研究論文

ガラス短繊維強化熱可塑性樹脂の微量無機添加物（酸化チタン）による引張強度低下に関するマイクロメカニックス的研究

山田 勝弘*, 鈴木 寛**, 関根 英樹***

(1994年1月20日受付)

Micromechanics Study of Tensile Strength Deterioration of Short Glass Fiber Reinforced Thermoplastics by a Slight Amount of Inorganic Addition Agent (Titanium Dioxide)

Katsuhiro YAMADA,* Hiroshi SUZUKI** and Hideki SEKINE***

(Received January 20, 1994)

Tensile strength of injection-molded short glass fiber reinforced thermoplastics was remarkably decreased by the addition of a slight amount of titanium dioxide (TiO_2). Generally it is explained that the strength deterioration is due to much shortening of glass fiber length under processing, since the hardness of TiO_2 is higher than that of glass fibers. In this study, the influence of the addition of TiO_2 (0.2 wt%) to short glass fiber reinforced polyamide 6 on the strength of glass fibers in the composite was investigated. The tensile strength of the composite containing TiO_2 was fairly lower than that of the composite without TiO_2 , even if the glass fiber lengths in the composite were unchanged. However, numerous flaws were observed on the surface of glass fibers in the composite containing TiO_2 . After tensile test of the composites, the pull-out lengths of glass fibers were measured and the variation of Weibull moduli was estimated by using the data based on the Weibull weakest-link theory. As a result, the value of scale parameter decreased markedly by the addition of TiO_2 . Namely, it was found that the main factor of the strength deterioration of short glass fiber reinforced polyamide 6 containing TiO_2 was weakening of glass fibers.

1. 緒 言

プラスチック材料には、しばしば着色等の目的に応じて種々の無機物が添加される。このことは、射出成形される短繊維強化熱可塑性樹脂においても同様である。ガラス短繊維強化熱可塑性樹脂に無機物、たとえば白色系

着色顔料として最も一般的に使用されている酸化チタンを添加すると、ごく微量でもガラス短繊維強化熱可塑性樹脂の強度が大きく低下することが知られている。このガラス短繊維強化熱可塑性樹脂の強度低下は、酸化チタンの硬度（モース硬度で約7.0）がガラス繊維の硬度（モース硬度で約6.5）に比較して高いことから、押出し、射出成形等の加工プロセスにおいてガラス繊維が損傷を受け、結果的に成形品中でのガラス繊維の長さが短くなるためであると説明されている^{1,2)}。しかし、それらの定量的な議論はほとんどなされていない。

本研究では、射出成形されたガラス短繊維強化ポリアミド6を供試材として、酸化チタンの添加によって引き起こされる強度低下および試験片中のガラス繊維長さの変化を調べた。その結果、酸化チタンを添加したものは、ほぼ同等のガラス繊維長さを有する酸化チタン無添加のものに比べて強度低下の割合が大きいこと、さらにガラス繊維の表面には非常に多くの傷が見られることを確認

* ** 東北大学工学部機械航空工学科 (〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉)

Department of Aeronautics and Space Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-77, Japan

* 研究員 Researcher, ** 助手 Research Associate, *** 教授 Professor

* 新日鐵化学(株)商品開発センター研究員 (〒292 木更津市新港 15-1)

Product Research & Development Laboratories, Nippon Steel Chemical Co., Ltd., 15-1 Sinminato, Kisarazu 292, Japan

した。このことは、酸化チタン等の無機物添加によるガラス短繊維強化熱可塑性樹脂の強度低下の原因が、ガラス繊維長さが短くなるだけでなく、傷によるガラス繊維自身の強度低下にも起因していることを推測させるものである。

短繊維強化複合材の補強因子である繊維長さ、繊維配向、界面接着性を評価するにあたって、Kelly-Tyson の式が幅広く用いられている³⁾。しかしながら、この式で用いられている繊維の強度は、分布を持たずに一定として取り扱われたものであり、前述したような酸化チタン等の無機物添加によって生じるガラス繊維の強度分布の変化等については何も情報を得ることができない。ところが、実際にはガラス繊維には無数の傷が存在し⁴⁾、様々な強度分布を有していることから、複合材中の繊維の強度分布を知ることは複合材の荷重負担機能を議論する上で非常に重要である。

一般にガラス繊維、カーボン繊維等の強度分布は、ワイブル分布に従うとして取り扱われている。それらの確率分布を用いて、たとえば Wells ら⁵⁾は、GFRP および CFRP の一方向連続繊維強化複合材に引張荷重を負荷して破断したときに、繊維のはく離長さおよび引抜け長さの分布を推定している。また Sekine ら⁶⁾は、繊維束がランダムに分散配置された短繊維強化 SMC 複合材の引張荷重により、破断時に生じるはく離長さや引抜け長さを推定するための確率論的モデルを提案した。

本研究では最後に、以上の議論をふまえてガラス短繊維強化ポリアミド 6 に微量の酸化チタンを添加したときに、複合材中のガラス繊維の強度に関するワイブル係数(形状母数、尺度母数)およびガラス繊維の平均強度がどのように変化したかを、ガラス繊維の引抜け長さの分布から推定し、ガラス短繊維強化ポリアミド 6 の強度低下の主要因を明らかにした。

2. 繊維のはく離および引抜けのモデル化

Lhymn ら⁷⁾、Sato ら⁸⁾、崔⁹⁾は、ガラス短繊維強化熱可塑性樹脂の破壊進展中の微視的観察を行って、巨視的な破壊に先行して繊維端にマイクロクラック、シアーブンドおよびボイドが生じることを報告している。また、引張試験後のガラス短繊維強化熱可塑性樹脂の破面を観察すると、引抜けた繊維や引抜けた跡の無数の穴が観察されている。

本研究では、ガラス短繊維強化ポリアミド 6 の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、引抜かれた繊維の根元部分では、繊維-母材間の界面はく離がほ

とんど見られないことより、はく離がき裂面からどちらか一方方向にだけ進展していくモデルを採用することにする。すなわち、橋渡し状態の繊維についてみれば、複合材に荷重されている荷重が増加し、その繊維中の応力がはく離応力 σ_d 以上になると、繊維と母材との界面で一方方向のみにはく離が発生し成長するものとする。さらに荷重が増加すると、橋渡ししていた繊維は、はく離した部分で破断するが、繊維が短い場合には破断せずにそのまま引抜ける場合も生じる。

3. はく離進展中に繊維に働く引張応力

複合材の母材として用いられる樹脂は、成形後に収縮し繊維に圧縮力が作用する。この圧縮力により、はく離進展および繊維引抜けの過程で、はく離した繊維と母材間にすべりが生じるとそこに摩擦力が働くことになる。はく離進展の過程においては、Fig. 1 に示すはく離先端から距離 ξ において長さ $d\xi$ の繊維の微小要素を考え、微小要素の側面に働く摩擦力と端面に働く引張応力の釣り合いより次式が得られる。

$$\frac{d\sigma_s}{d\xi} = -\frac{2\mu E_m}{r_f(1+\nu_m)} \left\{ \varepsilon_0 - \frac{\nu_f}{E_f} \sigma_s \right\} \quad (1)$$

ここに、 σ_s ははく離先端から距離 ξ の位置で繊維に働く引張応力、 μ は摩擦係数、 E_f は繊維の縦弾性係数、 E_m は母材の縦弾性係数、 ν_f は繊維のポアソン比、 ν_m は母材のポアソン比、 ε_0 は母材と繊維の食い違いひずみ、 r_f は繊維の半径である。

すべりが生じる二つの面の相対変位が小さい場合には、摩擦係数 μ は相対変位の増加とともに大きくなるが、相対変位がある限界値以上に大きくなると一定となることが知られている¹⁰⁾。しかし、本研究では摩擦係数を一定とし、はく離先端の繊維断面に働く引張応力がはく離応力 σ_d であるという条件のもとで式 (1) を解くと、はく離進展の過程で繊維に働く引張応力 $\sigma_s(\xi)$ は次式で

Fig. 1 Schematic view of debonding of fiber.

得られる⁵⁾。

$$\sigma_s(\xi) = \sigma_p - (\sigma_p - \sigma_d) e^{-\beta \xi} \quad (2)$$

ここに σ_p , β は

$$\sigma_p = \frac{\varepsilon_0 E_f}{\nu_f}, \quad \beta = \frac{2 \mu \nu_f E_m}{E_f \nu_f (1 + \nu_m)} \quad (3)$$

である。

4. 繊維強度に関するワイブル係数と平均強度の推定法

ガラス繊維の引抜け長さの分布は、解析的な手法⁶⁾によっても求めることができるが、ここではワイブル仮説に基づきモンテカルロ法¹¹⁾を用いて推定を行った。ガラス繊維、カーボン繊維等では、多数の欠陥を含み、最大欠陥により破壊強度が決定されるという考えに基づいて、破壊確率 P はワイブル分布関数を用いて表わされる。そこで、Fig. 2 に示すように母材に埋めこまれたガラス繊維に等間隔に欠陥を与え、ここでは二母数ワイブル分布関数を用いることにして、二母数ワイブル分布の逆関数

Fig. 2 Generation of flaws on fiber surface for calculation of the pull-out length.

$$X_i = \sigma_0 \left\{ \frac{1}{l_i} \ln \frac{1}{(1-P)} \right\}^{\frac{1}{m}} \quad (4)$$

によって、それぞれの欠陥に強度 X_i をあてはめていく。ここに、 P は 0~1 の一様乱数、 m および σ_0 はガラス繊維の強度に関するワイブル係数でそれぞれ形状母数と尺度母数、 l_i は繊維に与える欠陥の間隔である。本研究では l_i が $2 \mu\text{m}$ 以下ではほぼ同等な結果が得られたので欠陥の間隔 l_i を $1 \mu\text{m}$ とした。このようにして与えられた繊維内の強度分布とはく離進展中での繊維内の引張応力を比較して、最初に引張応力が強度よりも高くなったところで繊維が破断するものとする。この時、はく離開始点から計った破断位置までの長さを引抜け長さ l_p とする。以上の操作を多数回繰り返すことによって、繊維の引抜け長さの分布を得ることができる。本研究では、試行回数 2,000 回以上ではほぼ同等な結果が得られたことから試行回数を 3,000 回とした。以上の方法より求まる繊維の引抜け長さの分布と実際の測定によって求まる引抜け長さの分布の偏差の 2 乗和が最小とすることによってワイブル係数が推定できる。ワイブル係数が得られると、一様引張荷重におけるガラス繊維の平均強度 $\bar{\sigma}_B$ は、次式から算出できる¹²⁾。

$$\bar{\sigma}_B = \sigma_0 l_0^{-\frac{1}{m}} \Gamma\left(\frac{1}{m} + 1\right) \quad (5)$$

ここに l_0 は繊維長さ、 $\Gamma(\cdot)$ はガンマ関数である。また、強度のばらつき度合を示す変動係数 CV は、次式のように形状母数 m のみの関数によって与えられる¹²⁾。

$$CV = \left[\frac{\Gamma\left(\frac{2}{m} + 1\right)}{\left\{ \Gamma\left(\frac{1}{m} + 1\right) \right\}^2} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

5. 実験方法および結果

5.1 供試材および試験片の作成

本研究で使用したガラス短繊維強化ポリアミド 6 は、日本板硝子(株)製のガラス繊維(E ガラス、平均径 $13 \mu\text{m}$ 、

Table 1 Tensile, strength, average fiber length and average pull-out length.

Specimen type	Titanium dioxide (wt%)	Tensile strength (MPa)	Average fiber length (μm)	Average pull-out length (μm)
A	none	140.6	243	60.0
B	0.2	115.6	184	31.2
C	none	127.4	175	48.1

ウレタンサイジング処理, グレード: TP-60) と宇部興産(株)製のポリアミド6 (平均分子量 11,000, グレード: 1011 FB) より作製した。無機添加物としては, 古河機械金属(株)製の酸化チタン(平均一次粒子径 $0.19\ \mu\text{m}$, SiO_2 - Al_2O_3 - ZnO -有機物処理, グレード: FR-88) を使用した。ペレット化には $40\ \phi$ 単軸押出機 (シリンダー長さ/シリンダー径=29, スクリュー: フルフライト型, シリ

ンダー温度 240°C) を使用し, さらに $100\ \text{t}$ 射出成形機 (シリンダー温度 240°C , 射出圧力 $500\ \text{kgf/cm}^2$) により ASTM 638 規格¹³⁾ の A, B, C の3種類のダンベル形の試験片 (標点間距離: $50.0\ \text{mm}$, 幅: $12.50\ \text{mm}$, 厚さ: $3.14\ \text{mm}$) を作製した。ガラス繊維の含有率は, いずれも $30\ \text{wt}\%$ ($16\ \text{vol}\%$) とし, A材は酸化チタンの無添加品, B材は酸化チタン $0.2\ \text{wt}\%$ 添加品, C材は酸化チタンの無添加品で試験片中でのガラス繊維の長さがB材のそれとほぼ等しくなるように押出機で4回ペレット化を行ったものとした。このように作製された3種類の試験片では, 繊維配向方向が流れの方向 (試験片の長手方向) となるスキン層が大半を占めており, 繊維は一方に配向していると見なすことができる。

5.2 引張試験および繊維の引抜け長さの測定

インストロン型の引張試験機を用いクロスヘッド速度 $5.0\ \text{mm/min}$ で, 3種類のガラス短繊維強化ポリアミド6の引張試験を行った。引張強度は, 各種類とも試験片各3個の平均値とした。また, 試験後に SEM で破断面を観察したところ, ガラス繊維の引抜け長さは同種類のものでは, いずれもほぼ同等であった。そこで各種類について, 代表試験片1本を選択し, SEM を用いてダンベル形試験片の長手方向に対し 45° の角度をなす方向から破面を撮影し, 得られた SEM 写真よりガラス繊維の引抜け長さ分布 (測定本数は約 350 本) を測定した。各試験片の引張強度および平均引抜け長さを Table 1 に, 各試験片のガラス繊維の引抜けの様子を Fig. 3 に, 引抜け長さの累積分布を Fig. 4 に示す。Table 1 より引張強度は, A材に比べC材, B材の順に低下していることが分かる。また, 平均引抜け長さについても同様な傾向がある。このことは, Fig. 3 の SEM 写真および Fig. 4 に示した各

Fig. 3 SEM observation of pull-out fibers. (a) A-specimen (TiO_2 none), (b) B-specimen (TiO_2 $0.2\ \text{wt}\%$), (c) C-specimen (TiO_2 none, mixed four times by the single screw extruder).

Fig. 4 Experimental results and best-fit curves for cumulative probability of pull-out length.

試験片での引抜け長さの累積分布の図からも分かる。

5.3 試験片中の繊維長さの測定および繊維表面の観察

3種類のガラス短繊維強化ポリアミド6について、各1本ずつのダンベル形の試験片中央部を蟻酸で溶解し、ガラス繊維長さの分布(測定本数は約1,000本)を画像解析装置を用いて測定した。結果をTable 1に示す。また、その累積分布をFig. 5に示す。ガラス繊維の平均長さは

Fig. 5 Cumulative probability of glass fiber length.

Fig. 6 SEM observation of the flaws on the glass fiber surface of B-specimen.

A材>B材,C材となっており、酸化チタンを添加することで繊維長が大きく低下していることが分かる。ここで一言付け加えれば、平均繊維長さと平均引抜け長さの順とは異なることは注目に値する。次にガラス繊維の表面をSEMにより観察した結果を示す。酸化チタンを添加したB材のものだけにFig. 6に示すように非常に多くの傷が見られた。傷の大きさについては、長さ方向ではばらばらであるが、幅は約0.2μmではほぼ一定で酸化チタンの直径と等しいことからこの傷は酸化チタンによるものと考えられる。

6. 計算結果および考察

6.1 ワイブル係数の算出

計算に使用したEガラス繊維およびポリアミド6の縦弾性係数およびポアソン比、食い違いひずみは、カタログからTable 2に示した値とした。摩擦係数μは、一般にガラス繊維強化プラスチックで0.4~0.8と報告されており¹⁴⁾、ここでは0.6とした。また、はく離応力σ_dはσ_d=(4G_iE_f/r_f)^{1/2}より見積もられ⁵⁾、界面ははく離の限界エネルギー解放率G_iに100J/m²を¹⁵⁾代入してσ_d=2.0GPaを得た。

また、Fig. 1に示した繊維が母材中に埋込まれた長さl_bの分布は、Fig. 5に示した試験片中の繊維長さ分布となる長さに0~1の一樣乱数を掛けて見積もった。以上の値を式(2)に代入し繊維に作用する引張応力を求め、これを4章で述べた方法に適用して、ワイブル係数(形状母数m、尺度母数σ₀)の算出を試みた。形状母数mに2~50のうちのいくつかの値を与え、尺度母数σ₀を変数として、測定された引抜け長さl_{pi}の累積確率F_p(l_{pi})と計算により得られる累積確率F_{cp}(l_{pi})との偏差の2乗和、すなわち次式で与えられるL(m, σ₀)を最小にした。

$$L(m, \sigma_0) = \sum_{i=1}^{n_p} \{F_p(l_{pi}) - F_{cp}(l_{pi})\}^2 \quad (7)$$

ここに、n_pは引抜け長さの測定本数である。このとき、偏差の2乗和L(m, σ₀)の最大値はA材、B材、C材いずれもmが50のときであり、それぞれのmにおいての

Table 2 Material properties of E-glass fiber and polyamide 6.

Material	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Miss fit strain (%)
E-glass fiber	70.0	0.20	—
Polyamide 6	2.45	0.44	2.4

$L(m, \sigma_0)$ を $L(50, \sigma_0)$ で規格化した値、すなわち $L(m, \sigma_0)/L(50, \sigma_0)$ と形状母数 m との関係をFig. 7に示す。規格化した値が小さいものほど計算結果が実験結果に近づいたことになる。しかし、A材、B材、C材いずれも形状母数 m が3~9の範囲でほぼ一定値となり、この方法では、形状母数の正確な値を求めることができなかった。そこで、従来より報告されている形状母数 m の値を調べてみると、ゲージ長さにより多少異なるものの、3~7の値であった^{4,16)}。このことより、形状母数 m の概略値として値3~9はほぼ妥当な値であると思われる。

そこで、まずA材、B材、C材について、いずれも $m=5.0$ として求まる引抜け長さの累積分布の結果をFig. 4に実線で示した。実験結果と計算結果はよく一致していることが分かる。また、このとき得られた尺度母数 σ_0 、基準長さ100 μm でのガラス繊維の平均強度 $\bar{\sigma}_B^*$ 、繊維の引抜け開始時における界面はく離している長さの平均値、すなわち平均はく離長さをTable 3に示した。ガラス短繊維強化複合材では、繊維が破断して引抜ける場合と破断せずそのまま引抜ける場合があり、破断するガラ

ス繊維の割合もTable 3に合せて示した。従来報告されているガラス繊維のバージン材での尺度母数 σ_0 は、1.5~2.2 GPa^{4,16)}であり、本研究の結果はこれらに比べて非常に小さくなっている。しかし、日和ら¹⁷⁾は、ガラスクロスFRPの疲労試験(応力120 MPaで寿命比0.7)後においては、尺度母数 σ_0 は1.82 GPaから0.76 GPaまで低下し、さらに形状母数 m も6.67から約4.0まで低下することを報告している。本研究に用いたガラス短繊維強化ポリアミド6中の繊維に、混練、射出成形時に多くの損傷が生じ、強度に関する尺度母数 σ_0 がこの程度まで低下することは容易に考えられることである。次に、基準長さを100 μm としたときのガラス繊維の平均強度に注目すれば、B材ではA材に比べ大きく低下し、また試験片中でのガラス繊維長さのほぼ等しいC材に比べてもかなり低下していることが分かる。またB材は、A材、C材に比べ平均はく離長さが短く、繊維全体としては引抜けるよりも途中で破断する割合が大きくなるという結果が得られている。すなわち、酸化チタンの添加によりガラス繊維の強度が大きく低下していることが分かる。また、ペレット化を4回行ったC材中の繊維は、ペレット化を1回だけ行ったA材にくらべ、押出機中で加工プロセスが長くなったことにより、より多くの損傷を受け、繊維強度は低下する。

6.2 形状母数およびはく離応力の変化したときの繊維の平均強度の検討

以上は、A材、B材、C材いずれも形状母数を $m=5.0$ として強度のばらつきが同じであると仮定したときの結果である。しかしながら、B材のガラス繊維表面には酸化チタンによるものと思われる非常に多くの傷が発生していることから現実的にはこのようなことは考えにくい。前述の日和ら¹⁷⁾の結果において、疲労試験後では形状母数 m も低下、つまり強度のばらつきが大きくなることが示されていることから、本研究においてもB材はA

Fig. 7 Relationship between $L(m, \sigma_0)/L(50, \sigma_0)$ and shape parameter m .

Table 3 A summary of Weibull moduli, average fiber strength, average debond length and the ratio of fiber breakage.

Specimen type	Weibull moduli		Average fiber strength (fiber length 100 μm) $\bar{\sigma}_B^*$ (GPa)	Average debond length (μm)	Ratio of the fiber breakage (%)
	Shape parameter m	Scale parameter σ_0 (GPa)			
A	5	0.448	2.60	75.1	34.2
B	5	0.308	1.78	34.3	61.6
C	5	0.392	2.27	54.2	38.1

Fig. 8 Relationship between average fiber strength $\bar{\sigma}_B^*$ and shape parameter m .

Fig. 9 Relationship between average fiber strength $\bar{\sigma}_B^*$ and debond stress σ_d .

材に比べ形状母数 m は小さくなる傾向にあると考えられる。この傾向は、4回ペレット化を行ったC材についても同様と考えられるがB材で見られるような傷が観察されないことから形状母数 m の低下はB材ほどは大きくないと推定できる。

そこで、前章で得た形状母数 m の概略値3~9を参考にして、形状母数が2~11における基準長さ100 μm のガラス繊維平均強度 $\bar{\sigma}_B^*$ の変化をFig. 8に示した。形状母数 m が小さくなると平均強度 $\bar{\sigma}_B^*$ はやや低下することが分かる。たとえば、A材の m の値を5.0(変動係数 $CV=0.224$)、B材の m の値を3.0(変動係数 $CV=0.363$)とすると、そのときの平均強度の差は1.08 GPaと見積もられる。この差はTable 3に示したA材、B材とも m の値を5.0としたときの平均強度の差0.82 GPaよりもさらに大きい。

次に、はく離応力が変化した場合について検討する。

これまでの、いずれもはく離応力 σ_d を2.0 GPa(界面はく離の限界エネルギー解放率が100 J/m²)としてワイブル係数およびガラス繊維の平均強度を求めた。ここでは、形状母数 m の値を5.0としたときのはく離応力 σ_d と平均強度 $\bar{\sigma}_B^*$ との関係を調べる。計算結果はFig. 9に示す通りである。A材、B材およびC材のいずれもはく離応力 σ_d が小さくなると平均強度 $\bar{\sigma}_B^*$ は小さく見積もられることが分かる。ガラス繊維の表面状態の変化を考慮すると、A材とB材は必ずしも同じ界面はく離の限界エネルギー解放率であるとは限らず、多くの傷の存在するB材のはく離応力 σ_d はA材のそれよりは低下している可能性がある。たとえば、傷の発生により、B材の界面はく離の限界エネルギー解放率が75 J/m² ($\sigma_d=1.8$ GPaに相当)まで低下したとすると、A材とB材のガラス繊維の平均強度の差は0.96 GPaとなり、Table 3に示したA材、B材ともはく離応力 σ_d を2.0 GPaとしたときの平均強度の差0.82 GPaよりもさらに大きい。このように酸化チタンを添加することで尺度母数 σ_0 の低下と同時に、形状母数 m および、多くの傷の発生によるはく離応力 σ_d の低下も伴う可能性があると考えられ、これらによってガラス繊維の平均強度が大きく低下していることが分かった。

7. 結 言

射出成形されるガラス短繊維強化熱可塑性樹脂に、微量の無機添加物(酸化チタン)を加えることで引き起こされる複合材の引張強度の低下の原因について、引張試験後のガラス繊維の引抜け長さ分布を用いて、ガラス繊維の強度に関するワイブル係数の変化の観点から考察した。その結果、以下の知見を得ることができた。

1) 酸化チタンの添加により、ガラス繊維の強度に関するワイブル係数、特に尺度母数が著しく低下する。その結果、ガラス繊維の平均強度が大幅に低下し、それが複合材の引張強度の低下の直接的原因の一つであることを明らかにした。

2) 加工プロセス(ペレット化)が長くなることによっても繊維は損傷を受け、引張強度が低下することを明らかにした。ただし、ペレット化を多数行ってガラス繊維強化ポリアミド6中のガラス繊維の長さを酸化チタンを添加したものと同程度に短くしたときでも、引張強度の低下の度合は酸化チタンを添加したものに比べると小さい。

本研究の一部は、平成4、5年度文部省科学研究費補助

金一般研究(C)04650077(研究代表者 関根英樹)および平成4年度池谷科学技術振興財団研究助成041071A(研究代表者 関根英樹)によったものであることを付記し謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) S.S. Parikh : *Prepr. Ann. Conf. Rein. Plast. Comp. Inst.*, **39** (1984), Session 13-B, 1-4.
- 2) 高野菊男 : プラスチックエージ, **33** (1986), 126-130.
- 3) たとえば, R. Burns, A.G. Hankin & A.E. Johnson : *Prepr. Ann. Tech. Conf.*, **29** (1974), Section 20-A, 1-8; 三輪 実, 大沢直志, 富田厚志 : 高分子論文集, **41** (1984), 353-360.
- 4) A.G. Metcalfe & G.K. Schmitz : *Proc. ASTM*, **64** (1964), 1075-1093.
- 5) J.K. Wells & P.W.R. Beaumont : *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 1275-1284.
- 6) H. Sekine & H. Suzuki : *JSME Int. J., Ser. I*, **34** (1991), 228-233.
- 7) C. Lhymn & J.M. Schultz : *J. Mater. Sci.*, **18** (1983), 2029-2046.
- 8) N. Sato, T. Kurauchi, S. Sato & O. Kamigaito : *J. Comp. Mater.*, **22** (1988), 850-873.
- 9) 崔 洛三, 高橋 清 : 日本複合材料学会誌, **15** (1989), 222-228.
- 10) E. Rabinowicz : *Friction and Wear of Material*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1965), p. 54.
- 11) 合田公一, 山本匡章, 福永秀春 : 機論 A, **54** (1988), 1191-1194.
- 12) El. M. Asloun, J.B. Donnet, G. Guilpain, M. Nardin & J. Schultz : *J. Mater. Sci.*, **24** (1989), 3504-3510.
- 13) ASTM Standard D-638, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 08.01, ASTM, Easton, Md. (1989), pp. 168-176.
- 14) M.R. Piggott & P.S. Chua : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26** (1987), 672-677.
- 15) M.R. Piggott : *Comp. Sci. Tech.*, **30** (1987), 295-306.
- 16) 三木光範 : 材料, **30** (1981), 34-38.
- 17) 日和千秋, 浅川浩一, 中川隆夫 : 材料, **34** (1985), 59-63.