JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	X線回折によるあいまいな高分子構造の解析　：　イメージプレートの利用
Author(s)	佐々木伸太郎
Citation	The Rigaku-Denki Journal, 29(2): 22-29
Issue Date	1998
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/3353
Rights	株式会社リガク，佐々木伸太郎，理学電機ジャーナル，29(2)，1998，22-29.
Description	

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

The Rigaku-Denki Journal 29(2) 1998

X線回折によるあいまいな高分子構造の解析 —イメージプレートの利用—

佐々木伸太郎*

X-ray Analysis of Obscure Polymer Structures. Application of Image-plate Detector

Shintaro Sasaki

Japan Advanced Institute of Science and Technology,
1-1 Asahidai, Tatsunokuchi, Ishikawa 923-1292

Image-plate detectors are now widely used to acquire two-dimensional X-ray scattering patterns of polymers as the numerical data manageable on computers, and to derive quickly the accurate information underlying the pattern. Our system workable on personal computers does not require for the fiber axis to be normal to the incident beam. Data collections, including integration over pixels, calculation of reciprocal-space coordinates, Lorentz and other corrections, peak detection, spline separation of background scattering, as well as extractions of azimuthal and layer-line intensity distributions, are performed with the scattering geometry defined with the aids of positions of appropriate reflections. If the oriented sample were just tilted so as to diffract a certain meridional reflection, its integrated intensity corrected for Lorentz factor would be obtained without meridional singularity problem. The present system was applied to analyses of molecular orientation, crystallinity, and line profiles in comb-like copolyacrylates, and in combination with linked-atom Rietveld technique to crystal-structure analyses of poly(*p*-phenylene sulfide), poly(L-lactic acid), and even of semi-amorphous powder samples of electrically-conductive aromatic polymers.

1. はじめに

イメージプレート (IP) が高分子のX線構造解析に用いられるようになってから約10年になる．高分子は一般に非晶性の散漫な散乱が多く，その上にシャープとはいえない回折がのっており配向度が低ければ反射の形はさらに広がる．高次構造が多様なこともあって回折計はあまり役に立たず，試料のいろいろな方向からX線を入射して得られた写真を定性的に解釈するか，光度計や目視によって半定量的なデータを得ていた．まさに，IPのような検出器が待望されていたのであった．

ところが，いざ，IPが出現してみると，高分子用のデータ処理のソフトウエアを作ることは結構大変で，いくつかのグループが地道な努力を続けてきた[1]-[3]．この間コンピュータの著しい進歩もあり，解析のやり方もノートパソコンを持って出張先で仕事ができるまでに様変わりした．結晶構造が迅速にかつ高精度で解析できるのはもちろんであるが，結晶性が低くて従来は構造研究の対象となり難かったような物質についてもそれなりのことが言えるようになった．準非晶性あるいは液晶性の材料，積層薄膜（面配向性材料）や粉末の形で得られる材料など，多様な性状の材料はますます増える傾向にあり，キャラクタリゼーション法の発展が望まれる．単結晶の場合のような精度を求めるのではなく，あいまいで乱れた構造についてX線回折法はどこまで有力な手段となりうるかを志向している．構造があいまいだから解析もあいまいさは避けられない．大体の秩序構造が分かれば非晶中でも局所的には似ていると考えて，物性について考察することもできるだろう．従来，特別な装置と多大な労力を要した，配向度や結晶化度の定量が簡便に行えるようになり，高次構造についても同時に知見が得られるようになった．

* 北陸先端科学技術大学院大学　材料科学研究科
e-mail: s-sasaki@jaist.ac.jp

2. 画像データ解析の基礎

いくつかの基本的な配向様式の中から，ここでは結晶性の一軸配向試料について，平板または円筒形のIPを用いて二次元散乱図形を撮影する場合を考える．注意深く試料の軸立てを行っても晶癖のない高分子ではうまくいかないことが多いが，いっそ傾いていてもプログラム側で処理ができれば便利である．そのための幾何学については学問的な新規性はないが，基本式の導出には相当の時間を要すると思われるのでこの場を借りてまとめておきたい．文献[4]-[6]が参考になる．

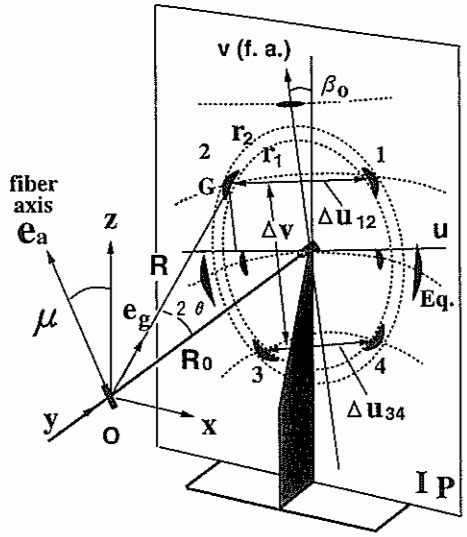


Fig. 1. Geometry for planar IP.

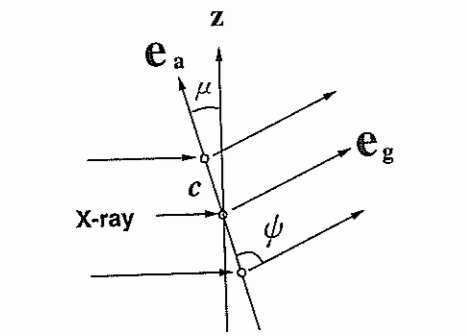


Fig. 2. Polanyi's condition for linear lattice.

X線の入射方向を y 軸とし，IP の機械軸に合わせて x 軸，z 軸をとる (Fig. 1)．繊維軸方向の単位ベクトル e_a は極角 μ（傾斜角）と β_o（xz 面内の回転角）を用いて次のように表せる．

$$e_a=(-\cos\mu\sin\beta_o,\ -\sin\mu,\ \cos\mu\cos\beta_o) \qquad (1)$$

平板 IP 上では y 軸の回りに β_o だけ回転させた座標系 (u, v) を使う方が便利であり，画素 G(u, v) へ向かう散乱光の方向は，座標系 (u, y, v) では

$$e_g=(u/R,\ R_o/R,\ v/R) \qquad (2)$$

と表せる．ここで，$R=\overline{OG}=(R_o^2+u^2+v^2)^{1/2}$ である．

周期 c の直線格子に対する Polanyi の回折条件（行路差が波長 λ の整数 l 倍であること）から (Fig. 2),

$$\cos\phi+\sin\mu=e_a\cdot e_g+\sin\mu=l\lambda/c\equiv\zeta \qquad (3)$$

したがって，$\beta_o=0$ とし，(1)-(3) 式から，平板 IP 上での第 l 層線の軌跡は

$$(v\cos\mu-R_o\sin\mu)/(R_o^2+u^2+v^2)^{1/2}+\sin\mu=l\lambda/c \qquad (4)$$

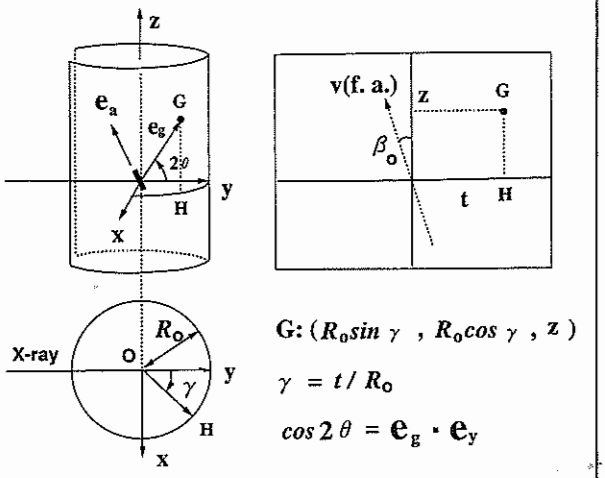


Fig. 3. Geometry for cylindrical IP.

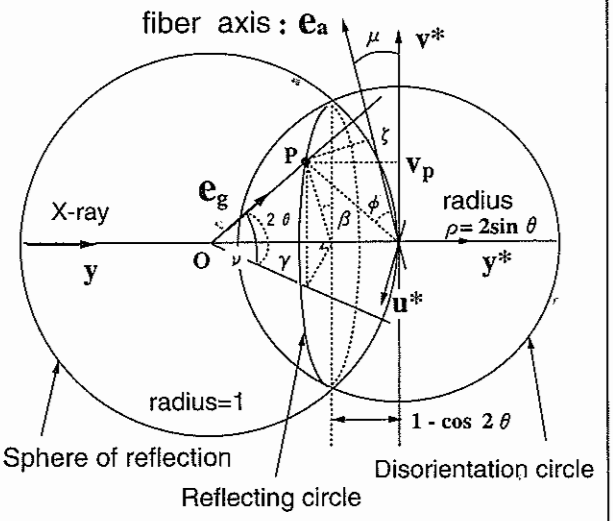


Fig. 4. Geometry in reciprocal space.

円筒 IP を用いた場合には (Fig. 3)

$$e_g=(R_o\sin\gamma/R,\ R_o\cos\gamma/R,\ z/R) \qquad (5)$$

ただし，R_o は円筒半径で，$R=(R_o^2+z^2)^{1/2}$ である．式 (1), (3), (5) から，円筒 IP カセットを用いて撮影されたパターンにおける第1層線の軌跡は

$$(-R_o\cos\mu\sin\beta_o\sin\gamma-R_o\sin\mu\cos\gamma+z\cos\mu\cos\beta_o)/(R_o^2+z^2)^{1/2}+\sin\mu=l\lambda/c \qquad (6)$$

層線の軌跡から，μ および β_o のおおよその値を知ることができる．正確な値は，(4) 式や (6) 式をもとに，Fig. 1 に示したような主な反射の重心の位置関係を表す，Δu_{12}, Δu_{34}, Δv などのパラメータから求められる．

逆空間での幾何学的関係を Fig. 4 に示す．以後，点 P および G に関わる方位角 β を v 軸（繊維軸の IP 面への投影）を基準にして考える．すなわち，平板 IP では $\beta=\beta_o+\tan^{-1}(x/z)$，円筒 IP では $\beta=\beta_o+\tan^{-1}(R_o\sin\gamma/z)$ と

する．Fig. 4 において

$$v_p=\sin\nu=\sin 2\theta\cos\beta \quad (7)$$

$$\cos^2\nu\sin^2\gamma=\sin^2 2\theta-v_p^2 \quad (8)$$

$$\zeta=2\sin\theta\cos\phi=v_p\cos\mu+(1-\cos 2\theta)\sin\mu \quad (9)$$

などの関係から

$$\cos\phi=\cos\theta\cos\beta\cos\mu+\sin\theta\sin\mu \quad (10)$$

が導かれる．$\mu=0$ のときの関係 $\cos\phi=\cos\theta\cos\beta$ は M. Polanyi によって導かれている．(10) 式を用いて，方位角 β についての強度分布データを，逆空間における方位角 ϕ についてのデータに変換できる．ただし，$0\leqq|\beta|\leqq\pi$ であるので，ϕ の測定範囲は

$$|\theta-\mu|\leqq\phi\leqq\pi-\theta-\mu \quad (11)$$

となる．$\phi\sim0$ または π 近傍での blind region の存在は配向度を求める際には積分上の寄与が少ないのでほとんど問題にならない．

強度対 2θ の散乱曲線を抽出する際には，IP の形が問題になるが，独立した反射の積分強度を求める際には形は関係ない．平板 IP の場合，試料から画素までの距離 R と斜め入射の効果を考慮して，IP 面上の強度は $I_s=I(q)\cos 2\theta/R^2=I(q)\cos^3 2\theta/R_o^2$ となる（q は散乱ベクトル）．立体角あたりの散乱曲線 $I(q)$ はこの関係より得られる．平板 IP 上の積分素片が $\mathrm{d}u\mathrm{d}v=(R_o^2/\cos^3 2\theta)\mathrm{d}\Omega$ であることから，$\int I_s\,\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v=\int I(q)\mathrm{d}\Omega$ となり，ある領域の画素にわたる強度の積分は立体角 Ω についての積分に等しい．これは円筒 IP の場合にも当然あてはまる．強度の足し合わせは，指定した領域について spline 曲線などで仮定した非晶散乱を除いて行う．非晶散乱の分離は難しい問題であるが，パラメータの少ない方法や任意性の入らない方法が優れているという保証はない．逆空間でのさらなる積分は，一軸配向試料の場合，Lorentz 因子 L を用いて，素片 $2\pi\,\xi\mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\zeta=2\pi L^{-1}\mathrm{d}\Omega$ を考慮して行う．

$L^{-1}=\cos\mu\cos\nu\sin\gamma$[7] と式 (7)-(9) の関係から

$$L^{-1}=\{\sin^2 2\theta-\zeta^2+4\sin^2\theta\sin\mu(\zeta-\sin\mu)\}^{1/2} \quad (12)$$

Arnott[6] は純粋に幾何学的な考察からこの式を導いた．反射が長い弧であっても，各画素の強度にそれぞれの点の L^{-1} をかけて足し合わせれば積分強度となる．また，特定の層線の子午線反射が反射球を切るようにうまく傾ければ，その子午線反射の各画素の強度にそれぞれの点の $L^{-1}/2$ をかけて足し合わることで，blind 領域なしでその層線の強度データが得られる．配向度が良くて子午線反射が小さなスポット状のときは，配向軸から少しずれた軸の回りに回転させ，人工的な disorientation を施したほうが精度が高い．ピークの重なりがある場合は，2θ や ζ の一定範囲の領域から，それぞれ，β や ξ に対する分布曲線を抽出し，これからピークを分離する．これらのデータは以下に示すように，配向解析やさらなる層線解析に用いられる．

3. 結晶構造解析への適用

ポリ（p-フェニレンスルフィド）は耐熱性に富む有用な材料であるが，結晶構造については半定量的な回折データに基づく Tabor らの報告[8] があるのみであった．平板 IP を用い，傾斜角 $\mu=0°$（垂直入射），002 反射を測定すべく $\mu=\pm8.6°$，および，004 反射を測定すべく $\mu=\pm17.5°$ で測定した強度データにおいて，$\sqrt{I}$ の誤差は 4% 以内であった．この誤差は良いとは言えないが，現在のところ処理方法を工夫してもなかなか良くならない．明確に確認できた 35 個の独立な反射データに加えて，見えない 4 個の反射の強度を 0 として，Linked-atom 最小自乗法により構造の精密化を行った．水素原子も考慮し，フェニレン環は 1 辺 0.14 nm の正六角形とした．

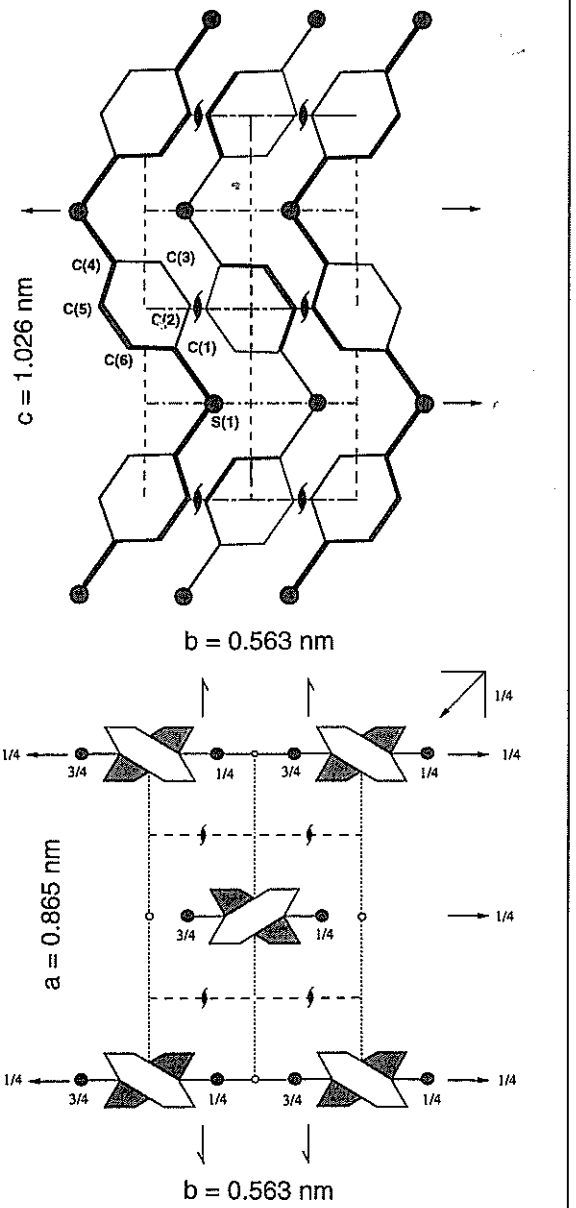


Fig. 5. Crystal structure of poly (*p*-phenylene sulfide).

基本的に Tabor らと同じ空間群 Pbcn の構造 (Fig. 5) で，構造パラメータは結合距離 b(C, S)（これが決まれば結合角 τ(CSC) は決まる）とフェニレン環のパラ軸回りの回転角 ϕ の2つになる．最適化の結果，b(C, S)＝0.174 nm, τ(CSC)＝110°，共通等方性温度因子＝0.054 nm^2, R 因子＝9%，に収束した．フェニレン環と bc 面のなす角 ϕ＝38° は Tabor らの推定値 45° より小さく，結晶についてのポテンシャルエネルギの計算結果からも支持された．

ポリ（L-乳酸）は大きな圧電性をもつ生分解性の材料で，構造についてはいくつかの報告[9]-[11]がある．基本的には10モノマ単位で左巻きに3回転した 10_7 らせん構造である．全ての偶数層線に子午線反射が観測されることから分子コンホメーションは相当歪んでいる．単位格子の形は分子鎖2本が通る直方体 (a＝1.066 nm, b＝0.616 nm, c＝2.888 nm) だが，空間群は確定していない．同じ向きの分子鎖からなる擬斜方晶系モデル[11]もあるが，われわれは $P2_12_12_1$ ではないかと考えている．繊維軸を少しずつ傾け，子午線反射を含む111個の反射を観測した．Fig. 6 は第10層線の強度を抽出する場面である．

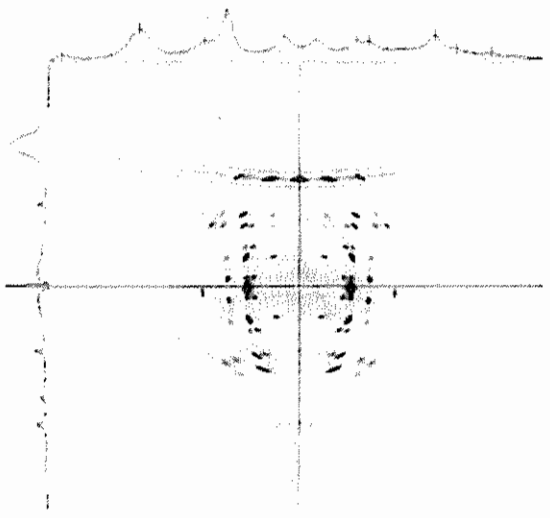
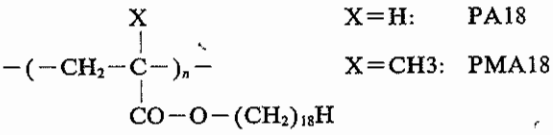


Fig. 6. Lorentz-corrected intensity distribution of the tenth layer line of poly(L-lactic acid).

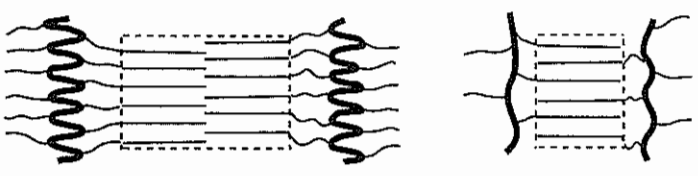
R 因子はまだ26%であるが，IP 画像から blind 領域なしで比較的簡便に強度データが得られた．

4. くし形高分子の構造解析

1つの高分子の中にいろんなセグメントを入れ込み多機能化を実現させようとすれば，その構造形成のメカニズムを明らかにする必要がある．高分子の構造制御には多くの側面がある．剛直なメソゲン部分と柔軟なスペーサ部分からなる液晶性高分子では，化学的な性質の違いから同種のセグメントどうしが集まろうとするが，剛直な部分は一般に芳香環などを含んで太く，スペーサ部分は細い．このため，密度異常を解消させるべく構造形成が起こる．“堅さと柔らかさ”に加えて，“太さと細さ”は重要な要因であり，いろんな要因のバランスのうえで構造形成が起こることから異径高分子は面白い対象である．ここでは最も単純な，オクタデシル基を側鎖にもつポリアクリレート (PA18) 系，およびポリメタクリレート (PMA18) 系くし形高分子の構造を取り上げる．側鎖がメチルエステルのホモポリマーはガラス転移温度がそれぞれ，約0℃と100℃であり，主鎖部の柔軟性は大きく異なっている．



これらのくし形高分子は秩序だった側鎖の凝集層と乱れた主鎖領域の繰り返しからなる層構造を形成する[12],[13]．PA18 は ETE 構造をとるが，PMA18 は IDT 構造をとる (Fig. 7)．この理由は，PMA の主鎖部は比容が少し大きく層内で広がって隣からの側鎖の割り込みを許すことができるが，PA18 は主鎖が広がっても隣からの割り込みを許容できないためである．そこで，一連の poly(n-octadecyl acrylate-co-methyl acrylate)s（以下，オクタデシル基のモル分率 x を用いて PA18-x と表す）を合成し，くしの歯を少なくしていくとどのような構造変化が起こるかを調べた (Fig. 8)．結果を先に述べると，はじめは，x が減少すると密度異常を解消すべく側鎖は



(a) end-to-end model (ETE)　(b) interdigitation model (IDT)

Fig. 7. Models of layered structure in comb-like polymers.

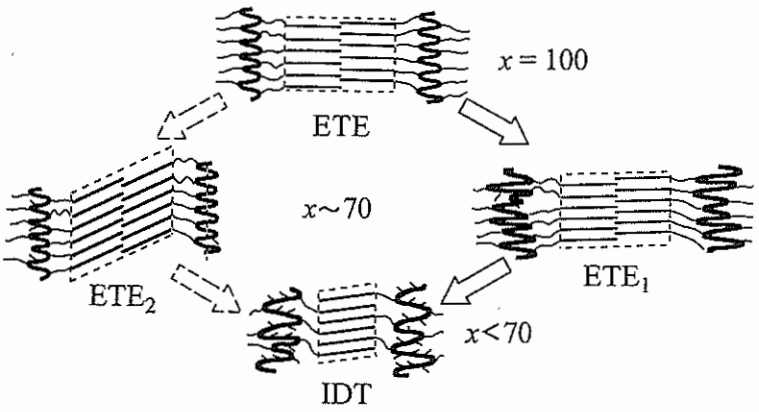


Fig. 8. Structures in PA18-x's.

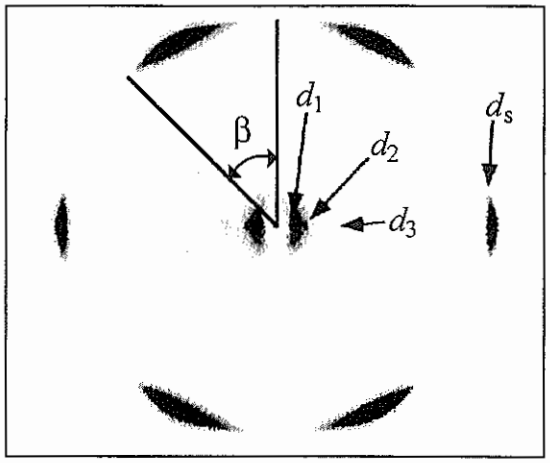


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of oriented PA18-100. The orientation direction is vertical.

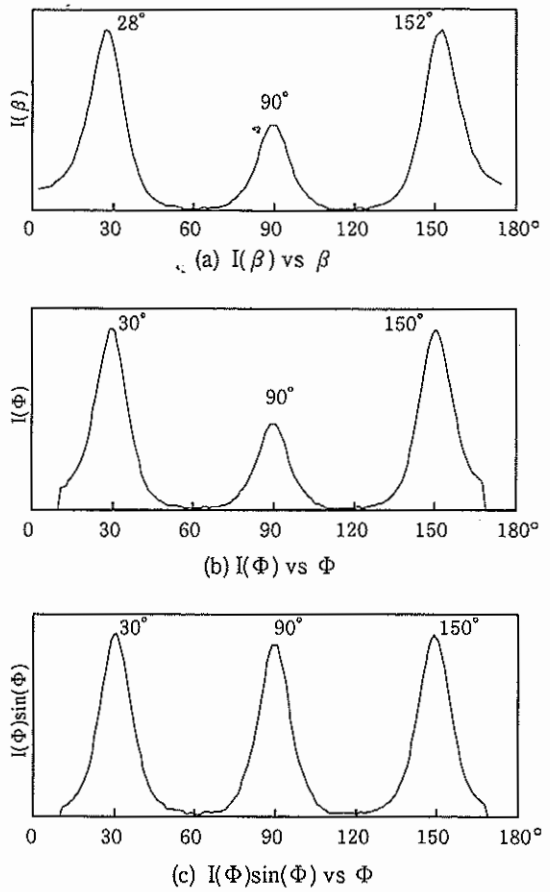
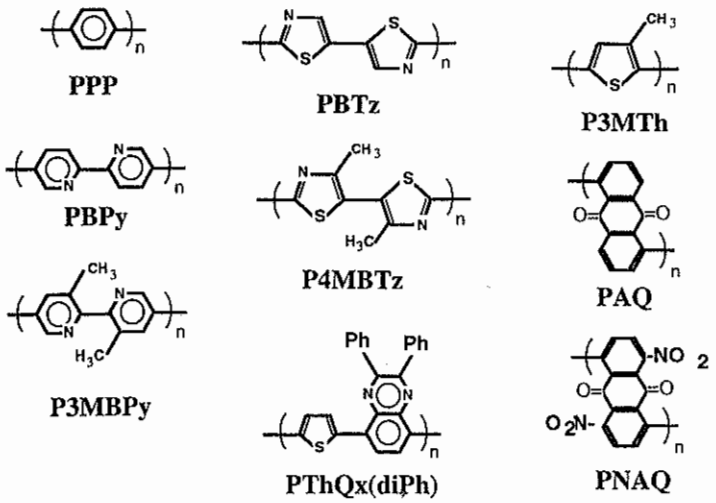


Fig. 10. Orientation analysis of the side-chain aggregates in PA18-100.

ETE_2 のように傾き，繰り返し周期は減少するものと予想された．このように stem が傾いた層構造は，高分子の折畳み鎖ラメラや脂質2分子膜などの構造では一般的であり，その理由は密度異常の解消にあると考えてよい．ところが，実際には，側鎖は層面に垂直なままで主鎖部がより折り畳まれて繰り返し周期は増加した (ETE_1)．そして，さらに x を減少させたところ，$x=72$ を境にして突然，IDT への転移が見られた．

溶融紡糸した PA 18 (＝PA 18-100) の平板 IP 画像 (Fig. 9) では，小角側に繰り返し周期 5.5 nm の ETE 構造に由来する反射が観測され，広角に側鎖凝集構造に由来する面間隔 0.42 nm の反射 d_s が見られる．式 (10) に基づいた d_s 反射の配向解析 (Fig. 10) から，重みをつけた逆空間での分布 $I(\phi)\ \sin\phi$ において6点のスポットは幅も強度も等しく完全な6回の対称であること，側鎖凝集体の軸は選択的に層面に垂直な方向に向いていることが分かる．側鎖1本あたりの断面積 0.20 nm^2 がポリエチレン結晶の 0.184 nm^2 より大きいことからも，側鎖は重心位置の秩序を有する一種の plastic crystal 状態にある．昇温に伴って d_s 反射の幅は小さくなり，側鎖凝集体の平均の lateral size は，8 nm (室温)～12 nm (45℃) の間で可逆的に変わる．これは温度の高い方が，主鎖の屈曲性が増し束縛が弱まるためと思われる．



polymer	notation
poly(*p*-phenylene)	PPP
poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl)	PBPy
poly(3,3'-dimethyl-2,2'-bipyridine-5,5'-diyl)	P3MBPy
poly(2,2'-bithiazole-5,5'-diyl)	PBTz
poly(4,4'-dimethyl-2,2'-bithiazole-5,5'-diyl)	P4MBTz
poly(thiophene-*alt*-2,3-diphenylquinoxaline)	PThQx(diPh)
poly(3-methylthiophene-2,5-diyl)	P3MTh
poly(anthraquinone-1,5-diyl)	PAQ
poly(4,8-dinitroanthraquinone-1,5-diyl)	PNAQ

Fig. 11. Electrically-conductive polymers.

一方，PMA18 は繰り返し周期 3 nm の IDT 構造に由来する反射を示した．d_s 反射の $I(\beta)$ は $\beta=0°$ に幅の広いピークをもち，$I(\phi)\sin\phi$ は一様な分布となった．このことから，IDT 構造における側鎖どうしの割り込みは，側鎖凝集体の軸回りの方位についての選択性を犠牲にして起こることが分かった．

PA18-x について同様な解析を進めた．側鎖凝集体の軸は選択的に層面に垂直なままで，x の減少とともに層間隔は増大し，突然，$x=72$ を境にして，PMA18 と類似の散乱パターンへと変化した．異径高分子では，各部のサイズ，(非) 相溶性だけでなく，柔軟性，相対的な割合 (数密度)，などが構造制御の重要なパラメータとなる．

5. 導電性高分子の構造解析

導電性を目的としてさまざまな高分子が設計され合成されている．その多くはドーピングによって導電性を発現する芳香族系高分子であるが，π 共役性を追及すると分子鎖の剛直性が増し融解もせず溶媒もないなど加工性に不都合が出てくる．粉末で得られ結晶性・配向性の向上が望めないものもある．しかし今後の展開のためにも，これらの物質の構造は明らかにしておく必要がある．われわれはこれまで Fig. 11 に示す化合物の大体の構造を明らかにしてきた[14),(15)]．中には主な回折が 2 本ほどしかなく結晶とは呼べない物もある．それでは構造は決まらないのではないかという質問をよく受ける．これら化合物の分子形態は自由度が極めて低く，少ない構造パラメータで実測パターンを説明できるモデルは極めて限られるものであり，X 線回折以外の情報やエネルギ計算などの手法を用いると主たる構造はおのずと定まる．

回折曲線は IP 画像データの全方位平均から求めることができるが，測定時間はかかっても通常の粉末回折計や PSPC を用いて積算測定したデータの方が質ははるかによい．正確なプロフィルを求めたい場合には，いろいろな補正操作を施しても現在の IP のデータはあまり良いとはいえない．

ここでは，P3MTh の構造について述べる[15)]．Head-to-tail の規則性がしっかりした *regioregular* な HT-P3MTh

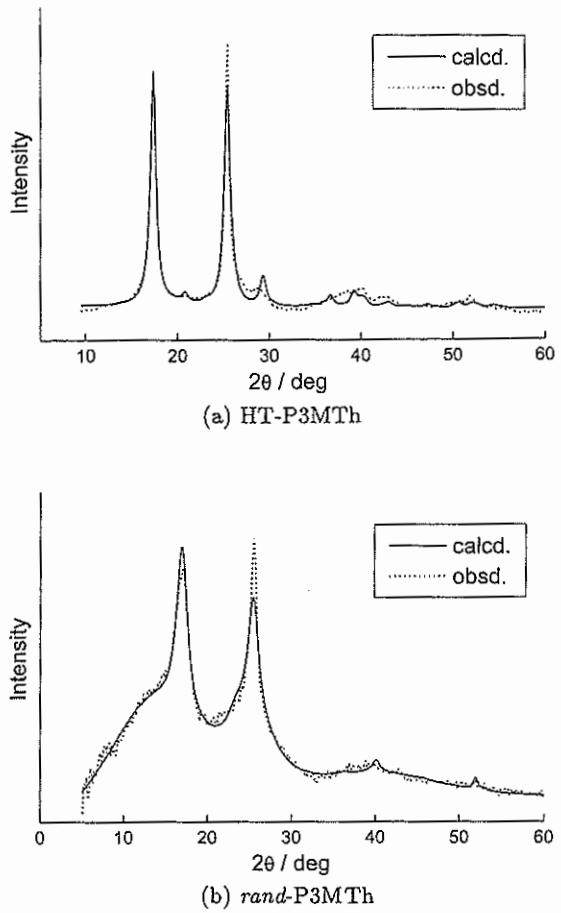


Fig. 12. X-ray diffraction curves of HT-P3MTh (a) and *rand*-P3MTh (b). Solid line: calculated by linked-atom Rietveld method. Broken line: observed.

は結晶性のよい回折曲線 (Fig. 12a の破線) を与える．ユニット間の立体障害のため PPP の場合と同様，分子鎖は完全な平面から少しずれているはずであるが，これを議論できるほどのデータではない．そこで完全平面の分子モデルを仮定し，Linked-atom Rietveld 法を用いて結晶構造を探索した．実測と計算は完全な一致を見ているわけではないが，基本的には Fig. 13 の構造である．向きの異なる分子鎖の層が b 軸方向に交互に積層しており，メチル基が両隣層のチオフェン環の間に位置して環の間の face-to-face の相互作用を完全に阻害している．

一方，*regio-irregular* な *rand*-P3MTh は Fig. 12b に示すように結晶性が悪く 2 次元的なパッキングに関してのみ同型の秩序が認められた．乱れた分子形状のため *a* 軸方向の噛み合わせが悪く，*a* 軸長は HT-P3MTh の 0.752 nm より長い 0.79 nm となっている．積層面の間隔 *b*/2 は共に 0.35 nm であった．

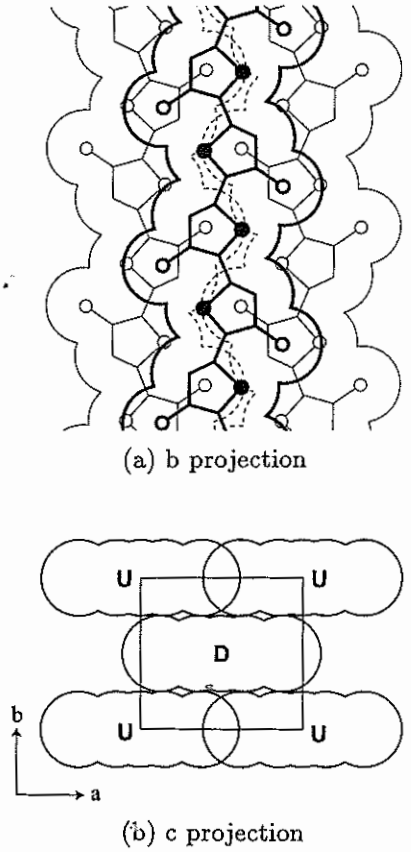


Fig. 13. Crystal structure of HT-P3MTh.

5. おわりに

合成高分子の X 線構造解析の作業は重厚長大から軽薄短小へと移りつつある．IP およびそのデータ処理方法にもまだ問題は多い．テクノロジに追い越されることなく，自由にコンピュータを操って，構造から自由なアイデアが産まれることを願うものである．高分子では結晶性の低い状態の方が機能面で優れていることがある．P3MTh の構造からの教訓として，概念としては当然だが，もし結晶構造が阻害要因を持っているならば結晶化によってそれは極めて有効に働く．乱れを積極的に導入し秩序を制御するために，構造解析がなんらかの指針を与えることができないものかと考えている．

参考文献

(1) 小幡，奥山：高分子論文集，**49**, No. 4 (1992) 297.
(2) K. Tashiro, H. Nishimura, and M. Kobayashi: *Macromolecules*, **29** (1996) 8188.
(3) S. Sasaki: *Polym. Preprints, Jpn.*, **45** (1996) 2797; *Repts. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **41** (1998) in press.
(4) D. Meader, E. D. T. Atkins, M. Elder, P. A. Machin, and M. Pickering: *Fiber Diffraction Methods*, Chap. 7 (A. D. French and K. H. Gardner eds., Amer. Chem. Soc., Washington, 1980).

(5) R. D. B. Fraser, E. Suzuki, and T. P. MacRae: *Structure of Crystalline Polymers*, Chap. 1 (I. H. Hall ed., Elsevier, London, 1984).
(6) S. Arnott: *Polymer*, **6** (1965) 478.
(7) *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. II (Kynoch, Birmingham, 1972).
(8) B. J. Tabor, E. P. Magré, and J. Boon:*Eur. Polym. J.*, **7** (1971) 1127.
(9) P. De Santis and A. J. Kovacs: *Biopolymers*, **6** (1968) 299.
(10) W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, G. ten Brinke, and P. Zugenmaier: *Macromolecules*, **23** (1990) 634.
(11) J. Kobayashi, T. Asahi, M. Ichiki, A. Oikawa, H. Suzuki, T. Watanabe, E. Fukada, and Y. Shikinami: *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 2957.
(12) N. A. Platé and V. P. Shibaev: *Makromol. Rev.*, **8** (1974) 117.
(13) K. Inomata, Y. Sakamaki, T. Nose, and S. Sasaki: *Polym. J.*, **28** (1996) 986; *ibid.*, **28** (1996) 991.
(14) Sasaki, T. Yamamoto, T. Kanbara, and T. Yamamoto: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **30** (1992) 293.
(15) T. Yamamoto, D. Komarudin, M. Arai, B.-L. Lee, H. Suganuma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda, and H. Matsuda: *J. Amer. Chem. Soc.*, **120** (1998) 2047.