ガラス繊維粉末充てん高分子フィルムのヤング率*

前 田 松 夫** 日 比 貞 雄** 吉 村 正***

Study of Young's Modulus of Polymer Film Filled with Fragmented Glass Fibers

by

Matsuo MAEDA, Sadao HIBI and Tadashi YOSHIMURA

(Department of Fider and Polymer Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

There have been several papers hitherto published relating to young's modulus of polymer film filled fragmented glass fibers to the moduli of its constituents. Few of them have, however, taken the orientation distribution of the glass fibers into consideration in calculating the bulk modulus.

In this paper, the effect of oriation distribution of the glass fiber upon the bulk modulus is first formulated on a basis of the homogeneous stress hypothesis for an aggregate model of concentric structural units consisting of the glass fiber surrounded by the polymer component. Then, the structural unit is corrected so that the normal stress in the fiber varies along the fiber axis.

The anisotropy of Young's modulus calculated upon the above given model agrees fairly well with that observed for polyethylene and polyester films both filled with glass fibers in a range of volume fractions less than 30%.

(Received Oct. 16, 1970)

1 緒 論

ガラス短繊維を充てんした樹脂のヤング率の計算に関する理論としては、まず Cox¹⁾ が繊維の板状集合体に用いた理論に基づいて、ひずみ均一分布を仮定して平面応力状態のヤング率を計算する方法がある²⁾。この方法はガラス繊維を極端に単純化して繊維軸方向の力に対してのみ抵抗を示すバネで近似している³⁾ので、Lees は Whitney と Riley の理論を修正してガラス繊維を等方性弾性体として計算に導入した。そしてガラス短繊維を平行に充てんした高分子フィルムのヤング率方向異存性を計算し、その平均値としてガラス繊維が平面的にランダム配置して充てんされた高分子フィルムのヤング率を求めたが、その計算には Halpin⁴⁾ が指摘するごとく誤りがある。Halpin と Tsai は Hill の理論を発展させて、ガラス繊維を充てんした樹脂薄板の弾性係数を成分のそれらから計算する工学的一般式を誘導した。Halpin と Paganó⁵⁾ はこれを平行配列短繊維を充てんした樹脂薄板の繊維軸方向と直交方向のヤング率の計算に適用し、さらにその結果を積層板の弾性定数の座標変換不変量の公式を単純化した結果⁶⁾に代入して、ランダム配向したガラス単繊維充てん樹脂薄板のヤング率を計算した。しかし以上の方法には

なお、(1)繊維の配向分布を主として平面配向として取り扱っている。(2)繊維の配向分布と複合材弾性係数との相関が一般化されていない。(3)短繊維と連続繊維の区別が明りょうでない。等の欠点を有する。複合材料に対するこれらの理論および計算と別に筆者らは先に結晶性高分子フィルムの配向構造単位を設定して、高分子固体を結晶非晶両相から構成される構造単位集合体として表示し構造単位の配位の配向から延伸結晶性高分子フィルムのヤング率の異方性を検討した。これらの方法は従来多結晶体の弾性係数あるいはコンプライアンの計算に用いられた近似法を敷衍したものであるが、構造単位の配向分布関数と弾性係数との相関を厳密に定義できる長所があり、その構造単位を複合材料の構造単位に置換すると Holliday のいう representative cell¹¹⁾ あるいは Hashin の representative volume element¹²⁾ に相当するから、次節で述べる本実験試料の構造単位については高分子結晶単位胞や無定形網目の弾性係数の推定に比してより正確な定数決定が可能になる。また従来の二成分不均質系に対する理論ならびに計算結果をかなり自由に選択して構造単位とその固有弾性係数を決定でき、その後は空間平均化の方法のみが問題となる。そこで本報では非晶相内に微結晶が混在する不均質系のヤング率異方性の計算に用いた上記方法が構造単位を変更することによって、質的に全く異なる二成分系、すなわち弾性係数がお互いに違う

* 原稿受理 昭和45年10月16日

** 正 会 員 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町

*** 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町

二種類の等方性弾性体から構成される二成分混合系のヤング率の計算ならびにその異方性発見の説明に適用可能か否かを明らかにし、次いでガラス繊維の配向と試料のヤング率の相関を実験ならびに理論的に検討することを目的とした。また本報では Whitney, Riley¹⁴⁾ および Hashin, Rosen のモデルと計算結果によって構造単位を設定したが、これらの計算結果は連続繊維が平行に充てんされた場合であるから、後述のように短繊維の場合に適合するように修正した。

2 実験試料

樹脂：低密度ポリエチレン（ユカロン YK-50，粘度平均分子量 19000，結晶化度 49%），充てん剤：ガラス繊維粉末（平均長 3.07×10^{-3} cm，平均直径 7.73×10^{-4} cm），上記樹脂のペレットとガラス繊維粉末を所定の体積分率で混合した後，キシレンを加えて加熱，ポリエチレンを溶解させてから，吸収炉過器および真空乾燥器を用いてキシレンを完全に除いて試料粉末をまず製作した。次にガラス体積分率 $V_f = 3, 5, 10, 20, 30, 40\%$ ごとに用意した試料粉末を用いて 180°C ， 250 kg/cm^2 で約 5 分間プレス成型後， 110°C まで空冷，その後直ちに水冷して $20 \times 20 \times 0.02 \text{ cm}^3$ のフィルムを製作した。ただし成型時試料粉末を金型枠内に置く時，ランダム配向を希望する場合は枠内に均等に分散配置し，選択配向を希望する時は原料粉末を枠内の中央に固めて置いた。

3 力学モデル

3.1 構造単位モデル

構造単位として Fig. 1 のモデルを採用し，試料はこの構造単位が成型条件で規定される配向分布関数にしたがって平均化されたものと仮定する。ただし図の円筒の外周および内周の半径 W と R を $R^2/W^2 = V_f$ の関

Fig. 1. Anisotropic structural unit with cylindrical symmetry about fiber axis.

係を満足するようにとる。

3.2 構造単位の弾性コンプライアンス

緒論で述べたように Whitney⁴⁾ らと Hashin¹⁴⁾ らはガラス糸あるいはガラス繊維を平行にそろえて充てんした FRP について，構造単位を Fig. 1 と同様にガラスと樹脂の同心円筒にとり，ガラスと樹脂の弾性係数から構造単位の弾性係数を計算する式を誘導したので，その結果を引用すると，Fig. 1 の主軸に関する構造単位の弾性係数は

$$E_{33} = E_r + (E_f - E_r) \cdot V_f + \frac{2(\nu_f - \nu_r)^2 E_f E_r (1 - V_f) \cdot V_f}{E_r (1 - V_f) \cdot L' + [LV_f + (1 + \nu_r)] E_f} \quad (1)$$

ここで

$$L' = 1 - \nu_f - 2\nu_f^2 \quad (2)$$

$$L = 1 - \nu_r - 2\nu_r^2 \quad (3)$$

である。

$$E_{11} = \frac{2K \cdot (1 - \nu_{12}) \cdot E_{33}}{E_{33} + 4K \cdot \nu_{31}^2} = E_{22} \quad (4)$$

ここで

$$K = \frac{(k' + G_r) \cdot k + (k' - k) G_r \cdot V_f}{(k' + G_r) - (k' - k) \cdot V_f} \quad (5)$$

$$k' = \frac{E_f}{2L'} \quad (6)$$

$$k = \frac{E_r}{2L} \quad (7)$$

$$\nu_{12} = \nu_f V_f + \nu_r \cdot (1 - V_f) \quad (8)$$

$$\nu_{31} = \nu_r + \frac{2(\nu_f - \nu_r) \cdot (1 - \nu_r^2) E_f V_f}{E_r \cdot (1 - V_f) \cdot L' + [LV_f + (1 + \nu_r)] \cdot E_f} \quad (9)$$

$$G_{13} = \frac{[(G_f + G_r) + (G_f - G_r) \cdot V_f] \cdot G_r}{(G_f + G_r) - (G_f - G_r) \cdot V_f} \quad (10)$$

以上のうち E はヤング率， G は剛性率， ν はポアソン比であり，添字 r は樹脂， f はガラスをそれぞれ指示する。また G_f ， G_r の計算には

$$G = E/2(1 + \nu) \quad (11)$$

の関係をを用いる。構造単位の主軸に関するコンプライアンス S_{ij}^u のマトリックスは

$$\begin{pmatrix} S_{11}^u & S_{12}^u & S_{13}^u & 0 & 0 & 0 \\ & S_{11}^u & S_{13}^u & 0 & 0 & 0 \\ & & S_{33}^u & 0 & 0 & 0 \\ & & & S_{55}^u & 0 & 0 \\ & & & & S_{55}^u & 0 \\ & & & & & 2(S_{11}^u - S_{12}^u) \end{pmatrix} \quad (12)$$

となって 5 この独立な要素を有する。 S_{ij}^u と (1)~(10) 式までの弾性係数との関係は

$$\left. \begin{aligned} S_{11}^u &= \frac{1}{E_{11}}, \quad S_{12}^u = -\frac{\nu_{12}}{E_{11}}, \quad S_{13}^u = -\frac{\nu_{31}}{E_{33}}, \\ S_{33}^u &= \frac{1}{E_{33}}, \quad S_{55}^u = \frac{1}{G_{13}}, \\ S_{66}^u &= 2(S_{11}^u - S_{12}^u) = \frac{2}{E_{11}}(1 + \nu_{12}) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

であらわされる。

3・3 構造単位集合体としての試料のヤング率

弾性的に異方性を有する粒子の集合体の弾性係数を構成粒子の弾性係数から評価する方法としては、従来から応力が均一に分布すると仮定する Reuss モデル¹⁷⁾とひずみの均一分布を仮定する Voigt モデル¹⁸⁾が用いられているが、実際の集合体の弾性係数はこの2つの方法から計算される値の中間に存在することが確かめられている¹⁹⁾。以下ではまず応力の均一分布を仮定して構造単位集合体のヤング率を計算し、次節でガラスと樹脂の2相よりなる Voigt モデルのガラス相のヤング率を修正して均一ひずみを仮定した補正を行なう。試料内固定座標系 $x_1'x_2'x_3'$ と構造単位主軸 $x_1x_2x_3$ の関係を原点を等しくして Fig. 2 で示すように3つの Euler

Fig. 2. Euler angles relating Cartesian coordinates $O-X_1X_2X_3$ fixed within the structural unit to another Cartesian coordinates $O-X_1'X_2'X_3'$ fixed with the film specimen

の角 θ, ϕ, ψ で関係づけ、さらに構造単位が x_3 軸の周りで円筒対称性を有するので一般性を喪失することなく $\psi=0$ と置くと、 $O-x_1, x_2, x_3$ より $O-x_1', x_2', x_3'$ 系への変換マトリックスは

$$(a_{ij}) = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & -\sin \phi & \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi & \cos \phi & \sin \theta \sin \phi \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (14)$$

となる。 a_{ij} を用いて構造単位の $O-x_1'x_2'x_3'$ 座標系に関するコンプライアンス s_{ijmn} を主軸に関するコンプライアンス s_{opqr}^u で表わすと

$$s_{ijmn} = \sum_{o=1}^3 \sum_{p=1}^3 \sum_{q=1}^3 \sum_{r=1}^3 a_{io} a_{jp} a_{mq} a_{nr} s_{opqr}^u \quad (15)$$

となる。ただしここで便宜上コンプライアンスの添字は4階テンソンに対応する元来の数4を用いた。応力均等分布の仮定によつて、 $O-x_1'x_2'x_3'$ 座標に関するコンプライアンスは(15)式の空間平均値として表わされるので

$$\langle s_{ijmn} \rangle = \sum_{o=1}^3 \sum_{p=1}^3 \sum_{q=1}^3 \sum_{r=1}^3 \langle a_{io} a_{jp} a_{mq} a_{nr} \rangle s_{opqr}^u \quad (16)$$

となる。特に x_3' 軸方向のヤング率の逆数は

$$\langle s_{3333} \rangle = \sum_{o=1}^3 \sum_{p=1}^3 \sum_{q=1}^3 \sum_{r=1}^3 \langle a_{3o} a_{3p} a_{3q} a_{3r} \rangle s_{opqr}^u \quad (17)$$

で表わされる。再び(12)式のマトリックス要素の指標と合わせて2この添字でコンプライアンスを工学的表示に書き換えた後、(12)式の対称性を考慮して(17)式右辺を展開すると

$$\begin{aligned} \langle s_{33} \rangle = & \langle (a_{31}^2 + a_{32}^2)^2 \rangle s_{11}^u + \langle a_{33}^4 \rangle s_{33}^u \\ & + (\langle a_{31}^2 \cdot a_{33}^2 \rangle + \langle a_{32}^2 \cdot a_{33}^2 \rangle) \\ & \cdot (2s_{13}^u + s_{55}^u) \end{aligned} \quad (18)$$

a_{ij} の代わりに(14)式の要素を用いると

$$\begin{aligned} \langle s_{33} \rangle = & \langle \sin^4 \theta \rangle s_{11}^u + \langle \cos^4 \theta \rangle s_{33}^u \\ & + \langle \sin^2 \theta \cos^2 \theta \rangle (2s_{13}^u + s_{55}^u) \end{aligned} \quad (19)$$

となる。同様にして x_1', x_2' 軸方向のヤング率の逆数は

$$\begin{aligned} \langle s_{11} \rangle = & \langle (\cos^2 \theta \cos^2 \phi + \sin^2 \phi)^2 \rangle s_{11}^u \\ & + \langle \sin^4 \theta \cos^4 \phi \rangle s_{33}^u + (\langle \cos^2 \theta \sin^2 \theta \cos^4 \phi \rangle \\ & + \langle \sin^2 \theta \sin^2 \phi \cos^2 \phi \rangle) (2s_{13}^u + s_{55}^u) \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \langle s_{22} \rangle = & \langle (\cos^2 \theta \sin^2 \phi + \cos^2 \phi)^2 \rangle s_{11}^u \\ & + \langle \sin^4 \theta \sin^4 \phi \rangle s_{33}^u + (\langle \cos^2 \theta \sin^2 \theta \sin^4 \phi \rangle \\ & + \langle \sin^2 \theta \sin^2 \phi \cos^2 \phi \rangle) (2s_{13}^u + s_{55}^u) \end{aligned} \quad (21)$$

(19)~(21)式右辺の各平均値は、配向分布関数 $w(\theta, \phi)$ を用いて積分

$$\begin{aligned} & \langle \sin^m \theta \cos^n \theta \sin^p \phi \cos^q \phi \rangle \\ & = \frac{1}{2\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin^m \theta \cos^n \theta \sin^p \phi \cos^q \phi \\ & \quad \cdot w(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (22)$$

で表わされるが、特に空間的にランダム配向の場合には

$$\left. \begin{aligned} \langle \cos^4 \theta \rangle &= \frac{1}{5}, \quad \langle \sin^4 \theta \rangle = \frac{8}{15}, \\ \langle \sin^2 \theta \cos^2 \theta \rangle &= \frac{2}{15}, \quad \langle \cos^4 \theta \cos^4 \phi \rangle = \frac{3}{40}, \\ \langle \cos^2 \theta \cos^2 \phi \sin^2 \phi \rangle &= \frac{1}{24}, \quad \langle \sin^4 \theta \cos^4 \phi \rangle = \frac{1}{5} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

であるからこれらの値を(19)~(21)に代入すると、任意方向のヤング率の逆数は

$$s^{SR} = \frac{1}{5} s_{33}^u + \frac{8}{15} s_{11}^u + \frac{2}{15} \cdot (2s_{13}^u + s_{55}^u) \quad (24)$$

となる。次に本実験の試料はプレス成型によつて作られたフィルムであるから、特別にガラス繊維軸が全部試料フィルム面と平行になる場合を考える。すなわち、この場合は構造単位の x_3 軸がフィルム面 $x_2'-x_3'$ 面内にあるか、平行であるので Fig. 2 で $\phi=\pi/2$ の場合に相当する。したがって $\sin \phi=1, \cos \phi=0$ を(19)~(21)式に代入して、空間配向と区別するために x_3' 軸と x_3 軸のなす角を Θ で表わし、さらに指標 p を上部に付記すると

$$\begin{aligned} \langle s_{33}^p \rangle = & \langle \sin^4 \Theta \rangle s_{11}^u + \langle \cos^4 \Theta \rangle s_{33}^u \\ & + \langle \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta \rangle (2s_{13}^u + s_{55}^u) \end{aligned} \quad (25)$$

$$\langle s_{11}^p \rangle = s_{11}^u \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \langle s_{22}^p \rangle = & \langle \cos^4 \theta \rangle s_{11}^u + \langle \sin^4 \theta \rangle s_{33}^u \\ & + \langle \cos^2 \theta \cdot \sin^2 \theta \rangle (2s_{13}^u + s_{55}^u) \end{aligned} \quad (27)$$

ただし右辺の平均値は配向分布関数 $w(\theta)$ を用いて積分

$$\langle \sin^m \theta \cos^n \theta \rangle = \int_0^{\pi/2} w(\theta) \sin^m \theta \cos^n \theta d\theta$$

で表わされる．特に $x_2' - x_3'$ 面内ランダム配向の場合は

$$s_{PR}^R = \frac{3}{8} s_{33}^u + \frac{3}{8} s_{11}^u + \frac{1}{8} (2s_{13}^u + s_{55}^u) = s_{22}^R \quad (28)$$

となる．

3・4 構造単位のヤング率の修正

試料の構造単位として採用した Fig. 1 のモデルはガラス棒が樹脂を貫通している場合に相当し、構造単位の端面に一樣に加えられる垂直荷重によって発生するガラスの応力は、試料の引張りによって試料内のガラス繊維に発生する応力分布とはかなりの違いが予想され、現実に近い構造単位モデルとしては Fig. 3 (b) の

Fig. 3. Corrected structural unit by a factor β and its dimensional illustration so that glass fiber is embedded concentrically in polymer matrix.

ようにマトリックス円筒の軸とその中心線を一致させてガラス棒が完全に埋み込めたモデルがより適当と考えられる．すなわち Fig. 3 モデル(a)では端面に一樣分布する垂直荷重によってガラス棒の断面に一定の垂直応力が発生するが、(b)図のモデルの端面に同様な荷重がかかる場合のガラス断面の垂直応力は軸に沿って変化し、ガラスの両端から中央に向かって増加し、中央付近で最大になることが知られている^{20)~23)}．ガラス中央付近に生ずる垂直応力の最大値は、荷重方向の線ひずみのモデル全体にわたる平均値 $\bar{\epsilon}$ にガラスのヤング率 E_f を掛けた値にほぼ等しいと考えられるので、Fig. 1 のモデルから(1)~(10)式を用いて試料のヤング率を計算すると実際の値を過大評価することになる．そこで(1)~(10)式を用いて計算される試料のコンプライアンスを現実の値に近づけるために、ガラスのヤング率 E_f に1より小さい定数(以後これを記号 β で示す)を掛けて E_f の代わりに $E_f \beta$ を用いることにした．軸方向の荷重

に対して Fig. 3 (a') に示すように、モデル(a)と(b)を等価にするための定数 β の誘導を次に示す．(b)図あるいは類似のモデル中のガラスの応力分布の計算は Cox, Dow, Rosen, ²⁴⁾ ²⁵⁾ によって行なわれているが、以下 Cox と同じくガラス繊維端においてマトリックスからガラスへの力の伝達がなく、両者の境界側面に沿ったせん断応力によってのみ力の伝達が行なわれると仮定する．(b)図に示すように原点をガラス繊維の一端として繊維軸を z 軸にとると、せん断力 $2\pi r_f \tau$ と繊維断面の垂直力 $\sigma_f \pi r_f^2$ の釣り合いから

$$\tau + \frac{r_f}{2} \frac{d\sigma_f}{dz} = 0 \quad (29)$$

ただし、 r_f : ガラス繊維半径、 τ : ガラス側面の境界におけるせん断応力、 σ_f : ガラス断面の垂直応力．せん断応力 τ は境界付近の剛性率 G_b とせん断ひずみ γ によって

$$\tau = G_b \cdot \gamma \quad (30)$$

で表わされ、さらに γ はガラスの繊維軸方向の変位 u_f と樹脂の z 方向の変位 u_r の差に比例すると仮定し

$$\gamma = \frac{u_r - u_f}{r_r - r_f} \quad (31)$$

とおく．(30)および(31)式を(29)式に代入して z で微分し、 $du_r/dz = \bar{\epsilon}$ 、 $du_f/dz = \sigma_f/E_f$ 、 $H \equiv (2G_b/r_f) \cdot (1/r_r - r_f)$ とおくと

$$\frac{d^2 \sigma_f}{dz^2} + H(\bar{\epsilon} - \frac{\sigma_f}{E_f}) = 0 \quad (32)$$

(32)式は $\bar{\epsilon} = \text{一定}$ とし、境界条件 $\sigma_f(0) = \sigma_f(L) = 0$ によって、

$$\sigma_f(z) = E_f \cdot \bar{\epsilon} \left[1 - \frac{\cos h \eta \cdot \left(\frac{L}{2} - z \right)}{\cos h \eta \cdot \frac{L}{2}} \right] \quad (33)$$

を得る．ここで

$$\eta^2 = H/E_f \quad (34)$$

である． $L/2 = l$ として z 軸の座標原点を $L/2$ に移動すると

$$\sigma_f(z) = E_f \cdot \bar{\epsilon} \left[1 - \frac{\cos \eta z}{\cos \eta l} \right] \quad (35)$$

次に繊維軸方向の応力の平均値を(35)式から求め

$$\bar{\sigma}_f = \frac{1}{l} \int_0^l \sigma_f(z) dz = E_f \cdot \bar{\epsilon} \cdot \beta \quad (36)$$

$$\beta = 1 - \frac{1}{N} \tan h N \quad (37)$$

$$N = \eta \cdot l \quad (38)$$

を得る． N は H の定義および(34)式から

$$N = \frac{l}{r_f} \left[\frac{2G_b}{E_f \left(\frac{r_r}{r_f} - 1 \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (39)$$

で与えられる．Fig. 1 の構造単位モデルの半径比 R/W で r_f/r_r を近似すると、 N を決定する式として

$$N = \frac{l}{r_f} \left[\frac{2G_b}{E_f(V_f^{-1/2} - 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

を得る. Harday²⁶⁾らは Rosen²⁵⁾の計算結果を利用して (37) および (40) 式と同じ式を導き, G_b の値に樹脂の剛性率を代入している. しかし (30)~(40) 式は, ガラスと樹脂との間の境界層の厚さが数百 Å 以下であることを考慮し Rosen のガラス, 境界層および試料の平均的性質を有するガラス-樹脂混合相からなる 3 相モデルの境界層の厚さを無限小にした場合に相当するので, Harday²⁶⁾らが $G_b = G_r$ としたことは正確ではなく, むしろ弾性領域で成立する式を大変形領域で使用するために式の導出過程と無関係に使用したものと考えられる. 一方ガラスとポリエチレンとの相互作用は現段階では不明であるが, 極性および吸湿性がないことからエポキシ, ポリエステル樹脂よりもかなり affinity が少ないと考えられる. これに対して繊維の接近による相互作用によってガラス繊維周辺のせん断力が影響されることは明かであり, 特に本実験試料のように短繊維が平行配列していない場合は繊維が他に接触またはきわめて接近する確率が大きくなり, (30) 式のせん断力について $G_b r > G_r r$ となるであろう. そこで繊維の全く勝手な接近による相互作用の影響を構造単位の弾性係数に最も単純に導入するために, 注目する繊維のまわりにガラス樹脂の混合層が存在すると仮定して

$$G_b = G_f V_f + G_r (1 - V_f) \quad (41)$$

と置く. この結果は前述のごとく Rosen のモデルで境界層の影響を無視したものと一致する. (41) と (40) 式を (37) 式に代入すると β が形状因子 l/r_f をパラメータとし, ガラス体積分率の関数として計算され, $\beta \cdot E_f$ を (1)~(10) 式の E_f の代わりに用いると修正された構造単位の弾性係数が計算でき, 最後にこれらの結果を (13) 式を通して (24) および (28) 式に代入すると, ガラス繊維がランダム空間配向およびランダム面配向をしている試料のヤング率が計算される. ポリエチレンのヤング率を $E_r = 0.27 \times 10^{10}$ dyne/cm² (動の実験による測定値), ガラスのヤング率およびポアソン比をそれぞれ $E_f = 70 \times 10^{10}$ dyne/cm², $\nu_f = 0.22$ として, ポリエチレンのポアソン比 ν_r をパラメータにとって $\nu_r = 0.38, 0.40, 0.42, 0.45$ について計算した結果を Fig. 4 の実験および鎖線で示す.

図の点線は $\nu_r = 0.4$ の場合の無修正構造単位を用いた場合, すなわち $\beta = 1$ として計算した E_{SR} を表わす. また比較のためにポリエステル樹脂にガラス繊維粉末を充てんした系に対して, $E_r = 3.46 \times 10^{10}$ dyne/cm², $\nu_r = 0.40$, $E_f = 70 \times 10^{10}$ dyne/cm², $\nu_f = 0.22$ として計算した結果を Fig. 5 の実験および鎖線で示す. ただし (40) 式中の形状因子 l/r_f の値はガラス繊維の平均値

Fig. 4. Comparison of Young's modulus calculated from random orientation of the structural units in either three or two dimensions, with that observed for polyethylene films filled with fragmented glass fibers.

Fig. 5. Comparison between calculated and measured Young's moduli of polyester films filled with fragmented glass fibers.

から $30.70 \div 7.73 \approx 3.97$, と文献 25) より $14 \div 2 = 7$ を用いた.

4 ガラス繊維の配向測定法

万能投影器を用いた試料内のガラス繊維をフィルム面およびこれと垂直な面 (Fig. 6 図 $x_2'-x_3'$ 面および $x_1'-x_2'$ 面) に別々に拡大投影して, (19) と (25) 式中の余弦および正弦の 4 次の平均値を推定する方法を以下述べる. 先ず後述のヤング率測定用試験片 ($4 \times 0.1 \times 0.02$ cm³) の長さ方向を x_3' 軸に, 幅方向を x_2' 軸に, 厚さ方向を x_1' 軸に一致させ, フィルム面上で x_3' 軸と

Fig. 6. Geometrical relationship between orientation of a glass fiber and its projections onto three principal planes, $OX_1'X_2'$, $OX_2'X_3'$, and $OX_3'X_1'$.

Fig. 7. Orientation distribution of glass fibers in terms of projected angles, H and χ° .

平行に引いた直線 x_1' 方向の入射光によると繊維軸の投影とがなす角 θ' を $90^\circ/5^\circ=18$ 区間に分けて読取り θ' に関する配向の度数分布を作成した. 次に試験片をフィルム面と垂直に薄く切って $x_1'-x_2'$ 面を新しいフィルム面とする薄片を作り, x_3' 軸と平行に光を入射

してガラス繊維軸の投影と x_2' 軸となす角 x を同様に測定して x に関する度数分布を作った. Fig. 6 にガラス繊維軸方向の単位ベクトル r と θ' , x の関係を示す. この際の試料のガラス体積分率は光線透過量から制限されて $V_f=3, 10\%$ の二種とし, 前述のように試料粉末を金枠中央に固めてプレス成型したフィルムより切断採取した試験片を測定した. Fig. 7 に θ' の分布型式が異なる 3 種類の度数分布の測定結果の例を示すが, x の度数はいずれの場合も零度付近で急激に増加しフィルム面内に面配向をしようとする傾向が明らかである. 問題の $\cos \theta$ は Fig. 6 を参照して球面三角の公式から

$$\cos \theta = \cos \theta_0 \cos x \quad (42)$$

の関係があるので, Fig. 7 の結果を考慮して θ_0' に関する分布と x に関する分布が独立で, またフィルムが比較的薄いことから $\theta' \approx \theta_0$ と仮定すると

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \langle \cos^2 x \rangle \cdot \langle \cos^2 \theta' \rangle \quad (43)$$

$$\langle \cos^4 \theta \rangle = \langle \cos^4 x \rangle \cdot \langle \cos^4 \theta' \rangle \quad (44)$$

となり, x および θ' の度数分布を用いて $\langle \cos^2 \theta \rangle$, $\langle \cos^4 \theta \rangle$ が計算できる. また (19) 式中の $\langle \sin^2 \theta \rangle$, $\langle \sin^2 \theta \cos^2 \theta \rangle$ は

$$\langle \sin^4 \theta \rangle = 1 - 2\langle \cos^2 \theta \rangle + \langle \cos^4 \theta \rangle \quad (45)$$

$$\langle \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos^4 \theta \rangle \quad (46)$$

から計算され, 特に (25) 式で示される平面ランダム配向の場合は Fig. 6 で $\psi = \pi/2$, $x = 0$ になるから,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \langle \cos^2 \theta' \rangle, \quad \langle \cos^4 \theta \rangle = \langle \cos^4 \theta' \rangle$$

を求めて, (45), (46) 式から $\langle \sin^4 \theta \rangle$, $\langle \sin^2 \theta \cos^2 \theta \rangle$ が計算できる. 以上の結果を (19) または (25) 式に代入すれば x_3' 方向 (ヤング率測定方向) のヤング率を前節で既に計算したところの, 構造単位モデルのコンプライアンスを用いて計算でき, 結果を Fig. 8 の白丸で示す. ただし面配向を仮定した計算結果を例として示し, $\nu_r = 0.4$ に限った. 図の横軸には配向の目安として配向係数

Fig. 8. Comparison of calculated dependence of E_{33p} on orientation of glass fibers, with observed one.

$$f_{GP} = 2 \langle \cos^2 \theta \rangle \approx 1 \quad (47)$$

をとった。

5 ヤング率の測定

成型後 10 日以上経過した フィルムを幅 1 mm 長さ 40 mm の短冊状に切り取り、前記 4 の方法で配向測定を行なったものを測定試験片とし、縦波共振法により Vibron II 型 (東洋測器製) を用いて温度 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、振動数 110 cps、チャック間距離 30 mm の条件で測定を行なった。

6 実験結果の考察と結論

以下ヤング率の測定値と計算値を対比して考察および結論を述べる。ポリエチレン-ガラス繊維系フィルムのヤング率測定値を Fig. 4 に丸印で示す。計算された各曲線と比較すると、空間ランダム配向の場合は $V_f = 20\%$ 以下、面配向近似の場合は $V_f = 30\%$ 以下で計算値は測定値とほぼ一致し、面配向を仮定した計算値の方が広い適用範囲となるのは、例を Fig. 7 で示したように試料のガラス繊維はフィルム面内で面配向の傾向を有するためである。また本報の力学モデルは各繊維が樹脂によって取り囲れていることを前提にしているが、ガラス体積分率が増すとガラス繊維相互の接触する機会が増加してこの仮定が不成立となつて、 $V_f = 30\%$ 以上では計算値と測定値の差異が大きくなる。さらに力学モデルの適用性を一般的に確かめるために、すでに筆者らが実験したポリエスチレン-ガラス繊維粉末系フィルム (ガラス繊維直径 0.02 mm, 同平均長 0.14 mm, 樹脂: ポリライト 8200) の動的ヤング率測定値 (振動リード法とパルス伝ば法による測定の³¹⁾ 平均値) を Fig. 5 丸印で示した。測定値と計算値は $V_f = 30\%$ 以下で良好な一致を示し、力学モデルは熱可塑性、熱硬化性樹脂の区別無くガラスが比較的低濃度であれば適用できる。ガラス繊維が特定の方向に優先配向した試料については、ヤング率の側定値を、すでに定義した試験片の配向係数 f_{GP} に対して表示すると、Fig. 8 の黒丸となつて計算値にだいたい一致する。 $V_f = 10\%$ の場合配向係数が負から正に増加するにしたがつてヤング率は大となり、この傾向はガラス濃度が増すとさらに顕著になるものと推定される。最後に有益なご教示を賜った京大河合弘廸教授、ならびに実験試料を供給していただいた富士化工 K.K., 日本硝子繊維 K.K. と三菱油化 K.K. に心からお礼申しあげ

(昭和 45 年 5 月 20 日 日本材料学会第 19 期総会講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Cox, H. L., Brit. J. Appl. Phys., **3**, 72 (1952).
- 2) Loewenstein, K. L., "Glass Systems", in Composite Materials (ed. Holliday, L.), Elsevier, Amsterdam,

p. 165 (1965).

- 3) Lees, J. K., Polymer Engineering and Sci., **8**, 186 (1968).
- 4) Whitney, J. M., and M. B. Riley, J. AIAA, **4**, 1537 (1966).
- 5) Halpin, J. C., J. Composite Materials, **3**, 732 (1969).
- 6) Halpin, J. C., and S. W. Tsai, AFML, TR 67-432.
- 7) Ashton, J. E., J. C. Halpin, and P. H. Petit, "Primer on Composite Materials Analysis", Technomic Pub., U. S. A., Chap. 5 (1969).
- 8) Hill, R., J. Mech. Phys. Solid, **13**, 189 (1965).
- 9) Halpin, J. C., and N. J. Pagano, J. Composite Materials, **3**, 720 (1969).
- 10) Tsai, S. W., and N. J. Pagano, "Invariant Properties of Composite Materials" in Composite Materials Workshop (ed. Tsai, S. W., and *et al.*), Technomic Pub., U. S. A., p. 233 (1968).
- 11) Maeda, M., S. Hibi, F. Itoh, S. Nomura, T. Kawaguchi, and H. Kawai, J. Polymer Sci., Part A-2, **8**, 1303 (1970); 日比貞雄, 前田松夫, 伊藤文博, 高化, **27**, 21 (1970); 日比貞雄, 前田松夫, 松原政幸, 高橋正矩, 下野直彦, **27**, 309 (1970); 前田松夫, 日比貞雄, 繊維と工業, **1**, 653 (1968).
- 11') Roe, R. J., J. Polymer Sci., Part A-2, **8**, 1187 (1970); Nomura, S., S. Kawabata, H. Kawai, Y. Yamaguchi, A. Fukushima, and H. Takahara, J. Polymer Sci., Part A-2, **7**, 325 (1969); Read, B. E., and G. Dean, Polymer, **11**, 598 (1970); Morris, P. R., J. Appl. Phys., **40**, 447 (1969); Ward, I. M., J. Macromol. Sci.-Phys., B 3 (3), 427 (1969).
- 12) Hearmon, R. F. S., "Introduction to Applied Anisotropic Elasticity" (1961) Oxford Univ. Press, London
- 13) Holliday, L., "Geometrical Considerations and Phase Relationships" in Composite Materials (ed. Holliday, L.), Elsevier, Amsterdam, p. 22 (1965).
- 14) Hashine, Z., and B. W. Rosen, J. Appl. Mech., **31**, 233 (1964).
- 15) Hashine, Z., J. Appl. Mech., **29**, 143 (1962).
- 16) 上掲 7) p. 74~77.
- 17) Reuss, A., Z. Angew. Math., **9**, 349 (1929).
- 18) Voigt, W., Lehrbuch der Kristall Physik, Leipzig (1910).
- 19) Hill, R., J. Mech. Phys. Solids, **11**, 357 (1963).
- 20) Tyson, W. R., and G. Davies, Brit. J. Appl. Phys., **10**, 199 (1959).
- 21) Holister, G. S., and C. Thomas, "Fiber Reinforced Materials", Elsevier, Amsterdam, p. 14 (1966).
- 22) Carrara, A. S., and F. J. McGarry, J. Composite Materials, **2**, 222 (1968).
- 23) Chang, C. S., and H. D. Conway, *ibid.*, **2**, 168 (1968).

- 24) Dow, N. F., G. E. C. Missile and Space Division, Report, No. R63SD61.
 25) Rosen, B. W., "Mechanics of Composite Strengthening" in Fiber Composite Materials, A. S. M. Publication, U. S. A. p. 37 (1965).
 26) Hardy, G. F., and H. L. Wagner, J. Appl. Polymer Sci., **13**, 961 (1969).
 27) 上掲 2) p. 155.
 28) 上掲 2) p. 148.
 29) Riley, V. R., J. Composite Materials, **2**, 436 (1968).
 30) Stein, R. S., J. Polymer Sci., **31**, 327 335 (1958).
 31) Maeda, M., K. Tanaka, S. Hibi, and K. Kakei, Text. Mach. Soc. Japan, English ed., **13**, 58 (1967).

書 評

メカノケミストリー概論

久保輝一郎 著

(A 5 判, 183頁, 850円, 1970年, 東京化学同人発行)

メカノケミストリーなる用語に包括される現象分野は現在の所確定しておらず, それを用いる人によってそのニュアンスが若干異なるのが現状であり, その日本語訳も適当なものが定まっていない. 本書の著者は化学的立場からメカノケミストリーを“機械的エネルギーが物質の物理化学的性質の変化を誘起し, 物質をとりまく液体や気体に化学的变化をおこさせる化学的現象”をさすとして定義しているが, 機械的立場からはむしろ逆に“材料の機械的性質や材料破壊に及ぼす周囲環境と材料との相互作用”に重点を置く場合もあり, 本書はその意味で化学的立場に重点をおいたメカノケミストリーの概説書である.

第1章 緒論について第2章では固体の活性について簡単に触れ, 第3章では固体の活性の基となる諸因子を列挙, 概説し, 第4章では固体の破壊と表面エネルギーとの関係を簡単に説明している. 本書の重点は著者の専門と直接関係をもつ破碎, 粉碎と関連したメカノケミカルに置かれており, 破碎による粉体表面の構造変化, 粉碎における温度上昇, せん断力・圧力の作用, 粉碎, 爆撃衝撃と粒子の大きさ, 粉碎平衡とメカノケミカル効果の平衡, 粉碎の条件とメカノケミカル効果, 粉碎と媒体, 粉碎助制, 粉碎と結晶構造の変化, が第5章から第11章に111ページにわたって詳説されている. ついで, 第12章ではメカノケミカルな活性化に伴う諸現象をとり上げているが, 重点は粹砕, 摩砕にともなう随伴現象である.

以上のごとく, 本書は, 標題はメカノケミストリー概論となっているが, そのほとんどは破碎, 粉碎, 摩砕と関連したメカノケミストリーであり, メカノケミストリー全般を記述したものとは言い難い. メカノケミストリー全般の立場からすると, 摩擦, 摩耗, 変形, 破損等に随伴するメカノケミカルな現象に対する記述も必要と考えられるが, 余りに簡単に述べられているだけで, たとえば腐食疲労の項で誤って文献が引用されている箇所もある.

全体として本書は破碎等に伴うメカノケミストリーの概説書としては適当と考えられるが, メカノケミストリー全般を展望しているとは言えないことに注意する必要がある.

(京都大学工学部 駒井謙治郎)