(昭和 55 年 1 月 23 日受理)

延伸ナイロンフィラメントの高温ねじり により発生するキンク帯の顕微鏡観察

京都工芸繊維大学繊維学部 黒川正隆・野原伸生*・小西 孝

MICROSCOPIC OBSERVATION OF KINK BANDS FORMED BY TWISTING ORIENTED NYLON FILAMENT AT HIGH TEMPERATURE

By Masataka Kurokawa, Nobuo Nohara and Takashi Konishi*(Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers,
Matugasaki, Kyoto, Japan)

The change of structures upon twisting oriented nylon filaments has been investigated with light and scanning electron microscopy. When the twisted filaments are untwisted above 100°C, oblique kink bands are produced on the surface of the filaments. They incline about 20 degrees to the fibril at advanced sides towards the direction of untwisting. When the twist strain (number of turns of twist/cm) becomes very large, fine bands are produced first perpendicularly to the filament axis in the surface layer, and then oblique kink bands appear as the untwisting proceeds. When the filament is twisted and untwisted towards Z direction after repeatedly twisting in S direction, step-like fine structures with strong S kink bands and fine Z kink bands are observed in its surface layer. As the temperature of twisting and untwisting decreases, the kink bands disappear and are replaced by the transverse lines in the surface layer. When the filament is twisted and untwisted at room temperature no structural change can be observed in the surface.

(Received January 23, 1980)

1. 緒 言

配向フィラメントをねじる時に起る構造および機械的性質の変化について、Cooper ら¹⁾、Hien ら²⁾、Sze ら³⁾および我われの⁴⁾報告がある。配向繊維は繊維軸に平行なフィブリル束よりなり、これらフィブリルがねじりにより、らせん状配向をとると考えて、構造、性質の変化が説明されている。

ねじりによりフィブリル束はらせん状配向に移ると同時にせん断伸長応力を受ける。ねじり戻し時に圧縮せん断力を受けながら、最初の繊維軸に平行なフィブリル束に戻ろうとする。ねじり変形量はフィラメント中心軸からの半径に比例し、表面層程強いひずみをうける。ねじり量が限度を越せば、表面層から順次塑性変形を起す。

*現在の勤務先：加茂川中学教諭，京都市北区紫竹
(〒606)

Present Address: Kamogawa Middle School,
Shichiku, Kitaku, Kyoto, Japan

他方中心部は弾性変形の範囲にとどまっている。またねじり量が増すと、より縮みが生じる。試料端固定でねじると、より縮みに抗する軸応力が試料に作用する。

フィブリルはねじり時に、長さ方向に伸長力、横方向に圧縮力を受ける。ねじり戻し時には力の方向は反対になり、塑性変形した表面層では長さ方向に圧縮力、横方向に伸長力が作用するようになる。ナイロンは分子鎖方向と直角に圧縮されると、力の方向と垂直に水素結合面が配向する。このためねじり時には水素結合面が半径方向に並び、ねじり戻しにより最初の状態に回復しようとする。ねじり変形量が大きくなる程、またねじり温度が高くなる程この回復は不十分になる。

Zaukelis⁵⁾は延伸ナイロン 6.10 フィラメントを軸方向に圧縮し、キンク帯の発生を観察した。我われもナイロンのキンク帯につき報告してきた⁶⁾。ナイロン延伸組織に分子鎖に平行なせん断応力が作用するとキンク帯ができる。特にフィブリル間のすべり、結晶内で分子鎖に平行な分子鎖間のすべりが容易になる高温で圧縮せん断

応力を受けると容易にキンク帯を作る。

我われは先にナイロン6延伸フィラメントを150℃の高温でねじり、ねじり戻すとフィラメント表面に、フィブリル方向に対し一定の傾きを持つキンク帯が発生することを報告した⁴⁾。キンク帯発生はフィラメント表層部の構造、構造変化と関係がある。繰返し一方方向、およびS、Zの両方向にねじることによる変化を顕微鏡およびX線回折により研究を進めて来た。得られた結果を報告する。

2. 実 験

使用した延伸フィラメントは、東洋モノフィラメント社製の、(1)ナイロン610延伸フィラメント(密度1.075 g/cm³, 直径0.6mm), (2)未延伸610フィラメントを室温で4倍に延伸したもの(密度1.070 g/cm³, 直径0.6mm), (3)高延伸ナイロン6フィラメント(密度1.146 g/cm³, 直径0.5mm), (4)未延伸ナイロン6を30℃温水中で3倍に延伸したもの(密度1.138 g/cm³, 直径0.6mm), (5)(4)の試料をI-KI (0.5M I₂/1.0M KI)溶液で30℃, 24時間処理後アセトンで脱ヨウ素した γ 型延伸フィラメント(密度1.152 g/cm³, 直径0.6mm)である。試料(3)は γ 型に類似したX線回折像を示した。準安定な擬六方構造⁷⁾, あるいはpleated α ⁸⁾とよばれる構造で、ヨウ素化による安定した γ 型構造との相違をみるために試料(5)を作った。試料(4)は α 型構造である。

ねじり試験機は先に報告したものと同じ試料長固定の手動ねじり装置⁴⁾を使用した。一部は試験機の試料固定部の一方をスプリングを介し移動可能にした装置を用いた。試料長は20mmとした。ねじり、ねじり戻しは室温の場合以外は所定温度のシリコン油中で行なった。

変形後の試料は光学顕微鏡, 偏光顕微鏡, 走査電子顕微鏡(SEM)(日本電子K. K. 製C-50A型)で観察した。発生する微小なキンク帯やしわはフィラメント表面に現れず走査電顕で観察することが困難であった。

試料のねじり条件を示すためS25 $\frac{1}{2}$ (6), S25(6)Z1(6), SZ10(6)等の記号を用いる。S, Z, はねじりの方向を示す。次の数字はねじり、ねじり戻した回数で $\frac{1}{2}$ はねじった状態を示す。カッコ内の数字はねじりひずみ量を単位長当りねじり回数(turns/cm)で示した。SZはSおよびZ方向に交互にねじり、ねじり戻したことを示し次の数字はその回数を示す。

3. 結果と考察

3.1 1回のねじりによるキンク帯

延伸フィラメントを高温で強くS方向にねじった後、

Fig. 1. Polarized micrographs of the surface of nylon 6.10 monofilaments twisted at 180°C: (a) original 6.10 filament, (b) S1(6) sample twisted and untwisted 6 (turns/cm) in S-direction, (c) SZ1(6) sample twisted and untwisted 6 (turns/cm) in S and Z direction, (d) SZ10(6) sample repeatedly twisted and untwisted 6 (turns/cm) 10 times in alternately S and Z direction, filament axis is vertical. ($\times 100$)

ねじり戻すと、フィブリルに対しZ方向に約20度傾くキンク帯が発生する(図1・b)。引き続きZ方向にねじるとキンク帯は弱くなり見かけ上消える。Z方向からねじり戻すと、S方向に約20度傾くキンク帯、すなわちSねじりとは反対方向に傾くキンク帯が発生する(図1・c)。ねじり変形量大きい場合やねじりを繰返す場合、キンク帯の消滅は不十分になり斜交したキンク帯が認められるようになる。図1・dではS、Zキンク帯の他にフィラメントにはほぼ垂直な細い縞が認められる。

図2に高延伸ナイロン6フィラメント(試料3)を定長でねじったとき、ねじり温度とねじり破断ひずみ量(turns/cm), 1度のねじり戻しおよび10回のねじり、ねじり戻しを繰返した後キンク帯が現れるのに必要な最少のねじり変形量の関係を示した。ねじり温度が高い程、

Fig. 2. Temperature dependence of twist strain (number of twist/cm) to produce the kink bands in one S twist (●), in ten repeated S twist (○) and twist strain at break (○) for oriented pseudo-hexagonal type nylon 6 monofilament.

少ないねじり量でキンク帯ができる。110℃以下では破断が先行しキンク帯ができない。ねじりの繰返しはキンク帯発生に必要なねじり変形量を低下させる。同様な結果は延伸ナイロン 610 フィラメントでも認められ、一般的な傾向である。

室温延伸試料やヨウソ処理の r 型試料は高配向試料よりもねじり破断ひずみ量が多い。これら試料は定長で強くねじると、ある値以上でループを作る。ループができると一回数ねじり戻しても、試料がたるみ、フィブリルがフィラメント軸に平行な最初の状態まで戻らない。

図3は r 型ナイロン 6 フィラメントを 180℃で1時間自由長熱処理した後、160℃、定長でねじり、ねじり戻した試料である。(4 turns/cm)以上のねじり量で斜めキンク帯が発生し、(8 turns/cm)以上でループ形成が起った。図3の a, b, c, はそれぞれ S1(7), S1(11), S1(13)の写真で矢号はフィブリル方向を示している。b, c ではフィラメントにほぼ直角な縞が認められる。b では S キンク帯も同時に観察される。図3・d は α 構造の3倍延伸ナイロン 6 フィラメント(試料(4))を 180℃で S 方向に(8 turns/cm)のねじり、ねじり戻しを加えた試料の光学顕微鏡写真で、S キンク帯と横方向の縞が明瞭に認められる。

横方向の縞は α 型、 r 型の構造差に原因するものでなく、ねじり変形量と関係がある。ループ形成以上、またはループ形成に近い変形量からねじり戻すと、最初短い横方向の変形帯またはしわができ、ねじり戻しが進むとこれが長くつながる。次いで斜めキンク帯ができる。図3・c は実質的なねじり戻しが不十分なため、斜めキンク帯が発生していない。SEM観察、レプリカによる表面

Fig. 3. Polarized (a,b,c) and ordinary (d) light micrographs of the surface layer of nylon 6 filaments twisted at 180°C: (a) r type, S1(7) sample, (b) r type, S1(11) sample, (c) r type, S1(13) sample, (d) α type, S1(8) sample: filament axis is vertical. ($\times 150$)

観察では斜めキンク帯は認められるが、横方向の縞は観察できず、その性格が決定し難い。

キンク帯には二つの種類があり、分子鎖方向と圧縮せん断応力の関係で、分子鎖方向と比較的小さな角度を示す slipy なキンク帯と、大きな角度を持つ kinky なものが報告され^{9,10)}ており、ポリエチレンやポリエチレンテレフタレートでその両者が観察されている。ナイロンについて後者のキンク帯の報告はない。ねじり変形量が大きくなるとねじり戻し時に分子鎖方向と応力方向の角度も大になり kinky な変形帯が現れると考えられる。

試料保持部を可動にすると、ループ形成のねじり量、または横方向の縞が発生するねじり量に達する迄にねじり破断が起った。ねじりによる軸応力はナイロン 610 フィラメント(試料(2))で 180℃、6 turns/cm のねじり変形で約 2.7 kg/mm²、約 2.5% の収縮が起り、ねじり戻しにより原試料長に戻る。

3.2 繰返しねじりによるキンク帯発生

同一方向にねじりを繰返すと斜めキンク帯が強くなり、ねじり時にも完全には消失しなくなる。図4は延伸ナイロン610(試料(1))を180℃でS方向に25回繰返しねじったものを、その後SおよびZ方向にねじった状態の試料、S25 $\frac{1}{2}$ (6)、S25(6)、S25(6)Z $\frac{1}{2}$ (6)の偏光顕微鏡写真で、Sキンク帯が現れている。キンク帯のフィラメント軸に対する傾斜角はそれぞれ15度、22度、55度である。フィラメント表面上でフィラメント軸に平行な直線が6 turns/cmのねじり度とらせんの傾斜角の計算値は48度で、表面層のX線回折像の傾きから求めた値にはほぼ等しい。Sキンク帯の傾斜変化は上記値より低い。これはねじりによるフィブリルの伸長に伴いキンク角が変わるためである。

Fig. 4. Polarized micrographs of the surface layer of nylon 610 filament repeatedly twisted at 180°C: (a) S25 $\frac{1}{2}$ (6) sample twisted to S direction after repeatedly twisting of 6 (turns/cm) 25 times in S direction, (b) S25(6) sample repeatedly twisted 25 times in S direction, (c) S25(6)Z $\frac{1}{2}$ (6) sample twisted to Z direction after repeatedly twisting 25 times in S direction. Oblique lines are traces of S kink bands, filament axis is vertical. ($\times 100$)

図5は図4・cのS25(6)Z $\frac{1}{2}$ (6)から更にねじり戻した試料S25(6)Z1(6)の偏光顕微鏡写真で、a、bは試料に対する偏光板角度が異なり、微小なキンク帯が明、暗に現れていることを示す。このZねじりによるキンク帯はSキンク帯の間にあり、フィラメント軸に対しSキンク帯と対称的な傾きを示す。Sキンク帯内ではこのZキンク帯はフィラメント軸と直角に近い傾きを持つ。このためステップ状の構造に見える。なおこれらの微小なキンク帯に重なって、フィラメント軸に対し直角に近い微細な縞またはキンクが認められる。

Fig. 5. Polarized micrographs of the surface layer of S25(6)Z1(6) nylon 6.10 filament twisted and untwisted in Z direction after repeatedly twisting 25 times in S direction at 180°C: filament axis is vertical, / mark is S kink band, \ mark is Z kink band, angular position of sample to crossed polaroids is different for (a) and (b). ($\times 150$)

Sキンク帯内の分子鎖方向は、キンク帯外での方向と違っている。したがって分子鎖方向と一定の傾きを持つZキンク帯の方向がSキンク帯部分で変るのは当然である。図6・a、bはS25(6)Z1(6)試料を再度S方向およびZ方向にねじった状態S25(6)Z1(6)S $\frac{1}{2}$ (6)およびS25(6)Z1 $\frac{1}{2}$ (6)試料の偏光顕微鏡写真でZ方向へのねじりではZキンクは消えSキンクのみ残る。S方向ねじりではZキンクは完全には消えない。S、Zいずれの場合もさらにねじり戻すと、図5と同様なステップ状の微細なキンク帯が現れる。

SEMで試料表面を観察すると、Sキンク帯は見えるがZキンクや横方向の縞に相当する構造は見えない。これら構造は表面に近い内部で発生している。図7は図5に相当する試料を斜めにレーザーで切断した断面のSEM像で、Zキンクと細い横縞構造が見えているものと考える。図5の様な特徴的な構造は試料(2)およびナイロン6の試料(3)、(4)でも一方向への繰返しねじり後、

Fig. 6. Polarized micrographs of the surface layer of nylon 6.10 filaments twisted to S (a) and Z (b) direction after repeatedly twisting 25 times in S direction and one time in Z direction at 180°C: (a) S25(6)Z1(6)S½(6), (b) S25(6)Z1(6), filament axis is vertical. (×100)

Fig. 7. SEM photograph of the oblique section of nylon 6.10 sample twisted S25(6)Z1(6) at 180°C. A is razor marks, A may be Z kink band, B may be transverse band. (×1200)

他方向へねじると現れ一般的なものである。

3.3 ねじり温度の影響

図8は延伸ナイロン610(試料(1))を定長、150°CでねじったS25(6)Z1(6)および100°CでねじったS25(5)Z1(5)試料の偏光顕微鏡写真である。150°C試料はやや乱れたS、Zキंकと横縞状構造、100°C試料では弱いSキंकと横縞だけである。この横縞も試料表面に現れない。さらにねじり温度が低くなると横縞状構造も現れなくなる。

横縞の発生には一方向への繰返しねじりは必要でない。SおよびZの両方向へのねじりが必要で、この場合ねじり戻し試料がたるむことが多い。したがってねじり

Fig. 8. Polarized micrographs of the surface layer of nylon 6.10, S25(6)Z1(6) sample twisted at 150°C (a) and 100°C (b), filament axis is vertical. (×150)

戻し時に表面層で局所的な伸びが起り、横しわ状構造を生じたものと考えられる。図9は3倍延伸のナイロン6フィラメント(試料(4))を180°CでS9(6)Z½(6)のねじりを与えた後25°CでZ方向からねじり戻した試料、およびこのねじり戻した試料を固定したまま180°Cで熱処理した試料の光学顕微鏡写真である。未熱処理試料ではSキंक帯のみであるが、熱処理により試料がたるむと共に横縞が現れる。Zキंक帯はできない。キंक帯発生にはねじり戻しの温度が重要である。横縞発生はねじり戻しに伴い、表面層で層間の変形量の差が大きくなり、しわ構造を作ると考える。ねじり戻し温度が高くなると、このようなひずみはZキंकや横方向のキंकを作り緩和するのであろう。

図10・a, bは延伸ナイロン610(試料(1))を180°Cで定長S25(6)Z½(6)ねじった後、室温でねじり戻し

Fig. 9. Light micrographs of the surface layer of α type nylon 6 filament twisted S9(6)Z½(6) at 180°C and then untwisted from Z direction at 25°C, (a) and annealed (a) sample at 180°C, (b). Filament axis is vertical. (×150)

Fig. 10. Polarized micrograph (a) and SEM photograph (b) of the boundary region of recovery of twist for the nylon 6.10 filament twisted S25(6)Z½(6) at 180°C and then untwisted from Z direction at 25°C, $\nearrow$ shows the S kink bands, filament axis is vertical. ((a) $\times 150$, (b) $\times 200$)

た試料の偏光顕微鏡および SEM 像である。強い S キンクと微細な縞が見られる。一方向への繰返しねじりによる著しい構造変化のため低温ねじり戻しによっても微細な変化が起ったのであろう。S キンク帯の傾きの変化から判る様にねじり戻しが均等に進行せず、狭い領域で、ねじり戻しが強く進んだ部分と、進んでいない部分が境する。フィラメントに垂直な面および、同心的な面でせん断的な変形が、表面層で局所的に起ったことを示している。

Fig. 11. SEM photograph of the fractured end of the nylon 6.10 filament extended to break after repeatedly twisting SZ50(4) at 180°C ($\times 100$)

繰返しねじりによりキンク帯を含む表面層の塑性変形領域と、中心部の弾性変形領域の境界に沿って破断が起ることを図 11 に示す。延伸ナイロン 610 フィラメント(試料(1))を 180°C で SZ50(4) ねじった後、室温で延伸破断させた破断部の SEM 像である。外層は S、Z キンク帯に沿って脆性的に破断し、内部は延性の破断を示し、境界に沿って破断が起ることを示している。

4. 結 論

延伸ナイロンフィラメントをねじり、ねじり戻すとき塑性変形する表面層で微細構造の変化が観察される。これら変化は、ねじり変形量、繰返しねじりの回数、ねじり温度に影響される。観察される構造変化はキンク帯形成と横しわの形成であり、いずれもねじり戻し時に起る表面層間の変形量の違いによるひずみが緩和される過程で現れる。マイクロフィブリル間、分子鎖間ですべりが起りやすい高温ではキンク形成が起る。これらのすべりが起り難い室温近くではねじり破断が優先し表面の構造変化は顕微鏡では観察されない。中間の 100°C 前後でのねじり、ねじり戻しの場合横しわの形成によりひずみ緩和が起る。このような顕微鏡的な構造変化に対応する X 線回折像の変化については別に報告する。

文 献

- 1) S.L. Cooper, A.J. Mckinnon and D.C. Prevorsek, *J. Polymer Sci., A-1*, **6**, 353 (1968)
- 2) N. V. Hien, S. L. Cooper and J. A. Koutsky, *J. Macromol. Sci.-Phys.* B6 (2), 343 (1972)
- 3) G. M. Sze, J. E. Spruiell and J. L. White, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 1823 (1976)
- 4) 黒川昌孝, 小西 孝, 滝 文雄, 藤井 繁, 高分子論文集, **31**, 74 (1974)
- 5) D. A. Zaukelies, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2797 (1962)
- 6) 黒川昌孝, 小西 孝, 織学誌, **31**, P-31 (1975)
- 7) J. P. Parker, P. H. Lindenmeyer, *J. Appl. Polymer Sci.*, **21**, 821 (1977)
- 8) R. F. Stepaniak, A. G. Carton, D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *J. Polymer Sci. Phys.*, **17**, 987 (1979)
- 9) M. Kurokawa, T. Ban, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 971 (1961)
- 10) N. Brown, I. M. Ward, *Phil. Mag.*, **17**, 961 (1968)