織 維 学 会 誌

(昭和 45 年 3 月 第 26 卷 第 3 号 通巻第 291 号)

一 般 報 文

(昭和 44 年 4 月 22 日 受理)

6・10 ナイロン延伸フィラメントの圧縮変形について

黒川 昌孝・小西 孝
京都工芸繊維大学
滝 文夫・橋本虎之助DEFORMATION IN COMPRESSION OF THE DRAWN
NYLON 6・10 FILAMENTS

By Masataka Kurokawa, Takashi Konishi, Fumio Taki and Toranosuke Hashimoto

(Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

The plastic deformation of a drawn filament of nylon 6・10 under compression perpendicular to the fiber axis has been investigated. The internal structure of the drawn filament is altered from the fibrous structure to the lamellar one by annealing at a temperature near the melting point. Evidences for the structural change are observed in wide-angle and small-angle X-ray patterns and in loadelongation curves. The form of plastic deformation under compressive forces perpendicular to the fiber axis depends also on the type of the internal structure. In the case of the specimen of the lamellar type, observation with a polarizing microscope reveals that compression produces two sets of fine bands which intersect each other making a particular angle. Such bands do not appear in the specimen of the fiber-type. When a specimen of the fiber-type is compressed at a higher temperature, coarse deformation bands appear and these are considered to be similar in character to the usual slip bands produced by shearing a plastic solid.

(Received April 22, 1969)

1. 緒 言

結晶性高分子の塑性変形研究は重要であり、興味ある研究課題である。結晶性高分子の塑性変形を考えるのに金属材料などの塑性変形の考えを用い、滑り変形、双晶変形、さらには転位の移動などの表現が用いられることが多い。しかし金属材料と異なり、分子形態の異方性、結合力の方向性が強く、結晶化度あるいは結晶の完全さが局所的にもいろいろ異なっている高分子材料において、金属と同様に結晶学的に意味づけが可能な塑性変形が起こるかどうか、また起こるとすればどのような点で金属材料の場合とその変形過程が異なってくるか、などの問題に対して実験的な観察結果が少ないように思われる。したがってより多くの実験結果、特に光学顕微鏡や電子顕微鏡による直接的な観察が数多く、また各種材料

について行なわれることが必要である。

一軸配向および二軸配向した 6・10 ナイロンフィラメントを軸方向に圧縮したとき、キンク帯を形成して圧縮されることから Zaukelis は {010} 面に沿い、分子鎖方向をむく滑りによってキンク帯が形成されるものとし、滑りの機構として転位モデルを考えた¹⁾。その後延伸フィルムを再延伸した場合^{2,3)}、あるいは延伸フィラメントを軸方向に圧縮したとき^{4,5)} 分子鎖方向が鋭く折れまがったバンドが形成されることが見出され、キンク帯あるいは Luder's 帯などとよばれている。キンク面での分子鎖方向の変化が鋭い場合には結晶の破壊を伴っている²⁾。したがって金属の場合のように単純な滑りだけで変形が起こっているとは解釈できない。

Frank, Keller, O'Coner はポリエチレン延伸物を延伸方向に垂直に圧縮した場合に起こる二重配向の機構を、

滑り変形・双晶変形の立場から説明できるとした⁹⁾。

われわれは 6・10 ナイロン延伸フィラメントを試料として圧縮変形時における局所的変形の様子を X 線回折、光学顕微鏡、電子顕微鏡によって研究を進めてきた。得られた結果について報告する。

2. 実験方法

使用した試料は東洋モノフィラメント株式会社製直径約 0.5 mm のナイロン 6・10 延伸フィラメントである。6・10 ナイロン単結晶は物延などの方法⁷⁾に従い、この延伸フィラメントを原料として 2-methylpentane-2,4-

diol の 0.01% 溶液を作り 120°C で等温結晶化させて作った。この単結晶沈殿物を 4 号のガラスフィルターで吸引ろ過して単結晶マットを作成し X 線回折用の試料とした。電子顕微鏡試料はカーボン支持膜を張った試料台メッシュに単結晶沈殿物を付着させた。熱処理は真空中で行ない処定温度に 1 時間保った後、室温まで除冷させた。室温および高温でのフィラメントの圧縮はホット・プレス装置によった。X 線回折像の撮影は Cu K α 線により Ni フィルターを使用した。

3. 実験結果および考察

(a) 6・10 ナイロンの熱処理による構造変化

第 1 図は原試料および収縮可能で熱処理した試料の X 線干渉像の変化を示す。第 2 図は加熱中における X 線干渉像である。すでに知られているように^{8,9)} 6・10 ナイロ

Fig.1. X-ray diffraction patterns of drawn filaments of nylon 6.10: original filament (a), filament annealed freely at 210°C (b), at 220°C (c) and at 225°C (d).

Fig.2. X-ray diffraction patterns of drawn filaments of nylon 6.10 during heating: at 200°C (a), at 210°C (b), at 220°C (c).

Fig.3. Small angle x-ray diffraction patterns of nylon original drawn filament (a), filament annealed at 210°C (b), at 220°C (c); sedimented mats of single crystals, unannealed (d) and annealed at 210°C (e).

ン延伸物の X 線図形は高温熱処理により、{100} 干渉は赤道に残り、{010} 干渉は 4 点に別れて子午線方向に移ってゆく。同時に {001}, {002} 干渉は子午線上に移動する。小角干渉像は始めの 4 点干渉像から、高温熱処理により干渉点は次第に子午線方向に近寄り、最後は子午線方向にひろがった二点の干渉に変る (第 3 図)。干渉強度最大の角度に Bragg 式を適用して求めた長周期値はこの点でむしろ低下を示す (第 4 図)。加熱

Fig. 4. Relation between long periods and annealing temperatures or heating temperature for the drawn filaments and single crystals mats of nylon 6-10. The change of small angle diffraction patterns at several temperatures is shown in schematic manner. —●—●— drawn filament, —○—○— single crystal mats and —+—+— long period during heating of drawn filament.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of sedimented mats of nylon 6-10 single crystal: original mats of single crystal crystallized at 120°C (a), annealed at 220°C (b), at 225°C, (c) during heating at 170°C (d) and during heating at 210°C (e).

中の広角図形では $\{010\}$ 面の間隔は次第に $\{100\}$ 面の間隔と等しくなり、いわゆる擬六方型に近づく。溶融温度に近づくほど非晶環が次第に増し、部分的融解が起きていることがわかる。加熱中の長周期干渉は 200°C 付近で最大のピーク強度を示し、高温側では部分的融解のため強度は低下する。低温側でも擬六方型から安定な α 型構造に戻る際に起こる微細組織の乱れのためピーク強度は減少する。加熱中の長周期値は高温側で著しく大きい値を示す。

第 5 図に単結晶マット試料の熱処理後、および加熱中における X 線図形の変化を示す。単結晶マットの広角 X 線図形は高温熱処理したフィラメントの X 線図形と同じである。物延¹⁰⁾はこのような単結晶の構造として、折りたたまれた分子鎖が単結晶ラメラの面に垂直でなく、約 50 度傾き $\{001\}$ 面がほぼラメラ面に平行になっていると考えた。マット試料の小角干渉像は沈殿中の配向の乱れに対応したアーク状の鮮鋭な干渉が単結晶の厚みに相当して現われる。熱処理によっても広角 X 線図形は基本的には著しい変化を示さない。ただ $\{010\}$ 干渉の方位角が減少し $\{010\}$ 面が子午線に止まる。小角干渉像は著しい変化を示し、最初のアーク状干渉から、フィラメントの小角像と類似した子午線方向（単結晶の厚み方向）の層線的な干渉に変る。このような結果から考えると沈殿物から作った単結晶マットではなく、これを高温で熱処理した試料の構造が高温熱処理フィラメントの構造と類似していると思われる。すなわち最初の構造の如何にかかわらず、いずれも熱処理によって同様な構造に移ってゆくことがわかる。

第 6 (a), (b), (c) 図に単結晶沈殿物およびこれを真空中で熱処理した試料の電子顕微鏡写真を示す。未熱処理試料は比較的平滑なラメラ面を持つ帯状の結晶で、 a 軸が長軸方向を向いている。小角干渉像の変化が認められる 210°C 以上の熱処理によって新しく帯状の単結晶に平行にフィブリル状の微細組織が発達してくる。230°C の熱処理では同様な微細組織がむしろ二次元球晶的な集合を作っており融解再結晶化によるものである。高温熱処理試料の微細組織の変化も X 線図形からわかるように部分的融解とエビタクシー的な再結晶化が大きな役割をはたしているようである。高温熱処理したフィラメントの構造も、これら単結晶の電子顕微鏡像で認められるような微細構造

(a)

(b)

(c)

Fig. 6. Electron micrographs of single crystals of nylon 6-10: unannealed (a) annealed at 220°C (b) and 230°C in vacuo (c).

の成長を含み、本来の延伸構造とは次第に異なった構造に移っていると思われる。

(b) 延伸フィラメントの圧縮変形

延伸フィラメントを分子鎖方向に垂直に圧縮すると、最終的には水素結合面 $\{010\}$ 面が圧縮面に平行に並ぶ

Fig. 7. Polarized micrograph of the compressed plane of the nylon 6-10 filament annealed at 220°C and the compressed about 40%. $\nearrow$ shows the original fiber direction.

ことが知られている。しかし実際には圧縮またはロールが弱い場合はまず a 軸がほぼ圧縮面に垂直に配列し、圧縮が強くなるに従って $\{010\}$ 面が圧縮面に平行に配列してくる。さらに圧縮が強くなると $\{010\}$ 干渉から次第にぼけてくる。すなわち水素結合面間の規則性から次第に乱れてゆき、結晶の破壊が著しく起こってくる。このような段階の配向過程はポリエチレン延伸物を圧縮、またはロールを加えた場合に起こることと類似している。

$\{010\}$ 干渉が赤道線上を離れ 4 点干渉に変っている高温熱処理フィラメントを繊維軸に垂直に圧縮した試料を偏光顕微鏡下で直交ニコルの条件で観察した写真が第 7 図である。繊維軸方向に 20~30 度の角度で斜交する規則的なこまかいバンドが認められる。バンド部分はもとの繊維軸がポラロイド軸に平行のとき暗くなる。すなわち縞の部分では分子鎖方向がもとの繊維軸に対し 90 度の傾きを持つと思われる。このことはこの試料の X 線回折像によって確認される。第 8 図に X 線干渉像を示す。圧縮面に垂直 (through) および圧縮面および繊維軸に平行 (end) に X 線を入射させた時の干渉像はいずれも子午線上 $2\theta \approx 21$ 度にピークを持つ非晶干渉を示す。同時にこれに対応して赤道方向に乱れた繊維周期干渉に相当する干渉が認められる。これらの非晶干渉は試料を圧縮後再度熱処理すると、結晶化が進み $\{100\}$, $\{010\}$ 両干渉に別れ $\{002\}$ 干渉も明瞭になる。干渉点の方向は熱処理によって移動しない。偏光顕微鏡によって観察されるバンドが 200°C 付近までの熱処理によって消失しな

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the same specimen for Fig. 7; through pattern (a), edge pattern (b), and pattern (c) and through pattern of the specimen re-annealed at 180°C after compression (d). Fiber axis is perpendicular for (a), (b), (d); compressed plane is horizontal for (c).

い観察結果と一致している。圧縮面に平行で繊維軸に垂直な方向 (edge) からの入射X線による干渉像ではこのような非晶干渉は認められない。

以上のような結果から考えて、このような非晶干渉を起こしている領域はバンド部分であり、そこでは分子は圧縮面に平行で繊維軸に垂直な方向を向いており、その結晶化度は非常に低くなっていることがわかる。

圧縮試料の小角干渉像は Through 方向から照射の場合は圧縮前とあまり変らない子午線上の干渉であるが、edge 方向から照射の場合は明瞭な4点干渉になる。しかしこのような変化は一般に延伸フィラメントを圧縮、

Fig. 9. Load-elongation curves of nylon 6-10 filaments: original sample (a), sample annealed at 200°C (b), and at 220°C (c).

あるいはロールをかけた場合にも認められる現象であり、特別な意味があるか否かは検討が必要である。

高温熱処理した 6-10 ナイロンの構造はX線干渉像、電子顕微鏡観察から推察されるように、細長いフィブリルあるいはリボン状のラメラ構造を含んでいる。ラメラの長軸方向が α 軸であり、分子鎖がラメラ面に対し傾いているなら、繊維軸方向に対しラメラ面が垂直に配列してくると、 $\{100\}$ 面は繊維軸に平行、 $\{010\}$ 面は繊維軸に平行面は繊維軸に対し傾いてくる。このような試料を横方向から圧縮すると、応力方向とラメラの向きの相互的な関係、分子鎖方向に平行なせん断応力成分の大きさなどに関係して、ラメラの回転、キンク帯の形成、ラメラ内での結晶の塑性変形が起こり、その結果偏光顕微鏡で観察される変形帯の形成、小角干渉像の変化が起これると思われる。

高温熱処理試料の構造の違いは荷重-伸長曲線に現われる。繊維構造をとる試料は高強力、低伸度の普通の挙動を示すのに対し、高温熱処理試料は明らかな降伏挙動を示し 3~4 倍に均一に伸びる(第9図)。熱処理による原試料の収縮率は 30% 程度であり、高温熱処理試料は結晶化度は増加しているにもかかわらず未熱処理試料よりよく伸びる。このような延伸挙動は、軸配向ポリエチレン試料のマシン方向への延伸過程と極めて類似している。再延伸試料のX線図形はやや配向が悪い繊維図形で $\{100\}$, $\{010\}$ 両干渉は明瞭に分離しており非晶干渉にはならない。

Fig. 10. Load-elongation curves of nylon 6-10 filaments annealed at 220°C uncompressed (a), and compressed about 50% after annealing (b).

210°C 熱処理試料を繊維軸方向から圧縮すると赤道上に近くあった $\{010\}$ 干渉は次第に子午線方向に移り4点に別れる。高温熱処理によりラメラの形成が進み、これらのラメラが熱収縮応力、あるいは機械的圧縮力によって回転するものとする。逆に $\{010\}$ 干渉が4点を示す試料を延伸すると、5~30% の延伸でラメラの回転が起こり $\{010\}$ 干渉は赤道上に戻る。さらに延伸が進めばラメラ間、ラメラ内での水素結合面間のすべり、部分的な unfolding が進行するであろう。このような変形過程は圧縮試料のバンド部分で起こっている変形とはその機構を異にしているものと思う。すなわち圧縮試料のバンド部分では局部的に急激な変形が起こり非晶構造に移る、いわばネッキングによる冷延伸のような急激な局所の変形であると考えられる。

220°C 熱処理後圧縮した試料の荷重—伸長曲線は第10図のように未圧縮試料に比べ降伏値が低くなる。変形初期のラメラの回転に要する応力の必要がなく、ただちにラメラ間、ラメラ内の変形に移るためであろう。

以上のように 6・10 ナイロンは高温熱処理によって内部微細構造の著しい変化を起こすことは確かで、このような微細構造が圧縮変形の機構に影響を与えているようである。

(c) 高温での圧縮変形

200°C 以下の温度で熱処理したフィラメントを室温で圧縮しても高温熱処理試料のような斜交バンドは観察されない。しかしこのような試料を 100°C 以上の高温下で 20% 程度圧縮すると第 11 図に示すような大きい変形縞が普通顕微鏡により圧縮面に観察される。このような縞は特別に強い偏光特性は示さない。また 0.1mmφ 中のスリットのマイクロ X 線カメラによって縞の集中部分の X 線回折像を調べた結果も、縞のない部分との間に間に特別な差違は認められなかった。縞の部分では局所的な屈折率の異常が起こっている。その原因がさげ目などによるのではないことは、このような試料の荷重伸長曲線が

Fig. 11. Photo-micrographs of the specimen compressed at 180°C (a) and two fractured ends by tensile testing (b).

Fig. 12. Variation of lateral and longitudinal elongation vs. lateral compression : —●—●— sample annealed at 220°C and compressed at room temperature, —○—○—annealed at 220°C and compressed at room temperature and +—+—+ doubly oriented sample which is rolled about 45%, annealed at 200°C and compressed during heating at 180°C.

Fig. 12. Photo-micrograph of the end view of the compressed sample of the doubly oriented nylon 6・10; rolled about 50%, annealed at 190°C and then compressed about 30%

もとの試料とあまり変わらず、強度の低下もほとんどない。また伸長破断面も第 11 図に示すように破断は縞に沿って起こるのでなく普通試料と同様に繊維軸に直角に起こっていることなどから明らかである。

圧縮によって延伸フィラメントは横方向に伸び、繊維軸方向にはむしろ配向の乱れのため僅かに収縮する(第 12 図)。圧縮面に現われる斜交した縞は、繊維軸方向の収縮と、横方向への伸びの平面ひずみ¹¹⁾を受けて、最大せん断応力方向に局部的に起こったすべり変形により局所的な分子鎖配向の変化が生じ、この面で屈折率の異常が起こったものと思われる。室温で圧縮しそのままの状態温度をあげた場合でも圧縮面の斜交した縞は同様に

現われることから、圧縮方向の縮みはこの縞に対し直接的な原因になっていないものと考ええる。

圧縮方向への縮みと横方向への伸びによる変形は end 面の光学顕微鏡写真で明らかである。局所的な変形のあとを示す斜交した縞が観察できる (第 13 図)。

二重配向させた試料の場合も同様な斜交した縞が観測され、圧縮による局所的変形は最大せん断応力方向に強く支配されているように思える。200°C 以上の高温熱処理試料は高温で圧縮しても圧縮面に第 11 図のような縞はできない。むしろ室温圧縮の場合と同様に第 7 図のようなバンドができる。この相違は直接内部構造の違いが原因になっているのか、あるいは加熱時に起こる収縮応力の違いによるのか確認できない。しかしいずれにしても内部構造と関係することは確かである。

4. 結 論

結晶性高分子の延伸組織の圧縮変形では最大せん断応力方向が変形を支配することが多いようである。圧縮前の分子鎖配向の影響によって横方向の伸びと繊維軸方向へのわずかな収縮が起こる。そのため圧縮変形は平面ひずみの条件に近いかたちで進行し、平面ひずみのすべり線模様に対応する局所的な変形縞が生ずる。室温圧縮では横断面に強く変形縞が現われ、高温の圧縮では横断面および圧縮面に現われる。

溶融前の軟化領域で熱処理した 6・10 ナイロン延伸フィラメントは内部構造が変る。このような試料は圧縮変形の過程が普通の繊維構造試料と異なっている。すなわち室温および高温圧縮の場合圧縮面に偏光顕微鏡で観測

される微小な規則的な斜交縞を示し、普通顕微鏡で認められる大きな斜交縞は圧縮面に現われない。

6・10 ナイロン延伸フィラメントを圧縮すると選択的な配向が起こる。これらは水素結合面での滑り、キンク形成などで説明されるであろう。光学顕微鏡で観察される変形縞がこれと同じような変形機構によって起こっているのか否かは今後さらに研究を進めたいと考えている。

終りに実験に協力された学生亀井良祐君の努力に感謝する。なお本実験の一部は文部省科学研究費によって行なったものである。

文 献

- 1) D. A. Zaukelies ; *J. Appl. Phys.*, 33, 2791 (1961)
- 2) M. Kurokawa, T. Ban ; *J. Appl. Polymer. Sci.*, 8, 971 (1964)
黒川, 小西, 阪野 ; 織学誌, 22, 263 (1966), 黒川, 小西, 阪野, 近藤 ; 織学誌, 23, 95 (1967); 23, 247 (1967); 24, 101 (1968)
- 3) N. Brown, I. M. Ward ; *Phil. Mag.*, 13, 961 (1968)
- 4) T. Seto, Y. Tajima ; *Jap. J. Appl. Phys.*, 5, 534 (1966)
- 5) D. E. Bosly ; *Textile Res. J.*, 38, 141 (1968)
- 6) F. C. Frank, A. Keller and A. O. Connor ; *Phil. Mag.*, 3, 64 (1958)
- 7) K. Monobe, K. Hirai ; International Symposium on Macromolecular Chemistry Japan, (1966)
- 8) A. Kellar ; *J. Polymer Sci.*, 21, 363 (1956)
- 9) 黒川 ; 福井大学工学部研究報告, 11, 24 (1963)
- 10) 物延, 河口 ; 化学, 21, 891 (1966)
- 11) W. ジョンソン, P. B. メラー ; 塑性加工学 (培風館)