一般報文

(平成元年 3 月 24 日受理)

ナイロン 6 フィルムの逐次二軸延伸による KINK BAND の形成

東洋紡績(株)総合研究所 太田 利彦・故玉置 一男・岡田富士男

FORMATION OF KINK BAND BY SUCCESSIVE BIAXIALLY DRAWING OF NYLON 6 FILM

By Toshihiko Ohta*, Kazuo Tamaki and Fujio Okada

(Toyobo Co., Ltd. Research Center)

ABSTRACT

Breaking phenomenon in the successive biaxially drawing of Nylon 6 film with a higher deformation rate than 10,000 %/min is discussed based on the relation between the orientation state of hydrogen bonded sheets in the predrawn film and the formation of kink band by the secondary drawing. Consequently, it has been found that a uniaxially oriented structure of hydrogen bonded sheets of Nylon 6 can be formed in the predrawn film by blending 5-20 wt% of poly(*m*-xylylene adipamide) and is most effective to decrease the number of breaking times during secondary drawing. Based on the above information, the industrial production of Nylon 6 film by the successive biaxially drawing method has been realized.

(Received March 24, 1989)

1. 緒 言

ナイロン 6 フィルムの逐次二軸延伸は、手動延伸法などの低速の延伸では容易に行えるが、変形速度が 10,000%/分を越える高速の延伸では、一軸延伸膜の延伸方向に垂直な方向に延伸する後段の延伸時に破断が起るため延伸し難いとされている。

この逐次二軸延伸の破断現象については、前段の一軸延伸に伴う分子間の結合強化、すなわち水素結合面が膜面に平行になるために水素結合の方向が後段の延伸方向に一致する結果、後段の延伸時に発生する応力が他のポリマーに比し大きくなることに起因すると推論されている¹⁾。しかし、水素結合面が前段の一軸延伸膜に平行に

なればなる程、その面間の slip は容易に起るので後段延伸時の応力の増大をこれに求めるには問題がある。

一方、黒川らは²⁾はナイロン 6 の再延伸膜に kink band が容易に形成されることを報告している。このことから、上述の逐次二軸延伸における後段延伸時には kink band が容易に形成され、それが応力の集中する欠陥構造として作用する結果、後段延伸時の破断に結びつくのではないかと考えられた。この考えに基づいて後段延伸時に kink band を形成し難くするために、ナイロン 6 に数種のポリマーを混合することにより前段延伸膜の二軸配向性（水素結合面が膜面に平行な面配向性）を乱すことを試みた。その結果、後段延伸時の破断が著しく改善される製膜条件が得られた³⁾が、この機構については未だ明確になっていない。

本報では、これを明確にする目的で、ナイロン 6 およびナイロン 6/ポリメタキシレンアジバミドの混合体における逐次二軸延伸性について、kink band の形成の観点から検討した。

この報文を「ナイロン 6 の KINK BAND に関する研究 (第 3 報)」、Studies on Kink Band of Nylon 6 (Part 3)」とする。

* Present address: Faculty of Science of Living, Osaka City University, 3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi, Osaka 558, Japan and to whom correspondence should be addressed.

2. 実 験

2.1 逐次二軸延伸に使用したポリマー

相対粘度3.05 (20°C, 95.4%硫酸溶液) のナイロン6と相対粘度2.10 (20°C, 54%硫酸溶液) のポリメタキシレンアジバミドを用い、逐次二軸延伸にはナイロン6およびナイロン6/ポリメタキシレンアジバミド混合体(混合比: 95/5, 90/10, 80/20の3種) を供した。

2.2 逐次二軸延伸膜の作成

275°C に加熱溶融した上記ポリマーを、Tダイを有する60mm径の押出し機を用いて、温度20°Cのチルロール上に押し出して冷却し、厚さ約210 μ m、幅約25cmの未延伸フィルムを得た。これをロール径110mm、幅700mmのロールにより温度55~90°C、変形速度6000%/分で縦方向に3.0~4.0倍の前段延伸を行った後、幅約3cm、長さ約11mのテンター内に導き温度95°C、延伸速度2000%/分で横方向に延伸倍率が3.7倍の後段延伸を行った。なお、縦方向、横方向とは、それぞれ、フィルム成型における機械的な流れ方向およびそれに垂直な方向である。

2.3 破断回数の測定

逐次二軸延伸膜の作成条件によって、後段延伸時の破断回数が大きく異なる。各作成条件について、連続24時間または48時間の運転実験を行い、その間に生じた破断回数を記録した。連続48時間の運転では破断が1回も生じなかった場合を破断回数0回とし、48時間当り6回を越える破断が生じる場合は、24時間の運転の間に生じる破断回数を記録し、これを48時間当りに換算するようにした。

2.4 面配向指数について

前段の延伸膜に形成されるナイロン6の α 型結晶はその分子鎖軸が延伸方向に配列し、さらに製膜条件によってその水素結合面が膜面に平行または垂直な二軸配向性および延伸軸まわりに均等分布する一軸配向性を示す場合がある。これらの配向状態を簡便に表すためにX線を膜面に垂直に入射して得られる(200)面と(002)、(202)面の反射強度を用いて次式に示す面配向指数を定義した。

面配向指数=1.62 $\times$

$$\frac{(200)\text{面の反射強度}}{(002)\text{面の反射強度} + (202)\text{面反射強度}} \quad (1)$$

ここで、定数1.62は一軸配向試料における(1)式の反射強度比の逆数であり、結晶解析された結晶面の反射強度⁴⁾から容易に求められる。したがって、面配向指数の物理的意味は、その値が1.0に接近すれば一軸配向性を、1.0より大きな値になれば水素結合面が膜面に平行

な二軸配向性を、1.0より小さな値になれば水素結合面が膜面に垂直な二軸配向性を示す。

2.5 面配向指数の測定法

前段の延伸膜には、 α 型結晶以外に加熱により α 型結晶になるとともに二軸配向性を示す中間状態(smectic hexagonal)が存在するので、これらのものを含めて評価するため、延伸膜を原長固定の状態で30分間沸騰水処理した後にX線による測定を行った。X線測定には理学電機社製ローターフレックスを用い、Niで単色化したCuK α 線を膜面に垂直に入射し、透過法により $2\theta=13\sim33$ 度の範囲の赤道線反射強度曲線および赤道方向に対し約45度の角をなす方向の反射強度曲線を測定した。なお、後者の曲線は非晶部からの反射強度として以下の解析に用いた。

(200) および (002)、(202) 面の反射強度は、赤道線反射強度曲線から非晶部の反射強度曲線を減じて得られる曲線を用いて、それぞれの結晶面の面積強度を求めた。その求め方は(200)面反射の場合ピーク位置より低角側の、(002)、(202)面の場合ピーク位置より高角側の強度曲線をピーク位置に対し左右対象になるように描かせて得られる積分面積を定量した。

2.6 顕微鏡による観察

試料の巨視的な形態変化とkink bandの形成方向を知るため顕微鏡による観察を行った。kink bandの境界部における分子の配向変化を知るためクロスニコル下での観察も行った。

2.7 電子顕微鏡観察

kink bandの形成による試料表面の形態変化を知る目的で、レプリカ法による観察を行った。

2.8 X線回折写真

kink band内の結晶配向およびその境界における分子の屈曲角を知る目的で、kink bandが発生している部分のX線回折写真を撮影した。X線はNiフィルターで単色化したCuK α 線であり、膜面に垂直に入射した。

3. 結果と考察

3.1 破断部に観察されるkink band

ナイロン6フィルムの逐次二軸延伸において、後段延伸時に破断したフィルムには局所的に白濁した部分が存在し、その部分を偏光下で観察すると、図1に示すように、前段の延伸軸に対し40~50度の角をなす方向に著しく光るkink bandが多数形成していることが知られた。

図2はその表面レプリカ像であり前段の延伸軸に対し約45度の方向に幅5 μ mの太いkink bandと幅0.2 μ mの細いそれとが観察され、太い方のband内の“すじ”は前段の延伸軸に対し約70度の角をなしている。この角は分

Fig. 1 Polarized microscopic photograph of kink band formed by secondary drawing. The direction of predrawing is parallel to the horizontal axis.

Fig. 2 Surface replica image of kink band formed by secondary drawing. Predrawing direction is shown with an arrow.

子鎖軸の屈曲角に対応するものと考えられ、このことはそのX線回折図(図3の(b))から測角される屈曲角約65度とよく対応していることから支持される。また、このX線回折図は、

1. (002) 面反射が消失していること(図3.a)から、前段延伸膜は水素結合面が膜面に平行に配列している二軸配向試料になっている。
2. kink band 内からの回折点(図3.bの矢印)には、(002) 面反射が明らかに認められ、kink band

内での結晶配向が一軸配向に近づいていることを示すことから、kink bandの境界で分子鎖軸が捩れと剪断による変形を受けたと推測され、そこでは分子配向が相当に乱れた欠陥構造を形成していると考えられる。

以上の知見に基づいて、後段延伸時に形成されるkink bandの変形機構をモデル的に図示すると図4のようになり、その形成が前段延伸膜の水素結合面と特定な関係にあることがわかる。すなわち、水素結合面内ではkink bandは分子鎖軸と40~50度の角をなす方向に形成し、その方向は剪断応力が最大となる方向に一致する。また、水素結合面に垂直な面内ではkink bandは分子鎖軸に垂直な方向に形成する。この現象は黒川ら²⁾のナイロン6の再延伸膜に形成するkink bandの形態とよく一

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of a predrawn film (a) and a film broken by secondary drawing (b).
(a): Only (200) reflection is observed. (b): (002) reflection from kink band is observed in the diagonal direction shown with arrows. Predrawing direction is parallel to the vertical axis.

Fig. 4 Model on deformation mechanism of kink band.

致し、前段延伸膜の構造と kink band 内の構造とが、その境界線を対称軸として共有する双晶変形に類似している。この結果は、二軸配向試料を分子鎖軸方向から圧縮した時に生成する kink band とは対照的に異っている。後者の場合、kink band は水素結合面内では分子鎖軸に垂直な方向に、また、水素結合面に垂直な面内では分子鎖軸と 35~45度の角をなす方向に形成し⁵⁾、その変形は水素結合面間の slip として説明できる⁶⁾。しかし、後段延伸の場合、水素結合面内で座屈が生じているため、水素結合面の slip としては説明できない。したがって、後段延伸時の剪断応力により、それが最大となる方向に座屈変形が進行して kink band が形成され则认为られ、その結果、その境界線では前段延伸膜の二軸配向性(面配向性)が乱れるものと推測される。

3.2 前段延伸膜の面配向性と逐次二軸延伸性

ナイロン 6 の kink band の変形機構は、その形態から双晶変形に類似しているため、前段延伸膜の微細構造が高度な二軸配向になると容易に kink band が形成されると予測される。事実、前段延伸の延伸倍率が 2.2 倍以下である二軸配向性の低い膜では、kink band を形成しないためか、後段延伸時に破断することなく延伸できる。したがって、後段延伸時の破断は、前段延伸膜の二軸配向性、すなわち、水素結合面の面配向性に依存すると考えられる。しかし、ナイロン 6 の未延伸膜を一軸延伸すると、延伸時に生じる膜面に垂直な方向の応力により、水素結合面が膜面に平行な二軸配向の構造を形成する傾向があるので、高度に一軸延伸された膜に、二軸配向の構造を生じせしめなくすることは本質的に困難である。

この問題を解決するために、ナイロン 6 によく相溶するポリマーの中で、ナイロン 6 の微細構造を乱すようなポリマーを混合して一軸延伸することを試みた。そのポリマーとして、ポリメタキシレンアジパミドを選び、ナイロン 6 に 5 重量% 混合した溶融体から未延伸膜を作成し、種々の温度で延伸倍率が 3 倍以上の一軸延伸を行った。これら試料の X 線回折強度曲線および面配向指数 (I) の代表例を図 5 に示す。延伸温度が 75°C から 55°C に低下するにつれて (200) 面と (002)、(202) 面から

Fig. 5 X-ray diffraction curves and index of planar orientation (I) of films predrawn at the temperatures of 75°C (a), 65°C (b), 55°C (c), in which nylon 6 including poly (*m*-xylylene adipamide) of 5 wt % is used and the X-ray incident beam is perpendicular to the film surface.

の反射強度が相対的に逆転し、約 65°C で面配向指数 (I) が 1.0 に接近することがわかる。この結果は、

- 1) 延伸温度が高い場合には、水素結合面が膜面に平行な二軸配向性
- 2) 延伸温度が低い場合には、水素結合面が膜面に垂直な二軸配向性
- 3) その中間の温度では、水素結合面が延伸軸のまわりに回転している、いわゆる一軸配向性

を示す一軸延伸膜が得られることを示しており、特に、

2) および 3) は、今まで知られていない新しい事実の発見である。なお、図 5, (b), (c)において、 α 型結晶の (200) 面反射と (002) 面、(202) 面反射の中間に現れる回折点は、 γ 型結晶の赤道線反射である。この結晶は擬六方晶系の構造であるので、この結晶を一軸配向の結晶として取り扱っており、面配向指数の算出にはその影響を考慮していない。

これまでの考察から、一軸配向の前段延伸膜は後段延伸時に kink band を形成し難くなり、その結果として、後段延伸時の破断が抑制されると予測される。このことを確かめる目的で、面配向指数 (I) が著しく異なる前段延伸膜を、ナイロン 6 にポリメタキシレンアジバミド (MXD) を 5~20 重量% 混合した混合体を用いて作製し、前段延伸膜の面配向指数と後段延伸時の破断回数の関係を求めた。275°C に加熱熔融された前記混合体を 20°C の冷却ロール上に押し出して得られる未延伸膜を、55~90°C の温度、3.0~4.0 倍の延伸倍率で一軸延伸した前段延伸膜について、その面配向指数および後段延伸時の破断回数を表 1 に示す。なお、破断回数は 48h 当りに標準化してある。面配向指数 (I) は、延伸倍率の増大に伴い大きくなる傾向を示すが、延伸温度の影響を受けやすい。この理由についてはよくわからないが、MXD ポリマーの芳香環の配向と関連していると思われる。図 6 に面配向指数 (I) と破断回数との関係を示す。破断回数は面配向指数が 1.0 に近づくにつれ著しく減少し、1.0 近傍、すなわち、一軸配向の前段延伸膜の時に最小になることがわかる。

以上より、ナイロン 6 フィルムの逐次二軸延伸における破断現象は、kink band の形成と関連していて、それが欠陥構造として作用することに起因していると考えら

Fig. 6 Relation between index of planar orientation and number of breaking times during secondary drawing in predrawn films shown in Table 1.

Table 1 Relation between predrawing conditions, index of planar orientation (I) and drawability in predrawn films from blended polymers of Nylon 6 and poly (m-xylylene adipamide).

Blending ratio		predrawing		Index of planar orientation (I)	Drawability (number of breaking times /48 h)
Ny*	MXD*	Temp (°C)	draw ratio		
80	20	75	3.5	1.41	5
〃	〃	65	3.0	1.05	0
〃	〃	〃	3.5	1.15	1
〃	〃	〃	4.0	1.32	4
〃	〃	90	3.0	1.91	>10
90	10	75	3.5	1.59	9
〃	〃	65	〃	0.85	1
〃	〃	55	〃	0.83	2
〃	〃	65	3.0	0.92	1
〃	〃	〃	4.0	0.96	0
95	5	75	3.5	2.19	>10
〃	〃	65	〃	0.91	2
〃	〃	55	〃	0.65	5
〃	〃	65	3.0	1.03	1
〃	〃	65	4.0	0.96	1

* Ny and MXD represent Nylon 6 and poly (m-xylylene adipamide), respectively.

れ、その形成に関する難易が前段延伸膜の面配向性に依存していると言える。

一般に、工業的に採用される高速の延伸においては、未延伸物がより非晶質であることが望ましいとされているが、本報の逐次二軸延伸のように、一軸方向に高度に延伸した後にそれに直交する方向に同程度に再延伸する場合には、前段延伸膜の分子配向はさげられないので、前段延伸膜を分子配向の秩序度が最も低い一軸配向状態にすることが望ましいという仮説が成り立つ。 α 型結晶を形成しないナイロン 69 は比較的容易に逐次二軸延伸できる⁷⁾。それは、前段延伸膜に形成される結晶が擬六方晶系の γ 型結晶であり、 α 型結晶と比較してより等方的であるためと考えられる。このことは上述の仮説を支持すると考えられる。

4. 結 言

ナイロン 6 フィルムの逐次二軸延伸による破断現象に

ついて kink band の形成の観点から検討した結果、以下に記す知見を得た。

- 1) 後段延伸時にフィルムの破断が起こり、その破断部には多数の kink band が形成しており、その変形の形態は双晶変形に類似している。これより、二軸配向性の前段延伸膜には、後段延伸時に kink band が容易に形成すると推論される。
- 2) 後段延伸時に起る破断の頻度は、前段延伸膜の面配向性に依存し、面配向指数が1.0付近（水素結合面が延伸軸まわりに均等分布する一軸配向性を示す領域）で最小となる。
- 3) 以上の知見より、逐次二軸延伸による破断の主要な原因は kink band の形成にあると推察した。
- 4) ナイロン 6 に MXD を5~20%混合した混合体を一軸延伸すると、ナイロン 6 の水素結合面が膜面に垂直

な二軸配向試料あるいはナイロン 6 の一軸配向試料が得られることを発見した。

文 献

- 1) 松本喜代一, 高分子フィルムの二軸延伸に関する研究 (学位論文, 京都工芸繊維大 1974)
- 2) 黒川昌孝, 小西 孝, 織学誌, **24**, 101 (1968)
- 3) 太田利彦, 玉置一男, 松波浩一, 村上哲史, 古川薫, 永井 博; 日本特許1107052, 英国特許1552410
- 4) D. R. Holmes, C. W. Bunn, and D. J. Smith; *J. Polymer Sci.*, **17**, 159 (1955)
- 5) 太田利彦, 難波紘一, 長井栄一, 第15回高分子学会年次大会, 名古屋. (1966)
- 6) 太田利彦, 織学誌, 印刷中, **45** (1989)
- 7) 太田利彦, 玉置一男, 松波浩一, 村上哲史, 未発表