

氏 名	川 口 洋 一 かわ ぐち よう いち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 732 号
学位授与の日付	昭 和 49 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	ポリ（メタキシリレンアジバミド）系共重合体の繊維形成に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 河 合 弘 廸 教授 小野木重治 教授 西 島 安 則

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は代表的なポリアミド系合成繊維としてナイロン6およびポリエステル系合成繊維としてポリ（エチレンテレフタート）のそれぞれの特色をもつ新しい合成繊維の製造開発を目的として、ポリ（メタキシリレンアジバミド）系共重合体の繊維形成を基礎的に研究した結果をとりまとめたもので、序論、本論3章、および結論よりなっている。

まず序論においては本研究の背景について述べている。すなわち、ポリアミドおよびポリエステル繊維を衣料用繊維として評価した場合、ナイロン6およびナイロン66は染色性および吸湿性に優れているが、初期伸張弾性率が例えば絹に比較していちじるしく小さく、いわゆる腰が弱くぬめり感があって風合、感触は劣る。一方ポリ（エチレンテレフタレート）はこれらの点に問題はないが、難染性であり吸湿性が小さいという欠点がある。本研究はこれら両タイプの合成繊維の長所、すなわち高伸張弾性率、易染性および高吸湿性という性質を兼ね備えた、化学構造的にはアミド基とベンゼン環をもつ新しい芳香族ポリアミド繊維であるメタキシリレンジアミンないしメタ・パラ混合キシリレンジアミンとアジピン酸からなるポリ（メタキシリレンアジバミド）系共重合体の繊維形成に関する基礎研究をとりまとめたものである。従来本ポリマーの重合ならびに繊維形成については断片的な報告はあるが、系統的かつ詳細な研究は本研究をもって嚆矢とすることを述べている。

第1章では本ポリマーの重合法とその性状について述べ、次いで繊維形成の問題を取扱う上で基礎となるバルクポリマーの基本的物性と結晶構造について述べている。すなわち、パラキシリレンジアミンの含有率が0～30モル%の共重合体について共重合組成と融点（ T_m ）、ガラス転移温度（ T_g ）、および密度との関係、共重合組成と結晶構造との関係、共重合組成と結晶化速度および結晶の固有複屈折との関係等を明らかにしている。絶対温度で表わした T_m および T_g が共重合組成と比例関係にあり、また非晶密度および同一結晶化条件下で到達結晶させた試料密度は共重合組成に無関係に一定であることから、メタ・パラ両成分の相溶性は良好で、物性的には一見 isomorphous な挙動を示すことを指摘している。パラ成

分の導入によって共重合体の結晶単位胞はその容積を一定に保ったまま繊維軸（c 軸）と（001）面のなす角が減少するような変形つまり水素結合面（100）面がその面間隔を一定に保ったまま上下にずれるような変形を起すことを結論している。

ホモポリマーおよびパラキシリレンジアミン27モル%を含む共重合体の結晶化挙動を詳細に観測し、最大結晶化速度およびその温度のそれぞれ $6.81 \times 10^{-1} \text{min}^{-1}$, 170°C および 8.58min^{-1} , 180°C であること、および Avami 定数が前者について 180°C 以下で 2, 200°C 以上で 3, 後者について 200°C 以下で 2, 220°C 以上で 3 となることを見出している。また本ホモポリマー および共重合体の最大結晶速度はナイロンおよびナイロン66より小さく、ほぼポリ（エチレンテレフタレート）に近いことを指摘している。さらにホモポリマーの結晶の固有複屈折を結晶中の分子鎖の形態と Bunn らによる原子結合分極率とより試算し、 98.9×10^{-3} なる値を得、高度に延伸した繊維の複屈折が約 80×10^{-3} であることから、上述の値がほぼ妥当であることを述べている。

第2章では熔融紡糸による糸条の形成と糸条の物性について、紡糸条件と得られた未延伸糸の諸性質との関係を主として分子配向の立場で考察し、またポリアミドについて物性を支配する重要な因子の1つである水の影響についても論じている。すなわち、パラキシリレンジアミンの含有率30モル%以下の共重合体の熔融紡糸過程における分子配向の機構は Taksermann-Krozer の平行速度勾配場における分子配向の理論とよく一致し、分子鎖は平行速度勾配場の下で繊維軸方向に応力がかった状態となり、このため、結晶化速度が外力のかかっていない状態に比較して増大し、温度の低下とともに前駆的結晶形態が発生し、これが同時に繊維軸の流れ方向への配向の原因ともなることを推論している。また紡糸工程で糸条が冷却・固化される際、徐冷するほど単繊維の断面方向の複屈折分布は均一となり、その結果未延伸糸の強度、伸度とも大となり、この未延伸糸の断面複屈折分布は延伸過程にまで持ち込まれ、延伸過程を経た繊維の機械的性質に重要な影響を与えることを指摘している。

未延伸糸は複屈折値が 3×10^{-3} 以下では水浸漬および熱処理で無配向結晶化するが、 6×10^{-3} 以上では配向結晶化するという一種の臨界状態を見出している。これは前者の未延伸糸が衝撃により降伏点で脆性破壊するが、後者のそれは降伏点で破壊せず塑性変形するという力学的挙動ともよく対応し、延伸工程という繊維製造の実際工程との関連上も重要な事項であることを指摘している。

さらに未延伸糸を室温で経時吸湿させた場合、約80%関係湿度以下では単に可塑化されるのみで結晶化はおこらないが、それ以上の関係湿度になると可塑化の段階を経て結晶化する。可塑化速度は複屈折の小さい未延伸糸ほど大きく、いわゆる自然延伸領域で熱延伸すると延伸張力がほとんど発生せず、super draw 現象を呈し、分子配向は上昇せず延伸糸としての力学的性質を発現しない。複屈折の小さい未延伸糸ほど自然延伸領域が大で延伸適正範囲がせまく、また経時吸湿によって自然延伸領域が増大する等、延伸工程の条件設定に関し重要な事項を見出している。

第3章では延伸過程における未延伸糸の変形機構および未延伸糸の含有水分が延伸糸の物性、特に力学的性質に与える影響について詳細に検討し、併せて本繊維の特長を考察している。すなわち、ホットピンあるいはホットローラを備えた延伸機を用い、延伸温度、延伸速度、延伸倍率等が、延伸物の分子配向および力学的性質に及ぼす影響を実験的に詳細に検討している。未延伸糸の変形と分子配向は、例えばホット

ピン延伸機を用いた場合、ピン前ではほとんどおこらず、糸条がピンに接触した瞬間に急激に進み、ピン出口で完了する。ピン捲回数が少ない程延伸速度および同一延伸倍率に対する延伸糸の分子配向度の高いことを見出し、この原因を糸条のピン前における張力、ピンー糸条間の動摩擦、糸条中の応力緩和等を考慮し考察している。

また、未延伸糸の水分率が2.2~3.6重量%の範囲でホットピン延伸を行い、延伸糸の強度、伸度および延伸張力を換算ピン温度に対しプロットするとそれぞれ1本の合成曲線であらわすことができ、未延伸糸の水分率とピン温度の間に、水分率1%の増加はピン温度12°Cの上昇に相当するという一種の換算則を見出し、最適ピン温度と未延伸糸の水分率との関係を単純な実験式で与えている。

さらに上述のようにして得られた本共重合体繊維が比較的大きい伸張弾性率をもち、また高吸湿性および易染性であることを、すなわちポリエステルとポリアミドの両タイプの繊維の長所を兼ね備えていることを確認し、メタキシリレンジアミン単独重合体とその共重合体との延伸糸の諸性質には僅かな差しか認められないことを明らかにしている。また単独重合体繊維の熱収縮挙動を詳細に観測し、収縮率と処理温度のアレニウス型プロット、あるいは複屈折、結晶化度、結晶配向度および非晶配向度と処理温度（絶対温度）の逆数プロットにそれぞれ75°C、110°Cおよび180°C近辺に屈折点を見出し、この特性温度の固体転移論的な考察を行い、75°Cはガラス転移温度に、110°Cおよび180°Cはいわゆる結晶緩和にともなう転移に対応し、さらに結晶融点は235°Cであると結論している。

論文審査の結果の要旨

本論文は代表的なポリアミド系合成繊維としてナイロン6およびポリエステル系合成繊維としてポリ（エチレンテレフタレート）のそれぞれの特色をもつ新しい合成繊維の製造開発を目的とし、芳香族ポリアミドの一種であるポリ（メタキシリレンアジパミド）系共重合体を用い、熔融紡糸による繊維形成を基礎的に研究した結果をとりまとめたもので、序論、本論3章、および結論よりなっている。本研究成果のうち比較的重要なものは次の3点にあると考えられる。

1. 熔融紡糸可能な芳香族ポリアミドとしてポリ（メタキシリレンアジパミド）系共重合体を見出し、その繊維形成に対する具体的条件を設定したこと。すなわち、ポリアミドおよびポリエステル繊維を衣料用繊維として評価した場合、ナイロン6および66は染色性および吸湿性に優れているが、それらの伸張弾性率は余りに低すぎ、また一種の蠟感があり、風合、感触において劣る。一方、ポリ（エチレンテレフタレート）はこれらの点に問題はないが、難染性であり吸湿性が低いという欠点がある。これら両タイプの合成繊維の長所、すなわち高伸張弾性率、易染性および吸湿性を兼ね備えた合成繊維が芳香族ポリアミドより得られるであろうことは以前より指摘されていたが、一般に芳香族ポリアミド単独重合体はその融点が極めて高く、熱崩壊をともなわずに熔融紡糸法によって繊維を得ることは困難であり、特殊な溶剤を発見し湿式紡糸法によって繊維を作成する以外に適当な方法がなく、工業上も問題点が多い。例えば著者の取扱った共重合体においてもポリ（パラキシリレンアジパミド）単独重合体はすでに融点が高すぎ、熔融紡糸は極めて困難であるが、パラ成分を30モル%以下含有するポリ（メタキシリレンアジパミド）系共重合体は、充分高結晶性であり、その融点およびガラス転移温度はパラ成分の増大と共に上昇し、それぞれ

235~255°C および 80~90°C の間にあり、ガラス転移温度はポリアミドと同様含有水分の影響をうけるにしても、本共重合体は通常の熔融紡糸法およびそれに続く機械的延伸によって充分安定に所期の性質をもった合成繊維の製造が可能であることを見出している。

2. 共重合体の諸物性値、結晶構造および結晶化諸定数の決定。パラキシリレンジアミンの含有率が30モル%以下の共重合体について、共重合組成と結晶融点 (T_m)、ガラス転移温度 (T_g) および密度との関係を実験的に詳細に検討し、 T_m および T_g がパラ成分の増大と共に比例的に上昇すること、また非晶密度および同一結晶化条件で到達する試料密度が組成に無関係に一定であることを見出している。さらにポリ(メタキシリレンアジバミド)単独重合体の結晶構造(三斜晶系)がパラ成分の増大にともなって単位胞はその容積を一定に保ったまま、繊維軸(c軸)と(001)面とのなす角が減少するような変形、すなわち水素結合面、(100)面がその面間隔を一定に保ったまま上下にずれるような変形をおこすにすぎないことを見出している。これらの挙動よりメタ・パラ両成分は相溶性であり、一見同形的(isomorphous)な挙動を示すことを結論している。またこれら共重合体の結晶化挙動を詳細に観測し、最大結晶化速度およびその温度がメタ単独重合体について $6.81 \times 10^{-1} \text{min}^{-1}$ および 170°C、27モル%パラ共重合体について 8.58min^{-1} 、180°C であること、さらに Avrami 定数が前者について 180°C 以下で 2、200°C 以上で 3、後者について 200°C 以下で 2、220°C 以上で 3 となることを見出している。メタ単独重合体の結晶の固有複屈折を結晶中における分子鎖の形態および原子結合分極率値より試算し、 98.9×10^{-3} なる値を得、その妥当性を実験的に検討している。

3. 熔融紡糸法による繊維紡糸条件の確立と延伸繊維の性質。熔融紡糸過程を紡糸フィラメントの複屈折測定による分子配向度の立場から統一的に検討し、分子配向機構が Taksermann-Krozer の平行速度勾配場における分子配向の理論とよく一致すること、また紡糸に際する糸条の冷却条件が紡出未延伸フィラメントの断面方向の複屈折分布に密接に関連し、徐冷するほどその分布は均一となり、未延伸糸の強・伸度ひいては延伸繊維の力学的性質に好結果を与えることを示している。また紡出フィラメントの複屈折値が 3×10^{-3} 以下では水浸漬あるいは熱処理によって無配向結晶化するに比し、 6×10^{-3} 以上では配向結晶化をおこすという一種の臨界値を見出し、この臨界値を越す未延伸糸条の作成が必要であり、さらに未延伸フィラメントの力学的性質、例えば延伸条件に関連する自然延伸領域に対する水分の影響等を論じている。さらに延伸による繊維形成と延伸条件、例えば延伸温度、延伸速度、延伸倍率、含有水分等と延伸繊維の諸性質の関連を詳細に検討し、繊維製造に対する条件設定を行っている。

得られた繊維の融点、ガラス転移温度は未配向重合体のそれらと大差なく、パラ成分の増大と共に上昇するが、室温における繊維の力学的性質は大差なく、例えば初期伸張弾性率はナイロン6および66繊維が $300 \sim 400 \text{kg/mm}^2$ であるに比し、その約2倍、ポリ(エチレンテレフタレート)繊維の約1/2であり、天照絹にほぼ近いことを示している。また 20°C、65%関係湿度における平衡含有水分率はナイロン繊維と同程度であり、またナイロン繊維と同様染色性に優れ、例えば酸性染料によって容易に染色されること等を示している。

以上要するに本論文は比較的新しい芳香族ポリアミドの一種であるポリ(メタキシリレンアジバミド)系共重合体を用いて、熔融紡糸法により、ナイロンおよびポリエステル両繊維の長所を併せもつ合成繊維

製造の基礎を確立したものであり，得られた成果は学術上のみならず技術的にも寄与する所が少なくないと考えられる。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。