い辺の側面は(101)面, 短い辺の側面は(100)面である。結晶には, らせん生長がしばしば見られる。電子線回折から分子軸は結晶面に垂直であり, 分子鎖は折りたたまれている。カーボン支持膜上で乾燥した単結晶には上に凸のひだが多く見られる。ひだは結晶の端に多く, (301)面にほぼ平行である。PVA濃厚水溶液上で, ゆっくり乾燥した単結晶のレプリカから, PVA単結晶は上下に鋭く折れ波状を呈した板状晶であることを認めた。

付記: 終始, ご指導をいただいた当社研究所長松本昌一博士に心より謝意を表する。また, 実験に協力された窪津 彰, 神崎春義両氏に感謝する。なお, 本研究は第19回日本電子顕微鏡学会(1963年5月), および第13回高分子討論会(1964年11月)で発表した。

文 献

- 1) A. Keller: *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957)
- 2) P. H. Geil: *J. Polymer Sci.*, **44**, 449 (1960)
- 3) D. H. Reneker, P. H. Geil: *J. Appl. Phys.*, **31**, 1916 (1960)
- 4) 平林 清: 桜田編「ポリビニルアルコール」, 199 (1955) 高分子学会
- 5) 坪井 清, 望月隆仁, 松本昌一: 第19回日本電子顕微鏡学会 (1963)
- 6) K. Tsuboi, T. Mochizuki: *J. Polymer Sci.*, **B1**, 531 (1963)
- 7) 平井西夫, 物延一男, 末房 清: 高分子学会第12回年次大会 (1963)
- 8) 平井西夫, 物延一男, 藤原裕男, 山下祐彦: 第3回ポリビニルアルコール討論会 (1963)
- 9) 物延一男, 藤原裕男: 高化, **21**, 179 (1964)
- 10) D. C. Bassett, F. C. Frank, A. Keller: *Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy*, Delft (1960)

Studies on Single Crystals of Polyvinyl Alcohol

I. Single Crystals of Polyvinyl Alcohol

By Kiyoshi Tsuboi* and Takani Mochizuki*

Single crystals of polyvinyl alcohol (PVA) were prepared by isothermal crystallization from 0.3% solution in triethylene glycol. Single crystals of PVA are parallelogrammic in shape. In many cases the ratio of the length of the longer side to the shorter side is fairly constant and is about 5. The lamella thickness estimated from the length of the shadow is 100~150 Å. The acute angle of the parallelogram is about 55°. The spiral growths are often observed. The granular part is seen at the middle of the lamella and has a similar figure to the external form. Single crystals in triethylene glycol suspension were placed on the surface of a concentrated aqueous solution of PVA, which was allowed to solidify in a few days. The crystals were examined by replica technique. Observations show that PVA single crystals are corrugated platelets in solution. Electron diffraction shows that the chain axes are normal to the lamellae. The molecules must fold back and forth in some way through the platelet. The longer side of the parallelogram corresponds to the (101) plane and the shorter side to the (100) plane. The corrugations are almost parallel to the (301) plane.

第2報 ポリビニルアルコールの双晶

(1966年1月14日受理)

坪井 清*・望月隆仁*

要 旨 希薄溶液から作製したポリビニルアルコール (PVA) 単結晶の中には, 平行四辺形とは異なった形の結晶がしばしば見られる。ラス型, 半ラス型, Y型, および2種類のL型の計5種類の双晶の存在を認めた。電子線回折および結晶形態から, ラス型, および半ラス型双晶では(101)面, Y型双晶では(100)面と(001)面, 開き角約110°のL型双晶では(100)面, 開き角約140°のL型双晶では(101)面が双晶面であることがわかった。PVAの双晶では対称面が結晶の中心にある場合が多く, 結晶の核形成時に双晶が発生しやすいことを示している。

* Research Laboratory, Kurashiki Rayon Co., Ltd. (Kurashiki, Okayama)

* 倉敷レイヨン株式会社研究所 (岡山県倉敷市酒津1621)

1. 緒 言

さきに、ポリビニルアルコール (PVA) の単結晶の基本型は平行四辺形の板状晶であり、長い辺と短い辺の長さの比は約5であることを報告した^{1),2)}。希薄溶液から作製した PVA の結晶の中には、この基本型とは異なった形のいわゆる双晶と考えられる結晶がしばしば観察される。双晶に関する観察は PVA の特性や単結晶の結晶化機構を考える上に参考となろう。高分子物質の双晶はポリエチレン^{3),4)} やアミロース^{5),6)} に見られるが、そのほかには観察された例が少ない。著者らは、PVA の成長双晶の形態および双晶面を電子顕微鏡観察および電子線回折によって研究した。

Fig. 1. Electron micrograph at low magnification of single crystals and twins of PVA.

Fig. 2. Electron micrograph of a lath-shaped twin of PVA.

2. 実 験

2.1 単結晶の作製

重合度約 1700 の PVA を、260°C でトリエチレングリコールに溶解し、0.3% の溶液とし、195°C の恒温オイルバスに浸漬して結晶化させた。

2.2 電子顕微鏡による双晶の観察

単結晶の懸濁液をカーボン支持膜上にとり、60°C で真空乾燥した後、パラジウムのシャドーを施した。平行四辺形の単結晶に混在する平行四辺形から背違する形の結晶に注目し、電子顕微鏡観察および電子線回折を行った。

3. 結果と考察

3.1 双晶の種類

Fig. 1 は PVA 単結晶の低倍率の電子顕微鏡写真である。ほとんどの結晶は平行四辺形の板状晶である。平行四辺形の長い辺は 8~10 μm, 短い辺は 1.5~2 μm である。多くの平行四辺形の単結晶に

Fig. 3. Selected-area electron diffraction pattern from a lath-shaped twin of PVA.

Dots represent the observed reflections.

Fig. 4. The relation of reflections and reciprocal lattice diagrams.

混在して、ラス型双晶、半ラス型双晶、Y型双晶、およびL型双晶が観察される。Fig. 1 には見られないが、Fig. 11 および 12 で示すように、L型双晶には開き角が 110° と 140° の 2 種類がある。

観察ひん度は

ラス型双晶 > 半ラス型双晶 > Y型双晶 > L型双晶
の順である。これらの総計は、多い場合には、単結晶の数%の割合に達する。1枚の板状晶は少なく、ほとんどの結晶にらせん生長が見られる。

3.2 ラス型双晶

Fig. 2 にラス型双晶の写真を示す。結晶の一端は凸角部、他端は凹角部となっている。凸角部に近いほど結晶の幅が狭い、中央部の幅が共存する単結晶の幅にほぼ等しい。らせん生長が凹角部に近い方に見られ、凹角部で結晶は二重になっている。結晶の側面をたどって行くと、らせん生長の中心に収れんする。らせん生長の中心は形態上の対称面にある場合が多い。ひだは対称面の両側に対称的にある。中心に表面構造の粗な部分があり、その輪郭は外形と相似形である。

Fig. 3 にラス型双晶の電子線回折図を示した。面間隔の測定から、強い 10 個の反射は $(10\bar{1})$ 面、 (101) 面および (200) 面の反射である。観測された反射と逆格子との関係を Fig. 4 に示した。これは (101) 面の反射を共有して、二つの単結晶の回折図が重なっていることを示している。したがって、ラス型の双晶では (101) 面が双晶面である。ラス型双晶では、凸角部の方が幅が狭くなっており、長い辺は (101) 面に対して約 5° 傾いている。これは前報²⁾ で報告した平行四辺形の単結晶で、結晶の両端の幅が中央部の幅よりやや狭いことと対応するものであり、 (101) 面と (100) 面よりなる鈍角部の成長が鋭角部

の成長より遅れるために生ずる現象と考えられる。なお、ひだの方向は (301) 面に平行である。

3.3 半ラス型双晶

Fig. 5 および 6 に半ラス型双晶の観察例を示す。一つの結晶の半分がラス型双晶であり、他の半分は平行四辺形の板状晶である。観察されるほとんどのものは、凹角部を有する半ラス型双晶であるが、Fig. 5 に見られるように、凸角部を持った半ラス型双晶も存在する。双晶面でらせん生長が起こっており、凹角部や凸角部で結晶が二重になっている場合が多い。平行四辺形部分の幅に比べて、凹角部の幅は広く、凸角部の幅は狭い。 (101) 面と (100) 面よりなる鋭角部で生長が促進され、鈍角部で遅れるためと考えられる。Fig. 5 および 6 はシャドーイングをしないで撮影した写真である。中央部にみられる外形と相似形の粗な表面構造を示す部分は外部より電子線の通過量が少なく、少し厚いことがわかる。

半ラス型双晶の制限視野電子線回折は平行四辺形部分とラス型部分に分けて行なった。平行四辺形部分の回折図は、すでに報告した単結晶の電子線回折図と一致し、ラス型部分の回折図は Fig. 3 で示したラス型双晶の電子線回折図と一致する。したがって、半ラス型双晶もラス型部分は (101) 面の双晶である。Fig. 7 は Fig. 6 に示した結晶の $(10\bar{1})$ 反射を用いた暗視野像である。写真中に矢印で示した所で、半ラス型双晶の一部が結像していない。双晶境界が形態上の対称面にあることを示している。ラス型部分と平行四辺形部分の境界は長い辺にほぼ垂直である。これは半ラス型双晶の生長に伴って生じた境界と考えられ双晶境界といえる。

3.4 Y型双晶

Fig. 8 に Y 型双晶を示す。凹角部の二つの開き角の

Fig. 5. Electron micrograph of partially lath-shaped twins of PVA.

Fig. 6. Electron micrograph of lath-shaped and partially lath-shaped twins of PVA.

Electrons scattered into a $(10\bar{1})$ reflection are imaged in this micrograph. The arrow indicates that a portion of a partially lath-shaped twin is dark.

Fig. 7. Dark field electron micrograph of lath-shaped and partially lath-shaped twins shown in Fig. 6.

Fig. 8. Electron micrograph of a Y-shaped twin of PVA.

一方は約 75° ，他方は約 110° である。結晶の先端に近いほど幅が少し狭くなっており，両方の開き角の合計は 180° より大きい場合が多い。中心部には表面の粗な部分が存在し，その輪郭は結晶の外形と相似形である。明りようならせん生長が観察される。結晶の周辺部には粒子が付着している。ひだの模様から対称面の交点は結晶の中心にあることが認められる。これは結晶の成長が中心から始まり，結晶化開始の核に双晶発生因子が存在することを示唆するものである。

Fig. 8 に示した Y 型双晶の中央部の制限視野電子線

Rings are diffraction pattern from palladium.

Fig. 9. Selected-area electron diffraction pattern from a Y-shaped twin shown in Fig. 8.

Dots and open circles represent the observed position of reflections. Thick lines show the external form of a Y-shaped twin.

Fig. 10. Reciprocal lattice and indices of reflections.

回折図を Fig. 9 に示す。強い 4 点の反射は $(10\bar{1})$ 面と (101) 面の反射であり，二つの反射は近接して対になっている。そのほかに， (001) 面， (002) 面， (100) 面および (200) 面の反射が観測される。それらの反射と逆格子との関係を Fig. 10 に示した。 $(h00)$ 面および $(00l)$ 面の反射がほぼ重なっていることおよび結晶の形態から，一応， (100) 面と (001) 面の両面が双晶面と考えられる。Y 型双晶の回折像で， $(h00)$ 面と $(00l)$ 面の反射が全く重なっている場合もある。Y 型双晶をカーボン支持膜上で乾燥するさいに，枝分れしている結晶の位置が変わりやすいことを示している。 (100) 面，および (001) 面は PVA の結晶の中で $(10\bar{1})$ 面，および (101) 面に次いで原子密度の高い面であるので，両面とも双晶面になりうると考えられる。電子顕微鏡像と回折像の対応から，約 110° の開き角を持った凹角部にある双晶面が (100) 面であり，

Fig. 11. Electron micrograph of a L-shaped twin of PVA.

Fig. 12. Electron micrograph of single crystals and L-shaped twins of PVA.

Fig. 13. Selected-area electron diffraction pattern from a L-shaped twin shown in Fig. 11.

約 75° の開き角を持った凹角部にある双晶面が (001) 面である。二つの双晶面は結晶の中心で合っている。PVA の格子定数で、 β は 90° より少し大きい角であるので、Fig. 10 にみられるように、二つの逆格子は重ならない。(100)面と(001)面が同時に双晶面となるには結晶平面が彎曲する必要がある。観察される結晶の中心部はほぼ平板であるので、双晶面のどちらかは完全な双晶面となっていないで、双晶境界の結晶構造は乱れているものと推定される。

3.5 L型双晶

Fig. 11, および 12 に、約 110° および約 140° の開き角を有する L 型双晶の写真を示す。対称面の両側の結晶の長さの和が共存する単結晶の長さに対応している。Fig. 11 に見られるように、開き角約 110° の L 型双晶の対称面はへき開しやすい。

Fig. 11 に示す開き角約 110° の L 型双晶の電子線回折図を Fig. 13 に示す。(10 $\bar{1}$)面、(101)面、(200)面、および(002)面の反射が観測される。Fig. 9 に示した Y 型双晶の回折図に類似している。Y 型双晶の場合には二つの対称面があるが、L 型双晶では一つである。(200)反射を一对で共有しているので、(100)面の双晶であることが結論される。開き角約 140° の双晶については観察例が少なく電子線回折図が得られていない。しかし、Fig. 12 に見られるように形態とひだの模様から(10 $\bar{1}$)面が双晶面であると考えられる¹⁾。

4. 結 言

PVA のラス型、半ラス型、Y 型および 2 種類の L 型双晶の計 5 種類の双晶の存在を認めた。ラス型および半ラス型双晶では (101) 面、Y 型双晶では (100) 面と (001) 面、開き角約 110° の L 型双晶では (100) 面、開き角約 140° の L 型双晶では (10 $\bar{1}$) 面が双晶面である。双晶面が結晶の中心にあり、その両側の対称性がよい場合が多い。PVA の成長双晶では、結晶化のときに双晶が発生しやすいことを示している。

付 記: ご指導をいただいた当社研究所長松本昌一博士に深く感謝する。また、実験に協力された窪津 彰氏に感謝する。なお、本研究は日化 17 年会 (1964) で発表した。

文 献

- 1) K. Tsuboi, T. Mochizuki: *J. Polymer Sci.*, **B1**, 531 (1963)
- 2) 望月隆仁, 坪井 清: 高分子, **14**, 329 (1965), 高化 **23**, 636 (1966)

- 3) K. Khoury, F. J. Padden, Jr.: *J. Polymer Sci.*, **47**, 455 (1960)
 4) R. D. Burbank: *Bell System Tech. J.*, **39**, 1627 (1960)
 5) 平井西夫, 安井武四, 藤田三郎, 山下裕彦: 高化, **20**, 1413 (1963)
 6) R. St. J. Manley: *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4503 (1964)

Studies on Single Crystals of Polyvinyl Alcohol

II. Twins of Polyvinyl Alcohol

By Kiyoshi Tsuboi* and Takani Mochizuki*

Parallelogrammic lamellar crystals represent the most characteristic habit of polyvinyl alcohol crystallized from dilute solutions. In addition, however, the crystals are observed which differ from the parallelogrammic in shape such as lath-shaped, partially lath-shaped, Y-shaped and L-shaped lamellae. Measurements of the diffraction patterns of the lath-shaped and the partially lath-shaped lamellae show that the patterns arise from the superposition of the diffraction patterns given by two monoclinic lattices of the type observed for the parallelogrammic crystal and that those are the (101) reflection twins. The diffraction spots of the Y-shaped lamella nearly correspond to the constructed pattern of the reciprocal lattices of the (100) and the (001) reflection twins. It is confirmed that the composition plane having the re-entrant angle of 110° is the (100) twinned plane and that having re-entrant angle of 75° is the (001) twinned plane. In the L-shaped lamella, two kinds of lamellae with an angle of about 110° or 140° were observed. From the diffraction pattern and the shape of the crystal, it is concluded that the L-shaped lamella with an angle of about 110° is the (100) reflection twin and that the L-shaped lamella with an angle of about 140° is the (10 $\bar{1}$) reflection twin. The composition plane is almost in the middle of the crystal. Corrugations intersected at the composition plane are observed. The granular parts having a similar figure to the external form are observed in the middle of the crystal.

第3報 ポリビニルアルコール単結晶の電子線回折

(1966年1月14日受理)

坪井 清**・望月隆仁**

要 旨 ポリビニルアルコール (PVA) 単結晶の結晶組織の電子線照射による変化を調べた。また、面間隔変化があまり起こっていない場合の回折像から格子定数を求めた。PVA 単結晶はポリエチレン単結晶に比べて、電子線照射による変化をより受けやすい。(101)面は(10 $\bar{1}$)面よりも面間隔変化の割合が大きく、長時間の照射で両者の面間隔は等しくなる。電子線回折写真から格子定数を計測する場合には、回折像をすばやく撮影する必要があることを認めた。この点に注意して求めた PVA の結晶の格子定数は、 $a=7.81\pm0.02\text{ \AA}$, $c=5.43\pm0.01\text{ \AA}$, $\beta=91^\circ30'\pm15'$ である。単結晶では、従来の PVA 試料に比べて c 軸長がやや小さい。

1. 緒 言

さきに、著者らはポリビニルアルコール (PVA) 単結晶の電子線回折を行ない、結晶面を明らかにした^{1),2)}。通常、高分子物質の電子線回折像は電子線の連続照射によって容易に消失する³⁾。これは電子線の照射によって単結晶が非晶化するためと考えられる。坂奥⁴⁾は電子線

照射によるポリエチレン単結晶の結晶構造の変化を研究し、面間隔が電子線照射によって増大し、非晶化に至ることを報告している。電子線回折図から格子定数を求める場合、かかる面間隔変化には留意する必要がある。

本報では、PVA の単結晶の反射の面間隔が電子線照射によってどのように変化するかを調べ、面間隔変化があまり起こっていない場合の回折像から格子定数を求め

* Research Laboratory, Kurashiki Rayon Co., Ltd. (Kurashiki, Okayama)

** 倉敷レイヨン株式会社研究所 (岡山県倉敷市酒津1621)