〔付記〕 本報の一部は第22回高分子学会年次大会
(1973年5月, 京都) で発表した。

文 献

- 1) たとえば山崎, 礪波: 織学誌, **30**, T485 (1974)
- 2) たとえばA. Miyagi, B. Wunderlich: *J. Polymer Sci., Polymer phys. ed.*, **10**, 2073, 2085 (1972)
- 3) 大矢, 山本, 齊藤, 木下: 織学誌, 投稿中
- 4) 関根, 山本, 齊藤, 木下: 織学誌, 投稿中
- 5) 栗田: 高化, **26**, 511 (1969)
- 6) G. Farrow, D. A. S. Ravens, I. M. Ward: *Polymer*, **3**, 17 (1962)
- 7) J. H. Dumbleton, B. B. Bowles: *J. Polymer Sci.*, A-2, **4**, 951 (1966)
- 8) J. H. Dumbleton: *J. Polymer Sci.*, A-2, **7**, 667 (1969)
- 9) J. H. Dumbleton: *Polymer*, **10**, 539 (1969)
- 10) 栗山, 富坂, 白樫: 高化, **21**, 584 (1964)
- 11) 金綱, 前田: 工化, **69**, 1784 (1966)
- 12) 油林, 折戸, 山田: 工化, **69**, 1798 (1966)
- 13) 池田, 三石: 高化, **24**, 378 (1967), 池田: 高化, **25**, 87 (1968)
- 14) R. C. Roberts: *Polymer*, **10**, 113, 117 (1969)
- 15) G. E. Sweet, J. P. Bell: *J. Polymer Sci.*, A-2, **10**, 1273 (1972)

(昭和49年8月29日受理)

ナイロン6湿熱法二軸延伸フィルムの 機械的性質と分子配向挙動*

京都工芸繊維大学繊維学部
京都大学農学部

松本喜代一・黒木俊之
今村力造**

MECHANICAL PROPERTIES AND MOLECULAR ORIENTATION BEHAVIOR OF THE BIAXIALLY STRETCHED NYLON-6 FILMS PREPARED BY WET-PROCESS*

By Kiyochi Matsumoto, Toshiyuki Kuroki and Rikizō Imamura**

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

This paper reports on the mechanical properties and behavior of molecular orientation of the Nylon-6 films by means of the uniaxial and biaxial stretching by wet-process in a hot-water bath.

Unoriented low crystalline Nylon-6 film T-die extruded with a thickness of ca. 200 μ was stretched at constant rate of 400%/min in a recirculating hot water at 70 °C by various methods using a filmstretcher; i.e. uniaxial stretching under free width and/or constant width, and simultaneous biaxial stretching. The molecular orientation was studied by both measurements of birefringence for a tilted specimen and x-ray diffraction. The mechanical properties of the stretched films such as tensile strength, elongation at break, Young's modulus and F_s value were measured at 20 °C under 65% R.H. using an Autograph tensile tester. The dynamic viscoelasticity, i.e. the temperature dependencies of dynamic loss modulus E'' were measured at 100 Hz using a Viscoelastic Junior Spectrometer.

The following results were obtained;

- (1) The characteristics of stretched films prepared by wet-process were noted that lower Young's modulus,

*この報文を「フィルムの二軸延伸に関する研究(第17報), Studies on the Biaxial Stretching of Films. (part 17)」とする。

**現在の所属: 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)

lower F_5 value and higher degree of crystallinity as compared with that of stretched films prepared by dry-process. These properties are due to difference of the behavior of molecular orientation and the size of crystallite in the both stretched films.

(2) Irrespective of stretch ratio the anisotropy of mechanical properties for the films uniaxially stretched under free width is greater than that of the stretched under constant width at the same stretch ratio of machine direction. Particularly, the Young's modulus of latter films are nearly equal in both the machine and the transverse directions.

(3) For the simultaneous-biaxially stretched films prepared by wet-process, the mechanical and dynamic viscoelastic properties are isotropic within the plane as seen for the films prepared by dry-process, during all stretch ratio. However the tensile strength and elongation of these films were found to be similar to general tendency of the change, on the contrary, the Young's modulus and F_5 value is not varied with the stretching by wet-process.

(Received August 29, 1974)

1. 緒 言

前報^{1,2)}で述べたように、ナイロン6 (以下N6と略) フィルムは、一軸延伸よりもさらに二軸延伸すれば、ポリアミド系フィルム特有の分子鎖間の水素結合の影響によって、構造的にも物性的にも他の高分子フィルムとは異なった特異な変化を生じる。本報では、前報^{1,2)}の乾熱法延伸に対して、水の存在下での湿熱法による各種延伸によってもたらされるN6フィルムの構造と物性の変化について検討する。

N6は、常温、65% RHにおいては4.4%の水分率をもち、23℃水中では10.7%の飽和吸水率をもっている³⁾。N6の変形機構における水の影響⁴⁾、ロール延伸したナイロン66フィルムの異方性膨潤や引張弾性率に対する水の影響⁵⁾およびN6の力学的性質への水溶性物質の影響⁶⁾などの最近の研究にみられるように、ポリアミドに対する水の影響は、この方面の研究の最近の一つの問題点であるように思われる。古く、Holmes, Bunnら⁷⁾は、ポリアミド繊維においてもセルロース繊維における挙動と同様に、多分、水が水素結合をゆるめて可塑剤として作用し、そのため結晶構造の再配列を可能にしており、水の浸透と可塑作用が微結晶の面間隔を変化させていないため、主として無定形領域に限定されるようであると考えている。さらに α 、 γ 2つの結晶型の変換のみが可能なのは、水分子が微結晶内に入り込み、水素結合されたシートが互に滑り合うのに潤滑剤の働きをし、冷却、乾燥時にはそれが取り除かれるからであろうと推論している。Boukalら¹⁾は、乾燥および湿潤状態の塊状N6の変形に伴う分子鎖軸に直角方向の格子間隔と結晶配向をX線法で解析して、水の可塑剤的作用によって、両方の状態下での変形機構が大きく相違することを推論している。永利ら⁸⁾は、吸着水分などの依存性から結晶内での微量の水の存在によって、結晶の変形様式が変わるとい

う解釈をしている。一方、Starkweatherら⁹⁾によれば、N6が水の影響を直接受けるのは非晶領域であり、また、同じ水であっても表面付着水と分子内飽和吸着水とでは、非常に異なった状態でN6に存在しているゆえに、それらの影響もまた異なってくると考えられている。本研究の温水中での湿熱法延伸は、延伸時間が短時間であっても、比較的高温であるため、分子内飽和吸着水の存在下の延伸に対応すると考えられる。

2. 実験 法

2.1 試 料

前報^{1,2)}と同じもの。

2.2 延伸装置と延伸方式

既報¹⁰⁾で用いたのと同じ熱媒循環式湿熱法フィルム二軸延伸装置を使用し、熱媒には温水を用いた。延伸方式は、自由幅一軸、一定幅一軸および同時二軸の各延伸であって、それぞれ延伸倍率を最高延伸倍率付近まで数種変えて延伸した。なお、2段逐次二軸延伸は、他と同じ延伸条件では困難であったので行なわなかった。

2.3 延伸条件

次章で述べる予備的研究の結果に基づいて、本実験では、予熱しないで (ただし、厳密には試料装着時のフィルムと水面との間に溜った空気除去に要する時間、数sec)、延伸温度70℃、延伸速度400%/min、後熟処理をしないで、固定状態のまま延伸浴から引き上げ、室温付近まで強制空冷し、付着水分を除去、風乾してのち、延伸装置から取りはずし、さらに乾燥後、デシケータ中に保存するのを標準操作とした。

2.4 測定法

延伸倍率、厚さ、密度、機械的性質、赤外吸収スペクトル、複屈折およびX線回折など、すべての測定法は、前報^{1,2)}のとおりである。

3. 実験結果と考察

3.1 延伸条件の設定

前報¹⁾でも述べたように、延伸条件の相違によって延伸フィルムの性質が変わるので、実際の生産工程においてはもちろん、構造や物性に関する研究過程においても最適延伸条件の設定は重要である。ここでは温水中での延伸に際しての延伸温度、予熱条件などを検討した。

一定幅一軸延伸および同時二軸延伸の各延伸温度での最高延伸倍率は、約50～60℃でそれぞれ約2.5×1.0および2.5×2.5であり、約70～80℃ではそれぞれ約3.0×1.0および3.0×3.0であった。これらの2.5×1.0および2.5×2.5倍の各延伸フィルムの機械的性質を測定したところ、この範囲内ではほとんど差が認められなかった。予熱条件については、延伸温度50℃および70℃について予熱時間0minと10minの効果を同時二軸延伸フィルム(2.5×2.5)の機械的性質を基準に測定したが、予熱時間による差も認められなかった。なお、延伸速度に関しては、乾熱法延伸と比較するため400%/minとした。また、後熱処理は延伸フィルム内に浸入した水を保持させるため行なわなかった。このようにして、延伸条件を上述のように設定した。

3.2 湿熱法延伸に伴うフィルムの機械的性質の変化

代表的な3種の延伸方式による延伸に伴うフィルムの機械的性質の変化は、表1、図1に示すとおりである。

自由幅一軸延伸フィルムについては、強伸度に著しいMD, TD両方向への異方性がみられるが、ヤング率にはその異方性が比較的小さい。しかし、一定幅一軸延伸フィルムについては、MD, TD両方向の機械的性質の異方性は、強伸度では自由幅一軸延伸フィルムの場合よりも若干少なくなり、ヤング率では両方向の値がほとんど等しくなる。これは一定幅一軸延伸による分子鎖の一面一軸配向に起因して、MD方向に優先的に配向した分子鎖に対して、TD方向に配列した水素結合が同等のヤング率をもっていると解釈される。

同時二軸延伸フィルムの全延伸領域における面内等方性の機械的性質が、他の高分子フィルムと同様に、面内

Table 1 Mechanical properties of stretched Nylon-6 films.
Material; Nylon-6 films prepared by T-die process.
Medium of stretching; hot water at 70 °C, (no heat set).

Methods of stretching	Stretch ratio	Tensile strength (kg/mm ²)		Elongation at break (%)		Young's modulus (kg/mm ²)		F _s value (kg/mm ²)	
	(MD×TD)	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 with free width.	1.5×1	17.5	5.8	130	480	145	97	3.8	2.4
	2.0×1	22.0	5.8	100	570	175	126	4.9	3.0
	2.5×1	24.8	5.9	80	630	205	152	6.1	3.7
Uniaxially stretched with constant width.	1.5×1.0	16.5	8.4	180	330	94	96	2.7	2.7
	2.0×1.0	17.6	8.5	150	370	116	145	4.0	4.0
	2.5×1.0	18.5	8.5	130	380	180	197	5.0	5.0
Simultaneously biaxially stretched.	1.5×1.5	12.6	11.5	210	210	59	60	2.5	2.4
	2.0×2.0	14.8	13.8	170	170	78	73	2.1	2.2
	2.5×2.5	15.0	15.0	120	130	84	85	2.4	2.4
	3.0×3.0	17.5	17.4	90	100	95	94	2.9	2.8

Fig. 1 Mechanical properties (tensile strength, elongation at break, Young's modulus and F_s value), of variously stretched Nylon-6 films. Circles, MD; point, TD. (a); uniaxially stretched films (free width), (b); uniaxially stretched films (constant width), (c); simultaneous-biaxially stretched films.

ランダムな分子鎖の配向に起因していることは、N6乾熱法延伸フィルムについて述べたとおりである。しかし、乾熱法延伸フィルムと比べて、延伸に伴うヤング率および F_s 値がほとんど増加しないのは、この湿熱法延伸フィルムの大きな特徴である。

3.3 湿熱法延伸に伴う分子配向挙動

各延伸方式の延伸方向を含む直交の3方向からの複屈折の測定値を図2に示し、これから求めたこの直交3軸に対する分子鎖の配向の方向余弦の二乗平均値、 $\overline{\cos^2 \phi_i}$ を図3に示す。これらのデータを表2にまとめる。これらの変化は、乾熱法延伸の場合とは若干相違しており、乾熱法延伸と比べてみると、自由幅一軸延伸フィルムでは低延伸倍率でMD方向への配向がかなり進み、一定幅一軸延伸フィルムでは二軸的配向が若干少ないが配向性はよい。同時二軸延伸フィルムでは1.5倍以上の延伸で $\overline{\cos^2 \phi_i}$ の値がほとんど変わらず、飽和値に達する。

一般に延伸によって分子鎖を高度に配向させるためには、分子鎖のすべりを抑えて分子鎖間の摩擦力をある程度大きくしなければならない。したがって、乾熱法延伸ではガラス転移温度よりかなり高温で、かつ、加熱結晶化がほとんど起こらないような温度範囲で延伸を行なうのが配向度の向上に有効である。しかし、加熱結晶化を起こさない範囲内のより高温での延伸では、分子鎖のすべりを起こしてみかけ上の延伸がなされても分子配向度は低い。湿熱法延伸においては、その湿熱媒体、ここでは水が分子内飽和吸着水として多量に存在する比較的高温での延伸ゆえに、水の存在は分子鎖がすべりを起こして分子配向度の向上を困難にし、ちょうど乾熱法での高温延伸と類似した結果となると考えられる。しかし、わずかな水の存在は、ある延伸条件(例えば冷延伸)によっては水が適正な可塑剤として働いて分子配向度をかなり向上させる場合もある。

表3に示す乾湿両法の延伸フィルムの全分子配向度の比較でわかるように、自由幅一軸延伸や一定幅一軸延伸においては、水中での湿熱法延伸では乾熱法延伸に比べて延伸フィルムの延伸方向への分子配向度が高いゆえに、延伸に際して水が可塑的に作用しているとは考えられにくい。これに対して、同時二軸延伸においては湿熱法延伸フィルムのほうが分子配向度が若干低い。

これは、N6フィルムの湿熱法延伸における一軸延伸と二軸延伸とで

Fig. 2 Birefringence of stretched Nylon-6 films. (a), (b) and (c) are the same as those in Fig. 1.

Fig. 3 $\overline{\cos^2 \phi_i}$ of total molecular orientation of stretched Nylon-6 films. ThD, TD and MD; thickness, transverse and machine directions. A ~ D; uniaxially stretched films (free width), A, E ~ G; uniaxially stretched films (constant width), A, H ~ J; simultaneous-biaxially stretched films.

Table 2 Total birefringence and $\overline{\cos^2 \phi_i}$ of total molecular orientation by birefringence measurements of the Nylon-6 films, prepared by wet-process.

Methods of stretching	Stretch ratio (MD × TD)	Birefringence, × 10 ³			$\overline{\cos^2 \phi_i}$		
		d_x	d_y	d_z	$\overline{\cos^2 \phi_x}$	$\overline{\cos^2 \phi_y}$	$\overline{\cos^2 \phi_z}$
Unstretched	1.0 × 1.0	0.39	-0.26	0.65	0.337	0.329	0.334
Uniaxially stretched with free width.	1.5 × 1'	34.2	34.3	-0.097	0.176	0.178	0.646
	2.0 × 1'	42.5	43.4	-0.87	0.131	0.143	0.726
	2.5 × 1'	49.8	51.2	-1.42	0.093	0.113	0.795
Uniaxially stretched with constant width.	1.5 × 1.0	14.7	29.4	-14.8	0.131	0.334	0.535
	2.0 × 1.0	23.5	42.0	-18.5	0.057	0.311	0.632
	2.5 × 1.0	32.1	52.1	-20.0	0.004	0.278	0.718
Simultaneously biaxially	1.5 × 1.5	2.28	25.6	-23.3	0.110	0.429	0.460
	2.0 × 2.0	1.39	25.6	-24.2	0.106	0.438	0.457
	2.5 × 2.5	-0.53	24.0	-24.5	0.112	0.448	0.440

Table 3 Comparative molecular orientation coefficients between wet-process stretching and dry-process stretching on Nylon-6 stretched films.

Stretching (MD×TD)	Wet - process			Dry - process		
	f_x	f_y	f_z	f_x	f_y	f_z
Uniax. (free width) 2.5×1'	-0.361	-0.331	0.692	-0.277	-0.290	0.568
Uniax. (const. width) 2.5×1.0	-0.494	0.083	0.577	-0.493	-0.056	0.549
Simul. biax. 2.5×2.5	-0.332	0.171	0.161	-0.397	0.183	0.214

は、乾熱法の場合¹⁾と同様に延伸機構が相違しているためであろう。特に、複雑な二軸延伸機構を考えると、その際の分子鎖の解きはぐれと結晶の回転の同時的発現など¹⁾における媒体としての水の可塑的な働きがやや潤滑剂的であるためと考えられる。また、最適延伸条件で比較検討している本シリーズの実験範囲内において、一軸延伸に関しては、この湿熱法の延伸条件の設定が乾熱法延伸条件のそれ¹⁾よりも分子配向度の向上のためには適正であったと考えられる。

3.4 湿熱法延伸に伴う結晶配向挙動

図4にN6水浴湿熱法延伸フィルムの代表的なX線回折写真を示す。また、これより求めた結晶(200)、(002)および(020)各面の配向挙動を図5に図示する。

いずれの延伸フィルムも乾熱法延伸の場合と同じ配向様式である¹⁾。すなわち、自由幅一軸延伸フィルムにお

いては一軸配向(Uniaxial orientation)であり、一定幅一軸延伸フィルムでは幅固定に起因して、end viewにも配向が現われ、いわゆる選択的一面一軸配向(Selective uniplanar-axial orientation)をなす。この場合、微結晶のb軸が延伸軸に平行で、かつ、微結晶の(002)面がフィルム面に平行している。同時二軸延伸フィルムでは微結晶の(002)面がフィルム面に平行に配向した一面配向(Uniplanar orientation)を示唆する。

しかし、いずれの延伸フィルムも結晶の配向度は乾熱法延伸の場合よりもわずかに高い。

3.5 湿熱法延伸に伴う配向結晶化

水浴中での湿熱法延伸フィルムの延伸に伴う密度法より求めた結晶化度の変化は、図6に示すように、乾熱法延伸フィルムよりも全般的に高い傾向にある。前述のヤング率や F_0 値が乾熱法延伸フィルムよりもはるかに低い

Fig. 4 Tridirectional wide-angle x-ray diffraction patterns of typical stretched Nylon-6 films.

Uf; uniaxially stretched film (free width), Uc; uniaxially stretched film (constant width), and SB; simultaneous-biaxially stretched film.

Fig. 5 Degrees of crystal orientation for thru, end and edge views in the stretched films, (by x-ray photo method). (a); uniaxially stretched films with free width, (b); uniaxially stretched films with constant width, and (c); simultaneous-biaxially stretched films. Δ ; (020) plane, $\odot$; (200) plane, $\bullet$; (002) plane.

にもかかわらず、このように結晶化度が高い特異な現象を呈することは、ヤング率～結晶化度の関係の一般的な観念に離反しており、興味をもたれる。このような現象は、明らかに延伸時における水の存在がN6フィルムに複雑に働いていることを示唆する。これについては、結晶の状態と分子鎖の緊張性の方面から探究し、さらに動的粘弾性挙動の方面からも検討し後述する。

結晶状態の一つである微結晶の大きさについて、各種延伸に伴うその変化を、乾熱法延伸フィルムについてと同様に、X線回折における赤道干渉強度曲線の(200)面の干渉強度の半価幅から推定した。図7に示すように、乾熱法延伸フィルムとは異なり、3種の延伸フィルムともに延伸に伴い半価幅は減少し、したがって微結晶は生長ないし完全化する傾向を示唆する。それゆえに、特に湿熱法同時二軸延伸フィルムが乾熱法延伸フィルム¹⁾に比べて、結晶化度が高いにもかかわらずヤング率や F_0 値が低いのは、湿熱法延伸に伴う配向結晶化の際に結晶が生長し大きくなるが、延伸後の結晶化度が乾熱法延伸フィルムのそれとほとんど変わらないゆえに湿熱延伸フィ

Fig. 6 Crystallinity of stretched Nylon-6 films from the density method. (a); uniaxially stretched with free width, (b); uniaxially stretched with constant width, and (c); simultaneous-biaxially stretched, by wet-process.

Fig. 7 Changes of (200) plane half-value width vs. stretch ratio for variously stretched Nylon-6 films. $\square$; uniaxially stretched with free width, $\bullet$; uniaxially stretched with constant width, $\circ$; simultaneous-biaxially stretched, by wet-process.

ルムでは分子鎖の網目結接点として働く微結晶の数がそれだけ少ないことになり、言い換えると比較的大きな微結晶が数少なく存在して、したがって各微結晶間の間隔が乾熱法延伸フィルムの場合よりも広がって、分子鎖全体の拘束や緊張が低下するためであると解釈される。

3.6 湿熱法延伸に伴う動的粘弾性の変化

ここでは、延伸フィルムの動的粘弾性挙動への延伸時の水の影響を、主として分子鎖の配列状態と温度特性の方面から検討する。

各延伸方式と延伸倍率に関するMD方向についての E'' の温度依存性曲線を図8に示す。各延伸フィルムはそれぞれ特徴的な変化を示すが、特に同時二軸延伸フィルムは最も高い転移温度を示し、これからこのフィルムでは非晶領域の分子鎖はかなり拘束されていることが推測し得る。これをさらに検討するために、 E''_{max} の温度を延伸倍率に対してプロットすると、図9のようになる。前報¹⁾の乾熱法延伸の場合と類似の変化を示すが、その温度は全般的に湿熱法延伸のほうが若干高い。このことより、延伸フィルム内の非晶領域の分子鎖は乾熱法延伸フィルムよりも湿熱法延伸フィルムのほうがより多く拘束を受けていると推定され、上述の配向結晶化の際の挙動の説

Fig. 8 Effects of stretching on dynamic loss modulus E'' as a function of temperature for unstretched and stretched Nylon-6 films, by wet-process, (at 100Hz). (a); uniaxially stretched films (free width), (b); uniaxially stretched films (constant width), and (c); simultaneous-biaxially stretched. $\bullet$; unstretched, $\circ$; 1.5 $\times$ stretched, $\odot$; 2.5 $\times$ stretched, (for MD).

Fig. 9 Temperature of $E''_{\max}$ at higher temperature vs. stretch ratio for stretched Nylon-6 films, (for MD). Uf, Uc and SB are the same as those in Fig. 4.

明に、もう一つの示唆を付け加えることになる。

さらに、湿熱法延伸においては、延伸に伴い分子配向度が増加しているにもかかわらず、 $E''_{\max}$ の温度が低温側へ移行するのは、延伸によって緩和できなかった分子鎖のからみ合いなどによる結接点为非晶領域にはほとんど残っていないために、分子鎖セグメントの熱運動を活性化するためには、未延伸の場合よりも低い温度でエネルギー吸収が起こることを示唆している。なお、自由幅および一定幅の一軸延伸フィルムでは、延伸に伴いつなぎ分子の非晶鎖セグメントがかなり拘束されているはずであるにもかかわらず、微結晶間の距離、すなわちつなぎ分子が長く、非晶鎖の乱れが生じやすく、また乱れがあるまままで集合しているために、より低温度でセグメントが熱運動しやすいと考えられる。これに対して、同時二軸延伸フィルムの場合には、延伸に伴い、一軸延伸の場合よりも多数の結晶核が発生して比較的小さな微結晶が多く存在して、微結晶間の距離、すなわちつなぎ分子が比較的短く、乱れにくいために、非晶領域の分子鎖の運動の拘束は、高延伸になってほとんど変わらないと考えられる。なお、詳細については、さらに多成分系の緩和機構を考慮して検討しなければならないであろう。

なおまた、 $E''_{\max}$ に対して結晶化度と全分子配向度をプロットし、それぞれ図 10, 11 に示す。 $E''_{\max}$ は乾熱法延伸の場合ほどの分子配向度の依存性が少なく、結晶化度依存性のほうが大きい。なお、二軸延伸フィルムでは若干異なった傾向を示すが、一軸延伸フィルムでは、無配向ポリエチレンについての高柳の報告¹¹⁾のように、 $E''_{\max}$ ~ 結晶化度曲線の外挿値がおおよそ零となり、この $E''_{\max}$ がほぼ結晶化度の尺度となっていることは、単に現象的ではあるが、N6 の湿熱法延伸フィルムではこの吸収が近似的に無配向試料の結晶領域と同様な関係で関与しているように思われる。またこれは、乾熱法と湿熱法の両延伸フィルム内での非晶領域の分子鎖への結晶の寄与の相違

Fig. 10 Dynamic loss maximum $E''_{\max}$ vs. degree of crystallinity for stretched Nylon-6 films, by wet-process, (for MD). Uf, Uc and SB are the same as those in Fig. 4.

Typical line for Uf & Uc ———; stretching by wet-process, ———; stretching by dry-process, typical line for SB ———; stretching by wet-process, ———; stretching by dry-process.

Fig. 11 Dynamic loss maximum $E''_{\max}$ vs. degree of total orientation for stretched Nylon-6 films, by wet-process, (for MD). Uf, Uc and SB are the same as those in Fig. 4.

Typical line ———; stretching by wet-process, typical line ———; stretching by dry-process.

を示唆している。このことは、微結晶の大きさについての前述の解釈を補足している。

4. 結 語

本報では、N6 フィルムの延伸において最も興味ある水の影響を、温水浴中での湿熱法延伸によってもたらされる構造と物性の変化によって検討し、次のような結論を得た。

(1) 湿熱法延伸フィルムは、図 12 にみられるように、全般的にヤング率や F_s 値が乾熱法延伸フィルムよりもはるかに低いにもかかわらず、結晶化度が高いような特異な現象を呈する。これを結晶状態、分子鎖の緊張性および動的粘弾性挙動の方面から探究して、この現象は、延伸に伴う配向結晶化の際に微結晶が生長して大きくなるが、延伸後の結晶化度がそれほど変わらないゆえに、分

Fig. 12 Comparative mechanical properties between wet-process stretching and dry-process stretching on simultaneous-biaxially stretched Nylon-6 films, for machine direction. ●; wet-process, ○; dry-process.

子鎖の網目として働く微結晶の数が少なくなり、そのために各微結晶間の間隔が広がって、分子鎖全体の拘束や緊張の度合が低下するためであると解釈される。

(2) 湿熱法自由幅一軸延伸フィルムについては、強伸度の著しい異方性に比べて、ヤング率の異方性が比較的少ない。このフィルムの全分子配向は乾熱法延伸フィルムよりも劣り、結晶配向はわずかに優る。

(3) 湿熱法一定幅一軸延伸フィルムについては、強伸度の異方性が自由幅一軸延伸フィルムよりも若干少なくなり、ヤング率の異方性はほとんどなくなる。このフィルムの全分子配向は乾熱法の場合よりも二軸配向性が若

干低くなるが、結晶配向度はわずかに高くなる。

(4) 湿熱法同時二軸延伸フィルムについては、機械的性質や動的粘弾性がフィルム面内等方性であり、このことは乾熱法延伸フィルムと同様である。延伸に伴い引張強さが増大し、破壊伸びが減少する一般的傾向に反して、ヤング率と F_5 値がほとんど増加しない。これは N6 湿熱法同時二軸延伸フィルムの一つの特徴である。乾熱法の場合と比較して、このフィルムの全分子配向度は劣り、結晶配向度はわずかに優る。

〔付記〕 本研究を行なうに当たり、種々ご協力、ご議論くださった京都大学工学部河合弘迪教授、京都工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。

文 献

- 1) 松本喜代一, 黒木俊之, 今村力造; 織学誌, **30**, T494 (1974)
- 2) 松本喜代一, 大角 徹, 黒木俊之, 今村力造; 同誌, **30**, T505 (1974)
- 3) 鈴木三男; 高分子, **20**, 664 (1971)
- 4) I. Boukal; *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 1483 (1967)
- 5) H. W. Starkweather Jr.; *J. Macromol. Sci. -phys.*, **B3** (4), 727 (1969)
- 6) C. Garbuglio, G. Ajroldi, T. Casiraghi & G. Vittadixi; *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 2487 (1971)
- 7) D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith; *J. Polymer Sci.*, **17**, 159 (1955)
- 8) 永利文男, 荒川民雄; 第 17 回高分子討論会予稿集, **2**, 803 (1968). F. Nagatoshi, T. Arakawa; *Polymer J.*, **1**, 685 (1970)
- 9) H. W. Starkweather Jr., et al.; *J. Polymer Sci.*, **21**, 189 (1956)
- 10) 今村力造, 松本喜代一, 貴村 旦; 織学誌, **24**, 277 (1968)
- 11) 高柳素夫; 材料試験, **11**, 320 (1962) など