〔6〕 強力人絹ならびにラミーの小角散乱について

(1958年9月12日受理)

桜田 一郎*・温品 恭彦*・丹沢 宏**

要 旨 種々のビスコースレーヨンのうち、とくに高配列の試料を選び、X線計数管によって小角散乱強度を測定した。測定を行なった全試料につき、風乾状態では赤道線上に強い干渉はほとんど出現せず、水膨潤状態では赤道干渉が明らかに出現した。しかし、いずれの場合でも子午線干渉は認めることができなかった。

1. 緒 言

さきに Hermans らは各種セルロース繊維のX線小角散乱写真図を撮影し、その赤道散乱強度をホトメトリーすることによって、結晶を円柱と仮定したときの直径、結晶間隔あるいはそれらの分布などに関して、かなり興味ある結果を導いた¹⁾。われわれは赤道干渉強度をより正確に比較検討するために、種々のセルロースのうち高配列に製作されたビスコースレーヨン(特に強力人絹)と、比較試料として天然ラミー、およびマーセル化ラミーを選び、風乾および水膨潤状態で、X線計数管によって散乱強度曲線の自動記録を行なった。その結果によって、同じビスコースであっても紡糸方法の相違により、どのような結晶状態にあるかを追跡する。

2. 実 験

2.1 試 料

実験に供した高配列ビスコースレーヨンを次の三つの種類に大別する。

- A. 従来の2浴緊張紡糸の改良によるもの(Super Cordura など)
 B. 高酸紡糸によるもの(Lilienfeld 法)
 C. アセテートレーヨンのケン化によるもの(Fortisan)
 以上のレーヨンと比較するために、天然ラミーおよびマーセル化ラミーを加える。全試料の説明を第1表に行なう。

2.2 実験方法

X線小角散乱強度の測定に際してはすべて既報²⁾と同様、われわれの常法によって行なった。各試料の風乾および水膨潤状態での干渉強度曲線は赤道線と子午線について自動記録した。

また膨潤状態における容積膨潤度を得るために、各試料ごとに単繊維を長さ 250 mm にそろえて 20 本ずつとり、絶乾および水膨潤状態における長さを測定し、一方光学顕微鏡によって直径をそれぞれ測定して各平均値をとった。この場合各繊維の断面は完全な円形ではないが、円と仮定して直径として表わした。なお水膨潤状態は 20°C, 24 hr 純水に浸漬したものである。

第1表 試料の説明

種 別	試料番号	品 名	会 社 名
A	1	Super Cordura Type 258	Du Pont (米)
	2	Super Cordura Type 272	Du Pont (米)
	3	強力レーヨン	Glanzstoff Fabriken (西独)
	4	強力レーヨン A	東洋レーヨン (日)
	5	" B	" (日)
	6	" C	" (日)
B	7	B X ヤーン	Comptoir des Textiles Artificiels (仏)
	8	Lilienfeld 法レーヨン	某研究所試製 (日)
C	9	Fortisan 36	Celanese (米)
D	10	マーセル化ラミー	日本繊維 (日)
	11	天然ラミー	" (日)

* 京都大学工学部繊維化学教室(京都市左京区吉田本町)

** 東洋レーヨン株式会社中央研究所(大津市石山北大路宮之内町)

3. 実験結果ならびに考察

全試料の風乾時および膨潤時の子午線と赤道線上の散乱曲線のうち、子午線上においてはいずれの状態においても単調な散乱曲線が得られたにすぎず、風乾時の赤道散乱は8のリエンフェルト法レーヨンのみ明瞭な干渉山を示すが、他の試料ではやはり干渉山が出現する程度には至らなかった。

しかし第1,2図に示すように膨潤状態の赤道散乱はすべての試料について明瞭な干渉山ないしは干渉による屈折点をもつ。今これらの干渉位置から Bragg 間隔を求めると第2表のごとくなる。これは膨潤状態における結晶間隔に相当すると考えられる。

また第2表に比較のために絶乾および膨潤状態の各試

料のそれぞれの長さ、および直径を測定して、両者の長さの比、直径の比、断面積比ならびに容積比(容積膨潤度)を同時に示した。

この表をみてわかるように、結晶間隔は各群によってかなり明瞭な区別が存在する。すなわち Fortisan の属するC群が $74\text{\AA}$ で最も小さく、ついで A, B 群の順序に $84\sim 91\text{\AA}$, $96\sim 102\text{\AA}$ と大きくなる。しかし天然ラミーの $151\text{\AA}$ に比べるとこれらはすべて小さい。

結晶間隔と膨潤度との相互関係についてみると、A 群に属するものはB群よりも膨潤度は大きい傾向が存在するにもかかわらず、結晶間隔は小さい傾向にある。このことは結晶化度が前者に属するものの方がより低い³⁾ことから推察して、個々の結晶がA群のものはB群のものに比べてかなり小さいと考えるのが妥当であろう。

第1図 1~6 試料の膨潤時における赤道線小角干渉強度曲線

第2図 7~11 試料の膨潤時における赤道線小角干渉強度曲線

第2表 膨潤時における各試料の干渉山から求めた Bragg 間隔 d ならびに容積膨潤度

種別	試料番号	品名	$d(\text{\AA})$	長さの比	直径の比	断面積比	容積比
A	1	Super Cordura 258	85	1.02	1.30	1.69	1.72
	2	" 272	87	1.01	1.32	1.74	1.76
	3	強力ヨーヨン	84	1.01	1.29	1.66	1.68
	4	強力レーヨンA	91	1.02	1.50	2.25	2.30
	5	" B	84	1.02	1.55	2.40	2.45
	6	" C	88	1.02	1.42	2.02	2.06
B	7	B X ヤーン	96	1.00	1.26	1.59	1.59
	8	Lilienfeld 法レーヨン	102(50*)	—	—	—	—
C	9	Fortisan 36	74	1.00	1.08	1.17	1.17
D	10	マーセル化ラミー	126	—	—	—	—
	11	天然ラミー	151	—	—	—	—

* () 内は Lilienfeld 法レーヨンの風乾試料の干渉山より求めた Bragg 間隔を示す。

また比較のために実験を行なった D 群の天然ラミーは、よく知られているように膨潤度は低いが、 $151\text{\AA}$ の大きい結晶間隔を有し、しかも結晶化度が高いことから、個々の結晶は他のいずれの試料よりも大きいと考えられる。

一方天然ラミーをマーセル化したマーセル化ラミーは天然ラミーに比べて結晶化度が低下し⁹⁾、膨潤度は増加するにもかかわらず結晶間隔は天然ラミーの $151\text{\AA}$ から逆に $126\text{\AA}$ と小さくなる。この事実は結晶がマーセル化によって細分化されてより小さくなったと考えれば納得しやすい。

さらに第 1 図および第 2 図の干渉強度曲線を見ると、9

の Fortisan と 10, 11 の天然およびマーセル化ラミーは膨潤状態でみごとな干渉山をもち、規則性が他の試料に比べてすぐれていることを如実に物語っているが、これら 3 試料の配列度は他の群の試料に比べて一段と良好であることも興味深い。

文 献

- 1) D. Heikens, P.H. Hermans, P.F. Van Velden and A. Weidinger: *J.P.S.*, **11**, 433 (1953)
- 2) 桜田, 温品: 高化, **15**, 771 (1958)
- 3) 桜田, 温品: 化繊講演集, **13**, 143 (1956)
- 4) 桜田, 温品: 繊維学会, 1955 年 5 月京都講演

On the X-Ray Small-Angle Scattering of High Tenacity Rayon and Ramie

By Ichiro Sakurada*, Yasuhiko Nukushina*
and Hiroshi Tanzawa**

Small-angle scattering was measured on the highly oriented material of various kinds of viscose rayons. For all of the materials used diffraction on the equator was hardly observed in the air-dried states but it appeared in the water-swollen states. In both states, however, no meridional diffraction to give a definite long period was observed.

* Department of Text. Chem., Kyoto University (Kyoto)

** Research Dept. Toyo Rayon Co., Ltd. (Otsu)