

氏 名	三 好 明 み よし あきら
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 553 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 9 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	ポリビニルアルコール繊維の湿式紡糸と繊維構造に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 中 島 章 夫 教 授 辻 和 一 郎 教 授 小 野 木 重 治

論 文 内 容 の 要 旨

ポリビニルアルコール (以下 PVA と略称) は、湿式、乾式、ならびに半溶融紡糸法によって繊維化されるが、本論文は特に湿式紡糸に着目し、各種の溶媒-凝固剤の組合わせによる紡糸を相分離の問題として取扱い、紡糸時に発現する繊維の内部構造と以降の配向、結晶化との関連性、ならびに繊維性能について系統的に検討した結果をまとめたもので、4編10章から成りたっている。

第1章は PVA の湿式紡糸過程を PVA-溶媒-凝固剤からなる多成分系の相平衡の問題として取扱い、発現する二次構造との関連性を検討したものである。溶媒として水を用いる場合、凝固液としては芒硝水溶液 (G)、カセイソーダ水溶液 (C)、両者の混合水溶液 (G/C)、さらに紡糸液中にゲル化剤としてホウ酸を添加し、紡糸液を芒硝水溶液で凝固する系 (B) が選ばれ、溶媒としてジメチルスルホキシドを用いる場合には凝固液としてメタノール (M) が用いられた。以上の5つの系について相平衡図が求められ、3成分が均一溶液を形成する領域は M, C, G/C G, B の順に狭くなることが見出された。組成変化の経路を吐出流中の溶媒の紡糸浴への PVA 単位重量あたりの流出重量 (W_s) と、紡糸浴中の凝固剤の吐出流への浸入重量 (W_n) の比 W_s/W_n で与えると、 W_s/W_n はほぼ時間に無関係で、その平均値は C, M, G, B 系の順に大きくなり、G/C 系では芒硝とカセイソーダの混合率にはほぼ比例すること、また W_s/W_n は紡糸浴中の凝固剤濃度に依存しないことが明らかにされた。また、B 系を除いて、 W_s/W_n が小さいほど、得られる未延伸糸の初期弾性率ならびに $\tan \delta$ プロットにおける α 吸収の温度は低く、発現する二次構造は架橋密度が小さく、糸条の延伸性は大きい。B 系ではホウ酸架橋が伴われ、 W_s/W_n は大きいがこの架橋による立体障害のため PVA 分子鎖のからみ合いは少ない。この場合、ホウ酸を除去すると架橋密度が小さくなって高い延伸性が得られる。

第2章は紡糸繊維の半径方向における不均一構造を X 線小角散乱、位相差顕微鏡、剥皮浴法などを用い検討し、繊維の形成条件と繊維の結晶性、配向性、アクセシビリティ、微細構造との関連性を考察したものである。紡糸液と凝固浴の組成を変えることにより、急速に凝固した繊維、緩慢に凝固した繊維につい

て検討が行なわれ、紡糸糸条の形態および不均一構造が凝固剤の拡散速度と凝折力に依存することが明らかにされた。

第3章から第5章までは PVA の結晶化に関するものである。まず、第3章は異なった原料からつくられた PVA について、差動熱量計を用いて等温結晶化を検討したもので、PVA の結晶化速度は、水酸基の存在のため他のポリマーとくらべてかなり大きく、かつ結晶化温度が低いほど、また重合度が小さいほど大きい、分子構造依存性は小さいことが指摘された。温度を変えて PVA を多段熱処理すると、熱処理温度に対応する多重融解ピークが得られた。

第4章は PVA 繊維の結晶化、配向度に与える熱処理温度、熱処理時間、延伸率の効果を X 線回折法によって検討したもので、熱処理の結晶化におよぼす影響の中では温度の影響が支配的であり、時間の影響は比較的小さく、また高度に結晶化した繊維を得るには高延伸を行なう必要のあることが指摘された。

第5章は W_s/W_n の異なる湿式紡糸法で得られた PVA 糸条について熱処理による結晶化を検討したものである。著者はまず X 線による結晶化度の評価法について検討を加え、その結果、相対結晶化度測定法を用いて PVA の熱処理時の結晶化挙動を詳細に追跡し、 W_s/W_n が小さいほど糸条の結晶化が容易であるという結論を導いた。これは W_s/W_n が小さいほど非晶部の分子鎖セグメントの熱運動が拘束されないことによるものであると説明されている。

第6章から第8章までは W_s/W_n に対応する未延伸糸条の分子鎖のからみ合いと、延伸、熱処理に伴なう微細構造の変化ならびに物性変化を検討したものである。第6章では分子鎖のからみ合いの少ない糸条は、多い糸条とくらべて高度に延伸が可能で、高延伸により非晶相の配向が進むこと、また同一条件下で延伸した場合でも分子鎖のからみ合いの少ない糸条の微結晶の成長はより大きくかつ、微結晶内部の格子乱れがより小さく、繊維方向の微結晶間の非晶領域の大きさがより小さくなること、さらに、未延伸糸の構造因子は以降の配向ならびに結晶成長と密接な関連をもつことなどが指摘された。

第7章は W_s/W_n の異なる系から得られた PVA 糸条の動的粘弾性、その他の機械的性能と糸条の微細構造との関連を検討したもので、 W_s/W_n の小さい条件でつくられた糸条は分子鎖の配向を高度に進めることができ、したがって、高ヤング率、高強度、低伸度の繊維を形成しうること、 α 吸収は微細構造の相違を明瞭に反映すること、また結節強度は W_s/W_n の差に基づく非晶領域の構造に依存することなどが明らかにされた。

第8章は第6および7章の知見をもとにして、ハイモジュラス PVA 繊維 (HM ビニロン) の製造、構造、物性を論じたものである。ハイモジュラス繊維を得るには高度に延伸可能な紡糸糸条を得る紡糸技術と、高度に配向、結晶化させる熱延伸技術が要求されるわけで、著者は両者を勘案して試作繊維 HMA ならびに HMB を開発した。HMB は結晶化度が 0.7 に達し、パラクリスタル状の構造が推定され、その弾性率と強度は有機繊維中最も大きい値であり、かつ、乾熱、熱水に対して極めて高い安定性を示すものである。

第9章では繊維中のマイクロボイドを赤道線上の X 線小角散乱強度から、またマクロボイドを光透過度から評価し、生成するボイドは紡糸における脱溶媒速度に支配されることを明らかにした。

第10章は W_s/W_n を異にする条件でえられた PVA 繊維について熱延伸時における白化現象を前章で

用いた方法によって検討し、白化は主としてマクロボイドの生成に起因すること、白化点以上の延伸では強度および結晶配向度が低下することなどを指摘し、また熱延伸過程で発生する繊維方向に垂直に周期性をもつボイドについてもその発生機構について妥当と思われる解釈を与えている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、湿式紡糸法によって得られるポリビニルアルコール（以下 PVA と略称）繊維の特性が、基本的には PVA 溶液が紡糸浴中で固化する際の極めて短時間内に発生する内部構造によって決定されることに着目し、PVA の湿式紡糸を相分離の問題として取扱い、紡糸時の発生構造と以降の配向、結晶化、さらには繊維性能との関連性について検討したもので、得られた注目すべき成果は次のようにまとめられる。

1) 湿式紡糸法で得られる繊維の物性が基本的には高分子溶液が紡糸浴中で固化する際の相転移において発現する二次構造によって決定されとの考えのもとに、著者は PVA の湿式紡糸を PVA-溶媒-凝固剤からなる多成分系の相分離の問題として、平衡論および速度論の立場から、はじめて定量的に取扱った。

2) 各種の溶媒-凝固剤に関する実験から、吐出流中の溶媒の紡糸浴への流出量 W_s と吐出流への紡糸浴中の凝固剤の浸入量 W_n の比 W_s/W_n が小さいほど、得られる未延伸繊維の延伸性が大きいこと、ならびにこの未延伸繊維の形態および半径方向における不均一構造が凝固剤の拡散速度と凝析力に依存することを指摘した。

3) W_s/W_n の異なる湿式紡糸法で得られた PVA 繊維について熱処理による結晶化を検討し、 W_s/W_n が小さいほど繊維の結晶化が容易であることを見出した。

4) W_s/W_n の関数として未延伸繊維の分子鎖のからみ合いと、延伸、熱処理に伴う微細構造の変化ならびに物性の変化を検討し、未延伸繊維の構造要素と配向ならびに結晶成長との関連性について定量的な結論を導いた。

5) 以上の知見のもとに、著者はハイモジュラス PVA 繊維 (HM ビニロン) の製造に関する基礎的条件を確立し、ハイモジュラス PVA 繊維 HMA ならびに HMB の試作に成功した。HMB は有機繊維中最も高い強度と弾性率をもつもので、その結晶化度は 0.7 であり、また、熱水、乾熱に対して極めて高い安定性を示すものである。

6) 延伸過程における白化現象ならびに白化繊維の構造について詳細な検討を加えた。

以上を要するに、この論文はポリビニルアルコールの湿式紡糸の条件ならびに紡糸時に発現する繊維の内部構造と配向、結晶化との関連性について系統的に解明し、かつハイモジュラス PVA 繊維の開発に基礎的知見を提供したものであり、学術上はもとより工業上にも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。