ガラス繊維の熱挙動*

小林 雅 博** 藤 沢 孝 雄***

橋 本 甲 四 郎** 四 十 宮 龍 徳***

Thermal Behavior of Glass Fiber

by

Masahiro KOBAYASHI, Takao HUIJISAWA, Koshiro HASHIMOTO
and Ryutoku YOSOMIYA

(Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology, Narashino)

Thermal behaviors of glass fiber have been studied by measuring their linear thermal expansion. The low transition temperature (T_1) and the high transition temperature (T_2) decreased with increasing spinning speed and with decreasing spinning temperature. These results suggest that the low transition temperature (T_1), which changes with thermal history, is associated with alkali diffusion in glass fiber, while the high transition temperature (T_2) is related to the degree of orientation of glass structure.

The time effect on the recovery was measured at various temperatures in the transition region, and the isotherms were found superposable closely each other by horizontal shifts. The temperature dependence of the logarithmic shift factor ($\log a_T$) was in accord with the W.L.F. equation in the temperature range above 500°C, but diverged from the equation at lower temperatures.

(Received Aug. 9, 1978)

キー・ワード：ガラス繊維の熱挙動，ガラス繊維の熱膨張，ガラス繊維

1 緒 言

一般に有機繊維または有機ポリマーの延伸フィルムを加熱すると、ある温度域で熱収縮がおこることが知られており、ガラス繊維も有機繊維同様の熱挙動を示す。従来無機ガラスのいわゆるガラス転移域における構造論的研究には数多くの優れた研究があり、理論式が提案されているが、ガラスは内部構造の複雑さと温度とともに構造変化の主因となる機構が異なるため、低温域ではいずれの理論式も適用に無理があるようである。ガラス繊維の熱膨張曲線をみると従来報告されている転移域よりはるかに低い温度から構造変化挙動を示し、しかも熱履歴の相違により対応する構造変化挙動の転移域温度も異なることを報告した⁵⁾。ここではこれら転移域温度変化について考察を加え、ガラス繊維の熱収縮挙動を定量化し、M. L. F. 式の適用により構造変化機構について検討したので簡単に報告する。

2 実験方法

試料ガラス繊維はAガラス (SiO_2 69.25%, R_2O_3

3.20%, B_2O_3 3.18%, CaO 7.11%, MgO 2.18%, Na_2O 14.26%, K_2O 0.8%) をノズル径 3 mm の白金のつばに入れ、ノズル先端部分の温度を光高温計で測定し、紡糸温度 1000, 1050, 1100°C で紡糸速度 540, 1350, 2260 m/min の各種条件で作製した。

熱膨張測定は柴山科学器械製作所製のモノフィラメント熱膨張測定装置を使用した。測定条件は昇温速度 4.6°C/min, 試料長 5.44 cm, 繊維引張荷重 300 g/mm², 測定精度 0.7 μ である。

熱収縮率の測定は 10 mm の試料を各種温度の電気炉に入れ、その長さ変化を工具顕微鏡 (接眼マイクロメータ付き) で求めた。測定精度は 1 μ である。

試料の密度測定は密度こう配管法 (マロン酸第一タリウム重液) により求めた。

3 結果と考察

3・1 繊維化条件と転移域温度変化

ガラス繊維の熱膨張曲線の 1 例を Fig. 1 に示した。図より温度 250~350°C 近辺で低温転移温度 (T_1 で示す) が表れ、500~535°C 近辺で高温転移温度 (T_2 で示す) が表れる。それぞれの変化温度はガラス繊維の熱履歴によって異なる。今種々の繊維化条件で作製したガ

* 原稿受理 昭和53年8月9日

** 正会員 千葉工業大学 習志野市津田沼

*** 千葉工業大学 習志野市津田沼

Fig. 1. Length vs. temp. relation was measured by liner expansion measurment.

Table I. Various spinning conditions and thermal behavior of glass fibers.

$T_N(^{\circ}\text{C})$	$V(\text{m/min})$	$T_1(^{\circ}\text{C})$	$T_2(^{\circ}\text{C})$	$d(\text{g/cm}^3)$
1100	540	345	532	2.4728
1100	1350	290	530	2.4678
1100	2260	278	527	2.4644
1000	540	310	528	2.4682
1050	540	325	530	2.4718

T_N : Spinneret temp. ($^{\circ}\text{C}$)

V : Take-up speed (m/min)

T_1 : The low transition temp ($^{\circ}\text{C}$)

T_2 : The high transition temp. ($^{\circ}\text{C}$)

d : Density of glass fiber (g/cm^3)

ラス繊維の熱膨張曲線より (T_1), (T_2) を求めた結果が Table I である。

これより紡糸温度 (T_N) 一定で紡糸速度 (v) が変化した場合, v が大きくなる程 (T_2) は減少の傾向にあり, また v を一定として T_N を変化した場合, T_N が小なる程 (T_2) は減少する。ガラスの場合 500~550 $^{\circ}\text{C}$ 近辺はいわゆるガラス転移点温度域に当たり, この場合も (T_2) を通常ガラス転移点と考えれば理解しやすい。すなわち有機繊維の場合, Witte,⁶⁾ Wall⁷⁾らの報告にもあるように延伸によりガラス転移点は変化し, 高延伸, 高配向の試料ほどガラス転移点は低温側にずれること, さらにガラス繊維の場合, Bartenne¹⁰⁾らの報告にもあるようにガラス紡糸時にガラス構造原子の配向がおこること等から, この場合もガラス構造原子の延伸配向の良否の結果として (T_2) の変化が表れたものと思われる。これらガラス繊維のX線繊維図形をとってみても, 熱履歴の相違により配向の良否は特に認めたいが, Fig. 2 のようなガラス構造と考えれば定性的に理解できる。すなわち図に示すような Si-O 結合鎖が存在して, それが円すい状に回転する

Fig. 2. Model of glass structure.

構造を考え, ガラス繊維紡糸時回転軸方向に外力が加われば ϕ および ϕ' は大きくなるし (ϕ , ϕ' は 110~180 $^{\circ}$ まで変り得る), 当然 Si-O 結合鎖同志の配列もよくなるものと考えられる。

さらにこのような原子配向の良否, すなわち延伸効果による転移点変化は理論的にも自由体積理論あるいは格子理論¹²⁾により説明できる。例えば格子理論を用いれば転移点変化 (ΔT) は(1)式で表すことができる。

$$\Delta T = \frac{\alpha(1-2\mu)}{\phi_0(\ln \phi_0 + 1)} \Delta \epsilon \quad (1)$$

ここで α は恒数, μ はボアソン比, ϕ_0 は空孔分率, $\Delta \epsilon$ は延伸率である。

$\mu=0.5$ ならば $\Delta T=0$ で延伸しても転移点是不変であるが, $\mu<0.5$ ならば減少, $\mu>0.5$ ならば増加を意味する。ガラス繊維の場合 μ は 0.2~0.3 であって, $\mu<0.5$ であるからガラス構造が延伸配向されている状態を考えれば転移点も減少することとなる。このように T_N 一定の場合 v が大なる程, および v 一定の場合 T_N が小なる程, ガラス構造原子の延伸配向がよくなるものとすれば熱履歴の相違による (T_2) 変化もよく理解できるものと思われる。

低温転移温度 (T_1) は Table I からわかるように (T_2) に比較して, 繊維化条件によりかなりの相違が表れる。その傾向として (T_N) 一定の場合 v の大なるもの程, および v 一定の場合 T_N の小なる程 T_1 は低い温度で表れるようになる。ガラス繊維は繊維化条件の相違 (熱履歴の相違) により, ガラス繊維中に残存する応力も異なり, (T_1) の低いもの程残留応力は大きいことが知られている。⁵⁾ (T_1) の表れる温度域はいわゆるガラス徐冷域の低温部分に当たり, 繊維化条件の相違による (T_1) の高低はこの温度域におけるガラス繊維中の残留応力の緩和挙動の相違に基づくものと思われる。ガラス徐冷域での緩和機構として従来から粘性流動に関係している部分と, ガラス中の Na の拡散に関係している部分あるいは局所的な原子配列の変化からなる部分とからなるものと考えられている。

(T_1) の表れる温度域は低温徐冷域であり、ガラスの粘性挙動から考えれば粘性流動に基づく緩和機構はごくわずかであり、むしろ第2の機構である拡散による緩和機構が大部分をしめているものと考えられる。このことは、Rindone、Forry らのガラス内部摩擦の測定、あるいは Coenen らのガラスの剛性率の測定においてアルカリの拡散に伴う緩和ピークが150~300℃に表れること等から理解できる。しかしガラス繊維のガラス組成は Na の他に K, Ca, Mg 等も含まれているので Na 単一の緩和機構のみでなく、実際には緩和時間に分布のある同種の機構の集合と考えられる。Table I に示したように (T_1) の低いガラス繊維ほど密度は小さい。このことは残留応力の大きいガラス繊維ほど構造的には急冷構造、すなわち構造的には疎な状態であり、したがってイオン易動度は残留応力の少ないガラス繊維 (密度の大きい) よりも大きいものと思われる。

したがって V の大きな程、および T_N の小なるもの程 (T_1) がより低い温度で表れるのはアルカリの拡散がより低い温度で容易におこり得るためと思われる。

3・2 ガラス繊維の熱収縮

今、種々の繊維化条件で作製したガラス繊維を 250~525℃で加熱すると急速に収縮し 2~10 時間でそれぞれの温度において各ガラス繊維はほぼ一定となる。520℃, 10 時間処理したときの試料長を無延伸試料長 (l_0) と仮定して(2)式より試料回復率 $R(\%)$ を求め、時間との関係性を求めた結果が Fig. 3~5 である。

$$R(\%) = \frac{L-l}{L-l_0} \times 100 \quad (2)$$

ここで L は原試料長、 l は t 時間処理後の試料長、 l_0 は 520℃, 10 時間処理後の試料長。

図より温度が低い程収縮過程はおそく、異なる温度における等温線は水平移動によってほとんど重ね合わせることができる。いま 522℃を基準温度 (T_0) にとったときの実測の移動距離を $\log a_T$ とし、それを $T-T_0$

Fig. 3. Recovery ($R\%$) vs. time relations at various temp. for glass fiber (spinning temp. 1100°C, spinning speed 540 m/min).

Fig. 4. Recovery ($R\%$) vs. time relations at various temp. for glass fiber (spinning temp. 1100°C, spinning speed 1350 m/min).

Fig. 5. Recovery ($R\%$) vs. time relations at various temp. for glass fiber (spinning temp. 1100°C, spinning speed 2260 m/min).

Fig. 6. Temperature dependence of $\log a_T$ for glass fiber (solid line represents W.L.F. equation, Arrhenius plot is also shown in the figure).

に対してプロットしたのが Fig. 6 である。一方 W. L. F. 式は

$$-\log a_T = \frac{8.86(T-T_s)}{101.6 + (T-T_s)} \quad (3)$$

で示される。 T_s は物質に固有の標準温度で本実験に

使用したガラス組成とはほぼ同じ組成 (SiO_2 70.4%, Al_2O_3 2.73%, CaO 10.6%, MgO 0.62%, Na_2O 11.9%, K_2O 1.18%, BaO 0.93%) の標準温度は 795°K であり $T_s \doteq T_0$ といえる。

比較的高温部分 (450~550℃) では W.L.F 式を満足するが低温部分 (450℃以下) では計算値とのずれが顕著となる。このことは W.L.F. 式自身無機ガラスでの適用範囲が $T_s \pm 50^\circ\text{K}$ といったせまい範囲に限られているためであろう。

今, $\log a_T$ と $10^3/T(^{\circ}\text{K}^{-1})$ の関係を求めると高温部分では直線関係があり, 低温部分ではこの直線からのずれが大きいの。この直線の傾斜から(4)式を用いて見掛けの活性化エネルギーを求めることができる。

$$\frac{E}{2.303 \cdot R} = \frac{d(\log a_T)}{d(1/T)} \quad (4)$$

ここで R は気体常数である。

直線関係を満足する範囲はガラス転移域にあたり (T_2) 近辺では $E=146(\text{kcal/mol})$ となり, 通常の無機ガラスの粘性流動に基づく見掛けの活性化エネルギーと同程度の値となる。このことから (T_2) 近辺のガラス繊維の熱収縮挙動は主として粘性流動に基づいているものと考えられる。

先述したようにガラスの緩和機構は粘性流動に関与した部分と構造変化に関与した部分からなり, 上述の W.L.F. 式は適用範囲が限定され, かつ高温転移域のみ成立つこと²⁰⁾からこれらを別々に区別することは困難である。Dines はガラスの粘性特性の理論解析から(5)式のような緩和機構の異なる活性化エネルギーの算出法を提案している。

$$-\log a_T = \frac{T - T_s}{2.303 \cdot R} \left\{ \frac{E}{T \cdot T_s} + \frac{U}{(T - T_0')(T_s - T_0')} \right\} \quad (5)$$

ここに E は粘性流動に関与する見掛けの活性化エネルギー, U は構造変形に関与する見掛けの活性化エネルギー, T_0' は粘性流動をおこさなくなるときの温度である。

いま, ガラスの粘性流動をおこさないような温度域では E は無視できると仮定すると(5)式は(6)式になる。

$$-\log a_T = \frac{T - T_s}{2.303 \cdot R} \left\{ \frac{U}{(T - T_0')(T_s - T_0')} \right\} \quad (6)$$

すなわち(3), (6)式より U を算出することができる。今仮に T_0 は T_1 に等しいとして U を算出すると T_1 (345℃) のとき 7.15(kcal/mol), T_1 (278℃) のとき, 11.47(kcal/mol) となる。これらの値はガラス中の Na の拡散の見掛けの活性化エネルギー 18(kcal/mol)²¹⁾ に比較して若干小さい値であるが, T_1 近辺の熱挙動としてアルカリの拡散あるいは類似機構によるものと推定される。Dines は Robinson らの No. 10 のガラス組成の粘度-温度の結果を使用し, $T_0' = 560^\circ\text{K}$,

$E = 4.57(\text{kcal/mol})$, $U = 17.11(\text{kcal/mol})$ の結果を得ており, T_1 近辺でも粘性流動に基づく熱挙動もわずかではあるが¹⁷⁾おこり得ることが予想される。

今後この点について繊維化条件の異なるガラス繊維の粘性特性を求め, より詳細に検討する予定である。

4 ま と め

ガラス繊維の熱膨張測定と熱収縮率測定から次の事項が明らかになった。

(1) 紡糸温度が一定の場合, 紡糸速度が大きいもの程, および紡糸速度一定の場合, 紡糸温度が低いもの程ガラス繊維中のアルカリ拡散が容易におこり得ること, およびガラス転位温度は低くなる。

(2) 狭い温度範囲 (450~550℃) で W.L.F. 式を満足し, 活性化エネルギー測定からこの温度範囲での熱挙動は粘性流動に基づくものと推論した。また W.L.F. 変形式より構造変形に関する低温域の活性化エネルギーを求め 7.15~11.47 kcal/mol の値を得た。

(昭和53年5月10日 窯業協会53年会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Tool, A. Q., J. Am. Ceram. Soc., **29**, 240 (1946).
- 2) Ritland, H. N., J. Am. Ceram. Soc., **37**, 370 (1954).
- 3) Kanai, E., and T. Sato, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 417 (1954).
- 4) 岸井 貫, 窯業協会誌, **65**, 201 (1971).
- 5) 小林雅博, 藤沢孝雄, 橋本甲四郎, 四十宮龍徳, 窯業協会誌投稿中
- 6) Witte, R. S., and R. L. Anthong, J. Appl. Phys., **22**, 689 (1951).
- 7) Wall, E. T., and D. G. Miller, J. Polymer Sci., **13**, 157 (1954).
- 8) Bartenne, T. A., Zh. Fizi. Khim., **29**, 508 (1955).
- 9) Prebus, A. F., and J. V. Michner, Ind. Eng. Chem., **46**, 146 (1954).
- 10) Bartenev, G. M., "The Structural and Mechanical Properties of Inorganic Glass" (1970).
- 11) Forry, J. D., and R. A. Stratton, Kolloid-Z. **171**, 107 (1960).
- 12) Ishinabe, T., J. Phys. Soc. Japan, **30**, 1029 (1971).
- 13) Peychés, I., J. Soc. Glass Technol., **35**, 164 (1951).
- 14) Day, D. E., and G. E. Rindone, J. Am. Ceram. Soc., **45**, 496 (1962).
- 15) Forry, K. E., J. Am. Ceram. Soc., **40**, 90 (1957).
- 16) Coenen, M., and E. M. Amehein, Symposium Sur Lavesistance mecanique du Verre (1961).
- 17) Williams, M. L., R. F. Landel, and J. D. Ferry, J. Am. Ceram. Soc., **77**, 3701 (1955).
- 18) Zijlstra, A. L., Phys. Chem. Glasses, **4**, 143 (1963).
- 19) Taylor, N. W., and P. S. Dear, J. Am. Ceram. Soc., **20**, 296 (1937).
- 20) Dienes, G. J., J. Appl. Phys., **24**, 779 (1953).
- 21) Fitzgerald, J. V., J. Am. Ceram. Soc., **34**, 314 (1951).
- 22) Robinson, H. A., and C. A. Peterson, J. Am. Ceram. Soc., **27**, 129 (1944).
- 23) Brow, J., and W. E. S. Turner, J. Soc. Glass Technol., **26**, 215 (1942).