(昭和49年12月20日)

延伸ナイロンフィラメントの圧縮による収縮挙動

京都工芸繊維大学繊維学部 小西 孝・後藤 恭助
黒川 昌 孝CONTRACTIVE BEHAVIOR IN COMPRESSION
OF DRAWN ORIENTED NYLON 6 FILAMENTS

By Takashi Konishi, Kyousuke Goto and Masataka Kurokawa

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

Contractive behavior in the direction of fiber axis of the doubly oriented nylon 6 monofilament by the compression perpendicular to the rolling plane was studied. In this study, the effect of annealing and compressing temperature for the samples were investigated.

As the compression ratio increases, the amount of contractive stress in the direction of fiber axis by the compression increased the samples at low crystallinity. The results of X-ray diffraction patterns of the samples indicated that the crystallinity of the sample was decreased by the compression at room temperature.

As the compressing temperature increases, the contractive stress of the samples in the direction of fiber compression of the samples increased. The results of X-ray diffraction patterns of the samples indicated that the crystallinity of the sample was decreased by the compression at room temperature. rapidly at above about 160°C. The results seem to be reasonable compared with the temperature ranges of the partial melting and α_c relaxation of nylon 6.

Annealing at temperatures above the temperature of compressing decreases the contractive stress in the direction of fiber axis of the samples.

(Received December 20, 1974)

1. 緒 言

前報¹⁾では二重配向させたナイロン6延伸モノフィラメントを延伸軸に対し垂直に圧縮した場合に生ずる変形帯の発生条件、変形態発生試料の強伸度、圧縮による結晶破壊や配向の乱れが生じる。圧縮力を除去すると試料は繊維軸と平行に収縮する。この場合、試料は幅方向に伸びるとともに厚さも僅かに回復する。このような繊維軸方向の収縮と幅の伸びが同時に起るとき、部分的な降伏のために変形帯が発生する。変形帯は水素結合面(002)に斜交して現われる。一方、二重配向させた延伸フィラメントを軸方向から圧縮すると変形帯は(200)面に斜交して現われる²⁾。延伸ナイロンフィルムを延伸方向に対し直角に再延伸する場合、延伸温度が100℃以上でやはり水素結合面内に斜交した変形帯が観察される³⁾。したがって、変形帯の発生面は分子鎖方向の収縮時の形態的な条件や結合力の異方性などから決まるもの

と思われる。また、これらは試料の熱処理条件、吸湿条件および圧縮温度の影響により左右される。

ロールした二重配向試料をロール面に垂直に圧縮するとフィラメントの軸方向に伸張するが、圧縮を除去すると収縮し、元の長さよりも短くなり続いて緩和する。このような軸方向に発生する収縮挙動が変形帯の発生に関係があるものと考えた。簡単な測定装置を試作し、圧縮条件と収縮応力ならびに熱収縮応力と収縮応力との関係を検討した。

2. 実験材料ならびに測定方法

東洋モノフィラメントKK製の直径約1.0mmのナイロン6未延伸モノフィラメントを80℃の温湯中で4.0倍延伸した。この延伸した試料の直径は約0.5mmであった。これをローラーにより約50%ロールした。ロール率は $\{(d-d_0)/d\} \times 100$ から求めた。ここに d は元の丸棒試料の直径、 d_0 はロール後の厚さである。ロールにより試

料は水素結合面(002)がロール面に平行に配向した二重配向試料となった。試料の分子量は〔 η 〕より求めおよそ13,000であった。

熱処理は100~220℃の範囲で行ったが、特別な場合を除いて210℃で行なった。熱処理方法はシリコンバス中に試料を入れたチューブを入れ 10^{-5} Torrの減圧下で30min熱処理し、徐冷後試料を取り出した。測定に先立ち試料は2日間シリカゲル上で減圧乾燥し水分率0.5%以下とした。

測定装置を図1に示す。中央の凹部に試料を置き、一端を固定し他端を抵抗線ひずみ計のクランプに固定した。試料を真直に張るため70g/mm²の初期応力を繊維軸方向に加えた。試料は圧縮プレート(B; 35mm×50mm)中央部で圧縮した。圧縮はプレス装置により30S加圧後除荷した。圧縮面はスプリング(C)で圧縮プレートを試料面から急速に離し、摩擦の影響を小さくした。除荷時に発生する繊維軸方向への収縮力は、抵抗線ひずみ計(J)により時間の関数として測定した。側面に取り付けたヒーターで試料を加熱した。温度測定は熱電対(F)を使用し所定温度に制御した。その精度は±2℃であった。装置に試料を取り付けその温度におよそ2min放置してから圧縮し30S加圧後除荷した。

圧縮により生じた繊維軸方向の収縮応力は時間とともに緩和するため、除荷後15Sの値を初期断面積で割った値を収縮応力とした。圧縮率は試料の圧縮前後の厚さの差を圧縮前の厚さで割った値で示した。

試料長は70mm、圧縮部は35mm、未圧縮部は10mmとした。試料の一部が圧縮加熱されるため、境界部で温度差が生じるが大きな影響は認められなかった。また圧縮部と未圧縮部の比率は測定した収縮応力に影響し、未圧縮部が短かいほど収縮応力は大きくなり真の値に近づ

く。上記の条件の場合、測定応力は真応力のおよそ92%であった。同一条件での測定であり補正は行わなかった。

熱収縮応力の測定も同じ装置を用い試料と圧縮プレート間に僅かな間隙を作り、約3℃/minの昇温速度で熱収縮応力を測定し、初期断面積で割った値を熱収縮応力として検討した。

X線回折は島津製コンパクト型X線発生装置により、ニッケルフィルターを用いたCu-K α 線を使用し、ラウエ平板カメラで撮影した。密度の測定は30℃のヘプタン-四塩化炭素系の密度勾配管を使用し、試料を投入後20min経過したときの値をもって密度とした。

3. 実験ならびに考察

3.1 ロール面に垂直に圧縮した時に生ずる繊維軸方向の収縮応力

未熱処理試料を室温で50%ロールし、続いておよそ10%圧縮した場合の収縮応力と時間のグラフを図2に示した。初期応力(70g/mm²)のため圧縮するとまず試料は伸び、応力は負となり30S間に僅かに緩和する。これは未圧縮部の緩和である。続いて圧縮を除去すると急速に繊維軸方向に収縮応力が発生し、時間の経過とともに緩和し一定値に近づく。収縮応力と時間曲線は圧縮温度、試料の結晶化度に影響される。表1に熱処理試料の密度を測定し重量法から求めた結晶化度を示した。

図3は試料を室温で50%ロールし、100℃、150℃および210℃で30min熱処理してから、室温でおよそ10%圧縮した場合の収縮応力と時間曲線を示した。熱処理温度が高くなるほど圧縮を除去した時の急激なピーク

Fig. 1 Apparatus for measurement of contractive stress in the direction of fiber axis by compression.

A: Press. B: Compressive plate. C: Spring. D: Clamp. E: Thermometer. F: Thermocouple. G: Heater. H: Specimen. I: Clamp. J: Strain gauge. K: Recorder.

Fig. 2 A typical example of the contractive stress in the direction of fiber axis by compression as a function of time.

Table 1 Degree of crystallinity of experimental rolling nylon 6 monofilaments.

Annealing Temperature (°C)	Density (g/cm ³)	Crystallinity (%)
Unannealing Specimen	1.124	25.0
100	1.126	26.7
150	1.128	29.4
210	1.148	39.4

Fig. 3 The contractive stress in the direction of fiber axis by compression as a function of annealing temperature.

Fig. 4 Contractive stress in the direction of fiber axis by compression as a function of compression ratio.

は小さくなり、収縮応力の緩和も起りにくくなることがわかる。

図4は原試料と50%ロールした試料を210°Cで30min熱処理し、圧縮後除荷を開始して15S経たときの繊維軸

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of rolling nylon 6 monofilament (a) and compressed about 50% at room temperature (b).

Fig. 6 Contractive stress in the direction of fiber axis by compression as a function of compressing temperature.

方向の収縮応力と圧縮率との関係を示した。また図5に示すように、圧縮率が大きくなるほど密度低下もいじりしく結晶破壊も進む。また原試料の配向性が良いほど同一圧縮率での収縮応力も大きくなる。

図6に室温で50%ロールした後210°Cで30min熱処理した試料の圧縮後、除荷を開始して15S後の収縮応力と圧縮温度との関係を示す。図7～205°C、210°C、215°Cおよび220°Cで各々30min熱処理した原試料を室温から220°Cまでの温度で圧縮したときの収縮応力を示す。以上掲げたグラフを考察すると、4つの領域に分けて解釈できる。

3.1.1 圧縮温度50°C以下の領域

この領域はナイロン6の T_g 以下の温度範囲である。繊維軸方向の収縮応力が温度の上昇につれて低下してくる領域である。室温で圧縮した試料の熱収縮応力を図8に示す。試料は室温で50%ロール後210°Cで30min熱処理してある。室温で約30%圧縮し除荷すると、およそ500 g/mm²の収縮応力を生じ、そのまま3°C/minで昇温す

Fig. 7 (a); Annealing temperature dependence of the contractive stress in the direction of fiber axis for compressing temperature. Annealing temperature is shown as follows; (●); 205°C, (◐); 210°C, (◑); 215°C, (○); 220°C respectively. (b); Thermal stress as a function of temperature.

ると(a)の曲線が得られた。一方、ロール試料(圧縮していない)をあらかじめ(a)と同じ大きさの伸張応力をあたえてから昇温すると曲線(c)となった。圧縮した試料は(a)と異なり昇温による熱収縮応力の変化が小さい。このことは図9に示したX線回折写真や、図5の密度測定の結果からもわかるように結晶の破壊や配向の乱れにもとづいているものと思われる。試料をクランプから取りはずし70g/mm²の初期応力をあてて装着し直し昇温すると熱収縮応力曲線(b),(d)が得られた。圧縮試料(b)は(a)と、未圧縮試料(d)は(c)と60℃以上では同じ形の曲線を書く。このような原因として、50℃以下のガラス状態での非晶分子鎖の弾性的変形が、昇温によりセグメント移動が可能となり急速に緩和する。また結晶の破壊や配向の乱れによって生じた非晶部の収縮力が関係しているものと思われる。

Fig. 8 The temperature dependence of the thermal-contractive stress for various condition. (a); The sample compressed about 30% at room temperature, and immediately raised the temperature. The stress at 20°C is a contractive stress in the direction of fiber axis by compression (500g/mm²). (b); The sample compressed about 30% at room temperature and immediately raised the temperature. The initial stress is 70g/mm². (c); Thermal-contractive stress curve of uncompressed sample. The sample is applied a stress same as (a). (d); Thermal-contractive stress curve of uncompressed sample. The sample is applied a stress same as (b).

Fig. 9 The variation of density with compression ratio in rolling nylon 6 monofilaments.

3.1.2 圧縮温度60~100℃の領域

この領域では繊維軸方向の収縮応力は温度に殆ど依存しなかった。100℃近くになると変形帯が発生する温度

に達し、一部結晶ひずみや破壊をともないつつ変形するものと思われるが、収縮応力の変化は小さい。また Hoashi⁴⁾の、この温度領域では水素結合の切断や再結合が活発に起るため真の粘弾的挙動は示さないという報告や、Boyer⁵⁾らの $T_g(L)$ と $T_g(u)$ の報告などを考慮すると、60~100℃の温度領域の収縮応力挙動がこれらに起因していると考えられる。

図10にロール試料の圧縮温度を変えた場合の熱収縮応力を示す。図11はロール試料を圧縮せず圧縮で生じる収縮応力と同じ伸長応力を加えた時の温度と熱収縮応力との関係を示す。100℃における熱収縮応力曲線(図10、図11)は両方とも形は変わらず急激な変化も見られない。この熱収縮応力は主にエントロピー弾性と思われるが、拘束力が大きく温度により熱収縮応力は大きく変化しない。50℃以下になると熱収縮応力は減少し零に近づくが、これは分子間結合の形成により凍結固定され、水素結合の乱れや再配列が関係しているものと考えられる。

3.1.3 圧縮温度100~160℃の領域

Fig. 10 The variation of compressing temperature with thermal-contractive stress in rolling nylon 6 monofilaments. The specimens were raised (depressed) the temperature in the present conditions.

————— : heated - - - - - : cooled

Fig. 11 The variation of compressing temperature with thermal-contractive stress in rolling nylon 6 monofilaments. The specimens were raised (depressed) the temperature in the initial stress same as compression conditions.

————— : heated - - - - - : cooled

この領域は粘弾性的な主分散領域である $\alpha_a \sim \alpha_c$ 変形に相当し繊維軸方向に生じる収縮応力はエントロピー効果に起因し、圧縮温度の上昇にともない急に大きくなっていく(図6、図7)。

原試料(一軸配向物)の熱収縮応力を図7bに示す。高温熱処理ほど熱収縮応力の発生温度は高温側に移動し、終局的にラメラ組織がよく発達⁶⁾し、また一部融解のため熱収縮応力は発生しない。以上のことから、この領域での圧縮除荷による収縮応力と熱収縮応力の間には相関関係があるように思われる。圧縮によって生じた非晶部の変形が圧縮前の構造に強く依存していることがわかる。

3.1.4 圧縮温度160℃以上の領域

この領域は温度の上昇とともに収縮応力が再び減少する(図6、図7)。熱収縮応力曲線もこの温度付近で極大を示し、極大の位置は試料の熱処理温度に関係がある。部分融解をともないながら軟化域に入り収縮応力は減少してくるものと考えられる。

3.2 両端自由状態での繊維軸方向の収縮応力

Fig. 12 Compressing temperature dependence of the thermal stress. Compressing temperature is shown as follows; (○); 20°C, (●); 60°C, (◻); 100°C, (◊); 120°C, (△); 140°C, (●); 160°C and (●); 180°C. (●); uncompressed.

試料を自由状態で圧縮し除荷すると、収縮力のため元の試料長よりも短くなる。高温圧縮による収縮が試料の構造におよぼす影響を調べた。自由状態で圧縮除荷し収縮した試料を20～180°Cで30 S約30%圧縮後除荷し熱収縮応力を測定した(図12)。図10の除荷後試料を保持したまま冷却加熱したのと比較するとその相違がわかる。低温圧縮では結晶破壊のため熱収縮応力が増加するが、高温では収縮にともない緩和や一部結晶化が起る。熱収縮応力を発生する機構は緩和し熱固定されてしまう。160°Cおよび180°Cの圧縮では両端固定の熱収縮応力の場合に較べて小さくなり、非晶部の構造は熱処理温度よりも高温で処理された試料に似てくる。

3.4 変形帯との関係

変形帯は両端固定圧縮では140°C、自由端圧縮では100°C付近から発生する。160°C以上で生じた変形帯はクラックになり易く強度が低下する。圧縮により生じた収縮応力の大きさと変形帯の発生とは関係がない。圧縮変形させた試料の両端を固定した熱処理あるいは伸張すると試料に強い収縮応力が生じ変形帯が発生する。

圧縮によって生ずる繊維軸方向の収縮応力やひずみは圧縮温度によって大きく変らないが、変形帯の発生は100°C以上に限られる。延伸フィルムの直角再延伸変形の場合とよく似ている。低温領域ではバルクな降伏のため三次元的な変形になり変形帯は発生しない。しかし、100°C以上になると変形帯発生応力が降伏応力よりも小さくなり、二次元的な変形となるため変形帯が発生する。また結合力の異方性、 α_s , α_c 分散温度領域で外部の応力条件が満足されると、せん断変形によるkink帯が形成されるものと思われる。

4. 結 言

ロールしたナイロン6延伸モノフィラメントをロール面に垂直に圧縮し除荷した時に生じる繊維軸方向の収縮応力を測定した。未熱処理ロール試料を室温で圧縮し除荷すると急激な収縮応力が生じ次第に緩和して平衡値に近づいた。210°Cで熱処理したロール試料は圧縮除荷しても急激な収縮応力は発生せず平衡値に近づいた。

圧縮除荷した試料の熱収縮応力および繊維軸方向に生じる収縮応力の測定から4つの温度領域に分けることができる。50°C以下の領域では結晶破壊や配向の乱れにもとづくエネルギー弾性的挙動。60～100°Cの領域ではエネルギー弾性とエントロピー弾性が重なって起る挙動。100～160°Cの領域ではエントロピー弾性が優勢な粘弾性挙動。

160°C以上の領域では α_c 分散で結晶流動が起りはじめると解釈した。

この報文の一部は第22回高分子学会年次大会および繊維学会昭和49年年次大会において発表した。

文 献

- 1) 小西, 滝, 谷田, 黒川, 織学誌, 29(9), T384 (1973)
- 2) D. A. Zaukelies, *J. Appl. Phys.*, 33, 2797 (1962)
- 3) 黒川, 木村, 大塚, 滝, 小西, 織学誌, 30(4), T127 (1974)
- 4) K. Hoashi, R.D. Andrews, *J. Polymer Sci., Part-C*, 38, pp. 387-404 (1972)
- 5) R.F. Boyer, *J. Macromol. Sci-Phys.*, B8(3-4), 503-537 (1973)
- 6) 黒川, 奥村, 滝, 小西, 織学誌, 28(3), 52 (1971)