

結晶性高分子の結晶化度算出を目的とした XRD のピーク分離について

佐藤 徹哉

応用分析技術系

1 はじめに

X 線回折法(XRD)を用いて結晶性高分子であるポリビニルアルコールの反射強度を測定し、得られた回折プロファイルを一変関数によりピーク分離を行い、非晶質ならびに結晶質からのピーク面積を求め結晶化度を算出した。その結果、熱処理した試料では未熱処理の場合と比較すると、結晶化度が向上していることが確認できた。

2 内容

2.1 背景

ポリビニルアルコール(Poly Vinyl Alcohol : 以下 PVA と略す)は、 $(-\text{CH}_2-\text{CHOH}-)_n$ の組成で鎖状高分子あり、非晶質と結晶質の領域が混在した結晶構造をもつ。一般に多くの高分子は非晶質であるが、結晶性高分子である PVA を X 線回折装置で測定すると、ハローと呼ばれる非晶質領域からのブロードなピークと、結晶質領域からのシャープなピークが混在した回折プロファイルが得られる。試料の化学組成が均一である場合、試料全体に対する結晶質の割合を結晶化度(X_c)といい、非晶質散乱強度(I_a)ならびに結晶質散乱強度(I_c)を用いて式(1)から求められる。高分子材料の物性と結晶化度は密接な関係にあり、構造と物性を関連させて検討する上で結晶化度は重要な要素となる。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 \cong \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \dots (1)$$

含有される非晶質もしくは結晶質領域の質量が増加すれば、それぞれの X 線散乱強度も比例して増加することから、非晶質からのピーク面積(A_a)ならびに結晶質からのピーク面積(A_c)からでも結晶化度の算出が可能である。実際に得られる回折プロファイルとして、ブロードなピークとシャープなピークが重畳している。そのため、ひとつのピークとしてそれぞれを分離し、そのピーク面積 (積分強度) を求めるピーク分離の作業が必要になる。このピーク分離の作業は、コンピュータを用いてプロファイル関数の各種パラメーターを精密化してピークフィッティングするものである。

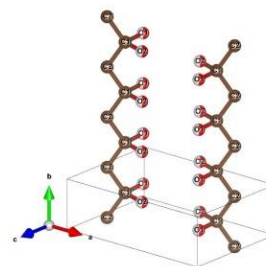
ここで、研究支援として PVA 試料について結晶化度を算出することを目的として X 線回折法により回折強度を測定し、ピーク分離の方法やプロファイル関数の検討を行ったので報告する。

2.2 PVA の結晶構造について

現状、単結晶 X 線構造解析に適した PVA 単結晶試料の合成が不可能であることから、完全な結晶構造は解析されていない。しかし、X 線回折やその他の分析結果から、結晶系、格子定数、元素位置の位置などが検討されており、その結晶構造を表 1 に示す。

Table 1. PVA の結晶構造

結晶系	単斜晶						
空間群	$P2_1/m$ or $P2_1$						
格子定数	$a = 7.83\text{\AA}$, $b = 2.53\text{\AA}$, $c = 5.51\text{\AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 92.39^\circ$						
原子座標	Atom	Site	g	x	y	z	B
	C1	2e	1	0.275	0.75	0.713	11
	C2	2e	1	0.19	0.25	0.803	11
	O1	2e	0.5	0.258	0.75	0.453	11
	O2	2e	0.5	0.452	0.75	0.794	11



C の位置に関してはほぼ間違いがないと考えられているが、O および H に関しては不確定である。X線は電子によって散乱されることから、電子の数が少ない軽元素は X線散乱能が弱く、特に H の位置に関して X線回折で正確に決定することは困難である。そこで、O の占有率を 0.5 に設定し、回折に殆ど寄与しない H は無視して XRD の回折パターンをシミュレーションした結果を図 1 に、反射リストを表 2 に示す。この反射リストをもとに、ピーク分離作業において設定するピーク位置を参照した。

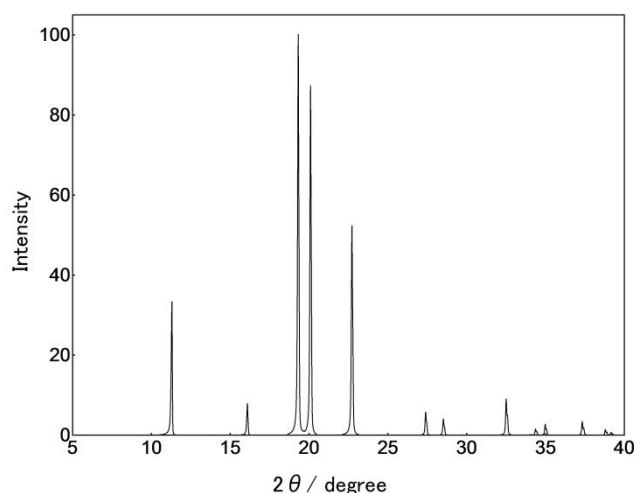


Fig. 1. PVA の シミュレーション XRD 回折パターン

Table 2. PVA の XRD 反射リスト

h	k	l	2-theta	d	Ical
1	0	0	11.301	7.82319	29509
0	0	1	16.087	5.50521	7501
1	0	-1	19.308	4.59325	100000
1	0	1	20.09	4.41635	88811
2	0	0	22.715	3.91159	55634
2	0	-1	27.392	3.25336	6596
2	0	1	28.516	3.12767	4668
0	0	2	32.502	2.7526	10846
1	0	-2	34.047	2.63115	167
3	0	0	34.362	2.60773	1887
1	0	2	34.976	2.56331	3347
1	1	0	37.325	2.40725	4248
3	0	-1	37.512	2.39567	68
3	0	1	38.791	2.31958	1775
0	1	1	39.155	2.29886	876

2.3 プロファイル関数について

当初、プロファイル関数はガウス関数で検討していたが、フィッティングが芳しくない結果であったことから、最終的には、擬フォークト関数(Pseudo Voigt)を用いた。この擬フォークト関数は、式(2)に示すようにローレンツ関数 {大括弧左側} とガウス関数 {大括弧右側} を η : $(1-\eta)$ の割合で足し合わせた物で、 η の変化によってローレンツ関数からガウス関数まで表現する関数である。2 θ はピーク中心、W はピーク半値幅 FWHM、A および η は量比に関するパラメーターである。

$$f(2\theta) = A \left\{ \eta \frac{2}{\pi W} \left[1 + \frac{4}{W^2} (2\theta - 2\theta_j)^2 \right]^{-1} + (1-\eta) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} W} \exp \left[-\frac{4 \ln 2}{W^2} (2\theta - 2\theta_j)^2 \right] \right\} \cdot \dots (2)$$

精密化したパラメーターとして、ピーク位置(2 θ)、ピーク半値幅(FWHM)、ピーク面積、バックグラウンドである。また、 η の値を精密化すると、1以上の値になったり、マイナスの値になるなど発散し不安定であったため、今回のフィッティングでは、 $\eta = 0.5$ の値で固定した。

2.4 実験条件

結晶性高分子は、熱処理により結晶化度が向上することが知られている。そのため、本実験では未熱処理の PVA ならびに 180 ° で熱処理した PVA で比較検討を行った。XRD の測定条件として、X 線回折装置はリガク製 Rint2500 を使用し、X 線管球は Cu k α 線 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)、X 線出力は 40 kV 200 mA、2 θ の走査範囲は 2 ~ 40 °、走査方法はステップスキャン (FT 法)、ステップ幅は 0.02 °、1 ステップあたり 2 秒間反射強度を測定した。また本試料では非晶質領域からのブロードな反射が観察されることから、ガラス製試料ホルダによるブロードな反射の混入を避けるため、(100)Si ウエハ基板上に試料を固定し、測定を行った。

2.5 ピーク分離の結果

図 2 に PVA の XRD 回折パターンおよび分離結果を示す。(a)および(d)の測定した回折プロファイルから、20° 付近を中心とした非晶質領域からのブロードなピークと結晶質領域からのシャープなピークが混在している様子がわかる。結晶質からのピーク位置は、シミュレーションした反射位置ともよく一致していた。また熱処理した試料では、シャープなピークの反射強度が高く、結晶性が向上していることがわかる。(b)および(e)にピーク分離した結果、(c)および(f)に実測値とフィッティング理論値の残差曲線を示した。

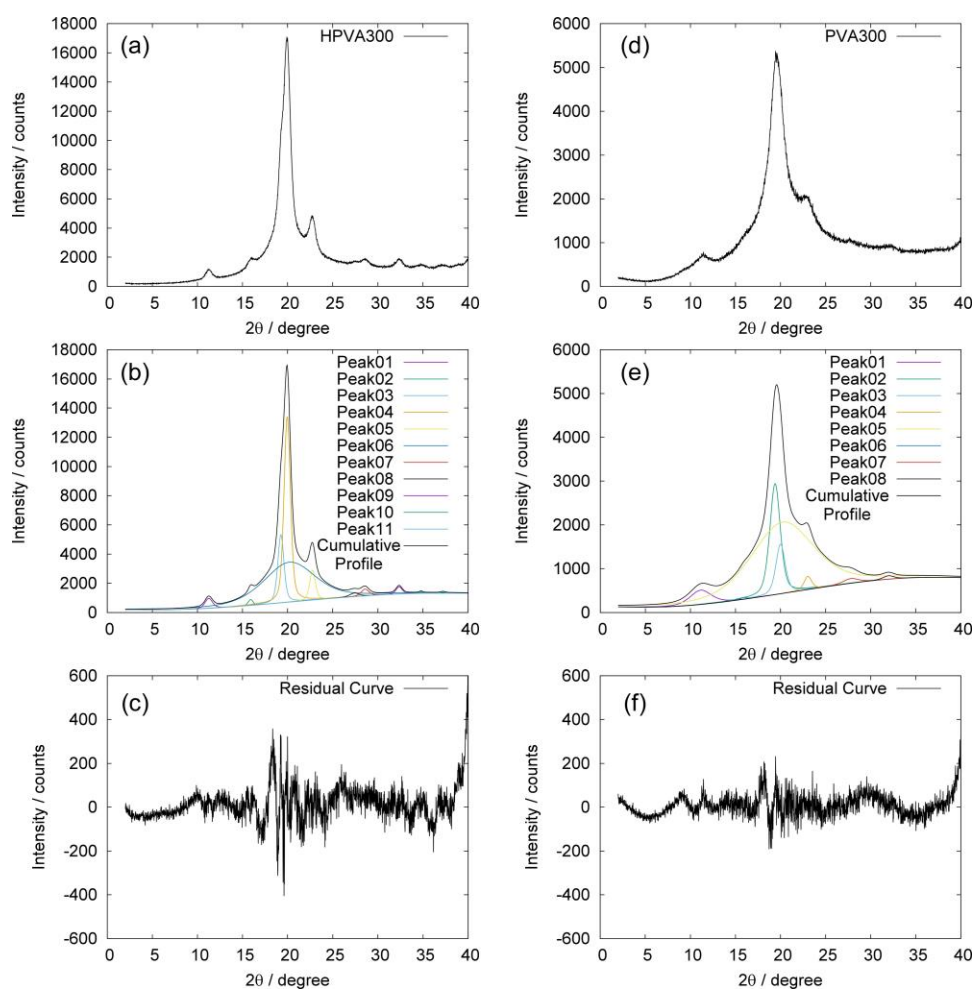


Fig. 2. PVA の XRD 回折パターンおよび分離結果

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| (a) 熱処理 PVA の XRD 測定データ | (d) 未熱処理 PVA の XRD 測定データ |
| (b) 熱処理 PVA のピーク分離の結果 | (e) 未熱処理 PVA のピーク分離の結果 |
| (c) 熱処理 PVA の残差曲線 | (f) 未熱処理 PVA の残差曲線 |

フィッティングの善し悪しを検討するため、重み付けされた信頼性因子 R_{wp} は両者とも 4~5 % 台で収束している結果から、信頼性ある結果と考える。そして結晶化度を算出した結果、未熱処理の PVA では 33.9 % であったのに対して、180 °C で熱処理した PVA では 50.9 % であり、熱処理により結晶化度が向上していることがわかった。

3 まとめ

結晶性高分子である PVA の結晶化度を算出することを目的として、ピーク分離法によりピーク面積を求めて結晶化度を算出し、熱処理した PVA では結晶化度の向上が確認できた。このように、XRD 回折プロファイルにおけるピーク分離は、得られたデータからの情報を拡張させて解析ならびに考察を深めることが可能であり、有効な手法である。しかし、ピーク分離法は、バックグラウンドの取り方、プロファイル関数の選択、精密化の方法などによって結果が大きく変わることもあることから、より最適で確度の高いプロセスを検討することが今後の課題である。

参考文献

- [1] 仁田 勇, 他, “X線結晶学 上”, p537-566