

環境対応型ハロゲンフリー難燃繊維の開発(第2報)

立川英治、奥村和之、林 浩司

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

Eiji TACHIKAWA, Kazuyuki OKUMURA and Koji HAYASHI

環境対応型のハロゲンフリー難燃剤によりポリエステル樹脂(PET)を用いて、難燃ポリエステル繊維の開発を行った。ポリエステル樹脂を反応性難燃剤と熔融混練して解重合した後、真空加熱により再重合を行う方法により難燃樹脂を合成し、モノフィラメント繊維を紡糸した。その結果、水洗濯、ドライクリーニング耐性のある高難燃性の素材難燃モノフィラメントポリエステル繊維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あるため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請要望しており、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(素材難燃)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る。また、素材難燃ポリエステル繊維は、高コストであり、長繊維の販売がほとんどである。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、難燃剤の切り替えが進んでいない状況である。

そこで、当センターでは、県内中小企業で製造可能な素材難燃短繊維を開発することを目標に、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、ポリエステル繊維の素材難燃化に取り組むこととし、昨年度は、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。¹⁾本年度は、難燃樹脂の合成のほか、合成した難燃樹脂の熔融紡糸を検討した。

2. 実験

2. 1 難燃樹脂の合成

本研究では、通常のポリエステル樹脂と難燃剤を熔融混練して、一旦、ポリエステル樹脂を解重合により低分子化したのち、再重合する方法で難燃樹脂を試作した。ポリエステル樹脂と難燃剤の混練は、バッチ式の加圧ニーダーを用いて表1の条件で行った。再重合は、解重合物を薄型のステ

ンレス製トレーに入れて250℃真空加熱する方法により行った。再重合の速度はトレーに移された樹脂の厚みに影響すると考えられるため、トレー底面積当たりの樹脂量と加熱時間が異なる2種類の条件で再重合を行った。表2に再重合条件を示す。

表1 熔融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	24wt%
混練温度	300℃
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%
加熱時間 (樹脂量、厚み)	①12時間(1kg/m ² 、約2mm) ②36時間(6kg/m ² 、約12mm)
加熱温度	250℃
真空度	1kPa以下
使用機器	ヤマト科学製 真空乾燥機 型式DP33 ステンレス製トレー W250×L250× H30mm

2. 2 難燃樹脂の分子量と熔融粘度の評価

試作樹脂の分子量分布をGPCにより測定した。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。

紡糸時に発生するせん断速度における粘度を調べるため、試作樹脂のせん断速度と粘度の関係をキャピログラフ(東洋精機製1B-PMD-C)により測定した。

2. 3 難燃樹脂の紡糸試験

試作した2種類の樹脂について、表3の条件でモノフィラメントを、表4の条件でマルチフィラメントを紡糸した。

表3 モノフィラメント紡糸条件

項目	内容
難燃剤配合率	24wt%
紡糸温度	215°C
ノズル径	φ 2.5mm
ノズル流量	5mm ³ /s
使用機器	Custom Scientific Instruments Inc製モノフィラメント実験紡糸機(CS-194A-101)

表4 マルチフィラメント溶解紡糸条件

項目	内容
難燃剤配合率	24wt%
紡糸温度	220°C
ノズル径	φ 0.35mm
ノズル流量	4.7mm ³ /s(1ノズル当たり)
フィラメント数	36本
使用機器	中部化学機械製 マルチフィラメント紡糸機(ポリマスターV)

2. 4 難燃糸の物性評価

溶解紡糸機で紡糸した繊維を3倍に延伸し、その糸強度を測定した。

2. 5 ニット生地を試作と燃焼性及び染色性の評価

紡糸した繊維について、φ 88mm、7ゲージの筒編機によりニット生地の試作を行った。この生地についてJIS L1091A法、E法(酸素指数試験法)により燃焼性試験をした。

試作した難燃ニット生地を表5の条件で染色を行い、測色機(ミノルタ製 CM-3600)により測色した。

表5 難燃ニット生地の染色条件

項目	内容
染料	Kayanol Polyester Red HL-SF
染色濃度	1.0%o.w.f
浴比	1:35
温度	130°C
時間	60分
助剤	酢酸 0.5g/L 酢酸アンモニウム 0.5g/L

3. 結果及び考察

3. 1 難燃樹脂の分子量と熔融粘度

試作した2種類の難燃樹脂の分子量を表6に示す。樹脂量を6kg/m²、トレー内の樹脂の厚みを約12mmのとき36時間の再重合で分子量25,000であった。一方、樹脂量を1/6の1kg/m²とし樹脂の厚みを約2mmとした場合は1/3の時間で、75,000と3倍の分子量となった。このことから、再重合速度は、処理時間よりもトレー内の樹脂の厚みの影響が大きいことが明らかとなった。

表6 再重合した難燃樹脂の分子量

再重合時間(樹脂量、樹脂の厚み)	分子量
①36時間(6kg/m ² 、約12mm)	25,000
②12時間(1kg/m ² 、約2mm)	75,000
原料PET	25,000

図1に試作樹脂の熔融粘度を示す。分子量の差による熔融粘度の違いはなかった。

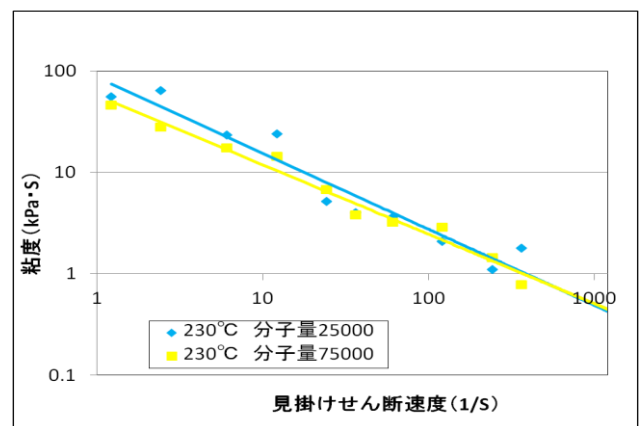


図1 試作樹脂の熔融粘度

図2に分子量75,000の難燃樹脂の各温度における粘度を示す。また、マルチフィラメント紡糸機により紡糸したときの紡糸ノズルのせん断応力の計算値を図2に示す。溶解紡糸に適する粘度は0.1~1kPa·s²⁾であり、φ 0.35mmのノズルを使用して紡糸が可能であると考えられた。

3. 2 難燃樹脂の紡糸試験

モノフィラメント紡糸機による紡糸は、分子量25,000、75,000ともに可能であった。図3に得られたモノフィラメントの外観を示す。マルチフィラメントの紡糸は、分子量25,000では可能であったが、分子量75,000は、マルチフィラメント紡糸機のノズル内で固化がおこり、十分な量の樹脂を流すことができず、紡糸できなかった。

今回使用したマルチフィラメント紡糸装置は、モノフィラメント紡糸装置に比べて樹脂の滞留時間が長いこと、溶解押出し中の副反応による樹脂の架橋が起こったため紡糸困難になったと考えられる。

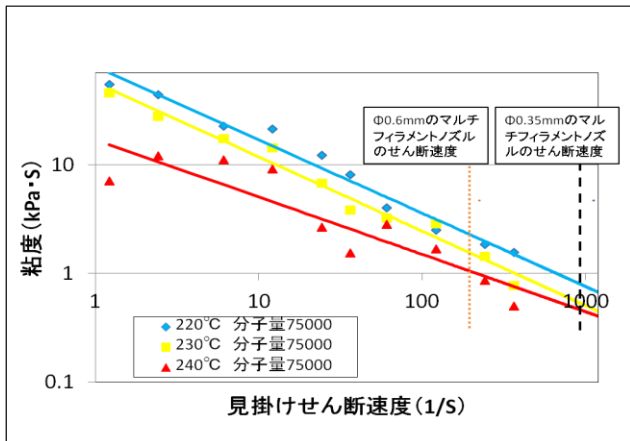


図2 難燃樹脂の温度による粘度の変化

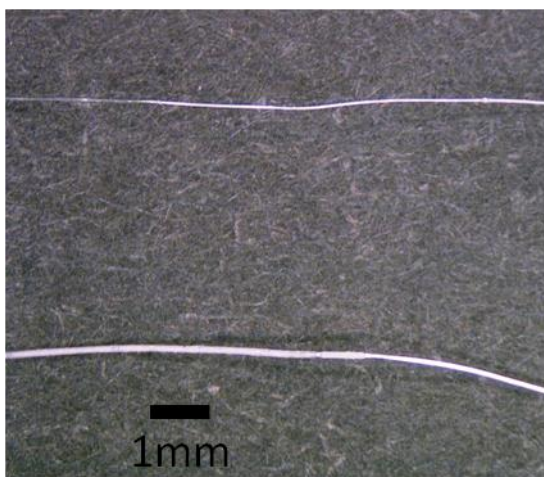


図3 モノフィラメントの外観

上 3倍延伸 分子量75,000
下 未延伸 分子量75,000

3. 3 難燃糸の物性

表6に紡糸した難燃糸の物性を示す。分子量75,000の難燃樹脂により試作したモノフィラメントの場合、3倍の延伸と14mN/dtexの繊維強度が得られた。

表6 試作した難燃糸の物性

難燃樹脂、品名	延伸	強度
分子量25,000, モノフィラメント	×	—
分子量25,000, マルチフィラメント糸	×	—
分子量75,000, モノフィラメント	3倍	14mN/dtex
分子量75,000, マルチフィラメント糸 (試作できなかった。)	—	—

× 延伸できなかった。

3. 4 難燃ニット生地試作と燃焼性及び染色性

分子量75,000、モノフィラメント3倍延伸糸は、延伸機により生産することができなかったため分子量75,000のモノフィラメント未延伸糸を使用し生地を作成し、難燃性試験を行った。

その結果を表7に示す。

表7 試作した難燃ニットの燃焼性

試験法	洗濯方法	燃焼面積	残炎、残じん時間
A-1法	なし	5.5cm ²	なし
〃	水洗い	5.2cm ²	なし
〃	ドライクリーニング	4.8cm ²	なし
E法	なし	酸素指数	30.3
〃	水洗い	〃	30.2
〃	ドライクリーニング	〃	30.1

燃焼性は洗濯方法によって差がなかった。また、その値はA-1法においては、最も厳しい区分1の燃焼面積30cm²以下を大きく下回る値で、E法の試験でも酸素指数は30以上であった。

このことから、この繊維は水洗濯、ドライクリーニングに強い耐性のある難燃繊維であることが分かった。

表7に染色した難燃ニットの色彩を、図4に染色前後の生地の外観を示す。

表7 染色した難燃ニットの色彩

項目	染色前	染色後
L*	47.51	30.65
a*	2.41	37.75
b*	16.91	8.03
ΔEab	基準	40.15

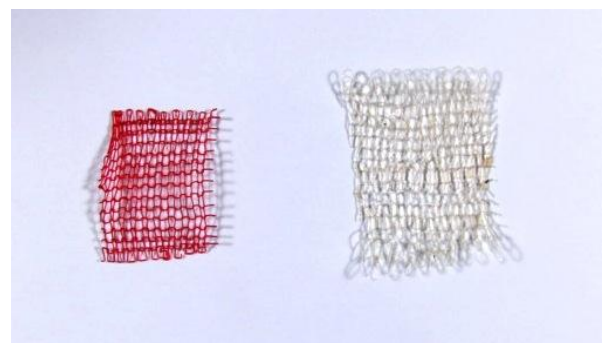


図4 染色した難燃ニット

難燃ニットの分散染料の吸塵性は良好であった。しかしながら、試作した難燃糸は黄褐色を帯びており、染色後の色彩に難点があった。

4. まとめ

本研究では、反応型リン系難燃剤によるポリエステル樹脂

の解重合と再重合による難燃樹脂の合成と試作樹脂の紡糸性、難燃性、染色性を検討した。その結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 再重合では、トレー内の樹脂の厚みの影響が再重合の速度に大きく影響することが明らかとなった。
- 2) 分子量75,000の試作樹脂ではモノフィラメントの紡糸と3倍延伸が可能であった。しかし、マルチフィラメント紡糸装置では、熔融樹脂の固化が起これ紡糸困難であった。
- 3) 分子量75,000のモノフィラメント未延伸糸は水洗濯やドライクリーニングに耐える難燃性を有していた。また、染料の吸塵性も問題なかった。

【参考文献】

- 1) 立川ら、岐阜県産業技術センター研究報告 6,pp.25-28,2012
- 2) 繊維学会, 第2版繊維便覧, 丸善(株), pp.18, 1994.

Abstract

We developed of manufacturing method of non-halogen flame-retardant fiber. We depolymerized polyester resin with reactive flame retardant by melt kneading and re-polymerized the resin by vacuum heating. As a result, we obtained flame-retardant polyester resin and monofilament fibers. This fibers have washing and dry-cleaning resistance and have dyeing affinity.