一般報文

(昭和60年5月21日受理)

ポリエーテル・エーテル・ケトン(PEEK) 延伸熱処理繊維の結晶構造と屈折率

東京工業大学工学部 清水 二郎・鞠谷 雄士
大越 豊・高久 明

THE CRYSTAL STRUCTURE AND THE REFRACTIVE INDEX OF DRAWN AND ANNEALED POLY(ETHER-ETHER-KETONE) (PEEK) FIBERS

By Jiro Shimizu, Takeshi Kikutani, Yutaka Ookoshi
and Akira Takaku

(Department of Textile and Polymeric Materials,
Tokyo Institute of Technology,
O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

The crystal structure of PEEK $\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4\right)_n$ has been determined by wide angle X-ray diffraction from the melt spun, drawn and annealed fibers. The unit cell is orthorhombic; $a=7.80 \text{ \AA}$, $b=5.92 \text{ \AA}$, c (fiber axis) $=10.00 \text{ \AA}$. The space group of the crystal is Pbcn. Two molecular chains pass through the a-b plane of the unit cell; one through center and the other through corner. The ether groups and ketone groups of the chains are arranged in a zig-zag manner in the b-c plane. But there is no intramolecular order in the arrangement of them. The bond angle between them is about 126.5° . The planes of phenylene groups are alternately at 37° and -37° to the b-c plane.

By using the atomic coordinates determined above, the refractive indices of each crystal axis are calculated: $n_A=1.507$, $n_B=1.732$, $n_C=1.936$. Then average refractive index is 1.728, and the intrinsic birefringence of c-axis is 0.321. The average refractive index and birefringence of fibers measured by interference microscope are 1.707 and 0.199, respectively. Thus the calculated values seem to be reasonable.

(Received May 21, 1985)

1. 緒 論

ポリエーテル・エーテル・ケトン(以下PEEKと略記する)はIUPAC名 Poly(oxy-1,4 phenyleneoxy-1,4 phenylenecarbonyl-1,4 phenylene)で表わされる芳香族系の高分子である。分子構造から推定できるように剛直な分子鎖を持ち、耐熱性、タフネス、耐衝撃性、耐薬品性などに優れている。また熱可塑性で、融解後も酸化・分解を起こしにくいことより、高い耐熱性を有するにもかかわらず溶融加工が可能である。

PEEKを溶融紡糸によって繊維化する試みに関しては既にいくつかの報告^{1~3)}が成されているが、いずれもその論点の中心はその機械的性質に有り、溶融紡糸繊維

の微細構造に関する詳細な議論はなされていない。結晶配向度、非晶配向度、微結晶サイズおよび乱れなどを始めとする繊維の微細構造を知るためには、結晶についての知識、すなわち格子定数や密度、原子座標、配向形態、極限複屈折率などを知る必要がある。PEEKの結晶構造に関してはDawson⁴⁾、Rueda⁵⁾、Wakelyn⁶⁾らによる報告が有り、延伸熱処理ロッドの広角X線回折写真から結晶系、格子定数、空間群を推定している。さらにHay⁷⁾らは無配向試料について、より詳しい構造解析を試みている。しかし、繊維のような配向試料を使用して、結晶格子内での分子の空間的配置まで含めた構造解析を行っている例は見られない。そこで本研究ではPEEK溶融紡糸繊維を延伸、熱処理して一軸配向性の試料を作

製し、PEEK 結晶の構造解析を行った。さらに得られた原子座標を用いて平均屈折率および結晶極限複屈折率を算出し、実測値と比較・検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

試料作製に用いた高分子は住友化学工業株式会社製 PEEK 450 G チップであり、150℃で3時間以上減圧乾燥したものを測定及び紡糸用に供した。濃硫酸溶液について30℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ は1.07 dl/g である。また第二精工舎製 SSC/560 S 示差走査熱量計(DSC)により10℃/minで昇温して熱分析を行った結果、ガラス転移温度145℃、融解ピーク温度337℃を得た。

紡糸条件は以下の通りである。押出機は単ホールでノズル直径1mm、ノズル温度400℃、吐出量3.67 g/min、吐出後の保温は行わず、460 m/min (Draw Ratio 124) で巻取った。この繊維を室温で2倍に延伸した後、固定長のまま乾熱中300℃で3時間の熱処理を行い延伸熱処理試料とした(以下、単に“繊維”とのみ記す)。繊維の直径は $69 \pm 3 \mu\text{m}$ 、四塩化炭素-*n*-ヘプタン系密度勾配管を用いて測定した密度は 1.308 g/cm^3 であった。

2.2 広角X線回折

繊維試料について広角X線回折写真の撮影及びディフракトメータによる測定を行った。試料は平行になるようにそろえ、厚さ約1mmの平板状にして用いた。測定は理学電機社製X線回折装置を使ってCuK α 線について行った。

写真は平板カメラを用いカメラ長30mmで撮影した。ディフракトメータによる測定は対称透過法により各反射についての反射強度プロファイルを測定した。角度は試料の両面にアルミ箔を貼りつけてその反射を測定することにより補正した。また結晶配向度をもとめるため、(110)、(200)の両面について方位角(ϕ)方向の強度プロファイルも測定した。

2.3 屈折率

Carl-Zeiss 社製干渉顕微鏡を使って白色光に対する繊維の屈折率を測定した。測定は直線偏光を使うことにより繊維軸に対して平行 $[n_{\parallel}]$ 及び垂直 $[n_{\perp}]$ 方向について行った。浸漬液は、 $n_{\parallel}$ 用にはヨウ化メチレンに硫黄及びヨードホルムを溶解したもの、 $n_{\perp}$ 用には α ブロナフタレンとクロップ油を混合したものを使用した。

3. 結 晶 構 造

3.1 格子定数

作製した繊維試料の広角X線回折写真を図1(a)に示す。PEEK 結晶は斜方晶であり、繊維軸に対してはそのc軸が配向するとされている⁽⁴⁻⁶⁾。これより写真上に現われた各反射の指数づけを行い、その結果を図1(b)に示した。

主な反射についての強度プロファイルよりそのピークの回折角を測定し、 $(2\theta)_{\text{obs}}$ として表1に掲げる。この値より最小自乗法によって格子定数を求めた。結果は $a=7.80 \text{ \AA}$ 、 $b=5.92 \text{ \AA}$ 、 $c=10.00 \text{ \AA}$ となった。これより

Fig. 1 a) WAXD pattern of drawn and annealed PEEK fibers.
b) Calculated position and intensity of each reflection.

計算した回折角 $(2\theta)_{\text{calc}}$ は実測値とよく一致する。また図1(b)に於ける各反射の位置が写真上の位置と一致していることより c 軸配向の妥当性も確かめられた。各格子軸の長さや結晶密度について他の文献値と比較し、表2にまとめた。

Table 1 Comparison of observed and calculated values: diffraction angle (2θ), structure factor (F) and crystal orientation factor (f_c).

$(h\ k\ l)$	2θ (deg)		$ F ^2$		f_c
	obs.	calc.	obs.	calc.	
(1 1 0)	188	188	100	100	0.956
(2 0 0)	228	228	250	251	0.963
(0 2 0)	30.3	30.2	17	16	
(3 1 0)	38.4	37.7	10	7 (1.7)	
(2 2 0)		38.1		(5.2)	
(4 0 0)		46.5	35	35 (3)	
(1 3 0)	47.6	47.5		(32)	
(1 1 1)	20.8	20.8	43	38	
(2 1 1)	28.9	28.8	58	51	
(0 0 2)	18.0	17.7	7	5	
(1 0 2)	20.9	21.1	7	10	
(1 1 4)	40.0	40.8	39	35	
(0 0 6)	55.1	55.1	7	4	
(0 0 8)	76.4	76.2	64	78	

3.2 空間群

図1から次のような消滅則が見出される。すなわち (i) $h=0$ かつ k が奇数, (ii) $k=0$ かつ l が奇数, (iii) $l=0$ かつ $h+k$ が奇数の3系列の反射は観測されない。このことよりPEEK結晶の空間群はPbcnだと考えられる⁸⁾。これはPoly(*p*-phenylene oxide)(PPO)⁹⁾やPoly(*p*-phenylene sulphide)(PPS)¹⁰⁾について報告されている結果と同じものであり、結晶各軸の長さもほぼ等しい。PEEK $\text{-(O-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-(C=O)-C}_6\text{H}_4\text{)}_n$ は化学構造的にもPPO $\text{-(O-C}_6\text{H}_4\text{)}_n$ と類似しているため、エーテルとケトンを区別せずに“X”で表わせばPPOと同様の構造を考えることができる。そこで、以下サブユニット $\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-}$ を単位として議論を進める。

まずPEEKの結晶密度を求める。単位格子あたりPPOと同じ4個のサブユニットを含むと仮定すると、結晶密度 1.382 g/cm^3 が得られる。繊維についての実測

Table 2 Unit cell parameters for PEEK crystal.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	ρ_c (g/cm ³)	reference
7.75	5.86	10.00	1.40	4)
7.75	5.89	9.883	1.415	5)
7.781	5.922	10.056	1.378	6)
7.88	5.94	30.50	1.341	7)
7.80	5.92	10.00	1.382	This work

Fig. 2 Crystal structure of PEEK

- projected on the b - c plane; The numbers marked on the figure correspond to those in Table 4.
- projected on the a - b plane; Note that the molecular chains are intentionally tilted about 2.2° , in order to avoid overlapping of atoms.

値が 1.308 g/cm^3 だから、この値は結晶密度として妥当な値だと思われる。

次に単位格子内での分子鎖配置について考える。空間群の対称性より *p*-phenylene の重心を $(0, 0, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, “X” を $(0, y, \frac{1}{4})$, $(0, -y, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4})$ にそれぞれ配置し、 $\text{X} - \text{C}_{\text{aro}} - \text{X}$ は直線と考えてこれらを結ぶ。このときの様子を示したのが図2である。図2(a)は *a* 軸、(b)は *c* 軸方向から眺めた結晶格子を表わしている。ただし、分子鎖が重なるのを防ぐため(b)では眺める方向を *a* 軸側に約 2.2° 傾けてある。各分子鎖は *b*-*c* 面内で zig-zag を描きながら全体としては *c* 軸方向を向き、単位格子の中央および各隅を通りぬけている。したがって分子鎖は1単位格子あたり2本含まれている。また各 phenylene はその1-4軸を中心として回転できるが、隣合う phenylene の回転方向は *b*-*c* 面について互いに逆向きでなければならない。結合 $\text{C}_{\text{aro}} - \text{C}_{\text{aro}}$, $\text{C}_{\text{aro}} - \text{H}$, $\text{C} = \text{O}$ の長さは表3の値を用いた。ここで C_{aro} は芳香環上の炭素を意味する。 $\text{C}_{\text{aro}} - \text{X}$ の結合距離は phenylene による立体障害の影響を大きく受けてと考えて未知数とし、“X”の結合角(ϕ)をパラメータとして求めることにした。また phenylene の回転角は phenylene 面と *b*-*c* 面のなす角として定義し、 β ($0^\circ \leq \beta < 90^\circ$) で表わした。

次節では各反射強度から構造因子を求め、計算値と比較することにより ϕ 及び β を決定する。

Table 3 Polarizabilities¹³⁾ and bond length.

Bond	$P_L \times 10^{81}$ (m^3)	$P_T \times 10^{81}$ (m^3)	Length ($\text{\AA}$)
$\text{C}_{\text{aro}}^{\text{a)}} - \text{C}_{\text{aro}}$	22.5	4.8	1.40
$\text{C} - \text{H}$	8.2	6.0	1.09
$\text{C} = \text{O}$	20.0	10.0	1.20
$\text{C}_{\text{aro}} - \text{C}$	14.0	3.0	
$\text{C} - \text{O}$	14.6	1.7	

a) aromatic carbon

3.3 構造因子

実測した強度プロファイルの例として赤道 ($\phi = 90^\circ$) 走査したものを図3に示す。total は繊維試料、Amorphous はノズル直下で冷水により急冷した試料のプロファイルの意味する。どちらも Blundell ら¹⁰⁾ による方法にしたがって、回折角が 10° の点から 36° の点まで直線を引き、それ以下をバックグラウンドだとして除いてある。両者の強度を比較して結晶性散乱を抽出し、赤道プロファイルについては図のように反射の分離を行った。このようにして得た強度プロファイルを $I_{(hkl)}$ とし、付

Fig. 3 Resolution of equatorial X-ray diffraction profile of PEEK fibers.

録Aを使ってこれから構造因子 $|F_{(hkl)}|_{\text{obs}}^2$ を計算した。ただし温度係数 B は未知数として扱った。

一方、構造因子は各原子の位置 (x_n, y_n, z_n) と原子散乱因子 f_n を用いて次式より計算できる。

$$|F_{(hkl)}|_{\text{calc}}^2 = \left| \sum_n f_n \exp \{ 2\pi i (h x_n / a + k y_n / b + l z_n / c) \} \right|^2 \quad (1)$$

ただし総和は単位格子中のすべての原子について行う。

各原子の位置は ϕ と β により決定できるから、未知数として結合角 ϕ , 回転角 β , 温度係数 B が残ったことになる。この3因子について $|F_{(hkl)}|_{\text{calc}}$ と $|F_{(hkl)}|_{\text{obs}}$ の偏差二乗和が最小となる組み合わせを求めた。その結果 $\phi = 126.5 \pm 0.25^\circ$, $\beta = 37 \pm 0.5^\circ$, $B < 0.5 \text{ \AA}^2$ が得られた。この値に対する両者の値を表1に掲げてあるが、測定したすべての反射に対してよく一致している。さらに平板カメラのフィルム上に於ける強度を付録Bにより推定し、図1(b)に円の面積として表わした。観測されるすべての反射強度に対して、定性的によい一致が認められる。得られた結果は Hay⁷⁾ の値 ($\phi = 124.6^\circ$, $\beta = 50.0^\circ$, $B = 5.12 \text{ \AA}^2$) とはかなり異なり、 β についてはむしろ PPO についての値 ($\approx 40^\circ$)¹¹⁾ に近い。

β 及び ϕ より原子座標を求め、各軸の長さで規格化したものを表4に示す。ここで、右欄に示すように各座標について等価な点が各8点存在するため、独立な原子座標は単位格子中図2(a)に示す7点しかない。これらの座標を左欄に示してある。また $\text{C}_{\text{aro}} - \text{X}$ の結合距離は $1.47 \text{ \AA}$ となった。テレフタル酸の $\text{C}_{\text{aro}} - \text{C}$ が $1.483 \text{ \AA}$ ¹²⁾, フェノールの $\text{C}_{\text{aro}} - \text{O}$ が $1.364 \text{ \AA}$ ¹²⁾ であるのと比較するとやや長い、phenylene 相互の干渉による立体障害を考慮すれば妥当な値と思われる。

Table 4 The atomic coordinates of PEEK crystal.

No.	Atom	x/a	y/b	z/c	Co-ordinates of equivalent positions
1	Carbon	0.000	0.119	0.123	$\left(\begin{array}{ccc} x & y & z \\ -x & -y & -z \\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z \\ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z \\ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z \\ -x, y, \frac{1}{2}-z \\ -x, -y, \frac{1}{2}+z \end{array} \right)$
2	Carbon	0.094	-0.083	0.110	
3	Carbon	-0.094	0.202	0.012	
4	Hydrogen	0.167	-0.148	0.196	
5	Hydrogen	-0.167	0.359	0.022	
6	(Oxygen)	0.000	0.446	0.250	
7	Oxygen or Carbon	0.000	0.242	0.250	

これまで結晶中のエーテルとケトンの区別はしなかった。しかし PEEK の化学構造から考えて、これらの配列が規則的である可能性は残っている。この場合、結晶格子の c 軸の長さはこれまでの値の 3 倍にする必要があり、層間には新たな反射が現われる。実際には単位格子内に 2 本の分子鎖が含まれるため、(i) ケトンが互いに隣あっている配列、と (ii) 互いにずれている配列、が考えられる。そこでこの両者について前述の結果を使って計算したところ、(i)、(ii) の場合とも図 1 (b) に点線で示した $(0, 0, \frac{2}{3})$ 、 $(0, 0, \frac{4}{3})$ は $(0, 0, 2)$ と同程度の比較的強い反射となることが予想された。しかし、実際の測定ではこれらの位置に反射は観測されない。従ってこのような規則性は存在せず、隣合う分子鎖間でのエーテル、ケトンの配列は不規則だと考えられる。

4. 屈折率

4.1 理論による計算

前節で決定した原子座標を使って屈折率を計算する。PEEK 結晶は斜方晶であり点群 mmm に属するため、主屈折率軸の方向は各結晶軸と一致する。そこで直交座標系 OABC を、その各軸が結晶の各軸と平行になるように定義し、計算を行った。

非等方系に対する Lorentz-Lorenz 式には次式を使用した。

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{4\pi\rho_c N}{3M} \alpha_{ii} \quad (i=A, B, C) \quad (2)$$

ここで n_i は各軸方向の屈折率、 M は繰り返し単位の分子量、 ρ_c は結晶密度、 N はアボガドロ数、 α_{ii} は繰り返し単位あたりの分極率テンソル対角成分である。

また平均屈折率 $\bar{n}$ および結晶極限複屈折率 Δn_c^0 は、 c 軸配向についてそれぞれ、

$$\bar{n} = \sqrt{(n_c^2 + 2n_\perp^2)/3} \quad (3)$$

$$\Delta n_c^0 = n_c - n_\perp \quad (4)$$

で与えられる。 $n_\perp$ は c 軸と垂直な方向の屈折率であり、(2) 式に $\alpha_\perp = (\alpha_{AA} + \alpha_{BB})/2$ を代入して求めた。

分極率テンソルは以下のようにして算出した。各結合について結合分極率テンソル p_{ij} ($i, j=A, B, C$) と結合に平行な単位ベクトル $\vec{S}$ を考える。 $\vec{S}$ の各成分は原子座標から求められる。 p_{ij} を結合軸について対称と仮定し、軸と平行及び垂直な方向の成分をそれぞれ P_L 、 P_T とすると、扱っている座標系に対して

$$\begin{pmatrix} P_L S_A^2 + P_T(1-S_A^2) & (P_L - P_T) S_A S_B & (P_L - P_T) S_A S_C \\ (P_L - P_T) S_A S_B & P_L S_B^2 + P_T(1-S_B^2) & (P_L - P_T) S_B S_C \\ (P_L - P_T) S_A S_C & (P_L - P_T) S_B S_C & P_L S_C^2 + P_T(1-S_C^2) \end{pmatrix} \quad (5)$$

α_{ij} は繰り返し単位中の全結合 k についての p_{ij} の和

$$\alpha_{ij} = \sum_k (p_{ij})_k \quad (6)$$

で与えられる。 P_L 、 P_T の値は Bunn¹³⁾ の値を用いた(表 3)。ただし $C_{aro}-O$ のデータがないため $C-O$ のもので代用した。

(5)、(6)より

$$\frac{4\pi\rho_c N}{3M} \alpha_{ij} = \begin{pmatrix} 29.75 & 0 & 0 \\ 0 & 40.00 & 0 \\ 0 & 0 & 47.80 \end{pmatrix} \times 10^{-2} \quad (7)$$

従って(2)、(3)、(7)より、各結晶軸方向の屈折率及び平均屈折率は次のようになる。

$$n_A = 1.507 \quad n_B = 1.732 \quad n_C = 1.936$$

$$n_\perp = 1.615 \quad \bar{n} = 1.728$$

また c 軸配向した結晶の極限複屈折率は(4)より

$$\Delta n_c^0 = 0.321$$

となる。

4.2 実験結果と考察

干渉顕微鏡による測定で得た繊維の屈折率は $n_\parallel = 1.837 \pm 0.003$ 、 $n_\perp = 1.638 \pm 0.0005$ であった。従って平均屈折率 $\bar{n}_{obs}$ 、及び複屈折率 Δn としては $\bar{n}_{obs} = 1.707 \pm 0.001$ 、 $\Delta n = 0.199 \pm 0.003$ が得られる。両者とも高分子の値としては大きく、複屈折率値については Poly(p -phenylene terephthalamide) (PPTA)¹⁴⁾ 繊維などで

これ以上の値が報告されているが、平均屈折率がこれほど大きいものは珍しい。

実測値を計算値と比較する。実測値は結晶と非晶が混在した系での値であるため、計算値と直接比較することはできない。一般に密度と分極率は独立とは限らないが、比較のため以下独立と仮定して考察を行う。この時、繊維の平均屈折率は(2)式で結晶密度の代わりに繊維密度を用いることによって推定できる。こうして得た推定値は1.678で実測値に比べ約1.7%ほど小さい。

次に複屈折率について考える。繊維について実測した値は計算で得た結晶極限屈折率の約62%に相当し、ほぼ妥当な値と思われる。そこで(8)式によって繊維試料の結晶複屈折率 $\Delta n_c (= \Delta n_c^0 f_c)$ と非晶複屈折率 Δn_a の分離を試みたところ、 $\Delta n_c = 0.308$, $\Delta n_a = 0.134$ を得た。

$$\Delta n = \Delta n_c X + \Delta n_a (1 - X) \quad (8)$$

ここで結晶配向度 f_c はTable 1より0.960を採用した。また結晶化度 X は非晶密度を1.2642 g/cm³として密度から計算したところ、37%になった。

5. 結 論

PEEK 延伸熱処理繊維について広角X線回折により結晶構造を解析した。結晶は斜方晶であり、繊維軸に対してc軸が配向する。結晶格子中のエーテルとケトンの位置に差はなく、これらの配列にも規則性は見られない。また格子定数及び密度は次のようになった。

$$a = 7.80 \text{ \AA} \quad b = 5.92 \text{ \AA} \quad c = 10.00 \text{ \AA}$$

$$\rho_c = 1.382 \text{ g/cm}^3$$

次に実測反射強度を計算値と比較することによって、結晶格子内での各原子の位置を決定した。その結果、分子鎖はb-c面内でc軸方向を向いた zig-zag 構造を形成し、その各セグメント間の結合角は126.5°, phenylene 面とb-c面のなす角は37°であることがわかった。

得られた構造をもとに結晶各軸方向の屈折率を求めたところ、 $n_A = 1.507$, $n_B = 1.732$, $n_C = 1.936$, $\bar{n} = 1.728$ が得られた。さらにc軸配向についての結晶極限複屈折率の値は $\Delta n_c^0 = 0.321$ になった。これは繊維について実測した複屈折率値0.199から考えて妥当な値だと思われる。

終わりにあたって、本研究に対して御助言を賜りました東京工業大学の酒井哲也教授、並びにチップを提供して頂きました住友化学工業株式会社に感謝致します。

付録A

$$|F_{hkl}|^2 = \int \frac{I_{hkl}}{P \cdot L \cdot M \cdot A \cdot T} d(2\theta) \quad (A \cdot 1)$$

ここで P, L, M, A, T はそれぞれ偏光因子, Lorentz 因

子, 多重度因子, 吸収因子, 温度因子であり対称透過法については以下のように定義できる。

$$P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (A \cdot 2)$$

$$L^{(h)} = 1 / (\sin^2 \theta \cdot \cos \theta \cdot t) \quad (A \cdot 3)$$

t は ϕ を方位角, $\phi_{\frac{1}{2}}$ をその方向の半価幅としたとき

$$t = \sin \phi \quad (\phi \neq 0)$$

$$0.339 \phi_{\frac{1}{2}} \quad (\phi = 0)$$

$$M = \begin{cases} 1 & (h = k = 0) \\ 2 & (h, k \text{ の一方のみ } 0) \\ 4 & (h \neq 0 \text{ かつ } k \neq 0) \end{cases} \quad (A \cdot 4)$$

$$A = \exp Z; Z = u \rho \tau (1 - 1 / \cos \theta) \quad (A \cdot 5)$$

ここで u, ρ, τ はそれぞれ試料の質量吸収係数, 密度, 厚さである。

$$T = \exp \{-B (\sin \theta / \lambda)^2\} \quad (A \cdot 6)$$

B は温度係数, また λ はX線の波長である。

付録B

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot P \cdot L \cdot M \cdot A \cdot T \cdot D \quad (B \cdot 1)$$

P, M, T は付録Aと共通。平板カメラの場合垂直ビーム透過法配置になるため、 δ を傾き角として

$$L = 1 / (\sin 2\theta \cdot \sin \delta) \quad (B \cdot 2)$$

$$A = Z / (\exp Z - 1) \quad (B \cdot 3)$$

D は試料からフィルムまでの距離とフィルムのビームに対する傾きの効果であり次式で与えられる。

$$D = \cos^2 2\theta \quad (B \cdot 4)$$

文 献

- 1) F. Ali, *Research Disclosure*, **1982**, April, 104
- 2) 水野正春, 藤岡幸太郎, 仲田秀夫, 特公昭 57-191322
- 3) 許甲鎮, 北尾敏男, 木村良晴, 谷口五十二, 繊維学誌, **41**, T-1 (1985)
- 4) P. C. Dawson, D. J. Blundell, *Polymer*, **21**, 577 (1980)
- 5) D. R. Rueda, F. Ania, A. Richardson, I. M. Ward, F. J. Balta Calleja, *Polymer Communications*, **24**, 258 (1983)
- 6) N. T. Wakelyn, *Polymer Communications*, **25**, 306 (1984)
- 7) J. N. Hay, D. J. Kemnish, J. I. Langford, A. I. M. Rae, *Polymer Communications*, **25**, 175 (1984)
- 8) "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. I, Kynoch Press, p.149 (1952)
- 9) J. Boon, E. P. Magré, *Die Makromolekulare Chemie*, **126**, 130 (1969)
- 10) D. J. Blundell, B. N. Osborn, *Polymer*, **24**, 953 (1983)
- 11) B. J. Tabor, E. P. Magré, J. Boon, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1127 (1971)

- 12) 日本化学会編, 「化学便覧基礎編」, 丸善, II - 649
13) C. W. Bunn, "Chemical Crystallography", Oxford, p.313 (1961)
14) 矢吹和之, 伊藤 弘, 太田利彦, 織学誌, **32**, T-55 (1976)
15) P. M. de Wolff, *J. Polym. Sci.*, **60**, s34 (1962)
-