

## 環境対応型ハロゲンフリー難燃繊維の開発(第3報)

立川英治、奥村和之

### Development of eco-friendly and halogen-free flame-retardant fibers (III)

Eiji TACHIKAWA and Kazuyuki OKUMURA

市販のハロゲンフリー難燃剤粉末とポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂を二軸押出しにより混練した難燃PETペレットを作製し、このペレットから、耐洗濯性や耐ドライクリーニング性のある難燃PETマルチフィラメント(36filament) 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、高い難燃性の繊維が求められている。ポリエステル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(以下HBCD)が使用されていたが、難分解性かつ高蓄積性であるため環境への影響が問題になっている。

ハロゲンフリー難燃剤としては、リン系難燃剤が修正系難燃剤の代替として期待されている。この難燃剤は、布帛へコーティングして難燃化する方法(後加工)と、難燃剤をポリマー中に共重合させて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。一方、素材難燃ポリエステル繊維は、高コストであり、また、長繊維のみの販売がほとんどである。このため、短繊維織物、短繊維不織布を主体とする県内企業では、ハロゲンフリー難燃剤への対応が困難な状況にある。

そこで、当センターでは、県内中小企業においても利用しやすい素材難燃型のポリエステル短繊維の開発に取り組んできた<sup>1)2)</sup>。これまでに、反応型リン系難燃剤とPET樹脂から酸素指数が30以上の高難燃性ポリエチレンテレフタレート(PET)ペレットを作製することができたが、マルチフィラメントの紡糸が困難であった。原因として、架橋等の副反応による樹脂の固化が考えられたため、本年度は、反応型ではない市販の難燃剤を混練したポリエステルマルチフィラメントの試作を試みた。

#### 2. 実験

##### 2. 1 難燃PETペレットの作製とその難燃性及びモノフィラメント紡糸性の評価

表1の条件で、PET樹脂と難燃剤等を二軸押出機により混練してペレットを作製した。

作製したペレットを熱プレスにより厚さ1mmのフィルムとした後、幅15mm、長さ100mmの試験片を採取し、JIS L1091E法(酸素指数試験法)を準用して、難燃性を評価した。また、作製したペレットから、表2の条件でモノフィラメントを紡糸し、紡糸性と延伸性を評価した。

表1 難燃PETペレットの作成条件

項目	内容
難燃剤	A ハロゲンフリー難燃剤 B ハロゲンフリー難燃剤 C ポリリン酸アンモニウム (粒径15 $\mu$ m) 5wt% D 耐水加工ポリリン酸アンモニウム (粒径15 $\mu$ m) 5wt%
PET樹脂	IV値(極限粘度)0.74
混練温度	270 $^{\circ}$ C
押出速度	40g/分
使用機器	(株)パーカーコーポレーション BRABENDER 2軸押出機、スクリュ ー径15mm、L/D 23

表2 モノフィラメント紡糸条件

項目	内容
紡糸温度	260 $^{\circ}$ C
ノズル径	$\phi$ 2.5mm
ノズル流量	約1g/分(1ノズル当たり)
使用機器	Custon Scientific Instruments Inc 製モノフィラメント実験紡糸機 (CS-194A-101)

##### 2. 2 難燃剤の分散性評価

2. 1で使用したモノフィラメント紡糸機では、一本の太い糸が紡糸されるため、難燃剤の塊がフィラメント中にあっても糸切れなどのトラブルが起こりにくいが、実用的なマルチフィラメント紡糸の場合、1本あたりのフィラメント径が細くなるため、難燃剤の分散が悪い場合、糸切れが起こりやすい。マルチフィラメントを良好に紡糸するためには、難燃剤の分散性が重要であると考えられたので、分散剤を使用することとした。2. 1の実験から良好な結果を示した難燃剤を利用し、表3の条件で分散剤を配合してペレットを作製し、熱プレスにより薄く成形したものを透過型光学顕微鏡により観察して、難燃剤の分散状態を評価した。

表3 分散剤を配合した難燃PETペレット作製条件

項目	内容
難燃剤	B ハロゲンフリー難燃剤
PET樹脂	IV値(極限粘度)0.74
分散剤	分散剤①、②、③
混練温度	270 °C
押出速度	40g/分
使用機器	(株)パーカーコーポレーション BRABENDER 2軸押出機、スクリー ュー径15mm、L/D 23

表4 マスターペレットの作成条件

項目	内容
難燃剤	B ハロゲンフリー難燃剤
PET樹脂	IV値(極限粘度)0.74
分散剤	③
混練温度	270 °C
押出速度	40g/分
使用機器	(株)パーカーコーポレーション BRABENDER 2軸押出機、スクリー ュー径15mm、L/D 23

表5 マルチフィラメント溶融紡糸条件

項目	内容
マスターペレット	50wt% 25wt%
PET樹脂	IV値(極限粘度)0.74
紡糸温度	270°C
ノズル径	φ0.6mm
ノズル流量	5.0mm <sup>3</sup> /s(1ノズル当たり)
フィラメント数	36本
使用機器	(株)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. 3 マルチフィラメントの紡糸

2. 1、2. 2の実験から選択した難燃剤、分散剤等を使用し、表4の条件でマスターペレットを作製し、表5の条件でマルチフィラメントを紡糸した。紡糸した糸について、延伸を行い、織度及び単糸強度を測定した。

### 2. 4 ニット生地作製と燃焼性評価

紡糸した繊維について、φ88mm、13ゲージの筒編機によりニット生地を試作した。この生地についてJIS L1091A-1法(マイクロバーナー法)、E法(酸素指数試験法)により燃焼性試験をした。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 難燃PETペレットの難燃性及びモノフィラメント紡糸性

難燃PETペレットの難燃性とモノフィラメントの紡糸性を表6に示した。難燃剤A及びCのペレットは酸素指数が34.5と高い難燃性を示したが、いずれもPETの劣化が認められた。難燃剤Aではモノフィラメントの延伸が、難燃剤Cではモノフィラメントの紡糸が困難であった。難燃剤D(耐水加工ポリリン酸アンモニウム)の場合は、混練中に分解ガスが発生するとともに、回転軸のトルクオーバーにより混練機が停止したため、ペレット化が困難であった。難燃剤Bのペレットは、酸素指数が36.0と高く紡糸性・延伸性も良好であった。

表6 難燃PETペレットの難燃性と紡糸性

	ペレット化	酸素指数	モノフィラメント 紡糸性	延伸 性
A ハロゲンフリー難燃剤	可	34.5	可	不可
B ハロゲンフリー難燃剤	可	36.0	可	可
C ポリリン酸アンモニウム5wt%	可	34.5	不可	—
D 耐水加工ポリリン酸アンモニウム5wt%	不可	—	—	—

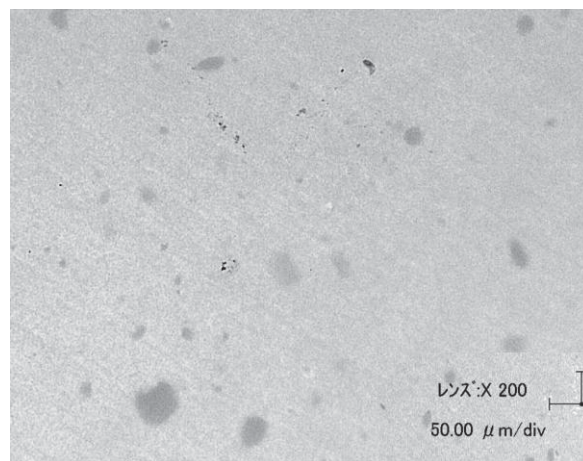


図1 ペレット中の難燃剤の分散(分散剤なし)

### 3. 2 難燃剤の分散性

前項の結果では、ペレットの難燃性、紡糸性の観点から、難燃剤Bが最も良好であったが、マルチフィラメントを紡糸するためには分散性が悪く、分散剤の添加が不可欠であると考えられた。図1～4に、表3の条件で作成したペレットの光学顕微鏡観察結果を示した。分散剤③を配合したものの分散が最も良好であった。

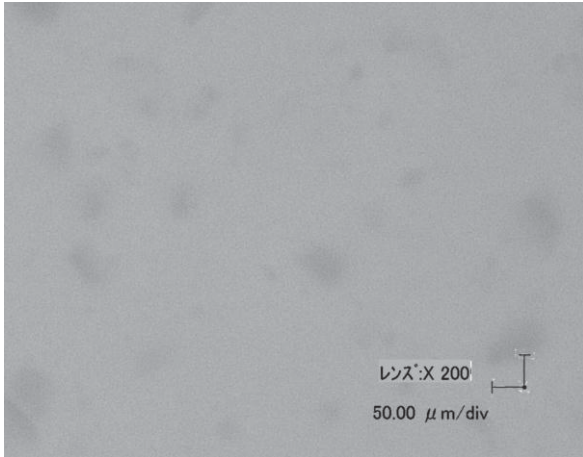


図2 ペレット中の難燃剤の分散(分散剤①)

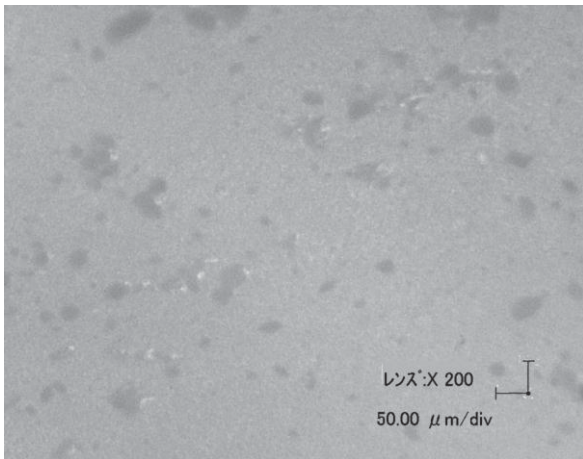


図3 ペレット中の難燃剤の分散(分散剤②)

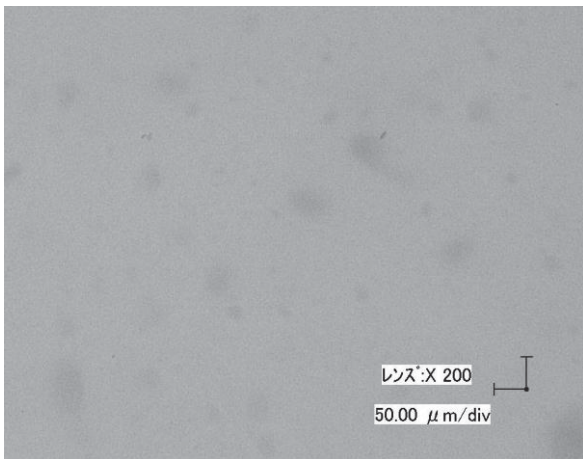


図4 ペレット中の難燃剤の分散状態(分散剤③配合)

### 3.3 マルチフィラメント紡糸性

難燃性・モノフィラメント紡糸性のよい難燃剤Bと、これのPET樹脂中への分散性が良好な分散剤③を使用して、表4の条件でマスターペレットを作製し、マルチフィラメントの紡

表7 マルチフィラメントの物性

難燃樹脂	延伸倍率	織度	強度
マスターペレット25wt%	5倍	348dtex/36F	31 mN/dtex
マスターペレット50wt%	5倍	328dtex/36F	19 mN/dtex

表8 ニット生地の難燃性

品名	試験法	洗濯方法	
マスターペレット 25wt%	A-1法※	なし	燃焼面積 4.5cm <sup>2</sup>
		水洗い	〃 4.8cm <sup>2</sup>
		ドライクリーニング	〃 4.8cm <sup>2</sup>
	E法	なし	酸素指数 25.5
		水洗い	〃 25.1
		ドライクリーニング	〃 24.3
マスターペレット 50wt%	A-1法※	なし	燃焼面積 4.8cm <sup>2</sup>
		水洗い	〃 4.9cm <sup>2</sup>
		ドライクリーニング	〃 4.8cm <sup>2</sup>
	E法	なし	酸素指数 25.5
		水洗い	〃 25.0
		ドライクリーニング	〃 24.4

※ すべて残炎0秒、残じん0秒。

糸を行った。このとき、未延伸フィラメントの単糸径が、前項3.2で観察された難燃剤の凝集塊よりも大きい約70 μm(53dtex)となるように紡糸条件を設定した。その結果、糸切れなく、紡糸、巻取を行うことができた。作製したマルチフィラメントの織度、強度を表8に示した。マスターペレット25wt%配合糸は、5倍延伸が可能で、延伸後の単糸強度は31mN/dtexであり、実用に問題ないレベルと考えられた。一方、マスターペレット50wt%配合糸の単糸強度は19mN/dtexと弱く、糸強度に課題が残った。

### 3.4 難燃ニット生地試作と燃焼性

作製したマルチフィラメント糸のニット生地の難燃性を表7に示した。A-1法の防炎性においては、最も厳しい区分3の燃焼面積30cm<sup>2</sup>以下を大きく下回る値であった。また、E法の酸素指数は、マスターペレット25wt%配合糸、50wt%配合糸ともに24~25と一般的な難燃性の製品とされる酸素指数26<sup>3)</sup>を超えることはできなかったが、通常のPETの20.8<sup>4)</sup>よりは大きく、ある程度の難燃性は確認できた。水洗濯、ドライクリーニングによって、燃焼性に大きな変化はなく、洗濯耐性があることが分かった。

### 4. まとめ

本研究では、市販のハロゲンフリーの難燃剤等をPET樹脂に混練してペレットを作製し、その紡糸性と難燃性の評価を行った結果、次のことが明らかになった。

- 1) 4種類の難燃剤(A、B、C、D)等から難燃PETペレットを作製したところ。難燃剤Bを配合したペレットの難燃性、紡糸性がともに良好であった。
- 2) 分散剤を添加することにより、PET樹脂中での難燃剤B

の分散性が向上することを確認できた。

- 3) 難燃剤Bと分散剤等を配合したマスターペレットを用いて紡糸することにより、洗濯耐性がある難燃PETマルチフィラメント繊維が作成できた。ただし、マスターペレット50wt%配合糸の単糸強度、難燃性に課題を残した。

#### 【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) 立川ら, 岐阜県産業技術センター研究報告7, pp.19-22, 2013

- 3) 繊維学会, 第2版繊維便覧, 丸善(株), pp.214, 1994.
- 4) 繊維学会, 第2版繊維便覧, 丸善(株), pp.215, 1994.

#### Abstract

We developed method of manufacturing halogen-free flame-retardant fibers. We made pellets consisting of PET with halogen-free flame retardant powder by twin-screw melt extruder and made multifilament by melt spinning. These flame retardant fibers have washing and dry-cleaning resistance. But, these single yarns are weak.