熱処理加工によるアミランの特性に関する研究*

(第7報) 緊張乾熱処理について (第3報補遺)

(昭和31年7月12日受理)

会 員 辻 本 石 雄**
 “ 元 治 信 雄
 “ 野 村 紀 幸

→ 摘 要 ←

研 究 目 的

延伸アミランの緊張乾熱処理と無緊張乾熱処理を比較検討して、熱処理加工技術の一端に資せんとするものである。

研 究 結 果

(1) 緊張処理すれば無緊張処理より繊維の異方性の向上は大になるにもかかわらず強度増大、伸度減少はさほど期待されず、顕著な変化を示さないようであるが、繊維自身の力学的特性からいえば前者は後者の処理より伸度小となり、有益な効果をもたらすものと考えられる。

(2) 熱収縮を阻止した場合は二次的伸長を生起するようである。

(3) 強度と複屈折度の変化は大略並行するが、高温域では強度の劣化にもかかわらず、複屈折度はさほど変化を来たさないか、あるいは向上が指摘される。

(4) 熱収縮率は緊張処理の場合が小さくあらわれるが、これと見掛け主屈折率とは次のごとき関係が成立するようである。

$$n_{\gamma} L s' / n_{\gamma_0} = (1 + L/100)^3 \cdot (1 - S'/100)^3$$

1. 緒 言

緊張乾熱処理を行えば熱収縮は阻止されるが、鎖員の熱運動は容易になり、延伸ひずみにより貯えられるポテンシャルエネルギーの一部も熱エネルギーに変換する。したがって鎖員は低い内部エネルギーのところに落ち着き、冷却後も以前より安定化された状態に分子が配向し、以後の加熱による収縮の度合は減少するものと考えられ、これらの挙動の機械的性質等を光学的異方性と併せて測定し、先に報告した無緊張乾熱処理と対比して考察した結果を報告し、第3報における緊張乾熱処理の追試とするものである。

2. 実験試料及び方法

第3報³⁾と全く同様であるが、徐熱水冷(A)と徐熱炉冷(C)の両場合につき緊張度0(熱収縮阻止の場合)~6%(6%は常温における破壊伸度の約38%,無緊張処理時の熱収縮を考慮すれば処理温度を通じ平均約50%位の緊張をかけたことになる)範囲内について実施した。

ただし緊張処理試料は処理後緊張のままでデシケータ内で24hr放置し、更に緊張解除後、該デシケータ内で24hr放置後測定した。

3. 実験結果及び考察

(1) 強伸度の特性について

無緊張処理に比すれば分子の配向性は向上し、強度の増大、伸度の減少が期待されるが、水冷、炉冷の場合とも第1図に示すごとく強度比率は予期に反しさほどの向上を望めず、低温域では多少増加傾向を示し、以後大略一定値を保ち高温域ではわずかに減少するか、さほど変化せず無緊張処理程顕著な変化を示さない。これは微視的には結晶間の非晶部が緊張による熱運動に関連して分子の配向性ないし結晶化の向上、横結合の促進等の程度の相違によるためであらう。この際170°C以上の処理では試料が黄褐色を呈するが、これは明らかに酸化現象を示すものであり、このため高分子の鎖員は切断されるものと考えられる故(実証的には粘度測定が望ましい)高温域では強度が劣化している。これらの水冷、炉冷程度の

* Studies on the Effect of Heat Treatment on the Properties of Amilan. Part 7.

** I. Tsujimoto, N. Motoji, N. Nomura, Member. 福井大学工学部

(注) 緊急処理時の値は原長に対してプロットしたもので第2表のS値に相当する

(第 4 図)

熱 処 理 温 度 (°C)

実験においては強度の変化傾向は大差なく、それぞれの場合における緊張度による効果もさほど顕著な変化を示さず、しいていば大約4~6%程度で最も向上を示すようである。一方伸度比率は第2図に示すごとく緊張処理は無緊張時より小さく、低温域では末処理時に比し多少増減を見、大略強度の変化傾向と並行し、高温域では緩慢な減少を来たしているが、これは酸化分解による分子の切断が効果するためである。

(第 1 表)

緊 張 度 %	溫 度 (°C)	処 理 条 件					
		徐熱急冷(水冷)			徐熱徐冷(炉冷)		
		主屈折率		複屈折度	主屈折率		複屈折度
		纖維長軸は偏光面に			纖維長軸は偏光面に		
		⊥ n_{γ}	∥ n_{α}	$n_{\gamma}-n_{\alpha}$	⊥ n_{γ}	∥ n_{α}	$n_{\gamma}-n_{\alpha}$
	未処理	1.569	1.515	0.054			
0	40	1.577	1.510	0.067	1.573	1.512	0.061
	60	1.582	1.511	0.071	1.582	1.510	0.072
	80	1.580	1.510	0.070	1.580	1.510	0.070
	100	1.580	1.511	0.069	1.580	1.510	0.070
	120	1.579	1.511	0.068	1.582	1.512	0.070
	140	1.579	1.512	0.067	1.583	1.513	0.070
	160	1.582	1.517	0.065	1.584	1.516	0.068
	180	1.581	1.512	0.069	1.583	1.515	0.068
2	40	1.580	1.512	0.068	1.580	1.510	0.070
	60	1.582	1.509	0.073	1.578	1.510	0.068
	80	1.578	1.510	0.068	1.576	1.505	0.071
	100	1.578	1.510	0.068	1.579	1.510	0.069
	120	1.581	1.509	0.072	1.581	1.512	0.069
	140	1.580	1.513	0.067	1.580	1.511	0.069
	160	1.578	1.514	0.064	1.583	1.514	0.069
	180	1.581	1.514	0.067	1.583	1.515	0.068
4	40	1.580	1.509	0.071	1.580	1.512	0.068
	60	1.580	1.513	0.067	1.579	1.514	0.065
	80	1.579	1.511	0.068	1.579	1.511	0.068
	100	1.580	1.512	0.068	1.581	1.508	0.073
	120	1.581	1.509	0.072	1.581	1.512	0.069
	140	1.581	1.511	0.070	1.580	1.512	0.068
	160	1.583	1.514	0.069	1.581	1.513	0.068
	180	1.583	1.515	0.068	1.582	1.516	0.066
6	40	1.578	1.509	0.069	1.580	1.512	0.068
	60	1.580	1.509	0.071	1.581	1.511	0.070
	80	1.580	1.510	0.070	1.579	1.509	0.070
	100	1.579	1.510	0.069	1.579	1.509	0.070
	120	1.579	1.511	0.068	1.580	1.508	0.072
	140	1.580	1.509	0.071	1.580	1.511	0.069
	160	1.581	1.512	0.069	1.582	1.514	0.068
	180	1.582	1.513	0.069	1.582	1.514	0.068

(2) 収縮について

第3図に示すごとく当然無緊張処理より小さく、かえて伸長を来たしている場合が大部分である。すなわち0%緊張(単に熱収縮を阻止した場合)における低温域の収縮は弾性的収縮の余効現象に基くものであるが、高温域の伸長は非晶部の結晶化によるいわゆる二次的伸長ともいふべきものと考えられ、その結晶化現象にもかかわらず高温域の強度の多少の低下は、加熱により結晶間の非晶部の結晶粒の成長が以前の結晶部に干渉して該結晶の配列度の緩和および分子の酸化切断等の諸現象の混在状態に依存するものであろう。緊張度2%以上では%増大と共に伸長度を増すが、これは弾性的収縮をOvershadowして一部熱運動に関連する塑性変形すなわち流動によるものであり、したがって非晶部の分子も配向性をまし、結果として破壊強度を多少まし、180°Cにおける劣化は後述の複屈折度の変化に対比し、ポリアミドの結晶化は分子長(分子量)にあまり支配されないという最近のHessの実験結果を考慮すれば、分子の配向性は向上しても分子の酸化切断の影響が大なるためと説明してもさしつかえなからう。

(3) 光学的異方性について

上述のごとく強伸度の劣化は、分子鎖員の酸化切断および以前の結晶部に非晶部の結晶粒の成長の干渉に原因する該結晶部の分子配向の緩和などによるものであり、特に後者の分子配列度ないし結晶化度は熱処理に影響されるものであり、これらの因子は第3報で記述したごとく非晶部を含めた分子配列度の指標となる繊維の複屈折度の値に反映するはずであり、この非晶部こそ高分子物

質の特性に大なる影響を及ぼすものである。これらの複屈折度の処理温度依存性の変化比率を第4図に示したが無緊張処理より大なる向上を示し温度による変化は高温域を除いて大略強度の変化傾向に並行し、緊張度による差異は測定法がベッケ法のため値が多少散乱しさほど顕著ではないが、強度の場合と同様に大約緊張度4~6%時が最も向上を示すようである。この際注目すべき現象

は高温の160°C以上では強度の低下にもかかわらず複屈折度はほとんど低下を来たさないか、あるいはかえって向上を示す場合がある、これは先のHessの実験結果をかりれば分子の酸化切断にもかかわらず、高温のため結晶化速度は大となり、分子の配向度が向上したものと説明される。さらに第1表のごとく緊張度を増せば n_{γ} および n_{α} の変化はさほど明瞭ではないが、温度上昇と共に

(第 2 表)

緊 張 度 (%)	処 理 条 件										
	温 度 (°C)	徐 熱 急 冷 (水 冷)					徐 熱 徐 冷 (炉 冷)				
		収 縮 率 S' (%)	収 縮 率 S (%)	ミ セ ル 配 列 度			収 縮 率 S' (%)	収 縮 率 S (%)	ミ セ ル 配 列 度		
				計 算 値		実 測 値 $n_{\gamma}LS'/n_{\gamma_0}$			計 算 値		実 測 値 $n_{\gamma}LS'/n_{\gamma_0}$
				$\left(1+\frac{L}{100}\right)^3 \times \left(1-\frac{S'}{100}\right)^3$	$\left(1-\frac{S}{100}\right)^3$				$\left(1+\frac{L}{100}\right)^3 \times \left(1-\frac{S'}{100}\right)^3$	$\left(1-\frac{S}{100}\right)^3$	
0	40	0.289	0.289	0.9913	0.9913	1.0051	0.086	0.086	0.9973	0.9973	1.0025
	60	0.039	0.039	0.9988	0.9988	1.0082	-0.019	-0.019	1.0005	1.0005	1.0082
	80	0.366	0.366	0.9890	0.9890	1.0070	-0.041	-0.041	1.0012	1.0012	1.0070
	100	0.299	0.299	0.9910	0.9910	1.0070	-0.444	-0.444	1.0133	1.0133	1.0070
	120	0.011	0.011	0.9996	0.9996	1.0063	-0.358	-0.358	1.0107	1.0107	1.0082
	140	-0.556	-0.556	1.0167	1.0167	1.0063	-0.864	-0.864	1.0261	1.0261	1.0089
	160	-0.931	-0.931	1.0281	1.0281	1.0082	-1.226	-1.226	1.0372	1.0372	1.0095
	180	-1.287	-1.287	1.0391	1.0391	1.0076	-1.641	-1.641	1.0500	1.0500	1.0089
2	40	1.637	-0.330	1.0099	1.0099	1.0070	2.184	0.228	0.9931	0.9931	1.0070
	60	1.855	-0.108	1.0032	1.0032	1.0082	1.867	-0.096	1.0028	1.0028	1.0063
	80	1.726	-0.239	1.0072	1.0071	1.0057	2.150	0.193	0.9942	0.9942	1.0045
	100	1.483	-0.487	1.0146	1.0146	1.0057	1.546	-0.423	1.0127	1.0127	1.0063
	120	1.315	-0.659	1.0199	1.0199	1.0076	1.150	-0.827	1.0250	1.0250	1.0076
	140	0.489	-1.501	1.0457	1.0457	1.0070	0.604	-1.384	1.0420	1.0420	1.0070
	160	-0.932	-2.951	1.0911	1.0911	1.0057	-0.518	-2.528	1.0777	1.0777	1.0089
	180	-0.928	-2.947	1.0910	1.0910	1.0076	-0.783	-2.799	1.0863	1.0863	1.0089
4	40	3.635	-0.219	1.0066	1.0065	1.0070	3.764	-0.085	1.0025	1.0025	1.0070
	60	2.874	-1.011	1.0306	1.0306	1.0070	3.704	-0.148	1.0044	1.0044	1.0063
	80	3.177	-0.696	1.0210	1.0210	1.0063	3.400	-0.464	1.0139	1.0139	1.0063
	100	3.173	-0.700	1.0211	1.0211	1.0070	3.457	-0.404	1.0121	1.0121	1.0076
	120	1.989	-1.931	1.0590	1.0590	1.0076	2.187	-1.725	1.0526	1.0526	1.0076
	140	1.181	-2.772	1.0854	1.0854	1.0076	1.231	-2.719	1.0838	1.0838	1.0070
	160	0.443	-3.539	1.1099	1.1099	1.0089	0.204	-3.787	1.1179	1.1179	1.0076
	180	-0.330	-4.343	1.1360	1.1360	1.0089	-0.218	-4.226	1.1322	1.1322	1.0082
6	40	4.461	-1.271	1.0386	1.0386	1.0057	5.261	-0.423	1.0127	1.0127	1.0070
	60	4.909	-0.796	1.0240	1.0240	1.0070	5.146	-0.545	1.0164	1.0164	1.0076
	80	5.553	-0.114	1.0034	1.0034	1.0070	5.349	-0.330	1.0099	1.0099	1.0063
	100	4.278	-1.465	1.0446	1.0445	1.0063	4.537	-1.190	1.0361	1.0361	1.0063
	120	3.487	-2.303	1.0707	1.0706	1.0063	2.668	-3.171	1.0982	1.0982	1.0070
	140	2.245	-3.620	1.1125	1.1125	1.0070	1.965	-3.917	1.1221	1.1221	1.0070
	160	0.507	-5.462	1.1729	1.1729	1.0076	0.579	-5.386	1.1704	1.1704	1.0082
	180	0.155	-5.835	1.1854	1.1854	1.0082	-0.877	-6.929	1.2226	1.2226	1.0082

異方性 ($n\gamma - n\alpha$) の変化傾向はうかがわれる。先にミセル配列度と定義した $n\gamma LS'/n\gamma_0$ と熱収縮率とより導入した関係式

$$n\gamma LS'/n\gamma_0 = (1 + L/100)^3 \cdot (1 - S'/100)^3$$

ただし $n\gamma LS'$ = 緊張解除後の見掛け主屈折率, $n\gamma_0$ = 未処理時の見掛け主屈折率, L = 緊張度, S' = 緊張時の長さに対する収縮率

の成立を実験的に確かめんとしたが, S' を求めることは緊張処理中繊維長が多少変化するため未処理試料を基準に収縮率 S を求めて次式によっても計算値と実測値を比較検討して見た。 $n\gamma LS'/n\gamma_0 = (1 - S/100)^3$

すなわち第2表のごとく両式の場合とも実測値は大略計算値に近似的値を与えれば該関係式の成立を想定してもさしつかえなからう。したがって見掛け主屈折率の変化より熱収縮率が検討され, ミセル配列度も窺知されるようである。計算値が散乱し処理温度による変化は明確には求められないが, その大要は考察されるのではなからうか。この際稜屈折度測定は実験の正確さを期するためにはレタデーション法を併用して検討することが望ましく思われるが, 本測定では装置の都合上試みることができなかった。

以上のごとく緊張乾熱処理による繊維の特性の変化傾向を述べたが, 熱処理の主なる目的は延伸ひずみを回復させ, 以後水, 熱加工により収縮を来たさないようにセットし, 織物の場合は更に組織を緊密にセットすること

にあると考えるが, この点に着目すれば無緊張乾熱処理の場合が緊張処理より有効である。したがって熱収縮の除去を主目的とする熱固定の場合は可及的 tensionless⁷⁾で行うことが望ましい。(第6報の実験結果より考えて 0.1g/den の荷重は大体1%の残留収縮となり, セットした織物は経糸の残留収縮は最高1%, 緯糸は0%を理想とする) しかし繊維自身の力学的性質からいえば緊張乾熱処理は伸度が無緊張処理に比し小となり有益な効果をもち, 熱処理により第1報で述べたごとく弾性的伸長ないし塑性的伸長を幾分か増加することは熱処理効果を発現させるためには余儀ないことであろう。

4. 結 言

第3報を追試し緊張乾熱処理と無緊張乾熱処理を比較したもので次報には熱弾性的特性につき報告の予定である。本稿の要旨は本会北陸支部昭和31年春季研究発表会で講演した。なお本稿を御校閲下され種々有益な御教示を頂いた京大教授藤野博士に衷心より深謝の意を表する次第である。

文 献

- 1), 2), 3), 5), 6) 著者; 本誌, 第3報, 8, 7 (1955)
- 4) Hess; J. Colloid Sci. Supplement, 1, 135, (1954)
- 7) 著者; 本誌, 第6報, 9, 4 (1956)
- 8) 著者; 本誌, 第1報, 7, 4 (1954)

海外資料研究部会員募集

海外文献の抄録紹介は少なからず見受けられるが, 理論的な又實際的にまとまった研究の翻訳紹介は非常に少ない。本会はこの点に重点を置いて「海外資料研究部会」を設置し, 毎月「海外繊維技術文献集」を刊行, 各種繊維原料から染色仕上に至るまで多数の論文を紹介し, 斯界に好評を博しております。この際御入会をお薦めします。

★ 会 費 1ヶ月 180円

★ 入会手続は本会にお問合せ下さい

第62号 (1956-12) 内 容 目 次

☆スライバの重量むらあるいは湿度むら

Text. Praxis, 1956-6

☆梳綿単糸の撚数決定用直接算出法と間接の

解燃加撚法の限界 Text. Res. J., 1956-6

☆熱処理した羊毛の物理的及び化学的性質の

変化 Ann. Sci. Text. Berges, 1956-3

☆繊維塊の接触の測定について

J. Text. Inst., 1956-3

☆バルーン コントロール (4, 5)

Platts Bulletin, Vol. 8, No. 6, 1954

☆ブラッシュ ユニホミティ アナライザを使用しての
紡績工程の欠陥追究

Text. Res. J., 1956-7

☆織物の圧縮脱水に関する研究

Text. Praxis, 1954-1

☆織機運動型の摩擦試験機

Text. Res. J., 1956-7

☆織機の経糸保護装置

Text. Manuf., 1956-1

1956年度総目次 (巻頭)