熱処理加工によるアミランの特性に関する研究

(第2報) 昇温速度が特性に及ぼす影響について

(昭和29年6月17日受理) 会 員 辻 本 石 雄*

〃 元 治 信 雄

→ 摘 要 ←

研究目的

アミラン延伸試料を炉の昇温速度を変化させ前報同様乾熱処理後、冷却速度遅速効果による繊維の特性挙動を明確にし使用目的に適した熱処理加工条件を選択するにある。

研究結果

本実験の範囲内において無緊張処理の場合考察された主なる結果は次のようである

- (1) 徐熱より急熱すれば結晶化好適温度域及び軟化域が多少向上する。
- (2) 急熱すれば低温度域においては未処理時より弾性的回復率の減少が、徐熱時より多少小となるか、処理温度に依存する減少傾向はやや大となる
- (3) 破壊強伸度は大抵処理温度 40~160°C の範囲内において徐熱、且つ徐冷する程大となる。

1. 緒 言

前報¹⁾において無緊張状態の冷延伸アミランを各種温度について乾熱処理後水冷、空冷及び炉冷等の冷却速度効果による特性挙動に因する構造の発生とその構造体か有する機械的性質との因果関係、主に結晶化の消長関係につき分子論的考察を加え若干の知見を得た。しかるになお熱処理の際の昇温速度乃至処理時間は、繊維の特性挙動即ち熱運動の変化乃至温度に対応する緩和時間に影響し、又は工業的には処理される繊維量にも左右され重要な意義を有するものと考え、従って本報においては昇温速度を前報の場合の2倍及び急激曝熱の熱処理を前報同様に無緊張状態で施し、且つ冷却速度効果を加味して繊維の特性挙動に対し、前報の結果と併せて種々比較検討を試みた。なお無緊張より緊張処理か使用目的により強伸度、弾性的回復率等の改変により効果的と思われれる面も存するか、一応無緊張処理について基礎的考察を進めた。

2. 試料及び実験方法

試料はT社製延伸アミラン 30 den フィラメント数 10 本引揃え(正確には換数 30/m、前報は 130/m で換数だけ異なる)を使用し、前報と全く同一の方法で自動温度調節付小型電気炉で無緊張状態で乾熱処理を施した。

昇温速度は前報では室温より炉の昇温速度約 4°C/min で 40°C より 20°C 毎 180°C まで8種の各種温度に加熱し、それぞれの温度に 5 min 間一定に保って後水冷(W 20°C)、空冷(A 24°C±1°C)及び炉冷(F)を行ったか、本報においては更に予め上記のそれぞれの処理温度に一定に保った炉中に試料を挿入し、5 min 間曝熱した場合(急激曝熱)及びスライダックを使用し前報の約2倍即ち 8°C/min の昇温速度にて室温より上昇せしめ、それぞれの温度に同じく 5 min 間一定に保った場合(前報を徐熱とすれば中急熱)のそれぞれにつきW, A, F の3処理をした。次に前報の場合と全く同様に 80 g 負荷(30 mm)及び除荷(30 mm)の流伸試験、熱収縮率、破壊強伸度及び平衡含有水分率等の測定を行い、前報の結果と比較検討した。なお温湿度は 19°C±2°C 及び 80%±4%RH であった。

3. 実験結果及び考察

アミランのような鎖状分子固態の熱処理操作は主としてその構成分子の側鎖により特長づけられ、エネルギー及びエントロピー効果の発現にさいする温度的特異性により規定されるもので、その目的とするところは前報において論じた如く、加熱により分子構造単位の熱運動エネルギーの増加により構造体の非平衡状態を緩和して安定な

* Studies on the Effects of Heat Treatment on the Properties of Amilan (Part 2) Rates of Temperature Rise and the Properties of Amilan

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

平衡構造即ち結晶領域を成長増加するにある。その結果は構造体の強伸度、粘弾性及び軟化域等の向上、所謂加熱効果を発揮するにある。しかし繊維構造体は特性的結晶及び非晶部分が交錯しており、その加熱効果を発揮させるには熱処理の際の温度条件等とこれに対する構造の転移即ち強伸度、粘弾性及び軟化域の変遷等との間に横たわる基礎的相関関係を明確にする必要がある故に上述の如き種々の測定を行い繊維構造体の特性挙動につき種々の考察を試みた。先ず昇温速度約 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 及び急激曝熱した場合の該試料について負荷及び除荷の流伸試験の相対的变化を見れば(図は前報と類似のため省略)両者の場合とも遷移クリープの変化は極少で明確に認め難いか、処理温度 160°C までは定常クリープ大、且つ等時間経過後の伸びは大体温度に従って大となり 180°C では定常クリープはかえって小となる。しかるに前報においては未処理時より温度上昇と共に 140°C までは漸次大、 160°C 以後は小と表われたか、本現象を加熱によるミクロ或はマクロ的緩和状態の冷却速度効果に因する凍結度に関係する結晶化の変化に伴って生起する転位量及び軟化域における空位線の消滅による転位の移動速度の減少等によって前報同様説明される。従って同一熱処理温度に対して昇温速度の緩徐な場合より急熱すれば多少軟化域の向上が考えられる。即ち昇温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合は 160°C に存在が認められたか速度大となると 180°C 附近に向上し、昇温速度により軟化域はある程度の幅を有するものと考え。かく考えれば処理温度 160°C まで定常クリープ漸次大となるのは加熱により高温となる程、平均熱エネルギー kT (k ホルツマン常数、 T 温度)が分子のポテンシャルの障壁よりも大となると水素結合密度減少し、ミクロ的緩和状態のため分子の配向度が低下し、結晶格子点に新に空位線が発生し、冷却開始後は刻々ミクロフラウン運動が不活性化すると同時に新に結晶化を発現し、熱力学的安定な平衡状態に近づくとするか、温度上昇に従って転位が新しく生成される速度が漸次大となり、これか遷移クリープに比し定常クリープ機構の主役を演ずるからである。 180°C において定常クリープの小となるのは、軟化域のため空位線が消滅し転位の移動速度減少によるもので、 W 、 A 、 F の冷却効果は前報で論じた如く速度が早い程転位量増大し、移動速度大なるため流伸度は $W > A > F$ の順位に表われる。負荷、除荷曲線は拋物線或は双曲線状をなす故、前報同様伸率 (y) と時間 (x) との函数関係は $y = ax^b$ の式で表示されるが、今負荷曲線の場合 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合と併せて歪 (伸率) を粘弾性伸率及び粘性伸率に分解して冷却

速度効果による温度依存性を検討すれば次の如くなる。クリープは温度により支配される応力の時間効果である故。一定温度において応力 σ は伸率 ε 、クリープ率 $u (= d\varepsilon/dt)$ 及び時間 t の函数である。故に

$$\sigma = F(\varepsilon, u, t)$$

$$d\sigma = (\partial\sigma/\partial\varepsilon)d\varepsilon + (\partial\sigma/\partial u)du + (\partial\sigma/\partial t)dt$$

しかし一定応力下では $d\sigma = 0$ クリープ率一定である所謂定常状態では $du = 0$ 、従って一定クリープ率即ち最小クリープ率は次の如くなる。

$$u = d\varepsilon/dt = -(\partial\sigma/\partial t)/(\partial\sigma/\partial\varepsilon)$$

従って上式右辺の分子を軟化係数と称すれば分母は硬化係数を表し両者の比の符号を変したものである。本実験において 30 min 以上に十分長時間負荷すれば、ある時間後にはクリープは停止すると考えられ、その時は $u = 0$ 従って $\partial\sigma/\partial t = 0$ となり応力の時間効果は停止する。 u は上述の $y = ax^b$ の一次微係数より得られ、前報の昇温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合に示した如くて本実験については省略し粘弾性歪、及び粘性歪の冷却速度効果による温度依存性のみにについて論ずることとする。そもそも高分子物質においては Hook の法則が成立せず、所謂弾性域において余効的変形を伴うか普通で、塑性域と同様に変形は応力及び時間の函数となる。

$$\text{即ち } \varepsilon = f(\sigma, t)$$

$$d\varepsilon = (\partial\varepsilon/\partial\sigma)d\sigma + (\partial\varepsilon/\partial t)dt$$

上式の第 1 項は応力のみに関する粘弾性伸率、第 2 項は時間に関係する粘性伸率と考えられるクリープの現象式である。今クリープ限以上の一定荷重を加えて得た伸率時間曲線は前報で示したように曲線は初めは対数曲線に近く漸次直線に近似してくる。負荷時間の長短によりクリープか一定時間後に消失するときは直線部分は時間軸に平行となる。しからざるときは時間軸と一定の傾きをなす。この傾角 $\tan\theta (= \partial\varepsilon/\partial t)$ は粘性伸率(ニュートン流動)を示し、傾斜直線部分を経過時間零のところを外挿した伸率は粘弾性伸率を表わし、 $\partial\varepsilon/\partial t = 0$ のときの応力か粘性限(下限降伏点)を表わす。但し粘性限の温度依存性については統報で詳細に報告の予定である。今上述の方法によって前報の結果と併せて粘弾性伸率及び粘性伸率の昇温速度、処理温度及び冷却速度による変化を示せば第 1 図のようである。図につき考察すれば粘弾性伸率は定常クリープに相当する部分で各場合とも冷却速度大なる程大となることは上述のクリープ考察理論より容易に首肯され、昇温速度大なる程は処理温度上昇(徐熱の場合 140°C 、急熱の場合 160°C まで 180°C では減少)と共に増加傾向大と見做されるか、これは徐熱の場

(第 1 図)

合はそれぞれの処理温度に応じて十分な加熱効果を表わすのに比し、急熱の場合は繊維層の均一加熱性少なく、低温と高温処理における加熱効果の差が定常クリープに与える影響大なるためと考えられる。一方粘性伸率は冷却速度による影響は前者と同様 $W > A > F$ と見做されるが、昇温速度による変化は各場合とも処理温度による影響については前者程明確に多少増加傾向が見られるが、むしろはあまり変化がないものと考えられる。これは加熱時間が入る程、転位が新しく生成される時間的速さがクリープの定常部分の機構に主役を演じ遷移クリープに及ぼす影響が少ないためと考える。

次いで除荷すれば直ちに粘弾性部分を露呈するか、結合機構のすべてについて応力零の平衡位置か直ちに復帰されず時間経過と共に熱運動単位がこの運動を制約するところの相次いで高いポテンシャルの障壁を乗り越すに依り回復が起り、即ち余効的回復が見られ、長時間後には余効果による微視的な相互の転位はあこか、巨視的には外力除去時の隣接単位をかえることなく遂に新たな安定点に落ち込み、結合機構を新に発生し、その運動を停止

し、永久変形部分を残す。今除荷曲線より 30 min 後の弾性的回復率を求めれば第 2 図のようである。図によ

(第 2 図)

ば測定値は多少バラツキがあるが、前報と同様に両者とも未処理時より処理温度上昇と共に漸次下降し、冷却効果による下降は約 $W > A > F$ のようで昇温速度大なる程即ち前報の徐熱時より急熱時の場合が低温領域において未処理時よりの弾性的回復率減少が多少減じ、それその処理温度に応じて高温に比し低温程繊維層への均一加熱が行われ難いため下降傾向が人のようである。これは冷延伸によって確率の小さいエントロピ的に不安定の状態に存するものが、それぞれの温度の熱処理によって分子が鎖員の熱運動によって確率最大の収縮状態をとろうとして分子の配列性が緩和されるが、徐熱より急熱すれば低温処理が高温処理より加熱均一に行われなため加熱による水素結合密度の変化又は冷却効果に因するその再現性に左右されるエントロピ弾性変化への寄与としてかかる現象を呈するものとする。

熱処理の際の熱収縮は分子が鎖員の熱運動によって確率が最大の収縮状態を取ろうとする結果生起するもので、図示すれば第 3 図のようで前報と大体同一傾向を有

(第 3 図)

するが急熱されるためそれぞれの処理温度における収縮率は小さくなる。即ち 4°C/min の場合より糸は確率の小さいエントロピ的により不安定な状態に存するものと考えられる。tenacity(g/den) は未処理時の織度 30 den より上述の収縮率を考慮し破壊時の織度を基準として求めた。結果は破壊伸率と共に第 4 図に示す。破壊強度は両者の場合とも未処理時より強くなり 180°C 処理では急激に下降傾向を示し、且つ昇温速度 4°C/min の場合と同様

(第 4 図)

に大約 140°C 処理までは未処理時より強くなる。その変遷を見るに両者とも 40~80°C までは多少増加し 80~160°C では漸次下降傾向を示し 40~80°C 温度域は結晶化好適温度域で徐熱の場合の 40~60°C に比し多少拡大の傾向を有するようである。これらの強度の増加は前報において処理温度と内部構造との変化の相関関係を X 線図によって確認されたように熱処理による結晶化に因し、急熱すればある程度結晶化域の拡大が考えられる。

なお 180°C で急激に強度の減少を示すのは上述の軟化域におけるマクロ的緩和現象の影響と考えられ、冷却速度効果は前報同様凍結度による結晶化により $F > A > W$ となる。一方破壊伸率に対しては結晶化と熱収縮による繊度の変化と相俟って作用するものと考えられ、両者の場合とも破壊強度と大約同一傾向を有し上述の流伸機構よりも首肯されるが、4°C/min の場合と同様大約 160°C までは未処理時より増加し、即ち粘弾性率は減少し 4°C/min の場合の 160°C に比し 180°C では急激に減少を示す。本現象は軟化域におけるマクロ的緩和の影響に熱収縮による繊度の影響が優先し伸度弾性質

に逆作用をなすものと考えられ、冷却効果はやはり $F > A > W$ の傾向を示す。以上破壊強度は急激曝熱と 8°C/min の場合の相互間の影響差は本実験の範囲内において明確には求められなかったが 4°C/min の除熱に比すれば明確な差が認められ、即ち急熱すれば結晶化好適温度域及び軟化域の多少の向上が得られるか、一方未処理時よりの伸度の増加率は急熱すれば低下する傾向を示すか、これは徐熱すれば繊維層の可及的均一加熱のため加熱効果をよりよく發揮し繊維は転移確率の大きいエントロピーにより安定な状態に存するからであり、結局徐熱すれば比較的大きいゴム状弾性的伸度を發揮するに反し、急熱すれば比較的小さい結晶弾性的伸度を発現する。なお強度の結晶弾性及びゴム状弾性への寄与の温度依存性については続報で詳細に報告の予定である。

最後に破壊強度と平衡含有水分率の変化の相関関係を考察すれば前報に述べたように 3 因子を仮定し伸度と X 線図と併せて追求し、含有水分率の変化を考察して結晶配向度の変化と平行せず、単にそれのみでは説明出来ないが、本報における結果は第 5 図に示す如くなり 即

(第 5 図)

ち急激曝熱及び 8°C/min の場合の試料につきそれぞれの場合 10 回測定 (21°C 67% RH) の恒温恒湿室中の平均値を図示したもので、その傾向は前報と多少趣を異にするようであり即ち 4°C/min の場合は 60°C までは未処理時より極く僅かに減少し 80°C より漸増し 120°C で最大となり以後減少を示し特に 160°C では急激に減するに反し両者の場合とも測定値は多少バラツキがあるが、大約 8°C/min の場合は 60°C まで未処理時より多少増加し 80°C 以下は多少宛減少傾向を有し、180°C では急激に低下する。急激曝熱の場合は 80°C までは前者程明確ではないが未処理時より多少増加し 100°C 以下は漸次減少し 180°C ではやはり急激に低下する。なお低温

処理の場合は冷却効果による影響差は少ないが、高温処理では多少明瞭な差を示し $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合と同様冷却速度効果の凍結度に関係する結晶化により $W > A > F$ の序列を示す。低温において $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合とは異なる現象を示すのは昇温速度大にすれば即ち急熱すれば、先に述べたように徐熱時より繊維層への加熱不均一に偏し易いため積極的延伸で結果すると考えられる結晶格子の歪、及び結晶の多少の滑動による細管が繊維層における熱収縮不均衡によるその変化の影響大なるためではなかろうか。高温処理における変化については低分圧量部分の熔融による細管の変化及び遊離 CO 及び NH 基の減少が熱収縮による細管の変化に優先することに因するものと考ええる。

4. 総 括

アミラン延伸試料を無緊張状態で電気炉を用い炉の昇温速度の変化を加味し前報同様、乾熱処理後冷却速度、遅速効果による繊維の特性挙動に関し種々検討を行い、

本実験の範囲内において考察される主項目を列举すれば次の如くである。

- (1) 徐熱より急熱すれば結晶化好適温度域及び軟化域が多少向上する。
- (2) 急熱すれば低温度域においては未処理時より弾性的回復率の減少が徐熱時より多少小さくなるか、処理温度に依存する減少傾向はやや大となる。
- (3) 破壊強伸度は大約処理温度 $40\sim 160^{\circ}\text{C}$ の範囲内において徐熱且つ徐冷する程大となる

最後に次報には光学的性能に及ぼす影響につき報告の予定で本実験測定に当り一部援助を頂いた吉川修、谷口和夫両君に衷心より感謝の意を表する次第である。

注

- 1) 辻本、元治、本誌第7巻、第4号（昭和29年4月）紙処理加工によるアミランの特性に関する研究（第1報）