

粉末X線回折法 基礎講座

第8回 結晶化度

木原 香澄*

粉末基礎講座第8回では「結晶化度」について述べる。結晶化度は、粉末X線回折法から得られる情報の一つであり、医薬品や高分子材料など、幅広い分野で用いられている試料の結晶性を示すパラメータである。結晶化度とは、被検試料全体の重量(結晶相+非晶質相)に対する結晶相の重量の割合と定義される。X線回折測定では、結晶相と非晶質相のプロファイルの違いにより結晶化度を評価することができる。本稿では、一般的なプロファイルフィッティングを用いたピーク分離による算出法を紹介する。ピーク分離による結晶化度の算出は、結晶相からの回折ピークと非晶質相からの散乱によるハローを分離し、それぞれの積分強度をプロファイルフィッティングによって計算した結果をもとに行われる。結晶相と非晶質相の純物質を必要としない利点がある一方で、ハローの推定方法によって結晶化度が変化するため、解析者の主観が結果に影響を及ぼすという課題がある。このハローの推定方法は、バックグラウンドの引き方やピーク形状を決定するパラメータを工夫することで、解析者によらず、再現性の高い算出値を得ることが可能となる。

1. はじめに

結晶化度とは、結晶が材料中にどのくらい含まれているかを示す割合であり、試料の結晶性を示すパラメータである。結晶化度は幅広い産業分野で用いられており、例えば、医薬品では溶解性や安定性に結晶化度が直接影響することから、製剤開発において重要な評価手法の一つとなっている⁽¹⁾。また、高分子材料の分野においても、機械強度や特性が、含まれる結晶相の割合に起因することが知られている⁽²⁾。

X線回折法における結晶化度評価は、図1に示す結晶相由来の回折プロファイルと、非晶質相由来の干渉性散乱強度曲線(ハロー)を分離することができれば、

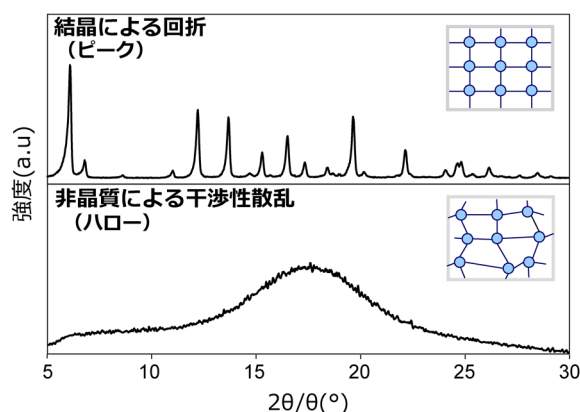


図1. 結晶相と非晶質相のプロファイル例.

*株式会社リガク プロダクト本部 アプリケーションラボ

プロファイルフィッティング法により結晶化度を算出することが可能である。測定は反射法と透過法のどちらでも可能だが、いくつか注意すべき点がある。例えば、解析範囲などの解析条件の設定やバックグラウンドの決め方など、解析には一定の自由度が伴うため、その任意性が結果に影響を及ぼす⁽³⁾。また、結晶化度が高くなるにつれハローが検出されにくくなり、回折プロファイル中のハローを分離することが難しくなるため、結晶性が高い試料の解析は困難になる。

本稿では、結晶化度の算出方法から測定や解析における注意点・ノウハウについて実例を交えて解説する。

2. 結晶化度の算出方法

X線の全散乱強度は、空気散乱等によるバックグラウンドと非干渉性散乱、および干渉性散乱の強度の和である。このとき、干渉性散乱の強度は、物質の凝集状態(気体、液体、非晶、結晶)に関わらず、常に一定となるため、X線回折プロファイルから結晶相による回折(散乱)と非晶質相による散乱を分離することができれば、結晶化度の算出が可能である。

結晶化度(x_c)は、結晶相からの散乱強度の総和(I_c)と非晶質相からの散乱強度(I_a)から、以下の式で算出される。

$$x_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (1)$$

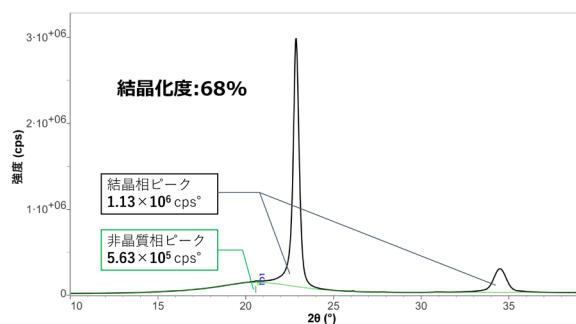


図2. POMのピーク分離による結晶化度算出。

このとき、次の条件が満たされていることを前提としている。

- ①結晶相と非晶質相の化学組成は同一である。
- ②非晶質相による干渉性散乱強度曲線(ハロー)の形状を確定できる。
- ③原則として組成が異なる他の物質が混在していない。

上記条件を満たさない場合、算出値は真値に対して大きな誤差を含む可能性があることに注意されたい。配向の影響を緩和させる測定方法については、4章に記述する⁽³⁾。

図2に、エンジニアプラスチックの一種であるポリアセタール(POM)樹脂の解析例を示す。2θ=23°, 34.5°付近に結晶相由来の鋭い回折ピークが確認される一方で、2θ=20.5°付近の緩やかな山状のハローを示していることが分かる。回折ピークおよびハローの積分強度をもとに、結晶化度の算出を行った結果、測定されたPOMの結晶化度は68%であった。

3. 測定における注意点

3.1 試料調製

粉末試料の測定では、集中法による反射測定が一般的である。ここでは、集中法の測定で注意すべきスリット幅の設定とX線の侵入深さについて述べる。

試料の幅よりも広い範囲にX線を照射すると、試料ホルダーからの回折ピークが検出される。特にガラス試料ホルダーを使用する場合、図2に示すような2θ=20–30°の範囲でガラス特有のハローが観察される。そのため、ガラス試料ホルダーを用いて測定を行う際には、X線の照射幅が試料の充填範囲を超えないように、入射スリットおよび長手制限スリットの幅を適切に設定する必要がある。各スリットの具体的な設定方法については、「粉末X線回折法基礎講座第2回質の高いデータを取得するための装置構成の選択⁽⁴⁾」に詳細が記載されているため、そちらを参照されたい。

また、有機物などX線の吸収率が小さい軽元素のみで構成される試料は、入射X線が試料ホルダー底面にまで達し、図3に示すように試料ホルダー由来のハローや回折ピーク観測される。Al試料ホルダーを使

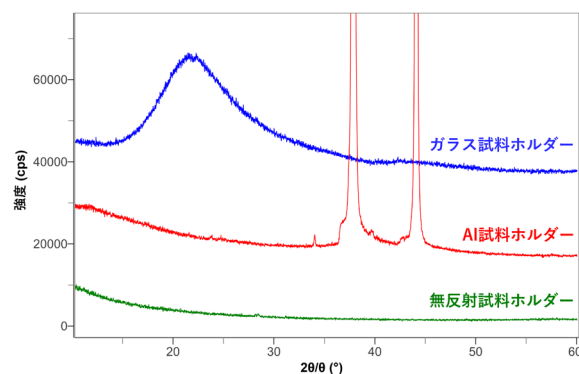


図3. ガラス試料ホルダー、Al試料ホルダー、無反射試料ホルダーからの回折ピーク。

用する場合は、試料ホルダー由来であるAl(111)の回折ピークが観測される前までを解析に用いることで問題を回避できる。しかし、ガラス試料ホルダーの場合、ホルダー由来のハローが試料由来のハローと混在するため、ホルダーからの回折線が検出されない無反射試料ホルダーを使用した測定が推奨される⁽⁵⁾。

3.2 配向を有する試料

ピーク分離による結晶化度の算出は、純物質を必要とせず、回折ピークとハローが重なっていても適用することができる。しかし、有機物など配向しやすい試料においては、強度比の再現性が得られにくく、その結果、結晶化度の解析値に影響を及ぼしやすい。一方、高分子は配向しやすい代表的な材料だが、配向の方位が同じであれば試料間の相対比較として結晶化度の評価が可能である。繊維状あるいはフィルム状に加工した高分子材料は、延伸方向に沿って分子軸が並ぶため、特定方位の結晶面による回折ピークが強く観察される⁽⁶⁾。ここでは、延伸させた繊維試料の測定方法について詳述する。

高分子の繊維試料の測定では、透過配置での回転機構を有するαβアタッチメントや繊維試料台を用いて、試料を回転させながら透過測定を行うことで、配向により強度比が変化する影響を緩和させることができる。しかし、特に薄い高分子材料などの場合、透過測定では低角側のバックグラウンドが上がりやすく、強度が得られにくいため、長時間の測定を要する。このデメリットを補う手法として、本項では2次元検出器HyPix-3000を用いた透過2次元広角X線散乱測定(以下、2D-WAXS測定)光学系での透過測定を紹介する。

2D-WAXS透過システムの光学系を図4に示す。2D-WAXS透過法は、試料から検出器までの距離を最短27 mmまで近づけ、2θ=6.5–35 degまでの領域を測定する。2次元検出器を固定して露光でX線回折像を測定するため、検出器を走査する測定と異なり、上記測定範囲の強度を同時に積算できる。したがって、1測定あたり数分程度と短時間で測定できる。また、デバ



図4. 透過2D-WAXS光学系(カメラ長27 mm)の概要.

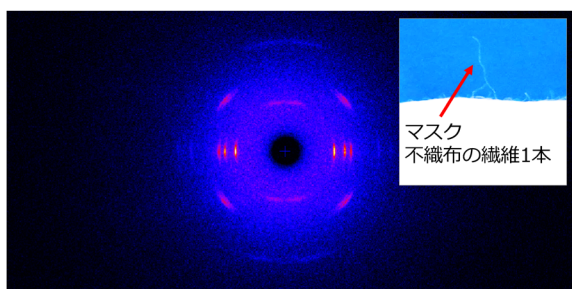


図5. ポリプロピレン繊維の2D-WAXS測定例.

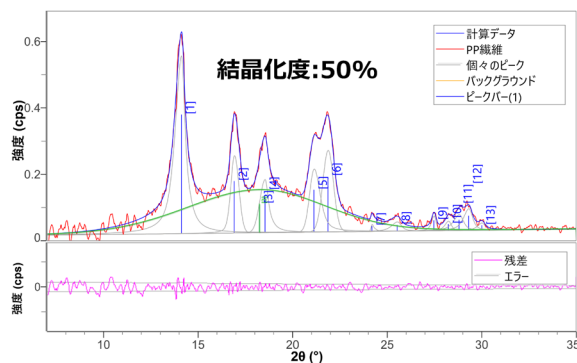


図6. ポリプロピレン繊維の結晶化度解析.

イシェラーリング全周を測定することにより、試料中の粒子や配向の状態を視覚的に把握することができるというメリットがある⁽⁷⁾。

測定例を図5に示す。ここではマスク不織布で使用する20 μm のポリプロピレン繊維1本を2D-WAXS光学系で測定した。測定の結果、デバイシェラーリングの一部のみが観測されていることから、配向を有することが明らかになった。また、ブランクを差し引いて算出することにより、繊維由来の回折強度のみを抽出することができ、その時の結晶化度は50%であった(図6)。このように2D-WAXS透過法による露光測定を行うことで、繊維一本から結晶化度を算出することが可能となる。

4. 解析手順

プロファイルフィッティング法を用いたピーク分離では、前述の通り結晶相由来の回折ピークと非晶質相由来のハローを分離することにより解析が可能となる。一般に、ハローのプロファイルは結晶相の回折



図7. 結晶化度の解析手順.

ピークに重なる形で存在し、結晶化度が高くなるほど結晶相由来の回折ピークとの分離が困難となる。このとき、ハローの位置や形状は解析者により決定するため、任意性の課題が生じてしまう。本章では、解析ソフト SmartLab Studio IIを用いて、図7に示す解析手順に沿って述べていきたい。

4.1 解析範囲の設定

一般に粉末X線回折を用いた定性分析を目的とした場合、有機物の場合は $2\theta=60^\circ$ 程度、無機物の場合は $2\theta=90^\circ$ 程度まで測定する⁽⁵⁾。一方、結晶化度の算出を目的とした測定では、試料間の相対比較として利用される場合が多いため、測定範囲は結晶相の回折ピークが最初に検出される 2θ 位置から非晶質相由来のハローを確認できる範囲までで十分となる。ただし、このときハローの裾まで測定できている必要がある。これは後述するバックグラウンドの処理に誤差を生じさせないためである。

4.2 バックグラウンド処理

X線回折測定においては、微小な回折ピークの検出感度を高めるため、バックグラウンド強度は可能な限り低い方が望ましい。回折プロファイルには、空気散乱の影響により $2\theta=40^\circ$ 以下の領域でバックグラウンド強度の増加がしばしば観察される。この散乱線は、測定データの精度に影響を及ぼすため、適切な対策が求められる。具体的な対策としては、測定開始角度でX線が試料幅からはみ出さないためのスリットの設定や、散乱線の影響を軽減できる散乱プロテクターやナイフエッジを使用することが挙げられる。さらに、試料の回折プロファイルからホルダーのみを測定したバックグラウンドデータを差し引く手法も有効である。これらの対策を行った上で、解析においても適切なバックグラウンド処理を施すことが重要である。

X線回折法では、低角度側および高角度側のX線強度を直線で結んだとき、その直線下がバックグラウンドと定義される。そのため、一般的なバックグラウンド処理とは、回折プロファイルの端点を結ぶ直線を指す場合が多く、この手法は解析者による誤差が生じにく

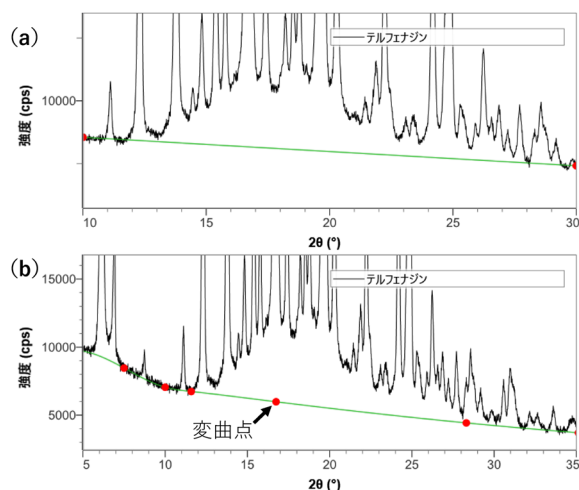


図 8. (a) 端点を結ぶ直線および(b) B-スプラインによるバックグラウンド処理.

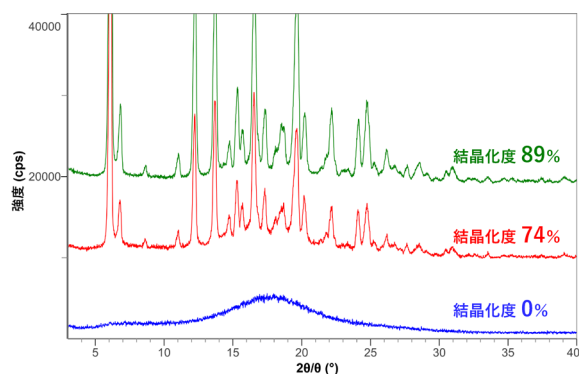


図 9. 結晶化度の異なるテフエナジンのプロファイル例.

No.	2θ (°)	FWHM (°)	積分強度 (cps°)	非対称因子	減衰因子(ηL/mL)	減衰因子(ηH/mL)
8	16.6098(18)	0.1540(14)	7373(128)	0.97(5)	0.79(3)	0.26(9)
9	16.868(4)	0.141(10)	898(73)	0.97(5) [8]	0.79(3) [8]	0.26(9) [8]
10	18.17339 [固定]	5.0365 [固定]	21701(288)	1.000 [固定]	0.500 [固定]	0.500 [固定]
11	17.393(3)	0.137(3)	1998(54)	0.99(10)	0.67(10)	0.00(11)
12	18.197(3)	0.133(6)	517(23)	1.41(11)	0.40(5)	0.50(5)

図 10. ハローのピークパラメータ編集例.

い. 端点を結ぶ直線処理を, 図 8(a) に示す. 処理としてはバックグラウンド上の赤丸の変曲点を両端のみにし, その点を直線で結ぶのみのシンプルな手法である. この場合, 解析者は端点を回折ピークと重ならない安定した強度領域(強度が一定またはほぼ一定の領域)に一致させるよう, 微調整することが推奨される. 一方で, 低角度側のバックグラウンドが高い場合は, 図 8(b) に示すように B-スプライン関数を用いてバックグラウンド処理を行うことが有効である. その際も, バックグラウンドの安定した強度領域では可能な限り変曲点を減らし, 滑らかで適切なバックグラウンド曲線を引くことで, 解析誤差を最小限に抑えることが可能である.

4.3 非晶質相のピークプロファイル条件の検討

結晶化度が低い回折プロファイルの場合, ハローが明瞭に確認できるため, 解析誤差は比較的生じにくい. 結晶化度が高くなるにつれその形状を正確に見積

もることが困難となる(図 9). そのため, 結晶化度の異なる複数の試料を用意することができる場合には, 結晶化度の低い試料から解析することを推奨する. この際, 見積もられたハローのピークトップ位置(2θ)と半値幅(γ)は, その他の試料でも固定値として取り扱うと解析誤差が生じにくくなる. また, ハローが結晶相由来の回折ピークに埋もれて形状が正確に読み取れない場合は, 非対称因子と減衰因子の値も固定するとよい. 非対称因子とは, ピークの左右の対称性を意味する関数であり, ハローは通常, 対称性が高いため 1.0 に近い値となる. 減衰因子 η_L/mL , η_H/mH はそれぞれ低角度側, 高角度側のピークの裾引きを表し, 通常 0.5–1.0 の値で低角度側と高角度側で近い値となる. ハローのピークプロファイル条件の例を図 10 に示す. 図中の表のようにピークトップ位置, 半値幅, 非対称因子, 減衰因子を固定し, 積分強度のみ精密化することで, 解析者によるばらつきを抑えることができ, ハローが明瞭に観察できない高い結晶化度の試料においても算出することが可能となる.

4.4 結晶相同定および結晶化度の算出

結晶化度解析では, 2 章で挙げた通り, 同一の化学組成を有していることが条件のため, 必ずしも同定する必要はない. SmartLab Studio II では回折プロファイル中のハローを非晶質相として登録すると, 自動的にそれ以外の回折ピークが結晶相として結晶化度が算出される.

5. 低密度・高密度ポリエチレンの結晶化度解析例

ポリエチレン(PE)は加工性に優れ, 比較的安価に入手できることから, 最も一般的な高分子材料といえる. PE は生成時の反応条件によって密度の異なる材料を作成することができ, その種類として低密度 PE や高密度 PE がある. PE の密度差は機械的強度に関わり, その特性評価として結晶化度がしばしば用いられている⁽⁸⁾.

図 11 に集中法光学系により測定された高密度 PE と低密度 PE の回折プロファイルを示す. 図 11 に示す回折プロファイルから, $2\theta=19\text{--}20^\circ$ 付近に非晶質由来のハローを確認することができる. ハローの存在する $2\theta=10\text{--}29^\circ$ は PE の最強線の回折ピークと非晶質相のハローを含み, 比較的バックグラウンドがフラットであるため, この範囲をトリミングし, 結晶化度の解析範囲とした.

結晶化度の解析は 4 章のフローに沿って行った. 解析の結果, 高密度 PE は 72%, 低密度 PE は 49% の結晶化度が得られた(図 12). 低密度 PE は高密度 PE と比較して, 全体的に回折ピーク位置がやや低角度側へシフトする傾向が観察された. そのため, ハローの 2θ 位置は固定せず, プロファイル形状のみを固定して解析を実行した. なお, 解析には SmartLab Studio II のテン

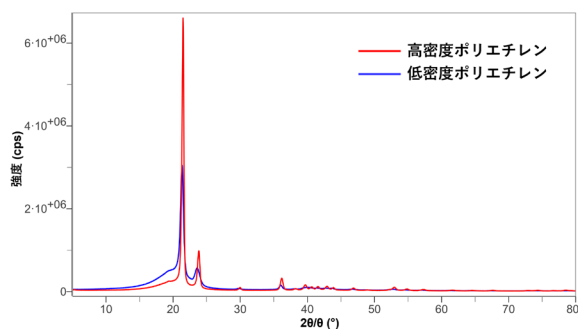


図 11. 高密度PEと低密度PEのプロファイル。

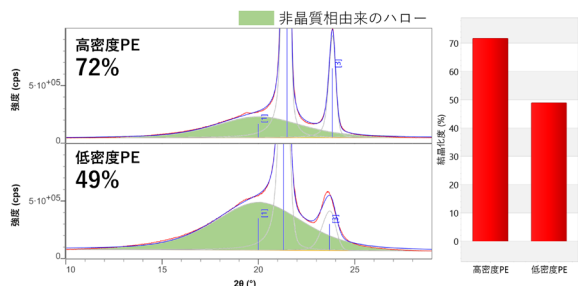


図 12. 高密度PEと低密度PEの結晶化度。

プレート機能を使用した。解析テンプレートを用いることで、一貫性のある評価が可能となり、解析精度の向上が期待できる。

6. おわりに

以上、粉末基礎講座第8回では、具体的な測定例を交えながら結晶化度に関して述べた。解析ソフト

SmartLab Studio IIには結晶化度専用の機能も搭載されており、解析テンプレートを用いた複数データの一括解析など利便性が向上しているのでは是非とも利用していただきたい。また、より再現性の高い評価を行うためには、言うまでもなく質の高いデータの取得が必要である。今回は結晶化度解析で特に注意すべき点を述べたが、基本的な光学系の選択や注意点については第2回「質の高いデータを取得するための装置構成の選択」、第3回「試料調製およびスキャン条件」の内容も合わせて確認されたい。

参考文献

- (1) 米持悦生：固体医薬品の物性評価(第2版)，日本薬剤学会 物性FG監修，じほう。
- (2) 鞠谷雄士：高分子の結晶化制御，株式会社シーエムシー出版。
- (3) 株式会社リガク：X線回折ハンドブック(第6版)
- (4) 大森雅志：リガクジャーナル，**51**(2020)，No. 2，18–25。
- (5) 大森雅志：リガクジャーナル，**52**(2021)，No. 1，12–16。
- (6) 株式会社リガク：Application Note, B-XRD 1063「反射・透過X線回折測定による高分子フィルムの配向状態の観察」
- (7) 株式会社リガク：Application Note, B-XRD 1004「粉末X線回折法による高分子の評価」
- (8) Tiange Zhu et al.: *Polymer Testing*, **106**(2022), 107460.