

氏 名	おお っ たま こ 大 津 玉 子
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 115 号
学位授与の日付	平成 8 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	工芸科学研究科材料科学専攻
学位論文題目	Studies on Amorphous Structure of Poly (Ethylene Terephthalate) and Dispersion State of Dyes
審 査 委 員	(主査) 教 授 福 西 興 至 教 授 林 良 之 教 授 山 中 寛 城 教 授 梶 原 莞 爾 大阪府立大学 高 岸 徹 教

論 文 内 容 の 要 旨

これまでに高分子中の染料の光退色に関して多くの研究が行われてきたが、そのほとんどが染料分子の光化学の観点から検討されている。本研究では高分子の微細構造に起因する染料の吸着状態が、高分子中の染料の光退色に深く関わる可能性に着目して、ポリエチレンテレフタレート (PET) の非晶構造と PET 中のカチオン染料 (クリスタルバイオレット=CV) の吸着状態および光退色挙動の関係を明らかにしている。

本論文は緒論、本文 3 章および結論から構成されている。

第 1 章では、乾熱および湿熱処理した PET の微細構造変化を検討するために、PET の分子運動に対する低分子の水と染料の影響を、動的粘弾性測定と熱分析により検討している。さらに、乾熱および湿熱処理した PET を特徴づける種々のパラメーターから、熱処理温度の上昇とともに PET の結晶化度が高くなり結晶化が進行することを見だし、一方、非晶密度 (非晶相の密度: ρ_a) は減少し、非晶構造が粗となることを報告している。

また、水分子の可塑化効果の結果として、PET の結晶化において水分子が構造変化を増進させたことを明らかにしている。同時に、熱処理に伴う結晶化の進行とともに非晶構造が変化することを非晶密度の観点からも考察し、熱処理温度の上昇に伴う PET の非晶分子がゴーシュ型からトランス型へのコンホメーションの変化を起こし、その結果、PET の自由体積容量は増加し、増大した自由体積は非晶密度 1.31 gcm^{-3} 付近でマイクロボイドに変化する事を報告している。非晶構造変化の機構から非晶構造を 3 つの領域、region 1 ($\rho_a > 1.35 \text{ gcm}^{-3}$)、region 2 ($1.35 \text{ gcm}^{-3} > \rho_a > 1.31 \text{ gcm}^{-3}$)、region 3 ($\rho_a < 1.31 \text{ gcm}^{-3}$) に分類される。

以上、乾熱、湿熱両処理による PET の非晶構造変化を定性的 (非晶密度)、定量的 (非晶容量) に説明し、更に結晶化における水分子の役割を明らかにしている。

第 2 章では、乾熱および湿熱処理した PET の染料吸着特性と PET 中の染料の分散状態を非晶構造との関係から検討している。分散染料とカチオン染料 (CV) の分散状態を β 分散の緩和強度により得られる単位断面積当たりのセグメント数および染料と高分子間の相互作用パラメーターという観点から検討し、その結果、染料分子は染料濃度の増加に伴って集合体として存在すること、特に CV では低濃度でも集合体として存在し、分散染料ではかなりの高濃度においても単量体として存在することを明らかにしている。

染着量と染料の分散状態は熱処理に伴う PET の非晶構造変化とともに変化し、染着量は非晶容量の総

量すなわち自由体積とミクロボイドの容量によって支配され、染料のほとんどは結晶ラメラ間の粗の非晶領域に吸着し、染色量の増加とともに集合体を形成することを明らかにしている。特に、湿熱処理の場合には、130℃付近（結晶化度0.48）を境にしてこれより高温になると、非晶領域の自由体積容量が急激に増大してPET中で染料は単量体および集合体として共存することを示し、この集合体の存在が染料の退色挙動に影響を与えることを示唆している。

第3章では、ナイロンおよびPET中におけるCVの光退色挙動に及ぼす温度と湿度の効果を分解生成物、光退色速度の観点から検討し、さらに、高分子中での染料の光退色挙動と染料の分散状態の関係をモデル式を用いて理論的に考察している。高分子中でのCVの光退色を染料に対する光化学的反応座席の分布（量子収率の分布）と退色における2分子反応機構（D-D機構）の二つのモデルに基づいて説明している。ここでは、高分子中での染料の光退色挙動は染料分子の光化学反応に加えて、高分子構造と染料の高分子中での分散状態を考慮して検討しなければならないことを述べ、第1章、第2章の結論と関連づけて論議している。

論文審査の結果の要旨

本研究は高分子中の染料の退色挙動を高分子の微細構造の変化に起因する染料の分散状態の観点から詳細に検討している。染色物の染料の退色を従来からの染料分子の光化学的な観点からではなく、高分子の物性変化に由来する観点からの問題解決へのアプローチを行っている。各テーマの選択、実験方法、結果の整理、結論などは適切に行われている。

論文原稿は緒論、本文3章、結論より成っている。第一章を3節に分けてポリエチレンテレフタレート（PET）の形態変化について記述、第2章では染料の分散状態に及ぼす高分子構造の影響を2節に分けて記述し、さらに第3章では高分子中での染料の光退色挙動について2節に分けて論じている。これらの章立は内容理解に適切である。

この論文で得られた結果は、複雑な構造を有する新合繊の染色性や光退色の解釈に適用できると同時に、目的に適した微細構造を有する高分子を製造するためには、熱処理条件をコントロールすることが重要であることを示唆しており、工業的にも応用できるものと考えられる。

なお、これらの研究内容は学術雑誌に既に6報（繊維学会誌4報、Polymer 1報、Tex. Res. J., 1報）の論文として発表し、1報が投稿中（Polymer）である。いずれも申請者が筆頭著者となっている。