

氏 名	寺 田 弘 司
	てら だ こう じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 603 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 5 月 23 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	アクリル繊維の構造形成に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教授 河合弘廸 教授 辻 和一郎 教授 桐 栄良三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はアクリル系合成繊維の主としてジメチルスルホキシド（以下 DMSO と略称）-水系湿式紡糸による繊維構造形成に関する研究結果を取りまとめたもので、全4章よりなっている。前半では繊維の湿式凝固過程を溶剤および沈澱剤の糸条外および糸条中への相互拡散現象として物質移動の立場から取扱い、沈澱生成構造との関連性を検討している。後半では種々の凝固条件のもとで得られた糸条の延伸および乾燥過程による構造変化、さらに形成された構造と繊維物性との関係を取扱っている。

第1章では凝固過程における糸条の体積収縮効果を考慮に入れ、糸条中での溶剤と沈澱剤との拡散係数を算出する方法を検討し、これらの計算式を用いDMSO-水系紡糸における溶剤および沈澱剤の拡散挙動の解析を行ない、拡散速度が速くなると粗なフィブリル・ボイド構造からなる見掛け比重の小さい沈澱構造が形成されること、凝固浴の溶剤組成が55%附近で最も緻密な構造が得られることなどを明らかにしている。さらにモデル実験の結果をもとに、凝固の進行とともに糸条半径および拡散係数が指数関数的に減少するモデルを設定し、電子計算機を用いて糸条中の溶剤濃度分布の状態を推定している。

また、凝固現象と拡散現象との関係について検討し、凝固部分と未凝固部分との境界面の移動速度から求めた拡散係数は拡散速度よりむしろ凝固速度をとらえていると見做す方が妥当であることを示している。

第2章では凝固糸条の延伸にともなう微細構造の変化と熱および物質移動について検討している。まず延伸過程における構造変化が凝固時に形成されたフィブリル網目構造を変形の基本単位として生じており、凝固糸条の沈澱構造によって延伸挙動がほぼ一義的に決まることを示している。すなわち、凝固糸条の表面積と延伸糸条のX線配向度との間に良好な相関性があり、表面積の大きい糸条程延伸後に到達する配向度は低く、このような関係が単にDMSO-水系の紡糸のみでなく、アクリル繊維の湿式紡糸においてかなり一般的に成立することを示している。

さらに、延伸過程における糸条中の熱と物質移動について調べ、繊維束および単繊維についての熱拡散率と溶剤の拡散係数を求めている。すなわち、繊維束の延伸においては熱移動の方が物質移動に比較して

速度が大きいことを指摘し、最後に上に得られた諸定数を用いて、電子計算機により延伸過程における繊維束中の伝熱および溶剤の濃度分布に関するシミュレーションを行っている。

第3章では延伸糸条の乾燥緻密化過程における微細構造の変化と水分移動の挙動を解析し、両者の間に密接な関係のあることを明らかにするとともに、緻密化の機構に対し一つの考え方を提出している。すなわち、湿式紡糸アクリル繊維の乾燥過程は単なる水分除去のみならず、構造の緻密化、均質化という意味でも重要な役割をもつことを、乾燥過程における繊維構造の変化とともに検討し、乾燥前の構造が乾燥過程の構造変化を支配することを明らかにしている。例えばこの過程においてもフィブリル・ボイド構造が重要な役割を果たしており、粗な構造を有するものは乾燥後失透構造となり易いのに対し、微細なフィブリル構造を有するものは低温においても容易に緻密均質化することを示している。

また、乾燥の進行に伴う結晶配向度あるいは結晶粒の成長挙動も両者の間に著しい相違のあることを指摘し、これらの結果から緻密化の機構として従来の Bell および Dumbleton による分子鎖のヘリカルコンフォメーション化による緻密化機構を否定し、脱水に伴う毛細管力による緻密化機構を提案している。さらにこの考え方に基いて乾燥時の水分移動の挙動を拡散方程式による方法と Krischer モデルによる方法によって解析し、著者の提案のより妥当であることを確めている。

第4章では形成された繊維構造、特にアクリル繊維の構造形成に際し重要な役割を果たしたフィブリル・ボイド構造と繊維物性との関係を検討している。まずマイクロボイドの性状を定量化するため、その大いさの分布を水銀ポロメトリー、X線小角散乱、表面積および比重測定などの方法で調べ、共重合体組成あるいは延伸条件によってその分布の変化を追求している。さらにアクリル繊維の複屈折と微細構造との関係を電子顕微鏡および偏光顕微鏡を用い詳細に観測し、フィブリル・ボイド構造に起因する形態複屈折効果が意外に大きく、固有複屈折は元来負値を与えるものであっても、形態複屈折の寄与の如何によっては繊維の複屈折は正、負いずれの値をもとりうることを明らかにしている。また凍結乾燥した凝固糸のスキン部は正、コア部は負の複屈折を示すことを見出し、スキン部では断面半径方向に、コア部では繊維軸方向に分子が配向していることを推定している。

論文審査の結果の要旨

本研究はアクリル系合成繊維の湿式紡糸法による構造形成を微細構造の変化ならびに物質移動という二つの面から統一的に解釈しようとしたもので、ジメチルスルホキシド-水系の湿式紡糸を研究の主対象としているが、ひろくアクリル系繊維の湿式紡糸過程に一般に成立するいくつかの基礎概念を見出しており、主たる研究成果は次の三点にあると考えられる。

1) 微細構造の変化に関しては、凝固時に形成される三次元的なフィブリル網目に着目し、これがアクリル繊維の構造形成において重要な単位となっているという新しい考え方に立って、凝固、延伸、および乾燥緻密化の三つの主要な製造過程における諸現象を統一的に説明している。すなわち、凝固時に形成されたフィブリル網目構造の性状によって延伸挙動がほぼ一義的に決ってしまうこと、また未乾燥糸条のフィブリル・ボイド構造そのものが糸条の乾燥過程における構造変化と緻密化の程度を決定することを多くの実験結果によって解明している。さらに従来 Bell と Dumbleton によって主張されて来た乾燥緻密化

の機構すなわち延伸によって伸びきった分子鎖が乾燥過程においてヘリックス構造をとろうとすることに緻密化の原因を求めようとした考え方が必しも妥当でなく、フィブリル・ボイド構造と密接に関連した脱水に伴う毛細管力の発現に緻密化の原動力を求めるべきことを提案し、この考え方を実験的に検証している。

2) 紡糸各工程における糸条中の物質移動挙動と形成される微細構造との関係を明らかにしている。すなわち、凝固過程において糸条中の溶剤あるいは沈澱剤の拡散速度が大きい場合、構造の粗な沈澱構造ができるが、一旦構造の緻密な糸条体が形成されると、その後の溶剤あるいは沈澱剤の拡散速度はおそくなる。また乾燥緻密化過程においても、構造の粗密と水分の移動速度との間に良好な相関性があるなど、形成された微細構造と物質移動速度との間に密接な関係のあることを明らかにしている。このようにアクリル繊維の湿式紡糸過程を通じて微細構造の形成と物質移動との関係を統一的にとらえた研究は、本研究が最初であると考えられる。

3) 湿式紡糸アクリル繊維の構造形成に際し、フィブリル・ボイド構造が主要な変形単位となっていることとも関連して、この構造と密接に関連した複屈折について検討し、従来不明確であったアクリル繊維の複屈折と分子配向、特に微細構造との関係を明らかにしている。すなわち、アクリル繊維は本来構成分子のニトリル基の強い極性に起因して負の固有複屈折をもつが、微細構造の如何によってはそのフィブリル・ボイド構造に原因する正の形態複屈折を与え、結果としてその複屈折挙動は非常に複雑となる可能性がある。このため形態複屈折を無視した従来の研究結果は不明確な点が多く、例えばアクリル系合成繊維の一種である Du Pont 社のオーロンは正の複屈折を示すと報告されている。これに対し著者は電子顕微鏡および油浸下での偏光顕微鏡を用い試料の微細構造、特にフィブリル・ボイド構造と繊維の複屈折との関係を詳細に観測し、この構造に起因する形態複屈折寄与の無視し得ないことを指摘し、形態複屈折と固有複屈折との寄与を同時に考慮することによってアクリル繊維の複屈折を統一的に説明しうることを明らかにしている。

以上要するに本論文はアクリル系合成繊維の湿式紡糸による構造形成を微細構造の変化および物質移動の両面から検討し、従来研究の対象として余り注目されなかった三次元フィブリル網目構造に着目し、アクリル繊維の湿式紡糸過程に成立するいくつかの基礎的概念を確立したもので、学術上のみならず工業的にも寄与するところ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。