

氏 名	ギョウ 牛 守 華
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 89 号
学位授与の日付	平成 7 年 3 月 24 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	ポリエチレンテレフタレート繊維のアルカリ、アミン分解に関する 研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 脇田登美司 教 授 福西興至 教 授 林 良之 教 授 梶原莞爾

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、ポリエステル (PET) 繊維のアルカリ、アミン分解における熱処理による基質の微細構造の影響およびアルカリ加水分解における第 4 級アンモニウム塩の促進効果とその作用機構を明らかにする目的で実施したもので、4 章より構成されている。

第 1 章は序論で PET 繊維のアルカリ、アミン分解の技術的背景および本研究の目的について述べている。

第 2 章では PET 繊維のアルカリ加水分解に関連して緊張および自由収縮熱処理した PET 繊維のアルカリ加水分解とアルカリ加水分解における第 4 級アンモニウム塩の作用機構について述べている。

PET 繊維のアルカリ加水分解は熱処理による繊維内部の微細構造に著しく影響されることを明らかにした。熱処理温度の上昇とともに結晶化度の増大することはよく知られている。緊張および無緊張熱処理いずれの場合においても、アルカリ加水分解による減量率は熱処理温度の上昇とともに 140°C 付近までは減少するが、それ以上の温度ではむしろ増大する。PET 繊維のアルカリ加水分解における熱処理温度依存性は、熱処理温度の異なる PET 繊維の分散染料による染着においても認められることで、160°C 付近で染着量が極小値となる。これらの現象は、当然熱処理による繊維内部の微細構造が寄与していると考えられる。また減量が進むほど分散染料による染着性が増大することから、PET 繊維にスキンーコア層が存在し、コア層が一層染着しやすいことを指摘した。このような内部微細構造の影響は、アルカリ加水分解による PET 繊維のエッチングばかりでなく、分散染料による拡散にも深く関係していると考えられる。

高速紡糸した部分延伸糸 POY は結晶配向が低く、熱処理においてレギュラー PET 繊維より高い収縮率を示す。収縮率の高い POY 繊維では、アルカリ加水分解性が著しく高い。また無緊張熱処理した PET 繊維および POY 繊維のアルカリ加水分解における熱処理温度依存性も、緊張熱処理の場合に似た傾向が認められ、140°C 付近で減量率が最も低くなった。レギュラー PET、POY 繊維ともにアルカリ加水分解によって繊維表面にクレータを生成するが、POY 繊維の場合は一層クレータの形成が顕著であった。

さらに PET 繊維のアルカリ加水分解においては、第 4 級アンモニウム塩カチオン界面活性剤は顕著な減量促進効果を示すが、アニオン、ノニオン、両性型界面活性剤および無機塩はほとんど効果がない。第 4 級アンモニウム塩の添加により PET 繊維の表面電位がマイナスからプラスに変化し、アルカリによる加水分解速度の向上に寄与していると考えられる。第 4 級アンモニウム塩の触媒効果はその分子構造と

濃度に依存する。第4級アンモニウム塩の添加濃度の増大に伴い、PET 繊維の加水分解速度が速くなり、減量率は著しく高くなるが、ある濃度以上になると減量率はほぼ平衡になった。この場合の最大減量率濃度は第4級アンモニウム塩の CMC に深く関係していることを見出した。また、第4級アンモニウム塩の触媒効果は熱処理による繊維の微細構造にも依存している。第4級アンモニウム塩を添加しない場合の PET 繊維のアルカリ加水分解による減量率は、熱処理温度に依存し 140°C 付近で最も低くなる U 字型曲線を示す。しかし PET 繊維のアルカリ加水分解は第4級アンモニウム塩の添加によって著しく促進されるが、低温側で熱処理した場合の減量率が一層大きくなり、アルカリ単独による加水分解の場合の U 字型曲線は認められなかった。したがって結晶化度の低い PET 繊維のアルカリ加水分解は第4級アンモニウム塩により一層非結晶領域で速く促進されると考えられる。

第3章では熱処理温度の異なる PET 繊維のアミン分解について述べている。

ヒドラジンは苛性ソーダと違って、PET 繊維の内部に浸透、膨潤すると同時にエステル結合を切断し、ヒドラジド末端基を生成する。PET 繊維のアルカリ加水分解と同様に、ヒドラジン分解も熱処理温度に依存し、140°C 付近で熱処理した場合は最も分解しにくい。ヒドラジン分解により PET 繊維にヒドラジド末端基が生成し、酸性染料の染着座席となるために、酸性染料による染着性が增大するが、ヒドラジン分解による繊維の非結晶部分の減少は逆に分散染料の染着性を著しく低下した。ヒドラジン分解は主に繊維の非結晶領域で進み、ヒドラジン分解によって PET 繊維の結晶化度の増大と同時に、溶媒結晶化による結晶粒子の成長も観察された。ヒドラジン分解は繊維の表面だけでなく繊維内部までに浸透して、膨潤することにより繊維表面にクラックが生成し、繊維強度が低下する主な原因と考えられる。一方、部分延伸糸 POY 繊維は PET 繊維より低い結晶配向および弛緩した非結晶構造を有しているため、ヒドラジンによる分解速度が大きい。緊張熱処理した POY 繊維のヒドラジン分解における熱処理温度依存性は、アルカリ加水分解と同様に、120~140°C 付近で熱処理した POY 繊維は最も加アミン分解を受けにくいことが認められた。

第4章は総括で、本研究の結果の取りまとめおよび今後の課題と研究展開について述べている。

論文審査の結果の要旨

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維のアルカリ減量加工は工業的にも定着しており、主として技術的な観点から検討が加えられ今日に至っているが、その基礎研究はほとんど行われていないのが実状である。最近新合繊の開発によって加工技術が一層複雑になり、繊維微細構造および加工剤の観点からの基礎的な研究の発展が望まれている。本研究は PET 繊維の熱処理に伴う微細構造変化の立場からアルカリ加水分解について検討したもので、従来の PET 繊維と高速紡糸した部分延伸糸 (POY) 繊維を緊張および無緊張状態で 100~220°C に温度を変えて熱処理し、アルカリ加水分解およびヒドラジン分解を行った結果について報告している。

POY 繊維はレギュラー PET 繊維に比べて熱処理による収縮がきわめて大きく、アルカリによる減量率も大きい。いずれの繊維も熱処理温度によって減量率が大きく変化する。熱処理温度が 140~160°C で最小となり、それより低温側および高温側では重量減少率が増大した。またアルカリ減量した繊維は熱処理だけの繊維に比べて染着量が若干大きくなることからスキン-コア相の存在を仮定している。

このような熱処理 PET 繊維のヒドラジン処理においても熱処理温度による熱履歴の影響が著しく現れ、ピリング防止等の効果も含めて技術的な応用可能性が考えられる。アルカリ減量加工の場合と同様に繊維の熱履歴がきわめて重要であることを指摘しており、工業的にも有用な知見を得ている。

さらに PET 繊維のアルカリ加水分解に関連して、第4級アンモニウム塩の添加によって加水分解が著しく促進されるが、この場合は熱処理温度の上昇とともに減量率が減少した。熱処理温度が高くなるとともに結晶化度が増大するので、第4級アンモニウム塩を添加した場合は、結晶化度の増大とともに減量率

が減少する。また界面活性剤として第4級アンモニウム塩の添加によって電位の測定から、繊維の表面電位がマイナスからプラスに転換し、水酸イオンが繊維表面で濃縮されることを説明している。

本研究ではPET繊維のアルカリ減量加工に関連して、第4級アンモニウム塩の選択と繊維の熱履歴に基づく微細構造が重要な因子となることを指摘しており、これに対する1つの理論的な説明を与えている。このようにPET繊維の内部構造および第4級アンモニウム塩の効果はアルカリ加水分解の技術的な管理に対して非常に有用な知見を与えるものと考えられる。本論文の作成に当たって発表された論文リストは次の通りである。

論文リスト

1. 牛 守華, 脇田登美司, 高岸 徹, ポリエステル繊維のヒドラジン処理におけるヒートセット温度依存性, *繊維学誌*, **48**, 207(1992)。
2. Shouhua Niu, Tomiji Wakida, and Mitsuo Ueda, Effect of Heat-setting Temperature on the Hydrazine Treatment of Poly (ethylene Terephthalate) Partially Oriented Yarn, *Textile Res. J.*, **62**, 575 (1992).
3. Shouhua Niu and Tomiji Wakida, Effect of Heat Setting Temperature on the Alkali Hydrolysis of Poly (ethylene Terephthalate) Fibers, *Textile Res. J.*, **63**, 346 (1993).
4. Shouhua Niu, Tomiji Wakida, Mitsuo Ueda, Shinji Ogasawara, and Hiroshi Fujimatsu, Dependence of Alkali Hydrolysis of Poly (ethylene Terephthalate) Fibers on Temperature of Heat Setting in the Unstressed State, *Sen'i Gakkaishi*, **49**, 594 (1993).
5. Shouhua Niu, Tomiji Wakida, Shinji Ogasawara, Hitoshi Fujimatsu, and Shoji Takekoshi, Comparison of Alkali Hydrolyses of Poly (ethylene Terephthalate) Fibers in the Presence and Absence of Quaternary Ammonium Compound, *Textile Res. J.*, be accepted for publication.
6. Shouhua Niu, Tomiji Wakida, Shinji Ogasawara, and Hitoshi Fujimatsu, Effect of Quaternary Ammonium Compounds on Alkaline Hydrolysis of Poly (ethylene Terephthalate) Fibers, *Textile Res. J.*, to be submitted for publication.