

## 広角・小角 X 線散乱に基づく高分子結晶・高次構造解析：計算機を用いたアプローチ

株式会社リガク 田原大輔

結晶性高分子の結晶構造やラメラ積層構造などの高次構造の解明に広角・小角 X 線散乱 (WAXD、SAXS) が用いられてきた。これまでに様々の配向を示す高分子試料の結晶構造及びラメラ積層構造を 2 次元 WAXD、SAXS パターンのシミュレーションから抽出すべくモンテカルロ法を用いたプログラムを開発してきた [1-3]。そこで、結晶の 3 次元的な構造を得るために、2 重配向試料や 3 次元配向試料からの様々の測定回転角  $\psi$  (図 1) において WAXD、SAXS 像を測定し、それらを同時に再現する結晶方位の分布、ラメラの空間分布をモンテカルロ法を用いて求めた。以下にシミュレーション法の概要と実験結果との比較について説明する。SAXS 強度の計算においてはラメラ結晶を円盤で近似し、空間内に円盤を分布させ、電子密度のフーリエ変換から散乱強度を得た。WAXD 強度の計算においては微結晶の方位を分布させ、それぞれの微結晶からの回折強度を足し合わせた。計算された強度と実測強度から一致度を計算し、一致度が小さくなるように構造パラメータを振った。

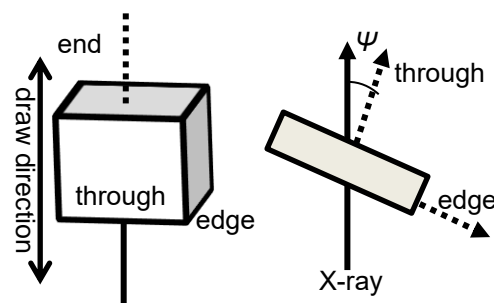


Fig. 1: Definition of the rotation angle  $\psi$ .

図 2 に 2 重配向 PET の異方的 WAXD・SAXS パターンについてモンテカルロシミュレーションを行った計算結果と実測 WAXD、SAXS パターン及び計算結果から得られたモデル構造を示す。シミュレーション結果から結晶方位及びラメラの法線方向の配向分布が得られる。図 3 に試料に対するそれらの向きを表す極座標の定義を示す。図 4 に 2 重配向 PET の  $a$  軸方向の分布を示す。ラメラ積層の延伸方向に対する傾き  $\theta_{lam}$ 、ラメラ積層の延伸方向、edge 方向、through 方向に沿っての大きさ  $L$ 、 $W_{ed}$ 、 $W_{th}$ 、長周期  $l$  といったラメラ積層構造を特徴づけるパラメータを、SAXS シミュレーションで得たモデル構造から得ることができる。ラメラ積層の大きさはラメラの配向相関の距離依存性を計算し、その相関距離から求めた。図 5 及び表 1 に 2 重配向 PET、3 次元配向 Nylon、2 重配向 HDPE について得られたラメラ積層の平均的構造と結晶方位を示す。ラメラ積層構造のパラメータは SAXS 像の強度ピーク位置及び強度の広がりから直接求めた値とおおむね近い値であり、妥当な構造が得られていることがわかる。

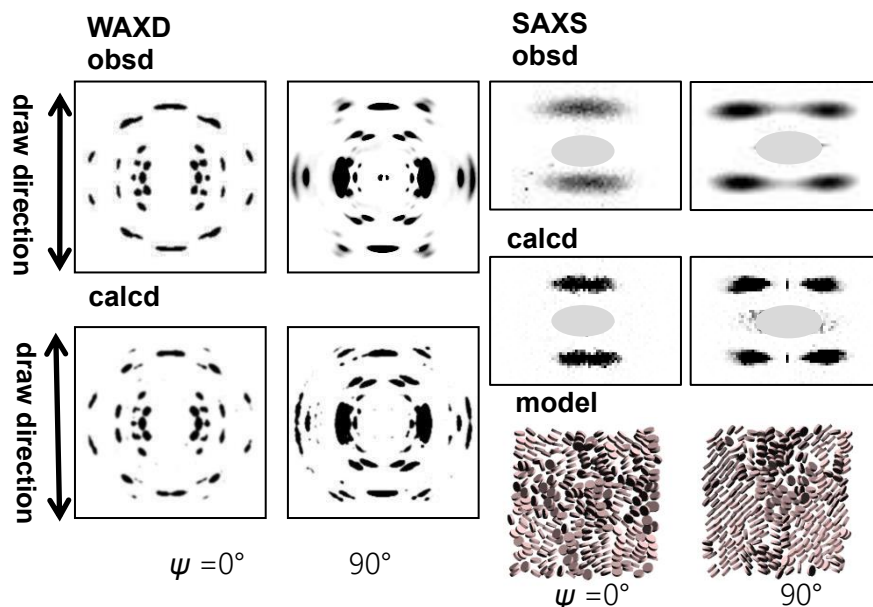
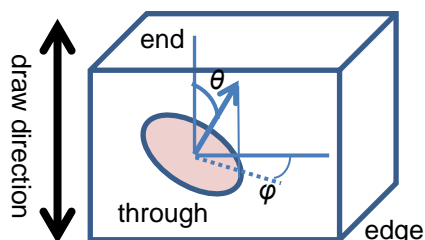
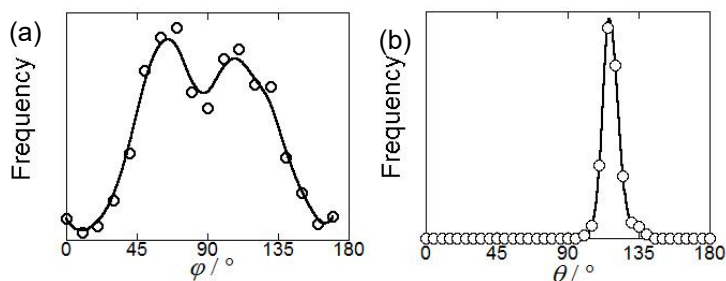


Fig.2: Anisotropic WAXD and SAXS patterns of doubly-oriented PET: the observed and calculated patterns and the thus-obtained model structure viewed along the through and edge directions.

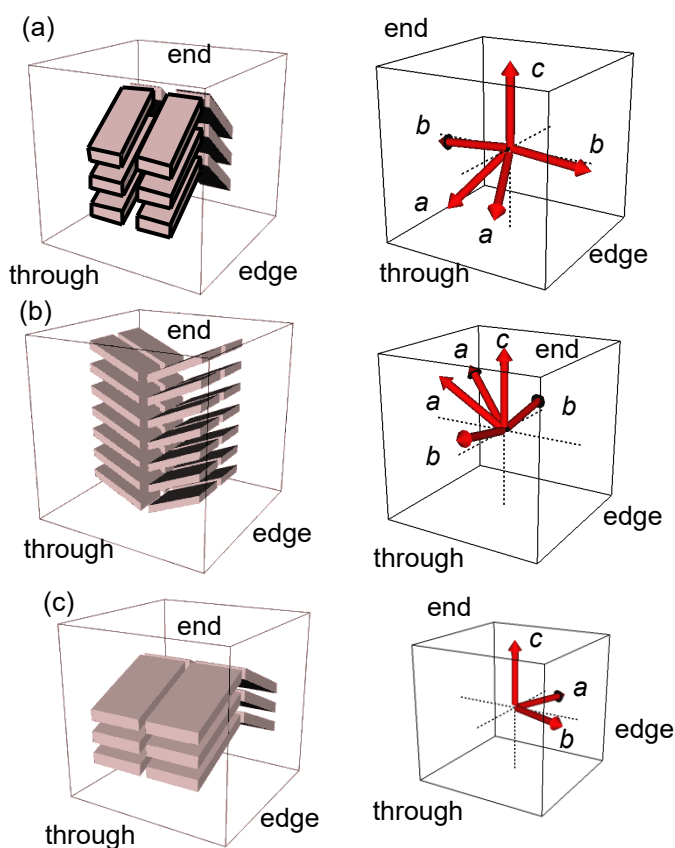
- [1] D. Tahara *et al.*, *Polym. Prepr. Jpn.*, **62**, 2893 (2013).  
 [2] D. Tahara *et al.*, *Polym. Prepr. Jpn.*, **63**, 5489 (2014).  
 [3] D. Tahara *et al.*, *Polym. Prepr. Jpn.*, **64** (1), 3D19 (2015).



**Fig. 3:** Definition of  $\theta$  and  $\phi$ .



**Fig. 4:** Calculated orientation distribution of *a*-axis of doubly-oriented PET, (a) the distribution of  $\phi$  and (b) the distribution of  $\theta$ .



**Fig. 5:** Statistically averaged stacked lamellar structures and directions of the crystal axes : (a) doubly-oriented PET, (b) 3-dimensionally-oriented Nylon 66 and (c) doubly-oriented HDPE.

**Table 1:** Calculated parameters of stacked lamellar structures.

	$\theta_{\text{lam}}$ ( $^{\circ}$ )	$l$ ( $\text{\AA}$ )	$L$ ( $\text{\AA}$ )	$W_{\text{ed}}$ ( $\text{\AA}$ )	$W_{\text{th}}$ ( $\text{\AA}$ )
PET	48	110	400	410	630
Nylon66	24	93	750	160	110
HDPE	24	250	630	620	930