(昭和47年8月26日受理)

ポリエチレンテレフタレートフィラメントの 曲げ変形による変形帯

京都工芸繊維大学繊維学部 黒川 昌孝・小西 孝
滝 文男・池田 哲夫*

DEFORMATION BANDS OF THE DRAWN PET FILAMENT DEFORMED BY BENDING

By Masatake Kurokawa, Takashi Konishi, Fumio Taki and Tetsuo Ikeda
(Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Matsugasaki,
Sakyo-ku, Kyoto, Japan)

The deformation were examined in PET filaments drawn at various conditions in which the drawing temperature, draw ratio and strain rate varied. When drawn filaments were bent repeatedly at room temperature or at elevated temperature, deformation bands appeared in the compressed side of the filaments.

Deformation bands appeared easily in the specimens of higher orientation and lower crystallinity at room temperature. As the crystallinity of the filaments increased by heat treatment, repeated bending for the appearance of deformation bands at room temperature increased. But when these filaments were bent at about 200 ~ 220°C, sharp bands appeared after a few repetition of bending.

The deformation bands formed at room temperature had little or no influence on the tensile properties of the filaments, but those formed at 200 ~ 220°C lowered significantly the breaking strength and the elongation of the filaments. In this case, cracks initiated at the deformation bands and propagated along these bands.

(Received August 26, 1972)

1. 結 言

結晶性高分子の塑性変形の一つであるネッキング現象は、ふるくからよく研究されてきた。また Zaukelies¹⁾ が 610 ナイロン延伸物を圧縮変形させると、局所的塑性変形として変形帯が形成されることを報告して以来、延伸試料を圧縮^{2), 3)}、再延伸^{4), 5), 6)}、せん断変形⁷⁾ させたとき生ずる変形帯について数多くの研究者が注目してきた。これらの結果をもとに、結晶性高分子の塑性変形が金属材料と類似して解釈され、滑り変形、双晶変形、さらに進んで転位の考えも取り入れられるようになった。しかし配向した結晶性高分子は、結合力の異方性、微細構造の存在、バタクリスタルとあるいは二相の構造など複雑で、変形帯構造を金属の場合と同様に説明できない面があると思われる。

変形帯は非晶性高分子においても観測され⁸⁾、最大せん断応力方向への局所的な分子配向により起る。現象理論として、降伏応力に対し金属材料の降伏基準を適用する試みがなされ、せん断応力成分だけでなく、垂直応力成分の影響を考慮した Mohr - Coulomb の条件が成立するとした取扱い⁹⁾、さらに異方性材料に対する Hill の降伏条件にバウシinger 効果を考慮に入れた取扱い^{9), 10)} が報告されている。

変形帯形成がネッキングの前駆現象かどうかに関しても議論がある¹⁰⁾。変形帯の構造、形成条件、物性を明らかにすることは、これら問題の解決に必要と考えられる。

われわれは先にポリエチレン延伸膜¹⁾、ナイロン延伸膜¹¹⁾、二重配向したナイロンフィラメント¹²⁾ 試料で変形帯を観察し、さらに変形帯形成が破断の前駆的現象になるか否かを明らかにするため、変形帯発生試料の伸張試験を行ってきた。その一部としてポリエチレンテレフタレート (PET) 延伸フィラメントの繰返し曲げ変形により発生した変形帯と、その強伸度に及ぼす影響につき報告する。

* 現在の所属：三菱樹脂 K. K. (滋賀県長浜市), Present Address: MITSUBISHI - JUSHI Limited, Nagahama City, Shiga prefecture.

2. 実 験 方 法

試料は直径約 1.2mm の東洋モノフィラメント社製未延伸 PET フィラメントを使用した。原材料を 60～95℃ の所定温度で 5 倍に延伸した。試料は所定温度に 10 分間放置後研工社製モーター駆動延伸機で 250%/分の速度で延伸し、一部試料は延伸速度の影響をしらべるため手動延伸機で約 1.8×10^5 %/分の高速で延伸した。延伸試料の熱処理は 100～240℃ の所定温度で、減圧下、45 分間、自由収縮の条件で行なった。

繰り返し曲げ試験には Fig. 1 の装置を試作し、使用した。水平に設置した試料を上下に往復運動させ、中央を

Fig. 1 Schematic diagram of bending apparatus.

棒で押すようにしている。試料両端は弱いバネで保持し、変形からの回復を助けるようにした。バネは弱く、試料にバネによる張力が強く作用しないよう注意した。試料に当る棒の先端はテフロン・シートで被覆し、試料を損傷しないよう配慮した。変形の繰り返し周期は 1 分間 60 回である。試料支持の支点間距離は 2.5 cm、中央部を棒で 1.5 cm 押しさげるようにセットした。試料中央彎曲部の曲率半径は約 1.3 cm、フィラメント太さは延伸倍率、熱処理温度により変るが、5 倍延伸フィラメントではば 0.6 mm 前後になる。したがって圧縮側の歪量は約 5 % 程度と推定され、曲げ変形からの回復は充分であった。しかし、本装置を乾熱槽に入れ、昇温中に実験した際、肉眼で識別し得る程度の残留歪みが回復時に残っていた。

試料の圧縮側に発生する、変形帯を光学顕微鏡、電子顕微鏡で観察した。変形帯発生試料の伸張破断特性を島津オートグラフ P-100 で測定した。測定条件は、試料長 15 mm、グリップ速度 20 mm/分とした。

3. 結 果 と 考 察

3.1 室温変形

60℃、65℃の延伸はネック延伸で、試料は約 6 倍の延伸を受ける。これら試料および 70℃ 延伸の未熱処理試料はいずれも数回の曲げで、圧縮部に Fig. 2 のような変形帯を生ずる。写真は 60℃ 延伸試料の圧縮側のコロジオンレプリカの光顕写真である。Fig. 3 は 同一試料の電子顕微鏡写真で、深い陥没部をつくり、微小な変形帯

Fig. 2 Photomicrograph of the collodion replica of the deformation bands appeared by the bendings of the drawn PET filament at room temperature. Filament was drawn X5 at 60℃ by the elongation rate of 250%/min., and then bent 5 time at room temperature.

Fig. 3 Electronmicrograph of the surface replica of deformation bands of the same specimen as that shown in Fig. 2.

の集合であることが認められる。圧縮による変形帯は再延伸やせん断の場合と異なり、1つの変形帯が延伸と共に成長を続けるのではなく、変形が進むにつれて変形帯の数が増す。

延伸温度が高くなると、変形帯発生に必要な曲げ回数が増す。延伸温度80℃～95℃試料は破断まで変形帯発生が認められない。PETの配向は90℃前後の延伸温度に強く影響されることはよく知られており、極端な場合にはスーパー・ドローが起り配向しない。延伸試料の構造、配向性は延伸温度や延伸速度の影響を受けていることを考慮しなければならない。

80℃で250%/分、 1.8×10^5 %/分の延伸速度で5倍に延伸した試料では、前者は破断まで変形帯を発生せず、後者は容易に変形帯ができる。80℃、250%/分で6.5倍延伸試料では変形帯ができる。また、70℃で、2.0, 3.0, 3.5, 5.0にそれぞれ延伸した試料では、3.5, 5.0倍延伸試料では数回の曲げで変形ができ、2.0倍試料では破断まで変形帯ができない。

以上の結果から試験試料の配向度が変形帯発生に関係することが予想される。1表に($\bar{1}03$)干渉の積分巾、および220℃に熱処理した時の収縮率を示した。PETの配向を($\bar{1}05$)干渉の方位角方向のひろがりによって評価する方法が報告されている¹⁸⁾。我々の場合($\bar{1}05$)干渉が弱く測定し難かったため、便宜的に($\bar{1}03$)干渉の円周方向の拡がりを測った。($\bar{1}03$)干渉には($\bar{1}12$)干渉が重なり正確な評価が得にくい欠点があるが、一応の目安として積分巾を求めた。試料はいずれも220℃に熱処理後、赤道から方位角0～180度の間で($\bar{1}03$)干渉の強度曲線を記録し積分幅を求めた。220℃熱処理時の収縮率を同時に示してある。高配向試料ほど収縮率が大きく、積分巾の結果と同一の傾向が認められる。表から試料の配向度がよくなる程変形帯が発生し易いことが判る。低延伸倍率試料、高温低速延伸の場合は完全なc軸配向の繊維構造になっておらず変形帯が発生し難い。Fig. 4に80℃、5倍低速および高速延伸試料のX線図

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of drawn PET filaments: (a) 80℃, X5, elongation rate 250%/min., (b) 80℃, X5, elongation rate 1.8×10^5 %/min. Filaments were annealed at 220℃ after drawing.

を示す。

3.2 熱処理の影響

延伸後の熱処理によって、結晶化度が高くなると変形帯は発生し難くなる。Fig. 5は60℃、5倍延伸試料を熱処理後、室温で繰り返し曲げ変形させたとき、変形帯発生までの回数と処理温度の関係を示す。熱処理により変形帯発生までの曲げ回数は急激に増す。また熱処理試料の変形帯は発生後さらに曲げを繰返すと容易に変形帯部分から三角状に剝離が起る(Fig. 6)。PETフィラメントに結び目をつくり、ひずみ臨界値と延伸比、熱処理温度の関係を求めたBosely¹⁴⁾の結果も熱処理により変形帯が発生し難くなることを示している。2表は60℃、80℃5倍延伸試料を熱処理、室温で曲げ変形させた時、変形帯発生までの回数と破断までの回数を示している。80℃延伸試料は破断まで変形帯はできない。この結果から変形帯が疲労破断に強い影響を持っていると考えられない。

変形帯発生が圧縮せん断応力の作用で、分子鎖の一部が分子鎖に平行に移動することにより起るならば、結晶化度の増加はこの様な移動を困難にし、変形帯は発生し難くなる筈である。

Table 1 Orientation of the specimens.

Elongation rate %/min	draw ratio	Temperature for drawing (°C)	Integral Breadth ($\bar{1}03$)	Heat shrinkage for 220℃ annealing
250	3.0	70	39.7	10.6
250	3.5	70	36.4	12.2
250	5.0	70	27.3	16.0
250	5.0	65	26.8	18.0
250	5.0	80	36.8	6.0
250	6.5	80	23.2	18.6
1.8×10^5	3.0	80	33.9	3.0
1.8×10^5	5.0	80	33.4	13.2

Fig. 5 Logarithmic number of bendings necessary for the occurrence of deformation bands at room temperature vs. annealing temperature of the PET filaments drawn X5 at 60°C by the elongation rate of 250%/min. and annealed at various temperatures.

Fig. 6 Photomicrograph of the deformation bands of the specimen drawn X5 at 70°C by the elongation rate of 250%/min., annealed at 150°C and bent 10,000 times at room temperature. Surface layer peeled off along the bands.

3.3 高温変形

未延伸フィラメントの降伏応力は変形温度が高くなる

Table 2 Number of bending necessary for the appearance of deformation bands (A) and for breaking (B).

Specimen	annealing temperature (°C)			
	100	120	180	200
1	A × 10 ⁸	≪1	4	10
	B × 10 ⁸	53	80	70
2	A × 10 ⁹	—	—	—
	B × 10 ⁸	36	48	65

1: filament drawn at 60°C, X5, 250%/min.

2: filament drawn at 180°C, X5, 250%/min.

と減少する。同時にネッキングを伴う冷延伸から、次第に均一な熱延伸に移る。この様な変形挙動の変化が高温での曲げ変形による変形帯発生にどの様に影響するか興味がある。加熱に伴って起る結晶化の影響を考えて、あらかじめ試験温度で熱処理した試料を用い、各温度で曲げ試験を行なった。3表は60°C, 70°C, 80°Cで250%/分で5倍および80°Cで 1.8×10^8 %/分で5倍延伸した試料を所定温度で熱処理後熱処理温度と同一の温度で、900回の曲げ変形をおこなった時の変形帯発生の可否を示している。Fig. 7は80°C, 1.8×10^8 %/分、5倍延伸試料の変形帯発生までの曲げ回数と試験温度の関係したもので、低温で発生しやすく、温度が見るほど発生し難くなる。しかし200~220°Cの高温域で再び急激に発生し易くなる。3表から70°C延伸試料、60°C延伸試料もほぼ同様な傾向を持つことが推察できる。80°C, 250%/分試料は試験範囲で変形帯発生は認められなかった。延伸条件でできた最初の構造が以後の熱処理中、熱処理後も強い影響を残しているためである。

80°Cで低速および高速で延伸した両試料は熱処理による密度変化、長周期値の変化とも著しい差はない。配向は1表およびFig. 4に示した様に異なる。低速延伸試料は多少スーパー・ドローの傾向を持ちX線回折線で認められる様に充分なC軸配向の繊維構造になっていない。

220°C附近から長周期の増大、熱収縮率の増加等が起り、部分融解、再結晶化等も次第に活発になり、結晶部分を通してのセグメントの分子鎖方向への移動が容易になる。高温時に起る移動の容易さ、部分融解等による内部構造の不均一などが変形帯の形成、成長に有利な条件を生ずるのであろう。240°C熱処理試料を220°Cで曲げ変形させても変形帯は発生し難い。熱固定時の結晶化の影響が残る、分子鎖方向へのセグメント移動が困難なためと思われる。

高温で発生する変形帯はFig. 8の様に非常に鋭く、

Table 3 Showing the possibility of the appearance of deformation bands after bendings of 900 times.

Specimens	Temperature for bendings (°C)								
	80	110	130	150	180	200	220	230	240
60	/	○	○	△	○	○	○	○	○
70	/	○	×	×	×	△	○	×	×
80L	×	×	×	×	×	×	×	×	×
80H	○	○	×	×	×	○	○	○	×

○: bands occurred ×: bands did not occur △: bands occurred in some case
Specimens were annealed at the same temperature as that of bendings before the test of bendings.

Fig. 7 Repeated bendings necessary for the appearance of deformation bands vs. Bending temperature of the PET filaments drawn X5 at 80°C by the elongation rate of $1.8 \times 10^6\%$ /min. Filaments were pre-annealed at the same temperature as that of bending.

深い。試料表面にはあまり出ておらず、レプリカが困難である。

3.4. 変形帯発生試料の破断特性

変形帯が試料の強伸度に影響するかどうか検討するために、変形帯発生試料の伸張試験を行なった。70°C、5倍延伸試料を、室温および、220°C熱処理後220°Cでそれぞれ所定回数曲げ変形させた後、室温で記録した荷重-伸張曲線をFig. 9, 10に示す。いずれの場合も曲げ疲労によって荷重-伸張曲線の形状に著しい変化はない。しかし室温変形帯が破壊強伸度にそれほど強く影響しないのに対し、高温変形帯は強い影響を示す。Fig. 11はこれらの結果をまとめたもので、横軸に曲げ回数、縦軸

Fig. 8 Photomicrograph of the deformation bands of the specimen which was drawn at X5 at 80°C by the elongation rate of $1.8 \times 10^6\%$ /min., annealed at 220°C and bent 900 times at 220°C.

Fig. 9 Load-elongation curves of the specimens drawn X5 at 70°C by the elongation rate of 250%/min. and bent 0, 3,000, 10,000, and 20,000 times at room temperature.

に曲げ疲労後の試料の強度、伸度を曲げ回数0回の試料の強度、伸度に対する比で示した。先に2表で熱処理後

Fig. 10 Load-elongation curves of the PET filaments which were drawn X5 at 70°C by the elongation rate of 250%/min., annealed at 220°C and then bent 0, 50, 100, 500, times at 220°C.

Fig. 11 Relation between the decrease of breaking strength and elongation and the number of bendings for the PET filaments shown at Fig. 9 and 10. The values of breaking strength and elongation are given by the ratio to that of the specimen bent 0 time : (a) bendings at room temperature (b) bending at 220°C.

室温での曲げ疲労の場合、変形帯が疲労破断にそれほど強く影響しないことを示した。室温変形帯が試料の強伸度に影響しないのに対し、高温変形帯は試料破断の原因になる。Fig. 12は80°C、250%/分および 1.8×10^4 %/分で5倍延伸試料をそれぞれ220°Cで熱処理後、220°Cで曲げ変形を与え、室温で強伸度試験をした結果をFig. 11と同様にグラフにしたものである。高速延伸試料は変形帯を発生し、強度、伸度が低下するのに対し、低速延伸試料は変形帯を発生せず、強伸度の低下もほと

Fig. 12 Relation between the breaking strength and elongation and the number of bendings for the PET filaments which were drawn X5 at 80°C by the elongation rate of (a) 250%/min. (b) 1.8×10^4 %/min annealed at 220°C, and bent at 220°C. The values of strength and elongation are given by the ratio to that of the specimen bent 0 time.

Fig. 13 Scanning electronmicrograph of the fracture surface of the PET filament which was bent at 220°C and fractured by tensile elongation at room temperature. Fracture starts and propagates along the deformation band (A) and then remainder is peeled off obliquely.

んど認められない。Fig. 12の結果も高温時に生じた変形帯が強伸度低下の原因になることを示している。

Fig. 13は高温変形帯から伸張破断した、破断部の走査型電子顕微鏡写真である。変形帯に沿って破壊が進み、ついで斜めに剝離し破断する。変形帯破断面は滑らかである。低温変形帯の場合は伸張と共に変形帯は次第に伸張方向に平行に移り、最終的には消滅する。

高温時に発生する変形帯が以後の変形の際にクラック発生の原因になることはナイロン・フィラメントにおいても観察される⁽¹⁵⁾。その原因について充分な結論が得られていない。高温変形帯はFig. 8の様に大きく、鋭いのに対し、低温変形帯はFig. 2, 3の様に微小な変形帯の集合である。この様な形状の差も1つの原因になる。また高温変形帯は軟化温度に近い処で局所的に鋭い変形を受け、部分融解、配向下での再結晶等が起りやすく、変形帯部分と周囲の未変形部の構造差、したがってキンク面での残留歪みも、低温変形帯に比べて大きいことが考えられ、したがって以後の応力のかかり方によってクラックに成長しやすいのではないかと考えられる。

4. 結 論

PET延伸フィラメントを曲げ疲労すると、圧縮部に変形帯が発生する。発生の難易は延伸温度、延伸速度、延伸倍率に影響され、これらの条件によって起る内部構造の差、特に配向の影響を強く受ける。高配向試料ほど

発生しやすく、熱処理により結晶化度が高くなると次第に発生し難くなる。

220°C附近の高温時の曲げ変形により変形帯は再び発生しやすくなり、鋭く、深い変形帯ができる。PET延伸膜の軸圧縮試験によると、室温変形帯は5～15%のひずみ、高温変形帯は3～5%の圧縮ひずみで発生する様である。このような高温変形帯はナイロンでも観測され、結晶性高分子延伸組織に特徴的な現象と思われる。

室温変形帯は以後の伸張破断特性に殆んど影響しない。他方高温変形帯はクラック発生の原因となり、伸張強度、伸度を著しく低下させる。

本報告の内容は46年春、および45年秋の繊維学会講演会で報告した結果をまとめたものである。最後に試料を御恵与下さった東洋モノフィラメント株式会社に感謝致します。

文 献

- (1) D. A. Zaukelies : *J. Appl. Phys.* **33**, 2797 (1962)
- (2) T. Seto, Y. Tajima : *Jap. J. Appl. Phys.* **5**, 534 (1966)
- (3) T. E. Brady, G. S. Y. Yeh : *J. Appl. Phys.* **42**, 4622 (1971)
- (4) 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)
- (5) N. Brown, I. M. Ward : *Phil. Mag.*, **17**, 961 (1968)
- (6) J. G. Rider, E. Hargreaves : *J. Polymer Sci. A-2*, **7**, 829 (1969)
- (7) R. E. Robertson : *J. Polymer Sci. A-2*, **7**, 1315 (1969)
- (8) T. Hinton, J. G. Rider : *J. Appl. Phys.* **39**, 4932 (1968)
- (9) N. Brown, R. A. Duckett, I. M. Ward : *Phil. Mag.* **18**, 483 (1968)
- (10) D. H. Ender, R. D. Andrews : *J. Appl. Phys.* **36**, 3057 (1965)
- (11) 黒川, 小西, 近藤, 阪野 : 織学誌, **24**, 101, (1968)
- (12) 黒川, 小西, 滝, 亀井 : 工化誌, **73**, 1505 (1970)
- (13) J. H. Dumbleton, B. B. Bowles : *J. Polymer Sci. A-2*, **4**, 951 (1966)
- (14) D. E. Bosley : *Textile Res. J.* **38**, 141 (1968)
- (15) 黒川, 奥村, 滝, 小西 : 織学誌, **28**, 52 (1972)