HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	X線法によるセルロース繊維の結晶領域量の測定
Author(s)	渡辺, 貞良; 赤堀, 忠義; 松原, 弘明
Citation	北海道大學工學部研究報告, 43, 111-129
Issue Date	1967-05-15
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/40823
Type	bulletin (article)
File Information	43_111-130.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

X 線法によるセルロース繊維の結晶領域量の測定

渡 辺 貞 良*
赤 堀 忠 義*
松 原 弘 明*

(昭和41年11月29日受理)

Determination of Crystallinity in Cellulosic Fiber by X-Ray Diffractometric Method

Sadayoshi WATANABE
Tadayoshi AKAHORI
Hiroaki MATSUBARA
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hokkaido University, N. 12, W. 8, Sapporo, Japan.

Abstract

The conventional method used hitherto for the measurement of the crystallinity in cellulosic fibers is an X-ray method using a specimen of powdered fibers. In this method, the powdered fibers are necessarily oriented in a direction parallel to the specimen surface. As the intensity of interference increases with the decreasing spiral angle of the fiber, it is impossible to obtain the true crystallinity of the fibers. Thus the authors divised a special method to measure the intensity of diffraction, independent of plane orientation, and the new technique is proposed for determining the crystallinity as follows.

After cellulosic fibers under 200 mesh were mixed with a certain amount of copper powder, it was pressed into a block with a die. Various inclined surfaces for the direction of pressing were cut from the block. The intensity of diffraction from these various surfaces of the block were measured, and then the integral intensity of (002) of cellulose was compared with that of (111) of copper. The absolute intensity of diffraction where there is no effect of plane orientation was obtained from these results.

The crystallinity of several fibers were compared with 1.00 for bleached cotton linter. 0.95, 0.92 and 0.84 were obtained for purified flax, purified ramie and sulphite pulp (Yezo spruce), respectivety. The above method was also applied for determining the crystallinity of various rayons. Polynosic fiber, ordinary Viscose Rayon and H. T. Rayon were found to have a crystallinity of 0.64, 0.51 and 0.56, respectivety.

1. 緒　　論

セルロース繊維を形成するセルロース分子が三次元的配列をとって結晶を形成することはX線回折図あるいは電子線回折図によって明らかである。しかしセルロース繊維は完全な結晶

* 応用化学第四講座

のみから形成されているのではなく，非結晶部と呼ばれるような構造をも包含していることもほぼ確かなことである。そしてこの両者は判然とした境界をもって共存するわけではないことも，セルロース繊維の構造がフリンジミセル状をとるにしろ，分子の折りたたみから成るにしろ，考えられることである。ここで，結晶領域と非結晶領域というセルロース繊維構造の区分には，理論的な欠陥や正確さの不足があるが，これらの領域割合が異ったセルロース繊維の反応性や物性において同様な性質をもつということに留意しなくてはなるまい。従って，セルロースの結晶部分を測定することはセルロースの構造を究明するための一手段として大きな役割を果すはずである。このセルロース繊維の結晶領域量の測定にX線回折を使用することはセルロース分子の配列とその回折像との間に直接的な関係があるので，きわて有効である。

X線法によるセルロースの定量的な結晶領域量測定は最初にHermansら[1]によって試みられ，その後多くの方法が提出されているにもかかわらず，セルロースの絶対結晶化度を決定する完全な方法はまだ完成されていないし，確実な相対結晶領域量を得る方法すら確立していない。それはまず測定の際の試料の無配向化に問題があると考えられる。現在一般に行なわれているセルロース繊維の結晶領域量の測定法は，繊維の方向性をなくすために粉末状にしてX線用試料を調製し，そのX線回折図より 結晶/非晶 の比を算出している。この場合，試料の完全無配向化が必要条件となるが，同一試料においてもその調製法によって結晶性干渉強度が一定とならない。それは，繊維を可及的粉末状としても，やはり繊維形態を保っており，このため試料の圧縮面に繊維が配向して，シート状構造となるためである。また，この配向の影響は，試料によって異なり，試料のラセン角あるいは配向度などに関与すると考えられるので，干渉強度が変化しなくなるまで粉末試料を加圧して板状にして用いるような方法[2]も相対的結晶領域量を求めるにしても不適当である。さらに最近の研究[3,4,5]から，X線回折図の結晶性干渉の下地となっている散慢散乱パターンが必ずしも非結晶領域のみに基因すると断定するには多くの疑問があるので，これまでの絶対結晶化度測定法には，前述の理由も併せて，多くの欠陥がある。例えば，Wakelinらの方法[6]にしても，粉末試料を強圧下で錠剤状とし，無配向化のためにこれを高速回転して透過法によってX線トレースをしているが，この場合に，試料形状補正が不可能であり，また，位置球上の干渉点密度の平均化ができないため，相対的結晶領域量の測定すら成しえない。

そこで，著者らはまず確実な相対的結晶領域量を求める方法を考案し，先に報告した[7]。しかし，その後の詳細な検討の結果，試料表面層に繊維配向が特に著しいことを知り，この現象をスキン効果と名付けた。この効果のため，結晶領域量を測定するには前報の方法[7]でもまだ不十分であることが判明したので，さらにこのスキン効果のない方法を考案して各種のセルロース繊維の結晶領域量を測定した。

2. 理論および実験

粉末状繊維試料を反射法によって，そのX線干渉強度を測定する場合，単に試料ホルダーに充填すればホルダー面に平行な方向に繊維が配向してしまう。これは強圧によって錠剤状に成形した試料においては一層著しく，シート状構造の試料となる。このような試料を用いてX線トレースを行なった場合には，シート配向の同一試料を用いても，そのX線干渉強度はラセン角の影響が大きく介入してくる。

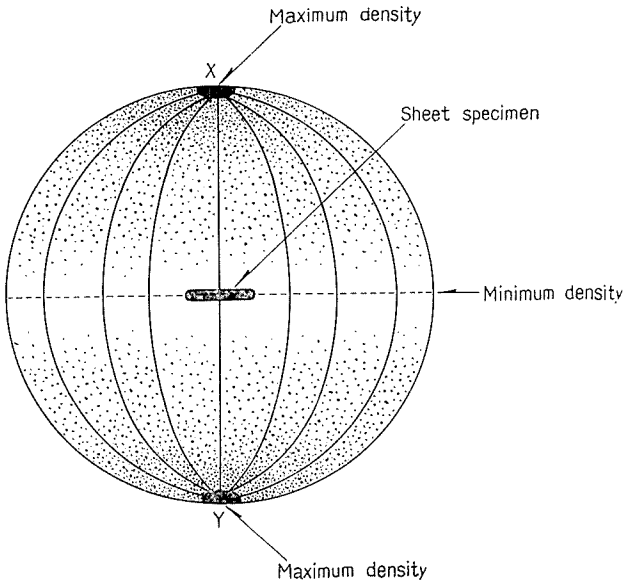

Fig. 1. Distribution of locus of perpendicular to (002) plane of fibers random-orientated on a plane.

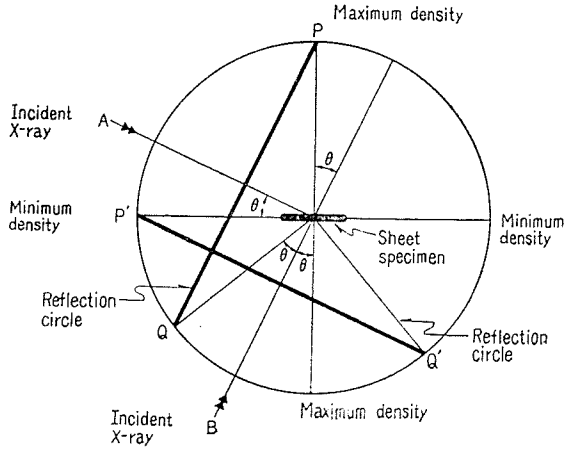

Fig. 2. Relation of diffracted intensity to direction of incident X-ray beam.

今，Fig. 1 に示すように，一つの位置球の中心にシート状の単純繊維群を考えるとき，例えばセルロースの (002) 干渉の点密度分布は両極において最大となり，赤道では最小となろう。そのような繊維群に X 線を投射して，この干渉強度を求めるならば，当然 X 線の投射方向によって，その干渉強度は異なるはずである。Fig. 2 において，シート面に対し θ の方向 (図中 A) から X 線を投射したとすれば，その反射円は小円 PQ となり，ガイガー管をシート面に垂直で入射 X 線を含む面内において 2θ 方向にトレースするときには，干渉強度は P 点でとらえることになり，この場合には最大の干渉強度となる。また A 方向と $\pi/2$ だけ移行してシート面に対し $(\pi/2-\theta)$ 傾いた B 方向から X 線を投射するときにはその反射円は P′Q′ となり，ガイガー管はシート面に水平で，2θ 方向にトレースすることになり，P′ の位置で最小の干渉強度をとらえることになる。

繊維試料を細断して粉末状とし，試料ホルーダに充填する場合には，通常ホルーダ面に垂直な方向から圧縮するので，このような面配向の影響は免がれない。また錠剤状試料の場合も同様である。このような状態の試料では Fig. 2 の A 方向から X 線を投射して，ガイガー管は P 点で干渉をとらえる条件となるので試料の充填圧力が大きい程，Fig. 2 の P 点における干渉点密度は大となり，従って干渉強度は増大することになる。さらに，一般のセルロース繊維はラセン角や配向度の異なったミセル配列をもつので，上記の粉末状繊維試料の面配向にはこれらの繊維自体のミセル配向の影響が加わり，それらによって種々の繊維ではそれぞれの位置球上の点密度分布も異なるであろうから，ラセン角の小さい繊維ほど，また配向度の大きい繊維ほど，面配向による干渉強度の影響が大きくなる。それ故，粉末法による結晶領域量の測定では，全く繊維配向のランダムな試料，すなわち，点密度が位置球上で均一に分布するような状態の試料が必要であるが，このような試料を調製することは実際上ほとんど不可能である。

著者らは先に，シート状構造の試料で，位置球上の点密度分布が異なるような数個の試料を調製し，X 線の入射方向を変えて点密度の最大の P 点と最小の P′ 点で干渉強度を測定し，一連の数値の外挿値から位置球上の干渉点密度の平均値，すなわち無配向状態の試料における干渉強度を求める方法を報告した[7]。しかし，その後の検討で試料の表面層に繊維配向が特に著しいことを知た。(このことについてはスキン効果として後述する。) 従って，次のような方法で，この効果のない真の干渉強度を求めた。

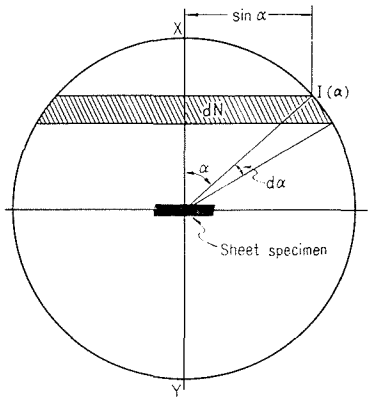

Fig. 3. Polanyi's unit sphere for explanation see text.

上述のシート状構造をもった試料における位置球上の点密度分布は試料によって均一にならないが，それぞれの位置上に分布する点密度の総和を求めて比較すれば，このような数種の試料間の干渉強度を比較できる。それには Fig. 2 の P 点から P′ 点までの干渉強度を連続

的に求めることである。今，Fig. 3 に示すように，シート状試料を一つの位置球の中心においたとすると，角 α において求めた位置球上の干渉強度を $I(\alpha)$ とすれば，幅 $d\alpha$ をもった帯状の点密度 (dN) は

$$(dN) = 2\pi I(\alpha) \sin\alpha \, d\alpha \qquad (1)$$

で与えられる。従って，位置球全表面についての点密度の総和は $\alpha=0\sim\pi$ の積分値となり

$$N = \int_0^{\pi} 2\pi I(\alpha) \sin\alpha \, d\alpha = 4\pi \int_0^{\pi/2} I(\alpha) \sin\alpha \, d\alpha \qquad (2)$$

で求まる。

(2) 式を用いて求めた各種の繊維試料についての位置球全表面の点密度総数 N を比較すれば，それぞれの相対結晶領域量が求まる。

実際に，この $I(\alpha)$ を求めるためには，まず試料繊維をウィリーミルで 200 メッシュフルイ下の大きさに切断し，前報[7] と同様に標準物質として，純銅粉 10% を均一に混入した。次いでこの混合試料をステンレス製ディスク (Fig. 4) に充填し，アムスラー式耐圧試験器を用いて一定の加圧によりブロックに成形した (Fig. 5)。

この粉末状繊維のブロックの圧縮方向に垂直な面 ($\alpha=0$) から 15° 毎にミクロトームを用いて Fig. 6 に示すように切削面を作り，それぞれの面に X 線を投射して，ガイガー管をその面に垂直な面内で 2θ 方向にトレースした。Fig. 7 に示すような得られた干渉強度分布曲線にお

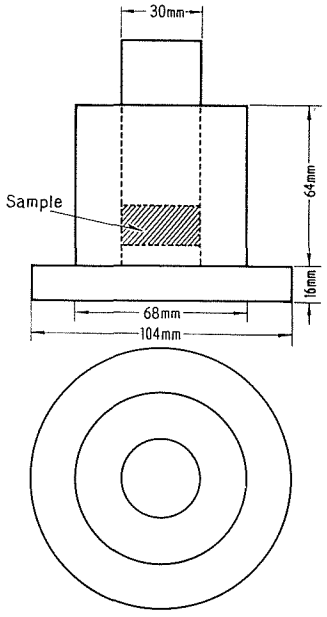

Fig. 4. Diagram of pressing die (made of Stainless steel)

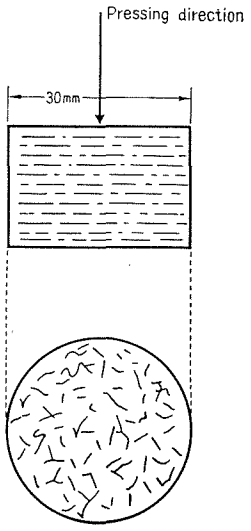

Fig. 5. Schematic diagram of a block of powdered fiber. (For explanation of fibers-orientated on a plane)

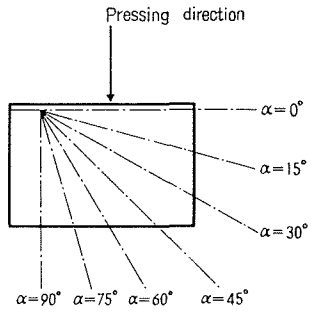

Fig. 6. Diagram of direction of cutting surface on the block.

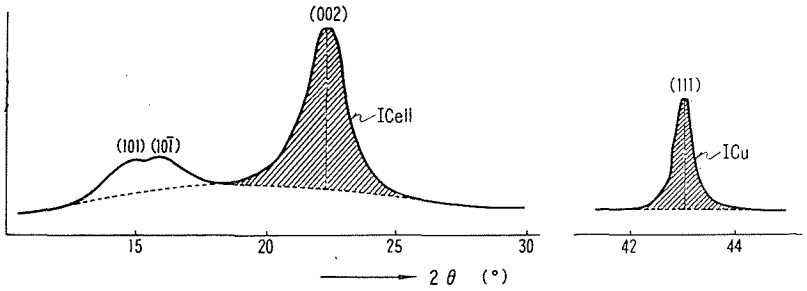

Fig. 7. X-ray diffractogram of cellulose I and cupper in mixed specimen. I_{Cell} and I_{Cu} denote integral intensity of cellulose I and cupper respectivety. The lower dotted line represents back-ground.

いてセルロース $I(002)$ 干渉の積分強度 I_{Cell} および銅の (111) 積分干渉強度 I_{Cu} から I_{Cell}/I_{Cu} 値を求め，これをセルロースの絶対干渉強度とした。これらの根拠およびバックグラウンドについては前報[7] で述べた通りである。ここで，$\alpha=0$ の面から得られるセルロースの干渉強度は Fig. 2 における位置球上の P 点の $I(\alpha)$ に，また $\alpha=90°$ の面から得られる干渉強度は P′ 点の $I(\alpha)$ に相当する。

次に位置球全表面の点密度総数を求めるために，各々の切削面について得られた絶対干渉強度 $I(\alpha)$ に $\sin\alpha$ を乗じ，α の値に対して $I(\alpha)\sin\alpha$ をプロットして得られた曲線下の積分値をとり，それぞれの試料について算出した N 値から各試料の結晶領域量を比較した。

天然セルロース試料としては，漂白綿リンター，精製ラミー，精製亜麻および溶解用北洋材パルプの四種を用いた。再生セルロース試料としては，ポリコット (ポリノジック繊維)，ビスコースレーヨン，強力レーヨンの三種である。

使用した X 線装置は理学電機 KK 製 *Geigerflex* で，X 線は 30 kV，15～20 mA にて Cu 対陰極による CuKα 線 (Ni-*filter*) を用いた。反射ゴニオメーターは *Scale factor* 16～8，*Time Constant* 2，*Divergence* および *Scatter Slit* はそれぞれ 1°，*Receiving Slit* は 0.2 mm，*Scanning Speed* は 1°/min，*Chart Speed* は 1200 mm/h で自記記録した。なお銅の (111) 干渉については *Scanning Speed* を 1/2/min としたが，これは銅の干渉が尖鋭なため，カウンターの数え落しなどによる誤差を少なくするためである。

3. 実験結果および考察

3-1 粉末状繊維ブロックの試料状態

粉末状繊維試料のブロックを作製する際，ブロック全体が均一に加圧されることが望ましい。ここではディスクに充填した漂白綿リンターの 200 メッシュフルイ下に 10% の銅粉末を混入した 20 g の試料を，アムスラー式耐圧試験器にて荷重 2 ton/cm^2，圧縮時間 6 分でブロックを加圧成形した。このブロックについての加圧による試料繊維の状態を知るために加圧方向に垂直な圧縮表面に平行な切削面について X 線トレースにより干渉強度を検討した。得られ

た干渉強度分布曲線から，干渉強度を測定すると，Fig. 8 に示す結果となった。この図では，圧縮表面から約 0.4 mm 以上の内部では，ほぼ一定の干渉強度を示す。しかし，表面は内部より大きな干渉強度を示し，特にラミーにおいては著しい。これはブロックの圧縮表面がその内部より大きな圧縮力を受け，表面の試料繊維は内部より面配向の影響がより大きいためと考えられる。綿リンターではラミーに比べてブロック表面と内部との強度に差が小さいが，この相違は，これらの試料の充填状態，ラセン角によるものと考えられる。これらの影響については後に述べる。さらにこのような試料表面層の著しい繊維配向の様相をよりよく知るために，ラミ

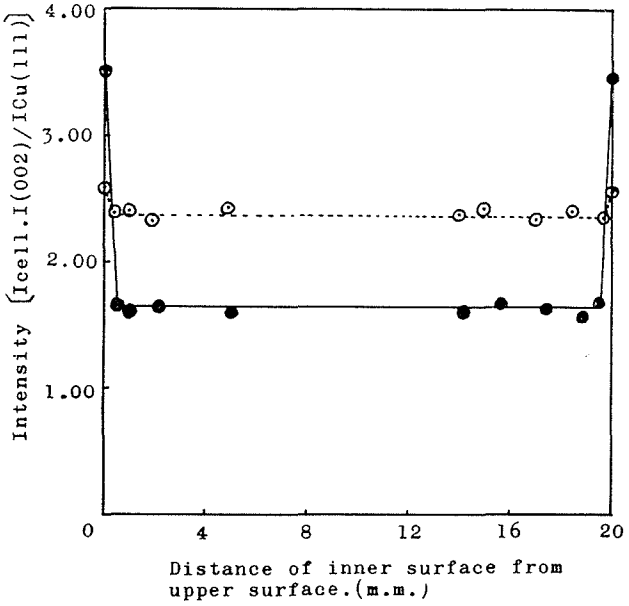

Fig. 8. The change of intensity in a block.
—●—: ramie; —⊙—: cotton linter.

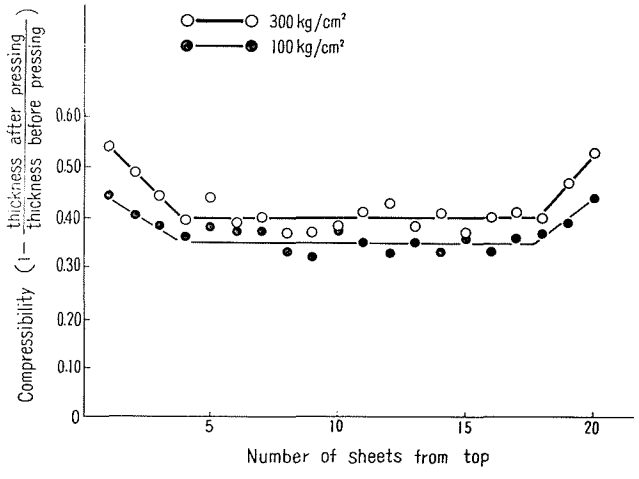

Fig. 9. The change of thickness of a ramie sheet by pressing.

一繊維を厚さ約 0.2 mm に抄紙して，20 枚重ね合せ，圧縮してその一枚一枚の紙の厚さの変化を測定した。この結果を Fig. 9 に示した。ここでの荷重は 100 kg/cm², 300 kg/cm² の二種であるが，いずれも圧縮表面においた紙は内部の紙より大きく圧縮されて薄くなり，その圧縮の影響は，圧縮力の大きい程大きいことがわかった。また，300 kg/cm² で圧縮したラミー紙について，紙面を反射面として，ガイガートレースしたところ，X 線干渉強度は Fig. 10 に示すように表面と内部との紙では同一とはならなかった。すなわち，セルロース I の (002) 干渉についてみると，表面の紙による干渉強度は内部のそれより 20% 程大きい。

このように，粉末状繊維試料を圧縮してブロックあるいは錠剤状に成形するときは，それらの表面では，繊維配向が内部と比較して著しいことが判った。このような現象を“スキン効果”と名付けた。また，スキン効果による試料表面と内部との X 線反射強度の差は，その試料のラセン角によって異なることが推測できる。そこで，このスキン効果による X 線反射強度とラセン角との関連性について検討した。すなわち，精製ラミー，精製亜麻，北洋材パルプ，漂白綿リンターの四種の試料について，200 メッシュフルイ下の粉末状試料をとり，10% 銅粉末を混入した試料を荷重 2 ton/cm² 圧縮安定時間 6 分で加圧成形し，このブロックの圧縮方向に垂直な表面の干渉強度とこの表面から約 0.5 mm 内部の平行な切削面の干渉強度を得た。また一方，渡辺らの方法[8] に準じてラセン角を測定した。これの結果を Table 1 に掲げた。また，これら繊維のラセン角に対し，ブロック表面と内部の面との干渉強度の比をプロットすると，Fig. 11 のようになる。これはラミーや亜麻のようにラセン角の小さい試料繊維では，試料表面におけるスキン効果による X 線反射強度の増大がより顕著であることを示す。これらの結果は従来の粉末状繊維試料を単に試料ホルダーに充填するとか，錠剤状にした試料による結晶領

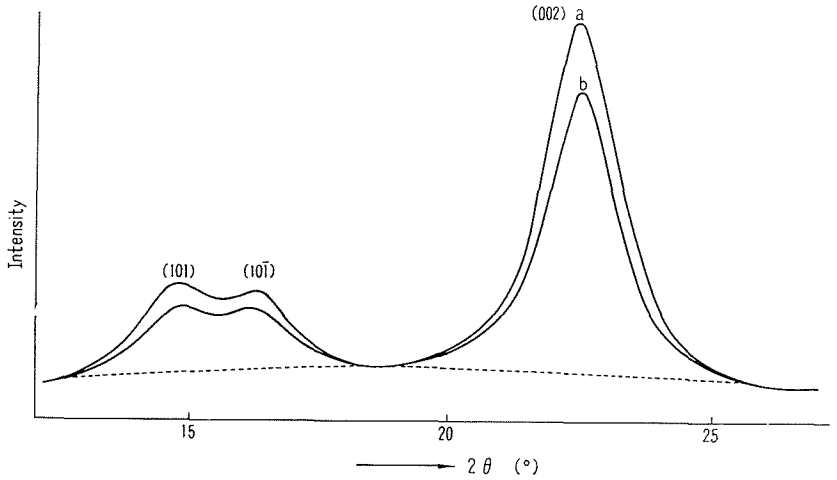

Fig. 10. X-ray diffractogram of Ramie sheet pressed (300 kg/cm²). Incident X-ray beam radiated perpendicular to sheet plane. a: surface sheet; b: inner sheet

Table 1. Spiral angle and Cellulose Intensity due to Skin-effect in native cellulosic fibers.

Material	Spiral angle (°)	Intensity (arbitrary unit) I [Cell. I (002)/Cu (111)]		(Intensity ratio) A/B
		Upper surface (A)	Inner surface (B)	
Purified ramie	8	3.50	1.63	2.14
Purified flax	10	4.10	2.40	1.71
Sulphite pulp (Yeso Spruce)	15	2.38	1.97	1.21
Bleached cotton linter	26	2.58	2.37	1.09

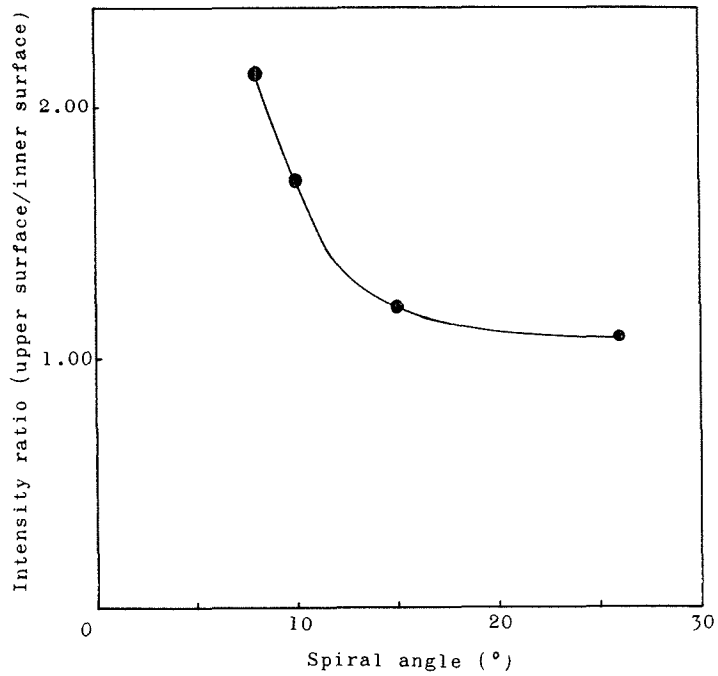

Fig. 11. Relation between spiral angle and Cellulose Intensity ratio due to Skin-effect in native cellulosic fibers.

域量測定では，いずれにしてもラセン角の影響が大きく介入してくると断定できる。

また，このスキン効果は同一の試料圧縮力においても，試料繊維自体の太さによって異なるようだ。それは，同量の試料を用いてブロックを作製した場合，ラミーのような太い繊維試料（平均 50 μ）よりリンターのような細い繊維試料（平均 20 μ）の方が充填状態が密であることによる。これはブロックの大きさの異なることから知れる。

3-2 結晶領域量の測定

調製したブロックの $\alpha=0°\sim90°$ (Fig. 6 参照) の切削面についての X 線トレースで，前述のスキン効果のため，$\alpha=0°$ の面は圧縮表面より約 0.5 mm 内部の切削面を用いた。各 α の切削面による X 線回折図は，例えばラミーについて Fig. 12 に示すように，セルロースの (101),

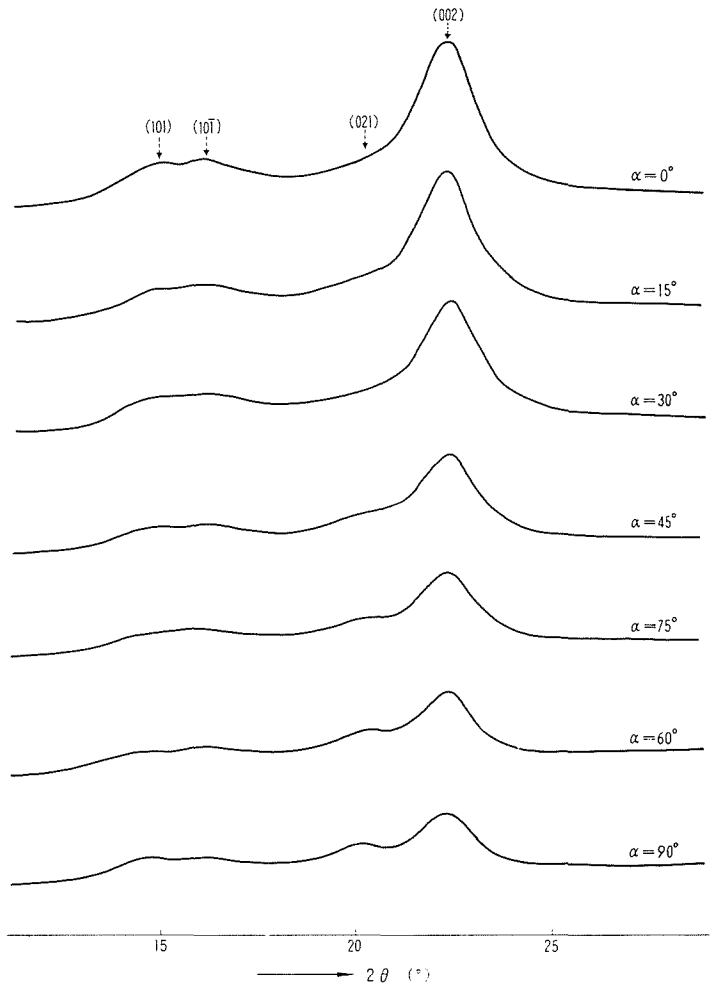

Fig. 12. X-ray diffractgram of cut-out surface in ramie block.

(10$\bar{1}$), (002) 干渉が $\alpha=0^\circ$ のとき最大の強度を示し，角 α が大きくなるに従って次第にそれらは弱くなる。またセルロースⅠでは (021) 干渉の変化がみられ，$\alpha=90^\circ$ のとき，その干渉強度は最大となっている。しかし，これらの干渉の半価幅は，Fig. 13 に示すように変化しない。従って，他の干渉の混入による影響はないと考えられ，ここでの目的に適応するものである。

これらの X 線回折図から I[Cell/Cu] の値を求め，さらに $I\sin\alpha$ を求めた。四種のセルロースについての $\alpha^{(\circ)}$ に対する $I(\alpha)$ Cell. I (002)/Cu (111) 値のプロットを Fig. 14 a～d に示した。これらの図で，$\alpha=0^\circ$ から $\alpha=90^\circ$ までのプロットの傾斜は試料によって異なる。天然セルロース繊維試料では，2 ton/cm^2 の一定加圧でブロックを作製したが，それぞれ試料繊維の繊維配向およびラセン角の相違によって，$\alpha=0^\circ$ から $\alpha=90^\circ$ までのそれぞれの切削角 α に対する $I(\alpha)$ の変化が異なる。従って前述したように，従来の方法すなわち $\alpha=0^\circ$ の $I(\alpha)$ を求めて，それぞれの試料の結晶領域量を比較するのは無意味といえよう。

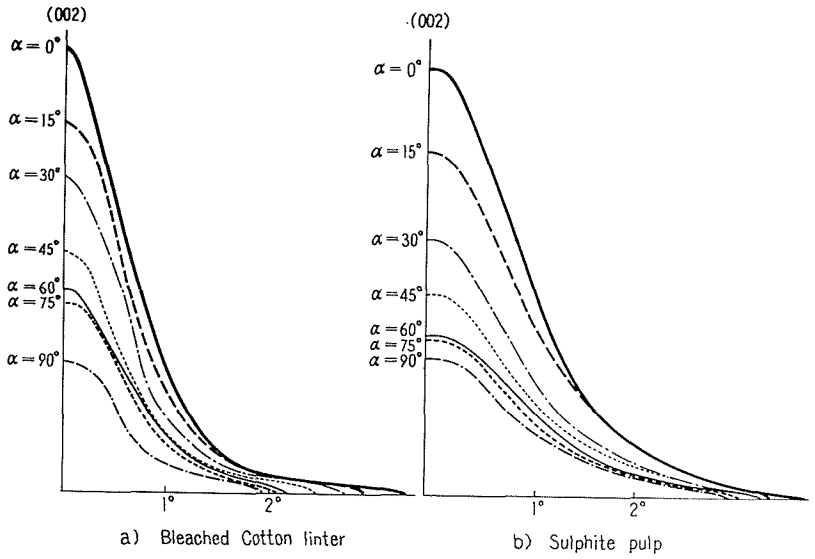

Fig. 13. Half width of (002) interference in cut-out surface of a block.

Fig. 14 a～d に示す $\alpha-I(\alpha)$ 線図から，α に対する $I(\alpha)\sin\alpha$ 値を算出して，プロットすると Fig. 15 a～d に示した結果となる。これらの曲線下の面積（積分値）は $\int_0^{\pi/2} I(\alpha)\sin\alpha\, d\alpha$ に相当するものである。この値を Table 2 の第 2 欄に掲げた。これらの値からさらに位置球上の干渉点密度の総和 N を式(2)に従って求め，Table 2 の第 3 欄に掲げた。四種の天然セルロース中，漂白綿リンターが最大を示すので，これを基準にして相対結晶領域量を求めた。それらの値を Table 2 の第 4 欄に掲げた。漂白綿リンターの結晶領域量を 1.00 とすると，精製ラミーは 0.95，次いで精製亜麻 0.92，溶解用北洋材パルプは 0.84 と四種の試料中最低を示す。これらの値は，前報[7] の値と異なっている。前報において採用した方法は基礎的な理論上では何ら過誤はない。しかしながら前述したようなスキン効果の影響を考えるとその操作上に欠陥があるようだ。それは，Fig. 11 で明らかなように，スキン効果はラセン角の大きな試料（例えば綿リンター）ではその影響が少ないが，ラミーのようなラセン角の小さい試料では，大きく効いてくる。前報の操作では，試料ホルダーに試料を充填する際に，X 線を照射する試料面は，スライドガラスで押えるので，このガラス面に接する試料が繊維配向をすると考えられる。このことを実験的に確認するために，前報に従って X 線用試料を調製し，その試料の表面と内部との干渉強度を比較した。試料ホルダーの面に垂直な方向から圧縮した試料についてのスキン効果は Fig. 8, 11 で明らかであるので，ここでは試料ホルダーの面に平行に圧縮した試料のみについて検討した。いま，粉末状パルプ試料（10% の銅粉混入）を Fig. 16 に示すように，まずガラス面に接した試料表面 a_0 および表面から 1 mm 内部の a_0 面に平行な切削面 a_1，さらに a_0 面から 2 mm 内部の a_2 面について X 線トレースし，I Cell. I (002)/Cu (111) を求めると，a_0 は 0.388，a_1 は 0.360，a_2 は 0.328 となる。$a_0=1.00$ とすれば，$a_1=0.93$，$a_2=0.83$ の値を得，明らかに試

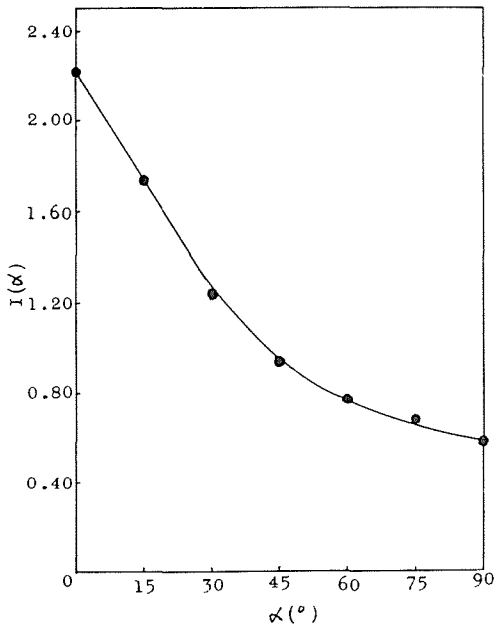

Fig. 14 a. A plot of $I(\alpha)$ and α of cotton linter $I(\alpha)$=Cell. I (002)/Cu (111).

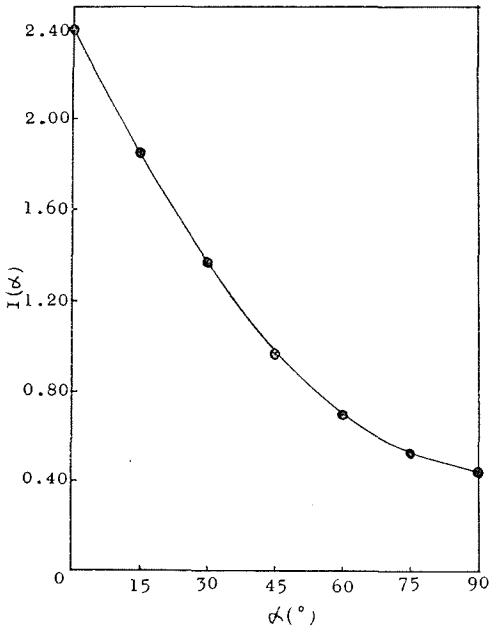

Fig. 14 b. A plot of $I(\alpha)$ and α of flax $I(\alpha)$=Cell. I (002)/Cu (111).

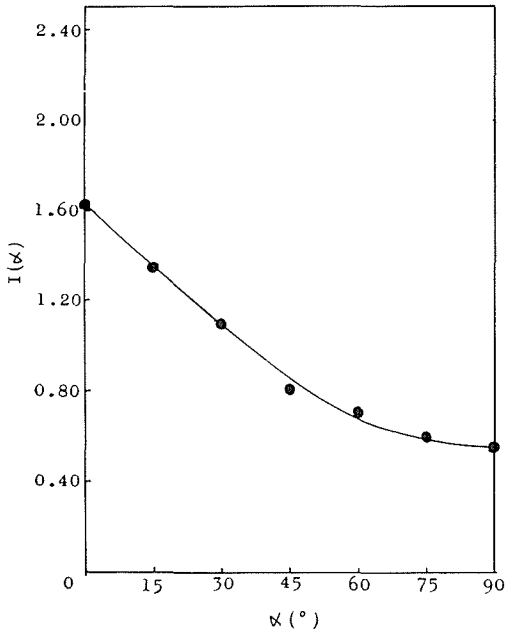

Fig. 14 c. A plot of $I(\alpha)$ and α of ramie $I(\alpha)$=Cell. I (002)/Cu (111).

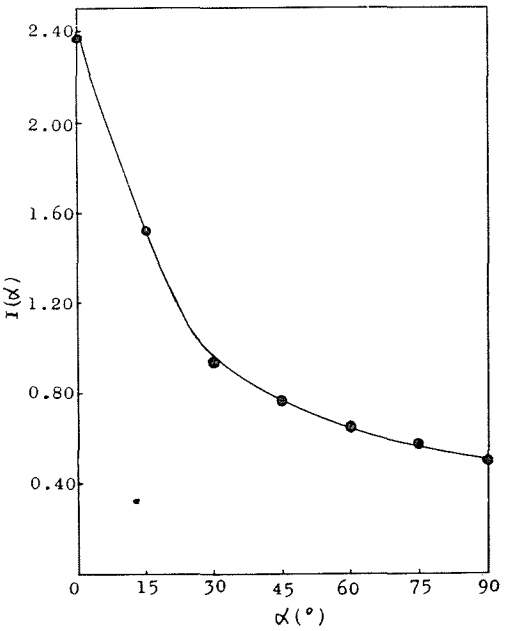

Fig. 14 d. A plot of $I(\alpha)$ and α of sulphite pulp $I(\alpha)$=Cell. I (002)/Cu (111).

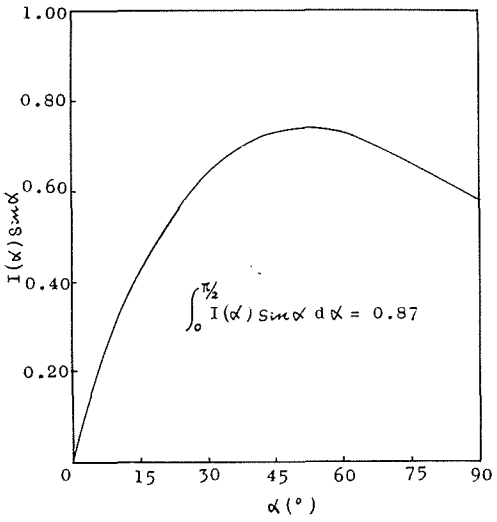

Fig. 15 a. A plot of $I(\alpha)\sin\alpha$ as a function α for cotton linter. $I(\alpha)$=Cell. I (002)/Cu (111).

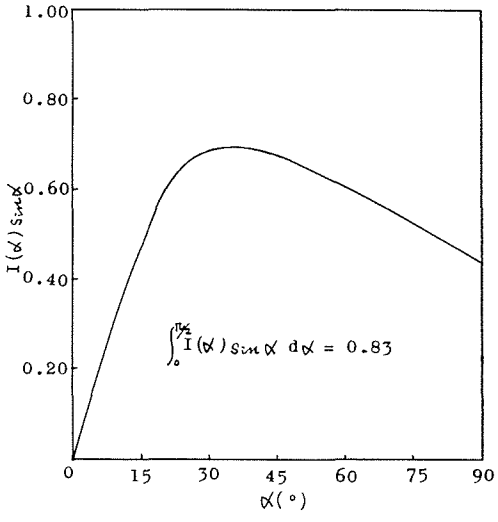

Fig. 15 b. A plot of $I(\alpha)\sin\alpha$ as a function α for flax. $I(\alpha)$=Cell. I (002)/Cu (111).

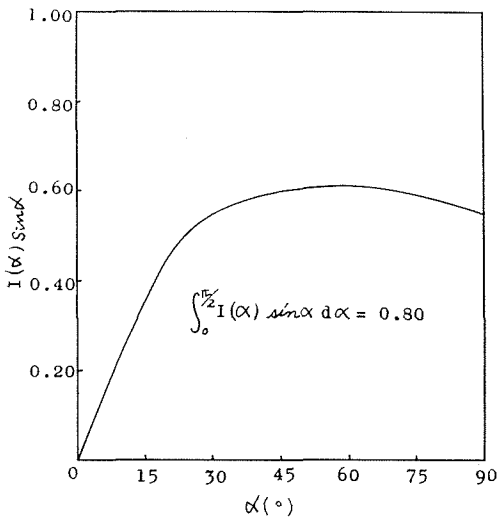

Fig. 15 c. A plot of $I(\alpha)\sin\alpha$ as a function α for ramie. $I(\alpha)$=Cell. I (002)/Cu (111).

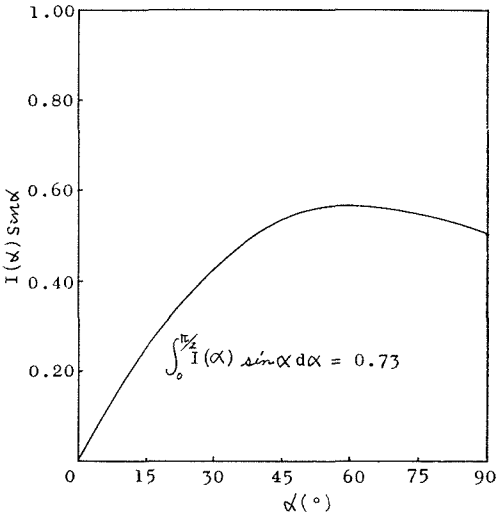

Fig. 15 d. A plot of $I(\alpha)\sin\alpha$ as a function α for sulphite pulp. $I(\alpha)$=Cell. I (002)/Cu (111).

Table 2. Crystallinity of native Cellulosic fibers. (arbitrary unit)

Material	Value of $\int_0^{\pi/2} I(\alpha)^* \sin\alpha\, d\alpha$	Value of N	Relative Crystallinity
Bleached cotton linter	0.87	10.93	1.00
Purified flax	0.83	10.43	0.95
Purified ramie	0.80	10.05	0.92
Sulphite pulp (Yeso spruce)	0.73	9.17	0.84

* $I(\alpha)$ ··· Cell. I (002)/Cu (111).

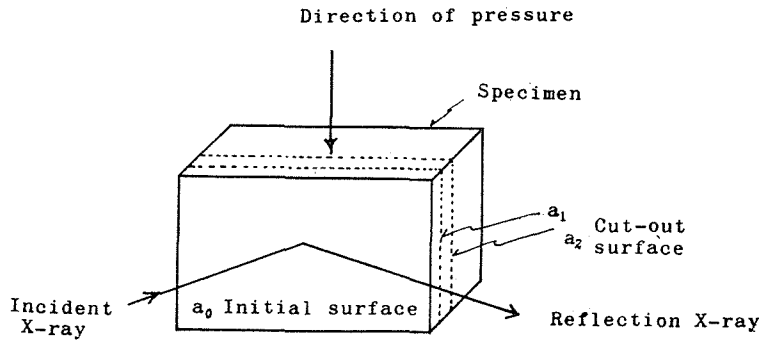

Fig. 16. Schematic diagram of X-ray radiated surface in specimen. (see text)

料表面は内部よりも干渉強度が大きくなり，スキン効果の影響がみられる。すなわち，前報での結晶領域量は，ここで用いた天然セルロース試料のうち，ラミーが最大で，次いで亜麻，綿リンター，パルプの順であったが，本研究では，Table 2 に示すように，綿リンター，亜麻ラミー，パルプの順になっている。これは，綿リンター，亜麻，ラミーの結晶領域量の差が大きくないので，スキン効果の影響に右左され，前報のような結果をもたらすことになったと考えられる。パルプが両法とも最小値を示すのは，他の三試料に比較してスキン効果によるよりも，結晶領域量の差が大きいためであろう。

このようにスキン効果のために，前報の方法による結晶領域量の測定は，異種のセルロース繊維間では使用できないが，化学的処理をしたような同系列の試料について，その相対的結晶領域量を求める場合には近似的に使用できよう。

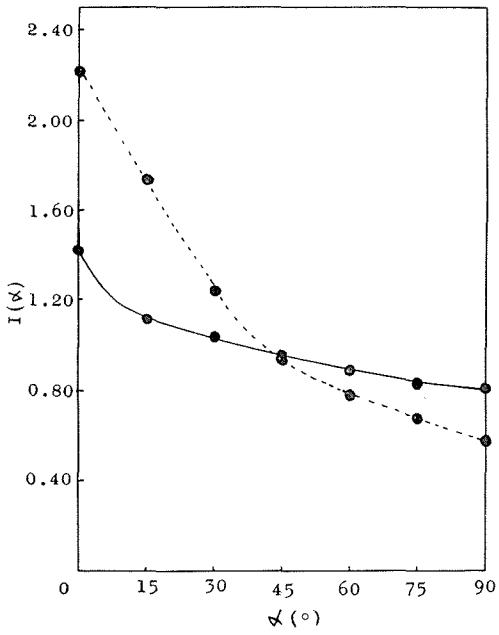

Fig. 17. A plot of $I(\alpha)$ and α of cotton linter.
—●—: by 1 ton/cm² press
····●····: by 2 ton/cm² press
$I(\alpha)$: Cell. I (002)/Cu (111)

また，天然セルロース繊維の場合には，2 ton/cm² の加圧によりブロックを作製したが，これ以下の加圧ではラミーや亜麻はブロックが作製不能のためである。パルプおよび綿リンターでは 1 ton/cm² の加圧でブロックを成形できる。このブロック作製時の加圧の大きさは，ここでは理論的には何ら影響がないはずである。ちなみに綿リンターを 1 ton/cm² の加圧でブロック成形を行ない，これと 2 ton/cm² で加圧成形したブロックによる $I(\alpha)-\alpha$ 線図を比較してみると，Fig. 17 のようになる。1 ton/cm² でのブロック作製による値は，$\alpha=0°$ に対する $I(\alpha)$ 値は 2 ton/cm²

でのブロック作製による値よりも40% 程度小さくなっている。逆に $\alpha=90°$ では30% 程度大きい。これらの値から，α に対する $I(\alpha)\sin\alpha$ 値を求めると Fig. 18 のようになり，これより $\int_0^{\pi/2} I(\alpha)\sin\alpha\, d\alpha$ 値を求めると，1 ton/cm² によるブロック作製の場合には，0.864 となり，結晶領域量相対値は 0.993 を得た。この結果は，1% 弱の誤差となり，ブロック成形時の加圧の影響はないとしてよい。

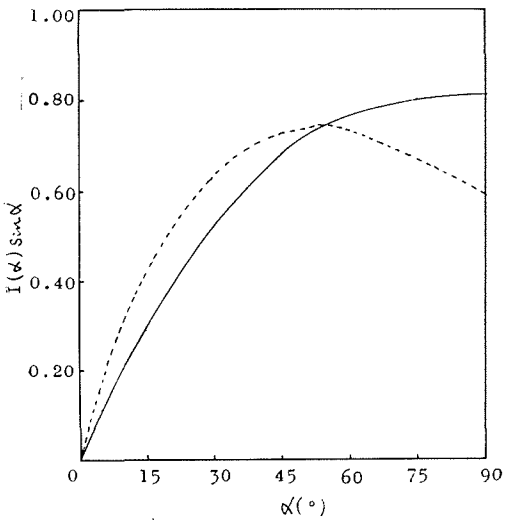

Fig. 18. A plot of $I(\alpha)\sin\alpha$ as a function α for cotton linter.
—: by 1 ton/cm² press
----: by 2 ton/cm² press
$I(\alpha)$: Cell. I (002)/Cu (111)

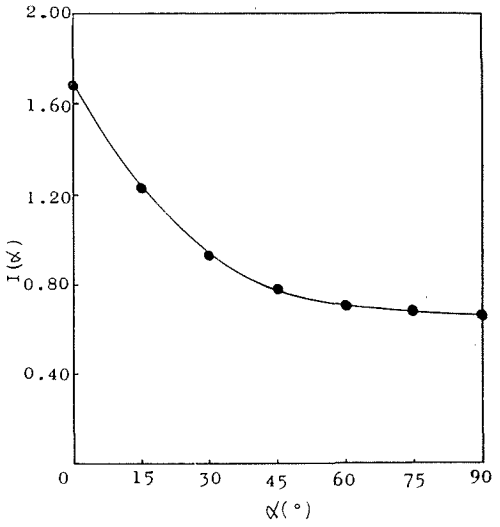

Fig. 19 a. A plot of $I(\alpha)$ and α of Ploycot.
$I(\alpha)$=Cell. (002)+(10$\bar{1}$)+(101)/Cu (111)

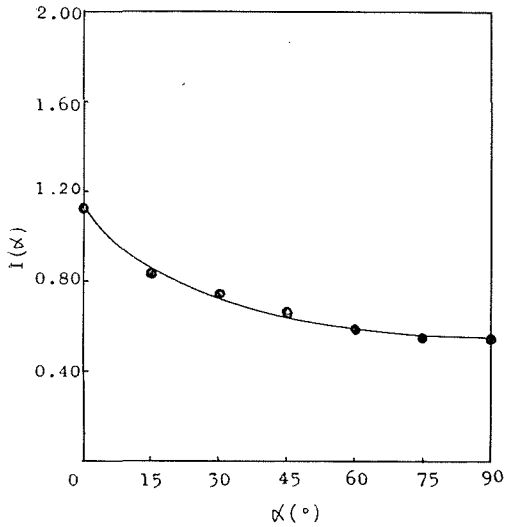

Fig. 19 b. A plot of $I(\alpha)$ and α of Viscose rayon.
$I(\alpha)$=Cell. (002)+(10$\bar{1}$)+(101)/Cu (111)

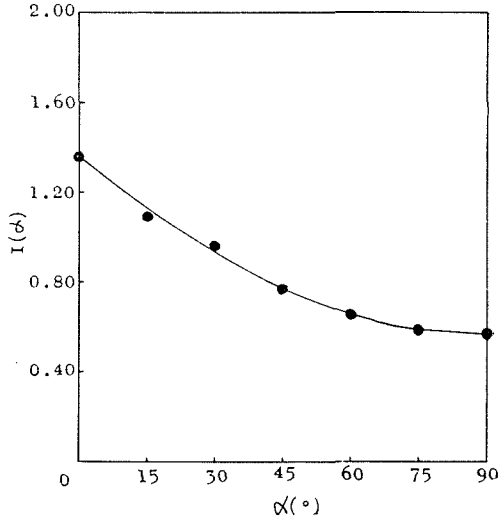

Fig. 19 c. A plot of $I(\alpha)$ and α of H. T. Rayon.
$I(\alpha)$: Cell. II (002)+(10$\bar{1}$)+(101)/Cu (111)

再生セルロース繊維についても，天然セルロースと同様にして結晶領域量を測定したが，セルロースIIのX線回折図は(002)と(10$\bar{1}$)干渉が融合しているので，セルロースIの場合のように(002)干渉のみに着目して干渉強度を求めるのは困難である。それ故，$I(\alpha)$の値は，セルロースIIについては，(002), (10$\bar{1}$), (101)干渉強度の和としてI[Cell. II (002)+(10$\bar{1}$)+(101)/Cu (111)]とした。Fig. 19 a～cにポリコット，ビスコースレーヨン，強力レーヨンのαに対する$I(\alpha)$の値をプロットした。再生セルロース繊維においても$\alpha=0°$～$90°$の$I(\alpha)$の値の変化は

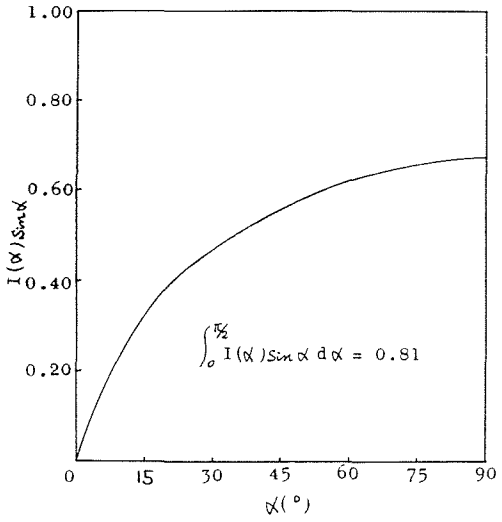

Fig. 20 a. A plot of $I(\alpha)\sin\alpha$ as a function α for Polycot.
$I(\alpha)$=Cell. II (002)+(101)+(101)/Cu (111)

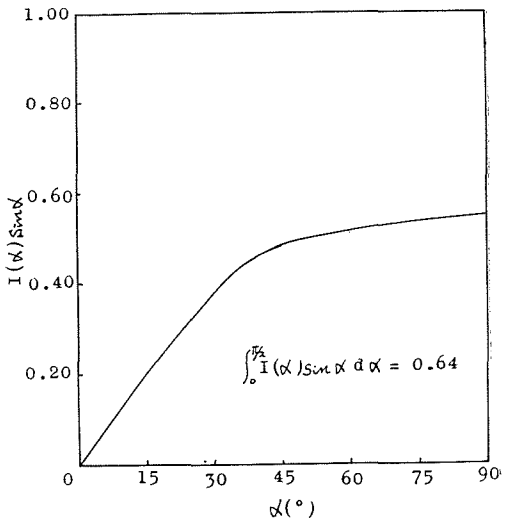

Fig. 20 b. A plot of $I(\alpha)\sin\alpha$ as a function α for Viscose rayon.
$I(\alpha)$=Cell. II (002)+(101)+(101)/Cu (111)

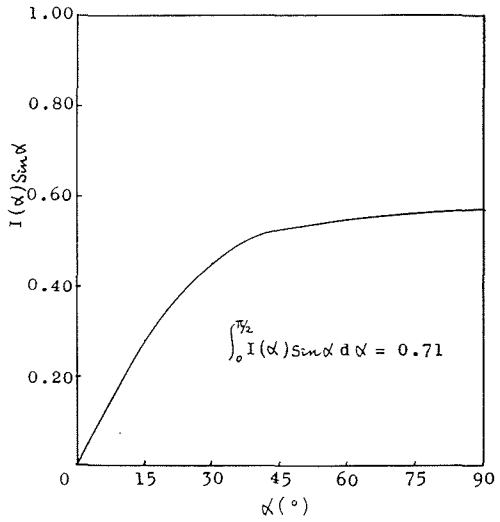

Fig. 20 c. A plot of $I(\alpha)\sin\alpha$ as a function α for H. T. Rayon.
$I(\alpha)$: Cell. II (002)+(10$\bar{1}$)+(101)/Cu (111)

試料によって異なる。これは天然セルロース試料と同様に試料繊維自体の配向度およびブロックにおける繊維試料の充填状態の差異によるものと考えられる。

Fig. 19 から $I(\alpha)\sin\alpha$ を求め，α に対してプロットすると Fig. 20 a～c になる。これらの図から $\int_0^{\pi/2} I(\alpha)\sin\alpha\, d\alpha$ を求めると，ポリコットでは 0.81，ビスコースレーヨンでは 0.64，強力レーヨンでは 0.71 となる。次いで N 値を算出して結晶領域量を求める操作をするわけであるが，この値を直ちに I[Cell. I (002)/Cu (111)] からの天然セルロースの値と比較することはできない。それ故，天然セルロースのラミーとパルプにおける X 線回折図から $I(\alpha)$ として，セルロース II の干渉強度計算に用いたように，I[Cell. I (002)+(10$\bar{1}$)+(101)/Cu (111)] を求め，その N 値を再生セルロースの N 値と比較した。Fig. 21, Fig. 22 にラミーとパルプの $I(\alpha)$ と α および $I(\alpha)\sin\alpha$ と α の関係を示した。これらの図から求めた $\int_0^{\pi/2} I(\alpha)\sin\alpha\, d\alpha$ および N の値を Table 3 に再生セルロース試料の値と共に掲げた。Table 2 のラミーの値 0.92 を基準として再生セルロースの相対結晶領域量を求めた (Table 3 の 第 3, 4 欄)。Table 3 のパルプの結晶領域量は Table 2 の値と比較して 1% の差がある。従って，結晶領域量値のポリコット 0.64,

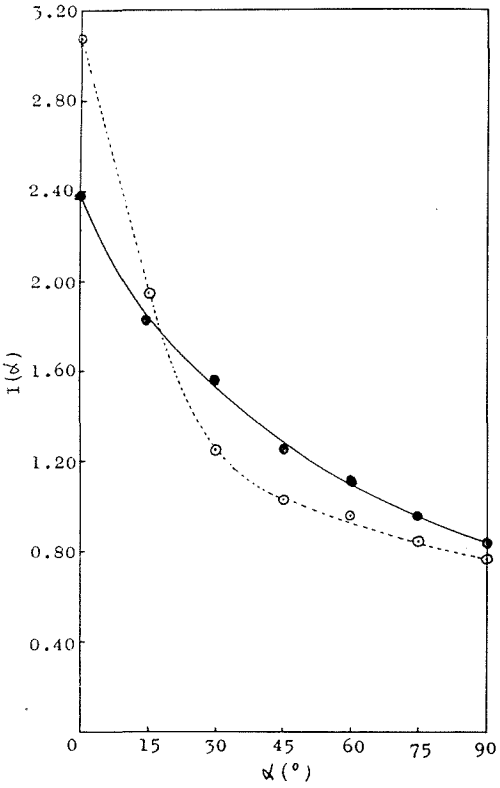

Fig. 21. A plot of $I(\alpha)$ and α of ramie and sulphite pulp.
$I(\alpha)$=Cell. I (002)+(101)+(101)/Cu (111)
—●—: ramie; ···⊙···: sulphite pulp

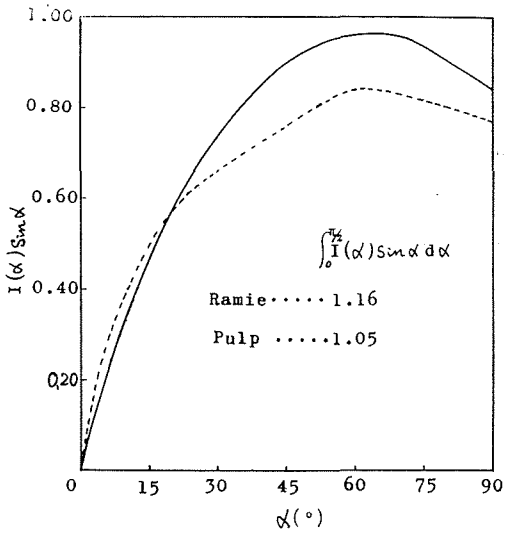

Fig. 22. A plot of $I(\alpha)\sin\alpha$ as a function α for ramie and sulphite pulp.
$I(\alpha)$=Cell. I (002)+(10$\bar{1}$)+(101)/Cu (111)
—: ramie; ····: pulp

Table 3. Comparison of Crystallinity in native and regenerated Cellulose fiber (arbitrary unit)

Material	Value of $\int_0^{\pi/2} I(\alpha)\sin\alpha\, d\alpha$	Value of N	Relative Crystallinity (Bleachen cotton linter = 1.00)
Polycot (polynosic fiber)	0.81*1)	10.18	0.64
Viscose Rayon	0.64*1)	8.04	0.51
H. T. Rayon	0.71*1)	9.92	0.56
Purified ramie	1.16*2)	14.58	0.92 *3)
Sulphite pulp	1.05*2)	13.15	0.83

*1) $I(\alpha)$: Cell. II (002)+(101)+(101)/Cu (111)
*2) $I(\alpha)$: Cell. I (002)+(101)+(101)/Cu (111)
*3) □: standard value of relative crystallinity

ビスコースレーヨン0.51，強力レーヨン0.56のもこの程度の誤差が含まれるであろう。

ここでの再生セルロースはポリコットの結晶領域量が最大で，次いで強力レーヨン，ビスコースレーヨンの順となるが，いずれも天然セルロースと比較して，結晶領域量は相当低い。

以上の結果，本研究におけるセルロース繊維の結晶領域量測定は，相対値を求める上で理論的に正しいし，実際的に可能な方法である。しかしながら，さらに絶対的結晶化度を求めることが要求される。それにはもしセルロース試料に非晶部分が存在するならば，その散乱がX線回折図にどのように現われ，結晶性干渉といかにして区別するかという大きな問題を解決しなければならない。

従来のX線法による結晶化度測定法の概念は，繊維状ポリマーが明確に区別できる結晶部分と非晶部分とから成っているという仮説に立っている。しかしながら，一般の繊維状ポリマーのX線回折図は，完全結晶部の回折図を与えるとは考え難い。Hosemannは高分子鎖の結晶的規則配列から順次乱れが増加していく全体系による回折効果を考え，パラクリスタルX線回折理論[5]を提唱した。この理論は，結晶格子の乱れを統計的に取扱うことにより，古典的なLaue-Braggの結晶X線理論を一般化し，理想的な結晶以外にパラクリスタル，非晶質，液体に至るあらゆる構造のX線回折現象を統一的に解析できるといわれている。しかしながら，この理論を応用するときも，結晶性回折強度と非晶性バックグラウンド強度との分離の問題はさけられない。それは分離のための一つの基準が与えられてはいるが，結晶性回折に含まれる格子の乱れを明確に分離する方法の解決はなされてはいない。

ここで，高分子物質には仮りに格子の乱れの全く認められない完全結晶部は存在しないとしても，パラクリスタルと非晶部分との境界を定めることができれば，X線図的に結晶様領域とそれ以外の領域との量的関係を表わすことはできよう。

最近の傾向として，特殊な条件で生成する純粋な単結晶の構造についての研究は極めて活発であるが，実在の繊維構造を解明するためには，単結晶の構造から得られた知見のみでは解決できないであろう。それには微小結晶の構造，非晶部分との境界領域などの究明が必要と考

えられる。

ここに報告したセルロース繊維の結晶領域量測定法は相対値を求めるもので，この方法によって得られた実験結果から直ちにセルロース繊維状ポリマーの微細構造の全容を解明できるとはいえない。しかし，繊維物質の結晶領域量を測定するこれまでの方法の理論的，方法的誤謬を是正した方法として，ここに報告する測定法は今後のセルロース繊維，さらに高分子物質の微細構造の究明に寄与するものと確信する。

参考文献

1) Hermans, P. H. and Weidinger, A.: J. Applied Phys., **19**, 491 (1948); Makromol. Chem., **6**, 25 (1951).
2) Ant-Wuorinen, O. and Visapää, A.: Papperi ja Puu, **43**, 105 (1961).
Jayme, G. and Knolle, H.: Das Papier, **18**, 249 (1964).
3) 渡辺貞良・井上貞行：日本化学会第14年会講演 (1961).
4) Norman, N., Gjönnes, J. and Viervoll, H.: Acta Chem. Scand., **12**, 489 (1958); Text. Res. J., **33**, 791 (1963).
5) Hosemann, H.: J. Applied Phys., **34**, 25 (1963); Polymer, **3**, 349 (1962).
6) Wakelin, J. H., Virgin, H. S. and Crystal, E.: J. Applied Phys., **30**, 1654 (1959).
7) 渡辺貞良・赤堀忠義：北大工学部研究報告，第35号，295 (1964).
8) 渡辺貞良・井上貞行：工化誌，**64**, 42 (1961).