

氏 名 北 尾 敏 男
きた お とし お
 学位の種類 工 学 博 士

学位記番号 論 工 博 第 824 号

学位授与の日付 昭 和 50 年 11 月 25 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 **STUDIES ON THE ORIENTATION OF POLYMER
 MOLECULES DURING MELT SPINNING**

(熔融紡糸過程における重合体分子の配向に関する研究)

論文調査委員 (主 査)
 教 授 古 川 淳 二 教 授 河 合 弘 迪 教 授 小 野 木 重 治

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は2編よりなり、第1編は熔融紡糸の解析と理論、第2編は種々の線状ポリマー、特にポリエチレンオキシドと数種のナイロンブレンド物の熔融紡糸の実験について述べている。

第1編の熔融紡糸の理論では、その過程の間に起こる重合体分子の配向が問題であり、これを評価するため複屈折およびX線回折のほか紡出繊維の熱収縮を測定し、これらの原理と測定結果について述べている。

第1章は熱収縮法の原理について述べている。熱収縮法とは熔融紡糸したポリマーを融点以上に加熱し、回復性ひずみを緩和させる方法で、これにより熔融紡糸中の回復性変形と非回復性変形を分離測定する方法である。熱収縮の条件を調べるため分子量4万から12万のポリエチレン、および分子量18万5千のポリスチレンを加熱し、それぞれ180℃で30分、および170℃で7分で平衡収縮に達すること、およびこの温度と時間はWLF換算則を用いてポリマーの分子量とは無関係に定めることができることを見出した。この結果、熔融紡糸の延伸比と回復性変形とがよく相関していることを見出した。また、別にKuhn-Grünの複屈折の法則を用いる方法はポリスチレンには適用できるが、ポリエチレンには適用できないことを見出した。

第2章は結晶性のポリオレフィンの紡糸における配向についての研究であるが、この種の物質は一部結晶するために事情が複雑である。著者は分子量7万2千のポリエチレンおよび分子量114万のイソタクチックポリブテン-1について複屈折、X線回折および熱収縮法で配向度を調べた結果、熱収縮法により求められた回復性変形部分は熔融延伸倍率とよく比例しているが、ポリエチレンおよびポリプロピレンでは複屈折法より求められた配向は結晶配向の影響をうけ必ずしも熔融延伸倍率に比例せずに平坦部分を示し、Kellerにより指摘された予備配向がおこっていることを知った。

第3章では、実際の熔融紡糸中にノズルの出口より種々の距離にある糸の各部分を急冷して固化し、それぞれの部分の断面積を求め、それがノズルよりの距離の指数関数となることを見出した。また、それぞ

れの部分の回復性変形を求め、これもノズルよりの距離の指数関数で表わされることを見出した。

第4章では、熔融紡糸および後に行う冷延伸についての過程を速度論的に取り扱っている。これら二つの過程での回復性変形倍率 α_e および β_e は熱収縮法で求められ、全過程を通じての回復性変形倍率は $\alpha_e\beta_e$ で表わされる。実験結果によると $\alpha_e\beta_e$ は α_e の大きいほど大きく、分子量と共に小さくなる。一方、 β_e については最適の温度が存在し、低重合度のポリエチレンではその温度は延伸速度と共に高くなるが、高重合度のものでは延伸温度のみに支配される。 $\alpha_e\beta_e$ と α_e 、分子量、熔融紡糸温度、冷延伸温度との関係を示す理論式を速度過程の理論から求め、それが α_e の小さい領域で実験結果と合致することを認めた。 α_e の大きい領域では $\alpha_e\beta_e$ は熔融延伸倍率には無関係になる。

第5章はポリスチレン延伸糸の複屈折についての研究である。熔融延伸の速度を20~300%/min、熔融温度を105~150℃の範囲で変化させ、得られた繊維の複屈折を測定し、延伸速度の大きいほど複屈折が大ききことを認めた。また、熱収縮法で熔融紡糸中におこった回復性変形を推定し、これと複屈折とを比べると、ほぼ比例関係にあるが熔融温度にも関係することを知った。著者はこの事実を擬網目が延伸中に減少するとの考えのもとに説明している。

第2編は実際の紡糸についての研究である。ポリエチレンオキシドの熔融紡糸は通常困難であるが、分子量54万の場合に適当な条件を選ぶと紡糸可能なことを見出した。熔融紡糸した繊維は高度に配向しているが強度は低い。しかし、これを乾熱延伸すると延伸倍率に応じて強度は著しく高くなる。これに反し、液状パラフィン中で加熱延伸すると複屈折は異常な変化がおこる。

ナイロン6と他のポリマーとのブレンド物の紡糸については、すでに文献があるが、著者らはナイロン6とナイロン6, 10との等量混合物の紡糸を行い、強度120kg/cm²、伸張弾性率520kg/cm²の繊維を得た。

論文審査の結果の要旨

高分子の熔融紡糸およびその冷延伸で繊維をつくる場合、高分子の流動のほかに弾性変形や結晶化などがおこり、これが糸の性質に著しく関係する。今まで結晶化および結晶配向についてはかなりの論文があるが、弾性変形については必ずしも十分な検討がなされていない。著者は、巨視的試料の回復性および非回復性ひずみがそれぞれ高分子の弾性変形および流動に対応するという立場から、これらひずみの割合を決定するために試料繊維を融点以上に加熱しておこる熱収縮を測定する方法を採用した。この方法および複屈折、X線回折により熔融紡糸および冷延伸過程における高分子の配向変化を詳しく解析し、繊維の性質におよぼす影響を研究した。また流動の速度過程を理論的に取り扱った。主な成果は次のとおりである。

1. 熱収縮の過程を解析し、ポリスチレンでは170~180℃、7~30分で平衡に達することを見出した。異なった分子量のものについてもWLF換算則により平衡熱収縮に必要な温度と時間を計算できる。
2. 熱収縮法で求めた回復性変形と熔融紡糸時の延伸比とはよく相関関係にあり、複屈折による分子配向とも例えばKuhn-Grünの配向式を通じて関係づけられる。
3. ポリオレフィンの熔融紡糸では一部結晶化がおこり事情は複雑となるが、複屈折およびX線回折法で結晶化とその予備配向がおこっていることを見出した。

4. 熔融紡糸のプロファイルを調べるため、ノズルより各点で紡出繊維を急冷固化し、各点での断面積より全変形を、熱収縮法により回復性変形を求め、いずれもノズルよりの距離の指数関数で表わせることを見出した。
5. 冷延伸についても熱収縮法で回復性変形と非回復性変形に分けて解析した。最終の回復性変形倍率は熔融延伸、冷延伸の両過程の回復性変形倍率の積となる。
6. 全回復性変形は熔融紡糸時の回復性変形と共に大きくなる。分子量、熔融紡糸温度との関係について流動速度過程の理論式を導いた。
7. ポリスチレンについて熱収縮、複屈折の研究をさらに詳細に行い、熔融紡糸時の回復性変形との関係を擬網目モデルで説明した。
8. ポリエチレンオキシドの熔融紡糸機をつくり、その熔融紡糸に成功した。
9. ナイロン6とナイロン6, 10との等量ブレンドの熔融紡糸に成功した。

以上、数種の高分子の熔融紡糸、冷延伸について理論と実際の両面より研究し、重要な結果を得た。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。