報 文

一般報文

(昭和 59 年 9 月 25 日受理)

ナイロン66の高速紡糸 — 繊維の微細構造と力学的特性 —

東京工業大学工学部 清水二郎 ・ 奥居徳昌 ・ 玉置茂紀*
今井義隆**・ 高久 明

HIGH SPEED MELT SPINNING OF NYLON 66 — FINE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF FIBERS —

By Jiro Shimizu, Norimasa Okui, Shigeki Tamaki,
Yoshitaka Imai** and Akira Takaku*

(Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguroku, Tokyo, Japan)

Nylon 66 fibers have been produced by high speed melt spinning method in the range of take-up velocity 500 to 8,000 m/min. Physical properties of as-spun nylon 66 fibers strongly depend on the passage of time after spinning, as shown in the case of nylon 6. Fibers spun in the range of 500–3000 m/min exhibit spontaneous elongation with the passage of time and those spun above 4,000 m/min contract immediately after removal from the take-up bobbin. Fibers elongate during the time conditioning in the atmosphere, 25°C and RH=50%, for 24 hours and crystallization of the fibers can be easily induced by water, which can penetrate the fiber surface. Maximum elongation of the conditioned fibers is found at a take-up speed of ca. 2,000 m/min and contraction starts at 4,000 m/min.

Birefringence of the conditioned fibers largely increases with take-up speed up to 2,000 m/min but small changes in birefringence are found from this take-up speed onwards. On the other hand, an increase density of the fibers starts at the take-up speed of 3,000 m/min. At spinning speeds above 4,000 m/min, the fibers show a definitive x-ray crystalline diffraction pattern and are constructed with well developed fiber structure based on high crystalline orientation, high crystalline perfection and large crystallite sizes. In such fiber structure, amorphous chains are stretched and frozen between the lamellar crystals. The stretched molecules, taut tie molecules, cause a superheating behavior on DSC thermogram and strongly affect mechanical properties.

Fibers spun at speeds below 3,000 m/min exhibit spontaneous increase in tenacity and Young's modulus but they show levelling-off in the range of 3,000–5,000 m/min and then increase again from these spinning speeds onwards. On annealing, Young's modulus of the fibers spun at take-up

現住所:

* 豊田自動車(株)愛知県豊田市

** 三菱レイヨン(株)広島県大竹市

Present Address:

* Toyota Motors Co., Toyota-shi, Aichi.

** Mitsubishi Rayon Co., Ohtake-shi, Hiroshima.

speeds above 4,000–5,000 m/min decrease. This is caused by relaxation of the constrained molecules. On the other hand, an increase in Young's modulus is observed when fibers spun at speeds below 4,000–5,000 m/min are annealed. This is attributed to the effect of increasing crystallinity which compensates that of relaxation of the oriented molecules.

(Received September 25, 1984)

1. 結 言

ナイロン6の熔融紡糸に関する研究は数多くなされており¹⁻⁹⁾、比較的低い紡糸速度で得た繊維は紡糸直後では非晶質であるが、室温空气中に放置しておくとき吸湿によって結晶化が誘起される。紡糸速度約3,000 m/min以上では紡糸過程中で結晶化が起り、さらに γ 型結晶が生成してくる^{10,11)}。これに対し、ナイロン66の熔融紡糸に関する報告は比較的少ない^{9,12,13)}。ナイロン66においてもナイロン6と同様の紡糸後の複雑な経時変化を示す。Chappelらは¹²⁾X線解析により紡糸過程中的の結晶化を観察しており、Danfordらは¹³⁾紡糸道での複屈折の値はナイロン6の値より大きく、さらに紡糸後のコンディショニングによる複屈折の増加があまり大きくないのは、ナイロン6よりも結晶化速度が速いためであるとしている。

本研究では、ナイロン66を紡糸速度8,000 m/minまで高速紡糸を行い、紡糸直後からの繊維の経時変化および紡糸後室温空气中でコンディショニングした繊維の構造、物性を調べ、それらの紡糸速度依存性からナイロン66の高速紡糸過程における繊維構造発現および繊維の高次構造について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

本研究で用いたナイロン66(旭化成)は分子量約30,000である。チップは紡糸前に1週間減圧乾燥した。紡糸条件は紡糸温度295℃、ノズルは孔径0.5 mmの4ホールで、1ホール当りの吐出量は4.54 g/minである。紡糸過程中的の冷却風の温度は-10℃で、速度は40 cm/secの直交流である。紡糸速度は500 m/minから8,000 m/minの範囲で行った。測定に用いた試料は特にことわりのない限り上記の紡糸条件で紡糸した各々の繊維を室温空气中(湿度約50%)で1ヶ月間放置したもので、これらの試料をコンディショニング繊維とした。またこれらコンディショニング繊維を自由長で乾熱処理(220℃, N₂ガス中)した。

2.2 複屈折

偏光顕微鏡により、白色光にフィルタをかけ、Na-D線(波長589 mμ)に相当する単色化した光源下で、ベレ

ックコンペンセータを使用して複屈折を測定した。

2.3 密度および結晶化度

n -ヘプタン-四塩化炭素系密度勾配管により、25±0.5℃で測定した。ナイロン66の結晶密度(α 型)1.24 g/cm³、非晶密度1.09 g/cm³¹⁴⁾として結晶化度を算出した。

2.4 X線回折像および結晶、非晶配向度

理学電機製X線回折装置を用い、CuK α 線下Niフィルタを使用し、広角および小角X線写真を撮影した。撮影条件は35 kV, 50 mAで、広角写真は1時間、小角写真は20時間露光した。また広角X線回折強度はゴニオメータで測定し、長周期は小角写真のフォトデンストメータから計算した。

結晶配向度(f_c)を求める際、広角X線回折において十分な反射強度をもつものは(100)面と(010/110)面であり、またナイロン66の結晶格子は三斜晶系をとるため、Danford¹³⁾らがWilchinsky¹⁵⁾の方法を用いて計算したのと同じ方法を採用して f_c を決定した。

非晶配向度 f_a はこの f_c と、密度より計算した体積分率結晶化度 X_D 、実測複屈折 Δn を用いて(1)式より求めた。

$$\Delta n = \Delta n_c^* f_c X_c + \Delta n_a^* f_a (1 - X_c) \quad (1)$$

ここで、 Δn_c^* 、 Δn_a^* は結晶、非晶の固有複屈折率で、値としてそれぞれ0.096、0.077^{13,16)}を用いた。

2.5 結晶サイズおよび結晶完全度指数

(100)面、(010/110)面および(1314)面(面法線と繊維軸とのなす角2°)の強度分布の半価幅よりScherrer¹⁷⁾の式を用いて微結晶サイズを求めた。Stattonら¹⁸⁾により導出された理想結晶に対する結晶の完全性を表す指数(CPI)(Crystal Perfection Index)を(2)式より求めた。

$$CPI = \frac{(d_{100}/d_{010/110}) - 1}{0.189} \times 100 \quad (2)$$

ここで d は各面の面間隙であり、0.189はBunnら¹⁹⁾によって与えられた理想結晶の値である。

2.6 DSC融解曲線

Perkin-Elmer社製DSC II型を用いてN₂ガス気流中で昇温速度5, 10, 20℃/minで測定した。

2.7 繊維の収縮率

紡糸直後からの繊維の経時変化として、室温空气中湿

度約 50%に放置し、収縮率 $\{(l_0 - l)/l_0\}$ を測定した。但し l_0 として巻取りボビンの周囲長を使用した。沸水収縮率は試料(長さ l_0)を沸水中に投入し、自由長で 30 分間処理した後、室温空气中湿度 40%で 24 時間無緊張下で乾燥し、長さ l を測定して収縮率 $\{(l_0 - l)/l_0\}$ を求めた。

2.8 引張り試験

東洋測器社製テンシロン UTM-4L を用いて、試料長 20 mm, 引張り速度 100%/min で行い、初期ヤング率, 破断強度, 破断伸度を求めた。

3. 結果および考察

3.1 水分の影響による繊維の収縮特性

ナイロン 6, 66 の比較的低い紡糸速度で得られた繊維は空气中的水分により紡糸直後から結晶化が始まり、複屈折率の大きな経時変化が観察される^{1,2,6,7,10}。この複屈折の経時変化は紡糸速度が 2,000 m/min 付近で極大値を示し¹⁰、さらに高速度になるとその変化量は小さくなる。

図 1 は各紡糸速度で得られた繊維の室温空气中(約 50% RH)における長さの変化を時間に対してプロットしたものである。繊維の原長は巻取りボビンの周囲長とした。ボビンから繊維を切り離す時、4,000 m/min 以上で巻取った繊維は弾性収縮を起し、その収縮量も紡糸速度と共に増加した(図 1 において時間 0 に対応する)。3,000 m/min 以下の比較的低い紡糸速度で得た繊維は紡糸後時間と共に伸びる傾向を示し、特に初期の時間内で大きく変化する。紡糸速度 4,000 m/min 以上になると紡糸直後に収縮を示すがその後はほとんど変化しない。24 時間コンディショニングした繊維の長さ変化と、この繊維を沸水処理した後の長さ変化を紡糸速度に対してプロッ

Fig. 1. Time dependence of contraction for nylon 66 filaments. Positive contraction refers to shrinkage and negative contraction refers to elongation. Take-up velocities (km/min) are indicated on the curves.

Fig. 2. Relation between contraction and take-up velocity for nylon 66 filaments after conditioning at room temperature, RH=50%, for 24 hours (○) and after immersion in boiling water for 30 min (●).

トしたのが図 2 である。コンディショニング繊維は約 2,000 m/min 付近に、沸水処理繊維は約 1,500 m/min 付近に伸長の極大値を示す。4,000 m/min 以上で巻取った繊維は逆に収縮する。ナイロン 6 において、約 2,000 m/min 付近で繊維の沸水収縮率、縦膨潤度⁸⁾、複屈折率の変化が極大を示す結果¹⁰⁾とよく似ている。以上の結果より、紡糸速度 1,500~2,000 m/min 付近でナイロン繊維の微細構造に変化が生じ、さらにその構造にも、室温および沸水(100℃)で変化する繊維構造が考えられる。すなわち繊維構造中に分子の配向分布があり、室温で水分の影響により容易に結晶化しうる非晶成分と、さらに高温(100℃)でないと結晶化しない非晶成分が考えられる。しかしこれら非晶相の配向はあまり高くはないと考えられ、結晶化により繊維は伸長する。紡糸速度が高くなると、紡糸過程で結晶化が起り、結晶間に緊張した非晶鎖(タイ分子)が凍結された繊維構造が発現する²⁰⁾。このようなタイ分子鎖は紡糸後の結晶化による繊維軸方向の伸びを抑制するだけでなく、タイ分子鎖自身の配向緩和により収縮を起すと考えられる。

3.2 密度および複屈折率

図 3, 4 にコンディショニング繊維、沸水処理繊維、220℃で熱処理した繊維の密度、および複屈折率を示す。コンディショニング後の繊維の複屈折率は紡糸速度 2,000 m/min までは大きく増加するが、それ以後の紡糸速度では複屈折率の増加は緩慢になり、Ziabicki らの結果⁹⁾と同様の傾向を示す。これに対し密度は紡糸速度が高速になるに従って増加し、複屈折率の変化とは対照的な傾向を示す。これらの傾向はナイロン 6 の高速紡糸の結果¹⁰⁾とよく似ている。紡糸後の吸湿による結晶化は低速度で巻取った繊維はど著しいことから、コンディショニング繊維の密度はこの後結晶化のため見掛け上低速度域

Fig. 3. Birefringence of nylon 66 filaments after conditioning in the atmosphere, 25°C and RH=50%, over a period of 30 days (○), after immersion in boiling water (□) and after annealing at 220°C (●).

Fig. 4. Density of nylon 66 filaments after conditioning in the atmosphere over 30 days (○), after immersion in boiling water (□) and after annealing at 220°C (●).

では紡糸速度依存性をあまり示さないものと考えられる。これに対し高速度域では紡糸過程で著しい配向結晶化を起す結果密度が上昇する。この紡糸道中で配向結晶化した繊維の結晶配向度(後述)は0.8~0.9の高い値に達する結果、複屈折率は高速度域では大きな紡糸速度依存性を示さなくなる。

沸水および熱処理による密度の増加は低速度域程著しく、8,000 m/minの繊維では沸水処理してもその前後でほとんど密度の変化は観測できない。この原因として繊維はコンディショニング中に結晶化するがまだ未結晶化成分が低速度域程多く残っている事を示している。さらに室温という比較的低い温度で結晶化(冷結晶化)した結晶は乱れが多く(後述)、その結果密度が低いとも考えられる。沸水、熱処理した繊維の複屈折率は紡糸速度

2,000 m/min付近で一番大きく増加し、図2に示した沸水処理による収縮率の極大値を示す紡糸速度と対応している。以上の事から紡糸速度2,000 m/min付近で巻取った繊維の構造は最も不安定であり、経時変化、熱処理等により構造が大きく変化することがわかる。ナイロン6においてもこの紡糸速度付近で最も不安定な構造が発現する。

3.3 X線解析

ナイロン66の結晶構造には α 型、 β 型が存在するが¹⁹⁾、ナイロン66の溶融紡糸繊維は一般に α 型構造をとる¹⁸⁾。図5における広角X線像においても、方位角41°、ブラッグ角7°付近に α 型結晶の(002)面が明瞭に観察される。しかし非常に弱い反射であるが、方位角13°付近に β 型結晶の(002)面と思われる反射が確認される。また α 型および β 型の(002)面反射をつなぐ様なストリークも見られる。このストリークは c 軸に垂直な方向にある格子不整の内在を示している。

図6に結晶の c 軸配向度 f_c と非晶配向度 f_a を示す。結晶配向度は紡糸速度2,000 m/minまで急激に増加し、それ以上の紡糸速度では飽和する傾向を示すが、3,000 m/minですでに0.8以上の高い配向度に達している。非晶配向度も結晶配向度と同様の傾向を示すが、その値は結晶配向度に比べかなり低い値を示す。

表1に結晶の完全性の尺度CPIと微結晶サイズさらに長周期を示す。5,000 m/min以下の紡糸速度では50~60%の比較的低いCPIを示し、密度と同様紡糸速度依存性をあまり示さない。この紡糸速度以上からCPIは大きく増加始め7,000 m/min以上では80%以上まで達する。ここで(100)面間隔と(010)面間隔の変化を比較すると、(100)面は紡糸速度と共に増加するが(010)面は逆に減少する傾向を示した。またその変化量は(100)面より(010)面の方がかなり大きい。ナイロン66の α 型結晶構造の特徴は(010)面内(a 軸方向)にNH...O型の水素結合が存在し、(100)面内(b 軸方向)には分子間力が働いている。そこで格子の歪は a 軸方向より b 軸方向に大きく現われる。すなわち紡糸速度の増加に伴い生成する結晶は b 軸方向によりパッキングした構造をとり、乱れの少ない繊維構造が得られる。ここで延伸熱処理繊維のCPIが延伸倍率によらずほぼ一定値を示す²¹⁾ことと対照的である。

微結晶サイズもCPIと同様に5,000 m/min以上の紡糸速度から明瞭に増加している。図4に示す密度の結果は結晶の完全性と結晶サイズの増加と密接に関係がある。このような紡糸速度の増加に伴う結晶の完全性、結晶サイズの増加はPETの高速紡糸繊維にも観察される²²⁾。一般に結晶化温度が高くなる程、結晶サイズ、結

Fig. 5. Wide angle x-ray diffraction patterns of nylon 66 filaments conditioned in the atmosphere.

Fig. 6. Crystal orientation factor, f_c ($\circ$), and amorphous orientation factor, f_a ($\bullet$), for nylon 66 filaments conditioned in the atmosphere vs. take-up velocity.

Table 1. Crystal dimension D (hkl) and crystal perfection index (CPI) and long spacing (L) of nylon 66 filaments conditioned in the atmosphere, 25°C and RH=50%, over a period of 30 days.

TV (km/min)	$D(100)$ (Å)	$D(110)$ (Å)	$D(1314)$ (Å)	CPI (%)	L (Å)
1	—	—	—	52.5	—
2	—	—	—	58.0	67
3	43.5	28.6	28.8	63.3	69
4	40.1	27.7	27.8	60.1	69
5	44.1	31.3	30.6	60.0	79
6	49.0	31.8	34.1	68.6	85
7	51.2	39.3	35.7	77.5	96
8	63.3	42.6	47.3	83.7	105

晶の完全性は高くなることから、紡糸道中での配向結晶化温度は紡糸速度と共に高くなると推定される。

図7にコンディショニング後の繊維と熱処理繊維の小角X線散乱像より求めた長周期を示す。紡糸速度4000 m/minまでの試料では小角散乱像は子午線上に層線上(ストリーク状)散乱を示し、そのストリークの長さは紡糸速度の増加と共に短くなり、4000 m/min以上ではスポット状散乱(2点像)になり、長周期の値も紡糸速度の増加と共に増加する。一般にストリーク状散乱からスポット状散乱に変化する原因として、結晶の横方向の大きさが大きくなることが考えられ、この結果は表1に示した微結晶サイズの増加とも一致する。紡糸速度の増大による長周期の増加は繊維軸方向の結晶サイズ(L_{114})の増加とよく対応するが、その増加率は長周期の方が大きい。このことは繊維軸方向の結晶成長だけでなく、非晶領域も大きな伸長応力の影響を受けて増大していると考えられる。熱処理による長周期の増加は密度の増加とよく似ており、これは繊維軸方向の結晶サイズが主に増加した結果と考えられる。

Fig. 7. Plots of long period against take-up velocity for nylon 66 filaments conditioned in the atmosphere (○) and the same filaments annealed at 220°C (●).

3.4 融解挙動

図8にコンディショニング繊維のDSC融解曲線を示す。融解ピーク温度は紡糸速度と共に若干増加し、4000 m/min以上の紡糸速度から融解完了温度が高温側に移行する。さらに8000 m/minの繊維では高温側に肩が現われる。これら繊維の昇温速度依存性を5°C/minから20°C/minの範囲で調べてみると、融解の主ピークは昇温速度依存性を示さないが、5000 m/min以上で巻取った繊維では昇温速度が早くなる程高温側の肩は明瞭になり、さらに融解完了温度も高温側に尾をひきsuperheatの傾向を示した。X線解析より高速紡糸繊維は主に α 型結晶より成っていることから、結晶変態によるものでは

Fig. 8. DSC thermograms of nylon 66 filaments conditioned in the atmosphere. Take-up velocities (m/min) are indicated on the curves.

なくこの融解ピークに現われる2山は結晶面に存在する緊張したタイ分子鎖に起因するものと考えられる。このようなタイ分子の存在はナイロン6繊維についても、定長法および架橋固定法によるDSC解析から推定されている²⁸⁾。

3.5 力学的性質

図9, 10にコンディショニング繊維と熱処理繊維の応力-伸長曲線を示す。コンディショニング繊維において、紡糸速度1000 m/minでは明瞭な一次降伏点を示すと同時に一般的な未延伸糸特有の挙動を示す。2000~3000 m/minの紡出糸では一次降伏点以外に緩慢な二次降伏挙動を示す。さらに紡糸速度が増すと、延伸糸特有の応力-伸長特性に近づく。熱処理繊維では二次降伏点が明

Fig. 9. Stress-extension curves for nylon 66 filaments conditioned in the atmosphere. Take-up velocity indicated (m/min).

Fig. 10. Stress-extension curves for nylon 66 filaments annealed at 220°C. Take-up velocity indicated (m/min).

隙になり、このような応力-伸長特性はポリプロピレンのハードエラスチックファイバー特性と似ている²⁴⁾。事実ナイロン66繊維もハードエラスチックファイバ特性を示し²⁵⁾、この二次降伏点までの伸長に対しては100%近い高弾性回復率が期待できる²⁴⁾。

図11に初期ヤング率、図12に破断強度および破断伸度の紡糸速度依存性を示す。破断伸度は紡糸速度と共に単調に減少する。ヤング率と破断強度は紡糸速度と共に増加するが、3,000 m/min付近で一旦飽和する傾向を示し、5,000 m/minから再び増加するという特異な挙動を示す。この挙動は紡糸速度の増加に伴う分子配向度の増加以外に4,000 m/min付近から密度、CPI、結晶サイズ、長周期等の増加から考えられる繊維の高次構造の変化と深く関係があると思われる。熱処理により破断強度、破断伸度には大きな変化は観察されなかったが、初期ヤン

Fig. 11. Take-up velocity dependence of Young's modulus for nylon 66 filaments conditioned in the atmosphere (○) and the same filaments annealed at 220°C (●).

Fig. 12. Tenacity (●) and elongation at break (○) for nylon 66 filaments conditioned in the atmosphere.

グ率は4,000 m/minの紡糸速度までは熱処理により増加するが、それ以上の紡糸速度では逆にコンディショニング繊維より減少する。このような熱処理前後におけるヤング率の紡糸速度依存性はポリプロピレンの高速紡糸繊維にも観察される²⁷⁾。一般にナイロン繊維は紡糸後のコンディショニング及び熱処理による結晶化によって降伏点応力、ヤング率等の力学的強度は増加する²⁸⁾。しかし紡糸速度がかなり高速度になると、熱処理により緊張分子鎖が緩和し、力学的強度は逆に減少すると考えられる。ここで高速紡糸繊維の力学モデルとして図13に示す3要素モデルを考えると弾性率は(3)式で与えられる。

$$1/E = X_c/E_c + (1-X_c)/(E_a(1-\beta) + \beta E_\beta) \quad (3)$$

E_c , E_a , E_β はそれぞれ結晶相、非晶相、緊張したタイ分子鎖による弾性率である。 X_c , β は結晶化度およびタイ分子鎖の非晶相での分率である。熔融紡糸における低速度域での大きな複屈折の増大は主に結晶化度および結晶配向の増加に帰因し、緊張したタイ分子鎖の発現は多くないと考えられる²⁰⁾。そこで低速度域で得られた繊維

Fig. 13. Schematic mechanical model of three-phase system for fibers obtained at high speed melt spinning.

の弾性率は(4)式で与えられる単純な直列モデルで近似できる。

$$1/E \equiv X_c/E_c + (1-X_c)/E_a \quad (4)$$

前述したように結晶化度は熱処理により大きく増加し、広角X線回折像も熱処理によりすどく明瞭になることから結晶配向度も増加する。また熱処理により非晶配向は悪くなると考えられる。すなわち、熱処理によるヤング率の低速度域での増加は主に結晶化度と結晶配向度の増加によるものと考えられる。

4,000 m/min 以上で得られた繊維は前述したように、結晶化度、結晶配向度が高いばかりでなく、結晶間に緊張したタイ分子鎖がかなり多く存在すると考えられ、タイ分子の弾性率 E_β は結晶の弾性率 E_c に近くなり、さらに E_β は E_a より十分大きいと仮定できる。すなわち高速度域で得られた繊維の弾性率は(5)式で近似できる。

$$E \equiv \beta E_\beta / (1 - X_c (1 - \beta)) \quad (5)$$

図 11 における 5,000 m/min 以上の繊維の熱処理による弾性率の減少は主に緊張したタイ分子鎖の緩和による E_β および β の減少によるものと考えられる。

4. 結 論

ナイロン 66 を紡糸速度 8,000 m/min まで高速紡糸し、得られた繊維を室温空气中(50% RH)で十分コンディショニングした繊維、沸水処理した繊維さらに 220℃ で乾熱処理した繊維の構造、物性を調べ高速紡糸で付与される繊維構造について検討した。

1. 4,000 m/min 以下の低い紡糸速度で得た繊維は紡糸直後から吸湿により結晶化し、繊維は伸びる。紡糸速度 2,000 m/min 付近でこの繊維の伸長は極大値を示す。4,000 m/min 以上の紡糸速度では繊維は収縮を示す。

2. コンディショニング繊維の複屈折は紡糸速度 2,000 m/min までは著しく増加するが、それ以上の紡糸速度ではわずかな増加しか示さない。これに対し密度は紡糸速度 3,000 m/min 付近から増加しはじめる。

3. 4,000 m/min 以上の紡糸速度で得られた繊維は結晶配向度が高いばかりでなく、結晶の乱れも少なく、微結晶サイズも大きく発達した繊維構造から成る。さらに結晶間には緊張したタイ分子鎖が発現し、融解曲線にスーパーヒート特性が現われる。このような繊維の高次構造が下記の力学特性に大きな影響を与えている。

4. 破断強度、初期ヤング率は紡糸速度と共に増加するが、紡糸速度 3,000~5,000 m/min 付近で一旦飽和する傾向を示す。熱処理前後の繊維の初期ヤング率を比較すると、紡糸速度 4,000~5,000 m/min 付近を境にして、低速度側では初期ヤング率は増加するが、高速度側では逆に減少する。この原因として、低速度域では主に結晶化

度の増加、高速度域では主に緊張したタイ分子鎖の緩和が考えられる。

文 献

- 1) E. H. Boasson and E. J. H. Scheers; *J. Polym. Sci.*, **17**, 311 (1955)
- 2) A. Reichle and A. Prietzschk; *Angew. Chem.*, **74**, 562 (1962)
- 3) T. Ishibashi, K. Aoki and T. Ishii; *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1597 (1970)
- 4) T. Ishibashi and T. Ishii; *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 335 (1976)
- 5) T. Ishibashi and J. Furukawa; *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1421 (1976)
- 6) I. Hamana, M. Matsui and S. Kato; *Melliand Textileber.*, **4**, 382 (1969)
- 7) V. G. Banker, J. E. Spruiell and J. L. White; *J. Appl. Polym.*, **21**, 2135 (1977)
- 8) 高木康夫, 樋口富壮; 高分子化学, **26**, 39 (1969)
- 9) A. Ziabicki and K. Kedzierska; *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 111 (1962)
- 10) 清水二郎, 奥居徳昌, 鞠谷雄士, 小野明宏, 高久明; 織学誌, **37**, T-143 (1981)
- 11) H. M. Heuvel and R. Huisman; *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 713 (1981)
- 12) F. P. Chappel, M. F. Culpin, R. G. Gosden and T. C. Tranter; *J. Appl. Chem.*, **14**, 12 (1964)
- 13) M. D. Danford, J. E. Spruiell and J. L. White; *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3351 (1978)
- 14) B. Wunderlich; *Macromolecular Physics*, Vol-1, p-389, Academic Press Inc., (1973)
- 15) Z. W. Wilchinsky; *J. Appl. Phys.*, **31**, 1969 (1960)
- 16) 松本喜代一; 織学誌, **32**, T-365 (1976)
- 17) P. Scherrer; *Göttinger Nachrichten*, **2**, 98 (1918)
- 18) P. F. Dismore and W. O. Statton; *J. Polym. Sci.*, C-13, 133 (1966)
- 19) C. W. Bunn and E. V. Garner; *Proc. Roy. Soc.*, **A189**, 39 (1947)
- 20) 清水二郎, 奥居徳昌, 今井義隆; 織学誌, **35**, T-405 (1979)
- 21) J. H. Dumbleton, D. R. Buchaman and B. B. Bowles; *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2067 (1968)
- 22) 清水二郎, 鞠谷雄士, 高久明, 奥居徳昌; 織学誌, **40**, T-63 (1984)
- 23) 川口達郎, 十時稔; 織学誌, **34**, T-11 (1978)
- 24) 清水二郎, 奥居徳昌, 今井義隆; 織学誌, **36**, T-166 (1980)
- 25) H. D. Noether; U.S. Pat., 3513110 (1970)
- 26) V. Grobe; *Faserforschung u. Textil.*, **18**, 27 (1967)
- 27) 今井義隆, 東京工業大学博士論文(1981)