(昭和41年8月24日受理)

ポリエチレンテレフタレート繊維のヤング率と配向度との関係について

繊維工業試験所 近田 淳雄・藤野 澄
我妻 直夫

THE RELATIONSHIP BETWEEN YOUNG'S MODULUS AND DEGREE OF ORIENTATION FOR POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBRES.

By Atsuo Konda, Sumi Fujino and Tadao Agatsuma.

(The Textile Research Institute of the Japanese Government, Sawatari,
Kanagawa-Ku, Yokohama City, Japan)

In the previous report, relationship between Young's modulus and birefringence for drawn and heat-treated PET fibres was discussed.

In this report, the mechanism of small deformation of PET fibres below glass transition temperature is discussed and a new theoretical approach between Young's modulus and molecular orientation is proposed under the following assumptions: a) A segment transforms in accordance with "affin deformation" theory: b) Intersegmental force during the affin transformation of the segment is proportional to the rotational angle of the segment.

Then, Young's moduli of PET fibres heat-treated at constant length after drawing and ones drawn after crystallization are measured and compared with the theory. The results obtained are as follows:

1. The rotational angle ω of a segment due to the deformation of a sample and Young's modulus E may be expressed by following equations;

$$\omega = (1 + \nu) e_z \cos \theta \sin \theta$$

$$E = E_0 \{ (1 + \nu) \langle \cos^4 \theta \rangle - \nu \langle \cos^2 \theta \rangle \} + G_0 (1 + \nu) \langle \cos^2 \theta \sin^2 \theta \rangle$$

where ν is Poisson ratio of the sample; θ is the angle between the fiber axis and the segmental axis; e_z is tensile strain of the bulk sample; E_0 and G_0 are constants.

2. The relationship between Young's modulus and amorphous orientation factor may be represented in terms of the above equations. The values of E_0 and G_0 are 1700~1900 kg/mm², 80 kg/mm², respectively, for the samples drawn without heat-treatment, but these are a little smaller for the samples drawn after crystallization.

Young's modulus of drawn PET fibres depends mainly upon amorphous orientation and the effect of crystallinity is rather small.

3. The above results suggest that the force constant of the amorphous segment below glass transition temperature dose not much differ from that of the crystalline chain, but a part of inter-molecular strain makes a series to intra-molecular strain and lowers much the Young's modulus of bulk sample; and that there may be more parts of fold structure in samples drawn after crystallization than in ones drawn without heat-treatment.

(Received August 24, 1966)

1. は じ め に

既報において¹⁾ ポリエチレンテレフタレート (以下 PET の略記) 繊維のヤング率は非晶分子鎖の配向度に

依存し、ヤング率と複屈折度との間に理論式が成立することを確かめた。しかし、理論式の誘導にあたって、分子間力による寄与など十分な考察を回避した点もあるので、再びとりあげて考察を進めた。また、既報では示さ

なかつた配向度の高い試料についての結果および結晶化した後延伸した試料の結果についても理論式との対応を新しい見地から検討した。さらにX線による結晶配向度の求め方について、2, 3の方法をとりあげて比較検討した結果を付録に示した。

2. 理論式の再検討

既報で述べたように、川口²⁾と同じく分子鎖がセグメントあるいは弾性的有効鎖（以後これを要素と呼ぶ）により構成されているものとする。いま、この要素が試料の変形に伴つて *affin* 変形すると仮定すると、試料に e_z のひずみを与えたときの要素のひずみ e_a は既報により次式で与えられる（ガラス状態において）。

$$e_a = e_z \{1 - (\nu + 1) \sin^2 \theta\} \quad (1)$$

ただし、 ν ：試料のポアソン比； θ ：要素が繊維軸となす角。

したがつて要素に生じている張力の繊維軸方向への分力の総和 F_a は

$$F_a = \int_0^{\pi/2} E_a e_a \cos \theta \, dn \quad (2)$$

$$= maS E_a e_z [(1 + \nu) \langle \cos^4 \theta \rangle - \nu \langle \cos^2 \theta \rangle] \quad (3)$$

ただし、 E_a ：要素の force const.； dn ： θ と $\theta + d\theta$ の間の傾をもつ要素の数（断面を貫通するもの）； m ：単位体積中の要素の数； a ：要素の平均長； S ：試料の断面積

なお、 dn は次式で与えられる（一軸配向のとき）

$$dn = 2maS |\cos \theta| P(\theta) \sin \theta \, d\theta \quad (4)$$

ただし、 $P(\theta)$ は要素の単位球表面での分布密度関数で

$$\int_0^{\pi/2} 2P(\theta) \sin \theta \, d\theta = 1 \quad (5)$$

となるようにとつたものである（既報の $P(\theta)$ は $2P(\theta) \sin \theta$ である）。

既報ではここで分子間エネルギー変化に対応する力を考え、このための繊維軸方向の力を F_G とし、試料に e_z のひずみを与えるための外力 F は

$$F = F_a + F_G \quad (6)$$

であるとした。そして、たんに $F_G \neq \text{const}$ として考察を進めたが、実際には配向度の高い試料の F_G は零に近くなるものと考えるほうが妥当である。また、この他分子鎖の曲げを考慮する必要があるように思われるが、ここで考えている要素は曲げを無視できる程度に短いものであり、分子鎖の曲げは要素接合点で起こるものと考えてよいであろう。いま、 F_G は試料の変形に伴う要素の回転により発生する要素間相互変位によつて大部分引き起こされると仮定すれば、高配向試料では零に近づき、また要素接合点での曲げに対する応力も F_G に含ま

Fig. 1. A mechanical model defining the inter-segmental force; the spring AB corresponds to a segment and the spring BP to inter-segmental interaction.

Fig. 2. A schematic diagram for the vector change of a segment with deformation.

せることが可能となり、好都合である。問題はこれらの各寄与を、直立的か並列的か、あるいは、その他何れの型により作用させるかということである。ここでは単純に F_a と F_G とは並列的に作用し、(6)式が成立するものとする。

力学的なモデルとしては Fig. 1 のようなものを考え、試料の微小変形に伴つて $\overline{AB}$, $\overline{B'C}$ などが *affin* 変形し ($\overline{AB}$ などは要素に対応), $\overline{AB}$ の回転により, $\overline{PB}$ に発生する力の $\overline{BD}$ 方向の成分を F_G と考える。

繊維軸をZ軸とする直交座標系(X, Y, Z)を考え、各軸方向の単位ベクトルを*i, j, k*とする。*z*軸と θ の傾きをなす要素をベクトル α で表わし、その各成分を $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ とすれば

$$\alpha = \alpha_x i + \alpha_y j + \alpha_z k$$

試料に e_z のひずみを与えたとき、Fig. 2のように α なる要素が α' に変化し

$$\alpha' = \alpha'_x i + \alpha'_y j + \alpha'_z k$$

で表わされたとする。

試料のポアソン比を ν とし、affine変形を仮定すれば

$$\left. \begin{aligned} \alpha'_x &= (1 - \nu e_z) \alpha_x, & \alpha'_y &= (1 - \nu e_z) \alpha_y \\ \alpha'_z &= (1 + e_z) \alpha_z \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

一方

$$|\alpha'| = |\alpha| (1 + e_a) \quad (8)$$

であるから

$$|\alpha'| \omega = |\alpha' - \alpha| (1 + e_a) \quad (9)$$

ただし、 ω ：要素の回転角

従つて、

$$\sin^2 \theta = (\alpha_x^2 + \alpha_y^2) / \alpha^2, \quad \cos^2 \theta = \alpha_z^2 / \alpha^2 \quad (10)$$

を利用すれば

$$\omega = (1 + \nu) e_z \cos \theta \sin \theta / (1 + e_a) \quad (11)$$

を得る。

$e_a \ll 1$ とと考えられるので

$$\omega \approx (1 + \nu) e_z \cos \theta \sin \theta \quad (12)$$

となる。

この回転を与えるための要素に垂直な方向の力 f_a は ω に比例するものと仮定すれば、 G_a を比例定数として

$$f_a = G_a \omega \quad (13)$$

となり、繊維軸方向への分力の総和 F_G は

$$F_G = \int_0^{\pi/2} G_a \omega \sin \theta \cdot d\theta \quad (14)$$

$$= m a S G_a (1 + \nu) e_z \langle \cos^2 \theta \sin^2 \theta \rangle \quad (15)$$

(3), (6), (15)式および

$$E = F / S e_z \quad (16)$$

により、試料のヤング率 E は

$$\begin{aligned} E &= E_0 \{ (1 + \nu) \langle \cos^4 \theta \rangle - \nu \langle \cos^2 \theta \rangle \} \\ &\quad + G_0 (1 + \nu) \langle \cos^2 \theta \sin^2 \theta \rangle \end{aligned} \quad (17)$$

ただし、 $E_0 = m a E_a$, $G_0 = m a G_a$ で表わされることになる。

いま、ガラス状態の ν として0.33¹⁶⁾、完全配向試料の複屈折度 $\Delta n_0 = 212 \times 10^{-3}$ (Palmer¹²⁾による)とし、さらに実験結果とよく一致するように E_0, G_0 を定めて(17)式を計算すると、Fig. 3の実線が得られる。($E_0 = 1700 \text{ kg/mm}^2$, $G_0 = 80 \text{ kg/mm}^2$ としたが、 G_0 はshear modulusに近い値をとることが予想されるのでJ. H. Wakelin¹⁴⁾の結果を参考にした。)

なお、 $\langle \cos^4 \theta \rangle$, $\langle \cos^2 \theta \cdot \sin^2 \theta \rangle$ は既報の近似は一般的でないので付録Aのようにして求めた。

結果的には $\langle \cos^2 \theta \cdot \sin^2 \theta \rangle$ は0~0.14程度で、(17)式の第2項(G_0 の寄与)は非常に小さい。

3. 実験

3.1 実験方法

○未延伸試料：比重1.347~1.349、複屈折度 1.5×10^{-3} 、織度88d、X線的には無定形のPETモノフィラメント、および、上記試料を沸騰水中10分、シリコン油中、160°Cで30分定長熱処理したもの。

○延伸方法、複屈折度および密度の測定法は既報³⁾と同様である。

○ヤング率の測定：インストロンまたはテンシロン(東洋測器K.K製)引張試験機により、荷重-伸張曲線を求め、その初期傾斜から計算した。試長は5cm。引張速度は1cm/minである(20°C, 65% RH)

○結晶配向度の測定：理学電機K.K製：ガイガーフレックスを使用し、出力35kV, 15mAのCuK α 線により2mm ϕ のコリメータを用いて測定した。

計算はSack⁴⁾の方法を利用した(付録B参照)

3.2 実験結果および考察

3.2.1 無定形PET繊維の延伸試料について

水中70°Cで延伸して得られた試料のヤング率と複屈折度との関係をFig. 3に白丸で示した。実線は理論式[(17)式]である。(17)式からわかるように E_0 は完全配向試料のヤング率であるが、本報では $E_0 = 1700 \text{ kg/mm}^2$ で桜田⁵⁾の実測した結晶弾性率の約1/4である。本報の場合は非晶部分のヤング率に近いものと考えられる。しかし、ガラス状態での E_0 は、理想的には結晶弾性率に近づいてもよいと思われ、現実には分子鎖末端、fold backする分子鎖の存在、分子鎖が不均整であり、直列的に介入する分子間ひずみが存在することなどのため、小さくなるのであろう。また Δn_0 の値も重要な因子であるが、栗山⁶⁾の 216×10^{-3} を用いても大差ない。その他、付録Aの近似にも問題があるが今後の課題としたい。

また、Fig. 3の実線は、配向度の低いとき、やや大きな値を示す。これには、要素のforce const. の変化など多くの原因が考えられるが、ここでは「上述の直列的に介入する分子間ひずみは、配向度の低いときのほうが大きい」と考え、この点からの理論式の修正の可能性について考察する。

いま、そのひずみを e_s とすれば、このときのヤング率 E^* は次式で与えられる。

$$E^* = E(e_z - e_s) / e_z \quad (18)$$

ただし、 E は(17)式である(厳密にはポアソン比の変化も考慮する必要がある)ここで、理論的な根拠はないが、次式を仮定する。

$$e_s = K(1-f)e_g \quad (19)$$

ただし、 f は試料の配向度、 K は定数である。

$K=0.3$, $E_0=1900 \text{ kg/mm}^2$ (その他は前と同じ)として(18)式を計算すると Fig. 3 の破線となり、実験結果とかなりよく一致させることができる。

熱処理試料の結果も同時にプロットしてあるが、熱処理温度が高く結晶化度が増すに従つて実験値は右側へずれ、熱処理による複屈折度の増大(結晶化に起因する)はヤング率の値にあまり寄与しない。同一熱処理温度ではデータは一つの曲線上にあり、高配向の試料ではいずれも未熱処理試料の曲線に漸近する。これはヤング率が非晶部複屈折度に強く依存し、高配向試料では結晶と非晶の複屈折度が近くなることを示す。

熱処理時に数%のひずみを与えたものを Fig. 3 にダッシュをつけて示したが、大きなヤング率を与える。これは要素の force const の変化によるものと思われる(内

部ひずみによる)。

既報¹⁾と同様に複屈折の加成性を仮定して各試料の非晶部複屈折度 Δn_a を求め、これに対してヤング率をプロットしなおすと Fig. 4, Fig. 5 の結果を得る。結晶化度の算出にあつて非晶部の密度 $\rho_a=1.335 \text{ g/cm}^3$ 結晶の密度 $\rho_c=1.445 \text{ g/cm}^3$ を用いたものが Fig. 4, また非晶部の密度は配向試料ではやや大きくなるという Farrow²⁾ その他³⁾の意見をとり入れ、X 線ではほとんど無定形と判定される3倍延伸試料の密度 1.355 g/cm^3 を ρ_a として用いたものが Fig. 5 である(結晶配向度は付録B参照)。Fig. 4 では各点はかなり左側に移動している(E_0 を大きくすれば一致の程度を高めることはできるが)。四角、二重丸の印は後述の結晶化後延伸試料の結果である。

Fig. 5 では Fig. 3 と同じ理論曲線の近くに集まり、かつ一致の程度も良好である。既報¹⁾の結果は(100)面のみを用いて配向度を計算したが、自由収縮熱処理についても同様である。

以上の結果はヤング率が非晶部の配向度に依存し、結晶化度にはあまり依存しないことを示す。これは結晶と

Fig. 3. Relation between Young's modulus and overall birefringence for PET fibres drawn and heat-treated at constant length.

Fig. 3. Relation between Young's modulus and amorphous birefringence (calculated assuming that amorphous density ρ_a is 1.335 g/cm^3) for drawn and heat-treated PET fibres.

Fig. 5. Relation between Young's modulus and amorphous birefringence (calculated assuming that amorphous density is 1.355 g/cm³) for drawn and heat-treated PET fibers.

非晶とが直立的であることにも関係があるが、むしろガラス状態の非晶鎖要素の force const. は結晶鎖のそれと大差ないことを示唆する。

3.2.2 結晶化した後、延伸した試料

3.1の方法で結晶化した後、70°Cの水中で延伸した試料についての結果を Fig. 6 に示した。実験値はかなり右側へずれ、延伸試料を再び熱処理すれば、さらに右側へずれる。前と同様に Δn_a を求めて Fig. 4 にプロットしたが、無定形物の延伸試料に比し（同一 Δn_a に対し）ヤング率は小さい。なお Fig. 6 で黒丸に棒の入った印は 160°C のシリコン油中に 30 分浸せき後、そのまま延伸した試料の結果で高配向度の試料が得られこの試料では無定形物の延伸試料を緊張熱処理したものと大体同様な結果を与える。結晶化試料の水中 70°C 程度の延伸では fold 構造がかなり残り⁹⁾ fold back する分子鎖も多く、かつ分子鎖の切断も生じているのではないかと思われる。理論式の上では m が小さく E_0 , G_0 が小さいと考えればよいであろう。

4. ま と め

ガラス温度以下における PET 繊維の微小変形につい

Fig. 6. Relation between Young's modulus and overall birefringence for PET fibres drawn in water at 70°C after crystallization.

て既報の理論を修正し、かつ新しい見地から考察を加え、次の結果を得た。

1. 既報の E_0 は要素の回転にもとづく要素間相互変位に対応するものと考えられ、要素の回転角は(12)式、試料のヤング率は(17)式で与えられる。また、直立的に介入する分子間ひずみを考えることにより(17)式を修正すれば、実験結果とかなりよく一致させることができる。
2. 定長熱処理試料についても、既報の自由収縮熱処理試料と同様に、ヤング率は非晶部複屈折度 Δn_a により依存し、いわゆる結晶化度の影響は少ない。なお、結晶化度の算出にあたって、無定形部分の密度が延伸試料では大きくなると考えたほうが、理論式との一致は良好である。
3. 結晶化した後、水中 70°C で延伸した試料では、同一の Δn_a に対してヤング率は小さくなるが、 E_0 , G_0 の値を小さくすれば理論式が成立する。しかし、160°C 延伸試料では（高倍率では）、無定形物の延伸試料を 160°C で緊張熱処理したものと、ほぼ同様な結果が得られる。
4. 以上の実験結果は次のことを示唆する。a) ガラス状態の非晶鎖要素の force const. は結晶鎖のそれと大差なく、分子鎖末端、fold back する分子鎖の依存、直立的に介入する分子間ひずみの存在などが E_0 を低下

させる。b) 結晶化後、温延伸試料では fold 構造がかなり存在するのではないか。

5. お わ り に

fold 構造の存在 結晶部の寄与など、さらに裏付けとなる実験を行なう必要があるが、既報より合理的な論式を導くことができた。

有益なご助言をいただいた東工大石川欣造教授、また X 線回折にご協力いただいた当所栗田技官に感謝いたします。

付 録 A

$\langle \cos^4 \theta \rangle$, $\langle \cos^2 \theta \cdot \sin^2 \theta \rangle$ の求め方

本文の (3), (4) 式からわかるように

$$\langle \cos^4 \theta \rangle = \int_0^{\pi/2} 2 P(\theta) \sin \theta \cdot \cos^4 \theta \cdot d\theta \quad (A-1)$$

である。

いま、川口²⁾と同様に、延伸試料の要素の配向分布は無配向試料の分子鎖末端ベクトルが *affin* 変形したときの、セグメントの分布と同じであると仮定すれば、 $P(\theta)$ は次式で与えられる (延伸比の小さなとき)。

$$2 P(\theta) \cong 1 + \{B_0^2(\lambda^3 - 1)/18 \lambda\} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (A-2)$$

ただし、 $B_0 = 3 R_0 / J a_0$; R_0 : 無配向試料の分子鎖末端間ベクトルの長さ、 a_0 , J : 無配向試料の分子鎖ベクトルを構成するセグメントの長さ、および数; λ : 延伸比
このときの $\langle \cos^4 \theta \rangle$ は次のようになる。

$$\langle \cos^4 \theta \rangle = 1/5 + 4 f/7 \quad (A-3)$$

$$\text{ただし } f = (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2 \quad (A-4)$$

しかし、延伸比の大きなときは (A-2) 式は成立せず、要素の分布は分子鎖ベクトルの分布に近いものと考えたほうがよい。このときの $P(\theta)$ ¹⁷⁾, $\langle \cos^4 \theta \rangle$ は

$$2 P(\theta) = \lambda^3 / \{1 + (\lambda^3 - 1) \sin^2 \theta\}^{3/2}$$

$$\langle \cos^4 \theta \rangle = \frac{\lambda^2}{2(\lambda^3 - 1)^2}$$

$$\left\{ 2 \lambda^3 + 1 - \frac{3 \lambda^3}{(\lambda^3 - 1)^{1/2}} \tan^{-1}(\lambda^3 - 1)^{1/2} \right\} \quad (A-5)$$

となる。試料の複屈折度から $\langle \cos^2 \theta \rangle$ を求め、かつ

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\lambda^3}{\lambda^3 - 1} \left\{ 1 - \frac{1}{(\lambda^3 - 1)^{1/2}} \tan^{-1}(\lambda^3 - 1)^{1/2} \right\} \quad (A-6)$$

から計算した λ を用いて $\langle \cos^4 \theta \rangle$ を求めることができる。なお (A-5) 式は、 $\lambda < 3$ のとき $\langle \cos^2 \theta \rangle - 0.12$ で近似され、試料の複屈折度から逆算した λ または $\langle \cos^2 \theta \rangle$ を用いる場合には、(A-3) 式の計算値と大差ない (同じ延伸比では非常に異なる)。従つて、本報では (A-5) 式により計算した。また $\langle \cos^2 \theta \cdot \sin^2 \theta \rangle$ は $\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos^4 \theta \rangle$ として求められる。

厳密には Legendre 多項式を用いた計算が必要であ

るが¹⁵⁾、今後の課題としたい。

付 録 B

X 線による PET 繊維の結晶配向度の測定について

X 線による結晶配向度の測定法としては、適当な頂面反射の得られないとき、Wilchinsky¹⁰⁾, Sack⁴⁾ などの方法により $\langle \cos^2 \theta \rangle$ を求めて計算するのが正しいと思われる (とくに複屈折による評価と関連づけようとする場合)。しかし実際にこれを正しく行なうには実験的な困難が伴ない、実用的には半幅法でよいとする上田¹¹⁾の報告もある。ここでは基本的には前者の方法を利用して $\langle \cos^2 \theta \rangle$ を求める際の問題点について 2, 3 考察し、また半幅法との比較検討を行なつてみた。

B-1 結晶面による X 線干渉強度

PET 結晶 (100) 面による干渉環の強度分布を模式図で示すと Fig. 7(a), (b) のようになる。(a) は配向度の高いもの、(b) は低いものであるが、(a) からわかるように (111), (112) の干渉の裾が重くなってくる。(010) 面についても同様で (011) の干渉の裾が重なる。(a) 図では、その分離は比較的容易であるが、(b) 図では非常に困難で実際より低い配向度を与えることになる。

次に上田¹¹⁾も指摘しているように、非結晶性干渉曲線の求め方にも問題がある。G. Farrow¹²⁾ は配向試料の非結晶干渉強度は方位角により変化するものとし、次のようにして求めている。まず、ある方位角での 2θ 方向

Fig. 7. Illustrations of the distribution of X-ray diffraction intensity on the Debye ring for (100) plane of drawn PET fibres.

Fig. 8. Illustration of radial intensity distribution and background scatter for the drawn PET fibres.

Fig. 9. Illustration of Euler angle: Z is fibre axis; z is the c axis of a crystallite.

の干渉強度曲線を求め (Fig. 8) A および B では結晶による干渉強度は零であるとして点線のような非結晶干渉強度曲線を求める。これはいろいろな方位角について求め、 C_α , D_α をそれぞれ $2\theta_{(100)}$, および $2\theta_{(010)}$ Debye 環上の方位角 α における非結晶干渉強度としている。結果は Fig. 7 の点線のようなものである。しかし、この方法にならつて高速回転試料の 2θ 方向干渉強度曲線から非結晶干渉を分離し、結晶化度を求めると非常に小さな値となり、疑問が残る。また桜田¹³⁾がセルローズに用いた 2θ の Debye 環上の最低値を非結晶干渉強度とする方法もあるが、非結晶干渉も Debye 環上に (非晶相の配向による) 分布があることも事実だと思われ、これにも問題はあ

B・2 結晶 c 軸配向度 (Sack⁴⁾ の方法による)

PET 結晶の c 軸配向度は、普通 (h, k, 0) 面の干渉

強度から求められるが、三斜晶系のため厄介である。いま繊維軸を Z 軸とする直交座標系 (X, Y, Z) において、結晶 c 軸を z 軸とする結晶に固定した直交座標系 (x, y, z) のオイラー角を (θ, ϕ, ψ) とする。Sack⁴⁾ によれば、結晶の分布を $\omega(\theta, \phi, \psi)$ で表わすと (Fig. 9)

$\omega(\theta, \phi, \psi)$ が ψ に無関係

$$\omega(\theta, \phi) = \omega(\theta, -\phi) \quad (\text{B-1})$$

$$\omega(\theta, \phi) = \omega(\pi - \theta, \phi)$$

が成立するとき、次式が得られる。

$$f_c = 2(f_{010} \cos 2\varphi_{100} - f_{100} \cos 2\varphi_{010}) / (\cos 2\varphi_{010} - \cos 2\varphi_{100}) \quad (\text{B-2})$$

ただし、 f_c : 繊維軸に対する結晶 c 軸の配向度、 f_{100} , f_{010} : (100), (010) 各面の法線の繊維軸に対する配向度; φ_{100} , φ_{010} : 各面の法線と x 軸とのなす角とする。

(100) 面、あるいは (100) 面の法線が Z-z 平面对称的に分布しているときは、この法線を x 軸にとればよく、 $\varphi_{100} = 0$, $\varphi_{010} = 59.4^\circ$ (法線のなす角で a, b 軸のなす角ではない。Bunn¹⁴⁾ の単位胞から計算した。

(010) 面が Z-z 平面对称的に分布しているときは、 $\varphi_{100} = 59.4^\circ$, $\varphi_{010} = 0$ となる。

結晶配向が z 軸のまわりにランダムであれば、 $f_{100} = f_{010}$

$$f_c = -2f_{100} = -2f_{010} \quad (\text{B-3})$$

となる (以上いずれも c 軸は繊維軸のまわりにランダムであると仮定している)。

X 線により f_{100} , f_{010} を求めれば、x 軸を適当にとり f_c を求めることができる。

B・3 半価巾法による c 軸配向度

Fig. 10. The change of orientation factor with draw ratio for the normal of (100) and (010) plane of drawn PET fibres, and comparison of two methods in which background scatter is seperated.

Fig. 11. Comparison of the c axis orientation calculated from eq. (B-2) and (B-3) by Sack with one from half maximum breadth.

(h, k, 0) 面の 2θ の Debye 環上の強度曲線の半価幅を H^0 とすれば (赤道上にピークがあるとき)

$$f_c = (180 - H^0) / 180 \quad (\text{B-4})$$

によつて求められる。この場合は物理的意味がわからないので (100), (010) 各面の平均値を求める。

B-4 実験結果および考察

G. Farrow¹²⁾ (A法) および桜田¹³⁾ (B法) らと類似の方法により非結晶干渉を分離して求めた (100), (010) 各面の法線の配向度を延伸倍率に対してプロットすると Fig. 10 の結果を得る。(010) 面の法線の配向度が小さく (負の方向に対し) でているが、これはとくに配向度の低いとき (011) 面の干渉がうまく分離できないことにも原因がある。また (100) 面の法線に比べ、(010) 法線のほうが A, B 両法の差が大きいが、これも同様である。A, B 両法の差は予想よりも小さい。

半価幅法との比較: 上記 B法の結果から、(010) 面法線を α 軸として、(B-2) 式から求めた (c) 軸配向度および別に半価幅法により (100), (010) 各面について (B-4) 式から求めた c 軸配向度の平均値を、それぞれ試料の複屈折度に対してプロットすると Fig. 11, (a) のようになる。また (100) 面について (B-3) 式から計算した c 軸配

向度および半価幅法から求めた c 軸配向度を (b) に、(010) 面についての結果を (c) に示した。

いずれの場合も複屈折度 100×10^{-3} 以上では半価幅法で十分であると思われる。(100) 面法線を α 軸として (22) 式から f_c を求めると半価幅法との差はさらに小さくなるが、 α 軸のとり方はいずれがよいかわかりに確かめることはできない (以上の試料は無定形試料を温延伸したものの)。

B-5 まとめ

1. 非結晶干渉強度の求め方として G. Farrow および桜田らと類似の方法を検討した結果: a) 無定形試料の温延伸試料では両者の差は小さい; b) 他の面の干渉の分離のほうが重要である。

2. 非結晶干渉強度を桜田の方法で分離し、Sack の方法と半価幅法とにより f_c を求めた結果: a) 配向度の高い試料では半価幅法で十分である。b) Sack の方法は合理的であるが、 α 軸のとり方に問題がある。

付記 本報では桜田の方法で非結晶干渉を分離し、物理的意味を重視して Sack の方法により求めた f_c を使用した。桜田の方法は結晶があらゆる方向に分布しているときは使用できない。なお、この報告の一部は昭和 39 年春、40 年秋の繊維学会研究発表会で講演した。

文 献

- 1) 近田, 藤野, 我妻; 織工試研究報告, No. 68, 21 (1964)
- 2) 川口; 高化, 14, 176 (1957)
- 3) 近田, 藤野, 我妻; 織学誌, 21, 246 (1965)
- 4) R. A. Sack; *J. Polymer Sci.*, 54, 543 (1961)
- 5) 桜田, 伊藤; 高化, 19, 300 (1962)
- 6) 栗山, 富板, 白樺; 織学誌, 20, 431 (1964)
- 7) G. Farrow, I. M. Ward; *Polymer*, 1, 300 (1960)
- 8) W. O. Statton; *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, pp. 803 (1963)
- 9) たとえば河合; 織学誌, 22, S 138 (1966)
- 10) Z. W. Wilchinsky; *J. Appl. Physics*, 30, 792-792 (1959)
- 11) 上田, 温品; 高化, 21, 337 (1964)
- 12) G. Farrow, Miss J. Bagley; *Text. Res. J.*, 32, 587 (1962)
- 13) 温品; 織学誌, 12, 158 (1956)
- 14) J. H. Wakelin, et al.; *J. Appl. Polymer Sci.*, 26, 286 (1955)
- 15) 河合, 野村; 高分子, 15, 889 (1966)
- 16) たとえば L. Nielsen (小野木訳); 高分子の力学的性質, p. 8 (化学同人)
- 17) W. Kuhn, F. Grün; *Kolloid-Z.*, 101, 248 (1942)