(昭和50年2月26日受理)

ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維の 微細構造について*

東洋紡績株式会社堅田研究所 矢吹和之・伊藤 弘
太田利彦

STUDIES ON THE FINE STRUCTURE OF POLY(P-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE) FIBERS

By Kazuyuki Yabuki, Hiroshi Ito and Toshihiko Ota

(KATATA RESEARCH CENTER, TOYOBO CO., LTD.
Otsu city, Shiga, Japan)

To clarify the origine of superior mechanical properties of poly(p-phenyleneterephthalamide) fiber, x-ray scattering and birefringence studies as well as crystal structure determination were made. The following results were obtained.

1) The unit cell was monoclinic with $a=9.39\text{\AA}$, $b=5.20\text{\AA}$, $c=13.0\text{\AA}$ (fiber axis) and $\gamma=56.4^\circ$, in which two chemical repeating units were packed. The space group was $C2h-5(P2_1/a)$. The calculated crystal density, 1.50g/cm^3 was slightly higher than the observed value (1.43g/cm^3).

2) The hydrogen-bonded sheets coincide with the (100) plane in which every amide group participated in the formation of hydrogen bond with the distance ($N\cdots O$) of $3.0\text{\AA}$. The molecular chain conformation was given by rotating the benzene rings alternatively by 38° from the amide plane.

3) The fine structure consisting of many pillar-shaped micro-fibrills was deduced from the fact that only equatorial streak was observed in small angle x-ray scattering pattern and the mean diameter of about $70\text{\AA}$ was given by analysis of Hosemann plot on the (100) plane.

4) The calculated birefringence of perfectly uniaxial oriented specimen was 0.415 which was less than the observed value of 0.475. From this fact and the absence of long period, the pillar-shaped micro-fibrill structure is considered to consist of extended molecular chains.

(Received February 26, 1975)

1. 結 言

ポリアミドに芳香環を組み込むことにより、i) ガラス転移点の著しい上昇、ii) 弾性率の向上、iii) 融点の上昇、などの効果が期待できること¹⁾および、芳香族ポリアミドは低温重縮合により得られること²⁾は以前から知られていた。しかし典型的な重合体の一つであるポリパラフェニレンテレフタルアミド(以下PPTと略す)が繊維として商品化されなかったのは、紡糸が技術的に困難であったからである。ところが、PPTの濃硫酸ド-

ブが光学異方性を示すことが発見され³⁾、光学異方性が乾湿式紡糸法により活かされることが発見され⁴⁾、紡糸技術上の困難は解決され、PPTが高度な物性を保有する機能繊維として誕生したことはよく知られている。

PPT繊維の優れた力学特性の多くは、剛直な分子構造が直ちに反映したものばかりでなく、剛直さに誘起される特殊な微細構造の反映として理解されるべきであり、伸び切った分子鎖で構成される微細構造に起因すると考えられているが⁵⁾、詳細な検討はなされていない。これを明らかにすることは、汎用性ポリマーの今後の物理的改質を考える上にも有意義であると思われるので、本報告では、この繊維の結晶構造を解析し、高次構造を検討した結果、明らかになった微細構造について報告する。

* 本報告を「ポリパラフェニレンテレフタルアミドの構造と物性に関する研究(第1報) Studies on the fine structure and the physical properties of Poly(p-phenyleneterephthalamide) (Part 1)」とする。

2. 実 験

2.1 試料について

デュボン社の公開特許公報によって明らかにされた製法にしたがって作製した未延伸糸(1.32デニール)と、未延伸糸を300℃, 500℃, 600℃の各温度に保持した加熱炉内で、1.02倍に延伸しながら N_2 雰囲気中で熱処理した糸を各実験に用いた。なお加熱炉内の滞留時間は3秒であり、600℃においては処理中、熱分解によると思われる若干のガスが発生したのを認めた。得られた各試料の主要な特性値を表1に示す。

2.2 広角X線回折(WAXD)実験

試料のX線回折像(繊維構造を示す)の撮影には、Niフィルターを用いて単色化した $CuK\alpha$ 線を線源とし、直径70mmの円筒カメラを使用した。

また、同じ線源を用いて、試料の赤道および子午線の回折強度を対称透過法により測定し、回折面の積分幅は装置による広がり積分幅とともに $K\alpha$ 二重線の影響の補正を行なった後、積分幅の二乗の加算性を仮定して装置による広がりを除去した。なお用いたX線発生装置は理学電機製ロータフレックスで、管電圧、管電流はそれぞれ50kV, 80mAで使用した。

2.3 小角X線散乱(SAXS)実験

同一試料について、理学電機製小角散乱装置を用い、WAXDと同じ発生装置を使用、同一条件の線源を使用した。第1スリットを0.3φ, 第2スリットを0.2φ, カメラ距離310mmで24時間露出して小角X線散乱写真を撮影した。

また同じ装置と線源を用いて、試料の子午線および赤道の散乱強度を、スリットコリメーションによるカウンタ法で測定し、さらに子午線の微小角散乱強度を、理学電機製クラツキJスリットカメラを用いて測定した。

2.4 一軸完全配向試料の複屈折の計算

結晶解析により得られた原子座標値をまず直角座標系に変換し、水素原子以外の原子間の結合ベクトルの方向余弦を求め、その方向余弦を用いて水素の結合ベクトルの方向余弦を求め、得られた全結合ベクトルの方向余弦を用いて、直角座標の各軸方向の分極率を次式で求める。

$$P = \sum_i b_{i\parallel} \cos^2 \theta_i + \sum_i b_{i\perp} \sin^2 \theta_i \quad (2.1)$$

ここに θ_i は i 番目の結合の各軸とのなす角度であり、 $b_{i\parallel}$, $b_{i\perp}$ は結合方向および結合と垂直方向の結合分極率である。

分極率が求まれば、Lorentz-Lorenz式により屈折率が求まる。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi \frac{P}{V} \quad (2.2)$$

ここに n は屈折率、 V は分極率 P の計算に用いる原子団の占める体積である。

このようにして屈折率楕円体の主屈折率 n_x , n_y , n_z を求め、一軸完全配向(C軸)を仮定すれば、

$$n_{\perp} = \frac{(n_x + n_y)}{2} \quad (2.3)$$

$$n_{\parallel} = n_z \quad (2.4)$$

となり、複屈折は次式で与えられる。

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (2.5)$$

以上の計算は、汎用プログラム(結晶学的データを入力すれば、一軸完全配向試料の複屈折が出力として得られる)を組んで実行した(付録2参照)。

2.5 複屈折の測定

ベレックコンベンセータを装着した偏光顕微鏡を用いて試料中心部(直径)のリターデーションを測定し、繊維直径の平均複屈折を算出した。なお測定にあたっては、繊維を両面接着テープを用いてスライドガラス上に固定し、マイクロームの刃で切断して得た斜断面により、干渉縞の次数を求めた。光源はNaD線である。

3. 結果と考察

3.1 結晶構造について

図1に600℃で熱処理した試料のX線回折図形を示す。各層線の間隔から求められる繊維周期は13.0Åであり、結晶内の分子鎖を同一平面でジグザグなコンホメーションと仮定した場合の値とよく一致した。観測した全ての回折点に指数付けできる単位格子をSauter法により求め、 $a=9.39\text{\AA}$, $b=5.20\text{\AA}$, $c=13.0\text{\AA}$ (繊維周期), $\gamma=56.4^\circ$ の単斜晶系の格子が得られた。空間群は(001)の $l=2n+1$ および $(h k 0)$ の $h=2n+1$ に消滅則が現われていることから $C_{2h}^2(P2_1/a)$ とした。単位格子中の化学単位 $\{CO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}\}$ は2であり、計算

Table 1 Physical properties of poly (p-phenyleneterephthalamide)

properties	sample	as spun fiber	heat set fiber		
			×1.02–300℃	×1.02–500℃	×1.02–600℃
tensile strength (g/d)		26.0	27.0	25.0	23.0
elongation at break (%)		4.5	4.3	2.9	2.0
initial modulus (g/d)		540	620	750	850
density (g/cm ³)		1.43	1.43	1.43	1.43

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of poly(p-phenylene terephthalamide) fiber taken with a cylindrical camera of diameter 70 mm using Ni filtered CuK α radiation

Fig. 2 Crystal structure of poly(p-phenylene terephthalamide) Projection on (001)

Fig. 3 Crystal structure of poly(p-phenylene terephthalamide) Projection on (100)

した結晶密度は 1.50 g/cm^3 となり、実測した 1.43 g/cm^3 とよい対応を示した。

図2, 図3に単位格子内の分子鎖の充填様式を示した。水素結合は {100} 面内で隣接分子と完全に形成しており、その距離は $3.0 \text{ \AA}$ となった。ベンゼン環は、アミド結合面 ({100} 面) に対して、交互に約 38° 回転したコンホメーションをとっていた。

非対称グループの原子座標を表2に、これに基づき計算した各結晶面からの回折強度と、実測強度の比較を表3に示す。なお強度計算に用いたローレンツ因子は $1/(\sin\theta \cdot \cos\theta)$ であり、温度係数は $6 \text{ \AA}^2$ である。

この結果は、H. G. Northoltら⁹⁾ および長谷川ら⁸⁾ の提

Table 2 Atomic Coordinates

ATOM	X/a	Y/b	Z/c
C	-0.095	-0.107	0.041
C	0.095	0.064	0.065
C	0.000	-0.043	0.106
C	0.000	-0.091	0.222
O	0.000	0.299	0.271
N	0.000	0.106	0.287
C	0.095	-0.248	0.433
C	0.000	0.052	0.394
C	-0.095	0.301	0.461

Table 3 Comparison of Observed and Calculated Intensity

H	K	L	Dobs.	Dcalc.	Iobs.	Icalc.
0	1	0	4.33	4.33	vs (101)	7.1774E 04 (101)
2	1	0	3.91	3.91	vs (100)	7.0922E 04 (100)
4	1	0	2.35	2.33	m	4.5522E 03
-2	1	0	2.35	2.33		
0	2	0	2.20	2.17	vw	5.7379E 01
4	2	0	1.96	1.96	w	1.1352E 03
6	2	0	1.58	1.56	vw	4.8279E 02
-2	2	0	1.58	1.56		
1	1	1	4.75	4.83	vw	3.2082E 00
0	1	1	4.15	4.11	m	4.0184E 03
2	1	1	4.15	4.11		
3	1	1	3.09	3.04	s	1.4390E 03
-1	1	1	3.09	3.04		
2	2	1	2.58	2.55	vw	7.6585E 02
3	2	1	2.43	2.42	w	1.6274E 03
1	2	1	2.43	2.42		
5	2	1	1.84	1.82	w	1.2198E 03
-1	2	1	1.84	1.82		
0	0	2	5.51	6.50	vw	1.0218E 02
0	1	2	3.56	3.60	vw	3.6579E 02
2	1	2	3.56	3.60		
2	2	2	2.42	2.41	m	4.5462E 02
2	3	2	1.64	1.64	vw	6.4789E 02
4	3	2	1.64	1.64		
1	1	3	3.25	3.33	vw	1.8834E 01
2	2	3	2.27	2.23	vw	3.6962E 02
0	0	4	3.27	3.25	m	3.7567E 03
1	1	4	2.74	2.76	w	1.4678E 02
2	2	4	2.03	2.03	w	1.3505E 03
0	1	5	2.23	2.23		
2	1	5	2.28	2.23	w	9.9458E 02
1	1	5	2.33	2.33		
2	2	5	1.86	1.84	vw	5.5010E 00
0	0	6	2.18	2.17	m	8.8014E 01
						5.2966E 03

出している結果と比較し、単位格子の主軸の取り方が異なっているが、構造的にはほぼ一致する。また熱処理により (010) 面および (210) 面と (200) 面による回折強度比は相当変化するが、これはベンゼン環の回転に起因すると考えられる⁸⁾。

3.2 2次構造について

図4に試料の小角X線散乱図形を示す。(a)は未延伸試料の図形であり、(b)は酢酸ビニルで繊維を固めた熱処理試料の図形である。(a)には、比較的微小角で消失する強い赤道ストリークと、より強度は弱いがより広角度側まで続く赤道ストリークとが認められた。(b)には、

Fig. 4 Small angle X-ray pattern of poly(p-phenylene terephthalamide)
(a) as spun fiber
(b) heat set fiber ($\times 1.02-500^\circ\text{C}-3\text{sec.}$)

微小角で消失する強いストリークは観察されないが、酢酸ビニルで固めない場合には、これが現われることから、微小角で消失する強いストリークは全反射に起因することが証明された(付録1参照)。(b)のストリークは(a)のより広角度側へ続くストリークと比較して相当強くなっていた。

この赤道上にストリークを引く図形と、子午線散乱プロフィールに、長周期構造に起因する回折が微小角($4000\text{\AA}$)に到るまで観測されなかったことから、多数の柱状マイクロフィブリルが、繊維軸方向に平行に集合し、各フィブリル内では繊維軸方向に電子密度差が殆んどない微細組織が示唆された。

赤道ストリークが熱処理によって強くなる傾向は、熱処理温度が 300°C 以上になると認められた。この傾向は、柱状マイクロフィブリル内の歪が、熱処理により系外に放出され、フィブリル内外の電子密度差が大きくなるためと考えた。

全反射によるストリークと柱状構造体の散乱ストリークが分離できないので、赤道散乱強度のギニエプロットは直線に乗らなかった。全反射が寄与しない比較的広角度側でもギニエプロットは直線を示さなかった。この結果柱状マイクロフィブリルの断面長にゆらぎが存在することが示唆された。従って慣性半径が求められなかったので、柱状マイクロフィブリルの平均断面長は、後述の赤道線反射の回折プロフィールから推定した。

結晶面からの回折プロフィールは形状因子 $S^2(b)$ と、バラクリスタル格子による回折関数 $Z_S(b)$ のたたみ込みで与えられ、 $Z_S(b)$ 、 $S^2(b)$ が共にガウス曲線と与えられれば、次式が導びかれることは、Hosemannらの研究⁹⁾によりよく知られている。

$$\delta B^2 = \delta \beta^2(m) + \delta S^2 \approx \frac{(\pi g_{\parallel})^4 m^4}{d^2} + \frac{1}{L^2} \quad (3.1)$$

$$\delta \beta = \frac{\int Z_S(b) db}{Z_S(b=m/a)} \quad (3.2)$$

ここに δB は回折の積分幅、 $g_{\parallel}$ は回折面に垂直な方向の

Fig. 5 Hosemann plot
(a) (00l) $l=2, 4, 6$
(b) (200)

Table 4 Crystal size (L) and relative distance fluctuation ($g_{\parallel}$) of (001)

SAMPLE	$g_{\parallel}$ (%)	L ($\text{\AA}$)
as spun	2.16	256
$\times 1.02-300^\circ\text{C}$	2.16	285
$\times 1.02-600^\circ\text{C}$	1.99	294

格子ベクトルの相対的な距離ゆらぎ、 m は回折面の次数、 d はその面間隔、 L は真の結晶長である。従って、 $\delta B^2 \sim m^4$ のプロットにより、 δB^2 軸の切片から真のサイズが勾配からバラクリスタル度($g_{\parallel}$)が求まる。

図5(a)は試料の(00l)面に関するHosemannプロットを示す。これより求めた L および $g_{\parallel}$ (001)を表4に示す。この結果、繊維軸方向の結晶長は約 $300\text{\AA}$ 、(001)面のバラクリスタル度は約2%であり、熱処理により結晶長がわずかに増大し、バラクリスタル度がわずかに小さくなる傾向にあることが分った。

$[h k 0]$ 方向の結晶長およびバラクリスタル度は、表3から明らかなように、(200)面と(010)面および(210)面とによる回折プロフィールは重なり合いがあり正確には求められなかった。しかし(001)面のバラクリスタル度が2%であったことと、 $g_{\parallel}$ は d に比例することから、熱処理試料の(100)面のバラクリスタル度を2%以下であると仮定し、(200)面による回折プロフィールの半価幅により Sherrer 式を用いて求めた(100)面に関するHosemann plotを図5(b)に示す。熱処理試料の結晶長は約 $70\text{\AA}$ となり、(100)方向の結晶長は熱処理により変

Table 5 Calculated birefringence of perfectly uniaxial oriented specimen of poly(p-phenyleneterephthalamide)

Polarizability Data	Birefringence
Denbigh's	0.415
Bunn et al.'s	0.366
Vulk's	0.388

化しないと仮定して、柱状マイクロフィブリルの平均断面長を70Åと見積った。この場合未延伸試料の(100)面のバラクリスタル度は約5.3%となった。

結晶構造の解析結果により、試料の一軸完全配向体の複屈折を計算した結果を表5に、実測した結果を表6に、計算に用いた結合分極率を表7に示す。

計算値で最も高い値を示したのは、Denbighの結合分極率を用いた場合で0.415であった。実測値は未延伸試料でさえ0.475を示した。計算値が実測値よりも高い原因としては、使用した結合分極率や原子座標値の精度に起因するのではなく、繊維断面のラジアル方向への選択的な結晶配向によると考えた。詳細については次報で報告する。

他の繊維では、複屈折の実測値が計算値を越えたという例はなく、結合分極率の値に問題があるにもかかわらず、計算値を基に非晶の配向度を議論している程である。

従って上述の結果から、試料中では分子鎖が他の繊維に例を見ない程よく配向している。つまりのびきり鎖であると断定した。

3.3 構造モデル

PPTの濃硫酸ドープが液晶となるには、分子鎖の剛直性が大きく寄与していると考えられる。その剛直な分子が折りたたみ結晶を形成すると仮定すれば、折りたたみ部はロングループとなりおりたたみ部(非晶部)の電子密度は著しく低下すると考えられる。一方、結晶領域はバラクリスタル度から分るように完全性が高い。それにもかかわらず長周期構造が観測されないことと、一軸完全配向試料の複屈折の計算値が実測値を下まわることによって、この試料の結晶がおりたたみ結晶からなる可能性は否定されると考えられる。従ってPPT繊維の微細構造のモデルとして、のびきり鎖で構造された柱状マイクロフィブリルの集合体を提案したい。繊維軸方向に配列した柱状マイクロフィブリルのモデルを図6に示す。

マイクロフィブリルの平均断面長は約70Åであり、各フィブリル内には、繊維軸方向の長さ300Åで(001)面のバラクリスタル度2%の結晶部分と、長さ不明で(001)面のバラクリスタル度25%以上の非晶部分がある。結晶部分の(100)面のバラクリスタル度は未延伸試料で約6%であり、熱処理により2%以下となる。

Table 6 Observed birefringence and fiber diameter of each sample

SAMPLE	dia.			Δn		
	dia. (μ)	σ	CV (%)	$\bar{n} \times 10^{-3}$	σ	CV (%)
as spun	11.42	0.70	6.1	474.5	10.9	2.3
$\times 1.02-500^{\circ}\text{C}$	10.93	0.66	6.0	482.5	22.3	4.6
$\times 1.02-600^{\circ}\text{C}$	10.86	0.55	5.1	508.5	15.4	3.0

Table 7 Bond polarizabilities used for calculation of birefringence ($\times 10^{-25}\text{cm}^3$)

Bond	Bunn et al. ¹⁰⁾		Denbigh ¹¹⁾		Vulk ¹²⁾	
	$b_{\parallel}$	$b_{\perp}$	$b_{\parallel}$	$b_{\perp}$	$b_{\parallel}$	$b_{\perp}$
Cl-Cl	9.7	2.7	18.8	0.2	14.9	0.6
Cr-Cl	14.0	3.0				
Cr-Cr			22.5	4.8		
C=C			28.6	10.6	20.6	9.5
C-H	8.2	6.0	7.9	5.8	7.1	6.2
N-H			5.8	8.4	7.3	7.3
C=O	20.0	10.0	19.9	7.5		
C $\equiv$ N			31.0	14.0	32.3	13.0
C-N	13.8	2.2				

suffix of C; 1 = aliphatic, r = aromatic

Fig. 6 Pillar-shaped micro-fibril structure model and one-dimensional paracrystalline model consisting of extended chains.

図6右はフィブリル内の分子鎖モデルの模式図で、繊維周期を単位とした格子点の一次元バラクリスタルを、コンピュータによりガウス型の分布を持つ乱数を発生させて描いた。非晶部のバラクリスタル度は、二次の回折強度がほとんど観測されない25%⁸⁾とした。当然分子鎖中で図6に示したような非晶部の一次元的な乱れはないはずであり、現実には分子間の三次元的乱れがあると考

えるべきである。

4. 結 語

極限構造の発現による高物性繊維は、多くの道が現在までに研究され、今後も続けられるであろうが、このPPT繊維の出現は、ポリマーの本性を活かすのが極限構造への最短距離であったことを示している。

付 記：本研究の発表を許可された、当研究所所長吉川元之助博士に感謝するとともに、御討議、御協力頂きました桑川博生、水上透、石原英昭、池内久雄各氏に感謝いたします。

付録1 X線の全反射について

屈折率は次式で表わせる¹³⁾

$$n = 1 - \delta = 1 - \frac{N r_e}{2\pi} \cdot \frac{Z\rho}{M} \cdot \lambda^2 \quad (\text{付1.1})$$

ここに r_e は電子の古典的半径で 2.82×10^{-13} cm, N はアボガドロ数, Z は1分子中の電子の数, M はモル質量, λ はX線の波長(Å)である。

従って

$$\delta = 2.72 \times 10^{-6} (Z/M) \rho \lambda^2 \approx 1.3 \times 10^{-6} \rho \lambda^2 \quad (\text{付1.2})$$

また、全反射の臨界面角 θ_c は次式で表わせるから

$$\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_c\right) = n \quad (\text{付1.3})$$

従って、

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} = 1.6 \times 10^{-3} \sqrt{\rho} \lambda \quad (\text{付1.4})$$

PPT繊維の場合、 $\rho = 1.43$ であるので、 θ_c は2.95 rad. となり、カメラ距離は310mm であるので全反射ストリークの長さは $310 \times 2\theta_c \approx 1.83$ mm となる。図4(a) は約1.5倍に拡大してあるのでストリークの長さは2.74 mm となり実測と良い一致を示す。

(付1.1) 式の $Z\rho/M$ は電子密度差であるので図4(b) のように、酢酸ビニルなどでポリマーを固めた場合は、この項が小さくなり、屈折率が小さくなるので全反射ストリークが出難くなる。

付録2 複屈折(一軸完全配向試料)の計算プログラムについて

入力は次のように行なう

1. 原子座標データカード

NG, ((XGR(J, iG), J=1,3), AG(iG), iG=1,NG)

FORMAT(i10/(3F10.0,A5))

欄 記号 内 容

a 1~10 NG ボンド数(入力順にボンドに番号が付く)
(bカードはNG枚)

b 1~10 XGR(1, iG) 原子座標 X_{iG}

11~20 XGR(2, iG) 原子座標 Y_{iG}

21~30 XGR(3, iG) 原子座標 Z_{iG}

31~35 AG(iG) 出力用原子名(例えばC, N, O)

2. 主ボンドの指示カード

NB, ((MB(K, iB), K=1,2), iNB(iB), iB=1,NB)

FORMAT(i10/(3i10))

a 1~10 NB ボンド数(入力順にボンドに番号が付く)
(bカードはNB枚)

b 1~10 MB(1, iB) ボンドを構成する原子の番号
11~20 MB(2, iB) ボンドを構成する原子の番号
21~30 iNB(iB) 結合分極率を指定する index
(5のiN)

3. 水素原子のベクトルの結合角データカード

NH, ((MH(K, iH), K=1,2), (QH(K, iH), K=1,2), iNH(iH), JH(iH), iH=1,NH)

FORMAT(i10/(2i10,2F10.0, i10,6X,A4))

a 1~10 NH 水素原子の数

(bカードはNH数)

b 1~10 MH(1, iH) 水素の結合原子を構成する
ボンドの番号

11~20 MH(2, iH) 水素の結合原子を構成する
ボンドの番号

21~30 QH(1, iH) MH(1, iH) との結合角

31~40 QH(2, iH) MH(2, iH) との結合角

41~50 iNH(iH) 水素の結合分極率を指定する
index

57~60 JH(iH) 一つの原子に水素原子が二
つある場合+, -で判別

4. 結晶学的データ

((AHPR(J, L), J=1,3), L=1,2), P(J+6), J=1,3), BL, FK

FORMAT(3F10.0/3F10.0/3F10.0/2F10.0)

a 1~10 AHPR(1,1) 格子定数 a (Å)

11~20 AHPR(2,1) 格子定数 b (Å)

21~30 AHPR(3,1) 格子定数 c (Å)

b 1~10 AHPR(1,2) 格子定数 α (°)

11~20 AHPR(2,2) 格子定数 β (°)

21~30 AHPR(3,2) 格子定数 γ (°)

c 1~10 P(1+6) c軸のx軸との方向余弦

11~20 P(2+6) c軸のy軸との方向余弦

21~30 P(3+6) c軸のz軸(一軸完全配向を
持つ軸)との方向余弦

d 1~10 BL 水素結合長(Å)

11~20 FK (単位格子の原子団)/(計算に用い

た原子団)

5. Bond polarizability カード

N: D, ((B(L, iN), L=1,2), AB(iN), iN=1, N: D)

FORMAT(i10/(2F10.0, A10))

a 1~10 N: D データの数(入力順に Bond polarizability 番号が付く)

(b カードは N: D 枚)

b 1~10 BL(1, iN) $b_{\parallel}$ (Å³)11~20 BL(2, iN) $b_{\perp}$ (Å³)

21~30 AB(iN) 出力用(例えば 'C-C', 'C-N')

出力は次のように行なわれる。

1. 入力データ

a 原子座標値

b 主ボンドの指定

c 水素ボンドベクトルの指定と結合角

d 結合分極率

e 格子定数

2. 結果

a 結晶軸の方向余弦

b 主ベクトルに関して

イ 原子の直角座標系の座標値

ロ ボンドの方向余弦

c 水素原子に関して

イ ボンドの方向余弦

ロ 水素原子の直角座標系の座標値

d x, y, z 軸の分極率

イ 主ボンドベクトルに関する合計

ロ 水素のボンドベクトルに関する合計

ハ 全部の分極率

e 分極率の平均値, $P_{\parallel}$, $P_{\perp}$ f 計算に用いた体積, 屈折率の平均値, Δn g $n_{\parallel} - n_{\perp} \gg 0.1$ の仮定をはずして, Δn の精密化を黄金分割で行なう途中経過h 黄金分割前の Δn , $P_{\parallel}$, $P_{\perp}$, V , PPP i Δn (最終値)

j 主原子に関する結晶内座標値, 直角座標系の座標値

k 主ボンドベクトルの方向余弦

l 水素原子の方向余弦と直角座標系の座標値

文 献

- 1) R. Hill, E.E. Walker; *J. Polymer Sci.*, 3, 609 (1948)
- 2) P.W. Morgan; "Condensation Polymers; By Interfacial and Solution Methods", Interscience, New York (1965)
- 3) Kwolek, Stephanie (du Pont de Nemours, E.L., and Co.); Ger. Offen., 1,810,426 (1970)
- 4) ハーバート・ブレース(デュポン); 特開昭 47-39458, 特開昭 47-43419 (1973)
- 5) 例えば, 石川欣造; 化繊月報, 11月号, 76 (1973)
- 6) M.G. Northolt, J.J. van Aartsen; *Polymer letters*, 11, 333 (1973)
- 7) 長谷川隆平, 木本和幸, 茶谷陽三, 田所宏行, 関口 煜; 第 23 回高分子討論会講演要旨集, 713 (1974)
- 8) 矢吹和之; 未発表
- 9) 例えば, R. Bonart, R. Hosemann, R. L. McCulloughss; *Polymer*, 4, 199 (1963)
- 10) C.W. Bunn; "Chemical Crystallography" 2nd Ed., Oxford Univ. Press (1961)
- 11) K.G. Denbigh; *Trans. Faraday Soc.*, 36, 936 (1940)
- 12) M.F. Vuk; *Opt. Spektrosk.*, 2, 494 (1957)
- 13) 梶 慶輔; 繊維学会化学繊維改質基礎科学研究委員会編「高分子の X 線回折」(テキスト上巻), 14, (1973)