X 線 (広 角)

片 山 健 一

1. は じ め に

X線は一種の電磁波であるが、その回折現象によって物質の構造を研究する場合、使用される波長は普通 $0.56 \text{ \AA} (\text{AgK}\alpha)$ から $2.29 \text{ \AA} (\text{CrK}\alpha)$ の範囲であり、とくに $1.54 \text{ \AA} (\text{CuK}\alpha)$ が好んで用いられる。

物質によって散乱されるX線は、散乱角によって広角散乱と小角散乱に分類されるが、その境の散乱角については厳密な定義はなく、 $\text{CuK}\alpha$ を使った場合、2度程度と思えばよい。これは装置の側から見た分類であろうが、単位格子内の原子配列によつて決定される散乱を広角散乱、高次構造による散乱を小角散乱というように、散乱の性質の方から分類した方が理解しやすい。

広角X線回折を繊維構造の研究に応用する場合には、つぎのような分野がある。

1) 結晶構造

いうまでもなく、理想結晶は同等な最小の構成単位(単位格子)の規則正しい三次元的な繰返しからできている。単位格子の格子定数とその中の原子配置を決定する仕事が構造解析で、多数の高分子物質について解析結果が集められている。

2) 結晶化度

繊維は結晶領域と非晶領域の2相からできているという考えに基づき、結晶性散乱と非晶性散乱を分離することによって、結晶領域の重量分率(結晶化度)を求めらる。

3) 結晶の乱れ

繊維からのX線回折像(繊維図形)を見ると、干渉点の拡がりが大きく、散漫な散乱を伴う。これは繊維の結晶領域が完全な結晶でないことが原因である。すなわち、結晶領域の三次元的な周期性からのずれ、およびその領域(クリスタリット)の大きさの影響によるものである。したがって、逆に結晶性干渉点の拡がりから結晶の乱れとクリスタリットの大きさを推測し得る。

4) 配向度

繊維構造では、分子鎖の向きは繊維軸方向のまわりに

分布することが多い。クリスタリットの結晶軸の方位分布は干渉点の円弧に沿っての強度分布から推定することができる。

5) 結晶弾性率、圧縮率

一軸伸長による分子鎖軸方向の弾性率を測定して、分子鎖形態に関する知見を得たり、静水圧による体積圧縮率の測定も可能である。

その他、結晶化、融解、相転移など要するにX線回折像に変化の起こることはすべて測定可能であるが、特に結晶領域の変化にX線回折は敏感に反応する。

以上のように、繊維の構造についてX線回折像は多くの情報を与えてくれるが、このような小論で全般にふれることはとうてい不可能なので、最近の成果と装置の進歩を中心にして話を進めたい。なお、結晶構造の解析は本来、中心的話題であるべきだが、適当な成書²⁻⁴⁾や総説⁵⁾もあるので割愛した。

2. 原理と測定法

2.1 物体によるX線の散乱^{2,3)}

物体の電子密度を $\rho(\mathbf{r})$ 、入射X線および散乱X線の方法の単位ベクトルをそれぞれ $\mathbf{s}_0, \mathbf{s}$ とし、 λ をX線の波長、 $\mathbf{b} = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda$ とすると、この物体による可干渉散乱の振幅 $A(\mathbf{b})$ は

$$A(\mathbf{b}) = A_e(\mathbf{b}) \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

である。 A_e は電子1個による散乱振幅で $\exp(2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r})$ は異なった場所から散乱された波を合成するときの位相を表わす項である。 $A(\mathbf{b})/A_e(\mathbf{b})$ は数学的には $\rho(\mathbf{r})$ のフーリエ変換であるから、もし、 $A(\mathbf{b})/A_e(\mathbf{b})$ が測定できるとしたらその逆フーリエ変換として、 $\rho(\mathbf{r})$ が求まり問題が解決する。しかし、実際には散乱強度しか測定で

第1図

X-ray Diffraction (Wide Angle)

KEN-ICHI KATAYAMA

旭化成工業株式会社繊維加工研究所

主任研究員 (理博)

きないので、振幅の絶対値は求まっても位相が不明であり、結晶構造の解析にあたって、さまざまな工夫を必要とするのは実にこの点である。もっとも、結晶構造の解析以外の目的にX線回折を用いるときには、散乱強度の測定だけで十分なのが多い。

2.2 散乱強度の測定法^{6,7)}

散乱強度の測定には、写真法とカウンター法があるが両者をうまく使い分ける必要がある。一般的にいて、写真法は回折像の全貌を把握するのに有利であり、カウンター法は散乱強度を定量的に測定するのに便利である。

3. 応 用 例

3.1 結晶の乱れとクリスタリットの大きさ

低分子結晶も厳密な意味では理想結晶ではないが、高分子結晶では、種々の原因によってとくに理想結晶からのずれが著しい。その原因としては、熱振動、転位による力学的ひずみのほかに、分子鎖長の分布、分子鎖の末端、分岐、架橋、鎖の conformational disorder、立体規則性ポリマーの configurational disorder などが考えられるがこれらが次に分類するような乱れ⁸⁾をひき起こす。

1) 格子点の位置の乱れ (displacement disorder)

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、格子点は規則正しい三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 (第一種の格子の乱れ)

理想格子点から熱振動などによって少し変位するが、結晶全体としては長距離の秩序が保たれている場合で、ラセン状高分子のこの種の乱れについては、Clark⁹⁾ら、納^{10,11)}、瀬戸¹²⁾らの報告がある。

b) 長距離の乱れ (第二種の格子の乱れ)

これは長距離の秩序が乱れる場合で、乱れが大きくなると遂には非晶になる。パラクリスタル⁸⁾はこのような乱れをもつ結晶のことである。

2) 単位格子の化学組成の乱れ (chemical distortion)

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、高分子の場合にも化学構造のよくに成分モノマーの共重合体ではこの種の乱れが見られる。これについては、天野¹³⁾の光学的回折による研究がある。

これらの結晶の乱れは結晶性の干渉点に拡がりをおこさせ、散漫散乱の原因になる。同様な効果はクリスタリットが小さい場合にもあらわれるが、第1表¹⁴⁾に乱れの型と回折像との関係を示す。

干渉点の拡がる原因が2つ以上あるときには、上に述

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ほど、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 background 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。
クリスタリットの大きさ	クリスタリットが小さいほど、干渉点の拡がりが大きくなるが、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。

第2図 微細構造モデル (Hosemann)

べた効果が convolution の形で重なりつて現われるが、各々の効果を分離することは特定のポリマー以外では困難である。乱れとクリスタリットの大きさを定量的に求める方法については文献¹⁵⁻²⁰⁾にゆずる。

3.2 結晶化度

第2図は繊維の微細構造に関する Hosemann のモデル²¹⁾をあらわすが、これは高分子固体を結晶領域と非晶領域の2相に分けて考え、結晶領域もある程度の乱れを

もつとしたものである。結晶化度を測定するのに当初は鋭い回折線を結晶領域に由来するものとして、非晶領域に由来する散漫な散乱から分離していたが^{22,23)}、結晶領域に乱れがあれば散漫散乱を伴うので、background を結晶領域によるものと非晶領域によるものとに分けなければならない。これは結晶領域の乱れの性質が分つていなければ正確にはできないが、Ruland は結晶領域からの散漫散乱の角度依存性について、簡単な式を仮定して、ポリプロピレン²⁴⁾、ナイロン-6²⁵⁾、ナイロン-7²⁵⁾などの結晶化度を測定した。

なお、結晶化度を測定するときには、配向試料の向きをランダムにする必要があるが、試料は配向したままで用い、装置的にランダムにした効果を出す方法²⁶⁾が提案されている。

3.3 配 向

分子鎖の配向は繊維の物性と密接な関係があり、複屈折、二色性、赤外二色性、蛍光、X線など種々の方法で測定される。一口に分子鎖の配向といつても、測定法によって少しずつ意味が異なるが、X線測定では、結晶領域すなわち、クリスタリットの空間的方位が定められるので、分子鎖の配向に限らず、任意の結晶面の空間的分布状態を測定できる。現在では極点図形 (pole figure) を自動的に記録する装置もある。

任意の結晶面の配向係数 f は、その面の法線と繊維軸との間の角を ϕ として

$$f = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \phi \rangle$$

と定義されるが、もっと一般的な配向の表現法と解析法については文献²⁷⁻²⁹⁾に詳しく解説されている。

なお、球晶構造の中で場所的に特定の結晶面の配向がどう変化するかなど、試料の微小な部分の構造を知りたいときには顕微回折³⁰⁾の必要があるが、直径 10μ の点焦点をもつ微小焦点X線発生装置とマイクロカメラも入手できる。

繊維に力を加えたときの構造変化を分子鎖の配向の面からとらえるのも重要な問題であるが、一軸圧縮による構造変化が石川ら^{31,32)}によって検討されている。

3.4 結晶弾性率

配向した繊維あるいはフィルムの分子鎖方向に力を加え、分子鎖に垂直または垂直に近い結晶面の面間隔変化から、結晶弾性率を求めることができる。これについては、最近の十年間にわたってデータが集積され³³⁻³⁶⁾、分子形態と分子鎖方向の結晶弾性率との間に一般的な関係のあることが明らかになってきた。その一例を第2表³⁷⁾に示す。ただし、 f 値は結晶弾性率 $\times$ 分子鎖の断面積 $\times 0.01$ である。

第2表³⁷⁾

基本構造	$f \times 10^5$ (dyne)	例
T 平面ジグザグ	4~5	ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニリデンフロライド (β 型)
T G T $\overline{G}$	1.5	ポリビニリデンフロライド (α 型)、ポリビニリデンクロライド
T G 3 ₁ らせん	1	<i>it</i> -ポリプロピレン、 <i>it</i> -ポリブテン-1、 <i>it</i> -ポリスチレン
G 4 ₁ らせん	0.36	ポリビニル- <i>tert</i> -ブチル エーテル
T T G G	0.29	ポリビバロラクトン
T T G	0.21	ポリエチレンオキササイド

この表によつて、鎖の形態がわかればそのポリマーの鎖の伸び易さ、したがって弾性率の見当をつけることができ、逆に f 値を測定すればその分子鎖の基本構造が推定される。

なお、分子鎖軸に対して直角方向の結晶弾性率も検討され、分子鎖間の力との関係が論じられている³⁸⁾。

3.5 高圧変態

Wunderlich^{39,40)} らがポリエチレンを高圧下 (3000~5400 気圧) で結晶化させた場合、分子鎖が延びた“extended chain crystal”ができることを指摘してから、ポリマーの高圧下での結晶化の形態学あるいは結晶変態⁴¹⁾に関心が持たれるようになった。その結果、*it*-ポリ-4-メチルペンテン-1 の通常変態の配向物を定長で高圧で熱処理することによって、高圧変態の配向物を得るという興味ある現象も見出された⁴²⁾。

以上は試料は高圧下で処理してもX線測定は常圧で行なうものであるが、高圧下でのX線測定も試みられ、ポリエチレンの結晶格子の変形および体積圧縮率が測定された^{43,44)}。

3.6 動的X線回折

X線回折は普通静的な測定に使われることが多いが、最近では、動的測定にも用いられる。X線の計数の精度は計数したX線光子数の数 N できまり、統計的な変動の割合は $1/\sqrt{N}$ であらわされる。したがって、試料の変化が速い動的な測定では N を大きくとるための工夫がいるが、同期法と定常状態を利用する方法とがある。

3.6.1 同期法^{45,46)}

この測定法は原理的には一種のストロボスコープ法である。すなわち結晶性ポリマーの繊維あるいはフィルム状試料に、一定周波数の定振幅ひずみを与え、特定の振動位相におけるX線回折像を通常の回折計によって観測する。実際には、数個の可変任意位相において、計数管の出力回路にゲーティング回路を設け、試料の種々の任

意振動位相における出力をそれぞれ別個の計数器に配分する方法がとられている。

このようにして、レオロジーと微細構造変化(クリスタリットの配向、結晶化など)が結びつけられる。

3・6・2 定常状態を利用する方法⁴⁷⁾

結晶性ポリマーが紡糸中に結晶化するような問題を扱う場合、紡口を出たポリマーの構造の時間的変化を追跡するには、紡口から任意の距離での構造を知ればよい。すなわち、ポリマーが場所的には定常状態にあることを利用して、時間的変化を紡口からの距離という場所的な変化に変換して測定できるので、数分の1秒、あるいはそれ以下の短い時間内に終わってしまうような現象の測定も可能である。この方法で、紡糸中あるいは製膜時⁴⁸⁾の構造形成の過程が明らかになった。

なお、動的X線回折には、安定な超強力X線源が必要であるが、 $10\sim 20\text{ A/cm}^2$ 程度の電流密度で、管電圧 60 kV、管電流 0.1~1 A のX線源がわが国で市販されているのは心強い。

4. お わ り に

以上に述べたように、繊維構造を解明するのに広角X線回折は広い応用分野を持っているが、その個々については十分に述べるができなかった。詳しくは文献を参照されたい。

文 献

- 1) J. Brandrup and E. H. Immergut (editors); *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience (1966)
- 2) 仁田勇監修; X線結晶学(上, 下), 丸善 (1959)
- 3) 角戸正夫, 笠井暢民; 高分子X線回折, 丸善 (1968)
- 4) Vainshtein; *Diffraction of X-rays by Chain Molecules*, Elsevier (1966)
- 5) 田所宏行, 高橋泰洋; 高分子, 17, 1076 (1968)
- 6) H. P. Klug and L. E. Alexander; *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley (1954)
- 7) L. E. Alexander; *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley-Interscience (1969)
- 8) R. Hosemann and S. N. Bagchi; *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North-Holland (1962)
- 9) E. S. Chark and L. T. Muus; *Z. Krist.*, 117, 108 (1962), *ibid.*, 117, 119 (1962)
- 10) 納繁男, 田中聰; 第15回高分子討論会講演要旨集 1 (1966)
- 11) 田中聰, 納繁男; *ibid.*, 5 (1966)
- 12) 瀬戸恒夫, 彦坂正道; 第18回高分子討論会講演予稿集, 361 (1969)
- 13) T. Amano; *Kolloid Z.*, 229, 97 (1965)
- 14) 片山健一; 織学誌, 21, S 227 (1965)
- 15) F. Bertaut; *Compt rend.*, 228, 187 (1949)
- 16) B. E. Warren and B. L. Averbach; *J. Appl. Phys.*, 21, 595 (1950)
- 17) B. E. Warren; *Acta Cryst.*, 8, 483 (1955)
- 18) K. Katayama; *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 462 (1961)
- 19) 栗林俊介, 田中勝敏, 中井章能; 織学誌, 19, 386 (1963)
- 20) D. R. Buchanan and R. L. Miller; *J. Appl. Phys.*, 37, 4003 (1966)
- 21) R. Hosemann; *Polymer*, 3, 349 (1962)
- 22) J. M. Goppel; *Appl. Sci. Res.*, A 1, 3 (1947)
- 23) P. H. Hermanns and A. Weidinger; *J. Appl. Phys.*, 19, 491 (1948)
- 24) W. Ruland; *Acta Cryst.*, 14, 1180 (1961)
- 25) W. Ruland; *Polymer*, 5, 89 (1964)
- 26) W. Ruland and A. Dewaelheyns; *J. Sci. Instr.*, 44, 236 (1966)
- 27) R. J. Roe; *J. Appl. Phys.*, 36, 2024 (1965)
- 28) 高原弘和, 河合弘迪; 織学誌, 21, S 120 (1965), S 177 (1965)
- 29) 河合弘迪, 野村春治; 高分子, 15, 889 (1966)
- 30) Y. Fujiwara; *J. Appl. Polymer Sci.*, 4, 10 (1960)
- 31) K. Ishikawa, K. Miyasaka, M. Maeda, M. Yamada; *J. Polymer Sci.*, A-2, 7, 1259 (1969)
- 32) K. Ishikawa, K. Miyasaka, M. Maeda; *ibid.*, 2029 (1969)
- 33) I. Sakurada, T. Nukushina, T. Ito; *J. Polymer Sci.*, 57, 651 (1962)
- 34) I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae; *Makromol. Chem.*, 75, 1 (1964)
- 35) 桜田一郎, 中前勝彦, 梶 慶輔, 和田野普; 高化, 23, 651 (1966)
- 36) 桜田一郎, 中前勝彦, 梶 慶輔, 和田野普; *ibid.*, 655 (1966)
- 37) 桜田一郎, 梶 慶輔; 第18回高分子討論会講演予稿集, 361 (1969)
- 38) 桜田一郎, 梶 慶輔; *ibid.*, 397 (1969)
- 39) B. Wunderlich and T. Arakawa; *J. Polymer Sci.*, A 2, 3697 (1964)
- 40) P. H. Geil, F. R. Anderson, B. Wunderlich, T. Arakawa; *J. Polymer Sci.*, A 2, 3707 (1964)
- 41) J. L. Kardos et al.; *J. Polymer Sci.*, A-2, 4, 777 (1966)
- 42) 長谷川僚三, 小林雅通, 田所宏行, 田辺泰弘; 第18回高分子討論会講演予稿集, 365 (1969)
- 43) 伊藤泰輔; 第19回高分子学会年次大会講演要旨集 275 (1970)
- 44) 伊藤泰輔, 円井陽正, 伊藤建一郎, 松井泰夫; *ibid.*, 276 (1970)
- 45) T. Kawaguchi, T. Itoh, H. Kawai, D. A. Keedy, R. S. Stein; *J. Polymer Sci.*, B 2, 1075 (1964)
- 46) T. Ito, T. Oda, H. Kawai, T. Kawaguchi, D. A. Keedy, R. S. Stein; *Rev. Sci. Instr.*, 39, 1847 (1968)
- 47) K. Katayama, T. Amano, K. Nakamura; *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 226, 125 (1968)
- 48) 繊維学会編; 繊維の形成と構造の発現, p. 177 (1969), 化学同人