ナイロン糸の応力緩和に及ぼすメカニカル コンディショニングの影響*

(昭和31年9月28日受理) 会 員 真 後 三 郎**

〃 田 中 久 一 郎

→ 摘 要 ←

研 究 目 的

メカニカル コンディショニングによる繊維の粘弾性的性質の変化を調べるためにナイロンを試料として繰返し伸長を与えた時の伸長回数の影響、及び一定伸長に保持した時の保持時間の影響などについて応力緩和曲線を求めて考察する。

研 究 結 果

(1) 試作した応力緩和測定装置は、両端を固定して水平に張ったピアノ線の中点のたわみを光学でこによって拡大し、尺度と望遠鏡の方法で読むもので極めて簡単ではあるが十分使用することができる。

(2) メカニカル コンディショニングによって応力緩和の速さは減少するが、緩和曲線の特性は変わらない。繰返し伸長を与えると、伸長回数の増すにしたがって著しく緩和し難くなるが、一定伸長に保持した時は影響は小さい。また保持時間が 5 ~ 60 min の間ではその差異は認められない。

(3) 繰返し伸長を与えた時、その応力緩和曲線の形状は繰返し伸長後の放置時間を 10 min から 17 hr にしても変化しない。すなわち徐々に起る回復が見られず繰返し伸長によって粘弾性的性質はかなり変ってしまう。

(3), (4) の結果から繊維の取扱上不必要な繰返し伸長を与えることは特に注意すべきものと考えられる。

1. 緒 言

Susich¹⁾は各種の繊維についてメカニカル コンディショニングを行った場合の張力—伸長率曲線を求めている。彼は切断伸度の 80 % に相当する伸長を 50 回与えて後 1 hr 放置してから試験した。その結果を見ると切断強度や曲線の原点における弾性率は、繊維によってコンディショニングしない時よりも増加するものや減少するものがあり、曲線に見られる変化は単純でない。

繊維は使用上いろいろのメカニカル コンディショニングを受けるのでこの場合の粘弾性的性質の変化や、あるいはその回復性は重要である。メカニカル コンディショニングを与えて張力—伸長率曲線を求めることは、繊維の性質の変化を知るために重要なことであるが、応力緩和曲線もまた伸長率が一定という条件で測定されるもので理論的にもよく研究されており、コンディショニングによる粘弾性的性質の変化を知る有力な方法と考えられる。また応力緩和曲線では、しばしば張力と時間の

対数との間に直線関係が成立するので、張力—伸長率曲線よりも考察が容易と考えられる。そこで市販のナイロン糸 (110 den) を試料として繰返し伸長を与えた場合、及び一定伸長に保持した場合について応力緩和を測定した。

(第1図) 応力緩和測定装置

* Effects of the Mechanical Conditioning on the Stress Relaxation of Nylon Yarn.

** S. Manago, K. Tanaka, Member. 金沢大学工学部

2. 実験装置及び方法

(1) 応力緩和測定装置

第1図に示すごとく両端を固定して水平に張られた直径1mmのピアノ線(支点間隔120mm)の midpointより試料クランプを吊し、この吊線には光学でこの一脚がのる小片を付してある。試料の下端クランプは上下に移動することができ、ちょうネジによって任意の位置に固定でき、伸長量に応じた間隔棒を用いることによって、このクランプを一定長だけ引下げることにより試料に伸長を与える。試料の張力によってピアノ線がわずかにたわむので、それだけ光学でこの一脚が下り鏡が微小回転する。これを尺度と望遠鏡の方法で読む。なお試料長は100mmを用いた。ピアノ線のたわみは使用した荷重範囲では0.4mm以下であって、一般に与える伸長量に比して小さいのでこのたわみが伸長率に及ぼす影響を考慮しなかった。更に応力緩和による張力の変化に対するたわみの変化は全く無視することができる。すなわち一定伸長における張力の変化を測定できる。張力と尺度上のフレとの関係は上端試料クランプから分銅を下げることにより求めた。較正曲線は直線であって、鏡と尺度間を124cmにとった時、1mmのフレに対する張力変化は3.18gであった。

使用中におけるピアノ線弾性的変化が問題になるが、200gの重りをクランプから吊して、クリープを観測した結果、何らクリープを示さないもので、実験に使用した張力の範囲では弾性的変化を考慮しなくてもよいと考えた。実際に応力緩和測定の場合、ピアノ線弾性的変化によるごとき零点変化を認めなかった。

この装置は極めて簡単であるが適当な自記方法を考えれば1sec以内の初期の緩和が測定できると思われる。またピアノ線の径を適当にえらぶことにより単繊維の場合にも利用できるであろう。

(第2図) 繰返し伸長装置

(2) 繰返し伸長装置

メカニカルコンディショニングとしては繰返し伸長を与えた場合と一定伸長に保持した場合とを行なったが、このために第2図のごとき装置を製作した。

Pは溝車でモータで回転せしめられる。このため偏心円板Dが回転すると、ロッドLが上下に正弦波的に運動し、その動きは6mmである。この上下運動によりレバBがEを支点として試料クランプC1を上下させる。支点の位置は左右に移動できるのでC1の動き、したがって与える伸長量を変えることができる。C2は下端クランプである。Rはラチェット、Tはボールであって、その一定位置において、最も下った時のC1とC2との間が150mmとなるようにした。すなわち試料長を150mmとした。この寸法はR、C1などの台Aを支持棒Sに沿って上下することにより変えることもできる。C2は常にラチェットの軸を中心として、図において右まわりに回転しようとするので、このために常に8gの荷重が試料に負荷される。偏心円板の回転により試料が繰返し伸長される時は試料に伸びが生ずるのでC2が下がるが、同時にラチェットがまわりボールによってC2の上方への動きを阻止するので試料は弛むことはない。しかし最初に定めた伸長率は次第に減少する。最初の伸長を10%に定めた時のこの伸びと伸長回数の関係は第3図のごとくであって、500回の伸長によっても伸長率は9.6%に低下する程度である。以下において10%の繰返し伸長を与えたという時は最初に定めた伸長率を示すものとする。また繰返し伸長の速さは1minに73回である。一定伸長に保持する場合もこの装置を使用した。

(第3図) 繰返し伸長回数と伸びの関係
(初期伸長率 10%)

メカニカルコンディショニング終了後直ちに試料を取りはずして2gの小荷重を吊して試料長を100mmに作り応力緩和装置に取り付ける。そして張力をかけない状態で放置し、コンディショニング終了、10min後において、10%伸長を与えて応力緩和を測定した。なおコンディショニングを行わなかった場合でも試料長を定

めるには2gの重りを吊して行った。またこの放置時間を変えてその影響も調べた。

コンディショニングの影響は緩和曲線の初期において著しいと考えられるが、今の実験では温、湿度を一定にする方法を探ることができなかったので測定は15min間に限られた。実験条件は $29 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $72 \pm 4\%$ R.H. であるが、緩和測定を1回行う間では温、湿度ともほとんど一定である。また張力の絶対値は温、湿度でもってかなり変化するが、緩和の速さは今の実験条件では影響されないことがわかったので、緩和曲線は各時間の張力を60secの時の張力との比でもってあらわして考察した。

3. 測定結果と考察

第4図はコンディショニングを行わないナイロン糸の応力緩和を湿度が特に異なる条件で測定した結果である。湿度が低い時は張力の絶対値は大きいが緩和曲線の形状は全く同様であることがわかる。このことはコンディショニングした試料についても実験中確かめられた。またコンディショニングの効果にも実験範囲内の温湿度変化は影響しないようである。

(第4図) ナイロン糸の応力緩和曲線
(伸長率 10%)

第4図に見られるように試料のナイロンの応力緩和曲線において、始めの60secまで特に緩和が速い。しかし60~1000secの間では張力と時間の対数との間に直線関係が成立して次式であらわされる。

$$F(t) = F(60) - k \log \left(\frac{t}{60} \right)$$

ただし $F(t)$ は時間 t sec における張力

伸長率が小さくない時緩和弾性率 $E(t) = F(t)/\gamma$ は伸長率 γ によって異なり、その時間的減少は伸長率の大きい程速い。第4図の10%伸長した場合において直線部分の傾斜、 k は 0.069 g/den であるが、8%伸長を

与えて応力緩和を測定すると、 k は 0.054 g/den となり伸長率の影響が大きいからコンディショニングによって伸びが生じたままの試料を緩和測定装置に取り付けることはできない。応力緩和測定において伸長率を10%と定めたのは、この程度の伸長は試料ナイロン(切断伸度37%)に対してあまり大きくなく、またメカニカルコンディショニングの効果が緩和曲線に明瞭にあらわれると考えたからである。しかし理論的検討を行うためには伸長率2%以下位で $E(t)$ が伸長率によらない範囲で測定すべきであろう。

(1) 繰返し伸長の影響

第5図に10%の繰返し伸長を与えた場合の応力緩和曲線を示す。曲線では各緩和過程における60secの時の張力に対する各時間の張力の比をもってあらわした。

(第5図) 繰返し伸長の影響

これから繰返し伸長回数が多い程、応力が緩和しにくくなるのがわかる。またコンディショニングしない時と同様始めの60secまでに緩和が著しい。また60~1000secの範囲において次式が成立する。

$$\frac{F(t)}{F(60)} = 1 - a \log \left(\frac{t}{60} \right)$$

伸長回数と a との関係は第1表のごとくである。なお表にはコンディショニングしない時の a の値 $a_0 (=0.0475)$ に対する比も掲げた。繰返し伸長により繊維の構造は最初の50回目までに著しく変化して、それ以後において次第に変化が進行しにくくなるようである。

(2) 一定伸長に保持した場合

第6図は10%伸長して5, 10, 30及び60min間保持した後、応力緩和を求めた結果である。おのおのの保

(第1表) 伸長回数と a の関係

$$\left[\frac{F(t)}{F(60)} = 1 - a \log \left(\frac{t}{60} \right) \right]$$

伸長回数	a	a/a_0
0 (原糸)	0.0475	1
5	0.0405	0.853
10	0.0350	0.737
50	0.0304	0.640
500	0.0271	0.571

(第6図) 一定伸長に保持した影響
(伸長率 10%)

保持時間に対する緩和の模様は一つの曲線であらわされて保持時間の影響が認められない。このことは繰返し伸長を与えた場合の伸長回数の影響と対比して極めて異なるところである。またこの場合も 60 sec まで緩和が速く 60~1000 sec の範囲は $\log t$ に対し直線的に変化しており、その傾斜 a の値は 0.0425 となるが、これはコンディショニングしない時とあまり変わらない。以上のことから 10% の伸長に保持しても、繊維は本質的に影響をあまり受けないものと考えられる。

¹⁾ Susich はアセテート及びビニオンについて切断伸度の 80% に相当する伸長を 50 回与えた時と、このために要する時間の 2 倍の時間の間、その伸長を与えて保持した場合とについて張力-伸長率曲線を求めた。そして動的方法が静的方法よりもコンディショニング効果が大きいことを示している。これと同様な事実は応力緩和においても見られる。すなわち第 5 図及び第 6 図を見ると 10% 伸長に保持した時の曲線は、繰返し伸長のいずれの曲線よりも、コンディショニングしない試料の緩和曲線に近い。例えば 50 回繰返し伸長する時の所要時間はわずか 41 sec にすぎないのであるから、同一伸長を与える時

繰返し伸長する方が一定伸長に保持するよりもはるかに影響が大きいことがわかる。しかしこの事実は保持時間はコンディショニング効果を増加せしめないにかかわらず、繰返し伸長回数と共にコンディショニングが進行するということによって生じたものであることを注意すべきであろう。

(3) コンディショニング後の放置時間の影響

繊維はメカニカルコンディショニングを受けても、その後放置すればコンディショニングによって与えられた影響は次第に失われてある程度までもとの性質に回復するものと考えられる。そこで 10% の繰返し伸長を 500 回与えて後、応力緩和測定を行うまでの時間を変えてみた。この結果はまったく予期に反して第 7 図のごとく、緩和の速さは実験した放置時間によって変らない。

(第7図) 放置時間の影響
(10% 繰返し伸長 500 回)

17 hr 放置してもほとんど変化が認められない。しかし 10 min 以内の放置時間の場合を測定していないからコンディショニング後極めて短時間の間に回復が行われるのかもしれない。なおこの場合も張力の絶対値を比較することができないのであるが、とにかく常温における繰返し伸長によってかなりその粘弾性的性質が変ってしまうことを示している。

(4) 張力-伸長率曲線の変化

第 8 図は 10% の繰返し伸長を 50 回及び 500 回与えて 10 min 後に島津製スコット型テンサイル・テスタで試験した結果である。測定曲線は 5 回の平均である。張力 g/den は原糸のはじめの繊度をもって、また伸長率はコンディショニング後の長さを基準にしてあらわした。切断伸度と原点での弾性率が減少する。そして強度の増加が見られるが、これらは ¹⁾ Susich の結果と同様である。この曲線では伸長率が 10% 以上のところでは 50 回

(第8図) 原系及び繰返し伸長(伸長率10%)
を与えた場合の張力-伸長率曲線

と500回の差異がかなり大きくあらわれているのは、応力緩和曲線に見られたところとやや異なるようであるが、10%以下の部分ではほとんど一致している。メカニカルコンディショニングを受けるとその結果、ナイロンは伸長によって容易にオリエンテーションをするようになるので、伸長率の大きい部分では原系よりも大なる張力があらわれるものと考えられる。なお10min 10%伸長に保持した時は張力-伸長率曲線において変化が認められなかった。

以上のようにメカニカルコンディショニングの影響は応力緩和曲線において明瞭であるので、その効果の一つの目安として利用することができる。更にこれを粘弾性理論によって解析できればよいのであるが、現在の段階では困難である。

Tobolsky, Eyring²⁾の理論によると張力のある範囲では応力緩和曲線が $\log t$ に対し直線的となることが示され、その傾斜 a は一定温度においては伸長によって流動する要素の数に比例することになる。今の実験範囲における緩和は繊維の無定形領域において分子間の二次結合が時々刻々外れてはまたつながるというようにして鎖状分子が流動することによって起るものと考えられる。したがってTobolsky, Eyringの理論によって実験結果を解釈すればメカニカルコンディショニングを受けると、かかる流動する要素の数が減少することになる。³⁾Meredithは緩和時間の短い要素がなくなって緩和時間の大きいものがこれに代ってくるということを述べているが、測定された緩和曲線ではコンディショニング後も60secまでの緩和は常に速いのでこの点は更に詳細な実験によって検討すべきである。流動する要素数が減少するということは、無定形領域ではメカニカルコンデ

ィショニングによって分子のセグメントのオリエンテーションが行われて分子間の結合が強くなることを意味する。繰返し伸長はかかるオリエンテーションを起すのに効果的な方法であると考えられる。また放置しても回復が徐々に起らないことは、かかるオリエンテーションによって生ずる新しい結合がかなり安定であることを示している。コンディショニングとオリエンテーションとの関係は複屈折の測定などによって調べて興味ある問題と思う。メカニカルコンディショニングによってミセル自体のオリエンテーションももちろん起るのであろうが無定形領域における変化が重要な意味を持つと考えられる。

4. 結 論

メカニカルコンディショニングが繊維の粘弾性的性質に及ぼす影響を応力緩和の測定によって調べるために簡単な応力緩和測定装置と繰返し伸長装置を製作し、ナイロン糸を試料として10%の繰返し伸長を与えた場合と、10%の伸長に一定時間保持した場合について、これらの試料を10%伸長の下で応力緩和を測定して次の結果を得た。

(1) 試作した応力緩和装置は、両端を固定して水平に張られたピアノ線の中点のたわみを光学でこによって拡大し尺度と望遠鏡の方法で読むものであるが十分使用できるものである。

(2) 試料ナイロンの緩和曲線は60~1000secの範囲において張力と $\log t$ の間に直線関係が成立し60secまでの範囲はやや緩和が速い。

(3) メカニカルコンディショニングによって応力緩和の速さは減少するが曲線の特性は変わらない。繰返し伸長すると伸長回数の増加と共に著しく緩和しにくくなるが、一定伸長に保持した時は影響は小さい。また保持時間が5~60minの間ではその効果に差異が認められない。

(4) 繰返し伸長を与えた試料の応力緩和曲線の形状は繰返し伸長後の放置時間を10minから17hrにしても、その間では変化しない。すなわち徐々に起る回復が見られない。このことと(3)の結果から、繊維の取扱上不必要な繰返し伸長を与えることは特に注意すべきものと考えられる。

文 献

- 1) G. Susich; Text. Res. J., 23, 545 (1953-8)
- 2) A. V. Tobolsky, H. Eyring: J. Chem. Phys., 11, 125 (1944-4)
- 3) R. Meredith: The Mechanical Properties of Textile Fibers, P.48 (1956)