焼	—	—
E-K-2	ポリエステル着尺地	全焼*	29.4	0	不合格	11.4	全焼	全焼	—	—

全焼：試験片の全長が燃焼 \* 炎滴着火性あり

第5表 JIS L 1091 A-4法による燃焼性試験結果

試料番号	試料生地	炭化長 (cm)	残炎時間 (s)	残じん時間 (s)
O-D-1	泥染大島紬	9.5	0	25.0
O-D-2	泥染大島紬	10.6	0	23.4
O-D-3	泥染大島紬	10.2	0	63.6
O-D-4	泥染大島紬	10.5	0	42.4



第6表 酸素指数法による燃焼性試験結果

試料番号	試料生地	酸素指数	燃焼性区分
O-D-1	泥染大島紬	28.5	難燃2級
O-D-2	泥染大島紬	28.3	難燃2級
O-D-3	泥染大島紬	27.4	難燃2級
O-D-4	泥染大島紬	27.2	難燃2級
O-K-1	化染大島紬	27.0	難燃3級
O-K-2	化染大島紬	26.8	難燃3級
O-A-1	藍染大島紬	26.5	難燃3級
O-W-1	未染色大島紬	26.5	難燃3級
Tu-1	結城紬	27.0	難燃3級
Tu-2	上田紬	26.5	難燃3級
Tu-3	伝承大島紬	26.3	難燃3級
Tu-4	八王子紬	24.5	難燃3級
S-1	羽二重	23.5	難燃4級
S-2	羽二重	25.9	難燃3級
S-3	八掛	24.8	難燃3級
W-K-1	ウール着尺地	26.0	難燃3級

ー1, O-K-2) は, 酸素指数がそれぞれ26.8と27.0で, 泥染大島紬に比べて低く, 難燃3級である。藍染大島紬と未染色大島紬は, 酸素指数がいずれも26.5で, 化染大島紬よりさらに低いが, 燃焼性区分は同じく難燃3級である。

同じ系統の試料間では, 酸素指数と他の燃焼性試験結果との間に相関性のあることが多い。大島紬について, 酸素指数と MAFT 法, DOC FF 3-71法および JIS L 1091 A-4 法の結果との関係を見ると, 酸素指数26.8以上の泥染大島紬と化染大島紬はいずれも MAFT 法で着火せず, 熱伝達速度も非常に小さい。また, 酸素指数27.0以上の泥染大島紬は DOC FF 3-71基準に適合し, JIS L 1091 A-4 法でも優れた結果が得られた。すなわち, MAFT 法で着火しないためには酸素指数26.8以上, DOC FF 3-71法に合格するためには酸素指数27.2以上がそれぞれ条件になることが示された。

### 3. 2 炭化残渣収率および灰分

大島紬を中心に炭化残渣収率および灰分を測定した結果を第7表に示した。

一般に絹は, 羊毛と同様に, 半熔融状態で発泡しながら燃焼し, 比較的少量の多孔質の炭化物が残る。未染色大島紬においても, 炭化残渣収率25.2%と比較的高い値が得られた。これに対し, 泥染大島紬の場合は炭化残渣収率が40%前後で, 未染色大島紬より約1.6倍高い値が得られた。

第7表 炭化残渣収率および灰分

試料番号	試料生地	炭化残渣収率 (%)	灰分 (%)	灰の色
O-D-1	泥染大島紬	39.1	3.99	黄褐
O-D-2	泥染大島紬	41.1	5.47	暗褐
O-D-3	泥染大島紬	39.8	2.06	暗褐
O-D-4	泥染大島紬	39.0	3.21	暗褐
O-K-1	化染大島紬	29.5	0.20	淡緑
O-K-2	化染大島紬	28.8	0.17	淡緑
O-A-1	藍染大島紬	30.7	0.36	黄白
O-W-1	未染色大島紬	25.2	0.26	白
Tu-1	結城紬	35.7	0.96	淡緑
Tu-2	上田紬	27.8	1.03	黄白
Tu-3	伝承大島紬	21.9	1.06	灰緑
Tu-4	八王子紬	17.9	0.31	緑白

これは、後述するように、泥染めに係る種々の金属が熱分解時に炭化を促進しているためと考えられる。

灰分は、泥染大島紬の場合大きな値を示した。これは試料に含まれる金属の酸化物量に相当する。

灰の色は、未染色大島紬が白色であるのに対し、泥染大島紬が暗褐色、化染大島紬が淡緑色であった。これは、後述の原子吸光分析結果から、泥染大島紬の場合は酸化鉄(Ⅲ) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、化染大島紬の場合は酸化クロム(Ⅲ) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) のそれぞれの色を反映している。

### 3.3 原子吸光分析

主な金属元素の原子吸光分析結果を第8表に示した。

泥染大島紬には、Fe と Ca が非常に多く検出され、また Al, Mn および Si も多く検出された。これらの金属のうち、Fe, Al および Mn は泥染め染色工程の泥土処理で、先に収着されているシャリンバイタンニンと結合し、媒染効果の役割を演じているものである<sup>5)</sup>。また、Caは同じく染色工程の石灰処理でタンニンと結合したものである。なお、Siは泥土処理でケイ酸塩粘土鉱物からなる土壤コロイド<sup>12)</sup>が吸着したことによるものと考えられる。

化染大島紬 (O-K-1) にCrが多量検出された。これは、この試料が1:2形金属錯塩染料 (Kayakalan Black 2RL) で染色されているためである。

第8表 原子吸光分析結果

(μg/g)

試料番号	試料生地	Fe	Ca	Al	Mn	Si	Cr	Mg	Zn	Ti	Sr	Cu
O-D-1	泥染大島紬	9115	6330	780	34	690	1以下	—	—	—	—	—
O-D-2	泥染大島紬	20385	11700	1550	108	2200	1以下	—	—	—	—	—
O-D-3	泥染大島紬	8615	2720	66	44	138	81	—	—	—	—	—
O-D-4	泥染大島紬	12887	1155	1360	89	1927	3	549	110	35	11	5
O-K-1	化染大島紬	79	186	—	1	—	1047	163	9	6以下	1	3
O-K-2	化染大島紬	107	—	—	—	—	278	—	—	—	—	—
O-A-1	藍染大島紬	53	956	—	5	—	—	235	15	6以下	2	3
O-W-1	未染色大島紬	34	81	36	1	59	—	—	—	—	—	—
Tu-1	結城紬	79	—	—	—	—	211	—	—	—	—	—

### 3.4 熱分析

泥染大島紬 (O-D-2, O-D-4), 化染大島紬 (O-K-1) および未染色大島紬 (O-W-1) の熱分析結果を第2図～第6図に示した。

いずれの大島紬も100℃付近に水分の蒸発による重量減少が見られる。

未染色大島紬は、288℃付近から熱分解が始まり、317℃で重量減少速度が最大となり、340℃付近でカーブは一旦ゆるやかになったあと、450℃付近から600℃にかけて炭化物の酸化分解によると見られる発熱と重量減少が起こった。

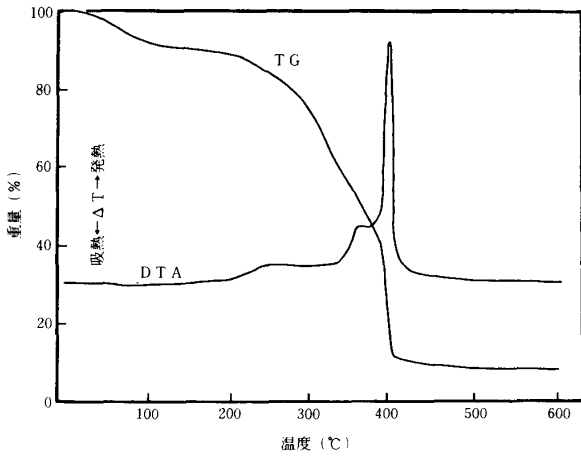
泥染大島紬 (O-D-2, O-D-4) は、未染色大島紬の熱分解開始温度より約80℃低温側の210℃付近から熱分解が始まり、245℃で重量減少速度が最大となる。その後一旦カーブがゆるやかになったのち、400～450℃において爆発的な発熱が起こり、同時に重量が急激に減少した。これは、泥染大島紬に結合する鉄などの金属が炭化促進触媒として作用し、絹の熱分解による炭化反応を促進させ、さらに400～450℃付近ではそれら金属の酸化物が炭化物の無炎燃焼の触媒として作用し、炭化物が激しい酸化反応を起こし、その発熱によって無炎着火し、瞬間的に灰化したことによると考えられる。

化染大島紬 (O-K-1) の場合は、熱分解の開始温度は未染色大島紬とほぼ同じであるが、435℃付近で泥染大島紬の場合と同様に爆発的な発熱と急激な重量減少が起こった。これは、熱分解で生成した酸化クロム (Ⅲ) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) の触媒作用で炭化物の酸化とそれによる無炎着火が起こったことによるものであろう。

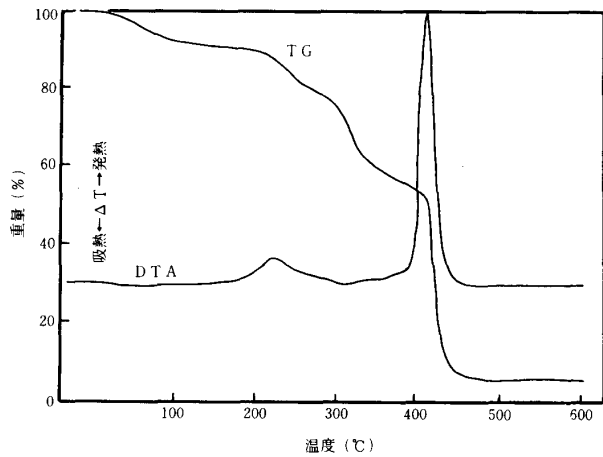
### 3.5 走査電子顕微鏡観察

泥染大島紬、化染大島紬および未染色大島紬のそれぞれの繊維表面の走査電子顕微鏡写真を写真-1～写真-4に示した。

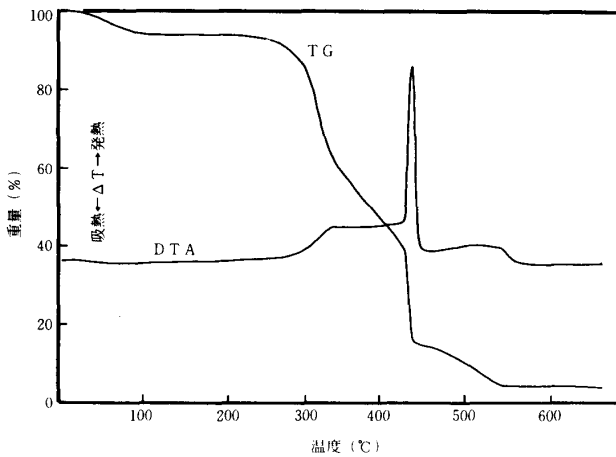
化染大島紬 (写真-3) は、未染色大島紬 (写真-4) とほぼ同様に、絹繊維特有の比較的滑



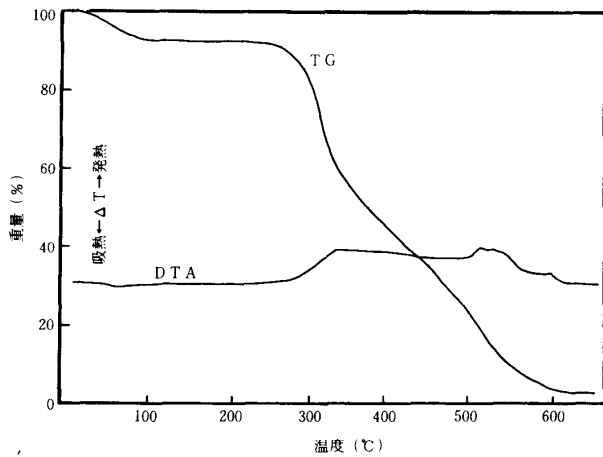
第2図 泥染大島紬 (O-D-2) の DTA・TG曲線



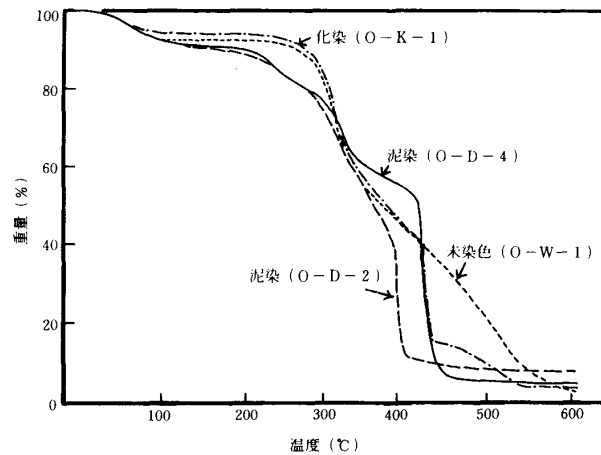
第3図 泥染大島紬 (O-D-4) の DTA・TG曲線



第4図 化染大島紬 (O-K-1) の DTA・TG曲線



第5図 未染色大島紬 (O-W-1) の DTA・TG曲線



第6図 各種大島紬のTG曲線



×500

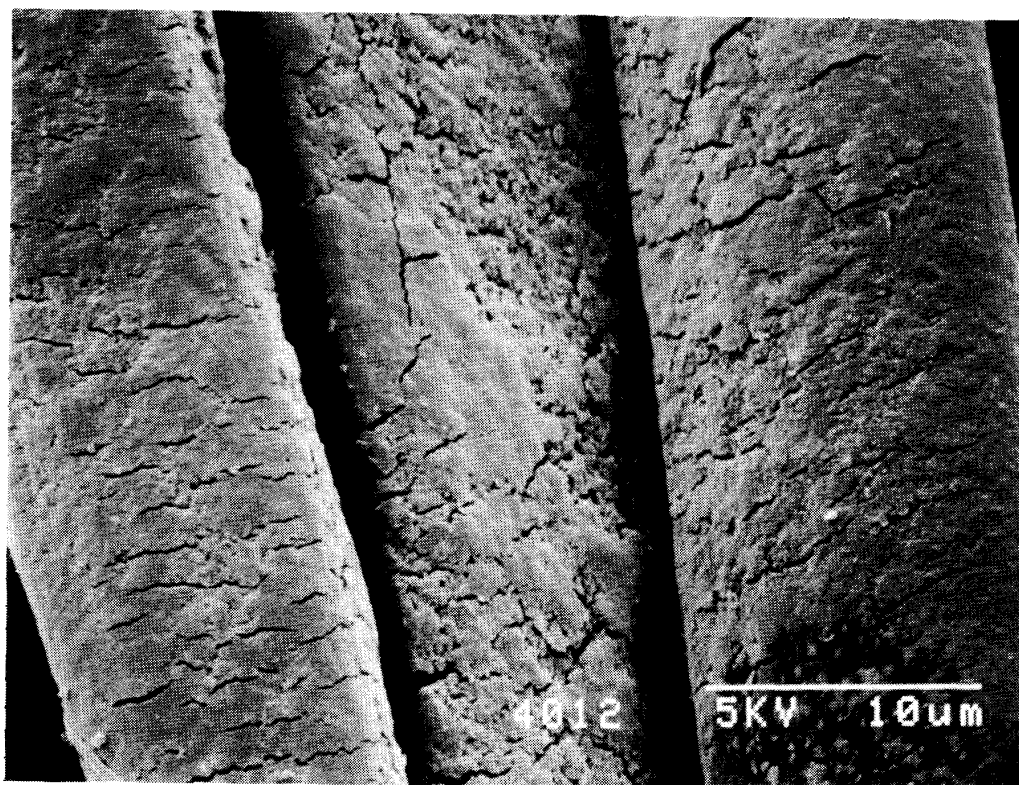


×3,000

写真-1 泥染大島紬(O-D-2)表面の走査電子顕微鏡写真



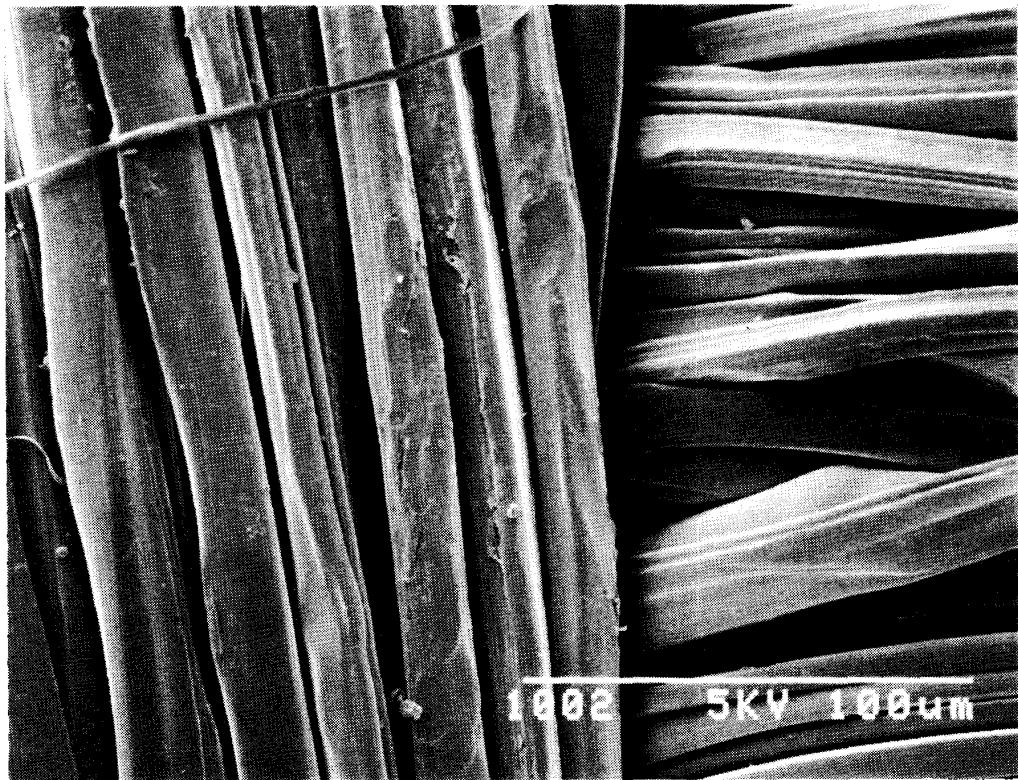
×500



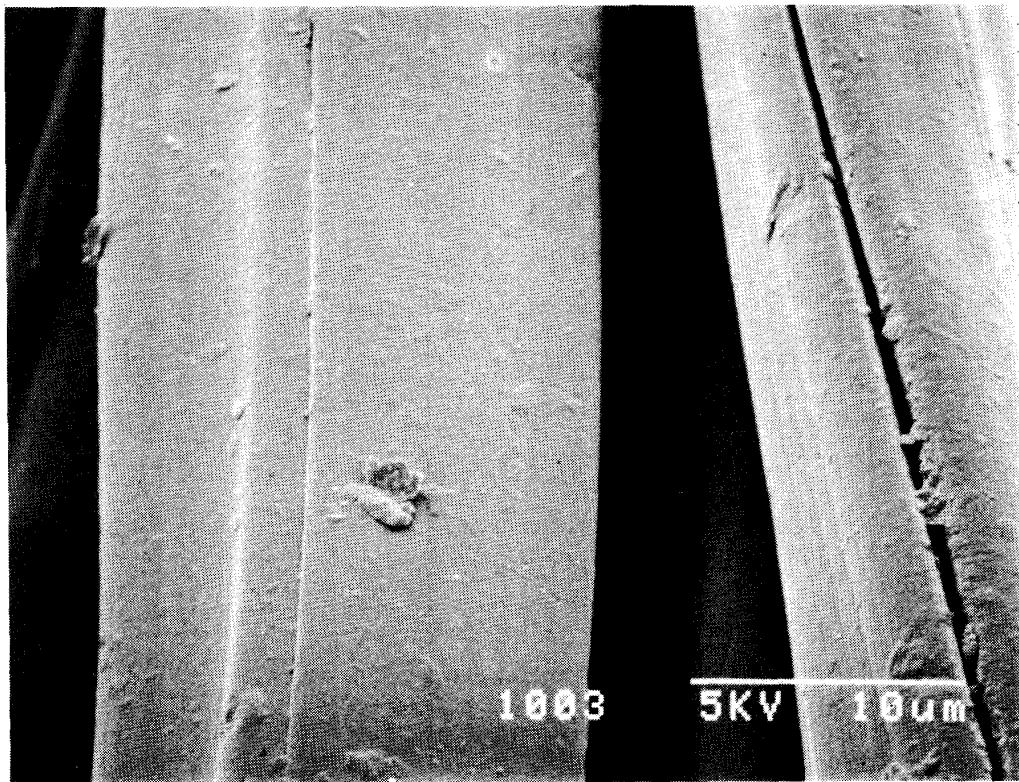
×3,000

写真-2 泥染大島紬(O-D-4)表面の走査電子顕微鏡写真



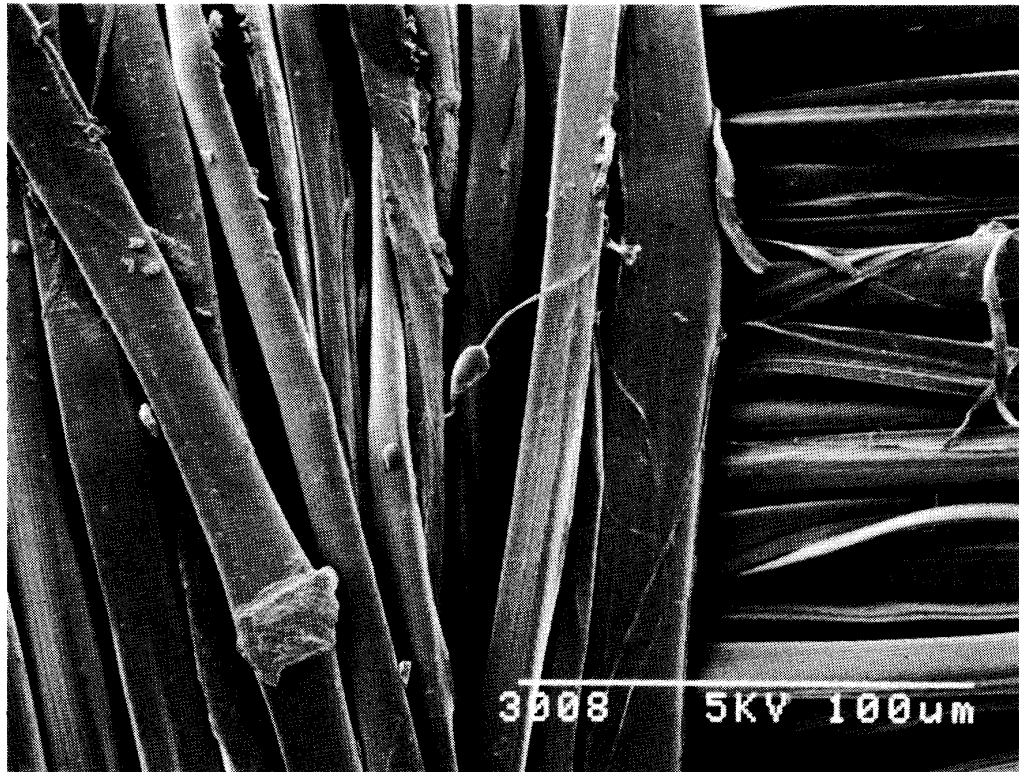


×500

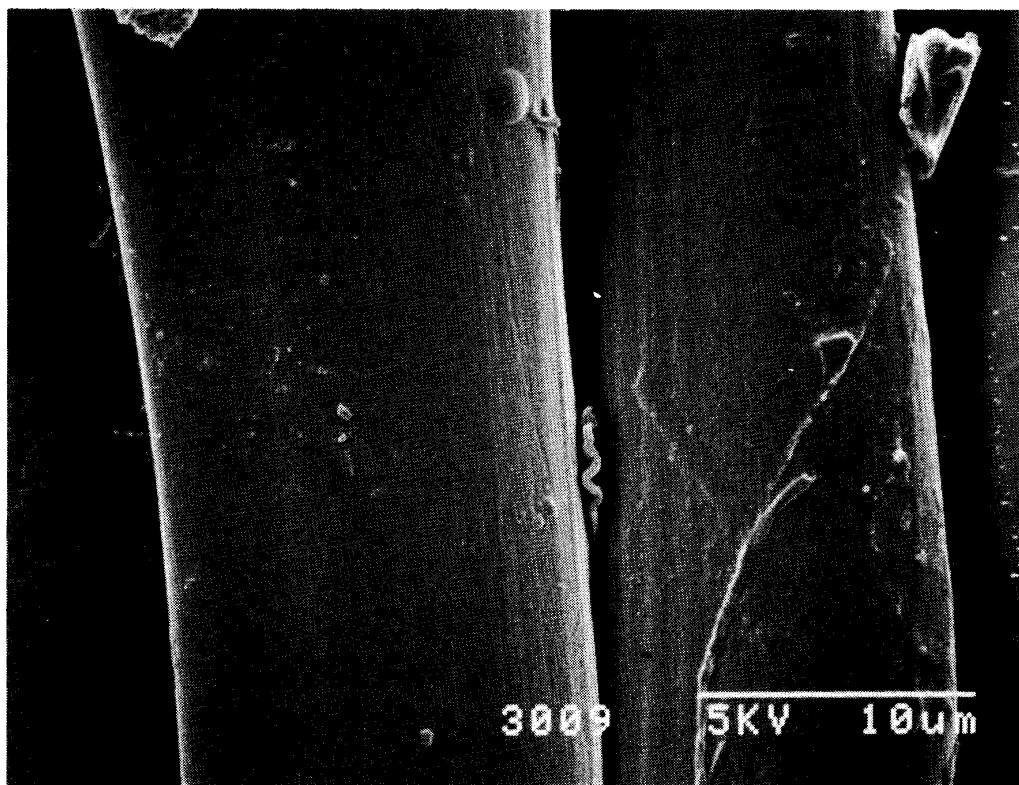


×3,000

写真-3 化染大島紬(O-K-1)表面の走査電子顕微鏡写真



×500



×3,000

写真-4 未染色大島紬(O-W-1)表面の走査電子顕微鏡写真



らかな表面構造が観察される。

一方、泥染大島紬は、写真-1および写真-2に見られるように、亀裂のある粗い表面構造を示し、とくに泥染大島紬（O-D-2）の場合（写真-1）、凹凸が激しく、沈着物で厚く被覆されている状態が観察された。

タンニン酸は、絹に対して収着性が高く、繊維内部にも拡散し増量効果がある。大島紬のシャリンバイ染色においても、タンニン色素は絹繊維内部まで拡散し、その泥土処理で鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )と反応し、タンニン酸鉄が生成する。一方、繊維表面近くでは、石灰処理によるタンニン酸カルシウムの生成や泥土処理による土壤コロイドの吸着が起こる。土壤コロイドは $1\ \mu\text{m}$ ないし $0.1\ \mu\text{m}$ より小さい微細なケイ酸塩粘土鉱物からなる土壤粒子でふつう陰荷電を帯びている<sup>12)</sup>。土壤粒子が沈着していることは原子吸光分析の結果、ケイ素とアルミニウムが多く検出されていることから裏付けされる。なお、平田<sup>13)</sup>は、X線マイクロアナライザーによるCaとFeのエネルギー分布の測定結果から、Caは繊維表面により多く、Feは内部にも入りやすいと報告している。

このように、泥染大島紬はカルシウムやケイ素を多く含むとみられる沈着層で被覆されていることから、燃焼に際しこれらの被覆の影響を当然受けるものと考えられる。

#### 4. 考 察

泥染大島紬、化染大島紬、藍染大島紬ならびにその他の紬のなかで、泥染大島紬だけがMAFT法、DOC FF 3-71法、JIS L 1091 A-4法および酸素指数法などすべての燃焼性試験法において高い難燃性を示した。この泥染大島紬の難燃性について、原子吸光分析、熱分析および走査電子顕微鏡観察の結果をもとに考察する。

大島紬のシャリンバイ泥染色は、絹に収着させたシャリンバイタンニンと泥土中の鉄を主体とする多くの金属イオンとの結合に基づく媒染効果によるものである。原子吸光分析の結果、泥染大島紬に鉄、カルシウム、アルミニウム、マンガンなど多くの金属が検出された。

金属化合物は、繊維高分子の燃焼反応で炭化促進触媒や難燃剤、発煙抑制剤などとして作用することが多い。たとえば、鉄、クロムおよび鉛の塩類はセルロースのくん焼燃焼（smoldering combustion）を促進し、生成する炭化物の収率とその反応活性を高める効果がある。また、羊毛のクロム染色においてクロムに難燃性を高める付加的効果があり、さらにはチタンまたはジルコニウム錯化合物による羊毛のザプロ防災加工がある。

熱分析の結果、泥染大島紬は、未染色大島紬よりも約 $80^\circ\text{C}$ 低温側で熱分解が始まり、炭化が促進されている。また、泥染大島紬は、バーナーで燃焼させても他のものより炭化残渣収率がかなり高い。鉄塩がセルロースの炭化を促進することは前述のとおりである。

リン酸塩は、セルロースの熱分解時に炭化反応を促進させることによって難燃性を与える効果をもつと考えられている<sup>14)</sup>。

これらのことから、泥染大島紬に含まれる鉄を主体とする金属類が絹の熱分解時に炭化促進触媒として作用することによって、泥染大島紬の難燃性を高めていると考えられる。

一方、走査電子顕微鏡で繊維表面を観察した結果、泥染大島紬の繊維表面はタンニン酸カルシウムやケイ酸塩粘土鉱物とみられる沈着物で厚くカバーされている。一般的に絹は着火すると、半熔融状態で発泡しながら燃焼を続け、多孔質の炭化物が残る燃焼挙動を示す。これに対し、泥染大島紬は接炎しても着火せず、織物状を比較的良好に保った状態で炭化する。このようなことから、泥染大島紬繊維表面の沈物は、内部の繊維を火炎から保護する熱的防壁作用や燃焼のための酸素の供給を抑え、さらには絹特有の半熔融・発泡燃焼を抑えるなどの被覆効果を果たし、泥染大島紬の難燃性に寄与していると考えられる。

MAFT法やDOC FF 3-71法など多くの燃焼試験において、泥染大島紬は接炎中にその炭化物への無炎着火が起こりやすかった。これは、熱分析において泥染大島紬の場合、通常炭化物の酸化分解が起こるよりかなり低温側の400℃付近で炭化物への無炎着火による灰化とみられる急激な重量減少が起こったこととよく一致する。これは、泥染大島紬中の金属が熱分解過程で酸化し、その金属酸化物が燃焼触媒として作用し、無炎燃焼が促進され、無炎着火が起こるものと考えられる。灰が煉炭類や懐炉などにおいて触媒として作用し、燃焼を助けることはよく知られている。なお、無炎燃焼の起こりやすさは、寝具類においては非常に重要な要因であるが、衣服においては特に問題ではない。

化染大島紬は、DOC FF 3-71法やJIS L 1091 A-4法など垂直法では全焼したものの、MAFT法では着火せず、ある程度の難燃性の向上が見られた。これは金属錯塩染料によるクロムの効果によるものであろう。

## 5. 総 括

古い伝統と歴史をもつ大島紬の泥染めが媒染の付加的効果として絹の防炎性を著しく向上させることを明らかにした。すなわち、泥染大島紬は各種の燃焼性試験において、炎に接しても燃え広がらず、また熔融もせず、炭化するだけであり、燃焼性試験法のなかでも特に厳しい垂直燃焼試験(DOC FF 3-71法およびJIS L 1091 A-4法)においてもすぐれた難燃性を示した。この泥染大島紬の難燃性は、これに含まれる鉄を主体とする金属が絹の熱分解時に炭化を促進させる効果とタンニン酸カルシウムや粘土鉱物など表面沈着物の被覆効果とによるものと推論した。

付記：本研究を進めるに当たり、大島紬の染色と製織にご協力いただいた鹿児島県大島紬技術指導センター 池上 俊館長、西 決造主任研究員、恵川美智子研究員、白久秀信技士に深く感謝します。また、本研究に助力された本学教務補助員和田徳美氏に感謝します。

なお、本研究は鹿児島県育英財団より研究助成を受けた。

文 献

- 1) 大矢英次郎, 「衣服火災と熱傷」, 丸善京都支店 (1983)
- 2) 加藤康夫, 繊維と工業, **40**, P-337 (1984)
- 3) M. J. Koroskys, American Dyestuff Reporter, **60**, No. 5, 48 (1971)
- 4) L. Benisek, J. Soc. Dyers Col., **87**, 277 (1971)
- 5) 石橋 博, 鹿児島県立短期大学地域研究所研究年報, 第7号, 61 (1978)
- 6) 石橋 博, 鹿児島県立短期大学紀要 自然科学篇, 第32号, 35 (1981)
- 7) “Part 1633-Proposed Standard for the Flammability of General Wearing Apparel ( PFF- )” ,  
J. Consumer Product Flammability, **4**, 288 (1977)
- 8) ISO 6940-1984 Determination of ease of ignition of vertically oriented specimens.
- 9) Standard for the Flammability of Children's Sleepwear, O-6 X, DOC FF 3-71, U. S. Department of Commerce (1971)
- 10) JIS L 1091 繊維製品の燃焼性試験方法
- 11) JIS D 1201 自動車室内用有機資材の燃焼性試験方法
- 12) 高井康雄, 三好 洋, 「土壌通論」朝倉書店 (1977)
- 13) 平田清和, 鹿児島県大島紬技術指導センター昭和58年度業務報告, 62 (1984)
- 14) 神戸博太郎, 「熱分析」講談社 (1984)