

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	フィラー添加高分子繊維の力学物性と耐摩耗性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	入澤寿平
Author(English)	Toshihira Irisawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第8303号, 授与年月日:2011年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:塩谷 正俊
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第8303号, Conferred date:2011/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ファイラー添加高分子繊維の力学物性と
耐摩耗性に関する研究

東京工業大学大学院

理工学研究科 有機・高分子物質専攻

橋本・塩谷研究室

入澤 寿平

フィラー添加高分子繊維の力学物性と耐摩耗性に関する研究

目次

第1章 緒論

1-1	研究の目的	5
1-2	摩擦摩耗特性の評価方法	6
1-3	摩耗機構	7
1-4	フィラー添加高分子フィルム及びバルク試料の耐摩耗性	8
1-5	本論文の構成	11
	参考文献	13

第2章 繊維の摩耗率の評価方法

2-1	緒言	17
2-2	実験	
2-2-1	試料の作製	19
2-2-2	繊維摩擦摩耗試験	19
2-2-3	単繊維引張試験	20
2-2-4	硬度測定	20
2-2-5	示差熱分析	20
2-2-6	広角 X 線回折	21
2-3	繊維摩耗試験による摩耗率解析法	21
2-4	結果と考察	23
2-5	結言	26
	参考文献	27

第3章 高分子繊維のアブレシブ摩耗機構の解析

3-1	緒言	
3-1-1	本章の概要	36
3-1-2	高分子繊維の摩擦摩耗特性を支配する因子	36
3-1-3	延伸・熱処理及びフィラー添加が高分子繊維の耐摩耗性に及ぼす影響	39
3-2	実験	
3-2-1	試料の作製	40
3-2-2	測定	41
3-3	アブレシブ摩耗のモデル解析	42

3-4	結果と考察	
3-4-1	PA6 及び PET 繊維の構造・熱的性質	
	引張特性に及ぼす延伸・熱処理及びフィラー添加効果	44
3-4-2	PA6 及び PET 繊維の耐摩耗性に及ぼす延伸	
	熱処理及びフィラー添加効果	46
3-4-3	摩耗率の接触応力依存性	47
3-4-4	初期摩耗と定常摩耗	49
3-5	結言	50
	参考文献	52
第4章 フィラー添加 PA6 繊維の構造・引張特性・熱的性質		
4-1	緒言	69
4-2	実験	
4-2-1	試料の作製	70
4-2-2	測定	71
4-3	結果と考察	
4-3-1	フィラー添加 PA6 繊維の構造及び熱的性質	71
4-3-2	フィラー添加 PA6 繊維の引張特性	72
4-4	結言	75
	付録 A 繊維の強度分布解析法	76
	参考文献	79
第5章 フィラー添加 PA6 繊維の耐摩耗性		
5-1	緒言	95
5-2	試料及び測定	95
5-3	結果と考察	
5-3-1	単一のフィラーを添加する効果	96
5-3-2	2種類のフィラーを添加する効果	99
5-4	結言	101
	参考文献	103
第6章 結論		
		113

第 1 章 緒 論

1-1 研究の目的

工業材料として重要な地位を占めている複合材料には、用途に応じて金属、セラミックス、高分子などさまざまな材料がマトリックスとして用いられているが、この内、高分子をマトリックスとする複合材料は、成形性・加工性の点で優位性があり、また、可撓性が求められる分野においては不可欠な材料となっている。高分子複合材料の強化材料としては、ガラス繊維や炭素繊維などの繊維材料の他に、無機フィラーや粒子などのフィラーが用いられるが、特に後者に関しては、様々な形状・サイズを有するフィラーの製造方法が近年開発されており、高分子のもつ高い可撓性を維持しつつ従来の複合材料にはない物性を得ようとする試みが活発に行われている[1,2].

ところで、可撓性を活かした高分子繊維の応用分野において、高分子繊維は往々にして過酷な摩耗環境下で使用されている。例えば、製紙工程の抄紙ベルトに用いられる高分子繊維は、ベルトが高速運動する際に高張力下でサクシオン(セラミック製吸水部品)と接触することにより摩耗される。この用途では、高い耐摩耗性だけではなく、高張力下での変形を抑制するために高い引張弾性率や引張強度が要求される。従って、高分子の中でも耐摩耗性が高いゴム類は適さず、ポリアミド 6(PA6)やポリエチレンテレフタレート(PET)などが使用されている。現状では、ベルト速度をさらに高速化するために、耐摩耗性をさらに増大させることが望まれている。延伸・熱処理によって高分子繊維の引張弾性率や引張強度は一般に増大するが[3,4]、耐摩耗性は場合によっては低下することがある[5]。一方、高分子にフィラーを分散させると、引張弾性率や引張強度などが増大すると共に耐摩耗性も増大することが、フィルムやバルク状の試料について報告されている[6-14]。従って、高分子繊維の中にフィラーを分散することによって、引張弾性率を低下させることなく高分子繊維の耐摩耗性を増大させることができると予想される。

本研究では、無機フィラーの添加によって高分子繊維の耐摩耗性を増大させようとする場合に、フィラーの種類、形態、分率、配向、繊維の延伸、熱処理などの諸要因をどのように設定することが耐摩耗性の増大に最も効果的であるかを明らかにする。そのために、まず、繊維状試料に対して摩耗率を適切に評価するための方法を検討する。次に、摩耗が進行する機構に関するモデル解析を行い、摩耗挙動を支配する因子を明らかにする。さらに、アスペクト比の異なる数種類の無機フィラーを添加した高分子繊維に対して摩擦摩耗特性を測定し、モデル解析によって得られた結果に基づいて考察する。フィラーが高分子繊維の引張特性や

結晶化挙動に及ぼす影響についても検討する。これらの結果を総括して、高分子繊維にフィラーを分散させることによって効率的に耐摩耗性を向上させるための指針を得る。摩耗は後述するように種々の機構で進行するが、本研究では、その中でアブレシブ摩耗とよばれる機構の摩耗を対象とする。高分子材料の摩耗については古くから多くの研究がなされているが、それらの多くはフィルムやバルク状試料に対するものである。繊維状試料では、マトリックスの分子鎖及びフィラーの配向状態がフィルムやバルク状試料とは大きく異なるために、摩擦摩耗挙動に関してもフィルムやバルク状試料とは異なる挙動を示すことが予想される。

以降では、本研究の背景として、摩耗特性評価、摩耗機構及びフィラー添加高分子の摩耗に関する既存の研究についてまとめる。

1-2 摩擦摩耗特性の評価方法

これまでに行われてきた摩擦摩耗特性に関する数多くの研究においては、摩擦及び耐摩耗性の指標として、摩擦係数(coefficient of friction)及び摩耗率(wear rate)が共通して用いられている。摩擦係数は、試料をある平面に接触させて相対的に滑らせた場合に、試料に作用させた滑り方向の荷重(摩擦力)を、面法線方向の荷重(接触荷重)で除した値として定義される。摩耗率は、摩耗により損失した試料の体積(損失体積)を接触荷重及び滑り距離の両者で除した値として定義される[15]。ある程度の大きさを有するフィルムやバルク状試料などが得られる場合には、摩擦摩耗試験には、Pin-on-Disk(PoD)試験[16]、Block-on-Ring(BoR)試験[17]、Ball-on-Disk(BoD)試験[14]などの方法が一般的に用いられている。これらの試験においては、試料と相手面の接触面積が試験中一定であり、試験前後の体積変化量及び試験中の摩擦力が容易に計測できる。

繊維単体に対しては、試料の把持方法が問題となり、これらの試験を実施することは難しい。そこで、繊維を織物(布)に加工し、フィルムに対する試験と同様に、PoD試験、BoR試験、BoD試験を行うことによって、摩擦係数と摩耗率が求められている[18]。しかし、織物の繊維交差部における繊維の曲りや繊維表面の曲率によって生じる摩耗面の凹凸が、試料と相手面の接触状況に影響を及ぼすので、繊維単体についての摩擦係数あるいは摩耗率とは原理的に異なると考えられる。また、一般に繊維は異方性を有しているが、この方法では、繊維軸方向の特性及びそれと垂直な方向の特性が平均化された特性が評価される。従って、繊維の異方性が摩擦摩耗挙動に及ぼす影響を検討しようとする場合には、この方法は適さない。

別の方法として、単繊維側面を回転ドラムに接触させることによって摩耗させる摩擦摩耗試験法がある。Roselman ら[19]は炭素繊維に対して、また、Barioz ら[20]は PA6 繊維に対してこの試験を実施して、摩擦係数と摩耗率の測定を試みている。しかし、彼らの提案する摩耗率評価方法には接触荷重及び損失体積の測定に問題があり、厳密な意味での摩耗率を得る事はできていなかった。そこで、本研究では、単繊維に対する摩擦係数及び摩耗率の評価方法の確立を目的として、繊維側面を回転ドラムに接触させたときの繊維張力、接触荷重、摩耗体積の関係を解析した。

1-3 摩耗機構

摩擦(Friction)、摩耗(Wear)、潤滑(Lubrication)は密接に関連する現象であり、これらの現象はトライボロジー(Tribology)とよばれる学問分野で包括的に取り扱われている。この分野の名称はギリシャ語の tribos(摩擦する)に由来するといわれている[21]。製品の中には摩擦や摩耗を積極的に利用しているものも多い反面、例えば機械・機器の摺動部では摩擦力や摩耗量を可能な限り小さくすることが求められ、その手段が潤滑である。摩耗が生じる機構は、大きく以下の4つに分類されている。

(1) 凝着摩耗

凝着摩耗(Adhesive Wear)は、摩耗面において2つの固体が局所的に凝着し、この凝着部分がせん断破壊することによって進行する摩耗である。せん断破壊した一方の固体が他方の固体表面に移着し、さらにこの部分が再び元の固体表面に移着するという相互移着現象の結果、移着部分がある大きさになると摩耗粉となって摩耗面外へ排除される。

(2) アブレシブ摩耗

アブレシブ摩耗(Abrasive Wear)は、例えば研磨紙でこするような場合に生じる摩耗であり、硬質粒子による微小切削作用として説明される。凝着摩耗などの他の摩耗に比べて、摩耗損傷が大きく、摩耗粉も多く排除される。

(3) 腐食摩耗

腐食摩耗(Corrosive Wear)は、摩耗面で周囲の気体や液体との化学反応が起こって反応生成

物が生じるために固体表面が摩耗する現象である。

(4) 疲労摩耗

疲労摩耗(Fatigue Wear)は、軸受けや歯車のような転がりが起こる部分において、表面相での疲労破壊の結果生じる摩耗である。この機構は、摩耗が起きるまでの時間が比較的長い、破壊した部位が大きく剥がれるために、他の摩耗に比べ摩耗粉が大きいことが特徴である。

アブレシブ摩耗は、材料を削り取る作用が他の摩耗機構に比べて大きく、また、材料の耐久性や事故・故障などの観点で社会の様々な場面で大きな問題となっている摩耗機構である[21]。本研究では、アブレシブ摩耗を取り扱う。

1-4 フィラー添加高分子フィルム及びバルク試料の耐摩耗性

摩擦摩耗環境が乾燥摩擦、水潤滑、低温あるいは腐食性雰囲気などの環境である場合には、金属を使用できない場合が多い。また、柔軟性が要求される用途においては、一般的に無機材料を使用することができない。このような場合に高分子が利用される[10]。高分子の中でも、ゴム類、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を代表とするフッ素樹脂、あるいはポリアミド類は耐摩耗性が比較的良好であるとされ、現在、既にギア、ベアリング、タイヤなどに使われている[6,20]。しかし、これらの高分子を単独で使用した場合の耐摩耗性は、金属や無機材料に比べ低く、耐摩耗性をさらに高める試みが行われている。その中で、高硬度である無機フィラーを高分子に分散させる手法は、過去から盛んに研究されている。また、摩耗特性を支配する因子に関しても、種々の高分子や高分子複合材料について研究が行われている。

Ratnerら[22]や、Lancasterら[23,24]は、フィルムやバルク状試料について、高分子及びその複合材料の摩耗率の逆数が、引張強度及び伸度と比例関係にある事を実験的に示している(Ratner-Lancasterプロット)。Lhymn[25]は、高分子複合材料の摩耗率の逆数が、硬度あるいは弾性率と比例関係にあることをモデル解析によって示している。その結果に基づいて、Bijwe及びTewariら[6,8,26,27]は、Ratner-Lancasterプロットに硬度の因子を取り入れて、摩耗率の逆数を引張強度、引張破断伸度及び硬度の積に対してプロットし、フィラー添加高分子のバルク状試料についてはこれらの値が相関することを見出している。しかし、高分子やフィラー添加高分子の耐摩耗性に関する報告の中で、Ratner-Lancasterプロットに基づいた議論は実

際には少ない。その理由は、材料の引張強度や伸度は試料に含まれる最もシビアな欠陥の性質を反映し、必ずしも摩耗される部分の強度や伸度を反映していないために、Ratner-Lancaster プロットでは相関が認められない実験結果が多々見受けられる点にあると推察される。このように、高分子の耐摩耗性を支配する因子について、未だ不明な部分が多いのが現状である。別の例として、高分子に高硬度のフィラーを添加すると、マトリクスとフィラーの接着が良好であれば、耐摩耗性が増大すると予測されるが[28,29]、実際には、マトリクスとフィラーの組み合わせによって、耐摩耗性が増大する場合と低下する場合のいずれの結果も報告されている[22]。また、高分子にフィラーを添加したときに、マトリクスとフィラーの接着性が低いと耐摩耗性が低下するケースが多いが、界面の接着性が低い場合でも耐摩耗性が増大するケースがあることが報告されている。フィラー添加高分子材料の耐摩耗性は予測から外れることが多く、実際にその系で摩耗特性を評価することが不可欠となっている。従って、フィラー添加によって耐摩耗性を増大させるための指針を得るためには、摩耗を支配する因子を解明することが重要であると言える。

ところで、フィラーを添加することによって高分子の耐摩耗性が増大する要因として多くの報告がされているが、それらは、フィラーの存在によってマトリクス高分子の構造が変化することによる効果と、フィラー自体の高い弾性率、引張強度、硬度などが反映される効果の2つに分類される。マトリクス高分子の構造変化による効果に関して、Petrovicova ら[30]は、PA 11 にシリカ系フィラーを添加すると結晶化度が増大することを示し、また、Bhimaraj ら[31]は、PET にアルミナ系フィラーを添加すると結晶化度が変化することを示し、いずれの場合にも、そのことに起因して高分子の弾性率及び耐摩耗性が増大すると報告している。フィラー自体の特性が反映される効果に関しては、Lancaster 及び Giltrow ら[28,29]は、摩耗面の観察に基づいて、摩耗面で荷重の大部分がフィラーによって支えられていることを明らかにし、硬度の高いフィラーが摩耗表面を被覆することによって耐摩耗性が増大すると述べている。Zhang ら[32]は、ポリエーテル・エーテルケトン(PEEK)に種々のフィラーを添加すると、フィラー自体の力学特性が反映されるために耐摩耗性が増大すると述べており、さらに、フィラーの形状やサイズによってローリング効果あるいは被覆効果など質の異なる効果が発現すると述べている。Tong ら[7]は、超高分子量ポリエチレンにケイ酸塩鉱物系フィラーを添加した系について、また、Yanjiang ら[33]は、ポリイミド(PI)にシリカ系フィラーを添加した系について、同一成分で形状及びサイズが異なるフィラーによる添加効果の比較を行い、フィラー自体の力学物性に起因して耐摩耗性が増大することを示すと同時に、この場合でも形状

及びサイズによって質の異なる効果が発現することを示している。Friedrich ら[34-36]は、低アスペクト比を有する粒子状フィラーでは、フィラーが摩耗面でローリング効果を発現するために、摩擦係数を低下させると同時に耐摩耗性を増大させることを報告している。アスペクト比に加え、フィラーのサイズ、分率、配向も耐摩耗性に大きな影響を与える因子である[5,37,38]。以上のように、フィラーの組成、形状、サイズなどによって耐摩耗性に及ぼす効果が異なる点に着目し、異なる添加効果を示す複数種類のフィラーを同時に添加することによって、1種のフィラーの添加では得られないハイブリッド効果を得ようとする試みもなされている。例えば、Friedrich らのグループでは、エポキシ樹脂をはじめとする様々な高分子に数種類のフィラーを同時に添加した系の耐摩耗性について研究を行い、高アスペクト比を有するフィラーによる被覆効果、低アスペクト比を有するフィラーによるローリング効果、ショートカーボンファイバやPTFE粉末による低摩擦係数化を同時に発現させることによって、1種のフィラーを添加した場合の摩耗率に比べ1桁程度低い摩耗率を得ている[17,32,34,39,40]。

近年、ナノサイズを有するフィラーを製造する各種方法が開発され、これらを高分子に添加することによって、高分子の力学特性に関して、従来得られていなかった効果を得ようとする試みが活発に行われている[1,2]。ナノサイズを有するフィラーは、材料の引張過程において、材料に作用する応力を分担する効果だけではなく、塑性変形領域を増大させる効果や[41]、結晶核剤効果を発現する場合もある[42]。さらに、分子の運動性・流動性を拘束することによって力学物性や熱的性質にも影響を及ぼす[43]。ナノサイズを有するフィラーの中でも、特にカーボンナノファイバ(CNF)を用いた高分子複合材料についての研究が活発に行われており、引張及び曲げ強度、弾性率、降伏応力、破壊靱性、疲労特性など様々な力学特性に関する報告がなされている[14,44-49]。小林らは、PET にカーボンナノチューブ(CNT)[50-53]、PA6 に CNF の一種である気相成長炭素繊維(VGCF)[54,55]を添加した系について、破壊靱性や引張特性に関する研究を行い、従来のフィラーとは異なる効果が発現することを報告している。摩擦摩耗特性に関しても、高分子に CNF を添加することによって新たな効果が発現することが期待されている。実際に、高分子にごく少量の CNF を添加すると、凝着の摩擦摩耗特性が大きく変化することが報告されている[14,56-58]。この報告では、CNF の添加が摩擦摩耗特性に及ぼす影響として、ブリッジング効果、高い熱伝導率による摩擦熱の除去、自己潤滑効果などが指摘されているが、具体的なメカニズムの解明には至っていない。以上のように、フィルムやバルク状試料の摩擦摩耗特性についてはこれまでに多くの研究がなされてい

るが、それと比較して、繊維の摩擦摩耗特性に及ぼすフィラー添加効果について報告した例は僅かである。

本研究では、フィラーを添加することによって高分子繊維の耐摩耗性を効果的に増大させるための指針を得ることを目的として、フィラー添加高分子繊維の摩擦摩耗特性を支配する因子を解明する。アスペクト比の異なる炭化チタン粒子(TCP)、ホウ酸アルミニウムウイスカ(ABW)、及びVGCFをフィラーとし、PA6及びPETをマトリックスとする高分子複合繊維を試料とする。延伸及び熱処理が摩擦摩耗特性に及ぼす効果についても検討する。

1 - 5 本論文の構成

本論文は以下の7章から構成される。

第1章 緒論

本研究の目的を示すとともに、本研究の背景として、高分子の摩擦摩耗特性に関してこれまで行われている研究を総括している。本研究において、高分子繊維の耐摩耗性を効果的に増大させるための指針を得るために、高分子繊維の摩耗率を評価する方法を確立し、高分子繊維の摩耗特性を支配する因子を解明し、さらに耐摩耗性に対するフィラー添加・延伸・熱処理効果を検討することの意義を述べている。

第2章

繊維摩擦摩耗試験で摩耗率を測定するために、新たな繊維の摩耗率解析法について提案し、その検証を行った。

第3章

ABW/PA6 複合繊維、CNT/PET 複合繊維を用いて、第2章で提案した摩耗率解析法を実験的に検証した。さらにこの摩耗率解析法を利用することによってフィラー添加高分子繊維、あるいは延伸、熱処理繊維の摩耗率の比較と検討を行った。

第4章

ABW、VGCF及びTCPを添加したPA6繊維について、結晶形、熱的性質及び引張特性の

評価を行い，各フィラーの PA6 繊維への添加効果について検討した．

第 5 章

第 4 章で使用した繊維について，繊維摩擦摩耗試験により摩擦係数と摩耗率の解析を行った．第 2 章で構築したアブレシブ摩耗のモデルを基に各フィラーの PA6 への摩擦摩耗特性への各フィラーの添加効果について検討した．

第 6 章

本研究で得られた結論を総括した．

第1章 参考文献

1. 高橋辰宏, 安田健, 大久保貴啓, 栗野宏, 米竹孝一郎, 炭素, **223**, 194 (2006).
2. 稲垣道夫, 炭素, **205**, 270 (2002).
3. T. Kunugi, A. Chida and A. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1993 (1998).
4. 大越豊, 機能材料, **23**, 44 (2003).
5. M. Hoseini, J. Lausmaa, A. Boldizar, *J. Biomedical Materials*, **61**, 634 (2002).
6. J.J. Rajesh, J. Bijwe, U.S. Tewari, *J. Mater. Sci.*, **36**, 351 (2001).
7. J. Tong, Y. Ma, M. Jiang, *Wear*, **255**, 734 (2003).
8. U.S. Tewari, J. Bijwe, J.N. Mathur, I. Sharma, *Tribol. Int.*, **25**, 53 (1992).
9. Z. Zhang, C. Breidt, L. Chang, K. Friedrich, *Tribol. Int.*, **37**, 271 (2004).
10. 田中久一郎, 繊維学会誌, **31**, 234 (1975).
11. J. P. Giltrow, J. K. Lancaster, *Wear*, **16**, 359 (1970).
12. H. Cai, F. Yan, Q. Xue, *Mater. Sci. Eng.*, **A364**, 94 (2004).
13. Z. Yang, B. Dong, Y. Huang, L. Liu, F. Y. Yan, H. L. Li, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 109 (2005).
14. K. Enomoto, T. Yasuhara, S. Kitakata, H. Murakami, N. Ohtake, *New Diamond Front. Carbon Technol.*, **14**, 11 (2004).
15. K. Friedrich, Z. Zhang, A. K. Schlarb, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2329 (2005).
16. J. Bijwe, U. S. Tewari, P. Vasudevan, *J. Mater. Sci.*, **25**, 548 (1990).
17. K. Friedrich, J. Karger-Kocsis, Z. Lu, *Wear*, **148**, 235 (1991).
18. E. Bertaux, E. Le Marec, D. Crespy, R. Rossi, D. Hegemann, *Surface and Coatings technology*, **204**, 165 (2009).
19. J.C. Roselman, D. Tabor, *J. Phys D: Appl. Phys.*, **10**, 1181 (1977).
20. J.C. Barrioz, D. Mazuyer, P. Kapsa, A. Chateauinois, F. Bouquerel, *Wear*, **255**, 751 (2003).
21. 深堀美英, 設計のための高分子の力学, 技報堂出版 (2000).
22. S. B. Ratner, I. I. Farberova, O. V. Radyukevich, E. G. Lue'e, Connection between wear-resistance of plastics and other mechanical properties, in: D.I. James (Ed.), *Abrasion of Rubber*, MacLaren and Sons Ltd., London, pp, 145-154 (1967).
23. J.K. Lancaster, *Wear*, **14**, 223 (1969).
24. J. K. Lancaster, *Plast. Polym.*, **41**, 297 (1973).

25. C. Lhymn, *Wear*, **120**, 1 (1987).
26. J. Bijwe, S. Awtabe, B. K. Satapathy and A. K. Ghosh, *Tribol. Lett.*, **17**, 187 (2004).
27. B. Lai, S. Alam and N. Mathur, *Tribol. Lett.*, **25**, 71 (2006).
28. J. K. Lancaster, *J. Appl. Phrs.*, **1**, 549 (1968).
29. J. P. Giltrow, J. K. Lancaster, *Wear*, **16**, 359 (1970).
30. E. Petrovicova, R. Knight, L. S. Schdler, T. E. Twardowski, *J. Applied Polymer Science*, **78**, 2272 (2003).
31. P. Bhimaraj, D. L. Burris, J. Action, W. G. Sawyer, C. G. Toney, R. W. Siegel, L. S. Schadler, *Wear*, **258**, 1437 (2005).
32. Z. Zhang, C. Breidt, L. Chang, K. Friedrich, *Tribology Int.*, **37**, 271 (2004).
33. S. Yanjiang, Z. Peng, W. Xiaodong, H. Pei, *Industrial Lubrication and Tribology*, **62**, 63 (2010).
34. L. Chang, Z. Zhang, C. Breidt and K. Friedrich, *Wear*, **258**, 141 (2005).
35. L. Chang, Z. Zhang, C. Breidt and K. Friedrich, *Wear*, **260**, 869 (2006).
36. H. Zhang, Z. Zhang and K. Friedrich, *Comp. Sci. Tech.*, **67**, 222 (2007).
37. K. Friedrich, R. Reinicke, Z. Zhang, *J. Engineering Tribology*, **216**, 415 (2002).
38. C. Liu, L. Ren, R. D. Arnell, J. Tong, *Wear*, **225-229**, 199 (1999).
39. L. Chang, Z. Zhang, H. Zhang, K. Friedrich, *Tribology Int.*, **38**, 966 (2005).
40. Z. Zhang, C. Breidt, L. Chang, F. Hauptert, K. Friedrich, *Composites: Part A*, **35**, 1385 (2004).
41. Z. D. Wang, J. J. Lu, *Appl. Compos. Mater.*, **14**, 33 (2007).
42. I. Y. Phang, J. Ma, L. Shen, T. Liu, W. Zhang, *Polym. Int.* **55**, 71 (2006).
43. T. Liu, Y. Tong, W. Zhang, *Compos. Sci. Tech.*, **67**, 406 (2007).
44. W. Tang, M. H. Santare, S. G. Advani, *Carbon*, **41**, 2779 (2003).
45. M. W. Wang, T. C. Hsu, J. R. Zheng, *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, **48**, 821 (2009).
46. J. N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, V. Nicolosi, K. P. Ryan, C. Belton, A. Fonseca, J. B. Nagy, Y. K. Gun'ko, W. J. Blau, *Adv. Funct Mater.*, **14**, 791 (2004).
47. H. Ye, H. Lam, N. Titchenal, Y. Gogotsi, F. Ko, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1775 (2004).
48. J. Ji, G. Sui, Y. Yu, Y. Liu, Y. Lin, Z. Du, S. Ryu, X. Yang, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4779 (2009).
49. D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2868 (2000).
50. H. Kobayashi, M. Shioya, T. Tanaka, T. Irisawa, S. Sakurai, K. Yamamoto, *J. App. Polym. Sci.*,

- 106**, 152 (2007).
51. H. Kobayashi, M. Shioya, T. Tanaka, T. Irisawa, *Comp. Sci. Tech.*, **67**, 3209 (2007).
 52. 小林治樹 博士学位論文 東京工業大学 (2007).
 53. 田中智也 修士論文 東京工業大学 (2007).
 54. K. Fujihira, T. Irisawa, H. Kobayashi, M. Shioya, *International Journal of Polymers and Technologies*, **1**, 35 (2009).
 55. 藤平耕一 修士論文 東京工業大学 (2010).
 56. H. Chai, F. Yan, Q. Xue, *Materials Science and Engineering A*, **364**, 94 (2004).
 57. S. Kanagaraj, M. T. Mathew, A. Fonseca, L. A. Rocha, *International Journal of Surface Science and Engineering*, **4**, 305 (2010).
 58. H. Meng, G. X. Sui, G. Y. Xie, R. Yang, *Comp. Sci. Tech.*, **69**, 606 (2009).

第2章 繊維の摩耗率の評価方法

2-1 緒言

摩擦・摩耗に関連する現象は日常生活に密着した現象であり、多くの場面でこれらの現象が利用されているが、一方で、摩擦による発熱や摩耗による損傷が大きな問題となることも多い。特に、駆動部で使用される製品・部品では摩擦接触は避けられない現象であり、摩擦により生じる摩耗が部品の破壊、製品の性能劣化、故障の原因となることが多々ある[1-4]。製品・部品に用いられる金属材料・無機材料・高分子材料のいずれの材料においても更なる耐摩耗性の改良が望まれており、そのために、摩擦・摩耗の評価に関する研究がこれまでに数多く行われてきている。

摩擦耐摩耗性を評価する測定法として、Pin-on-Disk(PoD)試験[5]、Block-on-Ring(BoR)試験[6]、及び Ball-on-disk(BoD)試験[7]が現在広く利用されている。これらの測定法は、フィルムやバルク状試験片を用いて接触荷重、摩擦力、及び摩耗試験前後の試料の体積変化を計測し、摩擦係数や耐摩耗性を評価する方法である。これらの測定法では、ある程度の大きさと所定の形状の試料を用いるため、接触面積が試験中ほぼ一様であり、試験前後の体積変化や摩擦力が容易に計測される。摩擦係数(μ)は、摩擦力を接触荷重で除した値として算出される。摩耗度の指標には、次式で定義される摩耗率(Wear rate) W_s が用いられる。

$$W_s = \frac{V}{FL} \quad (2-1)$$

ここで、 V は摩耗前後の体積変化量、 L は滑り距離、 F は接触荷重である。 W_s の逆数とその材料の耐摩耗度を示す[8]。式(2-1)から明らかなように、損失体積が接触荷重及び滑り距離に比例する場合には、 W_s は接触荷重及び滑り距離に依存せずに一定値を示す。この条件が満たされるためには、 W_s の摩耗試験中に摩擦摩耗様式が変化しないことが必要である。例えば、摩耗面に残留する摩耗粉や移着フィルムの影響、摩擦熱の影響が無視できる場合には、 W_s が滑り距離や滑り速度に依存しないことが報告されている[5, 9, 10]。しかし、特に高分子材料のように融点が低く、摩擦熱によって表面の力学物性が変化し易い材料や、柔軟であり、接触荷重による変形が大きい材料では、 W_s が接触荷重や滑り距離に依存する 경우가多く、測定している時間内において W_s が常に一定値を示すことは少ない。例えば、Rajesh ら[11]は、PA6 及びフィラー添加 PA6 のバルク状試験片について PoD 試験を行った結果、低荷重下では W_s

が荷重依存性を示すが、荷重の増大とともに W_s が低下し、最終的にある値以上の荷重下では W_s が一定値へ収束することを報告している。摩耗時間による変化に関しては、摩耗試験開始直後の摩耗は初期摩耗、その後、摩耗によって体積が損失する速さが一定になる段階の摩耗は定常摩耗とよばれ[12]、初期摩耗は定常摩耗に比べて W_s の値が高いことが報告されている[8, 13-15]。初期摩耗から定常摩耗へ移行する摩耗時間ないしは滑り距離は測定条件によって異なるが、定常摩耗では W_s は測定条件によらない値に収束する。摩耗率の荷重依存性や滑り速度依存性は、移着フィルム、摩耗粉、摩擦熱等の影響や真の接触面積の変化に起因するとされている。PoD, BoR 及び BoD 試験では、接触荷重の制御が容易であり、試験中に接触面積が変化しない形状の試験片を用いることによって、 W_s の荷重依存性や滑り速度依存性などを正確に捉えることができる。

高分子繊維やその織物も摩擦摩耗環境下で利用されることが多く、摩擦摩耗特性の評価は重要である。単繊維の摩擦摩耗特性の評価として、単繊維を回転ドラムに所定の長さの円弧に沿って接触させて繊維側面を摩耗させる方法によって、摩擦係数や耐摩耗性を評価する試みがいくつか行われている[16-18]。岸らは、 W_s の代わりに、繊維摩擦摩耗試験を開始してから繊維が破断するまでの時間を測定することによって、繊維の耐摩耗性を比較した[16]。しかし、この方法では、破断時間は繊維の直径に強く依存するために、同程度の耐摩耗性を有する繊維を比較した場合でも、繊維径が大きい繊維は耐摩耗性が高く見積もられるという問題がある。また、同じ繊維径を有する繊維を比較した場合でも、繊維の破断は引張破断強度に依存するため、破断時間には耐摩耗性と引張破断強度の両因子が反映されるという問題点もある。Resolman ら[17]、及び Barrioz ら[18]は、同様の繊維摩耗試験機を用いて、(2-1)式に基づいて W_s を評価する試みを行っている。しかし、摩耗により損失する体積を測定することは難しく、彼らの評価法においては、実測した損失体積の代わりに、繊維の接触部位長さ、引張破断強度及び摩耗破断時間から推定される推定値や、繊維の摩耗が半径方向に最も進展している部分の損失面積と繊維の接触部位長さから推定される値が用いられている。また彼らの報告においては、接触荷重として繊維の一端に付与する荷重が代用されており、 W_s は厳密な意味での摩耗率とは言いがたいものであった。そこで、本章では、繊維状試料に対する摩耗率評価法を確立する。単繊維を研磨紙を巻きつけた回転ドラムに接触させて摩耗させ、その後、繊維の摩耗が最も進展した部分の半径方向の断面を観察する。その結果得られた摩耗断面積と、摩耗試験中に計測した繊維張力に基づいて、摩耗率を評価する。なお、本研究では、摩耗様式として、アブレイブ摩耗を対象とする。

2 - 2 実験

2 - 2 - 1 試料の作製

樹脂には、押し出し・ブロー成形用の超高粘度 PA6(ユニチカ, M1040)を用いた。PA6 のガラス転移温度は 48.5 °C, 融点は 223 °C である。PA6 の真密度は、非晶が 1.08 g cm⁻³, α晶が 1.23 g cm⁻³[19], γ晶が 1.16 g cm⁻³[20]と報告されている。PA6 の結晶の格子定数は下記の通りである。

格子定数(Å)	α 晶(単斜晶)	a = 0.956	b = 1.72	c = 0.801	β = 112.5°
	γ 晶(単斜晶)	a = 0.933	b = 1.69	c = 0.478	β = 121°

PA6 ペレットから以下の手順で繊維を作製した。PA6 ペレットを 100 °C で 24 h 真空乾燥した後、紡糸温度 290 °C, ノズル直径 1 mm, 吐出量 25 g min⁻¹, 巻取り速度 100 m min⁻¹ の条件で紡糸して直径約 0.6 mm の繊維を作製した。吐出量及び巻取り速度を変化させることによって、直径が 0.45, 0.5, 0.6, 及び 0.7 mm の繊維も作製した。作製した試料はデシケーター中で保管し、全ての測定の前に室温で 24 h 真空乾燥した。

2 - 2 - 2 繊維摩擦摩耗試験

繊維の摩擦摩耗試験は、Fig. 2-1 に示す装置を用いて行った。研磨紙で被覆した回転ドラムの半周にわたって繊維を所定の時間接触させて、繊維の側面を摩耗させた。使用した研磨紙は #320 であり、これらの研磨紙には平均粒子径が 40 μm の SiC 研磨粒子が用いられている(ISO 6344-1, 6344-3)。回転ドラムの直径は 100 mm であり、回転速度は 500 rpm とした。摩擦熱による温度上昇を抑えるとともに、摩耗粉を除去するために、繊維に 20 °C の水を 4 L/min の流量で注いだ。繊維を 120 s 摩耗させた前後の研磨紙及び繊維摩耗面の走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL, JSM-T2000)写真を Fig. 2-2 に示す。試験後に僅かの摩耗粉が観察されるものの、SiC 表面が明瞭に観察され、摩擦熱で熔融した PA6 の凝着や移着フィルムは見られず、常にアブレシブ摩耗によって繊維が摩耗されていることがわかる。所定の時間、繊維を摩耗させた後、繊維を取外し、Fig. 2-1(a)における P - Q 間でドラムに接触していた部位の残留直

径を、繊維軸に沿った多数の点でマイクロメータを用いて測定した。繊維の摩耗が最も進展した点は、全ての繊維において、繊維の張力が最大となる Q 点から 3 mm 以内の範囲に位置していた。この最も摩耗が進展した点で繊維を半径方向に切断し、万能投影機(Nikon, 6CT2)を用いて断面観察を行い、摩耗により損失した面積を測定した。なお、本研究では、繊維に取り付ける錘は 5-60 g とし、摩耗時間は 30~120 s とした。

2 - 2 - 3 単繊維引張試験

単繊維引張試験は、万能型引張試験機(Orientec, Tensilon RTC-1350A)を用いて、ゲージ長を 30 mm、引張速度を 30 mm/min として行った。繊維の直径は、光学顕微鏡を用いて試料の異なる 3 点で測定し、その平均値を用いた。応力-ひずみ曲線から弾性率、強度及び破断伸びを求めた。各種繊維につき 10 本の試料に対して単繊維引張試験を行った。

2 - 2 - 4 硬度測定

硬度の測定は、挿抜試験機(Shimadzu, ENT-150)に対面角 136° の正四角錐ダイヤモンド圧子を取付け、押込み荷重を 0.5 N、押込み保持時間を 15 s として行った。ビッカース硬度は、押込み荷重を残留圧痕の対角線長さから計算される残留圧痕表面積で除した値である。本研究に用いた試料の残留圧痕の対角線長さは 50~100 μm の範囲内であった。

2 - 2 - 5 示差熱分析

繊維の示差熱分析(DTA)は、差動型示差熱天秤(Rigaku, TG-DTA TG8120)及び基準試料として Al_2O_3 を用いて窒素雰囲気下において行った。室温から 280 $^\circ\text{C}$ まで 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ の速度で昇温した後、直ちに室温まで 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ の速度で降温する温度プロフィールを用いた。昇温過程における吸熱のピーク温度を PA6 の融点(T_m)とし、降温過程における発熱のピーク温度を PA6 の結晶化温度(T_c)とした。結晶化度(X_c)は、昇温過程における吸熱のピーク面積から求められる融解熱(ΔH_m)と 100%結晶化した結晶の融解熱($\Delta H_{m,o}$)から次式を用いて求めた[21]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,0}} \quad (2-2)$$

PA6 の $\Delta H_{m,0}$ は、 α 晶の融解熱 241 Jg^{-1} と γ 晶の融解熱 239 Jg^{-1} [20,21] の平均値 240 Jg^{-1} を用いた。

2-2-6 広角 X 線回折

広角 X 線回折(WAXD)は、円孔のある台紙に繊維を隙間なく巻き付けた試料に対して、X 線回折装置、1 次元位置敏感型比例計数管(PSPC)、比例計数管、及び Ni フィルターによって単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて行った。試料-検出器間の距離は 110 mm とした。回折角の関数としての回折強度分布は、ピーク回折角において対称透過となるように PSPC と試料を配置して測定した。得られた回折強度分布に対して空気散乱、試料による X 線の吸収及び偏向因子の補正を行った。方位角の関数としての回折強度分布は、比例計数管をゴニオメーター上の所定の回折角に固定し、対称透過となる配置で試料を回転することによって測定した。このときの所定の回折角として、擬 γ 晶の 001 反射のピーク回折角 21.5° を選んだ。回折強度分布ピークの半価幅(FWHM, $\Delta\phi$)によって PA6 の結晶配向を評価した。

2-3 繊維摩耗試験による摩耗率解析法

摩耗率(W_s)は(2-1)式で定義される。 F 及び V は、PoD などの試験では容易に測定することができるが、繊維摩擦摩耗試験においてこれらの値を直接測定することは容易ではない。そこで以下に示す手順で W_s を評価する。回転ドラムと接触している繊維の微小部分を考え、この部分が回転ドラム中心の回りに張る角度を $d\alpha$ とする(Fig. 2-1)。角 α は PO 及び QO がなす角であり、 0 から β の値をとる。本研究内では $\beta = \pi$ である。この微小部分が担う接触荷重及び張力をそれぞれ dF 及び T とする。繊維と回転ドラム間の摩擦係数を μ とする。接触面に垂直な方向、及びドラム接線方向の力の釣合いを考えると(2-3)、(2-4)式が得られる。

$$T d\alpha = dF \quad (2-3)$$

$$dT = \mu dF \quad (2-4)$$

この2式より T は、点 P における張力を T_1 として

$$T = T_1 \exp(\mu\alpha) \quad (2-5)$$

で表される[17,18]. ロードセルによって測定した点 Q における張力を T_2 とすると、繊維と研摩紙の間の μ は、(2-5)式から次式のように導かれる.

$$\mu = \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (2-6)$$

繊維断面の半径を r , 時間 t までの摩耗により損失した断面積を A とすると、微小時間 dt に摩耗する断面積は dA である. (2-1)式で示されている摩耗率を、微小部分に適用すると、 V は $Rd\alpha dA$, F は dF , L はドラムの回転角速度を ω として $R\omega dt$ である. 従って、(2-1)式は次式のように変形される.

$$W_s = \frac{1}{\omega T} \frac{dA}{dt} \quad (2-7)$$

任意の摩耗試験時間 t における平均摩耗率 $\langle W_s \rangle$ は、次式のように得られる.

$$\langle W_s \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t W_s dt = \frac{A}{\omega T t} \quad (2-8)$$

(2-5), (2-8)式は回転ドラムと繊維が接触している P-Q 間の任意の点に適用することができる. 本研究では、ロードセルで直接張力を測定することが可能な点 Q で測定した損失断面積を用いて摩耗率を評価する. なお、通常、 H 及び $\langle W_s \rangle$ は、それぞれ kgf m^{-2} 及び $\text{mm}^2 \text{N}^{-1}$ の単位で表されるが、本研究では他の力学物性値と比較するために、 MPa 及び Pa^{-1} の単位で示す.

2-4 結果と考察

上述の方法で繊維の摩耗試験を行う場合には、ある程度の時間、繊維を破断させることなく摩耗させることが必要であり、そのためには、同じ種類の繊維でも、直径に応じて異なる張力を付加して試験する必要性が生じる。また、異なる種類の繊維の摩耗率を比較する際に、必ずしも同一直径の試料が得られるとは限らず、異なる直径の繊維に対して行った摩耗試験結果に基づいて、物質間の摩耗特性を比較する必要性が生じる。繊維に付加した張力や繊維直径によらずに、(2-7)及び(2-8)式が正確な摩耗率を与えるかどうかを検証することは重要である。そこで、まず、結晶形、配向あるいは結晶化度などの繊維の構造や弾性率、破断強度及び硬度などの力学特性がほぼ同様であるが、直径が異なる未延伸、未熱処理の PA6 繊維に対して繊維摩擦摩耗試験を行い、摩擦係数 μ 、平均摩耗率 $\langle W_s \rangle$ の繊維径及び接触荷重依存性について検討した。

直径の異なる未延伸・未熱処理繊維 PA6 繊維の WAXD プロフィール、結晶配向、DTA 測定より求めた結晶化度、力学物性値を Figs. 2-3 及び Table 2-1 に示す。未延伸・未熱処理 PA6 繊維が繊維径によらずに類似した構造とほぼ同程度の力学物性値を有していることがわかる。ビッカース硬度測定において、繊維は表面が曲面であるために、フィルムなどの表面が平坦な材料に比べて、残留圧痕のサイズが小さくなり、見かけ上高い硬度を示すことが予想される。実際に、繊維と同じ種類の未延伸・未熱処理 PA6 フィルムの硬度を測定すると、69 MPa であり、Table 2-1 に示した未延伸・未熱処理 PA6 繊維の硬度より若干低い値を示す。しかし、繊維径の異なる PA6 繊維の硬度は繊維径によらず約 74 MPa 程度であることから、繊維直径の相違による硬度の変化は、材料自体の特性及び曲率による影響のいずれの点においても、小さいことがわかる。

直径 0.45-0.7 mm の繊維に対して、種々の張力下で 60 s 間の摩擦摩耗試験を行った場合の $\langle W_s \rangle$ 値を Fig. 2-4(a)に、また、 T_1 と T_2 から(3-1)式によって算出した 60 s 間の μ の平均値を Fig. 2-4(b)に示す。Fig. 2-4 の横軸に示した σ は、Fig. 2-1(a)に示した Q 点において、繊維中心を通り摩耗面に平行な繊維断面に働く摩耗面法線方向の応力であって、次式により算出される。

$$\sigma = \frac{dF}{2rRd\alpha} = \frac{T_2}{2rR} \quad (2-9)$$

(r : 繊維半径, R : 回転ドラム半径, α : 回転ドラム中心の周りの Q 点の角度位置)

σ が小さな領域において $\langle W_s \rangle$ は σ に依存し、 σ の増大により減少している。一方、 σ が増加するにつれて、 $\langle W_s \rangle$ は繊維径によらず同じ値に漸近する。また、 μ も $\langle W_s \rangle$ と同様の傾向を示していることがわかる。Fig. 2-4(a)より、 $\langle W_s \rangle$ が一定となる σ の下限は、直径 0.5 mm 以下の繊維については約 20 kPa、直径 0.6 mm 以上の繊維については 26 kPa であり、繊維径により僅かな差が生じている。これらの現象の詳細については次章で述べる。以上の結果は、直径が異なる繊維の摩擦摩耗試験を行う場合において、Q 点においてある一定の値以上の σ を付与すれば、得られる $\langle W_s \rangle$ は繊維径や接触荷重に依存しない指標となることを示唆しており、この条件で得られる $\langle W_s \rangle$ 値を用いて異なる繊維の耐摩耗性を比較することが可能となる。なお、(2-9)式を用いて上記の条件を満たす Q 点での最低張力を算出すると、直径 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 及び 0.7 mm の繊維では、それぞれ 0.3, 0.4, 0.5, 0.75, 及び 1.0 N となる。以降の繊維摩擦摩耗試験では、これらの直径の繊維に、Q 点での張力がそれぞれ 0.3, 0.6, 1.0, 1.5, 及び 2.0 N となるような錘を取り付けて試験した。これらの張力は、120 s の摩擦摩耗試験を行った後の Q 点の摩耗による損失断面積が、試験前の繊維断面積の 40 - 70% の範囲になるように設定した値である。損失断面積が 70% 以上となる摩耗は繊維の破断や伸びなどの変形が生じる可能性が高く、また、損失断面積が 40% 以下の摩耗は 120 s 以下の摩耗時間での損失断面積の計測に誤差が生じ易くなる問題点がある。

次に、 $\langle W_s \rangle$ の摩耗時間依存性について考察する。(2-8)式を基に繊維径 0.7 mm の未延伸・未熱処理 PA6 繊維の $A/(\omega T)$ を t に対して Fig. 2-5(a) に示す。図の右側の縦軸は、摩耗前の繊維断面積に対する試験後の損失断面積の割合を示している。(2-8)式において、 T 及び $\langle W_s \rangle$ が試験時間(t)によらず一定値であると仮定すると、回転角速度(ω)は試験中一定であるから、 $A/(\omega T)$ は t に対して傾きが $\langle W_s \rangle$ であり、原点を通る直線(比例関係)となる。しかし実際の $A/(\omega T)$ - t のプロットは正の切片を有する直線関係(一次関数)を示している。この結果は、0-30 s 及び 30-120 s の領域では摩耗率が異なることを示唆している。 μ を t に対して Fig. 2-5(b) に示す。 μ は摩耗試験開始直後に急激に上昇し、オーバーシュートを示した後、10s 以降はほぼ一定値に漸近している。Fig. 2-5(a)において、摩耗前の断面積に対する 10 s の摩耗試験後の損失断面積の割合は約 25 % であり、この値は繊維表面からの摩耗進展深さ 0.18 mm に対応する。摩耗初期段階における摩耗率の変化は、摩耗試験開始後 10s 程度で起こった現象であると推察される。この特異な摩耗挙動、フィルムやバルク状試験片に対して Pod 試験などによって摩耗率を測定した場合においても多く報告されており[8,13-15]、初期摩耗とよばれている。一方、 μ が安定して一定値に達し、同時に摩耗率も安定して一定値へ達した状態(ここでは $A/(\omega T)$ - t プ

ロットの傾きが一定となり直線上に乗る状態)が定常摩耗である。初期摩耗は一般に定常摩耗に比べ高い摩耗率を示すことが知られている。

初期摩耗と定常摩耗の摩耗率の変化をより正確に捉えるために、初期摩耗の摩耗率(W_s^{**})と定常摩耗の摩耗率(W_s^*)を分離することを試みる。繊維摩擦摩耗試験における測定時間 t のうち、初期摩耗段階である時間を t_1 とし、 t_1 以降は定常摩耗段階であるとする。 $A/(\omega T)$ の時間変化は次式で表される。

$$\frac{A}{\omega T} = \begin{cases} W_s^* t & (t \leq t_1) \\ W_s^* t + (W_s^{**} - W_s^*) t_1 & (t \geq t_1) \end{cases} \quad (2-10)$$

従って、定常状態における摩耗率(W_s^*)は、 $A/(\omega T)$ - t プロットの直線の傾きとして求めることができる。また、(2-10)式を(2-8)式に代入すると平均摩耗率($\langle W_s \rangle$)は次式で与えられる。

$$\langle W_s \rangle = W_s^* + (W_s^{**} - W_s^*) \frac{t_1}{t} \quad (t \geq t_1) \quad (2-11)$$

この式は、第二項が t の増加により 0 に漸近する項であり、 $\langle W_s \rangle$ は t に対して徐々に減少し、最終的に $\langle W_s \rangle$ は W_s^* へと漸近することを意味している。繊維径 0.7 mm の未延伸・未熱処理 PA6 繊維の $\langle W_s \rangle$ を t に対して Fig. 2-6 に示す。Fig. 2-6 には $A/(\omega T)$ - t プロットの傾きより得られる W_s^* 値も同時に記した。 t の増加に伴って、 $\langle W_s \rangle$ が減少した後、一定値へと漸近して行く様子がみられるが、120 s 後においても $\langle W_s \rangle$ は W_s^* 値に到達していないこともわかる。120 s 以降、 $\langle W_s \rangle$ が W_s^* にさらに近づくと予想される。しかし、この試料では、120 s 以上の繊維摩擦摩耗試験では、繊維の破断や、破断の直前に大きな変形が生じるため、 $\langle W_s \rangle$ の測定は困難である。

実用的な観点から摩耗初期段階からの耐摩耗性を評価する場合には $\langle W_s \rangle$ が、後述するように表面状態に影響されない物質固有の耐摩耗性を評価す場合には W_s^* が適している。また未延伸、未熱処理 PA6 繊維の $\langle W_s \rangle$ は磨耗時間により 40 Pa^{-1} から 22 Pa^{-1} の間で推移している。また W_s^* 値は 17 Pa^{-1} であった。過去に #320 のサンドペーパーを用いた PoD 試験によって、PA6 の摩耗率測定を Rajesh らが行っている[22]。その際の摩耗率は 52 Pa^{-1} と報告されている。なお初期摩耗と定常摩耗の摩耗率の変化の詳細は次章で述べる。

2 - 5 結言

高分子繊維の摩耗率を評価する方法として、摩耗によって損失する繊維の損失断面積と張力から、平均摩耗率($\langle W_s \rangle$)を算出する方法を提案した。 $\langle W_s \rangle$ は回転ドラムと繊維の接触部位の任意の点において算出することができるが、ロードセルで張力を直接計測することのできる点において評価を行った。このようにして決定した $\langle W_s \rangle$ は、一定値以上の接触応力が付加されれば、繊維径や接触荷重に依存しない繊維固有の値を示すことがわかった。この方法によって異なる繊維間の耐摩耗性を比較することができる。繊維に付与すべき最低張力は、繊維径に依存し、直径 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 及び 0.7 mm の繊維ではそれぞれ 0.3, 0.6, 1.0, 1.5, 及び 2.0 N であった。 $\langle W_s \rangle$ は摩耗時間により変化し、初期摩耗と定常摩耗段階に区別された。定常摩耗の摩耗率(W_s^*)は、 $A/(\omega T) - t$ プロットの傾きから得られる。 $\langle W_s \rangle$ は摩耗初期段階から定常摩耗までの実用的な耐摩耗性の指標となり、 W_s^* は材料の本質的な耐摩耗性の指標となる。平均摩耗率の荷重依存性、並びに初期摩耗及び定常摩耗における摩耗率については次章で述べる。

第2章 参考文献

1. トライボロジー, 山本雄二, 兼田楨宏, 理工学社 (1998).
2. 材料技術者のためのトライボロジー, 竹内栄一, 槇書店 (2002).
3. トライボロジー-摩擦・摩耗・潤滑の化学と技術-, 松原清, 産業図書 (1981).
4. 深堀美英, 設計のための高分子の力学, 技報堂出版 (2000).
5. J. Bijwe, U.S. Tewari, P. Vasudevan, *J. Mater. Sci.*, **25**, 548 (1990).
6. K. Friedrich, J. Karger-Kocsis, Z. Lu, *Wear*, **148**, 235 (1991).
7. K. Enomoto, T. Yasuhara, S. Kitakata, H. Murakami, N. Ohtake, *New Diamond Front. Carbon Technol.*, **14**, 11 (2004).
8. K. Friedrich, Z. Zhang, A.K. Schlarb, *Comp. Sci. Tech.*, **65**, 2329 (2005).
9. N. Chand, A. Naik, S. Neogi, *Wear*, **242**, 28 (2000).
10. C. Liu, L. Ren, R. D. Arnell, J. Tong, *Wear*, **225-229**, 199 (1999).
11. J. J. Rajesh, J. Bijwe, U. S. Tewari, *J. Material Science*, **36**, 351 (2001).
12. 菊池賢靖, 神谷修, 斎藤省律, 熊谷一男, *素材物性学雑誌*, **11**, 12 (1998).
13. N. E. Bekhet, *Wear*, **236**, 55 (1999).
14. M. Hoseini, J. Lausmaa, A. Boldizar, *J. Biomedical Materials*, **61**, 634 (2002).
15. J. Bijwe, C. M. Logani, U. S. Tewari, *Wear*, **138**, 77 (1990).
16. N. Kishi, M. Kimoto, M. Okumura, *J. Soc. Mater. Sci.*, **14**, 357 (1965).
17. J.C. Roselman, D. Tabor, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **10**, 1181 (1977).
18. J. C. Barrioz, D. Mazuyer, P. Kapsa, A. Chateauminois, F. Bouquerel, *Wear*, **255**, 751 (2003).
19. 鈴木章泰, 近藤雅彦, 功刀利夫, *高分子論文集*, **50**, 93 (1993).
20. T.D. Fornes, D.R. Paul, *Polymer*, **44**, 3945 (2003).
21. J. Li, Z. Fang, L. Tong, A. Gu and F. Liu, *J. Polym. Sci. B*, **44**, 1499 (2006).
22. J. J. Rajesh, J. Bijwe, U. S. Tewari, *J. Synth. Lub.*, **19**, 131 (2002).

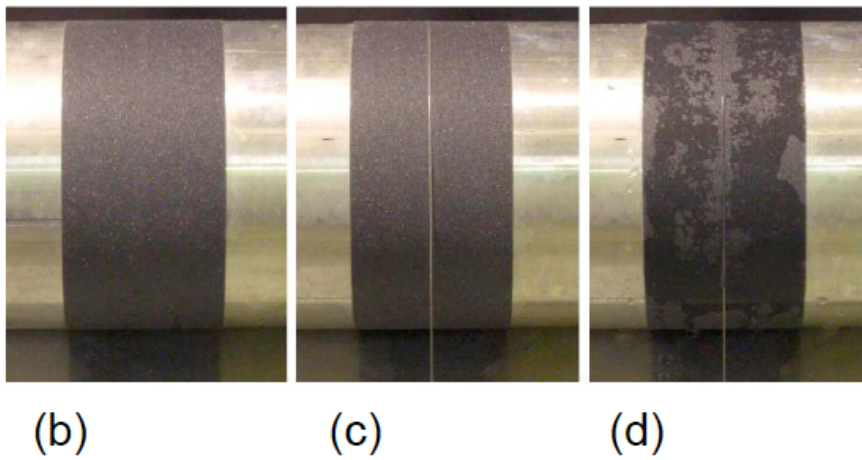
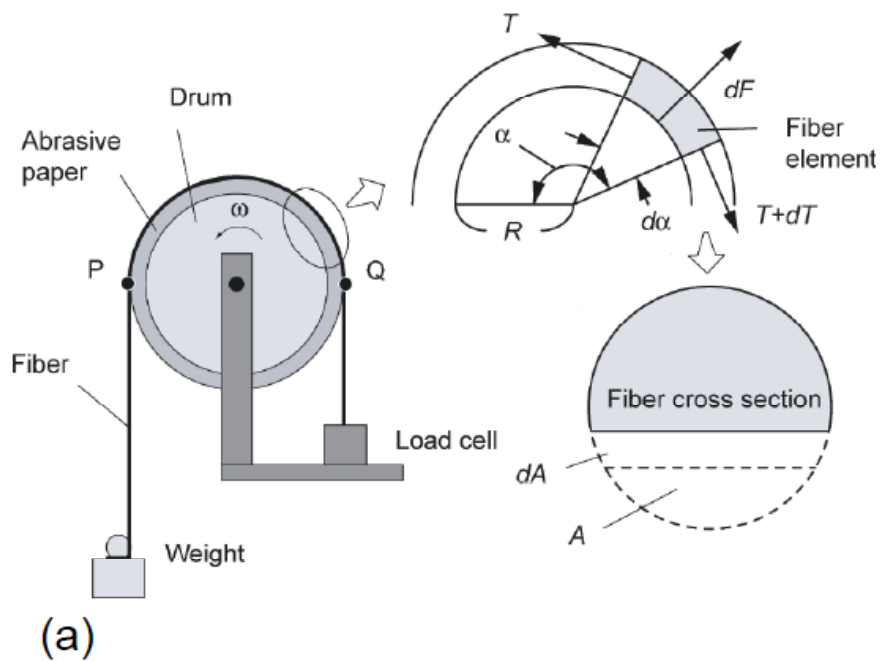


Fig. 2-1 (a) Schematic illustration of fiber wear test and photographs of rotating drum and fiber (b) before hanging fiber, (c) after hanging fiber and (d) after wear test seen from the side of point Q.

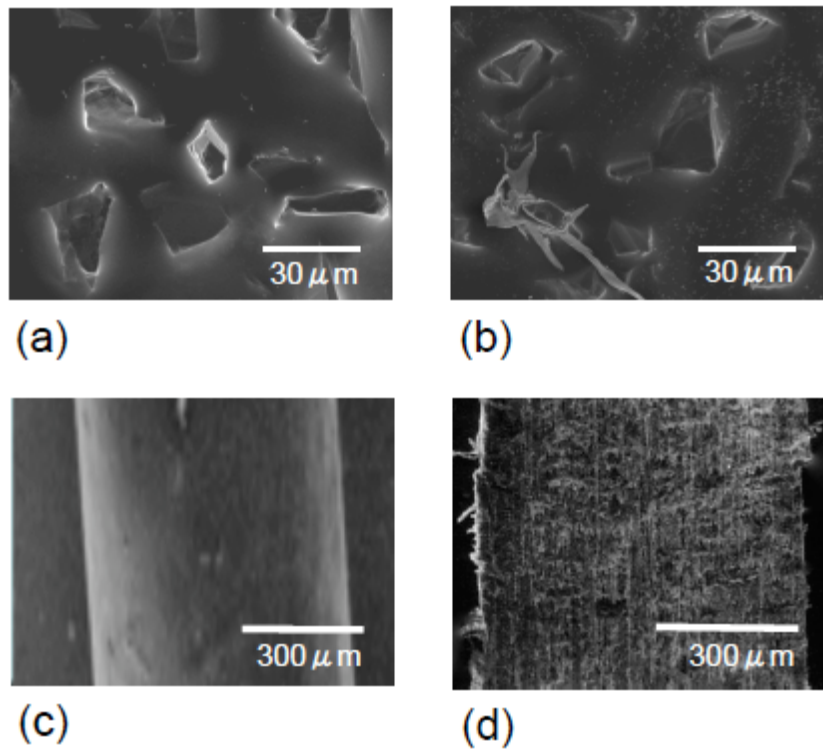


Fig. 2-2 SEM images of (a, b) abrasive paper and (c, d) worn surface (a, c) before and (b, d) after the wear tests of neat PA6 fiber. Applied tension was 2.0 N and wear time was 120 s.

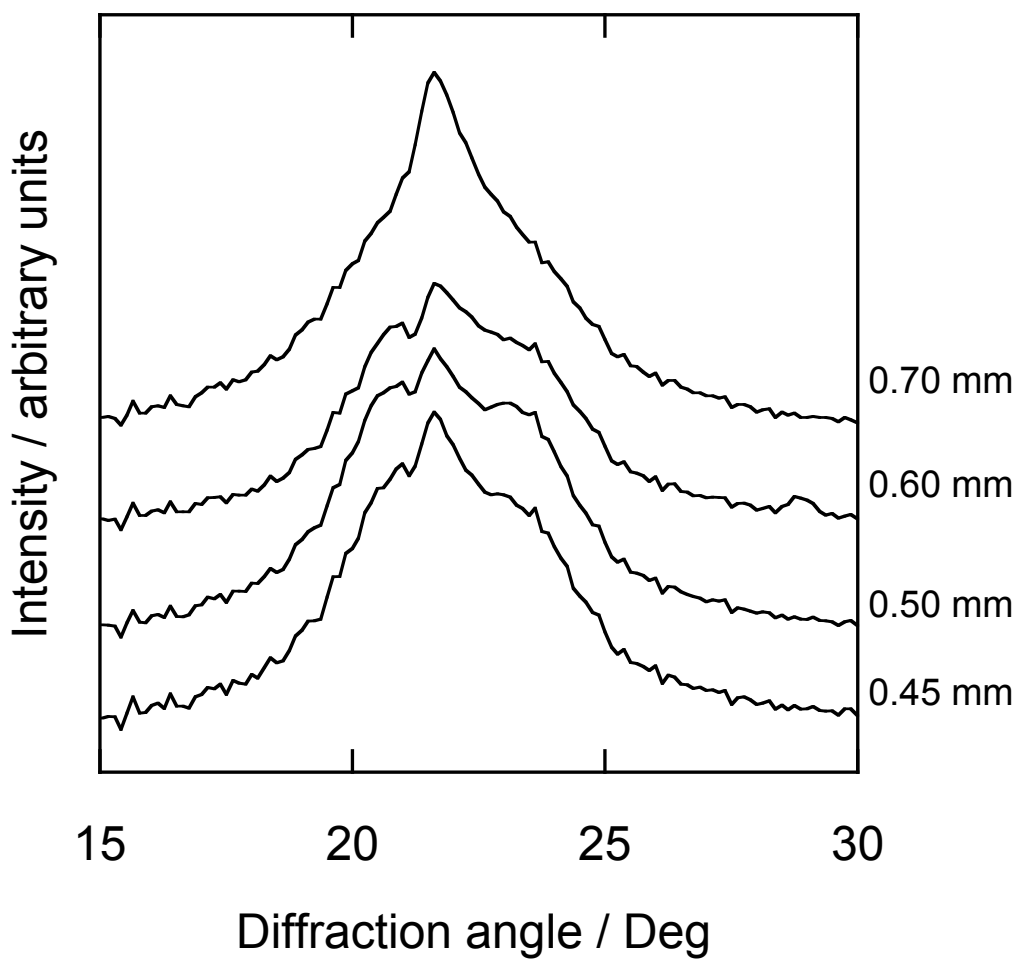


Fig. 2-3 Equatorial WAXD profiles of neat PA6 fibers with various diameters.

Table 2-1 Crystallinity, crystallite orientation and mechanical properties of untreated neat PA6 fibers with various diameters.

Diameter of fibers (mm)	orientation	Xc (%)	Tensile modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Tensile strain at break (%)	Micro-hardness (MPa)
0.45	Random	23.4	2.51	116	380	72.3
0.50	Random	24.3	2.67	112	410	74.1
0.60	Random	20.5	2.42	103	390	76.1
0.70	Random	22.9	2.58	100	420	74.2

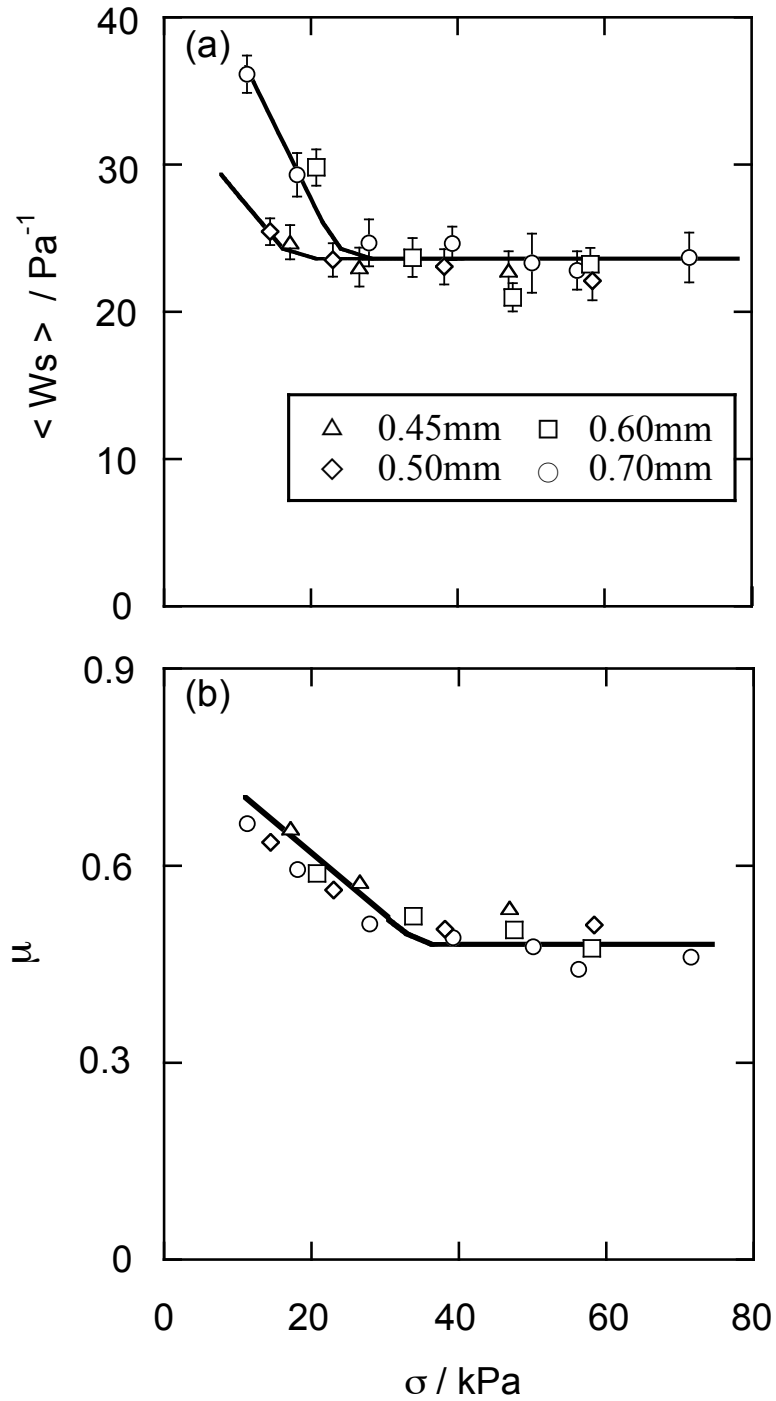


Fig. 2-4 Variations of (a) $\langle W_s \rangle$ and (b) μ with σ for neat PA6 fibers with various diameters shown in the figure. Wear time was 60 s.

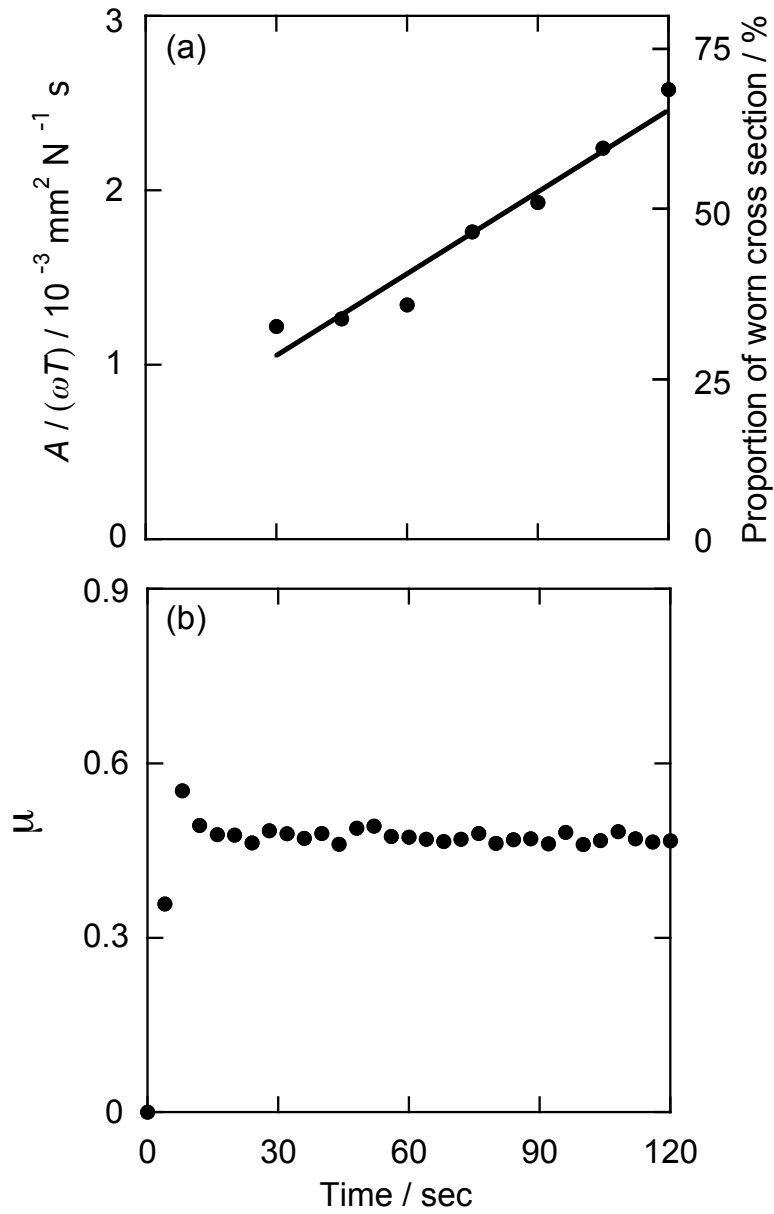


Fig. 2-5 Variations of (a) $A/(\omega T)$ and proportion of worn cross-section area against initial cross-section area, and (b) μ with wear time for untreated neat PA6 fiber with diameter of 0.7 mm. Applied tension was 2.0 N.

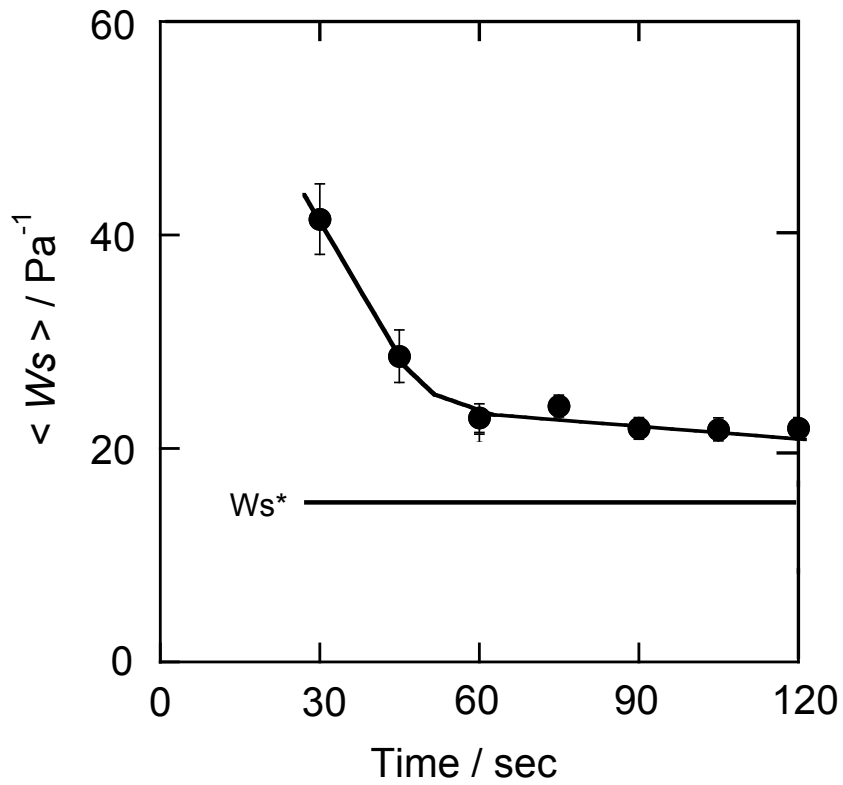


Fig. 2-6 Variation of $\langle W_s \rangle$ with wear time for neat PA6 fiber with diameter of 0.7 mm. Values of W_s^* are indicated by horizontal lines. Applied tension was 2.0 N.

第3章 高分子繊維のアブレシブ摩耗機構の解析

3 - 1 緒言

3 - 1 - 1 本章の概要

高分子繊維の耐摩耗性を効果的に増大させる指針を得るためには、摩耗が進行する機構を明らかにして、摩耗を支配する要因を把握することが必要である。本章では、アブレイブ摩耗が進行する機構をモデル解析する。このモデルを用いて、平均摩耗率の荷重依存性、初期摩耗と定常摩耗における摩耗率の相違、及び高分子繊維の延伸・熱処理・フィラー添加が摩擦摩耗特性に及ぼす効果について検討する。

3 - 1 - 2 高分子繊維の摩擦摩耗特性を支配する因子

摩擦摩耗特性を支配する因子に関する研究は、様々な高分子や高分子複合材料を対象として行われており、材料のその他の力学物性や接触面の形状などとの相関が検討されている。Tarbor と Bowden は、摩擦係数(μ)を凝着項($\mu_{adhesion}$)と変形項($\mu_{deformation}$)の成分の和として表現することを提案している[1]。

$$\mu = \mu_{adhesion} + \mu_{deformation} \quad (3-1)$$

さらに、摩擦係数の凝着項は、Tarbor, Bowden 及び Feng ら[2]によってモデル化されており、様々な材料の摩擦係数を議論する上で、彼らのモデルが広く使われている。Fig. 3-1 に示す固体同士の接触部分について考える。真実接触部では両者の間に凝着結合が生じる。接触固体間の相対運動が起こるためには、この凝着結合部をせん断破壊する必要がある。従って、せん断強度を S 、真実接触面積 A_r とすると、せん断方向の摩擦力 F_s は次式によって与えられる。

$$F_s = A_r S \quad (3-2)$$

また、材料の降伏により真実接触部において接触面法線方向の塑性変形が起こると仮定すると、材料の降伏応力はほぼ硬度(H)と等しいと考えられるので、接触面法線方向の荷重を W

として

$$A_r = \frac{W}{H} \quad (3-3)$$

となる。 $\mu_{adhesion}$ は、摩擦係数の定義から、次式のように得られる。

$$\mu_{adhesive} = \frac{F_s}{W} \quad (3-4)$$

(3-2), (3-3), (3-4)式から、次式を得る。

$$\mu_{adhesive} = \frac{S}{H} \quad (3-5)$$

金属材料や無機材料などのように、接触による変形が小さい材料は、変形項の影響が無視できるので、 μ は表面の硬度とせん断強度により決定される。このような材料では、摩擦力は見かけの接触面積に関係なく荷重に比例し、さらに古くから知られるように μ が荷重や接触面積に依存しない点も説明される。一方、高分子材料などの粘弾性体については、接触により材料が変形すると表面に凹凸が生じるなど、変形項を無視することはできない。Kragelskii[3]やRabinowicz[4]らは、摩擦係数に与える変形項の影響を、表面の凹凸の粗さの影響と考えて、種々のサイズを有する研磨粒子を用いて、変形項と表面粗さの関係を実験的に示している。また、Ernstら[5]は、摩擦係数を凝着項と表面粗さを表す項の和として、次式のように表している。

$$\mu = \frac{S}{H} + \tan\zeta \quad (3-6)$$

ただし、 ζ は滑り方向と表面の凹凸がなす突起側面の成す角をである。しかし、変形項は接触部位の形状因子や多くの力学物性が複雑に影響するため、現在まで完全なモデルの構築に

は至っていないのが現状である。

以上は、これまでの研究における摩擦の考え方について述べたが、摩擦に関しては以下のように考えられている。高分子の摩擦特性を支配する因子を検討する場合に用いられるプロットとしては、Ratner-Lancaster プロットが挙げられる。すなわち、 W_s の逆数を引張強度と引張破断伸度の積に対してプロットすると、比例関係が得られることが実験的に示されている[6-8]。また、Lhymn らはモデル解析によって、 W_s の逆数が硬度あるいは引張弾性率のいずれかと比例関係にあることを示している[9]。しかし、彼らの議論を繊維の摩擦特性に適用する場合には、繊維の引張強度は試料に含まれるシビアな欠陥の強度を反映するために、必ずしも摩擦される部分の強度が反映されないという問題がある。

Rabinowicz は、アブレンシブ摩擦に関して、Fig. 3-2 に示す一つの円錐形状の突起により柔らかい平面を切削するモデルを構築している[10]。接触面法線方向荷重 ΔW と柔らかい方の材料の硬度 H との関係は次式で与えられる。

$$\Delta W = HA = H\pi r^2 \quad (3-7)$$

A は押込まれた円錐の接触面法線方向から見た投影面積、 r はその投影図が示す円の半径である。 dl の移動によって除去される体積 dV は次式で与えられる。

$$dV = r^2 \tan \zeta dl = \frac{\Delta W \tan \zeta dl}{\pi H} \quad (3-8)$$

ここで、 ζ は円錐側面と滑り方向のなす角である。単位滑り距離あたりの摩擦量 dV/dl は、

$$\frac{dV}{dl} = \frac{\Delta W \tan \zeta}{\pi H} \quad (3-9)$$

と表される。摩擦面に存在する多数の突起にかかる全荷重を W とし、全ての研摩粒子についての平均の接触角を改めて ζ とすると、次式が得られる。

$$\frac{dV}{dl} = \frac{W \tan \zeta}{\pi H} \quad (3-10)$$

以上と類似した解析は Lancaster によっても行われている[11]。しかし、Lancaster のモデルは材料の弾性的な変形が全く考慮されておらず、また、突起が通過するとその部位が完全に破壊して体積が損失すると仮定している。実際の高分子材料がアブレイブ摩耗を起こす場合に、突起が通過した領域で変形が回復して破壊が生じないことも考えられる。また、突起形は円錐形とは限らない点も問題である。そこで、本章では、高分子繊維の摩擦摩耗特性を支配する因子を、研摩粒子の形状因子を取入れ、その近傍での高分子の局所的な変形・破壊の機構を考慮して解析する。

3-1-3 延伸・熱処理及びフィラー添加が高分子繊維の耐摩耗性に及ぼす影響

高分子繊維は、その高い可撓性を利用した応用分野において、しばしば過酷な摩耗環境下で使用されている。例えば、製紙工程の抄紙ベルトに用いられる高分子繊維は、ベルトが高速運動する際に高張力下でサクション(セラミック製吸水部品)と接触することにより摩耗される。この用途では、高い耐摩耗性だけではなく、高張力下での変形を抑制するために高い引張弾性率や引張強度が要求される。従って、高分子の中でも耐摩耗性が高いゴム類は適さず、ポリアミド 6(PA6)やポリエチレンテレフタレート(PET)が使用されている。現状では、ベルト速度をさらに高速化するために、耐摩耗性をさらに増大させることが望まれている。その手段として延伸・熱処理やフィラー添加が考えられる。

一般に高分子繊維の延伸・熱処理は、引張弾性率や引張強度の増大をもたらす[12-14]。Ratner, Lancaster 及び Lhymn らの理論に基づいて考えると、引張弾性率あるいは強度の増大は、耐摩耗性の増大をもたらすと期待される。一方、延伸・熱処理によって繊維の破断伸度が低下する場合があります。また、延伸処理によって結晶や非晶分子の配向が増大して、繊維の異方性の増大するために、繊維側面の耐摩耗性が延伸・熱処理によって低下する可能性もある。一方、高分子に無機フィラーを添加すると、耐摩耗性が一般的に増大することが知られている。フィルムやバルク状材料の摩耗に関して、フィラーを添加した場合に生じる種々の効果が報告されている。これらの効果は、フィラーの存在によってマトリクス高分子の構造

が変化することによる効果と、フィラー自体の高い弾性率，引張強度，硬度などが反映される効果の2つに分類される。

本章では，アブレイブ摩耗モデルを提案し，それに基づいて，延伸，熱処理，フィラー添加が高分子繊維の摩擦係数及び摩耗率に及ぼす影響を検討する．解析の対象として，ポリアミド6 (PA6)繊維，ホウ酸アルミニウムウイスカ(ABW)添加 PA6 繊維，ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維及びカップスタック状カーボンナノチューブ(CNT)添加 PET 繊維を用いる．摩耗率の直径依存性，荷重依存性，初期摩耗及び定常摩耗における相違，延伸及び熱処理の影響，フィラー添加の影響を検討する．

3 - 2 実験

3 - 2 - 1 試料の作製

樹脂には，2章の実験に用いた押し出し・ブロー成形用の超高粘度 PA6(ユニチカ，M1040)及びPET(ユニチカ，SA1206)を用いた．PETのガラス転移温度は77 °C，融点は251 °Cであり，真密度は非晶が1.34 g cm⁻³，結晶が1.46 g cm⁻³[15]と報告されている．PETの結晶の格子定数は下記の通りである．

格子定数 (Å) : $a=0.452$, $b=0.598$, $c=1.07$, $\alpha=101^\circ$, $\beta=118^\circ$, $\gamma=111^\circ$

フィラーには，平均直径1 μm，アスペクト比10-60，密度3.0 g cm⁻³のホウ酸アルミニウムウイスカ(ABW，四国化成，TNN-3267)，及び直径50-200 nm，繊維長が数十μm[16]であるカップスタック状CNT(CNT，GSI Creos，Carbere)を用いた．ABWは，格子定数が $a=0.768$ nm, $b=1.50$ nm, $c=0.566$ nmの斜方晶であり， c 軸がウイスカーの成長方向を向いている．CNTは，浮遊CVD法により得られ，底の空いカップ状の炭素網面が積層した中空構造を有している．

PA6, PETペレット，PA6にABWが5 wt%添加されているコンパウンドペレット及びPETにCNTが5 wt%添加されているコンパウンドペレットから，以下の手順で繊維を作製した．各ペレットを100 °Cで24 h真空乾燥した後，紡糸温度290 °C，ノズル直径1 mm，吐出量25 g min⁻¹，巻取り速度100 m min⁻¹の条件で紡糸して直径約0.7 mmの繊維を作製した．

紡糸した一部の繊維に固定長の条件で下記の手順で延伸と熱処理を施した。ABW/PA6 繊維において 170 °C, 1 h で, CNT/PET 繊維においては 200 °C, 3 min の熱処理を行った。ABW/PA6 繊維には回転速度 50 m min⁻¹ の供給ローラーから 70 °C のホットプレートに接触させる工程を経由し, 巻取り速度 100 m min⁻¹ あるいは 150 m min⁻¹ で巻取ることによって 2 倍, 3 倍の延伸処理を行った。作製した全種類の繊維のコード名並びに作製条件を Table 3-1 にまとめた。試料はデシケーター中で保管し, 全ての測定の前に室温で 24 h 真空乾燥した。

3 - 2 - 2 測定

2-2-2~2-2-6 に示した方法によって, 繊維の摩擦摩耗試験, 単繊維引張試験, 硬度測定, 示差熱分析, 及び広角 X 線回折を行った。

摩擦摩耗試験において, 繊維に取り付ける重りは 5-60 g とし, 摩耗時間は 30-120 s とした。繊維の摩耗面及び研磨紙表面の観察は走査電子顕微鏡(SEM, JEOL, JSM-T2000)を用いて行った。2-3 に示した方法によって摩耗率(W_s)を評価した。

PET の示差熱分析において, 昇温過程で PET の結晶化が生じた。そこで, 昇温過程において PET が結晶化する時のエンタルピーは, この結晶が融解する時のエンタルピーと等しいと仮定して[17], PET 繊維について測定した全融解エンタルピーから, 昇温過程における結晶化のエンタルピーを差し引いて次式より結晶化度を求めた。

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_{m,0}(1-m)} \quad (3-11)$$

結晶化度はマトリックス中に含まれるフィラーの質量を差し引いて, 樹脂部分に対する分率として求めた[18]。なお, PET 結晶の融解熱 $\Delta H_{m,0}$ は 140 Jg⁻¹ とした[19]。

方位角の関数としての広角 X 線回折強度分布は, 比例計数管をゴニオメーター上の所定の回折角に固定し, 対称透過となる配置で試料を回転することによって測定した。このときの所定の回折角は, PA6 の γ 晶 001 反射に対して 21.5°, PA6 の α 晶 200 反射に対して 20.5°, PET の 010 反射に対して 17.2°, 及び ABW120 反射に対して 16.0° とした。回折強度分布ピークの半価幅(FWHM, $\Delta\varphi$)を用いて ABW, PA6, 及び PET の結晶配向を評価した。なお CNT については CNT 由来の回折ピークが生じなかったため, 配向の評価はできなかった。

3-3 アブレイブ摩耗のモデル解析

本実験で行うようなアブレイブ摩耗を、以下のようにモデル化する。個々の研磨粒子が試料に侵入している部分を、試料面の法線方向から見た投影面積を A_i とする。また、その部分を、滑り方向から見た投影面積を A_s とする。研磨粒子の形状因子 g を次式で定義する。

$$g = \frac{A_s}{A_i} \quad (3-12)$$

研磨粒子が円錐形である場合には、滑り方向からの円錐側面の傾き角を ζ として、 g は $(\tan\zeta)/\pi$ である。1つの研磨粒子を滑らせるために必要な力 (P) は投影面積 A_s に比例するものとし、研磨粒子の滑りに抗する試料の抵抗を比例係数 σ_s によって表す。

$$P = \sigma_s A_s \quad (3-13)$$

1つの研磨粒子を試料中に侵入させるために必要な力 (F) は投影面積 A_i に比例するものとし、研磨粒子の押し込みに抗する試料の抵抗を比例係数 σ_i によって表す。この抵抗 (σ_i) はピッカース試験で測定される硬度 (H) に比例し、その比例係数 (k) は 1.08 である。

$$F = \sigma_i A_i = k H A_i \quad (3-14)$$

以上から、摩擦係数 (μ) は次式のように導かれる。

$$\mu = \frac{P}{F} = \frac{g \sigma_s}{k H} \quad (3-15)$$

(3-15)式は Ernst ら[5]によって得られた(3-6)式と類似しているが、(3-6)式では形状因子が別の項として現れているのに対して、(3-15)式では形状因子が係数として現れている点が異なっている。

1つの研磨粒子との1回の接触によって損失する体積 (V) は、研磨粒子が通過する体積に比

例するものとし、比例係数を f 、滑り距離を L とする。

$$V = fA_s L \quad (3-16)$$

ここで、 f は破壊確率を表し、研磨粒子が通過した直後に変形が完全に回復して体積損失がない場合には 0、研磨粒子との 1 回の接触によって試料が破壊して体積損失が生じる場合には 1 となる。摩耗率 (W_s) は次式のように導かれる。

$$W_s = \frac{V}{FL} = \frac{gf}{kH} \quad (3-17)$$

Rabinowicz ら[10]によって得られたモデルとの相違点は、本モデルでは破壊の確率的な因子が考慮されていること、及び研磨粒子に特定の形状を仮定していない点である。

式(3-15)及び(3-17)から、以下の式が得られる。

$$g\sigma_s = \frac{P}{A_i} = kH\mu \quad (3-18)$$

$$\frac{\sigma_s}{f} = \frac{\mu}{W_s} \quad (3-19)$$

式(3-15)及び(3-17)によると、 μ 及び W_s は、 H/g 、 σ_s 、及び f の 3 つの独立な変数によって表されることがわかる。一方、式(3-18)及び(3-19)によると、 μ 及び W_s は、 H 、 $g\sigma_s$ 、及び σ_s/f の 3 つを独立な変数に選んでも表されることがわかる。式(3-18)に示されるように、 $g\sigma_s$ は研磨粒子を滑らせるために必要な力をせん断応力として表わしたものである。ただし、これは形式的な表現であり、研磨粒子の滑りに対する抗力は A_i に比例するのではなく、式(3-13)に示されるように A_s に比例すると考えられるので、せん断応力としての表現は、物質定数とはならず、研磨粒子の形状によっても変化する変数となる。材料表面が研磨粒子によって繰り返し変形を受けたときに、破壊して摩耗粉となるまでの繰り返しの回数は、破壊確率の逆数 $1/f$ である。一方、研磨粒子を滑らせたときに外部から与えた仕事は、変形を受けた試料部分の単位体積当たり σ_s である。従って、破壊して摩耗粉となるまでに試料の同じ部分に

与えた仕事は、変形を受けた試料部分の単位体積当たり σ_s/f である。この仕事は最終的には熱となって冷却水に伝達されるが、その一部は試料の破壊につながるような構造変化や変形をもたらしている。 σ_s/f が大きい材料は、より大きな仕事を与えないと破壊しない材料であり、 σ_s/f はアブレイブ摩耗に対する材料の靱性の指標となり得る。

3-4 結果と考察

3-4-1 PA6 及び PET 繊維の構造・熱的性質・引張特性に及ぼす延伸・熱処理及びフィラー添加効果

PA6 には結晶多形があり、 α 晶、 β 晶、 γ 晶、及び擬六方晶の結晶を形成することが知られている[20-22]。このうち α 晶及び γ 晶は熱的に安定であるが、 β 晶及び擬六方晶は熱的に不安定であり、熱処理により α 晶に転移する。 γ 晶及び擬六方晶は同様の回折角に WAXD 回折ピークを生じるが、熱処理により α 晶に転移するかどうかで両者を区別することができる。PA6 繊維の引張弾性率及び強度は、擬六方晶から α 晶への転移により増大し[22-24]、また、延伸処理によって分子鎖の配向が増大すると増大することが知られている[12]。PA6 は吸水性が高く、吸水すると弾性率及び強度が著しく低下する[25]。熱処理して繊維の吸水率が低下すると、弾性率や強度が増大する。

DTA 曲線のピーク面積から算出した結晶化度を Table 3-2 に示す。なお、融解ピークを結晶形の相違に関して分離することができなかつたため、結晶化度は全ての結晶形についての合計である。PA6 繊維の結晶化度については、延伸、熱処理、ABW 添加による顕著な変化は見られなかつた。

Fig. 3-3 に示す PA6 繊維及び 5%ABW/PA6 繊維の WAXD 赤道方向プロフィールを比較すると、明確な相違が見られる。この WAXD 赤道方向プロフィールにおいて、回折角 20.5° のピークは α 晶の 200 反射、 24.0° のピークは α 晶の 002 及び 202 反射の重なり、 $21\sim 22^\circ$ のピークは、熱処理すると消失することから擬六方晶の 001 反射に帰属される。ABW 添加繊維で見られる 16.0 、 26.0° のピークはそれぞれ ABW の 120、220 反射に帰属される。PA6/DR1/U/0.70 及び 5%ABW/PA6/DR1/U/0.70 繊維には擬六方晶が形成されていることがわかる。一方、延伸、熱処理を施すことによって擬六方晶が α 晶と転移しており、特に延伸処理による擬六方晶から α 晶への転移が顕著である。なお、ある種のフィラーを添加すること

によって、 α 晶が選択的に形成される核剤効果が報告されているが[18,20], ABW にはこの効果がないことがわかる。

結晶の配向度は、方位角の関数としての回折強度分布ピークの半価幅(FWHM, $\Delta\phi$)を指標として比較することができ、 $\Delta\phi$ が低いことは配向が高いことを意味する。熱処理による $\Delta\phi$ の顕著な変化は見られない。しかし、延伸処理により $\Delta\phi$ が減少しており、延伸繊維は高い配向を示すことがわかる。また、ABW の添加によるマトリックスの配向の顕著な変化は見られない。しかし、フィラーは、 $\Delta\phi$ が $10.0\sim 15.0^\circ$ 程度のかかなり高い配向を示している。

繊維の弾性率と強度を Table 3-2 に示す。同表からわかるように、延伸、熱処理によって弾性率及び強度が増大している。結晶配向の増大及び擬六方晶から α 晶への転移による効果であると推察される。一方、延伸処理によって引張破断伸度は著しく低下している。熱処理によって結晶化が起こる場合には、破断伸度が低下することが考えられるが、本実験では熱処理による結晶化度の増大は僅かであり、主として結晶形の変化だけが生じたことを反映して、破断伸度の低下は僅かであった。ABW の添加によって、弾性率は大きく増大するが、強度は僅かに低下している。ABW のアスペクト比は十分高く、繊維に付加した引張応力が ABW/PA6 界面のせん断応力を介して ABW に有効に伝達され、その結果、繊維の弾性率が増大したと推察される。一方、破断強度にフィラーの添加効果が発現されなかったのは、弾性率の測定領域である引張ひずみが低い段階では、フィラー/マトリックス界面の結合が維持されているが、引張ひずみが数 100 %に達する過程で界面が剥離し、剥離した部分が欠陥となって繊維が破断するためであると推察される。

Fig. 3-4 に PET 繊維及び CNT/PET 繊維の WAXD 赤道方向プロフィールを示す。熱処理繊維には、未熱処理繊維には見られない 001, 0-10, 100 反射ピークがそれぞれ $2\theta = 17.5^\circ, 22.7^\circ, 25.5^\circ$ に生じており、熱処理によって結晶化したことがわかる。Table 3-2 から、熱処理によって結晶化度が顕著に増大していることがわかる。CNT の核剤効果による結晶化は見られなかった。方位角の関数としての回折強度分布から、PET マトリックスはランダム配向であることがわかる。Table 3-2 から、熱処理によって PET 繊維の弾性率は増大するが、強度と伸度が低下することがわかる。これは、結晶化による影響と考えられる。CNT の添加によって、弾性率は顕著に増大し、強度も僅かに増大している。CNT の高い弾性率が反映された結果であると考えられる。

3-4-2 PA6 及び PET 繊維の耐摩耗性に及ぼす延伸・熱処理及びフィラー添加効果

第2章で示したように、繊維の摩擦係数及び摩耗率は、摩擦摩耗試験の初期に特異な挙動を示すが、10 s 程度時間が経過した後は、安定した値を示す。また、繊維に付加する接触応力が低い場合にも特異な摩擦摩耗挙動が生じるが、ある程度以上の接触応力を付加すると、繊維の摩擦係数及び摩耗率は接触応力によらない材料固有の値を示すようになる。以下では、摩擦摩耗挙動が安定した状態に達した後の摩擦係数及びその状態までの平均摩耗率について議論する。特異な初期摩耗及び低接触応力下での摩擦摩耗挙動については、その後で議論する。

PA6 繊維及び 5 wt%ABW/PA6 複合繊維に対してビッカース試験を行って評価した硬度 H を Table 3-2 に示す。PA6 繊維及び 5 wt%ABW/PA6 複合繊維の H は、熱処理により増大するが、延伸倍率の増加に伴って低下している。また、ABW を添加することにより、全ての延伸倍率で熱処理の有無に関わらず H は増大している。熱処理及び ABW の添加によって H が増大することは、引張弾性率に及ぼす影響と同様である。しかし、延伸することによって H が低下する傾向は、弾性率に及ぼす影響とは異なる。引張弾性率は繊維軸方向の変形抵抗であるのに対して、ビッカース硬度は繊維の横方向の圧縮に対する変形抵抗を示している。熱処理及び ABW の添加は、等方的に変形抵抗を増大させる。一方、延伸に伴う配向度の増大は、繊維軸方向の変形抵抗を高めるが、それと垂直な方向の変形抵抗が低下し、ビッカース硬度が低下したと推察される。

PA6 繊維及び 5 wt%ABW/PA6 複合繊維について、摩耗試験を開始してから 10 s 経過した後の μ の安定値、及び摩耗試験を開始してから 60 s 経過するまでの平均摩耗率 $\langle W_s \rangle$ を、延伸倍率に対しそれぞれ Fig. 3-5 及び Fig. 3-6 に示す。PA6 繊維及び 5 wt%ABW/PA6 複合繊維の μ は、延伸・熱処理の有無に関わらず ABW の添加によって増大しているが、延伸や熱処理による μ の顕著な変化は見られなかった。一方、 $\langle W_s \rangle$ は、ABW の添加及び熱処理のいずれによっても減少している(耐摩耗性の増大)。

PET 繊維及び CNT/PET 複合繊維に対してビッカース試験を行って評価した硬度 H を Table 3-2 に示す。CNT の添加によって、熱処理の有無に関わらず H は増大している。また、CNT 添加の有無に関わらず、熱処理によって H が増大している。熱処理及び CNT の添加によって H が増大することは、弾性率に及ぼす影響と同様である。

PET 繊維及び CNT/PET 複合繊維について、摩耗試験を開始してから 10 s 経過した後の μ の安定値、及び摩耗試験を開始してから 60 s 経過するまでの平均摩耗率 $\langle W_s \rangle$ を、フィラーの質量分率に対しそれぞれ Fig. 3-7 及び Fig. 3-8 に示す。CNT の添加及び熱処理による μ の顕著な変化は見られなかった。一方、 $\langle W_s \rangle$ は CNT の質量分率の増加に伴って減少する。PA6 繊維の場合と異なり、PET 繊維の $\langle W_s \rangle$ は熱処理によって増大している（耐摩耗性の低下）。熱処理による耐摩耗性の低下は、結晶化による引張伸度が大きく低下したことに関連していると見られる。

以下では、3-3 に示したモデルを用いて、摩擦係数及び摩耗率に及ぼす延伸、熱処理及びフィラー添加効果を検討する。なお、独立な変数として、 H 、 $g\sigma_s$ 、及び σ_s/f を選び、さらに W_s の代わりに $\langle W_s \rangle$ を用いて実験結果を考察する。

本研究に用いた $kH\mu$ すなわち $g\sigma_s$ を Fig. 3-9 に、 $\mu/\langle W_s \rangle$ すなわち σ_s/f を Fig. 3-10 に、それぞれ H に対して示す。Fig. 3-9 の H と $kH\mu$ の関係から、フィラーの添加及び熱処理によって H が増大すると、PA6 繊維及び PET 繊維は共通の直線に沿って σ_s が増大することがわかる。一方、PA6 を延伸すると H が低下するが、この場合もこの共通の直線に沿って σ_s が変化している。 H と σ_s の正の相関は、これらがいずれも変形に抗する抵抗を表していることによると考えられる。

Fig. 3-10 に示す H と $\mu/\langle W_s \rangle$ の関係から、ABW の添加及び熱処理によって H が増大すると、PA6 繊維は共通の直線に沿って韌性 σ_s/f が増大することがわかる。また、延伸処理によって H が低下すると、この直線に沿って σ_s/f が低下することがわかる。未熱処理 PET 繊維についての H と σ_s/f の関係も、PA6 繊維についての両者の関係と同じ直線上に乗ることがわかる。しかし、PET 繊維を熱処理すると、この H と韌性 σ_s/f の関係から逸れて、 H は増大したが σ_s/f が低下している。研磨粒子からの繰返し変形に対する耐疲労性が結晶化によって低下していることを表している。PA6 繊維及び PET 繊維は、延伸、熱処理及びフィラー添加によって、 H 、 $g\sigma_s$ 、及び σ_s/f が上述のように変化し、それらの変化を反映して、 μ 及び W_s が変化している。

3 - 4 - 3 摩耗率の接触応力依存性

第 2 章において、PA6 繊維に異なる張力を作用させて摩擦摩耗試験を行った場合に、摩耗面に作用する接触応力がある値よりも小さいと、摩耗率が接触応力に依存して変化すること

を示した。この領域では、接触応力の低下に伴って、 $\langle W_s \rangle$ が増大する傾向にある。この傾向は ABW を添加した PA6 繊維や PET 繊維についても見られる。PA6 繊維(PA6/DR1/U/0.70), ABW 添加 PA6 繊維(ABW5%/PA6/DR1/U/0.70)), PET 繊維(PET/DR1/U/0.30, PET/DR1/H/0.30)について、次式で定義される見かけの接触応力 σ と $\langle W_s \rangle$ の関係を Fig. 3-11(a, b)に示す。

$$\sigma = \frac{dF}{2rRd\alpha} = \frac{T_2}{2rR} \quad (3-20)$$

(r : 繊維半径, R : 回転ドラム半径, $d\alpha$: 繊維の微小長さが回転ドラム中心で張る角度)

高分子や高分子複合材料などの弾性的で柔軟な物質からなるフィルムやバルク状試験片についても同様な現象が報告されており、この現象は、摩擦熱[26]あるいは接触荷重に依存した真の接触面積の変化[9,27]に起因するとされている。しかし、本研究では、注水によって摩擦熱や摩耗粉の除去を行っているために、摩擦熱や摩耗粉の影響は小さいと考えられる。事実、摩擦摩耗試験後の研磨紙及び繊維摩耗面の SEM 写真には、摩擦熱による高分子の溶解の形跡は見られていない(第 2 章 Figs. 2-2(a)-(d))。接触荷重に依存して真の接触面積が変化することによる摩耗率の変化については、以下のように考えられている。接触荷重が小さいときには、真の接触面積は小さく、その結果、研磨粒子の先端付近のみが材料と接触する。このとき、研磨粒子の先端部分直下の材料は、局所的に著しく大きな応力を受け、その部位にマイクロクラックが生じる確率が高くなる。摩耗面上にマイクロクラックが生じると、それが起点となり、研磨粒子による横方向の力で容易に摩耗破壊が起きる。従って、低応力下では高い摩耗率を示すと考えられる。しかし、研磨粒子に働く垂直応力によって材料が局所的に降伏を起こしている場合には、研磨粒子直下の応力は、研磨粒子の侵入深さによらずにほぼ一定であると考えられるので、この説明は妥当ではない。

そこで次に、摩耗率の接触応力依存性について、3-3 のモデルに基づく考察を試みる。(3-12)式において、 H は物質定数であるので、接触応力に依存して変化する因子は g 及び f である。接触応力が増大すると、侵入深さが大きくなり、応力が付加される領域のサイズも大きくなる。その結果、その領域に欠陥が含まれる確率も高くなるために、 f が増大すると考えられる。一方、(3-12)式によって定義される g は、研磨粒子が円錐形である場合は侵入深さによらず一定であるが、本研究で用いた研磨粒子では、Fig. 2-2(a)からわかるように、侵入深さが大きくなるにつれて増大すると推察される。従って、(3-17)式からは、接触応力の増大に

より摩耗率が増大することが予測される。Fig. 3-11 に示した結果は、この予測に反しており、このことは、接触応力がある値よりも小さい場合には、(3-17)式の導出過程で用いた仮定が成立していないことを示唆している。

見かけの接触応力がある値よりも小さい場合には、研磨粒子直下の応力が降伏応力に達していないことが、モデルの仮定が成立しない理由であると推察することができる。すなわち、このような状況においては、接触応力は降伏応力よりも小さな弾性的な反発応力と釣り合っているため、(3-15)及び(3-17)式の分母の kH が見かけ上小さくなり、摩擦係数及び摩耗率が大きな値を示したと推定される。接触応力の増加に伴って降伏が生じてからは、これらの式中の kH が真に降伏応力に一致するようになり、接触応力によらない一定値を示すようになると推定される。

接触応力が低い場合の摩耗に関して、Tarbor らは、接触荷重を 0 とした場合においても摩耗が生じることを報告している[28]。完全に平滑で相互作用がない 2 つの物体の表面が接触していて、これらを垂直荷重を 0 として相対的に滑らせるときには、摩擦力は生じず、摩耗も生じないはずである。しかし実際には、少なくとも分子間力が働くために、局所的な凝着が起こる。また、2 つの平面が完全に平滑であることはあり得ず、平面間の相対的な滑りを起こすためには、凹凸の噛み合わせを壊す力が必要となる。従って、接触荷重 0 の条件下においてもせん断力が必要となり、摩耗が生じるとともに、この場合の摩耗率は無限大となる。この例は極端な例であるが、接触応力が低い場合にも、このような表面の凹凸の噛み合わせによる摩耗損失が生じることも、見掛け上大きな摩耗率を示した理由として考えられる。

3 - 4 - 4 初期摩耗と定常摩耗

PA6 繊維(PA6/DR1/U/0.70)、ABW 添加 PA6 繊維(ABW5%/PA6/DR1/U/0.70)及び PET 繊維(PET/DR1/U/0.30、PET/DR1/H/0.30)の $(A/\omega T_2)$ を t に対して Fig. 3-12 に、 $\langle W_s \rangle$ を摩耗時間 t に対して Fig. 3-13 にそれぞれ示す。Fig. 3-12 の直線の傾きから次式に基づいて求められる定常摩耗率 W_s^* も Fig. 3-13 に示した。

$$\frac{A}{\omega T_2} = \begin{cases} W_s^{**} t & (t \leq t_1) \\ W_s^* t + (W_s^{**} - W_s^*) t_1 & (t \geq t_1) \end{cases} \quad (3-24)$$

Fig. 3-12 及び Fig. 3-13 によると、全ての繊維について、初期摩耗率が定常摩耗率より大きいことがわかる。この特異な初期摩耗挙動は、フィルムやバルク状試料について、過去に数多く報告されており[29-32]、そのほとんどは移着フィルム、摩耗粉、摩擦熱の影響とされている。しかし、本研究では、前術のように、注水によって摩擦熱や摩耗粉の除去を行っているために、摩擦熱や摩耗粉の影響は小さいと考えられる。

初期摩耗の要因として、2つの要因が考えられる。1つは繊維表面の凹凸の状況である。Figs. 2-2(c),(d)に示した摩擦摩耗試験前後の繊維表面を比較すると、試験前の表面は平滑であるが、試験後の表面は粗い起伏を呈している。また、試験後の摩耗痕は滑り方向に配列しており、摩耗痕の溝幅は、研磨粒子サイズよりも幾分小さく、10 μm 程度である。研磨粒子が凹凸のある繊維表面の突起部分と接触した場合には、研磨粒子の滑り方向から外れた周囲の空間に突起部分に変形して退避することができるので、接触による応力を緩和することができる。しかし、平滑な平面では、研磨粒子が接触した部分は、周囲が拘束されているために変形して退避することができず、接触により高い応力を受ける。このため、平滑な表面は凹凸のある表面に比べて研磨粒子の滑りに抗する応力 σ_s が高くなり、(3-15)式からわかるように高い μ を示すと推察される。このとき、摩耗に対する強靱性 σ_s / f が σ_s によらず一定であれば、(3-17)式からわかるように W_s も大きい値を示す。従って、摩耗の進行に伴って平滑な表面が凹凸のある表面に変化することが、定常摩耗に比べて初期摩耗が高い摩擦係数及び摩耗率を示したことの主たる要因と考えられる。

別の要因として、繊維のスキン・コア部における構造の相違が挙げられる。高分子繊維は熔融紡糸過程において中心部と繊維表面の間で温度と応力の相違が生じるため、表面と内部で構造が異なることが知られている[33,34]。初期摩耗段階では繊維のスキン部位の摩耗率が反映されるのに対して、定常摩耗段階ではコア部の摩耗率が反映されるために、初期摩耗率と定常摩耗率の相違が生じたことが考えられる。

3-4 結言

本章では、アブレシブ摩耗における研磨粒子近傍での局所的な変形・破壊をモデル解析することによって、摩擦係数及び摩耗率を研磨粒子の形状因子、高分子の硬度、変形抵抗、及び破壊確率の関数として導いた。このモデルに基づいて、PA6 及び PET 繊維の耐摩耗性に及ぼす延伸・熱処理・フィラー添加効果、摩耗率の接触応力依存性、初期摩耗及び定常摩耗

の摩擦摩耗挙動の相違に関する検討を行った。

PA6 繊維及び PET 繊維の硬度及び耐摩耗性はフィラーの添加によって増大した。モデル解析の結果、フィラーの添加によって摩耗に対する破壊靱性が増大することが、耐摩耗性の増大の主たる要因であることが得られた。フィラーの添加による結晶形や結晶化度の変化は見られなかったことから、フィラー自体が有する効果が発現されたことが知られる。PA6 繊維を延伸すると、高分子鎖が配向するために力学物性に異方性が生じる。その結果、研磨粒子の滑りに対する抵抗及び摩耗に対する破壊靱性が低下し、さらに、破壊靱性の低下に起因して耐摩耗性も低下した。繊維を熱処理すると、PA6 繊維の場合には耐摩耗性が増大したが、PET 繊維の場合には耐摩耗性が低下した。この結果は、研磨粒子の滑りに対する抵抗及び摩耗に対する破壊靱性が、PA6 繊維を熱処理した場合には、擬六方晶から α 晶への転移に起因して増大したが、PET 繊維を熱処理した場合には、結晶化度の増大による伸度の大きな低下に起因して低下したことを反映している。

摩耗率の接触応力依存性は、研磨粒子直下の材料の変形状態に関係すると推察した。接触応力が低い場合には、研磨粒子直下の材料が降伏に達しておらず、このために、接触応力が大きい場合に比べて高い摩擦係数及び摩耗率を示したと推察した。

初期摩耗が定常摩耗に比べて高い摩擦係数及び摩耗率を示す理由は、摩耗面の平滑性に関係すると推察した。初期摩耗においては繊維表面が平滑であり、定常摩耗においては凹凸のある繊維表面を呈していた。定常摩耗における凹凸のある繊維表面では、研磨粒子の滑りに伴って研磨粒子と接触する部分が周囲の空間に変形して退避することができるために、研磨粒子の滑りに対する抵抗が低くなり、このため初期摩耗と比較して低い摩擦係数及び摩耗率を示したと推察した。

第3章 参考文献

1. F. P. Bowden, D. Tabor, The friction and lubrication of solids, The Clarendon Press, Oxford, England (1950).
2. I. M. Feng, J. Appl. Phys. **23**, 1011 (1952).
3. I. V. Kragelskii, Friction and Wear, Butterworths, 140 (1965).
4. E. Rabinowicz, Friction and Wear of Materials, John Wiley and Sons, 62 (1965).
5. H. Ernst, M. E. Merchant, Proceeding Special Summer Conference on Friction and Surface Finish, 76 (1940).
6. S. B. Ratner, I. I. Farberova, O. V. Radyukevich, E. G. Lue'e, Connection between wear-resistance of plastics and other mechanical properties, in: D.I. James (Ed.), Abrasion of Rubber, MacLaren and Sons Ltd., London, pp, 145-154, 1967
7. J.K. Lancaster, Wear, **14**, 223 (1969).
8. J. K. Lancaster, Plast. Polym., **41**, 297 (1973).
9. C. Lhymn, Wear, **120**, 1 (1987).
10. E. Rabinowicz, A. Mutis, Wear, **8**, 381 (1965).
11. J. K. Lancaster, Proc. Lub. and wear conv., IME, 190 (1963).
12. T. Kunugi, A. Chida, A. Suzuki, Journal of Applied Polymer Science, **67**, 1993 (1998).
13. 大越豊, 機能材料, **23**, 44 (2003).
14. 鈴木章泰, 近藤雅彦, 功刀利夫, 高分子論文集, **50**, 93 (1993).
15. R. P. Daubeny, C. W. Bunn, J. Proc. R. Soc. A, 531 (1954).
16. 田島政弘, 塩村隆信, 島根県産業技術センター研究報告, **45**, 26 (2009).
17. 十時稔, 繊維学会誌, **65**, 293 (2009).
18. J. Li, Z. Fang, L. Tong, A. Gu, F. Liu, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., **44**, 1499 (2006).
19. A. Mehta, U. Gaur, B. Wunderlich, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., **16**, 289 (1978).
20. T.D. Fornes, D.R. Paul, Polymer, **44**, 3945 (2003).
21. J. Li, Z. Fang, L. Tong, A. Gu, F. Liu, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., **44**, 1499 (2006).
22. M. Shibaya, Y. Tsuji, S. Sakurai, H. Ishihara, N. Yoshihara, J. Text. Eng., **52**, 107 (2006).
23. E. Giza, H. Ito, T. kikutani, N. Okui, J. Macromol. Sci. Part B Phys., **39**, 545 (2000).
24. Y. Yoshioka, K. Tashiro, Polymer, **44**, 7007 (2003).

25. 森島美佳, 森川陽, 清水義雄, 牛腸ヒロミ, 城島栄一郎, 繊維学会誌, **58**, 294 (2002).
26. J. J. Rajesh, J. Bijwe, U. S. Tewari, J. Mater. Sci., **36**, 351 (2001).
27. P. J. Aird, B. W. Cherry, Wear, **47**, 231 (1978).
28. D. Tabor, Friction, adhesion and boundary lubrication of polymers, in: L.H. Lee (Ed.), Advances in Polymer Friction and wear, Plenum press, New. York, pp, 5-29, 1974.
29. K. Friedrich, Z. Zhang, A.K. Schlarb, Comp. Sci. Tech., **65**, 2329 (2005).
30. N. E. Bekhet, Wear, **236**, 55 (1999).
31. M. Hoseini, J. Lausmaa, A. Boldizar, J. Biomedical Materials, **61**, 634 (2002).
32. J. Bijwe, C. M. Logani, U. S. Tewari, Wear, **138**, 77 (1990).
33. M. A. El-Bakary, A. M. Ali, Opt. Laser. Eng., **46**, 726 (2008).
34. M. A. El-Bakary, Opt. Laser. Technol., **39**, 1273 (2007).

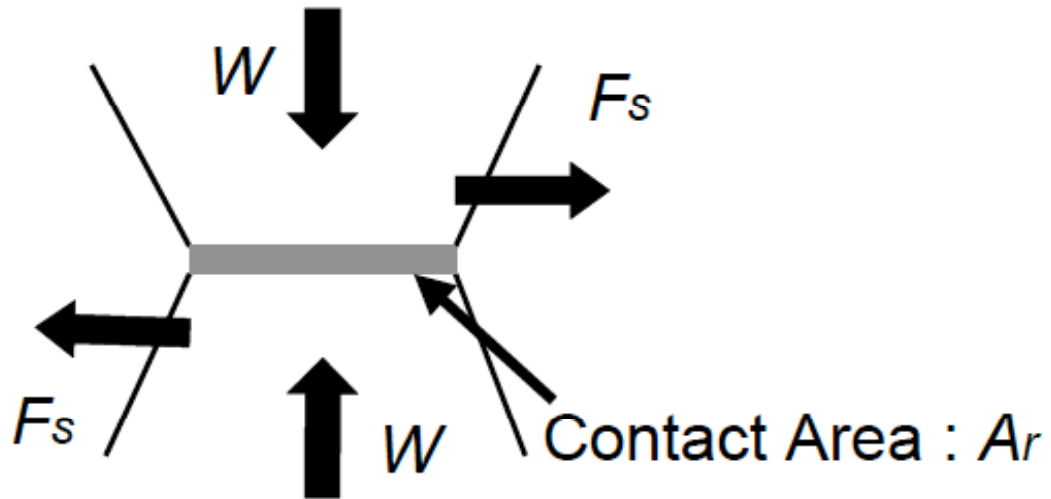


Fig. 3-1 Schematic illustration of adhesive contact area.

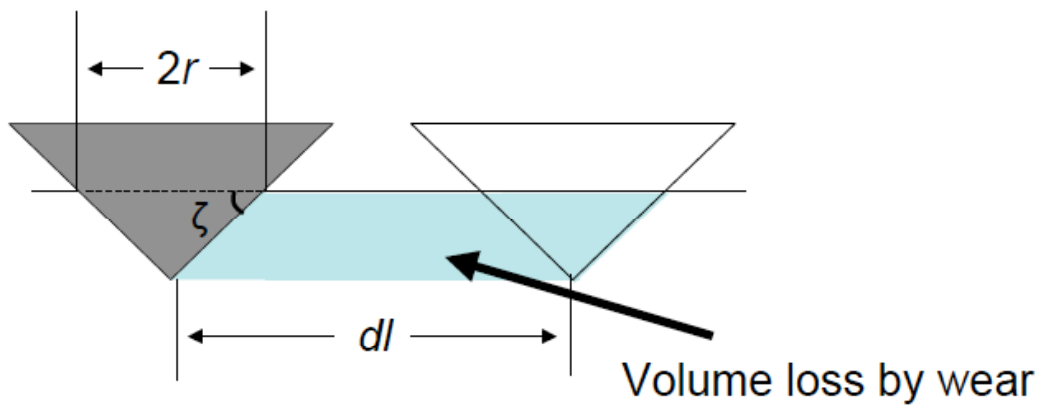


Fig. 3-2 Schematic illustration of abrasive wear with conical tip.

Table 3-1 Code and preparation conditions of tested fibers.

Code	Filler	Weight fraction of filler (wt%)	Draw ratio	Heat treatment	Diameter (mm)
PA6/DR1/U/0.70	-	0	1	-	0.70
PA6/DR1/H/0.70	-	0	1	Done	0.70
PA6/DR2/U/0.50	-	0	2	-	0.50
PA6/DR3/U/0.40	-	0	3	-	0.40
PA6/DR3/H/0.40	-	0	3	Done	0.40
ABW5%/PA6/DR1/U/0.70	ABW	5	1	-	0.70
ABW5%/PA6/DR1/H/0.70	ABW	5	1	Done	0.70
ABW5%/PA6/DR2/U/0.50	ABW	5	2	-	0.50
ABW5%/PA6/DR3/U/0.40	ABW	5	3	-	0.40
ABW5%/ PA6/DR3/H/0.40	ABW	5	3	Done	0.40
PET/DR1/U/0.30	-	0	1	-	0.30
PET/DR1/H/0.30	-	0	1	Done	0.30
CNT0.5%/PET/DR1/U/0.30	CNT	0.5	1	-	0.30
CNT0.5%/PET/DR1/H/0.30	CNT	0.5	1	Done	0.30
CNT1%/PET/DR1/U/0.30	CNT	1	1	-	0.30
CNT1%/PET/DR1/H/0.30	CNT	1	1	Done	0.30

Table 3-2 Crystallinity and crystallite orientation of matrix polymers and mechanical properties of fibers.

Code	Matrix		Fiber			
	$\Delta\phi$ (°)	Xc (%)	Tensile modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Tensile Elongation at break(%)	Micro hardness (MPa)
PA6/DR1/U/0.70	Random	22.9	2.58	100	420	74.2
PA6/DR1/H/0.70	Random	24.2	2.66	125	400	80.7
PA6/DR2/U/0.50	48.6	24.2	2.95	165	34	67.8
PA6/DR3/U/0.40	19.8	24.6	3.93	310	21	65.1
PA6/DR3/H/0.40	16.2	28.6	4.09	358	17	71.4
ABW5%/PA6/DR1/U/0.70	Random	22.5	3.31	98	440	93.4
ABW5%/PA6/DR1/H/0.70	Random	20.2	3.53	105	410	101
ABW5%/PA6/DR2/U/0.50	50.4	22.7	3.91	195	38	86.3
ABW5%/PA6/DR3/U/0.40	19.8	25.1	4.28	280	25	81.4
ABW5%/ PA6/DR3/H/0.40	14.4	28.7	4.66	351	22	94.7
PET/DR1/U/0.30	Random	4.2	2.01	92	350	65.3
PET/DR1/H/0.30	Random	22.3	3.92	72	10	81.2
CNT0.5%/PET/DR1/U/0.30	Random	2.9	2.44	105	420	70.1
CNT0.5%/PET/DR1/H/0.30	Random	20.3	4.94	79	14	84.4
CNT1%/PET/DR1/U/0.30	Random	6.7	2.29	98	380	73.1
CNT1%/PET/DR1/H/0.30	Random	24.2	4.05	76	13	88.9

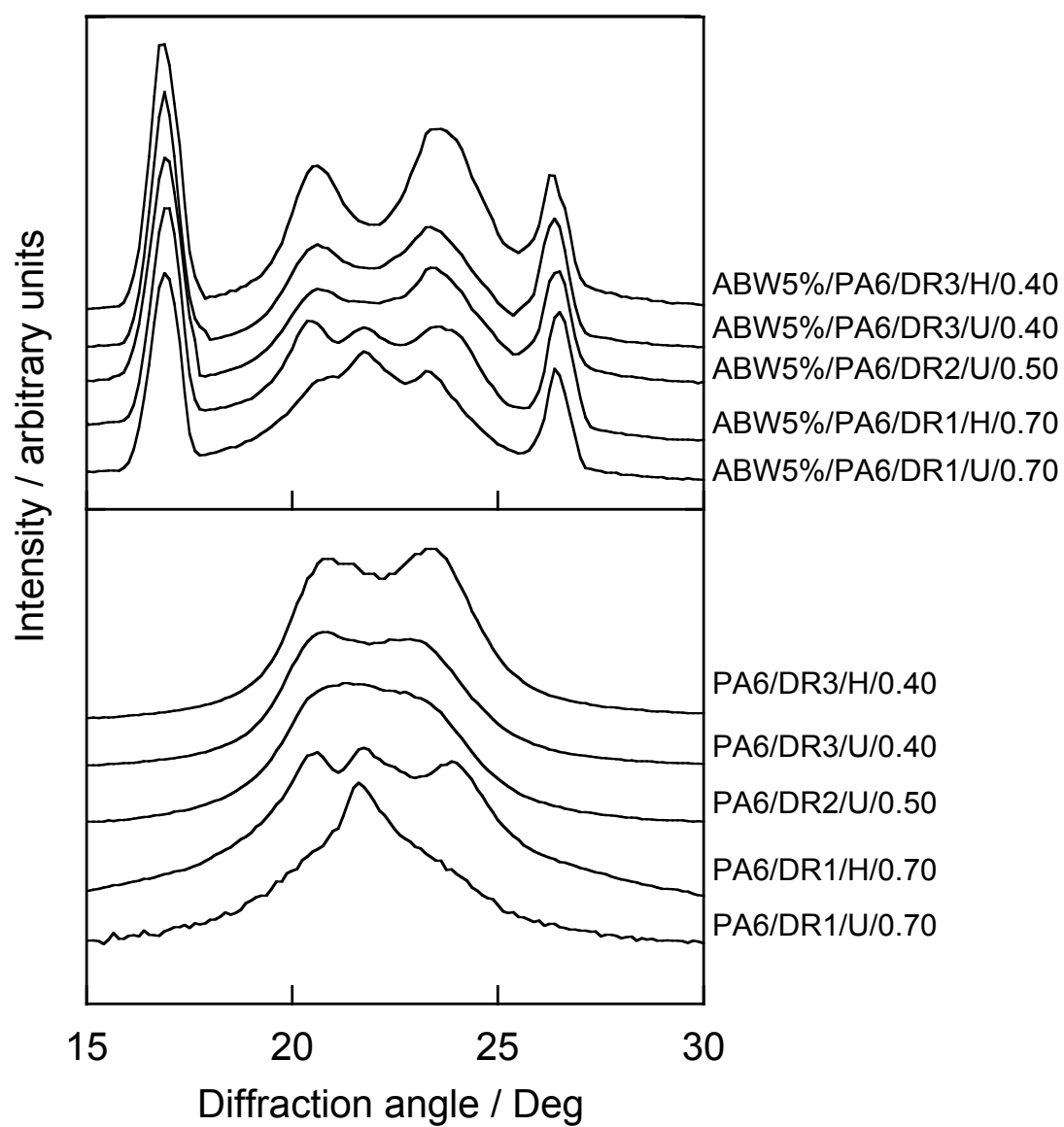


Fig. 3-3 Equatorial WAXD profiles of PA6 based fibers.

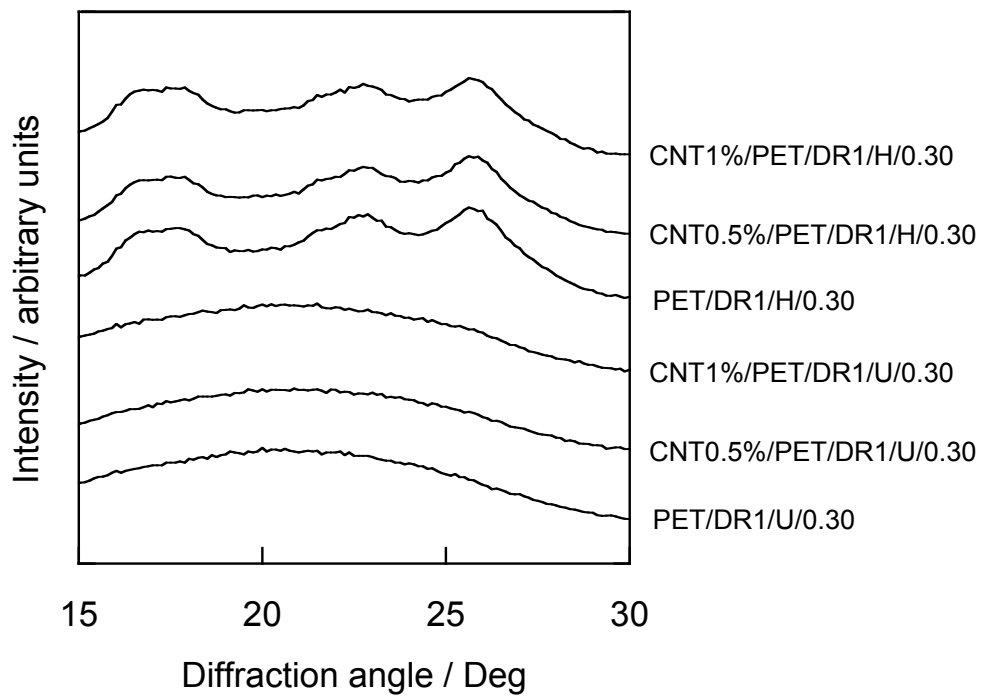


Fig. 3-4 Equatorial WAXD profiles of PET based fibers.

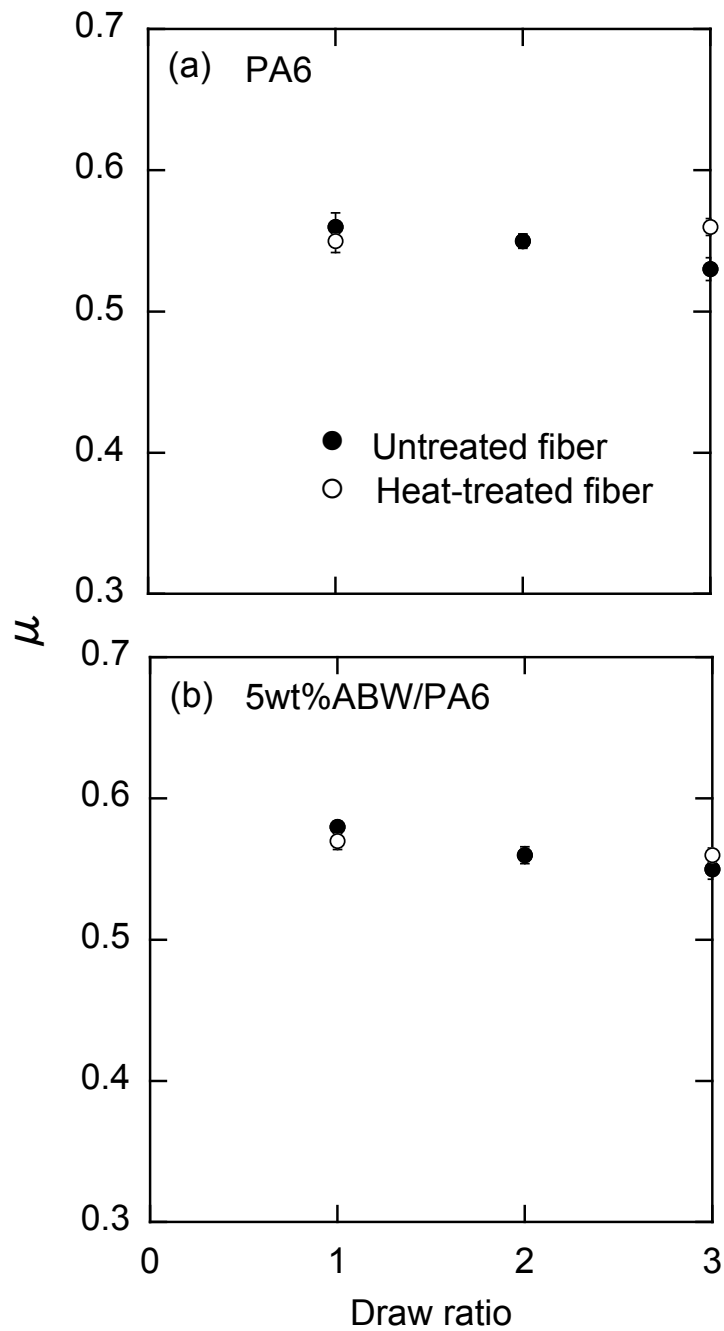


Fig. 3-5 Variation of μ with draw ratio for (a) neat PA6 fibers (PA6/DR1-DR3/U-H/0.40-0.70) and (b) PA6 composite fibers (5wt%ABW/PA6/DR1-DR3/U-H/0.40-0.70) with and without heat treatment. Applied tension was 2.0 N for DR1, 1.0 N for DR2 and 0.6 N for DR3.

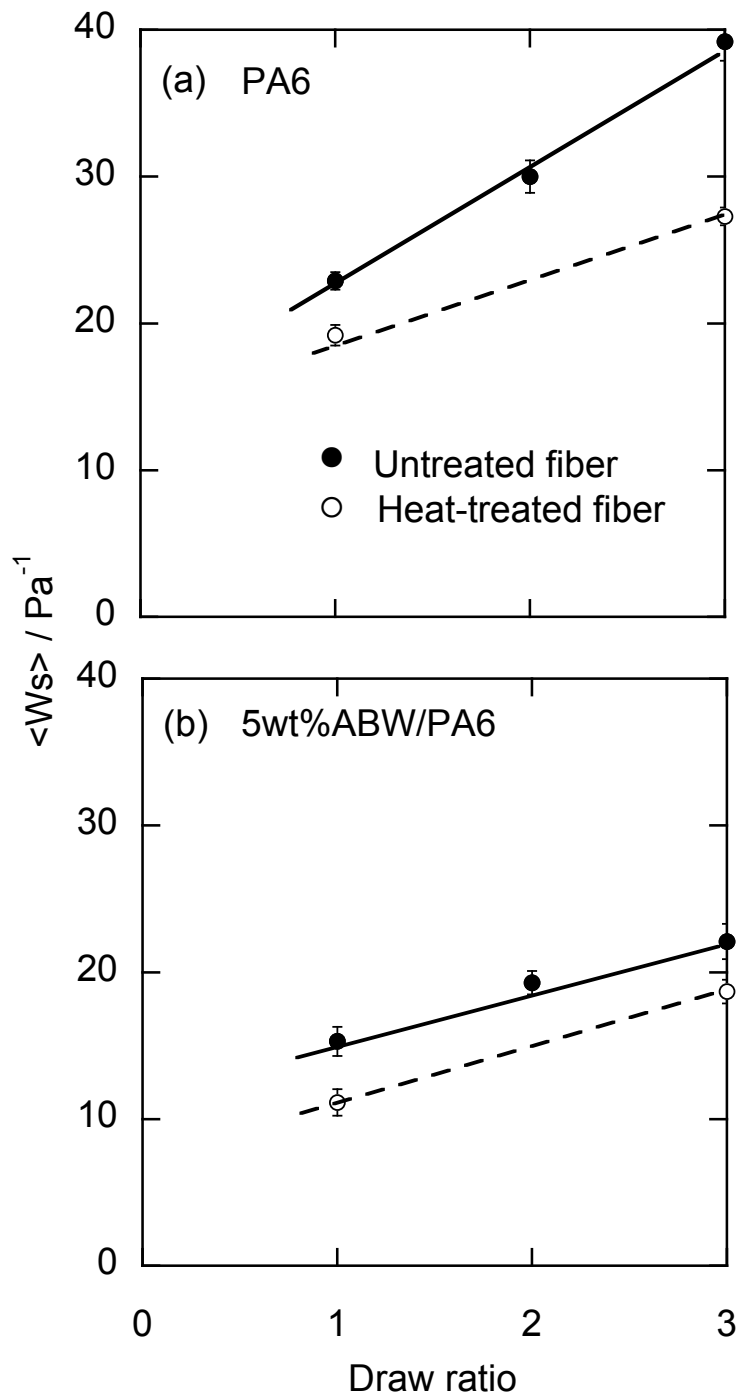


Fig. 3-6 Variation of $\langle W_s \rangle$ with draw ratio for (a) neat PA6 fibers (PA6/DR1-DR3/U-H/0.40-0.70) and (b) PA6 composite fibers (5wt%ABW/PA6/DR1-DR3/U-H/0.40-0.70) with and without heat treatment. Applied tension was 2.0 N for DR1, 1.0 N for DR2 and 0.6 N for DR3.

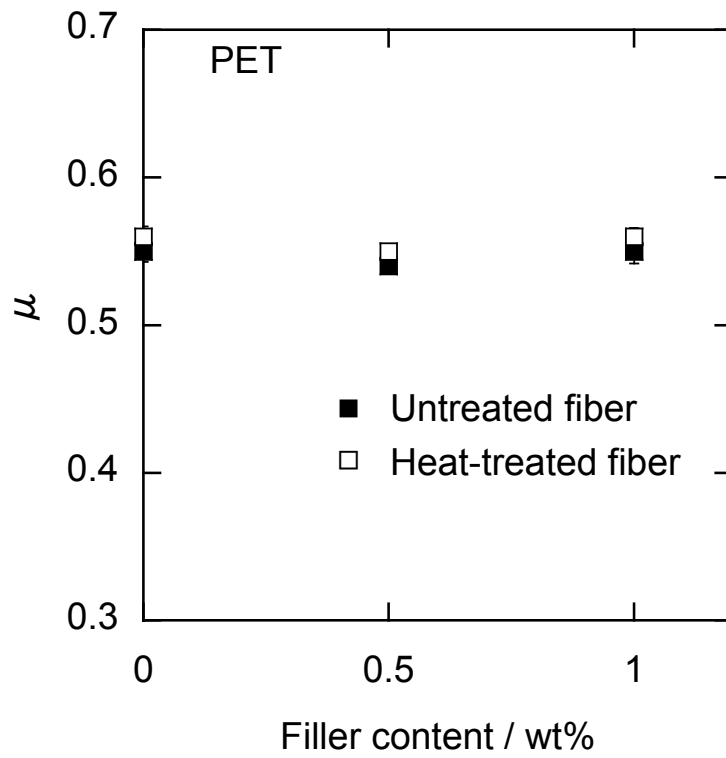


Fig. 3-7 Variation of μ with filler contents for PET based fibers (PET/DR1/U-H/0.30, 0.5wt%CNT/PET/DR1/U-H/0.30, 1wt%CNT/PET/DR1/U-H/0.30). Applied tension was 0.3 N.

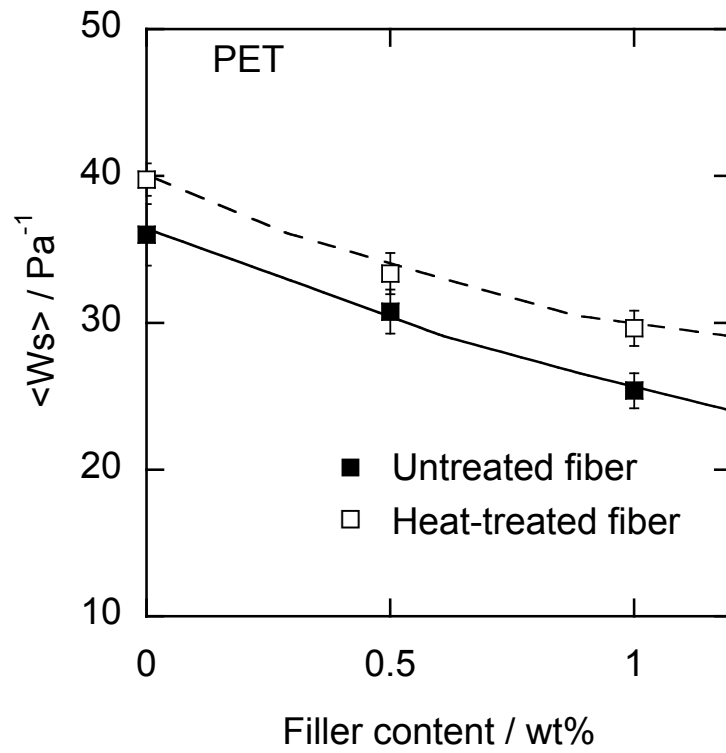


Fig. 3-8 Variation of $\langle W_s \rangle$ with filler contents for PET based fibers (PET/DR1/U-H/0.30, 0.5wt%CNT/PET/DR1/U-H/0.30 and 1wt% CNT/PET/DR1/U -H/0.30). Applied tension was 0.3 N.

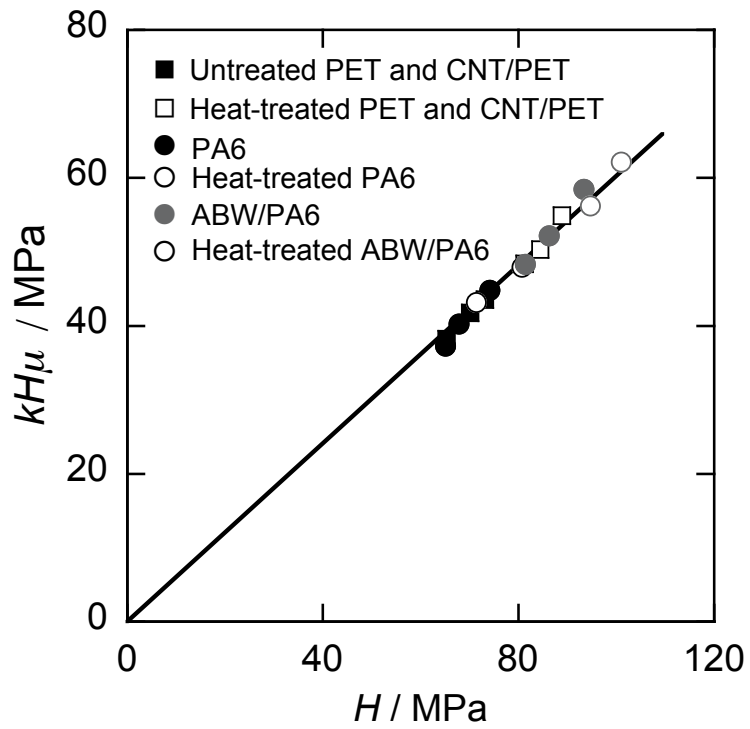


Fig. 3-9 $kH\mu$ versus H for PA6 based fibers (PA6/DR1-DR3/U-H/0.40-0.70, 5wt%ABW/PA6/DR1-DR3/U-H/0.40-0.70) and PET based fibers (PET/DR1/U-H/0.30, 0.5wt%CNT/PET/DR1/U-H/0.30, 1wt%CNT/PET/DR1/U-H/0.30) with and without heat treatment.

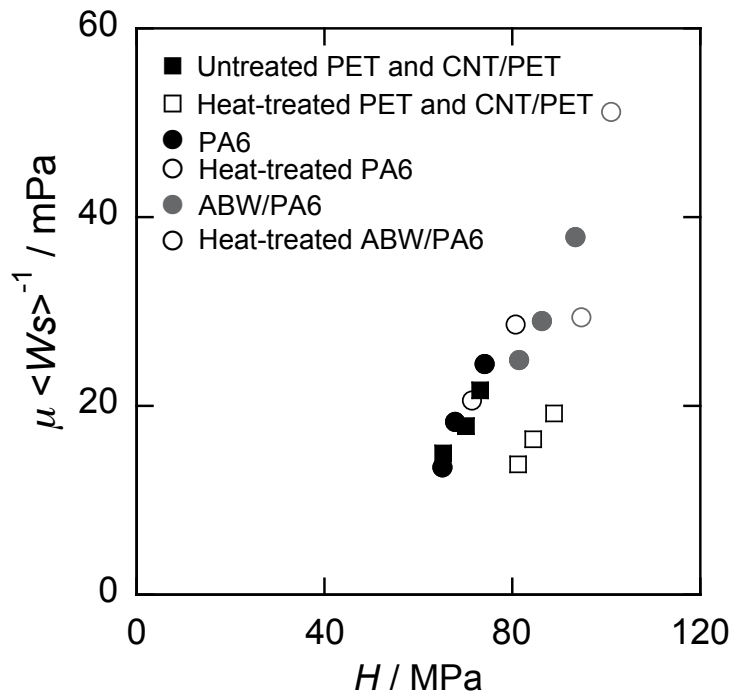


Fig. 3-10 $\langle W_s \rangle$ versus H for PA6 based fibers (PA6/DR1-DR3/U-H/0.40-0.70, 5wt%ABW/PA6/DR1-DR3/U-H/0.40-0.70) and PET based fibers (PET/DR1/U-H/0.30, 0.5wt%CNT/PET/DR1/U-H/0.30, 1wt%CNT/PET/DR1/U-H/0.30) with and without heat treatment.

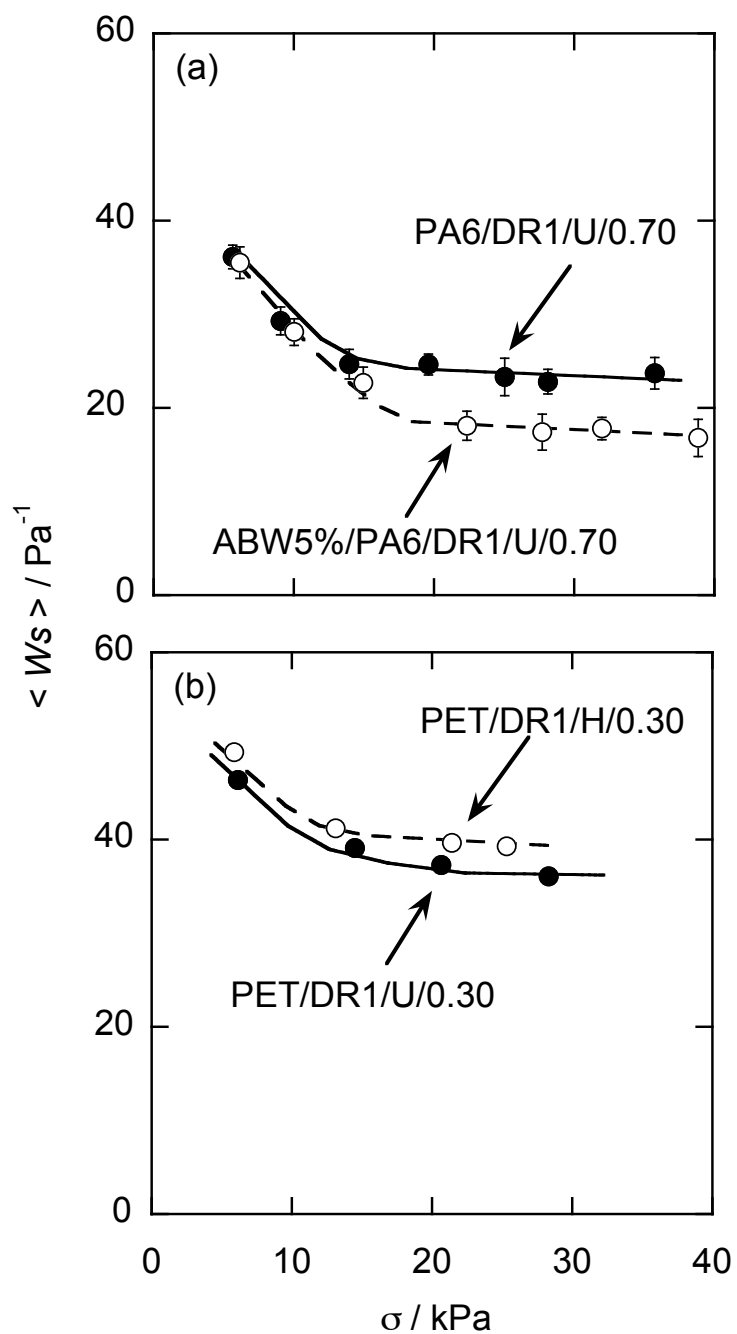


Fig. 3-11 Variations of (a) $\langle W_s \rangle$ with σ for (a) PA6 based fibers (PA6/DR1/U/0.70 and ABW5%/PA6/DR1/U/0.70) and (b) PET based fibers (PET/DR1/U/0.30 and PET/DR1/H/0.30) with various diameters shown in the figure. Wear time was 60 s.

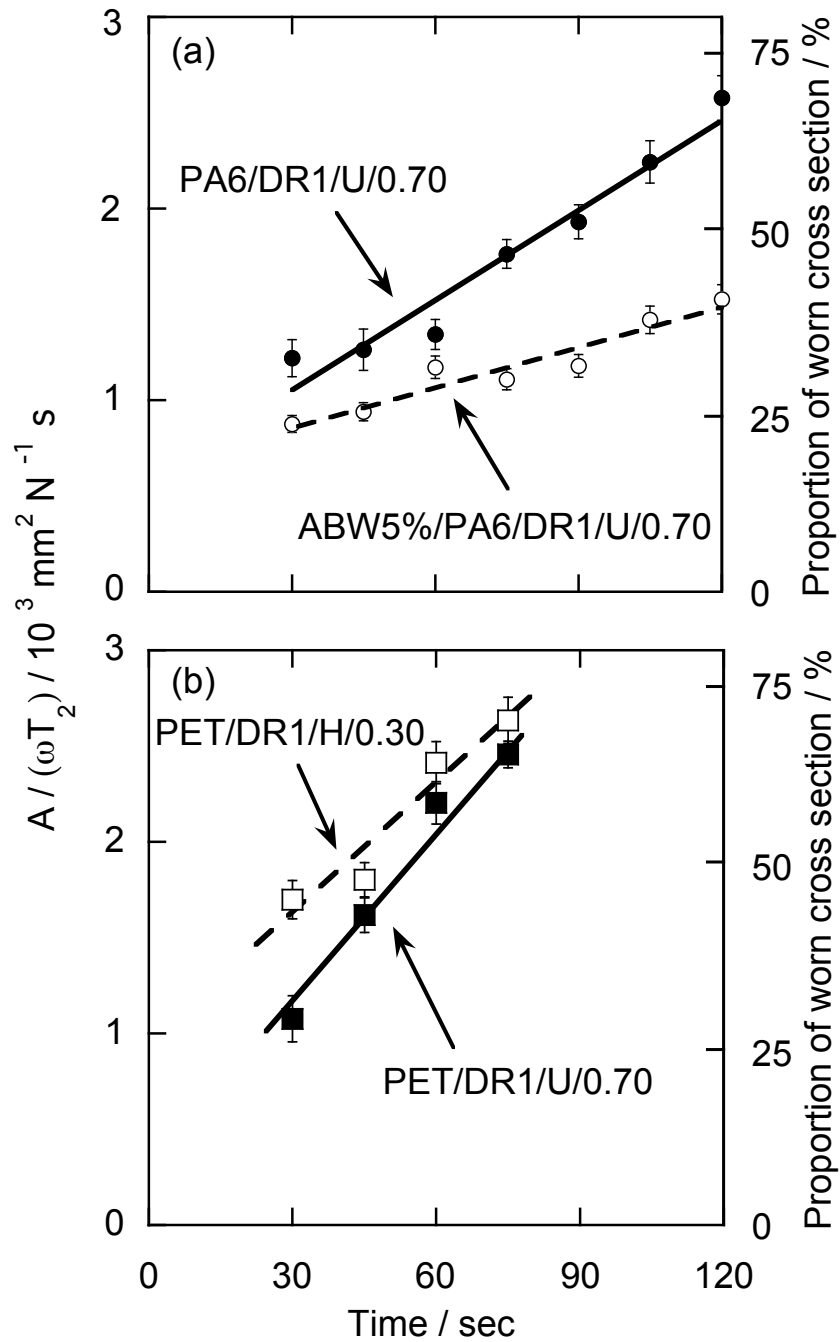


Fig. 3-12 Variations of $A/(\omega T)$ and proportion of worn cross-section area against initial cross-section area with wear time for (a) PA6 based fibers (PA6DR1/U/0.70 and ABW5%/PA6/DR1/U/0.70) and (b) PET based fibers (PET/DR1/U/0.30 and PET/DR1/H/0.30). Applied tension was 2.0 N for PA6 based fibers and 0.3 N for PET based fibers.

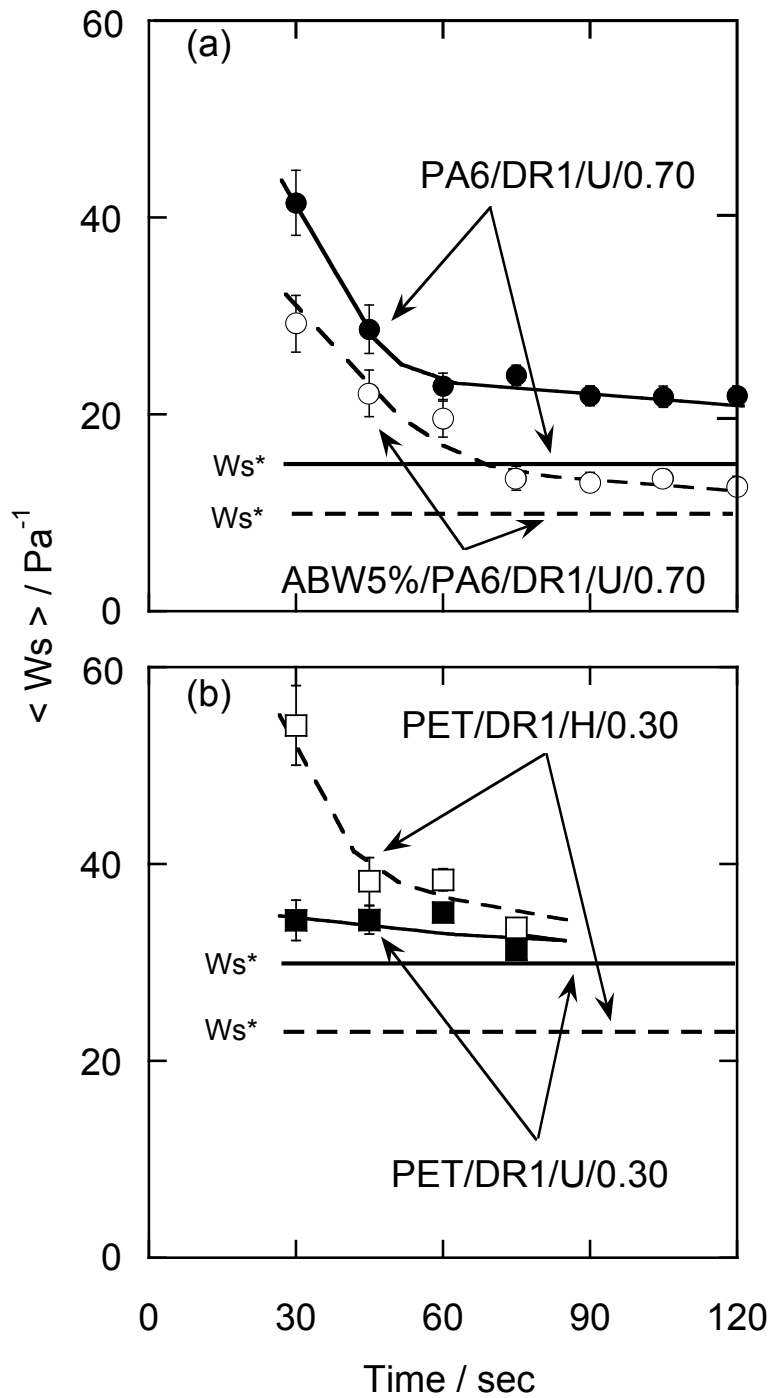


Fig. 3-13 Variation of $\langle W_s \rangle$ with wear time for (a) PA6 based fibers (PA6/DR1/U/0.70 and ABW5%/PA6/DR1/U/0.70) and (b) PET based fibers (PET/DR1/U/0.30 and PET/DR1/H/0.30). Values of W_s^* are indicated by horizontal lines. Applied tension was 2.0 N for PA6 based fibers and 0.3 N for PET based fibers.

第 4 章 フィラー添加 PA6 繊維の構造・引張特性・熱的性質

4 - 1 緒言

本研究では、例えば製紙工程の抄紙ベルトに用いられる繊維のように、耐摩耗性と引張弾性率のいずれもが高い繊維を得ることを目的としている。第3章では、ポリアミド6(PA6)及びポリエチレンテレフタレート(PET)繊維の耐摩耗性を増大させるために、延伸・熱処理・フィラーの添加の効果を検討した。延伸・熱処理は、一般に引張弾性率や引張強度の増大をもたらすが[1]、耐摩耗性の増大には必ずしも効果的ではなく、場合によっては耐摩耗性の低下をもたらすことさえある。一方、PA6 繊維にフィラーを分散させると、引張弾性率及び耐摩耗性の両者が増大することを第3章で示した。本章では、フィラー添加 PA6 繊維の熱的性質及び引張特性に及ぼすフィラーの種類やアスペクト比の影響に焦点を絞った検討を行う。

高分子材料にフィラーを添加することによって、引張・曲げ特性、破壊靱性、疲労特性などの様々な力学物性値が増大することはよく知られている。フィラーの添加が力学物性に及ぼす効果は、複合則に従ったフィラー自体の力学物性値を反映した効果にとどまらず、マトリックスの結晶化における核剤効果など、マトリックスの構造に対する効果も発現する。また、PA6 をマトリックスとして用いた場合には、PA6 が熱的に安定な α 晶及び γ 晶、並びに熱的に不安定な β 晶及び擬六方晶といった結晶形をとるために[2]、延伸・熱処理のほか、ある種のフィラーの添加によっても結晶形の変化があることが報告されている[3,4]。PA6 の結晶形の相違いは、分子鎖間の水素結合の強弱の相違を生じ、その結果力学物性値にも相違が生じる[5,6]。この様に、力学物性値に及ぼすフィラー添加の効果は多様であり、これを明らかにすることは興味もたれる。一方、フィラーの添加が必ずしも上述の力学物性値の増大にとって効果的でない場合があることも報告されている。このようなフィラー添加効果の相違は、マトリックスとフィラーの種類、マトリックス/フィラー間の界面特性・相互作用、フィラーの配向・分散状態、試験片形状及び変形様式の相違を強く反映すると考えられる。

本章では、炭化チタン粒子(TCP)、ホウ酸アルミニウムウイスカ(ABW)及び気相成長炭素繊維(VGCF)の3種類のフィラーを用いる。これらのフィラーは、サイズやアスペクト比が異なっている。TCP 及び ABW は、高硬度を有している事がしられ[7,8]、耐摩耗性の増大に効果的であると期待されるために本研究で選択した。VGCF は、ナノサイズの直径を有するカーボンナノファイバ(CNF)の1種であり、繊維軸と平行にグラフェンシートが多層に並んだチューブ状の形をとっている[9,10]。その構造は多層カーボンナノチューブと類似しているが、他の CNF に比べ直線性・剛直性・摺動性が高いために樹脂中での分散性が高い[10,11]。近年、

CNF を添加した高分子複合材料の研究が盛んに行われており、力学物性が増大することが報告がされているが[12,13]、期待されるだけの効果には至っていないのが現状である[11,14]。また、フィルムやバルク状試料に比べて繊維は直径が小さいために、CNF を分散させた繊維を得るためには CNF の分散性が高いことが要求される。そのために、CNF の添加が繊維の力学物性の向上に効果的であることを報告した例は少数である[15]。本章では TCP, ABW 及び VGCF を添加した PA6 繊維の構造・引張特性・熱的性質を比較検討し、フィラーのアスペクト比や分率の影響について検討する。

4 - 2 実験

4 - 2 - 1 試料の作製

樹脂には、押し出し・ブロー成形用の超高粘度 PA6(ユニチカ, M1040)を用いた。樹脂の熱的性質、格子定数、密度は 2-2-1 で示した通りである。フィラーには、平均直径 1.3 μm , アスペクト比がほぼ 1, 真密度 4.9 g cm^{-3} の TCP(INHANCE), 平均直径 1 μm , アスペクト比 10-60, 真密度 3.0 g cm^{-3} の ABW(四国化成, TNN-3267), 平均直径 150 nm, アスペクト比 10-500, 真密度 2.2 g cm^{-3} の VGCF(昭和電工, VGCF-S)を用いた。TCP の結晶は、格子定数が 0.430 nm の立方晶である。ABW は、格子定数が $a = 0.768 \text{ nm}$, $b = 1.50 \text{ nm}$, $c = 0.566 \text{ nm}$ の斜方晶であり、 c 軸がウィスカーの成長方向を向いている。VGCF 内では、炭素網面が積層しており、その c 軸は繊維軸と垂直な方向を中心に分布している。各フィラーの走査型電子顕微鏡(SEM)像を Fig. 4-1 に示す。

PA6 ペレット及び PA6 に各フィラーが単独で 5 wt%添加されているコンパウンドペレットから、以下の手順でフィラー/PA6 複合フィルム及び複合繊維を作製した。PA6 ペレット及びコンパウンドペレットを 80°C で 24 h 真空乾燥した後、フィラーの重量分率が 0~5 wt%となる割合で混合した。これを圧縮成形機を用いて 250°C に加熱して熔融し、成形圧力 10 MPa で 1 min, さらに 100 MPa で 1 min プレスしてフィルムに成形した。直ちに、フィルムを室温の水を循環させた金属板に接触させて冷却した。フィラーの分散性を高めるために、作製したフィルムを細かく裁断して混合した後に、再度フィルムを成形する操作を 2 回繰り返した。ニート PA6 にも同様の熱履歴を施すために、この操作を行った。このフィルムを裁断し、紡糸温度 250°C, ノズル直径 1.5 mm, 吐出量 1 g min^{-1} , 巻取り速度 2 m min^{-1} の条件で紡糸して

直径約 0.5 mm の繊維を作製した。一部の繊維には、固定長下で、200 °C、15 min の熱処理を施した。各繊維の質量分率に対する体積分率及び単位体積あたりの表面積を Table 4-1 にまとめた。

PA6 に 2 種類のフィラーを同時に添加したハイブリッド繊維の作製は、真空乾燥した 2 種のコンパウンドペレットを質量分率の合計が 5 wt%となる割合で混合した。混合したペレットから上述の手順で繊維を作製した。

全ての試料はデシケーター中で保管し、全ての測定の前に室温で 24 h 真空乾燥した。

4 - 2 - 2 測定

2-2-2~2-2-6 に示した方法に従って、単繊維引張試験、示差熱分析、及び広角 X 線回折を行った。ただし、単繊維引張試験の試験片は 30 本とした。マトリクス及びフィラーの配向は、方位角の関数として測定した広角 X 線回折強度分布から評価した。この測定は、比例計数管をゴニオメーター上の所定の回折角に固定し、対称透過となる配置で試料を回転することによって行った。

4 - 3 結果と考察

4 - 3 - 1 フィラー添加 PA6 繊維の構造及び熱的性質

PA6 の結晶多形である γ 晶及び擬六方晶は、同様の回折角に WAXD 回折ピークを生じるが、熱処理により α 晶に転移するかどうかで両者を区別することができる。Fig. 4-2 に α 晶、 γ 晶の分子鎖を示す。 α 晶では、逆方向に向いて平行に並んだ分子鎖構造を取っており、歪みのない水素結合が生じるために、熱的に最も安定である。 γ 晶は、同一方向を向いて平行に並んだ分子鎖構造を取っており、アミド部分でねじれながら水素結合を生じるために、 α 晶に比べ若干熱的に不安定である[5]。

Fig. 4-3 に示した PA6 繊維及び複合繊維の WAXD 赤道方向プロフィールにおいて、回折角 20.5° のピークは α 晶の 200 反射、24.0° のピークは α 晶の 002 及び 202 反射の重なり、21~22° のピークは、熱処理すると消失することから擬六方晶の 001 反射に帰属される。また、TCP/PA6 複合繊維の回折角 36.5° のピークは TCP の 111 反射、ABW/PA6 複合繊維の 16.0, 26.0, 33.0°

のピークはそれぞれ ABW の 120, 220, 240 反射, VGCF/PA6 複合繊維の 26.0° のピークは VGCF 内の炭素網面積層の 002 反射に帰属される。フィラー分率が高いほどこれらの反射ピークが強いことが確認される。

Fig. 4-3 からわかるように、未熱処理 PA6 繊維及び未熱処理 ABW/PA6 複合繊維には擬六方晶が形成されている。これらの繊維を熱処理することによって、擬六方晶が α 晶に転移している。また、熱処理をしなくても、TCP/PA6 複合繊維及び VGCF/PA6 複合繊維では α 晶が形成されている。PA6 を熔融状態から冷却する過程において、ある種のフィラーが α 晶を選択的に形成する核剤として作用することが報告されている[3,4]。TCP 及び VGCF はこのような核剤効果をもつが、ABW にはその効果がないことがわかる。DTA 測定によって求めた結晶化温度、融解温度及び結晶化度を Table 4-1 に示す。核剤効果をもつ TCP 及び VGCF を添加した PA6 は未添加 PA6 よりも高い温度で融体から結晶化している。 α 晶が形成されている繊維は、擬六方晶の回折ピークが観察される PA6 繊維及び ABW/PA6 複合繊維に比べて、若干高い融解温度を示している。結晶化度は、PA6 繊維及び複合繊維のいずれについても熱処理によって顕著に増大するが、TCP 及び VGCF の添加による増大は見られない。

各種繊維中の PA6 マトリックス及びフィラーの配向を検討するために、PA6 に関しては回折角 20.5° の α 晶の 200 反射, TCP に関しては 36.5° の 111 反射, ABW に関しては 16.0° の 120 反射, VGCF に関しては 26.0° の 002 反射のピーク位置での回折強度を方位角の関数として測定した。ABW の(120)面はウイスキーの成長軸に垂直であり、VGCF 内の炭素網面積層の(002)面は VGCF の長軸と垂直であることから、これらの反射の強度分布からフィラーの長軸方向の分布を知ることができる。なお、各フィラーの反射は PA6 の反射と重なって生じるが、両者の分離は行わずに、配向の程度を定性的に検討した。PA6 繊維及びフィラーを 5.0 wt%含む複合繊維についての回折強度分布を Fig. 4-4 に示す。PA6 繊維及び複合繊維のマトリックス PA6 は、配向が低いことがわかる。これは、紡糸速度が小さいために紡糸時に付加される応力が小さいことに起因する。アスペクト比がほぼ 1 である TCP についても配向は見られない。一方、アスペクト比が高い ABW 及び VGCF は繊維軸方向に選択的に配向している。

4-3-2 フィラー添加 PA6 繊維の引張特性

単繊維引張試験によって求めた各種繊維の弾性率、降伏応力、強度、破断伸度及び破断仕事を、フィラー質量分率に対して Fig. 4-5 に示す。フィラーを添加することによって、弾性率

及び降伏応力が增大している. アスペクト比が高く繊維軸方向に配向する傾向を有する ABW 及び VGCF を添加した場合には, アスペクト比がほぼ 1 の TCP を添加した場合に比べて, 弾性率及び降伏応力の増加が顕著である. このことから, フィラーのアスペクト比が高い場合には, 繊維に付加した引張応力がフィラー/マトリックス界面のせん断応力を介してフィラーに有効に伝達され, その結果, 繊維の弾性率が增大したと推察される.

フィラー添加高分子の弾性率を, 以下の 3 つのモデルを用いて検討する.

$$\text{Serial model:} \quad \frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad (4-2)$$

$$\text{Parallel model:} \quad E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad (4-3)$$

$$\text{Halpin-Tsai model [16]:} \quad E_c = E_m \frac{(1 + \eta \xi V_f)}{(1 - \eta V_f)} \quad (4-4)$$

E_c , E_m 及び E_f は, それぞれ複合材料, マトリックス及びフィラーの弾性率であり, V_m 及び V_f はマトリックス及びフィラーの体積分率である. ξ は複合材料の強化形態に依存するパラメータであり, 短繊維が完全配向した複合材料についてはアスペクト比の 2 倍の値である. (4-4) 式の η は次式で与えられる.

$$\eta = \frac{E_c / E_m - 1}{E_f / E_m + \xi} \quad (4-5)$$

上記の 3 つの式によって各種複合材料の引張弾性率を計算した. TCP 及び VGCF の弾性率として, それぞれ過去に報告されている実測値の平均である 450 GPa[8]及び 350 GPa[9]を計算に用いた. また, ABW の弾性率として, 古江らが報告している 390 GPa を計算に用いた[7].

各種フィラー添加 PA6 繊維の弾性率の計算値と測定値を質量分率に対して Fig. 4-6 に示す. TCP 添加繊維については, Halpin-Tsai モデルと直列モデルから予測される弾性率の計算値がほぼ一致しており, その値は測定値にも近い値である. 測定値が並列モデルではなく直列モデルに近い値を示していることは, TCP のアスペクト比が 1 であるために, フィラーがマトリックスの変形を有効に拘束していないことを示唆している. ABW 添加 PA6 繊維については, 弾性率の測定値は並列モデルから得られる計算値にくらべて著しく低い, フィラーの

アスペクト比が考慮されている Halpin-Tsai モデルに基づく計算値とはほぼ一致している。ABW が効果的にマトリックスの変形を拘束していることがわかる。一方、VGCF 添加 PA6 繊維では、弾性率の測定値は、直列モデルによる計算値よりも高いが、Halpin-Tsai モデルによる計算値に比べて低い値を示している。Halpin-Tsai モデルに基づく計算は、フィラーが繊維軸に完全配向していることを仮定して行ったが、VGCF は Fig. 4-4 に示すような配向分布をもつために、VGCF 添加 PA6 繊維の弾性率が計算値よりも低い値を示したと推察される。配向分布による弾性率の低下は、ABW に比べてアスペクト比の高い VGCF において顕著であることがわかる。

PA6 繊維の破断伸度及び強度は、いずれのフィラーを添加した場合においても低下している。強度低下の要因を検討するために、フィラー添加複合 PA6 繊維の強度分布解析及び SEM 観察を行った。強度分布解析は本章付録 A の手順に従って行った。(A-7)式で表されるワイブルプロットの傾きと切片から β と γ を求め、(A-8)、(A-9)式より強度の平均 $\langle\sigma\rangle$ 及び変動係数 CV を求めた結果を Table 4-2 に示す。(A-8)式に基づいて求めた平均強度は、Fig. 4-5(a)に示した測定強度の平均値とほぼ同様であった。フィラーの分率の増加に伴って強度の変動係数が低下していることから、フィラーの分率の増加に伴って強度が低下するとともに、強度のばらつきが減少することがわかる。ワイブルパラメータの値と(A-5)式から、それぞれの繊維の欠陥密度を求めた結果の一例を Fig. 4-7 に示す。応力(σ)で破壊する欠陥の数密度を示す曲線は、0.5 wt%VGCF 添加繊維を除き、フィラーの添加によって低応力側にシフトしている。この結果は、フィラーの添加が引張破断の原因となる欠陥を生じていることを示唆している。未熱処理 PA6 繊維及び未熱処理複合繊維の引張破断面の SEM 写真を Fig. 4-8 に示す。フィラーを添加した PA6 繊維は脆性的に破断している様子がわかる。Fig. 4-8 に示したフィラー添加繊維の破断面を拡大した SEM 写真を Fig. 4-9 に示す。破断面にはフィラーが抜落ちたと思われる無数の穴や、破面から突き出しているフィラーが見られる。また、フィラーとマトリックスの界面が剥離している様子が観察される。弾性率の測定領域である引張ひずみが低い段階では、フィラー/マトリックス界面の結合が維持されているが、引張ひずみが数 100 %に達する過程で界面が剥離し、剥離した部分が欠陥となって繊維が破断するために、フィラーを添加することによって強度及び破断伸度が低下したと推察される。

いずれの繊維についても、熱処理を施すと弾性率及び強度が増大し、破断伸度が低下している。これは、擬六方晶から α 晶への転移及び結晶化度の増大に起因する効果であると推察される[5,13]。 α 晶を形成する核剤効果をもつ TCP 及び VGCF を 0.5 及び 1.0 wt%添加した未

熱処理繊維においては、フィラーが応力を分担する効果に加えて、擬六方晶から α 晶へ変わったことによる効果が発現したために、フィラー添加によって比較的大きい弾性率の増加が得られている

2種のフィラーを添加したハイブリッド繊維の引張弾性率及び強度を Fig. 4-10 及び 11 に示す。ハイブリッド繊維の弾性率及び強度は、その繊維に含まれる2種類のフィラーをそれぞれ単独で 5 wt% 添加した繊維の弾性率及び強度に、2種類のフィラーの分率に応じた重み付けをして加算した値とほぼ等しい。

4-4 結言

本章では、TCP、ABW 及び VGCF を添加した PA6 繊維の構造・熱的性質・引張特性を比較して、フィラーのアスペクト比や分率の影響について検討した。PA6 繊維に形成される擬六方晶は熱処理することによって α 晶に転移するが、熱処理をしなくても、TCP や VGCF を添加した繊維には、フィラーの核剤効果によって、 α 晶が形成されていた。このことを反映して、TCP 及び VGCF を添加した PA6 は未添加 PA6 よりも高い温度で融体から結晶化しており、融解温度も若干高い値を示した。一方、結晶化度は、熱処理によって顕著に増大したが、TCP 及び VGCF の添加による結晶化度の増大は見られなかった。未延伸繊維において、PA6 結晶の配向はフィラーの有無によらず低いが、一方、フィラーの配向に関しては、アスペクト比が高い ABW 及び VGCF は繊維軸方向への高い配向を示した。

フィラーの添加によって PA6 繊維の弾性率及び降伏応力が増大したが、その傾向はアスペクト比が ABW 及び VGCF を添加した場合で顕著であった。引張ひずみが小さい領域では、繊維に付加した引張応力がフィラー/マトリックス界面のせん断応力を介してフィラーに有効に伝達されるために、繊維の弾性率は増大すると推察した。VGCF を添加した PA6 繊維については、本実験で作製した繊維よりもさらに VGCF の配向を高めることによって、同じ VGCF 添加量でも、引張弾性率をさらに増大させることが可能であると予測した。PA6 繊維の破断伸度及び強度はフィラーの添加によって低下した。引張ひずみが低い段階では、フィラー/マトリックス界面の結合が維持されるが、引張ひずみが数 100 % に達する過程で界面が剥離し、剥離した部分が欠陥となって繊維が破断するために、強度及び破断伸度が低下すると推察した。複合繊維に熱処理を施すと、擬六方晶から α 晶への転移及び結晶化度の増大によって、引張弾性率及び強度が増大し、破断伸度が低下した。2種類のフィラーを添加した

ハイブリッド PA6 繊維の弾性率及び強度は、フィラーを単独で添加した繊維の弾性率及び強度から、2種類のフィラーの分率の重みを付け平均として予測される値を示した。

付録 A 繊維の強度分布解析法

単繊維の引張強度に対しては、欠陥の分布に基づいた統計的な取り扱いがなされている [17]。欠陥の存在確率とその欠陥がどの程度の強度をもつかによって強度分布が決まる。欠陥の存在確率は以下のポアソン過程に従うものとする。

- (1) 欠陥の存在確率は繊維軸に沿って一様である。
- (2) 欠陥の存在確率は他の欠陥の存在確率とは無関係である。
- (3) 欠陥の強度はその位置と相関がない。

これらの条件から、長さ L の繊維に k 個の欠陥が存在する確率は次式で与えられる。

$$P = \frac{1}{k!} (\lambda L)^k \exp(-\lambda L) \quad (\text{A-1})$$

λ は繊維の単位長さに含まれる欠陥数、すなわち欠陥密度である。この式から、長さ L の繊維に含まれる欠陥数は次式のように得られる。

$$n = \lambda L \quad (\text{A-2})$$

$k = 0$ としてえられる P_0 は、長さ L の繊維が破断しない確率を表す。従って、長さ L の繊維が破断する確率は、

$$F = 1 - \exp(-\lambda L) \quad (\text{A-3})$$

となる。繊維の破断確率は欠陥密度に依存している。

繊維の引張強度が Weibull (ワイブル) 分布に従うとする。この場合、長さ L の繊維が σ 以

下の応力で破断する確率は次式で表される.

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{L}{L_0}\right)\left(\frac{\sigma}{\gamma}\right)^\beta\right] \quad (\text{A-4})$$

ただし L_0 は任意に選べる参照長さであって、本研究では 1m とする. β , γ はワイブルパラメータと呼ばれ, β は形状パラメータ, γ は尺度パラメータである. 繊維の直径は一定としている. (4-3), (4-4)式から, 欠陥密度 λ は繊維に作用する引張応力 σ の関数として, 次式で与えられる.

$$\lambda = \left(\frac{1}{L_0}\right)\left(\frac{\sigma}{\gamma}\right)^\beta \quad (\text{A-5})$$

β 及び γ が分かれば, σ 以下の応力で破壊する単位長さあたりの欠陥数を見積もることができる.

繊維の引張強度がワイブル分布に従うかどうかは次のように調べることができる. まず試長 L が一定の多数の繊維について得た単繊維引張強度を小さい順に並べ, i 番目の強度 σ_i に対する破断確率 F_i を対称試料累積分布法により推定する.

$$F_i = \frac{i - 0.5}{N} \quad (\text{A-6})$$

ここで, N は試料の総数である. 次に破壊確率 $F(\sigma)$ から計算した $\ln(-\ln(1-F(\sigma)))$ を引張応力の対数に対してプロットした時に, 破壊確率がワイブル分布に従えば直線関係が得られる.

$$\ln[-\ln(1-F(\sigma))] = \beta \ln \sigma - \beta \ln \gamma + \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) \quad (\text{A-7})$$

このようなプロットをワイブルプロットと呼ぶ. このプロットの切片と傾きから β , γ が求められる. また, 強度の平均 $\langle \sigma \rangle$ 及び変動係数 CV は以下の式で与えられる.

$$\langle \sigma \rangle = \gamma \Gamma\left(\frac{1}{\beta} + 1\right) \left[\frac{L}{L_0}\right]^{-1/\beta} \quad (\text{A-8})$$

$$CV = \left\{ \Gamma\left(\frac{2}{\beta} + 1\right) \left[\Gamma\left(\frac{1}{\beta} + 1\right) \right]^2 - 1 \right\}^{1/2} \quad (\text{A-9})$$

ただし、 Γ はガンマ関数である。

第4章 参考文献

1. T. Kunugi, A. Chida, A. Suzuki, *Journal of Applied Polymer Science*, **67**, 1993 (1998).
2. I. Y. Phang, J. Ma, L. Shen, T. Liu, W. -D. Zhang, *Polym. Int.*, **55**, 71 (2006).
3. J. Li, Z. Fang, L. Tong, A. Gu, F. Liu, *J. Polym. Sci. B*, **44**, 1499 (2006).
4. T. D. Fornes, D. R. Paul, *Polymer*, **44**, 3945 (2003).
5. M. Shibaya, Y. Tsuji, S. Sakurai, H. Ishihara, N. Yoshihara, *J. Text. Eng.*, **52**, 107 (2006).
6. E. Giza, H. Ito, T. Kikutani, N. Okui, *J. Macromol. Sci. B. Phys.*, **39**, 545 (2000).
7. 古江治美, 野中勝信, 産業技術総合研究所 機会研 NEWS, 9, 7 (1999)
8. E. Torok, A. J. Perry, *Thin Solid Films*, **153**, 37 (1987)
9. J. M. Ting, *J. Mater. Sci.*, **34**, 229 (1999).
10. M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, M. S. Dresselhaus, *Carbon*, **39**, 1287 (2001).
11. 長尾勇志, 機能材料, **25**, 49 (2005).
12. A. Allaoui, S. Bai, H.M. Chengb, J. B. Bai, *Comp. Sci. Tech.*, **62**, 1993 (2002).
13. T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, W. -D. Zhang, *Macromolecules*, **37**, 7214 (2004).
14. C. Zhao, G. Hu, R. Justice, D. W. Schaefer, S. Zhang, M. Yang, C. C. Han, *Polymer*, **46**, 5125 (2005).
15. 後藤康夫, 繊維学会誌, **63**, 195 (2007).
16. J. C. Halpin, J. L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 344 (1976).
17. M. Shioya, Y. Kimura, T. Kawazoe, 繊維学会誌, **31**, 346 (2004).

Table 4-1 Volume fraction and surface area per unit volume of TCP/PA6, ABW/PA6 and VGCF/PA6 composite fibers.

Weight fraction of fillers (%)	TCP/PA6		ABW/PA6		VGCF/PA6	
	Volume fraction of fillers(%)	Surface area per unit volume (mm ² /mm ³)	Volume fraction of fillers(%)	Surface area per unit volume (mm ² /mm ³)	Volume fraction of fillers(%)	Surface area per unit volume (mm ² /mm ³)
0.5	0.0011	5.29	0.0018	7.49	0.0024	65.3
1.0	0.0023	10.6	0.0037	14.9	0.0049	130
2.5	0.0058	26.9	0.0094	37.8	0.0123	329
5.0	0.0119	54.8	0.0192	76.8	0.0250	668

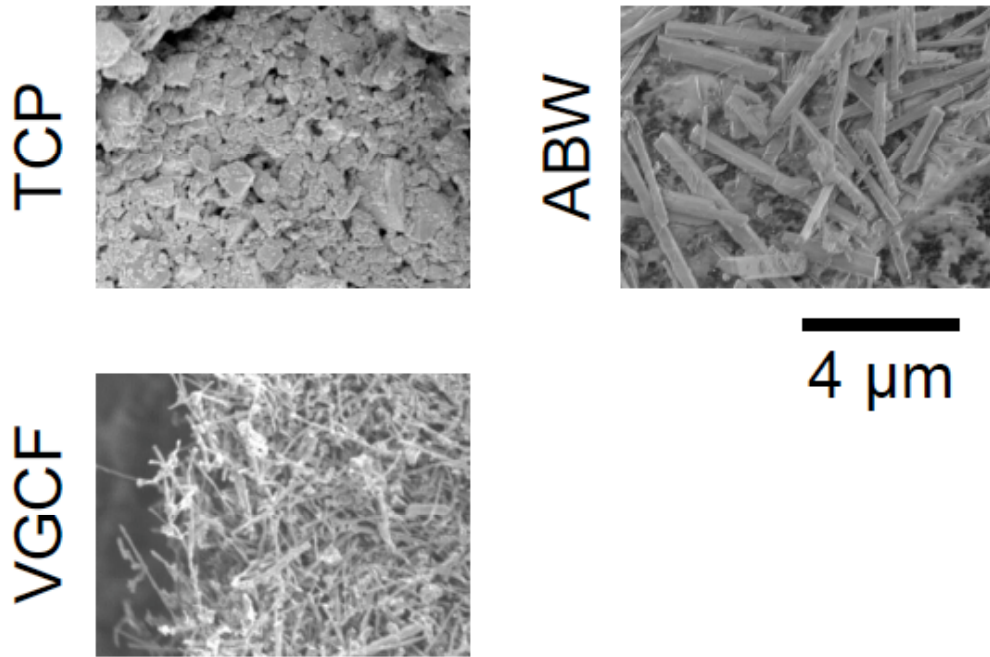


Fig. 4-1 SEM images of TCP's, ABW's and VGCF's separated from PA6 matrix by calcination.

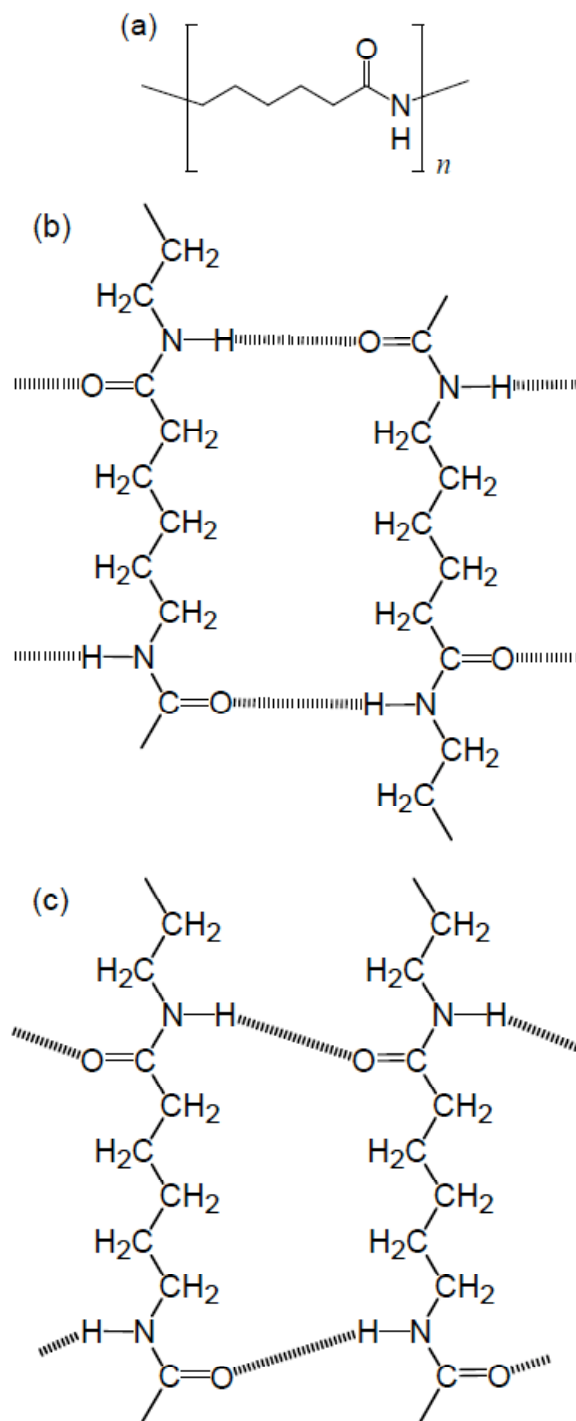


Fig. 4-2 (a) Molecular structure of PA6 and schemes of hydrogen bonds in (b) α - and (c) γ -crystalline forms of PA6.

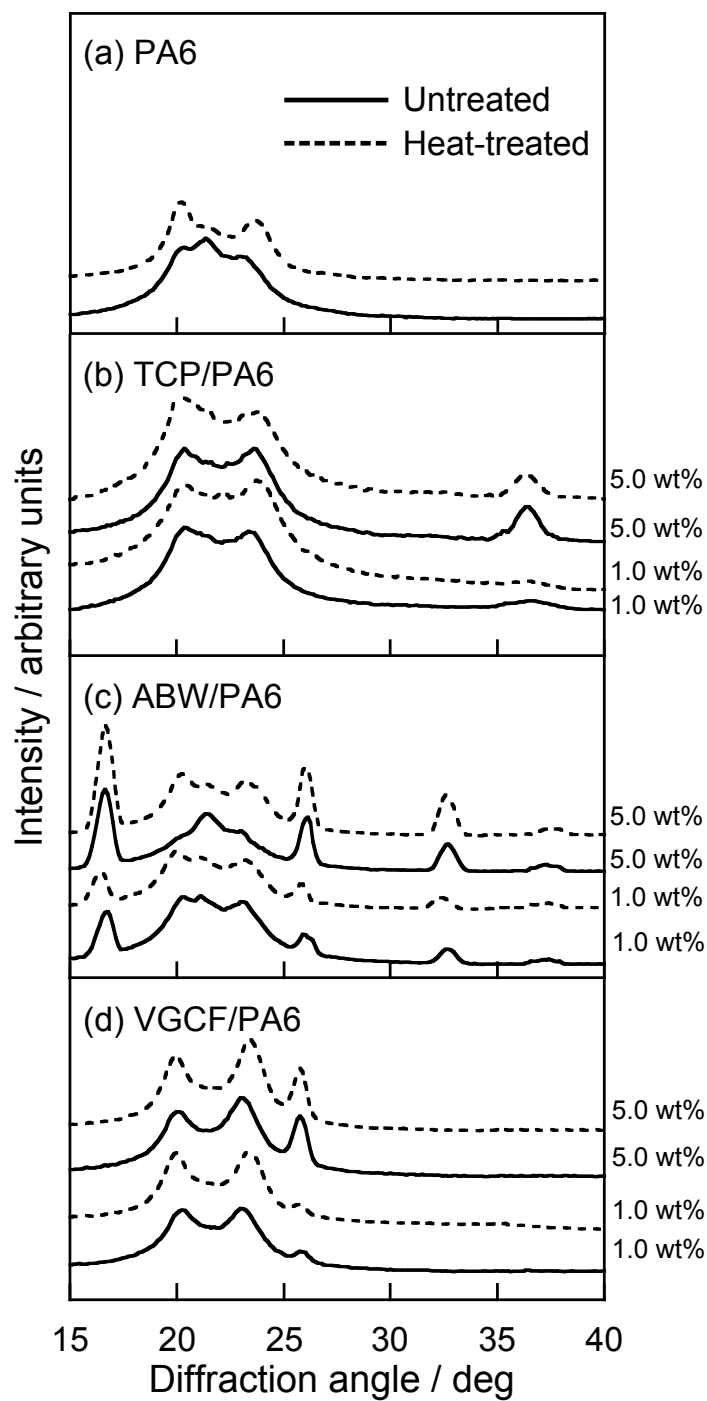


Fig. 4-3 Equatorial WAXD profiles of untreated and heat-treated (a) PA6 fibers, (b) TCP/PA6 composite fibers, (c) ABW/PA6 composite fibers and (d) VGCF/PA6 composite fibers. Weight fractions of fillers were 1.0 and 5.0 wt%. Profiles have been shifted vertically to prevent overlap.

Table 4-2 Crystallization temperature (T_c), melting temperature (T_m) and crystallinity (χ_c) of untreated and heat-treated TCP/PA6, ABW/PA6 and VGCF/PA6 composite fibers.

Fraction of fillers (wt %)	Untreated fibers			Heat-treated fibers		
	T_c (°C)	T_m (°C)	χ_c (%)	T_c (°C)	T_m (°C)	χ_c (%)
TCP						
0	188.1	217.8	24.9	189.3	218.9	33.3
0.5	190.3	218.2	24.6	190.1	219.1	33.2
1.0	191.1	218.2	23.9	191.0	219.2	33.5
2.5	192.5	218.9	23.5	191.5	219.0	33.4
5.0	193.7	219.1	23.5	192.6	219.2	32.2
ABW						
0	188.1	217.8	24.9	189.3	218.9	33.3
0.5	187.8	217.6	24.3	189.1	218.8	31.5
1.0	187.5	217.1	23.1	188.6	218.6	30.2
2.5	187.3	216.3	22.5	188.5	218.4	28.4
5.0	186.2	216.2	22.1	187.9	218.1	26.1
VGCF						
0	188.1	217.8	24.9	189.3	218.9	33.3
0.5	191.6	218.5	23.2	192.1	218.8	28.5
1.0	191.2	218.3	23.4	191.3	219.2	30.2
2.5	191.8	219.2	22.2	191.0	218.9	33.4
5.0	194.6	219.3	23.8	192.7	219.0	27.1

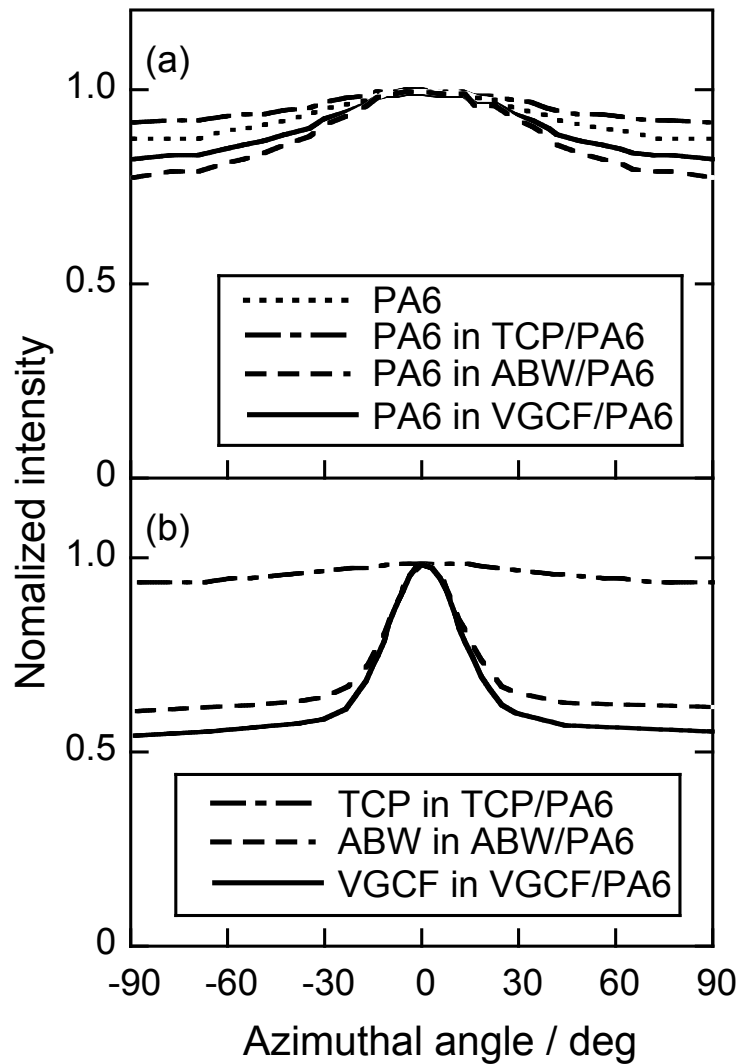


Fig. 4-4 Azimuthal WAXD profiles of (a) 200 diffractions of PA6 α phases in heat-treated PA6 fibers and heat-treated composite fibers and (b) 111 diffraction of TCP's, 120 diffraction of ABW's and 002 diffraction of VGCF's in heat-treated composite fibers. Weight fraction of fillers was 5.0 wt%. Azimuthal angle is 0° at equatorial direction. Profiles have been normalized with the maximum intensities.

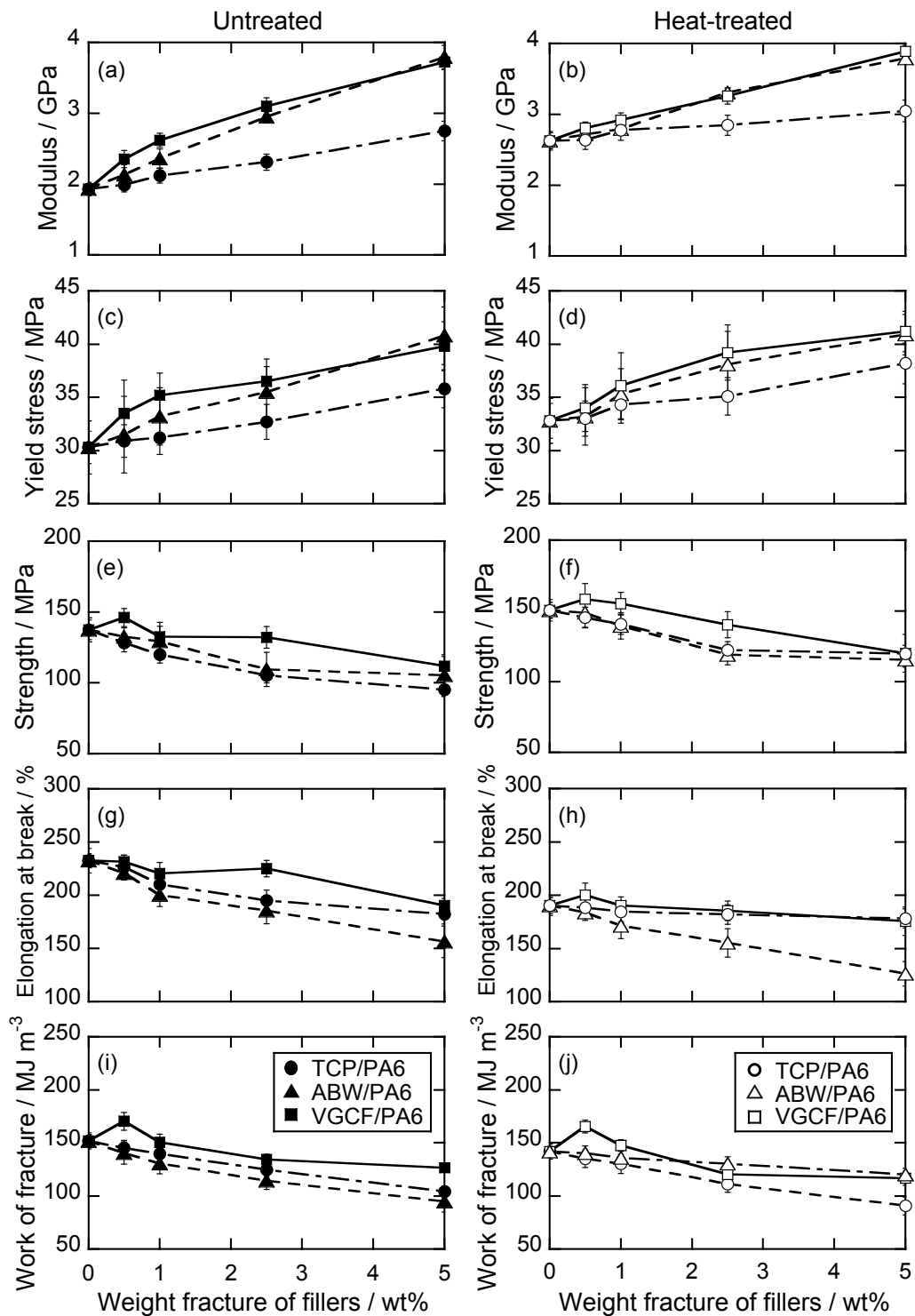


Fig. 4-5 (a, b) Tensile modulus, (c, d) tensile yield stress, (e, f) tensile strength, (g, h) elongation at break and (i, j) work of fracture versus weight fraction of fillers for (a, c, e, g, i) untreated and (b, d, f, h, j) heat-treated TCP /PA6, ABW/PA6 and VGCF/PA6 composite fibers.

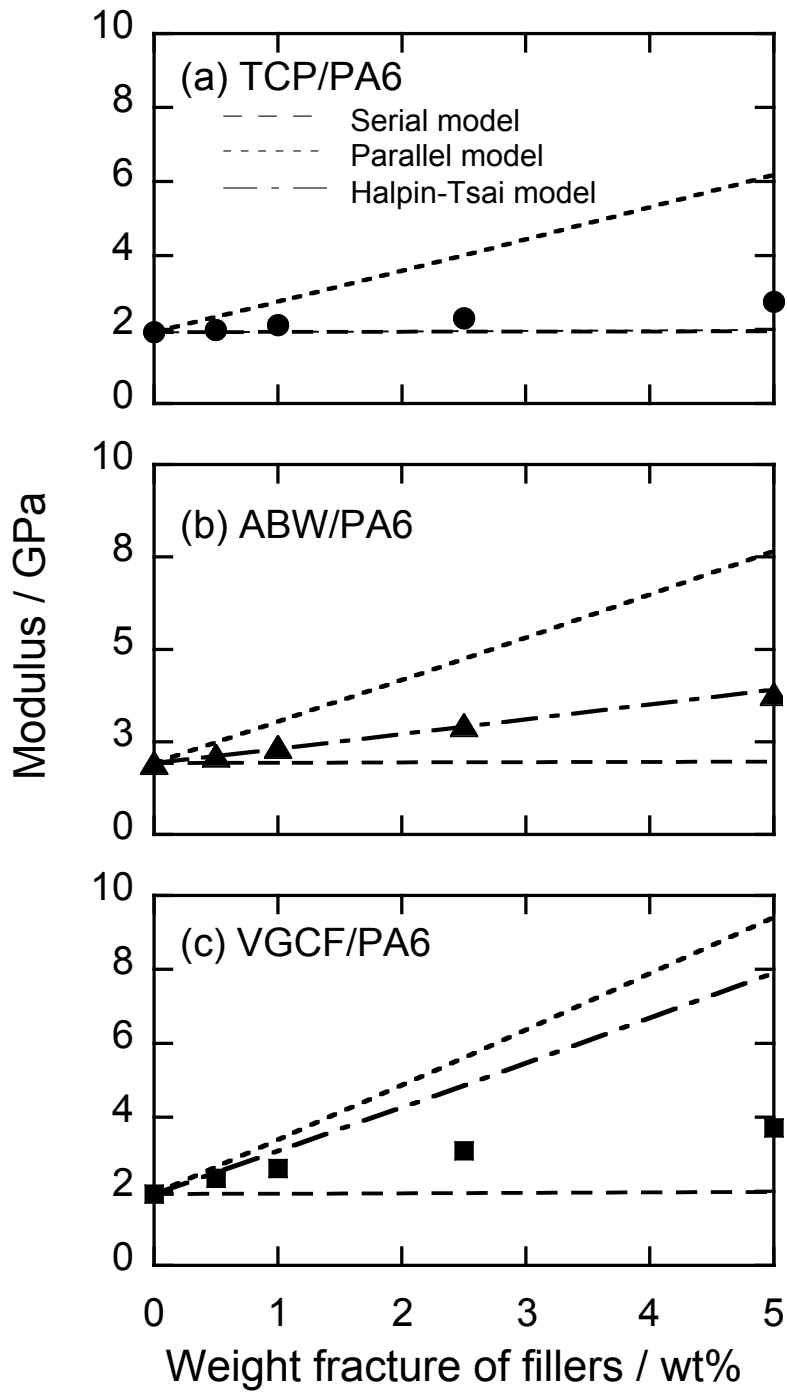


Fig. 4-6 Tensile modulus versus weight fraction of fillers for untreated (a) TCP /PA6, (b) ABW/PA6 and (c) VGCF/PA6 composite fibers. Curves represent tensile moduli predicted with serial, parallel and Halpin-Tsai models.

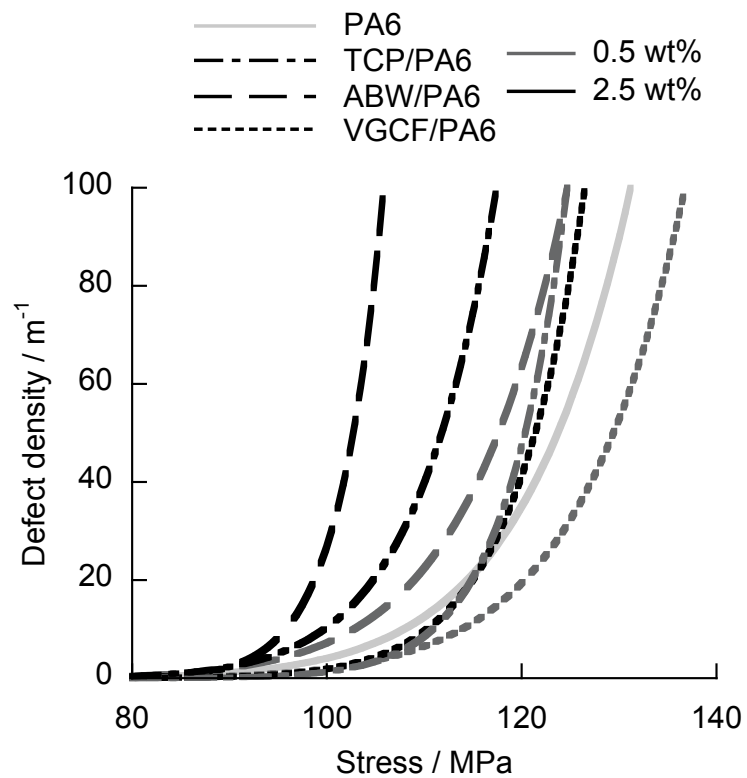


Fig. 4-7 Defect density versus stress for untreated PA6 fiber, TCP /PA6, ABW/PA6 and VGCF/PA6 composite fibers. Weight fractions of fillers were 0.5 and 2.5 wt%.

Table 3-3 Coefficient of variation (CV) and average strength ($\langle\sigma\rangle$) of untreated TCP/PA6, ABW/PA6 and VGCF/PA6 composite fibers. These values were calculated by using Weibull parameters.

Weight fraction of fillers (%)	TCP/PA6		ABW/PA6		VGCF/PA6	
	CV	$\langle\sigma\rangle$ MPa	CV	$\langle\sigma\rangle$ MPa	CV	$\langle\sigma\rangle$ MPa
0	0.15	114.4	0.15	114.4	0.15	114.4
0.5	0.14	113.8	0.12	108.9	0.12	120.3
1.0	0.12	108.5	0.13	107.5	0.098	117.5
2.5	0.078	104.9	0.054	98.59	0.062	114.8
5.0	0.075	96.36	0.061	95.32	0.055	106.4

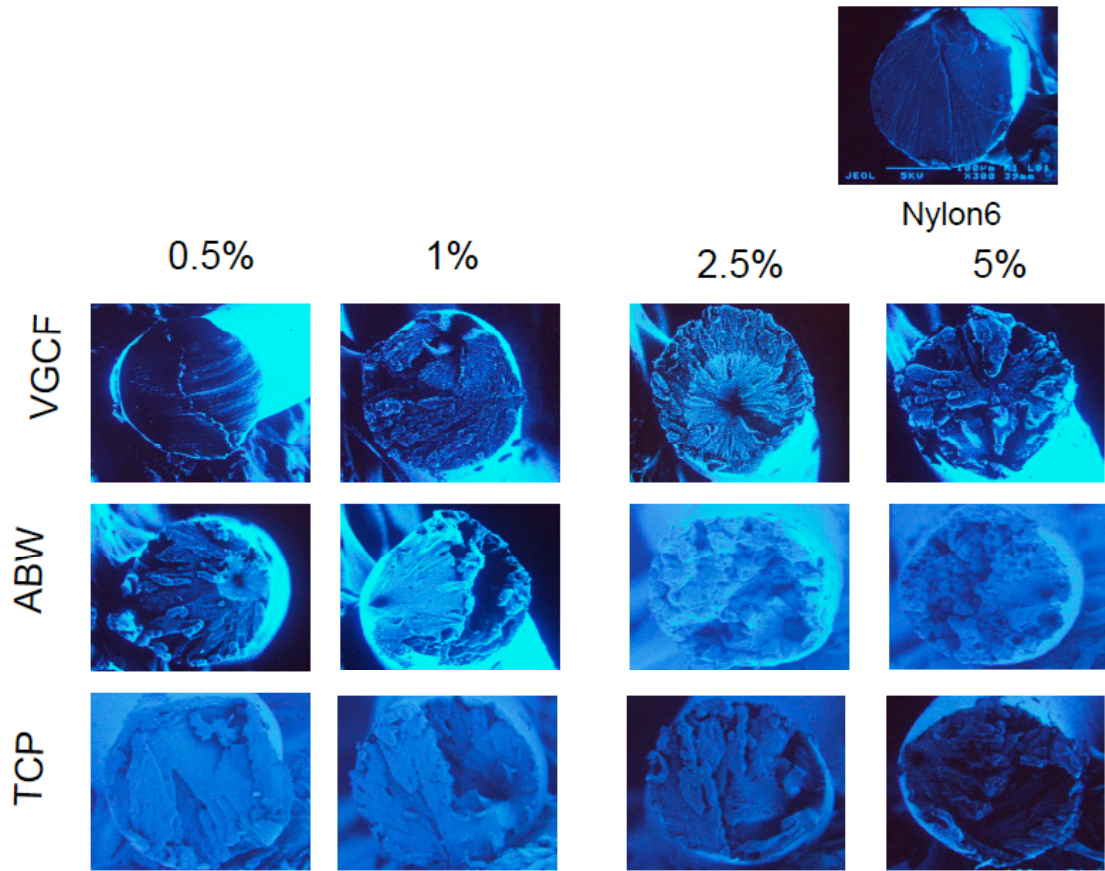


Fig. 4-8 SEM images of tensile fracture surfaces of untreated PA6 fibers and untreated TCP/PA6, ABW/PA6 and VGCF/PA6 composite fibers.

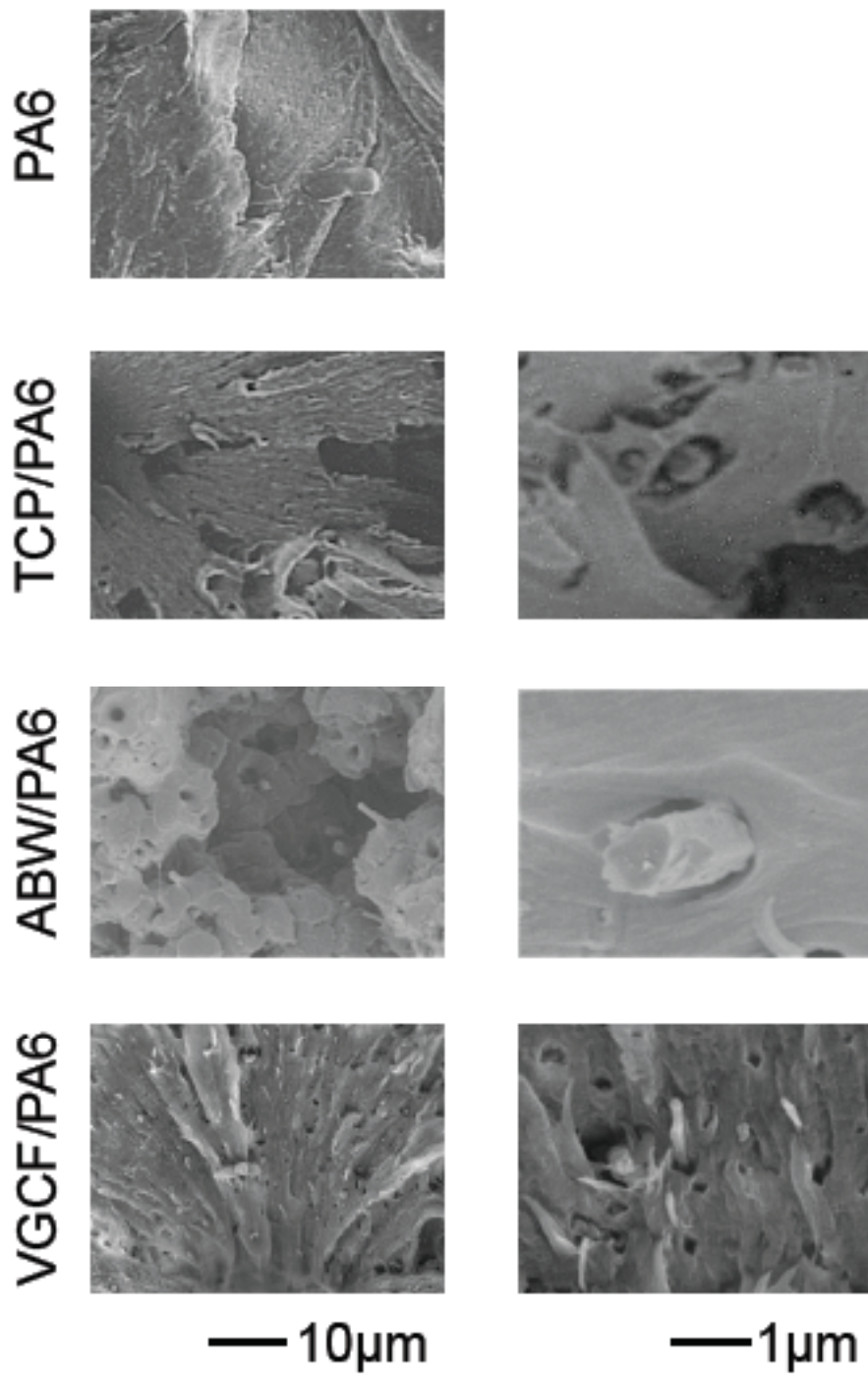


Fig. 4-9 Magnified SEM images of tensile fracture surfaces of untreated PA6 fibers and untreated TCP/PA6, ABW/PA6 and VGCF/PA6 composite fibers.

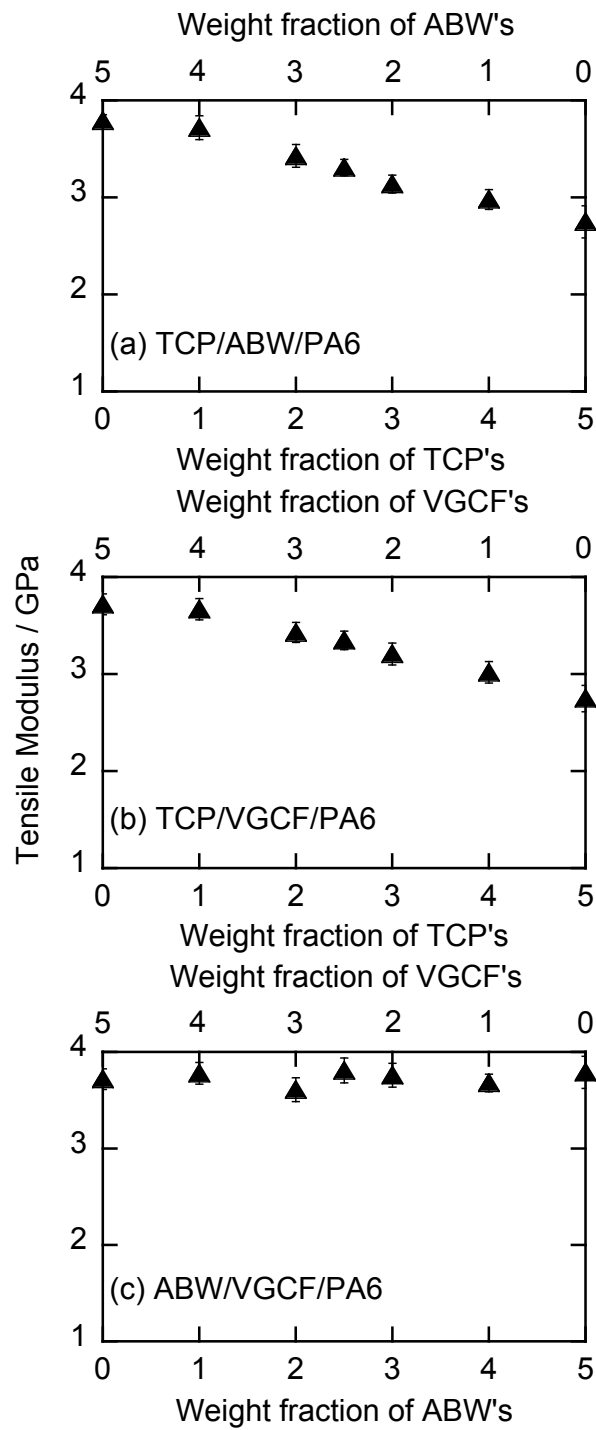


Fig. 4-10 Tensile modulus versus weight fraction of fillers for untreated (a) TCP/ABW/PA6, (b) TCP/ABW/PA6 and (c) ABW/VGCF/PA6 composite fibers.

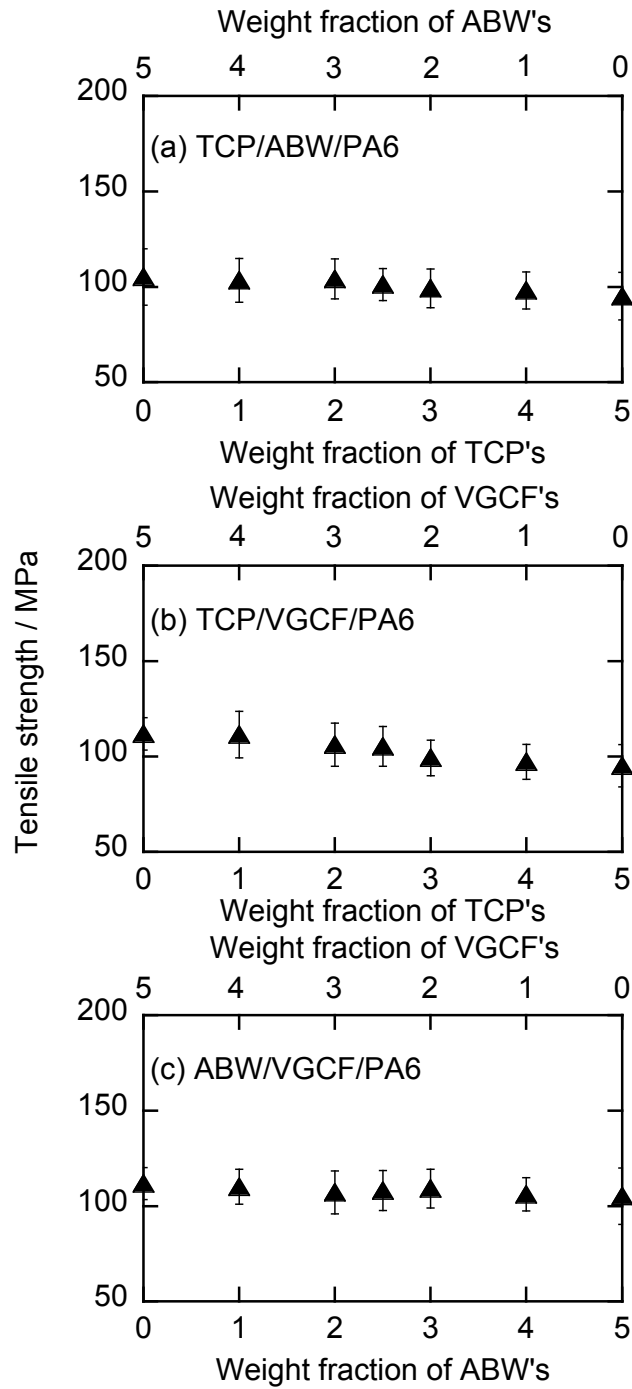


Fig. 4-11 Tensile strength versus weight fraction of fillers for untreated (a) TCP/ABW/PA6, (b) TCP/ABW/PA6 and (c) ABW/VGCF/PA6 composite fibers.

第5章 フィラー添加 PA6 繊維の耐摩耗性

5 - 1 緒言

耐摩耗性が高いことに加えて引張弾性率及び強度が高いことが要求される用途に適する高分子繊維を開発するための指針を得ることを研究全体の目的として、前章までの研究において、繊維の摩耗率の評価方法を確立し、高分子繊維のアブレッシブ摩耗特性を支配する因子をモデル解析している。その結果に基づいて、PA6 及び PET 繊維の摩耗率に及ぼす延伸・熱処理・フィラー添加効果を検討している。また、PA6 繊維の構造・熱的性質・引張特性に及ぼすフィラー添加効果を検討している。本章では、フィラー添加 PA6 繊維の摩擦摩耗特性について検討する。

フィラー添加によって高分子の耐摩耗性が増大する要因は、マトリクス高分子の構造変化による効果[1,2]、及びフィラー自体の力学的性質が反映される効果[3-5]に大きく分類することができる。前者としては、フィラーの核剤効果による結晶化及び結晶形の変化などが挙げられる。第4章において、炭化チタン粒子(TCP)及び気相成長炭素繊維(VGCF)を PA6 添加することによって、紡糸して得られる繊維の結晶形が擬 γ 晶から α 晶へ変化することを示した。 α 晶では分子鎖が逆向きに平行に並んだ構造を取っているために、歪みなく水素結合が生じており、熱的に安定であると共に[6]、他の結晶形と比較して高い力学物性値を示すことが知られている[6-8]。

本章では、PA6 に炭化チタン粒子(TCP)、ホウ酸アルミニウムウイスカ($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, ABW)、及び気相成長炭素繊維(VGCF)を添加した複合繊維の摩耗特性及び力学物性を比較検討して、フィラーのアスペクト比やフィラー分率が摩耗特性に及ぼす影響について検討する。繊維の摩耗率の評価及び評価結果の考察は、第2及び3章で提案した評価方法及び理論に基づいて行う。摩耗は、その原因の相違に基づいて、アブレッシブ摩耗、凝着摩耗、疲労摩耗、腐食摩耗などに分類されるが、本研究はアブレッシブ摩耗を対象とする。

5 - 2 試料及び測定

試料は 4-2-1 に示した手順で作製した繊維を用いた。硬度測定及び摩耗試験は 2-2-2 及び 2-2-4 で示した方法によって行った。

摩擦摩耗試験において、繊維に取り付ける重りは 60 g とし、摩耗時間は 60 s とした。回転ドラムの回転速度は 150 rpm とした。2-3 に示した方法によって摩耗率 $\langle W_s \rangle$ を評価した。

硬度測定において、繊維は表面が曲面であるためにフィルムに比べて残留圧痕のサイズが小さく、Fig. 5-1 に示した通り、繊維はフィルムに比べて僅かに高い硬度を示した。そこで、以降の議論では、フィルムについて測定した硬度を用いる。

5 - 3 結果と考察

5 - 3 - 1 単一のフィラーを添加する効果

未熱処理 PA6 繊維及び未熱処理複合繊維に 0.39 N の張力を付加して 60 s の摩耗試験を行った後の摩耗面の SEM 写真を Fig. 5-2 に示す。フィラーを添加すると摩耗面がより平滑になり、その効果は TCP で特に顕著である。また、小さい研磨粒子によって摩耗した方が摩耗面がより平滑であり、摩耗痕の幅が狭い。

本研究で用いたいずれの繊維についても、摩擦係数 μ は、摩耗試験の開始と共に急速に立ち上がりオーバーシュートしたが、約 10 s 以内に安定した。摩耗率 W_s は、摩耗試験を開始した直後に著しく大きい値を示したが、約 10 s 経過後はそれよりも低い値に安定した。このような μ 及び W_s の時間変化の様相は第 3 章において示した。このような特異な初期摩耗は、摩耗試験の開始直後に滑らかな繊維表面が粗い表面に急速に変化することによると推察した。

ビッカース試験によって評価した硬度 H 、摩耗試験を開始してから 10 s 経過した後の μ の安定値、及び摩耗試験を開始してから 60 s 経過するまでの平均摩耗率 $\langle W_s \rangle$ を、フィラーの重量分率に対し Fig. 5-3 に示す。通常、 H 及び $\langle W_s \rangle$ は、それぞれ kgf m^{-2} 及び $\text{mm}^2 \text{N}^{-1}$ の単位で表されるが、本研究では他の力学物性値と比較するために、MPa 及び Pa^{-1} の単位で示した。

複合繊維の H は、いずれのフィラーを添加した場合でも、フィラー分率の増加に伴って増大する。同一のフィラー分率で比較すると、アスペクト比がほぼ 1 である TCP に比べて、アスペクト比が高い ABW 及び VGCF の添加による H の増大が顕著であり、この点は弾性率及び降伏応力に及ぼす影響と同様である。複合繊維の μ は、フィラー分率の増加に伴って、TCP では単調に減少し、ABW では単調に増大し、VGCF では一旦減少した後、増大に転じる。複合繊維の $\langle W_s \rangle$ は、いずれのフィラーを添加した場合でも、フィラー分率の増加に伴って減少する。熱処理を施すと、いずれの繊維でも、 H は増大し、 μ はほとんど変化せず、 $\langle W_s \rangle$ は低下する。本研究の実験条件の範囲内では、フィラーの添加は熱処理に比べて、 H 及び $\langle W_s \rangle$ に及ぼす影響が大きい。研磨粒子サイズも μ 及び $\langle W_s \rangle$ に大きく影響する。

第3章において、摩擦係数及び摩耗率を、研磨粒子の形状因子、高分子繊維の硬度、変形抵抗及び破壊確率の関数として導き、VGCF/PA6 複合繊維の摩擦摩耗特性の解析を行った。本章においても、同様に解析を行って、摩擦摩耗特性に関するフィラー間の相違を検討する。

第3章において、摩擦係数と摩耗率は次式で得られることを示した。

$$\mu = \frac{P}{F} = \frac{g\sigma_s}{kH} \quad (5-1)$$

$$W_s = \frac{V}{FL} = \frac{gf}{kH} \quad (5-2)$$

g は研磨粒子の形状因子であり、次式で定義した。

$$g = \frac{A_s}{A_t} \quad (5-3)$$

σ_s は研磨粒子の滑りに抗する試料の抵抗応力を表す。 k はピッカース試験で硬度を測定した場合には 1.08 である。 f は破壊確率を表し、研磨粒子が何回通過しても変形が完全に回復して体積損失がない場合には 0、研磨粒子が 1 回通過するとその部分が破壊して体積損失が生じる場合には 1 となる。また(5-2)、(5-3)式より次式が得られる。

$$g\sigma_s = \frac{P}{A_t} = kH\mu \quad (5-4)$$

$$\frac{\sigma_s}{f} = \frac{\mu}{W_s} \quad (5-5)$$

(5-1)及び(5-2)式によると、 μ 及び W_s は、 H/g 、 σ_s 、及び f の3つの独立な変数によって表されることがわかる。一方、(5-4)及び(5-5)式によると、 μ 及び W_s は、 H 、 $g\sigma_s$ 、及び σ_s/f の3つを独立な変数に選んでも表されることが示している。(5-4)式に示されるように、 $g\sigma_s$ は研磨粒子を滑らせるために必要な力をせん断応力として表わしたものである。ただし、これは形式的な表現であり、物質定数とはならず、研磨粒子の形状によっても変化する変数となる。材料表

面が研磨粒子によって繰り返し変形を受けたときに、破壊して摩耗粉となるまでの繰り返しの回数は、破壊確率の逆数 $1/f$ である。一方、研磨粒子を滑らせたときに外部から与えた仕事は、変形を受けた試料部分の単位体積当たり σ_s である。従って、破壊して摩耗粉となるまでに試料の同じ部分に与えた仕事は、変形を受けた試料部分の単位体積当たり σ_s/f である。この仕事は最終的には熱となって冷却水に伝達されるが、その一部は試料の破壊につながるような構造変化や変形をもたらしている。 σ_s/f が大きい材料は、より大きな仕事を与えないと破壊しない材料であり、 $\sigma_s f$ はアブレッシブ摩耗に対する材料の靱性の指標となり得る。以降では、独立な変数として、 H 、 $g\sigma_s$ 、及び σ_s/f を選び、さらに W_s の代わりに $\langle W_s \rangle$ を用いて実験結果を考察する。Fig. 5-4 に、1 種類のフィラーを添加した複合繊維の降伏応力、 $kH\mu$ すなわち $g\sigma_s$ 、及び $\mu/\langle W_s \rangle$ すなわち σ_s/f を H に対して示した。

Fig. 5-4 において、降伏応力及び H は、いずれも変形に抗する抵抗を表すことを反映して、ほぼ比例関係にある。その比例係数は繊維の種類によらず約 0.5 であることがわかる。

g は研磨粒子の形状で決まるパラメータであり、 H 及び σ_s は試料の物性を表すパラメータである。従って、 H と σ_s の相関は高いが、これらの変数と g の相関は低いと考えられる。このため、近似的には、 H による $kH\mu$ すなわち $g\sigma_s$ の変化は σ_s の相対的な変化を表し、研磨粒子の相違による $kH\mu$ の変化は g の相対的な変化を表していると思なすことができる。

Fig. 5-4 に示した H による $kH\mu$ の変化から、ABW 及び VGCF を添加した複合繊維では、フィラー分率が増加して H が増大すると、 σ_s が共通の曲線に沿って増大することがわかる。 H と σ_s の正の相関は、これらがいずれも変形に抗する抵抗を表していることによる。 H と σ_s の関係は、 H と降伏応力の間に見られるような比例関係ではなく、下に凸の曲線を描いている。

アスペクト比がほぼ 1 である TCP を添加した複合繊維では、アスペクト比が高い ABW 及び VGCF を添加した複合繊維とは大きく異なり、フィラー分率が増加して H が増大すると、 σ_s がわずかではあるが低下することがわかる。また、Fig. 5-2 に示したように、TCP を添加した複合繊維は他の繊維に比べてより平滑な摩耗面を呈している。アスペクト比が低いフィラーを添加すると、フィラーが摩耗面で剥離して転がるローリング効果[9-11]によって、 σ_s が低下すると推察される。研磨粒子の押し込みに対してはこのような効果は発現しないために、TCP の分率が増加すると、わずかではあるが H が増大する。従って、TCP の分率が増加すると、 H が増大するにもかかわらず、 σ_s がわずかに低下すると推察される。

異なる研磨紙を用いた場合の $kH\mu$ を比較すると、80 MPa 程度以上の H では、 g は研磨粒子によらずにほぼ一定の値を示していることがわかる。しかし、 H が低くなると研磨粒子によ

る g の相違が大きくなり、70 MPa 程度以下の H では、小さい研磨粒子(#800)に対する g は大きい研磨粒子(#320)に対する g よりも 20%程度小さいことがわかる。研磨粒子が円錐形である場合には、試料への研磨粒子の侵入深さによらずに g は一定である。しかし、任意の形状の研磨粒子では、 g は一般的には侵入深さに依存して変化する。実験に用いた 2 種類の研磨粒子は、試料の H が高い場合には g の値がほぼ等しいが、 H が低い場合には g の値に相違が生じることから、両者の先端部は相似な形状であるが、先端から離れるほど形状の相違が大きくなっていると推察される。

Fig. 5-4 に示した H による $\mu/\langle W_s \rangle$ の変化から、フィラー分率が増加して H が増大すると、フィラーによらない共通の曲線に沿って、摩耗に対する靱性 σ_s/f が増大することがわかる。フィラー分率が増加すると、繊維がより弾性的な粘弾性挙動を示すようになるために、研磨粒子が通過した後の変形回復性が増大し、 σ_s/f が増大すると推察される。特に高アスペクト比を有する ABW 及び VGCF がこの効果を強く発現した。

異なる研磨紙を用いた場合の $\mu/\langle W_s \rangle$ を比較すると、研磨粒子が大きい方が σ_s/f が小さいことがわかる。研磨粒子によって試料に一定応力を付加したときに、研磨粒子が大きいと負荷される試料部分のサイズも大きく、その領域に欠陥が含まれる確率も高い。このために、研磨粒子が大きい方が、破壊確率 f が高く、 σ_s/f が低いと推察される。

PA6 繊維に各種フィラーを添加することによって、 H 、 $g\sigma_s$ 、及び σ_s/f が Fig. 5-4 に示したように変化し、それらの変化を反映して、 μ 及び W_s が Fig. 5-3 に示したように変化する。フィラーのアスペクト比の相違は、 σ_s に最も顕著に反映されている。すなわち、低アスペクト比のフィラーが有するローリング効果は、 σ_s の低下として現れている。

5-3-2 2 種類のフィラーを添加する効果

2 種のフィラーを添加したハイブリッド繊維について、ビッカース試験によって評価した硬度 H を Fig. 5-5 に、摩耗試験を開始してから 10 s 経過した後の μ の安定値を Fig. 5-6 に、摩耗試験を開始してから 60 s 経過するまでの平均摩耗率 $\langle W_s \rangle$ を Fig. 5-7 に、それぞれフィラーの重量分率に対して示す。

硬度は第 4 章で示した弾性率や強度と同様に、その繊維に含まれる 2 種類のフィラーをそれぞれ単独で 5 wt% 添加した繊維の硬度に、2 種類のフィラーの分率に応じた重み付けをして加算した値とほぼ等しい。すなわち、ハイブリッド繊維の硬度は、それぞれのフィラーを

単独で含む繊維の硬度から、弾性率に関する平行モデルと同様の複合則によって予測することが可能であるといえる。

摩擦係数及び摩擦率に関しては、5 wt%ABW/PA6 繊維及び5 wt%VGCF/PA6 繊維は同程度の μ 及び $\langle W_s \rangle$ の値を有しており、このことを反映して、ABW と VGCF を同時に添加した ABW/VGCF/PA6 ハイブリッド繊維の μ 及び $\langle W_s \rangle$ は、2 種類のフィラーの添加比率に拘らずほぼ一定の値を有している。

これとは対照的に、単独のフィラーの添加が摩擦摩耗特性に及ぼす効果に顕著な相違が見られた低アスペクト比のフィラーと高アスペクト比のフィラーを同時に添加した場合には、2 種類のフィラーの添加比率に依存して μ 及び $\langle W_s \rangle$ が変化している。特筆すべき点は、2 種類のフィラーの添加が μ 及び $\langle W_s \rangle$ に及ぼす効果が、単独のフィラーの添加による効果から単純な複合則で予測されるものとは異なる点である。TCP/ABW/PA6 ハイブリッド繊維及び TCP/VGCF/PA6 ハイブリッド繊維の μ は、それらの繊維に含まれる量の TCP を単独で含む PA6 繊維の μ とほぼ等しい値を示している。従って、TCP を一方のフィラーとして含むハイブリッド繊維の μ は、TCP の添加効果によって支配されているといえる。この結果は、高アスペクト比のフィラーと同時に TCP を添加した場合でも、TCP がローリング効果を発現していること、及び、それぞれのフィラーを含む PA6 が示す滑りの抵抗のうち、低い方の値が繊維のすべりの抵抗に反映されることを示唆している。また、 $\langle W_s \rangle$ に関しては、TCP/ABW/PA6 繊維ハイブリッド及び TCP/VGCF/PA6 ハイブリッド繊維の $\langle W_s \rangle$ は、2 種類のフィラーを同程度の重量分率で含む場合に、1 種のフィラーを添加した場合には到達し得なかった低い値を示している。

Fig. 5-8 に2種のフィラーを添加したハイブリッド繊維の $kH\mu$ すなわち $g\sigma_s$ 、及び $\mu/\langle W_s \rangle$ すなわち σ_s/f を各フィラーの質量分率に対してプロットした。ABW/VGCF/PA6 ハイブリッド繊維についてはフィラーの質量分率による $kH\mu$ と $\mu/\langle W_s \rangle$ の顕著な変化は見られない。これに対して、TCP/ABW/PA6 ハイブリッド繊維及び TCP/VGCF/PA6 ハイブリッド繊維については、TCP の分率が増加すると、 $kH\mu$ 及び $\mu/\langle W_s \rangle$ が低下する傾向を示している。ここで、 $kH\mu$ は、TCP の分率の増大に伴って単調に低下しているが、 $\mu/\langle W_s \rangle$ の低下は TCP の分率が 3 wt% 程度以上で顕著になる。このような $kH\mu$ 及び $\mu/\langle W_s \rangle$ の変化の相違を反映して、2 種類のフィラーの分率が同程度であるハイブリッド繊維は、 $kH\mu$ は低いが $\mu/\langle W_s \rangle$ は高い値を示している。 $kH\mu$ が低いことは、低アスペクト比である TCP のローリング効果を反映するものである。また、 $\mu/\langle W_s \rangle$ が高いことは、高アスペクト比である ABW あるいは VGCF の添加によって、織

維がより弾性的な粘弾性挙動を示すようになるために、研磨粒子が通過した後の変形回復性が増大したことを反映するものである。 $kH\mu$ が低く $\mu/\langle W_s \rangle$ は高いことは、滑り抵抗 $g\sigma_s$ が低く摩耗に対する靱性 σ_s/f が大きいことを意味しており、従って破壊確率 f が小さいことがわかる。このため、フィラー添加によって H の増加があっても $\langle W_s \rangle$ が(5-2)式に従って低下したことがわかる。

Fig. 5-9 に、2種類のフィラーを添加した複合繊維の $kH\mu$ すなわち $g\sigma_s$ 、及び $\mu/\langle W_s \rangle$ すなわち σ_s/f を H に対して示した。この図を Fig. 5-4 と比較すると、TCP を一方のフィラーとするハイブリッド繊維についての $kH\mu$ と H の関係は、ABW あるいは VGCF を単独で添加した複合繊維に見出される関係に類似している。しかし、ハイブリッド繊維についての $\mu/\langle W_s \rangle$ と H の関係は、特に#320 研磨紙を用いた場合には極大を示す点など、ABW あるいは VGCF を単独で添加した複合繊維とは全く異なっている。

5 - 4 結言

本章では PA6 に TCP, ABW 及び VGCF を添加した複合繊維の摩擦摩耗特性を検討し、フィラーのアスペクト比やフィラー分率がこれらの特性に及ぼす影響について検討した。TCP, ABW 及び VGCF のいずれのフィラーを添加した場合でも、フィラー分率の増加によって、PA6 繊維のアブレッシブ摩耗に対する靱性が増大し、これを反映して PA6 繊維の耐摩耗性が増大した。アスペクト比が高い ABW 及び VGCF を添加すると PA6 繊維の摩擦係数が増大した。しかし、アスペクト比がほぼ 1 である TCP を添加すると PA6 繊維の摩擦係数がわずかに減少した。これはアスペクト比が小さいフィラーがローリング効果を発現した結果であると推察した。

2種類のフィラーを組み合わせることで PA6 に添加することによって発現するハイブリッド効果についても検討した。ハイブリッド繊維の硬度は、それぞれのフィラーを単独で含む繊維の硬度から、弾性率に関する平行モデルと同様の複合則によって予測することが可能であることがわかった。一方、ハイブリッド繊維の μ 及び $\langle W_s \rangle$ に関しては、単独のフィラーの添加が摩擦摩耗特性に及ぼす効果に顕著な相違が見られた低アスペクト比のフィラーと高アスペクト比のフィラーを同時に添加した場合には、単独のフィラーの添加による効果から単純な複合則で予測されるものとは異なる効果が見出された。高アスペクト比のフィラーと同時に低アスペクト比の TCP を添加した場合でも、TCP がローリング効果を発現していること、及び、

それぞれのフィラーを含む PA6 が示す滑りの抵抗のうち、低い方の値が繊維のすべりの抵抗に反映されることがわかった。また、TCP/ABW/PA6 繊維及び TCP/VGCF/PA6 繊維の $\langle W_s \rangle$ は、2 種類のフィラーを同程度の重量分率で含む場合に、1 種のフィラーを添加した場合には到達し得なかった低い値を示した。この効果は、低アスペクト比である TCP のローリング効果と、高アスペクト比である ABW あるいは VGCF の添加によって研磨粒子が通過した後の変形回復性が増大する効果の両者を反映するものである。

第5章 参考文献

1. E. Petrovicova, R. Knight, L. S. Schdler, T. E. Twardowski, *J. Applied Polymer Science*, **78**, 2272 (2003).
2. P. Bhimaraj, D. L. Burris, J. Action, W. G. Sawyer, C. G. Toney, R. W. Siegel, L. S. Schadler, *Wear*, **258**, 1437 (2005).
3. J. Tong, Y. Ma, M. Jiang, *Wear*, **255**, 734 (2003).
4. Z. Zhang, C. Breidt, L. Chang, K. Friedrich, *Tribol. Int.*, **37**, 271 (2004).
5. S. Yanjiang, Z. Peng, W. Xiaodong, H. Pei, *Industrial Lubrication and Tribology*, **62**, 63 (2010).
6. M. Shibaya, Y. Tsuji, S. Sakurai, H. Ishihara, N. Yoshihara, *J. Text. Eng.*, **52**, 107 (2006).
7. E. Giza, H. Ito, T. kikutani, N. Okui, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, **39**, 545 (2000).
8. Y. Yoshioka, K. Tashiro, *Polymer*, **44**, 7007 (2003).
9. L. Chang, Z. Zhang, C. Breidt and K. Friedrich, *Wear*, **258**, 141 (2005).
10. L. Chang, Z. Zhang, C. Breidt and K. Friedrich, *Wear*, **260**, 869 (2006).
11. H. Zhang, Z. Zhang and K. Friedrich, *Comp. Sci. Technol.*, **67**, 222 (2007).

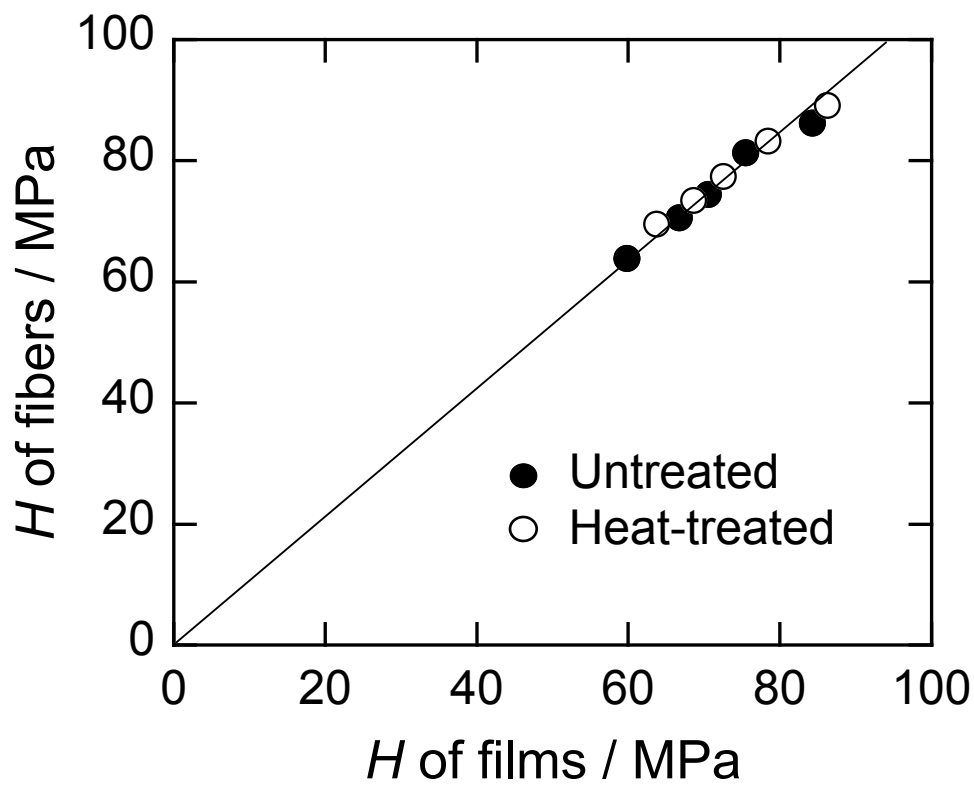


Fig. 5-1 H of fibers versus H of films for untreated and heat-treated VGCF/PA6 composites fibers and films with various weight fractions of VGCF's.

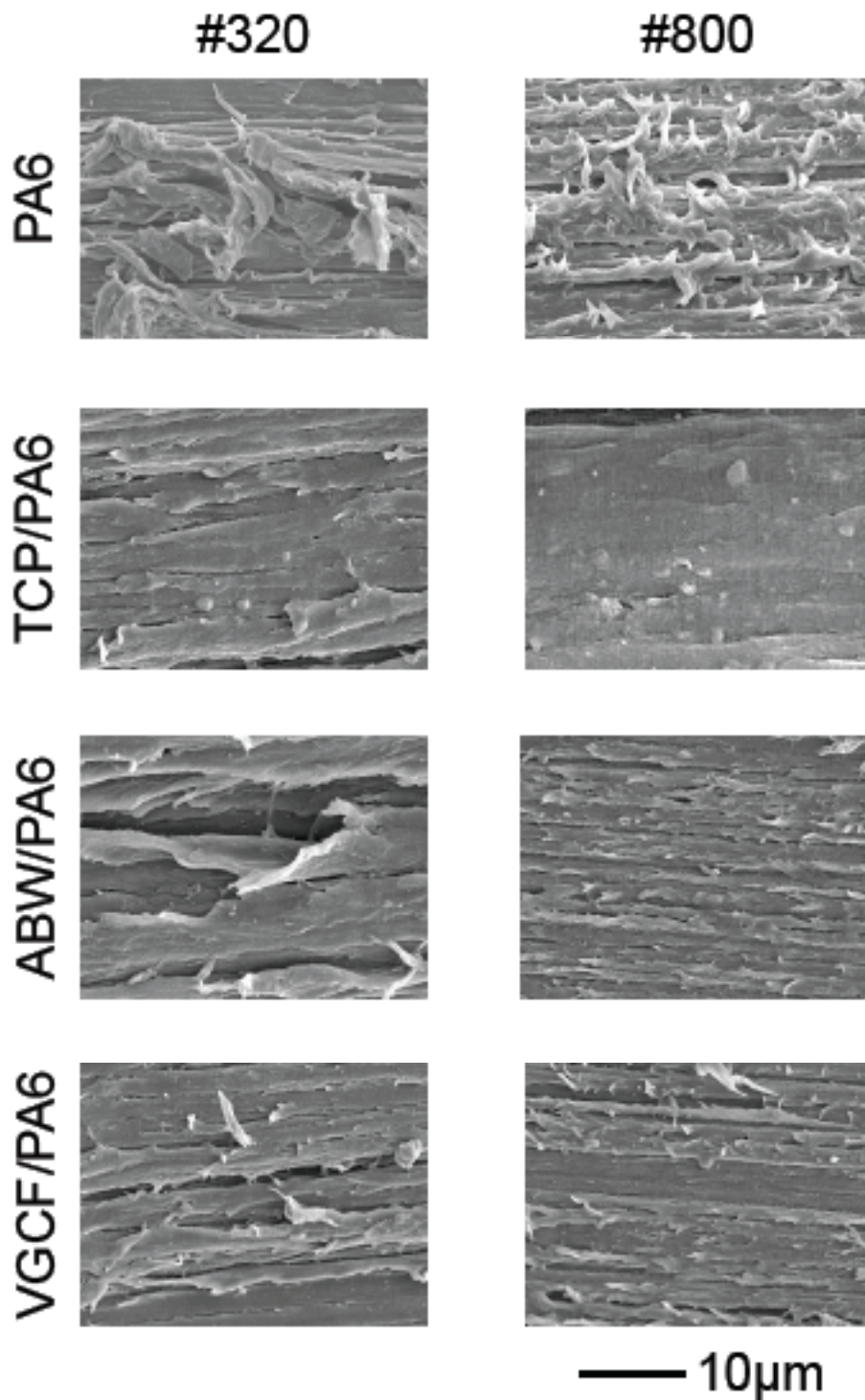


Fig. 5-2 SEM images of wear surfaces of untreated PA6 fibers and untreated TCP/PA6, ABW/PA6 and VGCF/PA6 composite fibers. Weight fraction of fillers was 5.0 wt%. Wear tests were carried out under tension of 0.39 N for 60 s using #320 and #800 abrasive paper.

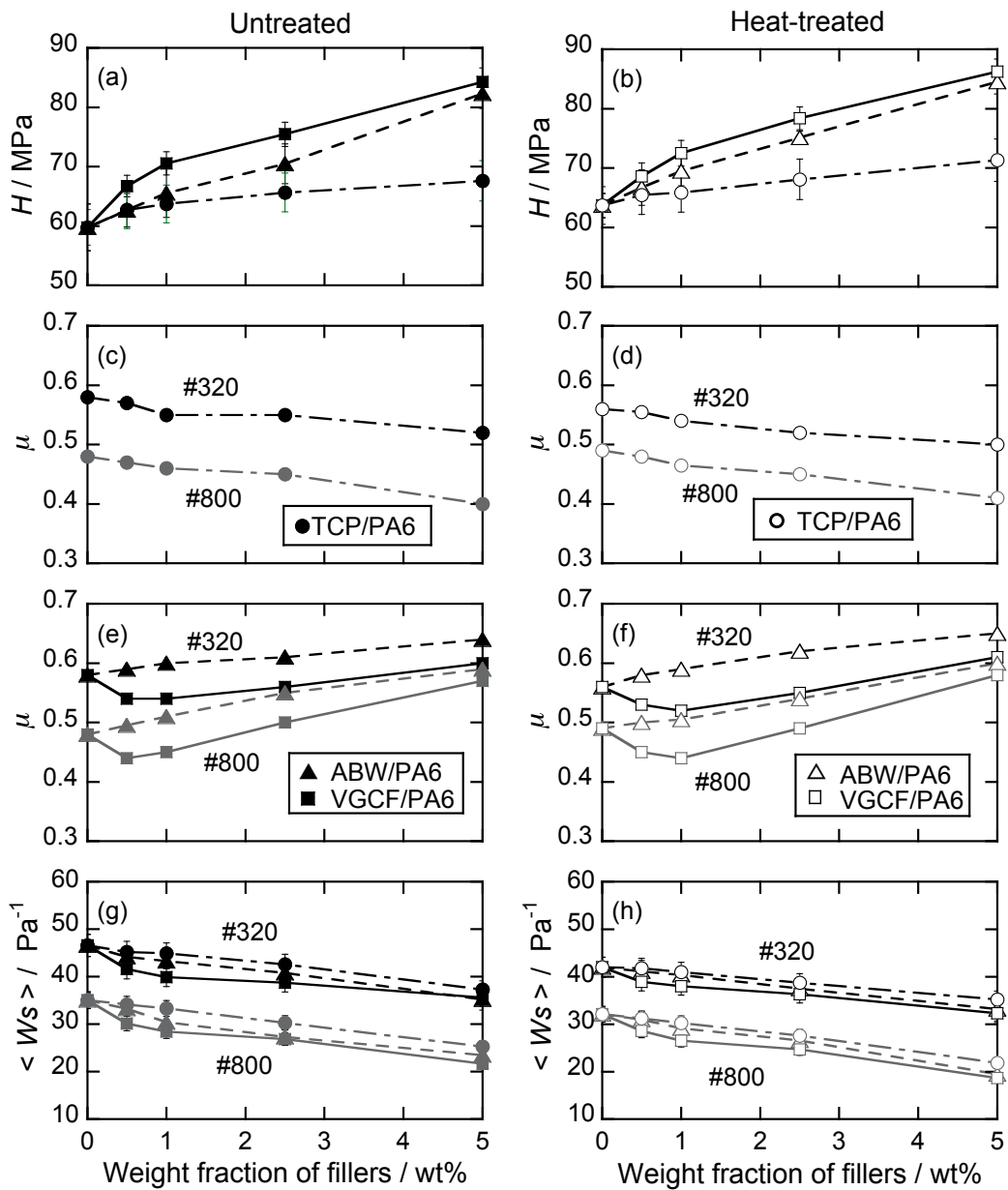


Fig. 5-3 (a, b) Microhardness (H), (c, d, e, f) coefficient of friction (μ) and (g, h) average wear rate ($\langle W_s \rangle$) versus weight fraction of fillers for (a, c, e, g) untreated and (b, d, f, h) heat-treated TCP/PA6, ABW/PA6 and VGCF/PA6 composite fibers. Wear tests were carried out using #320 and #800 abrasive paper.

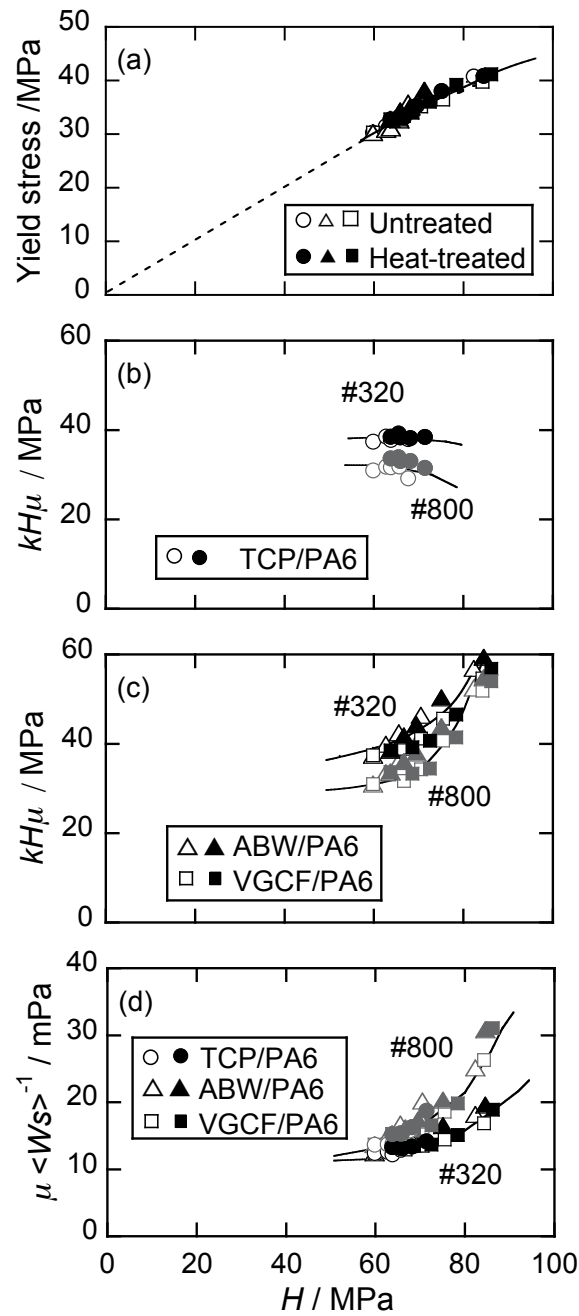


Fig. 5-4 (a) Tensile yield stress, (b, c) $kH\mu$ and (d) $\mu < W_s >^{-1}$ versus H for untreated and heat-treated TCP /PA6, ABW/PA6 and VGCF/PA6 composite fibers with various weight fractions of fillers. Wear tests were carried out using #320 and #800 abrasive paper.

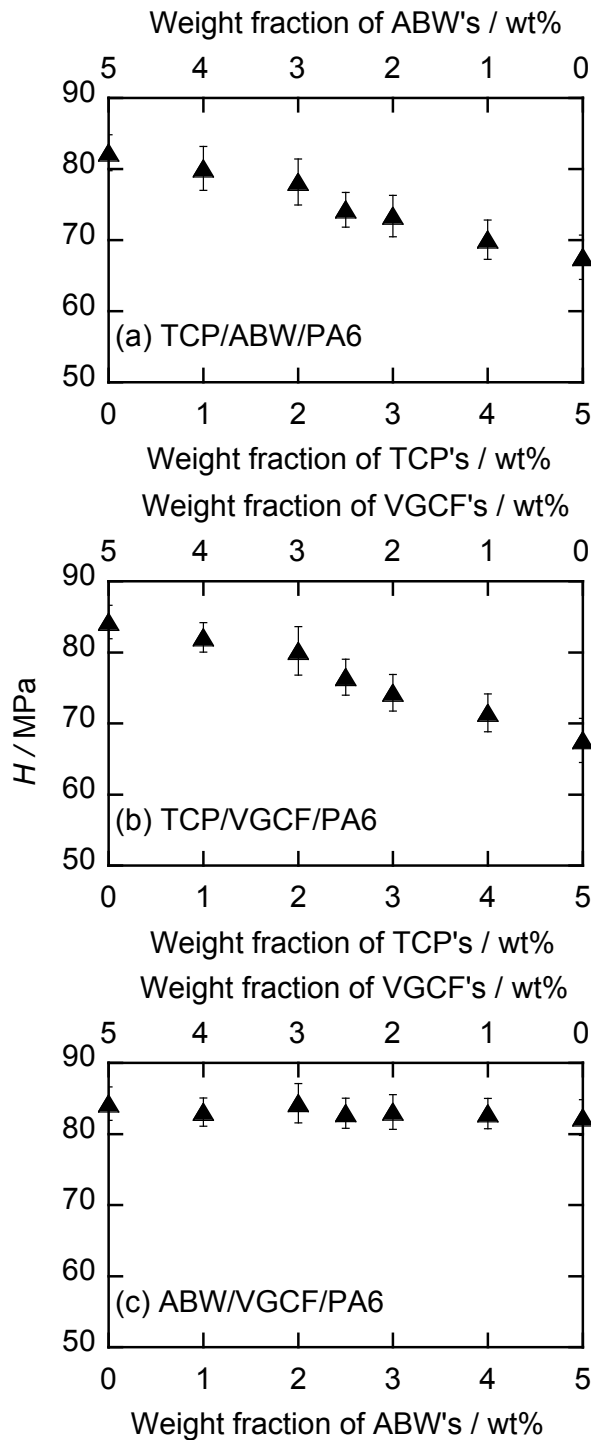


Fig. 5-5 Microhardness (H) versus weight fraction of fillers for (a) TCP/ABW/PA6, (b) TCP/VGCF/PA6 and (c) ABW/VGCF/PA6 composite fibers.

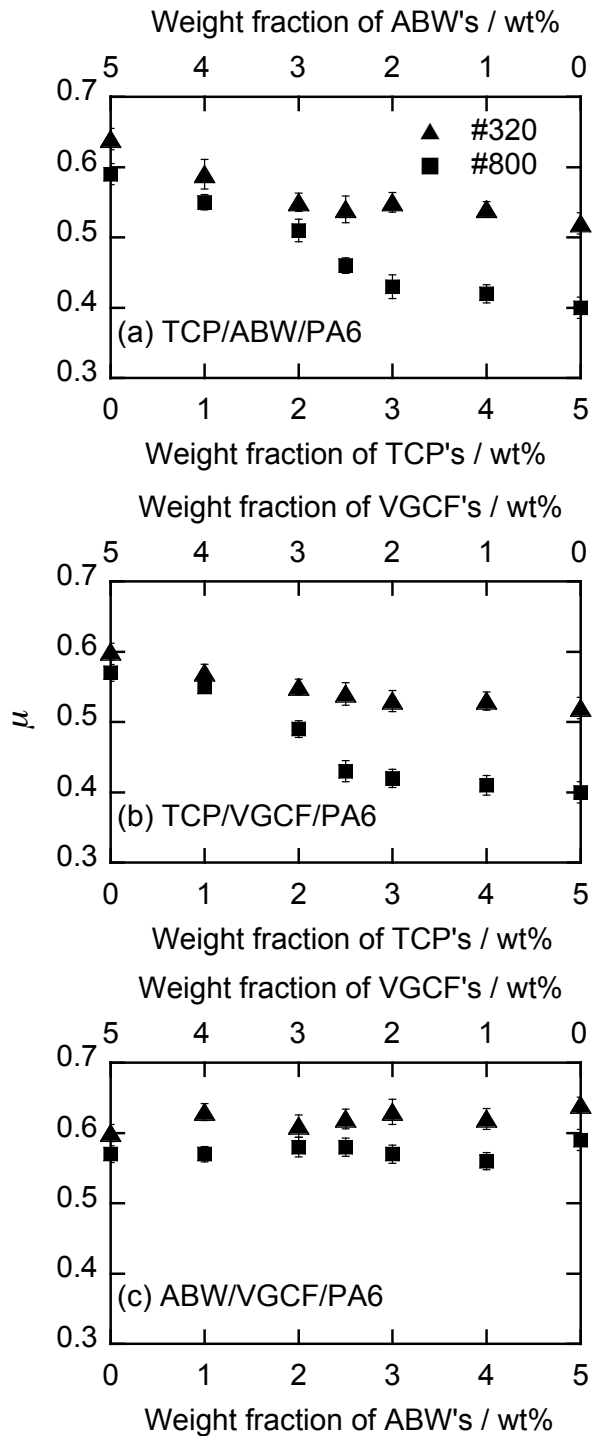


Fig. 5-6 Coefficient of friction (μ) versus weight fraction of fillers for (a) TCP/ABW/PA6, (b) TCP/VGCF/PA6 and (c) ABW/VGCF/PA6 composite fibers.

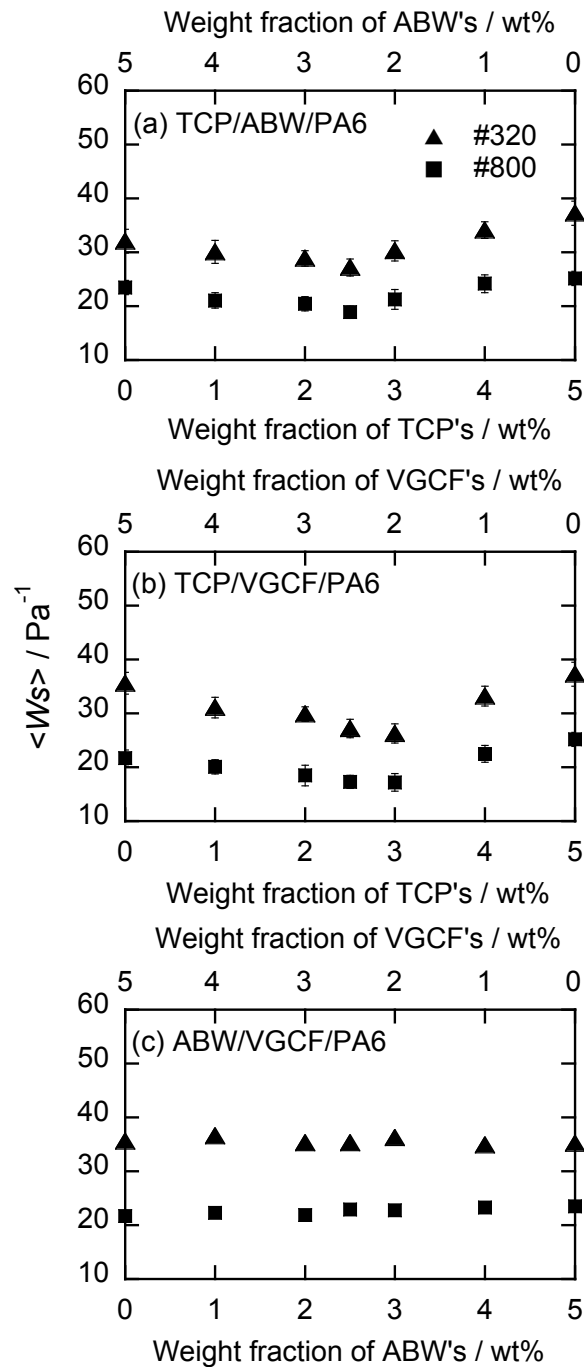


Fig. 5-7 Average wear rate ($\langle W_s \rangle$) versus weight fraction of fillers for (a) TCP/ABW/PA6, (b) TCP/VGCF/PA6 and (c) ABW/VGCF/PA6 composite fibers.

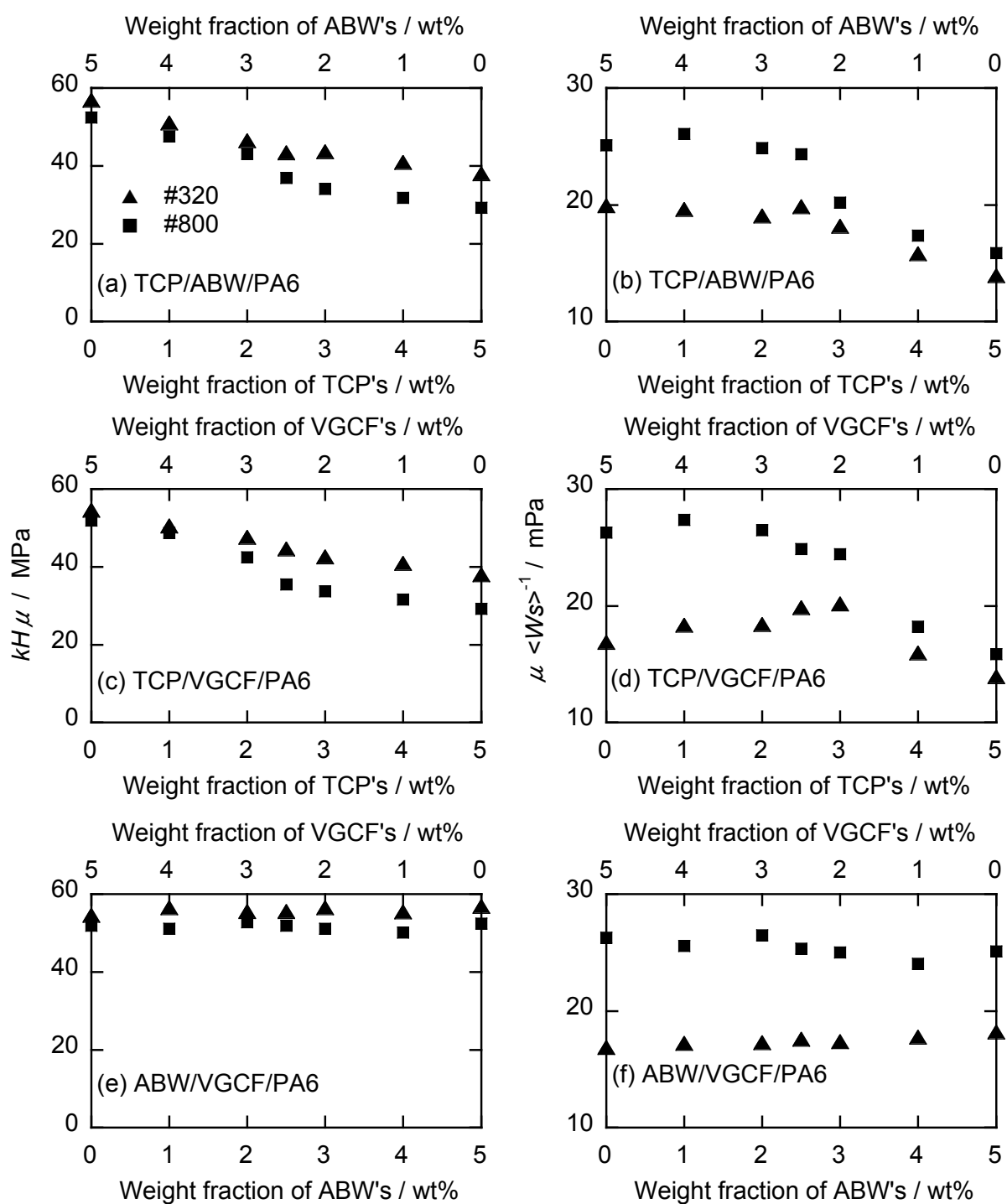


Fig. 5-8 (a, c and e) $kH\mu$ and (b, d and f) $\mu < W_s >^{-1}$ versus weight fraction of fillers for (a and b) TCP/ABW/PA6, (c and d) TCP/VGCF/PA6 and (e and f) ABW/VGCF/PA6 composite fibers.

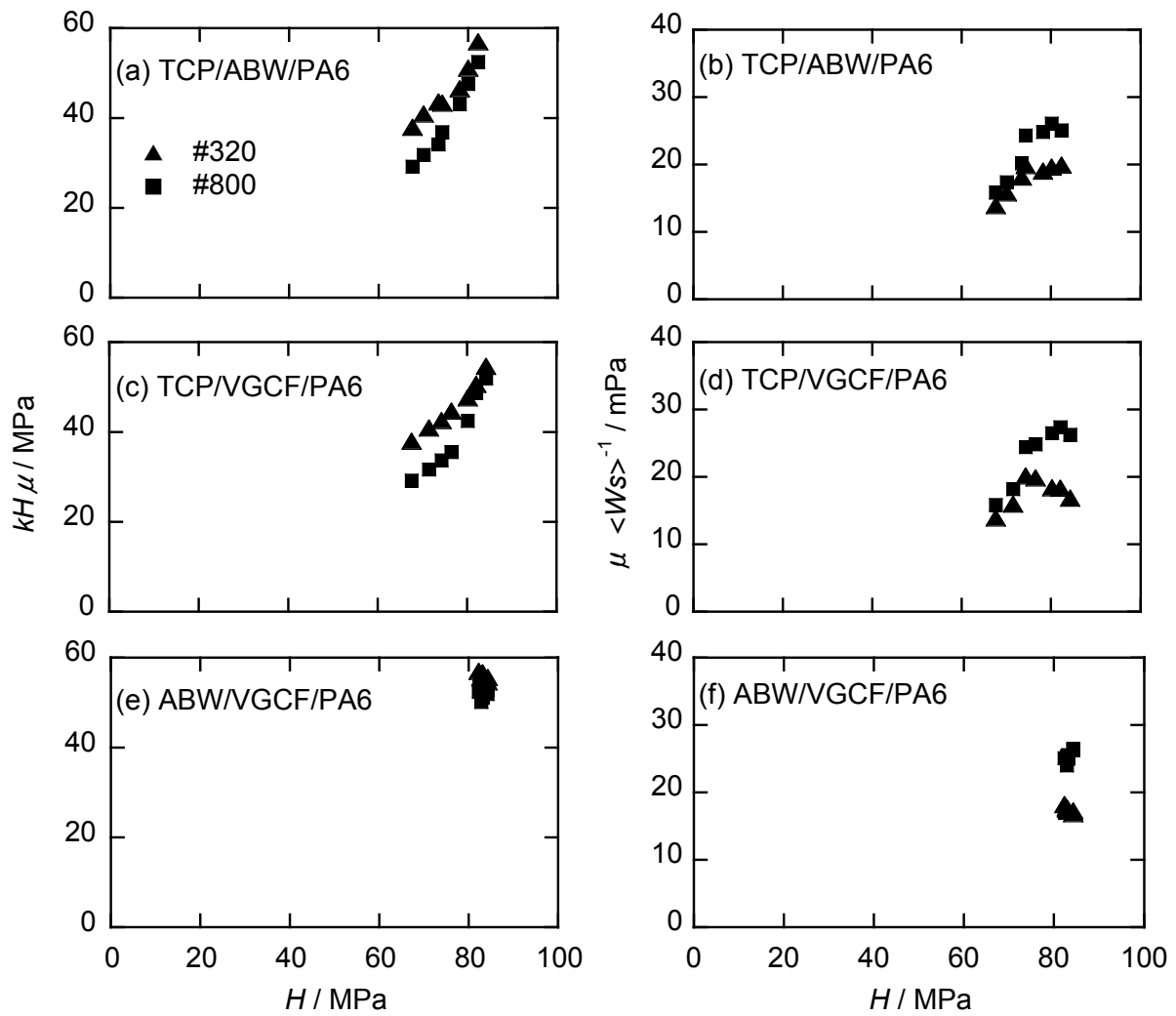


Fig. 5-9 (a, c and e) $kH\mu$ and (b, d and f) $\mu <W_s>^{-1}$ versus H for (a and b) TCP/ABW/PA6, (c and d) TCP/VGCF/PA6 and (e and f) ABW/VGCF/PA6 composite fibers.

第 6 章 結 論

本研究は、高分子繊維の耐摩耗性を増大させるための指針を得ることを目的として、まず、高分子繊維の摩耗率を適切に評価する方法を検討した。摩耗は種々の機構で進行するが、本研究はアブレシブ摩耗を対象とした。次にアブレシブ摩耗を支配する因子を解明するために摩耗が進行する機構に関するモデルを構築した。さらに種々の高分子繊維及び無機フィラー添加高分子繊維の摩擦摩耗特性を測定し、構築したモデル解析により得られた結果を考察した。その結果、フィラーの種類、形態、分率、配向、繊維の延伸、熱処理などの諸要因をどのように設定することが耐摩耗性の増大に最も効果的であるかを明らかにした。延伸、熱処理あるいはフィラー添加が高分子繊維の引張特性や結晶化挙動に及ぼす影響についても検討した。なお、アスペクト比の異なる炭化チタン粒子(TCP)、ホウ酸アルミニウムウイスカ(ABW)、及び気相成長炭素繊維(VGCF)をフィラーとし、PA6及びPETをマトリックスとする高分子複合繊維を試料とする。以下に、本論文で得られた結果を各章ごとに概括する。

第2章では、繊維摩擦摩耗試験で摩耗率を測定するために、新たな繊維の摩耗率解析法について提案とその検証を行った。フィルムやバルクを試験片として用いた摩擦摩耗試験で摩耗率は摩耗による損失体積を接触荷重と滑り距離の積で除した値で算出される。一方、繊維摩擦摩耗試験では摩耗により損失する繊維の半径方向の損失面積と張力を測定する事で、従来から知られている摩耗率と同じ次元で摩耗率を解析出来る事を示した。なお、得られる摩耗率は試験開始直後から一定時間までの平均摩耗率($\langle W_s \rangle$)と定常摩耗の摩耗率(W_s^*)として得る事ができる。 $\langle W_s \rangle$ を摩耗時間に対して示すと、初期摩耗の摩耗率が定常摩耗の摩耗率より高い値を有した。 $\langle W_s \rangle$ は摩耗初期段階から定常摩耗までのより実用的な耐摩耗性の指標となり、 W_s^* は研磨粒子の形状因子などに左右されない材料のより本質的な耐摩耗性の指標となり、実際測定を行う際、用途に応じた使い分けの重要性を説いた。また、 $\langle W_s \rangle$ を接触応力に対して示すと、ある一定の応力以上で繊維径に関係なく一様に $\langle W_s \rangle$ が一定値を有するが、一定応力以下では $\langle W_s \rangle$ が接触応力に依存し、低応力下ほど高い摩耗率を有した。この結果は異なる繊維の摩耗率を比較する際、ある一定以上の張力を繊維に付与する事で一定以上の接触応力を与える事が必要である事を示唆し、付与すべき張力は繊維径により変わり、0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 mmの順におおよそ0.3, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0 Nであった。

第3章では、まず、アブレシブ摩耗における研磨粒子近傍での局所的な変形・破壊を単純なモデルに基づいて解析し、摩擦係数及び摩耗率を研磨粒子の形状因子、高分子の硬度、変形抵抗、及び破壊確率の関数として導いていた。次に、ポリアミド6(PA6)繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ(ABW)添加PA6繊維、ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維及びカップ

スタック状カーボンナノチューブ(CNT)添加繊維を用いて、まず、第2章で現象として示した、摩耗率の接触応力依存性あるいは初期摩耗と定常摩耗の摩耗挙動の検討を行った。摩耗率の荷重依存性は摩耗形態の変化に起因したものと推察した。低応力状態での摩耗形態はモデルから推察される現象に反した傾向を示すモデルに従わない特異な領域であると結論づけた。初期摩耗が定常摩耗より高い摩耗率を有する特異な現象は、研磨粒子1個あたりが支える応力の変化により説明された。初期摩耗状態は真の接触面積が定常摩耗状態より狭まる。研磨粒子1個あたりが支える荷重は試験中一定であるため、真の接触面積の狭い初期摩耗領域では材料に局所的な高い応力がかかる。このため、破壊確率が増大し、摩耗率も高い値を有すると推察した。引続き、PA6 繊維あるいはPET 繊維の耐摩耗性に対する延伸、熱処理あるいはフィラー添加効果について検討した。これらの高分子繊維はフィラーの添加によって硬度と耐摩耗性は増大した。モデル解析を行った結果、フィラーの添加によりアブレシブ摩耗の剪断応力及び破壊靱性値も増大した。フィラー添加効果として、結晶形や結晶化度に大きな差異がなかった事から、フィラー自体の効果が発現されたと推察する。PA6 繊維は延伸処理を施す事で剪断応力及び破壊靱性値は低下した。延伸処理では高分子鎖が配向するため、力学物性値にも異方性が生じる。摩耗による破壊は繊維の剪断方向あるいは配向により力学物性値が増大する繊維長さ方向と垂直方向に応力がかかるために剪断応力及び破壊靱性値は低下したと結論つけた。破壊靱性値の低下に起因して耐摩耗性は低下した。熱処理を施す事でPA6 繊維の耐摩耗性は増大するが、PET 繊維の耐摩耗性は低下した。モデル解析を行うと、PA6 繊維の剪断応力及び破壊靱性値は熱処理により増大し、PET 繊維では低下した結果が得られた。熱処理による擬六方晶から α 晶への転移に起因してPA6 繊維の剪断応力及び破壊靱性値が増大し、PET 繊維は結晶化度の増大による伸度の大きな低下が破壊靱性値に影響したと推察した。

第4章ではTCP、ABW 及びVGCF を添加したPA6 繊維の引張特性、熱的性質及び構造を比較検討し、フィラーのアスペクト比や分率の影響について検討した。PA6 繊維を熱処理することによって、擬六方晶が α 晶に転移した。また、熱処理をしなくても、TCP/PA6 複合繊維及びVGCF/PA6 複合繊維では α 晶が選択的に形成されある種の核剤効果が発現されているが、ABW にはその効果がないことがわかった。核剤効果をもつTCP 及びVGCF を添加したPA6 は未添加PA6 よりも高い温度で融体から結晶化しており、また α 晶が形成されている繊維は、擬六方晶が形成されている繊維に比べて、若干高い融解温度を示した。結晶化度は、熱処理によって顕著に増大するが、TCP 及びVGCF の添加による増大は見られなかった。

PA6 繊維及び複合繊維のマトリックス PA6 は、低い配向を示したが、アスペクト比が高い ABW 及び VGCF は繊維軸方向に選択的に配向した。フィラーの添加によって、弾性率及び降伏応力が増大し、特にアスペクト比が高い ABW 及び VGCF を添加した場合、その傾向が顕著であった。この結果は、フィラーのアスペクト比が高い場合には、繊維に付加した引張応力がフィラー/マトリックス界面のせん断応力を介してフィラーに有効に伝達され、その結果、繊維の弾性率が増大したと結論づけた。破断伸度及び強度は、フィラーの添加によって低下した。引張ひずみが低い段階では、フィラー/マトリックス界面の結合が維持されていたが、引張ひずみが数 100 %に達する過程で界面が剥離し、剥離した部分が欠陥となって繊維が破断するために、強度及び破断伸度が低下したと推察した。熱処理を施すと弾性率及び強度が増大し、破断伸度が低下した。擬六方晶から α 晶への転移及び結晶化度の増大による効果であると推察した。TCP 及び VGCF を低添加量を添加した未熱処理繊維は、フィラーが応力を分担する効果に加えて、擬六方晶から α 晶へ換わったことによる効果が発現したために、フィラー添加によって比較的大きな弾性率の増加が得られていると推察される。フィラーを 2 種類同時に添加するハイブリッド効果についても検討した。PA6 ハイブリッド繊維の弾性率、強度は、フィラーを単体で添加した時の平均的な値を示した。

第 5 章では PA6 に TCP, ABW 及び VGCF を添加した複合繊維の摩擦摩耗特性を検討し、フィラーのアスペクト比やフィラー分率がこれらの特性に及ぼす影響について検討した。これらの効果を反映して、TCP, ABW 及び VGCF のいずれのフィラーを添加した場合でも、フィラー分率が増加すると、PA6 繊維の耐摩耗性が増大した。TCP, ABW 及び VGCF のいずれのフィラーを添加した場合でも、アブレッシブ摩耗に対する PA6 繊維の靱性が増大した結果を反映したと結論づけた。また、フィラー PA6 繊維の摩擦係数は、TCP の分率が増加するとわずかに減少したが、ABW 及び VGCF の分率が増加すると増大した。アスペクト比がほぼ 1 である TCP は研磨粒子の滑りに対する抵抗を低下させるローリング効果を発現したためと推察した。なお、アスペクト比が高い ABW 及び VGCF ではこの効果は生じなかった。摩擦摩耗特性についてもフィラーを 2 種類同時に添加するハイブリッド効果についても検討した。繊維の硬度は、弾性率や強度と同様にフィラーを単体で添加した時の平均的な値を示した。ABW/VGCF ハイブリッド PA6 繊維の摩擦係数及び摩耗率も同様にフィラーを単体で添加した時の平均的な値を示したが、一方、TCP/ABW ハイブリッド PA6 繊維及び TCP/VGCF ハイブリッド PA6 繊維の摩擦係数は TCP の添加量に支配され、摩耗率はフィラーを単体で添加した時よりも低い摩耗率を有していた。高アスペクト比を有する ABW と VGCF の摩擦摩耗特

性に対する添加効果は類似している一方で、低アスペクト比を有する TCP は独特のローリング効果を有している。摩擦摩耗特性に対するフィラーの異なる添加効果が、相乗的に作用した事でハイブリッド効果を有したと結論づけた。

論文リスト

[1] 入澤寿平, 高村達郎, 桃園聡, 金子純一, 塩谷正俊. フィラー添加ポリアミド6繊維の耐摩耗性及び力学物性. 繊維学会誌, submitted (2010).

[2] T. Irisawa, T. Takamura, S. Momozono, J. Kaneko, M. Shioya. Analysis on Abrasive Wear Rate of VGCF/Polyamide 6 Composite Fibers. Tribology Online, submitted (2010)

[3] T. Irisawa, H. Kobayashi, K. Fujihira, M. Shioya, J. Kaneko. A method to determine wear rates of fibers and its application to polymeric fibers added with inorganic fillers. Wear, **268**, 1148 (2010).

[4] T. Irisawa, M. Shioya, H. Kobayashi. Wear resistance of polymeric fibers filled with inorganic fillers and their mechanical properties. MRS Symp. Proc. **977**, 234 (2006).

[5] K. Fujihira, T. Irisawa, H. Kobayashi, M. Shioya. Specimen Geometry Dependent Effects of Vapor Grown Carbon Fibers on Fracture Toughness of Polyamide 6. International Journal of Polymers and Technologies, **1**, 35 (2009).

[6] M. Shioya, H. Kobayashi, T. Irisawa, T. Suei, K. Fujihira, S. Sakurai, K. Yamamoto. Fracture toughness of PET fibers, PET films and CNT/PET composite films, Photon Factory Activity Report 2007, #25 Part B, 118 (2008).

[7] H. Kobayashi, M. Shioya, T. Tanaka, T. Irisawa, S. Sakurai, K. Yamamoto. A Comparative Study of Fracture Behavior Between Carbon Black/PET and Multi-walled Carbon Nanotube/PET Composite Films. J. App. Polym. Sci., **106**, 152 (2007).

[8] H. Kobayashi, M. Shioya, T. Tanaka, T. Irisawa. Synchrotron radiation small-angle X-ray Scattering Study on Fracture Process of Carbon Nanotube/Poly(ethylene terephthalate) Composite Films. Comp. Sci. Tech, **67**, 3209 (2007).

[9] M. Shioya, H. Kobayashi, T. Tanaka, T. Irisawa, S. Sakurai, K. Yamamoto. Detection of crazes in CNT/PET composites under tensile deformation, Photon Factory Activity Report, High Energy Accelerator Research Organization, # **24**, 148 (2007).

[10] T. Danno, M. Nasir, H. Matsumoto, M. Minagawa, T. Irisawa, M. Shioya, A. Tanioka. Control of Diameter, Morphology, and Structure of PVDF Nanofiber Fabricated by Electro spray Deposition, *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **44**, 779 (2006).

口頭発表リスト

- [1] 入澤寿平, 藤平耕一, 塩谷正俊, 金子純一. 繊維の摩耗率解析方法の開発及びこれに基づくフィラー添加高分子繊維の耐摩耗性の検討. 繊維学会年次大会, 2010 東京, 2E15.
- [2] M. Shioya, K. Fujihira, T. Irisawa. Fracture Toughness of Polymers Dispersed with CNT AND VGCF. Advanced Polymeric Materials and Technology Symposium, 2010 Jeju, PN03.
- [3] 入澤寿平, 塩谷正俊, 金子純一. 気相成長炭素繊維添加ナイロン6フィラメントの耐摩耗性. 繊維学会年次大会, 2008 東京, 2I07.
- [4] 藤平耕一, 入澤寿平, 塩谷正俊, 金子純一. ナイロン6の破壊靱性に及ぼす無機フィラー添加の影響. 繊維学会年次大会, 繊維学会年次大会, 2008 東京, 2Pb042.
- [5] 入澤寿平, 塩谷正俊, 金子純一. フィラー充填高分子フィラメントの耐摩耗性及びハイブリッド効果. 繊維学会秋期研究発表会, 2007 京都, A2-205.
- [6] 小林治樹, 杉本慶喜, 塩谷正俊, 入澤寿平. フラン系炭素の力学的性質に及ぼす炭素ナノフィラーの添加効果. 繊維学会年次大会, 2007 東京, 3C08.
- [7] 小林治樹, 塩谷正俊, 入澤寿平, 田中智也, 櫻井伸一, 山本勝宏. CNT/PET 及びCB/PET 複合材料の破壊挙動の比較検討. 繊維学会年次大会, 2006 東京, 2I07.
- [8] 田中智也, 塩谷正俊, 小林治樹, 入澤寿平. PET の破壊挙動に及ぼすカーボンナノチューブの添加効果. 繊維学会年次大会, 2006 東京, 2B14.
- [9] 小林治樹, 塩谷正俊, 入澤寿平, 田中智也. PET の破壊挙動に及ぼすカーボンナノチューブとカーボンブラックの添加効果の比較検討. 複合材料界面シンポジウム, 2006 福岡, O-26.
- [10] 入澤寿平, 塩谷正俊, 小林治樹, 金子純一, 赤塩朋子. 高分子繊維の耐摩耗性及び力学物性に対する無機フィラーの効果. 複合材料界面シンポジウム, 2006 福岡, O-12.

[11] T. Irisawa, M. Shioya, H. Kobayashi. Wear resistance of polymeric fibers filled with inorganic fillers and their mechanical properties. MRS Fall Meeting, 2006 Boston, FF12-6.

[12] 小林治樹, 塩谷正俊, 入澤寿平, 田中智也. PET の破壊挙動に及ぼす CNT 添加の影響. 繊維学会年次大会, 2005 岐阜, 1H-01.

[13] 小林治樹, 塩谷正俊, 入澤寿平, 田中智也. CNT/PET 複合材料の破壊挙動. 複合材料界面シンポジウム, 2005 東京, O-26.

[14] T. Irisawa, H. Kobayashi. Wear resistance of polymeric fibers filled with inorganic fillers and their mechanical properties. TOKYO TECH-KAIST Young Scientist Symposium, 2005 Tokyo.

謝辞

思い返せば 2002 年の研究室所属が決まってから本日まで約九年間、長い様で光の如く駆抜けた研究室生活であった。多くの方々に暖かく見守られ、励まされ、楽しませてもらい、時には苦しい事も多々あったが、皆様に支えられながら笑顔を絶やす事なく研究活動に邁進してきました。全く後悔する事のない充実した研究室生活を送れたのは私の周りでいつも暖かく見守って下さった皆様のおかげです。そして、研究生生活の集大成として本論文を書かせて頂いた環境にただただ感謝する限りです。最後に本論文をまとめるにあたり大変お世話になった皆様へ、この場を借りて感謝の意を記したいと存じます。

本研究を進めるにあたり、終始懇切丁寧かつ適切なお指導を賜りました橋本壽正教授に深く御礼申し上げます。大変興味深く奥深い研究のテーマを与えて下さり、日頃よりディスカッションの時間を設けて頂き、充実した研究生生活の環境を与えて頂いた塩谷正俊准教授に心より感謝とお礼を致します。多大なるご迷惑お掛け致しましたことを心よりお詫び申し上げます。雑誌会等で鋭く適切な数々のご指摘とご助言を頂きました森川淳子助教に深くお礼申し上げます。橋本研究室の技官として、そして分析支援センターに移られてからもいつもお声掛け下さり、実験装置に関しても数多くのご指導を仰ぎました堀克明氏に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、試料を御提供頂きました日本フェルト株式会社の金子純一氏に心より御礼申し上げます。繊維作成に際し適切なお助言を賜りました鞠谷雄士教授に深く御礼申し上げます。また繊維作成の際、貴重な時間を割いて頂き、ご協力頂きました、鞠谷研究室の卒業生の皆様に心より感謝申し上げます。硬度測定にご協力頂きました桃園聡助教に深くお礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり常に頼りにし、適切なお助言をいただき、常に希望と勇気を与えて下さった親分的存在として支えて頂いた小林治樹氏に深く御礼と感謝を致します。また、研究以外でも行動を共にすることの多かった橋本・塩谷研究室 OB の岡崎亮太氏に御礼申し上げます。研究活動を縁の下で支えて頂いた藤平耕一氏、高村達郎氏及び土谷優希氏に感謝致します。先輩からの押付け仕事も嫌な顔を一つもせず手伝ってくれた杉本慶喜氏、武居陽祐氏、井上英高氏、永井雄介氏にも深くお礼申し上げます。常に明るく楽しい状態で研究できる環境を作ってくださった橋本・塩谷研究室の現役生、OB の皆様に深く感謝いたします。

研究室の外からも大勢の方々に支えて頂きました。博士課程進学と同時に 21 世紀 COE プロジェクト（現グローバル COE）の一貫として材料 4 学科に開講されている PM コース関係者の皆様には経済的支援を頂くと共に、経済界、産業界からの広い視点より、研

究の意義を教えてくださいました。三島良直教授，門多丈元特任教授，古田健二特任教授，高木正明特任教授，田野好彦特任教授，三木茂特任教授に心より感謝致します。また川合真紀氏には様々なご相談に乗って頂きました。深くお礼を申し上げます。黒川賢志氏を筆頭に同志であるPM3期生の皆様にも感謝です。

中原綱光名誉教授には無数の恩恵を賜りました。研究活動では摩擦磨耗の第一人者として素人同然であった私に摩擦磨耗の基本をご紹介頂き，要所でディスカッションの時間を設けて頂きました。また本大学テニス部顧問並び先輩として精神的にも多くの場面で支えて頂きました。深くお礼を申し上げます。また本学OBである大井輝夫氏，井出真吾氏をはじめ多くの方々にテニス部を通じて精神的に支えて頂きました。心より感謝致します。また斎藤高志氏，平岡伸雄氏には人生の兄貴的存在として常に私の精神面をサポートして頂き，熊原奈津子氏には学部時代より数々の場面で燦々とした元気とパワーをわけて頂きました。深く感謝する次第です。テニス部同期の新井貴氏，黒田元彦氏にも感謝です。その他，テニス部関係者の皆様には良い環境を常に頂いておりました。ありがとうございます。平佐夫妻，西岡徹，輝代氏は論文をまとめる最後の大詰め段階で心強い励ましを頂きました。心より感謝しております。室伏真紀氏には弱気な自分の背中をいつも押し続けて頂き，いつでも味方として励まし続けて頂きました。深くお礼を申し上げます。

最後になりましたが，家族の支柱であり研究者を目指すきっかけをくれた父，いつでも優しさに溢れて何でも話しを聞いてくれる母，そして尊敬する姉，背中を追いかけても追いつけない兄，いつも無邪気で元気にしてくれる双子の弟をはじめとする親戚一同に心より感謝いたします。

2010年2月

橋本・塩谷研究室にて