

氏 名	ほ てん まさ のぶ 南 天 正 靖
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 42 号
学位授与の日付	平成 5 年 7 月 20 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	工芸科学研究科材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	アクリル繊維の染色性に関する研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 伊 藤 泰 輔 教 授 林 良 之 教 授 脇田登美司

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はアクリル繊維の非結晶領域に関する物性を染色物理化学の立場より明らかにすることを主題としたものであり、下記の緒論および7章にわたる170ページより構成される。

緒 論 アクリル繊維の染色性に関する本研究の課題

第1章 アクリル繊維の染色に関する諸問題

第2章 アクリル繊維に含まれる強酸性基の分散染料染色に及ぼす影響

第3章 アクリル繊維中の強酸性基に対するカチオン染料の特異な染着挙動について

第4章 アクリル繊維の染色性に及ぼす共重合成分アクリル酸メチルの影響について

第5章 アクリル繊維の染色性に対する種々の共重合成分の影響について

第6章 アクリル繊維の乾熱二次延伸における熱弾性的性質について

第7章 本研究のまとめ

アクリル繊維は溶液紡糸により生産されるが、各社における多様な溶剤と紡糸方式のために研究材料の生産背景がわかりにくく、共重合組成、紡糸・延伸・熱処理などの条件の明らかな試料を入手し難いことや、研究目的に合った試料を自在に作製できないことなどのために、従来染色性をはじめとするその基礎研究が一般研究者にとり疎遠になる傾向があった(第1章)。申請者は過去30年にわたり、企業においてアクリル繊維の染色について多くの研究経験とそれに基づく問題意識を持ち、これらを生かし、本研究ではキャラクターゼーションの明らかなアクリル繊維試料を一貫して用い、繊維の構造と染色の物性との関係づける研究を行った(緒論)。まず、アクリル繊維の染色において最も重要なカチオン染料に対する染着座席としてアクリル繊維に導入されている強酸性基は一般に中性塩型に処理されているが、これを酸型に変えた繊維が分散染料に対して染着量の変化および可視光吸収ピークの移動を伴う異常な染色挙動を示すことを見出した。この異常染色現象はイオンの関与する染色の非常に複雑な局面を示す一例であるが、上の原因を多くの実験結果に基づいて説明することに成功し、さらにこれを手掛かりとして、アクリル繊維の可染性強酸性基の安定化方法および異常抑制の染色処方の提案を行った(第2章)。また第2章と類似の異常染色挙動がカチオン染料を用いた場合にも同様に存在することを見出し、その機構を明らかにした(第3章)。第2章および第3章で得られた結果は、合成繊維中に本来または染色性改善の目的をもって導入される強酸性基の染色時の挙動について極めて有意義な知見を提供するものと考えられる。アクリル繊維には繊維の力学的性質および染色性を改善する目的で、主成分のアクリロニトリルに加えて種々の共重合成分が導入されている。第4章および第5章においては、共重合成分、企業工程としての湿熱処理および染色性の三者の関係を系統的に研究し、その結果を、共重合成分が凝集力の大きなアクリロニトリ

ル・シーケンス長を短くし、融点降下により湿熱処理において染料分子の拡散領域である非結晶領域の形成を助けるとの考えにしたがって説明した。ここでは温度の関数としての融体分率指数 $mf(T)$ を提案し、これを用いてアクリル酸メチルを共重合成分とするアクリル繊維（第4章）および酢酸ビニルまたはメタクリル酸メチルを共重合成分とするアクリル繊維（第5章）の分散染料およびカチオン染料による染色平衡挙動を説明することができた。さらに染料拡散係数の温度依存性を、共重合成分のガラス転移温度を下げる効果および WLF 式による整理により系統的に説明した。次にアクリル繊維の製造においては、バルキー糸製造の目的から乾熱二次延伸加工が行われる。申請者は、この工程がガラス転移温度以上での延伸において網目構造を破壊する限界以内で伸び変形させた場合、応力除去により変形が回復するアクリル繊維特有のゴム弾性的挙動の特徴を利用した工程であると考察した。この観点に立脚し、主に乾熱二次延伸倍率と繊維の収縮率、染色速度、熱水中応力-ひずみ曲線、Congo Red による染色2色性および音波弾性率との関係を測定することにより詳細な研究を行い、上の考察の妥当性を立証した。さらに、それらの結果に基づき、アクリル繊維のバルキー加工工程における乾熱二次延伸の条件設定のあり方に対する実用上重要な指標としてゴム状限界伸長率を提案し、その有効性を示した（第6章）。以上6章にわたる研究により、申請者は申請者の所属する企業において生産されたロダン塩水溶液を溶剤とする湿式紡糸により得られたアクリル繊維を用い、繊維の非結晶領域の物性に関し、物理化学プロセスとしての染色により、1) アクリル繊維に特有の強酸性基の特異な染色効果、2) 共重組成成および熱処理の繊維構造に及ぼす影響および3) 延伸および熱処理後の繊維の乾熱二次延伸に伴いアクリル繊維に発現するゴム弾性的性質を明らかにし、また得られた結果が企業における実用上の重要な指針となることを示した。

論文審査の結果の要旨

染色において染料イオン、染着座席イオン、助剤イオンなどイオンの関与する場合には、一般に染色の機構が複雑で、結果が染浴 pH はじめ多くの要因の影響を受けやすい。アクリル繊維の染着座席のスルホン酸基を酸型にした場合に分散およびカチオン染料染色において示される異常染色現象を追求した第2章および第3章は、当該繊維の染色にとり一見サイドワークにみえるが、内容的には充実しており、異常の原因を説明する機構も妥当である。第4章および第5章の説明において、融体分率指数 $mf(T)$ による解析は、溶融量を領域（染料の拡散する）として扱う点および定量的に見てやや無理があるが、図4-4の結果を巧みに説明できる点および申請者の独創的考察を評価できる。第6章においてはアクリル繊維の乾熱二次延伸加工に関する実験結果を“網目構造”やゴム状弾性限界の考え方により処理しており、いずれも長年アクリル繊維の研究に従事した申請者の到達した結論として評価できる。全章にわたり、得られた結論が実際上の利用に直結している点も本論文の特徴として指摘できる。

以上の内容を総合して、申請者の提出した論文は博士の学位に十分に値すると判定される。