繊維によるX線回折像

旭化成工業株式会社 片 山 健 一*

1. はじめに

X線回折によって、繊維の微細構造を研究する場合に次の3つの分野が考えられる。

1) 結晶構造

理想的な結晶は、最小の構成単位（単位格子）の規則正しい3次元的な繰返しからできている。単位格子のdimensionとその中の原子配置を決定する仕事が構造解析で、高分子結晶の解析結果は Miller らによって集録されている¹⁾。

2) 結晶の乱れ

結晶性高分子は、結晶領域と非晶領域の2相からできているといわれている。このモデルの当否は別として、高度に配向した結晶性高分子のX線回折像（繊維図形）においても、無機物質の単結晶の回折写真などにくらべて、干渉点の拡がりが大きく、散漫な散乱をとまなう。これは非晶領域の存在だけでは説明がつかず、結晶領域の3次元的な周期性からのずれ、およびその領域の大きさの影響によるものである。従って、結晶構造の不整、あるいは乱れを回折像から、逆に推測することができる。

3) 高次構造

a) 広角散乱。一つの結晶領域は微結晶と呼ばれるが、繊維中の微結晶の配向の分布を干渉点の円弧に沿っての拡がりから推定する。また、結晶領域と非晶領域の2相モデルに基づいて、結晶性の散乱と非晶性の散乱とを適当に分離して、結晶領域の重量分率（結晶化度）の決定などが行なわれている²⁾。

b) 小角散乱。X線の散乱は物質内の電子密度の不均一に基づくものであるが、数十ないし数百Åのコロイドディメンションにおける電子密度の不均一性があると、いわゆる小角散乱像が観測される。結晶領域と非晶領域の電子密度のコントラスト、あるいはマイクロポット、フ

ィブリル間隙などが小角散乱の原因になる³⁾。小角散乱は比較的単純なパターンであるから、このパターンから、繊維の高次構造を推定するには、慎重を期す必要がある。

以上のように、繊維の構造について、X線回折像は色々の情報を与えるわけであるが、この小論では2)の結晶の乱れだけを取り上げ、乱れのタイプとそれが回折像に与える影響について述べる。

2. 結晶の乱れ

微結晶の配向が完全な時にも、繊維図形上の干渉点が拡がることは、すでに述べたが、その原因の1つである結晶格子の乱れのタイプをここで分類しておこう。

繊維の微結晶は、完全な結晶と液体のような非晶質との中間に位すると考えられ Hosemann⁴⁾ によって、バラクリスタルと呼ばれている。

1) 格子点の位置の乱れ (displacement distortion)

まず、単位格子を構成する原子の種類および数（化学組成）はすべての単位格子について同一であると仮定し、単位格子内の全電子の重心をその単位格子の代表点（格子点）と考える。このとき、実在の結晶では、結晶内に含まれる転位や、分子の熱振動の影響でこれらの格子点は規則正しい3次元の格子点からずれる。そのずれ方にも2つのタイプがある。

a) 近距離の乱れ（第1種の格子の乱れ）たとえば小学校の教室内に整然と机と椅子が並んでいるが、椅子に座っている小学生は、授業中でも落着きなく身体を動かしている。これは Lonsdale⁵⁾ の熱振動に対するたとえを引用したのであるが、結晶内の近距離の乱れに相当する。お互に相關なく動く場合もあり、相關のあるときもある。しかし、各自の椅子の位置から、大きくはなれることはない。すなわち、結晶全体としての秩序は保たれている。

b) 長距離の乱れ（第2種の格子の乱れ）今度は、小学生が朝礼で校庭に整列している場面を想像する。各自は前にならって整列しているつもりでも、どうかすると、一番前と後ではかなり曲ってしまうことがある。これが長距離の乱れに相当する。

* Research on the Fine Structure of Textile Using the X-Ray diffraction.

KEN-ICHI KATAYAMA, Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Takatsuki, Osaka, Japan.

なお、結晶内に格子の乱れが導入される機構については Lindenmeyer⁹⁾ の考察がある。

2) 単位格子の化学組成の乱れ (chemical distortion)

上に述べた格子点の位置の乱れの他に、実在の結晶では単位格子の化学組成の乱れが考えられる。化学組成に乱れがおこるのは、合金などによく見られるが、繊維の微結晶では次のような場合が考えられる¹⁰⁾。

a) 点欠陥⁹⁾。分子鎖に沿っての線密度が局部的に異常を示すとか、結晶内で分子の入れ代りがおこっている場所。(第1図)

b) 分子鎖の末端、または折りたたまれた分子のループの部分⁹⁾が結晶内に入りこんだ場合。(第2図) また、分子が折りたたまれている結晶の表面など。

c) 側鎖の乱れ、または枝分れ分子の分岐点

d) 共重合体の結晶内で、異ったモノマー単位が混って入りこんでいる場合とか、立体規則性ポリマーの configurational disorder が結晶内に含まれている場合など。

第1図 点 欠 陥

第2図 結晶中の分子鎖の末端とループ

このように、化学組成の乱れがおこる原因は、種々考えられるが、分子鎖方向の乱れの分布についても、3つのタイプが考えられる。

a) ブロック的。単位格子の乱れ(欠陥)が結晶中にブロック的に存在する場合で、欠陥が続くやすい傾向がある。

b) ランダム。欠陥が結晶中に全くランダムに分布。

c) 交代的。正しい単位格子と欠陥が交互に繰返す傾向がある。

このように、単位格子の化学組成の乱れがあると、その周囲には力学的な歪が発生し、格子点の位置の乱れをとまう。しかし、以下では簡単のため、これらの乱れを全く分離して、独立に繊維図形に及ぼす影響を考察する。化学組成の乱れについては、モデルとその光学的回折像によって特に詳しく考察する。

3. 格子点の乱れの回折像に及ぼす効果

格子点の位置の乱れが回折像に及ぼす効果に関しては Hosemann の有名なパラクリスタルの理論¹¹⁾があり、本誌でもすでに紹介が行なわれている⁹⁾。ここでは繊維の回折像の見方を中心にして、その結果を定性的に要約するととどめる。

問題を単純化するために、2次元の格子を考え、格子の基本ベクトルを a_1, a_2 とする。格子点の位置の乱れがあるときは、 a_1, a_2 の値に揺らぎがあり、その揺らぎのタイプと回折像の関係を第3図に示す。回折像は 1/4 象限について、低次の干渉点を模式的に画いてあるが、back ground の増大は表現しにくいので省略した。

干渉点 (h_1, h_2) の拡がり方は次の法則に支配されている。「 Δa_{ij} を $a_i - \bar{a}_i$ の $\bar{a}_j$ 方向の成分とする。いま、 Δa_{ij} のみが値をもち、他の3つが0の場合、干渉点 (h_1, h_2) は h_i が変化する方向に拡がり、 h_j の値が大きいほど、拡がりの程度が大きくなる。」2つ以上が値をもつときは、個々の効果が重なってくる。3次元の場合も Δa_{ij} を同様に定義すれば、9つの Δa_{ij} のうち1つだけが値をもち、他の8つが0の場合、同じ法則が成立する。

実在の繊維に対する回折像は、単位格子の構造因子による強度の modulation、配向の乱れ、その他の干渉点の拡がりに寄与する因子の影響で、第3図のように、純粋な形で長距離の乱れの効果だけが観測されることは少ない。

4. 化学組成の乱れの回折像に及ぼす効果¹⁰⁾

高分子の微結晶を分子鎖に並行な単位格子の柱の集り¹²⁾と考える。1本の柱の構造因子を計算するために¹³⁾、共

第3図 格子ベクトルの揺らぎと回折像像

重合の理論,あるいは立体規則性ポリマーの分子鎖の統計に用いられる確率と同じように,柱の中での欠陥の分布に対する確率を定義する²²⁾。すなわち, P_{11} は正規の格子の次にまた正規の格子が来る確率, P_{12} は正規の格子の次に欠陥の来る確率とし, P_{21} , P_{22} などとも同様に定義する。

これらの確率を用いると,結晶中の欠陥の分率 p は容易に求められる。

$$p = \frac{P_{12}}{P_{12} + P_{21}} \quad (1)$$

また, j 番目の格子が正規で, $j+n$ 番目も正規である確率は,

$$p_n = (1-p) + p(P_{11} - P_{21})^{|n|} \quad (2)$$

一方, m 個の単位格子を含む柱による (00 l) 反射の l が変化する方向の強度分布 $I(b)$ は

$$I(b) = \sum_{n=-(m-1)}^{m-1} (m-|n|) f_j^* f_{j+n}^* \cos 2\pi n b \quad (3)$$

ここに, f_j は j 番目の単位格子の構造因子, $*$ は複素共役を表わし, $b = (2a \sin \theta / \lambda) - l$ で, a , θ , λ はそれぞれ, 繊維周期, Bragg 角, X 線の波長とする。 $\bar{f}_j^* \bar{f}_{j+n}$ は, $f_j^* f_{j+n}$ のあらゆる j の値に対する平均値であるが, 正規の格子の構造因子を f_A , 欠陥の構造因子を f_B (f_B は揺らぎをもっているもよいが, 揺らぎに相関性がないとする) とすると, (2) 式などによって, 計算することができる。その値を (3) 式に入れると, $P_{11} - P_{21}$ の値によって, 3つの場合が出て来る。

a) $P_{11} > P_{21}$ (欠陥がブロック的に分布)

$$I(b) = |(1-p)f_A + p\bar{f}_B|^2 \left(\frac{\sin m\pi b}{\sin \pi b} \right)^2 + p(1-p) |f_A - \bar{f}_B|^2 \left(\frac{\sin m\pi b}{\sin \pi b} \right)^2 \left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{1 + \frac{\pi^2}{\beta^2} b^2} \right) + p\{|\bar{f}_B|^2 - |\bar{f}_B|^2\} \quad (4)$$

$$\text{ただし, } \beta = \frac{1 - (P_{11} - P_{21})}{1 + (P_{11} - P_{21})}$$

b) $P_{11} = P_{21}$ (欠陥がランダムに分布)

$$I(b) = |(1-p)f_A + p\bar{f}_B|^2 \left(\frac{\sin m\pi b}{\sin \pi b} \right)^2 + p(1-p) |f_A - \bar{f}_B|^2 + p\{|\bar{f}_B|^2 - |\bar{f}_B|^2\} \quad (5)$$

c) $P_{11} < P_{21}$ (欠陥が交替的に分布)

$$I(b) = |(1-p)f_A + p\bar{f}_B|^2 \left(\frac{\sin m\pi b}{\sin \pi b} \right)^2 + p(1-p) |f_A - \bar{f}_B|^2 \left(\frac{\sin m\pi(b + \frac{1}{2})}{\sin \pi(b + \frac{1}{2})} \right)^2 \left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{1 + \frac{\pi^2}{\beta^2} b^2} \right) + p\{|\bar{f}_B|^2 - |\bar{f}_B|^2\}$$

$$\times \frac{1}{1 + \frac{\pi^2}{\beta^2} (b + \frac{1}{2})^2} + p\{|\bar{f}_B|^2 - |\bar{f}_B|^2\} \quad (6)$$

$$\text{ここに, } \beta = \frac{1 - (P_{21} - P_{11})}{1 + (P_{21} - P_{11})}, \quad g(b)h(b) = \int g(x)h(b-x)dx$$

(4), (5), (6) 式は, いずれも 3つの項の和で表わされている。第1項は3式に共通で, 単位格子の構造因子が, $(1-p)f_A + p\bar{f}_B$ で, 全然欠陥のない場合の強度式に一致する。 m が十分大きければ, Laue 関数 ($\sin m\pi b / \sin \pi b$)² の性質によって, $b=0$ で鋭いピークを示す。これは, Laue-Bragg 反射である。(4) 式の第2項は $1/\beta \cdot 1/(1 + \pi^2 b^2 / \beta^2)$ (Cauchy 型の分布関数) と鋭い Laue 関数の convolution であるから, その強度分布は Cauchy 型の分布関数で, 定まってしまう。欠陥の分布の影響を積分巾 β の値を通して, 反映する。(4) 式の b を $b+1/2$ でおきかえれば, (6) 式の第2項になるから, b の値で $1/2$ だけずれた所に, すなわち層級の中に, ぼけた干渉の出ることが期待される。第5式の第2項は構造因子の相異に, (4), (5), (6) 式の第3項は, 相関のない欠陥の構造因子の揺らぎによる散漫な散乱を表わしている。

5. 光学的モデルとその回折像

結晶の2次元的なモデルと, その光学的な回折像は, Hosemannらによってパラクリスタルの研究に応用されたが¹³⁾, ここでは, 化学組成の乱れのモデルとその光学的回折像によって, 前節の (4), (5), (6) 式の意味をもっと明確にしたいと思う。

第4図 光学的回折装置

光学的回折装置の概要は第4図に示す。Nikon Fカメラと, Nikkol 200 mm レンズを光学系に使い, 光源は高圧水銀灯から干渉フィルターによって, 546 mμ の単色光を取り出して使用した。

光学的モデルは第5図aに示すように, タイプライターで“O”の小文字を1行60字で30行打った。これは理想的な結晶に対するモデルであるが, 欠陥のある結晶は

予め定めた P_{11} , P_{21} の値と乱数表により欠陥を分布させ、欠陥に相当する所は、ブランクのまま残しておく、第6, 7, 8図aのようなモデルができる。実際には、図のモデルを約7mm角に縮小して diffractor として使用する。

第5図bは理想的な結晶に対する光学的回折像で、干渉点以外に散漫散乱は見られない。第6図bは欠陥が、

ブロック的に分布するときの回折像で、(4)式の第2項に相当して streak が層線に見られる。(4)式の第2項は、この streak を直角に切ったときの強度分布を表わしており、streak になるのは、欠陥が繊維軸に直角方向にはランダムに分布しているモデルだからである。第7図bは欠陥がランダムに分布するときで、(5)式の第2項に相当して、 $|f_0|^2$ が散漫散乱として見られる。

a

b

第5図 a) 理想的な結晶のモデルと, b) その回折像

a

b

第6図 a) ブロック的に欠陥の分布するモデルと, b) その回折像 $P_{11}=0.97$, $P_{21}=0.15$

a

b

第7図 a) ランダムに欠陥の分布するモデルと, b) その回折像 $P_{11}=P_{21}=0.80$

a

b

第8図 a) 交替的に欠陥の分布するモデルと, b) その回折像 $P_{11}=0.48, P_{21}=0.73$

f_0 は“O”の構造因子を表わす。また、第8図bは欠陥が交替的に分布する傾向のあるときで、(6)式の第2項に相当して、非常に散漫な散乱が層線の間に見われている。

6. 実 例

第9図は polyacrylonitrile (PAN) の特異な繊維図形

であるが、赤道線上の干渉点だけが明瞭で、第1層線上には散漫な散乱しか出ず、第2層線にいたっては、微かに散乱を認め得るにすぎない。これは分子鎖と分子鎖の side packing は比較的規則正しいが、分子鎖に沿って、何らかの乱れが存在することを示唆する¹⁴⁾。このような構造はおそらく PAN が atactic な部分の多いポリマーであることと、CN基の極性が強いことの両方に基因す

第9図 Polyacrylonitrileの繊維図形。LiFで単色化した $\text{CuK}\alpha$ と、水素カメラを使用

Let us consider a small parallelepiped of the crystal lattice through which there sweeps a train of plane waves. Each lattice-point becomes the centre of a spherical scattered wavelet, and our problem is to find the combined effect of these wavelets at a point outside the crystal. In doing this we shall suppose that the wavelets are in phase at a distance from it large of the order of the linear dimensions of the crystal. This is equivalent to neglecting the interaction between the primary X-ray beam travels through the crystal with the velocity of light. This is equivalent to neglecting the interaction between the incident wave-train and the scattered wavelets, an effect that would cause the wave-train to travel through the crystal with a modified velocity. We shall suppose that the crystal is large enough for X-rays to be unity in so far as the positions of the diffraction maxima are concerned. The errors introduced by doing so are small, and will be considered in due course. Secondly, we shall assume that each scattered wavelet travels through the crystal without being re-scattered by other lattice-points. Such rescattering must occur, and its effects may become very important. For small crystal fragments, the scattered wavelets will be scattered by other lattice-points, and which it is permissible to do so will be discussed in detail in a later section. Finally, we shall suppose that no absorption either of the incident or of the scattered radiation takes place in the piece of crystal considered, an assumption that again limits the validity of the calculation to small crystals, although it should be pointed out that a million of lattice-points in connection may yet contain many thousands of unit cells defined by the translation vectors a , b , and c . The rows

a

b

第10図 a) 英文文献と、b) その回折像

第11図 Polypropyleneの繊維図形。撮影条件は第9図と同じ

るのであろう^{13), 15)}。第10図aは英文文献の一部を90°回転させたもので、その1列を1本の分子に対応するものと考えれば、第10図bと第9図の類似性は、あながち偶然の一致とはいえない。

つぎに isotactic polypropylene の繊維図形を第11図に示す。この図形の特徴は各層線に沿って、干渉点の他に streak が観測される点である。polytetrafluoroethylene にも散漫な streak が現われ、Clark らはヘリカルな分子の熱振動による束縛回転でこれを説明した¹⁶⁾。しかし、第11図を見ると、第1層線の streak は子午線まで、ずっと続いて出ている。3単位1回転のヘリックスでは、第1層線の子午線上で構造因子が0のはずである。また、130°Cと-100°C でとった写真でも streak の

様子はあまり変化がない。それ故、polypropylene の場合は第6図bのようなブロック的な欠陥による streak と解釈した方がよい。しかし、この欠陥と立体規則性の乱れとの対応は今の所、明らかではない。

7. ま と め

高分子結晶の乱れのタイプと、それがX線回折像に及ぼす効果について述べて来たが、最後にその関係をまとめて表にしておこう。ただし、おおよその傾向を述べてあるにすぎない。なお、表の中には、微結晶の大きさの影響も含めておいた。

干渉点の拡がる原因が2つ以上あるときは、上に述べた効果が convolution の形で重なって現われるが、測

第1表 結晶の乱れの型とその回折像

乱れ	回折像
結晶格子の位置の乱れ (displacement distortion) a) 近距離の乱れ b) 長距離の乱れ	a) 乱れが大きいほど、また回折角の大きい程、散漫散乱の割合が増大し干渉点の強度の減少が著しいが、山の鋭さは変わらない。 b) 乱れの大きいほど、また、反射の次数の高いほど干渉点の拡がりが増し、それにつれて back ground も高くなる。
化学組成の乱れ (chemical distortion)	a) によく似ているが、回折角に・depend しない。なお、乱れの分布の型によって、散漫散乱の現われ方が異なる。
微結晶の大きさ	微結晶が小さいほど、干渉点の拡がりは大くなるが、その程度は反射の次数には無関係である。また余程小さくないかぎり、散漫散乱は出ない。

定値から各々の効果を分離することは、特定のポリマー以外では不可能に近い¹⁷⁾。

所で、X線による結晶化度という概念をもう一度ここで考えて見よう。かりに、高分子の結晶領域と非晶領域の2相モデルを認めるとしても、結晶領域に乱れがあれば、この領域からも散漫散乱が出るので、非晶性の散乱との区別がつかなくなる。もっとも、この散漫散乱を補正して、結晶化度を求める方法¹⁸⁾が提案されてかなりの成功をおさめており、方法自体も納得のゆくものであるが1種の便法であることには変わりはない。従って、X線による結晶化度はあいまいな概念で、場合によっては、結晶の完全性に関する目安と考えるほうがよいこともある。

以上の議論は定性的で、chemical distortion 以外は定量的な面を全部省略したが、この点については引用文献を参照していただきたい。この小論が、繊維図形に対する理解を深める上に、何かのお役に立てば幸である。

文 献

- 1) R.L. Miller and L.E. Nielson; *J. Polymer Sci.*, 55, 643 (1961).

- 2) P.H. Hermans and A. Weidinger; *J. Appl. Phys.*, 19, 491 (1948).
J. Polymer Sci., 4, 135 (1949).
- 3) K. Hess and H. Kiessig; *Z. Phys. Chem.*, 193, 200 (1944).
O. Kratky and G. Porod; *J. Colloid Sci.*, 4, 35 (1949).
O. Statton; *J. Polymer Sci.*, 58, 205 (1962).
D. Heikens; *J. Polymer Sci.*, 35, 139 (1959).
P.H. Hermans, D. Heikens and A. Weidinger; *J. Polymer Sci.*, 35, 145 (1959).
- 4) R. Hosemann; *J. Appl. Phys.*, 34, 25 (1963).
R. Hosemann and S.N. Bagchi; *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North-Holland, Amsterdam (1962).
- 5) K. Lonsdale; *Crystals and X-Rays*, G. Bell & Sons, London (1948).
- 6) P.H. Lindenmeyer; *Textile Res. J.* 34, 825 (1964).
- 7) 瀬戸; 高分子, 13, 45 (1964).
- 8) D.H. Reneker; *J. Polymer Sci.*, 59, S39 (1962).
- 9) 万木; 繊維誌, 20, S25 (1964).
- 10) 片山, 天野, 中村; 高分子学会年次大会講演(昭39.5).
- 11) B.E. Warren and B.L. Averbach; *J. Appl. Phys.*, 21, 595 (1950).
- 12) T. Alfrey Jr., J.J. Bohrer and H. Mark; *Copolymerization*, Interscience, New York (1952).
R. Miller and L.E. Nielsen; *J. Polymer Sci.*, 46, 303 (1960).
- 13) R. Bonart; *Z. Krist.*, 109, 309 (1957).
R. Hosemann; *Polymer*, 3, 349 (1962).
- 14) P.H. Lindenmeyer and R. Hosemann; *J. Appl. Phys.*, 34, 42 (1963).
- 15) C.R. Bohn, J.R. Schaefgen and O. Statton; *J. Polymer Sci.*, 55, 531 (1961).
- 16) E.S. Clark and L.T. Muus; *Z. Krist.*, 117, 108 (1962).
ibid., 117, 119 (1962).
- 17) K. Katayama; *J. Pys. Soc. Japan*, 16, 462 (1961).
- 18) W. Ruland; *Acta Cryst.*, 14, 1180 (1961).
W. Ruland; *Polymer*, 5, 89 (1964).
H.G. Kilian; *Kolloid Z.* 183, 1 (1962).
ibid., 185, 13 (1962).

(昭和40年4月7日受理)