



## 多様な形状の樹脂材料における PDF 法を用いた局所構造解析の検討

宋 哲昊, 伊藤 孝憲  
株式会社 日産アーク

キーワード：樹脂材料, X 線全散乱, PDF 解析

### 1. 測定実施日

2022 年 11 月 18 日 BL5S2 (2 シフト)  
2022 年 11 月 29 日 BL5S2 (2 シフト)

### 2. 概要

樹脂材料は IR、ラマンなどスペクトルによる評価が主であり、X 線などを用いた直接的な結晶構造解析はあまり行われていない。樹脂材料は明確な結晶構造を持たないため、通常の X 線解析で結晶構造を議論するのは困難である。そこで樹脂材料の結晶構造、特に局所構造を評価するため、Pair Distribution Functions (PDF) 解析が有効である。しかし、測定する試料の形状は一般的に粉末や液体になっており、バルクの樹脂材料をそのまま測定する事例が少ない。

本課題は樹脂材料の形状、測定方法や測定時間による X 線全散乱測定を行い、PDF プロファイル、また統計精度の検討を行う。

### 3. 背景と研究目的

結晶性材料の構造解析は通常の XRD や TEM を利用するが、ガラスや樹脂材料などのアモルファス材料に関しては、X 線、中性子を用いた全散乱測定データを用いた PDF 解析が普及しつつある。PDF 解析は可能な限り高角度 (高 Q のデータ) を取得し、理想的なバックグラウンドを差し引き、構造因子を抽出、フーリエ変換しモデルフリーで動径分布を得る手法である。本手法は粉末材料や液体材料を対象とした透過法測定では確立しているが、バルクの樹脂材料を適用するためには、加工ができる円柱、角柱、板など形状を持っている試料について全散乱データの統計精度を検討する必要がある。また、理想的には円柱であるが、相対的に加工がしやすい角柱と板で測定できると簡易的になる。

本課題では樹脂材料について PDF 解析に適したデータを得るために、測定時間によるデータの統計精度を確認した。また、PDF 解析の測定材料領域 (試料の形状観点で) を拡大するために、多様な形状 (円柱、角柱、板のエッジ) の樹脂材料について X 線全散乱測定を行い PDF プロファイルを検討した。

### 4. 実験内容

測定試料として以下の試料を用いた。

- ・角柱のポリプロピレン (PP)
- ・多様な形状 (円柱、角柱、板のエッジ) のポリスチレン (PS)

X 線全散乱測定は下記に示す。

- ・ビームライン：BL5S2、あいち SR
- ・測定法：透過法
- ・エネルギー (波長)：17.7 keV (0.7Å)
- ・ $Q_{\max}$ ：16.0 Å<sup>-1</sup>

## 5. 結果および考察

角柱のポリプロピレンについて試料を回転しながら、測定時間を30分と60分にしてX線全散乱測定を実施した。そのX線散乱パターンを図1に示す。現在、あいちSRで全散乱測定（PDF解析用）は統

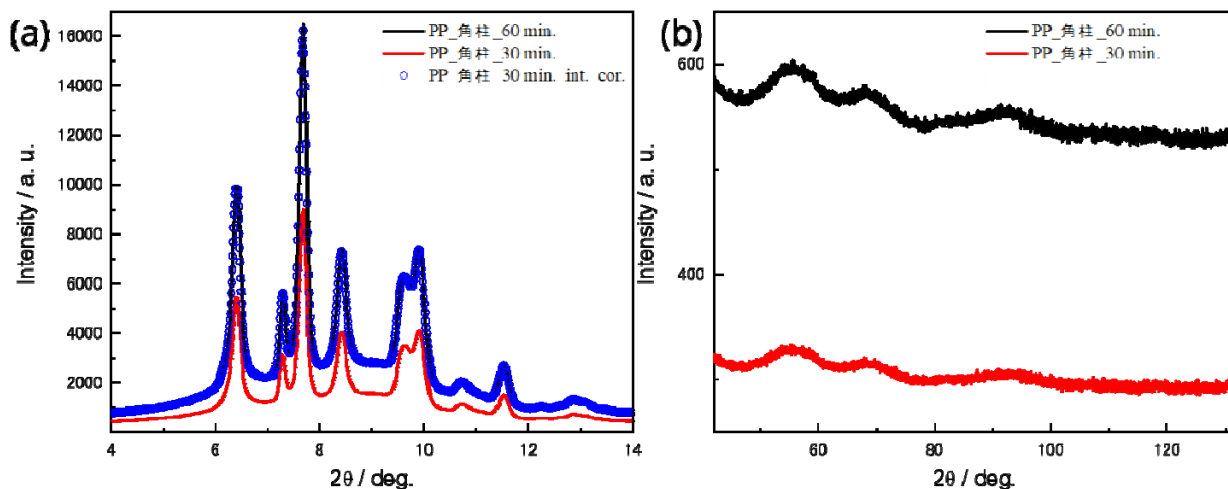


図1 X全散乱パターン：PP

計精度を上げるため、測定時間を60分にして実施している（リートベルト解析を実施するためのXRD測定時間は15分程度）。図1(a)の青丸は30分測定結果を60分測定の最強線に合わせて規格化したデータである。規格化した結果、測定時間に関わらず、低角側の結晶相から由来するピークと非晶質から由来する全散乱が良く一致していることを確認した（図1(a)）。また、測定時間を30分にしても高角側での全散乱データも観察できることを確認した（図1(b)）。

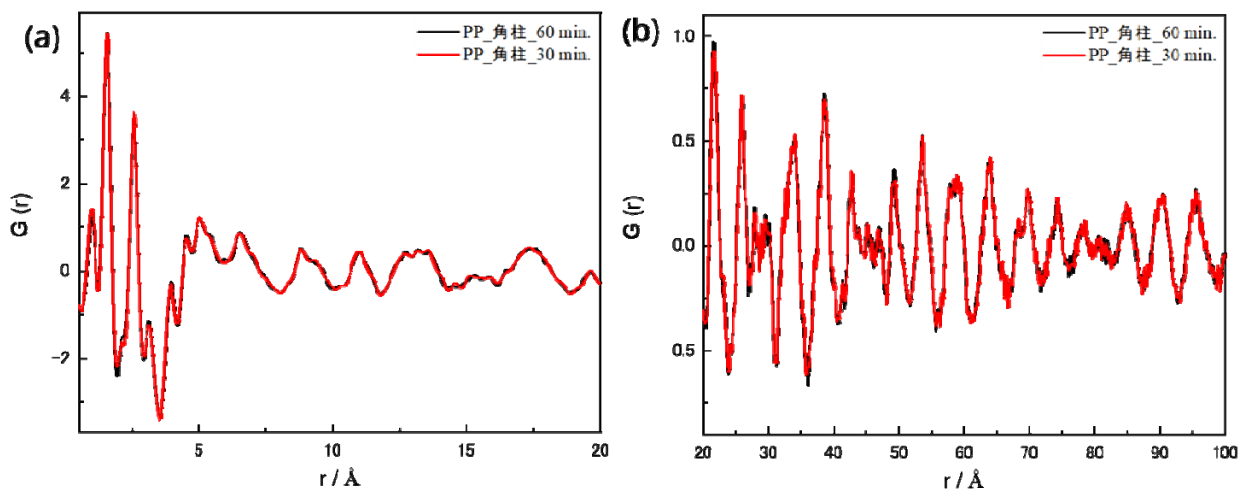


図2 PDF G(r)：PP

図2に全散乱データ（図1）からフーリエ変換して求めたポリプロピレンのPDF G(r)を示す。測定時間によるPDF G(r)の差はほとんどなかった。この結果から、今回のポリプロピレンにおける測定時間の検討は、30分でも十分に構造因子が抽出でき、PDF解析が行うことができる質のデータが得られることを確認した。

図3にポリスチレンのPDF G(r)を示す。図3(a)はポリスチレンの円柱と角柱について回転しながらX線全散乱測定を実施したデータから求めたPDF G(r)である。この結果から、形状（円柱、角柱）によるPDF G(r)の差はほとんどなかった。図3(b)は板のポリスチレンから加工した角柱（回転あり）と板のポリスチレンのエッジ（回転なし）のPDF G(r)である。この結果から、測定条件（回転有無）によるPDF

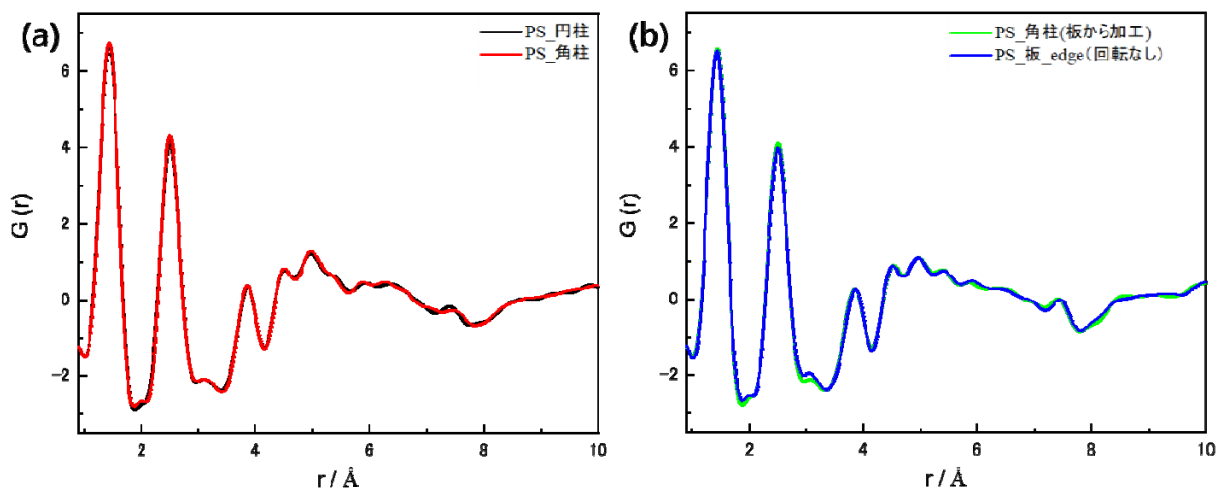


図3 PDF  $G(r)$  : PS

$G(r)$ の差はほとんどなかった。つまり、均一な系であれば、形状や回転有無に依存せず局所構造評価ができることを確認した。

## 6. 今後の課題

樹脂材料について定量的な局所構造解析・論議を行うため、モデル構築 (MD, DFT) を用いた構造解析を検討する。また、非晶質相と結晶相が共存している機能性材料に PDF 解析領域を拡大する。

## 謝辞

本課題に関してあいちシンクロトロン光センター、コーディネータ、野崎 彰子様、砥綿 眞一様、BL552 中西 裕紀様、佐久間 靖博様に大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。