

氏 名	寺 田 堂 彦
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 3 8 6 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規程第 3 条第 3 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 先端ファイブ科学専攻
学 位 論 文 題 目	超臨界二酸化炭素流体場を経たポリエチレンテレフタレート 繊維の分子鎖凝集構造と材料物性に関する研究 (主査)
審 査 委 員	教授 岩本正治 教授 石原英昭 教授 浦川 宏 助教授 河原 豊

論文内容の要旨

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維は優れた物理・化学的特徴を有するために、今後も衣料分野において主流をなすと期待される。このような繊維を一般衣料に展開する上で染色は必須であるが、これまでの水を媒体とする染色は環境面からの問題が指摘されている。そこで、水に替えて超臨界二酸化炭素流体を媒体として利用することが試みられているが、このような染色環境場の変化が被染物の構造に及ぼす影響は検討すべき必須事項でありながら十分になされていない。また、染色分野だけでなく高分子の成形加工分野においても超臨界二酸化炭素が利用されており、この環境下における PET の高次構造変化を明らかにすることは高分子工学上きわめて重要である。本論文では、一軸配向構造の異なる PET 繊維について超臨界二酸化炭素流体場がその分子鎖凝集構造と材料特性に及ぼす影響について検討している。本論文は、以下に述べる 6 章から構成されている。

第 1 章は、本論文の研究背景と研究目的を述べている。第 2 章は、新たな局所構造解析として顕微レーザーラマンを用いる方法を提案し、PET 繊維の局所的な分子配向および局所的な密度の評価を行い、その測定方法の信頼性について従来法との比較を行い、本方法の優秀性、利便性を明らかにしている。第 3 章は、長さ方向に局所的に太さムラを有する高級衣料用 PET 繊維の主流をなす新合繊に対して、超臨界二酸化炭素流体処理 (SFT) を施し、局所的な分子鎖の配向状態や凝集性の変化が前章で提案した顕微レーザーラマン法によって解析・評価可能であることを明らかにした上で、超臨界二酸化炭素環境下で生じる特異的な分子鎖の凝集構造の変化について指摘している。また、SFT 後に観測される PET オリゴマーの溶出現象に着目し、単純な熱セットによる前処理では SFT によるオリゴマーの溶出と誘発される繊維の収縮を抑制出来ないことや、オリゴマーの移動によって繊維構造は変化するが、積層ラメラ間のタイ分子の密度は維持されていることを推定している。第 4 章は、一軸配向構造の異なる種々の繊維に対して超臨界二酸化炭素流体を用いる処理を行い、オリゴマーの溶出や繊維の収縮と一軸配向構造との関連について検討している。超臨界二酸化炭素の可塑効果によって非晶分子鎖の運動性が高められ、分子鎖の配向緩和とオリゴマーの溶出が誘発されるためラメラの積層からなる完全配向糸では力学的性質の変化が大きく、フィブリル構造の発達した高速紡糸糸では繊維の収縮や力学的特性の変化は小さく、

オリゴマーの溶出も認められず、SFT に対して安定な構造であることを明らかにしている。一方、SFT 後の繊維の非晶領域に形成される凝集構造について粘弾性測定から検討を行い、その構造が SFT において特徴的な構造であることを明らかにしている。第 5 章は、熱的、動粘弾性の構造解析を中心に、SFT によって繊維の非晶領域内で生じる特徴的な凝集構造の形成について探査し、凝集領域は処理時間、処理温度とともに成長するが、室温では熱力学的に不安定なため、加熱によって融解再組織化を繰り返し、非晶分子鎖の運動を拘束する働きをなすことを述べている。第 6 章では、超臨界二酸化炭素流体が PET の非晶領域に侵入したときに生じる高次構造変化について総括を行うとともに、今後の研究課題と提案を述べている。

論文審査の結果の要旨

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維は優れた物理・化学的特徴を有するために、今後も様々な工業分野において利用されると期待される。一方、超臨界二酸化炭素流体の高分子加工分野への応用・展開は活発であり、超臨界二酸化炭素流体の可塑効果が PET の高次構造に及ぼす影響を明らかにすることは高分子工学上きわめて重要である。本論文では、一軸配向構造の異なる PET 繊維について超臨界二酸化炭素流体場がその分子鎖凝集構造と材料特性に及ぼす影響について検討している。

第 1 章では、本論文の研究背景と研究目的を述べている。第 2 章では、新たな局所構造解析として顕微レーザーラマンを用いる方法を提案し、PET 繊維の局所的な分子配向および局所的な密度の評価を行い、その測定方法の信頼性について従来法との比較を行い、本方法の優秀性、利便性を明らかにした。第 3 章では、長さ方向に局所的に太さムラを有する高級衣料用 PET 繊維の主流をなす新合繊に対して、超臨界二酸化炭素流体処理 (SFT) を施し、局所的な分子鎖の配向状態や凝集性の変化が前章で提案した顕微レーザーラマン法によって解析・評価可能であることを明らかにした上で、超臨界二酸化炭素環境下で生じる特異的な分子鎖の凝集構造の変化について指摘している。また、SFT 後に観測される PET オリゴマーの溶出現象に着目し、単純な熱セットによる前処理では SFT によるオリゴマーの溶出と誘発される繊維の収縮を抑制出来ないことや、オリゴマーの移動によって繊維構造は変化するが、積層ラメラ間のタイ分子の密度は維持されていることを推定した。第 4 章では、一軸配向構造の異なる種々の繊維に対して超臨界二酸化炭素流体を用いる処理を行い、オリゴマーの溶出や繊維の収縮と一軸配向構造との関連について検討している。特に、SFT 後の繊維の非晶領域に形成される凝集構造について粘弾性測定から検討を行い、その構造が SFT において特徴的な構造であることを明らかにした。第 5 章では、熱的、動粘弾性の構造解析を中心に、SFT によって繊維の非晶領域内で生じる特徴的な凝集構造の形成について探査し、凝集構造の発達過程や安定性について明らかにし、非晶分子鎖の運動を拘束する働きをなすことを述べている。第 6 章では、超臨界二酸化炭素流体が PET の非晶領域に侵入したときに生じる高次構造変化について総括を行うとともに、今後の研究課題と提案を述べている。

本論文で得られた知見は、今後ますますの発展が期待される超臨界二酸化炭素を用いる高分子成形加工学の分野において、きわめて有益な指針を与える研究成果であり、高く評価できる。

なお、本論文の内容は主に下記の 3 篇の論文を基に構成されたものである。3 篇とも申請者が筆頭著者となっている。

【本学位論文の基礎となった学術論文】

1. 寺田堂彦, 河原 豊, 岩本正治, 鞠谷雄士, 顕微レーザーラマン分光分析法による PET 繊維の構造解析, 繊維学会誌, 58 巻, 9 号, 342 頁～345 頁, 2002.
2. 寺田堂彦, 河原 豊, 岩本正治, 超臨界二酸化炭素流体処理によるポリエステル新合繊の構造変化, 繊維学会誌, 第 59 巻, 10 号, 385 頁～391 頁, 2003.
3. 寺田堂彦, 河原 豊, 岩本正治, 鞠谷雄士, 超臨界二酸化炭素流体処理によるポリエステル繊維の構造変化, 繊維学会誌, 第 60 巻, 12 号, 357 頁～364 頁, 2004.

【主な学会発表】

1. 寺田堂彦, 河原 豊, 超臨界二酸化炭素流体処理によるポリエステル新合繊の構造変化, 繊維学会年次大会, 57 巻 93 頁, 東京 2002 年 5 月.
2. 寺田堂彦, 河原 豊, 鞠谷雄士, 超臨界二酸化炭素流体処理によるポリエステル繊維の構造変化, 繊維学会年次大会, 58 巻 116 頁, 京都 2003 年 6 月.
3. Douhiko TERADA, Yutaka KAWAHARA, and Takeshi KIKUTANI, Structural Modification of Polyester Fiber in Supercritical Carbon Dioxide, Korea-Japan Joint Symposium on Polymers Young Scientist Exchange, p.26, POSTECH, Korea Aug 2004.
4. Douhiko TERADA, Yutaka KAWAHARA, and Takeshi KIKUTANI, Structural Modification of Polyester Fiber in Supercritical Carbon Dioxide, Polymer Processing Society Asia/Australia Meeting, p.64, Gyeongju, Korea Aug 2004.
5. Douhiko TERADA, Yutaka KAWAHARA, and Takeshi KIKUTANI, Structural Modification of Polyester Fiber in Supercritical Carbon Dioxide, KAIST-TIT Young Scientist Exchange Program, p.12, KAIST, Korea Sept 2004.