HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	X線法によるセルロースの結晶領域量の測定
Author(s)	渡辺, 貞良; 赤堀, 忠義
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 259-278
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40721
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_259-278.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

X線法によるセルロースの結晶領域量の測定

渡 辺 貞 良
赤 堀 忠 義

Determination of Crystallinity in Cellulose by X-Ray Method

Sadayoshi WATANABE
Tadayoshi AKAHORI

Abstract

The crystallinity in fibrous polymer has been measured by many investigetors with using X-ray method. There is, however, a difficulty in the method; deorientation. When crystallinity is measured by using Geiger counter spectrometer, some plane orientation of sample to the dirrection of parrallel plane of the specimen holder is unavoidable. This orientation is due to the procedure to fill the powdered samples of fibers in the holder.

In the case of the native cellulosic fibers of different spiral angles and the regenerated cellulosic fibers of various orientation, therefore, the measurements are of the parameter of orientation rather than of crystallinity. Since it is almost impossible to prepare the three dimensionally unoriented specimen, the measurements of intensity of diffraction, that is independent from plane orientation, was employed for determining the reasonable crystallinity as follows.

200 mesh under powdered sample (shart cut cellulosic fiber) was mixed with a certain amount of copper of the same size. After placing the mixture in the holder, the different strength of the pressure perpendicular to the holder surface was applied on the sample. Serial measurements of the intensity of diffraction were made with the specimen of various density, various extent of orientation, and the intensity of (002) of native cellulhse was compared with that of (111) of cupper. The rates of the intensities were plotted against the densities, and the relation was found to be proportional. When the pressure is applied to the parallel direction of the holder, the ratio decreased linearly with increasing the density. The crossing point is interpreted as the condition where there is no effect of plane orientation.

The crystallinity of several fibers were compared in terms of percentage with the purified ramie. 74.8, 54.5, and 61.8～65.2 were obtained for purified flax, bleached cotton linter and pulp, respectively. More the above method was employed for determining the crystallinity of various kind of rayon. Fortisan, Polycot A, Polycot B, Abril, ordinary Viscose Rayon and H. T. Rayon were found to have the crystallinity of 45.9, 44.2, 44.6, 43.2, 42.6 and 42.2, respectively.

Department of Apllied Chemistry, Faculty of Technology, Hokkaido University.
N. 12, W. 8, Sapporo, Japan.

概　　要

X線的方法による繊維状高分子物質の結晶領域量の測定は，多くの研究者によって行なわれているが，測定の際の試料の無配向化には問題がある。特にガイガー自記式X線装置による広角回折での結晶領域量測定では，繊維を粉末状にして試料ホルダーにつめる際にホルダー面に平行な方向に試料繊維が面配向するのを避けられない。したがって配向度の異なる繊維では結晶領域量を求めるよりむしろ配向度の差を求めることになってしまう。それ故，三次元的に無配向なX線試料を調製しなければならないが，実際には不可能である。われわれは新しい方法によって，面配向の影響のないX線干渉強度を求めて，妥当な結晶領域量を測定した。

その結果，精製ラミーを100.0とすると，精製亜麻74.8，漂白綿リンター54.5，溶解用ブナパルプ65.2，溶解用北洋材パルプ61.8の相対結晶領域量を得た。同様にして，再生セルロースについて測定した結果はフォルチザン45.9，ポリコットA 44.2，ポリコットB 44.6，アブリル43.2，ビスコースレーヨン42.6，強力レーヨン42.2であった。

1. 緒　　論

セルロース繊維の結晶性については多くの研究があり，異種のセルロース間ではかなりの差異があることは認められているが，種々の測定法による結果は必ずしも一致しない。その多くの測定法は間接的に結晶性と関連するセルロースの物理的性質の測定である。X線法によるセルロースの結晶領域量測定は，直接的で最も有効な方法と考えられるが，その定量的方法がHermansら[1]によって提案されて以来，多くの方法が報告されているにもかかわらず，それらについては疑問が多い。従来の方法ではセルロース中に結晶部分と非晶部分とが存在するという基礎に立って，その両者の量比を決定しようとするものであるが，最近の電子顕微鏡的研究[2]などから考えて，X線図の無定形パターンを支配する因子は必ずしも非晶領域による散乱と断定することはできない。

われわれはセルロースおよびその他の繊維状高分子物質の微細構造に関する正確な知見を得るために有力な手段となる結晶領域量測定について種々のX線的方法[3]を検討した。セルロースの結晶領域量を求めるには，粉末状試料を用いるのが適当であるが，ガイガー自記式X線装置による反射法で測定する場合に試料ホルダーに充填した粉末状試料はホルダー面に平行な方向に繊維の面配向を生ずる。したがって試料ホルダーへの試料の充填の仕方によって同一試料からの干渉強度は変化する。このことについては後に詳しく述べるが，このために最近ではAnt-Wourinenら[3d]が報告しているような干渉強度が変化しなくなるまで粉末状試料を加圧して板状にし，そのX線図から結晶領域量を求める試みがなされているが，このような試料では面配向の強いシート状試料となってしまい，実際の結晶領域量より大きな値をもたらす結果となる。

われわれは粉末法によって，ガイガー自記式X線装置を用いて広角回折で得られるX線図から，疑問の多い無定形パターンを考慮しないで結晶パターンのピークの絶対量を測定し，さらに粉末状セルロース試料の面配向の影響が無視しえるような方法を考案して各種セルロースの結晶領域量を測定した。

2. 理論および実験

2·1 X線の反射量

結晶領域量測定のために，まずセルロースの結晶領域による干渉の絶対強度を測定した。それには試料に用いるセルロースを鋭利な鋏で短かく切断し，200 mesh 以下の部分を採った。この粉末状繊維試料に同じく 200 mesh 以下の標準物質粉末の一定量を加えて，G-C Amalgameter で5分間均一に混合し，その混合試料の一定量を試料ホルダーの枠内 ($2.0\times1.6\times0.15\ cm^3$) に充填し，反射法でX線干渉強度分布曲線を得た。次いでセルロースと標準物質のそれぞれの結晶干渉強度の絶対値を測定し，両者の主干渉強度比を求めて結晶領域量のパラメーターとした。この際，標準物質としては結晶の完全な物質で，且つ試料セルロースの干渉位置 (2θ) と重ならない干渉を示すものが好ましい。本実験では標準物質として純銅粉末を用いた。使用したX線装置は理学電機 KK 製 Geigerflex で，X線は 30 kV，10 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 4，Divergence および Scatter Slit はそれぞれ 1°，Receaving slit 0.2 mm，Scanning speed は 1/2°/min，Chart speed 600 mm/h で自記記録した。

干渉強度の絶対値は，天然セルロースでは Fig. 1 に示すように，得られた干渉強度分布曲

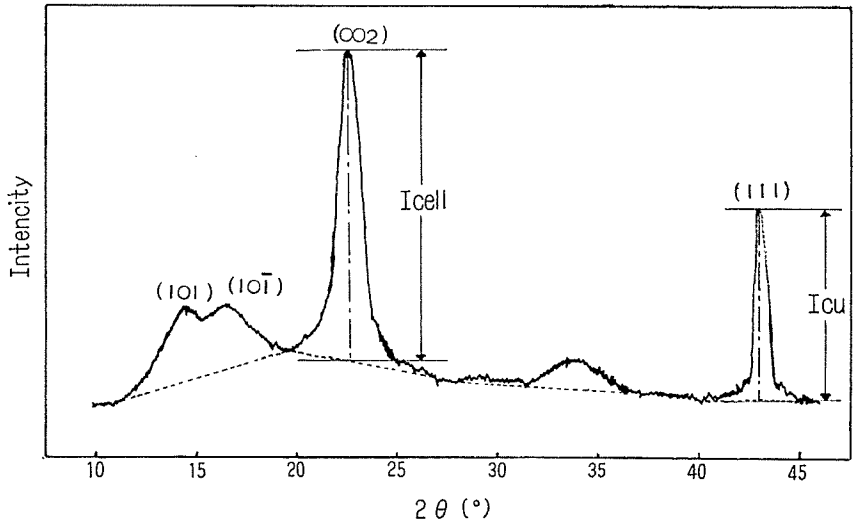

Fig. 1. X-ray diffractogram of powdered ramie containing 10%-cupper. *I*cell and *I*cu denote main interference intensity of cellulose I and cupper, respectively. The lower dotted line reprecents background.

線におけるセルロースⅠの (002) 干渉および銅の (111) 干渉に着目し，それぞれの干渉強度の絶対値 I_{cell} および I_{cu} を求めた。この際図中破線下のハロー部分を除くために，$2\theta=10°\sim30°$ 区域については同一繊維試料の子午線方向走査で得られる干渉図から，$2\theta=40°\sim50°$ 区域に関しては銅を含まないときの粉末状同一試料の干渉図を参考としてバックグラウンド線 (図中の破線) を描いた。

次に混合試料中のセルロースⅠの主干渉 (002) と銅の主干渉 (111) との比から絶対干渉強度を求める根拠について記述する。

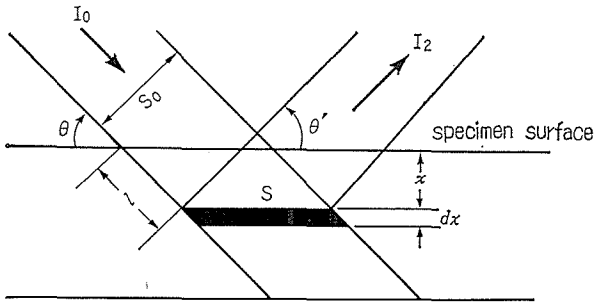

Fig. 2. Schematic diagram for X-ray reflection of mixed specimen.

Fig. 2 において，この混合試料に照射される入射 X 線量 I_0 は X 線入射角 θ に関わりなく常に一定である。ここで混合試料の線吸収係数を μ とし，セルロースの密度を ρ_{cell}，その結晶領域の分率を f とすれば，試料面から x の深さにある dx の厚さの薄層に当る X 線エネルギーは薄層の S 面までの入射距離 l を通る間に吸収されて $I_0e^{-\mu l}$ となる。それ故，この薄層が反射する X 線量 dI_1 は

$$dI_1 \backsim I_0e^{-\mu l}\cdot f\rho_{cell}\,Sdx \qquad (1)$$

となる。(但し，S は X 線に照射されるこの薄層の表面積とする。) この反射 X 線は θ' の角度で反射するが，ディフラクトメーターにとりつけられた試料では $\theta=\theta'$ である。ガイガー計数管に到達する反射 X 線量 dI_2 は S 面より再び l の行程を通って試料外へ出てくるから，この際再度試料に吸収されて

$$dI_2 \backsim I_1e^{-\mu l}$$
$$\therefore\quad dI_2 \backsim I_0e^{-2\mu l}\cdot f\rho_{cell}\,Sdx \qquad (2)$$

となる。したがってこの試料中のセルロースの全反射強度 I_{cell} は実際上の試料の有効厚さについて積分することにより求められる。

ここで，その試料の有効厚さを決めるために試料における X 線の浸透深さを知らなければならない。X 線の浸透深さとは反射 X 線の有効浸透深さを意味する。

一般に試料に入射する X 線ビームの強度は試料表面からの深さに対して指数関数的に減

少する。次式は試料表面から深さ x のところにある無限に薄い層によって反射される X 線の積分強度 I_D を与える。

$$dI_D = \frac{I_0}{\sin\theta} e^{-2\mu x/\sin\theta} dx \qquad (3)$$

(3) 式によって表わされるこの薄層による反射強度が無限の厚さの試料によって反射された全反射強度との比として示されるならば，この比 G_x は

$$G_x = \frac{\int_{x=0}^{x=x} dI_D}{\int_{x=0}^{x=\infty} dI_D} = (1-e^{-2\mu x/\sin\theta}) \qquad (4)$$

この薄層表面までによる反射強度が試料全体による反射強度の 99% で充分であると決めれば，その薄層表面以下の部分による反射強度は無視できるから，x は試料の X 線浸透の有効深さとなる。ただし，(4) 式は x が θ によって異なることを示す。(4) 式を変形して

$$\frac{2\mu x}{\sin\theta} = \ln\left(\frac{1}{1-G_x}\right) = K_x \qquad (5)$$

とすれば，試料の X 線浸透深さ x は

$$x = \frac{K_x \sin\theta}{2\mu} \qquad (6)$$

となる。したがって (6) 式より x に対する K_x の値，さらに (5) 式より G_x が求められる。

本実験に用いた試料は純銅粉末を 10% (重量) 混入した粉末状セルロース試料であり，その混合試料の線吸収係数 μ の実測平均値は $\mu=8.5\ \mathrm{cm}^{-1}$ であった。この試料におけるセルロース I の (002)，銅の (111) の干渉についての x に対する G_x の値を求めた結果は Fig. 3 に示した。この結果から，セルロース I の (002) および銅の (111) の干渉に関与する X 線の浸透深さはそれぞれ 0.50×10^{-1} cm, 1.00×10^{-1} cm となった。本実験に用いた試料の厚さは 1.5×10^{-1} cm であるから，必要とする干渉に対しては充分な厚さといえる。したがって (2) 式からセルロースの全反射量 I_{cell} を求めるには試料を無限大の厚さとして積分すればよい。

(2) 式から

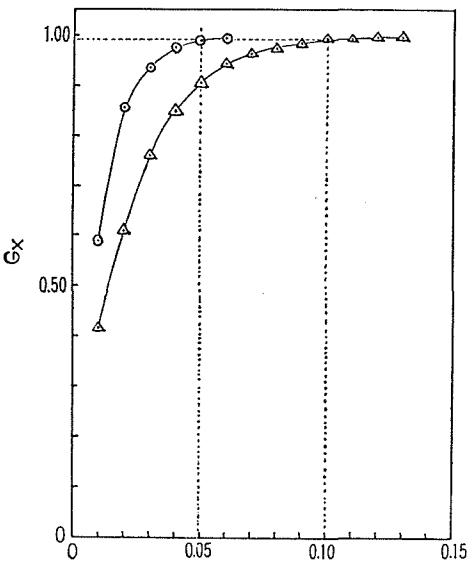

Fig. 3. A plot of Gx-value vs. depth X from specimensurface. $\mu=8.5$ cm, -⊙-: cell.I' s (002); -△-: Cu's (111).

$$I_{cell} = k_1 \int_{x=0}^{x=\infty} f \cdot \rho_{cell} \cdot Sdx \cdot I_0 e^{-2\mu l}$$

$$= k_1 \int_{x=0}^{x=\infty} f \cdot \rho_{cell} \cdot \frac{S_0}{2\mu} \cdot I_0 e^{-2\mu \frac{x}{\sin\theta}} d\frac{\mu}{\sin\theta} x$$

$$= k_1 \frac{S_0}{2\mu} \cdot f\rho_{cell} \cdot I_0 \qquad (7)$$

S_0 は入射X線ビームの横断面積であり，$S_0 = S\sin\theta$ = 一定，また I_0 も一定であるから (7) 式は

$$I_{cell} = k_1' \frac{f \cdot \rho_{cell}}{\mu} \qquad (8)$$

となる。標準物質としての銅についても同様にして，その反射量 I_{cu} は

$$I_{cu} = k_2' \frac{\rho_{cu}}{\mu} \qquad (9)$$

となる。(8), (9) 式より

$$\frac{I_{cell}}{I_{cu}} = \frac{k_1'}{k_2'} \cdot \frac{f \cdot \rho_{cell}}{\rho_{cu}} = K \frac{f \cdot \rho_{cell}}{\rho_{cu}} \qquad (10)$$

を得る。もちろんセルロースと銅との主干渉の回折角 (θ) は異なり，また両者の混合比が変われば ρ, μ も異なる。

今，セルロースと銅との混合比を一定にすれば（本研究では銅を常に 10% 採っている。），ρ_{cell}/ρ_{cu} は一定であるから，主干渉強度比 I_{cell}/I_{cu} を i とすると，i は f に比例する。したがって結晶領域量を異にする2つのセルロース試料について

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{f_2}{f_1} \qquad (11)$$

の関係が成立する。したがって各々のセルロースの主干渉強度を比較することにより，それらのセルロースの相対結晶領域量が求められることは (10), (11) 式から明らかである。

しかしながら実際の干渉強度測定の場合，セルロースの θ が小さいので試料ホルダーの内壁によって反射ビームが阻止される懸念があり，次にこの点について検討を行なう。

今，試料ホルダーに充填した混合試料の X 線反射を Fig. 4 について考えると，試料面に θ

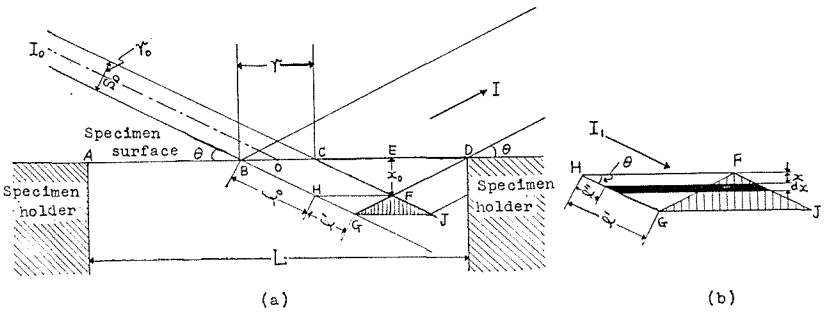

Fig. 4. Shematicdiagram for X-ray reflection loss by inner-wall of specimen horder.

の角度で入射するビーム I_0 が試料に反射されてガイガー管に感知される反射強度は $BCFG$ 部分からの反射によるものであり，三角形 FGJ 部分からの反射ビームは試料ホルダーの内壁によって阻止される。この反射量の損失は入射ビームの入射角 θ によって異なるから，ここではセルロースIの主干渉 (002) の 2θ と銅の主干渉 (111) の 2θ について比較しなければならない。それにはFig. 4における平行四辺形 $BCFH$ 部分からの反射量 (i) と $HFJG$ 部分からの反射量 (ii) とをわけて考える。

(i) 平行四辺形 $BCFH$ 部分からの反射量，入射ビーム幅 r_0 によって照射される試料幅 r は

$$r = r_0 \frac{1}{\sin\theta} \tag{12}$$

また試料ホルダー中の試料幅を L とすると，

$$AB = CD = \frac{1}{2}(L-r)$$

$$CE = ED = \frac{1}{4}(L-r) \tag{13}$$

であるから，(12), (13) 式より

$$x = \frac{1}{4}\left(L - \frac{r_0}{\sin\theta}\right)\tan\theta \tag{14}$$

また

$$l = l_0 \sin\theta \tag{15}$$

となる。試料面からある深さにある dx の厚さの薄層から反射するX線量 I' は

$$I' \propto S_0\rho \frac{dx}{\sin\theta} \cdot e^{-2\mu l} \tag{16}$$

(但し S_0 は入射ビーム横断面積，ρ は試料中のセルロース或いは銅の密度) で表わされるから，x_0 までの全体の反射量 I'' は

$$I'' \propto \int_0^{l_0} S_0\rho \cdot e^{-2\mu l}\, dl$$

$$\therefore \quad I'' \propto \frac{S_0\rho}{2\mu}(1-e^{-2\mu l_0}) \tag{17}$$

となり，(17) 式に (15) 式の関係を入れると

$$I'' \propto \frac{S_0\rho}{2\mu}\left(1-e^{-\frac{2\mu x_0}{\sin\theta}}\right) \tag{18}$$

となる。銅については (18) 式をそのまま適用できるが，セルロースについてはその結晶領域の分率 f を考慮して

$$I'' \propto \frac{f\cdot S_0\rho}{2\mu}\left(1-e^{-\frac{2\mu x_0}{\sin\theta}}\right) \tag{18}'$$

(ii) 平行四辺形 $HFJG$ 部分からの反射量は三角形 FGJ 部分からの反射が阻止されるから，三角形 HFG 部分からの反射のみが有効となる。Fig. 4 (b) において，HF 面より x の深さにある厚さ dx の薄層からの反射量は $dx=\sin\theta\, dl$ より

$$2I_1 S_0\rho\cdot e^{-2\mu l}(l'-l'')\cos\theta\sin\theta\, dl \tag{19}$$

に比例するか，ら三角形 HFG 部分全体からの反射量は

$$\begin{aligned}&\int_0^{l'}\sin 2\theta\, I_1 S_0\rho\cdot e^{-2\mu l}(l'-l'')\, dl\\&= I_1 S_0\rho\sin 2\theta\int_0^{l_1} l' e^{-2\mu l}\, dl - I_1 S_0\rho\sin 2\theta\int_0^{l'} l'' e^{-2\mu l}\, dl\end{aligned} \tag{20}$$

に比例する。(20) 式の第 1 項は平行四辺形 $HFJG$ 部分からの反射量を表わし，

$$I_1 S_0\rho\sin 2\theta\int_0^{l_1} l' e^{-2\mu l}\, dl = I_1 S_0\rho\sin 2\theta\frac{l'}{2\mu}(1-e^{-2\mu l'}) \tag{21}$$

第 2 項は三角形 FGJ 部分からの反射量を表わす。

$$I_1 S_0\rho\sin 2\theta\int_0^{l'} e^{-2\mu l}\, l''\, dl = I_1 S_0\rho\sin 2\theta\frac{l'}{2\mu}\left(\frac{1}{2\mu l'}-e^{-2\mu l'}-\frac{1}{2\mu l'}e^{-2\mu l'}\right) \tag{22}$$

(セルロースについては (18)′ 式同様に f を (21), (22) 式に入れなければならない。)

すなわち試料ホルダーの内壁による試料からの反射ビームの損失は (22) 式より与えられ，ガイガー管に到達する X 線反射量は (18) 式と (21) 式で表わされる反射量から (22) 式による反射量を差引いたものに比例する。これらの式によって実際の混合試料の X 線反射量を検討するためには，試料ホルダーに充填した試料幅 L，入射 X 線ビーム幅 r_0，試料の線吸収係数 μ を知らなければならない。本実験では $\mu=8.5\ \mathrm{cm}^{-1}$，$L=2.0$ cm を実測し，さらに反射ゴニオメーターの試料位置に X 線写真フイルムを置いて露光させたフイルムのフォトメーター・トレースから $r=3.15$ cm を得た。Fig. 5 はそのフォトメーター・トレースである。

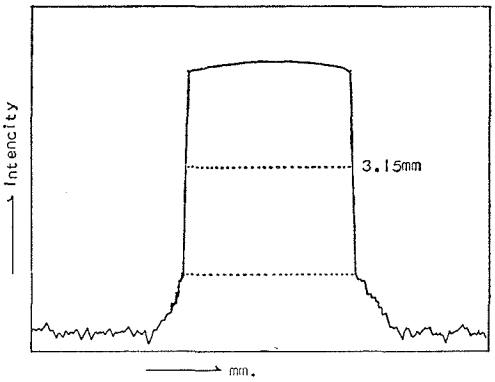

Fig. 5. Photometer tracing of X-ray incident beam width (Divergence slit: 1°).

これら μ, L, r_0 の実測値を用いて (18), (21), (22) 式について計算した結果，10% の銅を混入した粉末状セルロース試料における X 線反射量の試料ホルダー内壁による損失は，セルロース I の主干渉 (002) については 1.24%，銅の主干渉 (111) については 0.52% となった。このような微少の損失は無視できるから，(10) 式は実際上有効であるといえる。またセルロース試料への銅の混入比によって混合試料の線吸収係数 μ の値が変化するので 5% の銅を混入した

場合のX線反射量の試料ホルダー内壁による損失を計算したところ，その値はセルロースIの(002) 干渉については1.98%，銅の (111) 干渉については0.63% を得た。しかし実験的にその影響を求めたところ，Fig. 6 に示すように，セルロースと銅との重量混合比に対する主干渉強度比の関係はほぼ直線となった。ここに用いた繊維試料は漂白綿リンターおよび精製ラミーであり，混合試料重量は漂白綿リンターでは0.165 g，精製ラミーでは0.330 g の一定量を使用した。この結果から銅の混合比は5% でも主干渉強度比を求めるのに支障がないといえるが，銅の (111) とセルロースの (002) との干渉強度差が小さい混合比を選ぶことが好ましい。

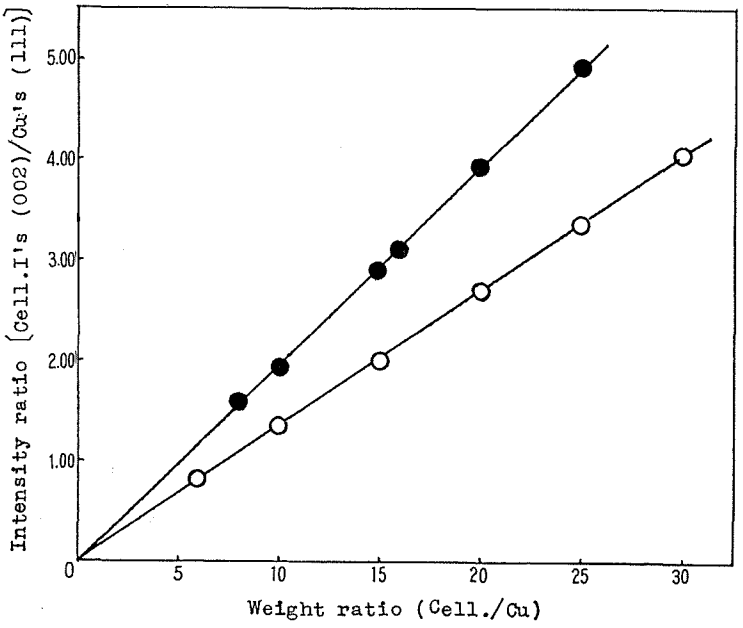

Fig. 6. A plot of main intensity ratio vs. weight ratio of cellulose to cupper.
-○-: bleached cotton linter, -●-: purified ramie.

この方法がセルロースの結晶領域量測定に有効なことは，さらに次の実験によって確認した。それには殆んど無定形のX線干渉を与える粉末状 (200 mesh 以下) にした二酢酸セルロースを種々の混合比で綿リンターに加え，この全体量に対しさらに銅の一定量 (10% Cu) を加えて粉末状混合試料を作成し，同様のトレースを行なった。その結果 Fig. 7 に示したような直線的関係となり，銅がその混合試料重量に対して一定量存在するとき，より多くの結晶領域量をもつ漂白綿リンターとX線的に無定形とみなされる二酢酸セルロースとの種々の混合比は結晶領域量の変化と考えられるから，これらの結晶領域による干渉と標準物質としての銅の干渉との強度比は，その混合試料中の両者の密度比に比例することを示す。この際の混合試料重量は0.200 g を使用した。

以上の結果から，上記の方法によって結晶領域量比を求めるのは正しいことが判った。

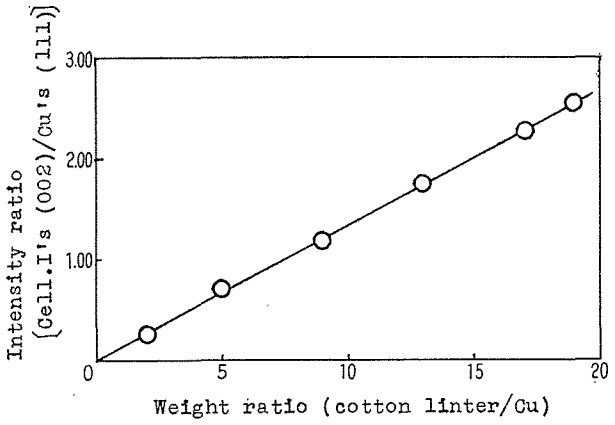

Fig. 7. A plot of main intensity ratio vs. weight ratio in the mixed specimen of breached cotton linter, cellulose di-acetate, and cupper. (Powdered sample).

2·2 結晶領域量の評価

2·1で述べた粉末状セルロース試料の結晶によるX線反射の絶対強度測定は，異種試料間の結晶領域量を評価する場合には繊維配向の影響を考慮しなくてはならない。粉末状のセルロース試料を反射法によってそのX線干渉強度測定に供する際には，一般に試料ホルダーに充填して用いるが，この場合に試料繊維は試料ホルダーに平行な面に二次元的配向すなわち面配向をもつ。これはセルロース繊維を短かく切断しても常に繊維はその幅方向に比して長いので容易に無配向の粉末試料とはならないためである。それ故，粉末状繊維試料を圧縮すれば繊維群の面配向をますます強化したシート状試料となり，このような試料を用いて反射法でX線干渉強度を測定すること[3d]は殆んど無意味である。その理由は次に説明する反射条件からみて根本的な疑義をもつためである。

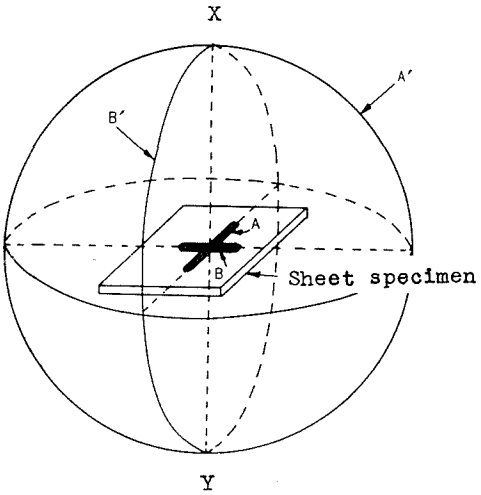

Fig. 8. Locus of perpendicular to (002) plane of simple fiber A or B in the sheet.

いまFig. 8に示すように，1つの位置球の中心にシート状の単純繊維群を考える。この場合，ある繊維Aの(002)面の垂線の位置球上におけるトレースは大円A'となり，また他の繊維Bのそれは大円B'となる。したがってシート上のすべての方向の繊維について考えると，これらの垂線跡の分布はFig. 9に示すように両極X, Yにおいて最大となり，赤道では最小となるであろう。このようなシート状繊維群にX線を投射してこの干渉強度を求めるとすれば，当然X線投射方向によってその干渉強度は異

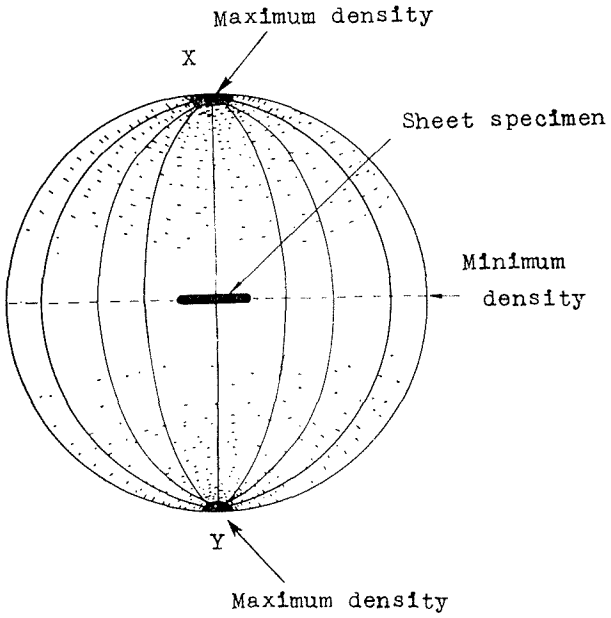

Fig. 9. Distribution of locus of perpendicular to (002) plane of fibers random-orientated on a plane.

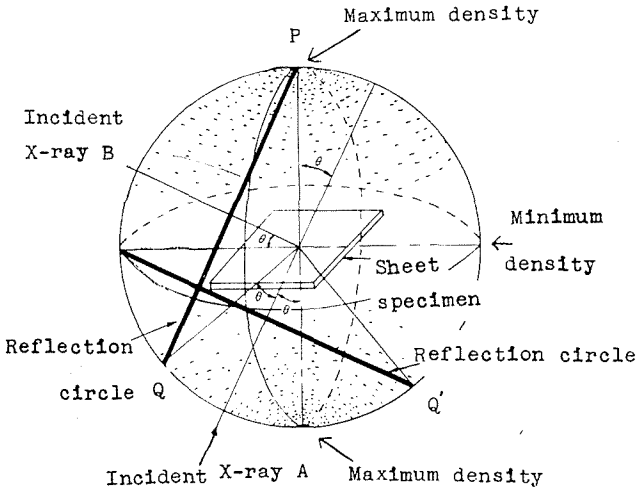

Fig. 10. Relation of diffracted intensity to direction of incident X-ray beam.

なるであろう。Fig. 10 において，シート面に対し θ の方向 (Fig. 10 の A 方向) 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且つ 2θ の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 $\pi/2$ だけ移動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，試料ホルダーに充填する場合には，通常ホルダー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れない。すなわちこの状態の試料では，Fig. 10 の A 方向から X 線を投射し，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をホルダーへ充填するときの圧力を増加するほど Fig. 10 の P 点における干渉点密度は大となり，したがって干渉強度は増大することになろう。

さらに天然セルロースは一般に螺旋構造をもち，そのミセル配向は繊維によって相当異なる。また再生セルロースにおいてもその製造条件によって配向度は大幅に変化している。そのため上記の粉末状繊維試料の面配向にはこれら繊維自体の配向の影響が加わり，配向度の高い繊維試料の場合ほど，面配向による干渉強度への影響は大となる。したがって粉末状繊維試料を用いて反射法によって結晶領域量を求める場合には，むしろその試料の配向度の大小を求めることになる。それ故粉末法による結晶領域量測定では，粉末状試料の面配向を除くことが絶対に必要である。このため繊維をミクロトームで繊維幅と同じディメンジョンに切断して用いる方法[4] も報告されているのが実用的とはいえない。

われわれは面配向の影響を除くため試料作成についていろいろ苦心したが，未だ決定的な方法を見出し得ない。しかし次のような方法を採用して，やや満足すべき結果を得ることができた。

試料は 2·1 で述べたように 200 mesh 以下の粉末状セルロースに一定量 (10%) の純銅粉末 (200 mesh 以下) を加えた均一な混合試料を用いた。この一定量を試料ホルダーの枠内にとり，これをガラス板上にのせて上方から圧縮し，ホルダー面に平行に成型した。Fig. 11 の a にその模式図を示したが，図中の P は試料を圧縮する方向である。このようにして試料ホルダーに充填する混合試料の量をいろいろ変えて圧縮度すなわち面配向の度合を異にする試料を調整し，天然セルロースではセルロース I の主干渉 (002) と銅の主干渉 (111) との強度比を求めると，Fig. 12 に示す直線 A のようになり，試料の充填量増加と共に (002) の相対強度は増大する。逆に Fig. 11 の b に示すような試料ホルダーの面に平行な方向から圧縮した試料では Fig. 12 の直線 B のようになり，試料の充填量増加と共に (002) の相対強度は減少する。これは Fig. 10 から明らかなように，前者 (Fig. 12 の直線 A) の試料では P 点における干渉強度をとらえたものであり，後者 (Fig. 12 の直線 B) は P' 点でとらえた干渉強度に基づくものである。完全に無配向状態の粉末試料ではその干渉点密度は位置球上に均一な分布をすることになるから，a, b 両者の試料が同一の干渉強度を示すような試料充填量を決定すればよいわけである。しかし実際にはそれは不可能なので

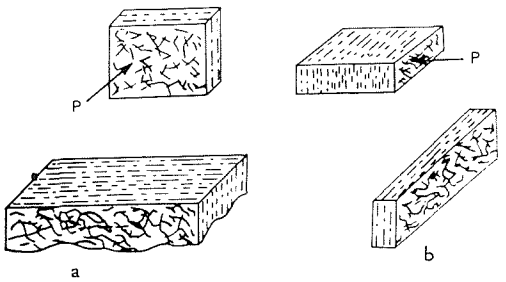

Fig. 11. Pressure and orientation (in specimen).

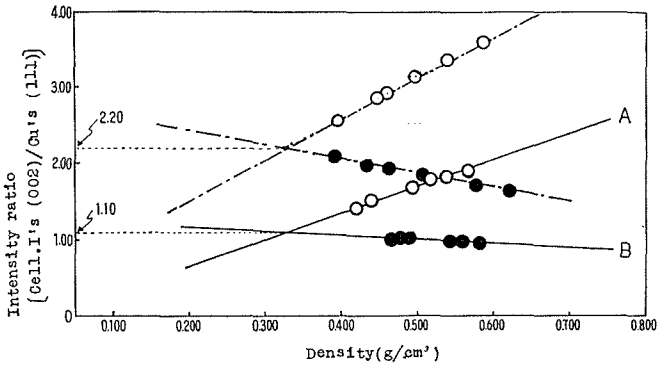

Fig. 12. A plot of main intensity ratio vs. density of specimen under different procedures. Solid lines and broken lines represent the results of the flax specimen containing 10%-and 5%-cupper, respectively.

これら二直線の交点をもって無配向試料の干渉強度とした。ちなみに，セルロースⅠの主干渉(002)と銅の主干渉(111)との比から絶対干渉強度を求める上記のような方法を採用するとき，完全な無配向試料では試料のホルダーへの充填量すなわちホルダー中の試料密度に関係なく，またその圧縮方向に関わりなくすべての主干渉強度比値は Fig. 12 の点線で示すようなある一定値となるであろう。

このような二直線から帰納される交点を無配向状態試料の干渉強度とする信頼性を検討するために，標準物質としての純銅粉末を5% 混入したセルロース試料について同様の実験を行なった。精製亜麻についての結果を Fig. 12 の鎖線で示したが，主干渉強度比値はそれぞれ 2.20, 1.10 の値を得，2倍量の銅を混入した試料ではその主干渉強度比値が 1/2 となった。この結果から (10) 式を基にした結晶領域量の評価法は充分妥当なものであるといえる。

3. 実験結果および考察

3·1 天然セルロース

実験試料は精製ラミー，精製亜麻，漂白綿リンター，溶解用ブナパルプ（二次膜）及び溶解用北洋材パルプの5種の天然セルロースを用いた。X線試験に供したこれらの混合試料はいずれも純銅粉末を10% 混入したものである。Fig. 12 に示した精製亜麻の他に，Fig. 13·a～d に同方法による実験結果を掲げた。これらの図中の二直線を決めるにはそれぞれ4点をプロットすればよいわけであるが，精度をあげるためにプロットの多い方が有効であった。各交点の混合試料に対する密度は一定値を示さないが，これは個々試料の比重の相違によるものと考えられる。Table 1 には，交点より帰納されたそれぞれの主干渉強度比値 (I_h) 及び精製ラミーを100.0 としたときの結晶領域量相対値を掲げた。更にセルロースⅠの主干渉(002)と銅の主干渉(111)との積分干渉強度比値 (I_s) 及びそれらの値からの結晶領域量相対値を併記した。Table 1 から明らかなように5種の実験試料の結晶領域量測定値は精製ラミーが最も高く，次いで精製

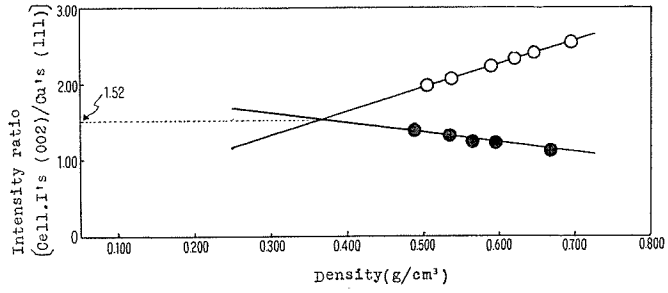

Fig. 13-a. A plot of main intensity ratio vs. density of specimen under different procedures in the powdered ramie specimen containing 10%-cuppers.

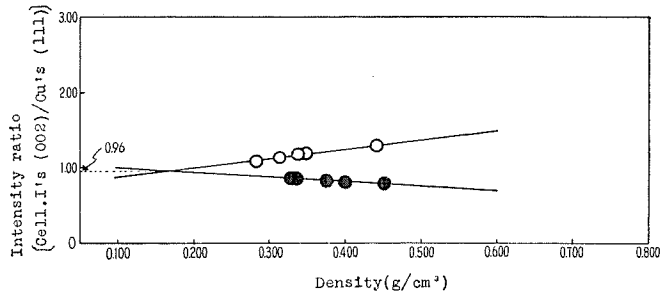

Fig. 13-b. A plot of main intencity ratio vs. density of specimen under different procedures in the powdered cotton linter specimen containing 10%-cupper.

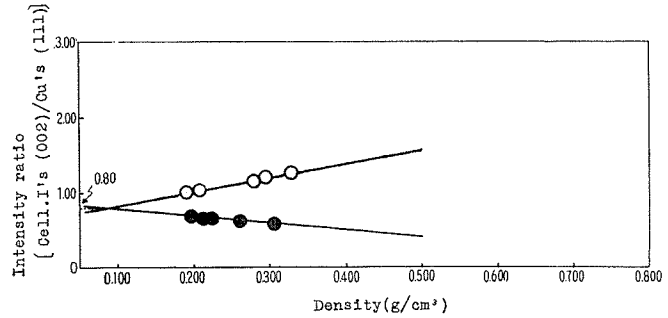

Fig. 13-c. A plot of main intencity ratio vs. density of specimen under different procedures in the powdered sulphite beech pulp containing 10%-cupper.

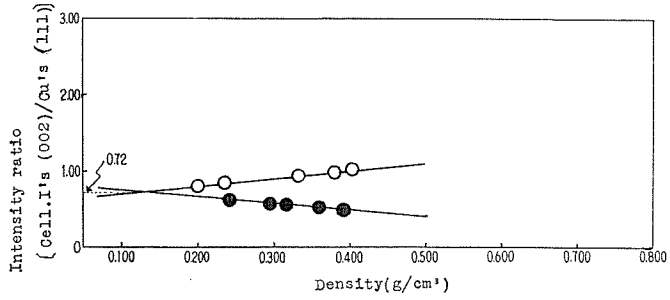

Fig. 13-d. A plot of main intencity ratio vs. density of specimen of the different procedures in the powdered sulphite Yezo spruce pulp containing 10%-cupper.

Table 1. Crystallinity of native celluloses (arbitrary unit).

Material	Main intensity ratio *Ih* $\frac{\text{cell. I's (002)}}{Cu\text{'s (111)}}$	Integrated intensity ratio *Is* $\frac{\text{cell. I's (002)}}{Cu\text{'s (111)}}$	Relative Crystallinity	
			Ih	*Is*
Purified ramie	1.52	4.40	100.0	100.0
Purified flax	1.10	3.29	72.4	74.8
Bleached cotton linter	0.96	2.40	63.1	54.5
Sulphite pulp (beech)	0.80	2.87	52.6	65.2
Sulphite pulp (Yezo spruce)	0.72	2.72	47.4	61.8

亜麻が高く，漂白綿リンターは主干渉強度比 *Ih*（干渉高さの比較）ではパルプより高いが，積分干渉強度比では最低値を示す。これは綿リンターの干渉幅が相対的に小さいためと考えられる。また他の報告[3d,5]にみられるような高い綿リンターの結晶化度は，大きな螺旋角を持った綿の性質に加えられた面配向の影響を示すものと考えられる。また干渉幅が小さいことすなわちミセルサイズが大きいこと，更にそのX線図のハロー部分が相対的に小さいことから，結晶—非晶の量比として表示する結晶化度に比較して，本実験による結晶領域量値が小さいことは当然といえる。そしてX線図のハロー部分が試料の非晶領域からのものではなく，ミセルの表面反射から来るものとするならば，従来の方法による測定値は疑問である。

天然セルロースでは結晶内部歪を考慮する必要はないが[6]，各試料における干渉幅が一定でないので，主干渉強度比（*Ih*）から求めるより積分干渉強度比（I_s）から比較した結晶領域量の値がより妥当である。

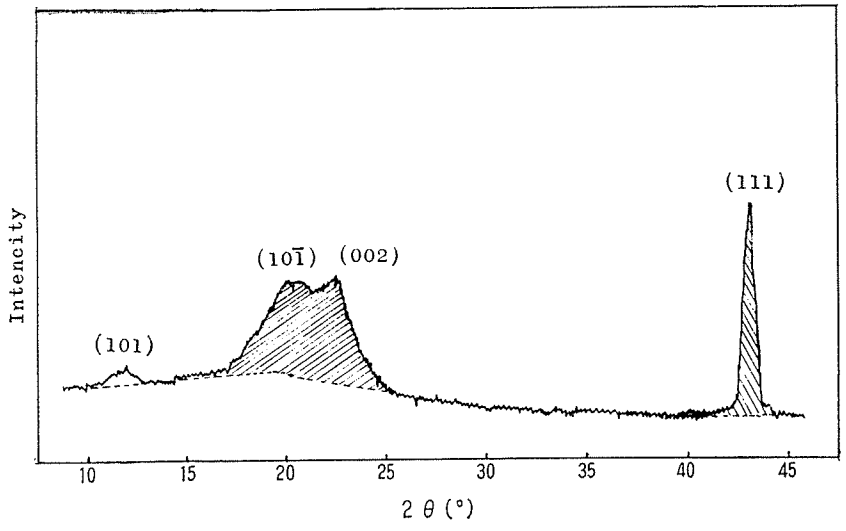

Fig. 14. X-ray diffractogram of powdered Fortisan containing 10%-cupper. Hatched aria (10$\bar{1}$) + (002) and (111) denote integrated interference intencity of cellulose II and cupper, respectively.

3·2 再生セルロース

再生セルロースの実験試料としては，従来のビスコースレーヨン，強力レーヨンの他に，ケン化繊維のフォルチザン，ポリノジック繊維としてのアブリル及び国産のポリコットA，ポリコットBの6種を用いた。これらの単糸繊度（デニール）はTabe 2に掲げた。

再生セルロースIIは (002) と (10$\bar{1}$) 干渉とが融合している。この両干渉の分離は困難なものが多く，更に結晶内部歪の存在のために line broadening が相当大きい[6),7)]ので，干渉強度として (002) と (10$\bar{1}$) とを分離せず，両者の積分強度をとって銅の主干渉 (111) の積分強度に対し比較した。なおセルロースに対する純銅粉末の混合比は，天然セルロースの場合と同様にいずれも10%とした。

Fig. 15, 16-a～e及びTable 3にその実験結果を示した。これらの結晶領域量の値はラミー

Table 2. Fineness of Rayon monofilament using in this experiments.

Material	Fineness of Rayon monofilament (denier)
Fortisan	0.78
Polycot "A"	1.51
Polycot "B"	1.13
Abril	1.38
Viscose Rayon	4.80
H. T. Rayon	2.14

Table 3. Crystallinity of rayons (arbitrary unit).

Material	Intensity ratio $\frac{Is\ \text{cell.II's(002)+(10}\bar{1}\text{)}}{Cu\text{'s (111)}}$	Relative Crystallinity
Fortisan	4.12	45.9
Polycot "A"	3.96	44.2
Polycot "B"	4.00	44.6
Abril	3.88	43.2
Viscose Rayon	3.82	42.6
H. T. Rayon	3.78	42.2

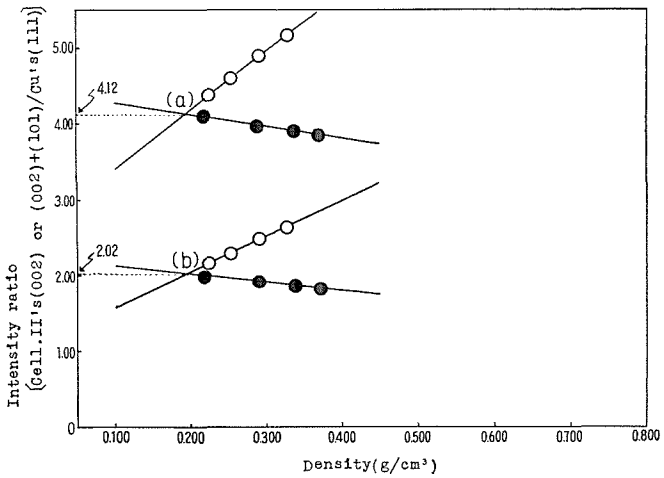

Fig. 15. A plot of integrated intensity ratio vs. density of specimen under different procedures in the powdered Fortisan specimen containing 10%-cupper.
(a) cell. II's (002) + (10$\bar{1}$)/Cu's (111).
(b) cell. II's (002)/Cu's (111).

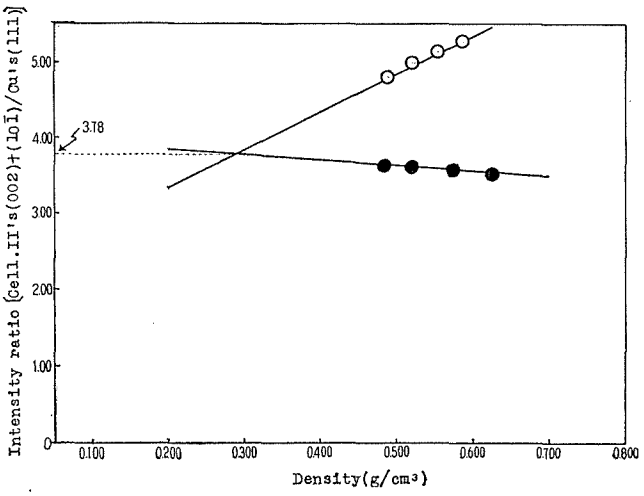

Fig. 16-a. A plot of integrated intensity ratio vs. density of specimen under different procedures in the powdered H. T. Rayon specimen containing 10%-cupper.

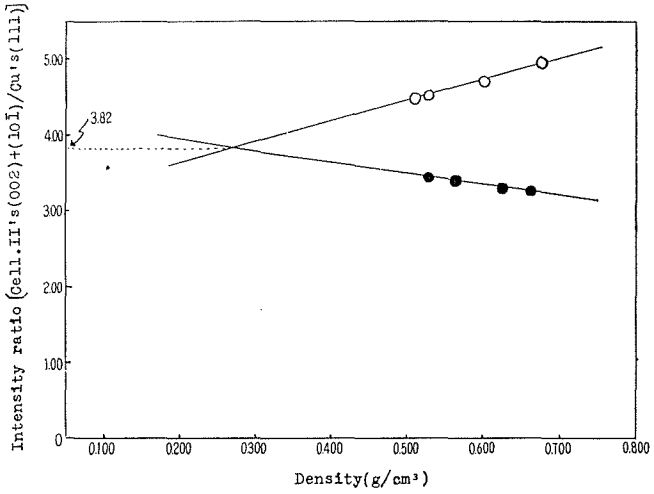

Fig. 16-b. A plot of integrated intensity ratio vs. density of specimen under different procedures in the powdered viscose rayon specimen containing 10%-cupper.

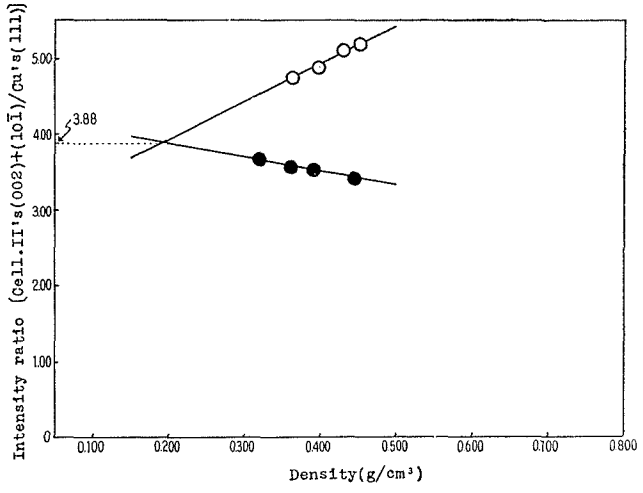

Fig. 16-c. A plot of integrated intensity ratio vs. density of specimen under different procedures in the powdered Abril specimen containing 10%-cupper.

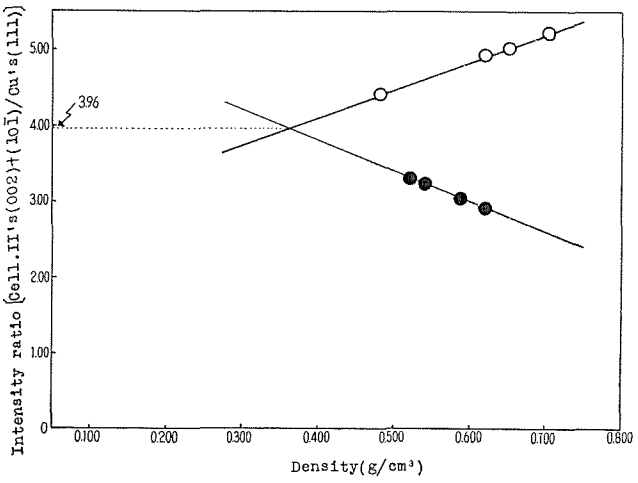

Fig. 16-d. A plot of integrated intensity ratio vs. density of specimen under different procedures in the powdered Polycot "A" specimen containing 10%-cupper.

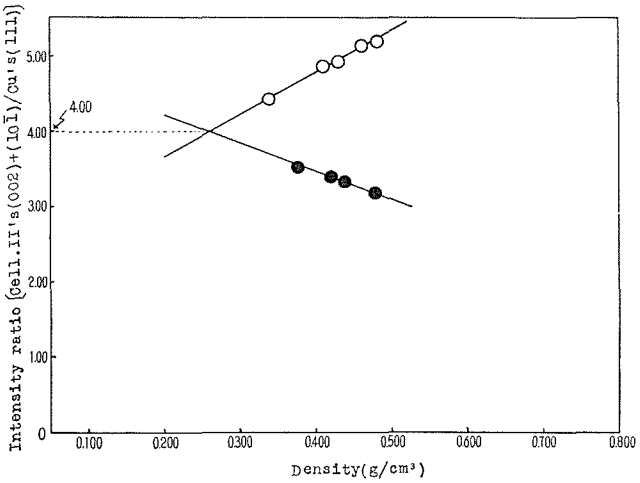

Fig. 16-e. A plot of integrated intensity ratio vs. density of specimen under different procedures in the powdered Polycot "B" specimen containing 10%-cupper.

の積分干渉強度比を 100.0 とした相対値であるが，その比較のためにフォルチザン試料から得られた X 線図の (002) + (10$\bar{1}$) 混合干渉を分離してセルロース II の (002) 干渉と銅の (111) 干渉との積分強度比を求めた。その結果，Fig. 15 の図中 (b) に示すように積分強度比値として 2.02 を得，精製ラミーを 100.0 としたときのフォルチザンの結晶領域量相対値は 49.5 となった。この比較値は Table 4 に掲げた。他の再生セルロース試料の結晶領域量はこのフォルチザンの値を基準にして算出した。

Table 4. Comparison of integrated intensity ratio in native cellulose and rayon (arbitrary unit).

Specimen	$\frac{Ih \text{ cell.'s (002)}}{Ih \text{ Cu's (111)}}$	$\frac{Is \text{ cell.'s (002)}}{Is \text{ Cu's (111)}}$	Relative Crystallinity
Purifid Ramie	1.52	4.40	100.0
Fortisan	—	2.02	45.9

Table 3 の結果をみると，結晶領域量はフォルチザンが最も高く，次いでポリノジック繊維が比較的高く，ビスコースレーヨン，強力レーヨンは低い。しかし各試料間の結晶領域量の差は小さい。また天然セルロースに比較して再生セルロースはいづれも低い結晶領域量をもつ。

3·3 結晶領域量測定法についての考察

セルロースに限らず一般の結晶性高分子の物性がその結晶の物性に多く支配されると考えられるので，微細構造の研究上，結晶領域量を知る重要性は周知の事実である。それ故これまでに多くの測定法が提案されてきたが，特にX線法の利点からそれらについて種々の論議がなされているにもかかわらず，完全な方法を見出すことができない。

X線法における結晶化度測定の従来の概念は繊維状高分子が結晶部分と非晶部分から成るといういわゆる2相説の仮定に立っている。すなわちX線的には結晶領域がブラッグ反射を起し，非晶領域は散慢散乱となって結晶性反射の下地となっている連続散乱中に含まれると考えられてきたので，結晶領域量を評価する場合には結晶—非晶の量比としてその値を表示するのに苦心している方法が多い。しかし繊維状高分子が結晶領域と非晶領域をもつとしても，その両者を連結する中間領域が存在すると考えるのは至当であろう。そうすれば，それらは連続的に変化するであろうから，高分子結晶は完全結晶のみではなく，或る程度のみだれを持つと考えられる。このような考えから，Hosemann はパラクリスタル理論を提案し，X線回折強度が単に結晶と非晶との和としてではなく，結晶の規則的配列から次第にみだれていく全体系の回折効果を論じ[8] そのみだれが結晶性反射の強度を減じて散慢散乱部分の強度に寄与する[9] と報告している。このような考えに基づけば，結晶性ピークと散慢バックグラウンドの強度比を単に比較した従来の Percent Crystallinity の表示法はより低い結晶領域の値を与えることになる。

角戸ら[10] はポリエチレンについて，その100% 非晶の試料 (X線図が散慢散乱のみからなることを意味する) を調整し，100 %非晶試料の散乱強度と被験試料の非晶性ピークの散乱強度とを比較して，非晶度すなわち結晶度を求めた。これは熱振動などの影響を考慮したものであるが，セルロースの場合には，100 %非晶と考えられる試料は調整できないし，果してハロー部分が非晶領域によって生ずる散乱かどうかも疑わしい。

Ruland[11] はポリプロピレンについて積分強度を用いて測定し，従来の方法では熱振動及び結晶のみだれによって Percent Crystallinity が積分範囲の増加と共に減少するので，これらの影響を“みだれ関数” $D = \exp(-KS^2)$ の形で表わし，これで補正すれば結晶化度は積分範囲に関係なく一定性を示すと報告している。しかしこれはポリプロピレンの散慢散乱が主として熱振動に基づくものであるという仮定によるものであり，更に角戸らの報告も含めて実験に用いた試料はフイルムであることから，一般の繊維状高分子に対して普遍性をもつとはいえない。

実際に，X線図におけるハロー部分が空気の散乱，Compton 散乱，熱攪乱などを補正した後にも非晶部分のみに起因するものとはいえず，例えば結晶空隙，格子欠陥など他の因子に

よって生ずるものとすれば，Percent Crystallinity という結晶—非晶の量比としての表示は不適当である。更に電子顕微鏡的研究[2] 及び最近の Norman[12] の報告にみられるように，天然セルロースに非晶領域が存在しないとするならば，散慢散乱がミセルの表面反射によると考えることも可能であり，Percent Crystallinity という概念は無意味とさえいえる。

われわれの提案した方法はこのような散慢散乱から離れて，標準物質によりその結晶性干渉の絶対強度を測定し，試料間の相対値を求めるものであるから，なお完全な方法とはいえないまでもセルロースの結晶領域量測定について今日までの方法より少なくとも一歩前進したものと確信する。(本報告の大要は，日本化学会第16年会で講演した。)

参 考 文 献

1) P. H. Hermans and A. Weidinger: J. Applied Phys., **19**, 491 (1948).
2) 渡辺貞良・井上貞行: 日本化学会第14年会講演 (1961).
3) 例えば，a) 温品: "繊学誌", **12**, 158 (1956); 桜田・温品: "高化", **16**, 673 (1959). b) P. H. Hermans and A. Weidinger: Textile Research J., **31**, 588 (1961). c) J. H. Wakelin, H. S. Virgin and E. Crystal: J. Applied Phys., **30**, 1654 (1959). d) O. Ant-Wourinen and A. Visapää: Papperi ja Puu, **43**, 105 (1951); Sei. & Ind., **9**, 12 (1962). e) L. Segal, J. J. Creely, A. E. Jr. Martin and G. M. Conrad: Textile Research J., **29**, 786 (1959). f) M. Ruck-Florjancic and H. Ruck: Svensk Papperstiding, **63**, 845 (1960). g) K. J. Heritage, J. Mann and Roldan-Gonzalez: J. Polymer Sci., **1**, 671 (1963). など。
4) L. Bär, F. Rochon and H. Ruck: Mell. Textilber., **41**, 1575 (1961).
5) 例えば，P. H. Hermans: J. Polymer Sci., **4**, 709 (1949); Makromol, Chem., **6**, 25 (1951).
6) 渡辺貞良・井上貞行: 日本化学会第14年会講演 (1961).
7) 渡辺貞良・井上貞行: 第26回ビスコース研究会講演集, p. 126 (1961).
8) R. Hosemann: Polymer, **3**, 349 (1962); J. Applied Phys., **34**, 25 (1963).
9) R. Hosemann: Polymer, **4**, 199 (1963).
10) M. Kakudo and R. Ullmann: J. Polymer Sci., **45**, 91 (1960).
11) W. Ruland: Acta Cryst., **14**, 1180 (1961).
12) N. Norman: Textile Research J., **33**, 711 (1963); Acta Chem, Scand., **12**, 489 (1958).