

【243】

氏名	関 淳 次 せき じゆん じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 257 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	<b>STUDIES ON PROPERTIES AND STRUCTURE OF VARIOUS TYPES OF POLYAMIDE FIBERS</b> (種々のポリアミド繊維の物性と構造に関する研究)

論文調査委員 (主 査)  
教 授 堀 尾 正 雄 教 授 小 野 木 重 治 教 授 河 合 弘 迪

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は種々のポリアミド繊維の性質を、化学構造および分子集合状態などを考慮しながら論述したもので6章から成っている。

第1章は緒言で主として研究の目的について述べている。

第2章は、数多のポリアミド繊維のガラス転移点、融点、応力緩和、動的弾性率、動的損失などと化学構造との関係について論じている。ポリアミドの試料として著者は、66, 68, 610, 612ナイロン(系列I)および6, 7, 9, 11ナイロン(系統II)を合成し、熔融紡糸に付して繊維となし、種々の程度に延伸して実験に供している。これらの繊維の応力緩和を種々の温度にて測定すると、ある温度以下では緩和曲線の位置はほとんど変化しないが、その温度を越えると曲線は応力の軸に沿って降下する。著者はこの限界温度がガラス転移点を反映するものと見なし、 $T_{gr}$ をもって示している。 $T_{gr}$ は系列Iでは、66, 68, 610ナイロンの順に低下し、系列IIでは、6, 7, 9, 11ナイロンの順に低下する。次に著者は周波数138 cpsにおける動的測定を行ない、複素弾性率の実数部 $G'$ と虚数部 $G''$ を種々の温度において最定している。 $G'$ はそれぞれのポリアミドに個有のある一定温度に達すると急に降下し始めるが、 $G''$ は逆に上昇し始める。 $G''$ は $G'-T$ 曲線の変曲点において極大値を示す。 $G'$ の減少し始める温度をガラス転移点とみなして、それを $T_{gd}$ とする、 $T_{gd}$ はさきに応力緩和の実験から求めた $T_{gr}$ と数度の違いで一致し、ポリアミドの構成単位中のメチレン基数が増加するほど低くなる。次に $G''$ の最高値は、系列Iでは、66, 68, 610, 612ナイロンの順に、系列IIでは、6, 7, 9, 11ナイロンの順に低下し、 $G''$ が最高値を示す温度もこの順に従って低下する。

これら一連の研究は、構造単位中のアミド基の含有率が高いほど転移点が高くなり、損失の起こる温度も高くなることを示すもので、アミド基が分子運動を拘束する作用をもつことを示唆している。著者はこれらの関係をさらに定量的に論ずるために、種々のポリアミドの凝集エネルギー密度(CED)を算定し、構造単位中のアミド基の含有率が増すほどCEDが増加することを示し、CEDに対しガラス転移点およ

び融点をプロットすると共に直線関係がみられ、アミド基の含有率が零となる点に外挿すると、ポリエチレンのガラス転移点および融点と著しく懸隔しない値を与えることを示している。

第3章において著者は、西島により開発された蛍光法を用いて、ポリアミド分子のマイクロブラウン運動について論じている。まず分子鎖中にジアミノスチルベン基を結合したポリアミドを合成し、これを線偏光で励起して発光する蛍光の偏光度を測定することにより分子鎖中に化学的に結合した蛍光分子の回転の緩和時間を算定すると、その値はポリアミド固体中に物理的に分散された蛍光分子の回転の緩和時間とほぼ同じ値を示すから、試料中に分散された蛍光分子の運動は、ポリアミド分子のマイクロブラウン運動を正確に反映するものと推察される。この予備的観察についで著者は、種々のポリアミドの試料中にオーラミンOを分散させ、その蛍光偏光度より回転運動の緩和時間および活性化エネルギーを算定する一方、蛍光の強度を種々の温度において測定し、蛍光分子の内部回転の緩和時間を算定し、ポリアミド分子鎖のマイクロブラウン運動の速さを推論している。これは、内部回転の可能な蛍光分子において、その蛍光の量子収率が、内部回転の緩和時間と励起寿命との比によって決まるという。理論的、実験的結果に基づいて計算されたものである。内部回転の緩和時間の対数を絶対温度の逆数  $1/T$  に対してプロットすると、ある温度において明瞭な屈曲点を示し、緩和時間が急激に変化する。この点はガラス転移点に該当するものと考えられる。蛍光法で算定された転移点を  $T_{gf}$  とすると、他の方法で求められた値とよく一致する。著者は、66, 6, 67, 76, 7, 68, 77, 610, 9, 612, 1010, 11 ナイロンについてこの方法で転移点を測定すると、アミド基の密度が減少する上記の順序に従い  $T_{gf}$  は低下し、 $T_{gf}$  と CED とは、 $T_{gr}$  および  $T_{gd}$  の場合と同様に、直線的関係を示すことを明らかにしている。またマイクロブラウン運動の活性化エネルギーも CED の大きさに対応していることが示されている。

第4章において著者は、ポリアミド繊維中に異方性の蛍光染料を分散させ、その分子軸の配向を測定すると、それが隣接する高分子鎖の配列を表示することを予め確認し、蛍光分子の配列度をもって高分子鎖の配列度を算定する新しい方法を開発し、種々の条件の下でつくられたポリアミド繊維の分子配列について論じている。蛍光染料の分子軸の配列は、偏光子と検光子の偏光面を平行に保ちつつ両者を同時に回転して蛍光強度の角度分布を測定することによって算定される。著者は繊維軸方向の蛍光強度を、直角方向の蛍光強度で除した値を配列度と定義している。6 ナイロン繊維を300%延伸する場合、 $100^{\circ}\text{C}$  以下では温度の上昇とともに配列度は増大する。しかし  $100^{\circ}\text{C}$  以下においては温度の上昇とともに配列度は低下する。 $100^{\circ}\text{C}$  以下では、温度の上昇とともに分子運動が容易となり配列度は向上するが、さらに高温になると分子のすべりが起こり配列度の低下を来すものと推察される。分子のすべりが起こらない程度の低延伸倍率 (<50%) では  $100^{\circ}\text{C}$  以上においても配列度は温度とともに上昇する。蛍光法により算定される配列度は主として非晶領域における分子配列を表示すると考えられるが、X線回折を同時に測定すると、伸長により回折図形が繊維図に近づくとともに鮮鋭度を増すことが認められる。このことは延伸の際に非晶領域の分子が配列すると同時に一部は結晶化して結晶化度を向上することを示すものと推定される。著者はさらに、66, 68, 610 ナイロンについて同様の実験を行なった結果、構造単位中のアミド基の含有率が減少するとともに高い配列度に達しうるとを認め、前章の結果と同様に、アミド基が分子運動を拘束する作用をもつことを示している。

第5章は、延伸されたポリアミド繊維を加熱する場合に発生する収縮力と配列度とを同時に測定し、加熱による収縮と内部構造との関係について記している。加熱収縮に関係のある種々の因子の作用を解明するために、著者はまず6ナイロン繊維について詳細な研究を行ない、その結果をさらに他のポリアミド繊維に拡張している。室温にて延伸した繊維を加熱すると収縮力はある温度において極大となる。その温度を  $T_{max}$  とし、収縮力の極大値を  $F_{max}$  とする。一方、蛍光強度  $I_f$  は二つの屈曲点を示す。それぞれを  $T_1$  および  $T_2$  とする。蛍光強度の角度分布から算定される配列度  $R$  を温度に対してプロットする  $T_2$  よりも高い温度  $T_3$  に今一つの屈曲を示す。

さて  $T_{max}$  は延伸倍率が高いほど高くなる。高度に延伸された試料においては分子の配列度が高く、結晶化度も高い。従って収縮の原因となる分子配列の乱れをひき起こすためには高い温度を必要とし、 $T_{max}$  が上昇するものと解せられる。延伸繊維を熱処理すると結晶化がさらに向上するので  $T_{max}$  は一層高くなる。また構造単位中のアミド基の含有率が高くなるほど分子運動が拘束され  $T_{max}$  の上昇をきたす。分子量も  $T_{max}$  を高める作用を示す。一方、水分含有率が増すと分子運動が容易となるので  $T_{max}$  は低下するが、それと同時に  $F_{max}$  は増加する。 $T_1$  は各ポリアミドに固有の値を示し、上に挙げた種々の条件によって左右されない。またこの温度は  $T_{gf}$  と符合するのでガラス転移点を与えるものと考えられる。収縮力は温度が  $T_1$  に達してはじめて現われる。 $T_2$  は  $T_{max}$  よりやや低い温度で現われ、 $I_f$ - $T$  曲線および  $R$ - $T$  曲線共にこの温度において屈曲し、急に下降する。X線回折の測定からみると、ちょうどこの温度において単斜晶系から六方晶系に転移する。このことは熱の作用が結晶自身および水素結合の状態に著しい変化が起こっていることを示す。これは  $R$  の急激な低下および収縮力の上昇を示すこととよく符合する。 $T_3$  は収縮力が急に降下する温度に該当する。この温度において  $R$  が急に低下するが、X線回折像の強度もまた急激に減少する。これは恐らく結晶の融解を意味するものと考えられる。収縮力が低下するのは網目をなす結晶の融解のために分子のすべりが起こりやすくなるためと解される。加熱収縮はすべての合成繊維について実用性と関連の深い重要な性質である。無定形高分子においては張力と温度との関係がすでに古くから理論的に論述され、定説化されているものも少なくないが、結晶性高分子においては、張力あるいは収縮力を現出する機構は極めて複雑であってこれを取り扱った論文は極めて少ない。著者は、この点に関して豊富な実験結果を示しているといえることができる。

第6章は研究結果の総括を記している。

### 論文審査の結果の要旨

この論文の主要な内容は次のとおりである。

1. 構造単位中のメチレン基数を異にする8種類の脂肪族ポリアミド繊維の応力緩和を種々の温度において観察し、それより求めたガラス転移点 ( $T_{gr}$ ) と、動的測定により求めたガラス転移点 ( $T_{gd}$ ) とを比較すると、両者は数度の違いで一致し、アミド基の密度が高くなるほど転移点は高くなる。 $T_{gr}$  および  $T_{gd}$  を、構造単位の凝集エネルギー密度に対してプロットすると直線関係がみられ、この直線をアミド基密度が零となる点に外挿するとポリエチレンのガラス転移点と著しく懸隔しない値を与える。これは、アミド基が高い凝集エネルギーをもち、分子運動を拘束する作用のあることを示す。

2. ポリアミドの固体中に内部回転を起こしやすい蛍光分子を分散させ、回転の緩和時間を蛍光の強度から算定し、その対数を  $1/T$  に対してプロットすると明瞭な屈曲点をもつ曲線が得られる。この屈曲点を得る温度はガラス転移点に該当するものと考えられる。その温度を  $T_{gf}$  とすると、 $T_{gf}$  は12種類のポリアミドにおいてつねに  $T_{gr}$  および  $T_{gd}$  とほぼ一致する。また  $T_{gf}$  を凝集エネルギー密度に対してプロットすると直線関係が成立する。

3. ポリアミド繊維中に異方性の蛍光分子を分散させ、線偏光にて励起して発光する蛍光の偏光成分の角度分布を求め、それより分子配列を算定する新しい方法を開拓している。この方法は高分子の非晶領域における配列度を高い精度をもって評価することを可能とする。ポリアミド繊維を強く延伸する場合、配列度は最初は温度の上昇と共に増大するが、ある温度以上になると逆に低下する。このことは、温度を高めるとセグメントの可動性が増し分子配列は容易となるが、ある限度を越すと分子のすべりが起こり配列効果が低下することを示すものと解せられる。配列度が増すと同時にX線回折像の鮮鋭度が高まる。これは分子配列の向上とともに非晶領域の分子の一部が結晶化することを示す。分子中のアミド基の密度が減少するほど配列度は上昇しやすい。このこともまたアミド基が分子運動を拘束する作用をもつことを示す。

4. 延伸したポリアミド繊維を加熱すると収縮する。収縮力はある温度  $T_{max}$  において極大値を示す。ポリアミド繊維中に、内部回転を起こしやすい異方性の蛍光染料を分散させ、収縮力と同時に蛍光強度  $I_f$  および蛍光分子の配列度  $R$  を測定する一方、X線回折を測定し、収縮に伴う結晶構造の変化を観察する。 $I_f-T$  曲線は温度  $T_1$  および  $T_2$  において屈曲点を示す。低温側の  $T_1$  は  $T_{gf}$  とほとんど同じ値を示し、ガラス転移点に該当する。 $T_2$  において  $R-T$  曲線は屈曲点を示し、 $R$  は急に低下する。X線回折像をみると、 $T_2$  において結晶は単斜晶系から六方晶系に転移する。このことは、温度の効果が結晶の変形にまで及んだことを示すもので、収縮力が  $T_2$  を越えた点で極大値に達することがよく説明される。 $R-T$  曲線はさらに高温の  $T_3$  においても屈曲点を示し、 $R$  は再び急激に低下する。一方X線回折像の強度もこの点で急に低下する。これは結晶の溶融が始まったことを示唆する。収縮力は  $T_3$  付近において急に低下するが、これは網目の役をなす結晶の融解のために分子のすべりが激しくなったことを示すものと解せられる。すべてのポリアミド繊維において、延伸倍率が高いほど  $T_{max}$  は高く、熱処理を行なうと  $T_{max}$  はさらに高温に移る。これは延伸および熱処理によって結晶化度が高くなり分子配列の乱れを誘起し難くなることを意味する。含水率が高いほど  $T_{max}$  は低下し  $R$  は上昇する。これは水の介在が分子の動きを容易にするためであると解せられる。分子中のアミド基の密度が高くなるほど  $T_{max}$  は高くなり、ここにおいてもまたアミド基が分子の運動を拘束する作用をもつことを示す。結晶性高分子においては、加熱により張力あるいは収縮力を現出する機構は極めて複雑で、これを取り扱った研究は極めて少ないが、この論文ではこの点に関して豊富な実験的事実が要されている。

これを要するにこの論文は、アミド基の含有率を異にする一連の脂肪族ポリアミド繊維の転移点、延伸による分子配列ならびに加熱収縮などの性質を系統的に調べ、これらと化学構造および分子集合状態との関係を論じ、新しい研究方法を開拓するとともに興味ある多くの事実を明らかにしたもので、学術上ならびに実際上貢献するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。