

氏名	正 本 順 三 まさ もと じゆん ぞう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 267 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	3 ナイロン繊維に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 堀尾正雄 教授 小野木重治 教授 岡村誠三

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、これまで成就されなかった3ナイロン繊維の製造を初めて行ない、さらにその結晶構造、機械的性質および染色性につき研究した結果を記したもので、緒言、3編12章および結論よりなっている。

緒論において著者は、3ナイロンに関するこれまでの文献を列举し、1957年にアクリルアミドの水素転位重合によりポリβ-アラニン(3ナイロン)が合成されて以来、この方面に数多の研究が行なわれてきたが紡糸可能な程度に高い重合度をもつ生成物はえられず、従って繊維形成に関する研究は絶無であったが、3ナイロンのように構造単位中にメチレン基数の少ないポリアミドは吸湿性が大きく、ヤング率が高く、絹と類似の性質を具備することが予想されるのでこの研究を行ない、予想と一致する繊維がえられたことを述べている。

第1編は、3ナイロンの合成について記し、第1章ではアクリルアミドにアルカリ・アルコールを触媒として水素転位重合を行なわせる方法について述べている。従来の研究において重合度の十分高い3ナイロンがえられなかった原因は、触媒が不均一に分散されているために重合物が触媒粒子を包囲し多くのモノマーは触媒不足の状態で重合し、多量のビニル重合を伴うことと、初期反応によって生成するアルコールの連鎖移動効果およびモノマーに付随する不純物の重合停止作用に基づくことを明らかとなし、再結晶を繰り返し十分精製したアクリルアミドを用い、均一触媒系において生成するアルコールを溜出除去しつつ重合を行なうことにより、ビニル重合をほとんど伴うことなく、高い重合度をもつ3ナイロンがえられることを見出している。著者は、さらに溶媒の影響について調べ、*o*-ジクロロベンゼンがとくにすぐれた溶媒であることを見出し、*t*-BuOK を触媒とするときは重合収率は短時間で90%以上に達していることを示している。しかし重合度は徐々に増大し長時間後に一定値に達する。これは重合体間反応の起こっていることを示す。

第2章は中性塩を添加することにより重合度が著しく増大することを記している。反応系中に、KCl,

LiCl CaCl₂ 等を添加すると、とくに溶媒がO-ジクロロベンゼンの場合には高重合度の3ナイロンを生成する。これらの塩類はアミド基に配位し活性末端の反応性を高める作用を示す。塩類無添加の場合にえられる重合物は2θが22.0°および23.5°にピークをもつ鮮鋭なX線回折を示し結晶性であるのに反して、塩類添加のもとで重合した生成物は幅広い1個のハローを示し非晶性に近いことが立証される。すなわち塩類添加重合の場合には分子末端の可動性が大きく、それが反応性を高める結果を生むものと推察される。

第2編は3ナイロンの紡糸を取り扱い、第1章は3ナイロンの溶解性について記している。3ナイロンは溶融点において分解し、溶融紡糸法は適用されないので、繊維形成のためには湿式紡糸あるいは乾式紡糸法によらねばならない。従ってその前提として3ナイロンの溶解性について詳細な知見を得る必要がある。著者は、3ナイロンに対する水、無機塩、無機塩とアルコール混合物、無機酸、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エステル、エーテル、アルコール、フェノール、アルデヒド、カルボン酸、スルホン酸その他を含めて約150種の溶媒の溶解作用を系統的に調べ、溶質に対してプロトン供与体として作用するものが強い溶解作用を示すことを明らかにしている。この研究によって著者は、3ナイロンに対して溶解作用をもつ約40種類の溶媒を見出しているが、その中でただギ酸だけがとくに繊維形成能の高い溶液を与えることを示している。

第2章は分子量の異なる3ナイロンの試料を用い、ギ酸を溶媒とする稀薄溶液および濃厚溶液の性質について述べている。99.2%ギ酸を溶媒とする3ナイロンの稀薄溶液は微弱ながら高分子電解質の挙動を示すことが粘度的特性から立証される。この溶液にKCl等の無機塩を添加するか、ギ酸濃度が80~90%になる程度に水を添加すると粘度は顕著に低下する。これらの溶液から求めた極限粘度 $[\eta]$ は光散乱法で求めた分子量の0.5乗に比例し、ギ酸は決して良溶媒でないことが知られる。濃厚溶液は、他の紡糸液と同様にニュートン液体の特性を示す。ギ酸溶液では粘度が高いほど曳糸性が大きい。これはギ酸が貧溶媒であるから低濃度では分子のからみ合いが過少となるためと推察される。一方比較的良溶媒であるジクロロ酢酸を用いると濃厚溶液では構造が発達し過ぎて曳糸性を低下する。 η_{sp}/C (99.2%ギ酸溶液, $C = 1 \text{ g/dl}$, 35°C) が0.9の重合物のギ酸溶液では濃度が45%に達するとゲル化する。紡糸液としてはゲル化濃度より僅か低い濃度をもつことが望ましく、実験によれば40%近辺が最も適切な濃度とみなされる。しかし重合物とギ酸から直接40%溶液をつくと安定性は極めて低い。これに反してあらかじめ36%溶液を作成し、これを40%に濃縮すると極めて安定な紡糸液が得られる。

第3章は凝固剤について記している。著者は50種類以上の無機化合物および有機化合物について3ナイロンの凝固作用、皮膜および繊維形成能を調査した結果、プロトン供与体となる物質は凝固作用を示さず、プロトン受容性をもつ物質は強い凝固作用をもつことを明らかにしている。またプロトン受容性の少ないエステル、エーテル、高級アルコール等は3ナイロンと強い親和性を有しないので凝固体の内部に浸透せず、単に脱溶媒だけが行なわれ均質な皮膜および繊維をつくるに適していることを明らかにしている。

第4章において著者はエステル、エーテル、高級アルコールを凝固浴に用いるときは、凝固物中のギ酸量の減少と、凝固物の膨潤度の低下とが平行に進行することを示し、この場合には単に脱溶媒だけが起こることを立証している。また可紡性を示す最大ドラフトは凝固力の小さい凝固浴を用いるほど大きいことが明らかにされている。このことは、凝固力が大きすぎると表面にもろい凝固層をつくり繊維が切断され

易くなるためであると説明されている。凝固浴中に少量のギ酸を添加して凝固力を低下すると可紡性は向上する。分子量および濃度が過大となると凝固し易くなり可紡性が低下する。

第5章は繊維の強度、伸度およびヤング率などに対して決定的な影響をもつ延伸効果について記している。3ナイロン繊維の損失正切 $\tan\delta$ は周波数110cpsの測定において170~180°Cに極大点をもつ。この温度は同じ条件で測定された他の脂肪族ポリアミドの $\tan\delta$ の極大温度、50~120°C、に比べて遥かに高い。これは3ナイロンのガラス転移温度が高いことを物語るもので、実際に延伸効果を発揮するためには200°C以上の温度で延伸する必要がある。しかしアミド基に対して親和性をもつ水、ギ酸等の中では十分延伸することはできない。唯乾熱延伸だけが可能であって、この場合には200°C以上の温度で6倍以上に延伸することができる。延伸倍率が高くなるとともに強度は直線的に増大し3g/dに達するが伸度は減少する。延伸するとともに複屈折は増加し、X線回折は鮮明な繊維図を与えるようになる。

繊維の機械的性質は主に延伸効果によって支配され、紡糸液の状態、紡糸条件などによって影響されるところが非常に少ない。例えば、 η_{sp}/C が0.9ないし3.0の重合物を用い、濃度を24~39%に変化し、凝固力の異なる凝固浴を用いて種々なドラフトのもとで紡糸しても延伸後の繊維の機械的性質の上にはほとんど差が認められない。このようにして造られた繊維の伸度は約10%であるが、これを100°C以上の熱水中で収縮させると伸度は約20%に上昇する。この場合強度の低下はなく、ヤング率も1000kg/mm²の値を示し、絹に匹敵し、他の脂肪族ポリアミドのヤング率に比べて格段に高い。

第6章は3ナイロンのギ酸溶液の乾式紡糸について述べている。湿式紡糸の場合は重合物の η_{sp}/C が小さいほど高い可紡性を与えたが、乾式紡糸では反対に η_{sp}/C が1.8以上のものが好ましい結果を与える。濃度37%の溶液を用い、紡糸浴の温度を130~300°C、紡糸速度250~300m/minの条件のもとで連続的に紡糸を行なうことができる。紡糸の際に発生するドラフトだけでは分子配向を起こしえない。湿式紡糸繊維の場合と同様に乾熱延伸を行なうことにより分子配向を高めることができる。

第3編はナイロンの結晶構造と性質について述べている。第1章は延伸された3ナイロン繊維のX線回折の解析結果について記している。延伸された3ナイロン繊維の回折像は、6ナイロンの α 型結晶の回折像と非常に類似している。著者は、6ナイロンの場合と同様の解析を行ない、 $a=9.33\text{\AA}$ 、 $b=4.78\text{\AA}$ (分子鎖方向)、 $c=8.73\text{\AA}$ 、 $\beta=60^\circ$ の単斜晶系の単位胞を仮定し、計算面間隔と実測面間隔とがよい一致を示すことを記している。繊維周期4.78 \AA は、分子鎖が平面ジグザグ構造をとって完全に引き伸ばされたとして計算された繰り返し単位長4.83 \AA とよく一致する。赤外吸収スペクトルの測定結果からも平面ジグザグ構造が支持される。6ナイロンの α 型結晶の場合と同様に逆平行分子鎖が水素結合面をつくり、水素結合面は分子鎖方向に $3/4^\circ$ だけ上下交互にずれていることを仮定し、それに従って強度計算を行ない、実測強度と比較して概ね妥当な結果が得られることを認めている。

上記の結晶を変態Iと名づけるとき、それ以外になお3種類の変態が存在することを第2章において説明している。著者が変態IIと呼んでいるものは、3ナイロンのギ酸溶液を乾燥してえられるフィルムあるいは未延伸繊維に見られるもので、格子定数は変態Iとは変らないが、(010)反射強度が非常に強く6ナイロンの β 型に相当するものと考えられる。変態IIの試料を強く延伸すると変態Iに転移する。次に α -ジクロロベゼン中で無機塩添加の下で重合させた非晶性重合物から無機塩を除去したものは(200)反

射の極めて微弱な回折像を示す。このものは分子鎖がa軸に沿って比較的無秩序な配置をとっているものと推察される。著者はこれを変態 III と呼んでいる。次に融点直下に加熱した重合物を急冷するとスメクティック構造をもつ変態 IV が生成する。この試料を沸水処理すると変態 I に変化する。著者は3ナイロンには γ 型結晶は見出されないと述べている。

第3章は3ナイロンの α メチル、 β メチル、 $\alpha \cdot \alpha$ ジメチルおよび $\beta \cdot \beta$ ジメチル置換体の構造と性質について説明している。

第4章は3ナイロン繊維の染色性と性質について記している。3ナイロン繊維は直接染料、酸性含金属染料、塩基性染料ではよく染色されるが、分散染料および酸性染料による染色性は良好ではない。被染物の洗濯堅牢度は塩基性染料を除いては良好である。耐光堅牢度は6ナイロンおよび絹の被染物に比べて良好であると判定される。210°Cで2~4.5倍に延伸された繊維の周波数 110cps における $\tan \delta$ は 180°Cに極大点をもち同じ条件で測定された他のポリアミド繊維に比べて格段に高く耐熱性にすぐれている。4倍延伸した繊維の相対湿度65%のもとにおける吸湿量は7%で、絹の9%に近い。ヤング率は他のナイロン繊維に比べて遥かに高く絹の値に近い。

最後に本研究結果をとり纏めて結論としている。

論文審査の結果の要旨

アクリルアミドの水素転位重合によってポリ β アラニン(3ナイロン)をつくる方法が見出されて以来、3ナイロンに関して大きい関心が寄せられ多数の研究が行なわれてきたが、繊維形成能をもつ程度に重合度の高い生成物がえられず、繊維形成に関する研究はいまだ発表されたものをみない。著者はアクリルアミドの転移重合法を改良して繊維形成能のある重合物を生成することに成功し、繊維形成に関する一連の系統的研究を行なって3ナイロン繊維をつくり、さらにその結晶構造を明らかにするとともに、実用的性質についても研究を行なっている。この論文はこれらの研究結果をとりまとめたもので、主な内容は次のようである。

1. アルカリ・アルコレートを触媒としてアクリルアミドの水素転位重合を行なう従来の方法においては不均一に分散された触媒系が用いられていたが、著者は均一分散触媒系を用いるように改良を加え、ビニル重合を伴うことなく高収率で3ナイロンを生成する方法を開発し、さらにモノマーに付随する不純物を除去し、初期反応にて生成するアルコールを溜出することにより繊維形成能のある重合物をつくることができた。

2. o -ジクロロベンゼンを溶媒とし、KCl等の無機塩を添加し、アルカリ・アルコレートが均一に分散された系中にて重合を行なうとさらに重合度の高い生成物がえられる。KCl等を添加しないときは結晶性重合物が得られるのに反し、KCl等を添加すると、無機塩はアミド基に配位して結晶化を妨げ非晶性の重合物を与える。従って無機塩を添加する場合は、分子の活性末端の動きが容易となり、成長反応が促進される。

3. 3ナイロンは融点において分解するので溶融紡糸法は適用できない。従って繊維形成は湿式紡糸あるいは乾式紡糸法によらねばならないが、そのためには3ナイロンの溶解性について知見を得る必要があ

る。著者は無機化合物および有機化合物をあわせ約 150 種類の溶媒の溶解力を系統的に調べ、溶質に対してプロトン供与体として作用するものが強い溶解力をもつことを示し、約40種の溶媒を見出している。しかしその中でただギ酸溶液だけが優れた繊維形成能を示すことを指摘している。

4. ギ酸はアミド基に対してプロトン供与体として作用するので3ナイロンはギ酸溶液中では電解質的挙動を示す。KCl 等の無機塩を添加するか、少量の水を加えると粘度は低下して正常な値を示す。その場合の極限粘度 $[\eta]$ は光散乱法により求めた分子量の約0.5乗に比例するのでギ酸は貧溶媒であることがわかる。従って濃度が低いと分子間の相互作用が少なく曳糸性を示さず、濃度が高くなるほど曳糸性が向上する。3ナイロン含有量40重量%程度の溶液が最も紡糸に適している。

5. 50種類以上の化合物について3ナイロンに対する凝固力を系統的に調べた結果、プロトン共容体は凝固力なく、プロトン受容体は強い凝固作用を示す。均質な凝固皮膜あるいは繊維をつくるためには、エステル、エーテル、高級アルコール類のようなプロトン受容性の少ないものが適切である。

6. 湿式紡糸による繊維形成は単純な脱溶媒によるもので、凝固剤の浸透を伴わない。

7. 3ナイロン繊維のガラス転移点は他の脂肪族ポリアミドのそれに比して格段に高く、延伸効果を發揮するためには200°C以上の高温に延伸する必要がある。200°C以上の乾熱延伸によって6倍以上にも伸長することができる。伸長とともに強度とヤング率は向上し、伸度は低下する。100°C以上の熱水処理を行なうと伸度は上昇する。最終繊維の機械的性質は延伸効果によって支配され、紡糸液の状態、紡糸条件などの影響は極めて少ない。

8. 3ナイロンのギ酸溶液は乾式紡糸によっても優秀な繊維をつくることができる。

9. 延伸された3ナイロン繊維の結晶構造は、6ナイロンの α 型結晶と類似の単斜晶系の単位格子からなり、繊維周期4.78Åは分子鎖が平面ジグザグ構造をとって完全に引き伸ばされたものと仮定して計算された繰り返し単位長とよく一致する。

10. 3ナイロンには、上記の結晶のほかになお3種類の変態が存在する。すなわち6ナイロンの β 型に対応するもの、水素結合面内での分子配置に不規則性のあるもの、および急冷によって得られるスメクティック構造をもつものが挙げられる。しかし γ 型の結晶は見出されない。

11. 3ナイロンの α メチル、 β メチル、 $\alpha \cdot \alpha$ ジメチルおよび $\beta \cdot \beta$ ジメチル置換体の構造と性質とを明らかにしている。

12. 3ナイロンは直接染料および酸性含金属染料にてとくによく染るが、酸性染料では染色され難い、直接染料による被染物の耐光堅牢度は絹および6ナイロンの被染物にまさる。吸湿度およびヤング率は絹の値に近い。ガラス転移温度は他のポリアミド繊維に比べて格段に高い。

これを要するにこの論文は、綿密な計画のもとに、3ナイロンの合成、繊維形成、延伸、構造解析、実用的性質等を系統的に研究した結果を記したもので、学術上ならびに工業上裨益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。