

氏名	喜多村一夫 き た むら かず お
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第651号
学位授与の日付	昭和48年11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	ポリエステル繊維の染色に関する基礎的研究

(主査)  
論文調査委員 教授 吉田善一 教授 松浦輝男 教授 庄野達哉

### 論文内容の要旨

本論文はポリエステル繊維の染色に関する速度論および平衡論的研究をまとめたもので、緒論、第1部(速度論的研究、6章)、第2部(平衡論的研究、5章)および結論からなっている。

緒論では、ポリエステル繊維の染色に関する従来の研究と、それに対する本研究の意義および本研究の概要が述べられている。

第1部第1～第5章は、ポリエステル繊維中の染料の拡散速度に関係する多くの因子を整理することを目的として行なわれた、自由体積理論による拡散に関する研究がまとめられている。

第1章では、微細構造が異なるポリマー中における分子面積  $100\sim 200 \text{ \AA}^2$  のアゾ染料の拡散に対し、同一係数の Williams-Landel-Ferry (WLF) 式が適用できることを示し、WLF 係数を検討することによって、その理由を考察するとともに、微細構造の違いは  $T_g$  に関する基準温度に、染料の違いは基準温度における拡散係数にそれぞれ影響することを明らかにしている。

第2章ではキャリア染色における微細構造変化について検討している。ラテラルオーダー分布のいかんによって微細構造が変化すること、これは低オーダー領域における分子鎖の緩和とそれに伴う short range な移動による安定化と考えられること、染料の拡散速度に対する影響は小さいこと、などを明らかにしている。

第3、第4および第5章は、それぞれ、キャリア、拡散時の相対温度および染色溶媒の影響を検討したもので、これらの因子の影響は  $T_g$  の変化に対応する基準温度の変化として整理できることが示されている。さらに第5章では、多数の分散染料の拡散に対する、第1章で得られた WLF 式の適用性を検討することにより、通常用いられている程度の大きさの染料の拡散には同一係数の WLF 式が適用でき、また染料の分子面積とともに基準温度における拡散係数が減少することを明らかにしている。

第6章は形態学的見地から染料の拡散性と微細構造との関係を検討したものである。微細構造をあらわすパラメータとしてX線小角散乱強度と非晶中におけるエチレンジオキシン結合のゴーシェ形の分率とを用

いると、染料浸透係数は熱処理条件、延伸倍率などに関係なく等高線図的に整理できることが見い出されている。

第2部第1章はフェノールの収着機構および収着領域と微細構造との関係について述べたものである。赤外スペクトルや収着等温線に関する検討から、フェノールはPETのカルボニル基との間の水素結合によって収着されること、試料によって収着等温線の形が異なるが真の収着等温線はLangmuir型であることなどが示され、収着等温線の形が異なる理由、収着による自由エネルギー変化、収着領域と微細構造との関係などについて検討されている。

第2章は染着領域と微細構造との関係を検討したもので、密度から推定される非結晶化度が同一でも、大きなX線小角散乱強度を示す試料ほど染着領域量が増加することを明らかにしている。

第3章では、第1章の結果を応用して、フェノール収着法により、低オーダー領域のラテラルオーダー分布が求められている。

第4章は染着有効容積項について述べたものである。フェノール処理において染色時の収縮率と同一の収縮率を示すフェノール濃度に対するフェノールの収着領域量から染着有効容積項を推定する方法が提案され、その妥当性が確かめられている。

第5章では、可視および赤外スペクトル、ペーパークロマトグラフ法などにより、四塩化炭素中におけるアントラキノン染料と安息香酸エチルとの相互作用が検討されている。通常は染料のカルボニル基とエステル基との間の双極子間力による1:1型錯体が生成するが、フェノール性水酸基を有する染料の場合には、それ以外に水素結合錯体および少量の1:2型錯体が生成すること、などが示されている。

結論は以上の研究結果を総括したもので、自由体積理論と拡散因子、染色時の微細構造変化、微細構造と染料の拡散性、フェノールの収着機構およびラテラルオーダー分布と収着等温線の形、染着有効容積項、染着領域と微細構造、分子間相互作用などについて研究結果がまとめられている。

## 論文審査の結果の要旨

染色現象の体系化が、第2次大戦後、染色平衡の熱力学的取扱いにより始められて以来、このような方法が染色化学研究上の主流をしめるようになった。また、従来、研究者の多くが染料化学者であったため、染料化学的立場から染色現象が取扱われたこともこれまでの研究の特徴であった。しかし、染色現象には染料と繊維の両者が関係しているのであるから、繊維側からのアプローチを含めた総合的立場から染色現象の解明がなされなければならない。

著者は難染性繊維であるポリエステル繊維をとりあげ、従来の研究にはみられなかった繊維側からのアプローチを主とした、総合的立場から、その染色化学に関し独創的研究を展開し、ユニークな成果を得ている。その主なものを示すと次の通りである。

1. ポリエステル繊維中の染料の拡散現象を自由体積の概念から総合的に研究することにより、通常の大さをもつ染料分子に対しては、染色条件に関係なく、同一係数のWilliams-Landel-Ferry式が適用できることを見出した。また、染料の分子面積とともに基準温度での拡散係数が減少すること、染料以外の因子はすべて、染色時の繊維の第2次転移点の変化に対応する基準温度の変化に関係することを明らか

にし、染料の繊維内拡散に対する諸因子の影響の統一的整理に成功した。この成果は染色プログラムの設定に役立つばかりでなく、染色基礎理論に貢献するところが大きい（なお、本成果は R. H. Peters “Diffusion in Polymers” Academic Press (1968) 363頁～364頁に引用されている）。

2. ヒート・セットは合成繊維の加工上必須の工程であるにもかかわらず、熱処理による繊維の微細構造および染色性の変化の対応は明確ではなかった。著者は延伸倍率の異なる繊維を用い、熱処理による微細構造と染色性の変化を系統的に研究した結果、X線小角散乱強度と非晶部のエチレンジオキシン結合のゴーシェ形の比率を用いることにより、染料の拡散を繊維の微細構造と関係づけて説明することに成功した。この業績は現在専門分野で高く評価されている。

3. 染色平衡論の分野においては、従来、染着領域に関する問題がほとんど明らかにされていなかった。著者は、まず、フェノールを用い、繊維への取着機構とフェノール繊維間分子間力を明らかにし、その成果を活用することによって、染着領域と微細構造との関係、染着に関係する低オーダー領域のラテラルオーダー分布、ラテラルオーダー分布と取着等温線の形との関係を明らかにするとともに、染色の熱力学的研究に必要な有効染着容積項を推定する方法を提案し、染色平衡論に著るしい貢献をした。

以上を要するに、本論文はいまなお問題の多いポリエステル繊維の実用的染色に大きく貢献するとともに、染色化学の研究上、重要な新分野を開拓したものであって、学術上、工業上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。