

環境対応型ハロゲンフリー難燃繊維の開発

立川英治、奥村和之、林 浩司

Development of the flame-retardant fiber of eco-friendly and non-halogen

Eiji TACHIKAWA, Kazuyuki OKUMURA and Koji HAYASHI

環境対応型のハロゲンフリー難燃剤とポリエステル樹脂(PET)を用いて、難燃ポリエステル繊維の開発を行った。難燃剤として反応型リン系難燃剤を使用し、ポリマーの状態のポリエステルと熔融混練し、解重合・低分子化させた後、真空加熱を用いて再重合し、難燃剤を含んだ状態で高分子化させた。その結果、高い難燃性を持ち、熔融紡糸可能な樹脂を得ることができた。

1. はじめに

安全性の観点から繊維の難燃化に対するニーズは高く、特に、カーテンや車両内装材などでは、高い難燃性が要求されている。現在、繊維の難燃剤としては、臭素系のヘキサブロモシクロドデカンがよく使用されているが、難燃性能がよいものの難分解性かつ高蓄積性で環境への影響が懸念されている。経済産業省では平成 25 年末までに繊維製品への使用中止を産業界に要望しており、代替品の開発が望まれているところである。

臭素系難燃剤の代替として期待され、使用が増えつつあるのはリン系難燃剤であり、現在、布帛へコーティングして難燃化する方法(後加工)と、ポリエステルについては、難燃剤をポリマー中に共重合させ、繊維素材自体を難燃化する方法がある。しかし、後加工は、難燃性能を満たすために肉厚なコーティングが必要で、風合いが悪化する等の問題があり、素材自体が難燃化されたポリエステル繊維については、高コストであり、また、短繊維が販売されていないという問題がある。このようなことから、県内企業の得意分野である意匠性の高い紡績糸織物、短繊維不織布では、難燃剤の切替があまり進んでいない状況である。

そこで、当センターでは、リン系難燃剤を利用して、最も幅広く使用されている合成繊維であるポリエステルを対象に、繊維の難燃化に取り組むこととした。従来、繊維素材自体を難燃化するためには、モノマーを出発材料として、ポリエステルとリン系難燃剤を共重合させる方法がとられているが、より簡単で低コストな手法を開発するため、反応型リン系難燃剤とポリマーの状態のポリエステル樹脂を反応させて難燃ポリエステル樹脂を合成した後、熔融紡糸する方法を検討した。

2. 実験

2.1 ポリエステル樹脂と難燃剤の反応

通常のポリエステル樹脂と難燃剤を混練して、一旦ポリエステル樹脂を解重合して、ある程度低分子化させたのち、再び重合させて、難燃剤をポリマー鎖に入

れて高分子化するという方法を検討した。

ポリエステル樹脂は、熔融紡糸に利用されるグレードで、IV 値(極限粘度) 0.74 のポリエチレンテレフタレート(PET)を使用した。難燃剤としては、反応型リン系難燃剤である三光(株)製 M-Ester(図 1)を用いた。この難燃剤には、水酸基部分が 2 つある。解重合時には、水酸基がポリエステルのカルボニル基部分と反応することで、難燃剤が末端についたオリゴマー(図 2)が生成し、再重合時には、残りの水酸基が別のオリゴマーのカルボニル基部分と反応し、最終的に、ポリエステル中のエチレングリコール部分が部分的に難燃剤と入れ替わった共重合物が生成されることを期待した。また、この難燃剤は、溶剤成分としてエチレングリコールに溶かした状態で市販されているが、エチレングリコールは解重合時、再重合時ともに難燃剤と競合すること、また、解重合時、反応を著しく促進しモノマー近くまで低分子化する恐れがあり、この場合、再重合に時間とエネルギーが余分に必要になることなどが予想されたので、エチレングリコール成分を除去してから反応に用いた。

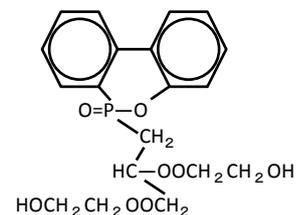


図 1 難燃剤の構造

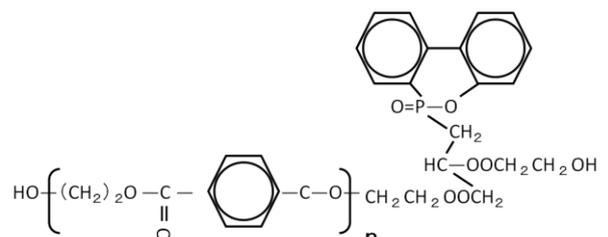


図 2 解重合における生成オリゴマー(想定)

解重合は、加圧ニーダーを用いて、表1の条件で溶解混練することで行った。難燃性能があるためには、限界酸素指数 (LOI 値) 26 以上が必要であるが、今回使用した反応型リン系難燃剤については、リン濃度 1.0wt% の時、限界酸素指数 (LOI 値) 26.1 との報告¹⁾がある。非難燃性素材と混紡することを考慮に入れると、さらに難燃性を高めるためリン濃度を増加させたほうが良いと考えられたので、難燃剤配合率については、24wt% (リン濃度 1.7%)、50wt% (リン濃度 3.7%) で行うこととした。

再重合は、真空乾燥機を使用し、表2の条件で行った。

表1 溶解混練による解重合条件

項目	内容
難燃剤	ジオール型環状リン酸エステル (三光(株)製 M-Ester)
ポリエステル樹脂	ポリエチレンテレフタレート IV 値 (極限粘度) 0.74
難燃剤配合率	24 wt% , 50 wt%
混練温度	300 °C
混練時間	30 分
窒素ガス流量	1L/分
混練重量	500g
使用機器	(株)トーシン製 減圧・加圧ニーダーTDV0.5-3

表2 真空加熱による再重合条件

項目	内容
難燃剤配合率	24wt% , 50wt%
加熱温度	220 , 240 , 260 °C
加熱時間	24 , 48 時間
真空度	1kPa 以下
使用機器	ヤマト科学(株)製 真空乾燥機 型式 DP33

2. 2 評価

2. 2. 1 反応に伴う分子量変化

解重合、再重合の状況の評価するため、GPC で分子量の変化を測定した。なお、本報告中、PMMA 換算分子量分布の最大頻度値をもって分子量とした。

2. 2. 2 反応生成物中の難燃剤の存在確認

反応生成物中にリン系難燃剤が存在することを確認するために、蛍光 X 線分析装置 ((株)リガク製 RIX3100) を使用し、リン濃度を測定した。

2. 2. 3 ポリエステルと難燃剤の反応確認

再重合生成物中に難燃剤が存在していても、ポリエステルと共重合反応を起こさずに、モノマーのまま

存在している場合は、ブリードして難燃性能の低下を招くことから、望ましくない。そこで、未反応でモノマーのまま樹脂中に存在している難燃剤は、メタノールで抽出されると仮定し、再重合生成物をメタノールで4時間ソックスレー抽出し、抽出分の重量から難燃剤抽出率(%) (=抽出分の重量(g) / (反応生成物の重量(g) × 難燃剤配合率(%)) / 100) × 100) を計算した。

2. 2. 4 再重合生成物の難燃性評価

再重合で得られた樹脂を熱プレスして厚さ 2mm の板状に成形し、13mm の幅に切り出して難燃性の評価を行った。酸素指数方式燃焼試験器 (スガ試験機(株)製 ON-1) を使用して、限界酸素指数 (LOI 値) により評価した。

2. 2. 5 再重合生成物の紡糸性の評価

再重合生成物の紡糸性の評価を行った。小型溶解紡糸機を使用して、210°C で紡糸し、巻取りを行った。3分間巻き取りを行い、この間の糸切れ発生状況により評価した。また、紡糸する際に重要な要素である融点について、示差走査熱量測定 (DSC) (ティー・エイ・インストルメント製 Q100) により測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 解重合、再重合処理に伴う分子量変化

解重合、再重合処理に伴う分子量変化を図3に示した。処理に伴い、確かに解重合、再重合が起こっていることが確認できた。また、再重合時、高温、長時間で、より高分子化し、解重合前の分子量以上に、高分子化が可能であることが分かった。また、難燃剤配合率が高い方が、高分子化する傾向があった。

なお、再重合実験において、加熱温度 260°C のとき、蒸発物の真空容器壁面への固着が起こった。特に難燃剤配合率 50wt% 場合、蒸発物の真空容器内への固着が多く、実験ができなかった。高温による熱分解等が進行したと考えられ、高分子化には、より高温で処理するほうが有効であるものの、260°C 程度が限界であることが分かった。

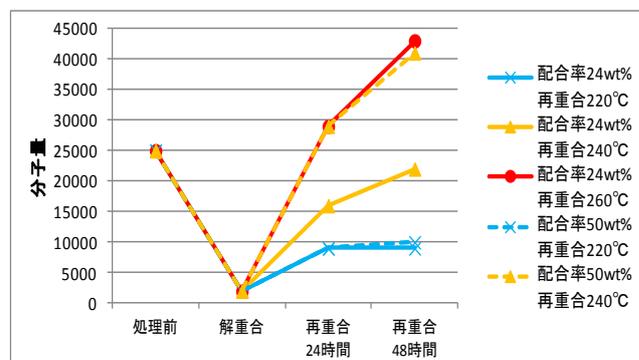


図3 解重合及び再重合に伴う分子量変化

3. 2 反応生成物中の難燃剤の存在

解重合及び再重合に伴う反応生成物中のリン濃度の変化を図4に示した。処理に伴って、ほとんどリン濃度の変化はなく、今回の処理に伴う加熱や真空条件においては、難燃剤が蒸発等で散逸することはないものと考えられた。

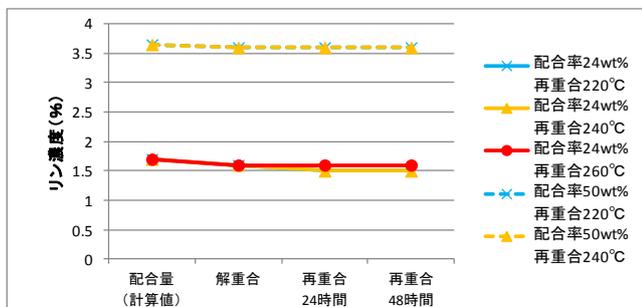


図4 解重合及び再重合に伴うリン濃度変化

3. 3 ポリエステルと難燃剤の反応

再重合生成物に対しメタノール抽出を行ったときの難燃剤抽出率を図5に示した。「難燃剤配合量 24wt%・再重合温度 220°C」の時に若干高いものの、それでも 22%であり、その他の条件では 0%近く、投入した難燃剤は、メタノール抽出してもかなりの部分が残留するという結果になった。このことから、難燃剤は、再重合後、未反応のまま樹脂中に含まれているのではなく、反応してポリマー鎖に固定されている可能性が高いと考えられた。

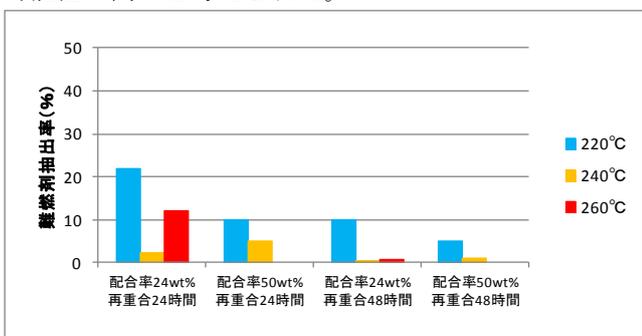


図5 再重合生成物のメタノールによる難燃剤抽出率

3. 4 再重合生成物の難燃性

再重合して得られた樹脂の難燃性を図6に示した。LOI 値は 37~50 と、いずれも高い値を示した。通常のポリエステルは LOI 値は 20.8²⁾であり、難燃性が大きく向上した。難燃性能があるというためには、LOI 値 26 以上が必要であるが、今回の結果は、非難燃素材と混紡することを考慮に入れても十分なものと考えられた。また、難燃剤の配合量 50wt%のほうが、24wt%のものより、難燃性が高い傾向にあったが、その差は顕著ではなく、LOI 値から考えると配合量は 24wt%で十分であり、さらに少なくしてもよい可能性があることが分かった。

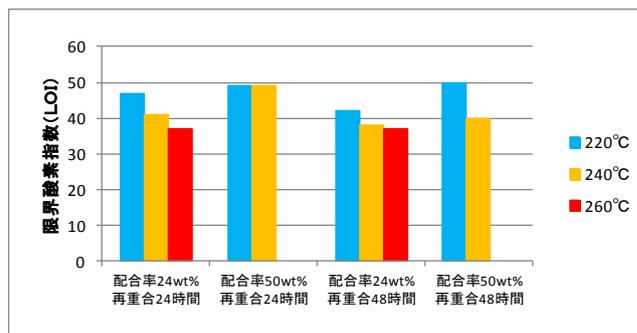


図6 再重合生成物の難燃性

3. 5 再重合生成物の紡糸性

再重合生成物の紡糸性を評価した結果を表3に示した。分子量が解重合前よりも大きくなった「難燃剤配合量 24wt%・再重合温度 260°C」のとき、紡糸性は良好だった。一方、この条件のときと同程度の分子量であった「難燃剤配合量 50wt%・再重合温度 240°C」の場合、樹脂の軟化が激しく紡糸できなかった。分子量が解重合前（25000）と同程度であった条件（「難燃剤配合量・再重合温度・時間」が「24wt%・260°C・24時間」と「50wt%・240°C・24時間」、いずれも分子量 29000）について、融点の測定結果を図7に示した。リン系難燃剤の配合割合が増えるほど、大きく融点が下がることが判明し、難燃剤の共重合により分子間相互作用が弱くなるものと考えられた。原因としては、共重合すると分子鎖の剛直性が失われること、または、直鎖状でなく分岐構造になっている可能性など

表3 再重合生成物の紡糸性

難燃剤配合量	再重合温度	再重合時間	
		24時間	48時間
24wt%	240°C	時折糸切れ	時折糸切れ
	260°C	良好	良好
50wt%	220°C	紡糸不可	紡糸不可
	240°C	紡糸不可	紡糸不可

* 部分は、分子量が解重合前より大きいもの

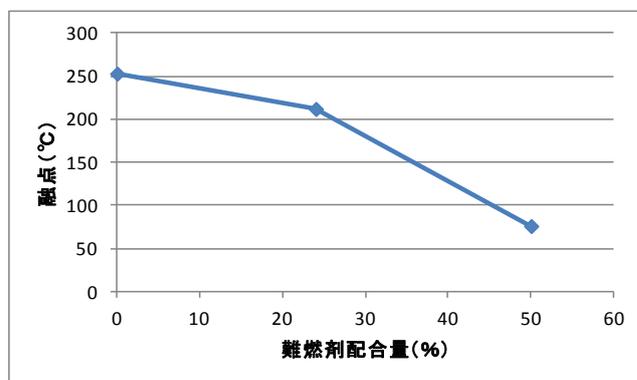


図7 難燃材配合量と融点の関係

も考えられた。いずれにしても、熔融紡糸に適した物性の樹脂を得るためには、難燃剤配合量を大きくしすぎるのは不適切であり、難燃性を維持できるレベルで、なるべく少量にする必要があることが分かった。

4. まとめ

本研究では、反応型リン系難燃剤を利用した難燃ポリエステル繊維の作製方法を検討した。反応型リン系難燃剤とポリエステル樹脂を混練することで解重合が起こり、その後真空下で加熱することで、難燃剤も含んで再重合・高分子化することが分かった。また、再重合で得られた樹脂は十分な難燃性を持っていた。得られた樹脂で熔融紡糸を試みたところ、高分子量化した条件で紡糸可能な場合があったが、高分子量化していても、難燃剤配合量が多くなると紡糸適性が悪くなることが判明し、難燃剤配合量の制御が重要であることが分かった。

【謝辞】

本研究を実施するにあたり、有用な情報を提供していただいた県内企業の皆様に、感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) 鈴木東義, 特願 2006-266861
- 2) 繊維学会, 第 2 版繊維便覧, 丸善(株), pp.214-215, 1994.

Abstract

We developed of manufacturing method of non-halogen flame-retardant fiber. We obtained flame-retardant polyester resin by melt-mixing reactive phosphorous flame-retarder and polyethylene terephthalate (PET) resin, and vacuum heating of them. The resin was depolymerized by melt-mixing and was re-polymerized containing flame-retarder by vacuum heating. The re-polymerized resin had high flame retardant properties and melt- spinnability.