

氏 名	安 田 武 やす だ たけし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 674 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 3 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	ナイロン 6 およびポリエチレンテレフタレート繊維の熱固定に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 辻 和 一 郎 教 授 西 島 安 則 教 授 河 合 弘 勉

論 文 内 容 の 要 旨

繊維の熱固定は人造繊維特に合成繊維製品の形態を安定化し、風合、染色性その他の実用的性質を向上、均斉化するための重要工程である。合成繊維の熱処理による微細構造と性質の変化に関する研究は従来少なくないが、実際に工業的に行なわれる熱固定条件との関連において、熱固定による微細構造の変化と性質に及ぼす複雑な効果を関連付けて究明した研究は比較的少なく、未だこれらを総合した統一の見解を得るには至っていない。本論文はこのような事情にかんがみ、熱固定が実用的性質に及ぼす影響を研究して微細構造との関連を究明するとともに、工業的实施に対する技術的基礎を確立する目的をもって行なった研究結果をまとめたもので、序論および全 5 章から成っている。

序論においては従前の関連する研究を顧みて検討すべき問題点に言及し、本研究の意義と目的について述べ、併せて熱固定の意義が繊維の製造および織布工程などにおいて生成する残留応力の緩和ならびに高分子鎖相互のより安定な位置への再配置にあることを明確にしている。

第 1 章においては著者が試作した工業的熱固定装置の要点およびその性能について説明し、先ずナイロン 6 について主としてこの装置を使用して工業的な熱固定条件に近い範囲で温度、緊張、冷却などの条件を変化させて織物の残留収縮や物理的性質、染色性などに及ぼす効果を検討した結果を述べている。その結果残留収縮率の低下、防しわ性の向上は 160°C を変曲点として著しくなることを認め、また残留収縮が等しくても緊張度の大きい、従って熱固定温度の高いもののほど防しわ性が大きいことを認め、残留収縮の測定のみによって熱固定効果を判定することは適当でないことを示している。さらに熱固定温度が同じであっても、緊張の差違により防しわ性や染色性が変化すること、乾熱 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、湿熱 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ の熱固定温度域で織物の耐摩耗性が著しく向上することなどを認め、微細構造との関係を考察している。

第 2 章においてはナイロン 6 の熱固定による微細構造の変化を主として X 線的方法により追求した結果について述べている。X 線回折装置にとりつけた未熱処理試料を加熱すると、 120°C 付近で $A_1(200)$ 、 $A_2(002)$ の干渉の山が接近して面間隔 $4.3 \text{ \AA}$ 付近の一つの干渉になり、これは cylindrical hexagonal 構

造に相当する。200°C 付近まで昇温すると 180°C 付近で再び 2 個の干渉に分離し、この付近で微結晶の融解と再結晶を起すものと思われ、これを冷却すると二つの山は合一することなく室温に至る。種々の温度で熱処理した試料を加熱した場合の X 線干渉の変化から 160°C 以上で熱処理したものはほとんど cylindrical hexagonal 構造をとることなく、このことは熱固定効果が著しくなる温度が 160°C 以上であることと関係があるものと推定している。クリープ破壊の状態も 160°C を境として変化することを認めた。結晶化度と残留収縮は乾熱、湿熱いずれの場合も同一直線関係にあり、この直線を残留収縮 0 に外挿した結晶化度は約 0.5 となり、約 50% の非晶領域は残留収縮の原因とならないことが示された。また熱固定時の緊張条件が染色性に及ぼす影響について研究し、結晶化度にはほとんど変化が見られないにもかかわらず染色性が変化することを認め、染料が非晶領域の全部に侵入するのではないことを推定している。また無緊張に近い熱処理では非晶領域に繊維軸と平行な折りたたみ構造が生成し、過度の緊張の場合には非晶領域を貫通する分子鎖の一部が切断し、他の非晶鎖の配向が向上し、同時に染色性が向上することを推論している。

第 3 章はポリエチレンテレフタレート繊維の熱固定条件が物性に及ぼす影響に関する研究結果である。熱固定の最適温度は約 180°C で、それ以上では引張強度、耐摩耗性、ヤング率、防しわ性を低下することを認めた。染色性については初期染着量が熱固定温度 80~100°C で一度増大し、100~150°C で著しく減少して 170~180°C で最小となり、180°C 以上では急激に増大する一般的傾向を認めている。

第 4 章は主として X 線的方法によりポリエチレンテレフタレート繊維の熱固定による微細構造の変化を研究した結果を述べたものである。種々の条件で熱固定した繊維の X 線干渉から熱固定による結晶面間隔の減少、微結晶の成長、干渉点の半価幅の減少を認め、また X 線回折装置に加熱炉を設置し繊維を加熱しながら走査し、赤道線および子午線干渉強度が 140°C 付近から急激に増大し、240°C で最大となることを認めた。X 線法による結晶化度の測定方法を検討して熱固定温度による結晶化度の変化を求め、非晶領域量と温度の逆数との関係直線が約 205°C で屈曲し、これより高温では非晶領域の融解が始まることを推定している。さらに繊維を種々の緊張下で熱固定した試料およびこれを熱水処理した試料について残留伸長率、結晶化度、結晶配向、面間隔、複屈折などを測定し、残留伸長、結晶配向、面間隔、結晶粒子の大きさなどは緊張よりは熱固定温度により支配され、複屈折は熱固定温度とともに増大するが緊張によって著しく向上することを認めた。残留収縮と結晶化度の間に直線関係があり、また熱固定時の緊張を増大すると結晶化度は高くなるが残留収縮はほぼ一定であることを認め、残留収縮は非晶領域全体ではなく、その内特に秩序の低い領域における分子鎖員の熱運動によることを推定している。さらに熱固定による X 線小角散乱および動的弾性率、動的損失の変化について研究を行ない、染色性の変化と対比して考察を行っている。

第 5 章ではナイロン、ポリエチレンテレフタレート繊維について得られた以上の研究結果を包含して、熱固定による染色性の変化、特に、(1)乾熱 180°C までの熱固定による染色性の低下、(2)ポリエチレンテレフタレート繊維の乾熱 180°C 以上で見られる染色性の増大、(3)ナイロン 6 の蒸熱処理による染色性の向上などを微細構造の変化と関連させて考察している。ナイロン 6、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン繊維について熱固定した種々の結晶化度の試料を染色して結晶化度と染色性（染着量、染

料の拡散係数)との間に直線関係を認め、これを外挿すると結晶性を失なう結晶化度は 1.0 ではなく 0.6 ~0.7 程度であり、このことから繊維の重量のほぼ 30~40% の染料が侵入し得ない非晶領域(中間非晶領域)が存在し、染料は秩序の低い染色的非晶領域に入るものと推定している。この見解に立って上記熱固定による染色性の変化を考えると、(1)においては熱処理により結晶領域は中間非晶領域の分子鎖員を、中間非晶領域は染色的非晶領域の分子鎖員をくりこんで両者の拡大により染色的非晶領域が減少して染色性の低下が起り、(2)においては 180°C 以上の熱処理により結晶領域は中間非晶領域の分子鎖員をくりこんで拡大し、非晶領域では部分的融解が起り中間非晶領域が縮少、染色的非晶領域が拡大し、結局結晶化度と染色性がともに増大し、また(3)のナイロンの蒸熱処理においては水の存在が熱効果に相当する作用をして中間非晶領域の縮少傾向をもたらし、結晶化度と染色性を増大する。このような機構を考えると多くの研究結果を説明し得ることを述べている。さらにポリエチレンテレフタレート繊維の熱固定によるラテラルオーダーの変化、染色あるいは着色紡糸繊維の熱処理による結晶化度の変化の検討からもこの考えに矛盾しない結果を得ている。

論文審査の結果の要旨

繊維の熱固定は人造繊維特に合成繊維製品の形態を安定化し、風合、染色性その他の実用的性質を向上、均斉化するための重要な工程であるが、実際に行なわれる工業的熱固定条件との関連において、熱固定による繊維の微細構造の変化と性質に及ぼす複雑な効果を関連付けて究明した研究は比較的少なく、未だこれらを総合した統一の見解を得るには至っていない。著者はわが国における合成繊維工業の初期においてナイロン織物の熱固定の研究に着手し、工業的装置を開発し工業化に寄与したが、本論文は上のような事情にかんがみ、実際操業において経験される種々の問題点の認識の上に立って、熱固定が実用的性質に及ぼす影響と微細構造の変化との関連を究明するとともに、工業的实施に対する技術的基礎を確立する目的をもって行った研究結果をまとめたもので序論および全 5 章から成っている。その主な成果をまとめると次のとおりである。

1. ナイロン 6 について著者が試作した工業的装置を使用して、工業的条件に近い範囲で温度、緊張、冷却などの条件を変化して織物の残留収縮、物理的性質、染色性などに及ぼす熱固定の効果を検討し、残留収縮の減少、防しわ性の向上が 160°C 以上で著しくなり、また残留収縮が等しくても緊張度が大きい、従って熱固定温度が高い程防しわ性が大きく、残留収縮のみで熱固定効果は判定できないことを明らかにしている。さらに緊張の差違による防しわ性、染色性の変化や、乾熱 100~180°C 湿熱 100~120°C の熱固定温度域で織物の耐摩耗性が著しく向上することを認め、微細構造との関係を究明している。

2. ナイロン 6 の熱固定による微細構造の変化を主として X 線の方法により研究し、高温における X 線干渉図の変化から 160°C 以上で熱固定効果が著しくなることと対応する微細構造の変化を明らかにしている。結晶化度と残留収縮の間に直線関係が成立し、この直線を残留収縮 0 に外挿した結晶化度は約 0.5 となり、約 50% の非晶領域は残留収縮の原因とならないことを推定している。また熱固定時の緊張条件の差違により結晶化度がほぼ等しくても染色性を異にすることを認め、染料が非晶領域の全部に侵入するのではないことを推論した。

3. ポリエチレンテレフタレート繊維の熱固定条件が物性に及ぼす影響について研究を行ない、熱固定の最適温度は約 180°C で、それ以上では引張強度、ヤング率、防しわ性、耐摩耗性が低下することを認め、染色性については初期染着量が一般に熱固定温度 80~100°C で一度増大し、100~150°C で著しく減少して 170~180°C で最小となり、180°C 以上では急激に増大することを見出している。

4. 種々の条件で熱固定したポリエチレンテレフタレート繊維のX線干渉から熱固定による結晶面間隔、干渉点の半価幅の減少、微結晶の成長を認め、X線法による結晶化度の測定法を検討して熱固定温度による結晶化度の変化を求め、約 205°C より高温では非晶領域の融解が始まることを認め、また種々の条件で熱固定した試料についてX線干渉および複屈折の測定を行ない、残留伸長、結晶配向、面間隔、結晶粒子の大きさなどは緊張よりは熱固定温度に支配され、残留収縮と結晶化度の間に直線関係があり、結晶化度は緊張熱固定により増大するが残留収縮はほぼ一定で、残留収縮は非晶領域の内、特に秩序の低い領域と相関することを推定している。

5. ナイロン6、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン繊維について結晶化度を異にする熱固定試料を染色して結晶化度と染色性（染着量、染料の拡散係数）との間に直線関係を見出し、これを外挿すると染色性を失なう結晶化度は0.6~0.7となり、このことから繊維の重量の30~40%の染料が侵入し得ない非晶領域（中間非晶領域）が存在するものと推定している。この見地に立って、ポリエチレンテレフタレート繊維の染色性が乾熱 180°C までの熱固定により低下するのは、熱処理により結晶領域は中間非晶領域の分子鎖員を、中間非晶領域は染色的非晶領域の分子鎖員をくりこんで染色的非晶領域を減少することにより、またポリエチレンテレフタレート繊維の乾熱 180°C 以上で見られる染色性の増大は、結晶領域は中間非晶領域の分子鎖員をくりこんで拡大し、非晶領域では部分的融解が起って染色的非晶領域が拡大するためと推論し、またナイロンの蒸熱処理による染色性の向上その他多くの研究結果がこの見解に立って説明できることを明らかにしている。

以上を要するに本論文はナイロンおよびポリエチレンテレフタレート繊維の熱固定による性質と微細構造の変化を関連付けて究明し、有用な知見を得たもので、学術上、工業上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。