



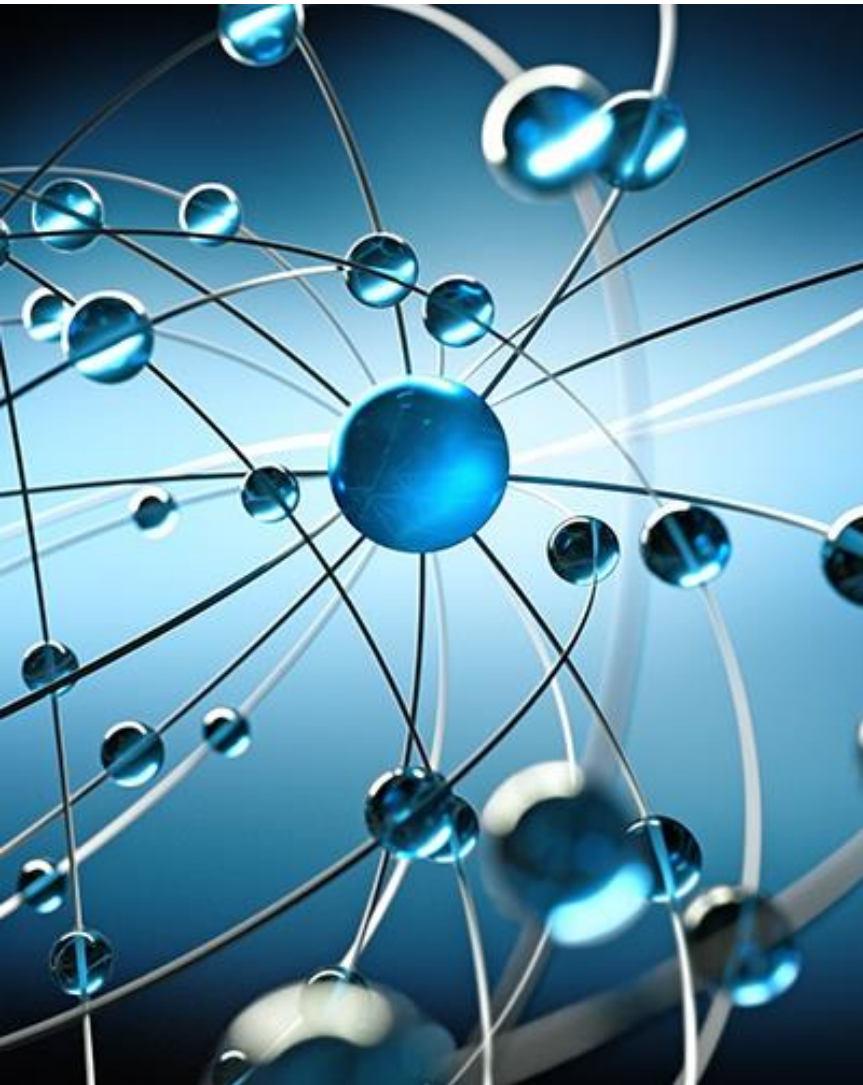
事例で学ぶ結晶性高分子評価：X線回折・散乱法による構造解析入門

2026年9月2日

株式会社リガク プロダクト本部 XRD XRDプロダクトマネジメント部

尾本和樹





■ 目次

1. 高分子の構造とX線回折・散乱
2. X線回折による高分子の構造評価事例
3. 小角X線散乱による高分子の構造評価事例
4. まとめ

高分子のサイズスケール

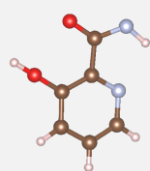
■ 高分子の階層構造とX線評価装置

原子スケール

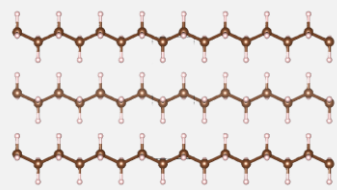
ナノスケール

ミクロスケール

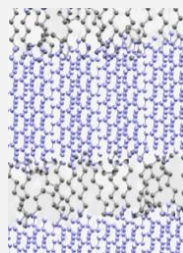
マクロスケール



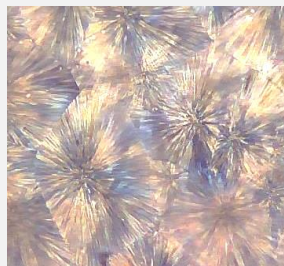
原子 分子



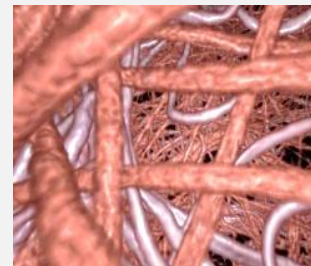
結晶構造



ラメラ結晶



球晶



繊維・樹脂



バルク

1Å

1nm

10nm

100nm

1μm

10μm

100μm

1mm

X線回折
XRD / WAXS

小角X線散乱
SAXS

USAXS

イメージング

SmartLab
(XRD)



DicifferX WAXS
Edition (WAXS)



Xeuss Pro (SAXS, WAXS, USAXS)



NANOPIX mini (USAXS)

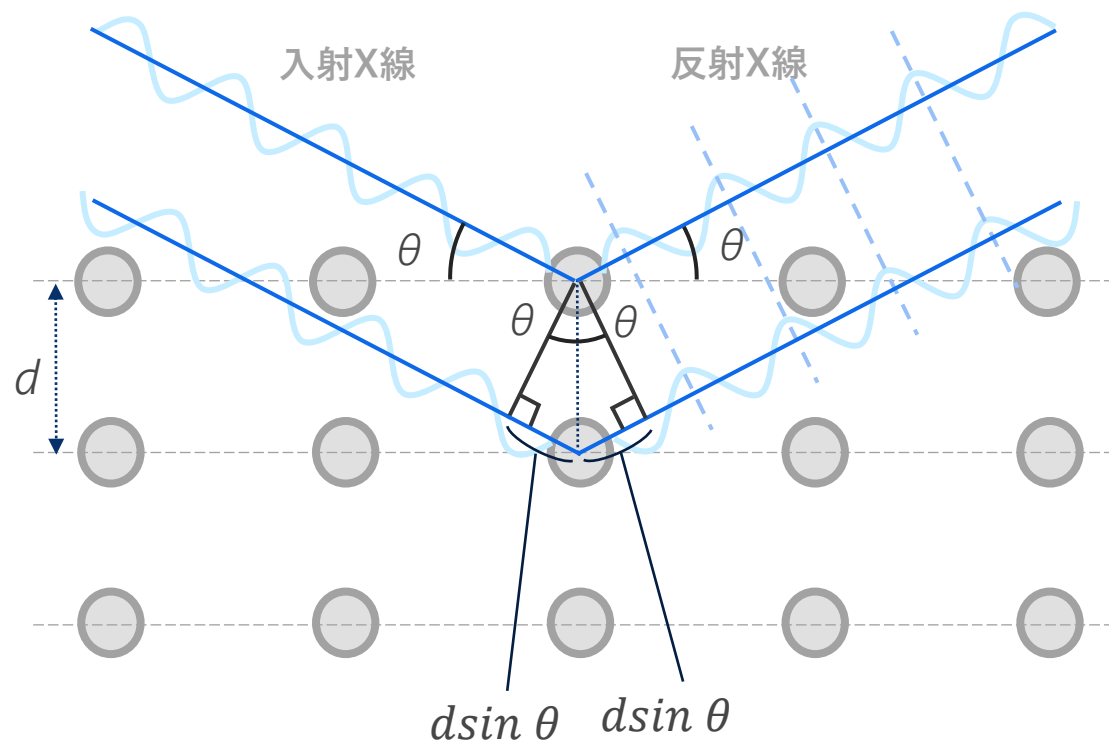


nano3D



X線回折とは

- 周期的に間隔 d で配列した原子にX線を照射すると、反射波の位相が特定方向で揃い、強いX線が観測（回折）されます。



Braggの回折条件

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

n : 自然数

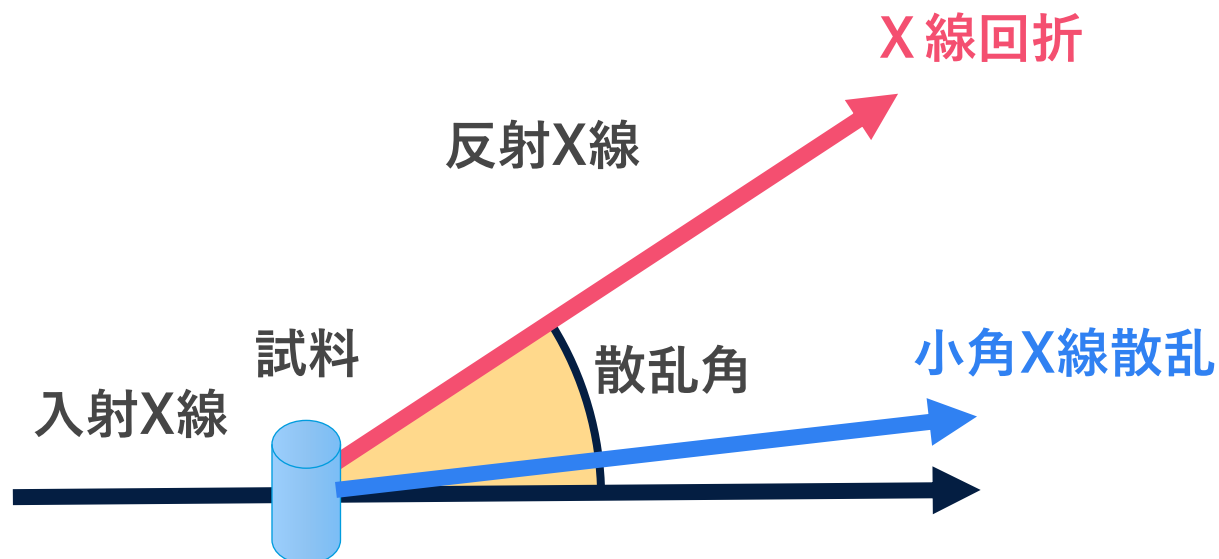
周期間隔 d と回折角度 θ はBraggの回折条件に従い、回折ピークを観測します

原子・分子の周期構造に由来する情報が得られます。

観測している角度領域とサイズの関係

■ 散乱角と測定手法

■ 散乱角と散乱体の大きさの関係



ブラッグの条件 $2d\sin\theta = n\lambda$ n : 自然数

散乱角

大



小

観測サイズ

小



大

X線回折



小さな構造を観察
(Å ~ 数nm)

小角X線散乱



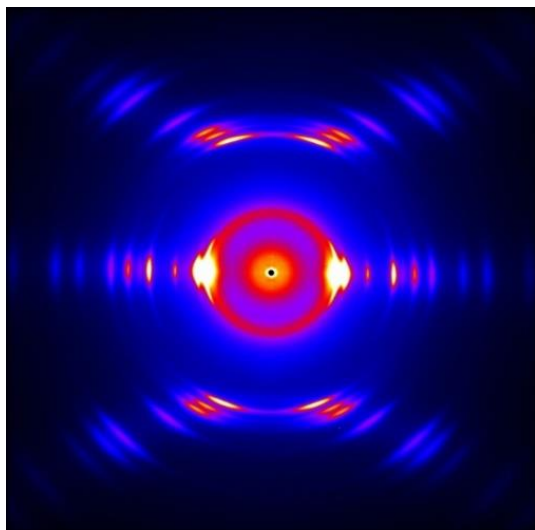
大きな構造を観察
(数nm ~ 数100nm)

大きい散乱角の測定は、実空間において小さなサイズを測定することに対応

X線回折パターンからわかること

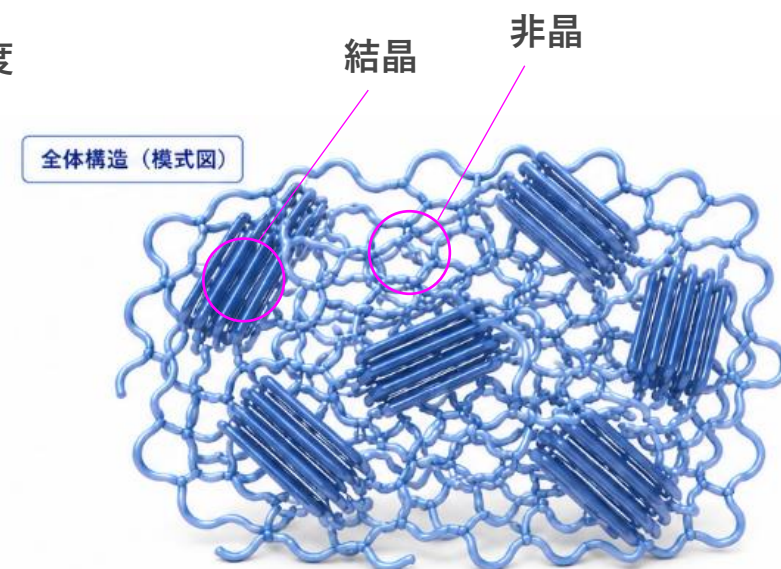
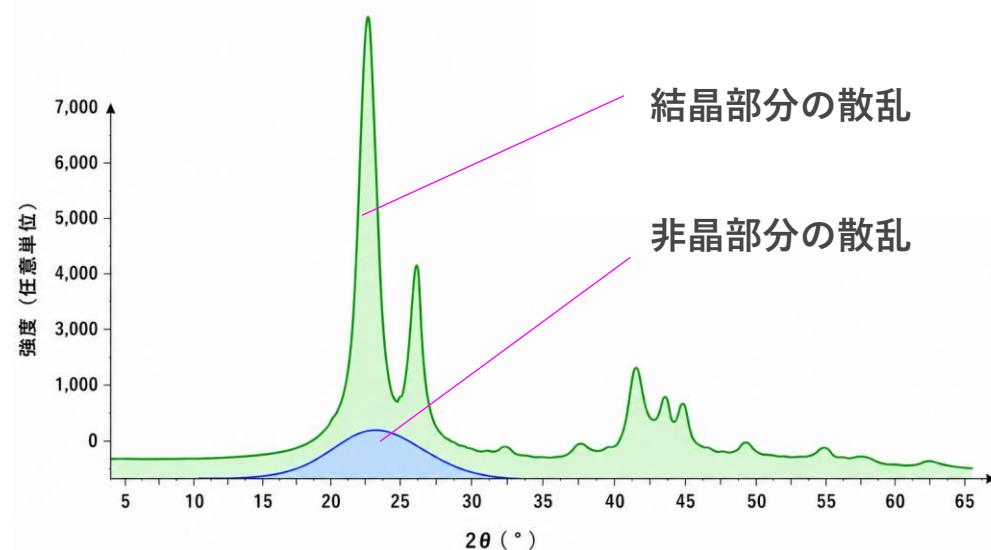
■ 回折パターンからわかる高分子の構造情報

2次元X線回折データ



1次元X線回折プロファイル

横軸： 2θ 、縦軸：X線強度



① ピークの位置(2θ)

- ✓ 格子面間隔(d値)
- ✓ 結晶構造の同定
- ✓ 結晶相の判別

② ピークの幅

- ✓ 結晶子サイズ
- ✓ 結晶の完全性(結晶格子の乱れ)

③ ピークの面積(積分強度)

- ✓ 結晶と非晶部分の量(結晶化度)

④ ピークの観測方位

- ✓ 配向度

X線回折を用いた定性分析

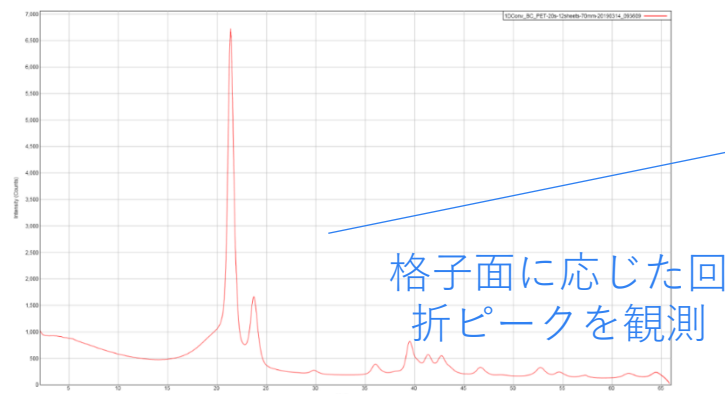
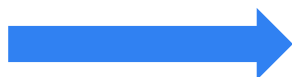
■ 定性分析

Q このフィルムは一体何か？（例：ポリエチレン）

高分子フィルム

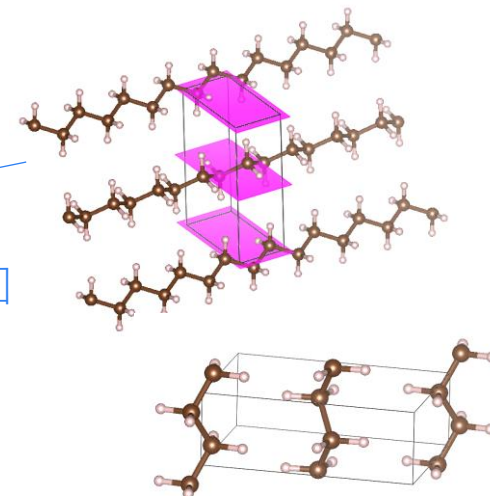


X線回折測定

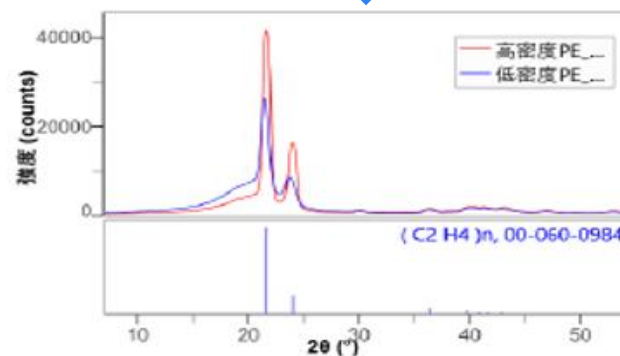


ポリエチレンの1次元プロファイル
(横軸：2θ 縦軸：強度)

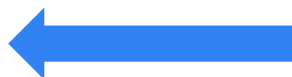
ポリエチレンの単位格子と
(h 0 0)の模式図



データベースと照合
ポリエチレンのデータと一致

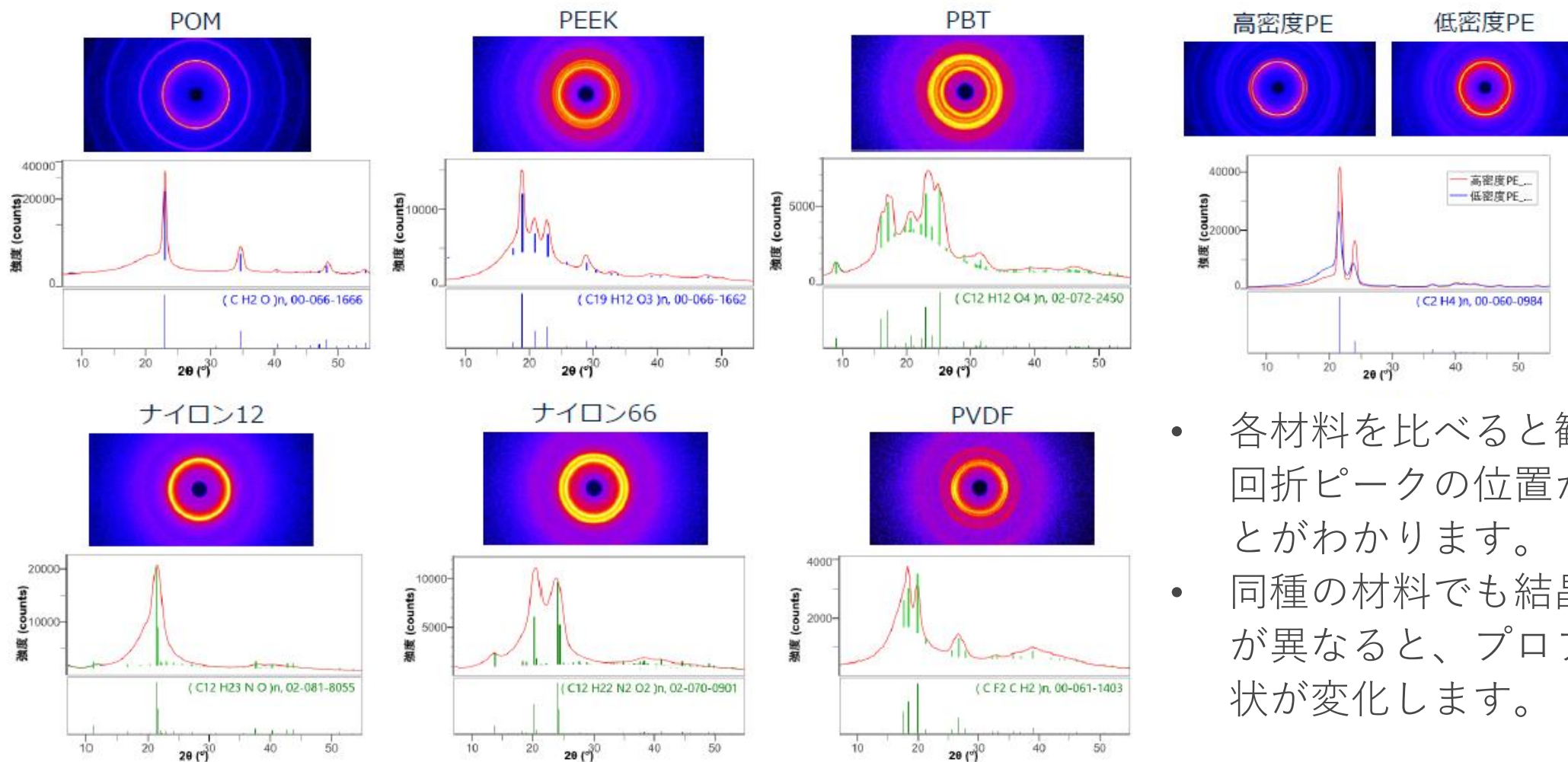


ポリエチレン



X線回折を用いた定性分析

■ 各種エンプラ材料の定性分析



- 各材料を比べると観測される回折ピークの位置が異なります。
- 同種材料でも結晶化の割合が異なると、プロファイル形状が変化します。

X線回折を用いた配向度評価

■ 配向度評価法

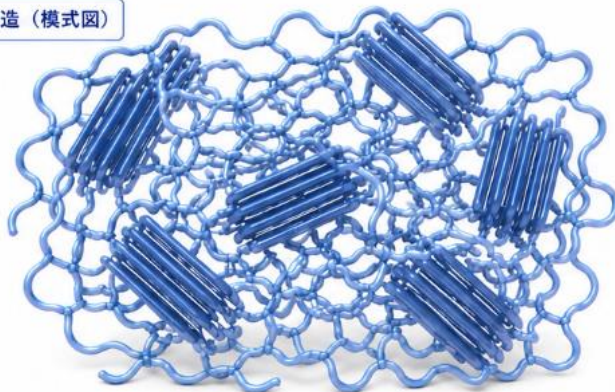
回折ピークの方角角方向の広がり
を測れば、結晶の配向状態を評価
できる。

配向模式図

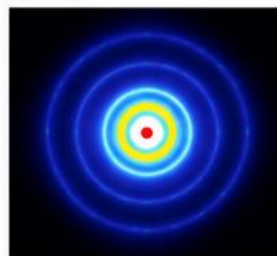
無配向（ランダム配向）

高分子鎖がランダムな向きに分布している状態

全体構造（模式図）



X線回折パターン（模式図）



等方的な環状パターン
(すべての方向に同じ確率で配向)

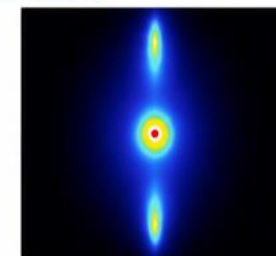
配向（高度に配向）

高分子鎖が特定の方向にそろっている状態

全体構造（模式図）



X線回折パターン（模式図）

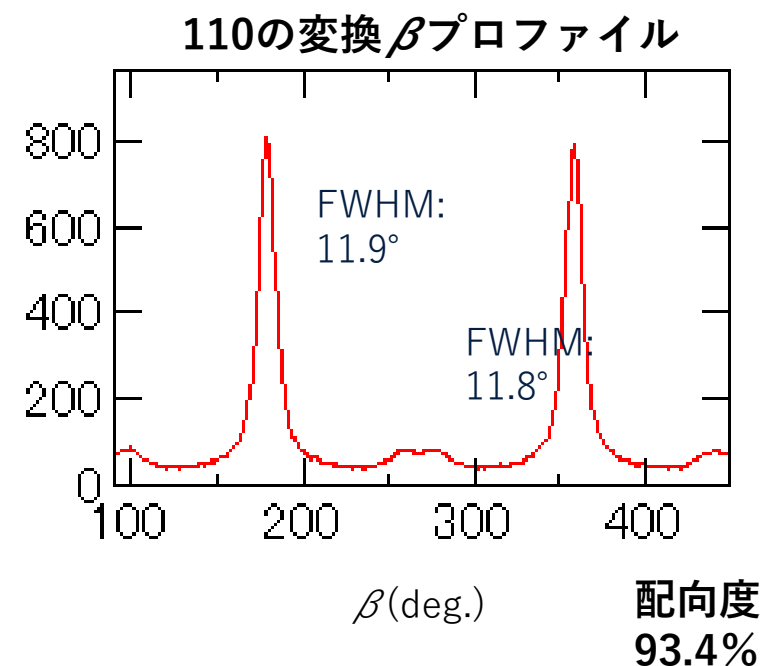
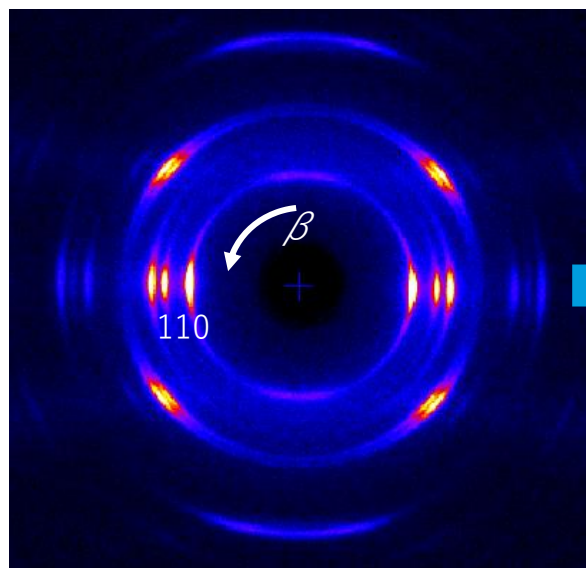


特定方向に強いスポット
(特定の方向に配向)

X線回折を用いた配向度評価

- 一般的な配向度分布評価法
 - ✓ 回折強度分布の任意の回折ピークにおける方位角方向 (β 方向) の強度プロファイルによる評価
 - ✓ Herman配向係数
 - ✓ Hermans–Stein
 - ✓ Pole Figure
 - ✓ ODF解析

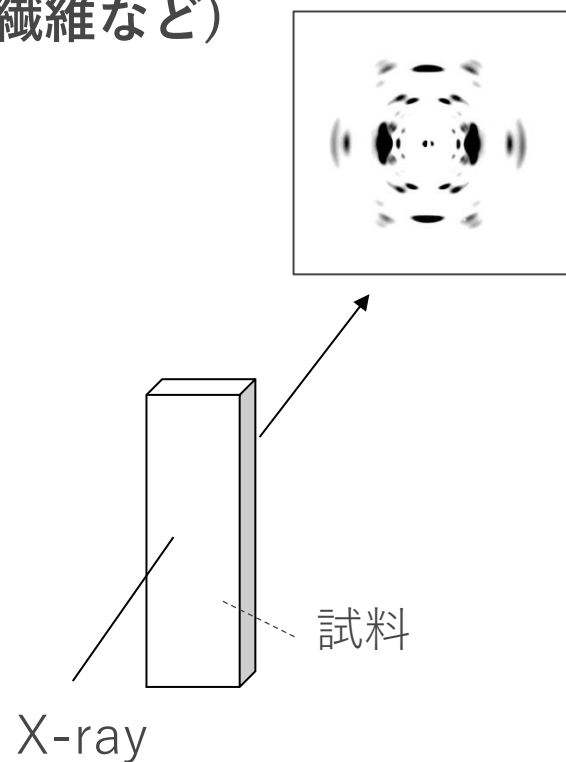
$$\text{配向度}(\%) = \frac{360 - (\sum \text{半値幅})}{360} \times 100$$



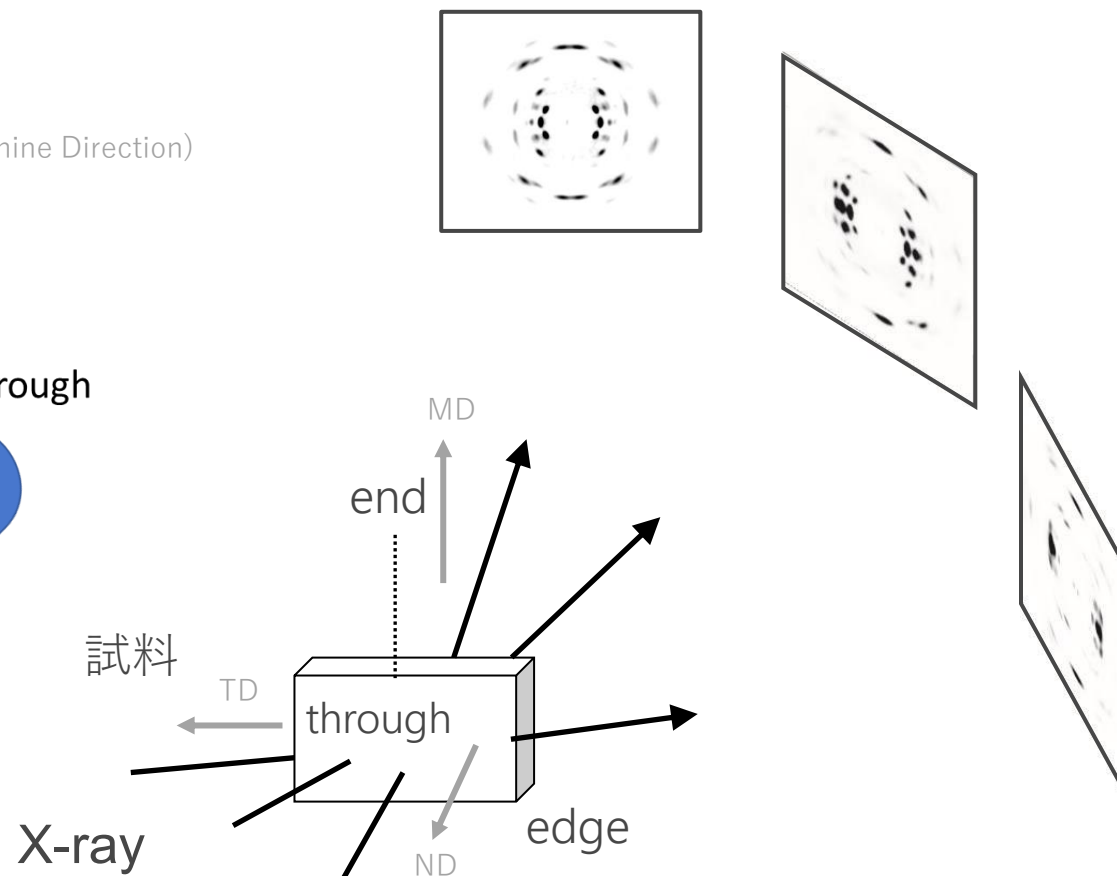
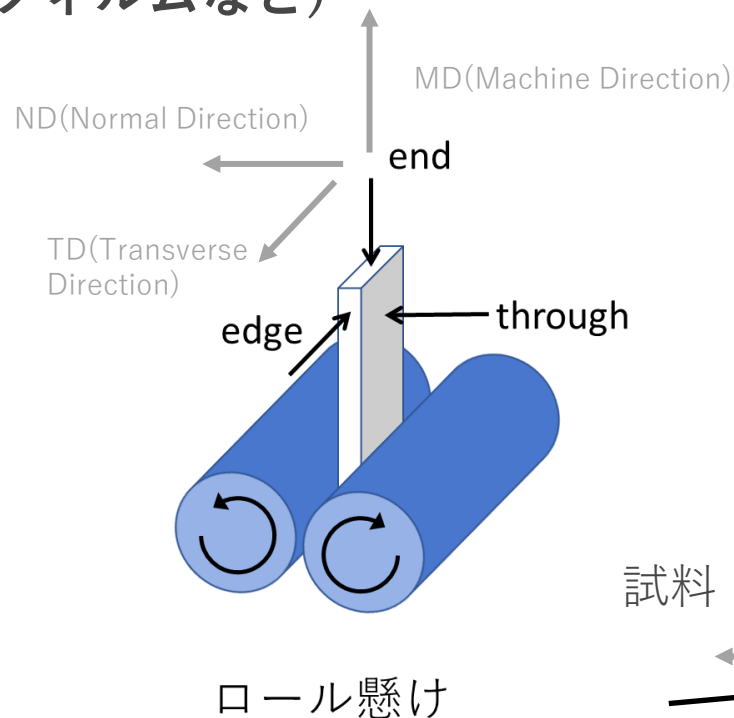
X線回折を用いた配向度評価

■ 様々な配向試料の測定方位

1軸配向試料 (繊維など)



3次元配向試料 (フィルムなど)

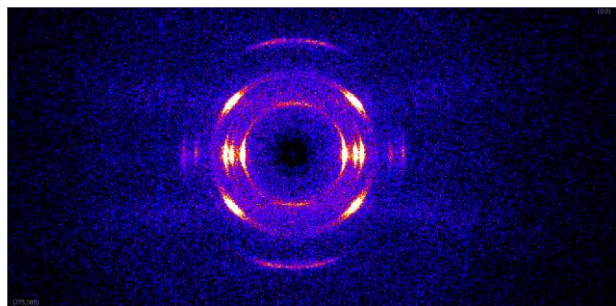
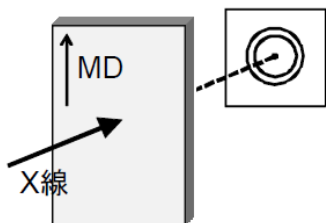


X線回折を用いた配向度評価

■ 配向試料の測定例

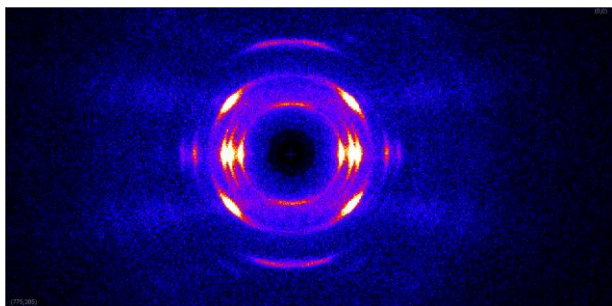
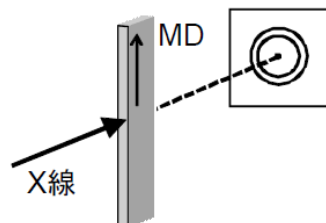
一軸延伸PPの2D-WAXS像（露光時間1min）

(A) ND 方向から入射



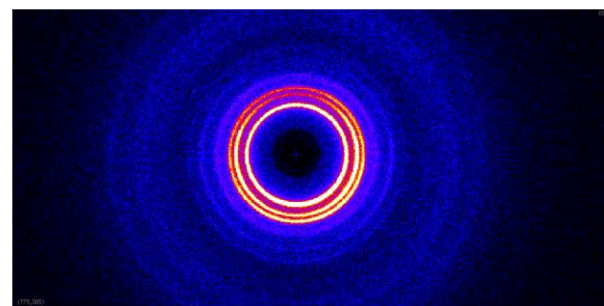
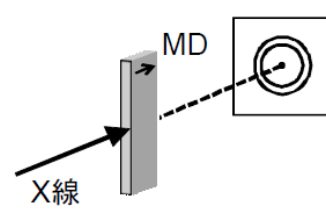
配向度 92.1 %

(B) TD 方向から入射



配向度 93.2 %

(C) MD 方向から入射



無配向

(上部の強度低下は試料の形状による影響)



X線をフィルムの断面に入射可能な試料ホルダー ((B), (C)に適用)

X線回折による結晶化度評価

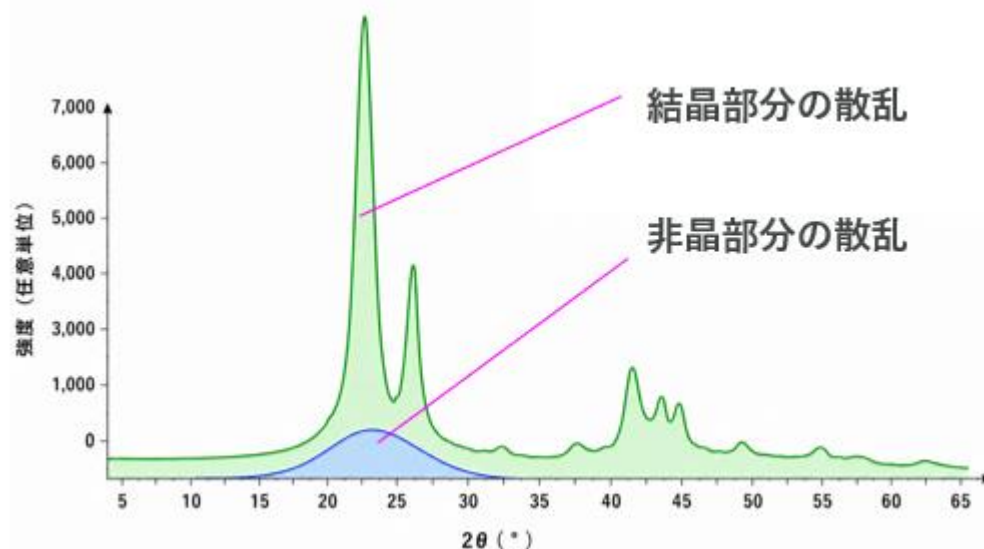
■ 結晶化度解析について

結晶性高分子のXRDパターンには、大きく2つの成分が含まれます。

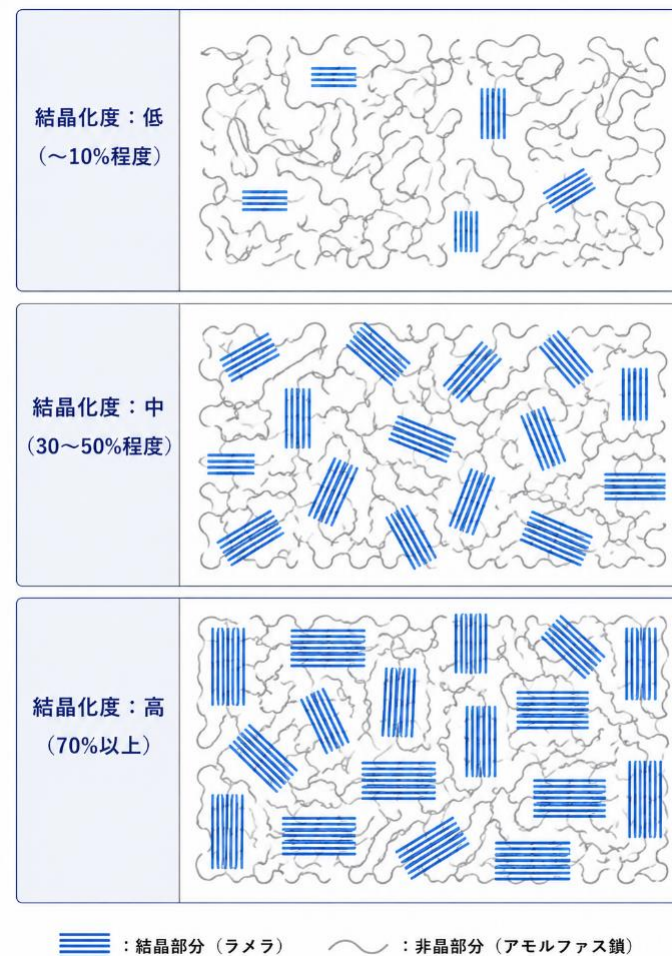
結晶成分：規則的な分子鎖パッキング → シャープな回折ピーク

非晶成分：分子鎖配列が乱れている → ブロードなハロー

両者を分離して積分強度を比較することで結晶化度を評価。



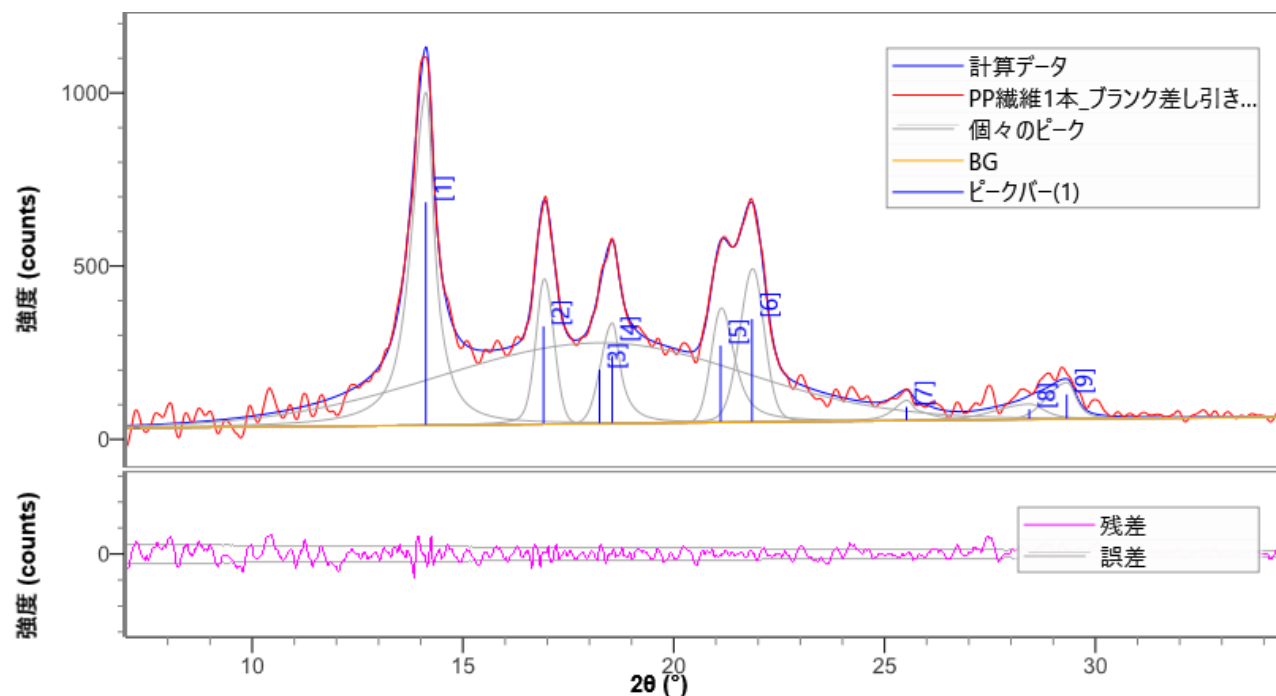
結晶化度の模式図



X線回折による結晶化度評価

■ 結晶化度解析について

PP繊維試料のX線回折プロファイルとピーク分離結果



- 結晶および非晶の回折強度を求めて、下記の結晶化度の算出式(全強度に対する結晶の散乱強度比)により求める。

結晶化度の算出式

$$\text{結晶化度}(\%) = \frac{\text{結晶の回折強度}}{\text{結晶} + \text{非晶の回折強度}} \times 100$$

■ ポリエチレン試料の2D-WAXS回折像と結晶化度解析

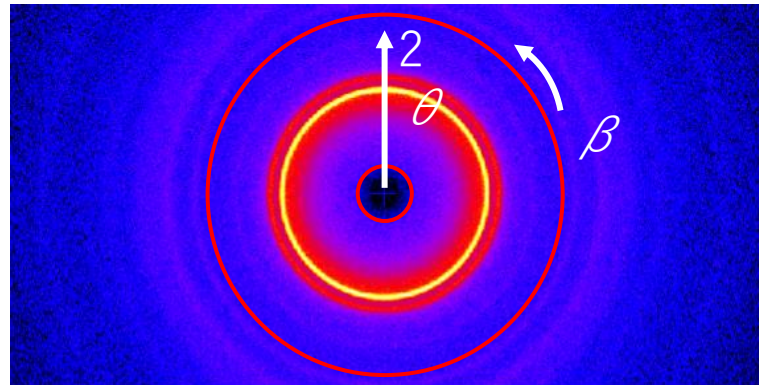
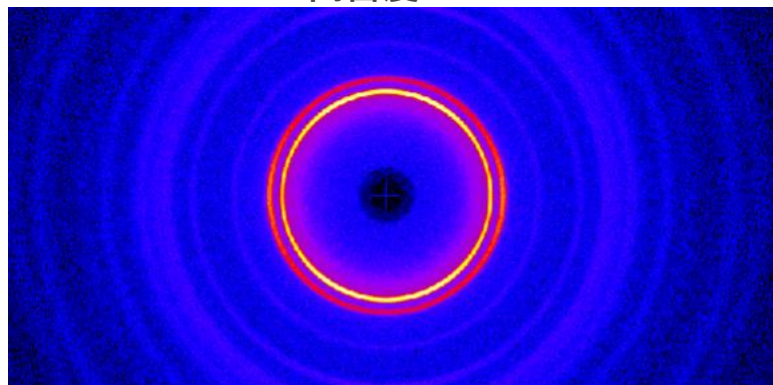
• 2θ方向

高密度PE

透過法

露光時間:3分

低密度PE

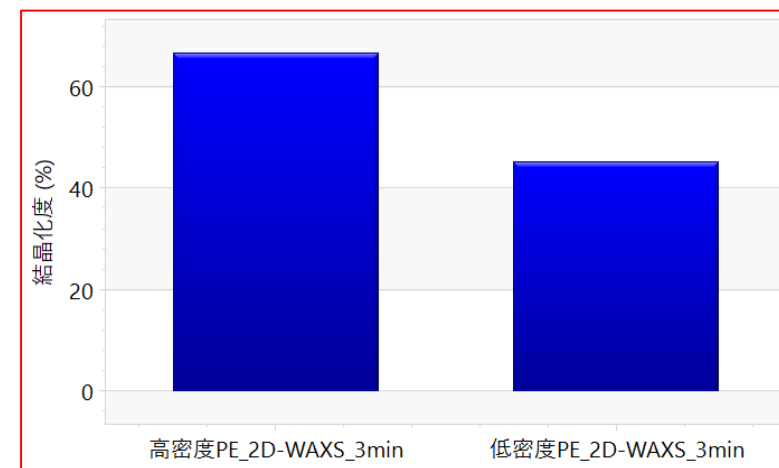
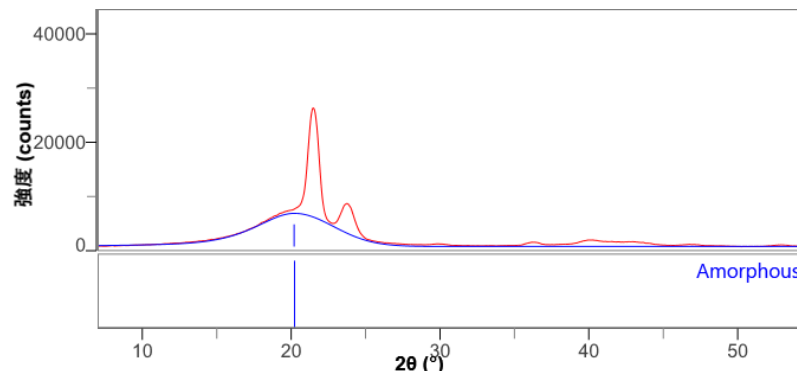
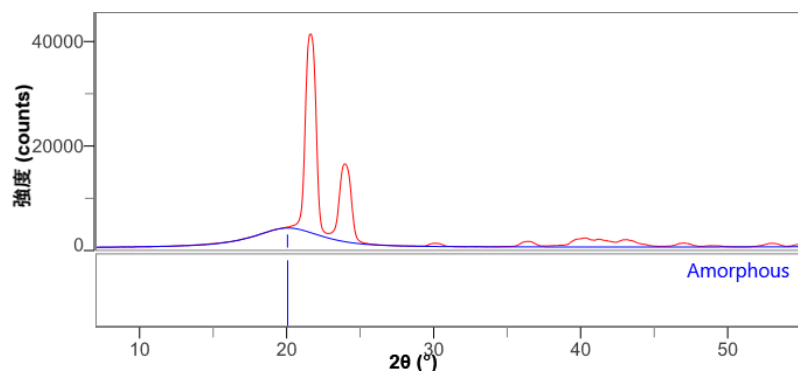


厚み:1mm スルー入射



X線

β全周分を2θプロファイルに変換(赤枠内)。
全周分積算は、回転して測定したのと同じ効果



・ 非晶質由来のハローが明確に観測されれば、ピーク分離法(プロファイルフィッティング)により結晶化度を簡便に評価可能
※ポリエチレンの結晶相と非晶質の2つのみで構成されていることが前提

X線回折を用いたin-situ測定

■ 延伸過程におけるPEフィルムの構造評価

【測定条件】

- 試料 : PE film
- 延伸ステージ : Linkam MFS
- 延伸範囲 : 1倍～3.22倍
- 延伸速度 : 0.1mm/秒
- 露光時間 : 1 秒

DicifferX WAXS Edition

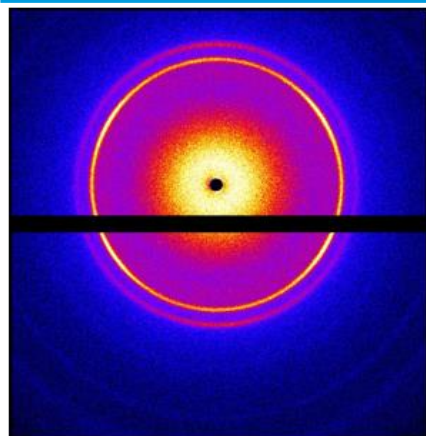


1倍（無延伸）

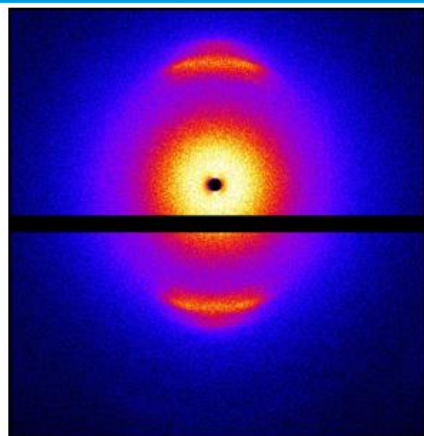
1.74倍

2.48倍

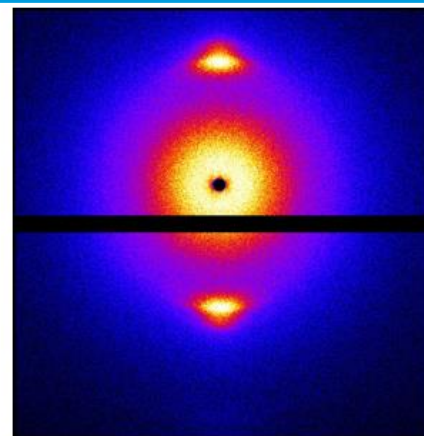
3.22倍



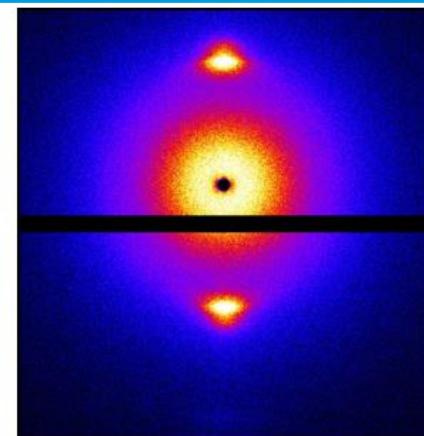
MD



MD



MD



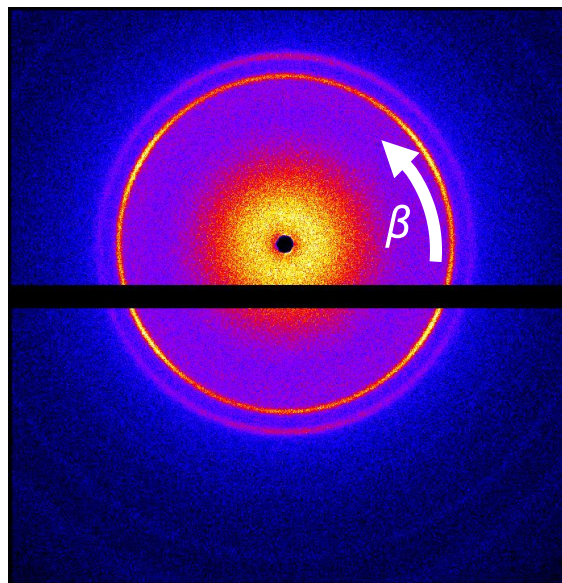
MD

MDはMachine Directionの略

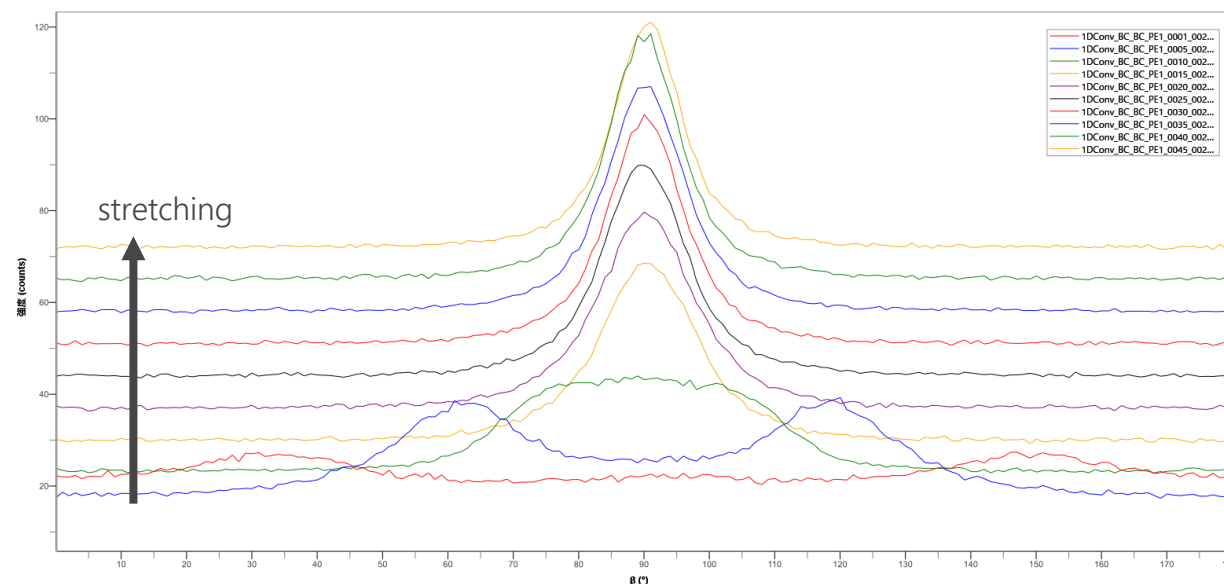
X線回折を用いたin-situ測定

- 延伸過程におけるPEフィルムの構造評価
 - 等温延伸時のPEフィルムの1秒毎の構造変化を観測することが可能

PETフィルム画像データ(動画)



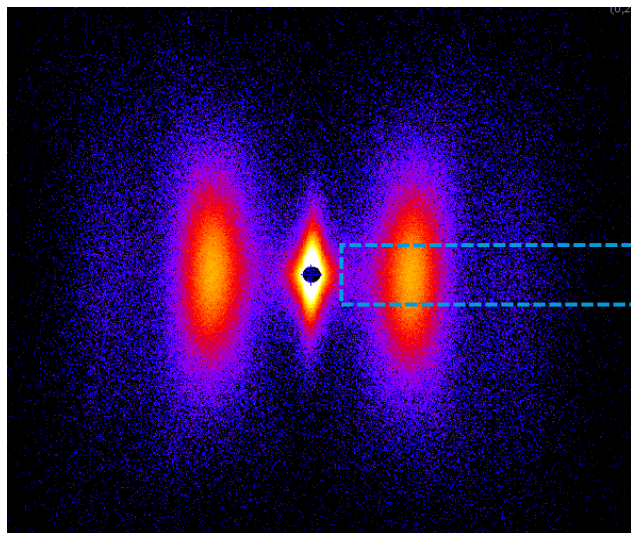
主要な延伸倍率の1次元プロファイル



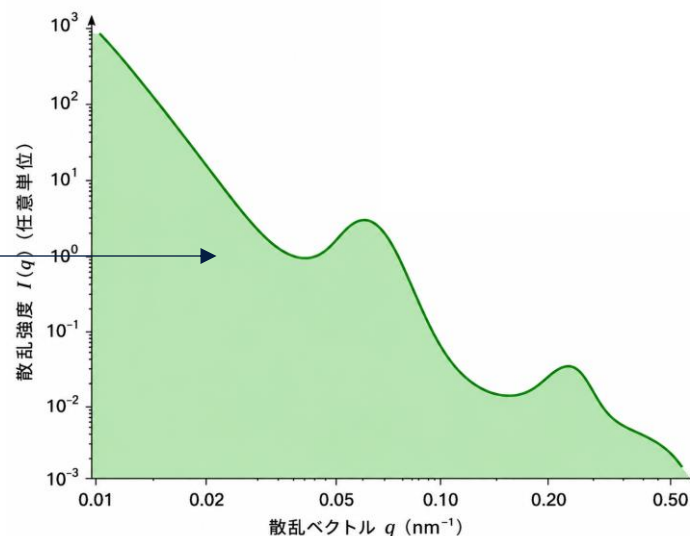
小角X線散乱パターンからわかること

■ 高分子の小角X線散乱パターンからわかる高分子の構造情報

2次元X線回折データ



1次元小角X線散乱パターン (横軸 q 、縦軸: X線強度)



① ピークの位置(q)

- ✓ 長周期のサイズ
- ✓ ドメインのサイズ
- ✓ 相関長

② ピークの形状

- ✓ 構造の秩序性 (規則性)

③ プロファイルの強度減衰・振動の形状

- ✓ 散乱体(粒子など)のサイズや形状

④ ピークの観測方位

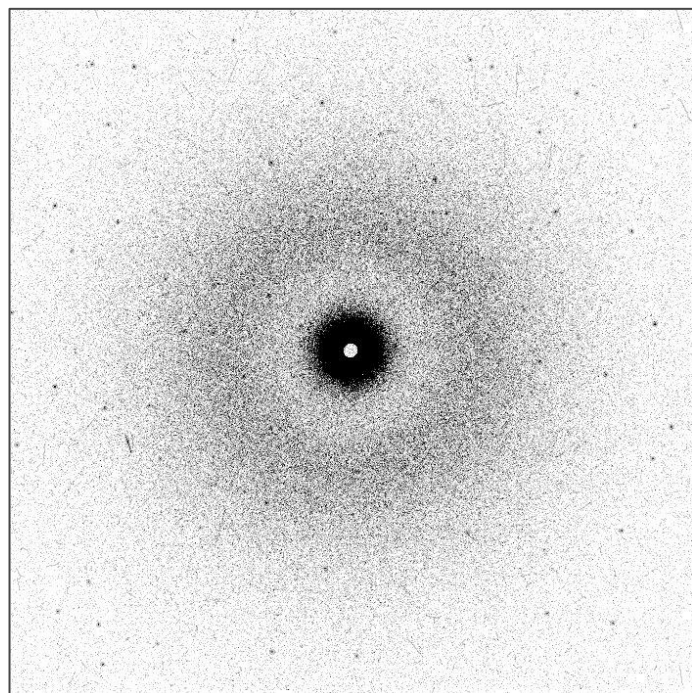
- ✓ 配向分布

小角X線散乱によるラメラ結晶の構造評価

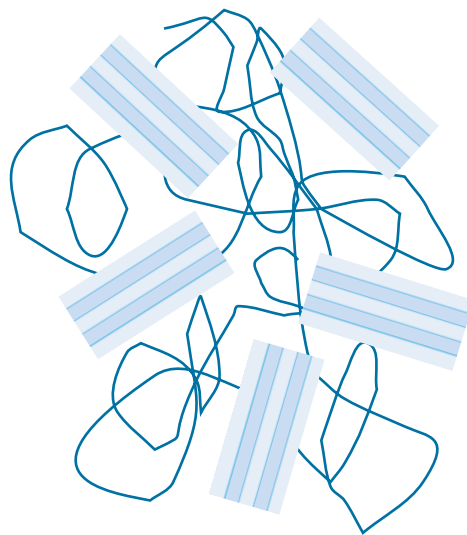
■ 結晶性高分子のラメラ評価

高分子フィルムの小角X線散乱データ、ラメラ結晶由来(長周期)の散乱ピークが観測されている。

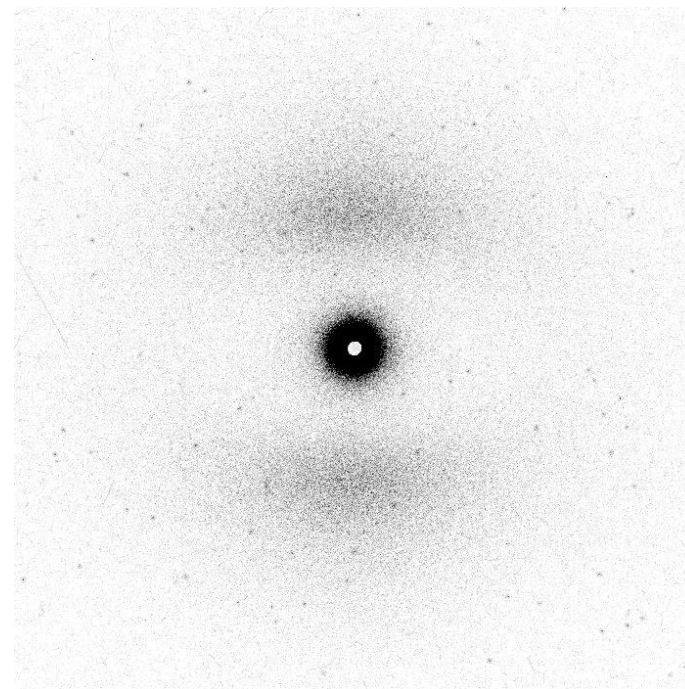
無配向



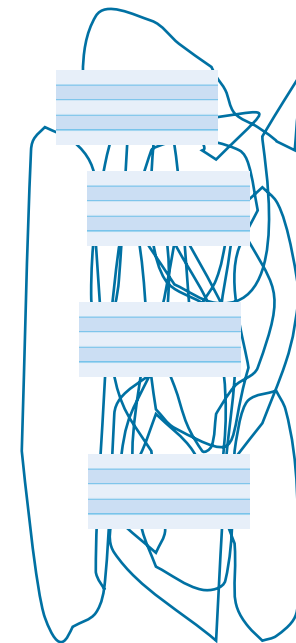
構造の模式図



配向(1軸配向)



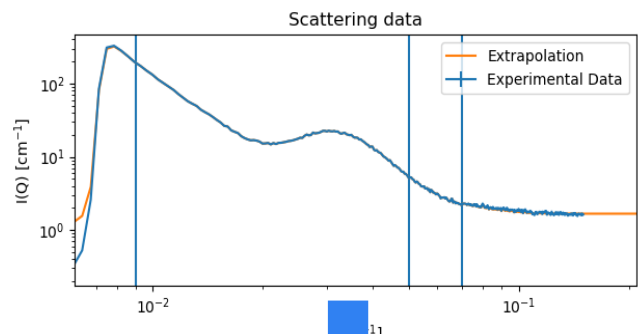
構造の模式図



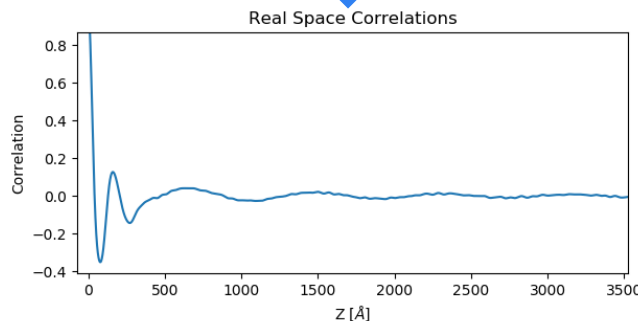
小角X線散乱によるラメラ結晶の構造評価

- 相関関数解析による結晶性ラメラ評価
- 高分子のラメラ構造を相関関数解析を用いて結晶性高分子の **小角散乱データからラメラ結晶の結晶化度および周期(長周期サイズ、各層の厚み)を定量評価。**

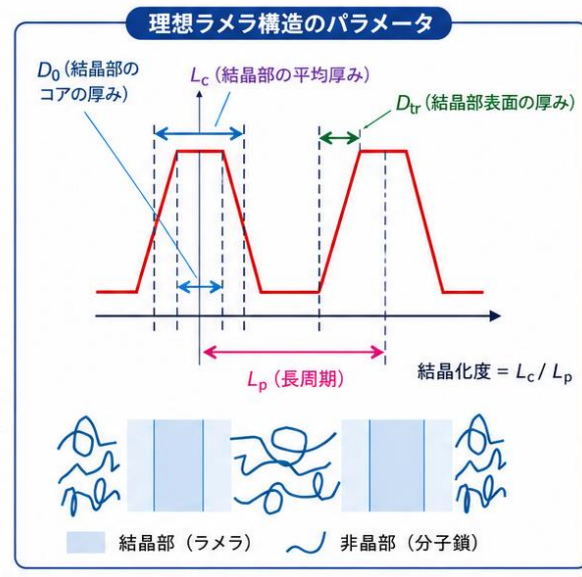
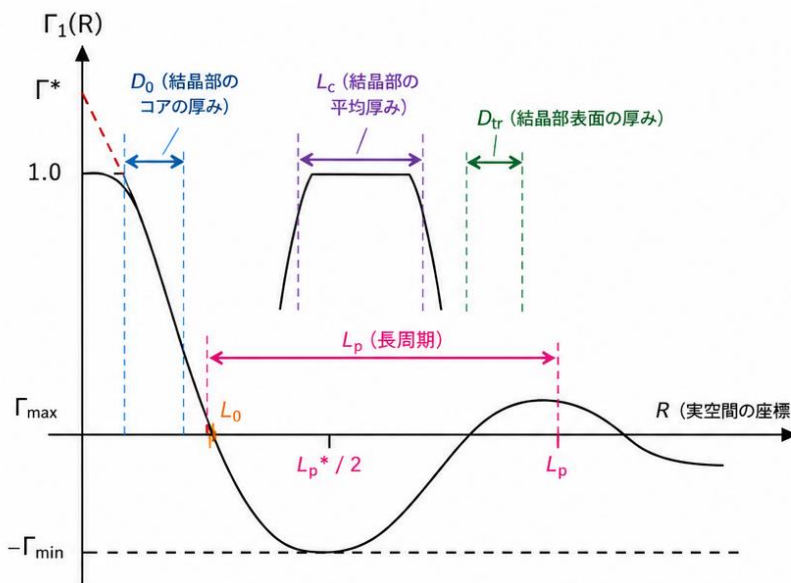
測定と評価の流れ



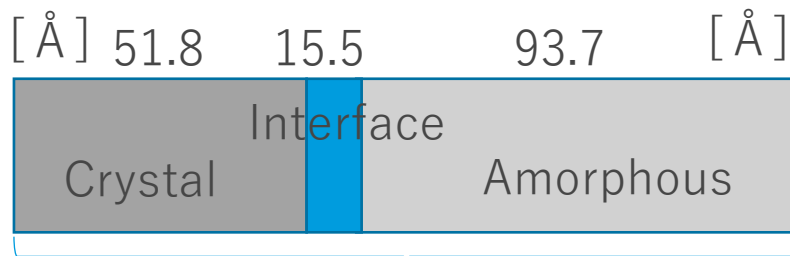
フーリエ変換により1次元相関関数を求める



構造情報を評価



【評価結果】

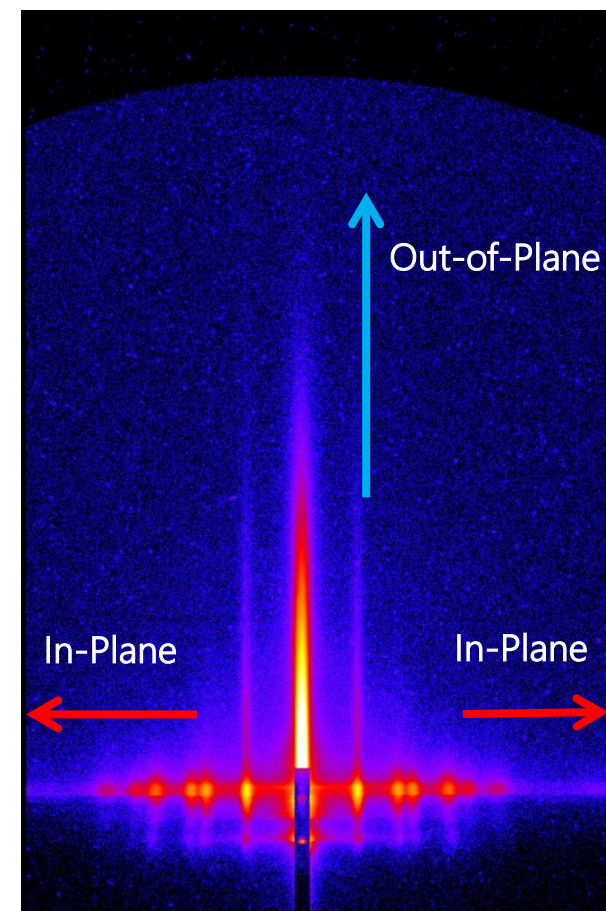
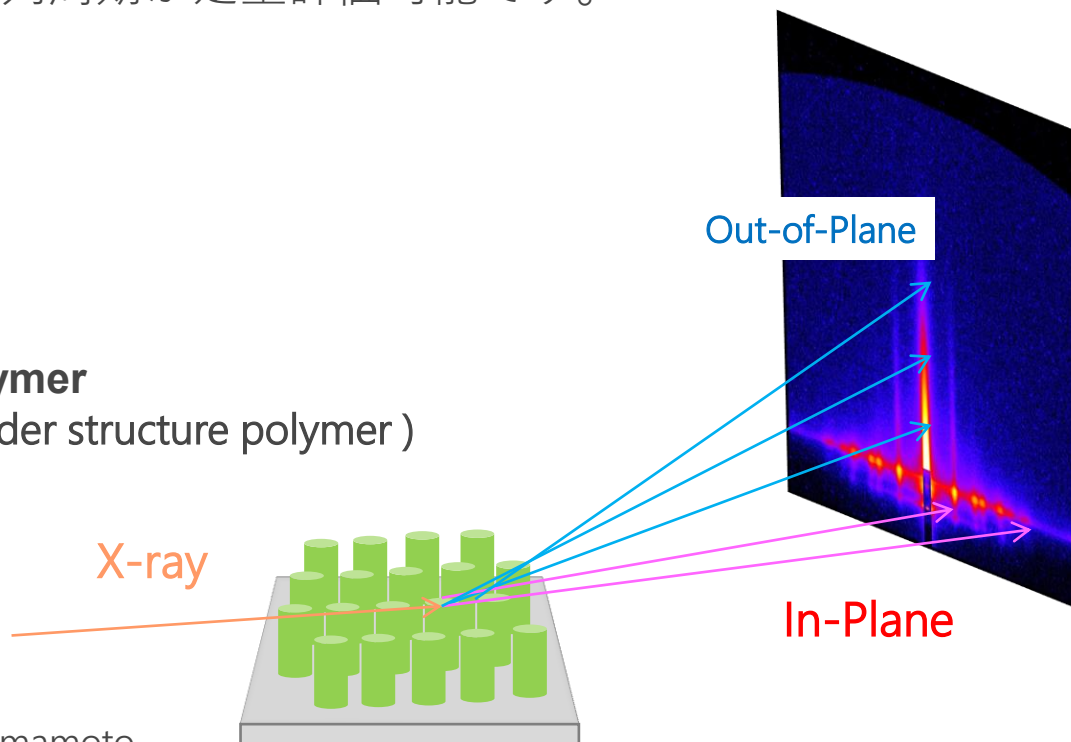


161 結晶化度 $L_c/L_p = 51.8/161 = 32.1\%$

小角X線散乱を用いたブロックコポリマーの構造評価

- Grazing-incidence small-angle scattering (GI-SAXS)による高分子薄膜の構造評価。
 - GI-SAXS測定から、**ブロックコポリマー薄膜中に形成されたシリンダー構造が基板に対して高い配向性を持って規則的に配列していることが分かります。**
 - 配向方向と配列周期が定量評価可能です。

Blockcopolymer
(Nano-cylinder structure polymer)

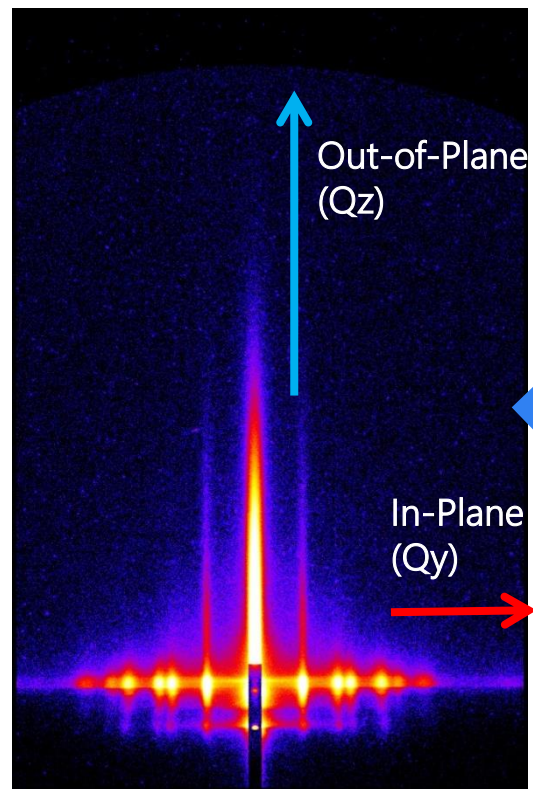


資料提供元
Prof. Katsuhiro Yamamoto
Nagoya institute of technology

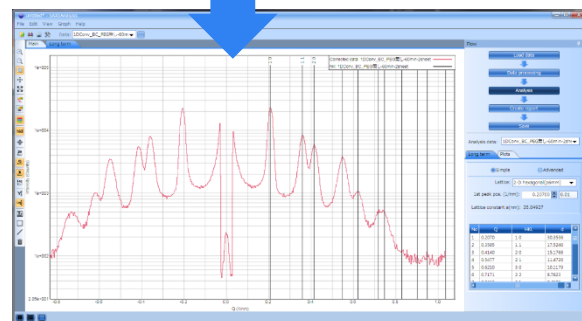
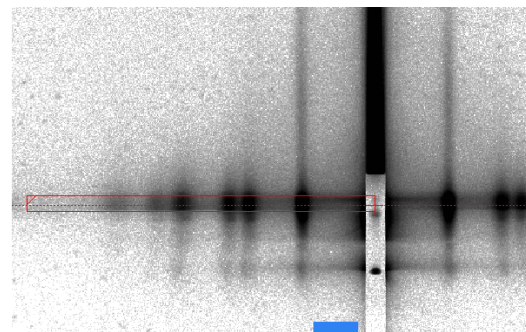
小角X線散乱を用いたブロックコポリマーの構造評価

■ 周期構造評価

2D image



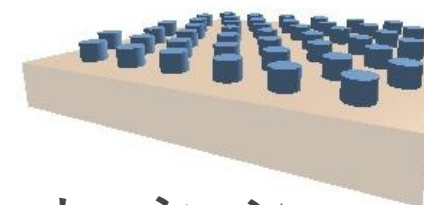
1D profile



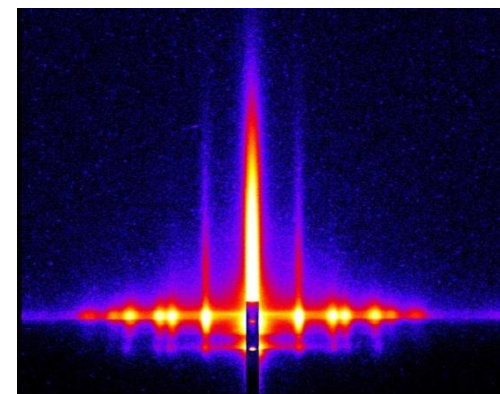
- 周期構造(サイズや格子)やモルフォロジーを評価

■ シミュレーションによる比較

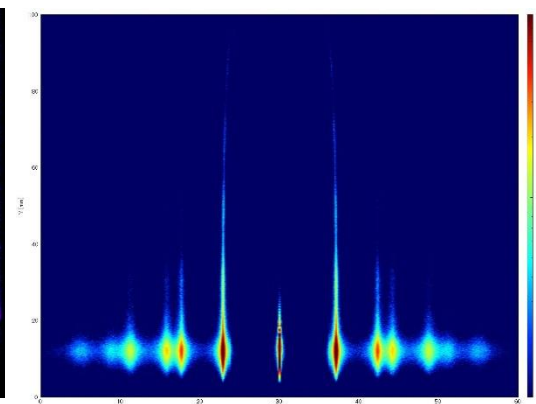
構造モデル



実データ



シミュレーション



- 実データとシミュレーション結果を比較して、構造モデルを推定

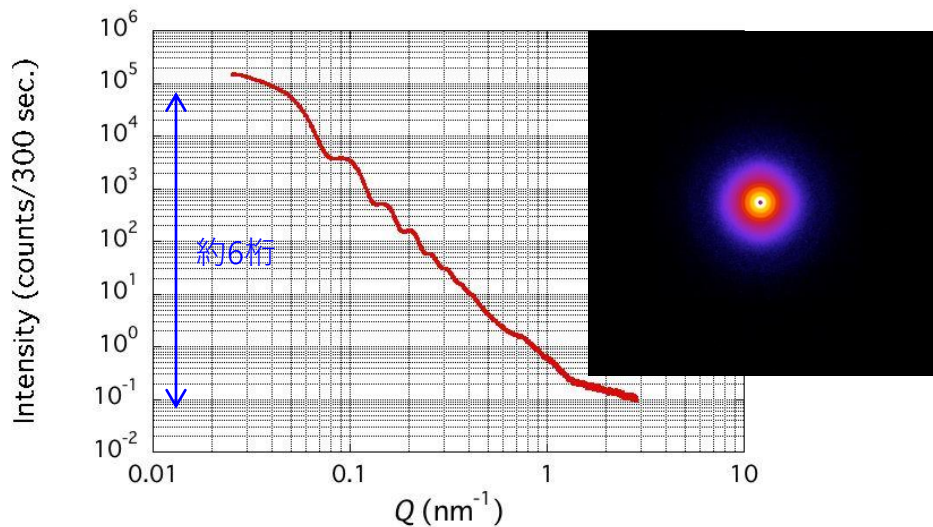
小角X線散乱を用いた高分子材料のフィラーの構造状態評価

- 同一のフィラーを配合したゴムに異なる加工を施し、フィラーの分散状態を変化させたゴム材料

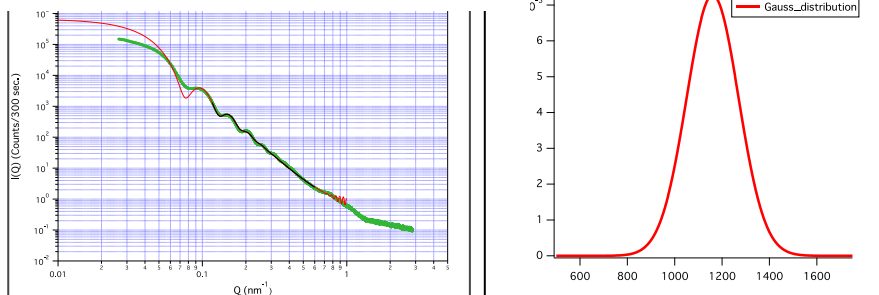
ゴム材料A

体積分率 20%

単分散で高次構造が存在しない



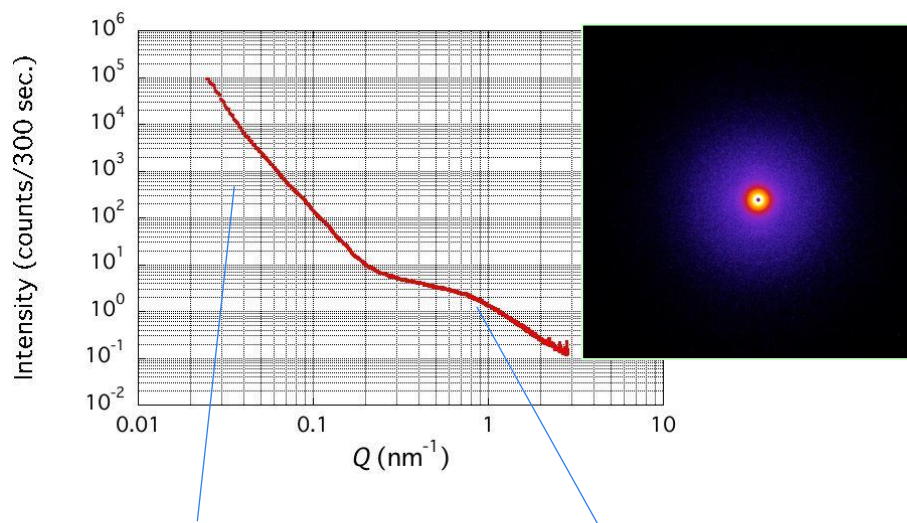
1次粒子の粒子径分布評価



ゴム材料B

体積分率 20%

1次粒子だけでなく高次の粒子の散乱を観測



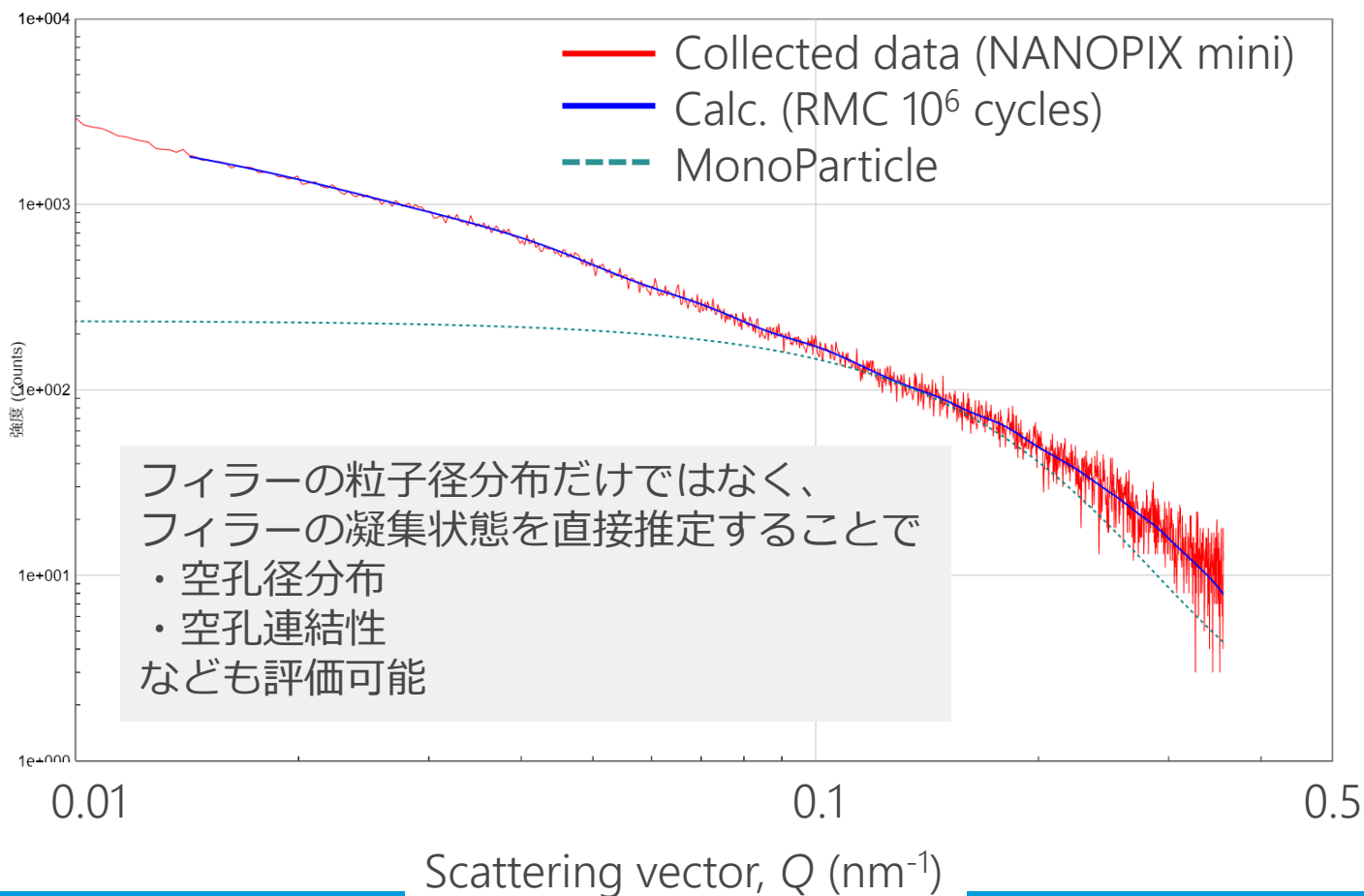
高次粒子

1次粒子

小角X線散乱を用いた高分子材料のフィラーの構造状態評価

■ 例：ゴム中シリカフィラーの凝集構造推定

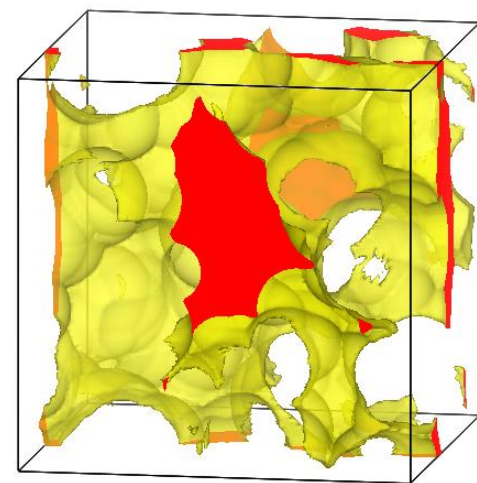
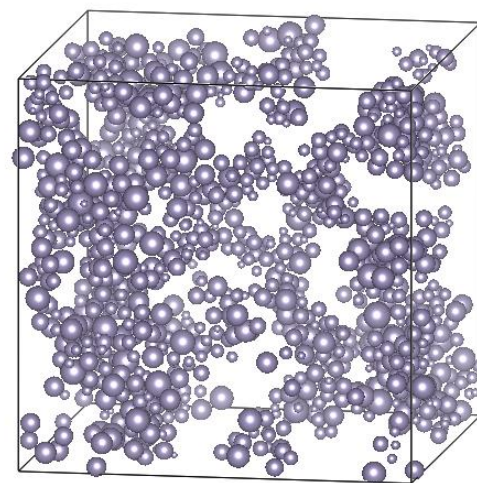
ゴム材料(フィラー含有)の小角X線散乱データ



X線散乱データから逆モンテカルロ法 (RMC法)
により実空間構造を推定

構造推定モデル

粒子表面から>50nmを塗りつぶし



Cell 500nm

Packing Den. 5% (粒子数1242)

平均粒子直径 20nm

粒径分布CV 30% (Γ 分布)

まとめ

- 高分子材料の物性理解には、階層構造の評価が重要です。
- XRD/WAXSにより、結晶化度・配向度・結晶子サイズ・面間隔を定量評価できます。
- SAXSにより、ラメラ周期・ラメラ厚み・フィラー間距離・凝集体サイズを定量評価できます。
- XRDとSAXSを組み合わせることで、高分子材料の構造と物性の相関を多角的に解析できます。



リガクウェブサイトの右上のボタン 「専門家に相談する」より お問い合わせください



何をおさがしですか？



日本語

専門家に相談する



製品

産業分野

分析手法

参考資料

修理・サポート

リガクについて

見るチカラで、世界を変える

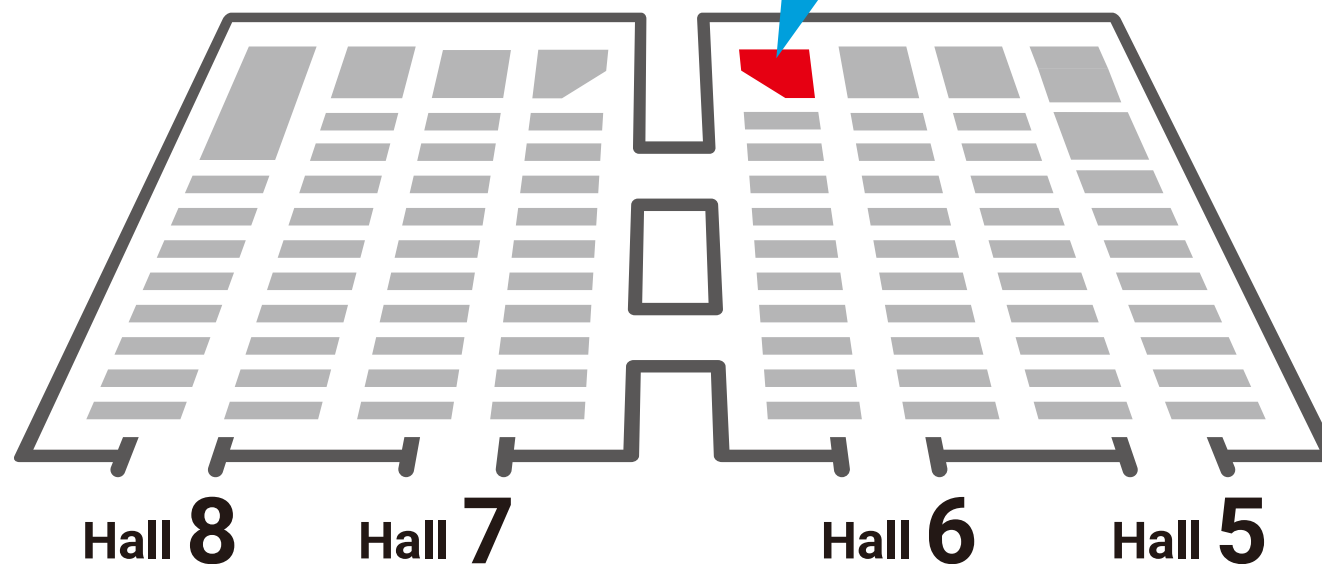
すべての製品をみる

リガクHDについて知る

材料分析の難しさを
理解しているから
わたしたちリガクは提供したい



ぜひ、リガクブースへ
お立ち寄りください！



 Rigaku

6 ホール 入って直進！

6B-1001

