6 ナイロン 織糸系の真空加熱効果*

(昭和34年2月18日受理) 会 員 辻 本 石 雄**

元 治 信 雄

摘 要

研 究 目 的

高真空加熱装置によって6ナイロン糸を熱処理した場合の加熱効果、かつ糸が大なるメカニカル コンデショニングをうけた場合の高温真空加熱処理による改質の問題について検討せんとした。

研 究 結 果

本実験の範囲内でえられたおもなる結果はつぎのようである。

(1) 常温真空乾燥(真空度 10^{-3} mm Hg) のさい、一定真空度において脱湿、つぎに吸湿のサイクルによる糸の伸縮の時間的変化の割合は、実験的につぎのような式で示される。

$$dS_t/dt = K(S_0 - S_t), \quad dS'_t/dt = K'(S_0 - S'_t)$$

(2) 無緊張糸の常温真空絶乾後の真空加熱による収縮率は、空気加熱時に比し、水分の影響による部分だけ小さく出現する。緊張処理時は、緊張度および加熱温度によって所定緊張度より糸が伸長をきたす。

(3) 6 ナイロン糸の高真空中における絶乾状態では、微結晶の生成に関連を有する2次転移温度が $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 付近にあることを熱収縮、強さ、伸びの変化挙動から従来の文献と対照して推論された。したがって高真空中では室温から $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 付近までは加熱効果がえられなく、それ以上の温度域で熱処理しなければならない。

(4) 高真空中における無緊張および緊張加熱処理時は、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 付近から 120°C 近傍までは空気加熱処理時に比し加熱効果は減少するが、 120°C 近傍以上では加熱効果を増加する。

(5) 高真空加熱処理による加熱効果は、加熱時間でいえば $5 \sim 60$ min 程度、真空度でいえば $20 \sim 10^{-3}$ mm Hg 程度では大差ない。

(6) メカニカル コンデショニングによって、ある程度疲労硬化しても、これを高温真空加熱処理をすればある程度調質できる。

1. 緒 言

6 ナイロン糸の空気加熱の場合、比較的低温域では湿度、高温域では酸素の影響があるので、真の加熱効果を評価するためには、水分と酸素の影響を排除した高真空中にて熱処理操作をおこなうべきである。このような実験的な試みは、また実際的には空気加熱処理加工のさい糸に対する適切な処理を講ずる上に有力な根拠となるもの¹⁻⁴⁾と考える。本研究においては、著者がくふうした高真空加熱装置(真空度 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mm Hg 程度)を使用して糸を無緊張および緊張状態にして加熱および冷却過程¹⁻⁴⁾中ないし冷却後の糸長の変化を追跡し、さらに加熱時間の長短かつ真空度の変化等による加熱効果が主として強さ伸びにおよぼす影響について空気加熱の場合との比較検討

を試みたものである。ここで真空加熱のかわりに、加熱乾燥した窒素ガスを空気と置換しても可能であるが、著者がくふうした装置で比較的容易に $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mm Hg 程度の高真空度をうることができた。なお真空加熱に関しては最近までに上田らの⁵⁾ $2 \sim 3$ mm Hg 程度の真空度で加熱した場合の比較的簡単な報告があるので、著者はより精細な検討を試みた。またこの真空加熱の応用実験として6ナイロン糸が疲労硬化する程度の大なるメカニカル コンデショニングをうけた場合、高温真空加熱処理による調質の問題についてもあわせて検討した。

2. 実験試料、実験装置および実験方法

(1) 実験試料

T社製の約4倍冷延伸6ナイロンの公称織度 30 d フ

* Effect of Heating of 6 Nylon Filament Yarn in High Vacuum.

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

イラメント10本引そろえの未熱処理物、たまたメカニカル コンテシヨニク実験のさいは温度 210 d フィラメント 15 本引そろえのもの。

(2) 実験装置

1) 真空加熱装置

従来の排気式X線装置の一部を改良補足したもので、動力により実験に使用する容器中の気体を排除し、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mm Hg 程度にする動的真空系で第1図に示すようなものである。

以上のような装置の高真空中において試料を一定の昇温速度で加熱した場合、気圧の低下のため通常の意味での熱伝導は考えられなくなって、分子的過程による伝導の問題となり、ふく別による熱移動と同一程度になる。したかつて昇温する場合真空中における温度計の温度と試料の加熱温度との間に、または真空加熱温度と空気加

熱温度との間にタイム ラノクを生ずるのでつぎのようにしらへた。

第2図に示すように精度、感度ともに同じ3本の水銀温度計を使用して、このうち温度計の水銀ためを試料束で完全にカバーしたものゝをA、カバーしないものをBとして G_1 のほぼ直径の中心付近にならべていれ、また空気中の加熱温度はCで測定した。かようにして外部からの可及的均一な加熱に対する温度差 $C \rightarrow A$, $C \rightarrow B$ および $A \rightarrow B$ の読みから、それぞれのタイム ラノクを実験的にもとめた。たまた加熱昇温速度はCに対して $4^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。その結果を時間に対して加熱温度をプロットすれば第3図のようになる。これよりCはたまたちに昇温を開始するけれども B, A は昇温にさいし、それぞ

(第3図)

れ 5, 7 min のタイム ラノクがあり、その後は温度にしたかつて大略一定のタイム ラノクで直線的に増大する。しかし高温域では A と B が逆となるのは表面の粗密の相違が原因し、A の方が比較的表面の凹凸のため受熱量が増大するためと考える。実際の測定ときは第1図の G_1 , G_2 の真空度および受熱状態が同一とみなして G_1 の中心部に試料を、 G_2 の中心部に温度計をいれ、試料温度はこの温度計から第3図の関係をj利用して正確とはいいかたいか可及的試料自身の温度をもとめるようにした。

11) メカニカル コンテノニク川装置

第4図は装置の概略であつて従来の日記装置付糸炭炭試験機の一部を改作補足したものである。4個の小さいヘアリンク付みそ車からてきている②は、①上を走行するのであるか、車とレール間の摩擦は非常に小さく、したかつて試料をとりつけたとき、水平の走行動作か試料自身の伸長または回復を正確に表示するものと考えてよい。記録用トラム③の回転にしたかいい、記録紙を④かまきとり、連続的に伸縮による糸の長さの変化かペン⑤によって記録できるよになっている。

(3) 実験方法

1) 無緊張および緊張処理時の加熱—冷却サイクルによる糸長の変化測定

DP・油拡散ポンプ	MS 読取顕微鏡
F 電気炉	S 試料
G_1, G_2 特性ガラス管	SD シリカゲル
GT 放電管	乾燥剤
$K_1 \sim K_{10}$ コノク	T 温度計
NT ネオンランプ	VG 真空用コム管
M 真空計	VP I, VP II 真空ポンプ

(第1図)

(第2図)

① 案内レール台 (G.R.)	⑧ クランク ロッド (C.R.)	⑮ 記録紙巻取ドラム (D_3)
② キャレジ (C)	⑨ クランクビン (C.P.)	⑯ 記録紙送出ドラム (D_2)
③ 試料把持具 (H_1)	⑩ チェーン (M.C.)	⑰ 記録紙 (R.P.)
④ 試料把持具 (H_2)	⑪ モータープーリ (M.P.)	⑱ 記録用ペン ($R.P_1$)
⑤ 試料 (S)	⑫ 低速定速プーリ (P_1)	⑲ 記録線図 (R.D.)
⑥ シリンダ (C.Y.)	⑬ 記録用ドラム (D_1)	⑳ 記録用ペン ($R.P_2$)
⑦ ピストン (P)	⑭ 接触回転ドラム (D_4)	

(第 4 図)

(a) 無緊張時

まず空气中熱収縮率測定のための湿度が糸長におよぼす影響をみるため常温真空乾燥によって検討した。すなわち長さ 10 cm の試料を真空ガラス管中に懸垂して真空度を 10^{-3} mm Hg として脱湿し、つぎに空気 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, $60 \pm 2\%$ R.H.) を導入して吸湿による糸長の変化の履歴効果を読みとり顕微鏡で追跡した。つぎに常温真空乾燥後、各種温度に昇温速度 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、それぞれの温度で定常状態に達するまで加熱後、室温まで中冷却し、ふたたび同じ操作をくりかえすさいのサイクルによる糸長の変化を追跡して、空気加熱と比較し湿度の影響を検討した。

(b) 緊張時

糸に 0% (熱収縮阻止の場合) から 2% ごと 8% までの緊張度で $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mm Hg 程度の真空中において $4^\circ\text{C}/\text{min}$ で各種温度に加熱し、それぞれの温度で 5 min 一定にたもつてのち中冷却した。その後空気を導入して試料をとりだし所要緊張糸長の緊張解除直後、および 15 hr 経過後さらに無緊張状態でふたたび真空装置の管中にいれて真空中で乾燥後の糸長の変化を測定した。

ii) 無緊張処理時の破壊強さ、伸びの測定

試料を無緊張状態で $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mm Hg 程度の真空中で乾燥後、 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ で各種温度で 5 min および 60 min 加熱後、試料を封入したままの高真空状態のガラス管を外にとりだし空冷処理したものおよび真空度 20 mm Hg の場合、加熱時間 5 min とした場合の空冷処理したものの破壊強さ、伸びを測定した。

iii) 緊張処理時の破壊強さ、伸び

i) の (b) で述べたと同じ条件で真空ガラス管を炉中で冷却した場合の糸の強さ、伸びを測定した。

iv) メカニカル コンデショニングした糸の高温真空加熱処理

まずメカニカル コンデショニングは、破壊伸長の約 80% に相当する一定伸長を 300 回試料に与えておこない、1 hr 放置後以下のべる諸測定を行なった。コンデショニングの回数および放置時間は、Susich⁶⁾ および真後⁷⁾ らのナイロンの応力緩和におよぼすメカニカル コンデショニングの影響に関する研究結果から推定してきめたものである。試料はつぎのように 6 種とした。

メカニカル コンデショニングおよび熱処理を施さないもの (A), コンデショニングを施したもの (B), 180 および 200°C で熱処理のみしたもの (それぞれ C, D), コンデショニング後 180°C および 200°C で熱処理したもの (それぞれ E, F), 以上の各種処理試料について恒温恒湿室 ($20 \pm 1^\circ\text{C}$, $65 \pm 2\%$ R.H.) 内で引張試験を行ない、破壊強さ伸びおよび静的初縦弾性係数をもとめた。ただし熱処理方法は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mm Hg の高真空中で、 180°C および 200°C に $4^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、該温度で 5 min 加熱後ただちにドライアイス (-68°C) 中に急冷した。さらに1) 視的な性能結果と微視的に内部構造との関連性をみるため、X線回折図の撮影を行なった。また熱処理によりどの程度に調質されたかの粘弾性的性質の変化は荷重-伸び線図からある程度追求できるが、さらに探求する有力な方法として応力緩和実験を行

なった。ただし緩和はモノフィラメントで既報の装置を用いて 30°C, 75±1% R.H. において 1 hr 放置して吸湿平衡に達してのち一定伸長率 10% として約 17 hr の緩和を行なった。

3. 実験結果および考察

(1) 無緊張時および緊張時の加熱—冷却サイクルによる糸長の変化

(a) 無緊張時

常温真空乾燥による糸長の変化

6 ナイロン繊維は大気湿度の上昇にともなって親水性の NH 基は水分を吸着し、ミセル間膨潤をおこすため糸は伸び、脱湿すればまた収縮するものとする。このような基本的研究は著者の知るかぎりでは、安田の温湿度自記記録計にナイロン繊維を応用し、温湿度かおよびその影響を調査した報告などがある。

いま 10⁻³ mm Hg に到達時の糸片長が、さらに一定長になるまで(絶乾状態)の時間経過による一定真空中の脱湿過程の糸片長、および絶乾状態時の一定試片長、かつ絶乾状態時に大気を導入した場合の時間経過による吸湿過程の糸片長等の実験の、最初の空気中の原長に対する変化率をそれぞれ S_t/S_e , S_e および S'_t/S'_e として脱湿過程および吸湿過程における S_t/S_e , および S'_t/S'_e の値を経過時間の関数としてプロットすれば第 5, 6 図のようになる。すなわち S_t/S_e および S'_t/S'_e とともにそれぞれほぼ 10 min までは急激に変化し、それ以上の時間では、 S_t/S_e は漸次直線的に増加して 210 min 以上では一定値を示し、 S'_t/S'_e の場合は 10 min 以上では漸次減少してほぼ 70 min で、最初の大気中の長さに復元する。さらにこれらの関係を時間 t に対して $\log_{10} (S_e/S_e - S_t)$, お

(第 5 図)

(第 6 図)

および $\log_{10} (S_e/S_e - S'_t)$ をプロットすれば第 7 図に示したようにそれぞれ 10 min までの変化部分および 10 min 以上の変化部分について両場合とも直線関係が成立する。

ここで脱湿過程では

$$\ln \left(\frac{S_e}{S_e - S_t} \right) = K \cdot t \quad (1)$$

吸湿過程では

$$\ln \left(\frac{S_e}{S_e - S'_t} \right) = K' \cdot t \quad (1')$$

ただし K, K' は $t < 10$ min 時と $t > 10$ min 時とはことなる定数

(1) 式を t で微分すれば

$$\frac{dS_t}{dt} = K \cdot (S_e - S_t) \quad (2)$$

同様に

$$\frac{dS'_t}{dt} = K' \cdot (S_e - S'_t) \quad (2)'$$

すなわち (2) および (2)' 式は脱湿過程および吸湿過程における糸長の減少速度(収縮速度), および伸長速度をあらわすものである。これらの結果は水分の膨潤に原因を有するものであるから、当然多くの膨潤体に適用される膨潤速度の実験式

$$\frac{da}{dt} = K \cdot (a_\infty - a) \quad (3)$$

(ただし a : 時間 t における収着量 (%), a_∞ : 飽和収着量 (%), K 比例定数)

に対応して脱湿および吸湿による長さの変化速度を表現しうるものとする。

10⁻³~10⁻⁴ mm Hg 程度の真空中における加熱—冷却サイクルによる糸の収縮伸長

既報の空気加熱のさいの加熱—冷却, サイクル時の糸の収縮伸長挙動に関して、水分の影響をみるために行なったものである。このさい繊維は絶乾状態にあるから山木が実験的に推論したように、2 次転移温度が 70~80°C 付近にあるとすれば 80°C 近傍以下の温度では収縮を出現しかたいはずである。予期とおり第 8 図に示すように実験誤差の範囲で収縮率はほぼ 0 である。また上述の

(第 8 図)

常温真空絶乾状態では室温より1.69%収縮を生じた。したがって空気加熱の場合、各種実験最高温度のうち80°C以下の場合は除外して120, 160, 180°Cの定常状態における熱収縮率より上述の水分の影響による1.69%をさしひいたものが、真空加熱時の各温度の定常状態における熱収縮率となることが期待される。したがって各温度における可逆的収縮部分も空気加熱の場合より小さく出現するはずである。図示のように定常収縮率の値は空気加熱時の場合と本実験による長さの測定時とは多少湿度の差異による収縮率の差異を考慮しなければならないが、大略予期どおりになる。

(第 9 図)

(b) 緊張時

既報の空気加熱処理時の糸長の変化に関して大気中の湿度の影響をみるため行なったものである。すなわち空気中にとりだして緊張解除直後の値(A), 15 hr 経過後の値(B), さらに該試料を無緊張状態でガラス管中にそう入して排気し, $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mm Hg の高真空中で約 3.5 hr 常温真空乾燥した絶乾時の糸長の原長に対する変化率(C)を観測した結果は第9図のようである。AおよびB値の処理温度に依存する変化傾向は空気加熱時とほぼ同じである。ただし絶乾状態にあるから既述のように70~80°C近傍以下の温度域では糸の挙動に温度の影響があずからないからA, B, C値の長さの変化には空気中の水分の影響のみを考えればよい。図からもその状態がうかがえ、この点は空気加熱時と異なる。各緊張の場合C値の変化からB, あるいはA値に大気中の湿度が相当大なる影響をおよぼしている。0%のときは180°C近傍以下のC値は原長より収縮し, 180°C近傍では実験誤差の範囲で原長を示し, 200°Cでは原長より多少伸びている。つぎに2~8%時は80~100°C以上の高温処理域では伸び, その変化は温度上昇とともに増加傾向を示している。この0%時の180°C近傍以下で温度上昇による収縮率の減少および2~8%時の高温域の伸びはそれぞれの温度において緊張力による糸内部の無定形領域の分子の流動変形に基因するものである。しかしここで注目すべきことは高温処理域で0%および2~4%時と6~8%時とが相ことなつた状態を示している。すなわち前者ではそれぞれ180°C以上および140°C以上の温度域で、所定緊張度の長さよりC値はさらに伸びた状態を示し、後者ではかかる現象がみとめられない。これは熱処理前に緊張をかけたとき0~4%時は6~8%時に比し糸の内部において比較的無定形領域の存在が大きいため、それぞれの加熱温度において、緊張力により分子の流動変形を誘起せしめることに基因するものと考ええる。

このような現象は空気緊張加熱時には湿度の影響と混在した状態でみとめられたわけである。既述のように所定緊張度よりのびる現象は、あたかも引張ったゴムを-25°Cに冷却して結晶化をすすめると、試料はその方向に自発的に伸びる Secondary elongation の現象に相似している。ここでちなみに各緊張度において水分の影響を除外して糸の形態安定性を考慮した場合(ただし空気中の形態安定性に対して実際的ではない)、C値が実験誤差の範囲で所要緊張度と同値を示す処理温度付近が、真空中における乾熱固定のもっとも効果的な温

度である。このようなところは0%時は180°C近傍、2~4%時は140°C近傍、6~8%時は200°C近傍に期待される。

(2) 無緊張処理時の破壊強さ、伸びについて

空気加熱時と真空加熱時の未処理値がことなるため、未処理値を100として比率で示すと第10図のようになる。ここで既報の空気加熱時の熱収縮応力¹⁾の変化挙動から120°C近傍以下の温度域では分子エントロピ効果が比較的有効に作用して結晶核ないし微結晶の生滅現象を生じ、120°C以上の高温域ではエネルギー効果が比較的有

(第10図)

効に作用して、結晶領域の拡大を促進することが定性的に推論される。しかし高真空中で熱処理すれば、水分と酸素の影響が排除されて繊維は絶乾状態のため、2次転移温度は70~80°C付近にあり、それ以下の温度ではセグメントの運動も凍結されるから、それ以上の比較的低温域で確率的な微結晶の生滅現象を生ずるものと考え。それゆえ高真空中における無緊張加熱処理では70~80°C付近から120°C近傍の温度域では、まったく水分の影響を排除した加熱のみによる分子エントロピ効果が比較的有効に作用し、120°C以上の温度域では大きな収縮の出現のため分子ないし結晶の配向性は低下するが、酸素が除去され分子長の酸化切断現象がないため、空気中の場合に比してエネルギー効果がさらに有効に作用して、結晶領域の拡大が考えられる。したがって高真空中の場合は空気中の場合に比し70~80°C付近以下の低温域ではほとんどが加熱効果がえられなく、70~80°C付近から120°C近傍までの温度域では比較的強さが小さく、120°C近傍以上の高温処理域では比較的大きく出現することが期待される。図をみればほぼ予期どおりとなる。ただし200°C近傍まで上昇すると、急に強さの低下を示

すのは、上田らが6ナイロンの200°Cで2~3 mm Hg程度の真空加熱でも溶液粘度が低下しないという実験結果⁵⁾から 10^{-3} ~ 10^{-4} mm Hgの高真空中では当然分子の酸化切断の影響とは考えられない。それゆえ金丸らおよびSchmieder-Wolfによればポリアミドについては、190°C^{12,13)}以上は結晶の融解開始の温度に相当するという報告から考えて当然首肯される。まだ金丸らによれば6ナイロンでは185°C付近に結晶化最大速度が存在することを推論している結果からも、180°C近傍で強さが最大になることもうかがえる。以上のように真空中が 10^{-3} ~ 10^{-4} mm Hg程度になると一定温度における加熱時間が5 minでも60 minでも温度による値は大差ないのである。一方破壊伸びについては、やはり加熱時間の影響はほとんどない。すなわち既述のように80°C近傍まで収縮を生じがたく、それより温度とともに増加する熱収縮は空気処理時よりも小さく出現するため、80°C近傍までは未処理時とほとんど差がなく、それより温度とともに増大する。高温域では分子の酸化切断現象を生じないため140°C近傍までは空気加熱処理より小さいが、それ以上の温度域では空気加熱時の酸化切断による著しい低下に比し真空時は大きく出現している。

(第11図)

つぎに真空度を20 mm Hgに低下させた場合を空気中および 10^{-3} mm Hg処理時とともに、未処理値を100として破壊強さ伸び比率を示すと第11図のようになる。すなわち真空度を20 mm Hg程度にさげても加熱時間が5 minくらいでは強さ伸びは大差ない。しかし少量の空気存在でも加熱時間を長くすれば強さ、伸びは劣化するであろう。

(3) 緊張処理時の破壊強さ、伸び率

未熱無緊張処理値を100として各種緊張度の処理温度による破壊強さ、伸び率を真空無緊張時とともに示すと

第12図のようになる。緊張加熱処理時については 70~80°C 近傍以下の温度域でも、空気中の場合が水分の影響によって分子エネルギー効果が有効に作用されると考えられるに比して、高真空中では 70~80°C 近傍から 120°C 近傍の温度域でエネルギー効果が減少することが考えられる。これに反して 120°C 以上の高温域では真空時が分子長の酸化切断現象が生起しないため、空気時に比しエネルギー効果がより有効に作用して、分子の配向結晶化の向上がより大きく促進されるものとする。したがって空気時に比し 120°C 近傍以下の処理温度域では強さが小さく、それ以上の温度域では大きく出現することが期待される。まず強さについていえば、緊張度による影響は値の多少の散乱はあるが、緊張空気加熱処理時と同様に大差なく相似している。すなわち真空処理は 120°C 前後までは空気加熱時と大差ない。120~140°C 以上の高温域ではある程度大きな傾向を示し、とくに 180~200°C では大きくなって 120°C 以上の現象は推論と一致するが、低温域では予期のようにさほど低下しない。つぎに真空時の無緊張処理と緊張処理の場合を比較すると、空気処理の場合は緊張時は無緊張時に比し 140°C 近傍まで小さく、それ以上の温度ではかえって多少大きく出現するに反し、真空処理の場合は緊張時は無緊張に比し 180°C 近傍までは小さく、200°C になると無緊張時の著しい低下に対し大きく増加する。無緊張時が緊張時より大きな値を出現するのは、無緊張時の無定形領域の引張試験のさいの引張効果による分子の配向、結晶化効果と緊張処理時の配向、結晶化向上のため、かたく、もろくなることで説明されるように考える。しかし 200°C では緊張時がより大になるのは 190°C 以上では結晶が融解を開始するが、一たん崩壊した結晶も冷却のさい緊張処理のためより安定な再配置をするためと考える。また高真空処理時では分子の酸化切断現象もなく、また空気処理の場合の緊張時の複屈折率の変化から考えても分子の配向、結晶化の向上が期待されるにもかかわらず 70~80°C 付近から 180°C の間でさほど変化を示さないのは、分子の配向、結晶化の向上が過大になることに、後述のように伸び率が温度とともに減少することと考えあわせて、かたく、もろくなるためと考える。一方伸び率についていえば空気加熱の場合と同様に各緊張時とも温度とともに配向、結晶化向上のため多少減少傾向を示す。かつ緊張度による影響は各温度を通じ大差ない。これを空気加熱の緊張

時と比較すると 120°C 近傍までは大差なく、それ以上の温度では酸化の影響がないため比較的大きく出現している。

(4) メカニカル コンデューニングした糸の高温真空加熱処理

④~⑩の6種の試料の強さ、伸び率および初縦弾性係数は下表のようになった。

項目 試料	強さ (g/d)	伸び率 (%)	初縦弾性係数 (kg/mm ²)
④	6.65	36.4	214.4
⑤	6.35	27.8	182.6
⑥	6.98	56.6	157.3
⑦	5.68	71.0	122.8
⑧	6.41	41.4	155.5
⑩	6.91	48.4	142.0

④は⑩になると疲労硬化して強さの低下はわずかにあるが、伸び、縦弾性係数はかなり低下する。⑥および⑦についてはつぎのようなことがいえる。180°C 処理の場合は既述のように 185°C 付近に結晶化最大速度が存在することを推論していることから、非常に結晶化の大きい状態にあるが、ドライアイス中に急冷するため、大きい結晶を生ずることが困難になり、かつ結晶の配向性が低下し無定形相が比較的大となる。そのため④に比し、縦弾性係数がかなり減少して伸びはかなり増加する。しかし強さの多少の増加は引張試験のさいの引張効果によるものと推論する。200°C で熱処理した⑩の場合は、すでに加熱により生じた結晶も融解しつつある過程の温度のため、さらに無定形相が拡大されて表のような値となる。つぎに⑥および⑦をみれば、⑥に比し急冷のため無定形相増大して、伸びがかなり増大し縦弾性係数もかなり減少するけれども、強さは引張効果によ

り ⑬ より多少ずつ向上している。つぎに ⑬, ⑭ と ⑮, ⑯ を比較してみると, ⑮, ⑯ の伸びはともにかなり低下し, また ⑮ と ⑯ の縦弾性係数は大差ないが, ⑮ と ⑯ のそれはメカニカル コンデショニングが効果的なためか ⑮ では大きくなり, 強さの変化についてはメカニカル コンデショニングをほどこしたものの, しないものの引張効果に関連する無定形相の大小の影響に支配され, ⑮ は ⑬ よりやや減少し, ⑯ は ⑭ よりやや増加している。

結局一たんメカニカル コンデショニングしたことにより, ある程度疲労硬化しても, これを高温真空加熱して急冷処理すれば, 初縦弾性係数は低下し, 強さ, 伸び率が增大し, ある程度調質可能であることがいえるようである。さらに 6 種の試料の X 線図を撮影してみたが, A_2 , A_3 の干渉点の弧の幅の変化は明瞭ではないが, 結晶の配向性に関連する弧の長さがあきらかに変化して上述の伸びの変化傾向に対応するような結果を示した。また以上の結果から応力の緩和実験を行なえば, 無定形相の大きいものほど, 実験の最初の時間では緩和速度が早くなるはずである。各試料について測定した結果を時間 $t = 0.1 \text{ min}$ における応力を σ_0 として σ/σ_0 対 $\log t$ の曲線をプロットすると第 13 図のように, 緩和速度が

$10^{-1} \sim 10 \text{ min}$ までの間ではほぼ予期のように ⑬, ⑭ は速度が一番大きく, ついで ⑮, ⑯, ⑰ の順に小さく ⑱ が一番小さくなる。なお $10^2 \sim 10^3 \text{ min}$ 間では各試料について σ/σ_0 の変化傾向は $\log t$ にほぼ比例する傾向をいうし, メカニカル コンデショニング処理を受けたものは, 緩和するには大きな時間を要することがいえる。

4. 結 言

高真空加熱装置によって熱処理した場合系におよぼす効果, およびメカニカル コンデショニングした糸の高温真空加熱処理による調質について述べたものである。なお本研究の要旨は昭和 33 年 11 月 21 日, 本会北陸支部研究発表会において講演した。

文 献

- 1) 辻本, 元治; 福井大, 工学研報 (1958)
- 2) 辻本, 元治; 本誌, 12, 10 (1959)
- 3) 辻本, 元治; 本誌, 7, 4 (1954)
- 4) 辻本, 元治; 本誌, 10, 1 (1957)
- 5) 上田, 木村; 織工試験報, 30 (1954)
- 6) G. Susich; Text. Res. J., 23 (1953)
- 7) 真後, 田中; 本誌, 10, 1 (1957)
- 8) 安田; 織学誌, 10, 6 (1954)
- 9) H. Freudlich; Kapillarchemie B II, 590 (1932)
- 10) 由本; 東レ集報, 36 (1956)
- 11) W. H. Smith, C. P. Saylor; Bur. Stand. J. Res., 21 (1938), 257; 久保; ゴム弾性, 160
- 12) 金丸, 植松, 福田; 高分子化学, 7, 1 (1950)
- 13) K. Schmieder, K. Wolf; Kolloid Z, 134, 149 (1953)