(昭和 34 年 3 月 23 日受理)

テリレンのクリープに関する研究

第 1 報 クリープ及び回復挙動の荷重依存性

東京工業大学 白樫 侃・石川欣造・栗山 将

A STUDY ON THE CREEP OF TERYLENE. (I) DEPENDENCY ON THE
VARIOUS LOADS FOR CREEP AND RECOVERY BEHAVIOURS.

By Kan Shirakashi, Kinzo Ishikawa and Isamu Kuriyama

(Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-Ku, Tokyo, Japan)

A first creep and recovery behaviors of commercial Terylene filament in long duration test for 24 hr were studied under the various loads at 20°C. and 54% RH, and also a second creep and recovery test for 24 hr were made under the same condition. The following results have been recognized ;

- 1) With the exception of the highest load of 3.0 g/d, the relationship of strain versus log. (time) is found to be nearly linear in the first and second creep tests, and then the strain rises by increasing the load. On the other hand, total recovery curves are concave to the log. (time) axis under the higher load, and convex under the smaller.
- 2) For the smaller load, initial deformation is larger in first creep than in the first recovery, and for the higher load, its relationship becomes reversed. However it is always larger in the second creep than in the recovery.
- 3) For the smaller load, the delayed deformation rises slowly as the load is increased, but in the load from 1.0 to 2.5 g/d the increased load does not affect it. Fig.(6) shows that the delayed deformation rises rapidly under the highest load of 3.0 g/d. It may be attributed to the effect of the flow deformation.
- 4) On the first and second tests there is a load which minimized the residual deformation, and that of the second test was found smaller. For the some higher load, the recovered specimen's length is shorter than the original, and not contraction is smaller on the second test.
- 5) Total deformation ϵ is plotted in Fig.(8) according to Andrade's equation [$\gamma = \gamma_0 + \beta t^{1/3}$]. With the exception of within 3 min. from start, the creep curves to the above formula, The relation between instantaneous elongation γ_0 and the stress is almost linear. Parameter β rises very rapidly as the load is increased on the first creep, and slowly on the second creep. Equation $\beta = \beta_0 \sin \alpha S$ is found most suitable for the β -S curves.

(Received March 23, 1959)

緒 言

近時テリレン繊維は衣服材料あるいは産業用資材として優れた性能を有し、着実に発展してきているが、その性質中 dimensional stability 及び耐しわ性は、とくに他繊維に比してすぐれ、そのメカニズム解明のための一要因と考えられるクリープおよび回復性を調べることは、実用的立場からのみならず、粘弾性の立場からも結晶性高分子の機械的挙動の研究対象として極めて興味ある問

題と考えられる。

そこで、著者らはテリレン繊維を一定温湿度下の各荷重で長時間のクリープおよび回復実験を行ない、それらの挙動の荷重依存性について得られた 2, 3 の結果を報告する。

実 験 装 置

クリープの測定での荷重方式^{1,2)}には、直接式とてんびんあるいはバランスアーム式を利用する方法があるが、

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

- ① specimen ② clip ③ steel rod ④ nylon cord
⑤ load ⑥ glass tube ⑦ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ saturated solution ⑧ pulley ⑨ mark

温湿度の調整を簡単に行ない得、かつ伸び量の大きい繊維材試料にも使用できるという立場から Fig. 1 に示すような滑車を利用したバランス式を採用した。すなわち太いガラス管の内部の下部にはクリップをつけた軟鋼棒にゴム栓を通して鉄クレームに固定し、試料の一端はこのクリップによって固定され、他端はピアノ線、ナイロン組糸によって滑車からつりさげられたクリップによって固定される。滑車は機械的慣性を小さくし、可動部分の摩擦を少なくするためにアクリル材を用いた。上部のクリップ、ピアノ線を含むつりさげ部分との平衡を保つためにナイロン組糸の他端におもりを加え、装置の感度を 0.5 g 程度にした。50 d 程度の太さの糸のクリープ測定では、この程度の感度で十分実用に供し得ると考えられる。

なお、温湿度調整のために、ガラス管の下部に $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の飽和溶液を入れ、更にガラス管の大部分を 20°C の恒温水槽中に入れ、水槽の温度を $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 内に制御した。

つぎに、伸び量はピアノ線上に設けられた指標の時間的変化を読取顕微鏡によって 1/100 mm まで読み取った。また本装置は 1 台の読取顕微鏡に沿って、4 ケの試験管が固定され、順次読取顕微鏡を移動して読み取るため、移動する毎に、軟鋼棒を固定する台上に設けられた標準線に対して較正し、読み精度の低下を防いだ。

試料の調整および実験方法

試料は I. C. I. 製の Medium Tenacity, 50b/24, 3/4 tpi 比重 1.389 (浮沈法による) のフィラメントヤーンを使用した。実験にさきだつて、糸はボビンに相当の張力下で巻かれているので、糸をボビンから取りはずしてから一週間無緊張下に放置したのち使用に供した。

試長はすべて 30 cm (0.02 g/d 下) とし、実験結果はこの長さを基準にして、試料の変形量を百分率で表わした。試料を装置にセットしたのち、温度 20°C、湿度 54% RH 下で 24 時間コンデিশョンして実験を開始した。荷重の範囲は 0.3, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 および 3.0 g/d で、まず最初にメカニカルコンデিশョンを行なうために、所要の荷重下で 24 時間の長時間クリープおよび回復実験を行ない、引き続いて同荷重下で、同時間の長時間クリープおよび回復実験を繰返した。その荷重—変形—時間の関係は Fig. 2 に示される。

Fig. 2 Load-time and deformation-time diagrams

実験結果および考察

所要の各荷重下で得た結果を、時間 (分) の対数対変形量 $\gamma(\%)$ の図に示したものが Fig. 3 及び 4 である。Fig. 3 は第一回 24 時間のクリープ I_c および回復 I_r

Fig. 3 First total-deformation curves of long duration, 24 hr under various loads

の挙動を示したもので、クリープ曲線 I_c において、初期伸び量は荷重の増加と共に増大し、3 g/d の高荷重を除いては、 $\log t-\gamma$ 曲線は、ほぼ直線で示され、その勾配すなわちクリープ速度は荷重の増加に比例して増大するが、3 g/d の高荷重下では、曲線は時間軸に対して凸となり、その伸び量の増加割合も、時間の経過と共に急速に増し、明らかに 3 g/d 以下の荷重でのクリープにあずかる機構を異にするのがわかる。次に回復曲線 I_R でも初期縮み量は荷重の増加に従って増大するが $\log t-\gamma$ 曲線は直線とはならず、0.3~1.0 g/d の低荷重下では時間軸に対して、絹、セルロース系繊維^{1,2)}と同様に凹となり、2.0~3 g/d の高荷重下では、ナイロン^{1,2)}と同様に凸となる。 I_c, I_R 両曲線を比較すると、低荷重下では、クリープ曲線は回復曲線よりも常に上方すなわち、各測定時間における変形量はクリープ量の方が回復量より大きい、高荷重下では 3 g/d を除いて、その関係は逆転する。

Fig. 4 は第 1 回の 24 時間クリープおよび回復実験によつて、メカニカルコンデションした試料を引続いて、最初と同荷重下で第 2 回の 24 時間クリープおよび回復実験を繰返した結果である。クリープ曲線 II_c は I_c と同様に、3 g/d を除いては、荷重の増大と共に初期伸び量は増大して $\log t-\gamma$ 曲線も直線で示されるが、その勾配はほとんど荷重の影響をうけることなく一定となり、従つてその初期伸び量の絶対値のみが荷重の影響をうける。それ故、この点からもテリレン繊維には Leaderman の modified Super-Position Principle^{1,7)} は適用できない。回復曲線 II_R は I_R と同様に、小荷重下では時間軸に対して僅かに凹、大荷重下では凸となるが II_c および II_R 曲線では、測定時間の短い部分では II_c が常に II_R

Fig. 4 Second total deformation curves of long durations, 24 hr under various loads

Fig. 5(a) First and second total-deformation curves at 0.7 g/d stress

Fig. 5(b) First and second total-deformation curves at 2.5 g/d stress

より上方にあるが、1.0 g/d 以下の荷重では、回復速度がクリープ速度より大きいので、測定時間の長い部分で、 II_c および II_R の関係が逆転する。

次に Fig. 5(a) 及び (b) は長時間の各クリープおよび回復挙動を総合し、代表的な高荷重 2.5 g/d、低荷重 0.7 g/d 下における I_c, I_R, II_c および II_R の関係を示したもので、低荷重下では I_c, II_c, I_R および II_R の順に変形量の絶対値を減じ、各クリープ速度は各回復速度よりも小さく、高荷重下では II_c, II_R, I_R, I_c の順に変形量の絶対値が小さくなり、荷重の変化によつて、明白にクリープおよび回復挙動にあずかる機構の異なるのがわかる。

初期変形量

除加重の時間より 20 秒後の変形量を初期変形（除加重時の振動による読み誤差を考慮に入れ）とし、各クリープおよび回復挙動における初期変形量を各荷重に対してプロットした結果を Fig. 6 に示す。2.5 g/d までは初期変形量と荷量との間には、直線関係があり、第 1 回のクリープおよび回復挙動では、荷重の小さい範囲 (0.3~1.5 g/d) では、クリープの初期変形量が回復のそれより大きい、荷重が 2~3 g/d と大きくなると、この関係は逆転し、1.5~2 g/d の間に、両曲線の交点が、見られるが、第 2 回のクリープおよび回復挙動では、この関係は見られず、常にクリープの初期変形量が回復の

Fig. 6 Relation between initial-deformation and stress on the first and second tests

Fig. 7 Relation between delayed deformation and stress on the first and second tests

それより大きくなる。

遅れ変形

Fig. 7 は第1回、第2回の各クリープおよび回復における遅れ変形すなわち〔(除加重 24 時間後の変形量) - (初期変形量)] の値を一応遅れ変形と定義し、これを各荷重に対してプロットしたものである。各遅れ変形は 0.3~1.0 g/d の荷重下では、荷重の増加と共に増すが、1.0~2.5 g/d ではほとんど遅れ変形は一定となり、Leaderman¹⁾ がナイロンのクリープ挙動で「高荷重下における遅れ変形は荷重に依存しない」と指摘している結果とはほぼ一致している。極めて荷重の大きい 3.0 g/d 下における第1回のクリープでは、遅れ変形量は著しく増大するが回復挙動および第2回のクリープおよび回復挙動では遅れ変形の急激な増大は見られないが、いずれにしても、この荷重の変形にあずかる機構は低荷重下におけるものと異り、不可逆的な塑性流動変形が含まれる結果、見かけ上遅れ変形は増大する。この点からも、高荷

重下におけるテリレン繊維のクリープ挙動に関しては Modified Super-position Principle は適用できない。

残留変形

Fig. 8 は 24 時間のクリープおよび回復後の変形量の差を残留歪とし、これを各荷重に対してプロットしたもので、第1回および第2回の残留歪が極小となる荷重が存在し、この荷重は第2回では、第1回のそれより小荷重になり、しかも回復後、かえって最初の試長より短くなる現象が大荷重側に起る。また、荷重の極めて大きい 3 g/d では、残留歪は急激に増大し、流動変形を起しているのがわかる。

以上の現象は、延伸テリレン繊維では、一般の結晶性高分子と同様に、繊維軸方向に配列せる高いオーダーをもつ結晶状態から、配列の乱れたオーダーの低い無定形状態に至る凝集機構が考えられ、更に Van der Waal 力以外には特別強力な結合が存在しない⁶⁾といわれているから次のように説明できるだろう。0.3~1.0 g/d の小荷重では、無定形領域の二次結合が軸方向に再配列し、一定時間のクリープ変形によつて、弱い結合の切断を起し、この結合に支えられた小さい流動単位のずれに基づいて伸びを生ずる。除重では、切断を起さないやや高いオーダー部分に支えられた分子鎖の熱運動によつてエントロピー的収縮を起すが、ずれの量に比して少いので見かけ上残留歪が表われる。比較的大きな 1.0~2.5 g/d の加重では、上述のやや高いオーダー部分に支えられた結合まで破壊されると同時に、その結合に支えられる流動単位のずれを生ずるが、クリープの進行と共に、分子鎖は配向伸長すると共に、鎖員間に新しい二次結合を生ずる。除重によつて、それらを結び目としたエントロピー的収縮が加重の増大と共に、流動変形より大きくあらわれ、かえって元の試料長より短くなる。更に加重が 3.0 g/d と極めて大きくなると、比較的高いオーダー部分に支えられた結び目をも破壊され、それに支えられた大きな流動単位のずれを生じて不可逆的流動変形を起すが、クリープ進行後の除重によつて生ずる収縮量は、ずれの量に比して、はるかに小さいので、残留変形は著しく増大して表

Fig. 8 Relation between residual deformation and stress on the first and second tests

われるであろう。この第1回のクリープおよび回復挙動でメカニカルコンデিশョンした試料の第2回の加重によるクリープ過程および除重による回復過程も第1回とはほぼ同一機構で起こるが、二次的歪み量が除かれ、弾性的により安定な構造を維持されているので、高荷重を除いては、加重による流動単位のずれは少なく、エントロピー的効果も、第1回と同一程度であると考えられるので残留変形量が負になる範囲が拡大し極小点は低荷重に移り、高荷重下でも、第1回のそれより小さくなるのであろう。

また、初期変形の挙動も、タイムスケールを考慮すれば、上記と同様の変形機構により説明できるだろう。従って、低荷重域では、見かけ上、 I_c の初期弾性率が I_R のそれより大きくなり、高荷重域では逆となり、第2回のクリープおよび回復挙動では、第1回で二次的クリープ量が排除されるので、 II_c では初期弾性率が II_R より常に大きくなると考えられる。

Andrade の実験式³⁾の適用

最近、K. Van Hold⁶⁾ は結晶性の三硝化セルロースの各荷重下での長時間クリープ伸長挙動に対して、金属の比較的低温でのクリープ解析に Andrade らの提案した実験式を適用して実験結果を説明している。

その実験式は

$$\gamma = \gamma_0 + \beta' t^{1/3} \quad (1)$$

$$\beta' = (1 + \beta_0) \beta \quad (2)$$

但し、 γ ; t 時における変形量、 γ_0 ; 瞬間弾性変形量、 β, β' ; 応力に依存する定数、 $\beta' = \beta$ (小さい歪に対して) で表わされる。Fig. 9 は各荷重に対する第1回および第2回の各クリープ伸長量 (%) を縦軸に、横軸に $t^{1/3}$ をとって再プロットしたものである。3 g/d の高荷重を除

Fig. 9 Relation between total deformation and the cube root of time on the first and second creep tests

Fig. 10(a) Relation between instantaneous strain γ_0 and stress

Fig. 10(b) The parameter β and function of stress. The solid curve corresponds to eq. (3) with const. β and α as given in the subject

いて、かなりの広範囲にわたって、両者の関係が直線で示される。各荷重に対してクリープ時間の短い範囲内 (3min) では、時間軸に対して凸となるが、これは金属などの多結晶構造では、極めて短時間内に瞬間的変形が起るが、テリレン繊維のような結晶性高分子では、上述の如く微細構造の複雑性のために、加重による瞬間的変形に若干の遅れを生ずるものと考えられる。

次に各荷重下における γ_0 および β の関係を Fig. 10(a)(b) に示す。Fig. 10(a) の瞬間弾性変形 γ_0 は Fig. 9 の各クリープ曲線の直線部分を外挿して求めた値で、2.5 g/d の荷重までは、 I_c 及び II_c において直線で示されるが、3 g/d では異なる。他方 β は、 I_c では応力の増加と共に急速に増すが、 II_c では前者程急激には増大しない。Fig. 10(b) のパラメー

タ β と荷重 S との関係は、一応

$$\beta = \beta_0 \sinh \alpha S \quad (3)$$

で表わされ、図における実線が (3) 式で、Ic では、 $\beta_0 = 1.19 \times 10^{-4} (\text{min})^{1/3}$ 、 $\alpha = 1.12 \times 10^{-8} \text{ d/g}$ 、IIC では、 $\beta_0 = 2.06 \times 10^{-4} (\text{min})^{1/3}$ 、 $\alpha = 0.58 \times 10^{-8} \text{ d/g}$ となり、実験点の散らばりはかなり大きい。

総 括

以上の実験結果をまとめると以下のようになる。

1) 第1回および第2回のクリープ挙動において、3g/dの高荷重を除いては、ほぼ $\log t - \gamma$ 曲線は直線で示され、荷重の増加に従い伸び量も増大し、第1回、第2回の回復挙動では、 $\log t - \gamma$ 曲線は、低荷重では時間軸に対して凹、高荷重では凸となる。

2) 第1回のクリープの初期変形量が低荷重において回復のそれより大きくなり、高荷重では逆の関係となるが、第2回ではクリープの初期変形量が回復のそれより常に大きい。

4) 遅れ変形は、低荷重では、荷重と共に漸増するが、比較的高荷重では荷重に独立に一定となり、極めて荷重が大きくなると流動変形の影響が顕著にあらわれる。

4) 残留歪は第1回、第2回でも極小となる荷重が存在しこの荷重は、第2回の方が低荷重側に移る。また、回復後、元の試料長より短くなる荷重が、第1回のクリープ挙動では、高荷重側において顕著にあらわれるも、

第2回では、収縮量は前者ほど大きくない。

5) Andrade の $\gamma = \gamma_0 + \beta/t^{1/3}$ の実験式に従つて、再プロットすると、クリープ開始後、3min 以上では、クリープ挙動が直線で示される。 γ_0 と荷重との関係は 3g/d を除いては一次的関係があり、パラメータ β は第1回のクリープで荷重と共に急激に増大するが、第2回では緩慢に増し、 $\beta = \beta_0 \sinh \alpha S$ で表わされる。

終りに、本実験に熱心に協力された近田淳雄氏に深甚なる謝意を表わす。なお本報の大部分は昭和 32 年春季研究発表会で発表したものである。

文 献

- 1) H. Leaderman ; Elastic Creep Properties of Filamentous Materials and other High Polymers (1943)
- 2) T. Alfrey ; Mechanical Behavior of High Polymer (1948)
- 3) E. Catstiff, T. Alfrey, M. T. O'Shaughnessy : *Text. Res. J.*, 23, 808 (1953)
- 4) 祖父江, 高橋 : 高分子化学, 12, 383 (1955)
- 5) K. Van Holde ; *J. Polymer Sci.*, 24, 417 (1957)
- 6) R. Hill ; *Fibers From Synthetic Polymer*, p. 296 (1953)
- 7) R. Meredith ; *The Mechanical Properties of Textile Fibers*, p. 254 (1956)
- 8) 高分子の物性 (I) : 高分子実験化学講座 p. 153 (1958)

昭和 34 年春季研究発表会要旨頒布のお知らせ

去る 5 月 27 日、28 日の両日東京大学において開催しました本学会昭和 34 年春季研究発表会の要旨が僅少ですが残っておりますから希望者は至急お申込み下さい。価格は送料とも 250 円であります。

染色シンポジウム要旨頒布のお知らせ

去る 5 月 28 日東京大学において開催しました染色化学部門討論会の要旨が残っておりますから希望者は至急お申込み下さい。価格は送料とも 100 円であります。