織 維 学 会 誌

昭和 39 年 2 月 第 20 卷 第 2 号 (通巻 第 197 号)

報 文

(昭和 38 年 7 月 2 日 受理)

織 維 材 料 の 熱 応 力 の 研 究

第 1 報 ポリプロピレン延伸糸の熱応力

群馬大学工学部 淵野 桂六・仲道 弘

STUDIES OF THERMAL STRESS WITH TEXTILE MATERIALS PART I. VARIATION OF THERMAL STRESS WITH DRAWN POLY- PROPYLENE MONOFILAMENT.

By Keiroke Fuchino and Hiromu Nakamichi.

(Faculty of Engineering, Gumma University, Kiryu-City, Gunma Prefecture, Japan)

The thermal stress with polypropylene monofilament drawn in hot state is measured preventing from any shrinkage. The stress-temperature curve shows that thermal stress increases at first and then decreases with temperature.

The maximum thermal stress may be inferable to be the force which is a restrictive condition with manufacturing the polypropylene to fiber form. The stages of experimental processes taken may be explained by the following:

1. When the temperature coefficient of thermal stress is positive, the frozen strain is gradually removed.
2. In the case of heating the sample at various constant temperatures, each thermal stress has almost the same maximum value.
3. Voigt model is suitable for these explanations, and the activation energy is calculated from the equation;

$$S_T = S_0(1 - e^{-t/\tau})$$

Where S_T is thermal stress at $T^\circ\text{C}$, S_0 the maximum stress, t heating time and τ relaxation time.

4. The obtained value of activation energy is nearly equal to that of viscous flow.
5. When the temperature coefficient of thermal stress is negative, the relaxation of restrictive force by heat appears.

(Received July 2, 1963)

われわれは今日まで、繊維の熱加工に関して研究¹⁾このような加工において熱によるセットの安定性が最も重要であることを述べてきた。この場合、熱セットの現象は熱による応力緩和と冷却による高温状態の凍結であると考えられる。第 1 図は一定長の繊維を延伸または燃つた状態で温度を上昇した場合の応力 (またはモーメント) の変化である。図のように OA の応力は、ABB'B' にそつて熱緩和して減少する。B, B' 点で温度を下げれば、それぞれ BC, B'O にそつて応力は減少する。また C または O 点より温度を上昇すれば可逆的に CB, OB' と変化し、さらに温度を上昇すれば B'B'' にしたがつて変化する。従つて B, B' において繊維の熱応力は最高の値を示すことになる。

繊維が熱することによつて縮む現象は糸状分子が繊維の形に形態固定されるときその粘弾性のため、完全な平衡状態を取り得ないで、非平衡状態で凍結されるためと

ば、それぞれ BC, B'O にそつて応力は減少する。また C または O 点より温度を上昇すれば可逆的に CB, OB' と変化し、さらに温度を上昇すれば B'B'' にしたがつて変化する。従つて B, B' において繊維の熱応力は最高の値を示すことになる。

Fig. 1. Model diagram.

考え、このような、熱によつて解放される熱応力を研究するのがこの報告の目的である。試料としては、脱水による収縮などの複雑さをさける目的で、熱延伸したポリプロピレン繊維を用いた。われわれの使用した繊維は熱延伸して作られたものであるから、第1図のAB'Oの曲線に沿つて冷却されたものと仮定し（実際はむしろABCの状態で固定され弛緩されて応力0になっている可能性もある）これをそのまま両端を拘束して温度をあげれば、OB'B'に沿つて応力は変化し、B'で最大の値をとることになると考えた。またこのように応力が変化すればB'点の応力から、とりもおさず形態固定の行なわれた拘束条件、すなわち張力がわかるのではないかと考えた。

実験装置および方法

第2図に実験装置を図示した。図のように10cmの試料の両端を固定して1分間に2°Cの速さで温度を上昇し発生した張力を磁歪管を用いて電流にかえて測定した。

この場合もつとも必要なことは試料の温度を均一にすることであるから、温度計を試料の上、下端に挿入して可及的に温度が同じになるように昇温した。測定を通じて上、下の温度差は1°C以下である。高温中における把持具の金属材料の膨張

は無視した。実験方法は試料を取り付け徐々に温度を上げる場合と一定温度で長時間放置する場合との実験を行なつた。また繊維が温度によつて収縮する際の途中の応力を測定するため、同じ10cmの試料にそれぞれ1.5%、3%、4%、5%、6%、9%、12%、15%、18%自由に収縮した後収縮を拘束する場合の応力を測定した。従つて10cmの試料が温度によつて、例えば1.5%自由収縮して8.5cmになつたときこれを拘束した状態で発生する応力を測定したことになる。

実験結果ならびに考察

Fig. 2. Instrument for measuring thermal contractive force by heating.

第1表 6倍延伸試料の温度による熱応力

平均温度	熱収縮力
35.5	0
40.0	4
45.0	8
49.8	15
55.3	23
60.0	29
65.0	34
60.0	29
65.0	34
70.5	39
80.0	46
85.0	48
90.0	50
95.0	51
100.0	52
105.0	52
110.0	51.5
115.5	51
121.5	50
125.5	47.5

Fig. 3 (a). The relation between thermal contractive force and temperature on P.P. (draw ratio 6) monofilament, at the rate of heating 2°C/min.

1. 繊維を徐熱する場合

第1表第3図a, bに6倍, 8倍延伸繊維を10cmに両端を固定して温度による熱収縮力(g)を示した。

この表が示すように熱収縮力には最大がある。いわゆる熱応力の現象は材料が温度の変化を受けるとき、それに生じる自由な膨張或は収縮がなんらかの原因により拘束されて妨げられると、材料の内部には妨げられた変形量に応じる歪みと歪力が発生する。この歪力が熱応力と呼ばれている。普通の金属材料の場合には主に膨張によるものであるが、われわれの場合は高温で形態固定されたものであるから収縮がはたらくことになる。このように熱によって収縮が起こる際、その収縮の途中で収縮を拘束する場合、どのような熱応力が働くかをみるため第4図a, bに、種々の量だけ自由収縮させて後これを拘束する場合発生する熱応力を図示した。この図で1.5%というのは10cmが1.5%まで自由収縮して8.5cmにな

つたとき両端を固定した場合の熱応力である。もちろん収縮によるデニールの変化があるから原糸のデニールに換算して示した。この場合興味のあることは、各曲線の最大の値を(f_{1m} , T_{1m})とし(f_{0m} , T_{0m} は収縮0すなわち元長のままで両端を固定した場合である)。 $\{(f_{0m} - f_{1m}), (T_{1m} - T_{0m})\}$ の値を示すところの(f_1 , T_1)曲線の各点にそれぞれ上記の値だけ座標移動を行なうと、収縮の最大の点まではすべて(f_0 , T_0)曲線の上に重なる。第5図に熱応力の最高の点と温度との関係を図示したがほとんど $f_m = KT_m + C$ の関係があることがわかる。

われわれは使用した試料の鎖状分子が非平衡状態に凍結していると考えている。この凍結した歪は溶融した重合物の粘弾性に関係して生じるものである。第6図に凍結した歪を表す Voigt モデルを示す²⁾。このモデルは歪がとれれば完全に元の形にかえる。しかし変形中で冷却

Fig. 3 (b). f_T vs temperature of P. P. (draw ratios 6 and 8) monofilament at the rate of heating 2°C/min.

すれば粘性の増加のため弾性変形の回復はゆるやかになる。すなわち冷却が応力の下で起ればこのモデルは粘性のため凍結する。この場合非結晶状態における分子鎖が拘束下で二次結合を作つて固定されと考えられる。従つて自由収縮の途中で拘束しての熱応力曲線が相互に類似しているのは、上記のモデルスプリングの収縮する中間状態を測定していることになる。

大沢は張力下で形成された結び目はこの張力より小さい張力の下では収縮し、大きな張力では伸びることを網目構造の理論から説明されている³⁾。われわれの実験の場合の熱運動がこの結び目を解くと考えるとかなり類似性があると思われるが最大の熱応力を示して後、減少する現象はむしろ結び目が解けて再び熱緩和が起こるといふ点が異なると思われる。この考えが正しければ上述の

実験で熱応力最大になる温度より更に高い温度で長時間保温する場合、いつたん最高値に達して時間とともに減少するのではないかと考えて次の実験を行なった。

2. 繊維を種々の温度で熱する場合

われわれは、熱応力は繊維に形態固定されたときに生じる残留歪が開放されるという立場から考えて、簡単なVoigtモデルで定性的に示されるのではないかと考えた。

粘弾性の立場からは、第3図の測定の1分間2°Cの上昇速度では各温度における緩和時間は充分でないかもしれないと考えられるから、種々の一定温度中で熱応力の測定を試みた(第7図)。興味あることは、6倍熱延伸の場合の熱応力の最高は51.5gであつたが、この実験では100°C以下の場合、時間とともにこの最高値に近づく

Fig. 4(a). The relation between f_T and temperature on P. P. (draw ratio 6) 400 d (nominal) monofilament at the rate of heating $2^\circ\text{C}/\text{min.}$

Fig. 6. Model on frozen strains.

- (a) equilibrium state,
- (b) strained state to be frozen by cooling.

Fig. 4(b). Variation of f_T with temperature on P.P. (draw ratio 8) at the rate of heating 2°C/min.

Fig. 5. The relation between max. thermal contractive force and temperature (°C) on P.P. monofilament at the rate of heating 2°C/min.

Fig. 7. Rate of thermal loading curves on P.P. (draw ratio 6) in dry air.

Fig. 8. The relation between $\text{LOG}_e \tau$ and $1/T$ on P.P. (draw ratio 6).

傾向を示し、100 °C 以上ではこの値に近い値をとり、時間とともに緩和が起ることである。

ゆえに第4図の測定では緩和の起っていることを測定しているため最高に達して減少する曲線を示すものと考えられる。

3. 熱応力の活性化エネルギー

上述のモデルから熱応力の活性化エネルギーを求めれば以下ようになる。

$$S = S_0(1 - e^{-1/\tau})$$

ここに S_0 = 熱応力の最高の値

Fig. 9. The relation between $\text{LOG}_{10} \tau$ and $1/T$ on P.P. (draw ratio 8).

Fig. 10. The temperature dependence of f_T on P.P. (draw ratio 8).

S=温度 T において t 時間後の熱応力 (ただし $T \leq T_{om}$)
 τ =緩和時間

これから τ を求め $\tau = A \exp \left\{ \frac{U}{KT} \right\}$ より見かけの活性化エネルギーを求めれば(第8図, 第9図)それぞれ19.9 kcal/mol, 38.9 kcal/mol となる。

この活性化エネルギーは、もちろんアレニウスの化学反応における見かけの活性化エネルギーに相当するもので流動を速度過程とみなしたものである。

熱応力の発生は拘束された dash pot が動くことによつて発生すると考えているから当然粘性の活性化エネルギーに等しい値を示すと考えられる。次に比較のため、見かけの流動の活性化エネルギーを示す⁴⁾。

ポリエチレン	11-13 kcal/mol
ポリ塩化ビニル	35 kcal/mol
ポリイソブチレン	15-16 kcal/mol

以上、繊維の熱応力と、応力の熱セットの曲線の類似性から、熱応力の最大は、形態固定の場合の拘束条件を与えるものではないかと考えてきた。しかしわれわれの用いた試料は相当時間がたつて長さが収縮している可能性がないわけではない。

この点を驗するため、一定長さである温度まで熱した後室温に、自由収縮を行なわせて、一昼夜放置した試料を用いて第 10 図に結果を示すような実験を行なつた。試料が 1% 収縮しても、このような収縮条件は、形態固定の条件と無関係に起こるとみえて同じ熱応力を与えるように見える。われわれの試料は湿度には無関係と考えられるから上述の推論は定性的に許されるのではないだろうか。

結 論

熱延伸してつくれたポリプロピレン繊維の収縮を阻止

して応力を測定した。熱応力—温度曲線は温度の上昇につれ増大して後、減少する。

この熱応力の最大の値は試料のポリプロピレンを繊維の形に熱固定する場合の拘束条件をなす力を示すのではないかということを推論した。この際、熱応力の温度係数が正の場合は、凍結によつて生れた歪力の解放であり、種々の一定温度中で熱する場合、それぞれの温度に応じた時間の経過とともに、いずれも熱応力は一定の最高値に接近し以後、緩和を示して、Voigt model が適応され、その活性化エネルギーは前記のように $S=S_0(1-e^{-t/\tau})$ の関係から τ を求めることにより得られ、その値はほとんど粘性の活性化エネルギーに等しい値を与える。終わりに試料を御恵与下された三菱レーヨンに感謝する。

本報は、昭和 38 年繊維学会春期研究発表会において講演したものである。実験に従事された学生、関口、佐々木、小島の 3 君に深く感謝する。

文 献

- 1) 長井, 相根; 織学誌, 8, 429 (1953)
淵野, 中里; 織機誌, 16, 115 (1962)
- 2) J. H. McIvey; Polymer Processing (1961) p. 349
- 3) 大沢; J. Polymer Sci., 32, 229 (1958)
- 4) 井本; 概説レオロジー (上) p. 31
Bueche; Physical Properties of Polymer (1961) p. 93