

氏 名	よし おか たい よう 吉 岡 太 陽
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2535 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Morphological Studies on High-Speed-Spun Fibers of Aromatic Polyesters (高速紡糸芳香族ポリエステル繊維のモルフォロジーに関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 糴 谷 信 三 教 授 金 谷 利 治 教 授 堀 井 文 敬

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高速紡糸芳香族ポリエステル繊維の繊維構造を微結晶レベルの解像度で明らかにすることを目的とし、実際に高速紡糸された幾つかの繊維、および高速紡糸繊維に対するモデル試料として作製した一軸配向薄膜を試料とし、それらのモルフォロジー観察から、一方向に流動が働いた系において形成される芳香族ポリエステルの結晶モルフォロジーについて考察した研究について纏めたものであり、第一章の序論を含めて全八章から構成されている。

第一章の序論では、繊維構造モデルの歴史の変遷を記し、工業的に重要な芳香族ポリエステルの繊維構造がこれまで十分には明らかにされておらず、その解明が産業界から強く望まれていることを研究背景として述べ、さらにこの解明が学術的にも興味深いものであることを指摘した。

第二章では、配向度や結晶化度などの構造パラメータが異なる数種のポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維を調整し、繊維の構造パラメータとアルカリエッチング挙動およびエッチング処理により生じる繊維の表面モルフォロジーの関係を調べ、高速紡糸 PET 繊維内部におけるフィブリル構造の存在を示した。

第三章では、過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 溶液を用いたエッチング手法が、PET 繊維の微結晶レベルの解像度でのモルフォロジー解析において、試料の前処理法として有効であるか否かを検討した。エッチング処理後繊維の極表層部において結晶化度の増加が生じていることを明らかにし、 KMnO_4 によるエッチングが PET 繊維における非晶相の選択的な除去に有効な方法であることを示した。

第四章では、エッチング法、表面二段レプリカ法、および透過型電子顕微鏡 (TEM) 法を用いることにより、高速紡糸 PET 繊維 (紡糸速度 6km/min) の微結晶レベルの解像度でのモルフォロジー解析を試みた。エッチング処理後の表面レプリカ TEM 像において、積層ラメラ状の構造が明瞭に確認された。その構造の中で、それぞれのラメラ状構造は繊維軸方向から約 35° だけ傾いた方向に積層していることを明らかにした。この結果は、高速紡糸 PET 繊維の小角 X 線散乱パターンに特徴的に現れる X 字型の散乱を与える構造と矛盾しておらず、ラメラ状構造の存在を確認した。

第五章では、高速紡糸 PEN 繊維の繊維構造を明らかにすることを目的に、アルカリエッチング法と KMnO_4 エッチング法の二種のエッチング法を用いてエッチングを行った試料について、表面モルフォロジー観察を行った。高速紡糸 PEN 繊維において高度に発達したフィブリル構造の存在が示され、各フィブリル内に、積層ラメラ状の構造からなる網目構造が形成されていることを明らかにした。

第六章では、TEM による結晶モルフォロジーの直接観察を目的とした高速紡糸繊維のモデル試料として、PET, PEN および PET/PEN ブレンド物について一軸配向薄膜を作製し、それぞれの結晶モルフォロジーを TEM 法により調べた。PEN の一軸配向薄膜の暗視野像 (赤道反射を使用) において、長周期約 27nm の積層ラメラ構造の形成を明らかにした。PET の配向薄膜については、ずり方向に沿った微結晶の配列のみを確認した。また、PET/PEN のブレンド薄膜では、PET による PEN のラメラ晶形成の阻害、および PEN による PET の結晶化の阻害が起っていることを結論した。

第七章では、静置場で結晶化させたPBT薄膜のモルフォロジーに関する研究を行った。結晶化温度の違いにより形成される、usualな球晶とun-usualな球晶のそれぞれについて光学的複屈折特性の違いを、各球晶内のラメラ晶の成長方向等から検討した。un-usualな球晶はflat-onラメラ晶により構成されていることを示し、un-usualな球晶内のラメラ晶の成長方向が $[2-10]^*$ 方向であることを明らかにした。また、un-usualな球晶を特徴付ける光学的複屈折特性の原因を、ラメラ晶内での結晶単位格子の配置から考察した。

第八章では、PBTの高速紡糸繊維モデル薄膜の結晶モルフォロジーをTEM法により調べた。赤道反射を用いた暗視野観察により、明瞭な積層ラメラ構造の形成を確認した。試料傾斜法を用いた暗視野観察から、連なりあうラメラ晶間で結晶学的な方位を揃えた積層ラメラ構造単位の集合体の形成を明らかにし、ラメラ間を繋ぐ伸長鎖結晶（すなわちシシカバ構造のシシ結晶）の存在を結論した。PBT配向薄膜内でシシカバ構造が形成されていることが示された。さらに、一つのシシカバ構造内における全てのラメラ晶が、結晶学的に等しい方位を有していることを本研究で証明した。以上の結果に基づき、従来のシシカバ構造モデルを改良した構造を提案している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高速紡糸芳香族ポリエステル繊維の構造を微結晶レベルの解像度で明らかにすることを目的とし、実際の高速紡糸繊維を試料とした研究、ならびに、高速紡糸繊維のモデル試料として作製した一軸配向薄膜を試料とした研究を纏めたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ポリエチレンテレフタレート（PET）繊維の内部構造を微結晶レベルの解像度で明らかにするための手法として、過マンガン酸（ KMnO_4 ）エッチング法が有効であるか否かを調べている。エッチング処理後の繊維表面で結晶化度の増加が生じていることを確認し、エッチングにより非晶領域が選択的に除去されていることを明らかにした。繊維によらず、PET固体構造の微結晶レベルの解像度でのモルフォロジー観察に先立つ試料の前処理法として、 KMnO_4 エッチング法が有効であることを示している。
2. PETおよびポリエチレンナフタレート（PEN）の高速紡糸繊維における内部微細構造の解明を目的に、表面エッチング法、表面レプリカ法、原子間力顕微鏡（AFM）法、透過型電子顕微鏡（TEM）法を組み合わせることにより、これまでの報告には無い高い解像度での繊維表面モルフォロジーの観察に成功している。その結果、いずれの繊維においても積層ラメラ状構造の存在が視覚的に示された。
3. 高速紡糸繊維のモデル試料として、PET、PEN、PET/PENブレンド物およびポリブチレンテレフタレート（PBT）のそれぞれの一軸配向薄膜を作製し、結晶モルフォロジーをTEM法により調べている。その結果、PENおよびPBT配向薄膜において積層ラメラ構造が形成されることを、暗視野観察法から明らかにした。さらに、PET/PENブレンド薄膜において、PETによるPENのラメラ晶形成の阻害ならびにPENによるPETの結晶化の阻害が起こることを結論した。
4. PBT一軸配向薄膜を試料とし、試料傾斜法と暗視野法を組み合わせたTEM観察により、積層ラメラ構造の中央に伸長鎖結晶を有するシシカバ構造が形成されていることを明らかにし、一つのシシカバ構造内の全てのカバ晶（ラメラ晶）は結晶学的に等しい方位を有していることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は、積層ラメラ構造さらにはシシカバ構造が、芳香族ポリエステルにおいても形成されることを視覚的に実証したものであり、高分子の配向結晶化過程の解明に貢献するのみならず、ポリエステル繊維に関する工業分野の発展に有用な知見を与えている。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。