

2D-SAXS/WAXS システムを用いた 結晶性高分子材料の評価

生天目 由紀子*, 長尾 圭悟*

1. はじめに

結晶は原子や分子が周期的かつ三次元的に繰り返して並んだものであり、原子や分子の化学組成によってその物性が決まることは言うまでもない。一般に、結晶というと、塩やミョウバンのような単結晶の粒を想像するかもしれないが、金属、セラミックス、結晶性高分子など、身の回りにある多くの材料が微結晶から成る固体である。これらは単結晶に対して多結晶と呼ばれる。多結晶からなる結晶性材料の強さや硬さなどの物性には、もっと大きなスケールで材料をなす、結晶の配向状態や結晶化度が関係している場合がある。

粉末X線回折における結晶性高分子材料の評価は、およそ1～100 nmの長周期構造に相当する小角X線散乱 (SAXS: Small Angle X-ray Scattering) 領域と、0.1 nm (1 Å) オーダーの原子と原子の間隔に相当する広角X線散乱 (WAXS: Wide Angle X-ray Scattering) 領域の解析に大別される (表1)。結晶性高分子材料の構造と

物性を考えるときには、このSAXS領域とWAXS領域を合わせて評価しなければならない点だが、無機材料の評価とは異なる。

2次元検出器の走査によってWAXS領域の測定を行った例は本誌でも報告されているが⁽¹⁾⁻⁽³⁾、透過による露光測定の報告はない。本稿では図1に示す全自動多目的X線回折装置SmartLabと2D-SAXS/WAXS透過アタッチメントによって測定された、ポリプロピレン (以下PP)、ポリエチレン (以下PE)、ポリブチレンテレフタレート (以下PBT) の解析例を紹介する。

2. 2D-WAXS測定の特徴

広角X線散乱 (以下WAXS) では、0.1 nm (1 Å) オーダーの原子と原子の間隔に由来する回折線を得ることができ、化合物の同定、定量、結晶化度、結晶子サイズ、配向度などを解析できる。汎用装置では走査法によるデータ測定が一般的である。

表1. 粉末X線回折法から得られる情報と評価内容。

	測定データから得られる情報	評価内容
広角	X線回折ピークの位置、強度	結晶の同定 (定性分析) 結晶構造
	X線回折ピークの幅	結晶子サイズ 結晶の完全性 →結晶格子内の分子の乱れ →結晶格子の乱れ
	高次回折角 (高い散乱角) での強度の減衰	分子の熱振動の大きさ
	試料の配置とX線回折ピークが得られる方向の関係	配向の有無・配向度 (配向の強さ)・結晶方位
	試料のあおり・面内方向における強度変化 (極図形)	結晶方位・配向の強さ
	非晶質ハローと結晶性ピークの積分強度の比率	結晶化度
	非晶質ハローの強度分布	動径分布関数 (非晶質の構造解析)
小角	長周期ピークが得られる角度	ラメラ構造の周期
	試料の配置と長周期ピークが得られる方向の関係	ラメラ構造の方位
	長周期ピークの広がり	ラメラ構造の乱れ
	中心散乱の広がり、強度分布	粒径もしくは空孔径とそのサイズ分布

*株式会社リガク 応用技術センター

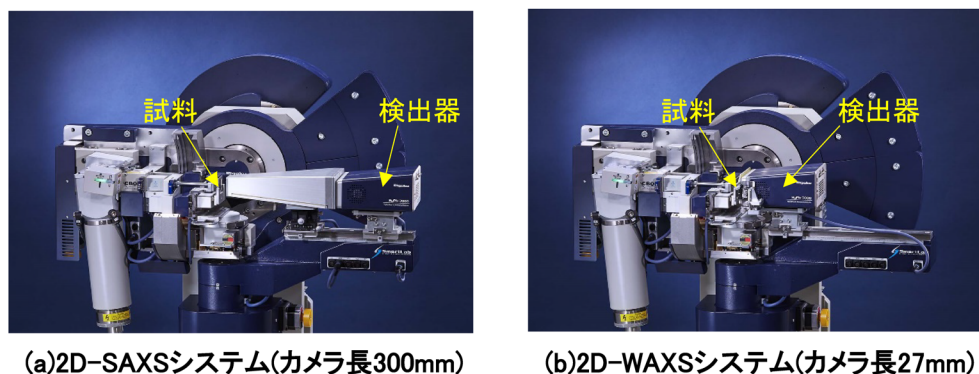


図1. SmartLab 2D-SAXS/WAXS システム.

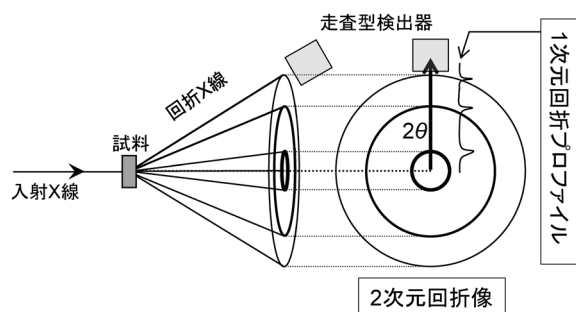


図2. 試料から広がる回折X線とX線の計数.

図2には試料から広がる回折X線とX線の計数の模式図を示した。X線を試料に照射すると、散乱・回折されたX線は試料を頂点とした円錐形を描くように広がり、検出器の走査、もしくは2次元画像撮影によってその強度が計数される。走査による回折強度の計数方法の一つに0次元測定がある。0次元測定では円錐の底辺にあたるリング状の回折像、いわゆる“デバイ環”の一部分を切り取るように強度を計数するため、一度の測定で得られる情報は限られる。一方の2次元測定では、透過法により、複数の回折角度に得られるデバイ環の全周を一度に取得する。こうして得られた2次元回折像からは、試料に含まれる分子や長周期の配向状態を視覚的に理解することができ、2次元回折像が得られた角度や幅を解析することで配向の方向やその配向度を求めることができる。また、検出器を走査しないため、0次元測定に比べて測定時間が短いという特長もある。図3には、2D-WAXS測定で得られたゼオライトの2次元回折像を示した。2次元検出器 HyPix-3000 の長手を水平に設置した場合、カメラ長 27 mm では、水平方向に $2\theta=6.5\sim55^\circ$ 、鉛直方向に $2\theta=6.5\sim35^\circ$ の2次元回折像を一度に得ることができる。

3. WAXS 領域での結晶化度解析

結晶化度解析では、結晶質と非晶質から成る材料中の結晶質の割合が算出される。X線の干渉性散乱の強度は、非晶、結晶にかかわらず一定である。図4に示

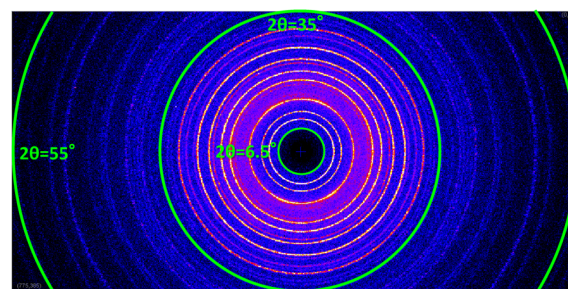


図3. Zeolite 粉末の2次元回折像。
測定可能角度： $2\theta=6.5\sim55^\circ$ （水平方向）， $2\theta=6.5\sim35^\circ$ （垂直方向）。

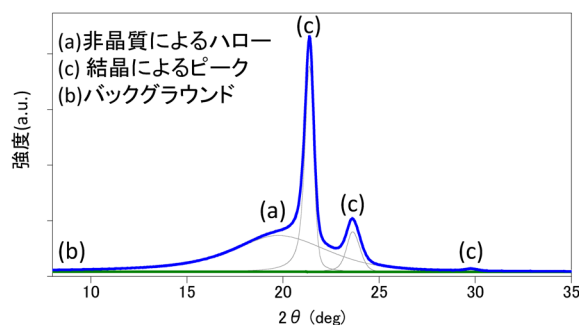


図4. PEのプロファイルの多重ピーク分離の例.

すように、結晶質部分による散乱（通常シャープなピーク）と非晶質による散乱（ブロードなハロー）とに多重ピーク分離し、それぞれの積分強度を次式に当てはめることにより結晶化度 X_c が算出される⁽⁴⁾。0次元測定では、 2θ 、もしくは $2\theta/\theta$ の走査により、回折角度 対 X線強度 ($2\theta-I$) のプロファイルを得る。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 \quad (1)$$

X_c : 結晶化度 (%)

I_c : 物質の結晶質部分による散乱強度

I_a : 物質の非晶質部分による散乱強度

図5にプレス成型したPPの2次元回折像と結晶化度

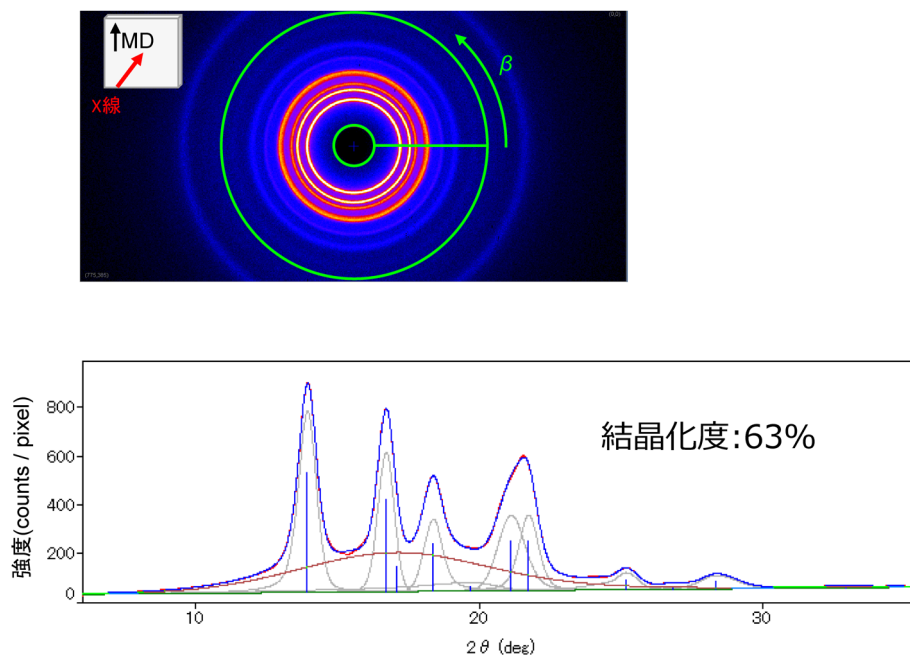


図5. プレス成型したPPの2次元回折像と結晶化度解析の例.

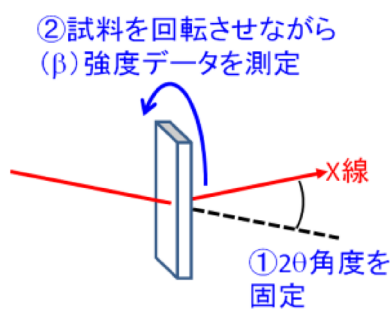


図6. 0次元測定による配向度測定の様式図.

解析の例を示した. 試料と同条件で空気散乱を測定して透過率を考慮して, 図中に赤枠内で示した β 全周分を 2θ - I プロファイルに変換した. 2θ - I プロファイルには結晶質部分による散乱と非晶質による散乱が得られており, ピーク分離法による解析で, 結晶化度が算出された. 回折像の β 全周分を 2θ 変換に使用することにより, 0次元測定で試料を回転させながら測定するのと同等の効果が得られる.

4. WAXS領域での配向の解析

配向の解析では, 高分子鎖の配向の方位を調べたり, 配向の程度を数値化したりする. 図6には0次元測定による配向度測定の様式図を示した. 0次元測定では特定の格子面の回折角度に 2θ 角を固定し, 試料を 360° 回転させながら回折強度を測定する. この回転角度対回折X線強度 (β - I) プロファイルが配向度解析に用いられる. 図7(a) にはPE繊維の2次元回折像を示した. 2次元回折像を解析に用いる場合は特定の結晶面の回折像を β - I プロファイルに変換する. 図7(a) のPE110について緑色で示した範囲を β - I プロフ

イルに変換し, 図7(b) のプロファイルを得た. β - I プロファイルのピーク幅が配向の程度を反映しており, 次式から配向度 A が計算される⁽⁵⁾. このPE繊維の配向度は95%であった. ピーク幅が狭いほど, 配向度が高い.

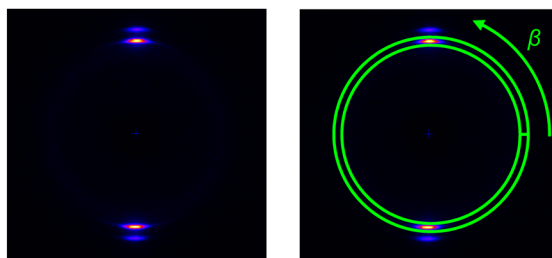
$$A = \frac{360 - \sum w_i}{360} \times 100 \quad (2)$$

A : 配向度 (%)

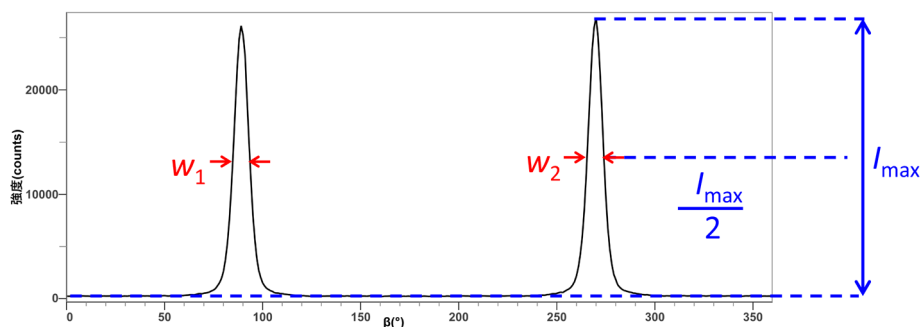
w_i : 強度測定の結果得られたピークの半値全幅

配向を解析した例として, 包装資材として利用されているCPP=Cast Polypropylene (無延伸ポリプロピレン) と, OPP=Oriented Polypropylene (2軸延伸ポリプロピレン) を取り上げる. 図8には, 市販のOPP袋とCPP袋のフィルム部, およびサイドシール部の2次元回折像を示した. なお, サイドシール部は図の12時~6時の方向に設置した. CPPの2次元回折像ではフィルム部 (図8(a)) でもシール部 (図8(b)) でも円周方向の強度が一様であるが, OPPでは強度分布があり, PP分子が配向していることがわかる. OPPのサイドシール部 (図8(c)) ではフィルム部 (図8(d)) に比べて配向が強く, サイドシール部とPP分子軸がほぼ平行な, 1軸延伸のような配向状態に変化している. OPP袋は, たとえばほうれん草などの葉物野菜の包装にも用いられている. このOPP袋では, サイドシール部に沿って分子鎖を配向させることで袋が裂けやすく, 内容物を取り出しやすい設計になっていると考えられる.

図9にはチャック付きのPE製袋と, マッピング測

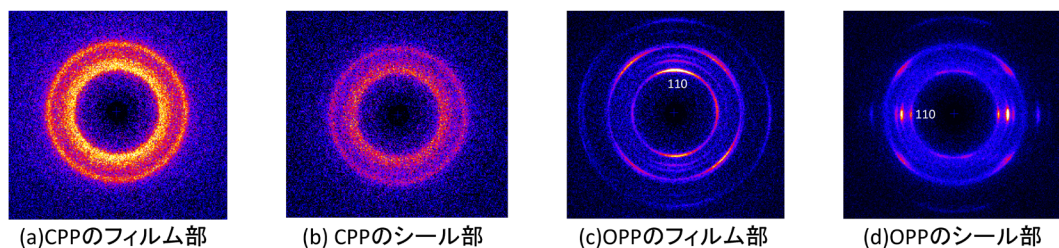


(a) PE繊維の2次元回折像.



(b) PE110のβ-Iプロファイル.

図7. β-Iプロファイルからの配向度の解析方法.



(a) CPPのフィルム部

(b) CPPのシール部

(c) OPPのフィルム部

(d) OPPのシール部

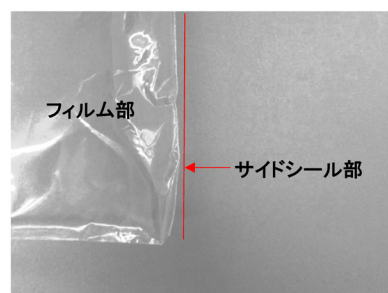
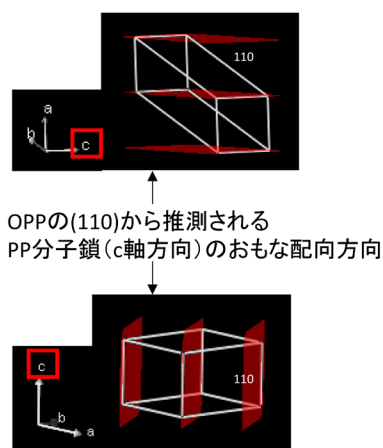


図8. OPP, CPPの2次元回折像と配向度.

定で得られた2次元回折像, PE200のβ-Iプロファイルを示す. この袋は, チャック部から5 mmのところ
でチャックと平行に袋が裂けるという問題がある. 写
真に示したように, チャック長手を図の12時-6時方
向に設置し, チャック部の端から1~9 mmの部位を
1 mm間隔で自動マッピング測定した. 2次元回折像

は低角度側から110面, 200面に由来し, いずれもPE
分子鎖に平行な面である. 4~9 mmの部位では2つの
面の回折像が3時-9時方向に集まり, PE分子鎖が
チャックと平行に近い状態に配向してことがわかる.
結果として, チャック付き袋は分子鎖に沿って裂けた
のではないかと推察される.

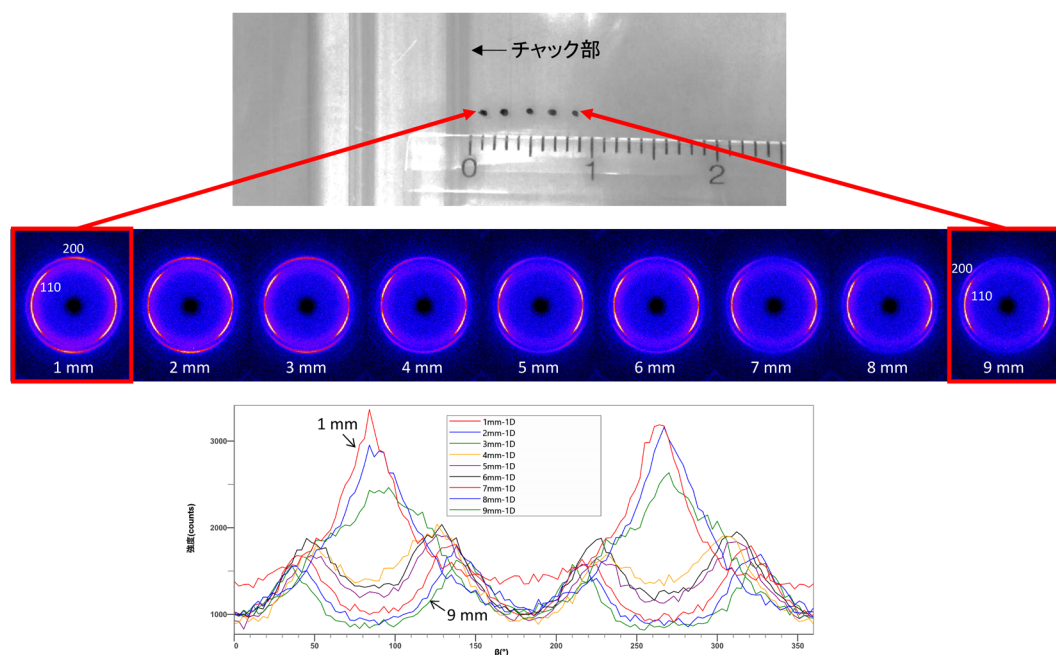


図9. チャック付きのPE製袋のマッピング測定で得られた2次元回折像とPE200の β -Iプロファイル。

5. 2D-SAXSの特徴

小角X線散乱法（以下，SAXS）では，およそ1～100 nmの粒子径・空孔径や長周期を解析できる．SAXS領域の測定についてもWAXS領域と同様に，0次元測定（0D-SAXS）と2次元測定（2D-SAXS）がある．2つの測定法の違いについて理解いただくために，まずはX線の“ライン取り出し”と“ポイント取り出し”について説明したい．X線は細長いフィラメントから発生した電子が，銅やコバルトなどのターゲット材にぶつかることで発生する．この細長い焦点の長手方向に垂直な方向にX線を取り出すのがライン取り出しであり，短手方向に垂直な方向にX線を取り出すのがポイント取り出しである．図10にはX線のライン取り出しとポイント取り出しを図示した．定性・定量分析を行うような汎用的な粉末X線回折装置では，X線はライン取り出しになっている．

図11には0D-SAXSと2D-SAXSの光学系模式図を示した．ライン形状のX線と，検出器による走査を組み合わせるのが0D-SAXSである．一般的にポイント取り出しよりもビームを細くできるので，角度分解能，小角分解能が高い．一方で，0D-SAXSの情報が得られる低角度側では，回折線が描くデバイ環の半径が小さいため，ライン形状のX線の影響を大きく受け，構造を反映した正確な角度にピークが得られない．これは“スミアリング”（“にじみ”の意味）と呼ばれる．図12にはライン状のX線を用いたときのスミアリングについて図示した．0D-SAXSではソフトウェアによるスリット補正により，歪みを補正して解析している⁽⁶⁾．2D-SAXS法では，ポイント取り出しされたポイント形状のX線と2次元検出器による画像撮影を組

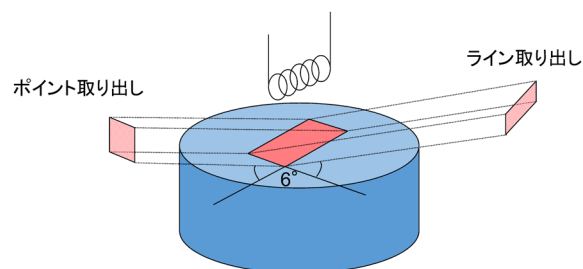


図10. X線の“ライン取り出し”と“ポイント取り出し”。

み合わせる．2D-SAXSで得られる2次元回折像からは，試料に含まれる分子や長周期の配向状態を視覚的に理解することができ，2次元回折像が得られた角度や幅を解析することで配向の方向やその配向度を求めることができる．2D-SAXSは，X線をポイント取り出しする専用装置で行われるのが一般的であったが，2D-SAXS/WAXSアタッチメントではライン形状のX線をダブルピンホール光学系により，ポイント状に成形でき，2D-SAXS測定を簡便に利用できるようになった．

図13にはライン形状のX線を用いたPEフィルムとPP板の0D-SAXSと2D-SAXSの測定例を示した．0D-SAXSではソーラースリットと長手制限によりライン状のX線の長手方向の発散を抑えた比較データも測定した．長周期構造に配向があるPEフィルムでは0D-SAXSでもほぼ正確な d 値が得られたが，長周期構造に配向がないPPフィルムでは，ピークが低角度にシフトし， d 値は大きく見積もられた．0D-SAXSの長手方向の発散を抑えることで2D-SAXSの値に近づいたことから，0D-SAXSがスミアリングの影響を受けていることがわかる．

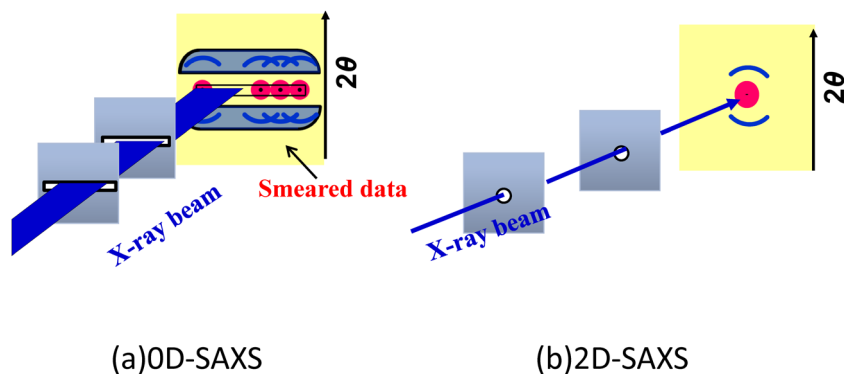


図 11. 0D-SAXS と 2D-SAXS の光学系模式図.

ライン焦点

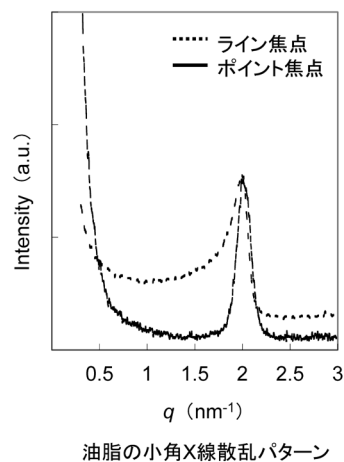
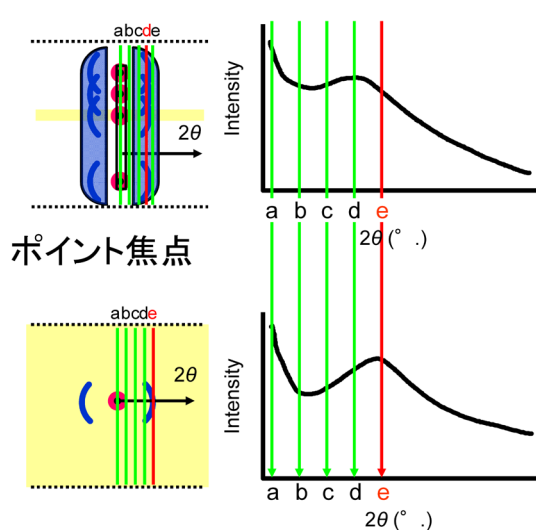


図 12. 0D-SAXS のスメアリング.

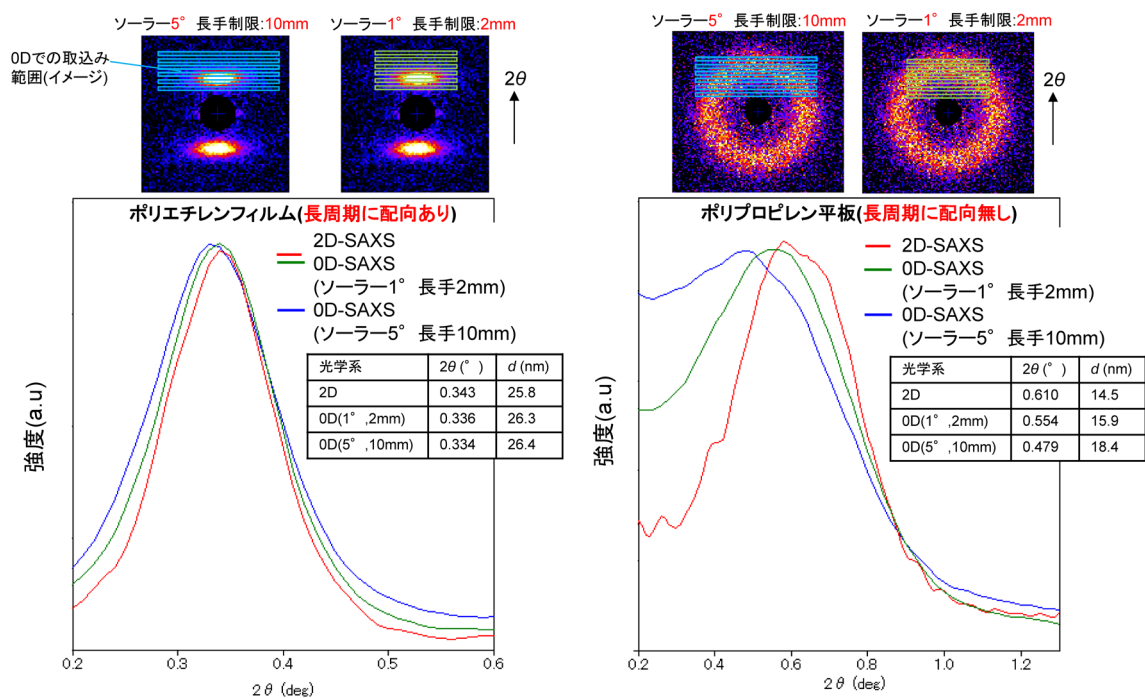


図 13. ライン線源による 0D-SAXS と 2D-SAXS の 1D プロファイル比較.

6. SAXSによる長周期構造の評価

小角領域と呼ばれる 2θ で数度以下の角度範囲には、結晶性高分子中の結晶部分・非晶部分の電子密度差に由来するX線回折ピークが観測される。結晶性高分子中の結晶・非結晶部分のサイズは数から数十ナノメートル程度であり、それらが規則的に並んでいる場合、格子面間のBraggの回折条件と同じく、散乱X線の干渉が起こる。このため、試料に対するX線の照射方向を考慮し、小角領域に観測されたピークからBraggの式を用いて d 値を算出すれば、結晶・非結晶部の周期と方位を知ることができる。

図14には高延伸PPフィルムの2D-SAXS測定結果を示した。2D-SAXS測定では、検出器長手を水平に設置した状態で、水平方向に $2\theta=0.2\sim6.5^\circ$ 、鉛直方向に $2\theta=0.2\sim3.2^\circ$ の2次元回折像を一度に得ることができる。ここでは、 $2\theta=0\sim3^\circ$ の範囲を 2θ 対強度プロファイルに変換した。2次元回折像には、MD方向にのみ、 $2\theta=0.36^\circ$ 、 d 値＝約26 nmにピークが観測されたことから、ラメラ構造の周期は約26 nmで、MD方向に沿ってラメラ構造が積層していることがわかる。

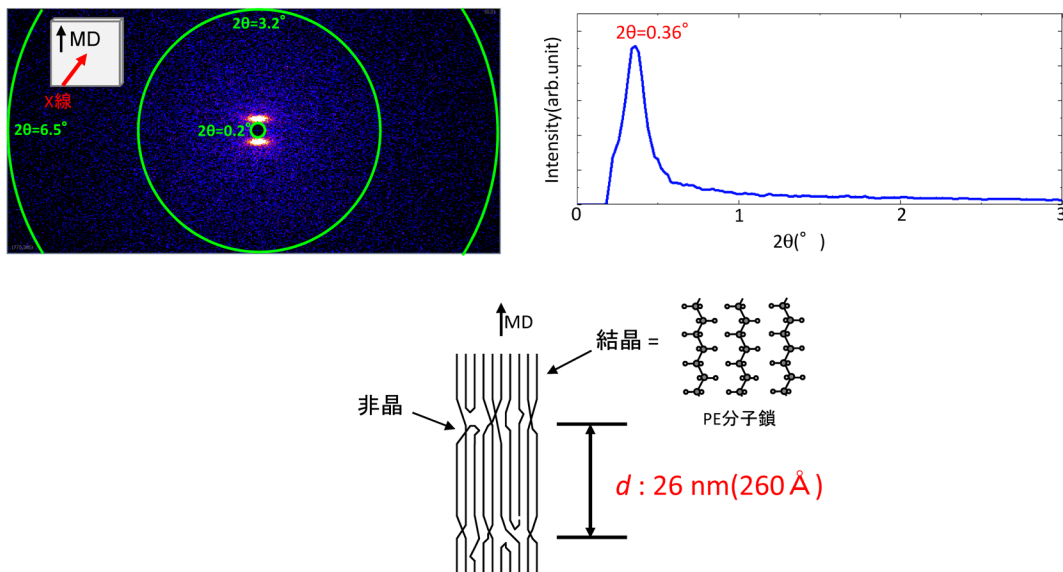


図14. 高延伸PPフィルムの2D-WAXS測定結果。
測定可能角度： $2\theta=0.2\sim3.2^\circ$ （垂直方向）， $2\theta=0.2\sim6.5^\circ$ （水平方向）。

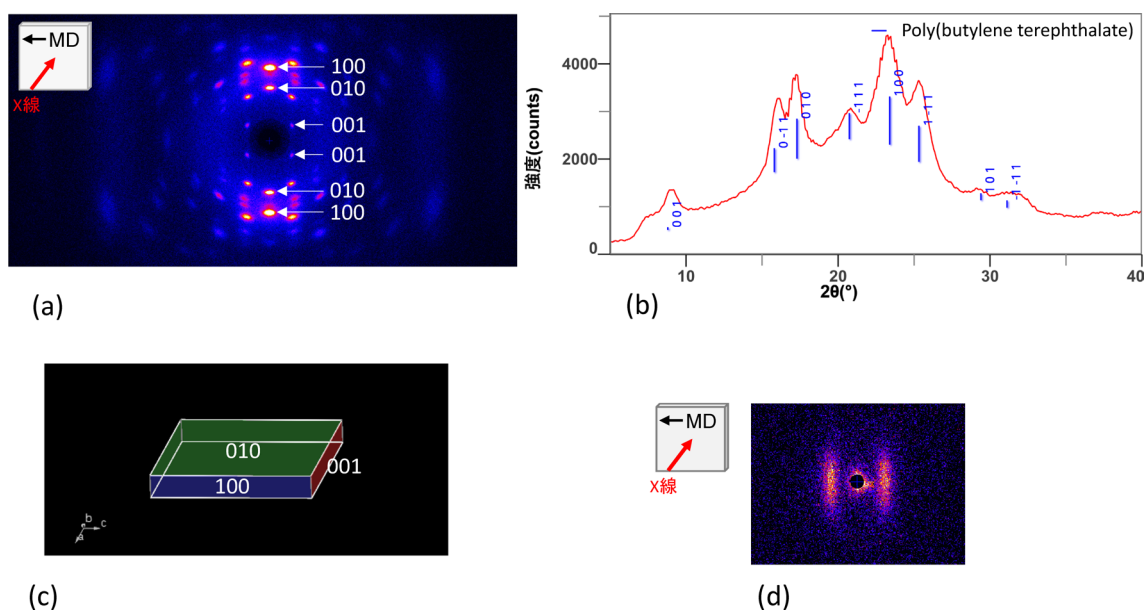


図15. PBTの2D-SAXS/WAXS測定結果。
(a) PBT繊維のWAXS 2次元回折像。 (b) 2θ -Iプロファイルと結晶面の同定結果。
(c) PBT単位格子内の各結晶面の配置。 (d) PBT繊維のSAXS 2次元回折像。

7. 2D-SAXS/WAXS を併用した解析例

最後に、2D-SAXSと2D-WAXSの両方を合わせた解析例を挙げる。図15にはPBT繊維の2D-SAXS/WAXS測定結果を示した。2D-WAXSで得られた回折角度から、結晶相同定により回折に寄与した結晶面が同定された。MD軸と直交する方向（2次元回折像の上下方向）に（100）および（010）の回折像が得られていることから、c軸がMDと平行な繊維配向状態であることがわかる。一方の2D-SAXSでピークが得られた回折角度からは長周期の間隔が約11 nmであることがわかる。回折像がMD方向にのみ得られていることから、MD方向にラメラが積層していると考えられる。このように2D-SAXSと2D-WAXSの解析結果を組み合わせることで、0.1 nm（1 Å）オーダーの分子鎖の配向状態と、10 nmオーダーの結晶領域・非晶領域の配向状態を合わせて把握でき、材料がラメラ構造をとっていると結論づけられる。

8. まとめ

露光による2次元回折測定では走査を必要としないため、短時間で広い 2θ 、および β 範囲の回折像を取得できる。また、2次元回折像からは高分子鎖や長周期の配向状態を視覚的に理解できる。本稿では、走査型の測定と、透過・露光測定の違いについて解説し、結晶性高分子の2次元回折像から結晶化度、配向、長周期構造を解析した。

参考文献

- (1) 大淵敦司：リガクジャーナル，**45**（2014），No. 2, 1-6.
- (2) 小林信太郎，稲葉克彦：リガクジャーナル，**47**（2016），No. 1, 1-11.
- (3) 生天目由紀子，葛巻貴大，白又勇士，長尾圭悟：リガクジャーナル，**48**（2017），No. 2, 19-23.
- (4) X線回折ハンドブック（第6版），株式会社リガク，（2010），83.
- (5) 角戸正夫，笠井暢民：高分子X線回折，丸善，（1968），187-188.
- (6) 佐々木明登：リガクジャーナル，**35**（2004），No. 2, 37-42.