(昭和53年11月31日受理)

含リンポリマーによる芳香族ポリアミド 繊維の耐炎性の改良^{*1}

東洋紡績株式会社総合研究所 田中伊都郎^{*2}・加藤康夫・渡辺一雄

IMPROVED RESISTANCE TO FLAMMABILITY OF AROMATIC POLYAMIDE FIBERS BY HALOGEN AND PHOSPHORUS CONTAINING POLYMERS

By Itsuro Tanaka, Yasuo Kato and Kazuo Watanabe*(Toyobo Co., Ltd. Central Research Laboratory,
1300-1, Honkatata-cho, Ootsu City, Shiga, Japan)* (Present Address: Toyobo Co., Ltd., 17-9, Koami-
cho, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo, Japan)

Aromatic polyamide fibers were modified by phosphorous and halogen compounds and their flammability and related properties were examined.

Because of the good durability and reproducibility, we adopted the method of blending. In order to evaluate the flammability of fibers and fabrics, we have established a Limiting Oxygen Index test ignited from the bottom of samples (LOI-B), in addition to the standard method in which the samples were ignited from the top (LOI-T). Mechanical resistances to very hot flame and iron were also estimated. The following results were obtained.

1) Flame-retardant

Halogen compounds increased the LOI-T value but not the LOI-B one. Phosphorous compounds were found to be effective for the flammability and especially aliphatic phosphonate was superior to others.

2) Flammability

By the addition of 1 wt.% Phosphorous to wholly aromatic polyamide, the values of LOI-T and LOI-B became 38.0 and 26~27, respectively and mechanical resistances to very hot flame and iron were also greatly improved.

3) Spinning

Modified polyamide containing 10 wt.% polyphosphonate could be spun in an ordinary way and the properties of fibers such as tenacity and elongation were well good enough for garments.

4) Durability

After 20 times home washing, phosphorous content did not decrease and the flammabilities were maintained.

^{*1} この報文を「高難燃性繊維に関する研究(第3報)
Studies on flame-resistant fibers (Part 3)」
とする。

^{*2} 現住所 東京都中央区日本橋小網町 17-9 東洋紡績
(株)東京支店
Present Address: Toyobo Co. Ltd., Tokyo Branch
17-9 Koamicho, Nihonbashi, Chuoku, Tokyo

1. 緒 言

火災から人命を守ったり、初期消火の段階にとどめる
目的で難燃性繊維が要望されいくつかのものが既に市場
でみられている。他方こういった難燃性繊維と少し異っ
た意味で耐炎性繊維の開発も望まれている。この繊維の
性能は溶融することなく、炎に接しても着火しないか、

あるいは着火してもすぐに消えてしまって極めて難燃性のすぐれていることが要求される。

こういった耐炎性繊維は火花や炎の接するところでの身体保護といった目的から特殊作業服、例えば消防服、レーザー服、飛行服あるいは製鉄業、機械器具製造業といった分野で必要とされている。

既存の合成繊維の中でこういった耐炎性繊維すなわち non melt, non burn という領域に属するであろうと考えられるものもいくつかみられるが¹⁻³⁾、それらも衣料用素材として考えたとき、糸質、風合い、色、染色性、値段等、必ずしも満足できるものではないのが実情であろう。

種々の性質を考え総合的に判断した場合、芳香族ポリアミド繊維が“non melt, non burn”という領域に近いと考えられるが、これらも耐炎性という面での性能は十分でない。最近芳香族ポリアミドを改質したと思われる報告がいくつかみられるが⁴⁻⁷⁾、今後この分野の研究が幅広く行われることも必要であろう。

耐炎性素材の研究方向としては次の三つの方法が考えられる。

- 1) 既存繊維の後加工
- 2) 既存繊維の改質(ブレンド法、共重合法)
- 3) 素材そのものが耐炎性を有する新規ポリマーの開発

最後の新規ポリマーの開発は理想的方向かも知れないが現状では非常にむづかしいと思われる。一方後加工法に関しては値段的には有利であるが、耐久性、再現性、風合い、毒性、十分な量の難燃剤を保持させにくい等々の欠点がありあまり望ましい方法とは考えられない。従って最も好ましい研究方向は既存繊維をブレンド法又は共重合法によって原糸改質する方法と考えられる。

耐炎性素材の評価法の一つとして、通常用いられているサンプルの上端から着火して極限酸素指数を測定する方法と同時に、最終用途の衣料に着火したときの現象により近いと考えられるサンプルの下端に着火する底部点火極限酸素指数(LOI-B)⁸⁾を測定した。空気中の酸素濃度が21%であることからLOI-Bが21.0以上であることが耐炎性素材の必要条件と考えられよう。

こういった背景にもとづいて本研究では全芳香族ポリアミド繊維を含リンポリマーを中心としてブレンド法で改質し、耐炎性と同時に紡糸特性、糸質、耐久性等について検討した。

2. 実験方法

2.1 原料

2.1.1 ポリマー

使用したポリマーは次に示す3種類を用いた。

ポリ-*m*-フェニレンイソフタルアミド
(MPA-I)

ポリ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンイソフタルアミド(PAPM-I)

ポリ-*N, N'*-(4,4'-ジフェニルメタン)4-アミドフタルイミド(TMA-PAPM)

合成法としては前報⁹⁾と同様にして前二者は低温溶液重縮合法、後者は加熱脱炭酸ガス法で溶液重合法により合成した。96%濃硫酸で0.5g/100ml, 30℃で測定して求めた対数粘度 η_{inh} はそれぞれ1.70, 2.62, 1.55であった。

2.1.2 難燃剤

難燃剤として用いたポリマーおよびモノマーは市販品と合成品を用い、それらの構造式および略号を表1に示す。又後加工法としてはセルローズ系の難燃剤としてよく知られているPyrovatex CP, TBPP, THPCを用いた。

2.2 試料の作成

2.2.1 沄紙状試料

対象とするポリマーと難燃剤を3wt%の塩化リチウムを含む*N, N'*-ジメチルアセトアミドに溶解し、激しく攪拌している水の中に注ぎ羽毛状のポリマーを析出させ、吸引沄過して紙状の試料を作り減圧乾燥して、シリカゲルデシケーター中に保存。

2.2.2 糸の試料

低温の水、高温高濃度の塩化カルシウム水溶液を凝固浴にして簡易湿式紡糸装置を用いて紡糸実験を行い、可紡性、糸質、難燃剤収率等について検討した。

2.3 評価

2.3.1 極限酸素指数

通常のサンプル上端に点火する方法(LOI-T)と下端に点火する方法(LOI-B)の両方について測定した。

2.3.2 バーナーテスト

下端に重りをつけた帯状サンプルの中央部分に、プロパンガスバーナーの青色炎をあて、サンプルの下部分が落下するまでの時間を測定し、耐炎性の評価を行った。

Table 1 Flame retardant.

Element	Structure	Symbol	Element	wt %
Halogen	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$	H-1	Cl	56.8
	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}} \right)_n$ Br Br	H-2	Br	62.3
	$\left(\text{P} \left(\text{O} \right) \left(\text{C}_6\text{H}_5 \right) \text{O} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right) \text{SO}_2 \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right) \text{O} \right)_n$	P-1	P	8.3
Phosphorus	$\left(\text{P} \left(\text{O} \right) \left(\text{C}_6\text{H}_5 \right) \text{O} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right) \text{O} \right)_n$	P-2	P	13.4
	$\left(\text{P} \left(\text{O} \right) \left(\text{C}_6\text{H}_5 \right) \text{O} \left(\text{C} \left(\text{CH}_3 \right)_2 \right)_n \right)_n$	P-3	P	15.6
	$\text{CH} \left(\text{CH}_3 \right) \text{CH}_2 \text{Cl}$		Cl	17.9
Halogen+ Phosphorus	$\left(\text{P} \left(\text{O} \right) \left(\text{C}_6\text{H}_5 \right) \text{O} \left(\text{C}_6\text{H}_3 \left(\text{Br} \right)_2 \right) \text{C} \left(\text{CH}_3 \right)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \left(\text{Br} \right)_2 \text{O} \right)_n$	HP-1	P Br	4.6 46.9
	$\left(\text{CH}_2 \text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}_2 \text{O} \right)_3 \text{P}=\text{O}$	HP-2	P	4.8
			Br	73.8

2.3.3 火花テスト

水平に保持されたサンプルの上方 10 cm のところで溶接作業を行い、落下した火の粉による影響を観察した。

2.3.4 熱貫通テスト

一定重量の鉄製のおもりを一定温度 (600℃, 800℃, 900℃) に加熱しておき、三脚の上に水平に保持したサンプルの上にのせ、おもりがサンプルを貫通して下に落下するまでの時間を測定して、高温度における耐熱性の評価を行った。

2.3.5 耐熱性

サンプルを電気炉の中に所定温度、所定時間保持し、変色の度合を観察して耐熱性の一つの目安とした。

2.3.6 耐洗濯性

紡糸して得られた糸中の難燃剤の耐久性の検討を目的に普通家庭洗濯を 20 回繰り返し、P 分析により耐久性の検討を行った。

3. 結果と考察

3.1 極限酸素指数の測定

3 種類の芳香族ポリアミド、ポリアミド-イミドを 3

wt% の LiCl を含む DMAC に溶解し、所定量の難燃剤を添加して均一溶液を作り、目付の異なる円紙状サンプルを少なくとも 3 種類以上作成し、各サンプルの LOI-T と LOI-B を測定した。LOI 値は目付の大小に強く影響を受けるので相互の比較をするためには同一目付での値で比較することが重要である。従って LOI 値と目付の関係を各サンプルで求め、グラフより 150 g/m² の目付での LOI 値を求めた結果を表 2 (PAPM-1 の場合) と表 3 (MPA-I と TMA-PAPM の場合) に示す。

表 2, 3 のデータから明らかなように難燃剤を添加する前の元のポリマーは LOI-T は 25 以上と自己消火性を示すが、LOI-B は 21 以下ではない。このことは大気中で風のある状態では下端に着火したとき上方に燃え広がり、自己消火性でなくなる。従って芳香族ポリアミド等の単一素材では真の意味で耐炎性素材ということではできない。特に MPA-I は LOI-T と LOI-B の差が大きく下端からの着火に弱いことを示している。

る。

これらの芳香族ポリアミド、ポリアミド-イミドに難燃性を付与する手段として、一般に難燃性を付与するといわれているリン、ハロゲンの添加を考え、これらの元素を含む難燃剤の添加による改質を行った。

各種の難燃剤を添加した結果、LOI-B 値が 22.0 以上という目標値は容易に達成できる。程度の差はあるが、ベースポリマーがかわっても難燃剤の効果は大体同じ傾向を示している。

ハロゲン単独の場合、LOI-T はかなり改善されるが、LOI-B に対してはほとんど効果が認められない。この原因としてはハロゲン類の作用機構が気相での反応で、炎の進展の主因であるラジカルとカップリングしてラジカル濃度を減少させ、燃焼反応を阻止するといわれており、下からの着火の場合、気体の流れでハロゲンラジカルが飛散しやすくなり、そのためにほとんど効果が認められないのではないかと推定される。

リン系の難燃剤では LOI-T、LOI-B ともに改良されている。これはハロゲンの場合と異なり、リンが炭素と反応し水の生成を伴って炭化を促進する難燃機構による

Table 2 Flammability of modified Poly-4,4'-diaminodiphenylmethaneisophthalamide.

Flame Retardant		Halogen* or P cont. (wt %) ¹⁾	Yield (%)	LOI-T ²⁾	LOI-B ²⁾	
symbol	add.(wt %)					
H-1	10	5.3*	93	28.5	22.0	after glow
	20	10.4*	92	32.0	21.0	"
	30	16.4*	96	31.0	22.0	"
H-2	10	6.0*	96	28.0	26.0	"
	20	8.5*	68	31.5	27.0	"
	30	13.6*	73	31.5	28.5	"
P-1	10	0.7	79	29.0	25.5	
	20	1.4	84	34.5	27.0	
	30	2.0	82	33.0	28.0	
P-2	10	1.1	83	28.0	26.5	
	20	2.1	79	30.5	24.5	
	30	3.3	83	30.5	25.0	
P-3	10	1.0	64	30.5	26.0	
	20	1.8	58	32.0	27.0	
	30	3.0	64	33.5	28.0	
HP-1	10	0.3	66	35.8	24.0	
	20	0.8	91	40.0	24.0	
	30	1.3	92	43.0	23.0	
HP-2	10	0.4	75	32.5	24.0	
	20	0.6	67	38.8	27.0	
	30	1.1	78	44.0	29.0	
blank (PAPM-I)		—	—	25	21~21.5	

¹⁾ From elemental analysis.²⁾ Sample's weight was 150 g/m²

Table 3 Flammability of modified poly-m-phenyleneisophthalamide and poly-N,N'-(4,4'-diphenylmethane)-4-amidephthalimide.

polymer	Flame retardant		Halogen* or P content ¹⁾ (wt %)	yield (%)	LOI-T ²⁾	LOI-B ²⁾	
	symbol	add.(wt %)					
MPA-I	H-1	10	5.50*	97	28.0	20.0	after glow
		20	11.06*	97	28.0	21.0	"
		30	16.12*	95	30.0	21.0	"
	H-2	10	4.57*	73	31.0	21.0	"
		20	9.91*	80	33.0	21.0	"
	P-1	10	0.63	76	40.0	27.0	
		20	1.36	82	41.0	27.5	
		30	2.14	86	37.5	29.0	
	P-2	10	1.07	80	31.0	22.0	
		20	2.18	82	35.0	22.0	
		30	3.52	88	35.0	22.5	
	P-3	10	1.20	77	41.0	26.0	
		20	2.34	75	42.0	28.0	
		30	3.69	79	42.5	28.5	
	HP-1	10	0.36	76	38.0	20.5	
		20	0.65	71	41.0	21.0	
		30	1.09	80	46.0	22.0	
	HP-2	10	5.1*	69	40.0	24.0	after glow
		20	11.2*	76	45.0	27.0	"
		30	17.0*	77	50.0	32.0	"
	blank		—	—	28.0	18~18.5	
TMA-PAPM	P-3	10	0.99	64	33.0	26.5	
		20	1.93	62	35.5	26.5	
	HP-2	10			38.5	29.0	
		20			47.0	33.0	
	blank	30	1.23	87		40.0	
		—	—	—	27.0	20.5	

¹⁾ From elemental analysis.²⁾ Sample's weight was 150 g/m²

と考えられる。しかし含リンポリマーによって効果に差がありポリホスフェートよりもポリホスフォネートの方が効果が大きく同じポリホスフォネートでも脂肪族ポリホスフォネートの方が芳香族ポリホスフォネートよりやや効果的と思われる。

リンとハロゲンの両方を含んだポリマーはLOI-Tに関しては両元素とも有効で大幅に改良されているが、LOI-BについてはP成分のみしか作用していない。

図1, 2に改質されたポリマーのP含量とLOI値の関係を示した。いずれのベースポリマーに対してもLOI-Tは大幅に改善されておりその程度はMPA-Iの方がPAPM-Iよりも大きい。一方LOI-Bに関しては両者ほぼ同一である。次にP化合物のみで改良されたときのLOI-TとLOI-Bの関係を図3に示したが、MPA-IとPAPM-Iとでははっきりと差が示されており、MPA-Iに比べてPAPM-IはLOI-Bが改善されやすいこと

Fig. 1 LOI value of modified PAPM-I

Fig. 2 LOI value of modified MPA-I

Fig. 3 LOI-T vs. LOI-B of aromatic polyamides modified by P compounds.

を示している。又TMA-PAPMも両者の中間であるがややPAPM-Iに近い傾向を示しており、これはポリマー構造の類似性に起因すると考えられる。

種々の含リン、含ハロゲン化合物を検討した結果、一部の例外はあるがリン化合物を添加すればLOI-Bも十分に目標とする値が得られることが判明したので、難燃剤の効果、取扱い易さ、値段を考えてP-3を中心にP-1, HP-2に関してさらに詳細に検討した。

脂肪族ポリホスフォネートであるP-3を種々の割合で添加したときの結果を表4と図4に示す。図4からも明

Table 4 Flammability of polyamides modified by P-3.

polymer	add. (wt %)	P (wt %)	Yield (%)	LOI-T	LOI-B
PAPM-T	0	0	—	25.0	21.5
	3	0.40	84.7	28.0	24.0
	5	0.73	93.7	30.0	25.0
	7	1.16	100.0	30.5	26.0
	10	1.38	88.5	32.0	26.5
	15	2.00	85.4	32.5	26.0
	20	2.40	77.0	34.0	27.0
	30	3.21	68.5	34.0	26.0
	30	3.21	68.5	34.0	26.0
MPA-I	0	0	—	27.0	18.5
	3	0.41	87.7	34.0	24.0
	5	0.57	72.9	39.0	23.5
	7	0.97	83.8	38.0	24.5
	10	1.24	89.5	38.0	25.0
	15	2.20	93.8	39.0	26.0
	20	2.76	88.4	40.0	26.0
	30	3.71	79.3	41.0	26.0
	30	3.71	79.3	41.0	26.0

Filter paper weight was 150 g/m².

Fig. 4 Relation between P content and LOI value.

らかなようにリンの効果はリン含量が1.0 wt %でほぼ飽和になっており特にLOI-Bでその傾向は著しい。従って耐炎性素材の必要条件と思われるLOI-B値を22.0以上にするにはリン含量を1.0 wt %以上になるようにすればよいといえよう。

ちなみに既存の自己消火性繊維といわれるものでも、LOI-B値はポリ塩化ビニルで19.2、カイノールやカプトンで18.5という値にすぎず、耐炎性のすぐれているといわれているポリベンズイミダゾールの28.5以外は耐炎性のすぐれたものは非常に少ないのが現状である。

3.2 耐熱性の評価

LOI値の測定から含リンポリマーをブレンドして成型すればLOI値が大幅に改善されることが立証されたが、LOI値は難燃性を評価するうえで非常に簡単でしかも有用な手段ではあるが、最終製品を考えそれが用いられる状態での性能評価はLOI値のみでは十分でない。そこで

このような耐炎性素材の使用される状態を想定して、以下に詳細にのべる4種類の耐熱性テストを行った。

3.2.1 熱貫通テスト

一時的に高温にさらされ、力をうけたとき、元の形態の保持能力がどの位あるか、換言すれば生成した炭化物がどの位堅固なものかについて検討するのが本テストの目的である。

実験は直径約10 cmの三脚の上に水平に沓紙状サンプルをクリップで固定しておく。一方電気炉で600℃、800℃、900℃に加熱し恒温になった重さ4.8 gの鉄製のボルトを静かにサンプルの上に乗せ、加熱されていたボルトが試料を貫通して下に落下するまでの時間を測定する。P-3を10 wt %含ませたときの結果を表5に示す。

改質前の芳香族ポリアミドは比較的低温の領域では、PAPM-IはMPA-Iよりすぐれているが900℃になるといずれも発火する現象がみられ好ましくない。加熱されたボルトが貫通して落下する状況を観察すると、炭化した炭化物が脆弱でボルトの重さにより破壊されて貫通するのではなく、むしろ加熱ボルトとの接触面が溶融しており特にMPA-Iでその傾向が著しく観察された。従ってMPA-Iは非溶融素材とはいいたいがたい。一方含リンポリマーで改質されたポリマーは比較的低温度ではあまり効果が認められずPAPM-Iの場合ではむしろマイナスに作用している。しかし900℃では発火もみられず熱貫通性も大幅に改良されている。これはリンの作用により炭化が促進されしかもその炭化物が強度的にもしっかりしているためであろう。

3.2.2 バーナーテスト

バーナーテストは直接高温の炎が接したとき衣服がどう変化するかを検討する目的であり、耐炎性繊維の性能評価としては最も現実的な方法と思われる。

データの定量性については十分とはいえないが実験

方法は非常に簡単であり、イメージテストとしては良い評価手段といえよう。もっとも、本格的な耐炎性試験はマネキンなどに衣服を着せ、火炎にさらしたときの内部温度上昇程度、熱伝達速度、燃焼状況等のテストが必要であろうが、本テスト法でも大体の目安および素材間の比較は可能である。実験は図5に示したように目付約200 g/m²の沓紙状サンプルまたは布を幅1.5 cm 長さ10 cmにして上下をクリップでとめて垂直につるす。サンプルのはほぼ中央部にプロパンガスバーナーの酸化青色炎を水平にして

Table 5 Mechanical resistance of Aromatic Polyamides on exposure to very hot iron.

polymer ¹⁾	Behavior		
	600℃	800℃	900℃
MPA-I	× 5 sec	× 6 sec	× 5 sec ignition
MPA-I/P-3 (9/1) ²⁾	× 7 sec	× 7 sec	△
PAPM-I	○	○	× 9 sec ignition
PAPM-I/P-3 (9/1) ²⁾	× 8 sec.	△	△

× Penetrate, Number means penetrating time.

△ Make a hole but does not penetrate.

○ Carbonize and does not make a hole.

¹⁾ Sample's weight was about 200 g/m²

²⁾ P contents: MPA-I/P-3 1.24 wt.%, PAPM-I/P-3 1.38 wt.%.

Fig. 5 Burner Test Method.

Table 6 Mechanical resistance of Aromatic polyamides on exposure to very hot flame.

Sample ¹⁾		a weight (g)	P cont. (wt %)	The time required to dropping (sec)
polymer	form			
MPA-I	fabric	13.0 g	0	1.4
"	paper	3.0 g	0	5.2
MPA-I/P-3 (9/1)	paper	"	1.24	60.0
MPA-I/P-1 (9/1)	paper	"	0.63	77.0
PAPM-I	fabric	13.0 g	0	4.5
"	paper	3.0 g	0	30.0
PAPM-I/P-3 (9/1)	paper	"	1.38	72.0
PAPM-I/P-1 (9/1)	paper	"	0.70	100.0
Kynol	fabric	13.0 g	0	50.0

¹⁾ Sample's weight was about 200 g/m²

直角であて、サンプルの下端が落下するまでの時間を測定する。実験結果を表6に示す。試料の形態により落下するまでの時間は異なるが、素材間の比較をしてみることは可能であろう。

未改質のものはMPA-Iが一番耐炎性に劣り、やや溶融する感じで切断されるのに対し、PAPM-Iは少し炭化物が強く耐炎性にすぐれている。この傾向は前の熱貫通テストとはほぼ同じである。一方含リンポリマーを10 wt % ブレンドした改質ポリアミドは溶融と同時に炭化反応が促進し、未改質のものに比べてしっかりした炭化物を形成し、炭化物の破壊までに時間がかかる。ただMPA-IとPAPM-Iとの差はほとんどみられなくなる。又参考のためにフェノールホルムアルデヒドから作った架橋型の繊維(カイノール)の耐炎性をみると非常にすぐれていた。

3.2.3 溶接テスト

耐炎性衣服が必要とされている分野、すなわち溶接作業とか製鉄、機械製造に従事する際の作業服を想定した

場合を目的としたテスト法である。実験方法は直径25 cmの円形紙状試料を水平のアングル上に保持し、その真中の上方10 cmのところで30 cmの溶接棒を1本完全に消費するまで鉄板の溶接を行い、試料の上に落下した火の粉で試料に穴があくか否かの観察を行った。

実際の作業衣は水平に保持されることはほとんどないので溶融する素材は穴があくが、非溶融素材の場合は瞬間的に落下してしまう場合が多いのに対し、このテスト法は試料が水平に保持されているので落下した火の粉のかなりの部分がそのまま試料の上に保持されるので、実際の使用状態と比べてかなり厳しいテスト方法といえよう。

表7にこのテスト結果を示す。評価方法として表面から炭化した個数を数えて火の粉の

落下した数とみなし、裏面の観察により穴のあいた数から貫通率を、穴はあいてないが炭化して変色した数から炭化率を求めた。溶接テストは落下する火の粉の大きさにもばらつきがあり、定量的な判断はむづかしいが定性的な判断は十分可能と思われる。

表7から明らかなように未改質の芳香族ポリアミドではかなり穴があいて貫通率も高い。一方含リンポリマーで改質したものはほとんど穴もあかず、炭化率が増加していることをはっきりと示してい

る。又この結果から、MPA-Iの方が多少PAPM-Iよりもすぐれているようにみえるが試料の厚さ(目付)が異なるので直接比較はむづかしく、両者ともあまり差がないと判断するのが妥当であろう。

3.2.4 熱変色性

芳香族ポリアミドは一般に耐熱性がすぐれているが添加する難燃剤はあまり耐熱性がいまいとはいえない。そこで200℃と300℃での熱変色性を観察してみると、300℃、3分間でMPA-I単独だとやや薄茶色になるだけだがHP-2を10 wt % 添加で茶色に、P-3を10 wt % では薄茶色に変色する。一方PAPM-Iは単独の場合茶色だが、リン化合物を添加した場合褐色となり熱による変色が著しい。200℃、3時間での変化も着色の度合は少ないが300℃の場合とはほぼ同じ傾向を示した。又カイノールは200℃、10分でも元の黄色が黒色に変化し熱変色性は極めて悪い。従って熱変色性に関しては素材でみると、MPA-I>PAPM-I>カイノールの順に、難燃剤ではP-3>HP-2の順に劣ってくる。

Table 7 Thermal Stability of Aromatic Polyamides determined by welding test.

Sample			MPA-I	MPA-I/P-3	PAPM-I	PAPM-I/P-3
weight (g/m ²)			125	112	82	89
The out side	The number of charred marks by welding sparks	diameter 3 mm≤	4	3	3	2
		3~2 mm	6	8	13	6
		2~1 mm	95	115	120	78
		1 mm>	many	many	many	many
		total (above 1 mm) ^(a)	105	126	136	86
The inside	The number of holes	diameter 3 mm≤	1	0	1	0
		3~2 mm	2	0	1	0
		2~1 mm	2	0	16	1
		1 mm>	13	0	23	1
		total (above 1 mm) ^(b)	5	0	18	1
		percent penetration (b/a×100)	48	0	132	12
	The number of charred marks	diameter 3 mm≤	0	2	0	0
		3~2 mm	0	3	0	2
		2~1 mm	4	40	3	9
		1 mm>	26	88	63	52
		total (above 1 mm) ^(c)	4	45	3	11
		percent carbonization (c/a×100)	3.8	35.7	22	128

3.3 紡糸実験

芳香族ポリアミドに含リンポリマーを添加することにより、耐炎性素材として十分と思われる性能をもつものができることがわかったが、工業化を考える場合、成型が容易なことも重要条件である。添加方法としては後加工法でも可能であるが、風合い、耐久性等に問題があるので原系改質法で行った。LOI 値の検討結果、LOI-B 値に対して著しい効果のあった難燃剤を中心にして紡糸条件を検討し、簡易湿式紡糸装置にて可紡性、糸質、難燃剤の収率および耐洗濯性について検討した。

3.3.1 紡糸ドープの性状および凝固浴

溶媒として 5wt% の LiCl を含む DMAC を用い PAPM-I はポリマー濃度を 15wt%、MPA-I はポリマー濃度 20wt% とし、P-1、P-3、HP-2 を所定量含む紡糸用ドープを調製した。各ドープはいずれも淡い茶色の透明溶液で、1ヶ月以上保存してもポリマーの析出とか粘度低下は認められず、ドープの安定性は極めて良好であった。

凝固浴に関しては PAPM-I 系は水又は水-DMAC 系で、MPA-I 系は高濃度の塩化カルシウムのような無機塩水溶液を用いると、

難燃剤を添加した場合でも無添加の場合とはほぼ同様の凝固挙動を示した。

3.3.2 湿式紡糸

紡糸はノズルとして直径 0.08 mm、38 ホールを使用し、直径 0.04 mm のノズルフィルターを通して窒素圧 3 $\sim$ 5 気圧で押し出し 5 $\sim$ 10 m/分の巻取速度で紡糸を行った。

PAPM-I 系のポリマーは可紡性も良好でかなり良質の糸が得られたが、MPA-I 系は可紡性もあまり良くなく、生成した未延伸糸も白濁して脆いものであった。

表 8 に PAPM-I 系の未延伸糸の糸質及びびリンの元素分析値から求めた難燃剤収率を示した。表 8 の結果は未延伸糸の値であるので、延伸操作を行えば衣料用としては十分な強伸度をうることは可能と考えられる。特に P-

Table 8 Properties of un-drawn fibers.

Composition of dope		denier	DT	DE	KT	KE	IS	yield
polymer	flame retardant	(d)	(g/d)	(%)	(g/d)	(%)	(g/d)	(%)
PAPM-I		7.4	2.32	41.2	2.09	35.0	40.7	—
"	+ 10 wt% HP-2	5.8	1.82	58.2	1.69	56.2	33.6	94
"	10 P-1	5.2	1.72	46.2	1.78	48.5	33.1	96
"	10 P-3	7.9	2.35	59.8	2.22	59.1	40.5	94
"	15 "	5.1	1.42	71.5	1.42	71.5	36.1	
"	20 "	8.0	1.40	70.3	1.40	70.3	27.4	
"	30 "	8.2	1.67	38.3	1.67	38.3	31.8	
"	50 "	12.2	1.14	14.5	1.14	14.5	31.5	

Table 9 Resistance of modified aromatic polyamide fibers to home washing.

materials	the number of washing	percent of residual P					
		1	3	5	10	15	20
PAPM-I+10% HP-2		98.5	99.8	99.2	100.0	95.5	97.9
" +10% P-3		93.9	102.9	98.7	97.2	103.1	94.9
" +10% P-1		95.6	95.1	95.0	96.1	94.0	91.2
MPA-I +10% HP-2		99.6	100.0	98.3	90.4	96.6	95.7
" +10% P-3		97.9	95.9	99.8	91.6	97.6	91.3

3を10wt%添加したものは無添加のものとはほぼ同程度の糸質が得られており、糸の外観もほとんど無色透明である。又添加した難燃剤の歩留りが95%前後であり、汙紙状サンプル作成のときに比べると良好ではあるが、この歩留りについて値段、廃液処理といった問題を考えると含リンポリマーの分子量、凝固条件等でまだまだ改善しなければならない問題である。

3.3.3 耐洗濯性

湿式紡糸して得られた未延伸糸を家庭洗濯を繰り返しP分析により耐久性のテストを行った結果を表9に示す。表からも明らかなように原系改質による方法で製造した糸の耐洗濯性は未延伸糸でさえも20回洗濯でほとんどP含量の低下が認められないので、延伸糸の場合はさらに良い方向に進むと考えられることから、洗濯による耐炎性の低下はないといえよう。

4. 総 括

芳香族ポリアミド等を難燃剤によって耐炎性を改良することについて検討した結果、次のような結果を得た。

1. 添加難燃剤の効果

a) ハロゲン元素はLOI-Tには効果的であるが、LOI-Bに関してはほとんど効果は認められない。

b) リン元素は難燃剤の構造により差はあるが、母体のベースポリマーに関係なく難燃性は改善される。リン化合物の構造としてはポリホスホネートの方がポリホスフェートよりも効果的であり、ホスホネートでも芳香族系よりも脂肪族系の方が好ましい。

c) リンとブロムの両元素を含ませた場合、LOI-Tについては両方の効果がみられるが、LOI-Bに対してはリンの方のみ作用している。

2. 耐炎性と耐熱性

a) 含リンポリマーを添加(リンにして1.0wt%以上)することにより比較的容易にLOI-Bが22.0以上のものが得られる。

b) 熱貫通テスト、バーナーテスト、溶接テストのい

ずれの方法でも含リンポリマーの添加により耐炎性と耐熱性は大幅に改良された。但し熱による変色の度合いは逆に低下している。

3. 成型性と物性

紡糸条件は未添加のものとはほぼ同一条件で紡糸ができ可紡性も良好である。又糸質に関しても衣料用途としては十分と考えられる強伸度を得られる。それに耐久性、風合いも良好であった。

以上の結果から、全芳香族ポリアミドに脂肪族ポリホスホネートをPにしてほぼ1.0wt%添加して原系改質を行うことにより、糸としての物性をそこなうことなく、風合い、耐久性の良好な耐炎性繊維を容易につくることができた。

最後に本研究の発表について御助言いただきました東京工業大学教授山崎升先生、東京工業大学助教授中浜精一先生に、又本研究の発表を許可して下さいました安村友秀所長、松井宏仁所長に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Van Krevelen, D. W., "New Developments in the Field of Flame-Resistant Fibers" Presented at 3rd World Congress on Man-Made Fibers, Germany, July 1971.
- 2) J. Economy et al. (Carborundum Co.), 691356 (Republic South Africa) 1968, 特公昭47-6596
- 3) W. D. Freeston, Jr., J. Fire & Flammability, **2**, 57 (1971)
- 4) J. C. Shivers, R. A. A. Hentschel, *Text. Res. J.*, **44**, 665 (1974)
- 5) 特開昭50-12322 (du Pont)
- 6) 特開昭49-102998 (帝人), 特開昭49-132397 (帝人), 特開昭50-19875 (帝人) など
- 7) 特公昭47-5433, 5434 (Monsanto)
- 8) C. G. Arcand, Jr. and W. Y. Vullo, *Text. Res. J.*, **42**, 328 (1972)
- 9) 田中・渡辺: 織学誌, **35**, T-257 (1979)