

高分子材料の配向状態を評価する

F i b e r S i m p l e O r i e n t a t i o n ソフトウェア

PMDA-ODAPolyimide, Graphite も計算可能

Ver.1.10M

2017年09月26日



HelperTex Office

<http://www.geocities.jp/helpertex2>

1. 概要

材料の配向状態評価として、完全極点図から配向関数を算出して評価を行う事があるが、繊維材料や延伸材料では長手軸が機械的方向に良く揃うケースが多く見受けられ、このような軸配向を評価する場合、完全極点図の測定を行わなくても、簡単に評価が可能になる。

測定方法は、

透過極点図測定で極点図の外周のみを測定する方法

繊維試料台による測定

2次元検出器を用いる測定

などがある。

本説明書では1軸配向材料の評価方法を FiberSimpleOrientation ソフトウェアで説明する。

2. 高分子配向

高分子材料は成形法により分子鎖がどのような方向に向いているが行われている。

熔融成形では1軸伸長流動による軸配向、フィルム成形では2軸伸長流動による面配向、

射出成型ではせん断流れなどの配向軸などが考えられる。

2. 1 軸配向

軸配向を定量的に評価する配向関数は、P.H.Hermans らにより

$$f_a = 1/2(3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1) = 1 - 3/2 \langle \sin^2 \phi \rangle$$

$\langle \cos^2 \phi \rangle, \langle \sin^2 \phi \rangle$ は結晶軸と繊維軸（基準方向）とのなす角度 ϕ の余弦、正弦の2乗平均を表す。

Stein は軸配向に対する Hermans の計算式を拡張して、基準方向 Z に関して、結晶軸のそれぞれの配向軸のそれぞれの配向度を定めた。

$$f_{a,z} = 1/2(3\langle \cos^2 \phi_{a,z} \rangle - 1)$$

$$f_{b,z} = 1/2(3\langle \cos^2 \phi_{b,z} \rangle - 1)$$

$$f_{c,z} = 1/2(3\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle - 1)$$

$\langle \cos^2 \phi \rangle$ と f の関係

	平行	ランダム	垂直
$\langle \cos^2 \phi \rangle$	1	1/3	0
f	1	0	-1/2

もし、結晶軸が直行していれば、

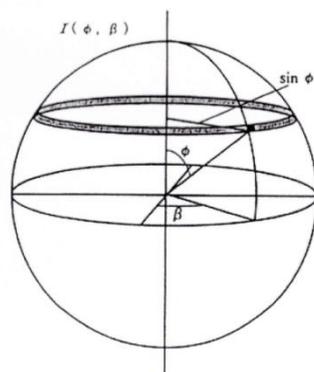
$$\langle \cos^2 \phi_{a,z} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{b,z} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle = 1$$

$$f_{a,z} + f_{b,z} + f_{c,z} = 0$$

である。

2. 2 完全極点図から $\langle \cos^2 \phi \rangle$ の計算

バックグラウンド補正、defocus 補正を行った完全極点図密度を $I(\phi, \beta)$ とした場合



$$f = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}$$

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int I(\phi) \sin \phi d\phi}$$

2. 3 軸配向に対する Wilchinsky の解析法 (佐々木伸太郎先生の高分子材料の配向評価より)

a, b, c 軸が直交していなくても各結晶子に対して仮想軸 U, V を追加して、
U, V, c 軸が直交するよう配置する。b c 面内において c と 90 度をなす方向を V とする。

(U, V, c) 各軸方向の単位ベクトルを (i, j, k) とする。

(h k l) 回折面の法線方向を \mathbf{N}_{hkl} とし、(i, j, k) 方向の方向余弦を (e, f, g) とすれば

$$\mathbf{Z} = (\cos \phi_{U,Z}) \mathbf{i} + (\cos \phi_{V,Z}) \mathbf{j} + (\cos \phi_{c,Z}) \mathbf{k}$$

$$\mathbf{N}_{hkl} = [hkl] = e \mathbf{i} + f \mathbf{j} + g \mathbf{k}$$

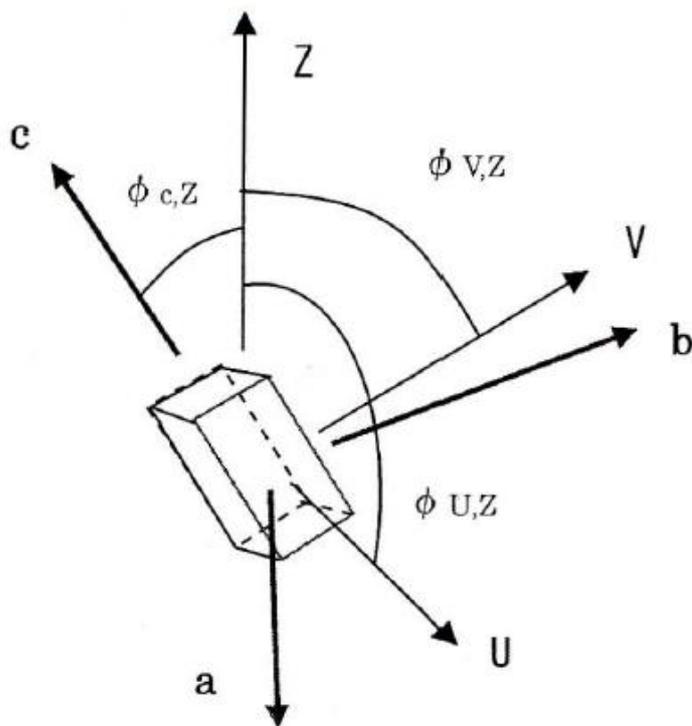
$$\mathbf{Z} \cdot \mathbf{N}_{hkl} = \cos \phi_{hkl,Z} = e \cdot \cos \phi_{U,Z} + f \cdot \cos \phi_{V,Z} + g \cdot \cos \phi_{c,Z}$$

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl,Z} \rangle = e^2 \langle \cos^2 \phi_{U,Z} \rangle + f^2 \langle \cos^2 \phi_{V,Z} \rangle + g^2 \langle \cos^2 \phi_{c,Z} \rangle$$

$$+ 2ef \langle \cos \phi_{U,Z} \cdot \cos \phi_{V,Z} \rangle + 2fg \langle \cos \phi_{V,Z} \cdot \cos \phi_{c,Z} \rangle + 2ge \langle \cos \phi_{c,Z} \cdot \cos \phi_{U,Z} \rangle$$

$$\text{cf. } \cos^2 \phi_{U,Z} + \cos^2 \phi_{V,Z} + \cos^2 \phi_{c,Z} = 1$$

$$e^2 + f^2 + g^2 = 1$$

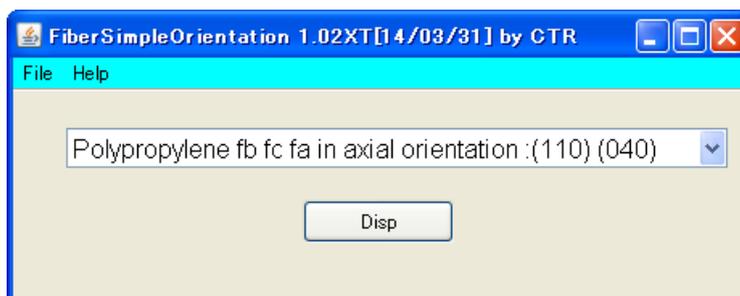
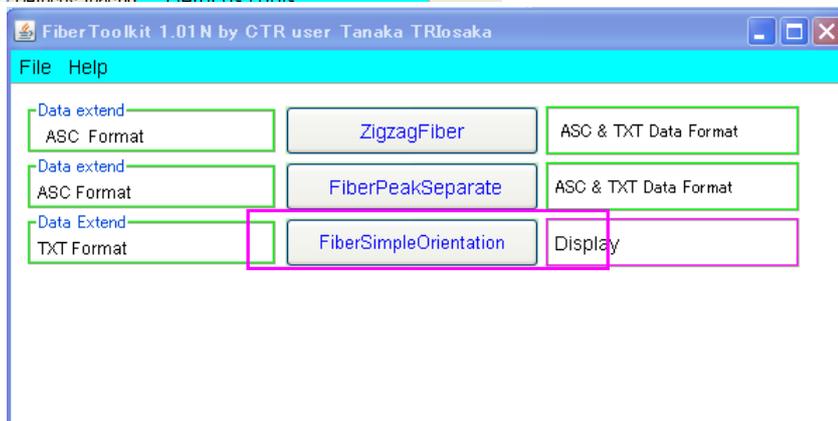
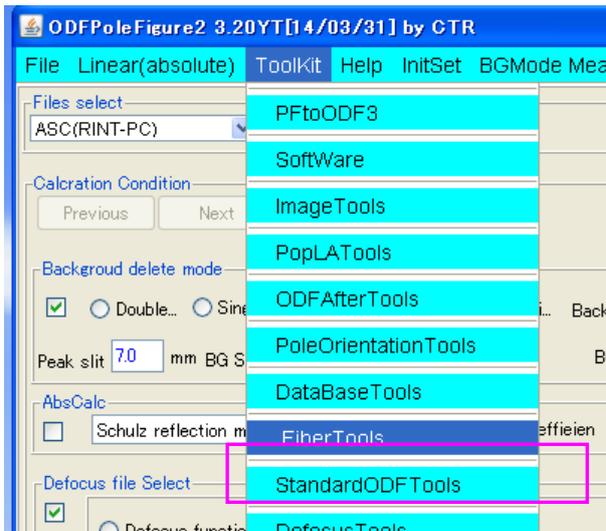


2. 4 内部計算

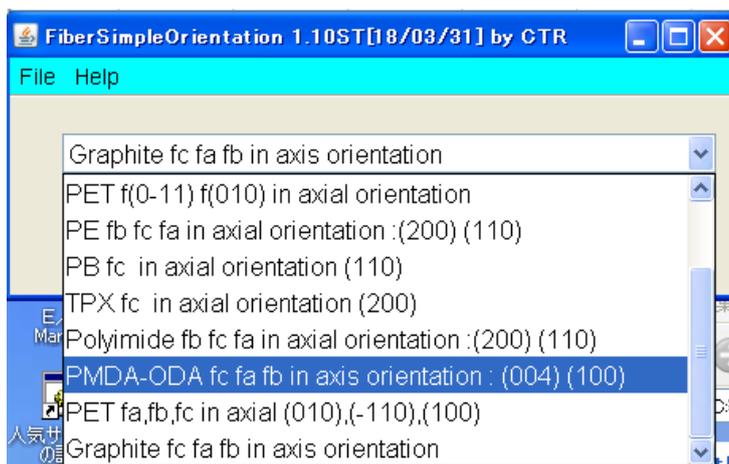
与えられたデータステップが 0.5 度より大きい場合、内部で 0.5 度にデータ補間されます。
又、 β 角度が 0 度から 360 度の場合、計算上は 360 - step 角度までのデータで計算が行われています。

3. ソフトウェアの使い方

- 1) C:\¥CTR¥bin¥FiberSimpleOrientation.jar をダブルクリック
- 2) ODFPoleFigure2 -> Toolkit -> FiberTools -> FiberSimpleOrientation



材料により ComboBox を選択



4. Monoclinic (α -Polypropylene)

α -Polypropylene

Monoclinic

6.63 (1.0)

20.78 (3.1342)

6.5 (0.9804)

90.0

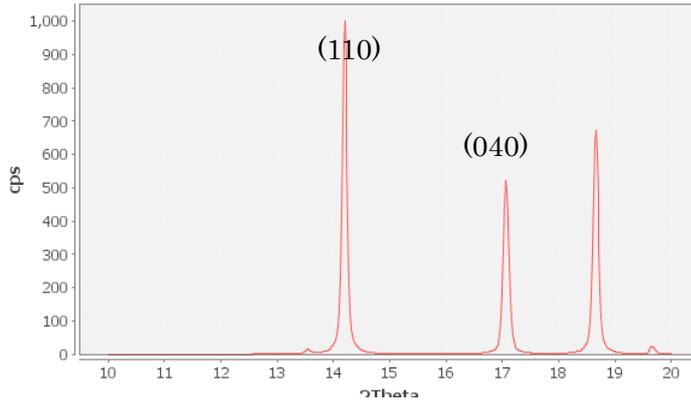
99.5

90.0

1.54056

145

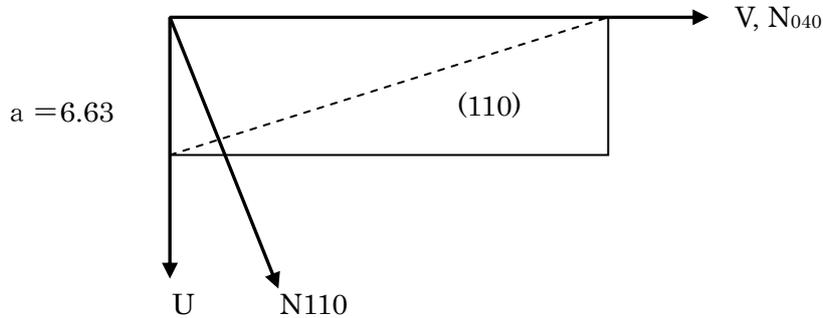
0	2	0	2.6	10.39	8.503
1	0	0	1.2	6.5391	13.53
1	1	0	100.0	6.2375	14.187
0	4	0	54.0	5.195	17.054
1	3	0	71.4	4.7549	18.645
-1	2	1	2.3	4.5126	19.656



(110),(040)から $\langle c \cos^2 \phi_{c,z} \rangle$ を求める

$$\langle c \cos^2 \phi_{hk0,z} \rangle = e^2 \langle c \cos^2 \phi_{U,z} \rangle + f^2 \langle c \cos^2 \phi_{V,z} \rangle$$

$$b = 20.78$$



	e	f
	sin	cos
[110]	0.953	0.304
[040]	0	1

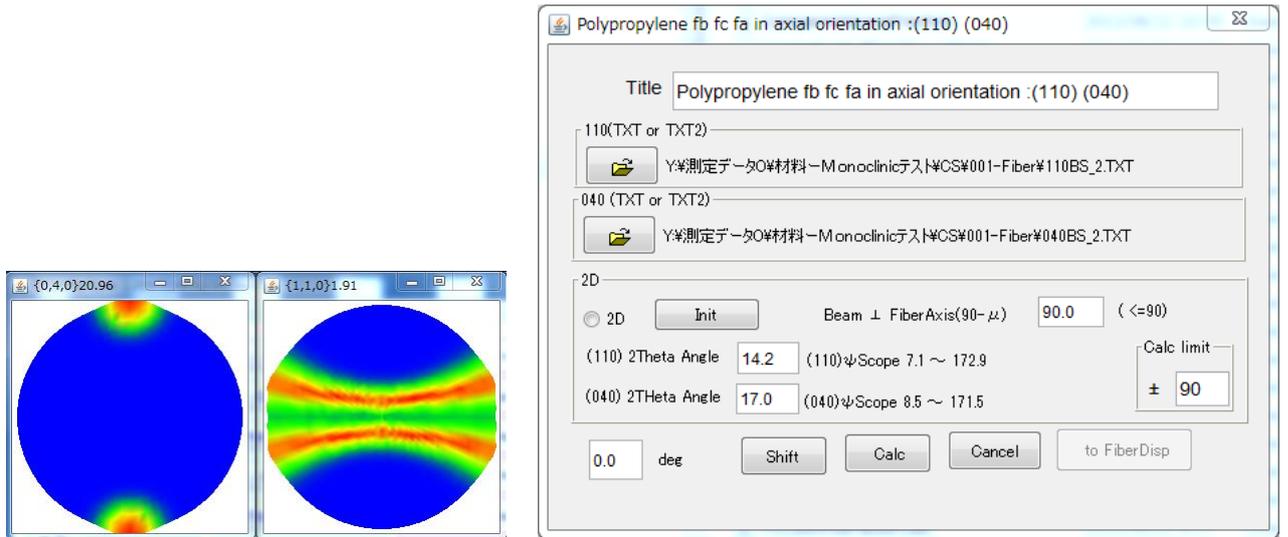
$$\langle c \cos^2 \phi_{110,z} \rangle = 0.908 \langle c \cos^2 \phi_{U,z} \rangle + 0.089 \langle c \cos^2 \phi_{V,z} \rangle$$

$$\langle c \cos^2 \phi_{040,z} \rangle = \langle c \cos^2 \phi_{V,z} \rangle$$

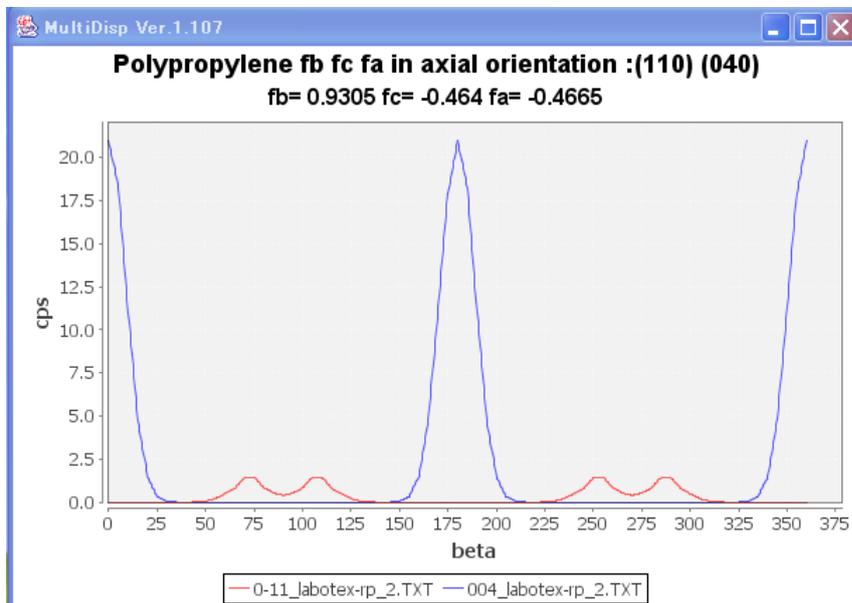
$$\text{ゆえに} \langle c \cos^2 \phi_{U,z} \rangle = 1 / (0.908 * (\langle c \cos^2 \phi_{110,z} \rangle - 0.089 * \langle c \cos^2 \phi_{040,z} \rangle))$$

よって、 $\langle c \cos^2 \phi_{c,z} \rangle = 1 - 1.10 * \langle c \cos^2 \phi_{110,z} \rangle - 0.90 * \langle c \cos^2 \phi_{040,z} \rangle$ である。

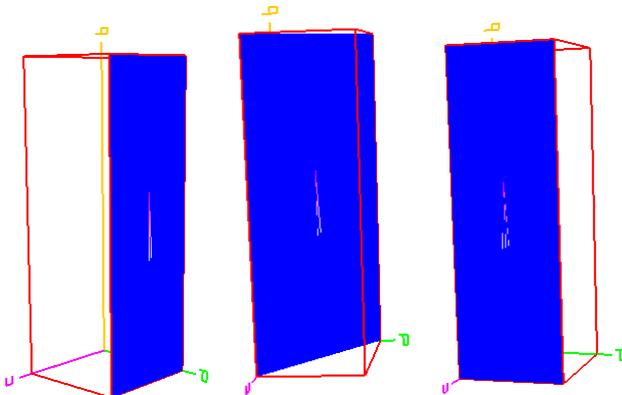
4. 2 解析例(FiberSimpleOrientation ソフトウェア)



バックグラウンド補正データを指定、極点図の外周だけで計算



f b が 1. 0 に近いので、b 軸が繊維軸（基準方向）にほぼ平行であることが分かります。OrientatikonDisplay ソフトウェアで表示すると、

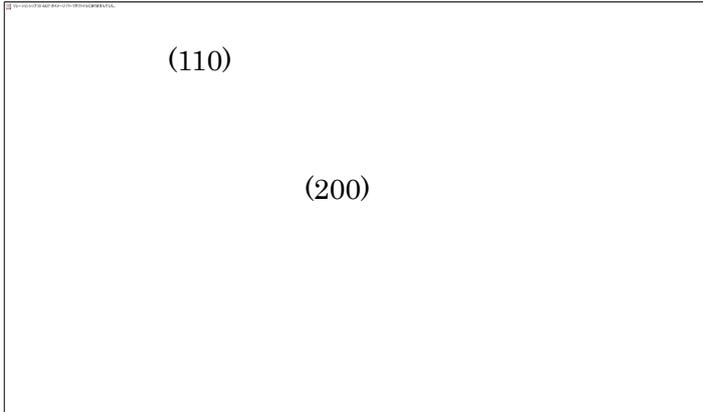


b 軸に平行に面がランダムに並んでいる。

5. Orthorhombic (Polyethylene)

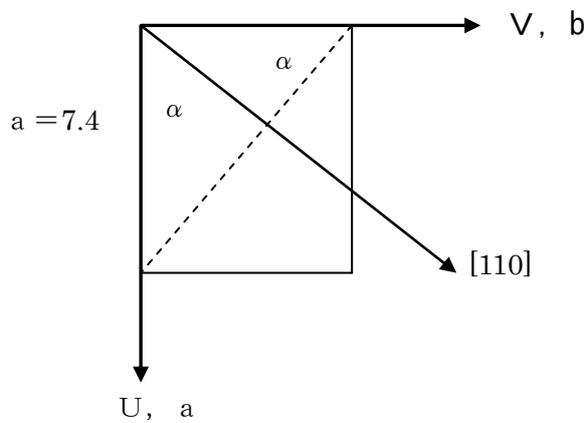
Polyethylene
Orthorhombic

7.4	(1.0)				
4.93	(0.6662)				
2.54	(0.3432)				
90.0					
90.0					
90.0					
1.54056					
9					
1	1	0	100.0	4.1029	21.642
2	0	0	35.0	3.7	24.032
2	1	0	5.0	2.9593	30.175
0	2	0	20.0	2.465	36.418
0	1	1	25.0	2.2579	39.893



(110),(200)から $\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle$ を求める

$$b = 4.93$$



[110]

[200]

	e	f
[110]	$\sin \alpha$	$\cos \alpha$
[200]	1	0

$$\langle \cos^2 \phi_{110,z} \rangle = \cos^2 \alpha * \langle \cos^2 \phi_{U,z} \rangle + \sin^2 \alpha * \langle \cos^2 \phi_{V,z} \rangle$$

$$\langle \cos^2 \phi_{200,z} \rangle = \langle \cos^2 \phi_{U,z} \rangle$$

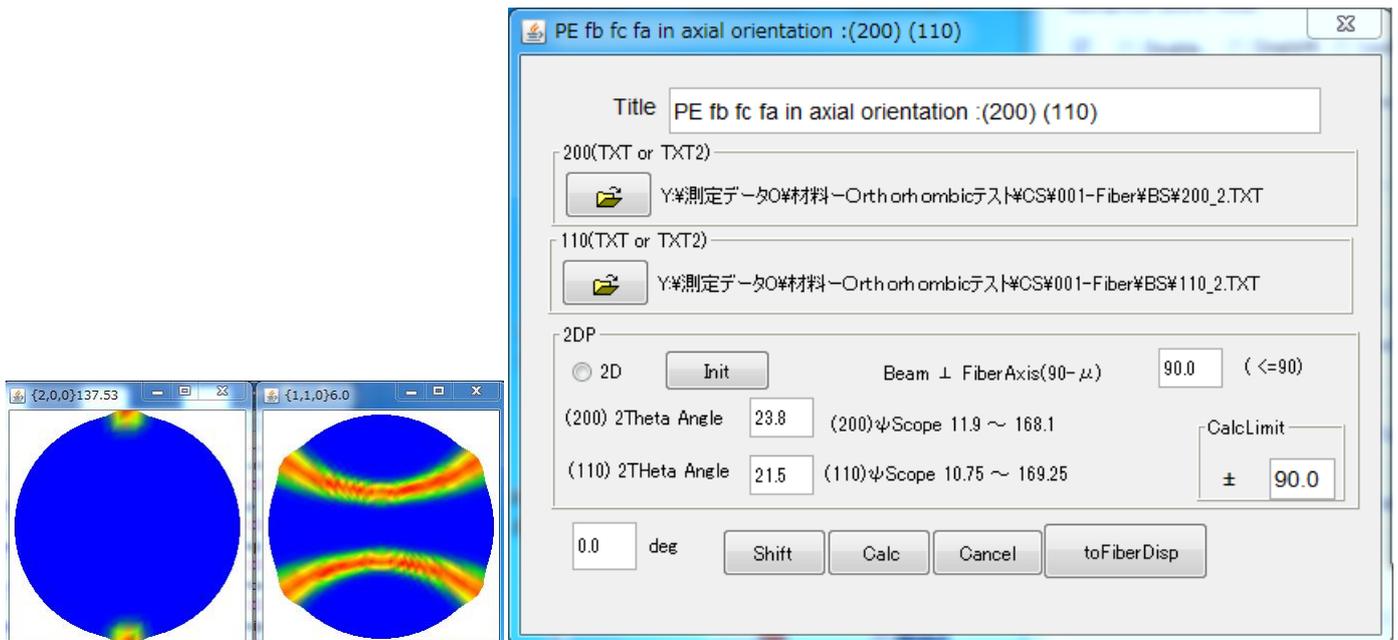
$$\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle = 1 - \langle \cos^2 \phi_{U,z} \rangle - \langle \cos^2 \phi_{V,z} \rangle \text{ より}$$

$$\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle = 1 - \{ 1 + (b/a)^2 \} \langle \cos^2 \phi_{110,z} \rangle$$

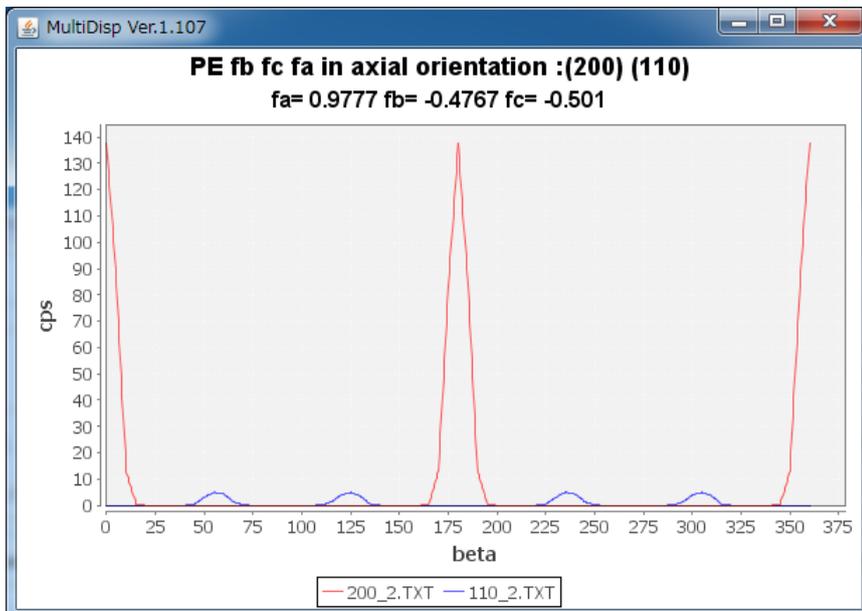
$$- \{ 1 - (b/a)^2 \} \langle \cos^2 \phi_{200,z} \rangle$$

$$= 1 - 1.44 * \langle \cos^2 \phi_{110,z} \rangle - 0.56 * \langle \cos^2 \phi_{200,z} \rangle$$

5. 2 解析例(FiberSimpleOrientation ソフトウェア)

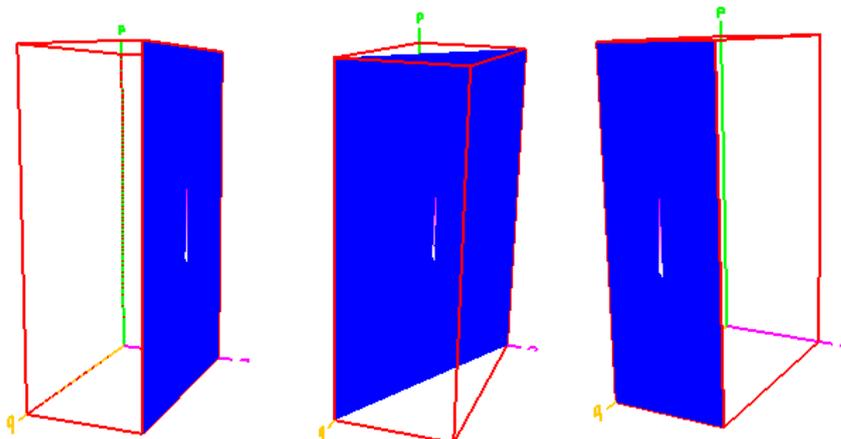


バックグラウンド補正データを指定、極点図の外周だけで計算



fa が 1. 0 に近いので、a 軸が繊維軸（基準方向）にほぼ平行であることが分かります。

OrientatikonDisplay ソフトウェアで表示すると、



6. Triclinic (PET)

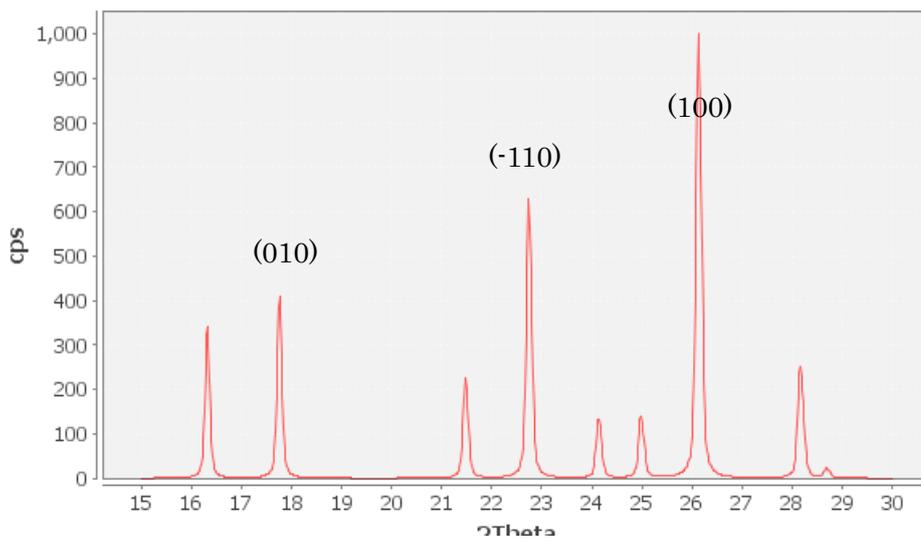
PET

Triclinic

4.537 (1.0)
5.922 (1.3053)
10.771 (2.374)

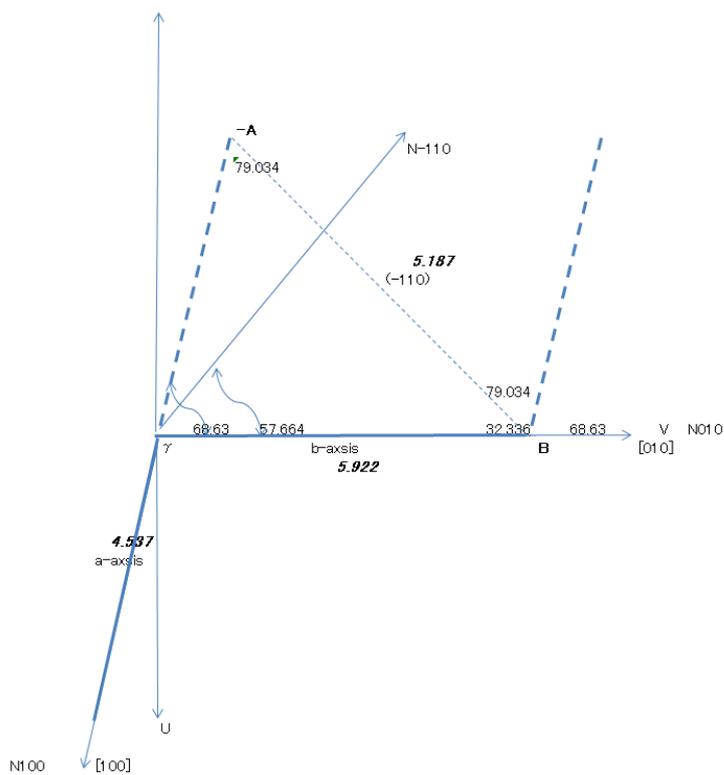
99.92
118.62
111.37
1.54056
142

0	-1	1	30.6	5.4317	16.305
0	1	0	37.0	4.9939	17.746
-1	1	1	21.8	4.1368	21.463
-1	1	0	61.7	3.9099	22.724
0	1	1	13.1	3.6865	24.122
-1	1	2	13.5	3.5637	24.966
1	0	0	100.0	3.4095	26.114
1	-1	1	25.2	3.1675	28.149



(010), (-110), (100)から f_a , f_b , f_c を求める

3個の方向の異なる $h k 0$ 反射から $\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle$ を求める。



	α	U	β	V	f
[010]	90	0	90	0.54981	
[100]	21.37	0.392263	68.63	-0.15349	
[-110]	10.966	-0.47284	57.664	0.406944	

3個の $\langle \cos^2 \phi_{hk0, z} \rangle$ をF1,f2,F3とする。

そのときのパラメータ $e^2, f^2, 2ef$ を $e1,e2,e3,f1,f2,f3,k1k2k3$ とすれば

$\langle \cos^2 \phi_{U, z} \rangle$ はU, $\langle \cos^2 \phi_{V, z} \rangle$ はV, $\langle \cos^2 \phi_{U, z} \cdot \cos^2 \phi_{V, z} \rangle$ はWとすれば

$$F1=e1*U+f1*V+k1*W \quad 1)$$

$$F2=e2*U+f2*V+k2*W \quad 2)$$

$$F3=e3*U+f3*V+k3*W \quad 3)$$

1),2)からWを消す。

$$k2*F1 = k2*(e1*U+f1*V+k1*W)$$

$$k1*F2 = k1*(e2*U+f2*V+k2*W)$$

$$k2*F1 - k1*F2 = k2*(e1*U+f1*V) - k1*(e2*U+f2*V) = U*(k2*e1 - k1*e2) + V*(k2*f1 - k1*f2) \quad 4)$$

2),3)からWを消す。

$$k3*F2 = k3*(e2*U+f2*V+k2*W)$$

$$k2*F3 = k2*(e3*U+f3*V+k3*W)$$

$$k3*F2 - k2*F3 = k3*(e2*U+f2*V) - k2*(e3*U+f3*V) = U*(k3*e2 - k2*e3) + V*(k3*f1 - k2*f3) \quad 5)$$

$$X1 = (k2*e1 - k1*e2)$$

$$Y1 = (k2*f1 - k1*f2)$$

$$X2 = (k3*e2 - k2*e3)$$

$$Y2 = (k3*f1 - k2*f3) \text{ とすれば}$$

$$k2*F1 - k1*F2 = U*X1 + V*Y1 \quad 6)$$

$$k3*F2 - k2*F3 = U*X2 + V*Y2 \quad 7)$$

6)式から $V = (k2*F1 - k1*F2 - U*X1)/Y1$ を7)式に代入し Uを求めると

$$k3*F2 - k2*F3 = U*X2 + Y2((k2*F1 - k1*F2 - U*X1)/Y1)$$

$$U(X2 - X1*Y2/Y1) = k3*F2 - k2*F3 - Y2(k2*F1 - k1*F2)/Y1$$

$$U = (k3*F2 - k2*F3 - Y2*(k2*F1 - k1*F2)/Y1) / (X2 - X1*Y2/Y1) \quad 8)$$

同様に6)式から $U = (k2*F1 - k1*F2 - V*Y1)/X1$ を7)式に代入してVを求めると

$$k3*F2 - k2*F3 = X2(k2*F1 - k1*F2 - V*Y1)/X1 + V*Y2$$

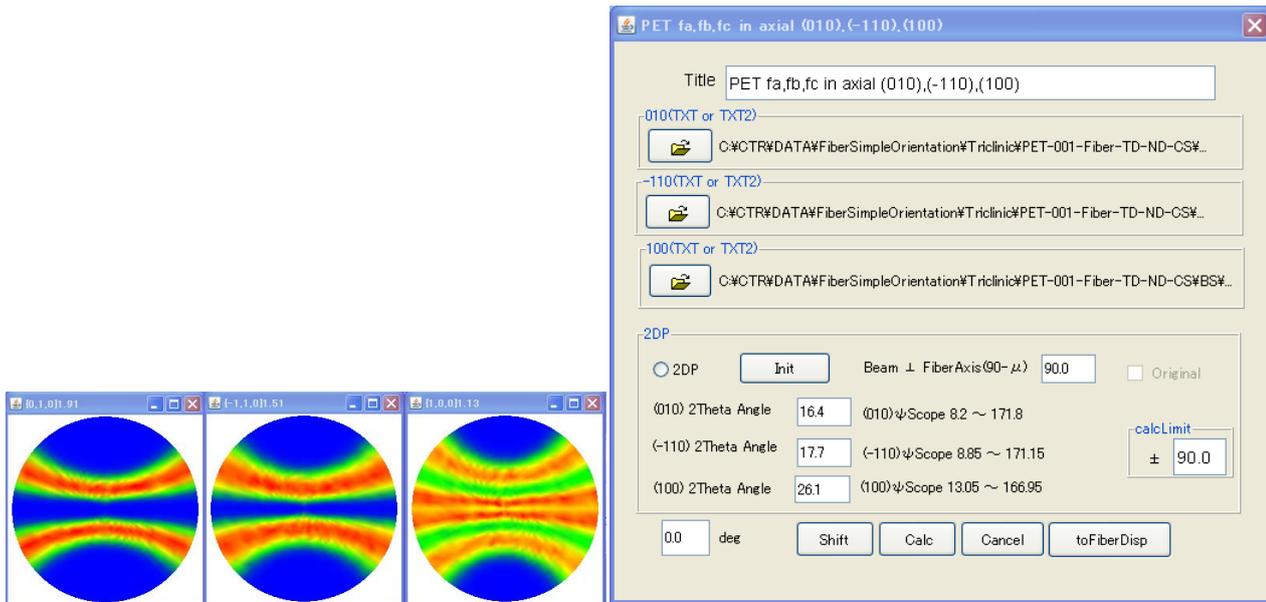
$$V(Y2 - X2*Y1/X1) = k3*F2 - k2*F3 - X2(k2*F1 - k1*F2)/X1$$

$$V = (k3*F2 - k2*F3 - X2*(k2*F1 - k1*F2)/X1) / (Y2 - X2*Y1/X1) \quad 9)$$

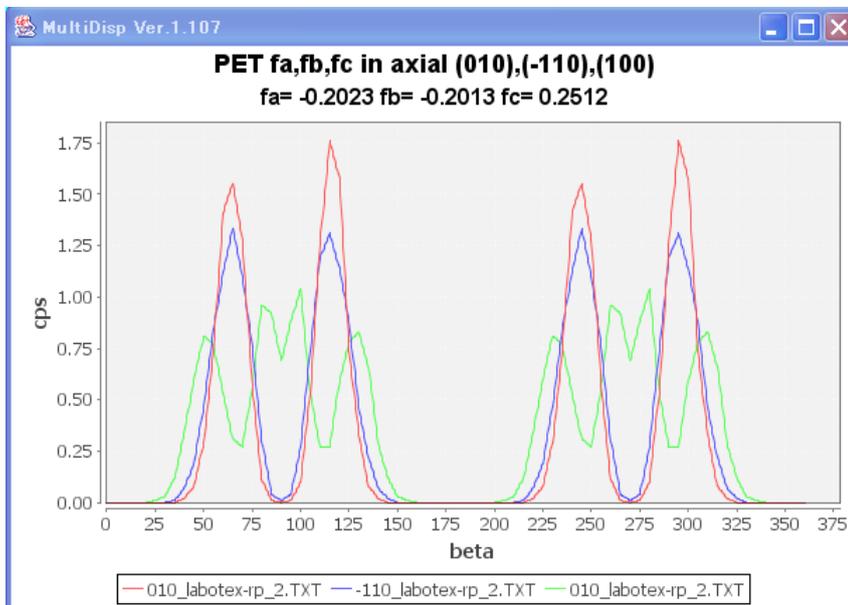
$\langle \cos^2 \phi_{C, z} \rangle = 1 - (\langle \cos^2 \phi_{U, z} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{V, z} \rangle)$ より

$\langle \cos^2 \phi_{C, z} \rangle = 1 - (U + V)$ がもとまる。

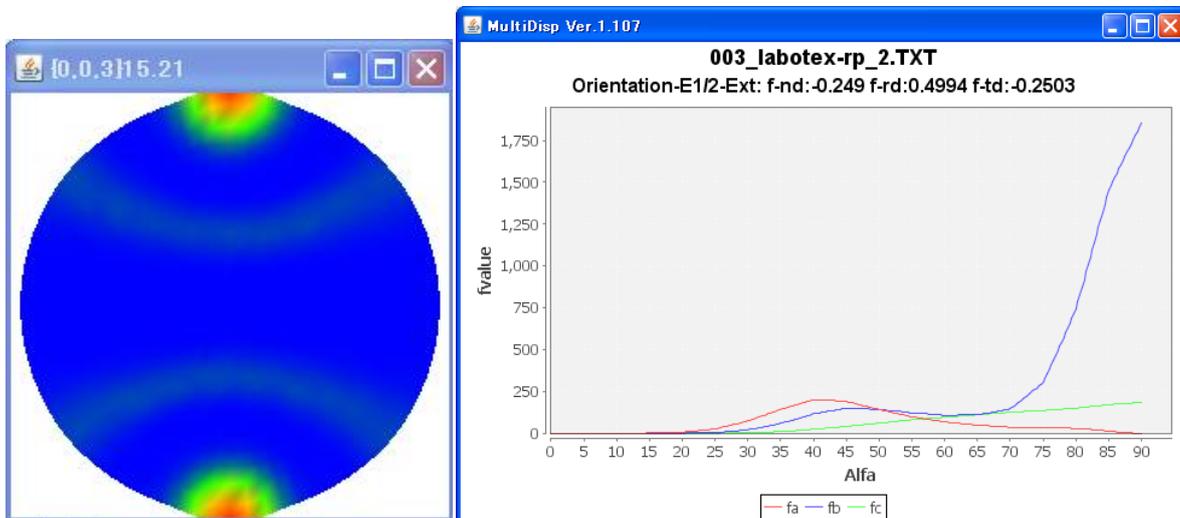
6. 2 解析例(FiberSimpleOrientation ソフトウェア)



極点図の外周データだけで計算



完全極点図 (0 0 3) から計算した配向度関数

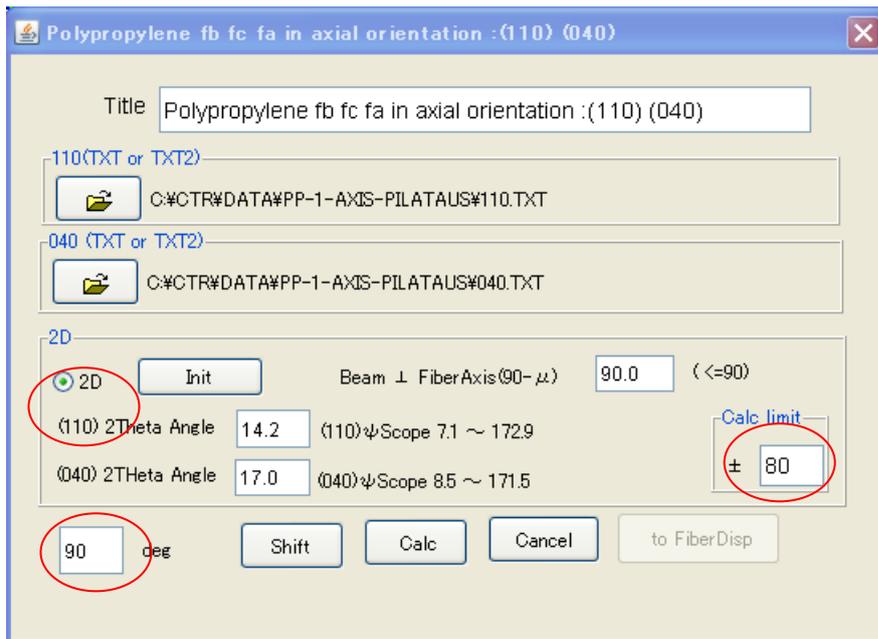


極点図の外周だけで計算した f c が、完全極点図の f - n d と一致度は悪い

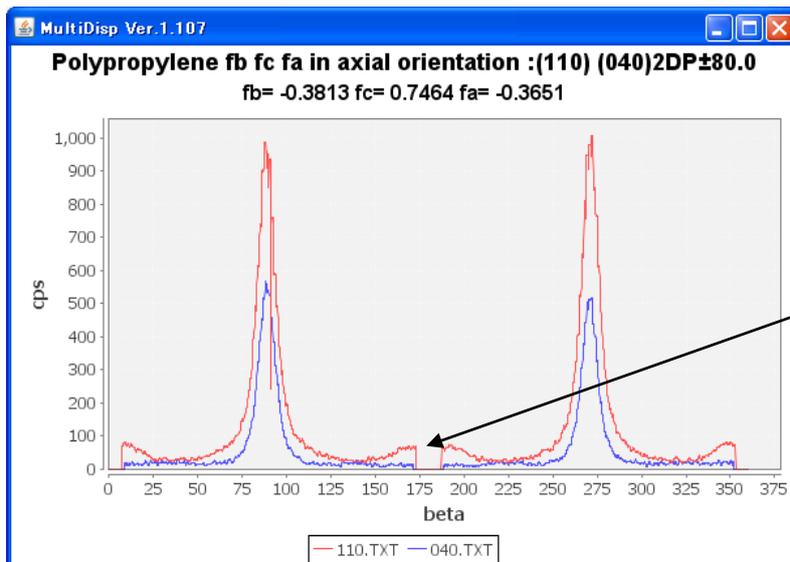
f c が他より大きいので、c 軸が繊維軸 (基準方向) にほぼ平行であることが分かります。

6. 3 解析例 (2次元検出器を利用した場合)

2次元検出器を利用した場合、非対称光学系補正を行う。



非対称光学系補正を行った場合



非対称光学系であるが、対称光学系として計算した場合

