

氏名	やぎ すぐる 八木 駿
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	博甲第992号
学位授与の日付	令和3年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学位論文題目	アラミド繊維の疲労現象に関する研究
審査委員	(主査)准教授 坂井 亙 教授 浦山健治 教授 藤原 進 准教授 高崎 緑

論文内容の要旨

「疲労」は、材料にその破壊強度以下の応力を長期間繰り返し与えたときに、不可逆的な強度低下や破壊を引き起こす現象であり、静的あるいは準静的な破壊とは異なる。とくに構造物材料の場合、その寿命を左右する重要な現象である。一方、高い引張強度と弾性率を有するアラミド繊維は、その優れた力学物性から、高い比強度を有する構造材である繊維強化プラスチックに特に応用されている。アラミド繊維の疲労現象に関する研究も古くから行われてきたが、疲労を根本的に抑制するような知見を得るまでには至っていない。そこで、本申請者は、アラミド繊維の分子構造や高次構造の違いが耐疲労性へもたらす影響を明らかにすることを目的として、ポリパラフェニレンテレフタレート (PPTA) 繊維、およびコポリパラフェニレン-3,4'-オキシジフェニレンテレフタルアミド (PPODTA) 繊維について、それらの疲労挙動の解析のほか、疲労前後の力学物性、分子鎖の結合状態、および破断面の比較検討を行った。

第1章では、疲労現象の説明、これまでに報告された PPTA 繊維および PPODTA 繊維の構造と物性、および、これらのアラミド繊維が示す疲労現象に関するこれまでの報告例を示して現状を分析し、本論文で行うべき研究の目的を示した。

第2章では、疲労試験の応力負荷条件や試験繊維の寸法の違いが疲労におよぼす影響を明らかにすることを目的として、PPTA 繊維および PPODTA 繊維の単繊維試料に対し、繊維が破断するまで最大 100 万回の振動負荷応力を加えて、疲労特性を調べた。結果として両繊維は、累積破断確率が応力負荷回数ともに上昇する疲労現象を示し、また、応力比および応力振幅の増加に伴って累積破断確率が上昇する傾向を示した。また、最弱リンク説に基づく統計的な Weibull 分布プロットの解析によって、複数の疲労破壊メカニズムの存在が示差された。最大負荷応力を固定し、最小負荷応力を変更して行った場合の累積破断確率は、PPTA 繊維では大きな違いが見られなかったが、PPODTA 繊維の場合は最小負荷応力の低下に伴って上昇した。また、両繊維は、繊維直径や試験片の試長の増加に伴ってより疲労破断しやすくなる傾向を示し、疲労に対する構造のサイズ効果が存在することを明らかにした。

第3章では、繊維の伸長疲労が力学物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的に、PPTA 繊維および PPODTA 繊維の単繊維試料に対して、繰り返し伸長試験や、疲労前後の力学物性の測定を行った。繰り返し伸長では、PPODTA 繊維において伸長変形によるひずみが時間経過とともに緩

和したが、PPODTA ではひずみが残ることが分かった。疲労試験後の試料を用いた引張試験では、弾性率分布がより高い値へのシフトが確認される一方、引張強度分布のシフトは見られなかった。この結果から、疲労における破断亀裂が瞬間的に発生かつ進展することを示し、繊維断面積を徐々に減少させるような亀裂進展は起こらないことが分かった。また、未疲労処理の繊維の初期弾性率と引張強度の分布が、繊維直径に対して負の相関を示したことから、第 2 章の結果と併せて、初期弾性率や引張強度が高い繊維ほどより高い耐疲労性を示す傾向にあると考えられた。

第 4 章では、分子鎖の状態へ疲労がおよぼす影響について検討を行うことを目的に、引張試験中および疲労前後の PPTA 繊維および PPODTA 繊維について、顕微 Raman 分光分析および顕微赤外分光分析を行い、主鎖ベンゼン環の C-C 結合、および水素結合に關与する C=O 結合ならびに N-H 結合の変化について評価した。疲労試験前後および伸長状態において、各結合の状態に変化は確認されなかった。しかし、伸長状態では、結合間の力定数の減少およびばらつき増加に由来すると考えられる吸収ピーク位置の変化が観察された。未処理の PPODTA 繊維では、水素結合に關与していない N-H 結合に由来するピークが確認され、第 2 章で見られた PPTA 繊維および PPODTA 繊維が示す疲労挙動の違いは、この水素結合の形成量の違いが一因であると考えられた。

第 5 章では、疲労によって生じた損傷および疲労破断面について、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による形状観察を行った。光学顕微鏡観察から、両繊維の疲労破断面は、繊維軸の垂直方向へ分裂する程度が、引張破断で生じたものより大きいことが分かった。また、繊維表面の疲労損傷は、疲労試験の初期段階から既に生じることが分かった。走査型電子顕微鏡観察からは、PPTA 繊維の疲労破断において、繊維軸の垂直方向への破断面が多く観察されたが、PPODTA 繊維においては、より大きくフィブリル化して分裂する傾向にあった。これらの観察結果より、スキンコア構造をもつとされる PPTA 繊維の疲労破断における亀裂は、コア部の微結晶の積層構造の間を繊維軸に横断する方向に進展するものと考えられ、一方、比較的均一構造をもつとされる PPODTA 繊維では、疲労破断時の分裂が繊維軸の垂直方向により深く、繊維軸方向により長く進展すると分かった。

第 6 章では、本研究で得られた結果を各章ごとに概括するとともに、得られた知見を基に PPTA 繊維および PPODTA 繊維の疲労破壊に至る過程を総合的に検討し、高強度繊維材料の耐疲労性向上への対策として、1：繊維の細径化による弾性率増加、および、2：水素結合の増加をもたらす分子設計および高次構造制御、の 2 点が効果的な設計指針であることを提案した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アラミド繊維が示す疲労現象に対して、その分子構造や高次構造の違いがどのような影響をもたらすのかを、単繊維試料の実験を行って明らかにしたものである。アラミド繊維は、非常に高い引張強度と弾性率をもつことから、近年とくに繊維強化プラスチック構造材に利用され、疲労に関する先行研究も行われてきた。しかし、現在でもアラミド繊維の疲労現象を根本的に抑制するには至っていない。そこで、本申請者は、高次構造の異なる 2 種類のアラミド繊維、ポリパラフェニレンテレフタレート (PPTA) 繊維、およびコポリパラフェニレン-3,4'-オキシジフェニレンテレフタルアミド (PPODTA) 繊維について、それらの単繊維を試料とした疲労挙動

の解析、疲労前後の力学物性、分子の結合状態、および破断点の比較検討を行った。

両アラミド単繊維試料に対し、破断までもしくは最大 100 万回の振動負荷応力を加え、累積破断確率の変化を調べた結果、両繊維はいずれも負荷回数の増加と共に破断確率が上昇する疲労現象を示した。しかし、最小負荷応力を減少させた場合、PPODTA 繊維では破断確率の上昇が著しく早くなった。両繊維は、直径や試長が増大すると破断確率が高くなる傾向を示し、これは繊維中の欠陥を含む確率が変化したためとした。

2GPa の繰り返し伸長が単繊維の力学物性に及ぼす影響を調べたところ、伸長ひずみは、PPODTA 繊維では時間経過とともに緩和したが、PPODTA では残留した。また、各繊維の直径に対する弾性率の分布を調べ、それらに負の相関があること、および疲労前後で分布シフトがないことを見出した。後者の結果より、疲労における破断亀裂は、類推的ではなく瞬間的に進展する、とした。

疲労試験前後における両単繊維について、主鎖芳香環 C-C 結合および水素結合由来 C=O 結合の力定数を顕微 Raman 分光で分析したが、疲労前後で大きな変化はなかった。顕微赤外分光分析では、PPODTA 繊維では非晶状態を示す非水素結合由来 N-H 結合のピークが観察され、両繊維の疲労挙動の違いの一因とされた。

両繊維の引張や疲労によって生じた損傷箇所および破断面について、光学顕微鏡による観察を行ったところ、疲労では繊維表面および破断面にフィブリル化が見られた。走査型電子顕微鏡による観察では、PPTA 繊維の疲労破断において、繊維軸に垂直な方向への表層の分裂および芯部分の亀裂破断が示され、PPODTA 繊維においては、繊維軸方向の長い亀裂や斜め方向への分裂が示された。これらは、PPTA 繊維に想定されているコアシェル型構造および PPODTA 繊維が含有する非晶構造に起因すると考察された。

最後に申請者は、本研究を通して得られた疲労破壊に至る過程に関する知見に基づき、アラミド繊維材料を構造材料として用いる場合の疲労現象への対策法として、1: 繊維の細径化による弾性率の増加、および、2: 水素結合の増加をもたらす分子設計および高次構造制御、を提案して結論とした。

以上の申請者によって行われたアラミド繊維に対する疲労挙動の評価および得られた結論は、高強度アラミド繊維を用いる複合材料等の長寿命化および安全設計のための重要な知見をもたらす学術的基礎研究であると評価した。

本論文は、以下に示す査読制度のある学術雑誌に掲載済みの論文 2 編を基礎としており、いずれも申請者が筆頭著者である。

1. Suguru Yagi and Haruki Kobayashi, “Fatigue and Tensile Properties of Aramid Fibers Measured by Single Fiber Mechanical Tests”, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, **60**(3), 220-236 (2020), DOI: 10.1080/00222348.2020.1843856.
2. Suguru Yagi and Haruki Kobayashi, “Fatigue behavior and relation between fatigue resistance and tensile properties of poly(para-phenylene-co-3,4'-oxydiphenylene terephthalamide) fiber”, *Journal of Applied Polymer Science*, **138**(5), 49771-1-10 (2021), DOI: 10.1002/app.49771.