延伸ポリビニルアルコール繊維の微結晶内部歪

(昭和45年2月2日受理)

渡辺 貞良^{*1}・二本木 豊^{*2}

ポリビニルアルコール (PVA), またはそのアセタール化物からなるビニロン繊維では, 製造時のかなり大きな延伸のため, 微結晶内に歪が残存することが考えられる。そこで本報告では, 各種延伸率の PVA 繊維の微結晶内部歪を X 線回折により測定することを試みた。

延伸 PVA 繊維の X 線干渉プロファイルはほぼ Cauchy 分布に従うことを認め, 微結晶内部歪 η は干渉プロファイルの積分幅 β_1 から Hall の式 $(\beta_1 \cdot \cos \theta) / \lambda = 1/\varepsilon + (\eta \cdot \sin \theta) / \lambda$ を用いて, 微結晶の大きさ ε とともに求められることを明らかにした。ただし θ は Bragg 角, また λ は X 線波長である。この方法で求めた微結晶の大きさは, 別に X 線小角散乱から微結晶を回転楕円体と仮定して求めた値とはほぼ一致した。

延伸 PVA 繊維の微結晶内部歪は延伸率の増大に伴って増加するが, 延伸率 500% で頭打ちとなり, その時の値は 6.8×10^{-2} rad であった。微結晶幅も延伸による微結晶の成長に伴って増大するが, 500% 以上の延伸では微結晶が破壊されて細分化し, 微結晶の大きさは減少することを明らかにした。

1 緒 言

先に著者は強力人絹など製造時にかなり大きな延伸が加えられた繊維の微結晶内には歪が残存していることを指摘した¹⁾。ポリビニルアルコール, またはそのアセタール化物からなるビニロン繊維もかなり高度の延伸が施されるので, 微結晶内に歪の存在していることが十分考えられる。

微結晶に歪が存在するような金属材料については, X 線干渉の積分幅 β_1 , Bragg 角 θ , X 線波長 λ から歪 η と微結晶の大きさ ε が次式

$$\frac{\beta_1 \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\eta \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

によって求められることが Hall²⁾により示されている。(1) 式は歪および微結晶の大きさに基づく干渉プロファイルがともに Cauchy 分布をとる場合に成立する。双方のプロファイルがともに Gauss 分布をとるならば,

$$\left(\frac{\beta_1 \cdot \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\eta \cdot \sin \theta}{\lambda}\right)^2 \quad (2)$$

が成立する³⁾。

そこで, 各種延伸率のポリビニルアルコール繊維について X 線回折を測定し, 同一結晶面からの回折 (100), (200) および (400) の干渉プロファイルを測定してその分布型を検討した。また積分幅を求めて $(\beta_1 \cdot \cos \theta) / \lambda \sim (\sin \theta) / \lambda$ のプロットと $(\beta_1 \cdot \cos \theta)^2 / \lambda^2 \sim (\sin \theta)^2 / \lambda^2$ のプロットをそれぞれ行なって, (1) 式あるいは (2) 式のいずれが適用されるかを決定した上で, 微結晶内部歪 η と微結晶の大きさ ε を求めることとした。そしてその結果得られる微結晶の大きさと, 別に小角散乱から微結晶を平行に並んだ回転楕円体と仮定して求められる微結晶の大きさの値とを比較して, 測定の妥当性を検討した。

また繊維では一般に干渉の半価幅から微結晶の大きさが求めら

れているので, 積分幅のかわりに半価幅を用いて微結晶内部歪 η と微結晶の大きさ ε を求める方法についても検討を行なった。

本報告では以上のような微結晶内部歪測定法の吟味と, その測定結果について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

粘度平均重合度 1,700 のポリビニルアルコール水溶液を温度 45°C, 濃度 420 g/l のボウ硝浴中に導びいて凝固せしめ, 無緊張で巻取って原繊維試料を得た。この原繊維試料を 100% から 800% まで 100% ごと, 8 種類の延伸率でそれぞれ熱延伸し, さらに定長で熱処理を施したものを繊維試料として用いた。以下これらを延伸ポリビニルアルコール繊維, または延伸 PVA 繊維と記する。熱延伸は温度 230°C で 10 秒間, また定長熱処理は温度 235°C で 10 秒間行なった。なお延伸率 800% は原繊維試料をこの条件で延伸する際の切断限界延伸率である。試料の延伸率は $\{(L-L_0)/L_0\} \times 100(\%)$ で表示することとした。ただし L_0 と L はそれぞれ延伸前および延伸後の試料の長さである。

2.2 X 線回折

2.2.1 赤道線 X 線回折 上記各延伸 PVA 繊維試料の約 300 mg をとり, それぞれ単繊維が平行となるように並べ, アラビアゴムノリで固めて図 1 (a) に示したような縦 16 mm, 横 20 mm, 厚さ 1.5 mm の板状に成形した。これを規定のアルミニウム製試料支持板にはめ込み, ゴニオメーターに装着し, Ni フィルターで汙光した $\text{CuK}\alpha$ 線 (30 kV, 20 mA) を用いて, 反射法により赤道線方向の X 線回折強度を測定した。

図 1 X 線回折用成形試料
(a): 赤道線方向, (b): 子午線方向
(図中の数字の単位は mm)

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

*2 Yutaka NIHONGI 北海道大学工学部応用化学科: (現在, 倉敷レイヨン(株)レイヨン研究開発室, 愛媛県西条市朝日市).

1) 渡辺, 井上, 日本化学会第 14 年会講演 (昭和 36 年 4 月).

2) W. H. Hall, *Proc. Phys. Soc.*, A 62, 741 (1949).

3) 仁田, "X 線結晶学 (下)", 丸善 (1961), p. 618.

X線装置は理学電機製 Geigerflex を使用し, slit 系は divergence および scatter slit それぞれ 1° , receiving slit 0.2 mm を用い, scanning speed $1/2 \sim 1/4^\circ/\text{min}$, chart speed 1 cm/min, time constant 2 sec. で自動記録を行なった。

2・2・2 子午線X線回折 赤道線X線回折強度曲線のバックグラウンドを決定するため, 子午線X線回折強度の測定を, 次のようにして行なった。赤道線X線回折に用いた成形試料を繊維方向 1.5 mm の長さに切断し, 図 1 (b) に示したような試料としてアルミニウム製試料支持板の板面に繊維が垂直となるように埋め込み, 赤道線の場合と同一の測定条件で自動記録を行なった。

2・3 小角散乱

各延伸 PVA 繊維試料の約 50 mg をとり, 単繊維が平行となるように並べ, アラビアゴムノリで固めて, 長さ 20 mm, 幅 4 mm, 厚さ 1 mm の短冊状試料とした。これに Ni フィルターで汙光した $\text{CuK}\alpha$ 線 (30 kV, 20 mA) を投射して赤道線方向の小角散乱強度を測定した。理学電機製X線小角散乱装置を使用し, 第 1, 第 2, 第 3 および第 4 スリットにそれぞれ 0.5, 0.3, 0.3 および 0.2 mm のものを用いた。また試料と第 4 スリットの間隔は 500 mm とし scanning speed $2^\circ/\text{min}$, chart speed 1 cm/min, time constant 4 sec で自動記録を行なった。

3 結果および考察

延伸 PVA 繊維の赤道線X線回折強度曲線の一例を 800% 延伸試料について示したのが図 2 の曲線 A である。このような回折強度曲線から各干渉を分離してそのプロファイルを把握するためには, まずバックグラウンドの決定が必要である。

3・1 バックグラウンド

一般にバックグラウンドとなるものには, (1) 空気による散乱, (2) 非結晶性散乱, (3) 連続X線によるカブリおよび (4) 二次X線が考えられる。PVA の場合, 二次X線の発生はほとんどないものと考えられるので, (1)~(3) を考慮してバックグラウンドを決定する。

(1) **空気による散乱** 空気による散乱および 2θ の小さい範囲で試料に当ることなく直接カウンターに入るX線量を知るため, 試料を取りはずした試料支持板をゴニオメーターに装着し, 試料を入れた時と同一条件でX線を投射しX線量を測定した。それを空気による散乱として示したのが図 2 の曲線 C である。赤道線回折強度曲線 A から C を差し引いて空気による散乱を除いた。

図 2 赤道線X線回折強度曲線

800% 延伸 PVA 繊維試料

A: 赤道線, B: 子午線, C: 空気の散乱

図 3 X線回折写真

800% 延伸 PVA 繊維試料

図 4 赤道線X線回折強度曲線 I_E のバックグラウンド I_B

800% 延伸 PVA 繊維試料

I_A : 非結晶性散乱, I_W : 連続X線によるカブリ

(2) **非結晶性散乱** 延伸 PVA 繊維の繊維状X線回折写真の一例を図 3 に示したがこの回折写真から, 非結晶性散乱には方向性のないことが推定される。また 800% 延伸 PVA 繊維試料の子午線回折強度曲線を図 2 の曲線 B に示したが, 2θ が 30° 以下および 50° 以上では直接非結晶性散乱を示し, $30 \sim 50^\circ$ の範囲に現われる干渉も図中に破線で示したように干渉部分を分離して非結晶性散乱強度を得ることができるので, 子午線方向から非結晶性散乱を求めて, 赤道線方向に適用することが可能である。

800% 延伸試料について, 空気の散乱を除き, 干渉部分を分離した子午線方向の非結晶性散乱強度曲線 (これを I_M とする) と赤道線回折強度曲線から空気の散乱を除いたもの (これを I_E とする) とを比較すると, I_E に干渉のないと考えられる 2θ が $55 \sim 57^\circ$ および $65 \sim 67^\circ$ の範囲では $I_E/I_M = 1.60$ と一定値を示した。

そこで I_M を赤道線方向に適用するため I_M を 1.60 倍し (これを I_A として図 4 に示した), I_E と比較すると I_A は 2θ の大きい範囲では十分に I_E のバックグラウンドとして用い得ることが認められた。しかし 2θ の小さい範囲, すなわち 19° 以下では I_A を I_E のバックグラウンドとして考えることはできない。すなわち I_E のバックグラウンドとして I_A にさらに I_W の付加が必要である。 I_W は連続X線によるものと考えられる。

(3) **連続X線によるカブリ** X線源として Cu 対陰極を用いる時には, $K\beta$ 線除去のため Ni フィルターを使用するが, Ni フィルターを透過した連続X線が $\text{CuK}\alpha$ 線と同様に結晶面で回折することによってカブリが生ずる。Ni で汙光された Cu の連続X線の大部分は $K\alpha$ 線 (波長 1.542 Å) より短波長のものである。

また (10 $\bar{1}$) および (101) 面が特に強い回折を与えるので連続 X 線によるカブリは赤道線上, K_{α} 線による (10 $\bar{1}$) と (101) の回折位置 (I_A の極大位置とはほぼ一致している) よりも低角側に現われることになる。しかしこの連続 X 線によるカブリの量を直接知ることにはできない。

そこで上述の理由と, I_E 曲線の A (2θ が 9° 以下) および B [(100) と (001) の中間] の部分では K_{α} 特性線による干渉が強度をほとんど持たないと考えられることから, I_E の A, B の部分と I_A の極大部をスムーズに結んだ曲線 (図 4 の破線 I_B) を連続 X 線によるカブリを含めたバックグラウンドとして仮定することとした。

すなわち, 赤道線回折強度曲線 I_E の全体のバックグラウンド I_B を $I_B = I_A + I_W$ とした。 $2\theta \geq 19^\circ$ では $I_W = 0$ である。800% 延伸試料以外の試料についても, それぞれの子午線回折強度曲線から I_A に相当する曲線を求めてこれを $2\theta \geq 19^\circ$ の範囲のバックグラウンドとした。また $2\theta < 19^\circ$ では 800% 延伸試料の場合と同様の方法で引いた I_B 相当曲線をバックグラウンドとした。

3.2 干 渉 幅

(100), (200) および (400) のプロファイルは干渉部分の強度, すなわち ($I_E - I_B$) から知ることができる。800% 延伸試料について干渉部分の強度を図 5 (a), (b) に実線で示した。(100) 干渉についてはプロファイルの全体を同図 (a) から直接知ることができる。これに対し (200) 干渉は低角側では (10 $\bar{1}$) および (101) と, また高角側では (20 $\bar{1}$) と混合している。これらの干渉の分離はそれぞれの干渉が中心に対して左右対称となるよう試行錯誤の方法によって行なった。分離の結果得られた (200) のプロファイルを他の干渉のプロファイルとともに点線で示した。また (400) 干渉の場合にもこれと接近した 2θ を持つ (302) 干渉と重なって現われている可能性がある。しかし図 5 (b) の (400) 相当ピークの 2θ は 46.67° で, (100), (200) の 2θ から計算

される (400) の $2\theta = 46.70^\circ$ と一致している。また PVA 結晶の格子定数が Bunn⁴⁾, 仁田⁵⁾, 望月⁶⁾によってそれぞれ報告されているが, そのうち望月により高次の干渉が数多く明瞭に現われるような収縮熱処理 PVA 繊維試料を用いて求められた値

$$\begin{cases} a = 7.805 \pm 0.010 \text{ \AA} \\ b = 2.533 \pm 0.001 \text{ \AA} \\ c = 5.485 \pm 0.007 \text{ \AA} \end{cases} \quad \beta = 92^\circ 10' \pm 20'$$

から計算される (400) の $2\theta = 46.58^\circ$ とほぼ一致している。その上, 上記格子定数から計算される (302) の $2\theta = 47.27^\circ$ には図 5 (b) にふくらみが認められず, 強度曲線は 46.67° を中心に低角側の強度を高角側に折返したものが $2\theta = 47.50^\circ$ まで実測の強度曲線と一致している。これらのことから $2\theta = 46.67^\circ$ のピークは (400) 干渉のみで (302) の混合はほとんどないと判断される。これは 800% 延伸試料以外の延伸試料も同様である。そこで本実験に用いた延伸 PVA 繊維試料では (302) の混合はないものとし, 図中の点線を (400) 干渉のプロファイルとした。

各延伸試料について以上のようにして得られる (100), (200) および (400) のプロファイルから積分幅と半価幅を測定した。

3.3 積分幅の補正

干渉の実測積分幅には CuK_{α} 二重線による干渉の重複, および用いた X 線装置の光学系の拡がりによって生ずる干渉拡がりの影響が含まれている。

まず, K_{α} 二重線による干渉重複の影響を調べるため, 300% 延伸試料を例として, 渡辺⁷⁾の方法によって, 実測干渉プロファイルを $K_{\alpha 1}$ 線によるプロファイルと $K_{\alpha 2}$ 線によるプロファイルとに分離した。分離の結果得られた $K_{\alpha 1}$ 線のみの干渉プロファイルの積分幅と, 実測積分幅との比は (100), (200) および (400) でそれぞれ 0.994, 0.993 および 0.991 であり, K_{α} 二重線による重複の影響は極めて小さいことを認めたので, 以下重複の補正は行なわないことにした。

装置の光学系の拡がりは 1μ 以上の大きさを持った結晶粒子 (標準物質) の示す干渉積分幅を, 試料の場合と同一の装置条件で測定することによって知ることができる。標準物質としてシリコンおよび石英の粉末 (300 mesh 以下) を用い, 延伸 PVA 繊維試料の場合と同一の装置条件で回折強度を測定し, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 線のみの干渉プロファイルの積分幅を求めた。その積分幅は $2\theta = 45 \sim 70^\circ$ の範囲では一定値 0.160° を示した。この値を用いて光学系の拡がりを補正することができるが, その補正方法は干渉プロファイルの分布型によって異なる。

試料および光学系の拡がりを示す標準物質の干渉プロファイルがいずれも Cauchy 分布をとる場合には, 試料の真の干渉プロファイルの積分幅 β_1 は

$$\beta_1 = B_1 - b_1 \quad (3)$$

により, また Gauss 分布をとる時には β_1 は

$$\beta_1 = \sqrt{B_1^2 - b_1^2} \quad (4)$$

によって求められる⁸⁾。 B_1 および b_1 はそれぞれ試料の実測干渉

図 5 干渉部分の強度 (実線) および干渉プロファイル (点線)

800% 延伸 PVA 繊維試料
(a): $2\theta: 8 \sim 32^\circ$, (b): $2\theta: 42 \sim 52^\circ$

4) C. W. Bunn, *Nature*, 161, 929 (1948).

5) 仁田, 田口, 茶谷, 繊維科学研究所年報, 10, 1 (1957).

6) 望月, 日化, 81, 15 (1960).

7) 渡辺, 井上, 工化, 64, 45 (1961).

8) B. E. Warren, J. Bischof, *J. Am. Ceram. Soc.*, 21, 49 (1938); B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, 12, 375 (1941).

図 6 干渉プロファイル

(a): 800% 延伸 PVA 繊維試料 (200) 干渉, (b): シリコン (333) 干渉
 —: 実測, ----: Cauchy 分布, -.-: Gauss 分布

積分幅と標準物質の干渉積分幅である。

標準物質の干渉プロファイルが Cauchy 分布をとる場合、その強度分布は $1/[1+(\pi^2 x^2/b_i^2)]$ で、また Gauss 分布をとる場合には $\exp(-\pi x^2/b_i^2)$ で表わされる。ただし x は干渉の中心 2θ からの角度のずれである。標準物質としてのシリコンおよび石英の干渉プロファイルが Cauchy あるいは Gauss のいずれの分布型をとっているかを知るため、積分幅 b_i から Cauchy 分布および Gauss 分布を計算によって求め、これと測定された干渉プロファイルとを比較した。その例を図 6 (b) に示した。シリコンの (333) 干渉のプロファイルは Cauchy 分布にかなり近いことが認められた。シリコンの (333) 以外の干渉および石英の干渉もシリコンの (333) 干渉と同様、Cauchy 分布に近い。

延伸 PVA 繊維試料の実測干渉プロファイルについても Cauchy あるいは Gauss のいずれの分布型をとっているかを知るため、標準物質の場合の積分幅 b_i のかわりに試料の積分幅 B_i を用いて Cauchy 分布および Gauss 分布を計算により求め、実測の干渉プロファイルと比較した。その例を 800% 延伸試料について図 6 (a) に示した。800% 延伸試料の (200) 干渉のプロファイルは Cauchy 分布に近い分布をとっていることが認められる。この試料の他の干渉プロファイルもやはり Cauchy 分布に近い分布をとっており、これは他の試料の場合も同様である。

このように標準物質と試料の実測干渉プロファイルがともに Cauchy 分布に近い分布型をとっていることから、(3) 式の Cauchy 分布の場合の補正式によって装置の光学系の拡がりの補正を行ない、 β_i を求めることとした。 b_i として 0.160° を用いた。補正の結果得られた β_i の値を表 1 に示した。

表 1 補正積分幅 β_i

試料延伸率 (%)	$\beta_i(^{\circ})$		
	(100)	(200)	(400)
100	0.88	1.21	1.84
200	0.74	1.16	1.90
300	0.77	1.08	1.99
400	0.75	1.06	2.08
500	0.77	1.16	2.11
600	0.81	1.14	2.06
700	0.82	1.20	2.05
800	0.96	1.36	2.08

図 7 $(\sin \theta)/\lambda$ に対する $(\beta_i \cdot \cos \theta)/\lambda$ のプロット
 800% 延伸 PVA 繊維試料

3.4 微結晶内部歪と微結晶の大きさ

微結晶の内部歪と微結晶の大きさに基づくプロファイルがともに Cauchy 分布をとる時には (1) 式が成立し、この場合には (100), (200) および (400) の各干渉について $(\beta_i \cdot \cos \theta)/\lambda$ を $(\sin \theta)/\lambda$ に対してプロットしたものは一直線上にのる。もし双方のプロファイルが Gauss 分布をとるならば (2) 式が成立し、 $\{(\beta_i \cdot \cos \theta)/\lambda\}^2$ を $\{(\sin \theta)/\lambda\}^2$ に対してプロットしたものが一直線上にのることとなる。

各延伸 PVA 繊維試料について表 1 に示した (100), (200) および (400) の積分幅 β_i を用いて両方のプロットを行ない、いずれのプロットが直線性を示すかを検討した。その結果、いずれの試料とも $(\beta_i \cdot \cos \theta)/\lambda \sim (\sin \theta)/\lambda$ のプロットでは三つの干渉に基づく 3 点がほとんど一直線上に乗ることが認められた。このプロットの一例を図 7 に示した。これに対して $\{(\beta_i \cdot \cos \theta)/\lambda\}^2 \sim \{(\sin \theta)/\lambda\}^2$ のプロットでは、3 点の直線からの逸脱が大きい。したがって延伸 PVA 繊維試料では Cauchy 分布の場合の (1) 式が成立すると考えてよいであろう。これは試料の実測干渉プロファイルが Cauchy 分布に近いことから予測されることである。

しかしここで $\{(\beta_i \cdot \cos \theta)/\lambda\}^2 \sim \{(\sin \theta)/\lambda\}^2$ のプロットの積分幅 β_i をさらに検討する必要がある。表 1 の β_i は試料の実測干渉プロファイルと光学系の拡がりを示す標準物質の干渉プロファイルがともに Cauchy 分布に近いことから、(3) 式を用いて求めたものである。これは試料の真の干渉プロファイルが Cauchy 分布をとることを意味する。しかしながら試料の実測干渉プロファイルは完全な Cauchy 分布をとっている訳ではないので、標準物質の干渉プロファイルが Cauchy 分布をとり、一方試料の真の干渉プロファイルは Gauss 分布をとっている可能性も考えられる。(2) 式は試料の真の干渉プロファイルが Gauss 分布をとる場合の関係式である。

標準物質と試料の真の干渉プロファイルの分布型が異なる場合には、光学系の拡がりの補正に (3) 式および (4) 式のいずれをも用いることができない。このような場合の補正方法は Katayama⁹⁾によって示されている*3)ので、その方法を適用し試料の真の干渉プロファイルは Gauss 分布をとるものとして β_i を求めた。

9) K. Katayama, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 462 (1961).

*3) 試料の真の干渉プロファイルは Cauchy 分布をとり、標準物質のそれは Gauss 分布をとる場合について示されているので、それぞれの分布を逆として適用した。

その結果得られた 800% 延伸試料の (100), (200) および (400) の β_1 はそれぞれ 1.01° , 1.42° および 2.14° であった。この β_1 から $\{(\beta_1 \cdot \cos \theta)/\lambda\}^2 \sim \{(\sin \theta)/\lambda\}^2$ のプロットを行なった。しかしこの場合にも、表 1 の β_1 を用いた時と同様、3 点は直線からの逸脱の大きいことがわかった。

上述のとおり、延伸 PVA 繊維試料では Cauchy 分布の場合の (1) 式の適用が妥当と結論される。したがって微結晶の内部歪 η は $(\beta_1 \cdot \cos \theta)/\lambda \sim (\sin \theta)/\lambda$ のプロットによって得られる直線の勾配として、また微結晶の大きさ (この場合には幅) ϵ は直線の $(\beta_1 \cdot \cos \theta)/\lambda$ 軸の切片の逆数として求められる。800% 延伸試料では図 7 の直線から求められる内部歪 η は $5.9 \times 10^{-2} \text{rad}$ である。微結晶幅 ϵ は $143 \text{\AA}$ で、これは後述する小角散乱からの結果と一致している。他の延伸試料についても表 1 の β_1 を用い、 $(\beta_1 \cdot \cos \theta)/\lambda \sim (\sin \theta)/\lambda$ のプロットによって得られる直線から内部歪と微結晶幅の値を求めた。

内部歪 η を試料の延伸率に対して示したのが図 8 である。内部歪は延伸率の増大に伴って増加するが、延伸率 500% 前後で頭打ちとなり、それ以上の延伸率ではむしろわずかに減少の傾向が認められる。干渉の幅から測定される内部歪 η は微結晶の不均一歪、すなわち結晶構造の完全な周期性からの不規則な変位の度合を示すもので、この歪の分布関数の積分幅が $\eta/2$ である。したがって実際の格子の歪の平均値 e はさらにその $1/2$ 、すなわち $e = \eta/4$ である。

微結晶幅 ϵ を試料の延伸率に対して示したのが図 9 である。微結晶幅も延伸により増大するが、500% 以上の延伸では逆に減少する。

図 8 内部歪 η の延伸率による変化

図 9 微結晶幅 ϵ の延伸率による変化

PVA 繊維を延伸した場合、延伸率約 500% までは内部歪、微結晶幅とも増大することが認められたが、これは延伸によって分子鎖の配列が向上し、微結晶が成長して幅を増すとともに、結晶化した部分が乱れを持った格子を形成するためと考えられる。著者の行なった延伸 PVA 繊維の微結晶の軸配向測定¹⁰⁾によれば、延伸率 400~500% までは配向の向上が著しいことが認められている。

600% 以上の過大な延伸では、乱れの大きい部分で破壊し、微結晶幅が減少するとともに内部歪もわずかに減少すると考えられる。結晶量は延伸率 600% 以上ではほとんど変化しないことが認められたので、微結晶は破壊されて非晶化するのではなく、小さい微結晶に細分化されるものと思われる。

3.5 半価幅による微結晶内部歪と微結晶の大きさの測定

一般に繊維など高分子物質では干渉の半価幅を用い Scherrer の式から微結晶の大きさが測定されている。半価幅は積分幅よりも測定が容易でまた、高分子物質では干渉とバックグラウンドとの分離がかなり困難で、この場合分離に基づく測定誤差は半価幅の方が積分幅よりも小さいと考えられる。干渉プロファイルが Cauchy 分布をとる場合、積分幅と半価幅の間には一定の関係があるので半価幅を用いても微結晶内部歪と微結晶の大きさが求められるであろう。

干渉のプロファイルが Cauchy 分布をとる場合、積分幅 β_1 と半価幅 $\beta_{1/2}$ の間に

$$\beta_1 = \frac{\pi}{2} \beta_{1/2} \quad (5)$$

の関係がある。

微結晶の大きさのみに基づく干渉プロファイルの積分幅と半価幅をそれぞれ β_1^P , $\beta_{1/2}^P$ とし、また歪のみに基づく干渉プロファイルの積分幅と半価幅をそれぞれ β_1^S , $\beta_{1/2}^S$ とする。これらのプロファイルがともに Cauchy 分布をとる場合それぞれの積分幅と半価幅の間には (5) 式と同様の関係がある。またこの場合積分幅については

$$\beta_1 = \beta_1^P + \beta_1^S \quad (6)$$

が成立する。(1) 式は (6) 式を用いて導びかれるものである。これらの関係から半価幅についても

$$\beta_{1/2} = \beta_{1/2}^P + \beta_{1/2}^S \quad (7)$$

が成立つ。 $\beta_{1/2}^P$ については Scherrer の式

$$\beta_{1/2}^P = \frac{0.90 \lambda}{\epsilon \cdot \cos \theta} \quad (8)$$

が適用され、一方 $\beta_{1/2}^S$ については、次式

$$\beta_{1/2}^S = \frac{2\beta_1^S}{\pi} = \frac{2\eta \cdot \tan \theta}{\pi} \quad (9)$$

の関係がある。したがって (7), (8) および (9) 式から

$$\beta_{1/2} \cdot \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{0.90}{\epsilon} + \frac{2\eta \cdot \sin \theta}{\pi \lambda} \quad (10)$$

が導びかれる。この式は積分幅による (1) 式に対応する。 $(\beta_{1/2} \cdot \cos \theta)/\lambda$ を $(\sin \theta)/\lambda$ に対してプロットして得られる直線の勾配は $2\eta/\pi$ を、また直線の $(\beta_{1/2} \cdot \cos \theta)/\lambda$ 軸の切片は $0.90/\epsilon$ を与えるので、半価幅によっても内部歪と微結晶の大きさが求められるであろう。

延伸 PVA 繊維では干渉プロファイルが正確な Cauchy 分布を

とる訳ではないので (10) 式の適否を実験的に確かめることとした。すなわち延伸 PVA 繊維試料の (100), (200) および (400) 干渉の半価幅を用い、上述の方法によって内部歪 η と微結晶幅 ϵ を求めてこれと積分幅を用い (1) 式により得た値とを比較することとした。

半価幅の場合、光学系の拡がりの補正は一般に次式

$$\beta_{1/2} = B_{1/2} - b_{1/2} \quad (11)$$

によって行なわれ、試料の真の干渉半価幅 $\beta_{1/2}$ が求められている。 $B_{1/2}$ は試料の実測干渉半価幅、また $b_{1/2}$ は標準物質の干渉半価幅である。3・3 ですでに述べたように標準物質および試料の実測干渉プロファイルがともに Cauchy 分布に近い分布型をとること、また半価幅は積分幅に比例することから、半価幅の場合にも積分幅の場合の (3) 式に対応する (11) 式によって補正を行なうてよいと考えられる。標準物質としてのシリコンおよび石英の半価幅は積分幅と同様、 $2\theta = 45 \sim 70^\circ$ の範囲で一定となり、その値は 0.122° であった。そこで $b_{1/2} = 0.122^\circ$ を用い (11) 式により $\beta_{1/2}$ を求めた。

各延伸試料について $\beta_{1/2}$ を用いて、(100), (200) および (400) について $(\beta_{1/2} \cdot \cos \theta) / \lambda \sim (\sin \theta) / \lambda$ のプロットを行なったところ、3つの干渉に基づく3点はほとんど一直線上に乗るので、この直線から η と ϵ を求めた。得られた値を、積分幅を用いて (1) 式によって得られた値とともに表2に示した。

表2 積分幅および半価幅を用いて求めた微結晶内部歪 η と微結晶幅 ϵ

試料 延伸率 (%)	η (rad)		ϵ (Å)	
	積分幅	半価幅	積分幅	半価幅
100	0.048	0.050	143	145
200	0.057	0.051	186	187
300	0.060	0.054	204	214
400	0.064	0.068	222	220
500	0.068	0.077	227	225
600	0.065	0.072	213	209
700	0.063	0.069	192	200
800	0.059	0.063	143	143

半価幅を用い (10) 式により求めた内部歪と微結晶幅は積分幅を用い (1) 式により求めた値とかなりよい一致を示しており、半価幅によっても内部歪と微結晶の大きさを近似的に求められることを確かめた。なお、半価幅を用い (10) 式により求めた値と、積分幅を用い (1) 式により求めた値とではわずかに差が認められるが、これは主として延伸 PVA 繊維の干渉プロファイルが正確な Cauchy 分布をとらないことによるものと考えられる。

3・6 小角散乱による微結晶の大きさの測定

これまで延伸 PVA 繊維試料の微結晶内部歪と微結晶の大きさの測定について述べたが、その結果得られた微結晶の大きさの値の妥当性を確認するため、別に小角散乱赤道線散漫散乱から微結晶の大きさ (微結晶直径) を求めてこれと比較することを試みた。本実験に用いた試料はいずれも赤道線方向の散乱に極大部が観測されず、散漫散乱のみであった。

赤道方向の小角散漫散乱から微結晶の大きさを求めるために、試料を回転軸が繊維軸に平行に配向した回転楕円体状微結晶の希薄な集合体と仮定した。このような場合の赤道方向の散乱関数 $\Psi_{(s)}$ は Guinier¹¹⁾により、次式で表わされることが示されてい

る。

$$\Psi_{(s)} = e^{(-S^2 \cdot a^2/4)} \quad (12)$$

ただし $S = 2\pi\phi/\lambda$ で ϕ は散乱角 (rad), λ は X 線波長, また $2a$ は回転楕円体の回転に垂直な方向の直径である。

また、上に仮定したような希薄な系では小角散乱強度 $I_{(s)}$ は、波長 λ の単色 X 線による電子1個当りの散乱強度を I_0 , 粒子数を N , 粒子中の電子数を n とすると、

$$I_{(s)} = I_0 \cdot N n^2 \Psi_{(s)} \quad (13)$$

で与えられるから、(12), (13) 式より、

$$I_{(s)} = I_0 N n^2 e^{(-S^2 a^2/4)} = K e^{(-\pi^2 \phi^2 a^2/\lambda^2)} \quad (14)$$

ただし $K = I_0 N n^2$

が導かれる。したがって $\log I_{(s)}$ を ϕ^2 に対してプロットして得られる直線の勾配 α から $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した場合には、

$$2a = 1.488 \sqrt{(-\alpha)} \quad (15)$$

により微結晶の直径 $2a$ が算出される。

延伸 PVA 繊維について、赤道線方向の散乱強度から空気散乱によるバックグラウンド (試料を装着せずに測定される強度) を差し引いた残りの強度 $I_{(s)}$ の対数を ϕ^2 に対してプロットした例を図10に示した。装置の幾何学的条件 (スリット幅など)、試料の厚さなどによる実験誤差が入るため、 $\log I_{(s)} \sim \phi^2$ のプロットは全散乱領域にわたって直線となることはない。そこで一部直線となる $\phi^2 = (3 \sim 20) \times 10^{-5} \text{ rad}^2$ の範囲 ($20' \sim 50'$) で直線を引き、その勾配から微結晶粒子の直径 $2a$ を求めた。その値を表3に示した。

図10 ϕ^2 に対する $I_{(s)}$ の対数プロット

100% 延伸 PVA 繊維試料

表3 この微結晶幅に相当する $2a$ の値と、歪の存在を考慮して干渉幅から求めた微結晶幅 ϵ とを比較すると、微結晶幅が小さい時にはよく一致しており、延伸率が中程度で、微結晶幅が大きい場合には $20 \sim 30 \text{ Å}$ の差を生じている。しかし小角散乱から求めた $2a$ は、微結晶粒子を回転楕円体と仮定したことや、前述のような実験誤差のため $\log I_{(s)} \sim \phi^2$ のプロットの直線部分の範囲が狭いことなどを考慮すれば、 η を考慮して求めた微結晶幅 ϵ とよい一致を示していると考えてよいであろう。

表3 小角散乱から求めた微結晶直径 $2a$

試料延伸率 (%)	$2a$ (Å)
100	156
200	182
300	187
400	190
500	193
600	190
700	166
800	148

11) A. Guinier, *Ann de Phys.*, 12, 161 (1939).

このことから、干渉幅によって求めた微結晶幅 ϵ の値は正しいものとみなされ、したがって積分幅から(1)式により、また半価幅から(10)式により微結晶内部歪と微結晶の大きさを求め得ることが認められた。

(昭和 37 年 4 月、日本化学会第 15 年会一部講演)

本研究に当り、ポリビニルアルコール繊維試料を提供された倉敷レイヨン株式会社に感謝いたします。

緊張ビニロン繊維の微結晶内部歪^{*1}

(昭和 45 年 2 月 2 日 受理)

渡辺 貞良^{*2}・二本木 豊^{*3}

前報で著者は、ポリビニルアルコール繊維では製造時の延伸により、微結晶内に歪の残留することを報告し、内部歪がX線回折の干渉幅から求められることを示した。本報告では、ビニロン繊維に荷重を加え、緊張状態のまま内部歪を測定し、緊張による構造変化を追求した。

ビニロン繊維を緊張すると、残留歪の他に新たな内部歪が生じ、この内部歪は緊張を除くと大部分解消することが認められた。内部歪は荷重約 0.5 g/d までは荷重の増加に伴ってほぼ直線的に増加し、応力緩和によりほとんど解消する。荷重約 0.5 g/d 以上では増加が緩慢となり、応力緩和しても余り減少しなくなる。これらのことから、緊張によって生ずる内部歪は繊維の弾性及び遅延弾性に対応すること、また弾性に対応する内部歪は微結晶の局部的なたわみによる乱れに、遅延弾性に対応する内部歪は結晶化される部分の乱れに、それぞれ相当すると考えられた。

1 緒 言

前報¹⁾で著者はポリビニルアルコール繊維では製造時の延伸により微結晶内に歪が残留することを報告し、またX線干渉プロファイルがCauchy分布にほぼ従うので内部歪 η はX線干渉の半価幅 $\beta_{1/2}$ から(1)式により微結晶の大きさ ϵ とともに求められることを示した。

$$\frac{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{0.90}{\epsilon} + \frac{2\eta \cdot \sin \theta}{\pi \lambda} \quad (1)$$

θ : Bragg 角, λ : X線波長

繊維が荷重により緊張された場合には、残留歪のほかに、新たな内部歪の発生することが予想される。このような内部歪の荷重による影響および応力緩和に伴う変化を知ることは、使用時の繊維の構造変化、内部歪と繊維の伸びとの対応等を明らかにする上で重要であると考えられる。緊張繊維についてのX線の研究には従来、透過法が用いられて来た。しかし回折強度が小さいことなどから、透過法では緊張時の内部歪を詳細に解析することが困難である。

本報では反射法用の緊張繊維試料ホルダーを作製し、各種荷重を加えて緊張したビニロン繊維を緊張状態のままこれに巻取って、また応力緩和を施して、反射法によりX線回折を測定し内部歪を求めたので、以下に報告する。

2 実 験

2.1 試 料

ビニロン繊維製造工程中、熱延伸および熱処理を行なった後で

*1 前報、渡辺、二本木、工化、73、1387 (1970)。

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

*3 Yutaka NIHONGI 北海道大学工学部応用化学科：(現在倉敷レイヨン(株)レイヨン研究開発室：愛媛県西条市朔日市 892)。

1) 渡辺、二本木、工化、73、1387 (1970)。

採取した篠、およびその後さらにアセタール化を施こした後の篠を試料として用いた。以下これらの繊維試料をそれぞれ熱処理試料およびアセタール化試料と記する。

また、その他に 600% 熱延伸後、熱処理時に 30% の収縮を与えた試験的なビニロン繊維(未アセタール化)をも試料として用いた。以下この試料を収縮熱処理試料と記する。

2.2 繊維の緊張及び試料ホルダーへの巻取り

熱処理およびアセタール化ビニロン試料はいずれも篠であるため、篠から単繊維が切断しないように約 2,000~4,000 デニールの細束に分離した。この細束の上端を固定し、下端に各種の荷重を吊り下げて緊張を行なった。また収縮熱処理ビニロン試料は約 600 デニールの細束であるため、この細束に直接各種荷重を加えて緊張を行なった。緊張は温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $65 \pm 5\%$ の恒温恒湿室中で 5 時間行なった。

緊張後、上端を図 1 に示した緊張繊維試料ホルダー A に固定し、荷重を吊り下げたまま、繊維試料を出来るだけ平行に、かつ表面が平らになるように巻取って行き、巻取った繊維試料の厚さが 1.5 mm となったところで、ホルダー A の一角にとりつけたボルトに数回からみつけ、ナットにより締めつけてホルダー A に固定した。

各種荷重に対する内部歪の測定は、緊張繊維をホルダーに巻取

図 1 X線反射法用の緊張繊維試料ホルダー
(図中の数字の単位は mm)