報 文

一般報文

(昭和48年12月24日受理)

ナイロン6乾熱法二軸延伸フィルムの力学的性質*

京都工芸繊維大学繊維学部 松本喜代一・大角 徹
黒木 俊之
京都大学農学部 今村 力造**

MECHANICAL PROPERTIES OF THE BIAXIALLY STRETCHED NYLON-6 FILMS PREPARED BY DRY-PROCESS*

*By Kiyochi Matsumoto, Tōru Ōsumi, Toshiyuki Kuroki
and Rikizō Imamura***

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

In the previous paper of this series, the molecular orientation and crystallization of biaxially stretched Nylon-6 films at high temperatures were reported. The present study deals with the changes in mechanical properties of the biaxially stretched Nylon-6 films. The specimens, stretching devices and stretching conditions are same as described in the previous report.

The static mechanical properties of the stretched films such as tensile strength, elongation at break, Young's modulus and F_0 value were measured at 20 °C under 65% R.H. using an Autograph tensile tester. The dynamic properties i.e. the temperature dependencies of $\tan \delta$ and dynamic modulus E' as well as dynamic loss E'' were measured at 100 Hz using a Viscoelastic Junior Spectrometer.

The following results were obtained;

(1) The mechanical properties of the films uniaxially stretched with free width differ only in the transverse direction in those of constant width. For the machine direction, these properties were found to be similar to general tendency of the change.

(2) The mechanical properties of the simultaneous-biaxially stretched films were same in both directions machine and transverse regardless of their stretch-ratio as observed for other polymer films (e.g. PVC, PP and PET films).

(3) The films stretched by different processes show characteristic changes in dynamic viscoelastic properties due to the changes in degree of orientation and crystallinity. For the biaxially stretched films, the strain which the molecular chain suffers is greater than that of uniaxially stretched ones for the same stretch ratio.

(Received December 24, 1973)

* この報文を「フィルムの二軸延伸に関する研究(第16報), Studies on the Biaxial Stretching of Films (part 16)」とする。

** 現在の所屬; 京都大学農学部(京都市左京区北白川追分町) Present address; Faculty of Agriculture, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, Japan

1. 緒 言

前報¹⁾では、無配向未延伸のナイロン6 (以下N6と略) フィルムの乾熱法二軸延伸に際して、各種方式の延伸によってもたらされる全分子配向、結晶配向および配向結晶化などの挙動を比較検討した。

本報では、さらにN6各種延伸フィルムについて、静的および動的な力学的性質の変化を、前報の分子配向などの変化と関連づけて検討する。また、N6フィルムの二軸延伸条件の設定に際して、延伸フィルムの機械的性質に及ぼす延伸条件の影響についても検討する。

2. 実験方法

2.1 試料、延伸装置および延伸方法

上記の項目については、前報¹⁾と同じである。

2.2 測定法

(1) 延伸倍率、厚さ、密度；これらについてもまた既報^{1,2)}に記述したとおりである。

(2) 機械的性質 (引張強さ、破壊伸び、ヤング率および5%伸張時の応力、 F_5 値³⁾) の測定は既報²⁾のとおりである。

(3) 動的粘弾性；粘弾性ジュニアスペクトロメータを用い、周波数100Hz、測定温度範囲0℃～約140℃、昇温速度約2℃/min、試料長10mm、幅4～5mmの条件で、各測定ごとに静的ひずみを与えて、試料を緊張させて測定した。各試料について、得られた動的応力、動的ひずみおよび位相差の値から、動的弾性率 E' (dyne/cm²)、動的損失 E'' (dyne/cm²) および損失正切 $\tan \delta$ を算出した。

(4) 全分子配向度；既報^{1,4)}に記述したように、ベレックコンペンセータを取りつけた偏光顕微鏡を用いて、試料傾斜法で複屈折を測定し、算出した分子鎖の方向余弦の二乗平均値、 $\overline{\cos^2 \phi_i}$ を、 $f_T = (3\overline{\cos^2 \phi_i} - 1)/2$ に代入して、力学的性質と直接関連づけるための機械方向 (MD) および横方向 (TD) の両方向に関する全分子配向度 f_T を求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 延伸条件の設定

N6フィルムの乾熱法による各種延伸に先立って、延伸条件を設定するための予備的研究を、MD×TD=3.0×3.0の同時二軸延伸について行なった。未延伸フィルムの加熱による結晶化を避けるため、予熱しないで延伸し、後熱処理を160℃で5minと規定して、延伸の温度および速度を80～140℃および100～1,600%/minの範囲内で、フィルムの外観および機械的性質に及ぼす延伸条

件の影響を検討した。この後熱処理条件は、未延伸時に混在するネマチックやスメクチックな結晶が、加熱により結晶転移して、160℃ですべて安定な単斜晶系に転移するという報告⁵⁾ および最も結晶化速度の遅い未延伸フィルムを基準にしても、その温度で約5minの加熱により結晶化度がほぼ一定値に達するという実験事実に基づいて設定した。

フィルムの延伸条件 (温度と速度) については、N6繊維の延伸に関する報告⁶⁾ を参考にして設定した。同時二軸延伸における延伸温度と速度に対する得られたフィルムの機械的性質との関係を図1に示す。一般に、供

Fig. 1. Tensile strength, elongation at break, Young's modulus and F_5 value as a function of stretch rate for simultaneous-biaxially stretched Nylon-6 films (MD × TD = 3.0 × 3.0).

●, ○; stretched at 120℃, heat set (160℃, 5 min) & non.
 ◐, ◑; stretched at 140℃, heat set (160℃, 5 min) & non.

試フィルムの種類を一定にして、一定条件下で延伸しても、予熱あるいは後熱処理の条件によって、得られる延伸フィルムの性質は変化する^{7,8,9)}。後熱処理 (160℃, 5 min) した延伸フィルムは、未熱処理フィルムよりも引張強さ、ヤング率および F_5 値が増大し、破壊伸びが低下する。これは、鶴田ら¹⁰⁾ のN6繊維についてのヤング率への熱処理効果や、Starkweatherら^{11,12)} のナイロン66、

Table 1. Effects of stretching condition and heat-set on crystallinity of simultaneously-biaxially stretched Nylon-6 films.

str. temp.		100°C		120°C		140°C	
str. rate	heat set	cryst. % diff.		cryst. % diff.		cryst. % diff.	
100 %/min	before	---	---	21.3	9.4	25.0	9.3
	after	---	---	30.7	34.3	34.3	34.3
400	before	20.3	8.7	20.7	9.8	24.2	9.0
	after	29.0	30.5	30.5	33.2	33.2	33.2
1600	before	20.3	8.7	20.7	7.9	24.2	5.3
	after	29.0	28.6	28.6	29.5	29.5	29.5

*stretching; MD × TD = 3.0 × 3.0

heat-set; at 160°C for 5min, fixed.

ナイロン 610 フィルムについての結晶化の効果などの報告と類似の傾向である。なお、表 1 に示すように、同温度で高速延伸したフィルムの熱処理による結晶化度の増加が、低速延伸したフィルムのそれよりも少ないが、これは前者の内部構造のひずみが後者よりも大きいことを示唆しているものと考えられる。このことはまた、高速延伸フィルムの機械的性質が必ずしも良好でないことと関連しているようである。以上のような実験結果に基づいて延伸は、120°C、400%/min を基準条件とした。

また、N6 フィルムは、80°C では同時二軸延伸ができにくい、N6 繊維の延伸⁶⁾やフィルムの自由幅一軸延伸が 80°C 以下でも可能なことから考えて、これは、微結晶ないし分子鎖の延伸に伴う分子鎖セグメントの易動性の難易が配向様式の相違に大いに起因しているためであろう。延伸に伴う配向様式の相違に関しては前報¹⁾で述べた。

さらにまた、N6 フィルムは、既に報告した PVC¹³⁾、PP²⁾ および PET¹⁴⁾ フィルムに比べて、2 段逐次二軸延伸しにくい。2 段逐次二軸延伸に際して、N6 フィルムは前段の延伸倍率が大い後段の延伸時に、ネッキングを生じたり、破断したりする。この現象は、前段の一定幅一軸延伸の延伸倍率が約 2.2 倍以下の時に、若干のネッキングを伴うけれども後段の延伸が可能になることから、前段の一定幅一軸延伸での高延伸に伴う分子間力の結合強化に起因して、TD 方向への後段の延伸が困難になるためであろうと考えられる。N6 フィルムを高倍率

で均一に逐次二軸延伸しようとするれば、前段の延伸温度よりも若干高温で後段延伸するか、もしくは各段の延伸倍率を少くして、数倍以上の多段の逐次延伸を行なわねばならないことが、予備的研究からわかった。これは、前段延伸に伴う強い分子間力を昇温によって弱めて、分子鎖の易動性を高めて延伸するか、あるいは各段ごとにそれほど分子間力を強めないうちに延伸するということで理由づけられよう。これらの詳細に関しては、別の機会にゆずりたい。

3.2 延伸に伴うフィルムの機械的性質の変化

(1) 自由幅一軸延伸フィルム；表 2 および図 2 (a) に示すように、N6 フィルムは延伸に伴って MD 方向では引張強さ、ヤング率および F_b 値が増加し、破壊伸びが減少する一般的傾向を示す。一方、TD 方向では引張強さがわずかに減少し、伸びは低延伸域からかなり大きくなって、3 倍延伸では未延伸フィルムの約 2 倍にまで増大して、非晶性の PVC¹³⁾ 高結晶性の PP²⁾ および N6 と同じ半結晶性の PET¹⁴⁾ などのフィルムの場合と全く異なった変化を示す。この延伸に伴う TD 方向の特異な破壊伸びの変化は、N6 のもつ分子間の強い水素結合によるものであろうと解釈される。

(2) 一定幅一軸延伸フィルム；表 2 および図 2 (b) にみられるように、一定幅一軸延伸に伴うフィルムの MD 方向の機械的性質は、上述の自由幅一軸延伸フィルムと類似の傾向を示す。ただし、分子鎖の緊張性を表わす F_b 値は 1.5 倍延伸以降ほとんど変わらない。一方、TD 方向については、自由幅一軸延伸フィルムとはかなり相違

Table 2. Mechanical properties of stretched Nylon-6 films. Nylon-6 films prepared by T-die process. Medium of stretching; hot dry-air (no heat-set).

Methods of stretching.	Ratio of stretching. (MD × TD)	Tensile strength (kg/mm ²)		Elongation at break (%)		Young's modulus (kg/mm ²)		F_b value (kg/mm ²)	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
Unstretched	1.0 × 1.0	4.4	4.3	280	280	62	64	2.3	2.3
Uniaxially stretched under the conditions of free width.	1.5 × 1'	10.8	4.3	170	490	187	134	6.7	5.0
	2.0 × 1'	13.5	4.1	100	530	217	121	7.6	5.0
	2.5 × 1'	16.9	3.8	90	570	242	120	7.1	4.4
	3.0 × 1'	22.4	3.3	86	580	257	139	7.5	4.4
	3.5 × 1'	25.5	2.7	48	610	273	158	8.2	4.4
Uniaxially stretched with the constant width.	1.5 × 1.0	10.5	4.9	190	340	186	154	6.6	4.7
	2.0 × 1.0	14.8	6.8	130	370	219	177	7.1	3.8
	2.5 × 1.0	17.6	7.2	78	380	213	179	7.0	3.9
	3.0 × 1.0	23.7	5.3	71	370	238	165	7.4	3.9
	3.5 × 1.0	26.9	5.6	61	370	239	157	6.7	4.2
Simultaneously biaxially stretched.	1.5 × 1.5	13.5	12.6	210	210	168	155	5.3	4.8
	2.0 × 2.0	15.7	15.0	150	150	200	190	5.7	5.5
	2.5 × 2.5	19.2	19.3	100	100	237	226	6.6	6.6
	3.0 × 3.0	19.5	19.7	65	68	254	257	6.6	6.8

Fig. 2. Mechanical properties (tensile strength, elongation, Young's modulus and F_5 value) of variously stretched Nylon-6 films.

○: MD and ●: TD. (a); uniaxially stretched films (free width), heat set, (b); uniaxially stretched films (constant width), heat set, (c); simultaneous biaxially stretched films, heat set.

する。すなわち、引張強さは延伸による変化がほとんどなく、他の3つの機械的性質もまた、1.5倍延伸以降ほとんど変化しない。したがって、この延伸においては、TD方向への構造変化は、前報¹⁾の複屈折測定などでも明らかにしたように(前報の図1参照)、1.5倍延伸までで起こっており、それ以後は幅固定の延伸に伴うTD方向への収縮を固定した二軸的配向によっても、機械的性質にはほとんど影響を及ぼさないと解釈される。

(3) 同時二軸延伸フィルム; N6フィルムを同率同時二軸延伸すれば、他の高分子フィルム^{4, 14, 16)}と同様に、フィルムの分子特性や熱媒の種類および延伸条件などに関係なく、容易にすべての機械的性質がバランスする。この機械的性質がフィルム面内で等方性であること(バランスしていること)は、前報¹⁾で述べた全分子配向および結晶配向がフィルム面内で特定の方向性をもたないこととよく対応している。すなわち、表2および図2(c)に示すように、延伸倍率の増加とともに、MD, TD両方向の引張強さ、ヤング率および F_5 値が漸次増加し、破

壊伸びは適度に減少する。なお、いずれの機械的性質についても、一定幅一軸延伸フィルムのMD方向の値に匹敵するような値となり、同時二軸延伸によって得られたフィルムの優秀性がN6フィルムの場合にも知られる。

3.3 動的粘弾性の温度分散

Schmiederらによれば、N6は80°K以上の温度領域において、-120°C, -55°C, +50°Cおよびm.p.にそれぞれ γ , β , α および融解の分散をもつ¹⁰⁾。 α 分散はアミド基のミクロブラウン運動であり、 β 分散は近隣アミド基と直接水素結合していない比較的運動しやすいアミド基のセグメント運動と考えられている。 γ 分散はアミド基間のメチレン鎖の長さに関係し、長い程分散は大きく、ポリエチレンの γ 分散と同温度にあることから、炭素数3~4個のメチレン鎖の鎖軸まわりの局所的回転運動に関連すると考えられている¹⁰⁾。

高柳¹⁷⁾は単結晶構造に基づいた力学的性質の検討において、200°Cに結晶分散を認め、120°Cのブロードな分散は、60°Cにおける主分散(α)が単に高温側へ移行したのではなく、熱処理効果などの検討結果からスメチカ晶に起因するとしている。Morganによれば、無配向試料では結晶化の実験から α_g の吸収強度が非晶領域の尺度になり、延伸試料では α_g の吸収温度が上昇し、吸収の形がブロードになるといわれている¹⁸⁾。

以上の研究報告をふまえて、ここでは α 分散領域内で優先的配向方向であるMD方向のみについて $\tan \delta$, E' および E'' を測定して、各種延伸フィルムの動的粘弾性の延伸による変化を検討した。ただし、同時二軸延伸フィルムはMD=TDである。

(1) 一軸延伸フィルムにおける E'' の温度特性

N6乾熱法一軸延伸フィルムの延伸に伴う E'' の温度特性曲線を、図3(a), (b)に示す。

自由幅一軸延伸フィルムは、2.0×1'倍延伸では低温側ピークがわずかに高温側へシフトし、高温側ピークがわずかに低温側へシフトするだけで、未延伸フィルムの場合とほとんど変わらないが、3.0×1'倍延伸になると、値が約2倍にまで増大する。

一方、一定幅一軸延伸フィルムは、2.0×1.0倍延伸でかなり値が増大する。低温側ピークは約10~15°C高温側へシフトし、高温側ピークは同程度低温側へシフトする。3.0×1.0倍延伸では2.0×1.0倍延伸の場合と大差ない。

これらの現象は、自由幅一軸の延伸初期にはフィルム中の非晶領域内ではセグメントに大きな拘束力が働かないが、一定幅一軸延伸では、延伸に伴いこの非晶領域における分子鎖セグメントへの拘束力が強く働くことを示唆している。

Fig. 3. Effects of stretching on dynamic loss modulus E'' as a function of temperature for unstretched and stretched Nylon-6 films (at 100Hz). (a); uniaxially stretched films (free width), (b); uniaxially stretched films (constant width), (c); simultaneous-biaxially stretched films. ●: unstretched, ○: 2.0 x stretched, ⊙: 3.0 x stretched, (for MD).

(2) 二軸延伸フィルムにおける E'' の温度特性

N6 乾熱法同時二軸延伸フィルムの延伸に伴う E'' の温度特性曲線は、前述の図 3 (c) に示すように、一軸延伸フィルムのそれとは若干異なる。すなわち、同時二軸延伸に伴い、 E'' の値が単調に増加し、低温側ピークは低延伸領域ではほとんど変わらず、高延伸になって約 10°C 高温側へシフトする。一方、高温側のピークは、一旦低温側へシフトして高延伸領域で元へもどって、ほとんどシフトしないで、曲線がかなりブロードになる。高温側ピークの温度変化を一軸延伸フィルムと比較して、図 4 に示す。したがって、この傾向は、同時二軸延伸フィルムの非晶領域内では分子鎖セグメントの拘束力が一軸延伸フィルムの場合以上に強く働いていることを示唆する。

次に、 $E''_{\max}$ に対する結晶化度および配向度との関係をそれぞれ図 5 と図 6 に示す。一軸延伸フィルムについても、二軸延伸フィルムについても、 $E''_{\max}$ ~ 結晶化度はそれぞれその傾きが異なるけれども 1 本の直線関係になる。 $E''_{\max}$ ~ 全分子配向度は、一軸延伸フィルムと低倍率の二軸延伸フィルムについては 1 本の直線関係で表わされる

Fig. 4. Temperature of $E''_{\max}$ at higher temperature vs. stretch ratio for stretched Nylon-6 films, (for MD). Uf; uniaxially stretched films (free width), Uc; uniaxially stretched films (constant width), SB; simultaneous-biaxially stretched films.

Fig. 5. Dynamic loss maximum $E''_{\max}$ vs. degree of crystallinity for stretched Nylon-6 films (for MD); Uf, Uc and SB are the same as those in Fig. 4.

Fig. 6. Dynamic loss maximum $E''_{\max}$ vs. degree of total orientation for stretched Nylon-6 films (for MD); Uf, Uc and SB are the same as those in Fig. 4.

が、高倍率の同時二軸延伸フィルムでは面内ランダム配向のためであろうか、この関係から外れる。また、自由幅一軸延伸フィルムの低倍率においてもこの直線関係から外れる。しかし、いずれにしてもこれらの直線は両者とも原点を通らない。したがって、 $E''_{\max}$ は結晶化度、全分子配向度のどちらか一方だけで関係づけられるものではなく、両者のかね合いで決まるものと解釈される。こ

れらについても上述の配向様式との関連性をも含めて、今後さらに検討したい。

芸繊維大学繊維学部内海暢生教授、清造剛助教授はじめ同研究室の諸氏に感謝します。

4. 結 語

水素結合をもつ半結晶性高分子のN6フィルムについて、乾熱法各種延伸によってもたらされた力学的性質に関して次の結果を得た。

(1) 一軸延伸フィルムの機械的性質は、自由幅法および一定幅法ともに、MD方向については延伸に伴い一般的な傾向を示した。しかし、TD方向については、両方法に相違があり、引張強さは前者がわずかに減少するのに対して、後者はほとんど変わらず、伸びもまた、前者が低延伸倍率からかなり増大するのに対して、後者はヤング率や F_0 値と同様に、1.5倍延伸までに若干増加して、それ以後はほとんど変わらない傾向を示した。

(2) 一方、同時二軸延伸フィルムの機械的性質は、他の高分子フィルムと同様に、MD、TD両方向の値が等しく、かつ、延伸に伴い引張強さ、ヤング率および F_0 値が漸増し、伸びが適当に減少した。これらは、一定幅MD一軸延伸フィルムのMD方向の値に匹敵する。

(3) 動的粘弾性挙動(MD方向)の結果からは、自由幅一軸延伸フィルムの非晶領域の分子鎖セグメントの拘束は、延伸初期にはほとんどおきないが、延伸に伴い強くなり、一定幅一軸延伸フィルムでのそれは、全延伸領域にわたって、強く働き、さらに同時二軸延伸フィルムでは、より一層強くなっていることがわかった。

また、いずれの延伸フィルムについても、 E'_{max} は結晶化度と全分子配向度との両者の兼ね合いによって決まると解釈された。

付 記：本研究を行なうに当たり、種々ご協力、ご討論くださった京都大学工学部河合弘迪教授ならびに京都工

文 献

- 1) 松本喜代一、黒木俊之、今村力造；織学誌，**30**，T-494 (1974)
- 2) 松本喜代一、佐藤浩三、石井浩一、今村力造；同誌，**28**，537 (1970)
- 3) C. J. Heffelfinger, P. G. Schmidt ; *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 2661 (1965)
- 4) 松本喜代一、宇都宮成夫、今村力造；織学誌，**26**，303 (1970)
- 5) C. Ruscher et al ; *Faserforsch. und Textiltechnik.*, **12**, 214 (1961)
- 6) 鶴田基弘；ナイロン6繊維に関する研究，京都大学学位論文 (1958)，その他
- 7) 坂奥喜一郎、浅生貞夫；織機学誌，**12**，783 (1959)
- 8) 金丸 鏡、植松市太郎、福田耕一；高化，**7**，1 (1950)
- 9) 古下昭夫；織機学誌，**16**，209 (1963)
- 10) 鶴田基弘、古下昭夫、岩崎立夫；日化会第10年会講演要旨集，(東京)，(1957)
- 11) H. W. Starkweather. Jr. ; *J. Polymer Sci.*, **21**, 189 (1956)
- 12) H. W. Starkweather. Jr. ; *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B3**(4), 727 (1969)
- 13) 松本喜代一、坂越利紀、今村力造；織学誌，**26**，272 (1970)
- 14) 松本喜代一、泉 由美子、今村力造；同誌，**28**，179 (1972)
- 15) K. Schmieder et al ; *Kolloid-Z.*, **134**，149 (1953)
- 16) T. Kawaguchi ; *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**，56 (1959)
- 17) 高柳素夫；高分子，**14**，314 (1965)
- 18) H. M. Morgan ; *Text. Res. J.*, **32**，866 (1962)