ポリキシリレン アジパミド繊維の燃焼性

東洋紡績 高槻研究所 石 井 穆
 東洋紡績 高槻研究所 高 谷 達 雄
 東洋紡績 堅田研究所 藤 本 典 秀†(会員)

Flammability of Poly-xylyleneadipamide Fibers.

Kiyoshi Ishii, Tatsuo Takaya and Fumihide Fujimoto,
Takatsuki Research Center, Toyobo Co. Ltd., Osaka Pref.

Abstract

The flammability of Poly-xylyleneadipamide (XDA-6) fibers was investigated by LOI (Limiting Oxygen Index) test, APEX test and 45° Coil test. The flash point and the ignition behavior were also studied by using an electric furnace. LOI value of XDA-6 is a little higher than that of nylon 6 and PET. APEX test shows that XDA-6 fabric is difficult to ignite and burn rapidly except for very light weight fabric. It was shown by 45° Coil test that XDA-6 fabric is difficult to continue burning but nylon 6 and PET fabrics are easy to burn.

According to the experimental results of XDA-6 fibers, shows no ignition points were found below 650°C

The thermogravimetric behavior of the fiber was studied and discussed in relation to the flammability of the fiber. XDA-6, nylon and PET show two ranges of weight-decreasing temperature while the weight loss in first range of XDA-6 is small compared with the others. The amount of the residue at 600°C were, in order, 17.0% (XDA-6), 8.8% (nylon 66), 3.8% (PET) and 1.5% (nylon 6).

(Received January 31, 1973)

摘 要

目 的 ポリキシリレン アジパミド繊維の燃焼性を、ナイロン66、ナイロン66、PET繊維と比較検討しその特性を把握する。

成 果 ポリキシリレン アジパミド繊維は、ナイロン66、ナイロン66、PETよりも、かなり着火しにくく燃えにくい。編布の目付けの影響を受けるが、特に目付けの大きい編布については顕著である。これは引火温度がナイロン66、ナイロン66、PETよりも高いこととも対応する。TGの結果から、熱分解反応がナイロンやPETよりも緩徐であることおよびポリマーが三次元結合しやすい性質を持つことなどから、ポリキシリレン アジパミド繊維は燃焼過程において環化炭化し、その結果、残渣が多く生じ、難燃性を示しているものと推定される。

(昭和48年1月31日受理)

† 現在：東洋化成工業株式会社

1. 緒 言

繊維の燃焼性は、熱分解挙動、燃焼による発熱性、収縮・熔融など繊維固有の性質とともに、重量、組織、密度、目付けなどの繊維集合状態ならびに、火源、酸素の供給状態、周囲の温度、熱の伝導性など外界の条件によって大きく左右される。したがって、繊維の燃焼性をすべての条件下で評価することは不可能に近い。しかしながら、ある適切な条件下での燃焼性といくつかの熱特性との関連性を検討することによって、繊維の本質的な燃焼性を推定することが可能であると考えられる。さきに著者らはポリキシリレン アジバミド繊維（以下XDA-6と略称）が着火しにくく特異な燃焼挙動を示すことを見出した¹⁾。本報では、さらに詳細に、この繊維の燃焼性試験を行ない、いくつかの熱特性と関連づけながら、ナイロン、ナイロン66、PET繊維と比較検討することによって、その燃焼性を評価した。その結果、XDA-6繊維の燃焼挙動が、ナイロンやPET繊維とかなり異なることが明らかになったので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

ポリキシリレン アジバミド（メタキシリレン ジアミンの含有率73モル%，パラキシリレンジアミンの含有率27モル%の共重合体）繊維、ナイロン6、ナイロン66、ポリエチレンテレフタレート（PET）繊維

2.2 燃焼性試験法

繊維の燃焼性は、繊維固有の性質とともにその集合状態ならびに外界の条件に大きく左右される。そこでXDA-6固有の燃焼性を測定するために酸素指数法を、XDA-6の熱熔融によるドロップアウトを防止し、その集合状態での燃焼性を評価するために、APEX Test法ならびに45°コイル法を用いた。以下、具体的にその試験方法および条件を記す。

A. 酸素指数法（ASTMD-2863-70）²⁾

Limiting Oxygen Index（LOIと略称する）を測定する。LOIは、試料が炎を出して燃焼しつづけるに必要な雰囲気中の酸素容量% $[\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{N}_2) \times 100]$ である。したがって、この値の大きな試料ほど燃えにくい。ちなみに、空気中の酸素含有率は21%である。この方法の特徴としては、(1)物質の固有の燃焼性を示す、(2)精度が高く再現性がよいことなどがあげられる。

B. APEX Test法³⁾

第1図に示すように、25 cm×7 cmのガラス織物を、

(第1図) APEX Test 装置

同じ大きさの試料片2枚ではさみ、下端に導火布として、4 cm×2 cmのPET/綿(65/35)織物小片をつける。全体をホチキスで固定し、JIS-L-1079Cの燃焼装置中で、垂直に保持して下端の導火布にマッチで点火させたあとの燃焼性を測定する。

C. 45°コイル法⁴⁾

第2図に示すような燃焼試験装置を用いる。幅10 cm、重さ1 gの大きさの試料片を幅10 cmにまらめて、試料片支持コイル内の中央に挿入し、45°に傾斜して保持する。バーナーの炎が試験片支持コイル内の試験片の最下端に接する位置に調節し、試験片が熔融しつつ燃焼を停止するまで同じ位置で加熱を続ける。試験片が途中で燃焼を停止した場合は、残った試料片の最下端に炎が接する位置に調節しなおして同様の試験を行ない、試験片の下端から9 cmのところまで溶融し燃焼するまでこの操作を繰返す。このようにして接炎回数を測定する。

(第2図) 45°コイル法装置

2.3 分解ガスの引火温度の測定法

小火源（赤熱ニクロム線）を挿入したDTA用小型電気炉の温度を30°C/minで昇温させ、細粉化した試料の分解ガスが炎を出して燃えはじめる温度を引火点とする。試料量は25 mgである。使用した装置を第3図に

(第3図) 引火温度測定装置

示す。

2.4 発火温度の測定法

第3図の装置において、赤熱したニクロム線を取除いた状態で発火性を検討した。炉を 30°C/min で昇温させたとき、各試料の発火現象がみられなかったので、所定の温度に保った炉の中に試料を投入した時から発火するまでの時間(発火遅れ時間)を測定した。

2.5 熱重量分析(TG)

装置：島津マイクロ熱天秤

測定条件

- (1) 昇温速度：15°C/min
- (2) 試料量：5.0 mg
- (3) 感度：10 mg フルスケール

3. 結 果

3.1 燃焼性試験

XDA-6, ナイロン6, ナイロン66, PETの酸

(第1表) 燃焼テストの結果

試験法 試料	LOI	APEX Test	45° コイル法 (回数)
XDA-6	23	着火しにくい が着火すれば全焼	4
ナイロン6	20	全 焼	1
PET	22	全 焼	1

- 注) ・用いた編布は両面編布で目付け 150~200 g/m² である。
- ・各試験は5回行ない、その平均値をとった。なお変動率は、LOI については8%。APEX Test はXDA-6 について着火しにくい60%。着火し全焼40%。ナイロン6, PET については変動率0%。45°コイル法の変動率は約20%であった。

素指数法, APEX Test 法, 45° コイル法による燃焼性試験結果を、第1表に示す。

これからXDA-6のLOIはナイロン6, PETより若干高いにすぎないが、APEX Test では着火しにくく、45°コイル法ではかなり値が大きいことがわかる。APEX Test では、着火したり、着火しない場合がみられたので、編地形態を変化させて目付けの燃焼性への影響を検討した。その結果を第2表に示す。

(第2表) 燃焼性への目付けの影響

繊維名	編地形態	目付け (g/m ²)	APEX Test	45° コイル法	L.O.I.
XDA-6	三段両面	370	○	4-5	23
	両 面	180	△ (2/5)	4	22
	フ ラ イ ス	140	△ (3/5)	5	23
	※ FAKチューブ	51	×	4	22
ナイロン 6	三段両面	370	×	1-2	20
	両 面	180	×	1	20
	フ ラ イ ス	140	×	1	20
	※ FAKチューブ	50	×	1	20
PET	三段両面	370	×	1-2	22
	両 面	180	×	1	22
	フ ラ イ ス	140	×	1	22
	※ FAKチューブ	50	×	1	21

- 注) ・○：着火しない △：着火しにくい、着火したものは全焼(全焼回数/総実験回数)。
- ×：着火し全焼, ※印：FAK……Lawson-Hemphill Inc. 製 Fiber Analysis Knitter で作ったチューブ編布
- ・試験は各5回行ない、その平均値を示した。なお、測定値のばらつきは第1表とほぼ同程度である。

この表から、XDA-6はAPEX Test 法において、目付けの影響を大きくうけることがわかる。すなわち目付けが大きくなるに従い着火しにくくなる傾向を示す。一方、ナイロン6やPETにはこのような挙動がみられない。その他の試験法では目付けによる差異がほとんど認められない。

3.2 引火温度及び発火性(発火遅れ時間)

第3表に引火温度を、第4表に発火遅れ時間を示す。

XDA-6は650°Cまでの実験では、引火点がみられなかったが、ナイロン6, ナイロン66, PETは450°C前後に引火点がみられ、XDA-6の引火点が他の3

(第3表) 引火温度

繊維	引火温度 (°C)
XDA-6	実験範囲 (〜650°C) では引火しない
ナイロン6	459
ナイロン66	461
PET	448

注) 測定は各3回行ない、その平均値をとった。
ばらつきは約±2%であった。

(第4表) 発火遅れ時間 (sec)

温度 (°C)	450	500	525	550	575	600	650
試料							
XDA-6				21.1	10.3	2.1	0.5
ナイロン6				9.1	4.8	3.3	1.0
ナイロン66				10.2	4.9	3.5	1.2
PET					12.5	3.6	2.7

注) 測定はおおの3回行ないその平均値をとった。
ばらつきはおおよそ±0.5 secである。

者より高いことが示された。

一方、PETは他の3者より若干発火開始温度が高く
発火遅れ時間が長いが、XDA-6はナイロン6、ナイ
ロン66より550〜575°Cの領域での発火遅れ時間が長
い。

3.3 熱重量分析 (TG)

第4図にTGサーモグラムを示す。

(第4図) TGサーモグラム

この結果から、主な重量減少のみられる温度領域と重
量減少率および600°Cにおける残渣率をまとめると第

(第5表) TG結果のまとめ

	第1段		第2段		残渣率 (%) (600°C)
	温度 (°C)	減量率 (%)	温度 (°C)	減量率 (%)	
XDA-6	391〜430	51.0	545〜637	33.0	17.0
ナイロン6	428〜483	84.8	530〜579	8.5	1.5
ナイロン66	431〜490	79.5	545〜640	13.0	8.8
PET	405〜463	81.0	535〜578	11.0	3.8

5表のようになる。

第4図および第5表から、XDA-6は、ナイロン6、
ナイロン66、PETよりも第1段の分解反応による
減量率が小さく、600°Cにおける残渣率が大きいことが
わかる。

4. 考 察

XDA-6はナイロン6、ナイロン66、PETより
も着火・燃焼しにくい性質をもつ。この性質は目付けの
影響をうけ、とくに目付けの大きい布地について顕著で
ある。XDA-6編布の目付けが大きいと、限られた着
火源のエネルギーでは繊維の燃焼を継続的に起させるこ
とができない。着火源によってXDA-6編布を加熱さ
せたとき、XDA-6編布の残渣が多くみられることから、
可燃性の生成ガスが少ないかまたはその生成速度が少
さいために、目付けの大きい場合、着火に至らないも
のと考えられる。この現象は、引火点の測定結果、すな
わちXDA-6の引火点がナイロン6、ナイロン66、
PETよりも高いこととも対応する。TGによって、約
450°C以上における熱分解反応が緩徐であり、600°C加
熱後の炭化残渣が多いこと、および分解ガスの生成が少
ないこと(TGのカーブから)がわかった。熱分解過
程、条件が実際の燃焼時と異なるために直接の関係づけ
は無理ではあるが、このTGによる熱分解挙動は上記X
DA-6編布の着火、燃焼のしにくさを示唆している。

また、XDA-6ポリマーを270°C、水蒸気760 mmHg
下で加熱したときの相対粘度(η_{rel})の経時変化の検討
の結果によると、第5図のように、ナイロン6は150 hr
を経るとη_{rel}が若干低下(2.4→2.1)し、ナイロン66
は40 hr後からη_{rel}が上昇し、約70 hr後にゲル化す
る。一方、XDA-6は、20 hr経過するとゲル化が起こ
る。

この結果から燃焼試験のような加熱分解過程と直接関
係づけることはできないが、XDA-6が他の3者より

重合に用いた粘度安定剤の種類と濃度

XDA-6 : アジピン酸 0.49 mol %

ナイロン 66 : " 0.34 mol %

ナイロン 6 : なし

(第5図) ポリマーの相対粘度の経時変化

も、分子間環化反応を起こしやすいため、燃焼試験条件下で、多量の炭化残渣の形成をもたらすことが説明される。

なお、発生ガスの分析については今後の検討を待たなければならない。

5. 結 語

XDA-6繊維について、ナイロン6、ナイロン66 PET繊維と比較しながら、酸素指数法、APEX Test

法、45°コイル法による燃焼試験を行なった結果、XDA-6はナイロン6、ナイロン66、PETよりもかなり着火しにくく燃えにくいことがわかった。DTA用電気炉を用い、ある一定条件下での引火温度、発火遅れ時間を求めた。あわせてTGによる熱分解挙動を検討した。これらによって、上記の特有なXDA-6の燃焼性の若干の考察を行ない、その難燃性は燃焼過程において分解が緩徐であり、環化炭化残渣が多く生じ、ガスの発生量が少ないことと関連があることを推定した。

なお、本報告に関し、有益な討論をしていただいた当社堅田研究所 江藤国臣、塚本千秋両氏に感謝の意を表する。

また、本報告の要旨は、第6回繊維7学会連合研究発表会において報告した。

文 献

- 1) 石井, 関口, 高谷; 織学誌, 28, 359 (1972)
- 2) Modern Plastics, 47, No. 3, 124 (1970)
- 3) A.S. Endler et al; Amer. Dyest. Rep., 56, 69 4 (1967)
- 4) JIS-L-1091-1971
- 5) 塚本, 永井, 江藤, 藤本; 高分子化学投稿中