(昭和50年3月17日受理)

ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維 に発現する極限構造について*

東洋紡績(株)堅田研究所 矢吹和之・伊藤 弘
太田利彦

CONSIDERATION ON THE RELATION BETWEEN FINE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTY OF POLY(P-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE) FIBERS

By Kazuyuki Yabuki, Hiroshi Ito and Toshihiko Ōta

(Katata Research Center, Toyobo Co., Ltd., Otsu city, Shiga, Japan)

Previously, it was concluded that poly(p-phenylene terephthalamide) (PPT) fibers comprises a number of pillar-shaped micro-fibrills consisting of extended molecular chains. One of the basis for this notion was the fact that the birefringence calculated for the perfectly uniaxial orientation was less, or at least not greater, than the observed for real PPT fibers. In order to clarify this point, the effect from the interference fringe was taken into account and referred to the result of the electron diffraction measurement. The relation between the fine structure and the mechanical properties of PPT fibers was also studied in the light of the S-S hysteresis behavior, the elongation of fiber period and the structural deformations.

The following results were obtained:

- (1) Assuming that the orientation of the b-axes of crystals of a PPT is radial in the sheath and random in the core, the calculated and observed birefringence became agreeable.
- (2) The high tenacity and the high modulus of PPT fibers are considered due to the extended chain structure.
- (3) The remarkable tendency of fibrillization on structural deformation of this fiber, not seen for other synthetic fibers, is also considered to relate to the pillar-shaped micro-fibrill structure. This may lead to poorer fatigue resistance compared with other synthetic fibers, when used as a reinforcement material in rubber.

(Received March 17, 1975)

1. 緒 言

ポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTと略す)繊維は、高モジュラス、高強力、高融点を有するスーパーファイバーとして大いに注目を集めており、特にゴム補強用として有望視されている^{1)~4)}。

前報⁵⁾では、PPT繊維の優れた力学特性の原因と考えられる微細構造として、のびきり鎖から成る柱状マイクロフィブリル構造を提案した。その際、重要な論拠の一つであったのは、PPT繊維の複屈折の実測値が、一軸完全配向であると仮定して計算したPPTの複屈折値を

上回った。少なくとも小さくなかったという事実であった。本報告では、この複屈折の計算値が実測値におよばないという特異性についてさらに検討を加えるとともに、S-S曲線、繊維周期の伸長、変形時のモルホロジー等について検討し、PPT繊維に発現する極限構造と力学特性の関係について考察した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

前報⁵⁾と同じ未延伸試料と熱処理試料を用いた。その主要な力学特性を表1に、代表的な応力-歪曲線(S-S曲線)を図1に示す。

2.2

熱処理試料(500°C)をエポキシ樹脂に包埋し、ダイヤモンドナイフを装着したLKB製マイクロームを用いて繊維軸

* 本報告を「ポリパラフェニレンテレフタルアミドの構造と物性に関する研究(第2報)Studies on the fine structure and the physical properties of Poly(p-phenylene terephthalamide (Part 2))」とする。

Table 1 Mechanical properties of Poly(p-phenyleneterephthalamide) fiber

properties	sample	as spun fiber	heat set fiber		
			×1.02-300 °C	×1.02-500 °C	×1.02-600 °C
tensile strength (g/d)		26.0	27.0	25.0	23.0
elongation at break (%)		4.5	4.3	2.9	2.0
initial modulus (g/d)		540	620	750	850
knot tenacity (g/d)		5.5	5.4	4.1	2.2
knot elongation (%)		1.4	1.4	0.85	0.6
denier		1.32	1.32	1.27	1.24

Fig. 1 Stress-strain curves of poly(p-phenyleneterephthalamide)

とほぼ直角に、約 1000 Å の厚さを有する超薄切片を切り出し、その繊維横断面の表皮層と内層の電子線回折像を透過型電子顕微鏡 (EM) を用いて撮影した。EM は加速電圧 80 kV で、開口は対物面において約 2 μ の有効径を有するように調整した。

2.3 複屈折干渉縞のシミュレーション

前報⁷⁾で複屈折の測定に用いた試料斜断面に現われる干渉縞のシミュレーションを、日本電子製ミニコンピュータ (JRA-5) を用いて行った。

2.4 応力-歪曲線のヒステリシス

引張り試験機を用いて、未延伸試料をそれぞれ 1%, 2%, 3%, 4% に伸長した後、直ちに歪を回復させ、再び切断するまで伸長することにより測定した。引張り速度および回復速度はともに 100%/min、試料長は 20 mm で行った。

2.5 伸長変形時の繊維周期

試料を 35 mm に切断し、両末端を 5 mm ずつエポキシ

樹脂で固定し、X線回折装置を用いて試料伸長時の (004) 面および (006) 面の回折角を測定し、試料伸長時の繊維周期の伸びを求めた。

2.6 座屈変形時の構造観察

刃先をサンドペーパーで落した安全剃刀に、試料を直角に押し当て、伸長側の伸度が 5% 以上になるよう座屈させ、試料の変形部分を光学顕微鏡を用いて観察した。

2.7 剥離現象の観察

試料をエポキシ樹脂に包埋し、液体窒素中で冷却した後、エポキシ樹脂もろとも繊維と平行に破断し繊維の縦断面を得た。エポキシ樹脂に包埋した試料をマイクロームで切断して繊維の横断面を得た。試料縦断面および横断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

3. 結果および考察

3.1 構造

図 2 に試料の電子線回折像と模式図を示す。(a) と (b) は表面層の、(c) は内層の電子線回折像であり、(200) 面による回折斑と (010) 面および (210) 面による回折斑が観測された。一般に電子線回折においては、波長が短かいからエバルト球面は、平面と近似してよい。したがって逆格子の投影が回折像に対応する。しかし、試料台の傾斜機構を持たぬ EM を用い、蛍光板上で直接観測できない程度の弱い回折像であったため満足な回折像は得られなかった。したがって試料中における回折面の配向方位は決定できなかったが、特定の $(hk0)$ 面が表面層ではラジアル方向に選択配向性を示し、内層では無配向状態であることは結論できる。

Denbigh の結合分極率の値⁷⁾を用いて計算した PPT の主屈折率は $n_a = 1.51$, $n_p = 1.73$, $n_z = 2.04$ であり、完全一軸配向体の複屈折は 0.42 であり実測値に比べ小さいことを前報で報告した⁹⁾。ところが n_p は (010) 方向であるので、 b 軸を繊維のラジアル方向に配向していると仮定すれば繊維直径の平均複屈折の計算値は実測値に近くなることが期待できる。

PPT の結晶の b 軸はラジアル方向へ配向し、その配向の程度は、繊維最表面層では完全配向、繊維中心では

Fig. 2 Electron-diffraction patterns in cross section of fiber taken with incident beam parallel to fiber axis.

(a) (b) sheath part, (c) core part

無配向，その間は中心からの距離 r の一次の関数で示される，と仮定して複屈折の理論値と，干渉縞の形について検討した。

図 3 (a) に示すように，維断面は円形である。 $n_a(r)$ ， $n_p(r)$ は半径 r の関数であり，偏光を y 軸方向に入射すれば，断面内の Q 点の複屈折は次式で得られる。

$$\Delta n_Q(x, y) = n_r - n_{Qx} = n_r - \sqrt{a^2 \cos^2 \theta' + b^2 \sin^2 \theta'} \quad (3.1)$$

$$\cos^2 \theta' = \frac{b^2 \tan^2 \theta}{b^2 \tan^2 \theta + a^2} \quad (3.2)$$

$$\sin^2 \theta' = \frac{a^2}{b^2 \tan^2 \theta + a^2} \quad (3.3)$$

ここに $a = n_a(r)$ ， $b = n_p(r)$ である。

$n_a(r)$ ， $n_p(r)$ は次式で定義される。

$$n_a(r) = \frac{n_{aR} + n_{pR}}{2} - \frac{(n_{pR} - n_{aR})r}{2R} \quad (3.4)$$

$$n_p(r) = \frac{n_{aR} + n_{pR}}{2} + \frac{(n_{pR} - n_{aR})r}{2R} \quad (3.5)$$

従って Q 点のリターデーションは次式で得られる。

$$\Gamma_Q(x, y) = \int_{-\sqrt{R^2 - x^2}}^y \Delta n_Q(x, |y|) dy \quad (3.6)$$

(3.6) 式を用いて求めたリターデーションを NaD 線の波長で割り， Q 点の干渉縞の次数を得た。複屈折干渉縞

Fig. 3 (a) Index ellipsoid in cross section of fiber

(b) Birefringence at Q point of (a); $\Delta n_Q = \overline{SP}$

の計算結果はコンピュータを用いて，繊維斜断面の半分の図形にして出力した。断面のアウトラインは「 $\square$ 」で，干渉縞は次数で出力した。図 4 および 5 に結果を示す。図形の左の数字は繊維中心上の縞次数である。

図 4 は繊維断面内の前述の選択的配向性を仮定した場合で， $n_{aR} = 1.5138$ ， $n_{pR} = 1.7334$ として計算した。繊維直径の平均複屈折は 0.471 となり，PPT 繊維の未延伸試料の実測複屈折の値と一致する。

干渉縞のパターンを比較するために，繊維断面内では選択的配向性がない場合を，図 4 と縞次数を合わせるため $n_{aR} = n_{pR} = 1.5648$ として計算した。それを図 5 に示す。図 4 および 5 を，実測した試料の干渉縞である図 6 と比較して，図 4 のパターンの方が図 5 のそれより図 6 に類似していると判断した。

未延伸試料より分子鎖の配向性の良い熱処理試料で実測された複屈折は 0.508 であるので，繊維直径の平均複屈折の計算値をさらに上昇させるため，繊維断面内の b 軸が全てラジアル方向に配向していると仮定して 0.526

Fig. 6 Observed interference fringe pattern of birefringence

Fig. 7 3rd ordered structure model of Poly(p-phenylene terephthalamide) fiber. Arrow is b-axis direction

Fig. 4 Interference fringe pattern of birefringence in oblique cross section of fiber. The case of selective orientation of b-axis to radial direction

Fig. 5 Interference fringe pattern of birefringence in oblique cross section of fiber. The case of no orientation of b-axis

を得たが、この仮定は電子線回折の結果と矛盾する。したがって繊維断面内での b 軸配向の分布についてはなお検討の余地があるが、PPT繊維断面にはマルタ十字が現われるという報告⁹⁾もあり、PPT繊維の表面層の結晶 b 軸はラジアル方向に選択的に配向していると結論した。

以上の結果からPPT繊維の高次構造として、模式化して図7に示すような微細構造を提案する。矢印は b 軸の向きを示しており、柱状マイクロフィブリルの断面は実際より相当誇張して描いた。

3.2 力学特性と微細構造

前節までに、主として分子配向性に関する検討からこの繊維の微細構造がのびきり鎖により構成されていることを考察したので、このことをより明らかにするため力学特性の面からも検討した。

切断強度は分子鎖切断力による最も単純な力学モデルでは、C-C結合の切断力を 5.6×10^{-4} dyne¹⁰⁾とすれば、ナイロン6(タイヤコード用)の切断時に有効に作用する分子鎖は約3%にしかならないから、切断強度には、分子鎖切断の他分子鎖セグメントのすべりとかフィブリル間のすべりが寄与すると考えられるようになった¹⁶⁾。PPT繊維の場合、分子鎖切断はN-C結合で起こると考えられるが、便宜的にC-C結合の切断力と等しいと仮定すれば、破断強度は14%の分子鎖切断力に相当する。実際にはN-C結合はC-C結合に比べ結合力が弱いので、その率はさらに高くなると考えられ、この値からだけでもPPT繊維は総状フリンジドミセルモデルで考えねばならないと結論できる。

図8にPPT繊維の伸長に伴う繊維周期の変化を示す。未延伸試料では、伸び率に対して繊維周期の伸びがやや小さかったが、熱処理試料では伸び率1.5%まではほぼ同率の繊維周期の伸びが測定された。いずれの試料も伸長初期から直ちに繊維周期が伸長した。このことからPPT繊維では、繊維の伸長に伴って結晶部分の分子鎖が伸長変形すると結論でき、繊維弾性率への結晶弾性率の寄与が極めて高いことが示唆された。特に熱処理試料の初期ヤング率は結晶弾性率に極めて近いと考えられる。図1の1%伸長時の応力が、前報の柱状マイクロフィブリルに均等に伝達されるとして計算した結晶弾性率は、 $900 \sim 1000 \text{ g/d}$ となり、分子鎖方向の結晶弾性率の理論値 $2.0 \times 10^{12} \text{ dyne-cm}^{-2} (1512 \text{ g/d})^9$ と比較し若

干小さいが、上述の考察を支持していると考えられる。

図9は未延伸試料のS-S曲線のヒステリシスである。約2%の伸長率まではヒステリシスが殆んどなく、弾性挙動を、2%以上の伸長率になると塑性挙動を示した。PPT繊維の弾性変形領域において、結晶部の分子鎖に繊維周期が明らかに伸長する応力がかかっているにもかかわらず、試料が永久歪を受けないことから、非晶部の分子鎖の伸長変形が結晶部の分子鎖の伸長変形と同じく可逆的であると推測される。PPT繊維のプラスチックな変形領域においては、分子鎖間のすべりや分子鎖の切断が部分的に起こっていると推測されるが、詳細な検討は今後の課題である。

以上のように、PPT繊維の力学特性または変形は、他の合成繊維における折りたたみ結晶と非晶からなる二

Fig. 8 Fiber elongation vs Fiber period elongation

Fig. 9 Hysteresis of S-S curve of as spun fiber Recovered after 1% (a), 2% (b), 3% (c) and 4% (d) strain then elongated to breaking.

相モデルでは理解しがたく、のびきり鎖結晶とのびきり鎖非晶からなる、のびきり鎖(EC)構造モデルによりはじめてよく理解できる。

3.3 変形時の構造変化

PPT繊維には、前述したような極限構造が発現していると考えられるので、極限構造をととしたPPT繊維の欠陥として、繊維軸と垂直な方向の力学的なもろさが予測された。それは例えば、曲げ変形での圧縮側の座屈に起因するフィブリル化やキンクバンドの発生、あるいは衝撃時に繊維軸と平行に剝離され易い等である。

図10および図11に、500℃熱処理試料の座屈により発生したフィブリル化とキンクバンドの顕微鏡写真を示す。フィブリル化は座屈部分に発生し、キンクバンドはその周辺に形成された。未延伸試料においてもこの現象は観察されたが、熱処理試料に顕著であった。他の合成繊維においてもキンクバンドの発生は認められるが^{11)~14)}より大きな座屈変形によって発生するのに対し、PPT繊維では座屈変形により容易にキンクバンドが発生することにより、非晶部分が座屈変形の歪を吸収できない程堅い状態にあることが示唆された。

図12に繊維軸と平行に破断した試料の走査型電子顕微鏡像を示す。あたかも竹を割ったように、繊維軸に平行な面で剝離しているのが観察された。図12(b)に示すように剝離面には約2000Å周期の横じまが認められ、そ

Fig. 10 Fibrillization phenomenon by bending

Fig. 11 Kink-band formation by bending

(a) (b)

Fig. 12 Scanning electron micrograph of bamboo-like splitting phenomenon

running direction of knife

Fig. 13 Scanning electron micrograph of splitting phenomenon at cross section

れらは剝離にともなう人工産物と推定される。

図13に繊維軸とほぼ垂直に切断した試料の走査型電子顕微鏡像を示す。切断面についたマイクロームの刃の条痕から、刃の進行方向とほぼ直角にグラックが発生したことが分った。この現象は未延伸試料においても観察されたが、熱処理試料に顕著であった。

以上の観察から、PPT繊維は、繊維軸と平行な面で剝離し易く、曲げ変形などにより容易にフィブリル化するという力学的欠陥を持つことが明らかになった。この傾向が、実質的に熱処理を受けるほど顕著になったことは、柱状マイクロフィブリル構造からの小角X線散乱パターン(赤道ストリーク)が熱処理によって強くなったことと対応していると考えられる。このフィブリル化し易いという欠陥は、結節強度比(結節強度/切断強度)が0.21と極めて低いことの原因でもであると推測される。

4. 結 語

PPT繊維の他の繊維に例をみないほど高度な力学特性は、その極限構造に起因することが明らかとなり、そ

れと共に、この繊維の設計者の意図しなかったであろう欠陥も明らかとなった。それは極限構造なるが故にフィブリル化、キングバンドが発生しやすいという現象であり、おそらくPPT繊維の主な市場となるタイヤ補強材において、耐疲労性に関して不安が持たれることを示唆している。

またPPT繊維には表面層において結晶 b 軸がラジアル方向に配向するという高次構造が存在することが明らかになったが、それが、この繊維の力学特性にいかに関与するかについては不明であり、今後の課題である。

付記：本研究の発表を許可された当研究所所長吉川元之助博士に感謝するとともに、本研究にあたり御検討、御協力いただいた当研究所の許斐毅博士、梶間郁生、梁川博士、水上透、玉置一男、幸田元各氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 勅使河原博；化纖月報，〔8〕，70(1973)
- 2) J. W. Rothuizen; *Text. Inst. and Ind.*, 11, 142

- (1973)
- 3) 北島源太郎；化纖月報，〔10〕，8(1974)
- 4) 菊地哲也；*繊維工学*，27，722(1974)
- 5) 福原 節；第6回繊維学会夏季セミナーテキスト，P17(1973)
- 6) 矢吹和之，伊藤 弘，太田利彦；*織学誌*，31，T-524(1975)
- 7) K. G. Denbigh; *Trans. Faraday Soc.*, 36, 936(1940)
- 8) 菊地哲也；第7回関西繊維セミナー講演要旨集，II-1-2(1974)
- 9) G. S. Fielding-Russell; *Textile Res. J.*, 41, 861(1971)
- 10) 加藤克彦；「ナイロン6の加水重合光酸化ならびに分子鎖切断に関する物理化学的研究」(博士論文)(1972)
- 11) D. A. Zaukelies; *J. Appl. Phys.*, 33, 2797(1962)
- 12) 太田，難波，長井；第15回高分子年次大会要旨集，P172(1966)
- 13) 黒川，小西；*繊維学会誌*，29，T-384(1973)
- 14) T. Seto, Y. Tajima; *Japan J. Appl. Phys.*, 5, 534(1966)
- 15) A. Peterlin; *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B7, 705(1973)

(昭和50年2月26日受理)

ガラス併用溶融紡糸銅繊維の集合組織

名古屋工業大学繊維高分子工学科 後藤 共子・村上 一
長野正満*

QUANTITATIVE DEFORMATION TEXTURES OF COPPER FILAMENT MANUFACTURED BY THE GLASS CONJUGATED MELT SPINNING

By Tomoko Goto, Hazime Murakami and Masamitsu Nagano

(Nagoya Institute of Technology, Department of Fiber and Polymer Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Japan)

Quantitative measurement of the texture of copper filaments which were obtained by the glass conjugated melt spinning was performed and the following results were obtained.

A single (001) fiber texture is observed for the copper filament. Quantitative orientation evaluation of the crystallite of the fiber texture is made by the method of the preferred orientation analysis of the crystalline polymers.

The degree of the orientation distribution of fiber axis increased with the increased tensile stress and decreased with the increasing effect of rapid cooling. In addition to these results, the degree decreases along the diameter direction of copper filament.

(Received February 26, 1975)

*現在の所属 東京家政大学

Present address: College of Tokyo Kasei
Kaga-cho, 1-18-1, Itabashi-ku, Tokyo Japan