X 線円筒カメラ法による繊維面配向度の測定^{*1,2}

(昭和 43 年 9 月 5 日 受理)

渡辺 貞良^{*3}・赤堀 忠義^{*4}・二本木 豊^{*5}

さきに著者らは再生セルロース繊維の繊維面配向度 D が赤道干渉 (101) と (10 $\bar{1}$) の方位方向強度分布の積分幅の比較から求められることを示した。そして X 線透過法による積分幅の測定から D を求めて報告した。しかしその測定法では、操作が比較的複雑な上、積分幅の実測値に含まれる X 線光学系の拡がりの影響が特に 2θ の小さい (101) で極めて大きく、これを補正してもなお誤差の介入する可能性が考えられた。

そこで本報告では円筒カメラ法を用い、これによって積分幅を測定して、 D を求めた。この方法は写真法の一つであるためピンホールコリメーターの内径が小さく、筒の長いものを使用でき、そのため X 線光学系の影響は非常に小さくすることが可能であった。さらに、円筒状のフィルムがデバイシェラー環をとらえるために赤道干渉の方位方向強度分布は赤道線に垂直な直線の上に分布し、したがってフォトメータートレースが極めて容易であった。

この方法で求めた繊維面配向度 D はフォルチザンで 0.18, 2 種のポリノジックでは 0.09 と 0.06, また、強力レーヨンでは 0.08 であった。

1 緒 言

前報¹⁾で著者らは再生セルロース繊維における (101) 面の繊維面配向度^{*6} D を次式

$$D = 1 - \frac{\beta_{101}}{\beta_{10\bar{1}}} \quad (1)$$

ただし、 β_{101} および $\beta_{10\bar{1}}$ は X 線干渉 (101) および (10 $\bar{1}$) の方位方向強度分布の積分幅であり、X 線光学系の拡がりを補正した値。

で表わすことを定義した。このように、繊維面配向度を求めるには、赤道干渉 (101) および (10 $\bar{1}$) の方位方向強度分布を測定し、その積分幅を求めることが必要である。

前報では X 線透過法によって方位方向強度分布を求め、その積分幅の値からフォルチザンの繊維面配向度を算出して報告した。しかしながら、その方位方向干渉強度分布測定法では、積分幅の実測値に含まれる X 線光学系の拡がりの影響がブラッグ角の小さい (101) で特に大きく、そのため正確な積分幅の把握が相当にむずかかった。その上同じような操作をくりかえすことが、実用的でないうらみがあった。

繊維面配向度を求めるためには、光学系の拡がりの影響が小さく、またすべての干渉についてはほぼ一定に入ってくるような方位方向干渉強度分布の測定法を用いることが望ましい。さらに、測定操作がより簡単であることも必要であろう。著者らはこのような方法として円筒カメラ法が適当であることを知ったので、この方法を採用して、数種の再生セルロース繊維について、方位方向

干渉強度分布を測定し、その積分幅から繊維面配向度を求めたので以下に報告する。

2 円筒カメラ

X 線干渉の方位方向強度分布を測定するには計数管式自動記録計による他、写真法によっても行なうことができる。

方位方向干渉強度分布測定の際に問題になる X 線光学系の拡がりはピンホールコリメーターの内径と長さによって左右され、内径が小さくまた長いほど影響は小さくなる。この場合回折強度も同時に小さくなるので、計数管式自動記録計の場合には強度との関連で使用しうるピンホールコリメーターの内径および長さに限界がある。これに対して写真法の場合は回折強度が小さくなくても、露出時間を延長することによって補うことができる。それゆえ、計数管式自動記録計の場合よりも内径が小さく長いピンホールコリメーターを使用でき、したがって光学系の拡がりによる影響が小さい条件で方位方向強度分布の測定が可能となる。

図 1 に平板カメラと円筒カメラによる X 線回折写真の撮り方、および再生セルロース繊維において、 b 軸の軸配向に加え、(101) 面が繊維面配向している場合を想定して赤道主干渉の現われ方を示した。X 線回折図中の点線は (101) 面の繊維面配向がない場合のそれぞれの干渉の現われ方を示したものである。

平板カメラでは反射円をそのまま入射 X 線に垂直なフィルム平面にうけるため、デバイシェラー環は円となり、赤道干渉の方位方向強度分布が軸配向によってのみ支配されるとした場合にも干渉の反射角 2θ によってフィルム上の干渉弧の長さは異なり、 2θ の大きいほど長くなって現われる。このような X 線回折写真を用いて、赤道干渉の方位方向強度分布を正確に測定するためには、特別にフィルムの回転装置を備えたようなフォトメーターを用い、写真の中心からみこむ赤道線方向からの角度、すなわち方位角に対して黒化度を測定しなければならない。

これに対して円筒カメラではカセット内壁に密着した円筒状フィルムにより反射をとらえるため、デバイシェラー環は干渉の 2θ にかかわらず同一半径の円となる。現像後、フィルムを平面に拡げるとデバイシェラー環は直線となり、赤道干渉の方位方向強度分布はこの直線上に分布する。したがって赤道干渉の方位方向強度分布の測定は市販のフォトメーターを用い、直線上を

*1 この報文を「再生セルロース繊維の繊維面配向度に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報), 渡辺貞良, 二本木 豊, 工化, 70, 1403 (1967)。

*3 Sadayoshi WATANABE 北海道大学工学部応用化学科: 札幌市北 12 西 8。

*4 Tadayoshi AKAHORI 北海道大学工業教員養成所工業化学科: 札幌市北 14 西 8。

*5 Yutaka NIIHONGI 倉敷レイヨン株式会社西条工場: 愛媛県西条市朝日市。

*6 第 1 報¹⁾において、レーヨンにおける微結晶の軸配向と区別し、セルロース II の (101) 面の繊維表面に対する配向を繊維面配向と定義した。

1) 渡辺貞良, 二本木 豊, 工化, 70, 1403 (1967)。

自動的に走査し黒化度または透過率を記録することによって容易に求められることになる。これは円筒カメラ法の一つの利点である。

円筒カメラの場合、繊維面配向がないような再生セルロース繊維試料ではいずれの赤道干渉も、同一の方位方向強度分布、すなわち同一長さをもって現われる。一方、(101)面が繊維面配向している試料では、その程度に応じて(101)の長さが短くなるのに対し(10 $\bar{1}$)は繊維面配向がない場合とほとんど同一の長さをもって直線上に現われるであろう。(002)は(101)の繊維面配向に伴って若干長さが短くなる。したがって円筒カメラでは繊維面配向の存否を(101)と(10 $\bar{1}$)との干渉長さ、すなわち方位方向強度分布の拡がりの比較によってただちに知ることができるであろう。

これらの観点から著者は繊維面配向度の測定に円筒カメラを採用し、円筒カメラ写真のフォトメータートレースにより赤道干渉の方位方向強度分布を測定し、その積分幅を求めることとした。

円筒カメラでは高角度干渉ほど回折X線の、試料からフィルム面までの通過距離が短くなって試料に近く強く現われる。干渉の 2θ とフィルム上試料相当位置から干渉点までの距離 L との関係は次式で表わされる。

$$\tan 2\theta = R/L \quad (3)$$

ここで R はカメラ半径であり、これは次式で与えられる。

$$R = \frac{l_1 - l_2}{\cot 2\theta_1 - \cot 2\theta_2} \quad (3)$$

ただし θ_1, θ_2 : 二つの任意の既知干渉のブラッグ角

$l_1 - l_2$: フィルム上の両干渉間距離

本実験で用いた円筒カメラは図2のようなものである。カメラ基体は砲金製であり、半径 R は14.9mmであった。円筒カメラ基体の1底面の中心部にあけた孔にピンホールコリメーターを挿入する。挿入したピンホールコリメーターの軸は円筒カメラの中心軸と一致するように設計してある。カメラ内部のコリメーター先端に試料ホルダーをとりつける。X線はピンホールコリメーターで平行集束し、試料ホルダーに装着した繊維試料に、繊維軸に対して垂直に投射する。コリメーター側と反対の底面は取りはずしのできるふたになっており、フィルムはここから挿入し、カメラ内壁に密着してフィルム装填後ふたをし、カメラ内部は密閉する。最後に、蛍光板をつけたのぞき窓によって、X線ビームとコリメーターとの軸を合わせる。

このような円筒カメラは以前、呉、久保²⁾が繊維の軸配向測定に用いている。この種のカメラでは撮影前にピンホールコリメーターが円筒カメラの中心軸に一致するよう調整する必要がある。著者の用いたカメラでは、つねにピンホールコリメーターがカメラの中心軸に一致するように設計してある。すなわち、コリメーターは単にカメラに差し込むだけの操作で極めて簡単であり、

2) 呉 祐吉, 久保輝一郎, 学術協報, 12, 80 (1937); 他に O. Kratky, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr., 72, 529 (1930); H. S. Peiser, H. P. Rooksky, A. J. C. Wilson, "X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials", The Institute of Physics, London (1955), p. 301.

3) 渡辺貞良, 林 治助, 工化, 64, 50 (1961).

図1 円筒カメラ(a)および平板カメラ(b)によるX線回折

図2 円筒カメラの機構

また精度の高い結果を与えた。このカメラは以前、渡辺らが紙の研究で用いた³⁾。

3 実験

3.1 試料

再生セルロース繊維試料としてフォルチザン、強力レイヨン(T社製)、ポリノジック(A:T社製, B:M社製)および普通レイヨン(T社製)について円筒カメラによる繊維面配向度の測定を行なった。また光学系の拡がりを補正するため標準試料として温石棉を選んだ。

3.2 円筒カメラによるX線回折写真の撮影

上記各繊維試料について、単繊維を可能な限り平行にならべ、セメダインをアセトンで希釈したものを接着剤として用い、厚さ0.4mm、幅4mm、長さ15mmの短冊状に成型してX線試料とした。

X線発生装置として理学電機製ロータユニットを使用し、Niフィルターでろ過した30kV, 60mAのCuK α 線を試料に照射した。ピンホールコリメーターは内径0.5mm、長さ70mmの

図 3 円筒カメラによる X 線回折写真

(実際のフォトメータートレースに供した写真とは、黒化度および干渉強度差が異なる。)

ものを使用し、FUJI X-RAY FILM-F 120 を用い、露出時間 1.5~3.0 時間で撮影した。

3.3 フォトメータートレース

赤道干渉 (101) および (10 $\bar{1}$) の方位方向強度分布を測定するため、円筒カメラによる X 線回折写真の方位方向フォトメータートレースを行なった。用いたフォトメーターは島津投影式測微光度計であり、測定条件は Sensitivity 1, Slit width 1 mm, Slit height 2 mm, Scanning Speed 2 mm/min, Chart Speed 25 mm/min で行なった。標準試料としての温石綿についても繊維試料と同一測定条件でフォトメータートレースを行なった。

4 実験結果

4.1 円筒カメラによる X 線回折写真

円筒カメラを用いて撮影したフォルチザンおよびポリノジックの X 線回折写真を図 3 に示した。赤道線干渉および子午線干渉は直線上にならび、他の層線干渉は放物線上にならんでいる。赤道線干渉のうち $2\theta=12.12^\circ$ の (101) は試料から最も遠くに位置し、 $2\theta=19.97^\circ$ の (10 $\bar{1}$)、 $2\theta=21.90^\circ$ の (002) の順で試料相当位置に近く現われている。さらに、フォルチザンの回折写真では個々の干渉は非常に明瞭であり、赤道線上に上記 3 干渉の他、 37.7° (301)、 40.8° (20 $\bar{2}$, 10 $\bar{3}$) に干渉が認められる。また 46.8° および 52.8° 付近にも赤道線干渉の存在が認められるが、この二つの干渉は従来観察されていない。層線にも高角度 2θ 位置に未知の干渉が認められる。

ここでは繊維面配向度測定の対象となる赤道干渉 (101) および (10 $\bar{1}$) とこれに加えて (002) の方位方向強度分布を測定し、積分幅を求めた。

4.2 フォルチザンの繊維面配向度

4.2.1 方位方向干渉強度分布の積分幅 本実験に用いた再生セルロース繊維のうち、フォルチザンは b 軸の軸配向が良好であるため赤道干渉 (10 $\bar{1}$) と 2 次層線干渉 (021) との方位方向におけるオーバーラップがない。そこでまずフォルチザンについて赤

道主干渉の方位方向強度分布を測定して、その積分幅を求め、円筒カメラによる繊維面配向の測定が有効か否かを検討した。

図 3 に示したようなフォルチザンの円筒カメラ回折写真を用い、赤道干渉 (101) および (10 $\bar{1}$) を方位方向に、すなわち赤道線に垂直方向にフォトメーターでトレースを行なった。

本実験で用いたフォトメーターは透過率 T で記録されるため、これを黒化度 E に換算する必要がある。この換算は次式

$$E = \log 1/T \quad (4)$$

で行ない、黒化度を求めた。しかしながらフォトメータートレースの結果得られた黒化度 E は透過率から換算するにしてもあるいは直接黒化度として記録するにしても、実際の X 線 (回折 X 線) の強度に必ずしも比例しない。

測定の結果得られる黒化度から、実際に試料で回折してフィルムに当る X 線強度を知るため、次のような方法で X 線強度と黒化度の関係を求めた。すなわち本実験で回折写真の撮影に用いたと同一のフィルムを平板状に 14 枚重ね、これに食塩単結晶の (400) 面で回折して単色化した平行な $\text{CuK}\alpha$ 線を照射した。この場合には、円筒カメラを用いずに平板カメラ (図 1 の b) に類似の光学系によった。各フィルムの黒化度は本実験と同一測定条件のフォトメータートレースより求めた。 n 枚目のフィルムに実際に当たったと考えられる X 線強度 I_n は、

$$I_n = I_0 e^{-\mu d(n-1)} \quad (5)$$

で与えられる。ただし μ および d はそれぞれ用いたフィルムの線吸収係数および厚さである。また I_0 は 1 枚目のフィルムに照射された X 線強度である。

図 4 は、 $I_0=1.00$ として $n=1\sim 14$ までのフィルムに照射されたと考えられる X 線強度を (5) 式より算出し、これに対してフォトメータートレースにより求めた各フィルムの黒化度をプロットしたものである。この図の曲線を用い、円筒カメラ写真のフォトメータートレースの結果得られた黒化度から、実際に回折してフィルムに当たったと考えられる X 線の強度を相対的な値として求めた。この場合、同一試料について露出時間を変えた数枚の写

図4 回折写真のX線強度と黒化度との関係

真を用いし、各干渉 (101), ($10\bar{1}$), (002) のフィルム上の黒化度の同様な写真を使用した。

フォルチザンの (101), ($10\bar{1}$), および (002) についてこのようにして求めた回折強度の方位方向分布を図5に示した。ただしこれらの強度曲線は (101), ($10\bar{1}$) および (002) のそれぞれの 2θ : 12.12°, 19.97°, および 21.90° に相当するフィルム位置に固定して、赤道線に垂直方向に直接トレースして求めたものである。この方法で得た強度分布曲線から積分幅を求めるためには、バックグラウンドを決定する必要がある。しかしその正確な決定は非常にむずかしいので、ここではバックグラウンドが方位角によって変化しないものと仮定し、図5に破線で示したような直線をバックグラウンドとした。バックグラウンドを差し引いた残りの強度分布から求めた実測積分幅の値を表1に円筒カメラ法Aとして示した。表1には比較のため同じフォルチザンについて前報の透過法によって求めた積分幅の値も併記した。

透過法の場合、X線光学系の拡がりによる影響が 2θ の小さい

図5 フォルチザンの方位方向回折強度分布曲線
方位方向の直接トレース

表1 フォルチザンの方位方向干渉強度分布の積分幅 (°)

干渉		(101)	($10\bar{1}$)	(002)
円筒カメラ法A	実測値	9.52	11.24	11.14
	補正値	8.72	10.65	10.57
円筒カメラ法B	実測値	8.93	10.73	10.00
	補正値	8.08	10.11	9.36
透過法(前報 ¹⁾)	実測値	13.65	11.78	10.14
	補正値	7.28	9.64	7.97

円筒カメラ法Aは写真を方位方向に直接トレースして得た値。

円筒カメラ法Bは各方位角で 2θ 方向にトレースし干渉分離を行なった後最大強度を方位角にプロットした強度分布から得た値。

(101) で最も大きいので、(101) の実測積分幅は ($10\bar{1}$) のそれよりも大きく、光学系の拡がりを補正して始めて (101) < ($10\bar{1}$) の結果が得られ、繊維面配向していることを確認した。これに比較すると、同筒カメラ法では、積分幅は実測値ですでに (101) < ($10\bar{1}$) と求まるので、繊維面配向の定性的判定はただちに可能となる。したがってこの方法が繊維面配向度を求めるために有効であることを認めた。

同筒カメラを用いた場合の他の利点は、赤道干渉の方位方向強度分布を赤道線に垂直な方向に直接、直線的にトレースできることにある。しかしながら図3の円筒カメラ回折写真からもわかるように ($10\bar{1}$) と (002) の二つの干渉が大きくオーバーラップして現われている。したがって ($10\bar{1}$) および (002) の各 2θ 相当位置で直接方位方向にトレースして得た図3の強度分布曲線は互いに他の干渉の影響を含んでいる。また積分幅を求めるために強度分布曲線のバックグラウンドを図5の破線のように一定と仮定したが、実際のバックグラウンドは方位角によって異なることが考えられる。したがって方位方向に直接トレースして、さらにバックグラウンドが一定と仮定した場合、正しい積分幅が把握されない可能性がある。

そこで円筒カメラ回折写真を用い、次に述べるような方法により正確な積分幅を求め、上記の方位方向直接トレースで得た値と比較した。フォルチザンの同一円筒カメラ写真を用い、赤道線から種々の方位角 α の位置に固定し、それぞれ赤道線に平行に直線的なトレース、すなわち 2θ の方向にトレースを行なった。このフォトメータトレースによって得た種々の方位角 α における透過率曲線を前記の方法でX線回折強度に換算したものを図6-aに示した。横軸の 2θ は(2)式により換算したものである。

各方位角におけるそれぞれの干渉の単独の強度を得るため、まずバックグラウンドを決定する必要がある。前報¹⁾で記したようにフォルチザンの 2θ 方向回折強度曲線のバックグラウンドは (101) よりも低角側および (002) よりも高角側でそれぞれの干渉がすそを引いていない部分の回折強度曲線をスムーズな曲線で結んだものが適当である。また (101) と ($10\bar{1}$) の間の谷の部分は双方の干渉がほとんどすそを引いていない。そこでこの谷の部分、 $2\theta > 28^\circ$ および $2\theta < 8^\circ$ の強度曲線をスムーズな線で結んでバックグラウンドとした。方位角 $\alpha = 0^\circ$ (赤道線) の場合の回折強度曲線に対するバックグラウンドを図6-bに破線で示した。回折強度曲線からバックグラウンドを差し引いた残りを、前報¹⁾で述べたと同様の操作で (101), ($10\bar{1}$) および (002) の各干渉に分離した。図6-bに $\alpha = 0^\circ$ の場合について分離の結果得られ

図6-a フォルチザンの 2θ 方向回折強度曲線

図 6-b フォルチザンの 2θ 方向回折強度曲線のバックグラウンドと干渉の分離

た各干渉のプロファイルを示した。

このようにして求めた各干渉の最大強度を方位角 α に対してプロットしたものが図7である。この方位方向干渉強度分布は図5の各強度曲線からバックグラウンドを差し引いた残りの強度分布に対応する。しかし図7の場合は、バックグラウンドとして妥当と考えられるものを引き、また各干渉にそれぞれ分離した単独の方位方向強度分布であるから、図5のそれよりも正確な強度分布を示すものと考えられる。

図 7 フォルチザンの方位方向干渉強度分布 (図6から求めた)

—●—: (101) —○—: (002) —●—: (101̄)

図7から求めた各干渉の積分幅の実測値を表1に円筒カメラ法Bとして示した。これと方位方向に直接トレースして求めた値とを比較すると、直接トレースの場合はいずれの干渉でも積分幅は大きく測定されている。これは直接トレースの場合に、バックグラウンドが実際には方位角の小さいほど大きいと考えられるが、これを方位角によらず一定と仮定したことにより積分幅の値が大きく測定されたためであろう。また直接トレースの場合は(101̄)と(002)の分離を行なっておらず、互いに他の影響を含むため、Bの測定に比して(101̄)と(002)の差が小さいことがわかる。

4・2・2 光学系の拡がりの補正 上述のように円筒カメラ法を用い、2通りのトレース方法でフォルチザンの方位方向干渉強度分布の積分幅を測定したが、これら実測値にはX線光学系の拡がりによる影響が含まれているので、この影響を補正しなければならない。そのためには、まず光学系の拡がりを把握する必要がある。

前報で用いたのと同じカナダ産温石綿を完全軸配向試料として用い、フォルチザン繊維試料の場合と同一光学条件で円筒カメラ写真の撮影およびフォトメータートレースを行なった。温石綿の円筒カメラ回折写真を図3cに示した。赤道干渉(200), (400)および(600)がそれぞれの 2θ : 12.10° , 24.34° および 36.90° に強く現われている。これらの干渉は単独で現われているのでフォトメータートレースはフィルムを各 2θ 相当位置に固定し、直接方位方向に行なった。また上記干渉位置の他に連続X線の赤道線上のカブリを方位方向にトレースした。方位方向の透過率曲線を回折強度曲線に換算し、図5の場合と同様のバックグラウンドを引き、これを差し引いた残りの強度分布から積分幅を求めた。

このようにして求めた温石綿の方位方向強度分布の積分幅 b を 2θ に対して示したものが図8である。 2θ が小さいほど積分幅 b の値が大きくなる傾向は前報の透過法の場合と類似するが、その値は透過法(ピンホールコリメーターの内径は0.5mm、長さは本実験のものより短い)の場合に比してかなり小さく、(101)干渉の 2θ では約1/3である。この積分幅は光学系の拡がりを示すものであるから本実験に用いた円筒カメラでは光学系の拡がりが実際に小さいことを確認した。

図 8 2θ に対するX線光学系の拡がり
温石綿の方位方向強度分布の積分幅 b

温石綿の積分幅 b を用い、フォルチザン試料の実測積分幅 B に含まれる光学系の拡がりの影響を補正して、この影響のない積分幅 β を求めた。フォルチザン試料および温石綿とも方位方向干渉強度分布の分布型は Gauss 分布をとるので、この補正式は次式

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (6)$$

によって行なった。ただし b は、フォルチザン試料の対象となる干渉と同一 2θ における温石綿の積分幅で、(101), (101̄) および (002) については図8からそれぞれ 3.81° , 3.59° および 3.53° と読みとった。

補正の結果得られた積分幅 β の値を表1に補正積分幅として示した。

(101) と (101̄) の補正積分幅 β_{101} と $\beta_{101\bar{}}$ から (1) 式により繊維面配向度 D を算出して表2に示した。

円筒カメラを用いて、Bの方法、すなわち各方位角で 2θ 方向

表 2 フォルチザンの繊維面配向度 D

方 法	繊維面配向度 D
円筒カメラ法 A	0.18
円筒カメラ法 B	0.20
透過法 (前報)	0.23

にトレースし干渉分離を行なった後最大強度を方位角に対してプロットする方法で得た繊維面配向度は 0.20 であった。同じ円筒カメラを用い、方位方向に直接トレースする簡便法で求めた値は 0.18 であり、B の方法で得た値とはほぼ一致している。直接トレースでは (101) と (10 $\bar{1}$) の積分幅は B の方法とは若干異なり、いずれも大きい値を示すけれども、このトレース方法は繊維面配向度の測定に十分採用し得ることを確認した。

前報の透過法で求めた繊維面配向度は本実験で円筒カメラ法により求めた値とはほぼ一致しており、このことから透過法による測定でもほぼ正しい値の把握されていたことを確認した。

4.3 ポリノジック、強力レイヨンおよび普通レイヨンの繊維面配向度

ポリノジック A の円筒カメラ写真を図に示したが、フォルチザンの場合よりも b 軸の軸配向の程度が小さいため、赤道干渉 (10 $\bar{1}$) と二次層線干渉 (021) のすそが接近しており、わずかながらオーバーラップしている可能性もある。強力レイヨンおよび普通レイヨンはさらにポリノジックよりも軸配向の程度が小さく、普通レイヨンでは (10 $\bar{1}$) と (021) のすそが完全にオーバーラップしている。しかしながらオーバーラップしているか否かの判定は試料によってはむづかしく、またオーバーラップがある場合その程度を定量的に知ることは一層むづかしい。したがってオーバーラップしている場合、(10 $\bar{1}$) の方位方向強度分布の積分幅を把握することは非常に困難である。

二種のポリノジック、強力レイヨンおよび普通レイヨンの各繊維試料について (101) と (10 $\bar{1}$) 干渉 2θ 位置で方位方向直接トレースを行ない、方位方向の回折強度曲線を求めた。(10 $\bar{1}$) の 2θ 位置では (10 $\bar{1}$) と (021) の拡がりそれぞれ大きくなっており、普通レイヨンは両者のすそがオーバーラップしていると考えられる。2 種のポリノジックおよび強力レイヨンではこのオーバーラップがないか、あるいはあってもわずかであると考えられる。しかしいずれの場合も方位方向回折強度曲線のバックグラウンドを正確に知ることができないので、オーバーラップしているか、またどの程度のオーバーラップかを正確には把握しがたい。

ここでは方位方向強度曲線において (10 $\bar{1}$) と (021) の間の最小部分では双方の干渉ともすそを引いておらず、またバックグラウンドは方位角によって変化しないものと仮定して最小部分の強度をバックグラウンドとした。このような一定強度のバックグラウンドを差し引いた残りの干渉強度分布から近似的に (10 $\bar{1}$) の積分幅を求めた。(101) の場合は層線干渉とのオーバーラップはないので図 5 のフォルチザンの場合と同様にして積分幅を求めた。実測積分幅について光学系の拡がりを (6) 式によって補正した値を表 3 に示した。表 3 には補正積分幅を用い (1) 式によって算出した繊維面配向度の値をも示した。

2 種のポリノジックおよび強力レイヨンでは、フォルチザンよりも程度は小さいが、いずれも繊維面配向していることが認めら

表 3 ポリノジック、強力レイヨンおよび普通レイヨンの補正積分幅 β (°) と繊維面配向度 D

試料	補正積分幅 β		繊維面配向度 D
	(101)	(10 $\bar{1}$)	
ポリノジック A (T 社製)	21.80	23.86	0.09
〃 B (M 社製)	20.45	21.75	0.06
強力レイヨン	26.10	28.52	0.08
普通レイヨン	34.23	29.83	

れた。普通レイヨンの場合は $\beta_{101} > \beta_{10\bar{1}}$ と測定され、このことから (101) 面の繊維面配向がないと結論されることになる。しかし普通レイヨンの場合、実際に (10 $\bar{1}$) と (021) とのオーバーラップがあると考えられるにもかかわらず、これが無いと仮定して求めたものである。オーバーラップがあるにもかかわらずこれが無いと仮定して求めた (10 $\bar{1}$) の積分幅の値は実際よりも小さい値が得られることになろう。この仮定のため $\beta_{101} > \beta_{10\bar{1}}$ と測定されたものと考えられる。ポリノジックおよび強力レイヨンの場合にもこのオーバーラップが少しでもあれば、表 3 の (10 $\bar{1}$) の積分幅は実際よりも小さく、したがって繊維面配向度も同様に小さく算定されているであろう。

このように円筒カメラ法による方位方向直接トレースで軸配向の程度が小さく、(10 $\bar{1}$) と (021) とがオーバーラップするような試料では、(10 $\bar{1}$) の積分幅、したがって正確な繊維面配向度の把握が困難である。(10 $\bar{1}$) と (021) とのオーバーラップがある場合にはどのような X 線的方法を用いても、円筒カメラの場合と同様に正確な繊維面配向度の測定はむづかしい。

(10 $\bar{1}$) と (021) のオーバーラップがないような再生セルロース繊維では繊維面配向度の測定に円筒カメラ法が極めて有効である。

また、実際上、この方法を用いて繊維面配向度を知る場合に、実測値 B のみを比較して、ただちにほぼ定量的な判定ができる。表 4 に実測積分幅 B からの D_B と補正積分幅 β からの D_β の値を示した。ここでは、 D_B と D_β との差はほとんどない。これは前記 (図 4) からわかるように、補正値が小さく、 B_{101} と $B_{10\bar{1}}$ に対する b の値に差が小さいためである。このことは前報の透過法と異なり、実測値がすでに $B_{101} < B_{10\bar{1}}$ として得られることから知られる。すなわち、(1) 式は、(6) 式から、

$$D = 1 - \frac{\beta_{101}}{\beta_{10\bar{1}}} = 1 - \frac{\sqrt{B_{101}^2 - b_{101}^2}}{\sqrt{B_{10\bar{1}}^2 - b_{10\bar{1}}^2}} \\ = 1 - \frac{\left[B_{101} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{b_{101}}{B_{101}} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{b_{101}}{B_{101}} \right)^4 - \dots \right\} \right]}{\left[B_{10\bar{1}} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{b_{10\bar{1}}}{B_{10\bar{1}}} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{b_{10\bar{1}}}{B_{10\bar{1}}} \right)^4 - \dots \right\} \right]} \quad (7)$$

となる。ここでそれぞれの補正値は $b_{101} = 3.81^\circ$ 、 $b_{10\bar{1}} = 3.59^\circ$ である。

表 4 実測積分幅 B と補正積分幅 β とから求めた繊維面配向度 D_B と D_β との比較

試料	実測積分幅 B		補正積分幅 β		繊維面配向度	
	(101)	(10 $\bar{1}$)	(101)	(10 $\bar{1}$)	D_B	D_β
フォルチザン	9.52	11.24	8.72	10.65	0.15	0.18
ポリノジック A	22.09	24.13	21.80	23.86	0.08	0.09
ポリノジック B	20.82	22.04	20.45	21.75	0.05	0.06
強力レイヨン	26.38	28.75	26.10	28.52	0.08	0.08
普通レイヨン	34.45	30.05	34.23	29.83	—	—

本実験において、最大の繊維面配向度を示したフォルチザンの実測積分幅は $B_{101} = 9.52^\circ$ 、 $B_{10\bar{1}} = 11.24^\circ$ であるから、 $(b_{101}/B_{101})^2 = 0.16$ 、 $(b_{10\bar{1}}/B_{10\bar{1}})^2 = 0.10$ となる。フォルチザンの場合には実測値 B と補正値 β から算出した繊維面配向度 D_B と D_β との差はいく分大きい、強力レイヨンのように実測積分幅が大きく、比較的繊維面配向度が小さい繊維では、 D_B と D_β との値がほぼ同一となる。したがって、単に繊維の繊維面配向の有無を知る場合、あるいはそれほど繊維面配向度としての精度を必要としない場合には、円筒カメラ写真から得られたフォトメータートレース

(図 5 参照) の実測積分幅を測定して、 D_B を算出してよい。

5 総 括

再生セルロース繊維の繊維面配向度を X 線的に測定する場合、X 線光学系の拡がりに起因する測定誤差の小さいことおよび測定操作の容易なことが望まれる。この目的のために、著者らは円筒カメラ法を採用した。

円筒カメラ法は写真法であるためピンホールコリメーターの内径の小さいものが使用できる。したがって、X 線光学系の拡がりに基づく測定誤差の小さい結果を得ることができた。フォルチザンについて求めた方位方向強度分布の積分幅は実測値で $(10\bar{1}) < (10\bar{1})$ となり、前報の透過法によって求めた場合とは逆に、実測値からただちに繊維面配向の有無を知ることができた。また、円筒カメラの場合にはデバイ-シェラー環を円筒状フィルムでとらえるため、赤道干渉の方位方向強度分布が赤道線に垂直な直線上

に分布する。したがって、赤道干渉の方位方向強度分布はフォトメーターによって直線的なトレースで容易に求められ、測定操作が極めて簡便であった。これらのことから繊維面配向度の測定には円筒カメラ法が有効である。

円筒カメラ法を用いて再生セルロース繊維について $(10\bar{1})$ と $(10\bar{1})$ の方位方向強度分布の積分幅を求め、次いで光学系の拡がりを補正した値から繊維面配向度を算出した。繊維面配向度はフォルチザンで 0.18、2 種のポリノジックでは 0.09 と 0.06、また強力レーヨンでは 0.08 であった。

普通レーヨンについても測定を行なったが、軸配向の程度が小さく、 $(10\bar{1})$ と二次層干渉 $(02\bar{1})$ とが方位方向でオーバーラップしているため、正確な繊維面配向度の把握ができなかった。このような試料では、他のどのような X 線的方法を用いても正確な繊維面配向度の測定は困難であろう。

(昭和 40 年 3 月、日本化学会第 18 年会一部講演)

アクリロニトリル-アクリル酸メチル共重合体と酢酸セルロースの湿式混合紡糸^{*1}

(昭和 43 年 9 月 12 日 受理)

島 村 政 治^{*2}・温 品・恭 彦^{*3}

アクリロニトリル-アクリル酸メチル共重合体-酢酸セルロース-ジメチルスルホキシド系混合重合体溶液の性状およびそれを *n*-ブタノール浴中に湿式紡糸して得た繊維の性質について検討し、大要次の知見を得た。

(1) ジメチルスルホキシド中でアクリロニトリル-アクリル酸メチル共重合体と酢酸セルロースは比較的すぐれた相溶性をもち、酢酸セルロース混合率があまり大きくない高粘度溶液は長時間にわたり安定で相分離を起こし難い。

(2) この混合重合体溶液を *n*-ブタノール中に紡出して得られた繊維は微細構造的に不均質で、アクリル重合体と酢酸セルロースが不均一に混合しているのが電子顕微鏡写真により認められた。

(3) 混合紡糸繊維の比重、吸湿性、分散染料染着度は酢酸セルロースの混合率とともにほぼ直線的に増加する。また、熱的性質は酢酸セルロースの混合により向上する。

1 緒 言

酢酸セルロースとポリアクリロニトリルは、共通溶剤であるジメチルホルムアミド (DMF) あるいは、ジメチルスルホキシド (DMSO) 中においてかなりすぐれた相溶性をもち、比較的安定な混合溶液を得ることができる。

Cates らはすでにこの点に注目して酢酸セルロースとポリアクリロニトリル混合物の DMF 溶液から乾式紡糸によって繊維を得、これについて二、三の物性の検討を行なっている²⁾。

混合紡糸によって繊維の諸性質を改変しようとする試みは実際的にも興味のある問題であり、今後さらに発展する可能性のある分野と考えられるが、2 種以上の高分子物質が一般に相溶性をも

たないために、現在のところまだその例はそれほど多くない。

しかも、湿式によって混合紡糸を行なう場合には、沈殿剤との関係が加わるために繊維形成の状態が一層複雑化すると考えられる。

著者らは湿式混合紡糸に関する知見を得ることを目的として、アクリル重合体の湿式紡糸において一般に十分緻密な繊維構造を形成し、失透などのトラブルの少ない *n*-ブタノール紡糸浴を用いて、アクリル重合体と酢酸セルロースの混合紡糸を行なった。

2 実 験

2・1 重合体

2・1・1 アクリル重合体 酢酸セルロースとの混合紡糸に用いたアクリロニトリル-アクリル酸メチル (MA) 共重合体は既報³⁾と同様に水系沈殿重合によって得たものである。そのおもな性質

表 1 用いたアクリル重合体の明細

単 量 体 組 成	AN-MA
単量体仕込みモル比	95.7 : 4.3
$[\eta]_{25^\circ\text{C}}^{\text{DMF}}$	1.59

3) 島村政治, 温品恭彦, 工化, 71, 449 (1968).

*1 この報文を「アクリル重合体と酢酸セルロースの混合紡糸に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Masaharu SHIMAMURA 東洋レーヨン (株) 技術開発部 愛媛研究室: 愛媛県伊予郡松前町筒井。

*3 Yasuhiko NUKUSHINA 東洋レーヨン (株) 滋賀事業所 繊維製造部: 大津市園山 1 丁目。

1) 日特公, 昭 31-968; 日特公, 昭 33-2317。

2) D.M.Cates, H.J.White, *J. Polymer Sci.*, 20, 155 (1956)。