

氏 名	おお 大 田 康 雄
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3822 号
学位授与の日付	平 成 17 年 1 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Structural Development and Related Mechanical Properties of Ultrahigh Strength Polyethylene Fiber during Gel-Spinning Process (ゲル紡糸法における超高強度ポリエチレン繊維の構造発現とその力学特性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 橋 本 竹 治 教 授 金 谷 利 治 教 授 渡 辺 宏

論 文 内 容 の 要 旨

超高分子量ポリエチレンの準希薄溶液を紡糸・延伸して高強度・高弾性率の繊維を得る紡糸方法は、いわゆる「ゲル紡糸法」として広く知られている。本研究は、ゲル紡糸法における紡糸条件と紡糸後に得られた未延伸繊維の微細組織、および未延伸繊維を延伸して最終的に得られた繊維の力学特性との関係を明らかにすることで、高強度・高弾性率の繊維が得られる過程での、モルフォロジーとその分子の変形機構についての詳しい知見を得ることを目的としている。本論文は以下の6章より構成されている。

第1章は序章であり、ゲル紡糸の過程での構造発現機構および、得られた繊維の力学特性に関して行われた過去の研究に関しての総括を行い、本論文の目的・意義について述べている。

第2章では、ゲル紡糸法における各種紡糸・延伸条件と得られた繊維の強度・弾性率との関係を検討し、高い紡糸速度ほど、紡糸で得られる未延伸繊維の延伸性が向上し、結果としてより高い強度・弾性率が得られることを明らかにしている。また、紡糸直後の未延伸繊維の高次組織を透過型顕微鏡を用いて観察することにより、高い紡糸速度で得られた未延伸繊維は、繊維の断面方向にシシカバ構造が比較的均一に分布する構造を有することを明らかにしている。一方、低い紡糸速度で得られた未延伸繊維は、繊維の内部と表層部で高次組織が著しく異なる、いわゆる「スキニコア構造」とよばれる不均一な構造を有することを見出した。結論として、未延伸繊維の微細構造の均一さが延伸性に大きく影響を与えると推定している。

第3章では、前章で延伸性に優れる事が見出された未延伸繊維を試料にして、それが熱延伸される過程での高次構造の変化を透過型電子顕微鏡を用いて観察している。その結果、紡糸後に得られる未延伸繊維を構成するシシカバ構造が、延伸とともにマイクロフィブリル状の微細構造に連続的に変化することを見出した。また、この観察を基にして、繊維の強度・弾性率が、シシカバ構造の形状と繊維の直径の変化により決定されるという、新規なモデルを提唱している。

第4章では、前章で見いだされたシシカバ構造からマイクロフィブリル構造への連続的な変化に関して、その過程での分子鎖自体の変形機構を明らかにする目的で、極く少量の分岐を導入した超高分子量ポリマーより得られた延伸繊維のクリープ特性を解析している。結果として、室温以上においては、(シシカバを形成している)結晶内部でも分子鎖間のすべりが容易に起こる事、そのすべり運動が極く少量の分岐により著しく抑制されることを明らかにした。さらに、このクリープ変形が抑制された機構として、極く少量の分岐が結晶 α 分散と類似のの通動を著しく抑制するためであるとする仮説を提案している。

第5章では、前章で仮説としたクリープにおける分子運動をより詳細に解析するために、前章と同じ試料を用いてその動的粘弾性特性を解析した。その結果、クリープ変形時の分子運動が結晶 α 分散、特に微結晶内部での分子鎖間の滑り運動(結晶 α_2 分散)と類似であることを明らかにし、また少量の分岐の導入によりこの結晶 α_2 分散に類似の分子運動が著しく抑制されることも明らかにしている。

最後に第6章では、クリープ現象およびそれに引き続くクリープ破断現象までの超高強度ポリエチレン繊維の微細構造の

変化を種々の手法で解析している。結果として、高度に配向結晶化した超高分子量ポリエチレン繊維のクリープ現象は、見かけ上大きな構造変化を伴わない粘性的な変形過程として進行すること、およびそのクリープ変形とともに若干の強度の低下が起こることを明らかにした。また、その強度の低下現象が繊維構造内部に存在していた分子末端や分岐部などの微小な欠陥が集合することにより引き起こされるという新規な仮説を提案している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、超高分子量ポリエチレンを原料にして高強度・高弾性率繊維を得る紡糸方法として広く知られている、いわゆる「ゲル紡糸法」において、その紡糸条件と紡糸後に得られた未延伸繊維の微細組織、および未延伸繊維を延伸して最終的に得られた繊維の力学特性との関係を明らかにしたものである。得られた主な成果は次の通りである。

1. 種々の紡糸条件で得られた未延伸繊維について、その延伸特性と透過型電子顕微鏡を用いて観察した微細構造との関係を対比し、いわゆる“シシカバブ構造”と呼ばれる微細組織が均一に分布している未延伸繊維は、不均一分布を有する未延伸繊維に比べて、良好な延伸性を示し、結果として極めて高い強度・弾性率を有する繊維が得られることを見出した。

2. さらに未延伸繊維を延伸する過程で、このシシカバブ構造の変化を透過型電子顕微鏡を用いて観察した結果、シシカバブ構造が最終の延伸繊維に見られる繊維軸方向に配向したマイクロフィブリル状の構造へと、連続的に変化することを見出した。この結果を基にして、繊維の強度・弾性率が、シシカバブ構造の形状と繊維の直径の変化により決定されるという、新規なモデルを提唱した。

3. 続いて、この延伸過程における分子運動を詳しく調べる目的で、短鎖分岐をごく少量含んだ高強度ポリエチレン繊維を作成し、そのクリープ特性の変化を調べた。その結果、ごく少量の分岐を導入すると、室温より高温でのクリープ変形が著しく制限されることを見出した。

4. 引き続き、同一のサンプルの動的粘弾性特性を解析したところ、ごく少量の分岐が結晶分散と推定される分子運動を著しく抑制することも見出した。以上より、クリープでの分子変形が、主に結晶内部で起こる分子鎖間の滑りに基づくものであること、また、その分子の滑りは、結晶内部に取り込まれた分岐により、著しく抑制されることを明らかにした。またこの結果は同様の分子運動が延伸過程でも起こっていることを示唆する結果である。

5. さらにクリープ変形の途中で生じる微細構造の変化についても詳細な解析を行い、一定のクリープ変形の後に生じる繊維の破壊、すなわちクリープ破断現象が起こる原因についての考察を行っている。

以上、本論文で得られた成果は、超高強度ポリエチレン繊維の極めて高い強度・弾性率が発現するメカニズムの解明に関して、学術的に寄与するのみならず、同繊維の欠点ともいえるべきクリープ、クリープ破断特性の改良に結びつける方法を見出した事において工学的な寄与も大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値があるものと認める。また、平成16年12月20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。