

氏 名	佐 野 嘉 行
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 乙 第 55 号
学位授与の日付	平成 9 年 7 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	Antistatic Modification of Synthetic Fibers with Polymeric Modifiers Having Ionic Components (イオン性成分を含む高分子改質剤を用いた合成繊維の制電的改質)
審 査 委 員	(主査) 教 授 木 村 良 晴 教 授 松 尾 達 樹 教 授 功 刀 滋

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、合成繊維に対する新しい帯電防止改質剤の開発研究をまとめたものである。合成繊維に永久的帯電防止性を付与するには、親水性の改質成分をナイロンやポリエステルに混合紡糸する方法が有効である。しかしながら、改質成分はその親水性ゆえに洗濯や染色中に繊維から脱落しやすく、目的とする性能はほとんど得られていなかった。申請者は、帯電防止改質剤のスクリーニングテストを行い、帯電防止剤は次の 3 成分を有することが必要であると考え、帯電防止改質剤の分子設計上の指針とした。

- 1) ポリアミドやポリエステルと相溶性があつて耐熱性を有するアンカー成分
- 2) ポリオキシエチレン鎖などのように水分に対して強い親和力がある親水性成分
- 3) 電荷移動担体としてのイオン構造成分

そして、各種のイオン性成分を有する吸湿性の高分子改質剤を合成し、その高い帯電防止性と耐洗濯性を確認すると共に、実用化の可能な混合繊維の開発に成功した。本論文はその研究経過と内容をまとめたものであり、次の 7 章よりなる。

第 1 章は、合成繊維の帯電防止に関するこれまでの研究の展開について述べ、著者が系統的に続けてきた本研究の位置づけを行った。

第 2 章は、分子量が異なるポリエチレンイミンをアセチル化した分岐アセチル化ポリエチレンイミン、オキサゾリンを開環重合して得られた線状のアセチル化ポリエチレンイミンを用いて、ナイロン 6 と混合紡糸し、それらの帯電防止性、染色性、耐洗濯性、機械的性質およびアンカー成分としてのアセチル化ポリエチレンイミンの適否ならびに吸湿性のポリマーが合成繊維に与える影響について検討した。

第 3 章は、ラウリル酸、アミノエチルアミノエタノール、エチレンオキシド、モノクロル酢酸ナトリウムから、1 ポット方式 4 段階反応で両性イオン化したラウリルイミダゾリン-エチレンオキシド付加物を合成した。そして、ナイロン 6 と混合紡糸して繊維の帯電防止性を検討し、優れた効果を確認した。この改質剤にはアンカー成分として長鎖のアルキル基、イオン性成分としてアンモニウムカルボキシレート型の両性イオン、吸湿性成分としてポリオキシエチレン鎖を有する。

第 4 章は、ステアリルアミンのエチレンオキシド付加物にクロロメタンスルホン酸ナトリウムを反応させて、両性イオン構造をもつスルフォベタイン (S-ベタイン) を合成した。この改質剤は耐熱性に優れ、ナイロンだけでなくポリエステルとの混合紡糸も可能であった。そして混合繊維の帯電防止性が、染色や繰り返し洗濯後も保たれていることを認めた。それに対して、ステアリルアミンのエチレンオキシド付加物とモノクロル酢酸ナトリウムとから得られるカルボキシベタイン (C-ベタイン) は S-ベタインに比

べて耐熱性が悪く、ナイロン6との混合紡糸のみが可能であった。さらに、テレフタル酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、エチレングリコールから得られるポリエステルオリゴマーにポリエチレングリコールとS-ベタインまたはC-ベタインとを混合・共重合させて双性イオン単位を含むコポリマーを合成した。これを改質剤としてポリエステルと混合紡糸し、混合繊維が良好な帯電防止性と耐洗濯性を示すことを見出した。この結果より、共重合型改質剤ではポリマー鎖がアイカー成分として働き、吸湿、イオン成分の脱落を効果的に抑制することを確認した。

第5章は、C-ベタイン、S-ベタイン、アンモニウム塩の単位を導入した3種のポリ(エステル-エーテル)ブロック共重合体を合成し、ポリエステルと混合紡糸した。このブロック共重合体自身の表面抵抗値は20℃、65%RHで 10^8-9 Ωの範囲にあって天然繊維と同程度の値を示した。また、これを10-15wt%混合したポリエステル繊維の表面抵抗値は 10^{13} Ωを示したが、改質剤の混合比を増加することにより、更に良好な結果を示すことを明らかにした。C-ベタイン、アンモニウム型の共重合体も同様の傾向を示したが、これらの結果は染色や繰り返し洗濯によって吸湿、イオン成分が繊維から脱落しないためであると推定した。

第6章は、ポリオキシエチレン、カプロラクタム、アミノカプロン酸、ビスアミノプロピルピペラジンおよびアジピン酸とを反応させて3級アミン単位を有するポリ(アミド-エーテル)共重合体を合成した。この共重合体をポリエステルと混合紡糸し、延伸工程中に3級アミノ基のイオン化(特に、C-ベタイン化)を行うと共に、ジエポキシ化ポリオキシエチレンと反応させて架橋処理した。このようにして得られたポリエステル繊維の染色、繰り返し洗濯後の半減期は20℃、40%RHで5 secとなり、この種の帯電防止性繊維で最も優れた性能が発揮されることを見出した。そして、この加工方法をスピンフィニッシュ法と名付けた。

第7章は、スルホイソフタル酸単位を共縮合した修飾ポリエステルを含むポリエステル混合繊維に帯電防止性能のあるカチオン活性剤を表面処理すると、スルホナート基の対カチオンとして吸湿成分が繊維に結合されて帯電防止性が付与されることを見出した。繊維の帯電防止性能や耐洗濯性は前章の繊維には及ばないが、この処理法が工業的に容易で低コストであることから有用であることを示した。

以上の結果から、先に述べた設計指針に基づいて新しく開発された改質剤はいずれもナイロンやポリエステルとの混合紡糸が容易で、帯電防止性、耐洗濯性能に優れたものとなることを示した。また、相溶性と吸湿性を併せ持つポリ(エステル-エーテル)、ポリ(アミド-エーテル)にイオン構造を導入する技法により、優れた帯電防止繊維の開発が可能であることを示した。

論文審査の結果の要旨

申請者は、1965年より、滋賀県立短期大学で、高分子の帯電防止の研究を始め、帯電量の測定法を改良して帯電防止性能の評価法を確立すると共に、種々の界面活性剤を用いた合成繊維、特にナイロン、ポリエステルの帯電防止研究を遂行した。その研究結果から、合成繊維に永久的帯電防止性を付与するには、改質剤を高分子物質中に練込む必要があること、また、改質剤にはアンカー成分、親水性成分、イオン成分の3単位が備わっていることが必要であると推論した。そして、この分子設計指針に基づいて各種の高分子改質剤を開発し、ナイロンやポリエステル繊維に対する帯電防止性能を評価し、用いた分子設計指針が有効であることを立証した。その過程で、相溶性と吸湿性を併せ持つポリ(エステル-エーテル)、ポリ(アミド-エーテル)にイオン構造を導入する手法をみ出し、優れた帯電防止性能を有するポリエステル繊維の開発にも成功した。この技術は、これまで不可能とされた繰り返し洗濯によっても性能低下を起こさない帯電防止性ポリエステル繊維を混合紡糸によって実現するもので、特に注目されている。このように、本論文は、混合紡糸による合成繊維の帯電防止技術を多面的に検討し、その展開に新しい方向を示したものである。

本論文の内容は申請者を筆頭著者とする次の6報に報告されている。

N-Acetylpolyethylenimine : A blending agent for polyamide fiber

Y. Sano, M. Miyamoto, Y. Kimura, and T. Saegusa: Polymer Bull., 6, 163-168 (1981)

Zwitterions of 1-poly(oxyethylene)-2-imidazoline derivatives as anti-electrostatic agent for polyamide fiber

Y. Sano, M. Miyamoto, Y. Kimura, and T. Saegusa: Polymer Bull., 6, 343-349 (1982)

Antistatic modification of synthetic fibers by blend-spinning of polymers containing zwitterionic anti-static modifiers and their copolymers

Y. Sano, T. Saegusa, and Y. Kimura: Angew. Makromol. Chem., 224, 153-166 (1995)

Electric resistivity of hygroscopic copoly(ester-ether)s containing zwitterionic units and their utilization for antistatic modification of polyester fiber

Y. Sano, C. -W. Lee, Y. Kimura, and T. Saegusa: Angew. Makromol. Chem., 242, 171-181 (1996)

A novel spin-finishing method for antistatic modification of polyester fiber. Surface reaction onto the amine-containing copoly(amide-ethers) incorporated in the blend polyester fiber

Y. Sano, C. -W. Lee, Y. Kimura, and T. Saegusa: Angew. Makromol. Chem., 246, 109-123 (1997)

A facile antistatic modification of polyester fiber based on ion-exchange reaction of sulfonate-modified polyester and various cationic surfactants

Y. Sano, C. -W. Lee, Y. Kimura, and T. Saegusa: Angew. Makromol. Chem. 251, 181-191 (1997)

以上の審査結果より、本論文は博士論文として十分な内容を備えていると判定される。