

低コストで高性能な難燃ポリエステル繊維の開発

立川英治

Development of low cost and high performance flame retardant polyester fiber

Eiji TACHIKAWA

窒素系難燃剤をポリエステル樹脂に混練する手法により、低コストで従来品と同等の性能を有する難燃ポリエステル繊維を開発してきた¹⁾。本開発では、さらなる難燃性の向上を目指して、配合剤の混練条件等について検討を加えて、最適と思われる条件で繊維を量産試作した。試作繊維を使って作製した生地は、消防法基準、自動車等の規格(MVSS)等の難燃性能基準を満たし、カーテン、住宅用内装材、自動車内装用不織布などに展開できると考えられた。また、試作繊維は白色で、染色性や染色堅牢度についても良好なため、デザイン性の優れた難燃繊維製品に利用できると考えられた。

1. はじめに

車両内装材やカーテンなど、ポリエステル繊維の難燃化に対するニーズは高い。従来、ヘキサブロモシクロデカン(HB CD)などの臭素系難燃剤を浸透させる後加工法によって難燃性の付与がなされてきたが、生体への長期蓄積と毒性から、健康被害の可能性が無視できないため全廃となった。

臭素系難燃剤の代替として期待され、使用が増えてきているハロゲンフリー難燃剤としてリン系難燃剤がある。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、難燃性能を向上させる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切替が進んでいない。

そこで、当所ではハロゲンフリーの素材難燃ポリエステル繊維の開発に取り組み、これまで、窒素系難燃剤をポリエステル樹脂に混練する手法により、低コストで従来品と同等の性能を有する難燃ポリエステル繊維を開発してきた¹⁾。この中で、難燃性が期待した数値よりも低かったが、原因として、「ポリエステル樹脂と窒素系難燃剤との接触でポリエステルの加水分解が進んで低分子が増加し燃えやすくなる」ということが考えられた。対策として、難燃剤をなんらかの物質でコーティングしてポリエステル樹脂との接触を抑制すれば、樹脂の劣化が抑制されて難燃性がさらに向上するのではないかと考えられる。そこで本開発では、この観点から難燃剤のコーティングの検討に加え、分散剤等の配合剤の混練条件を詳細に検討し、量産試作を行った。

試作ペレットを使用してマルチフィラメントを紡糸した。表1に配合剤、表2に混練条件、表3に紡糸条件を示した。

難燃剤のコーティングについては、2種類の薬剤で検討した。コーティング剤Aは溶剤可溶であり、その溶媒溶液に難燃剤を加えて攪拌した後、溶剤を揮発させて難燃剤のコーティングを行った。コーティング剤Bは水系エマルジョンと硬化剤で構成され、水で希釈したエマルジョンに難燃剤に加え攪拌し、さらに硬化剤を加えて攪拌した後、乾燥させることにより難燃剤をコーティングした。

分散剤Cはポリエステル樹脂と難燃剤の両方に親和性がある汎用品で、分散剤Dは耐熱性のあるものを選択した。

試作したペレットとマルチフィラメントの難燃性を LOI 値(JIS L1091 E 法 酸素指数法試験)により評価した。ペレットの LOI 値は、ペレットを熱プレスにより2mmの板状にした後、幅13mm、長さ100mmの試験片を採取して測定した。フィラメント糸の LOI 値は、φ88mm、20ゲージの筒編機によりニット生地を作製して測定した。

また、フィラメント糸については、糸強度についても測定を行った。

表1 配合剤

配合剤	備考
難燃剤	窒素系 1 種
コーティング剤	2種検討 A: 溶剤可溶性 B: 水分散樹脂 * 難燃剤にコーティングしてから混練
分散剤	2種検討(C, D)
加水分解防止剤	1 種

2. 実験

2.1 混練条件の検討

ポリエステル樹脂に各種薬剤を混練してペレットを作製して、

表2 混練条件

■ 配合条件と混練温度				
	コーティング剤	分散剤	加水分解防止剤	温度
①	A 濃度8条件	なし	濃度固定	固定
②	B 濃度5条件	なし	濃度固定	固定
③	なし	D 濃度固定	濃度固定	3条件
④	なし	D 濃度固定	濃度6条件	固定
⑤	なし	C 濃度5条件	濃度固定	固定
⑥	なし	D 濃度5条件	濃度固定	固定
■ その他				
押出速度	・ペレット難燃性検討時 8g/分固定 ・紡糸性検討時 数条件試行			
使用機器	2軸押出機サーモフィッシャーサイエンティフィック(株) 製プロセス11、スクロー径11mm			

表3 マルチフィラメント紡糸条件

ノズル径	φ 0.6mm
フィラメント数	36本
ノズル流量	0.5mm ³ /秒(1ノズル当たり)
使用機器	(株)中部マシン製マルチフィラメント紡糸機ポリマイトV

2.2 不織布、紡績糸、及び織物の試作と難燃性

短繊維2種類を試作した。この二つを使用して不織布の試作を行った。このうちIV値の低いポリエステル樹脂を使用した短繊維から紡績糸及び織物の量産試作を行った。試作量を確保するためポリエステル樹脂の混練も含めて協力企業において実施した。ポリエステル樹脂については、IV値を高くすることにより、低分子量のポリエステルが少なくなり、強い繊維が期待できることから、2種類を用いた。短繊維不織布は、当所のニードルルームにより試作した。表3に不織布、表4に紡績糸、表5に織物の試作条件を示す。通常、意匠性の高い防災カーテンを製造する場合、難燃糸とレギュラー糸を交織した織物とすることが多い。そこで、織物については経糸にレギュラーポリエステル糸、緯糸に試作した紡績糸を使用した交織布を試作した。

それぞれの難燃性を評価するため、不織布については LOI 値と自動車内装材の燃焼性試験(JIS D1201)、紡績糸と織物については JIS L 1091 の前処理方法に記載のある水洗い洗濯5回後、及びドライクリーニング洗濯5回後の LOI 値と消防法の防災カーテンの基準である燃焼性試験(JIS L1091 A-1 法

45° ミクロバーナー法)を行った。なお、紡績糸の難燃性については、筒編機(φ88mm、20 ゲージ)により平編み組織のニット布帛としてから試験した。

表4 不織布の試作条件

試作品名	不織布1	不織布2
ポリエステル樹脂	2.1 混練条件検討樹脂	左よりIV値の高い樹脂
難燃剤	窒素系難燃剤	
添加剤	分散剤D、ポリエステル加水分解防止剤	
短繊維の繊度とカット長	3.3dtex 38mm	2.9dtex 38mm
不織布の目付け g/m ²	260	251

表5 紡績糸の試作条件

ポリエステル樹脂	2.1 混練条件検討時使用樹脂
難燃剤	窒素系難燃剤
添加剤	分散剤D ポリエステル加水分解防止剤
短繊維の繊度とカット長	3.3dtex 38mm
番手	25/2

表6 織物の試作条件

試作品名	織物1	織物2	織物3
組織	朱子(交織)		
経糸	レギュラーポリエステルフィラメント糸 160dtex		
緯糸	試作紡績糸 25/2		
試作紡績糸の割合(%)	35.7	39.7	48.7

2.3 染色及び染色堅ろう度試験

試作した紡績糸を筒編みした平編み組織のニット布帛と添付白布(JIS L 0803 染色堅ろう度試験用添付白布 ポリエステル)を同じ容器に入れて染色し、その色差ΔE*ab(JIS Z 8722 分光測色方法 幾何条件C)を測定した。また、染色したニットAの染色堅ろう度試験を行った。表7に染色条件を示した。

表7 染色条件

試験片	試作紡績糸(ニット布帛)、添付白布
染料	Kayalon Polyester Red HL-SF
染料濃度	1.0%o.w.f
温度・時間	130℃、60分
浴比	1:35
助剤	酢酸 0.5g/L 酢酸アンモニウム 0.5g/L
備考	同重量の試験片を同浴で染色

3. 結果及び考察

3.1 混練条件のペレット・フィラメント難燃性、フィラメント強度への影響

コーティング剤濃度と混練ペレットの難燃性の関係を図1、2に示した。コーティング剤Aについては、少量のコーティングでは難燃性が低下する傾向にあるが、コーティング剤濃度が増加するとLOI値が30で安定する傾向がみられた。しかしながら、コーティング剤濃度を増加したLOI値の高い混練ペレットの断面を観察したところ、分散できていない難燃剤の凝集が多く観察され、紡糸特性が劣ることが推察された。コーティング剤Bについては、少量のコーティングによって難燃性が僅かに向上するものの、添加量が増加するとLOI値が28.4に低下した。ペレット断面を光学顕微鏡観察したところ、すべての濃度において分散できていない難燃剤の凝集が観察され、紡糸特性が劣ることが推察された。期待したようなコーティングによる難燃性の向上はほぼ見られず、かつ、紡糸性への悪影響が大きいと推察されることから、少なくとも今回試したコーティング剤は、難燃繊維の作製には適していないことが分かった。

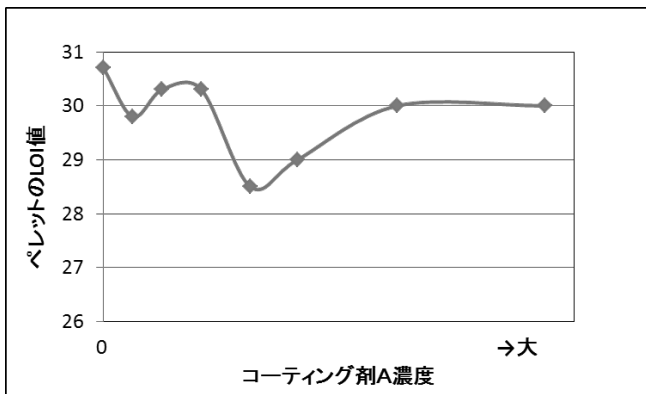


図1 コーティング剤Aの濃度と混練ペレットの難燃性の関係 (加水分解防止剤を添加、分散剤なし)

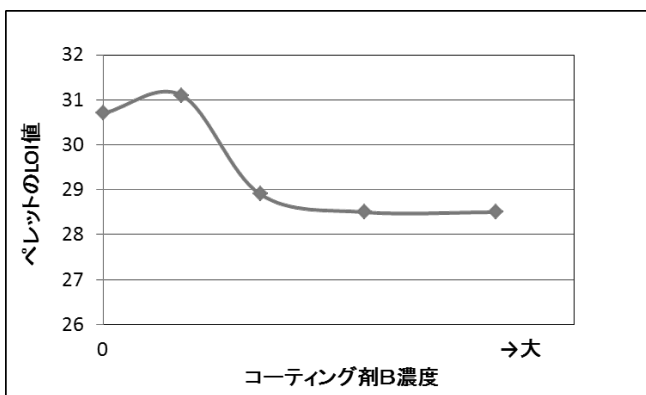


図2 コーティング剤Bの濃度と混練ペレットの難燃性の関係 (加水分解防止剤を添加、分散剤なし)

コーティング剤は使用せず、分散剤、加水分解防止剤の配合・混練条件について詳細に検討した。図3に混練温度と混練ペレットの難燃性の関係を示した。混練温度が上昇するほどポリエステル樹脂の劣化が進みLOI値が低下しているものと考えられた。可能な限り低い温度で混練する必要があることが分かった。

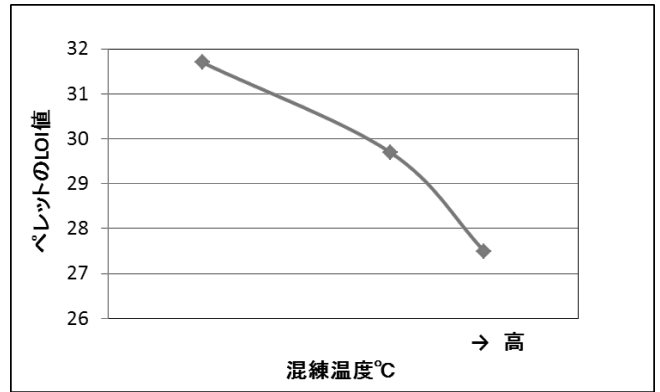


図3 混練温度と混練ペレットの難燃性の関係 (分散剤Dと加水分解防止剤を添加)

図4に加水分解防止剤の濃度と混練ペレットの難燃性の関係を示した。加水分解防止剤の添加により徐々にLOI値は上昇するが、ある濃度以上で低下し始め、最適な添加濃度があることが分かった。

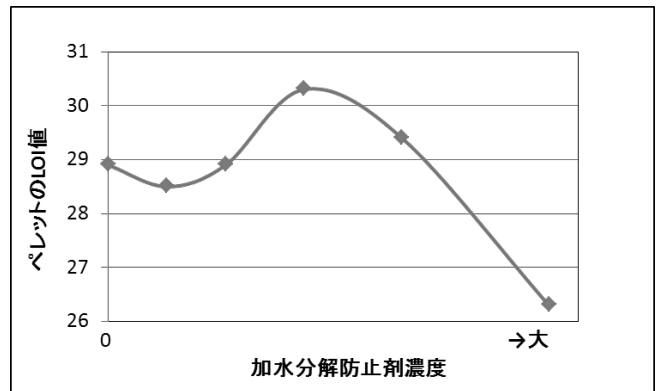


図4 加水分解防止剤の濃度と混練ペレットの難燃性の関係 (分散剤Dを添加)

図5に分散剤C、図6に分散剤Dの濃度と混練ペレットの難燃性の関係を示す。この分散剤Cはポリエステルと難燃剤の両方に親和性が高く分散性能は高かったが、添加によって難燃性が著しく低下した。一方、分散剤Dは適正な濃度範囲であれば難燃性の低下が少なく30を超える高いLOI値を示し、また、ペレット断面光学顕微鏡観察においても、難燃剤の凝集がほとんどなく良好な紡糸特性が得られると推察された。

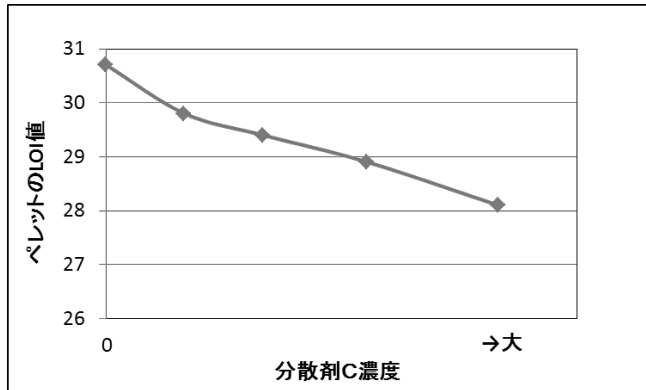


図5 分散剤C濃度と混練ペレットの難燃性の関係
(加水分解防止剤を添加、コーティング剤なし)

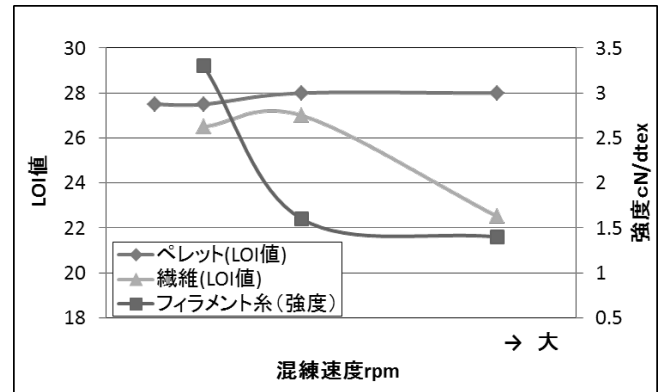


図7 混練機の回転速度と混練ペレット及びフィラメント系の難燃性、並びにフィラメント系の強度の関係
(分散剤Dと加水分解防止剤を添加、コーティング剤なし)

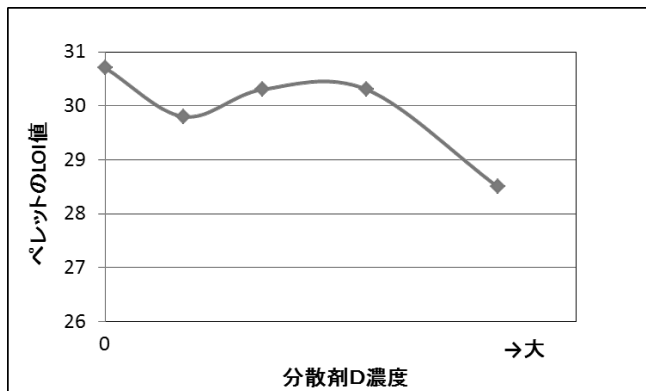


図6 分散剤Dの濃度と混練ペレットの難燃性の関係
(加水分解防止剤を添加、コーティング剤なし)

分散剤Dを使用してペレットからフィラメントまで作製した時の、混練時の回転数とLOI値、糸強度の関係を図7に示した。ペレットのLOI値は混練回転数に関係なく安定した値であるが、フィラメント糸のLOI値はペレットより低下し、また、回転数が速くなるとともに著しく低下する傾向にあった。フィラメント糸の強度についても回転速度が速いほど低下する傾向があった。しかし遅い回転速度では、紡糸中に糸切れが発生し、ある程度の回転速度が必要であった。

以上の結果から、適正濃度の分散剤Dと加水分解防止剤を添加し、適正な回転速度で、かつ可能な限り低い温度でペレットを量産試作することとした。

3.2 不織布、紡績糸及び織物の試作と難燃性

表8に試作した不織布の難燃性等について示した。難燃剤添加前のポリエステル樹脂は、IV値の違う2種を使用した。2種とも試作された不織布は自動車等の難燃規格(MVSS)の基準(燃焼速度 100mm/分以下)を満たしていた。不織布2種を比較すると、単糸繊度については、IV値が高いポリエステル樹脂を使用した不織布2が、細い単繊維が紡糸でき改善が見られた。しかし難燃性については、ペレット、不織布ともに、ポリエステル樹脂のIV値が高いとLOI値が低下した。

表8 試作した不織布の難燃性

試験項目	不織布1	不織布2
ペレットのLOI値	30.7	27.4
短繊維の単繊度	3.3dtex	2.9dtex
不織布のLOI値	28.9	26.8
防災性能(MVSS)	合格	合格
燃焼速度(mm/分)	0	0

試作した紡績糸及び織物の難燃性を表9に示した。ペレットのLOI値が30.7の難燃樹脂から試作した。紡績糸の難燃性能LOI値は、水洗い洗濯、ドライクリーニングにより低下することなく維持された。また、紡績糸では、消防法基準を満たした。織物については、すべて消防法基準に適合しなかった。織物3では、残炎時間のみが長いので消防法基準を満たすことができなかった(基準:10秒をこえないもの)。

表9 試作した紡績糸及び織物の難燃性

試験項目		紡績糸	織物1	織物2	織物3
LOI 値	未処理	28.5	26.3	26.3	26.8
	洗濯後	28.5			
	ドライ後	28.9			
防災性能 (消防法基準)		合格	×	×	×
残炎時間(秒)		0	67.1	52.4	23.7
燃焼長さ(mm)		2.8	17.6	10.3	4.2
燃焼面積(mm ²)		3.7	枠まで燃えた	枠まで燃えた	9.3

3.3 染色性及び染色堅ろう度

筒編みした紡績糸とポリエステル添付白布の色差を、染色前後それぞれについて表10に示した。染色前の色差 ΔE^*ab は3.9であり、試作紡績糸の白色度は比較的良好であった。染色後の紡績糸のL*値はポリエステル添付白布より8.8小さく濃色となっており、また、a*値も6.2大きく赤色の色味が増しており染色性に問題がないことが確認された。但し、後染色の場合はレギュラー繊維との染料の吸塵速度差を抑制するための均染剤の使用が必要となると思われた。

表10 染色前後における紡績糸と添付白布の色差 ΔE^*ab

染色前	紡績糸(ニット)	L*=92.0、a*=-1.1、b*=5.7
	添付白布	L*=93.4、a*=-0.4、b*=1.9
	色差	$\Delta E^*ab=3.9$
染色後	紡績糸(ニット)	L*=50.9、a*=64.9、b*=2.7
	添付白布	L*=59.7、a*=58.7、b*=-1.3
	色差	$\Delta E^*ab=11.5$

表11に染色した紡績糸の染色堅ろう度を示した。洗濯、ドライクリーニング、摩擦いずれも5級と染色堅ろう度は良好であった。

表11 染色した紡績糸(ニット)の洗濯堅ろう度

試験項目	試作紡績糸(ニット)	
洗濯堅ろう度 (JIS L0844 A-2法)	変退色	5
	汚染 ポリエステル	5
	シルク	5
ドライクリーニング堅ろう度 (JIS L0860 A-1法)	変退色	5
	多織交織布	5
摩擦堅ろう度 (JIS L0849摩擦試験機II形)	乾	5
	湿	5

4. まとめ

試作した繊維から作製した不織布、ニット生地については、それぞれ、MVSS 基準、消防法基準を満たす難燃性があることが分かった。試作繊維の染色性は、特に問題はなく、染色堅ろう度も問題がなかった。

難燃性のないレギュラーポリエステルと交織した意匠性の高い織物生地については、消防法基準を満たす難燃性能がなく課題を残した。

【謝辞】

本開発を行うにあたり、難燃繊維の試作にご協力いただきました企業の皆様に深く感謝いたします。本開発は、科学技術振興機構の研究成果展開事業マッチングプランナープログラムより研究開発委託を受けて行われた事業です。

【参考文献】

- 1) 立川ら, 岐阜県産業技術センター報告 No. 9, pp. 22-23, 2015