繊維学会誌

(昭和46年9月 第27巻 第9号 通巻第309号)

一般報文

(昭和45年11月17日受理)

比較的低温度で処理した延伸ポリプロピレン繊維の熱収縮力*

群馬大学工学部 松本 巖・淵野 桂 六

THE THERMAL RETRACTIVE FORCE OF DRAWN POLYPROPYLENE FIBERS TREATED AT RELATIVELY LOW TEMPERATURES*

By Iwao Matsumoto and Keiroke Fuchino

(Department of Fiber and Polymer Technology, Faculty of Engineering,
Gunma University, Kiryu City, Gunma Prefecture, Japan)

The thermal retractive force f of hot-drawn Polypropylene (P.P) fibers, drawn at temperatures higher than 80°C, shows a maximum ($f_{\max}$) at temperature (T) and the values of $f_{\max}$ varies with the clamp length ($\leq$ initial length of a filament). When the fibers are drawn at a prescribed temperature and the values of $f_{\max}$ are obtained by the various clamp lengths, the following linear relation are found: $f_{\max} = k \cdot (T - T_0)$, where both k and T_0 are constant. Also point S, which is determined by the drawing and heat-treatment conditions and gives the limited condition for the reversible stress change with temperature as the drawn and heat-treatment length are kept constant, is located on the above mentioned straight line (see Fig. 1)

In the present investigation it was tried to determine whether this relation might be applied to the drawn fibers treated at temperatures below 80°C.

The maximum of the thermal retractive force of the drawn P.P fibers treated at relatively low temperatures behaved in the same manner as those treated at high temperatures. But the $f_{\max}$, responding to the change of internal structure in heating, was not always stable, and thus the unstable ones disappeared after a period of time and the other stable ones, which is independent of time, behaved as if the samples had been treated at 80°C.

(Received November 17, 1970)

1. 緒 言

熱可塑性繊維を定長熱処理したのち、処理長のまま温度を変化させると、一般に処理温度以下では応力の温度変化は近似的には可逆的ないわゆる平衡熱応力となる¹⁾。

他方、定長熱処理温度とその温度の応力で定義される形態固定点 (Fig. 1, S) は処理後除重して、温度を上昇させたときに発生する非可逆的な応力の温度変化の極大値を支配する。弛緩の程度をいろいろ変えて熱収縮力を測定し、その極大値 $f_{\max}$ を結ぶと形態固定点 S を通る直線が得られ、未知の形態固定点の推定に利用することができる²⁾。しかしながら、これは比較的高温で定長熱処理を行なった場合であって、定長熱処理が比較的低温のとき、たとえば冷延伸処理の場合まで拡張されるかどうかは疑わしい。本報では 40°C で延伸し、種々の温

* この報文を「繊維の熱処理と熱処理繊維の熱収縮力に関する粘弾性的研究(第1報) Viscoelastic studies on the heat-treatment of fibers and the thermal retraction force of the heat-treated fibers (Part 1)」とする。

Fig. 1. Schematic diagram of the thermal retractive force.

O : Stress of the drawn sample (draw ratio=4).

O→S→C'→C : Stress of P.P fibers kept at the constant drawn length in the successive and constant rate heating and cooling process.

A→A' : The thermal retractive force in the successive and constant rate heating process.

Fig. 2. Apparatus for the drawing of fibers and the measurement of the thermal retractive force at the constant length.

(B) Sample and clamps, (C) Load-cell (U-gauge), (D) Oscillator (about 300 Hz), (E) Pre-amplifier, (F) Main-amplifier, (G) AC-DC converter, (H) Recorder for load and temperature, (I) Thermocouple, (J) Temperature programmer, (K) Variable transformer, (L) Heater, (M) Counter for sample length, (N) Drawing device.

度で定長熱処理されたポリプロピレン繊維（以下 P. P. 繊維と略す）の熱収縮力を、とくに比較的低温で熱処理した場合について検討した。

2. 試料および実験方法

未延伸 P. P 繊維（マルチフィラメント、比重 0.893, 単繊維太さ 7.5 d）を延伸倍率 4 倍に 40°C で延伸し種々の度まで 1°C/min の速度で昇温・除冷したものを試料として熱収縮力を測定した。実験装置は Fig. 2 に示す。なお実際には測定装置 6 組が一つの恒温槽に設置され、同時に 6 試料の測定を行なった。

3. 結果および考察

3.1 冷延伸で生ずる形態固定

Fig. 1 で O→S→C の順序で延伸、熱処理された試料は、除重してのち昇温すれば A→A' の過程で処理条件 S に依存した $f_{\max}$ を示す。また、処理長のまま昇温すれば、C→C' の範囲では可逆的な応力の変化が起る。これが一般的な熱処理後の熱収縮力の発生現象である。この場合試料は熱緩和、冷却という過程を通っている。一方室温延伸後、ある時間緩和した場合では冷却過和がなく弛緩過程のみであるが、このような場合にも熱収縮力に最大値が存在する。この原因を調べるために次の実験を行なった。

40°C で 4 倍延伸し、30 分間定長で応力緩和後、種々の程度除重し、ただちに 1°C/min の速度で昇温し、熱収縮力を測定した。いずれの場合も熱収縮力に極大値が現われ (Fig. 3 ○印) その極大値を結ぶと直線関係が得られる。しかし市販の製品のように熱処理、除重後長時

Fig. 3. The maximum thermal retractive force ($F_{\max}$) with various degrees of shrinkage after the heat-treatment up to (○) 40°C, (□) 62°C, (△) 71°C and (×) 80°C.

間経過してから、熱収縮力を測定した場合にも同様に $f_{\max}$ が現われることは期待できない。延伸処理後 30 分間の緩和では、まだ応力緩和は進行中であり、この状態で除重すれば粘弾性体に変形を 2 回与えたことになり、延伸処理の緩和と収縮方向への変形による応力の回復が重なり合った形で応力の時間的変化が生ずることが期待される。Fig. 4 は 40°C で熱処理後 40°C で変形させた場合の時間的変化であり、図中の変形量(%)は処理長を基準にとり、変形量が負であるのはそれより収縮させたことを意味する。変形量が小さい範囲では 40°C に 8 時間保持している間に応力に極大値が現われる。このように経時変化中に応力に極大値が存在するときは、その後温度を上昇させても極大値は現われない。Fig. 5 は変形後 8 時間経過してから、つまり、40°C で延伸後、Fig. 4 の過程を経てから熱収縮力を測定した結果である。熱処理・変形後直ちに昇温した場合と比較すると、変形量の小さい範囲では応力の極大値が消失し、もしも極大値を結ぶ線から処理条件を推定するとあたかも伸度 -3.13 ~ -3.75%, 温度 70°C ~ 75°C で熱処理されたような挙動を示す。したがって室温近くの比較的低温における処理では、熱処理後、処理長より収縮させると、さきにも述べたように時間の経過のみで応力の極大値が消失するなど、熱処理条件による履歴の中には処理後の時間の経過のみで消失するものも含まれると考えられる。しかしここで行なわれた処理は未延伸から 4 倍延伸への大変形であり、延伸過程で大幅な構造の変化を伴うので、材料

Fig. 4. Time dependence of stress. The drawn samples was kept at the drawn length for 30 minutes at 40°C and then various degrees of shrinkage is given to measure the stress change.

Fig. 5. The thermal retractive force in the successive and constant rate heating process (1°C/min) after the samples were treated in the same way described in Fig. 4.

によっては（たとえばポリメタクリル酸メチル）延伸処理に対応した機械的履歴が時間の経過によって簡単には消失し得ない場合もあり⁴⁾、P.P 繊維の場合も全部の機械的履歴が単なる時間の経過だけで消失するとは考えられない。

3.2 昇降温の際に現われる応力の変化

Fig. 6 に温度サイクルを与えた場合の応力の変化をモデル的に示した。試料は 40°C で 4 倍延伸後、30 分間定長保持、その後種々の変形量を与え、8 時間緩和後 1 回目は 50°C まで、2 回目は 60°C までと順次温度（上限温度）を高めながら昇温、除冷を繰り返した。図に示すように、処理長のまま昇温した場合 $A \rightarrow A_1$ の変化をし、冷却による $A_1 \rightarrow A_2$ 、再昇温による $A_2 \rightarrow A_1$ の変化は可逆的であるが、更に昇温したとき $A_1 \rightarrow A_3$ は不可逆的な変化となる。しかし処理長よりかなり収縮させ、C より昇温すれば $C \rightarrow C_1$ 、冷却すれば $C_1 \rightarrow C_2$ と変化し、再昇温により可逆的な $C_2 \rightarrow C_1$ を経て不可逆的な変化 $C_1 \rightarrow C_3$ となる。この場合は収縮量の小さい場合と異なり時計回りと逆方向の変化となる。したがって適当な収縮量の場合に温度サイクルによる応力の変化が可逆的となる収縮量が存在するはずである。図では $B \rightarrow B_1 \rightarrow B_2 \rightarrow B_3 \rightarrow B_2 \rightarrow B_1$ の場合に相当して熱処理後冷却の場合 (Fig. 1, $C \rightarrow C'$) と同様な変化をする。

ここで、応力の温度変化の可逆性の尺度として、各サ

Fig. 6. Schematic diagram explaining the experimental method of alternative heating and cooling.

Fig. 7. Stress at 40°C, after repeated temperature change is given to the samples, versus the maximum temperature in each repetition (T_u). The samples were treated in the same way as explained in Fig. 4.

イクルの 40°C での応力に注目した。すなわち温度サイクル後、応力がもとに戻れば可逆的であると判定する。Fig. 7 は 4 倍延伸、40°C 熱処理の各サイクル終了後、40°C における応力を示すものであり、横軸は各サイクルでの上限温度を示す。処理長より 3.13% 収縮したもので、60°C までは各サイクルで応力がもとにもどり、

Fig. 8. Stress versus strain (zero strain = drawn length) at 40°C after the temperature of samples were repeatedly changed. The intersection of the curves at a strain of -3.15% ($T_u = 40 \sim 70^\circ\text{C}$) indicates that the variation of stress is reversible with the increase and decrease of the temperature.

3.75% 収縮では 75°C まで応力の温度変化が可逆的である。

高温で熱処理したときには、処理長で応力の温度変化が可逆的になるのに対して(後述)、比較的低い温度で熱処理するときには可逆的な応力の温度変化は処理長よりも収縮した所に現われる。したがって Fig. 5 にみられるように、40°C で熱処理した場合変形後、時間が経過してから熱収縮力を測定すると、熱収縮力の極大値を結ぶ線からの形態固定の推定値が 75°C 付近となり、比較的低温での処理では延伸過程で生成する構造は、時間的に不安定なものほかに延伸・熱処理温度より高い 75°C 付近まで安定なものを含むものと推定される。

応力の温度変化が可逆的となる範囲を求めるためには Fig. 7 から各サイクルの上限温度をパラメータとし変形量を横軸にとった Fig. 8 の応力—伸度曲線のほうがより適切であると思われる。Fig. 8 によれば応力の温度変化がもっとも可逆的な位置は、応力—伸度曲線の交点として表示される。Fig. 8 は応力緩和を温度サイクルに加えることによって極度に促進された 40°C における応力—伸度曲線とみなせるが、応力の温度変化がもっとも可逆的な点はまた応力—伸度曲線の勾配がもっとも急な点でもある。このように 75°C までは応力の温度変化が可逆的で延伸熱処理温度と無関係となるのは P.P の 80°C 付近の smetic $\rightarrow$ monoclinic の結晶転移と関係があるよ

Fig. 9. Stress versus strain based on the treated length at 40°C after the temperature of samples were repeatedly changed. Draw ratio = 4, 60°C.

Fig. 11. Stress versus strain based on the treated length at 40°C after the temperature of samples were repeatedly changed. Draw ratio = 4, 100°C.

Fig. 10. Stress versus strain based on the treated length at 40°C after the temperature of samples were repeatedly changed. Draw ratio = 4, 80°C.

Fig. 12. Stress versus strain based on the treated length at 40°C after the temperature of samples were repeatedly changed. Draw ratio = 4, 120°C.

うに思われる。

3.3 80°C 以下の定長熱処理に共通した形態固定
前筋までは処理温度 40°C の場合について述べたが、

40°C で 4 倍に延伸後、処理温度 60°C, 80°C まで昇温、
除冷した P. P 繊維を前筋と同様に処理長より変形後 8
時間経過してから温度サイクルを与えた場合の応力一伸

Fig. 13. Stress versus strain based on the treated length at 40°C after the temperature of samples were repeatedly changed. Draw ratio = 4, 140°C.

度の関係を Fig. 9, Fig. 10 に示す。最も可逆的な伸度およびその温度限界は 60°C 処理で -0.63% , 75°C, 80°C 処理では -0.38% , 80°C となる。すなわち 80°C 以下の熱処理では処理長以下に最も可逆的な伸度があり、その可逆的な限界は 70~80°C である。また可逆的な伸度に対応する 40°C における荷重は 40, 60, 80°C 処理で 0.58, 0.62, 0.60 g/d とほぼ同じ値となる。以上のように形態固定温度、荷重が共通しているから熱収縮力の発現には、たとえば熱収縮力極大値を結ぶ線が処理温度によらない同一直線上にのる、という共通した性質がみられ (Fig. 3), 形態固定温度と定長熱処理温度とが無関係となるので、熱収縮力極大値から熱処理の条件すなわちその荷重と温度を推定することはできない。

3.4 比較的高温処理での形態固定

Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13 は、処理温度が 100°C, 120°C, 140°C の場合である。ここで共通した最も可逆的な伸度は処理長で、その可逆的な温度範囲は処理温度よりほぼ 10°C 低い温度であり、40°C での荷重は 0.52, 0.37, 0.32, と順次低下する。

この比較的高温までの定長熱処理過程で、熱処理条件を支配する要因としての内部構造の変化を推定すると、比較的低温度 (40°C) で延伸する過程では 75°C 付近までは安定な smetic 構造が多く含まれ、熱収力の発現、

処理後の応力-温度変化の可逆性を支配するが、温度が smetic $\rightarrow$ monoclinic の転移温度を超えると、構造内の非晶部分での分子鎖熱運動のほかに smetic 構造その他の不安定結晶の融解が進み、さらに冷却過程でのより安定な monoclinic 結晶の生成によって、処理温度までは安定な構造へと移り変わり、除重後、熱収縮力を測定すると極大値を結ぶ直線が処理条件付近を通るようになり、熱処理時の条件すなわちその荷重と温度との推定を完全に可能とするような熱収縮力の極大値が現われる。ただし熱処理温度が約 125°C を超えるときは極大値というよりも、むしろ熱収縮力の特異点が熱処理条件に対応するとしたほうがより正確な表現といえよう⁹⁾。

4. 結 論

ポリプロピレン繊維を試料として、延伸後の処理温度が比較的低い場合の形態固定を、処理温度の高い場合と比較し次の結論を得た。

- 1) 処理温度が低いと、経時変化で消失するような構造と、長時間安定ないわゆる形態固定に対応する構造とが形成される。
 - 2) 後者は 70~80°C までの温度変化に対して安定であり、あたかも 75°C で熱処理したような様相を示す。
 - 3) 形態固定の荷重と温度は 40~80°C 処理の範囲では一定であり、4 倍延伸の場合 0.6 g/d, 75°C となり熱処理温度を熱収縮力の極大値から推定することは不可能となる。
 - 4) 形態固定は応力-伸度曲線の勾配が最も大きくなる位置を支配する。
 - 5) 80°C 以上で熱処理した場合は、その熱処理温度を熱収縮力の極大値から推定することが可能である。
- 付記 この報告の一部は繊維学会 42 年度秋期講演会で発表した。

文 献

- 1) 長井栄一, 相根守男; 繊維学誌, 8, 425 (1953)
Stein, R. S., A. V. Tobolsky; *Textile Res. J.* 18, 302 (1948)
- 2) 淵野桂六, 仲道弘; 繊維と工業, 1, 263 (1968)
- 3) R. D. Andrew, A. V. Tobolsky, E. E. Hanson; *High Polymer Physics A Sympotheum* (H. A. Robinson Remson Press Division, Chemical Publishing Co. Inc. New York p. 215 (1948)
- 4) 仲道弘, 淵野桂六; 昭和 44 年度繊維学会秋期講演会
- 5) 松本巖, 淵野桂六; 昭和 43 年度繊維学会秋期講演会
- 6) 松本巖; 繊維と高分子, 11, 19 (1970)