難燃化ポリエステル繊維“テトロンアンフラ”

川 口 達 郎

1. は じ め に

最近の都市の過密化、ビルの高層化に伴ない各地でビル火災の惨事が発生しているが、これらの災害も建築材料、繊維製品などの難燃化によって、その着火原因の未然防止、また初期消火の効を奏して、かなり惨事を防止することができる。今後ますます都市の過密化が進み、人命の尊重を考えると、繊維製品、建築材料などの難燃化に対する法規制が強化されるのは当然であり、その要望も強く、われわれ繊維メーカーは、繊維製品に対する難燃化について日夜懸命な努力を傾倒している。

当社では、これら社会的要求に応えるべく各種繊維の難燃化技術について早くから研究を開始し、その結果、“アンフラ”の統一名称を使用して、各種繊維の難燃化製品を市販するに至った。その当社難燃素材の一つである“テトロンアンフラ”について、その概要を紹介する。

2. “テトロンアンフラ”について

1. 特 徴

ポリエステルの難燃化の方法には数多くの特許が出願されているが、一般的に難燃化する方法としては、原糸段階で改質するものと、後加工によるものに分類される。また使用する難燃化剤としては、

- (1) リン系化合物
- (2) ハロゲン化合物
- (3) (1)(2) 併用型
- (4) (1)(2) にアンチモン化合物を併用したもの

が主である。

当社では、これら一連の化合物について比較研究した結果、リン系化合物で難燃化処理した繊維製品は、加熱により容易に熔融滴下して、炎から遠ざかることにより

Flame Retardant Polyester Fiber “TETRON UNFLA”

TATSURO KAWAGUCHI

Mishima Laboratory, Fibers and Textiles
Research Laboratories, Toray Ind. Ltd.

東レ(株)繊維研究所 三島研究室長(工博)

燃焼を停止する効果が認められたが、熔融物が炎から遠ざかり得ない状態では、そのまま燃焼を継続する。すなわち自己消火性の乏しい性能しか発揮し得ないことが判明した。

これに対してハロゲン化合物を使用した場合には、顕著な自己消火性を発揮することを確認したので、難燃化剤は、ハロゲン化合物に絞って開発研究を進めた。

各種ハロゲン化合物の中から、“テトロン”の良好な特性をそこなわず、しかも製糸性に悪影響を与えないものの、さらに衛生上問題のないものを種々探索して最適な難燃化剤を選び出した。

図1に、“テトロン”にリン系化合物を使用した場合のリン添加量と固有粘度の関係を示した。添加量と共に粘度の低下が大きく、“テトロン”の良好な性質を維持することの困難さ、熔融紡糸の困難さが推察される。

図2、3に“テトロン”中のハロゲン量と難燃性の関係を示した。一般的なコイル法では、測定した接炎回数が3回以上なら合格である。したがってハロゲン量として5%以上添加すればよいことになる。しかし、自己消火性を評価できるワイヤ法(後述)の測定結果からは、8%以上添加する必要があることが図3から認められる。

一般に難燃化繊維の開発において、難燃化剤を含むポ

図1 リン添加量と糸の固有粘度

図2 コイル法による難燃性

図3 ワイヤ法による難燃性

リマーの繊維化の難易度、得られた繊維の難燃性の耐久性、難燃化による繊維特性の劣化などが問題になる。これらの問題に対しては、難燃化剤の選択とポリマー中への特別な添加方法によって解決することができる。

“テトロンアンフラ”の開発に当って特にこれらの点に多くの努力がはらわれ、特にその製糸性、耐光性、洗濯堅牢度の向上にすぐれた特徴がみられる。以下に“テトロンアンフラ”の特性について述べる。

2. 糸 特 性

表1 “テトロンアンフラ”の糸質

種 類	特 性	デニール 構 成	切断強度 (g/D)	切断伸度 (%)	沸 水 収 縮 率 (%)	熔融温度 (℃)
“テトロンアンフラ”		75D-20F 150D-40F	4.6~4.9	25~32	5.5~8.5	258℃
“テトロン糸”		75D-36F	4.5~5.5	25~32	5.3~8.3	260℃

“テトロンアンフラ”と普通“テトロン”糸の糸質を表1に示した。通常の“テトロン”糸とほとんど差がないことがわかる。

3. 難 燃 性

難燃性の評価は測定法によって異なり、その製品の用途によって評価方法を変える必要がある。表2に“テトロンアンフラ”を使用したレースカーテンの難燃性測定結果を示した。同時にリン系化合物で難燃化した製品も比較評価した。マッチテストやコイル法では両者の間で差はないが、ドリップを押えるために試料中にワイヤを入れて測定するワイヤ法（自己消火性を明確に評価するために開発したもの）では明らかに差がみられ、リン系難燃化剤では自己消火性になっていないことを示している。“テトロンアンフラ”では、3サンプル測定してすべてが自己消火性を示している。

“テトロンアンフラ”と普通ポリエステルレースカーテンの燃焼性テストの結果を図4に示した。

4. 耐 洗 濯 性

従来の後加工による難燃化製品は洗濯でその性能が失われるものが多かった。“テトロンアンフラ”では表3に示すように洗濯によって難燃性が少しも変化しないことがわかる。またさらに“テトロンアンフラ”のスパン編物について、米国の難燃制DDC-FF-3-71(AATCC 124-1969法による50回洗濯後)で測定して難燃性は十分であるという結論を得ている(表4)。

以上“テトロンアンフラ”の特性を述べて来たが、他の難燃素材と比較してまとめたのが表5である。“テトロンアンフラ”は難燃性、耐久性、高次加工性などすべての特性においてすぐれた難燃繊維であるといえる。

5. 難燃化剤の毒性

難燃化剤の毒性試験については、あらゆる組織を動員して慎重に年数をかけて調査研究を実施した。“テトロンアンフラ”の製造条件が確立していたにもかかわらず毒性試験の結果が判明するまではと慎重を期し、製品の販売を一年半程遅らす結果となった。

ハロゲン化合物の毒性試験の研究結果を一部に関しては、48年4月大阪で開催された日本衛生学会で、ヘキサブromベンゼンを対象に田中らによって報告されている。

最近ハロゲン化合物に関する研究がいくつか行なわれ

表2 燃焼性測定結果

測定項目 試料	マッチテストA法 (n=5)				コイルB法 (n=3)		酸素指数	ワイヤー法 (n=3)		
	残炎時間		異常残炎発生率		接炎回数			平均 燃焼時間 (sec)	残留率 (%)	自消火 率 回/回
	平均 (sec)	最大 (sec)	3.5sec以上 (%)	5sec以上 (%)	最低 (回)	平均 (回)				
リン系難燃化 ポリエステル レースカーテン	1.7	3	0	0	6	6	31	154 [∞]	0	1／3
“テトロンアンフラ” レースカーテン	0.9	2.5	0	0	6	6	31 32	85	40	3／3
“テトロン” レースカーテン	—	—	—	—	—	—	26	129 [∞]	0	0／3
備 考	15 cm×15 cm 棒状にまるめる。試料に十分着火するまで接炎 炎長 3 cm				10 cm×1 g 試料に十分に着火する まで接炎		15 cm×15 cm 石英細 芯を入れて 棒状にまと める	15 cm×2 g スチールワイヤーを芯 に入れてまるめる。 接炎 30 sec. 炎長 3 cm

図4 “テトロンアンフラ”燃焼試験

表3 試作レースの耐洗たく性(難燃性)

試 料	クリーニング 回数	マッチテストA法			自治省コイル法		自治省45度法	
		残炎時間(sec)		異常残炎発生率 (%)	接炎回数(回)		残 炎 (sec)	炭 化 面 積 (cm ²)
		平 均	最 大		最 低	平 均		
“テトロンアンフラ” 仕 上 げ 加 工 (white)	初 期	0.9	4	2.6	5	5	0	5.2
	HL- 1	0.9	5	2.3	4	5	0	5.8
	3	0.7	2	0	5	5	0	5.2
	5	0.8	2.5	0	5	5	0	5.6
	10	1.2	5.5	4.3	4	5	0	5.5
	DC- 1	2.4	5	26	4	5	0	6.3
	10	2.6	6.5	30	5	5	0	8.9
	30	3.1	9.5	39	4	5	0	8.5
	初 期	1.6	7	18	4	5	0	6.5
	HL- 1	2.4	7	24	3	3	0	4.5
東レ“テトロン” 難 燃 加 工 (white)	3	2.3	5	18	1	2	0	4.7
	5	1.9	4.5	8.3	2	2	0	5.9
	10	2.0	4	7.1	2	2	0	6.0
	DC- 1	6.2	16	88	3	4	0	6.3
	10	5.4	10.5	79	1	2	0	8.8
	30	8.4	35	62	1	2	0	11.0
	初 期	52 [∞]	44 [∞]	100	1	1	∞	∞
	HL- 1	46 [∞]	46 [∞]	100	1	1	0	6.3
	3	51 [∞]	39 [∞]	100	1	1	0	5.6
	5	44 [∞]	39 [∞]	100	1	1	0	6.3
東レ“テトロン” 普 通 加 工 (white)	10	14.7	29+7.5 [∞]	100	1	1	0	6.8
	DC- 1	62 [∞]	40 [∞]	100	1	1	0	5.8
	10	61 [∞]	48 [∞]	100	2	2	14	65.6
	30	67 [∞]	56 [∞]	100	1	2	4	20.7

表4 “テトロンアンフラ”スパン
編物の耐洗濯性

	45°傾斜法	垂 直 法		判 定
	コイル法	DOC-FF-3-71		
	接炎回数	炭化長 (cm)/残炎時間 (sec)		
洗濯前	4 4 4 4	2.0/0	2.3/0	合 格
洗濯5回	4 4 4 4	2.0/0	2.0/0	〃
25回	4 4 4 4	2.0/0	2.0/0	〃
40回	4 4 4 4	1.8/0	2.0/0	〃
50回	4 4 4 4	2.2/0	2.2/0	〃

表5 “テトロンアンフラ”レースの性能

	難燃性	難 燃 耐久性	染色性	耐 光 堅牢度	編 地 強 度	編成性	縫製性
“テトロンアンフラ”	○	○	○	○	○	○	○
“一 般 品”	×	×	○	◎	○	○	○
“テトロン” 難燃後加工品	○	×	○	◎	○	○	○
塩 ビ 系	○	○	×	△	△	×	○
塩化ビニリデン系	○	○	×	×	×	×	○
ガ ラ ス	◎	◎	×	○	○	△	×

ている。これは今後の難燃化繊維の開発の努力が、単に従来の合成繊維技術の面からのみ行なわれるだけでは不十分であり、それらが商品化された場合を想定した多角的な予防的検討が要求される傾向を物語っている。

以下難燃化繊維の開発に関連して行なわれたヘキサブROMベンゼンに関する田中らの研究結果の概要を紹介する。

(1) 急性毒性

難燃化剤のLD₅₀を知るため、アラビアゴムに懸濁させて10g/kgの投与量でマウスに経口および腹腔内に投与を試みたが、いずれの場合にも死亡例は認められなかった。

(2) 慢性毒性

固形飼料に難燃化剤をそれぞれ1%, 0.1%, 0%含有させ、マウスに自由摂取させて、1年6ヶ月間経過を観察した。发育状態、その他肉眼的に観察した結果では三群に差は認められなかった。

(3) マクロオートラジオグラフィ

難燃化剤の炭素にC¹⁴をラベルし、マウスの経口、皮下、腹腔内に一匹あたり2.67μC投与、1ヶ月以内のいろいろな時期に全身オートラジオグラフィを実施した。経日と共に徐々に放射活性が減少してゆくところから、排泄が行なわれていることがわかる。これは難燃化剤が

安定であり、かつ脂肪に対して溶解性が殆んどないことを意味している。

3. あ と が き

本報告は原系段階で改質した難燃ポリエステル繊維“テトロンアンフラ”についての製造および性能の概要を述べた。

レースカーテンを目的に開発してきた“テトロンアン

フラ”も難燃性能の優秀なことが認められ、規制強化のすうせいの中で、衣料用途への展開が強く望まれている。すでに“テトロンアンフラ”のフィラメント、ステープルファイバーの製造技術は確立し、子供、老人衣料を中心にあらゆる衣料分野、またインテリア、寝装具類関係に“テトロンアンフラ”を使用して各種製品の商品化を開発しつつある。

(昭和48年8月19日受理)

第26回化学繊維改質基礎科学研究委員会記録

日 時：昭和48年9月7日 13.30～16.30

場 所：京都工芸繊維大学繊維学部

出席者：約50名

講 演：

1. 難燃性ポリエステル繊維について

東洋紡績株式会社 正井敬人

ポリエステル繊維の優れた特性を損なわず、耐久性のある難燃性を付与する方法として、難燃剤を紡糸工程前に添加するポリエステルの難燃化の方法が紹介された。難燃剤としては、特許および市販難燃エステル繊維での検討の結果、燐系化合物または臭素系化合物が使用されていることが示された。次に東洋紡績で開発された難燃性ポリエステル繊維が、繊維特性、染色的性質において、ポリエステルの優れた特性がほとんど失なわれずに、耐久性のある難燃性を保持していることが紹介された。わが国の難燃性エステル繊維の主用途はレースカーテンであって、フィラメントの製造が主流である。レースカーテンの開発における、工業的製造上の問題点について説

明された。

2. 最近の難燃性繊維とその問題点

株式会社興人 寺崎秀雄

16mm映画、スライドにより次の点が述べられた。火災から人命を保護するため、建物、室内可燃物、着火源の3分野のバランスのとれた難燃化対策が必要である。室内可燃物の主要なものは繊維製品で、これの難燃化については次の点に留意しなければならない。(1)難燃性：初期防火の立場から自己消火性のある素材難燃あるいは後加工品が開発されるに至った。難燃性の他に融着による深い火傷の防止と、後加工品の洗タクによる難燃性能の低下に注意しなくてはならない。特に洗タクは洗剤公害規制とも関係があり、課題の1つである。(2)発煙性：火災時の見通し距離を確保するため、発煙性についても材料と減煙剤の開発が進められている。(3)燃焼生成物の毒性：各種繊維について動物実験を主体とする研究が進められており、含窒素系に比べて、塩ビを含むものの毒性ははるかに低いことが認められているが、今後の医学的な研究がまたれる。