

氏 名	大 野 林 藏 おお の りん ぞう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 87 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	纖維素纖維の疲労破壊の機構に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 堀 尾 正 雄 教 授 河 合 弘 廸 教 授 小 野 木 重 治

論 文 内 容 の 要 旨

自動車用タイヤコードの過半はレーヨンからつくられているが、タイヤの寿命がコードの寿命によって定まることにかんがみ、コードの強さ、とくに耐疲労性は實際上重要な問題となっている。タイヤコードの疲労については数多くの研究があるが、従来は主として繰り返し伸長を与えた場合のコードの力学的性質の変化が取り扱われてきた。この論文は、コードの使用中に起こる微細構造の変化を種々の方面から研究し、疲労破壊に至るまでの過程を論ずるとともに、その結論に基づいて耐疲労性にすぐれたコードを製造する条件を示唆したもので10章から成っている。

第1章において、著者は自動車走行中コードに作用する要素を、熱、繰り返し伸長および繰り返し圧縮の三者に帰し、それぞれが単独で作用した場合と同時に作用した場合の繊維の微細構造の変化を明らかにし、それと機械的性質との関連を論ぜずきであると述べている。

第2章は熱による繊維の内部構造と機械的性質の変化について述べている。タイヤコードは自動車走行中 100°C 以上の高温に達することがある。この実験においては、実際のタイヤの場合と同様に、コードを水分一定に保ってゴム中に気密に埋没して 90°, 130° および 180°C において種々の時間加熱し、X線法による結晶化度、(101) および (101) 面配列度、二色性に基づく非晶部の配列度、(101), (101) + (002) および (040) 干渉の半価巾から推算される結晶の大きさあるいは結晶の完全度、赤道および子午線方向の小角散乱から推定される結晶の中心間距離、平衡重合度による結晶部の大きさ、その他試料の平均重合度、銅価および膨潤度等を測定している。

繊維の微細構造と関連のある上記の諸項目は、90°C においては元の値に比べてほとんど変化はないが、130° および 180°C においては、平均重合度は時間とともに低下し、膨潤度および銅価は上昇する。また (101) 面の配列度は多少減少するが、二色性に基づく非晶部の配列度、結晶化度、結晶の大きさ、結晶の中心間距離等は変化しない。

一方力学的性質をみると、90°C においてはほとんど変化は認められないが 130° および 180°C にお

いては、破壊強度および伸度は時間とともに低下する。しかし荷重—伸長率曲線の変化は認められない。これは繊維を加熱するとき、非晶部の分子運動が激しくなり、水分および酸素の作用も加わって分子切断が起こることに帰せられ、平均重合度の低下および銅価の上昇もこれに関連する。このように非晶部の網目要素が切断した場合、強度および伸度を低下させるが荷重—伸長率曲線が変化しないことは酸加水分解を行なった試料においても認められることを指摘している。また水素結合により配列されている(101)面が加熱によって乱れを用ずることは予想されるところであるが、このことは直接に強度及び伸度の低下に結びつかないことを立証している。

第3章は繰り返しの伸長を行なった場合のコードの機械的性質と微細構造の変化について述べている。前章の実験と同様に、コードをゴム中に埋没し、1,900回/分の周波数をもって10%の繰り返しの伸長を行なった。実験中コードの温度は90°C以下であった。繊維の引張り強度、降伏点における応力および弾性率は、約 $1,400 \times 10^4$ 回まで漸次増大し、それを過ぎると急に低下し破壊する。一方伸度および乾湿強度比は、 $1,400 \times 10^4$ 回まで極めて徐々に低下するが、それを越すと急に減少する。

これらに対応する微細構造の変化において最も明瞭なものは、二色性から算定される非晶部の配列度の向上である。一方平均重合度はわずかながら時間とともに減少する。その他、X線干渉から推定される結晶部の配列、結晶化度、結晶の中心間距離等は変化しない。ただ(040)干渉の半価巾がわずかに減少し、繊維軸方向への結晶化の増加の傾向を示す。

これらを総合すると、伸長を繰り返すことにより、非晶部の分子は次第に引き揃えられて配列度を向上し、水素結合の数が増加する。そのために多少分子の切断が起こっても、引張り強度と弾性率はかえって上昇する。しかし伸長回数がさらに増加し非晶部の分子切断がある限度を越すと乾燥状態においても引張り強度の低下が著しくなり最後に破壊する。湿潤状態では水素結合が消滅するから分子切断の効果が最初から現われ乾湿強度比の低下を来す。

上記の実験によれば、伸長を繰り返す場合の繊維の疲労は主として非晶領域における分子の切断に基づくものと解釈される。しからば結晶領域は疲労に関係しないか否かについて検討する必要が生ずる。第4章はこれらの問題を取り扱っている。

ビスコース中にNaphthol Yellow AS, Chlorazol Sky Blue FFあるいはChlorantine Fast Green BLLをセルロースに対し0.3, 0.8および1%添加し、他の条件を全く同一にして繊維をつくると、微細構造上ただ(101)面反射の半価巾だけが増大した試料が得られる。これら繊維の荷重—伸長率曲線、引張り強度、伸度、膨潤度等は染料無添加のものの価とほとんど相違がない。また伸長を繰り返した場合の耐疲労性の上にも変化が見られず、ある程度の結晶の不完全度は繊維の機械的性質の上にはほとんど影響を及ぼさないということができる。さらに γ 線照射を行なって結晶領域内の分子を切断して格子欠陥を発生させても非晶領域における状態が等しければ機械的性質および伸長疲労性は相違しないことが認められた。したがって伸長を繰り返す場合の疲労現象は、非晶領域内の分子のうち、最初から緊張して存在するものがまず切断し、応力が次々にひきつられた繊維に移行し最後に全体が破壊するに至ると推定される。したがって非晶領域内の分子が動き易く、可撓度が高いほど耐疲労性は大きくなる。いまアクリロニトリルおよびメチルメタクリレート繊維内重合させて非晶領域の分子の可動性を抑制すると、伸長に対する

耐疲労性は著しく低下する。そして弾性率の高いアクリロニトリル重合物を充填したときの方が低下率が大きい。またX線干渉から推定した結晶化度が等しい限り、結晶領域のサイズの小さいもののほど耐疲労性は大きい。これは結晶が小さいほど結晶の数は多く、網目構造がち密で均齊となり、応力が比較的均等に各分子に分布されるからである。

さらにセルロースが再生される以前の凝固状態で長時間緊張を与えて各分子に対する応力の分布を均一にするよう配慮して製造された繊維は伸長に対する耐疲労性が大きい。またフオルムアルデヒド、グリオキザール、ジメチロールエチレン尿素のように短い鎖長の分子で架橋したものは分子の可動性を減じ耐疲労性は低いが、エポキシ・エチレングライコール・ジグリシジルエーテルあるいはジメチロールアジパマイドのように長い分子で架橋すると可撓性の網目を補充する結果となり耐疲労性は向上する。

このように伸長に対する疲労現象は非晶領域内の分子の状態だけによって定まり、結晶の転位等によって影響されないが、繊維を5%以上の濃度のNaOH溶液に浸漬すると、結晶内の分子も可動性となるから、結晶内に分子切断箇所を多くもつ γ 線照射試料の引張り強度および耐疲労性は、転位の少ない結晶から成る試料に比べて著しく低くなる。第5章はこれらの点について記している。

第6章は繰り返し圧縮の効果について述べている。この場合もやはりコードをゴム中に埋没し、1,900回/分の周波数で10%の圧縮を繰り返した。繰り返し圧縮の場合は、繰り返し伸長の場合と異なり、引張り強度、伸度、弾性率等は最初から次第に低下した。また伸長の場合には、主として非晶領域内に変化が起こったのに反し、圧縮の場合には、最も大きい変化は結晶内に起こった。すなわち、(101)と(101 $\bar{1}$)面の配列が乱れるとともに、(101)干渉の半価巾が増大し、(101)面間の規則性が減少するとともに、〔101〕方向への平均の厚さが減少したことを示す。なお非晶領域においても僅少の分子切断が起こる。

第7章では繰り返し圧縮の場合には結晶の乱れが疲労を起こす原因となることを述べている。第4章の場合と同様に染料を添加したビスコースからつくった(101)面に乱れのある繊維の圧縮と屈曲に対する耐疲労性は染料無添加の繊維に比べて著しく低い。また結晶に転位の多い γ 線照射試料は、伸長に対する耐疲労性には変化はないが、圧縮に対する耐疲労性は低い。次に圧縮を繰り返し受けた繊維は非常にフィブリル化し易い性質を有しているが、これは結晶が(101)面に沿って裂け易くなっていることと関連がある。

第8章は熱、繰り返し伸長および繰り返し圧縮を同時に作用させた場合の実験結果を取り扱っている。まず伸長と圧縮とを交互に繰り返して行なうと、その効果は単独効果の和よりもはるかに大きい。10%伸長だけの場合、疲労寿命が $1,835 \times 10^4$ 回、10%圧縮だけの場合疲労寿命が $3,200 \times 10^4$ 回であるが、10%の伸長と圧縮とを交互に行なうと寿命はわずかに 587×10^4 回となる。この場合、結晶化度および結晶の配列度は変化せず、非晶領域の配列度はやや上昇する傾向を示すが、特に顕著な点は(101)干渉の半価巾が急激に増大し、結晶が(101)面に沿って急速に破壊することである。結晶の(101)面破壊は前述のように圧縮効果に負うものであるが、単に圧縮だけを繰り返すとき(101)面干渉の半価巾が変化し始めるのは約1,000回以降であるが、伸長と圧縮とを併用すると約300回で半価巾が増大しはじめる。伸長と圧縮とを併用する場合、伸長効果は圧縮によってさほど影響されないが、圧縮効果は伸長によって著しく促進される。これは伸長によって塑性変形を生じたものをさらに逆に圧縮するために結晶は一層大きい圧

縮応力を受けるためと考えられる。たとえば1,000回伸長を繰り返した場合の塑性伸びは5.5%であるから、繊維をもとの位置から10%圧縮することは15.5%圧縮した場合と近似の効果を生む。これが伸長と圧縮とを併用したとき疲労寿命を短縮する主な原因となる。

次に熱は、伸長および圧縮作用を促進し、伸長疲労および圧縮疲労の寿命は絶対温度の逆数とほぼ直線関係を示す。伸長と圧縮とが併用される場合の疲労は(101)面の滑りが主な原因になるが、高温の場合には(101)面を結ぶ水素結合力が弱められるので結晶面の滑りが一層容易になり、繊維の破壊が促進される。

これまでは、主としてコードを構成する単繊維について論じたが、コードは撚糸であるから各単繊維はコードの軸に対してそれぞれある傾斜をもっている。従ってコードを伸長および圧縮するときは繊維軸に対して傾斜をもった応力が作用することになるので、コード内の繊維の配列についても知見を得る必要がある。第9章において著者は(040)面干渉の分布から繊維自身の配列を推算する理論式を導いている。

すでに述べたところから明らかなように、耐疲労性が大きくあるためには、繊維を構成する網目構造がち密であり均斉であることが望ましい。その場合には、おのおのの分子が等しい伸長および圧縮の応力を受けるために分子が切断したり、(101)面の滑りを誘発することが少ない。この見地から著者は第10章において疲労強度の大きいビスコース繊維の製造条件を繊維化学的立場から研究し、著者の見解を実験的に証明している。すなわち凝固浴中の硫酸亜鉛および硫酸ナトリウムの含有量を増すとともに硫酸含有量を減少し、セルロースが再生する以前に充分凝固を先行させて網目構造を発達させたのち、これを長時間にわたって緊張し各分子に均等な応力が作用するように配慮することにより、耐疲労性にすぐれた繊維を製造することに成功している。

論文審査の結果の要旨

タイヤコードの疲労に関する従来の研究においては疲労試験の各段階における試料の機械的性質を測定するのが一般であった。この研究において著者はタイヤコードの疲労の機構を解明する目的で繊維の微細構造についても併せて詳細な観察を行ない機械的性質との関連を考察している。実験方法としては、コードを水分一定に保って実際の場合と同様にゴムの中に気密に埋没して試験に供している。著者は自動車走行中にコードに作用する要素を、熱、繰り返し伸長および繰り返し圧縮の三者に帰し、それぞれの要素を別個に作用させてその効果を明らかにするとともに、三者が同時に作用した場合の効果を解明している。

疲労過程におこる繊維の微細構造の変化を見るために、種々の段階において次の諸点を観察している：X線回折法による結晶化度(101)および(101)面の配列度、(101)および(040)干渉の半価巾、赤道および子午線方向の小角散乱、二色性による非晶領域配列度、複屈折、平衡重合度、平均重合度、銅価および膨潤度等。また機械的性質としては、単繊維およびコードの荷重—伸長率曲線、引張り強度、伸度、弾性率、降伏応力および疲労寿命を測定している。

まず熱の影響を見るに、90°C以下では微細構造および機械的性質についてほとんど変化は認められないが、130°Cおよび180°Cにおいては、重合度が時間とともに低下し、銅価および膨潤度が増加する。一

方結晶化度、面の配列度、干渉の半価巾、二色性、小角散乱、平衡重合度等結晶に関係のある諸項目には変化がなく、非晶領域内にある分子の熱分解的切断が主に起こっていることが推定される。これに対応して引張り強度、伸度、乾湿強度比は温度が高いほど、また時間が長いほど著しく低下するが、荷重一伸長率曲線の形は不変であって、降伏応力および弾性率等には変化がない。

次に10%の伸長を1,900回/分の周波数をもって与えた場合、結晶に関連する諸項目の変化はほとんどなく、ただ(040)干渉の半価巾が少し減少し、縦方向への結晶成長の傾向が認められた程度である。しかし最も顕著なのは二色性に基づく配列度が著しく増大することであって、非晶領域内の分子配列が向上したことを示す。これと平行して非晶領域内の分子の切断の起こることが平均重合度の低下によって推定される。非晶領域内の分子配列の向上に対応して、伸長疲労の初期においては、引張り強度および弾性率は上昇する一方伸度は減少する。しかし後期においては、分子切断の効果が現われて強度を減じ最後に破壊する。このように、繰り返し伸長においては非晶部に存在する緊張された分子に応力が集中し、それが切断すると同時に次の緊張した分子に応力が移り切断が続行する。したがって非晶領域を可動性の小さい樹脂で埋めた場合、あるいは鎖長の短い分子で架橋した場合伸長疲労強度は減少する。反対に鎖長が長く、可撓性の大きい分子で架橋すると網目を補充することになり耐疲労性を増加する。

繰り返し圧縮を行なった場合は、伸長の場合と異なり、主として結晶の乱れを生ずる。最も著顕なのは、(101)および $(10\bar{1})$ 面の配列度が低下することと、(101)干渉の半価巾が著しく増大することである。(101)面に沿って滑りが起こるとともに、面に直角な方向への結晶の厚さを減ずることが推定される。一方二色性等非晶領域に関連する性質は変化しない。このように繊維軸方向への結晶の滑りが起こり結晶が縦に裂け易くなることと関連して繊維自体も裂け易くなる。圧縮を繰り返すと繊維は次第にフィブリル化し最後に破壊する。またビスコースに染料を添加して(101)面の配列を最初から乱しておくとし、伸長疲労に対しては何等の影響を示さないが、圧縮に対しては極めて弱くなる。さらに γ 線照射を行ない、結晶の転位を増した場合も伸長疲労に対しては影響はないが、耐圧縮疲労性は著しく低下する。

次に伸長と圧縮を交互に繰り返すと単独効果の和よりはるかに大きい効果を示す。微細構造の変化から判定すると、伸長による効果は圧縮を併用することによりさほど促進されないが、圧縮による効果は伸長を併用することにより著しく促進されることがわかる。それは繰り返し伸長によって塑性変形を生ずるが、これを逆に圧縮するために圧縮効果が強化されるものと考えられる。熱は両者の効果に対して促進的に働き、疲労寿命は絶対温度の逆数と直線的関係を示す。

伸長および圧縮のいずれの場合にも、網目構造がち密で、応力が非晶部の各分子に均等に分布されておれば疲労は起こりにくい。著者は凝固浴中の硫酸濃度を若干減少し、反対に硫酸亜鉛および硫酸ナトリウムの含有量を高め、セルロースの再生を抑制して凝固状態において網目構造を充分に発達させて徐々に緊張して応力の分布を均一にするよう配慮することにより、耐疲労性にすぐれた繊維を製造しうることを立証している。

これを要するにこの研究は、レーヨンタイヤコードの疲労破壊に至る段階を微細構造の観察を通じて解明したもので、学術的にも実際的にも役立つところが少なくなく、この論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。