- 438 (1962)
 W. McMahon, H.A. Birdsall, G.R. Johnson
 and C.T. Camilli; *J. Chem. Eng. Data*, **4**,
 57 (1959)
- 2) 八星 孚, 福田卓司, 安田 浩; 第15回高分子
 学会年次大会要旨集, p.233, 234 (1966)
 八星 孚, 福田卓司, 安田 浩, 小林重夫; 第16
 回高分子討論会講演予稿集, 第2冊分, p.274
 (1967)
- 3) W.P. Baker, Jr; *J. Polymer Sci.*, **57**, 993
 (1962)
- 4) G.W. Farrow, D.A.S. Ravens and I.M.
 Ward; *Polymer*, **3**, 17 (1962)
- 5) 栗田利雄; 高分子化学, **26**, 511 (1969)
- 6) J.C. Atkinson and J.B. Sepeakman; *Chem*
& Ind., **1957**, 74 (1957); Hoechst: BP83
 9371 (1960)
- 7) D. Nissen, V. Rossbach and H. Zahn;
Angew Chem., **85**, 691 (1973) など
- 8) *Japan72* **24**, 178; *C.A.* **78**, 17496z (1973)
- 9) 山崎 昇, 磯波宏明; 昭和48年繊維学会年次大
 会要旨集, p.171 (1973) (東京)
- 10) 山崎 昇, 磯波宏明; 昭和48年繊維学会秋季研
 究発表会要旨集, p.94 (1973) (福井)
- 11) 岩倉義男, 黒崎寿一, 綿本春枝; 有機合成化学,
19, 277, 285 (1961)
 S. Siggia; (桑田 勉訳); 官能基による有機定
 量分析, p.116 (1957) 丸善
- 12) A. Sharples; *Trans. Faraday Soc.*, **53**,
 1003 (1957)

(昭和48年12月26日受理)

ナイロン6乾熱法二軸延伸フィルムの分子配向*

京都工芸繊維大学繊維学部 松本喜代一・黒木俊之
 今村力造**

MOLECULAR ORIENTATION OF THE BIAXIALLY STRETCHED NYLON-6 FILMS PREPARED BY DRY-PROCESS

By Kiyoichi Matsumoto, Toshiyuki Kuroki and Rikizo Imamura**

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

Molecular orientation and crystallization of Nylon-6 films by means of the biaxial stretching in a hot dry-air bath are reported in this paper. The unoriented low crystalline Nylon-6 film T-die extruded with a thickness of ca. 200 μ were stretched at constant rate of 400%/min in a recirculating hot air at 120 °C by various methods using a filmstretcher; i.e. uniaxial stretching under free width and/or constant width, and simultaneous biaxial stretching. The stretched films were then set at 160 °C for 5 min. The molecular orientation was studied by both measurements of birefringence for a tilted specimen and x-ray diffraction.

The obtained results are summerized as follows;

- (1) The Nylon-6 films uniaxially stretched with free width give a uniaxial orientation with cylindrical symmetry distribution similar to Nylon-6 fiber where the molecular chain coincides with the b-axis.
- (2) In the films uniaxially stretched with constant width, the molecular chain shows double orientation along MD direction and a considerable amount of TD direction together with a uniplanar orientation parallel to the film surface. This crystal orientation was proved to be a selective uniplanar-axial orientation where (200) plane lies parallel to stretching direction and perpendicular to film surface and (002) plane orients almost parallel to film surface; this is similar to the hot-rolled film.

* この報文を「フィルムの二軸延伸に関する研究(第15報), Studies on the Biaxial Stretching of Films (Part 15)」とする。

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

(3) In the simultaneous-biaxially stretched films, the molecular chain shows a random orientation within the film along with a uniplanar orientation parallel to the film surface. This is interpreted as a uniplanar orientation where b-axis lies random and a-axis parallel to the film surface and c-axis tilts about $60-70^\circ$ from it. Therefore, the hydrogen bonded planes characteristic to Nylon-6 seem to orient roughly parallel to the film surface.

(Received December 26, 1973)

1. 緒 言

ナイロン6 (以下N6と略) フィルムは、代表的なポリアミドであり、吸湿性が比較的大きく、耐摩耗性が良好である上に、ロール延伸や二軸延伸などの面配向処理によって、透明性や光沢の向上、透湿性やガス遮断性の増大など、他の高分子フィルムに見られない特徴を発現することが、すでに工業生産されている製品からもよく知られている。これらの諸性質の特徴的な変化は、主としてN6のもつ分子間の強力な水素結合に起因していると考えられており^{1,2)}、この水素結合は大気中の水分によってさえも影響を受け、変形に対する影響を著しく変化させる³⁾。それゆえに、N6フィルムを水の存在下で二軸延伸すれば、その水素結合の物性に及ぼす影響は乾熱時よりもさらに大きくなると考えられ、他の高分子フィルムとは著しく異なった興味ある効果が期待される。

しかしながら、N6フィルムの延伸に関する基礎的研究は少く、古くはインフレーションフィルムの再延伸における構造と物性の変化についての堀尾の報告⁴⁾をみるに過ぎず、最近では永利ら⁴⁾、宮坂ら⁵⁾の2, 3の構造的な研究と、上述のStarkweather Jr.²⁾の物性的研究が目につく程度である。われわれは、化学構造的に興味のある代表的な高分子フィルムの二軸延伸に関する一連の研究を行なっているが、N6フィルムの延伸に関しては、延伸機構にまだ不明な点が多く、従来のN6繊維の延伸機構に関する報告⁶⁻⁸⁾などを参考にして、構造と物性の両方面から詳細に研究した。

本報では、このような観点に立脚して、まず水の存在しない乾熱法による各種延伸によってもたらされるN6フィルムについて、複屈折測定による全分子配向やX線回折による結晶配向および結晶化などの挙動を比較検討する。延伸に伴う力学的性質の変化についての検討は、次報にゆずる。さらに、上に述べた水中での湿熱法延伸に関しては、そのあと続いて報告する。

2. 実 験 法

2.1 試 料

供試したN6フィルムは、m.p. 220°C 、 $[\eta]$ 1.20 (m-クレゾール- 30°C)、(分子量約3万)、密度 1.128 (30°C)、(結晶化度14.4%)、厚さ約200 μ のTダイ製膜、急冷(ドラフト比1.3以下)した事実上無配向、(X線回折写真で確認)未延伸物である。製膜時に急冷したために、徐冷時に発生するような球晶は認められず、フィルムは無色透明である。

延伸には、絶乾したフィルムをつかみ間距離100 mm $\times$ 100 mmの大きさで用いた。

2.2 延伸装置と延伸方式

前報¹⁰⁾と同一の熱風循環式乾熱法フィルム二軸延伸装置を使用して、自由幅一軸、一定幅一軸および同時二軸の各延伸方式について、それぞれ延伸倍率を数種変えて、最高延伸倍率付近まで延伸した。他の高分子フィルムで行なった2段逐次二軸延伸は、通常の方法での延伸が困難であり、次報の(3.1)延伸条件の設定の項で述べるような理由によって割愛した。

2.3 延伸条件

予備研究(次報の3.1延伸条件の設定¹¹⁾)の結果に基づいて、本実験では、予熱しない、延伸温度 120°C 、延伸速度400%/min、後熱処理 160°C 、5 min以上とし、冷却は固定状態のまま室温付近まで強制空冷した。

この延伸条件での最大延伸倍率は、自由幅および一定幅一軸延伸では3.5倍(MD)、同時二軸延伸では3.0 $\times$ 3.0倍であった。

2.4 測定法

(1) 延伸倍率および厚さの測定は前報¹²⁾のとおりである。

(2) 密度; n-ヘプタン- CCl_4 系密度勾配管(30.0°C)によって測定した。結晶化度の計算には、 d_c ; 1.225, d_a ; 1.113を用いた⁷⁾。

(3) 複屈折; 既報¹⁰⁾と同様の方法で、ベレクコンベンセータをとりつけた偏光顕微鏡を用いて、試料傾斜による方法により測定した。平均屈折率($\bar{n}$)は、1.533を用い¹³⁾、固有複屈折度($n_\phi - n_\perp$)はMorganの報告した値、0.073を用いた¹⁴⁾。この測定値から、延伸に伴う機械方向(MD)、横方向(TD)、および厚さ方向(ThD)の3方向の延伸軸を含む直交3軸に対する分子鎖の方向余弦の二乗平均値、 $\overline{\cos^2 \phi_i}$ および全分子配向度 $f_T = (3\overline{\cos^2 \phi_i} - 1)/2$ を求めた。

(4) X線回折; 既報¹²⁾と同様、N6の結晶配向度は、

3 方向 (thru. end および edge view) から撮った X 線写真から 3 方向についてのそれぞれ特定面の $\langle(200), (020)$ および $\langle 002 \rangle$ の各面〉の配向度を算出した。

一方、赤道干渉強度曲線の $\langle 200 \rangle$ 面の干渉強度の半価幅から、微結晶の大きさを推定した。

3. 実験結果と考察

3.1 延伸に伴う全分子配向の変化

自由幅一軸、一定幅一軸および同時二軸の各延伸フィルムの延伸倍率ごとの複屈折値を図 1 に示し、それから求めた延伸軸を含む直交 3 主軸に対する全分子鎖の方向余弦の二乗平均値、 $\overline{\cos^2 \phi_i}$ の変化を Desper¹⁵⁾ の表示法に準じて正 3 角形座標で表わし、図 2 に示す。これらのデータは表 1 にまとめる。

ところで、系の複屈折測定による構造単位 (配向単位) の配向の平均的な評価法は、元来、系が単一相であり、かつ、配向単位が配向軸 (分子鎖軸) に関して回転楕円

Fig. 1 Birefringence of variously stretched Nylon-6 films.

- (a); uniaxially stretched films (free width),
(b); uniaxially stretched films (constant width),
(c); simultaneous-biaxially stretched films.

Fig. 2 Equilateral triangular coordinate representing the degree of total molecular orientation of variously stretched Nylon-6 films in terms of $\overline{\cos^2 \phi_i}$. ThD, TD and MD; thickness, transverse and machine direction, A~F; $1.0 \times 1.0 \sim 3.5 \times 1'$, A~G~K; $1.0 \times 1.0 \sim 3.5 \times 1.0$, A~L~P; $1.0 \times 1.0 \sim 3.0 \times 3.0$.

的な光学異方性をもつか、あるいは配向単位の配向分布が配向軸 (分子鎖軸) まわりにランダム配向の保証される場合に限るという比較的限制されたものである¹⁶⁾。

したがって、ここで取扱う N6 のような半結晶性高分子に対しては、少くとも結晶および非晶相の 2 相系としての取扱いに拡張し、かつ、後述の結晶配向の項で述べるように、特に二軸延伸フィルムについては、結晶の特定面が顕著にフィルム面に平行に配向すると、配向単位 (微結晶) の配向分布が分子鎖まわりに常にランダム配向として回転楕円的な光学異方性をもつとするような単純な取扱いは厳密に許されない。

Table 1 Total birefringences and degrees of total molecular orientation of stretched Nylon-6 films prepared by dry-process.

Methods of stretching	Stretch ratio (MD×TD)	Birefringence, $\times 10^3$			Degree of total orientation, $\overline{\cos^2 \phi_i}$		
		Δ_x	Δ_y	Δ_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 under free width (heat set).	$1.5 \times 1'$	16.2	17.9	-1.66	0.244	0.267	0.489
	$2.0 \times 1'$	33.1	33.6	-0.44	0.178	0.184	0.638
	$2.5 \times 1'$	41.8	41.1	+0.66	0.149	0.140	0.712
	$3.0 \times 1'$	43.9	44.9	-0.96	0.125	0.137	0.739
	$3.5 \times 1'$	46.5	47.2	-0.77	0.114	0.125	0.761
Uniaxially stretched under constant width (heat set).	1.5×1.0	15.0	32.8	-17.8	0.103	0.346	0.551
	2.0×1.0	21.5	42.9	-21.4	0.040	0.333	0.627
	2.5×1.0	29.4	50.6	-21.2	0.005	0.296	0.699
	3.0×1.0	33.5	52.7	-19.2	0.005	0.268	0.727
	3.5×1.0	36.9	54.2	-17.5	0.006	0.246	0.748
Simultaneous-biaxially stretched (heat set).	1.5×1.5	0.52	18.9	-18.4	0.163	0.415	0.422
	2.0×2.0	1.63	25.6	-24.0	0.107	0.435	0.458
	2.5×2.5	1.54	29.7	-28.2	0.069	0.455	0.476
	3.0×3.0	-0.08	27.8	-27.9	0.079	0.461	0.460

しかしながら、仮に系を結晶相および非晶相からなる2成分系として取扱うとしても、このN6フィルムは結晶化度が、後述するように、延伸によって最高約20%、さらに後熟処理によって約30%程度にしかならず、比較的低いため、全複屈折に対する結晶の寄与は少いと考えるとよい。上述の微結晶の面配向性の影響も比較的少いと考えられ、また、全分子鎖の固有複屈折値と結晶の固有複屈折値がほとんど変わらないこと*からも考えて、ここでは光学的に均質な単一相と見なす立場で、高度一軸配向物の実験的外挿値として得られた平均的な単一の固有複屈折値¹⁴⁾、 $\Delta n = 0.073$ を用いて分子配向を評価する。

供試未延伸N6フィルムは、MD、TDおよびThD方向への分子鎖の配向の方向余弦の二乗平均値、 $\overline{\cos^2 \phi_x}$ 、 $\overline{\cos^2 \phi_y}$ および $\overline{\cos^2 \phi_z}$ がそれぞれ0.334、0.329 および0.337であって、ほぼ無配向等方性である。

(1) 自由幅一軸延伸フィルム；自由幅一軸延伸フィルムでは、図2に示すように、既報^{10,23,24)}の他の高分子フィルムと同様に、 $\overline{\cos^2 \phi_z}$ は延伸に伴いThD方向およびTD方向の値が常にほぼ同等に減少し、延伸方向(MD方向)の値が単調に増加する。すなわち、分子鎖は延伸に伴い延伸方向へ円筒対称状に一軸配向していくことを示唆する。なお、分子鎖は微結晶b軸と同一方向に配向する(後述3.2)。

(2) 一定幅一軸延伸フィルム；一定幅一軸延伸フィルムでは、図2に示すように、分子鎖は延伸に伴いMD方向への一軸配向のほかに、かなりのTD方向への配向とフィルム面に平行な配向とが加わって、二軸的配向を示す。データは、このような配向性が1.5倍延伸以上でかなり著しいことを示唆する。この変化はまた、他の高分子フィルム(PP²³⁾、PET²⁴⁾)の場合と異なる。

(3) 同時二軸延伸フィルム；同時二軸延伸フィルムでは、既報^{10,23,24)}の他の高分子フィルムと同様に、図2に示すように、 $\overline{\cos^2 \phi_z}$ はMD、TD両方向への延伸に伴って、両方向で常に同等に増加し、ThD方向へは低延伸倍率から著しく減少する。したがって、分子鎖はMD、TD両方向にバランスを保ちながら、フィルム面に平行に配

向することを示唆する。なお、フィルム面内での延伸方向についての複屈折が $\Delta x (= n_x - n_y) \neq 0$ であり、フィルム面内全方向についても $\neq 0$ であることから、分子鎖はフィルム面内でランダム配向していることがわかる。これは結晶b軸が面内ランダム配向すること(後述)と一致しており、同時二軸延伸フィルムでもまた分子鎖と結晶b軸の両方の配向が同一であることを示す。

3.2 延伸に伴う結晶配向の変化

供試未延伸フィルムは、図3に示すように、ネマチック

Fig. 3. Tridirectional wide-angle X-ray diffraction patterns of unstretched Nylon-6 films.

ク状態である。このようなネマチック状態は、一般に延伸に伴いスメクチック状態を経て単斜晶系に変わる。1.5倍延伸以下の微小変形領域については、実験の都合により検討していないので明確でないが、供試フィルムは、1.5×1.0倍一軸延伸ですでに単斜晶系に移っていることがX線写真(図7参照)からわかる。また、160℃の熱処理によってもすべて単斜晶系に変換し安定化する(図3参照)。

微結晶の配向の変化を検討するために、既報²⁾の方法と同様に、thru view, end viewおよびedge viewの3方向からX線を照射してX線回折写真を撮影した。各延伸方式ごとの各延伸倍率に対応するN6フィルムのX線回折写真を図4, 7, 11に示し、その代表的な回折強度曲線を図5に示す。また、写真法から求めた3方向の結晶配向度は、(その精度に若干問題があるけれども)図10に示す傾向となる。

(1) 自由幅一軸延伸フィルム；図4に示すように、MD 1.5倍延伸ですでにthru viewに(200)面の強い干渉が赤道上に現われ、結晶b軸が延伸方向(MD)に平行にかなりよく配向する。さらに、その後の延伸に伴い、この干渉は強くなるが、end viewは終始均等強度分布のデバイスラー環である。したがって、この延伸の結晶配向様式は、結晶分子鎖(b軸)が延伸方向に円筒対称型の分布をしている一軸配向(Uniaxial orienta-

* N6の全分子鎖の固有複屈折 Δn は、繊維についての0.073¹⁴⁾、0.053¹⁷⁾およびロール延伸した二重配向フィルム(α 型結晶)についての3軸方向の屈折率¹⁸⁾から計算した0.061などが報告されているが、結晶相および非晶相の固有複屈折値、 Δn_c^0 および Δn_{am}^0 については、データが見当らない。そこで、構造的に類似のナイロン66に関するこれらのデータを調査したところ、 Δn は0.060¹⁹⁾、0.063²⁰⁾、0.082¹⁴⁾で、 Δn_{am}^0 はデータがないが、 Δn_c^0 は0.060²¹⁾、0.074²²⁾であり、 Δn と Δn_c^0 とはほとんど差異がない。それゆえ、構造的にも、 Δn の値についてもほとんど類似のN6についてもまた、 Δn と Δn_c^0 とは相違がないと判断した。

Fig. 4. Tridirectional wide-angle X-ray diffraction patterns of uniaxially, with free width, stretched Nylon-6 films. Thru view; MD stretching direction vertical; X-ray perpendicular to plane of the sample. End view; plane of sample vertical; X-ray parallel to direction of MD stretch. Edge view; MD stretching direction vertical; X-ray parallel to plane of sample and perpendicular to direction of MD stretch.

Fig. 5. X-ray diffraction intensity curves of stretched Nylon-6 films, with (a) $\phi = 0^\circ$, (b) $\phi = 90^\circ$. Solid curves represent for uniaxially stretched, with free width ($MD \times TD = 3.0 \times 1'$), chain curves for uniaxially stretched, with constant width (3.0×1.0), dotted curves for simultaneous-biaxially stretched (3.0×3.0).

tion)である。この配向は、N6繊維の場合⁹⁾と同じで、未延伸時の折りたたまれた分子鎖構造の結晶が解けて束状に再配列、再結晶して形成されたものであろうと解釈される。

N6の代表的な延伸フィルムについて、X線回折の各干渉点の面間隔を測定し、Bunnら⁷⁾の単位格子に基づいて指数づけした結果を模式的に図6に示す。

Fig. 6. Schematic diagrams of tridirectional wide-angle X-ray diffraction patterns of stretched Nylon-6 films.

(a); uniaxially stretched with free width ($MD \times TD = 3.0 \times 1'$), (b); uniaxially stretched with constant width (3.0×1.0), (c); simultaneous-biaxially stretched (3.0×3.0).

(2) 一定幅一軸延伸フィルム；図7に示すように、一定幅一軸延伸フィルムの結晶配向は、thruおよびedge viewにおいて(200)面の干渉が赤道に集まるが、end viewにおいては、自由幅一軸延伸フィルムの場合とかなり異なる。すなわち、微結晶(200)面が延伸方向(MD)に平行に、かつ、フィルム面に垂直になっていることを示唆し、さらに、微結晶(002)面(水素結合を含む面、Bunnら⁷⁾によれば、分子鎖の炭素・炭素のジグザグ平面に対して 7° 傾いている)が、圧延フィルムと同様に、フィルム面に平行に配向する傾向にある。

ここで、このX線回折図形を図8に示すように、分解して詳細に検討する。図8において、(a)には $MD \times TD = 3.5 \times 1.0$ の一定幅一軸延伸フィルムのedgeおよびend viewのX線回折図形を、(b)にはそれぞれの配向型に分離した後の回折図形を、(c)には結晶の配向状態

Fig. 7. Tridirectional wide-angle X-ray diffraction patterns of uniaxially with constant width stretched Nylon-6 films.

を表わす模式図を示す。ここで、end viewにおいては、 b 軸が紙面上側に出ている結晶の $(h0l)$ 面の ThD 方向を N_{h0l} 、逆方向の場合を $N_{\bar{h}0\bar{l}}$ とし、 $(\bar{h}0\bar{l})$ 面の図は省略してある。end view から (002) 面がフィルム面に平行に配向している結晶 (α 型配向の結晶と呼ぶ) と、 (200) 面がフィルム面に垂直に配向くすなわち、 (002) 面がフィルム面に約 20° 傾斜している結晶 (β 型配向の結晶と呼ぶ) とが混在していることがわかる。

この N6 のフィルムは結晶性の高い PP フィルムに比べてかなり結晶化度が低いけれども、微結晶は最初ランダム配向であったものが、一定幅一軸延伸に伴い解きほぐされ、折りたたみ状結晶から束状結晶へと結晶転換が起こり、一方では配向化に伴い非晶相が結晶化する。同時に、微結晶は (001) 面での (100) 方向の塑性すべりによって c 軸まわりに回転して、 b 軸が延伸方向に平行に、 a 軸がそれと直角の TD 方向に、かつ、これら両軸のなす面 (002) 面がフィルム面に約 20° の傾斜角をもって β 型に配向する。さらに、延伸の進行に伴い β 型配向の結晶は、厚さ方向からの圧縮を受けて (厚さは一定幅一軸延伸によっておよそ延伸倍率に反比例して減少する²⁶⁾)、 (100) 面での $[001]$ 方向の塑性すべりによって b 軸ま

Fig. 8. Schematic representations of two type of orientations and resulting x-ray diffraction diagrams of uniaxially with constant width stretched Nylon-6 films.

Fig. 9. Suggested model for crystal rotation around c -axis and b -axis.

わりに回転して、 (002) 面がフィルム面に平行に配向し、一部 α 型配向へと変換すると解釈される。この間の結晶の様子を模式的に図 9 に示す。それゆえに、その延伸フィルムの配向様式は α 型配向と β 型配向の両者が混在するような選択的一面一軸配向 (Selective uniplanar-axial orientation) である。

なお、一定幅一軸延伸フィルムの thru view の X 線回折写真は、自由幅一軸延伸フィルムのそれ (すなわち、繊維図) に加えて、子午線上に (020) 面の干渉が存在しており、Bunn ら⁷⁾ が発表した N6 の結晶の一変態である β 型の X 線図によく似ている。鶴田ら²⁶⁾ は、この (020) 面の反射が単位胞内でカルボニル基が同一レベルに横たわって、そのカルボニル面の強い反射を意味すると報告

し、湿熱処理によって、その子午線上の干渉が消滅し、安定な結晶型、Bunn らの α 型⁷⁾、淵野ら²⁷⁾の β 型になると報告している。

この延伸方式における結晶配向度の変化(図10参照)

Fig. 10 Degree of crystal orientation for thru, end and edge views in the stretched Nylon-6 films, (by X-ray photo method).

Left; uniaxially stretched films with constant width, right; simultaneous-biaxially stretched films.

で、end viewにおいて(200)面および(002)面の配向度が見かけ上、2倍延伸で約60%に達して、そのうち、ほとんど変わらない。このような配向度の変化は、上述の図8でわかるように、これら微結晶の両干渉面が互に直交しており、2種の配向形式が混在していて両干渉がデバイシェラー環に沿って重なって現われているためであり、延伸に伴いさらに配向度が増加するものと推定される。この場合には、干渉強度分布をそれぞれに分離する必要があることに注意を要する。

(3) 同時二軸延伸フィルム；図11に示すように、同時二軸延伸フィルムについては、thru viewは全延伸領域で(200)面の干渉がデバイシェラー環を示し、(020)および(002)面の干渉が衰微することから、未延伸フィルムの3方向ランダム配向とは異なり、面内ランダム、いわゆる一面配向(Uniplanar orientation)を示唆する。一方、end viewおよびedge viewは、延伸に伴ってほぼ同様に、(002)面の干渉が赤道上に集まり、(200)面が4点干渉を与える。

図12において、(a)にはMD×TD=3.0×3.0の同時

Fig. 11. Tridirectional wide-angle X-ray diffraction patterns of simultaneous-biaxially stretched Nylon-6 films.

(a)

(b)

Fig. 12 Schematic representations of a type of orientations and resulting x-ray diffraction diagrams of simultaneous-biaxially stretched Nylon-6 films.

二軸延伸フィルムの edge および end view のX線回折図形を、(b)には結晶の配向状態を表す模式図を示す。ここで、b軸が紙面の上側に出ている結晶の(h0l)面のThD方向を N_{h0l} 、逆方向の場合を N'_{h0l} とし、($\bar{h}0\bar{l}$)面の図は省略してある。これらの図から、結晶は(002)面がフィルム面に平行に配向している α 型配向のみであることがわかる。

これは、MD, TD 両方向への延伸に伴って、厚さ方向からの圧縮を大きく受け(厚さは同時二軸延伸によっておよそ延伸倍率の2乗に反比例して減少する²⁸⁾)、前述の一定幅一軸延伸の場合のような2段階の回転が一度に起こり、すなわち、(001)面での(100)方向の塑性すべりによってc軸まわりに回転し、同時に、(100)面での(001)方向の塑性すべりによってb軸まわりに回転して生じたものであると解釈される。したがって、図13

Fig. 13 Schematic diagram of unit cell of planar-oriented Nylon-6 film.

に示す模式図のように、結晶b軸(主軸)が延伸方向に平行に、a軸がフィルム面に平行に、かつ、c軸がフィルム面に60~70°程度傾斜して配向しており、したがって、水素結合面がフィルム面にほぼ平行に配向していることを示唆する。N6フィルムを圧延しないで、延伸(一定幅一軸延伸)のみによって水素結合面がフィルム面に平行に配向する傾向にあることは、永利ら⁹⁾や宮坂ら¹⁰⁾によっても指摘されているが、同時二軸延伸によればこの傾向がさらに著しい。このことは、同時二軸延伸に伴い微結晶の(002)面に沿ってのすべりが最も容易に起こることを示唆している。

N6同時二軸延伸フィルムの結晶配向におけるもう一つの特徴は、(200)面の配向が他の(002)面に比べて若干劣るけれども、全般的に他種の高分子フィルム(これに相当する結晶面)や他の延伸方式のN6延伸フィルムよりもよく面配向していることであろう。

3.3 延伸に伴う結晶化

一般に配向による結晶化機構は、延伸-配向に伴い解きほぐれた分子鎖が互に接近して凝集力を高めて束状結

晶をつくるとも考えられている。したがって、その時の配向様式によって分子鎖相互の接近状態が異なり、結晶の形態が著しく相違するであろうと考えられる。

各種延伸フィルムの延伸に伴う結晶化度の変化は、図14のとおりである。これに先立って、Roldanの方法²⁸⁾

Fig. 14 Crystallinity of stretched Nylon-6 films from the density method. ●(H) heat set, ○(N) non heat set. (a); uniaxially stretched with free width, (b); uniaxially stretched with constant width, (c); simultaneous-biaxially stretched.

によってN6の各結晶相の分離を試みたが、ほとんどパラクリスタルαに属するものと考えられたので、ここでは密度法のみによって結晶化度を算出した。延伸だけで後熟処理を施していない場合には、自由幅一軸、一定幅一軸の両延伸フィルムは、いずれも延伸によって若干の増加を示すが、同時二軸延伸フィルムは、1.5倍延伸を最大に、延伸とともに若干減少の傾向を示すような特異な変化をする。しかし、緊張状態で後熟処理を施すと、このような特異な変化は消滅して、同時二軸延伸フィルムの3.0×3.0倍を除き、いずれの延伸フィルムも延伸に伴い結晶化度は増加する。

次に、各種延伸に伴う微結晶の大きさの変化を、X線回折によ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する。この半価幅は、周知のように、Scherrerの式によって、微結晶の大きさとほぼ逆比例関係にある。各延伸フィルムについての延伸倍率と半価幅との関係を図15に示す。

自由幅および一定幅の一軸延伸フィルムでは、延伸に伴い半価幅が減少し、すなわち、微結晶の粒子の大きさが増大するのに対して、同時二軸延伸フィルムでは、1.5×1.5倍延伸を極小に、半価幅が増大し、すなわち、微結晶の粒子の大きさが減少する。上述の結晶化度の変化と合わせて考察すると、自由幅および一定幅の一軸延伸フィルムでは、延伸に伴い微結晶の大きさが増大し、かつ結晶化度が増加するのに対して、同時二軸延伸フィルムでは、1.5×1.5倍延伸以後での延伸に伴い、微結晶の粒子の大きさを減少しながら、結晶化度も減少するが、後熟処理によって、厚さ方向に微結晶が発達して、結晶

Fig. 15 Changes of (200) plane half-value width vs. stretch ratio for variously stretched Nylon-6 films. □ ; uniaxially stretched with free width, ● ; uniaxially stretched with constant width, ○ ; simultaneous-biaxially stretched.

化度を増大させると考えられる。したがって、同時二軸延伸フィルムの高延伸領域では、延伸初期の配向によって生成した微結晶が延伸によって崩解しながら、より小さな微結晶を生成するのであろうと推測される。

4. 結 語

N6 フィルムの乾熱法各種延伸に伴う分子配向挙動について検討し、次のような結論を得た。

(1) 自由幅一軸延伸フィルムは、分子鎖軸および結晶 b 軸とが延伸方向に円筒対称型分布をした一軸配向であり、これは N6 繊維の場合と同じである。

(2) 一定幅一軸延伸フィルムは、分子鎖が MD 方向に一軸配向するとともに、かなりの TD 方向への配向とフィルム面に平行な配向とが加わった二軸の配向を示す。

この結晶配向は、微結晶 (200) 面が延伸方向に平行で、かつ、フィルム面に垂直に配向し、(002) 面が圧延フィルムと同様に、フィルム面にほぼ平行に配向するような選択的一面一軸配向である。

(3) 同時二軸延伸フィルムは、分子鎖がフィルム面内でランダム配向で、かつ、フィルム面に平行に配向する。この結晶配向は、微結晶 b 軸が面内ランダムに、a 軸がフィルム面にほぼ平行に、かつ、c 軸がフィルム面に 60~70° 程度傾斜して配向した一面配向である。したがって、N6 特有の水素結合面は、フィルム面にほぼ平行に配向する。

付 記：本研究を行なうに当たり、種々ご協力、ご討論して下さった京都大学工学部河合弘迪教授、野村春治博士ならびに、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。

本研究の一部は、昭和 44 年 5 月の第 18 回高分子学会年次大会 (京都) にて発表した。

文 献

1) I. Boukal ; *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 1483

- (1967)
- 2) H.W. Starkweather, Jr. ; *J. Macromol. Sci. phys.*, **B3**(4), 727 (1969), *J. Polymer Sci.*, **21**, 189 (1956)
 - 3) M. Horio ; *Proceeding for the 4th international Congress on Rheology*, part 1, 29, Interscience Pub., N.Y. (1965)
 - 4) F. Nagatoshi, T. Arakawa ; *Polymer J.*, **1**, 685 (1970)
 - 5) 岡部隆康, 宮坂啓象, 石川欣造 ; 高化, **27**, 350 (1970)
 - 6) C. Ruscher, V. Gröbe, H. Versäumer ; *Faserforsch. und Textiltechnik*, **12**, 214 (1961)
 - 7) D.R. Holmes, C.W. Bunn, D.J. Smith ; *J. Polymer Sci.*, **17**, 159 (1955)
 - 8) 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)
 - 9) 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)
 - 10) 松本喜代一, 宇都宮成夫, 今村力造 ; 織学誌, **26**, 303 (1970)
 - 11) 松本喜代一, 大角 徹, 黒木俊之, 今村力造 ; 同誌, **30**, (11) (1974)
 - 12) 松本喜代一, 佐藤浩三, 石井浩一, 今村力造 ; 同誌, **26**, 537 (1970)
 - 13) 繊維学会編 ; 繊維便覧 (原料編) p.219 (1968) 丸善
 - 14) H.M. Morgan ; *Text. Res. J.*, **32**, 866 (1962)
 - 15) C.R. Desper, R.S. Stein ; *J. Appl. Phys.*, **37**, 3990 (1966)
 - 16) 高原弘和, 河合弘迪 ; 織学誌, **21**, S120 (1965), **21**, S177 (1965), **21**, S235 (1965)
 - 17) E. Kordes, F. Günther, L. Büche, W. Görtner ; *Kolloid-Z.*, **119**, 23 (1950)
 - 18) 相原忠義, 吉崎 修, 長井栄一 ; 高化, **20**, 450 (1963)
 - 19) C.W. Bunn, E.V. Garner ; *Proc. Roy. Soc.*, **A189**, 39 (1947)
 - 20) C.R. Bohn, J.R. Schaefgen, W.O. Statton ; *J. Polymer Sci.*, **55**, 531 (1961)
 - 21) C.G. Cannon, F.P. Chappel, J.I. Tidmarsh ; *J. Textile Inst.*, **54**, T210 (1963)
 - 22) M.F. Culpin, K.W. Kemp ; *Proc. Roy. Soc.*, **B69**, 1301 (1956)
 - 23) 松本喜代一, 石井浩一, 木村和三郎, 今村力造 ; 織学誌, **27**, 49 (1971)
 - 24) 松本喜代一, 泉由美子, 今村力造 ; 同誌, **29**, T377 (1973)
 - 25) 松本喜代一, 板越利紀, 今村力造 ; 織学誌, **26**, 272 (1970)
 - 26) 鶴田基弘, 有元平次, 石橋亦史, 高化, **15**, 619 (1958)
 - 27) 淵野桂ら ; 同誌, **7**, 122 (1950)
 - 28) L.G. Roldan, F. Rahl, A. Paterson ; *J. Polymer Sci.*, **C-8**, 145 (1965)