(昭和 36 年 9 月 19 日受理)

レーヨンの繰り返し定伸張

東京工業大学 白 樫 侃・宮坂啓象・石川欣造

THE CYCLIC EXTENSION OF RAYON AT CONSTANT STRAIN

By Kan Shirakashi, Keizō Miyasaka and Kinzō Ishikawa

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

The cyclic extension of ordinary and high tenacity rayon at constant strain have been studied at various conditions (constant strain : 3~7%, frequency of extension : $3\sim\frac{1}{2}$ c/s) on the following aspects :

- 1) The real amplitude of the stress and strain during cyclic extension at constant strain.
- 2) The mechanical properties of the cyclically strained rayon.
- 3) The change in length of the cyclically strained rayon in water.
- 4) The variation of the lateral order distribution at the low region of aggregation.

The results on the above tests show that when rayon is given cyclic extension at constant strain, the structure is monotonically strengthened and the change in structure recovers perfectly in water when the constant strain is less than 5% (ordinary viscose rayon) and 7% (high tenacity rayon). The lateral order distribution at the low region of aggregation which may be relaxed by water vapour shows that the change in structure of cyclically strained rayon corresponds to the decrease of the very low order region corresponding to about 10~50% RH and the increase of the region corresponding to more than 60% RH.

(Received September 19, 1961)

緒 言

動的な伸張疲労作用には種々のタイプがある¹⁾。われわれはその中の基本的なタイプの一つである繰り返し定伸張をレーヨンに与え種々の実験を行なった。

この種の伸張作用についての一般的な解説²⁾は、2, 3 あるいは詳細についての報告はほとんどない。それは実用上工業的な面ではこの種の疲労作用を繊維の受ける場合が比較的少ないことによるものと考えられる。

しかしながら製織中にタテ糸のヨコ打ちの際に受ける伸張とか衣料用繊維としては人体の関節部に接する部分(例えば、ひじ、ひざなど)の受ける伸張作用も基本的には、この種の伸張疲労作用に類似すると考えられる。

このような実用的興味とともにわれわれがこの種の疲労作用を対象としたのは、その作用が他の種のものに対して比較的弱く疲労切断が起こり難いため疲労現象を材料の構造変化またはそれにもとづく物性の変化という面から追求することが容易なためである。すなわち他の種の疲労作用では比較的早期に切断を生じ、その疲労過程を全般的な構造変化から追求することが困難な場合が多い。

本研究においては、定伸張繰り返し作用によってレーヨンがいかなる構造の変化を示すかに注目し、間接的には機械的特性の変化から、また直接的には内部凝集状態の変化を追求し、レーヨンの定伸張繰り返し作用の本質を明らかにすることを目的とした。

実験結果および考察

レーヨン試料は市販の普通ビスコースレーヨン糸(120 d)およびスーパータイプのタイヤコード原糸(1650d)でいずれも僅かの撚がかけられている。

実験は、

- (1) 定伸張繰り返し中の伸張振幅、応力振幅
- (2) 定伸張繰り返しを与えたレーヨン試料の(i)機械的特性、(ii)水中膨潤、収縮挙動、(iii)凝集オーダーの分布の決定よりなっている。

定伸張繰り返し装置の概要を Fig.1 に示す。

この装置を用い定伸張率を 3~7% (普通レーヨンのみ 10% まで)の範囲で変化させ、また伸張周波数を $\frac{1}{2}$ c/s~3 c/s の範囲で変化させた。実験は、すべて 20°C 65% RH で行なった。

Fig. 1. Diagram of the apparatus of cyclic constant strain extension. A; motor B; speed controller C; cam D; cycle recorder E; connecting rod F; sample grips G; strain-gauge H; scale I; sample

Fig. 2. Relative changes of real strain amplitude during cyclic extension at constant strain.

(1) 定伸張繰り返し中の伸張振幅、応力振幅の変化

(i) 伸張振幅の変化

伸張繰り返しによつてレーヨンは残留ひずみを生じ、実際に応力が現われる伸張振幅は次第に変化して行く。結果を Fig. 2 に示す。

定伸張繰り返しの条件を変えた場合についても結果はほとんど同じ傾向を示すため以後全て定伸張率 5%, 伸張周波数 3c/s についてのみ示す。

Fig. 2 のタテ軸は、第 1 回目の伸張における伸張振幅 (定伸張率) を 100 とした各伸張繰り返し数における相対値を、ヨコ軸は伸張繰り返し数の対数を示す。初期において伸張振幅が急激に減少し、定伸張繰り返し条件を変えた場合、定伸張率が大きい程、また伸張周期が長い程伸張振幅の低下が著しい。

両レーヨンを比較すると強力レーヨンの方が、同一の定伸張繰り返し条件の下では常に伸張振幅は大きい。これは、後者の構造が安定であり流動が起こり難いためである。

(ii) 応力振幅の変化

定伸張繰り返し作用は、不連続な応力緩和現象であるため時間 (または伸張繰り返し数) の経過につれて応力振幅が低下して行く。結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3. Relative changes of stress amplitude during cyclic extension at constant strain.

Fig. 3 のタテ軸は第 1 回目の伸張の際に現われる応力振幅を 100 とした各伸張繰り返し数における相対値を、ヨコ軸は伸張繰り返し数の対数を示す。この場合にも初期において低下が著しく一般に、定伸張率が高い程、また伸張周期が短い程、応力振幅の低下は大きい。

両レーヨンの相違はあまり明らかでない。なお第 1 回目の伸張における応力振幅と伸張周波数の関係は、伸張速度の対数と応力が一次的な関係を持つという Mere-

Fig. 4. Relative changes of Young's modulus during cyclic extension at constant strain.

dith⁹⁾ の記述を満足した。

以上の伸張振幅および応力振幅から定伸張繰り返し中のみかけのヤング率の変化を求めると Fig. 4 になる。Fig. 4 のタテ軸は各伸張繰り返し数における（応力振幅/伸張振幅）の値の第 1 回目の伸張におけるその値を 100 とした相対値を、ヨコ軸は定伸張繰り返し数の対数を示す。

両レーヨンとも伸張繰り返し初期において著しくみかけのヤング率が上昇し、以後次第に飽和して行く傾向を示している。

（2）定伸張繰り返しを受けたレーヨンの機械的特性

（i）切断強伸度

所定数の定伸張繰り返しを与えたレーヨンの切断強伸度をインストロン型抗張力試験機で測定した。伸張速度 100%/min, 外気条件 20°C 65% RH。結果を第 1 表に示す。以下の結果は全て 5%, 3 c/s についてのものである。

第 1 表 切断強伸度

伸張繰り返し数	切断強度 (g/d)				切断伸度 (%)			
	普通レーヨン		強力レーヨン		普通レーヨン		強力レーヨン	
	空中	水中	空中	水中	空中	水中	空中	水中
0	1.82	0.83	3.48	2.62	19.1	27.0	12.5	23.0
1	1.84	0.84	3.45	2.63	18.5	27.2	11.7	23.4
100	1.88	0.83	3.44	2.60	16.3	27.3	10.4	23.3
1000	1.84	0.82	3.44	2.60	14.9	27.2	9.0	23.3

第 1 表によると切断強度はほとんど変化しない。このような結果は、加熱などの物理化学的な作用をとまわらない、伸張疲労作用の場合によくみられるものである。

以上の結果から、定伸張繰り返しによつてレーヨンの切断強度を担う強力な骨格構造には、ほとんど変化を受けないと推定される。水中における切断強度についても、同様な結果がみられた。

一方切断伸度は、みかけ上次第に減少して行く。それらの各々の値に、定伸張繰り返しによつて生じている残留ひずみ量を加えた値も定伸張繰り返しを与えない試料の切断伸度より小さく、次第に減少して行く。

（ii）抗張力エネルギー、長さの弾性度、仕事の弾性度

定伸張繰り返しを与えた試料について上の三つの特性値を求めた。結果は伸張速度 100%/min 伸張率 5% についてのものである。外気条件は

第 2 表 抗張力エネルギー、長さの弾性度、仕事の弾性度

伸張繰り返し数	抗張力エネルギー (g·cm/d)		長さの弾性度 (%)		仕事の弾性度 (%)	
	普通レーヨン	強力レーヨン	普通レーヨン	強力レーヨン	普通レーヨン	強力レーヨン
0	0.38	0.45	42.5	55.8	21.2	32.7
1	0.40	0.47	44.6	57.9	24.5	38.0
100	0.48	0.56	51.4	67.9	26.7	46.1
1000	0.53	0.61	54.8	75.8	27.0	48.0

20°C, 65% RH である。結果を第 2 表に示す。

第 2 表によれば、上の三つの特性値とも定伸張繰り返しが進むにつれて単調に増加して行く。すなわち、レーヨンは、抗張性の高いしかも、弾性に富む構造に変化して行く。普通レーヨンと強力レーヨンの間の相異はあまり明瞭でない。一般に定伸張率の大きい程、上記特性値の増加は著しい。

（iii）動的特性値の変化

定伸張繰り返しを与えた試料の動的特性値を直読方式で測定した。結果を第 3 表に示す。測定は 20°C, 65% RH 周波数 106c/s で行なつた。第 3 表によれば、動的弾性率 E' は、両レーヨンとも定伸張繰り返しにより次第に大きな値をとることがわかる。その場合普通レーヨンでは比較的単調に増加する。一方強力レーヨンでは初期で著しく増加を示すが、早く飽和に達する。

この E' の変化と Fig. 4 に示された定伸張繰り返し中のみかけの弾性率の変化とを対比すれば両者は変形量、周波数の点から同じ内容を持つものではないが、かなりよく似た傾向を示している。

$\tan \delta$ は、両レーヨンとも明瞭な減少を示す。動的損失 E'' は、両レーヨンとも多少減少の傾向を示す。

以上の動的特性値の変化の傾向は、先に示した静的な

第 3 表 動的 特 性 値

伸張繰り返し数	〔空 中〕		〔水 中〕		〔空 中〕		〔水 中〕	
	E'		$\tan \delta$		E''		E''	
	普通レーヨン	強力レーヨン	普通レーヨン	強力レーヨン	普通レーヨン	強力レーヨン	普通レーヨン	強力レーヨン
0	8.41×10^{10}	9.76×10^{10}	45×10^{-3}	33×10^{-3}	3.78×10^9	3.22×10^9	3.40×10^8	1.81×10^9
1	8.67	10.21	43	31	3.73	3.22	3.40	1.80
100	9.07	10.42	41	29	3.72	3.02	3.40	1.81
1000	9.46	10.43	39	29	3.68	3.02	3.40	1.81

Fig. 5. Stress-strain curves of cyclically strained rayon.

Fig. 6. Stress-strain curves of cyclically strained rayon.

結果ともよく一致している。これらの事実は定伸張繰り返しによつて、レーヨンの構造が、次第に密に、弾性的なものに移つて行くことをはっきり示している。このような、構造の密化の問題は分子の配向化、凝集状態の向上に起因すると考えられるが、それらの問題については後述する。

(iv) 荷重～伸張曲線

定伸張繰り返しを与えた試料の荷重～伸張曲線を20°C 65% RH 伸張速度 100%/min で求めた。結果の一部を Fig. 5, Fig. 6 に示す。図中の数字は伸張繰り返し数を表わす。一般的に定伸張繰り返しが進むにつれてその荷重～伸張曲線は高荷重側に移行し、その際、①降伏点が

次第に不明瞭になり、②定伸張率が大きい時は、降伏領域を過ぎたあとで、低荷重側への屈折がみられる。

定伸張率が大きいほど、また伸張周期が短いほど、その荷重～伸張曲線は高荷重側に移行する。

②の屈折点がよく現われる例を Fig. 7 に示す。Fig. 7 にみられるように屈折点は、定伸張繰り返しが進むにつれて、次第に高荷重側に移行して行く。またこの屈折点以後の曲線の勾配は、定伸張繰り返しを与えない試料の荷重～伸張曲線上の高伸張領域の勾配とはほぼ一致する。従つて、この屈折点に到つて、定伸張繰り返しによつて生じた新しい構造が破壊するものと推定される。

従つてこの屈折は、定伸張率が高い場合だけでなく一般にみられるはずであるが、低伸張率の場

Fig. 7. Stress-strain curves of cyclically strained rayon.

合には荷重～伸張曲線の初期の勾配の増加が小であるため、不明瞭になるものと考えられる。同一の定伸張率で伸張周期を変えた場合、周期が短い時は、残留ひずみ量が小であるにもかかわらず荷重～伸張曲線は高荷重側に存在する。定伸張を繰り返し与えることによつてレーヨンが、このように、より抗張性を示す原因は、構造的にみれば伸張を繰り返し与えられることにより、構造内部の配列化が起こり、また一方において、それに起因する分子の接近により低い凝集領域において、二次結合の生成が行なわれ、凝集様式の向上がみられるためである。このような分子ないしは構造単位（結晶を含め）の配列化の大小が、われわれの観測にかかる残留ひずみの大小と一応、対応を持つと考えてよいことは複屈折の結果が認められている。従つて、上に述べた実験の結果は配向

化と凝集様式の向上が必ずしも対応しないことを示している。この点については、伸張速度を変え詳細に検討する予定である。

一方、緩和機構の面からみれば、定伸張を繰り返し与えることにより、次第に短い緩和時間を持つ緩和要素がより長いものに移って行くことを示し、また荷重～伸張曲線が降伏点以後で先に示したように屈折を示し、その点以後の曲線の勾配がほぼ等しくなることは、比較的長い緩和時間を持つ緩和要素は、定伸張繰り返しによつてほとんど影響を受けないことを示す。この結果、定伸張繰り返しによつてレーヨンの緩和時間の分布の変化は、比較的短い緩和時間領域においてのみ起きると推定される。緩和時間の長短を凝集オーダーと対応して考えた場合には、これらの結果は、定伸張繰り返しによつて骨格構造には変化ないという切断強度の結果および、水中挙動の結果ともよく一致するものである。

(v) 水中の膨潤、収縮挙動

一般に定伸張繰り返しを与えたレーヨンは残留ひずみを生じ、内部ひずみを包含するため水に浸せきすると、水で切断され得る凝集領域において結合が緩和されるため、新たな平衡状態をとり収縮する。

従つて、水中の長さの変化を測定すれば、定伸張繰り返しによつて生ずる残留ひずみがどのような凝集領域において生ずるものであるかについて一つの目安を得ることができる。しかし、この内部ひずみの緩和に基づく収縮と同時に、その構造（主として配向度、凝集状態）によつて決る膨潤が起きる。このためわれわれの観察にかかる量は、この両者の総和としての収縮または、膨潤である。

定伸張繰り返しを与えたレーヨン試料を、20°Cの水中に浸せきした場合の長さ変化（標準状態を20°C 65% RHにおける長さにとる）を測定した。結果をFig. 8に示す。

Fig. 8によれば、膨潤または収縮量は、両レーヨンと

Fig. 8. Change of length in water of cyclically strained rayon.

も定伸張繰り返しによつて次第に変化して行く。しかしこれらの各々の値に定伸張繰り返しによつて生じている残留ひずみ量を加えると、定伸張繰り返しを与えない試料の値とほぼ等しくなる。この結果定伸張繰り返しによつて生ずる残留ひずみは、常温の水に浸せきすることによつて回復する、可逆的な構造変化によるものではないかと推定される。高い定伸張率の場合普通レーヨンでは、非可逆的な変化がみられるが、それはすでに第回1目の伸張で現われるものであつて、以後の伸張繰り返しによる残留ひずみは、ほとんど可逆性を持つものであつた。

しかし、先に述べたように、われわれの観察した量は収縮と膨潤の二つに関係する量であるため、残留ひずみの回復がそのまま構造の回復を意味するかは疑問がある。そこでさらにその試料の水中の荷重～伸張曲線および動的特性値を求めた結果、定伸張繰り返しの有無にかかわらず、同一の結果を示した。従つて、定伸張繰り返しによつて生ずる構造の変化は、主として、常温の水中に浸せきすると回復するものであることが、確かめられた。

(4) 凝集オーダー分布の変化

定伸張繰り返しによつて生ずるレーヨンの構造変化が主として水で緩和できるような極めて弱い結合領域において起きるものであることがすでに確められた。

いまここで問題としているような水で緩和し得る極めて低い凝集領域における凝集オーダーの分布については前田⁹⁾により、各相対湿度における所定の伸張率に至るまでの抗張エネルギーから求める方法が提案されている。

本研究においてもこの方法を用い定伸張繰り返しを与えたレーヨンを各相対湿度(10%~100%)で伸張し、5%伸張に要する伸張仕事量を求め、これからラテラルオーダーの分布を求めた。

試料を数時間常温で五酸化リンを用い乾燥した後、所定の湿度の空气中に数時間放置して実験した。結果をFig. 9に示す。

Fig. 9から明らかなように、およそRH 50%、以下に対応する領域が、定伸張繰り返しが進むにつれて次第に減少してゆく。強力レーヨンは、これに対して、60% RH 以上に対応する領域が次第に増加するのが明瞭にみられ、普通レーヨンでは、あまり明瞭ではないが、やはり同様な領域での増加がみられる。定伸張繰り返しは65% RH において行なわれたものであるから、その時65% RH 以下に対応する凝集領域では既に結合が緩和されている。従つて定伸張繰り返しを受けた場合、この領域は流動を起こしやすく、より高い凝集エネルギーを持

Fig. 9. Changes of lateral-order distribution in the region of low aggregation order of cyclically strained rayon.

—○— Repeating No. 0
 ---×--- 100
○..... 10,000

つ二次結合形成の可能性は大きいであろう。このように考えると約60%RHに対応する凝集オーダーを中心として変化が起きるという本実験の結果の持つ意味も明確になる。

結 論

レーヨンの定伸張繰り返しについて種々の実験を行な

つた。定伸張繰り返し中の伸張振幅、応力振幅は定伸張繰り返し条件によつて異なるが一般に伸張繰り返しの初期において著しく低下し、以後次第に飽和して行く。

この場合強力レーヨンでは比較的变化が小で、構造の安定性を示した。

このような内容の作用を受けたレーヨンの標準状態中の機械的特性は、単調に向上した。その原因は配向化および凝集オーダーの向上と考えられるが、問題を後者にしほり検討した。

すなわち、凝集オーダーの変化は、骨格構造に關与するような高い領域におよばないことを、空中の切断強度および荷重～伸張曲線から確め、さらに水中の機械的特性および長さの変化から、水で切断し得る極めて弱い領域においてのみ、変化が起きること、さらには、水で緩和される領域のラテラルオーダー分布を求めその変化の実体を示した。

文 献

- 1, 2) J. H. Dillon ; *Advanced Colloid Science*, Vol. III.
- 3) Meredith ; *The Mechanical Properties of Textile Fibers*, 77
- 4) 白樫, 石川 ; *織学誌*, 16, 392 (1956)
- 5) 前田 ; 第四回東京化纖研究会講演 (昭 33.5.15)