tension at various temperatures between 120 and 230°C and eight kinds of samples were prepared. The meridional diffraction and equatorial scattering were measured with an X-ray counter and it was found that the long-period spacing increased with increasing temperature from 126Å to 212Å and that the distance between crystallites, calculated with Kratky's equation of evaluation of equatorial scattering, increased from 83Å to 166Å.

第2報 ポリビニルアルコール繊維の膨潤による大周期の変化

(1958年9月12日受理)

桜田 一郎・温 品 恭 彦

要 旨 前報で測定した 220°C および 230°C 熱処理試料を水膨潤状態で同様の測定を行なった。その結果、大周期の数値はなんら変化せず、干渉強度がいずれの試料でもはるかに向上することが認められた。

1. 緒 言

著者らは、さきにポリビニルアルコールの水による膨潤に際して、その結晶化度は全く増減しないことを確かめた¹⁾。今、もし膨潤に際して水がポリビニルアルコールの繊維長を変化させることなく、その非結晶部分にのみ侵入するものであれば、著者らがX線計数管で測定を行なう、いわゆる大周期にはなんら変化を与えるものでなく、またその際、結晶部分に増減がないものであれば、その大周期の分布には変化が認められないはずである。これらの諸点を確かめるべく本実験を行なった。

試料としては水膨潤によって配列度に変化をもたらさない本報第1報の 220°C および 230°C 熱処理繊維 No. 7 および No. 8 を用いた。実験方法など特に記さないときは第1報あるいは著者らの既報²⁾と同様であり、膨潤温度は 25°C である。

2. 水膨潤によって PVA の大周期は変化するか？

風乾状態で測定を行なった No. 7 および No. 8 試料による子午線干渉強度曲線と、水膨潤状態で測定した同一試料の子午線干渉強度曲線とを同時に第1図に示した。図によって明らかなように両試料とも水膨潤状態の方が干渉強度ははるかに強力であるが、極大の位置には全く変化がない。第1表にそれらの数値を示す。

第1表 No. 7 および No. 8 試料の風乾および水膨潤状態における子午線干渉山の強度とその位置から求めた大周期

試料番号	干渉強度 (c/s)		極大の位置 (°)		大 周 期 (Å)	
	風乾	水膨潤	風乾	水膨潤	風乾	水膨潤
No. 7	275	386	30	30	177	177
No. 8	318	504	25	25	212	212

第1図 No. 7 および No. 8 の風乾および水膨潤状態における子午線干渉強度曲線の比較

このように干渉強度が水膨潤することによって、はるかに向上する事実は、水が結晶領域以外の非結晶部分に侵入したことによって、結晶、非結晶領域相互間の密度差が風乾時に比べて大きくなったことに起因し、しかも両状態における結晶、非結晶部分のくり返しによる周期性、すなわち大周期は全く変化せず、結晶は水によって破壊されていないと考えられる。

このことは逆に Hess らの提唱する大周期の模型の正しさを物語るものではなからうか。

また前報第3.1項に、子午線干渉強度増加の原因の一つとして④結晶、非結晶の密度差の増大をあげたが、この実験結果がみごとな証明となりうる。

3. 水膨潤による結晶領域の変化の有無

次におこる問題は、水は非結晶部分にのみ侵入して、

結晶，非結晶相互間の密度差を大にし，しかも結晶，非結晶のくり返しめの最も確率の大きい周期には変化を与えなかったが，果して結晶部分はその間増減しなかったかどうかという問題である。

この問題の解決のためには，水膨潤により，第1図のごとく子午線干渉曲線の強度ははるかに向上したが，干渉角に対する干渉強度分布には変化がなかったかどうかを検討する必要がある。

第2図 No. 7 および No. 8 の風乾および水膨潤状態における子午線干渉曲線より求めた相対強度曲線

第2図は第1図の強度曲線の最高山の強度を100として相対強度曲線で表わしたものである。図中実線は風乾時を，また点線は膨潤時を示すが，この両者は両試料と

も全く一致する。

これら試料の熱処理温度は220および230°Cで高いので水膨潤による溶解はまず考えられない。また結晶化度も変化しないことが明らかであるから，上述の結果は水膨潤によって個々結晶がなんら影響を受けるものでないことを物語るものであろう。

4. 水膨潤による結晶間間隔の変化

これらPVA繊維は水膨潤によって繊維軸方向への伸縮はほとんどなく，繊維軸と直角方向，すなわち半径方向へ膨潤するが，この際結晶間間隔がどの程度変化したかを赤道線散乱曲線から求めたKratky曲線によって考察しよう。

前報第4図の点線はNo. 7の膨潤状態での赤道線散乱曲線を，また第5図の点線はそのKratky曲線を示す。第5図におけるNo. 7の風乾および水膨潤状態でのKratky曲線を比較すると，その極大は膨潤によって角度の小さい方へ移行し，しかも極大はより明瞭になることがわかる。この極大から求めた最も確率の多い結晶間間隔は

風乾，166Å； 膨潤，183Å

であって，水膨潤によって結晶間間隔は拡張されたことが明らかである。

文 献

- 1) 桜田，温品，曾根：高化，12，506，510(1955)
- 2) 桜田，温品：高化，15，771(1958)

Studies on the Small-Angle X-Ray Scattering of Polyvinyl Alcohol

II. Change in Long-Period of Polyvinyl Alcohol Fibres with the Swelling

By Ichiro Sakurada and Yasuhiko Nukushina

Two samples were chosen from those mentioned in Part 1. The temperature of the heat treatment were 220 and 230°C respectively. Small-angle scattering were measured in water-swollen state at room temperature. No change in the long-period spacing was observed but a remarkable increase in the diffraction intensity occurred by these two samples.

第3報 延伸度を異にするポリビニルアルコール繊維の大周期の測定

(1958年9月12日受理)

桜田 一郎・温品 恭彦・折戸 善一*

要 旨 延伸の度合によるポリビニルアルコール繊維の小角干渉を検討するために乾式紡糸の未延伸糸を2, 3, 4, 5, 7倍に延伸した試料を作成した。これら試料の小角干渉強度の測定の結果，大周期は2倍の延伸まで，また結晶間間隔は4倍延伸までそれぞれ増加するが，それ以後はほとんど変化がみられない。

* 三菱レイヨン株式会社研究所(大竹市小方町)