2重配向した6,10-ナイロンフィラメントの圧縮変形

(昭和45年1月30日受理)

黒川昌孝・小西孝・滝文夫・亀井良祐^{*1}

著者らは2重配向6,10-ナイロンフィラメントと分子鎖と直角の方向に圧縮したときにできる変形帯を光学および電子顕微鏡で研究した。

試料を(010)面に垂直に圧縮するとその横断面に約40°の斜交バンドが認められる。一方(010)面に平行に圧縮するとキンクを形成して結晶が回転してゆくのが認められる。

試料を(010)面に垂直に180°Cで熱圧縮すると縦方向に局部的に収縮した段階状の面が現われる。この移動は圧縮面で観察される変形帯によるものと思われる。これらの局所変形の電子顕微鏡による観察結果について述べる。

1 緒 言

高分子、特に結晶性高分子の塑性変形に関係し多くの報告¹⁾が出されている。変形帯の形成はこのような塑性変形の一つの特徴である。配向した結晶性高分子のフィラメントを分子鎖方向にそって圧縮するとき、または屈曲変形を与えたとき内側の圧縮変形部分に変形帯ができる。あるいは延伸膜を再延伸するとき分子鎖が局所的に鋭く折れまがり変形帯あるいはキンク帯ができる。分子鎖方向はキンク面に対しほぼ対称的に向きを変え、試料の結晶化度が高い程キンクは鋭くなる。

このような変形帯はせん断応力によって形成されるもので、Bosley²⁾はこれを金属材料における“Lüders band”に相当するものと解した。

変形帯は分子鎖方向にそう滑り、あるいは高分子鎖自体がせん断応力によってキンクを起しやすい性格を持つことから生じたものと考えられている。変形帯には2種類あり、スリップ的なものとキンク的なものにわけられる。すなわち延伸組織の分子鎖方向と平行に近いせん断力の作用で発生する、分子鎖方向に対し45度あるいはそれ以下の傾むきをもつ変形帯と、分子鎖方向に対し直角に近い角度で形成される変形帯である。

変形帯形成は結晶性高分子の屈曲疲労破壊の先駆的現象であるとする観察結果も報告されており、実用的見地からも変形帯形成は重要であると思われる。

Frank³⁾は配向したポリエチレンフィラメントにさらにロールを加え、分子鎖方向と直角に圧縮したとき、滑りおよび双晶変形によって面配向が起こることを報告している。

著者らはすでにポリエチレン延伸膜、6-ナイロン延伸膜を試料に再延伸した時にできる変形帯について報告⁴⁻⁷⁾してきた。また6,10-ナイロンフィラメントを分子鎖方向と直角に圧縮したとき、

通常のキンク帯とは異なる変形が起ることを観察した⁸⁾。このような変形の性質を偏光顕微鏡、電子顕微鏡などで研究した結果を報告する。

2 実 験

市販の6,10-ナイロンフィラメントで直径0.5~0.8mmのもの、6-ナイロン延伸フィラメントで直径0.5mmのものを試料とした。延伸フィラメントにロールをかけ2重配向させた。一部試料は結晶化度をあげるため、ロールをかけたのち適当な温度で熱処理した。6,10-ナイロン延伸組織は200°C以上の高温で熱処理すると内部構造の変化が起こることがX線干渉像の変化から確認される。したがって熱処理温度は180°C~190°Cまでにとどめた。

このような2重配向試料をさらに種々の温度で、ロール面に垂直およびロール面に平行に再度圧縮したとき、横断面および圧縮面における局所変形を直接光学顕微鏡で、またコロジオンカーボンレプリカ法により電子顕微鏡で観察した。結晶配向のようすを知るためにはX線回折像を撮影した。

3 結果および考察

図1は6,10-ナイロン延伸フィラメントを直径の約25%および50%圧延した試料のX線回折写真である。25%圧延では(100)面は圧延面にはほぼ垂直に配向し、50%圧延では水素結合面(010)面が圧延面にはほぼ平行に配向する。このような配向試料を圧延面に垂直にさらに圧縮しても配向の性質は変わらない。しか

図1 二重配向6,10-ナイロン延伸フィラメントを直径の約25% (a) および50% (b) 圧延した試料のX線回折写真

熱処理温度：190°C X線入射方向：end面

*1 Masataka KUROKAWA, Takashi KONISHI, Fumio TAKI, Ryosuke KAMEI 京都工芸繊維大学繊維学部：京都市左京区松ヶ崎。

1) D. A. Zaukelis, *J. Appl. Phys.*, 33, 569 (1962).

2) D. E. Bosley, *Textile Res. J.*, 38, 141 (1968).

3) F. C. Frank, A. Keller, A. O'connor, *Phil. Mag.*, 3, 64 (1958).

4) 黒川, 小西, 阪野, 織学誌, 22, 263 (1966).

5) 黒川, 小西, 阪野, 近藤, 織学誌, 23, 95 (1967).

6) 黒川, 小西, 阪野, 近藤, 織学誌, 23, 247 (1967).

7) 黒川, 小西, 阪野, 近藤, 織学誌, 24, 101 (1968).

8) M. Kurokawa, et. al., *Polymer Letter*, 7, 319 (1969).

図 2 圧縮方向の側面からみた光学顕微鏡写真
室温、ロール面に垂直に 14% 圧縮

図 3 図 2 の試料の横断面の電子顕微鏡写真
矢印は切断方向

し (010) 干渉像は次第にぼやけ、水素結合面間の規則性が次第に乱れてくることがわかる。二重配向試料を圧延面 (010) 面に垂直に圧縮したとき、横断面に生じる局所的な塑性変形を観察するため、圧延した試料をレーザーで横断したのち、熱処理し、約 10% 程度圧縮後、この横断面をコロジオンでレプリカし光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察した。図 2 に光学顕微鏡写真を、図 3 に電子顕微鏡写真を示す。

横断面には圧縮方向に対し 45 度近く傾むく斜交した歪み模様および場合により圧縮方向に平行な歪み模様が認められる。このような試料を任意の場所で横断したときの断面にも同様な斜交した歪み模様が観察できる。二重配向試料ではすでに分子鎖は充分に伸びているため、圧縮のさい分子鎖と平行な方向へは伸びず、横方向へ広がるだけで、平面歪みの条件にあたるものと思える。そのため滑り線模様に相当する局所の変形が起っていると考えられる。

図 3 の電子顕微鏡写真で圧縮面に垂直についたレーザー・マークが斜め方向に移動しているのが認められる。移動の量はいろいろで、このような移動が試料中で終わっている処も認められる。すなわち一つの変形の線に沿ってでも移動の量は場所により変っている。

変形部の深さは横方向への移動量程度のものであろう。圧縮試料の水素結合面は圧縮面に平行であるから、このような移動が水素結合面を滑り面とする滑り変形でないことは明らかであ

図 4 図 2 の試料の横断面をイオンエッチングした電子顕微鏡写真

る。せん断応力最大の方にそい、分子鎖と直角の方向に局所的な滑り類似の塑性変形が起っている。この変形は金属材料などのような結晶的な滑りではなく、移動が起っている変形部分では、単結晶のクラック部分を橋渡しする延伸組織、あるいは非晶性高分子のクレーズ部で認められる延伸組織などと同様に、局所的な分子鎖方向の変化が起り、移動方向へ分子鎖が配向していると考えられる。

図 4 はイオン・エッチングした圧縮横断面のレプリカ像である。変形部は移動方向に直角な周期構造を示している。このような周期構造は延伸組織をイオン・エッチングしたとき観察されるエッチング像に相当するもので、変形部で移動方向にそう分子鎖の配向が起っていることを示している。端の面だけでなく任意の場所で切断した横断面をイオン・エッチングしても弱くはあるが同様のエッチング像が観察できる。したがって内部においても同様な局所的な変形が起っている。すなわち普通の変形帯の場合と同様に、未変形の部分の間に分子鎖の配向が変わった変形部がはさまれている。この変形部は非常に薄いように思われる。

2 重配向したフィラメントを圧延面に平行で分子鎖方向に垂直に圧縮したときの X 線図形の変化を図 5 に示す。圧縮が強くなるに従って始め圧延面に平行であった水素結合面 (010) 面は次第に回転し、最後には再圧縮の方向と垂直な配向に移る。すなわち結晶が c 軸のまわりで 90 度回転するような結果を与える。図 6 はこの変形のさいに横断面に現われた変形模様である。圧縮により圧縮方向と垂直なキンク面を持つキンクが起っている。圧縮が進

図 5 50% 圧延後 190°C で熱処理した 2 重配向 6,10-ナイロンフィラメントの X 線回折写真

(a): 2 重配向 6,10-ナイロンフィラメント, (b): 40%, (c): 60% にロール面に平行に圧縮 (室温)

図 6 ロール面に平行に約15%圧縮した試料の横断面に現われる変形模様の電子顕微鏡写真
矢印は切断方向

図 7 2重配向 6,10-ナイロン(30%ロール)を190°Cで熱処理し, ロール面に垂直に 18°Cで熱圧縮したときの光学顕微鏡写真(end 面より撮影)

むとともに, 滑りと回転によりキंक角が次第に小さくなり, 結晶の向きが変わってゆくものと思われる。キंक帯は分子鎖方向だけに生ずるものでなく, 分子鎖に対して直角な〈100〉方向にもキंक帯が生じ変形してゆくことがある。

2重配向試料の圧縮変形のようなは圧縮温度によって影響を受ける。30% 圧延し, 190°Cで熱処理した2重配向 6,10-ナイロン・フィラメントを 180°Cで圧延面に垂直に圧縮した試料の断面の光学顕微鏡および電子顕微鏡写真を図 7, 8 に示す。圧縮方向と平行およびこれと斜交する歪み模様は室温の場合より著しくなる。同時に分子鎖方向への凹凸が認められる。電子顕微鏡像でも明瞭なステップが認められる。分子鎖方向への移動は斜交した変形部および圧縮方向に平行な線にそって起っている。

加熱により延伸フィラメントはむしろ収縮を示す。したがって熱圧縮の場合むしろ繊維軸方向への収縮と横方向への伸びが考えられる。収縮のさいに斜交バンド等の, いわば変形を起しやすい線にそって局所的な収縮が起り, 分子鎖方向への移動が起ったものと考えられる。図 8 のステップの側面は特別なフィブリル状の構造は認められない。しかし熱圧縮前の試料の熱処理温度が低い場合には図 9 のようにステップの側面にフィブリル状の延伸構造が現われることが多い。

図 8 の A の黒い粒状物の列は剥離レプリカとして付着したもので, 変化初期のミクロな変形の存在を間接的に示している。B はそのような部分の側面と思われる。同様な粒状物の列はナイロン延伸膜を再延伸するとき一般に認められ, 微小変形の起っているこ

図 8 図 7 の試料の電子顕微鏡写真

図 9 二重配向 6,10-ナイロンフィラメントを 170°Cでロール面に垂直に熱圧縮したときの電子顕微鏡写真(end 面より撮影)

とを示す。図 8 の場合凹の角にはこのような粒状物が認められない。この角にミクロなクラックあるいはボイドのようなものがないことを示している。このようなことから, 局所的な収縮によって生じた分子鎖方向の移動は容易で, おそらく単純な滑りによる移動ではなく, 移動面にそって薄い変形部が生じそのとなり合った部分を連結しているのが普通でないかと考える。

図 10 のように延伸膜の端に切りさきを加え, 分子鎖方向と平行にせん断力を加えると, 図のように変形帯を形成し分子鎖方向への移動が起る。さらにせん断力を加えつづけると, 変形帯の成長と同時にキंक面と一定角度をなす方向に破断が進行する。破断面の先端の歪みに, キंकのさいに起る歪み加わり破断が進行すると考えられる。熱圧縮変形により横断面に現われる分子鎖方向のステップも機構的には類似のものでない

図 10 配向した 6-ナイロンフィルムへのせん断による変形 (a): 未変形状態, (b): 変形状態
A: 未変形部分, B: 変形部分, C: 破断の方向

図 11 2重配向 6,10-ナイロンフィラメントを180°Cで熱圧縮した試料の光学顕微鏡写真
(a):変形帯, (b):引張りによる破断部分, (c):変形帯に沿った破断

かと思われ、ステップの側面には変形帯部の側面あるいは破断面が現われているのであろう。

150°C 程度以上での熱圧縮試料の圧縮面にも図 11 (a) のような斜交した変形帯が観察される。これらは試料表面にはほとんど現われておらず、試料の内部で成長しておりその幅は狭く、深さもそれ程大きくない。横断面の光学顕微鏡写真を図 12 に示す。

熱圧縮のさい、分子鎖方向に熱収縮し、横方向に広がる。このような条件は 6-ナイロン延伸膜を一次延伸方向と直角に高温で再延伸する場合と類似している。再延伸膜の場合も分子鎖方向への圧縮と分子鎖と直角方向への伸びが起り、再延伸方向と 40~45 度傾むいた変形帯ができる。

図 12 図 11 (a) 試料の横断面の光学顕微鏡写真

図 13 熱圧縮した 6,10-ナイロンフィラメントの変形帯からクラックに成長した部分の光学顕微鏡写真

熱圧縮のとき分子鎖方向への収縮をおさえる、あるいはむしろ伸張応力を加えると図 13 のようにこれら斜交した変形帯がクラックに成長する。このことからこれら斜交した変形帯が分子鎖のキンク、したがって全体の収縮と関係を持つものであることが推定される。

図 14 は熱圧縮試料を圧縮面に平行に機械的に引きさき、その面をレプリカしたもので、変形帯部でキンクが起っていることが明らかである。図 15 はクラックに成長した変形帯部分にそって切断し、クラックの表面が現われた処をレプリカした

写真でクラック表面はフィブリル状の延伸組織になっており、分子鎖の向きが変わっている。図 16 は機断面のレプリカ像で、切断のとき受けた力により、変形帯にそって破断が起りやすいことがわかる。破断面の一方にはフィブリル状の組織が見えるが、他の面にはそのような構造は認められない。キンク面にそって破断が

図 14 熱圧縮した 2重配向 6,10-ナイロンフィラメントを機械的に引きさいた面の電子顕微鏡写真

図 15 熱圧縮した 2重配向 6,10-ナイロンフィラメント横断面の電子顕微鏡写真
矢印は切断方向

図 16 熱圧縮して変形帯の生じた 2 重配向 6,10-ナイロンフィラメント電子顕微鏡写真

圧縮面に平行にレーザーで薄く切った面のレプリカ像、矢印は切断方向

起りやすいようである。図 17 はクラックに成長した変形帯が試料表面に現われたものでさけ目はフィブリル様のもので連絡しているようにみえる。

斜交した変形帯のできた試料をさらに延伸すると、明らかにこれらの変形帯によって破断が起る場合と、そうでない場合がある(図 11 (b), (c))。クラックに成長している場合は確実に変形帯によって破断が起る。他方変形帯のできた両延伸膜から試料片を切りとり、始めの延伸方向に再度延伸すると切断は変形帯にそ

図 17 熱圧縮してクラックの生じた 2 重配向 6,10-ナイロンフィラメントの電子顕微鏡写真

っては起らない。これらの結果から考えると、普通の変形帯の場合には強度にあまり影響がないが、これら変形帯が成長しクラックに近くなっている場合は、この部分が弱点になり、これによって破断が起りやすくなる。キンク面での残留歪みが強度の低下を起すのか、あるいは変形帯部にできた延伸配向組織の処では分子鎖方向と直角に応力を受けることにより破断しやすいのであろう。変形帯の成長に関係してどのような構造変化が起っているのかは明らかでない。これらの点に関しては今後さらに研究を進めたい。

トランス-およびシス-1,4-ポリブタジエンの塩素化物の構造と物性

(昭和 45 年 1 月 31 日 受理)

竹田 政民・飯村 一賀・遠藤 隆一^{*1}

赤外の測定から、塩素化トランス-およびシス-1,4-ポリブタジエンの局所的形態構造について研究した。塩素化重合体の局所的形態構造は、2,3-ジクロロブタンと 2,5-ジクロロヘキサンの回転異性体に関する知見から議論した。前者は塩素化重合体の塩素化部分の、また後者はエチレン部分の構造単位にモデル化合物に対応する。固体状態ではいずれの塩素化重合体についてもその塩素化部分では伸びたトランス形態の存在比がある程度多い。エチレン部分に関しては、Cl-*trans*-PB の炭素鎖はほとんどトランス形態をとっているにもかかわらず、Cl-*cis*-PB ではゴーシュ形態がかなり多い。塩素化部分の形態構造の変化に対する溶媒効果は 2 つの塩素化重合体で異っている。この場合の形態構造の変化と溶液中での理想状態のひろがりに関するパラメーター σ との間に相関性があることが見出された。

1 緒 言

トランス-およびシス-1,4-ポリブタジエンの 2 重結合に塩素を付加して、それぞれの塩素化重合体 (Cl-*trans*-PB および Cl-*cis*-PB と略称する) を得た。2 重結合への塩素化がトランス付加が優勢であればこれらの塩素化重合体の塩素化部分の化学構造は、Cl-*trans*-PB ではメゾ型に、また Cl-*cis*-PB ではラセミ型をとる。すなわち、化学組成が同一でありながら化学構造の異なる高分子化合物が得られることになる。この塩素化重合体の化学構造上

の相異がその溶液物性や形態構造にどのように反映されるかという問題は、ビニル重合体の立体規則性とその形態構造あるいは物性との関係と同様に興味ある研究対象である。

本研究では、これらの塩素化重合体の赤外線吸収スペクトルを測定することによって、主としてその局所的形態構造を塩素化部分とエチレン部分の二つにわけて検討し、すでにその一部を報告した溶液物性¹⁾のその後の研究結果と関連させて考察した^{*2}。

塩素化部分の局所的形態構造については、その低分子モデル化

^{*1} Masatami TAKEDA, Kazuyoshi IIMURA, Ryūichi ENDŌ
東京理科大学理学部：東京都新宿区神楽坂。

1) M. Takeda, R. Endō, Y. Matsuura, *J. Polym. Sci., Part C*, No. 23, 487 (1968).

^{*2} 溶液物性の詳細に関しては別に発表の予定である。