羊毛繊維の水中における力学的挙動*

白 樫 侃** 小 口 登**

The Mechanical Behavior of Wool Fiber in Water

by

Kan SHIRAKASHI and Noboru OGUCHI

(Department of Textile, Tokyo Institute of Technology, Ōokayama,
Meguro-ku, Tokyo)

The mechanical behavior of wool fiber in water is studied by the free damped vibrational method at low frequency (period=4~5 sec) and large amplitude (maximum amplitude=2 % extension) under various static strains and temperatures. In order to measure the stationary viscoelasticity, the logarithm of double amplitude must be decreased linearly with the vibration. In the case of wool in water, these straight lines (plots of logarithm of the double amplitudes (A_N) against successive vibration numbers (N)) are concave or convex about the axis of the successive vibration number (N). There are three types of $\log A_N \sim N$ curves: Straight line and concave or convex against N -axis. The above three types are assumed as follows:

- (1) Straight line :
The breaking and reformation of the secondary bonds are in equilibrium and a stationary state is attained.
 - (2) Convex curve :
The reformation of the secondary bonds exceeds the breaking during the vibration.
 - (3) Concave curve :
The breaking of the secondary bonds exceeds the reformation during the vibration.
- The above hypothesis may explain the mechanical behavior of wool in water at various conditions. This is shown as follows:

- 1. The wool fiber is extended in the state where the breaking of the secondary bonds exceeds the reformation of the bonds, but during retraction the reformation exceeds. The change of the viscoelasticity under extension and retraction is reversible within 0~30% extension region (Fig. 2~3).
- 2. During the stress relaxation at 10% extension, the breaking of the secondary bonds exceeds and a stationary state is attained with the elapse of time (Fig. 4).
- 3. When the vibration contains the yield point, the reformation of the bonds exceeds the breaking under large double amplitude, and the breaking exceeds the reformation under small double amplitude (Fig. 5).
- 4. Under rising temperature at 10% extension, the breaking of the bonds exceeds and under falling temperature, the formation of the bonds exceeds (Fig. 6).

The temperature dependency of the relative Young's modulus is compared with the data of Meredith and Feughelman. The temperature coefficient of Young's modulus at Hookean region derived by some workers are as follows :

Temperature coefficient of Young's modulus of wool fiber	Workers	Remarks
$-40 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{K}$	R. Meredith ²⁾	Dry and wet wool fiber
$-57 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{K}$	M. Feughelman ⁵⁾	Theoretical value
$-70 \sim -90 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{K}$	M. Feughelman ⁵⁾	From the creep experiment
$-89 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{K}$	Authors	Wool in water Dynamic measurements

(Received Jan. 5, 1960)

* 原稿受付 昭和35年1月5日 ** 東京工業大学

1. 緒 言

羊毛繊維は絹繊維と同様に天然の蛋白質繊維で、その構造はきわめて複雑である。とくに力学的挙動を支配する因子も、分子を構成するアミノ酸残基の種類の多いこと、側鎖の体積、結晶性、分子の可撓性、分子間および分子内2次結合、分子間架橋、吸湿による膨潤、 α -ケラチン $\leftrightarrow$ β -ケラチンの転移…などと多く、その全容を把握することは容易ではない。しかし分子が可撓性に富み、シスチン結合により網状構造を形づくり、したがって本質的にはゴム状弾性¹⁾であるが、分子内および分子間の相互作用が強く、 α -ケラチンよりも伸びた β -ケラチンが高エネルギー状態にあるため、見かけはエネルギー弾性が観測される。また、30%以上の伸長にはシスチン結合の切断が関与する。このような複雑な力学的状態は、Hookean region, yield region, および post-yield region に分けて考えられており、これらに対して、 α -ケラチン、 β -ケラチンおよびシスチン結合の切断と流動がそれぞれ対応されて研究²⁾されている。したがって、各状態の温度依存性も異なる(たとえば2次転移点など)。羊毛が水中で30%以内の変形を行なうときは、それからのひずみ回復はほとんど完全に行なわれるが、大きいおくれ弾性を示³⁾し、これに対し Eyring 流の速度論が導入⁴⁾されている。また、羊毛は膨潤度が大きく、2次結合が充分切断されると、エネルギー弾性を失なって、ゴム弾性に移行¹⁾し、supercontractionを生じ、弾性率の温度変化は正となり、統計論が応用される。このように、羊毛はそれぞれの状態により異なった手法により研究され、力学的状態が理解されており、いわゆる緩和時間の分布関数などによる一般的記述は少ないようである。本実験は水中における羊毛に対してひずみと温度を変えて、それぞれの状態における2次結合の力学的挙動に及ぼす影響を検討した。

2. 実験と結果

(I) 試料および測定法

試料は Lincoln 種羊毛を用い、実験は 15 cm の試料をジュワービン中の水中に保って行なった。固有振動の周期が 6.0 秒の振子型の振子に試料を取りつけて自由減衰振動させ(周期は 4~5 秒の範囲にとどめる)対数減衰率から粘性を、周期からヤング率を求めた。試料の代わりに弾性率既知の spring と粘性係数既知の 25°C の水を用いて弾性および粘性の算出の基礎として、25°C の水中における羊毛の弾性および粘性として(Hookean region について)

$$\text{弾性率} = 2.17 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$$

$$\text{粘性係数} = 1.70 \times 10^8 \text{ dyne} \cdot \text{sec/cm}^2$$

が求められたので、この値に対する比として表示する。振幅の変化は光学的に 28 倍に拡大して印画紙に記

録した。最大複振幅は 15 cm の試料に対して 3.8% (印画紙上約 16 cm)まで大きくすることが可能であるが、最大複振幅が 2.0~2.5% (印画紙上約 8~11 cm)の範囲内にはいるように実験した。振子型の測定器には2個の試料を対称に取りつける方法が多いが、これらの測定器は伸長と収縮が同じ挙動の試料に対してはよいが、挙動が異なるものには原理的に不合理である。振幅の大きい本法では、片方の試料として spring を用い(クリープも緩和もしない)、近似的に振動の中心の移動をなくした。Fig. 1 の $A_1, A_2, A_3, \dots, A_N$ を求め、 $\log A_N$ を N に対してプロットし、その傾斜より粘性を考え、5 回の平均周期よりヤング率を求めた。ただし、 N は振動回数を表わす。 $\log A_N - N$ 曲線につぎの三つの代表的な型がみられた。

- (1) $\log A_N - N$ が直線 (直線型)
- (2) $\log A_N - N$ が N 軸に凸 (うえに凹型)
- (3) $\log A_N - N$ が N 軸に凹 (うえに凸型)

周期は A_N の減少により小さくなり(ヤング率は増大する)、振幅依存性をわずかに有するが、測定精度内の変動であるので、本法では平均値を用いた。(1)は一定の粘弾性を示すこと。(2)は粘性が N に対して減少すること。(3)は粘性が N に対して増大したり固体摩擦項のある場合などを示している。(2)、(3)の対数減衰率としては $N \rightarrow 1$ における切線を用いた。

(II) 応力-ひずみ曲線と粘弾性

Fig. 2 は試料を徐々に伸長し、おのおのの伸長度で測定した結果である。Hookean region でしばしば粘性が急増することがあり、興味ある問題であるが、羊毛の力学的履歴と複振幅の大きさおよびチキソトロピー性に関係があり、詳細な測定はむずかしく、単に Hookean region より yield region の移行には著大

Fig. 1 $A_1, A_2, \dots, A_N$ indicate double amplitudes of damped free vibration

Fig. 2 Change of dynamic relative Young's modulus and viscosity of wool by stretching. Stress-extension curve is plotted also

Fig. 3 The natural logarithm of successive double amplitudes of the pendulum oscillation are damped during the vibration. The percentage indicates static strain of the fiber

な抵抗があることを示すにすぎない。また、実際にも Hookean region の弾性率は変形速度によりいろいろの値がみられる(後述)。Yield region ではヤング率も粘性係数も変化が小さいが, post-yield region ではヤング率が急増する。Fig. 3 に示すように, ひずみ回復が完全である 30% 伸長率の範囲で静的に伸長・収縮させて実験すると, $\log A_N - N$ 曲線に前記の (1), (2), (3) の型が現われる。この各伸長・収縮による粘弾性変化を Fig. 4 に示す。

(III) 応力緩和と振動特性

応力緩和中の粘弾性を振動法により求めたいのであるが, これは厳密には不可能で, 応力緩和も振動により中断され, 振動も応力緩和により不完全となる。このような危険をあえて犯して実験したのが Fig. 5 の $\log A_N - N$ である。曲線 B に添字してある数字は伸長

Fig. 5 Plots of natural logarithm of the double amplitude of damped free vibration against successive number of vibration at various times after 10% extension

Fig. 4 Plots of relative Young's modulus and viscosity against static strain of extension and retraction cycles

後振動開始までの時間で0 minは伸長“直後”を意味する。これをみると、未伸長の曲線Aに比較して粘性が減少すると同時に、わん曲が時間の経過とともにうえに凹型から直線型に移行していることがわかる。応力緩和の同時測定は行なえないので、測定値は示していないが、羊毛の応力緩和の測定は多く、後に参考して考察する。

(IV) Hookean region における温度変化

Fig. 6に各温度での Hookean region における振動を示す。22°C~40°C ぐらいまでは曲線はうえに凹型であるが、40°C をこえると復振幅の大きい領域にうえに凸型の減衰が現われてわん曲点を生じる。わん曲点は温度の上昇とともに小さい復振幅側に移行する。この挙動は、後述するように、Hookean regionも単に Hook の法則に従う領域としては簡単に考えられず、構造変化(構造破壊と再生)を伴うことを示している。

Fig. 6 The natural logarithm of double amplitude of the damped free vibration for varying temperatures near the yield point of wool. The filled circle indicates measured point and the open circle indicates point of inflexion of the curve

Fig. 7 The natural logarithm of double amplitude of the damped free vibration for varying temperatures at 10% extension of wool fiber

(V) Yield region における温度変化

Yield region は α -ケラチンが β -ケラチンに転移する領域であるといわれている。25°C の水中で羊毛を10%伸長して30分そのまま保って振動させ、以後温度を平均 2°C/min で上昇させ、各温度でヤング率と粘性係数を求め、さらに降温過程についてもこれと同様の測定を行なうと、Fig. 7に示すようになる。この図によっても、昇温と降温では $\log A_N - N$ 曲線に相違のあることがわかる。昇温時はうえに凹であって、高温になるに従って直線になる。降温時は逆にうえに凸型で、低温におけるほどわん曲が大きい。これを振動開始時の値で整理すると、Fig. 8のとおりになる。この図には Hookean region の温度変化も併記されている。また、R. Meredith と M. Feughelman によるヤング率の温度による変化を直線で示した。

3. 考 察

水中における羊毛の力学的挙動を観測する二、三の実験を試みたのであるが、これらの実験法はかならずしも従来の理論的根拠をもつ実験から判断して有効適切な実験法ではないかもしれない。たとえば、応力-ひずみ曲線を求めながら(階段的伸長を行ないながら)それぞれの伸長状態で振動実験を行なうなどはかえって問題を複雑するようにみえるが、羊毛のようにシスチン結合によって網状構造が形成されていて、水中で30%伸長しても容易に切断しないような場合には、このような実験もいろいろ有益な知見を与えるものと思われる。

Fig. 8 The temperature dependence of the dynamic Young's modulus and viscosity at Hookean region and yield region is compared with the data of Meredith and Feughelman of the same.

(1) R. Meredith (2) M. Feughelman (theoretical) and (3) M. Feughelman (experimental)

Hookean region の特異な力学的性質について、羊毛はとくに注目されており、Hookean region なる名称から判断しうるような単純なものではなく、rheological でしかも構造変化を伴う複雑なものである。M. Feughelman⁶⁾ も指摘しているように、約 1 秒の response をもつ装置で測定した瞬間的ひずみの 75% は時間的に伸びたクリープであり、残り 25% が真の瞬間的な(時間のオーダーが 10^{-6} sec.) ひずみであるといっている。そうして Sikorski および Woods⁶⁾ は、ヤング率に及ぼす荷重速度 $\rho \left(\rho = \frac{df}{dt} \right)$ の影響は $\log_e \rho$ の factor で直線的にきいているという。本実験では Hookean region のヤング率として $2 \cdot 17 \times 10^9$ dyne/cm² を得ているが、振動周期の 4 ~ 5 秒より判断してもかなり小さい値として測定されている。これは最初の変形(伸長)より直接求めたものでなく、つぎの収縮から以後の数回の振動の平均から求めたことが大きな原因であると思う。M. Feughelman は 2×10^{10} dyne/cm² を実測しているが、真の瞬間弾性として Chaikin および Chamberlain の 8×10^{10} を用いると、クリープによるひずみからのヤング率は $2 \cdot 67 \times 10^{10}$ dyne/cm² となるとした。これと本実験結果と比較しても 1 けた異なっている。しかし、Hookean region のヤング率(水中)の温度係数を比較すると、Fig. 8 に示すように、M. Feughelman は $-70 \sim -90 \times 10^{-4}$ /°K と実測し、Burte-Halsey の two-state モデルによる計算値として -57×10^{-4} /°K を算出しているが、この実験では M. Feughelman の実測値 -90×10^{-4} /°K にほぼ近い。R. Meredith によるものは約 -40×10^{-4} /°K であり、M. Feughelman の理論値には近いが実測値とはだいぶ違うようであり、本実験結果とも差が大きい。Fig. 8 には yield region (10%伸長率)のヤング率の温度依存性を併記してある。昇温時と降温時でヒステリシスは認められるが、温度勾配は Hookean region とあまり変わらないことがわかる。

つぎに、自由減衰振動により動的にヤング率および粘性係数を求める実験をしたのであるが、 $\log A_N - N$ の関係について図上三つの代表的な型がみられたことは前に指摘してある。この三つの型がそれぞれつぎのような構造変化に対応するものと仮定して考察する。すなわち、

1. $\log A_N - N$ が直線になるのは、羊毛の 2 次結合が振動中に切断、再結合の平衡状態にあるとみられ、振動は定常状態である。

2. 上記の曲線がうねに凹になるのは、振動中 2 次結合の切断が再結合より優勢であるような非平衡状態である。

3. 上記の曲線がうねに凸になるのは、振動中、切断された 2 次結合の再生が優勢であるような非平衡状

態である。

このような仮定のもとに $\log A_N - N$ の実測結果をみると、Fig. 3 は Hookean region ではうねに凹型であるが、30%伸長状態に近づくに従って直線になり、2 次結合の切断と再生が平衡することがわかる。また、20%、10%と収縮させると、同じ伸長率でも伸長過程に比較して収縮過程は 2 次結合の再生が優勢であることがわかる。図は省略したのであるが、同じ試料に対してさらに 0 ~ 30%の伸長および収縮を行なっても、第 1 回の伸長、収縮と類似の $\log A_N - N$ が得られ、Fig. 4 にこの結果を示してある。

応力緩和と組み合わせた Fig. 5 も $\log A_N - N$ は時間の経過とともにうねに凹より直線の型に移行することがわかる。R. Meredith の著書よりみても、62°C の水中で 10%伸長し、360 分放置して応力緩和すれば、水素結合に基づく応力緩和はほぼ完了しているものと考えられ、その過程が $\log A_N - N$ において直線化となって現われているものと思う。Fig. 6 の Hookean region の (Yield point が含まれていると考えられる) 振動の温度変化をみても、室温に近いところでは、同じ複振幅を比較しても、2 次結合の切断が優勢であるが、40°C 以上の温度になると複振幅の大きいところで 2 次結合の再生の優勢の部分が現われてきて、 $\log A_N - N$ にわん曲点がみられ、90°C 以上の高温では温度による 2 次結合の切断、再生に及ぼす影響がみられて、 $\log A_N - N$ は全般的に直線化し定常化する。

Fig. 7 は 10%伸長した Yield region における振動であるが、これも昇温するに従ってうねに凹の曲線が直線化されることがわかる。降温時をみると、同温度の昇温時に比較してはるかに直線的またはうねに凸になっている。これは昇温時の 2 次結合の切断過程に比較して、降温時の 2 次結合の再生を示している。Hookean region の粘弾性の温度変化と yield region のそれとを併記すると Fig. 8 になるが yield region における値の昇降温のさいのヒステリシスはそうとうに大きい。これは昇降温の速さによるものか、あるいは 10%伸長の応力緩和や疲労によるものかは判明しないが、前者によるものが多いと思われる。

なお、(3)のうねに凸の型式のものはわずかであるが固体摩擦項の存在が認められた。粘塑性体としてしばしば注目される特性も、以上の論旨をもってするとき、構造の形成過程に関係があることになる。

4. 結 び

羊毛繊維にかぎらず、繊維は応力緩和、クリープ、応力-ひずみ関係などいずれも大変形で論じられることが多く、また異なった手法による研究が盛んである。これらは実験のタイムスケール、温度、静的ひずみ、振動振幅などで統一されることが望まれている。

羊毛に関してはこれに対し、多くの研究者によりクリープ測定が行なわれ、Hookean region および yield region の結合の切断が繊維の長さには及ぼす影響や、瞬間的弾性値の分子論的または rheological な知識を提供したものとして注目すべき手法であると思われる。本実験は異なる手法による測定結果の統一に有効と思われる二、三の組合せ実験を行なって従来の結果の裏付けと新しい解釈を試みた。

参 考 文 献

- 1) A.R. Haly., M. Feughelman, Textile Res. J., 27, 919 (1957)
- 2) R. Meredith, "Mechanical Properties of Textile

- Fibres" North-Holland, Amsterdam, 1956
- 3) 三宅彰, 物性論研究, 39, 121 (1951)
- 4) H.D. Holland, G. Halsey and H. Eyring, Textile Res. J., 16, 201 (1946)
- 5) M. Feughelman, J. Textile Inst., 49, T361 (1958)
- 6) J. Sikorski, H.J. Woods, Leeds Philosophical Soc., (Science Section), Proc. V. 5. Pt. 4, 313-7 (1950)
- 7) M. Feughelman, A.R. Haly, and B.J. Rigby, Textile Res. J., 24, 311 (1959)
- 8) O. Ripa and J.B. Speakman, Textile Res. J., 21, 215 (1951)
- 9) M. Feughelman, J. Textile Inst., 45, T630 (1954)
- 10) H. Burte and G. Halsey, Textile Res. J. 17, 465 (1947)
- 11) M. Chaikin and N.H. Chamberlain, J. Textile Inst., 46, T-44 (1955)
- 12) B.J. Rigby J. Textile Inst., 49, T-379 (1958)

放射線照射ポリエチレンの動力学的挙動 (Dynamic Mechanical Behavior of Irradiated Polyethylene) by C.W. Deely, J.A. Sauer and A.E. Woodward, J. App. Phys., Vol. 29, No. 10 (Oct. 1958) pp. 1415-1421, 図4, 表1

2.9×10^{18} nvt ぐらいまでの中性子を照射した高密度ポリエチレン (Marlex-50°) と Co^{60} γ 線を最高 10^6 rep ぐらい照射した低密度ポリエチレンについて粘弾性実験を行ない、 $80^\circ \sim 450^\circ \text{K}$ の温度領域で弾性率と弾性損失 $\tan \delta$ の温度変化を求めて照射効果をポリエチレン両者について比較している。 $\tan \delta$ の3つの極値に関しては両者ほとんど同一傾向であるが、 β 極値は高密度ポリエチレンではかなり高度の照射になって現われるから、側鎖のほとんどと考えられない未照射試験片は照射により側鎖または架橋結合が発生することを示している。また β 極値は低密度ポリエチレンのほうが高さも面積もともに高密度ポリエチレンのそれより大きい、これは低密度ポリエチレンの側鎖の多いことによる。照射とともに弾性率のエントロピー弾性への転移温度が低くなるのは、結晶の融解が照射により低温で起こり始めるためである。またエントロピー弾性温度領域での弾性率から架橋度を計算し両者を比較している。

(伊藤勝彦)

繊維状マットの連続成形法 (Continuous Forming of Fibrous Mat) by P.E. Fuerst, Modern Plastics Vol. 36, No. 2, (Oct. 1958) pp. 115~117, 120, 図6, 表2, 文献5

補強材に樹脂を含浸しプレスする積層法は量産に適しないので湿式で繊維状補強材より無方向性マットを得て樹脂により積層する連続製造装置が造られた。これは中央に多数の穴のある回転ドラムがあり、この上を非常に細い不銹鋼網が回っている。ドラムの左半部は密閉室となっていて、スクリーンの出口と入口には合成ゴムロールが取りつけてあり、これに圧力を加えてスクリーンに押しつけてあるから、空気や泥状物は密閉室から噴出ししない。樹脂および繊維状補強材を混合した泥状物は圧力を加えて下部入口より送り込み、スクリーン上に析出させる。次に圧縮空気で乾燥させる。化粧板の積層を例にとれば適当な割合の新聞紙とクラフト紙をハイドロパルパーにて泥状物にし、次に水に不溶性フェノール樹脂粉末を加えこれを連続製造装置にかける。空気による乾燥は樹脂の反応を進めないため昇温しないよう注意する。この方法によって造られた積層板の抗折力が試験され、原料のクラフト紙の含有率と直線的関係が示されている。このような湿式方法は強化プラスチックにおける乾式風圧によるガラス繊維のプレフォーミングにも利用でき、無方向性で厚さの均一性もよい。

(伊藤勝彦)