(1998年11月13日受付・1999年3月10日受理)

ポリ乳酸繊維織物の難燃化

群馬県繊維工業試験場 久保川博夫・太田正徳
大妻女子大学 畠山立子

Flame-Retarding of Polylactide Fabrics

Hiroh Kubokawa^{*1}, Masanori Ohta^{*1} and Tatsuko Hatakeyama^{*2}^{*1}Textile Research Institute of Gunma Prefecture 5-46-1, Aioi-cho, Kiryu-shi, 376-0011, Japan^{*2}Otsuma Women's University, 12 Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8357, Japan

Abstract : The flammability and flame-retarding of polylactide fabrics were investigated. The limiting oxygen index (LOI) value of untreated polylactide fabric was 24.1 %. This result proved that polylactide fabric is not incombustible, but is difficult to burn continuously in air. Polylactide fabrics were treated with several bromine-containing flame retardants and a phosphorus-containing flame retardant, triphenylphosphate (TPP), respectively, at 120 °C in water for 30 min. Among the bromine-containing flame retardants used in this study, tetrabromobisphenol A (TBP-A) had the highest efficiency of sorption. However, the LOI value of treated fabric remained at 25.9 % when the amount of sorbed TBP-A increased over 4.38 % o.w.f. (percent on the weight of the fiber). From the DSC data, it was suggested that the sorption sites which have strong affinities for polylactide segments are occupied by TBP-A molecules up to 4.38 % o.w.f. On the other hand, in the case of TPP treatment, the LOI value reached 27.8 %, a maximum, at 3.05 % o.w.f. When the amount of sorbed TPP increased to 12.78 % o.w.f., however, the LOI value decreased to 25.4 %. From the scanning electron micrograph and DSC data of the treated fabric containing 12.78 % TPP, it was found that an excess amount of sorbed TPP crystallizes on the surfaces of polylactide fibers. The formation of crystalline TPP caused the tensile strength to be depressed to ca. 30 % as compared to the untreated fabric. From these results, an important conclusion was made that a high flame retardancy can be given to polylactide fabric by moderate TPP treatment.

(Received 13 November, 1998 ; Accepted 10 March, 1999)

1. 緒 言

近年、環境保護と資源の有効利用の観点から注目を集めているポリ乳酸は、生分解性およびリサイクル型エコマテリアルとして、ますますその重要性を増している[1].

ポリ乳酸の繊維化は、光学純度の高いL-乳酸を重合した結晶性ポリマーを溶融紡糸して工業生産されており[1], ポリエステル、ナイロンに匹敵する繊維物性を有している[2,3]. しかし、ポリ乳酸樹脂の価格が高いために、衣料用やインテリア用などの汎用的な用途には、現段階で

はあまり多く使われていない。そのため、繊維加工に関する研究は、今のところ積極的に行われていない。しかしながら、安価な原料が供給可能なことから、近い将来には樹脂の低価格化が進むことが予想され[2], 今後、ポリ乳酸繊維の汎用的な用途での使用は増加すると考えられる。

ポリ乳酸繊維の将来的な用途の一つとしては、カーテン・レースなどのインテリア用繊維製品が考えられる。しかし、この用途では、公共の場で用いられるものについては、消防法によって難燃性能が要求されている。今

後、繊維製品の環境調和化を図るためには、必要とされる加工技術を含めた検討を進める必要があると思われる。そこで本研究では、これまでに例のないポリ乳酸繊維の燃焼性の検討と難燃化処理を試み、臭素系およびリン系難燃剤が繊維物性と相転移挙動に与える影響について検討を行う。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

ポリ乳酸繊維の織物はカネボウ合繊㈱から提供された。織物の組織は、経糸；83.3 dtex f 24、密度280本/5cm、緯糸；111.1 dtex f 24、密度160本/5cm、組織；2/2綾織り、質量；88g/m²であった。この布試料は、前処理として、非イオン系界面活性剤を少量含む水溶液中で、80℃で10分の洗浄を行った。

臭素系およびリン系難燃剤は、市販の試薬特級品をそのまま用いた。臭素系難燃剤としては、1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)、*meso*-1,2,3,4-テトラブロモブタン(TBB)、テトラブロモビスフェノールA(TBP-A)およびテトラブロモビスフェノールAビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル(TBP-A-2EO)を用いた。リン系難燃剤としては、リン酸トリフェニル(TPP)を用いた。図1に難燃剤の化学式を示す。

Fig. 1 Chemical structures of flame retardants.

2.2 難燃化処理

ポリ乳酸布の難燃化処理は、回転ポット式染色試験機 MINI-COLOUR (テクサム技研㈱) を用いて行った。各臭素系難燃剤の処理溶液は、難燃剤粉末を後述の量に秤量し、 α -(4-ノニルフェニル)- ω -ヒドロキシポリ(オキシエチレン) (重合度40) 0.5g/L、酢酸1g/Lを含む水溶液に投入し、超音波で分散させて調整した。TPPの処理溶液は、後述の量に秤量して、 α -(4-ノニルフェニル)- ω -ヒドロキシポリ(オキシエチレン) (重合度40) 0.5g/Lを含む水溶液に投入して調整した。いずれの場合も、溶液量は浴比1:30に対応する容量とした。難燃化処理は、あらかじめ重量を測定したポリ乳酸布を、上述の処理溶液とともに回転ポットに入れて、1分間に50回の一定速度で回転させて行った。処理温度は、40℃から30分で120℃まで昇温し、30分間保持した後、20分で50℃まで降温して終了した。処理後、過剰に付着した難燃剤は、非イオン系界面活性剤を少量含む水溶液中、50℃で30分洗浄して除去した。

2.3 難燃剤の収着量

処理布の未加工布に対する絶対重量増加率とし、単位は%o.w.f.で表示した。絶対重量は、試料布を105℃で2時間乾燥して秤量びんに密閉し、デシケーター中で2時間放冷後に重量を測定して求めた。

2.4 限界酸素指数(LOI値)

スガ試験機㈱製の燃焼性試験器ON-1を用いて、JIS K 7201に規定される試験方法に準拠して行った。試験片はA-2号試験片の作製方法を参考にして、直径2mmの針金を芯にして、45°の角度でこより状に密に巻き上げ、長さを約100mmとした。

2.5 力学的性質の測定

力学的性質の測定は、試料を20℃、65%RHの恒温恒湿室に放置後、A&D㈱製のテンシロンUTM-500を用いて、繊維長50mm、試料幅10mm、引張速度100mm/minの条件で、経糸方向の引張試験を行い、破断強度を測定した。

2.6 走査型電子顕微鏡(SEM)

処理したポリ乳酸布の観察は、金を蒸着した後、日本電子㈱製の走査型電子顕微鏡JSM-T20を用いて行った。

2.7 示差走査熱量測定(DSC)

試料のDSC測定は、㈱マック・サイエンス製のDSC3200を用いて行った。試料は5枚に重ねて直径4mmに打ち抜き、質量約6mgとして、アルミニウム製容器に入れてクリンプした。未処理試料のガラス転移、結晶化および融解の測定は、試料温度を20℃/minで0℃から215℃まで昇温した後、20℃/minで0℃まで降温し、再び20℃/minで215℃まで昇温して行った。難燃化処理した試料のDSC測定は、試料温度を10℃/minで室温から215℃まで昇温して行った。全ての測定は流量100ml/minの窒素雰囲気中で行った。

3. 結果と考察

3.1 難燃剤の収着挙動と難燃効果

各難燃剤の添加量を10%o.w.f.として、難燃化処理を行った結果、得られた各難燃剤の収着量とLOI値を表1に示す。未処理ポリ乳酸布のLOI値は24.1%と、ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維の値[4]に比べると、約3%高い値であった。この結果から、未処理のポリ乳酸布は高度な難燃性ではないが、大気中では継続燃焼が困難な自己消火性を有していることが分かった。

Table 1 Amounts of Sorption and LOI Values of Polylactide Fabrics Treated with Flame Retardants

Flame Retardant*	Amount of Sorption /% o.w.f.	LOI Value /%
Untreated	0	24.1
TBB	0.53	25.4
HBCD	0.61	25.0
TBP-A	4.38	25.9
TBP-A-2EO	3.71	25.9
TPP	5.47	27.6

*Chemical structures and abbreviations of flame retardants are shown in Fig.1.

臭素系難燃剤の中では、TBP-AとTBP-A-2EOが比較的大きな収着量を示した。この結果から、ポリ乳酸繊維との親和性は、脂肪族よりも芳香族の臭素系化合物の方が大であることが推測される。TBP-Aの収着量は4.38%o.w.f.に達したが、LOI値は25.9%と、未処理布に比べて1.8%の向上に留まった。

リン系難燃剤TPPの収着量は、今回試みた中で最高の5.47%に達した。フェニル基を有するTPPは、今回試みた難燃剤の中では、ポリ乳酸繊維との親和性が最大であったと推測される。TPP処理布のLOI値は、27.6%に達する高いレベルの難燃性を示した。

さらに、臭素系難燃剤の中で最高の収着率を示したTBP-Aと、リン系難燃剤TPPについて、収着量と難燃剤添加量の関係を検討した。それぞれの添加量を2.5, 5, 10および20%o.w.f.として処理した時の、収着量の変化を図2に示す。TBP-A処理では、収着量は添加量には比例せず、添加量20%では収着量は飽和に近づき、5.24%に留まった。一方、TPP処理では、収着量は添加量に比例して増加し、添加量20%での収着量は12.78%に達した。このように、収着量に大きな差を生じさせる原因としては、両者の収着機構に差異があることが推測されるが、それらの機構に関する知見は現在のところ得られていない。

Fig. 2 Relationships between amount of added flame retardant and amount of sorbed flame retardant. The sample fabrics were treated with TBP-A (○) and TPP (△).

TBP-AおよびTPP処理布について、収着量とLOI値の関係を図3に示す。TBP-A処理布のLOI値は、収着量0.93%で25.2%に増加し、その後、4.38%までは収着量に比例して増加するが、5.24%で横ばいとなり25.9%に留まった。一方、TPP処理布のLOI値は、収着量0.72%で26.8%と急激な増加を示し、3.05%では27.8%に達した。しかし、それ以上の収着量の増加は、LOI値の低下を引き起こし、収着量12.78%では25.4%にまで低下した。この結果から、TPPによる難燃化には最適収着量が存在し、比較

Fig. 3 Relationships between amount of sorbed flame retardant and LOI value of treated fabric. The sample fabrics were treated with TBP-A (○) and TPP (△).

的少量の収着で、顕著な難燃効果が得られることが分かった。

3.2 難燃化処理が繊維強度に与える影響

TBP-AおよびTPP処理布の引張試験の結果を、各難燃剤の収着量を横軸として図4に示す。未処理布の引張強度は12.7kgfであったが、全ての処理布の結果はこの値を下回っていた。引張強度の低下は、高温水中での処理によって、ポリ乳酸が加水分解[5]されたために起こったものと思われる。今回の処理では、高融点の臭素系難燃剤と比較検討するため、処理温度は通常より高い120°Cで統一して行った。処理布の引張強度の低下を抑制するためには、処理温度の引き下げに関する検討が今後の課題といえる。

Fig. 4 Relationships between amount of sorbed flame retardant and tensile strength of treated fabric. The sample fabrics were treated with TBP-A (○) and TPP (△).

TBP-AおよびTPP処理布の引張強度は、1%弱の収着量とともに7~8kgfにまで低下したが、その後の収着量の増加に伴う両処理布の引張強度の変化は、明らかに異なっている。TPP処理布の引張強度は、収着量5.47%までは徐々に低下するが、6.6kgf程度の強度は保持している。しかし、収着量12.78%では3.4kgfと大幅に低下した。一方、TBP-A処理布の場合、収着量の増加に伴って、引張強度は若干増大する傾向が認められる。

ポリ乳酸の加水分解は、アルカリ側で促進されることが知られている[6]。また、臭素系難燃剤であるTBBもアルカリ性高温水中で顕著な加水分解を受けることが報告されている[4]。したがって、TBP-A処理でも、水酸化物イオンを求核体とする加水分解反応が、ポリ乳酸とTBP-Aの両者に競争的に起こると仮定すれば、共存するTBP-

Aが多い処理条件の方が、ポリ乳酸の加水分解による引張強度低下の程度は小さくなると推測される。TBP-A処理布において観察された、収着量の増加に伴う引張強度の増大は、上述の推測を支持するものと考えている。

図5に未処理布および処理布のSEM写真を示す。図5(a)の未処理布、(b)のTBP-A5.24%収着処理布、(c)のTPP3.05%収着処理布では、繊維表面には難燃剤と思われる付着物はほとんど認められない。一方、(d)に示したTPP12.78%収着処理布では、多くの付着物が繊維表面に確認される。これらの付着物は、絶乾重量を測定する前の乾燥過程で、繊維内部に収着されたTPPが再び繊維表面に析出したものと推測される。収着量12.78%で、TPP処理布の引張強度が著しく低下したことを上述したが、その原因としては、繊維内部から表面に析出したTPPが応力集中による破壊の起点になったことが考えられる。

3.3 未処理および難燃化ポリ乳酸布の相転移挙動

DSC測定から得られた未処理布の相転移挙動を図6に示す。1回目の昇温過程では融解ピークのみが検出され、続く降温過程では90°C付近にわずかな発熱変化が認められ、2回目の昇温過程ではガラス転移、結晶化および融解が明瞭に観察される。また、2回目の昇温過程での融解ピークの直前には、プレメルトクリスタリゼーションの発熱ピークが認められる。1回目の昇温過程での融解ピーク温度は171.9°C、2回目の昇温過程でのガラス転移温度は55.1°C、結晶化ピーク温度は100.4°C、融解ピーク温度は171.5°Cであった。これらの相転移温度は、ポリ(L-乳酸)の文献値にはほぼ一致している[2,3]。今回用いたポリ乳酸繊維は光学純度が98%程度のL-乳酸を重合したものであり、結晶性が高く、繊維化工程では延伸処理によって配向性も高められている[2]。そのために、1回目の昇温過程では、ガラス転移と結晶化が観察されなかったものと考えられる。

我々はすでに、臭素系難燃剤を収着させたPET繊維について、PETの融解挙動をもとに検討し、難燃剤の収着状態と難燃効果の関連性を報告している[7]。そこで本検討においても、1回目の昇温過程におけるポリ乳酸の融解挙動に着目して以下に考察を進める。

様々な収着量のTBP-A処理布、ブランク処理布および純粋のTBP-AのDSC昇温曲線を図7に示す。ここでブランク処理布は、TBP-Aを添加しないで同様の浴中処理を行い、その後、乾燥を収着処理布と同様に105°Cで2時間行ったものである。図中に収着量0として示したブランク処理布のDSC曲線では、ポリ乳酸の融解ピークは170.1°Cに現れている。この融解ピークは、TBP-A収着量の増加に伴って形状はブロードになり、位置は低温側に移行している。この結果は、収着されたTBP-A分子が、ポリ乳

Fig. 5 Scanning electron micrographs of the wefts of poly lactide fabrics: the untreated fabric (a), and the treated fabrics containing 5.24 % o.w.f. TBP-A (b), 3.05 % o.w.f. TPP (c) and 12.78 % o.w.f. TPP (d).

Fig. 6 DSC curves in the range of 30 to 210 °C of the untreated poly lactide fabric: 1st-run heating curve (a), 1st-run cooling curve (b), and 2nd-run heating curve (c).

酸高分子鎖の分子運動を助長することを示唆している。TBP-Aの融解ピークは182.3°Cに現れるが、TBP-A処理布のDSC曲線には、TBP-Aの融解に起因する吸熱変化は観察されない。このことから、収着されたTBP-Aは、ポリ乳酸繊維内で結晶化しない状態で存在していると考え

Fig. 7 DSC heating curves in the range of 130 to 210 °C of poly lactide fabrics containing various amounts of sorbed TBP-A, and pure TBP-A. Numerals in the figure show amounts of sorbed TBP-A (% o.w.f.).

られる。

次に、様々な収着量のTPP処理布、ブランク処理布および純粋のTPPのDSC昇温曲線を図8に示す。ポリ乳酸の融解ピークの形状は、TBP-Aの場合と同様に、TPP収着量の増加に伴ってブロードとなり、位置は低温側に移行する傾向が認められる。しかしながら、収着量5.47%以上の処理布では、ポリ乳酸の融解ピークは複数に分裂し、収着量12.78%の処理布では少なくとも3つのピークが重なって現れている。また、50°C付近には別の吸熱ピークが観察される。

Fig. 8 DSC heating curves in the range of 30 to 210 °C of polylactide fabrics containing various amounts of sorbed TPP, and pure TPP. Numerals in the figure show amounts of sorbed TPP (% o.w.f.).

ポリ乳酸の融解ピークが複数に分裂した結果は、TPP処理によって結晶サイズの異なるポリ乳酸の結晶が生成したことを示唆している。そして、このことはTPP処理によってポリ乳酸の結晶領域が破壊されたことを暗示している。このように、今回のDSC測定から、収着されたTPP分子がポリ乳酸の結晶領域に進入した可能性を示唆する結果が得られたことから、この現象を解明するため、現在X線回折を中心とする分析を進めている。結晶領域が破壊されたと仮定すれば、そのことも上述した引張強度低下の要因のひとつでもあると思われる。

また、純粋なTPPの融解ピークが51.5°Cに現れること

から、50°C付近に観察された吸熱ピークは、析出したTPP結晶の融解によるものと推測される。上述のSEM写真で観察された繊維表面の付着物は、このDSC曲線に現れたTPP結晶であると思われる。表面に析出したTPPの量は、融解ピーク面積から得られるエンタルピーの比較から、7%程度と推算される。上述したTPP処理布の収着量12.78%におけるLOI値の低下は、繊維表面に析出したTPP結晶と以下のような関連があることが推測される。すなわち、過剰に収着されたために繊維表面に析出したTPP結晶は、難燃性の向上への寄与が小さく、逆に含有するフェニル基が燃焼反応を支える燃料となって、LOI値を引き下げる結果となったものと推定される。

TBP-AおよびTPPの収着量と、ポリ乳酸の融解ピーク面積から得られる融解エンタルピーの関係を図9に示す。ここで、ポリ乳酸の融解エンタルピーは、収着された難燃剤の重量を除くポリ乳酸繊維1g当たりの熱量として算出している。TBP-A処理布では、ポリ乳酸の融解エンタルピーはバラつきはあるものの、56.6J/g前後ではほぼ一定している。この結果から、収着されたTBP-Aは、ポリ乳酸の結晶領域には侵入することなく、非晶領域に存在していると考えられる。一方、TPP処理布では、ポリ乳酸のエンタルピーは収着量5.47%までは徐々に増加して58.2J/gに達し、12.78%では急激に低下して55.4J/gとなった。この結果から、収着されたTPP分子はポリ乳酸の分子運動を助長する効果によって結晶化を促進するが、過剰に収着された場合には、結晶領域の破壊によってポリ乳酸の融解エンタルピーを減少させるものと推測される。

Fig. 9 Relationships between amount of sorbed flame retardant and enthalpy of melting of crystalline polylactide in treated fabric. The sample fabrics were treated with TBP-A (○) and TPP (Δ).

TBP-AおよびTPPの収着量と、それらのDSC測定から得られたポリ乳酸の補外融解開始温度(T_{im})と融解ピーク温度(T_{pm})の関係を図10に示す。ここで T_{im} は、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、融解ピークの低温側の曲線に勾配が最大になる点で引いた接線の交点の温度である。TBP-AおよびTPP処理布の両者とも、 T_{pm} は収着量の増加に伴って低下し、その低下量は収着量に比例している。この T_{pm} の挙動は、TBBを収着させたPET繊維の T_{pm} の挙動[7]と一致している。

Fig.10 Relationships between amount of sorbed flame retardant and melting temperature : melting peak temperature of treated fabric with TBP-A (○), melting peak temperature of treated fabric with TPP (●), melting initial temperature of treated fabric with TBP-A (△), and melting initial temperature of treated fabric with TPP (▲).

TPP処理布の T_{im} では、収着量3.05%から5.47%の間で急激に低下しているが、これは複数のに分裂したピークの中で最も低温側に現れたピークの T_{im} をプロットしたためである。収着量5.47%以上のTPP処理布では、ポリ乳酸結晶領域の破壊が推測されるので T_{im} は元の T_{im} とは別物であり、それゆえに詳細な検討は意味がないと思われる。

TBP-A処理布の T_{im} は、収着量3.01%までは収着量に比例した低下量を示すが、4.38%から5.24%にかけては低下量は非常に小さくなった。この T_{im} の挙動は、TBB収着PET繊維の結果[7]と一致している。前報[7]において、Floryの高分子-希釈剤系の融点降下の基礎式から導いた結論は、 T_{im} が収着量に比例して低下する領域と横ばいになる領域が、それぞれTBB分子がPETとの親和性が大であるサイトに収着される領域と小であるサイトに収着される領域に対応しているというものであった。そして、親和性が高いサイトに収着されたTBB分子は、熱分解時に難燃効果が高い含臭素PET熱分解物の生成に寄与するため、親和性が小さいサイトに収着されたTBB分子より難燃効果が高いことも報告している[8]。

今回のTBP-A収着ポリ乳酸繊維の場合でも、図3および10の比較から、 T_{im} が低下する領域がLOI値の増大領域にあたり、 T_{im} が横ばいになる領域がLOI値の横ばい領域に相当していることが分かる。そして、それぞれの領域は、ポリ乳酸との親和性が大であるサイトに収着される領域と、小であるサイトに収着される領域に対応していると思われる。このことから、TBP-Aによるポリ乳酸繊維の難燃化機構でも、TBBのPET繊維中での作用機構と同様に、熱分解時における含臭素ポリ乳酸熱分解物の発生が関与している可能性があると推測される。しかしながら、親和性が小さい領域に移行する時点で、LOI値が25.9%までしか向上しないことから考えて、ポリ乳酸の難燃化にはTBP-Aは不向きであると思われる。その原因のひとつとしては、TBP-Aとポリ乳酸の組み合わせでは、難燃効果が高い含臭素ポリ乳酸熱分解物があまり発生していない可能性が推測される。

4. 結 論

ポリ乳酸繊維は、未処理の状態でもかなり燃えにくく、臭素系より環境負荷が小さいリン系難燃剤による処理では、顕著な難燃性を付与できた。そのため、用途としてカーテン・レースなどのインテリア用繊維製品を考える場合、未処理あるいは少量のリン系難燃剤の収着で、難燃性の問題は解決できることが推測された。このような結果から、ポリ乳酸繊維は、単一素材で構成されることの多いインテリア用途において、リサイクルも含めた環境調和の観点から、将来的に有望な素材になることが期待される。

謝 辞

本研究に対し、貴重なご助言を頂いた慶應大学理工学部の松村秀一教授、ご討論を頂いた群馬県繊維工業試験場客員研究員・新井幸三先生に深く感謝します。また、

ポリ乳酸繊維を提供して頂いたカネボウ合繊㈱に感謝します。

文 献

1. H. Tsuji, Y. Ikada, "Polylactide", Kobunshi Kankokai(1997).
2. Y. Kondo, Y. Taniyama, "Shin-Sozai '97 Fuyu-Gou", Nippon Kogyo Shuppan(1997), p.14.
3. M. Mochizuki, *Sen'i Gakkaishi*, 52, P-200(1996).
4. H. Kubokawa, *Nippon Kagaku Kaishi*, 626(1997).
5. H. Tsuji, Y. Ikada, "Polylactide", Kobunshi Kankokai(1997), p.21.
6. K. Makino, M. Arakawa, T. Kondo, *Chem. Pharm. Bull.*, 33, 1195(1985).
7. H. Kubokawa, T. Hatakeyama, *Text. Res. J.*, 68, 502(1998).
8. H. Kubokawa, T. Tsunesada, T. Hatakeyama, "Thermal Decomposition Behavior of Polyester Fabrics Treated with a Bromine-Containing Compound", *Text. Res. J.* (in printing).