熱処理加工によるアミランの特性に関する研究*

(第5報) 二段熱処理が特性に及ぼす影響

(昭和30年4月8日受理) 会 員 辻 本 石 雄**

元 治 信 雄

→ 摘 要 ←

研究目的

無緊張状態の延伸アミランに種々の二段熱処理を行い強伸度、熱収縮等の特性を測定し、更に X 線実験によって追求し、その挙動を明確にせんとした。

研究結果

本実験の範囲内において得た主なる結果を列举すれば次の如くである。

- (1) 一段熱処理より二段熱処理すれば結晶化量増大し従って強度が増加する。
- (2) 結晶化好適温度域で二段熱処理すればますます最大の強度が得られる。
- (3) 各種の二段処理法より強伸度の特性は或程度任意に改変される。
- (4) 二段熱処理の際結晶化好適温度域における熱収縮率は一段処理より減少することがあるが、これは結晶化による二次的伸長に相当する現象の影響と考える。
- (5) 強度、熱収縮率の変化より一段処理の場合と同様に3種の構造転移の生起が考えられる。

1. 緒 言

1) 前報における無緊張状態の延伸アミラン試料の一段熱処理法による加熱効果より期待される現象は、繊維構造体の強伸度、弾性及び軟化温度等の向上を発現し、分子構造に基いてポテンシャル的に安定で転移可能な温度域を有することである。従って加熱効果を目的とする熱処理温度は、当然この該域における温度を好適とする筈である。しかるに繊維製品を製造する際種々の加工工程を見るに繊維はほぼ 50°C 程度の低温より種々の高温での加熱帯に曝露されることが多い。例えば糸の捻止め、織物の熱固定、糊付、精練染色及び乾燥等の各種工程において加熱処理を受ける筈である。換言すればある程度低温乃至高温において、一段処理の加熱→冷却のサイクルの反覆或は急激な一段処理の代りに緩慢な加熱処理の反覆(恰も二段或は二段以上の多段処理)等の結果と同程度の現象を示すものと、思惟可能な場合もあり得るのではなかろうか。かく考えれば繊維構造は種々の平衡構造を示し、特異的特性挙動が期待される。従って本報においては上述の事実を考慮して、二段熱処理を検討することは有意義と考え、種々の処理温度条件下における各種

の二段熱処理につき種々実験を行い、強伸度とこれに対応する構造の転移との間に横たわる相関々係を検討し、更に強度的特異点を X 線実験によって追求し若干考察を試みた。

2. 実験方法

試料は 30 den, フィラメント数 10 本の引揃え延伸アミランを使用して昇温速度 4°C/min の場合(記号 A)と急激曝熱(記号 B)のそれぞれの場合につき各種温度で第 1 図に示す如き二段熱処理法を行い、①は一段熱処理、②は①の場合を反覆した二段処理、③は一段の処理温度より 20°C 低温で行った処理、④は③を逆にした場合、⑤は③の二段目処理後 20°C だけ炉冷したもの、⑥は⑤の二段目処理温度を 20°C 低温で処理して更に 20°C だけ炉冷したもの、⑦は⑥を逆にしたものである。但し二段処理する場合一段処理後空冷、10 min 間放置し、二段処理後は水冷した。以上一段処理と合せて7種の熱処理後、熱収縮及び強伸度等の測定を行い、更に強伸度—処理温度線図において、期待される強度的特異点を X 線実験によって追究した。なお水冷の際の水温は 20°C、室温は 27~30°C であった。

* Studies on the Effects of the Heat Treatment on the Properties of Amilan. Part 5 : Two Stage Heat Treatments and the Properties of Amilan.

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

(第 1 図)

3. 実験結果及び考察

強伸度—処理温度線図(但し温度は二段目)を示すと第2図の如くで、図中の番号は第1図に対応する。①は第2報における昇温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 及び急激曝熱の場合に一致し、それぞれ2個の屈折点を有する直線となり、内部構造的に異なった3種の機構が発生していることを示すものである。この際転移温度の不一致は、急熱が徐熱より均一な加熱効果が得られないため鎖状分子の $\Delta E/\Delta S$ (ΔE 内部エネルギー, ΔS エントロピー)が徐熱時より大なるものと考えられ、結晶化温度、軟化温度はある程度向上するのである。従ってこれらの温度は構造体の処理法によりある温度域を有する。②の強度は A, B とともに結晶化好適温度 ($t_c^{\circ}\text{C}$)、軟化の境界温度 ($t_s^{\circ}\text{C}$) はそれぞれ60及び140°Cとなり共に一致し、①の徐熱時と

同一となる。これは B の場合二段処理のため加熱効果に伴うエントロピー効果がよりよく発現され、 $\Delta E/\Delta S$ が A の場合に近似的状態をとるためと考えられ、①より結晶化程度は共に増大が期待され伸度の変化はそれ程ではない。③は②と大体同程度の結晶化の変化を示すようで、 $t_c^{\circ}\text{C}$ は A, B 共に 40°C 、 $t_s^{\circ}\text{C}$ は A は 120°C 、 B は 140°C となる。これは二段目の処理が 20°C 低温で行われるためと考える。しかるに④は二段目が 20°C 高温で行うため③に比し $\Delta E/\Delta S$ がやや大となるため $t_c^{\circ}\text{C}$ は共に 80°C 、 $t_s^{\circ}\text{C}$ は 140°C に向上し、結晶化の程度がより大なることが期待される。⑤は二段目に 20°C だけ炉冷するため②に比し凍結度による分子エントロピー効果小となり、 $\Delta E/\Delta S$ が大となると考えれば $t_s^{\circ}\text{C}$ はやはり 140°C 、 $t_c^{\circ}\text{C}$ が 80°C に向上することが説明され結晶化量も大となるようである。⑥は二段目がやはり 20°C だけ炉冷するため⑤と同様に $t_c^{\circ}\text{C}$ が A, B 共に③に比し、 60°C に向上することが説明され $t_s^{\circ}\text{C}$ は共に 120°C を示し、結晶化程度のよりよい向上が期待される。⑦は二段目に 20°C 高温で行うためエントロピー効果により⑥に比し $t_c^{\circ}\text{C}$ は 80°C に向上し且つ結晶化量も増大し $t_s^{\circ}\text{C}$ は共に 140°C になる。ここに④と⑦を見るに二段目が⑦の場合 20°C だけ炉冷するためエントロピー効果小と考えられるが、 $t_c^{\circ}\text{C}$ 及び $t_s^{\circ}\text{C}$ は両者の場合それぞれ $80, 140^{\circ}\text{C}$ に一致し、⑦がよりよく結晶化を示すことは興味深い。なお一般に $t_c^{\circ}\text{C}$ 域における強度の変化を見れば二段処理においては一段における該域の強度より大きな値を示し、これより $t_c^{\circ}\text{C}$ で再熱処理すれば結晶化の増大が期待される。以上の各種の二段処理を見ればいずれの場合も強度は $t_c^{\circ}\text{C}$ を中心に低温、高温領域に向って減少傾向を示し特に $t_s^{\circ}\text{C}$ において急に減少を示して、①と同様にほぼ t_c 及び $t_s^{\circ}\text{C}$ にそれぞれ屈折点を有する3直線乃至2直線で示されるようである。なお以上の各処理法における $t_c^{\circ}\text{C}$ の強度

(第 2 図)

的特性の変化を X 線的に追究すれば次の如くである。今該温度域における最大強度の顕著なものの順位を一括して示せば第 1 表左第 1 欄の如くであるが、試料を無緊張状態で等量にし可及的同一条件で X 線撮影を行い赤道上也最も強く表われる A_3, A_4 の干渉点について尖鋭化度及び分散 X 線の減少を検討し、附加的に強い冷延伸によって固化すると考えられる結晶格子の歪が熱処理により、如何なる程度に変化するかを探究すれば干渉の巾は左程変化せず、面間隔を求めて見るとあまり顕著な変化が判明しないので、この程度の処理法では格子の歪の若干の減少は考えられるが著しいものではない。問題の強度の変化の指標となる配列の向上程度を干渉の弦長と比較すれば表の如くなり、配列向上と併起する非晶部の結晶化も写真より大略認められ、第 1 欄の結果の如く考えても差支えないようである。今未処理時と最大強度を示す ⑦ A 80°C 時の X 線図を示せば、第 3 図の如くで以上の考察結果が首肯される。以上の各種の熱処理法により強伸度的特性はある程度任意に改変されることが推

(第 1 表)

試 料	干渉点の 名 称	干渉点の巾 (m.m)	干渉点弦長 (m.m)	面間隔 (Å)
⑦ A 80°C	A_3	1.4	3.3	4.50
	A_4	1.7	4.9	3.92
⑥ B 60°C	A_3	1.3	3.5	4.50
	A_4	1.7	5.2	3.87
④ B 80°C	A_3	1.4	4.1	4.55
	A_4	1.6	5.6	3.87
③ B 40°C	A_3	1.6	4.1	4.45
	A_4	1.8	5.7	3.81
② A 60°C	A_3	1.4	3.5	4.43
	A_4	1.6	4.9	3.81
⑤ B 80°C	A_3	1.4	4.3	4.58
	A_4	2.1	5.7	3.92
⑥ A 60°C	A_3	1.4	4.4	4.37
	A_4	2.0	5.7	3.82
③ A 40°C	A_3	1.6	4.0	4.37
	A_4	2.1	5.8	3.85
④ A 80°C	A_3	1.4	3.2	4.37
	A_4	1.7	4.5	3.90
① A 60°C	A_3	1.5	4.6	4.45
	A_4	1.8	6.0	3.81
未 処 理	A_3	1.6	5.9	4.37
	A_4	2.1	7.3	3.90

未 処 理

⑦ A 80°C

(第 3 図)

(第 4 図)

察できる。又加熱により収縮率 S を $\log S$ —処理温度 (但し二段目の温度) 線図で示せば第 4 図の如くなり、結晶化による二、三の特異温度を除いて二段処理すれば一段より収縮率は増大する傾向を有し、即ち高温域では大略二段処理 A, B いずれも一段処理より大となっているが、低温の結晶化好適温度域 60~80°C になると必ずしも大とならずかえって小となる場合も見受けられる。これは結晶化によって自発的に生ずるいわゆる二次的伸長に相当する現象が生起されるためではないかと想像する。即ち一段処理で生じた結晶核が非晶部の鎖状分子を圧縮し、二段処理で圧縮分子が膨脹するという考え方である。ここに屈折点の 60, 120°C は丁度いわゆる

ポリ カプロマイド容積温度曲線の屈曲点 60, 120°C に相当し、140~160°C の屈折は軟化域に属し結晶内の転位に関連を有しいわゆる結晶型の転移温度域に相当すると思考されることは興味深い。

4. 総 括

無緊張状態の延伸アミランに種々の二段熟処理を行い強伸度、熱収縮等の特性を測定し、更に強度的特異点をX線実験によって追究し、その挙動を検討した。その結果の主なるものを記すれば次の如くである。

- (1) 一段より二段処理すれば結晶化が増大する。
- (2) 結晶化好適温度域で二段処理すればますます最大の強度が得られる。
- (3) 各種の二段処理より強伸度的特性はある程度任

意に改変される。
(4) 二段処理の際結晶化好適温度域において結晶化によるいわゆる二次的伸長に相当する現象の生起が想像される。

(5) 強度及び熱収縮の変化より一段処理の場合と同様構造的に3種の機構の生起が考えられる。

最後に次報には熱収縮機構に関する熱力学的考察について報告の予定である。なお本研究は昭和29年度文部省自然科学各個研究費によるものの一部であることを附記し関係当局に対し衷心より深謝の意を表する次第である。

註

1, 2) 著者；本誌，第7巻第4，9号。

繊維機械学会誌別刷・研究資料在庫一覧表

題 目	著 者	定 価	円
ボット精紡機の研究 (第1報, 第2報)	藤 井 澄 二 外	4 0 円	8 円
服地としてのビニロン混紡	左 納 源 一 郎	3 0 円	8 円
最近の樹脂加工の二, 三の問題	斉 藤 楯 夫	3 0 円	8 円
針布基体の製作研究について	三 上 豊 三 郎	3 0 円	8 円
アメリカの紡績工場を見学して	神 前 政 幸	3 0 円	8 円
特許より見たる化学繊維機械 (1)	横 内 豊 彦	2 0 円	8 円
加熱機構に関する最近の研究について	藤 野 清 久 外	3 0 円	8 円
OS梳綿機について	大 西 弘 外	4 0 円	8 円
化纖工場におけるヒート ポンプと温湿度調整	柳 町 政 之 助	4 0 円	8 円
カレンダロール, サンフォライジング仕上赤外線乾燥について	(研究資料 No. 2)	1 2 0 円	8 円
自動制御論 (特に染色工業を例として)	(研究資料 No. 3)	5 0 円	8 円
化 繊 総 表	(研究資料 No. 5)	1 0 0 円	8 円
スピニング ボットの研究	(研究資料 No. 6)	1 0 0 円	8 円
繊維工場におけるカラー コンディショニングについて	(研究資料 No. 7)	7 0 円	8 円
オートマチック カード ストリップの研究	(研究資料 No. 8)	1 2 0 円	8 円
売切 ワインダに関する調査報告	(研究資料 No. 10)	1 5 0 円	16 円

日本綿業技術研究所「研究報告」在庫一覧表

題 目	著 者	定 価	円
紡織工場における騒音軽減対策について	愛媛大学 曾 野 重 雄	100 円	8 円
混打綿機における気流作用の解析	静岡大学 鳴 海 裕	〃	16 円
運転中の管系のまわりの空気の働きとセパレータの関係	東京大学 小 橋 安 次 郎	〃	8 円
リング及びトラベラについて	岐阜大学 吉 田 喜 一	〃	8 円
ゴム ローラ エプロンの静電気発生に関する研究	東京理科大 竹 田 政 民	〃	8 円
合成糊料に関する研究	京都大学 岡 村 誠 三	〃	16 円
飛走中の杼の運動と緯糸解舒の状況測定研究	静岡大学 鴨 川 寿	〃	16 円
ホモナイザの効果研究	静岡大学 酒 井 世 希 秋	〃	16 円
ラージ パッケージ精紡機における成形カムの研究	東京大学 渡 辺 茂	〃	16 円
リング及びトラベラに関する研究	京都大学 藤 野 清 久	〃	24 円