

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 氏 名         | 河 合 紀 元<br>か わい き げん    |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                 |
| 学 位 記 番 号   | 論 工 博 第 176 号           |
| 学位授与の日付     | 昭 和 42 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 | ポリビニルアルコール乾式紡糸繊維形成過程の研究 |

論文調査委員 (主 査) 教授 河合弘迪 教授 堀尾正雄 教授 小野木重治

### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は比較的高濃度のポリビニルアルコール（以下 PVA と略記）水溶液から連続繊維を乾式紡糸法によって製造しようとする主として工業的目的のため実施された開発研究の結果を取りまとめたもので、PVA 乾式紡糸の紡糸機構、この方法によって紡糸された繊維の熱延伸機構、熱処理機構、強伸度曲線の解析および非晶質領域の配向の解析の 5 編よりなっている。

乾式紡糸法で糸条を形成する場合、いわゆる可紡性に影響する因子は数多く存在する。例えば紡糸原液の高分子分子量、濃度、粘度、紡糸口金の温度、紡糸孔径、口金における孔分布密度、原液射出量、紡糸筒内の溶剤蒸発に対する雰囲気条件、形成糸条の巻取り速度などがあげられ、これらの因子は相互に関連し、可紡性の解析を複雑困難なものとしている。

著者はまず第 1 編において曳糸部と乾燥部とを分離した実験用乾式紡糸機の設計および試作を行ない、可紡性に影響する上述の諸因子をなるべく独立かつ広範囲に実験的ならびに理論的に検討し、得られた糸条の微細構造および力学的性質との関連性を検討し、乾式紡糸機構の解明のみならず、良好な糸条を得るための最適紡糸条件の検討も行なっている。

可紡性を表現する一実験量として

$$\text{ドラフト比} = \frac{\text{糸条巻取速度} - \text{原液射出速度}}{\text{原液射出速度}}$$

を定義し、糸条の切断をとまなうことなく、このドラフト比が最大値をとる条件を求めると、可紡性を示す領域が高ドラフト比と低ドラフト比の二つの領域に存在し、前者は溶融紡糸的紡糸機構であり、後者は湿式紡糸的紡糸機構に分類しうることを指摘している。

紡糸条件が紡出糸質に及ぼす影響についても広範な実験的検討を行ない、射出原液の乾燥凝固を適当な条件にとり、紡出繊維の内外層の構造の差を少なくすることが、糸質の向上に重要であり、初期乾燥の進みすぎによる表皮形式、あるいは内部の乾燥の遅れすぎによる内外層の構造の差が糸質に悪影響を及ぼす

ことを指摘している。表皮形成は高粘度原液，小口金孔径，高口金温度，過度の紡糸筒内空気流量，および口金孔分布密度の低い場合等によってもたらされ，これらの原糸構造は次段の熱延伸および熱処理工程に関連して糸質に重大な影響を与えることを示している。

第2編においては紡出原糸の一軸引張りによりいわゆる繊維構造を付与する延伸過程について実験的考察を行なっている。すなわち工業的には表面速度の相違する二対のローラ間に糸条を走行させ，空気浴加熱を併用した熱延伸が実施されている関係上，この工程中に糸条が受ける変形が基本的に一種の定張力クリープ現象であることに注目し，種々の温度および張力下における各種原糸のクリープ挙動を観測し，一定引張応力における延伸比（クリープひずみ），延伸温度，および延伸時間に関する三次元図を作成し，これにより温度勾配を有する実際のローラ延伸工程における糸条の延伸挙動が定量的に表現されることを示している。

延伸温度については，160～210°Cの間では変形状況に大差を生じないが，210°Cを越えると変形が急激に大きくなること，延伸時間については20秒程度が最適であり，それ以下においては加熱延伸におけるアニーリング効果による配向構造の安定化が不充分であり，それ以上においてはかえって熱劣化により十分な延伸が与えられず，いずれも延伸糸条の力学的性質は不良であることを述べている。さらに延伸張力については，比較的低張力延伸では延伸比の増大とともに糸条の比重は単調に増大するが，高張力延伸では3倍程度の延伸比において比重は一旦低下し，のち再び上昇することが認められ，最初の構造がまず破壊され，ついで新しい配向構造に緻密化されていくことを示している。

第3編においては熱延伸糸条の再熱処理効果について述べている。すなわち熱延伸による繊維構造発生にともなう内部ひずみの除去および配向結晶組織の安定化のため熱延伸温度より若干高い温度で短時間熱処理を施すのが普通である。工業的な連続操作として，これを定張力下および定長下の熱処理に分類することができ，前者についてはこれを一種のクリープ挙動と見なし，前編で用いられた定温クリープ測定装置を用いて種々の温度，張力下で伸張ひずみを観測し，比較的低張力範囲では最初収縮が起り以後伸張クリープに移ること，定長熱処理はこの両者が常に相殺されたものと見なしうることなどを述べている。熱処理温度，熱処理時間のみならず，定張力熱処理に見られる初期収縮量もまた熱処理繊維の力学的性質と重要な関係をもつことを，熱処理繊維の結晶配向性，伸張特性，さらに熱水中の収縮性等より詳細に検討し，一例として230°Cにおいて20秒間に10倍程度熱延伸された糸条に再び230°Cで5%程度の収縮を許す熱処理を施すと，破壊強度11g/den.，破壊伸度7%，初期伸張弾性率150g/den.，伸張の弾性回復度80%程度のPVA繊維の得られることを示している。

第4編は以上の乾式紡糸法によって得られたPVA繊維の強伸度曲線の形状と微細構造との関係を究明するために，繊維が結晶および非晶質の二相構造より成るという立場にたって，これら二相の性状を選択的に変化しうるような処理および環境条件下に強伸度曲線の系統的変化を検討したものである。

すなわち，非晶質相の性状を変化しうる処理として高熱延伸繊維を常温の水に浸漬して自由収縮下に乾燥したもの，アセタール化を行なったもの，あるいは硼酸処理によって非晶質相分子鎖間に架橋を施したものなど，いずれも強伸度曲線の一次降伏点までの形状が系統的に変化する。一方，非晶質相のみならず結晶相の性状をも変化しうる処理あるいは環境条件として，例えば熱延伸速度を変化したもの，熱収縮処

理を施したもの、あるいは結晶転移温度以上の高温で強伸度曲線を測定した場合など、結晶の配向度あるいは完全度に影響するような条件は一次降伏点以後の強伸度曲線にも系統的な変化を与えることを示し、結晶相の性状が一次降伏点以後の曲線形状に最も強く影響することを結論している。

第5編は主として染色二色性による非晶質相の分子鎖配向の解析を行なったもので、この手法は従来結晶性高分子の非晶鎖セグメントの配向評価には広く用いられているが、例えば伸張応力と二色性との時間的変化の同時測定を行なったのは著者の研究が最初と考えられる。

測定はコンゴレッドによって染色した PVA 未延伸フィルムおよび比較のためナイロン6フィルムを用い、伸張過程および一定伸張からの応力緩和過程における伸張応力、染色二色性および復屈折変化の同時測定を行ない、未延伸および低延伸 PVA フィルムは構造的に非晶質の連続相に微結晶が浮んだ非晶質網状組織が主体をなし、高延伸物になると結晶の連続相に非晶質相の浮んだ結晶網状組織に転ずること、すなわち前者は従来の fringed-micelle 模型で、後者は Hearle らのいう fringed-fibril 模型でよく説明されることを述べ、特に低温重合 PVA においてこの傾向の顕著なことを、また両者が耐水性の良否と十分な相関性をもつことを示している。

## 論文審査の結果の要旨

ポリビニルアルコール（以下 PVA と略記）繊維は従来その水溶液を芒硝など無機塩の飽和水溶液中に多数の細孔より射出、脱水凝固させて糸条を得るいわゆる湿式紡糸法によって主として短繊維の形状に製造されてきた。本研究は比較的高濃度の PVA 水溶液から連続長繊維を乾式紡糸法によって製造しようとする主として工業的目的のために実施された開発研究の結果を取りまとめたもので、5編より成っている。

乾式紡糸法で繊維を紡糸する場合、いわゆる可紡性に影響する因子は数多く存在する。例えば紡糸原液の高分子分子量、濃度、粘度、紡糸口金の温度、紡糸孔径、口金における孔分布密度、原液射出量、紡糸筒内の溶剤蒸発に対する雰囲気条件、形成糸条の巻取り速度などがあげられ、これらの因子は相互に関連し、可紡性の解析を複雑困難なものとしている。

著者は先ず第1編において曳糸部と乾燥部との分離した実験用乾式紡糸機を試作し、可紡性に影響する上述の諸因子をなるべく独立かつ広範囲に実験的ならびに理論的に検討し、また可紡性を表現する一実験量としてドラフト比を定義し、糸条の切断をとまなうことなく、このドラフト比を最大にする条件を求めている。

紡糸条件が紡出糸の構造および糸質に及ぼす影響についても詳細な実験的検討を行ない、射出原液の乾燥凝固を適当な条件にとり、紡出繊維の内外層の構造の差を少なくすることが糸質の向上に重要であり、初期乾燥の進みすぎによる表皮形成あるいは内部の乾燥の遅れすぎによる内外層の構造の差が糸質に悪影響を与え、これらの原糸構造は次段の熱延伸および熱処理工程に関連し最終繊維の性能に重大な影響を与えることを指摘している。

第2および3編は紡出原糸の一軸引張りによりいわゆる繊維構造を付与する延伸過程および延伸繊維の一軸配向微細構造の安定化を目的とする熱処理過程について実験的考察を行なったものである。

延伸過程は工業的には表面速度の相違する二対のローラ間に糸条を走行させ、空気加熱を併用した熱延伸が実施されているが、この工程中に繊維の受ける変形は基本的に一種の定張力クリープであることに注目し、種々の温度および張力下における各種原糸のクリープ挙動を観測し、一定引張応力下における延伸比（クリープひずみ）、延伸温度および延伸時間に関する三次元図を作成し、これにより温度勾配を有する実際のローラ延伸における糸条の延伸挙動を定量的に記述し、延伸繊維の構造と性能との関係を論じている。

さらに熱処理過程も工業的な連続操作の観点からは、これを定張力下および定長下の工程に分類することができるが、熱処理繊維の性能に処理温度および処理時間のみならず、特に比較的低い定張力熱処理の初期に現われる収縮現象が重要な影響を及ぼすことを指摘し、詳細な実験を行なっている。一例として230°Cにおいて20秒間に10倍程度の熱延伸を与えた糸条に、再び230°Cで5%程度の収縮を許す熱処理を施すと、破壊強度 11g/den., 破壊伸度 7%, 初期伸張弾性率 150g/den., 伸張の弾性回復度80%以上の優秀な PVA 繊維の得られることを示している。

第4および5編は以上の乾式紡糸法によって得られた PVA 繊維の定速伸張下の強伸度曲線の形状、あるいは定速伸張および定伸張下の応力緩和にともなう染色二色性および複屈折変化より、繊維が結晶および非晶質の二相構造より成るという立場にたって、構造と力学的性質との関連性を論じたものである。

強伸度曲線における第一次降伏点までの形状が非晶質相の性状に、それ以後の形状が結晶相の性状に強く依存すること、また高度延伸繊維は構造的に結晶の連続相に非晶質が浮んだ結晶網状組織であり、Hearle らのいう fringed-fibril 構造模型でよく説明しうることを結論している。

以上を要するに本論文は結晶性高分子の繊維構造発生についていくつかの新しい知見を得て学術的に寄与するのみならず、乾式紡糸法によって極めて優秀な PVA 連続長繊維を製造する技術を確立したもので、工業的に寄与するところ少なくなく、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。