

氏 名	太 田 利 彦 おお た とし ひこ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1215 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 7 月 23 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	ポリアミド系合成繊維の構造と物性に関する研究

(主 査)  
論文調査委員 教 授 河 合 弘 廸 教 授 片 山 健 一 教 授 小 野 木 重 治

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリアミド系合成繊維の内、特に脂肪族ポリアミド系としてナイロン6繊維、芳香族ポリアミド系としてポリメタキシリレンアジパミド (MXD-6) 繊維およびポリパラフェニレンテレフタルアミド (PPT) 繊維について、それらの構造と物性を関連づける立場から 1) 各ポリマーの結晶構造、結晶内の分子形態、分子の折りたたみなど固体構造に関する直接的解明、2) ナイロン6繊維の疲労、破断現象、およびその物性への水分の影響に関する微細構造的な解明を行った結果をまとめたもので、序論、本論5章および総括からなっている。

第1章は序論であり、ポリアミド系合成繊維における本研究の意味および位置づけを行っている。第2章ではナイロン6の結晶変態と単結晶に関する研究をまとめている。ナイロン6の未延伸または急冷試料の分子凝集状態は当時 smectic hexagonal 構造として取り扱われていたが、中には熱的安定性の異なる構造を示す場合があり、その解釈が不明確であった。そこで熱的に安定な hexagonal 構造は smectic な中間状態ではなく、新しい一種の結晶変態であることを、種々の結晶化試料について検討し、従来の結晶変態 ( $\alpha$  および  $\beta$ ) とは識別される新しい結晶変態を発見し、その構造が隣接分子間の水素結合様式において他の脂肪族ポリアミドで知られている  $\gamma$  型結晶の特徴によく一致することを明らかにし、この  $\gamma$  型結晶は延伸により非晶化して消失するのではなく、その特定の fold 様式を前提とした分子鎖の規則的な解きほぐれによって延伸構造の  $\alpha$  型結晶に転移することを明らかにしている。

第3章では、ナイロン繊維の機械的疲労試料、急激に熱収縮させた試料および逐次二軸延伸時の皮膜に出現する変形帯について、その構造と発生～生長様式を明らかにしている。その結果、この変形帯が一種の kink band であって、それがある大きさにまで生長すると疲労破壊の主因になること、この発生～生長様式は非常に規則的であり、その変形機構は双晶変形を現わす Orowan の式を一般化した式で説明できることを見出し、高度に延伸されたナイロン6繊維の非晶構造が結晶構造からの乱れとして取り扱われる程度に高い秩序をもつことを示唆している。

第4章では、ナイロン6繊維の物性に及ぼす水の影響について、従来あまり検討されていなかった事象

すなわち延伸直後の吸湿現象と熱処理時の吸湿現象について微細構造的に解明を行っている。延伸直後の冷延伸糸には隣接分子間に歪んだ水素結合を形成しているアミド基が多数存在し、吸湿される水はこれらの歪みを是正しながら系の配向結晶化を促進すること、また熱処理時の水は非晶部の分子運動を著しく助長する結果、微結晶の部分融解～再結晶化を伴う大きな構造変化をもたらす、より粗な分子充填の非晶部とより完全で大きな結晶部からなる二相構造への移行を促進し、いずれも系の物性値に大きい変化をもたらすことを指摘している。

第5章では MXD-6 の結晶構造の解析および単結晶の生成に関する研究を行っている。結晶構造の解析としては、依田らが提出したヘリカル鎖模型を否定する平面ジグザグな分子形態からなる構造を明らかにし、キシリレン系ポリアミドの結晶構造が隣接分子間の水素結合様式に依存することを考察している。また単結晶はグリセリン溶液を徐冷することにより得られ、ジオール系溶媒からの結晶化物はフィブリル状になること、これらの電子線回折から分子鎖はラメラ面で折りたたまれていることなどを明らかにし、この繊維の結晶粒界での分子鎖の折りたたみの可能性を示唆した。

第6章では全芳香族ポリアミドである PPT の結晶構造を解析し、これから計算される固有複屈折が高度配向繊維の実測値より低くなることを示している。このことから同繊維が一種の極限構造を形成していると考え、伸長変形時の繊維周期の変化挙動、応力—伸長曲線のヒステリシス現象、変形後の結晶形態などについて検討している。中でも繊維の伸長に伴う繊維周期の伸びが伸長の初期からおこり、伸長率 1.5 %までは試料繊維の伸長率とはほぼ同率の伸びを示すことを明らかにし、この繊維に分子鎖の伸び切り結晶化をとともなう極限構造が発現していることを推定している。

第7章は総括であり、本研究の成果を総括し、将来に残された研究課題を指摘するとともに、成果の実際工業への寄与について言及している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文はポリアミド系合成繊維の内、特にナイロン6、ポリメタキシリレンアジパミド (MXD-6) およびポリパラフェニレンテレフタルアミド (PPT) 繊維について、それらの物性と関連する微細構造、結晶構造、分子形態、および変形機構に関する未解明な問題を追究したもので、得られた主な成果は次の通りである。

1) ナイロン6の融液あるいは溶液からの結晶化試料に、他の脂肪族ポリアミドの $\gamma$ 型結晶に類似する結晶変態が生成することを結晶解析によって立証し、当時 smectic hexagonal 構造として取り扱われていたナイロン6の擬安定状態に関する解釈をより明確にし、また延伸による $\gamma$ 型変態より $\alpha$ 型変態への転移機構、 $\gamma$ 型単結晶の生成とその構造の解明などナイロン6の固体構造の基本となる新しい知見を示した。

2) ナイロン6繊維の繰返し曲げをとともなう疲労破壊現象およびナイロン6皮膜の逐次二軸延伸時の破壊現象について、kink band の生成と関連づけて詳細に論じている。kink band の発生～生長様式は非常に規則的であり、その変形機構は双晶変形を現わす Orowan の式で説明できることを見出し、高度に延伸されたナイロン6繊維の非晶構造が結晶構造からの乱れとして取り扱われる程度に高い秩序をもつことを示唆している。

3) ナイロン6 繊維の延伸直後における吸湿効果と熱処理時の水の影響について、微細構造的な解明を行い、延伸直後の冷延伸糸には隣接分子間に歪んだ水素結合を形成しているアミド基が多数存在し、吸湿された水はこれらの歪みを是正しながら系の配向結晶化を促進すること、また熱処理時の水は非晶部の分子運動を著しく助長する結果、微結晶の部分融解～再結晶化を伴う大きな構造変化をもたらし、より粗な分子充填の非晶部とより完全で大きい結晶部からなる二相構造への移行を促進することなど、実際の繊維製造過程に対し重要な知見を与えている。

4) MXD-6 の結晶構造の厳密な解析を行い、既に提出されていた構造モデルを否定する平面ジグザグな分子形態からなる結晶構造を明らかにし、キシリレン系ポリアミドの結晶構造の特徴について論じている。また MXD-6 の単結晶の生成に関する観察とその構造解析を行い、分子鎖の折りたたみ様式について論じている。

5) PPT の結晶構造の厳密な解析を当時世界に先がけて実施し、これから計算される固有複屈折が高度分子配向繊維の実測値より低くなること、また同上繊維の伸長変形時の繊維周期の変化挙動などから、この繊維において分子鎖の伸び切り結晶化をともなう極限構造が発現している可能性を初めて指摘した。

以上要するに本論文ポリアミド系合成繊維の構造と物性に関するいくつかの重要な未開明問題に対し、新しい基礎的知見を与えたもので、学術上はもとより、合成繊維製造における実用面にも寄与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。