(昭和 30 年 10 月 17 日 受理)

ポリ塩化ビニル繊維に関する研究

第 8 報 クリープのストレス依存性と温度依存性

東京大学工学部 祖父江 寛
東洋レーヨン研究部 高橋 正夫

STUDIES ON POLYVINYL CHLORIDE FIBERS(8) STRESS AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF CREEP BEHAVIOR

By Hiroshi Sobue and Masao Takahashi

We found a relation between characteristic retardation time ($\log \tau$), stress (S g/d) and absolute temperature ($T^\circ\text{K}$) represented as follows.

$$\log \tau = -22.7 - 10.0S + 11.1 \times 10^3/T$$

The stress and temperature dependences of instantaneous elastic elongation E_0 , retarded elastic elongation $E_1/2$, maximum elongation velocity $(d\tau/d \log t)_{\max.}$ and scale factor for generalization, f are also discussed in the present article.

(Received 17. 10. 1955)

1 緒 言

ポリ塩化ビニル繊維のクリープ現象はストレスおよび温度を変えることによってある規則性の下に変化するために、われわれは前報までにクリープ曲線の総合化を試み、総合化クリープ曲線を得た。この際総合化をするための特性値については二、三の考察を試みたが、ここではさらにこれら特性値のストレスおよび温度に対する依存性についてより総括的な考察を試み、

Fig.1 Stress dependence of characteristic retardation time ($\log \tau$) for creep curves of PVC fibers.

ポリ塩化ビニル繊維の粘弾性的挙動に対する二、三の知見を得た。

2. 特性遅延時間 ($\log \tau$) のストレスおよび温度依存性

$\log \tau$ がストレスおよび温度によって変化することはすでに報じたが、その様子をまとめれば第 1 図および第 2 図の如くなる。

すなわち $\log \tau$ はストレスに対して直線的に減少し、

Fig.2 Temperature dependence of characteristic retardation time ($\log \tau$) for creep curves of PVC fibers.

直線の傾斜は 20~70°C の実験範囲において大体等しい。これは $\log \tau$ のストレス依存性が温度によらないことを示すものである。また第 2 図においては $\log \tau$ と $1/T$ との間に直線関係があることがみられる。これら直線の傾斜はまた用いたストレスの範囲において大体等しい。これは $\log \tau$ の温度依存性がストレスによらないことを示すものである。

第 1 図の結果から

$$\log \tau = A(T) + BS \quad (1)$$

なる実験式が得られる。ただし A は温度の函数であり、 B は温度によらない常数である。また第 2 図の結果から

$$\log \tau = C(S) + D/T \quad (2)$$

なる実験式が得られる。 C はストレスの函数であり、 D はストレスによらない。これらを組合わせると $\log \tau$ のストレスおよび温度依存性を示す実験式として

$$\log \tau = a + bs + C/T \quad (3)$$

数値を求めれば

$$\log \tau = -27.7 - 8.06 \times 10^{-6} S + 11.1 \times 10^3 / T \quad (3)'$$

あるいは

$$\log \tau = -27.7 - 10.0 S + 11.1 \times 10^3 / T \quad (3)''$$

が得られる。ただし

$$S : \text{g/cm}^2 \quad ((3) \text{ 式において})$$

$$\text{g/d} \quad ((3)'' \text{ 式において})$$

$$T : ^\circ\text{K}$$

である。上式から $\log \tau$ に対してストレスおよび温度はそれぞれ独立に効果をおよぼすことがわかる。

後述するように遅れ弾性機構の弾性率 G_1 があまり大きな変化がないとすると (第 5 図), 上式は粘性係数 η_1 に対するストレスおよび温度の効果を示す式と考えてよい。Eyring の粘性理論によれば

$$\ln \eta = \ln N h / V - \Delta S / R + \Delta H / RT \quad (4)$$

なる関係があるが¹¹⁾, この式と対比し得る。

ただし η は粘性係数, N はロシュミット数, h はプランクの常数, V は分子容, ΔS は活性化エントロピー, ΔH は活性化エネルギー, R はガス常数, T は絶対温度である。

流動が起る場合のポテンシャルの山を越えて変化する有様がストレスがかかることによって変化すると考えれば, ストレスはエントロピー項に対比され得る。 ΔH は流れの活性化エネルギーで (3) 式の第 3 項はこれと対比し得る。(3)'' 式より $\ln \tau$ に対するみかけの活性化エネルギー E_{obs} を計算すると 51 kcal/mol とな

る。

3 変形と変形速度のストレスおよび温度依存性

各クリープ曲線の $\log t = \bar{1}.0$ における伸びの値を総合化クリープ曲線より得て, これをストレスに対して図示すると第 3 図の如くなる。ストレスが小さい範囲においては温度の変化によって τ の値に大した変化はない。これは $\log t$ が極めて小さいので変形の殆んどは瞬間弾性的な伸びであり, ストレスが小さいため遅れ弾性的な伸びもあまり現われないことによる。ストレスがある程度大きくなると $\log \tau$ が小さくなって $\log t = \bar{1}$ における τ にも遅れ弾性的変形が相当加味されてくるので直線より偏ってくる。

Fig. 3 Relation between elongation at $\log t = \bar{1}.0$ and stress (g/d)

いま $\log t = \log \tau - 4$ における τ の値を瞬間弾性的な伸びの特性値としてこれを E_0 で表わせば, E_0 とストレスとの関係は第 4 図の如くなり, 瞬間弾性的な伸びとストレスとの関係は第 3 図よりはっきりとする。すなわち瞬間弾性的な伸びだけが分離されて示されている。 E_0 は各温度において最初はストレスの増加とともに直線的に増加し, 弾性率 (G_0) が変らないことを示している。その値は 20~60°C において大体等しいとして $G_0 = 4.0 \times 10^7 \text{ g/cm}^2$ である。あるストレスに達すると E_0 は減少し, 第 5 図に示すように遅れ弾性的な伸びは直線からややかたよって伸びが大きくなる。すなわち瞬間的な伸びに寄与していた構造がストレスのために変化して遅れ弾性的な伸びに寄与するような構造となることを示している。これは瞬間的な伸びに対応すべき遅延時間の短い対応部分が少くなり遅延時間がむしろこの部分では長くなって遅れ弾性的の方にふくまれるようになったことを示すもので, これは網目

構造の結び目がある程度減少してしままで結び目間の小セグメントの運動として対応した部分が大きな節片として対応するようになったものと考えることができる。遅れ弾性的な伸びは温度によって大分差があり、第5図の初期の直線部分より求めた弾性率 G_1 の値は 20°C では $2.7 \times 10^7 \text{ g/cm}^2$, 60°C では $1.5 \times 10^7 \text{ g/cm}^2$ 程度である。

Fig. 4 Relation between elongation at $\log t = \log \tau - 4$ and stress (g/d).

Fig. 5. Stress dependence of retarded elastic elongation, which is defined as difference of elongation between $\log t = \log \tau$ and $\log t = \log \tau - 4$.

次に伸びの速度の特性値と考えられる変形速度の最大 $(d\tau/d\log t)_{\max}$ をストレスに対して図示すれば第6図の如き関係を得る。 $(d\tau/d\log t)_{\max}$ はクリーブ曲線の実測範囲中に変曲点が存在したものについてのみ、すなわち実測値のみを図示した。 20°C から 50°C までは直線の傾斜が大体同じであるから構造的に同じレスポンスを示すものと考ええる。ただ 20°C から 50°C になるにつれて直線はストレスの小さい方へ移行している。たとえば $(d\tau/d\log t)_{\max} = 0.8$ という値をとるストレスは 20°C の 0.74 g/d から $\rightarrow 0.64 \text{ g/d}$ (30°C) $\rightarrow 0.54 \text{ g/d}$ (40°C) $\rightarrow 0.46 \text{ g/d}$ と小さくなっている。ところで 60°C および 70°C では直線がストレスの小さい方へ移るとともにその傾斜が大となっており、この温度付近での構造の変化が考えられる。

いま $(d\tau/d\log t) = 0.8$ なる値を示すストレスの曲線に対する f の値を1として他のストレスの場合の f の

Fig. 6. Relation between maximum elongation velocity $(d\tau/d\log t)_{\max}$ and stress.

Fig. 7. Relation between reciprocal of factor f for generalization of creep curves and stress.

値を計算し、ストレスと $1/f$ との関係を図示すれば第7図の如くなる。 f はクリーブ曲線の傾斜の総合化のための係数であるから、 $1/f$ はストレスに対し $(d\tau/d\log t)_{\max}$ とストレスの関係と同様な関係を持つであろう。第7図をみると明らかにそのような関係が成立していることがわかる。 $(d\tau/d\log t)_{\max}$ vs. stress の図では実験時間の範囲内に変曲点を有する曲線についてのみ $(d\tau/d\log t)_{\max}$ が得られるからそれらの値を示したのであるが、 $1/f$ vs. stress の図ではすべてのストレスに対して f の値は得られているから、 $1/f$ も実験したストレスすべてに対して図示した。 20°C , 30°C では小さなストレスおよび大きなストレスで傾斜はやや小さくなっているが大体直線関係にあるといえる。ストレスが0に近づけば遅れ弾性的のびは当然0に近づくから $1/f$ は各温度において0に近づくことが考えられ従って曲線はすべて原点に集まるであろうが、第7図にはそれが示されている。 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ においてはストレスが 0.5 g/d 付近から $1/f$ vs. stress の傾斜が急に

なるが、これは第5図における $E_1/2$ の値がストレスに対して $S=0.5 \text{ g/d}$ 付近から直線関係からかたよることと一致している。

4 総 括

特性遅延時間 ($\log \tau$) とストレス ($S \text{ g/d}$) および温度 ($T^\circ\text{K}$) の間に次式で示される 関係のあることを見出した。

$$\log \tau = -27.7 - 10.0S + 11.1 \times 10^3/T$$

次いで瞬間弾性的伸び $E_0 (= \tau \log t = \log \tau - 4)$, 遅れ

弾性的伸び $E_1/2 (= \tau \log \tau - \tau \log t = \log \tau - 4)$, 伸長速度の最大値 $(d\tau/d \log t)_{\max}$ および総合化の係数 f とストレスおよび温度との関係について論じた。

文 献

- 1) Halsey, G., White, H. J., and Eyring, H.; *Text. Res. J.*, 15, 295 (1945)

付 記

試料を提供して下さった M. T. M 社副島英三郎氏に謝意を表する。

第 6 回 品質管理大会

品質管理討論会「課題講演」募集

前に第6回品質管理大会講演募集の際に御知らせしましたように、本年度は一般報告以外にテーマをきめて皆様から講演を募集することになりました。さらにこれらを中心としてパネル討論会を開きます。一般講演と同様にふるって課題講演に応募していただきたいと思います。

「講演課題」

「品質規格と検査規格のきめ方」

原材料部品、中間製品、製品規格; 受入・出荷検査規格; 国家規格、国際規格のきめ方(広義)などについての現況、問題点、疑問点などなるべく具体的な資料にもとずいた報告、意見を希望します。

パネル討論会も同じ課題で行います。

開催期日: 昭和31年11月19日(月)~23日(金)

講演時間: 1件20分

申込先: 品質管理大会準備委員会(東京都中央区京橋1の2, 大阪商船ビル, 日本科学技術連盟内)

課題講演申込締切: 8月31日

講演予稿締切: 9月20日 400字詰10枚以上 20枚以内

その他討論会講演募集要綱参照, あるいは品質管理大会準備委員会に御問合せ下さい。