

氏名	平 見 松 夫 ひら み まつ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論工博第526号
学位授与の日付	昭和47年7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	ナイロン6の結晶化に関するX線的研究
論文調査委員	(主査) 教授 小林恵之助 教授 稲垣 博 教授 河合弘迪

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ナイロン6の溶融紡糸過程を、冷却による一次結晶化、吸湿による二次結晶化、熱処理による結晶の変換と生長の各段階に別け、主としてX線回折法により、発現した構造およびその変化の諸相を明らかにし、分子鎖が折りたたまれて結晶化するという近年確立された新しい構造論の立場から、この観測結果に統一的解釈をほどこしたもので、本文6章と付録1章から成る。

第1章(序論)は問題設定とともに各章で扱われる内容の相互関係を述べてある。ナイロンの発見とともに溶融紡糸という新技術が開発されたが、後者に関してはこれまで単に技術上の研究が散見されるだけにとどまっている。最近溶融紡糸中における結晶化を動的に追跡する研究が、わが国で2・3行なわれたが、簡単なポリオレフィンを主対象としており、工業上はるかに重要なナイロン6については、複雑さの故かまだ同種の追跡がなされていない。本研究の目的はここに置かれ、第4章にこの主題が扱われるが、第2・3章はその結果の解析に必要なデータの準備であり、第5・6章は紡糸後の熱処理に関するものである。

第2章は、ナイロン6の溶融体を種々な温度で等温結晶化した試料につき、X線小角回折からラメラ晶の厚さを求め、その温度依存性について論じている。分子鎖の折りたたみによるラメラ晶の生成に関するHoffmanとLauritzenの動力学的理論によれば、ラメラ厚は $T_m/(T_m-T)$ に対し直線関係にあるはずである。ここに T_m は結晶の融点、 T は結晶化温度である。この関係はポリエチレンでは成立するが、ナイロン6の実測値はいちじるしく背違する。ナイロン6では結晶化温度により発現する構造がことなり(第3章参照)、高温では α 型低温では六方構造が主体となることを考慮し、これらの構造の熱力学的諸量を別に求め(付録参照)、Hoffman等の基本式にその変化する値を適用してもなお、分子鎖の折りたたまれている結晶表面の自由エネルギー σ_e が、結晶化温度とともに変化するとしなければならない。

第3章は、種々な結晶化温度において現われるナイロン6の結晶型について、X線広角回折の知見を赤外吸収スペクトルによる解析結果と比較検討している。90°C以下では、4.2Åに極大をもつ回折曲線で示

される秩序性の低い六方構造が主体をなし、 130°C 以上では 3.8\AA と 4.4\AA にややするどいピークをもつ α 型結晶が優勢となり、その中間温度では両構造が混在する。しかも安定型結晶である α 型においても、水素結合面 (002) の完成率は温度によってことなり、 200°C においても結晶の完全度は90%にすぎない。準安定状態である六方構造は、秩序性に広い分布があるのは当然であるが、これにおいても水素結合の完成率は高温側ほど大である。結晶構造が結晶化温度に依存する状況は、急冷試料を熱処理し再結晶化したもののX線回折像にも再現される。これの赤外吸収スペクトルについて、 α 型に関係する $928, 960\text{cm}^{-1}$ の両バンドおよび六方構造に係る 977cm^{-1} のバンドの吸光度の比較から、高温熱処理では α 型結晶の生成率が約90%で飽和し、低温熱処理でも10%程度の α 晶が残存することを認めた。

第4章は、ナイロン6の熔融紡糸過程を動的に直接観測した結果と、巻き取り後進行する二次結晶化におよぼす水分の影響をのべている。まず紡糸装置の走行糸に沿って上下できる昇降支持台にX線回折写真装置および精密復屈折測定装置をとりつけ、400den/24fil のマルチ糸条を 800m/min. で巻き取り紡糸する過程を、紡糸口金から 250cm までの諸点で観測した。同時に計った糸径および糸の表面温度の変化から、結晶化は口金を出て約 80cm 走行した点 (温度が約 130°C に降下した点) で開始していることが検知され、これはX線回折図および復屈折度の顕著な変化によって確認された。この点にいたる間は熔融状態のまま変形している過程であり、これより 150cm にいたる間が結晶生長と配向化の進行する領域で、それ以遠では構造に変化がない一種の定常状態があらわれる。さらに進んでオイリング・ローラに接触し水分を補給された後巻き取られると、放置中に二次結晶化が生じ、再びX線回折図と復屈折度に変化がおこり、ここに第2の定常状態があらわれる。走行糸における一次結晶化とそれによって発現する構造を明らかにしたのは本研究が最初である。走行糸について得たX線回折図の示すところによると、この一次結晶化物の分子間平均距離は約 4.4\AA で、熔融体を凍結したものと六方構造の中間に位する、極めて秩序性の低い準晶状態に対応するものである。この低秩序構造は巻き取り後、時間経過とともに秩序性のやや高い smectic hexagonal 構造 (分子間平均距離 4.2\AA) に変換するが、後者は第3章で示した 90°C 以下の温度で出現する構造と一致する。なおこの二次結晶化には水分が必要なことを、別に行った水、エチレングリコール、空気、ベンゼン、液体パラフィン中にそれぞれ直接巻き取った試験糸の、X線小角散乱強度比較から明らかにした。水分の浸透により水素結合が多く形成されることが、この場合でも高秩序へ移行する要因である。また細糸と太糸を、それぞれ空気中および水中に巻き取ったものを熱処理すると、結晶の変換振りが糸径によって逆となるのは、冷却時の温度勾配の差の他に、糸中に浸透した水分の濃度分布の違いに原因がある。

第5章は、熱処理による長周期すなわちラメラ厚の増加を、再結晶過程と見なすべきことを論じたものである。未延伸糸のX線小角散乱において、その強度は熱処理温度が 100°C をこえると漸増するに反し、その角度から求められる長周期は 180°C をこえてはじめて増加する。前者は分子鎖の折りたたまれた結晶表面が均斉化することに対応し、後者はラメラ結晶厚の小なるものから順次融解し、残存している厚さの大きな結晶を核として再結晶する過程と見なせる。延伸糸を熱処理すると、温度は同一でも長周期の増加量が少ない。小林等の導いた分子配向下における結晶化の動力学的理論に従えば、生成されるラメラ厚は配向とともに小となるが、未延伸および延伸糸にみられたところの比較はこの傾向と一致し、熱処理

に再結晶過程があることを有力に支持する。またポリエチレンでは長周期が熱処理時間とともに増大しつづけるが、ナイロンではどの温度でも約1分以内に増大しおわり、以後100時間に及んでも変化しないことが見出された。これは α 型結晶への変換により、水素結合が完成に近づき、その結合を全分子鎖長にわたって切断することは、融点以下ではほとんど生起確率がないことによる。

第6章は、前章であつかった部分融解現象が、結晶厚の分布に由来することを立証するため、加熱と膨潤が結晶に及ぼす影響が、本質的に同一であることにもとづき解析を進めている。まずX線回折図の変化が、昇温および膨潤の両過程で相似しており、次に昇温時における結晶化度の低下は、膨潤時におけるそれと同一の経過をたどることを明らかにした。Floryの稀釈剤による融点降下式と、Hoffman・平井らによる結晶厚さと融点の関係式を統合した式を導き、これに結晶化度と結晶厚分布の関係を組み合わせると、「温度」対「結晶化度」および「稀釈度（膨潤度）」対「結晶化度」の実測値プロットにおいて、「温度」と「稀釈度」を「結晶厚」のスケールに書き換えることができる。このようにして求められた結晶厚分布の曲線は、両過程から出発したものがたがいによく一致しており、ナイロンの結晶厚に広い分布があるとともに、部分融解が結晶厚の小なるものから順次おこるとの考えは正当であると結論できる。

付録は、 α 型および γ 型結晶（擬六方構造）の熱力学的諸量の実測をしるしたものである。

論文審査の結果の要旨

溶融紡糸法が工業化されて以来30余年、合成繊維の生産量は今日の巨大さに至ったが、その間糸をつくるための技術的How toのみが追求されて、どのようにして糸ができるかという基礎研究はなおさりにされてきた。本論文は、ナイロン6の紡糸現場に従事する技術者が、繊維形成機構のWhyをはじめてさぐったという点で、まずユニークであり新知見に富んでいる。また本論文に集約された一連の研究は、約10年前に開始されているが、当時なお未確立であった、分子鎖が折りたたまれて結晶化するという考えを、全面的に採用しその発展につとめた点で、単なるデータの集積とその整理に終りやすい現場的研究と、一線を画しており、考え方および研究法に一貫性がある。

本論文で明らかにされた諸点は、次ぎのとおりである。

1. 結晶化温度によりナイロン6の結晶構造が変化する様相を、等温結晶化および急冷物の等温熱処理により、はじめて統一的に観測し、ある温度には、ある構造が対応するのではなく、種々な構造の生成および変換率によって定まる分布が対応することを、まず明らかにした。また分布は結晶構造自体内の秩序性にも認められ、90°C以上では生成率が高くなる α 型結晶においても、高温になるほど水素結合面間隔は縮小し完成に近づくが、200°Cにおいてもなお結晶の完全度は90%にとどまる。これは赤外吸収バンドの解析からも検証された、90°C以下で主成分となる六方（または擬六方）構造においては、その低秩序性の故に、これらの分布はさらに広がっている。両種分布の起因は、隣接分子鎖が平行であるか逆平行であるかにより、形成される構造がちがうというナイロン6分子の特性に帰せられる。（第3章）

2. 溶融紡糸装置で分速800mで走行中のナイロン6フィラメントについて、X線回折および複屈折の動的観測をはじめて行なった結果、紡糸中にまず形成される構造は、静的条件下で得られた六方構造よりも、さらに秩序性の低い準晶状態にあり、分子鎖間平均距離4.4Å、複屈折度 6.10^{-3} にとどまる。しかし

水分が補給されると、巻取り後二次結晶化が進み、従来観察されている 4.2\AA にピークをもつ六方構造に変換する。水分がこの変換に不可欠であることから、一次結晶化の段階では水素結合の形成が制約されていたことは確かである。(第4章)

3. ナイロン6フィラメントは紡糸後、延伸してあるいは未延伸のまま熱処理工程をへるが、その際に生起する構造上の変化を、X線小角散乱法で追い、 100°C 以上で認められる散乱強度の漸増と、 180°C 以上でいちじるしい長周期(結晶厚)の急増とは、別過程と考えられることを示した。(第5章)

4. ナイロン6は既に示したように、結晶化温度によって出現する構造に大きな変化がある。従って、核形成の動力学的理論から Hoffman-Lauritzen が導びいた、結晶厚(核厚にほぼ等しい)と結晶の熱力学的諸量の関係式において、後者は構造により変化するはずである。これらの諸量を実測し(付録参照)その値を適用すると、分子鎖の折りたたまれている結晶の表面エネルギー σ_e は、過冷却度とともに増加することが結論された。すなわち、結晶化温度が低いほど表面のあらさが増している。 100°C 以上の熱処理でX線散乱強度が大となるのは、この σ_e の減小換言すればラメラ表面の平滑化で説明される。(第2章)

5. 熱処理温度が高いときは、まず部分融解が生じこれにともなって再結晶化がおきる。このことは昇温時に測定したX線の結晶化度が、 180°C 付近から急激に低下し、一方降温時には可逆的経過が認められることから確かである。部分融解が生起するのは、結晶厚に分布がありその小なるものから順次融解するためであると考え、それを検証するために次ぎの手続きをとった。昇温による結晶化度の変化が、稀釈剤による膨潤の場合と軌を一にすることに着目し、融点に関する Hoffman の式と Flory の式を統合し、温度および稀釈剤濃度のスケールを結晶厚に転換して、結晶厚の分布曲線を求めたところ、両過程の実測値から出発した曲線がよい一致を示した。すなわち、ある程度の熱処理を受けた後でも、結晶厚にはなお広い分布があり、融点になだらかな分布を与えるとともに、残存した厚い結晶が核となって再結晶が進み、平均結晶厚が増大するのである。(第6章)

以上を要するに、本論文は、ナイロン6の実際紡糸に即した測定をはじめて行ない、これに明確で統一ある解釈をほどこしたもので、多くの新しい事実を見出すとともに重要な理論上の進展をもたらし、学術上、実際上貢献するところが少なくない。

よって、本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。