一般報文

(平成元年 9 月 30 日受理)

繊維複合材における繊維配向度評価

山形大学工学部 竹田 啓

FIBER ORIENTATION OF FIBER/POLYMER COMPOSITES

By Hiraku Takeda

Department of Polymer Materials Engineering, Faculty of Engineering,
Yamagata University, 4-3-16 Jonan Yonezawa, 992 Japan

ABSTRACT: The fiber orientation measurement of fiber/polymer composites were studied for the model samples and the injection molding plaques. The characteristic patterns of fiber orientation of the injection molding plaques were obtained. New experimental apparatus for measuring the fiber orientation was developed, based on the light scattering theory for a rod. Polystyrene and glass fibers were used as a matrix material and a reinforced materials respectively. The fiber orientation patterns of the transparent plaques were measured by the apparatus and the usefulness of this method for small fiber content (1 – 5 wt%) was confirmed. When matrix polymer was opaque, the soft X-ray image pattern was used as a test specimen for the apparatus. Here, this processing for the image pattern, which was known as a spatial filtering, was achieved using a digital computer. The effectiveness of this method was shown by applying to high fiber content plaques with a small amount of the lead glass fiber as a tracer.

(Received September 30, 1989)

1. はじめに

繊維を充填した系の押出や射出成形品の物性は繊維の配向状態に強く依存する。このために、成形材料の物性および射出条件が成形品内の繊維の配向にどのように影響するかを知ることは重要である。

繊維の配向を観察するのに、光学顕微鏡(POM)や走査形電顕(SEM)がよく用いられている。マトリックスが比較的透明で低充填量ならば、焦点位置を変化することで厚さ方向の配向の変化も観察することができる[1]。高充填試料では接触ソフト X 線透過写真法(CMR)が利用でき、観測例も多い[2-5]。この方法は、試料の研磨が不要である点で簡便である。超音波顕微鏡による観察も有力であるが、その報告例は少ない[5]。

配向角分布や配向度の評価には、これらの方法で得られた像から個々の繊維の「長さ」と「配向角」を求める(以後、幾何学法と呼ぶ)必要がある。この作業には非常に労力を必要とする。充填量の多い場合には、この作業を容易にするために、トレーサ繊維の使用が考えられる。

繊維が結晶性の場合には、広角 X 線回折法(WAXD)が利用できる。SiC ウィスカー[7]、チタン酸カリウムウィスカー[8,9] などへの適用例がある。WAXD 法の特徴は、CMR や POM 法の利用が制約される微細な繊維への応用ができるほかに、測定が定量的な点である。

著者は独自の光学系で、紡績におけるカードウェブの繊維配向角や、配向度の測定を行なっている[10]。本報告では、透明マトリックスの繊維複合材への類似の方法の適用性が検討される。また、マトリックスが不透明な場合には、CMR のフィルムを試料とした同様な方法が有効なことが示される。これらの方法の大きな特徴は測定がきわめて迅速な点である。

2. 配向角分布と配向度の評価

すべての繊維が等長かつ真直ぐならば、個々の繊維は図 1 のベクトル P で表わされる。 P の配向状態は極角 θ と方位角 ϕ で表わされる。集合体の配向状態は、 θ が $\theta + d\theta$ 、 ϕ が $\phi + d\phi$ にある確率を

$$f(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (1)$$

とすると、配向角分布関数 f で規定される。

Fig. 1. Definition of fiber orientation angles, θ and ϕ .

Fig. 2. Geometry of light scattering from a tilted cylinder and examples of scattering patterns: (c) is the scattering pattern from the fiber assembly (b) at normal incidence.

配向の程度を比較する場合、 f そのものを比較するよりは適当な配向状態の比較尺度を定義し、その尺度を比較することがよく行なわれている。ここでは、一般的な配向度の尺度 O として

$$O = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} f(\theta, \phi) g(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (2)$$

を定義する。 g は重み関数であり、 O は g の期待値になる。

繊維による光の散乱パターンは、繊維の配向状態と密接に関係する。すなわち、繊維を均質な平滑円筒とすると、それからの散乱光は図 2 a) のように入射角 θ の二倍を頂角とする円錐の母線方向に生じる。この散乱光の方向性から繊維の配向方向を知ることができる。

繊維集合体からの散乱について次の仮定をする。

1) 一度散乱された光は他の繊維によって再び散乱されることはない(多重散乱の無視)。

2) 任意の繊維からの散乱強度は他の繊維に関係なく求められる(独立散乱)。

上の仮定は、繊維の集合密度が十分に小さく、繊維の中心位置がランダムな場合に満足される。

観測パターンから、配向角分布や配向度が次のようにして測定できる。ここでは、平面配向($\theta = \pi/2$)について考える。平面配向とする取扱は、ウイスキーのような短い繊維を充填した成形品においても確度が高い[9]。図 2 a) において、試料面と観測面をともに入射光に垂直($\theta = \pi/2$)に配置する。観測面上の $\phi \sim \phi + d\phi$ 方向に散乱される光量を $E(\phi)d\phi$ とすると、 f との間に

$$E(\phi + \pi/2) = N f(\phi) \int I(\delta) d\delta \quad (3)$$

の関係がある。 $I(\delta)$ は単繊維による散乱角 δ 方向の散乱強度である。 E の変数 $\phi + \pi/2$ は、散乱方向が繊維の配向角と $\pi/2$ ずれることによる。 N は照射領域にある繊維量である。 E の測定によって(3)から f が得られる。

配向度は(2)の定義に(3)を用いて

$$O = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} E(\phi + \pi/2) g(\phi) d\phi}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} E(\phi + \pi/2) d\phi} \quad (4)$$

によって評価される。

3. 測定装置

図 3 は前節の測定、すなわち(4)の測定をするための装置の概略図である。レーザー光源 1 からのビームを試料 4 に垂直に照射する。コリメータレンズ 5 は試料を通過した非散乱光をビームトラップ 7 に集光すると同時に試料からの散乱光を平行にする。散乱光は回転フィルター 6、集光レンズを通してホトマル 9 で測光される。フィルターの一回転ごとに、メカニカルステージ上の試料はステップモーターで移動される。以後、本装置による測定法を光学法と呼ぶ。

図示したセクター形のフィルターの透過度は半径 r_1 (トラップの半径) $\sim r_2$ の領域で 1、その他の領域で 0 である。このフィルターを定速回転したさいのホトマルの出力は(3)により配向角分布に比例する。信号を計算機に取り込んで、重み関数 g をかけて(4)の積分を計算す

Fig. 3. Experimental arrangement to measure orientation distribution: (1) He-Ne gas laser, (2) beam expander, (3) aperture, (4) sample, (5) collimator, (6) filter, (7) beam trap, (8) collector lens, (9) photo-multiplier.

ることで配向度 O が求められる。 r_1, r_2 は (3) の右辺の積分範囲を決める。 r_1, r_2 を各々 6, 50mm とした。このときの積分範囲は光学系の定数から $\delta = 1.9 \sim 15.6^\circ$ になる。また、セクターの開角は 2° である。

O を迅速に得るために、重み関数 g に比例した透過度を持つフィルターを用いることが考えられる。(4) の演算をアナログ演算する目的である。以下の実験はこの方法によった。重み関数として、

$$g_M(\phi) = |\phi| \quad (5)$$

$$g_P(\phi) = |\cos \phi| \quad (6)$$

を用いた。前者による O は平均配向角、後者のそれは平均斜影長である。各 g による評価値を、 O_M, O_P とする。配向角が一様分布の場合には、 O_M は 0.5, O_P は $2/\pi$ になる。

重みフィルターの作成は次のようにした。光源とシートフィルムの間に図 3 のようなセクター形のフィルターを置く。フィルターの回転角速度を計算機で制御し、方位角方向のフィルムの露光量を変化させる。角速度は予め測定されたフィルムの黒化度曲線を参照してプログラムされた。フィルムの粒子の粗さは測定精度に直接関係する。ここでは、グラビア用のシートフィルムを使用して満足すべきものが得られた。

前節の議論および図 3 の装置では透明なマトリックスの成形品を直接試料にすることを考えている。同様な測定法は不透明なマトリックスの成形品の場合にも次のように応用できる。

マトリックスが透明、不透明に関係なく繊維配向の定性的な観察に CMR 法がよく用いられている[2-5]。CMR フィルム上の繊維像は繊維部分の透過度が 1, 他の部分のそれが 0 のスリットの集合である。成形品の代わりにこのフィルムを図 3 の試料にすることで配向状態が測定できる。この場合の光学操作の理論はフィルム像のフーリエ変換、フィルタリング、フーリエ逆変換の一

連の操作、すなわち再回折の理論として知られているものになる[12]。

4. 結果と考察

4.1 光学法による配向度評価

測定法と装置の信頼性を確かめるために、モデル配向試料について実験した。モデル試料は円形の枠に繊維を種々の配向度をもつように配列したものである。使用したのは透明繊維としてガラス繊維 (GF) ($16\mu\text{m}$)、ポリプロピレン繊維 (PPF) ($30.4\mu\text{m}$)、また不透明繊維として炭素繊維 (CF) ($8.5\mu\text{m}$) である。

図 2 b) は PPF のモデル試料とそれからの散乱パターンの例である。図 4 は GF の試料による配向度の測定例である。横軸には万能投影機で拡大して求めた幾何学的

Fig. 4. Correlation between degree of orientation obtained by geometrical and optical methods. Sample is assemble of glass fibers ($d = 16\mu\text{m}$).

配向度を、縦軸に光学法による配向度をプロットした。図中のカバーファクターは繊維の集合度を示す。すなわち、照射面積に対するその中に含まれる繊維の全投影面積である。また、図中の実線は最小二乗による直線、点線は95%の信頼帯を示す。両者の相関はきわめて良い。同様な結果はCF, PPFについても得られている。

4.2 成形試料への光学法への応用

モデル試料で光学法が有効なことが得られたので、繊維複合材の成形品への適用性を検討した。光学法では透明なマトリックスを必要とする。本実験で用いた成形試料は、透明なマトリックスであるポリスチレン(PS)(三菱モンサント社, ダイアレックス HF-55)に3 mmにカットしたガラス繊維を1~20wt%充填したものである。

図5は1 mm厚さのGF(13 μ m)/PSの圧縮成形品についての測定結果である。5 wt%(カバーファクター=200%)まで両測定値はよく一致しており、光学法が有効に利用できることがわかる。マトリックスとGFの屈折率の差が小さい(GFで1.548, PSで1.59~1.60)ために、散乱角に対する散乱強度の減衰はGF/空気のモデル試料の場合より大きくなる[11]。実験結果からは、測定精度に対するこの影響は大きくないと判断された。

10wt%の充填になると光学測定の配向度は低下する傾向がある。繊維量が多いために多重散乱が無視できないことによると思われる。多重散乱は測定値をランダムな配向値に近づけることは明かである。なお、優先配向の方向は20wt%の高充填の場合でも検出できることが確かめられた。

Fig. 5. Correlation between degrees of orientation obtained by geometrical and optical methods, for moldings containing glass fibers filled with: (x) 1 wt%, (○) 5 wt%, (●) 10 wt%.

つづいて、成形板内の繊維の配向状態の分布の測定について考える。成形板内の優先配向方向は場所によって異なる。このような場合の評価は、固定した基準軸方向に対する配向度を評価するよりは、優先配向方向に対する配向度と優先配向方向で評価する方がよい。いま、フィルターの回転角を ϕ として、平面配向の場合の (x, y) 位置の配向度 $O(\phi, x, y)$ を

$$O(\phi, x, y) = \int f(\phi, x, y) \cdot g(\phi - \psi) d\psi \quad (7)$$

で定義する。フィルターが一回転する間の O の最大値を $O_{\max}$ として、 $O_{\max}$ が得られる回転角 ψ を $\psi_{\max}$ とすると、 (x, y) 点の配向状態は $(O_{\max}, \psi_{\max})$ で表わせる。

さらに、このようにして得られた測定値を可視化するために、次の量を定義する。

$$OI = \frac{O_{\max} - O_{\text{ran}}}{1 - O_{\text{ran}}} \quad (8)$$

ここで O_{ran} は f が一様分布の場合の配向度である。したがって、 OI は完全配向のときに1、一様ランダムな場合に0になる。 OI を以後配向指数と呼ぶ。

図6に射出成形板について測定した例を示した。試料はPSにGF繊維を2 wt%充填した幅50mm、厚さ1 mmのショートショット成形品である。樹脂温度200°C、金型温度30°Cの場合である。入射ビームの直径を3 mmとし、測定間隔を5 mmとした。測定は試料台に成形板を直接セットした。したがって、得られた測定値は直径3 mmの領域に含まれる繊維の厚さ方向の平均値である。

図中の直線の長さが OI の大きさを、その方向が優先配向方向 $\phi_{\max}$ を与える。 OI が1のときに直線の長さが測定間隔5 mmと同じになるようにした。重み関数 g を $|\cos \phi|$ とした。メルトフロントの進行にともなって、中央部分の配向方向が変化する様子がわかる。すなわち、側壁近辺の配向はフロントの進行に関係なく流れに平行なのに対して、ゲート近辺ではフロントの進行にともなって流れに垂直な配向から平行な配向に変化する。フロント近辺では、フロントの進行に関係なくフロントの曲線に沿った一定の配向パターンを保つ。フルショットの成形板の末端でみられる末端壁面に平行な配向はフロントのこの配向が反映したものである。また、フロントに沿った配向はウエルドラインに沿った配向をもたらす。

Fig. 6. Fiber orientation changes with flow length of injection molding plaque.

し、ウェルド強度の低下の原因になる[14] ことがよく示されている。

4.3 画像処理法による配向度の評価

CMR フィルムを用いた再回折法の演算をデジタル画像処理する方法を試みた。図7はマイコンによる画像処理のための機器構成である。CMR 像は直接、または顕微鏡を介して CCD カメラからフレームメモリに取り込まれる。メモリボードは256×256ピクセルの画面4枚の容量を持っている。

図8a)は繊維の長さと配向角分布を与え、乱数を用いてディスプレイ上に作られたパターンである。このパターンのフーリエ変換像を求め、図8c)のマスク(空間フィルター)をかけて、逆変換したのが図8b)のパターンである。マスクはハッチング部分が1、その他で0の透過度をもつ。 r_1, r_2 は空間周波数の帯域幅を規定する。図8b)は $\phi_1 = 0, \phi_2 = 10^\circ$ とした場合である。 r_1, r_2 を各々4, 64ピクセルとした。0~10°の配向角を持つ繊維がよく取り出され、本方法が配向角分布の評価に有効なことがわかる。

上の計算において、 r_1 の選択は重要である。離散化による方位角の誤差は r_1 が小さい領域で大きいこと、 r_1 が大きいほどフーリエ変換値が小さいために計算誤差が大きくなるためである。離散化の誤差を少なくするため

に、直角座標上で離散的に与えられた値から方位線上の任意の位置の値を求めるにさいしては、面積座標による一次補間を行なった。

表1は配向角が

$$f(\phi) = \frac{k}{[\alpha^3 - (\alpha^3 - 1)\cos^2 \phi]^{3/2}} \quad (9)$$

にしたがう場合について、 α を変えて作成したモデルパターンについて $\langle \phi \rangle, \langle \cos \phi \rangle$ のほか $\langle \cos^2 \phi \rangle$ を計算した結果である。 $r_1 = 32, r_2 = 64$ とした計算値を示した。幾何学的に求めた値とよく一致している。誤差はつねに計算値を低配向にするように働くことから、低配向のパターンでは r_1 の選択の自由度は大きい、 α が3, 4の場合のように高配向になると自由度は小さくなる。本テストでは r_1 が32程度でよい結果が得られている。

Table 1 Comparison between Degree of Orientation Obtained by Geometrical and Image Processing Methods

α	$\langle \phi \rangle$		$\langle \cos \phi \rangle$		$\langle \cos^2 \phi \rangle$	
	Geo.	Image	Geo.	Image	Geo.	Image
1.0	43.8	44.3	0.647	0.638	0.520	0.511
1.2	38.9	38.4	0.719	0.716	0.581	0.589
1.6	25.8	24.5	0.831	0.850	0.753	0.773
2.0	20.0	21.7	0.895	0.883	0.832	0.813
3.0	12.2	13.2	0.942	0.945	0.911	0.910
5.0	5.9	7.3	0.977	0.978	0.965	0.963

4.4 成形試料への画像処理法の応用

ガラス繊維の量を増すと繊維の重なるために配向度を精度よく測定することが困難になる。ここでは酸化鉛55wt%含有の鉛ガラスを研究室で紡糸した繊維(L-GF)をトレーサ繊維として用いた。

PSに8.5wt%のEガラス繊維(E-GF)と1.5wt%のL-GFをニーダーで混練し、成形材料とした。射出成形の条件は樹脂温度200°C、金型温度30°C、射出速度25cm³/sとした。成形板の寸法は幅50mm、長さ100、厚さ1mmである。

測定試片の採取位置を図9に示した。ここで、T, Lはおのおの流れに垂直と平行な断面試片である。また、C, Sは表面から1/2の厚さの成形板に平行な試片である。Sは側壁近傍、Cは中央部から採られた。図10は各試片のCMR写真である。写真上の繊維はL-GFである。図11にS, C試片のCMR像に4.3の方法を用いて求めた配向角分布と配向度を示した。配向は2軸的であることが検出されている。2軸的なこの配向傾向は射出成形板では厚さ方向に配向状態の違う相が積層した構造をとっている[3,13]ためである。

Fig. 7. Block diagram for image processing.

Fig. 8. An example of filtering effect on fiber orientation pattern: (a) original pattern, (b) resulting pattern ($\phi_1 = 0, \phi_2 = 10^\circ$), (c) filter to extract the fibers with orientation angles $\phi_1 \sim \phi_2$.

Fig. 9. Sampling positions of specimens used for measuring fiber orientation in injection molding plaque.

Fig. 10. CMR images of specimens taken from the injection molding plaque filled with E-glass and lead glass fibers.

Fig. 11. Distribution of fiber orientation angle at S and C shown in Fig. 10.

デジタル処理法は、CMR像を図3の装置でアナログ処理する方法より処理時間が長いのが欠点である。しかし、像のボケの修正や、レベルスライスなどの画像の前処理が容易にできることや重み関数 g の変更が容易にできる利点がある。

5. まとめ

繊維による光散乱パターンを光学的に処理する配向度の測定法(光学法)を検討した。試作装置による測定精度を、はじめにGFやCF繊維の集合体について実験的に確かめた。ついで、透明マトリックスの複合材料の成形品にも適用できることをGF/PS系で確かめた。正確な測定ができるのは1mm厚さの成形板については1~5wt%の低充填量の場合である。優先配向方向は20wt%でも知ることができた。

不透明マトリックスの試料では、同一装置に成形試料の代わりにCMRの写真を用いて配向度を求めることができる。この場合は写真像の再回折処理になることから、この処理を計算機でデジタル処理する方法を検討した。充填量の多い場合には鉛ガラス繊維をトレーサ繊維としたCMR像をデジタル処理する方法が有効なことを示した。

付記 本論文の内容は繊維学会昭和55年年次大会および第11回繊維連合研究発表会(昭和62年11月)で発表した。

文 献

1. L. Nicolais, L. Nicodemo, P. Masi, and A. T. DiBenedetto, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1046 (1979)
2. M. W. Darlington and P. L. McGinley, *J. Mater. Sci.*, **10**, 906 (1975)
3. P. F. Bright, R. J. Crowson, and M. J. Folkes, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2497 (1978)
4. M. J. Folkes and D. A. M. Russell, *Polymer*, **21**, 1252 (1980)
5. R. J. Crowson, M. J. Folkes, and P. F. Bright, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 925 (1980)
6. R. L. Hollis, R. Hammer, and Al-Jaroudi, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1897 (1984)
7. R. G. Schierding, *J. Compos. Mater.*, **2**, 44 (1968)
8. 竹田 啓, 情野康男, 成形加工, **1**, 88 (1989)
9. 竹田 啓, 情野康男, 成形加工, **1**, 197 (1989)
10. 竹田 啓, 宇野博明, 小川敬之, 第7回繊維連合研究発表会研究発表論文集, p. 133 (1975)
11. Y. Uemura, M. Fujimura, and T. Hashimoto, *Polym. J.*, **10**, 341 (1978)
12. 辻内順平, 村田和美編, 「光学情報処理」, 朝倉書店, p. 61 (1974)
13. 竹田 啓, 小川敬之, 高分子学会予稿集, **31**, [4], 898 (1982)
14. 泊 清隆, 濱田泰以, 前川善一郎, 成形加工, **1**, 71 (1989)