

氏 名	まさ い ゆき と 正 井 敬 人
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	博 甲 第 7 号
学位授与の日付	平成 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学科学研究科機能科学専攻
学位論文題目	添加剤によるポリプロピレン繊維の改質
審査委員	(主査) 教授 清 造 剛 教授 伊藤泰輔 教授 荒木長男 助教授 松本喜代一

論文内容の要旨

ポリプロピレンから溶融紡糸法によって繊維を製造する場合には、紡糸性、延伸性や繊維性能の向上のために、通常は樹脂を紡糸機や押出機中で熱分解することによって適当な分子量と分子量分布に調整する方法が工業的に採用されている。熱分解の方法としては、単なる加熱による方法以外に、ポリプロピレンの主鎖を積極的に切断する熱分解促進剤を添加する方法がある。熱分解促進剤を使用すると、比較的低温で紡糸が可能となるために、高温の使用による繊維の性能低下や、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの各種添加剤の熱劣化や揮発を防止できる利点がある。そこで工業的には、過酸化物を熱分解促進剤として使用し、これにラジカル捕捉剤としての安定剤を併用する方法が、実施されている。

本論文は、熱分解促進剤として新規に合成した各種の有機硫黄化合物を使用して、それらの熱分解促進効果と、それを用いて製造した繊維の構造と性質について検討したものであり、4章より構成されている。

第1章では、まず本論文の研究の背景として、ポリプロピレン繊維工業の動向および改質研究の推移と現状について概説し、さらに本論文の研究に関連した分野であるポリプロピレンの熱分解と紡糸およびポリプロピレンの構造と物性について、既往の研究の紹介を行っている。

第2章では、新規に合成したチオエーテル系、チオホスファイト系、およびチオホスフェート系の22種の有機硫黄化合物を熱分解促進剤として使用し、まずそれらの熱分解促進効果と、それに及ぼす添加剤の化学構造の影響を別に合成した有機スズ化合物など対比させて検討している。その結果、添加剤を使用するとより低温で熱分解が可能となり、同一温度では切断速度定数が10倍以上にも及ぶ熱分解促進作用が認められること、有機硫黄化合物の硫黄原子に対して電子供与性の置換基を有する化合物が熱分解を促進し、電子吸引性の置換基があると熱分解促進効果は低下または消滅すること、などを明らかにしている。そしてポリプロピレンの熱分解中に自身は分解を起こさいために、臭気や

着色を伴わない利点を有し、かつ熱分解促進効果も顕著である有効な数種の熱分解促進剤を見出している。さらに、これらの化合物をポリエチレンに添加しても分解を促進しないことから、分解機構としてポリプロピレンの第3級水素と硫黄原子との間に活性複合体が形成されることによって、第3級水素の引き抜きが起こると推定している。

第3章では、前章で有効であることが判明した4種の熱分解促進剤を用い、ポリプロピレンの分子量の異なるもの3種について、熔融紡糸および延伸を行い、紡出糸および延伸糸の性質に及ぼすポリマーの分子量、添加剤の種類と濃度、および紡糸温度の影響を検討し、その結果、固有粘度と密度、複屈折との関係は、同一ポリマーの場合には、添加剤の種類や紡糸温度に関係なくほぼ一本の線上にのり、同一紡糸温度の場合にもほぼ同様の関係が得られること、従って紡糸温度や添加剤の濃度の選択によって紡出糸の分子量の大巾な制御が可能であること、熱分解を促進させて分子量を低下させるほど延伸糸の強度と伸度が高くなること、また得られた延伸糸の分子量が同一の場合には原料のポリプロピレンの分子量が高いほうが強度と伸度が高くなることなどを明らかにしている。さらに本研究で合成した熱分解促進剤は、硫黄原子がペルオキシドの分解剤として働くために、ポリプロピレン繊維の耐紫外線性を向上させることを見出している。

第4章では、前章でより高分子量のポリマーから紡糸したほうが延伸糸の分子量が同一の場合には、強度と伸度が約20～30%高くなった原因を、種々の構造因子について測定を行って検討し、その結果、密度、複屈折、広角X線および偏光赤外二色性による配向度には、強伸度の差を説明できるほどの差異が認められなかったこと、より低分子量のポリマーからの延伸糸は小角X線散乱のピーク強度が顕著に高く、示差走査熱量分析曲線が多重融解ピークを示し、また多分散度も大きく、高分子量の長い分子がより多く存在すると推定されることから、延伸糸の分子量が同一の場合には、低分子量のポリマーからの延伸糸は、紡糸時に熱分解を受ける程度が低いために、からみ合った長い分子鎖が多く存在しており、それに起因して紡出糸や延伸糸の小角X線による微細構造の秩序性が高く、それが熱分析で多重融解ピークを発現する原因となっていると推定し、一方高分子量のポリマーを使用した場合には、紡糸時に熱分解をより強く受けて分子鎖のからみ合いがより切断され、そのために延伸性が向上して、より高強度より高伸度になったと結論づけた。

論文審査結果の要旨

本研究は、ポリプロピレン繊維の製造技術に関連した新規な熱分解促進剤の開発と、それによる繊維性能への影響に関して詳細にかつ精力的に実験を重ねたものである。本論文では、まず熱分解促進剤として従来知られていなかった新規に合成した有機硫黄化合物を用いて、熱分解促進効果と、促進剤の化学構造との関係を明らかにし、その結果熱分解促進作用が顕著に高く、またそれ自身は分解しないために臭気や着色を伴わない優れた熱分解促進剤を開発することに成功し、その分解機構について検討を加えている。次に、それらの熱分解促進剤を用いて熔融紡糸および延伸を行い、紡出糸と延伸糸の分子量と諸性質に及ぼすポリマーの分子量、促進剤の種類、濃度および紡糸温度の影響を詳細に検討してそれらの関係を明らかにし、原料のポリプロピレン樹脂の分子量が高いものを使用すると

延伸糸の分子量が同じでも強度と伸度が高くなるという重要な知見を見出した。そこで、この原因について、種々の構造因子を測定して検討を行い、その結果分子量の高い原料ポリマーを使用した場合には、紡糸時に熱分解をより強く受けるために分子鎖のからみ合いがより多く切断されて延伸性が向上し、強度も増大したと結論づけている。これらの得られた諸成果はポリプロピレン繊維製造技術の進歩に資するところ大である。さらにポリプロピレン繊維の製造条件と繊維性能との関係についての本研究で得られた種々の重要な知見とそれらの合理的な解釈は、他の合成繊維の製造技術に関しても極めて有益な示唆を与えるものである。

本研究に関する内容は、繊維に関する分野では世界的に知られている繊維学会誌に、いずれも申請者が筆頭著者として3編掲載されており、本学における博士の学位授与に関する内規の第10条関係の要件を満たしている。その他の本学が定めた学位申請条件も全て満たしている。

本論文の内容は、合成繊維の製造技術に直接関係した極めて実学的なものであるため、専攻分野としては工学と付記することが適切であると判断される。