

氏名(本籍)	うち やま しゅう いち 内 山 修 一 (東京都)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 第 1 9 4 号
学位授与年月日	昭 和 4 8 年 9 月 2 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学歴	昭 和 3 2 年 3 月 東北大学大学院工学研究科 応用化学専攻課程修了
学位論文題目	二、三の可紡性高分子物質のレオロジー特性
論文審査委員	(主査) 教授 梅屋 薫 教授 山口 格 教授 橋本 春吉 教授 只木 楨力 教授 玉井 康勝

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

従来、曳糸性、可紡性については、数多くの基礎的研究が行われている。

この中、アセテートの曳糸性については大島等の研究、アクリロニトリル重合体溶液については、片山、坂場等の研究がある。

また、近年、紡糸工学の研究が盛んに行なわれ、紡糸工程の理論的取扱いが体系化されているが、これらの中、乾式紡糸については、溶媒の乾燥を主眼とした研究が殆んどであり、紡糸液の粘弾性を基として、紡糸口金から吐出した糸条の挙動を考察したものは余り見られない。

従って、かかる考え方に基づいて、乾式紡糸の考察を行う必要がある。

アセテートの乾式紡糸については片岡の総説があるが、本論文は、乾式紡糸によって繊維が製

造されている高分子の中で、剛直な分子鎖を有している繊維素系高分子の中からアセチルセルロース、柔軟な分子鎖を有しているビニル系高分子の中からアクリロニトリル重合体を選び、それぞれの乾式紡糸について、粘弾性の観点から考察を行った。

紡糸液であるアセチルセルロース-アセトン溶液、アクリロニトリル重合体-ジメチルホルムアミド溶液及びそれぞれの固体について粘弾性を測定し、温度、濃度に関する重ね合せを行い、合成曲線を求めた。

上記、各溶液の乾式紡糸のモデル実験を行い、紡糸口金出口における糸条のふくらみについて考察した。

また、アクリロニトリル重合体溶液の工業的な乾式紡糸について、糸条の織度むらに及ぼす影響を検討した結果、糸条の吐出時の乾燥が重要な要素であることを認めた。

## 第2章 アセチルセルロース-アセトン溶液及びアクリロニトリル重合体 ジメチルホルムアミド溶液の粘弾性について

本章においては、紡糸液として用いられるアセチルセルロース-アセトン溶液、及びアクリロニトリル重合体-ジメチルホルムアミド溶液の粘弾性について、粘弾性スペクトロメーター及びチクソトメーターを用いて測定した。

この測定結果を基にして温度、濃度に関する重ね合せを行い、合成曲線を求めた。

温度に関する重ね合せでは、W.L.F.式よりもアレニウスの式に近いと考えた方が妥当と推測される。

濃度に関する重ね合せでは、藤田の式により近いと考えた方が妥当と推測される。

## 第3章 アセチルセルロース、アクリロニトリル重合体固体の粘弾性について

本章においては、アセチルセルロース、アクリロニトリル重合体固体の粘弾性を直読式粘弾性計により測定し、その結果を重ね合せの原理を用いて、合成曲線とした。

## 第4章 アセチルセルロース、アクリロニトリル重合体溶液、固体の粘弾性について

本章においては、アセチルセルロース、アクリロニトリル重合体溶液、固体について、第2章及び第3章の結果を用いて、温度、濃度に関する重ね合せを行い、合成曲線を求めた。

また、アセチルセルロース、アクリロニトリル重合体溶液、固体について合成曲線を基にして緩和スペクトルを求めた。

アセチルセルロース、アクリロニトリル重合体溶液、固体共低温側において、特にW.L.F.式との合致性が悪い事から、低温側では分子鎖の小さい構造単位、小さなセグメント、置換基あるいは側鎖の運動による緩和機構を含むと考えられる。

従って、ガラス状態からゴム状領域を経由せず、直ちに流動域に入ると考えられ、スペクトル強度の低い箱型部分は消失したと考えられる。

アクリロニトリル重合体—ジメチルホルムアミド溶液においては、異常に強い分子間二次結合が網目結節点となっており、この解離を伴う緩和機構により、W.L.F.式に適合しないと考えられる。

## 第5章 アセチルセルロース、アクリロニトリル重合体溶液の乾式紡糸について

本章においては、アセチルセルロース及びアクリロニトリル重合体溶液の乾式紡糸についてモデル実験を行い、紡糸口金出口における糸状のふくらみについて考察した。

紡糸液温度が高く、紡糸ドラフトが大きく、吐出量が少ない方がふくらみ(Barus効果)は小さい傾向がみられる。

紡糸口金出口におけるふくらみはマックスウェル要素(瞬間的な弾性変形)と、フォークト・ケルビン要素(粘性媒体中での流動配向の発達)の重ね合せであるといわれるので、この各要素について、通過時間  $t^*$  と緩和時間  $\tau_1$ 、遅延時間  $\tau_2$  との比  $t^*/\tau_1$ 、 $t^*/\tau_2$  を求めた。

紡糸口金出口におけるふくらみは流体力学的な効果によって生じる事も考えられるが、紡糸液の粘弾性によると考えた方が妥当と推測される。

## 第6章 アクリロニトリル重合体溶液の工業的乾式紡糸における織度むらについて

本章では、アクリロニトリル重合体溶液の工業的乾式紡糸における織度むらについて検討した。織度むらの原因の中で、重要なものは風速むらで、これによって、紡糸液流または重合体系条の引張粘性率、紡糸張力等が変動し、紡糸液流、または重合体系条の非定常なたまりあるいは不足が生じるために織度むらとなるといわれている。

そこで、熱風の整流を行う目的で金網製の整流板をとりつけたが、織度むらに対する影響は認められなかった。

熱風量が大きく、紡糸液温度が高く、紡糸液濃度が大きいと、織度むらが少なくなる傾向がみられ、これは熱風のかく乱を受けても伸長変形の変動を生じにくくなるためと考えられる。

紡糸ドラフトを低下した方が、吐出した溶液流が細く、溶媒の乾燥が早くなり、織度むらが小さくなり、また熱風温度の高い方が、織度むらが小さくなる。

ついで、紡糸液粘度が高いと伸長変形の変動を生じにくく、織度むらが少なくなると考えられ

る。

以上の事から、紡糸口金直下における吐出糸条の溶媒の乾燥を早めることによって、織度むらを減少しうると考えられ、熱風の風速と織度むらの関係及び糸条中の溶媒濃度変化の計算値（推測値）と織度むらの関係からこのことが確認された。

## 第7章 総 括

アセチルセルロースとアクリロニトリル重合体溶液及び固体の粘弾性についての研究の要点は、アセチルセルロース—アセトン溶液、アクリロニトリル重合体—ジメチルホルムアミド溶液について、及びアセチルセルロース、アクリロニトリル重合体、固体について、粘弾性を測定し、合成曲線を求めた。

この各測定値を基にして、温度に関する重ね合せを行った所、W.L.F.式よりも、アレニウスの式により近いと考えた方が妥当と推測される。

濃度に関する重ね合せについては、藤田の式により近いと考えた方が妥当と推測される。

アクリル系繊維の乾式紡糸による製造についての研究の要点は、

アセチルセルロース及びアクリロニトリル重合体溶液について、乾式紡糸のモデル実験を行ない、紡糸口金出口における糸状のふくらみについて考察した。

次に、アクリロニトリル重合体溶液の工業的な乾式紡糸における織度むらについて通常の乾式紡糸装置を用いて検討し、熱風の整流板は織度むらの減少に対して有効ではないが、紡糸液温度、紡糸液濃度、熱風温度が高く、熱風量が大きく、紡糸ドラフトが小さい場合、紡糸口金から吐出した糸条の紡糸口金直下における溶媒の乾燥が早くなり、糸条中の重合体濃度が増大し、熱風のかく乱を受けても、織度むらを発生しにくくなる。また、紡糸液粘度が大きいと、伸長変形の変動を生じにくくなるので、織度むらを発生しにくくなると考えられる。

以上、アクリロニトリル重合体溶液の乾式紡糸において、吐出糸条の織度むらを低減させることができ、工業的に大いに寄与をなし得た。

## 審 査 結 果 の 要 旨

紡糸工程は近年ようやく理論的に体系化されつつあるが、その中で乾式紡糸についてのみは溶媒の乾燥に関する研究がいまなお主流であり、紡糸口金から噴出した紡糸液流または糸条の挙動を紡糸液の粘弾性をも考慮して研究の対象としたものは極めて少ない。当論文は後者の観点から乾式紡糸を考察したものであり7章からなっている。

第1章は緒論であり、剛直な分子鎖を有するセルロース系高分子の代表として、アセチルセルロース-アセトン系、ならびに柔軟な高分子鎖を有するものとしてアクリロニトリル-ジメチルホルムアミド系を対象として紡糸工程の解析を進めることを述べている。第2章では、粘弾性スペクトロメーターならびにチクソトメーターを用いて、これら二種溶液系の動的弾性率( $G'$ ,  $G''$ )ならびに動的粘性率( $\eta'$ ,  $\eta''$ )を求め、さらに得られた値に温度ならびに濃度に関する重ね合せを行うことにより、熱レオロジー単純性の作業仮説が成立することを実証し、合成曲線の決定に成功している。

第3章ではこれらの系より溶液を除外した系すなわち高分子固体の粘弾性測定法ならびに合成曲線の構成法につき考究し、次いで第4章において前章ならびに前々章で求めた溶液-高分子系ならびに固体高分子系の両合成曲線の相互関連性につき究明し最終的には力学的緩和スペクトラムの決定に成功を収めている。この章にみられる紡糸工程に関する材料工学的意義付けは極めて独創的なものである。

次いで第5章では両溶液系を用いて、乾式紡糸のモデル実験を行い、紡糸口出口における糸条のふくらみ(Barus効果)に言及し、このBarus効果と紡糸温度ならびに紡糸ドラフトの関連につき解明を行っている。第6章はアクリロニトリル溶液を用いた工業的乾式紡糸における織度むらについての考察であり、それに及ぼす物理、化学的要因の解析を行ったものである。第7章は総括である。

以上要するに本論文は、まず可紡性高分子物質の乾式紡糸工程におけるレオロジー的特性につき究明を行い、従来不明とされていた種々の動的特性を明らかにし、それにもとづく紡糸工程の解明に成功を収めたものであり、紡糸工学ならびに高分子工業に貢献するところ極めて大である。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。