

高強度・高弾性率繊維のスポーツ用品への 適用可能性に関する研究

兵庫教育大学 福田 光 完

(共同研究者) 同 高岡 昭

Studies on the Applicability of the High-Strength/ High-Modulus Fibers to the Sporting Goods

by

Mitsuhiro Fukuda, Akira Takaoka
*Department of Practical Life Studies,
Hyogo University of Teacher Education*

ABSTRACT

The moisture sorption analysis was carried out for two kinds of Kevlar fiber, Kevlar 49 and Kevlar 149, which are well-known as high strength/high-modulus aramide fiber. The moisture regain (g-water/g-dry fiber) for Kevlar 149 was about 1% at 65% relative humidity at 30°C, and was fairly lower than that of Kevlar 49. The properties of the water sorbed in the two fibers were also characterized in terms of the calorimetric quantities.

Although the heat of wetting for Kevlar 149 was less than half of that for Kevlar 49, the differential heat of moisture sorption (enthalpy difference compared with the liquid water) was not so different. These findings are considered as the important problem for the fiber-reinforced plastics (FRP) used in the sporting goods in light of the security, because the interfacial failure between the fiber and the matrix can be caused by the water invading into cracks of FRP, of any.

要 旨

スポーツ用品に用いられる繊維強化プラスチックの補強繊維として、最近炭素繊維とならんでよく用いられるようになってきたアラミド繊維（ケブラー 49 およびケブラー 149）に対し、吸湿性を検討した。吸湿性は、繊維強化プラスチックの充填補強繊維とマトリックス樹脂との界面の接着性を低下させる要因の一つであり、スポーツ用品の耐久安定性を評価する上にきわめて重要である。

ケブラー 149 ではケブラー 49 に比較してかなり吸湿性は低く、65% 湿度においても約 1% の水分率であった。しかし、2つのケブラーに収着されている水分子の性質を、主に水分収着熱測定により熱力学的に解析したところ、ほとんど違いはなかった。これらの結果より、収着水と繊維構造との関連を考察した。またケブラーが今後どのようなスポーツ用品、マリンスポーツ用品に用いられる可能性があるかについても若干考察した。

はじめに

高強度・高弾性率繊維の定義は一律には定められていないが、強度 20 g/d (2.2 GP_a) 以上、弾性率 400 g/d (50 GP_a) 以上が共通の概念のようである。現在、高強度・高弾性率繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維等の無機系繊維、アラミド繊維を中心とする一連の有機高分子系繊維、そしてポロン繊維、アルミナ繊維等の金属系繊維が知られている。¹⁾ 高強度・高弾性率繊維はそれ単独でロープやケーブル、あるいはファブリック等に用いられるが、多くは複合材料（繊維強化プラスチック）としての用途である。

スポーツ用品として現在利用されている高強度高弾性率繊維で、とりわけ重要なものは、炭素繊維とアラミド繊維である^{2,3)}。量的にはまだ炭素繊維の方がかなり多いが、アラミド繊維は特に軽いという利点が活かされて繊維強化プラスチックと

して最近広く用いられている。

スポーツ用品への適用可能性として、これらの繊維のどのような物性を評価するかについては用途との関係で非常に難しい。³⁾ 軽くて丈夫で、しかもそのスポーツ用品としての性能を十分発揮することは、言うまでもないが、使用者にとって安全性はまた別の意味できわめて重要である。実際、バットやテニスラケットが、プレー中に球の衝撃で破損したり、棒高とびのグラファイトが折れるという事故があるが、これらは、競技においてだけでなく、一般の人がスポーツを楽しむということにおいても大きなダメージを与えかねない。

最近、炭素繊維と並んで用いられるようになってきたアラミド繊維「ケブラー」は米国デュポン社によって開発され、1971年に試験生産された代表的な高強度・高弾性率繊維である。ケブラーは数々の優れた性能を持つが、強化繊維としての大きな欠点は、吸湿性がナイロンなみの高い値（飽和湿度で水分率約 7～8%）であるということであろう。繊維強化プラスチックへの応用として、ケブラー 49 はすでにその地位を確立しているが、ケブラーが吸湿性であることから、マトリックスとの界面剥離という問題が起こる可能性があるということが上に述べた安全性の面できわめて留意すべき問題である。実際、ボーイング社の航空機の船体の一部として用いられたケブラー繊維強化材料（KFRP）がこの問題で大きな話題となったことがある。⁴⁾

しかし炭素繊維強化材料（CFRP）と比べた場合、KFRPの大きな特徴は軽量であること、強化繊維軸方向の強度が大きいこと、衝撃を受けたのちの物性低下が小さいこと、繰り返し衝撃に対する耐久性および靱性破壊をするなどの耐衝撃性があること、優れた振動減衰特性を有していることなどが挙げられる。さらに CFRP との積層板を用いることにより、お互いの長所を生かすことができる。⁵⁾ ケブラーは現在スポーツ用品としては

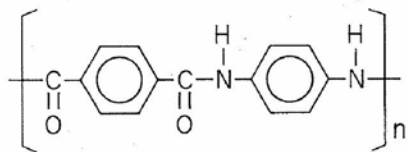
スキー、テニスラケット、ゴルフシャフト、および釣竿にすでに用いられているが、このように多くの優れた点を持つことから、今

後ますます KFRP の需要は産業上だけでなくスポーツの分野においても増加すると考えられている。

したがって、ケブラーが強化繊維として用いられる際の大きな欠点とされる吸湿性を検討することはきわめて重要な問題であると思われる。本報告では、ケブラーはなぜ吸湿性であるかを主に検討し、他の繊維との比較からスポーツ用品としてどのような製品に適用できるかについて考えてみたい。

試料および実験方法

米デュポンより供与された2種のケブラー繊維、ケブラー49、およびケブラー149を用いた。ケブラーの化学構造は、ポリパラフェニレンテレフタルアミド(図1)である。なお実験には試料の付着物を除くため四塩化炭素で3回洗浄した後、90℃で3日間真空乾燥させ使用した。水分収着実験は、石英スプリングによる重量法を主に用い、平衡水分収着量(吸湿率)および収着速度を測定した。水分収着熱の測定には熱伝達型微量熱量計(レスカ社製)を用いた。広角X線回折は理学電機社製、ロータフレックスRu200型を用い、ニッケルフィルターで濾過したCu-Kα線により測定した。使用したケブラーの力学的諸性質を表1に示した。



[Poly (p-phenylene terephthalamide)]

図1 ケブラーの化学構造

表1 ケブラー49およびケブラー149の力学的特性

繊維	密度 (g/cm ³)	引張り強度 (g/denier)	引張り弾性率 (g/denier)	伸度 (%)
ケブラー49	1.45	25.0	920	2.7
ケブラー149	1.48	17.4	1110	1.5

実験結果および考察

吸湿性(平衡水分収着量)

2種のケブラーに対する30℃における等温収着曲線を図2に示した。ケブラー49の水分率は飽和湿度で約7%であり、ナイロン6とほとんど変わらない吸湿性を示す。ケブラー149では吸湿性はかなり低下し湿度65%においても水分率は1%弱となっている。一般的に特徴的なことは、ケブラーの等温収着曲線は、一般的な親水性ポリマーでよく観察されるS字型曲線であることである。

同条件でナイロン6の等温収着曲線⁶⁾をケブラーの場合と比較すると、ナイロンの収着曲線は

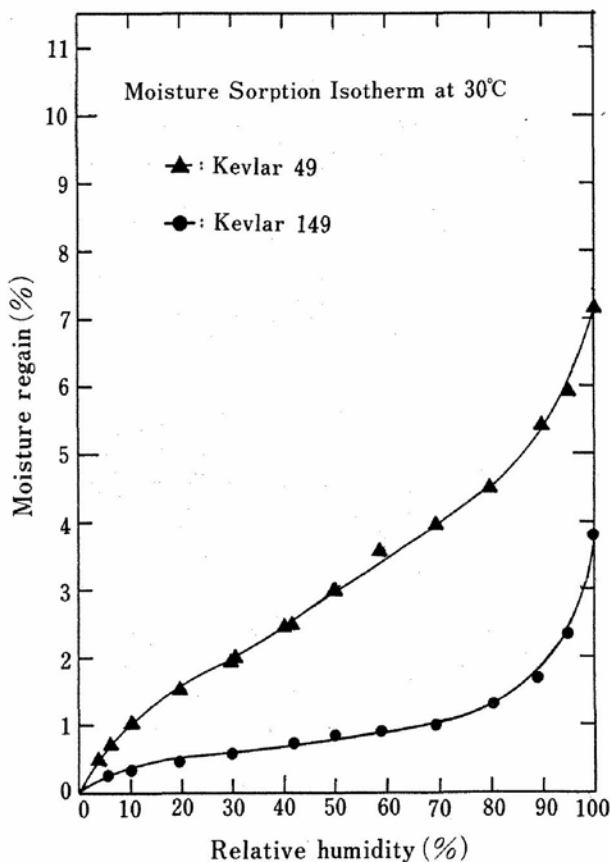


図2 ケブラー49およびケブラー149の30℃における等温収着曲線

かなり直線に近いが、ケブラー、特にケブラー 149 では、かなり S 字型である。このことは、水分収着初期においてかなり強い相互作用が存在することを示している。一方われわれが PAN 系炭素繊維に対して測定した結果では、飽和湿度においても吸湿率は 0% であり、炭素繊維は水を全く吸わないといえる。

ケブラーには紡糸液として用いられる硫酸が繊維の中に残存しており、それが吸湿性に影響を与えているという報告がある。⁷⁾しかし、本実験で用いたケブラー 49 では Na_2SO_4 が 4400 ppm (0.44% / g-fiber), ケブラー 149 ではケブラー 49 より、わずかに硫酸ナトリウム含量が少ないだけであるが、水分率は実際には大きくは低下している。

また四塩化炭素洗浄後、さらに沸騰水を用いて約 1 時間洗浄したケブラー 49 についても水分率を測定したが、四塩化炭素洗浄のみのサンプルと全く変わりなかった。したがって、残存 Na_2SO_4 が平衡水分収着量に大きな影響を与えるとは考えにくい。

水分収着速度

図 3 はケブラー 49 に対して測定したいわゆる収・脱着曲線といわれるものである。この図の初期勾配より厳密ではないが水の拡散定数を評価した。その結果は収着過程で $2.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であった。この値は他の多くの繊維高分子と比較するとたいへん小さい値であり、ケブラーに対する水分収着速度はたいへん遅いといえる。

ケブラーが高配向、結晶性の高い繊維であることを考えると当然の結果とも思えるが、高強度・高弾性率繊維の一般的特徴であるかどうかについては今後の研究を待つ必要性がある。Morgan & Pruneda⁷⁾ は選択的な水の拡散が Na_2SO_4 リッチな領域に起こる可能性があるとしているが、この点も含めて、さらに詳細な研究が必要であると思われる。

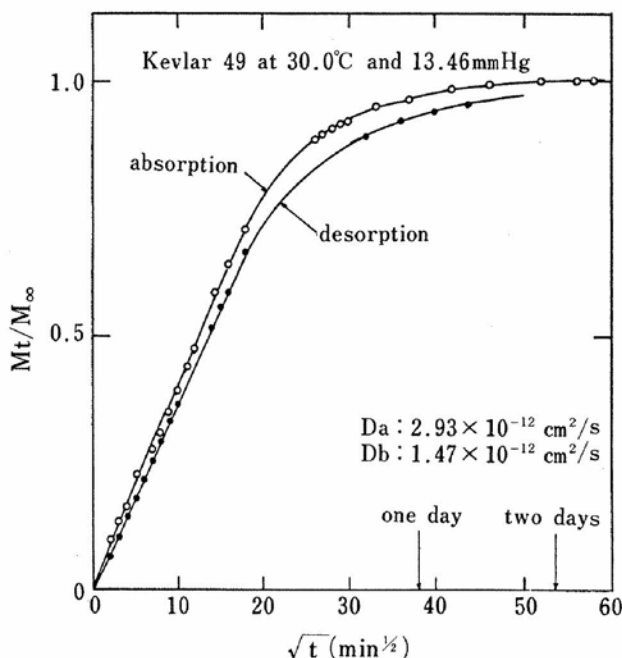


図 3 ケブラー 49 に対する吸収、脱着曲線

結晶化度の評価

2 種のケブラー繊維を細かく切断したランダム配向物に対して測定した広角 X 線回折パターン (X 線的な補正処理をすべて行ったもの) を図 4 に示す。この回折強度分布から Ruland 法によ

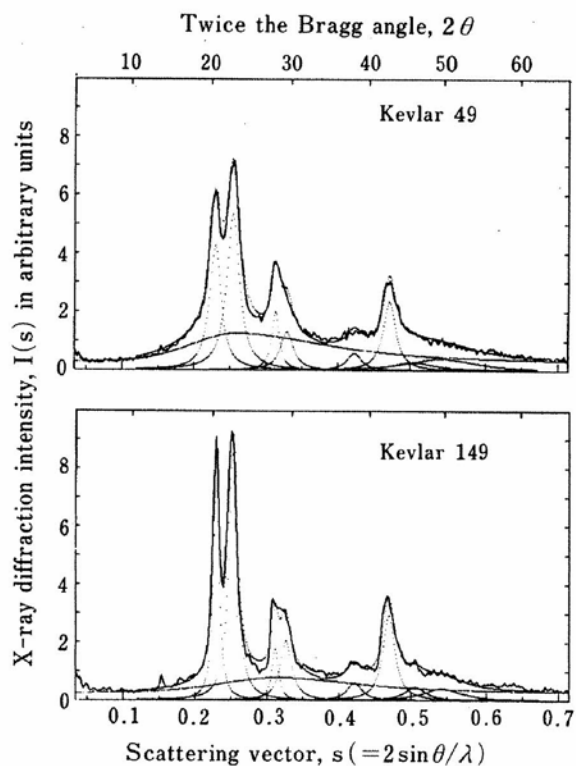


図 4 ケブラー 49 およびケブラー 149 のランダム配向物に対する X 線回折強度

て結晶化度を計算した。その結果と結晶格子乱れの程度を示す。パラメータ, k , および密度の値を含めて表 2 に示す。ケブラー 49 について得られた結晶化度約 73% の値は, 村田らが行った結果⁸⁾ とほぼ一致した。しかしケブラー 149 では明らかに結晶化度はケブラー 49 に比べて高く約 91% という驚くべく高い値である。

ここで問題は, いったいケブラーにおける非晶とは, どのような部分あるいは高次構造を意味するかということである。すなわち, 従来の二相モデルに基づく結晶化度の評価を, たとえ乱れの因子を含めた Ruland 法で取り扱ってもケブラーのような伸びきり鎖から成る高分子に適用してよいかどうかということである。

ケブラー 49 とケブラー 149 について, 赤道線方向と子午線方向の回折パターンを求めてみると

表 2 X線回折から評価したケブラー 49 および 149 の結晶化度

繊維	結晶化度 (%)	結晶の乱れを示すパラメータ, k	非晶密度 (g/cm ³)
ケブラー 49	73.4	6	1.32
ケブラー 149	91.0	7	1.28

(図 5), 確かにケブラー 149 の方が, どのピークもシャープであり配向性が高いことがわかる。しかし $2\theta = 22^\circ$ 付近の非晶ピークは, 子午線方向には観察されず, 赤道方向に若干見られる程度である。したがって広角 X 線回折からいえることは, 非晶と呼べる部分がもしあるとすれば, それは繊維軸 (c 軸) 方向には存在せず, 主に繊維の半径 (断面) 方向の分子鎖の乱れであるといえる。

このことは Panar ら⁹⁾によってもすでに指摘されているし, また Hindeleh ら¹⁰⁾は赤道線方向の回折パターンのみから結晶化度を見積っており,

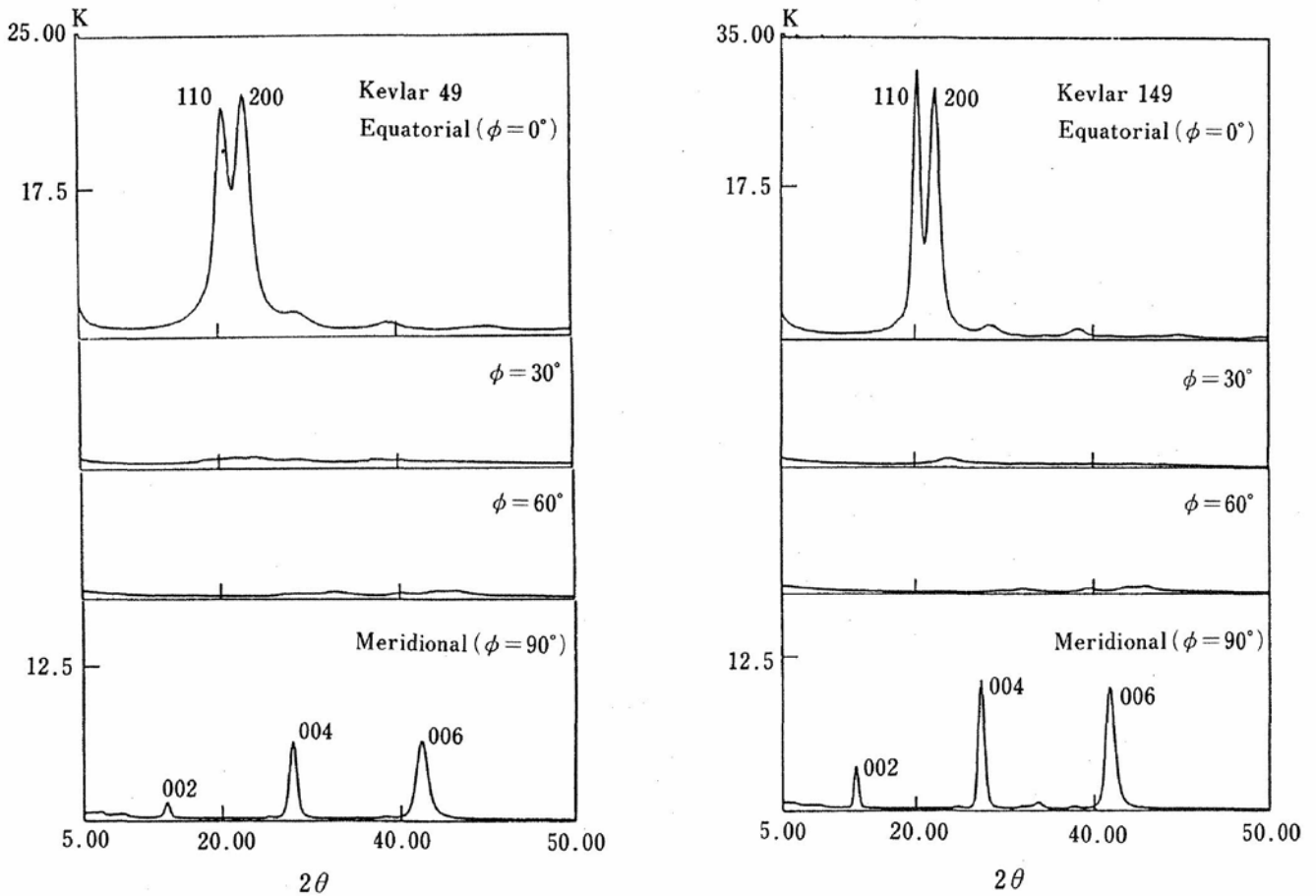


図 5 ケブラー 49 およびケブラー 149 に対する各方位角での X 線回折パターン

ケブラー 29 に対して 68% であると報告している。これはランダム配向物に対する結晶化度とほぼ等しい。

われわれの行ったケブラー 49 に対する¹³C NMR の結果によると、少なくとも 2 種類のスピン—格子緩和時間 ($T_{1\rho}$) が観察される。¹¹⁾ この短い方の $T_{1\rho}$ はおそらく配向の乱れた部分の (非晶部分といってよいか問題があるが) 炭素を反映していると考えられる。密度の値であるが、ケブラー 149 に対して得られた 1.478 は結晶格子から計算される 1.50 に非常に近い。このことから、ケブラー 149 では非晶と呼べる部分がかなり減少していることは明らかである。

さて、水分収着は非晶領域のみで起こり、結晶部分には水分子は入り込むことができない、という従来の考えにたって、先に求めた水分率を非晶度で正規化すると少なくとも相対湿度 50% 位まで等温収着曲線は 2 種のケブラーについてよく一致する。これは、上に示した結晶化度の評価の正当性を示すものであると考えてよい。

しかし単位重量当りのアミド基濃度と水分率を比較すると、ケブラーではナイロン系繊維よりもかなり高い。¹²⁾ これはケブラーにおいては同じ非晶といってもまったく性質の異なる非晶であることを示している。

次に収着されている水の性質はどのような状態であるかをさらに詳しく調べるために行った実験結果を示す。

水分収着熱測定

繊維と水との相互作用を調べる上で、熱量測定は最も基本的である。図 6 は、2 種のケブラーについて 30°C における湿潤熱をそれぞれ水分率の異なるサンプルについて測定した結果である。ケブラー 149 では湿潤熱もかなり低下している。乾燥試料に対する湿潤熱の値

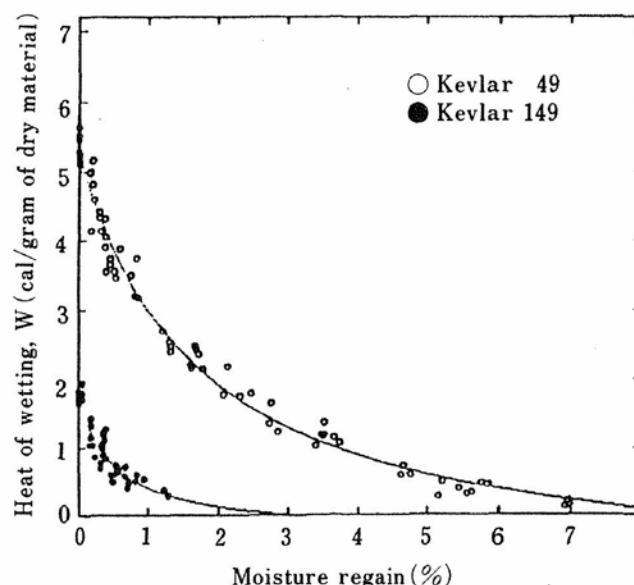


図 6 ケブラー 49 および 149 に対する 30°C での湿潤熱

($W(\alpha=0)$) を表 3 に掲げた。なおナイロン 6 に対して測定した乾燥時の湿潤熱結果⁶⁾ も参考のため示した。

次に水分率—湿潤熱曲線の傾きから計算される微分収着熱 (Q_L) を検討した。微分収着熱とは液相水を基準とした時の水分子自身のエンタルピー変化である。したがって収着水のエネルギー的な性質を直接反映している。

水分子 1g あたりに対して求められる微分収着熱を相対湿度の関数としてプロットしたものが図 7 である。微分収着熱は収着曲線の温度依存性からも計算できるが、この方法から求めた Q_L の値も図に示した。乾燥状態での微分収着熱の値 ($Q_L(\alpha=0)$) は表 3 に湿潤熱と共に掲げてある。2 つのケブラーは収着初期ではケブラー 149 の方が Q_L は大きいと湿度 3% 以上ではほとんど同じ大きさであった。これらのことから、吸湿性はケブ

表 3 ケブラー 49 および 149 の乾燥時における湿潤熱と微分収着熱

繊維	湿潤熱 ($W(\alpha=0)$) (cal/g-fiber)	微分収着熱 ($Q_L(\alpha=0)$) (cal/g-water)
ケブラー 49	5.26	352
ケブラー 149	1.80	423
ナイロン 6	5.82	258

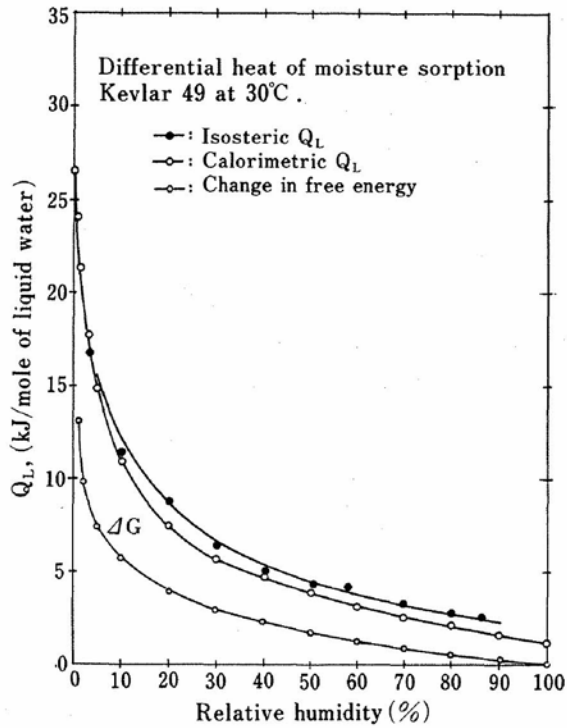


図7 ケブラー 49 に対する 30°C における微分吸着熱

ラー 149 の方が小さいが吸着水の性質はほぼケブラー 49 と同じであると言える。

ナイロン 6 の結果⁹⁾と比較すると、ケブラーでは微分吸着熱の値はかなり大きい。この結果は、ケブラー繊維の内部に非常に強力な吸着サイトが存在することを意味しており、ナイロンの非晶部分における水分吸着とは本質的に性質が異なることを示していると思われる。つまり、ケブラーの水分子との相互作用がアミド基のみに起因するならば、そのアミド基はラングミュアー吸着となりうるように、ある程度単独で存在している必要性があり、さらに、アミド基の周りにおける空間をつくっていることが望ましい。あるいは Morgan ら⁷⁾が指摘するように、 Na_2SO_4 が初期水分吸着のサイトとなっているのかもしれない。

水分吸着と繊維構造との関係

ケブラーについては、これまで多くの繊維構造モデルが提出されている。以下には比較的有名なものを掲げる。Akzo 社の Notholt は、自社で作成した PPTA 繊維に対して X 線回折実験より、

結晶格子の大きさおよびコンフォメーションを詳しく解析している。¹³⁾ 東洋紡の矢吹らは、自社で作成した PPTA 繊維について、結晶単位格子を計算するとともに、主に広角 X 線回折実験により繊維軸方向の結晶長さを 30 nm、柱状マイクロフィブリルの平均断面長さを 7 nm と見積っている。また結晶軸方向にはパラクリスタル度 2% の結晶部分と長さ不明でパラクリスタル度 25% 以上の非晶部分があることを示している¹⁴⁾。

X 線による結晶格子モデルでは田代らのグループによる報告が有名である¹⁵⁾。

Dobb らは電子線回折実験および電子顕微鏡の暗視野像の解析より、有名なプリーティドシートモデルを提唱しており、繊維軸方向に 250 nm ほどの周期で構造単位が約 10° ジグザグに傾いていることを報告している¹⁶⁾。これは非常に画期的な構造モデルであるが、フィブリル構造が考慮されておらず一つの特徴を大きく描きすぎ、実状的ではないという意見もある。

Slutsker らは研究室で作成した PPTA 繊維について小角 X 線散乱の結果から繊維軸方向に 19 nm の長周期構造があることを示している¹⁷⁾。また、デュボンの Panar ら⁹⁾は後に Cu-K α を用いた小角 X 線散乱では長周期構造は観察されなかったとしていたが、軟 X 線を用いた小角 X 線散乱では 30 nm のスペーシングが認められることを Herglotz は指摘している¹⁸⁾。

旭化成の真鍋らは干渉顕微鏡、SEM、TEM、電子線回折等多数の手法を用い、フィブリル状ブロック構造モデルを提唱している。一つのブロックの大きさは繊維軸方向の長さが 300 ~ 500 nm であり、ブロックの幅が 5 ~ 10 nm で c 軸が繊維軸方向とわずかに傾斜している。このブロックが数個連結してマイクロフィブリルを形成する¹⁹⁾。

デュボンの Panar ら⁹⁾は繊維軸方向の規則性が TEM より約 30 nm—40 nm、また (001) 面の解析から 80 nm であることから結晶の欠損部分

(分子鎖末端)がフィブリルの中に約50%ずつ交互に含まれているとしている。フィブリルの直径については光学顕微鏡およびTEMより600 nmであると報告している。

Horioらは繊維軸方向にはジグザグ構造であるが、Dobbらのいうラジアル構造ではなく、シリンダー上の周期構造であるとしている²⁰⁾。

またMorganらは、HClでetchしたケブラー断面のSEMより、フィブリルの直径は約60 nm、長さは200～250 nmであると報告している。このフィブリルの長さは、分子量と結晶格子の大きさから計算した1本の分子鎖の長さ(217 nm)に一致するとしており、分子鎖の末端はフィブリル内で同一方向に揃っていると考えている²¹⁾。Liらは繊維軸に平行な断面および垂直な断面のSEMおよびTEMの結果より、スキン-コア構造を明確に示し、さらにコアの部分については、直径50 nmの棒状結晶子が繊維軸方向に並んで存在すること、しかしその長さは分子量の分布を考えるとMorganが示したような決まった長さではないとしている²²⁾。

これらの研究から、ある程度定まった繊維構造のイメージが浮かび上がるが、ひとつにはフィブリル構造の大きさの違いが問題である。さらに非晶について詳しく述べた論文は比較的少ないことである。

ケブラーにおけるボイドについては、Dobbらによって、小角X線散乱にストリークが観察されることあるいは、硫化銀染色試料の電子顕微鏡観察により確認された²³⁾。その大きさは幅数nm、長さ25 nm前後であるという結果が示されている。その後、Panarらは、硫化銀等の大きな分子はケブラーのコアの部分には浸透する可能性が低いことから、Dobbらの電子顕微鏡写真は、スキン部分のみを観察しているのではないかという意見が出されている。その後、Morganは、ボイドの形成を Na_2SO_4 の存在により非常に詳しく述べ

ているが、Dobbがというような大きなボイドは硫酸ナトリウム等の不純物とは関係ないとしている。また、密度からボイドの割合を算出することも行われている。

このようにケブラーにおけるボイドの概念は10年前にはすでにいわれながら依然として明らかでない。これは、マイクロフィブリルの大きさの概念がまだ共通の意見となっていないことにも関連すると思われる。

さて、ケブラーに収着されている水は繊維内部構造に存在するボイドに存在する可能性が高い。本報告で述べた水分収着実験の結果は、ボイドという考えを導入するとたいへんうまく説明される。しかし、ボイドがあれば、その場所に水が吸着されるというわけではない。炭素繊維にもボイドがあることは知られているが、水分子とはほとんど相互作用がない。すなわちボイドといっても、その大きさおよび、そのボイドをつくる環境など水を収着するに満足する条件を備えていなければならないようである。またボイドに収着される水はどのようなエネルギー状態であるかについても、ボイドの大きさが関係してくる。

水分子が強力な吸着サイトに結合されることを説明するには、吸着サイトとなるアミド基がラングミュア-吸着を起こす条件が必要である。このためには半径方向のフィブリルとフィブリルの間にボイドがあり、その結果、フィブリルの一番外側の分子鎖のアミド基がフリーになっており、このアミド基が吸着サイトとなると考えると説明しやすい。フィブリルの縦方向の連結部分の分子状態がどのような状態であるかについては、Morganら^{7,21)}の興味ある見解があるがそれを考慮すると、縦方向のフィブリル-フィブリル間にはボイドが存在するとは考えにくい。いずれにせよボイドの問題は、現在のところ明確な証明がなく、今後の大きな課題であるといえる。

以上ケブラーと水分子との相互作用について述

べた。最後に複合材料としての今後のケブラーの使用について若干述べておきたい。

ケブラーの場合、マトリックス樹脂として、ほとんどの場合エポキシ樹脂や不飽和ポリエステル樹脂といった熱硬化性樹脂が使用されている²⁰。最近ではPEEK等の熱可塑性樹脂も使用されているようである。この中でエポキシ樹脂との組合せが一番良いようであるが、この場合硬化剤として酸無水物を使う場合には接着性において問題が起こる⁵⁾。しかし、本報告で示したようにケブラー149では吸湿性は非常に低下しており、よく乾燥して用いればケブラー49の場合ほど問題はないと思われる。ケブラー149は強度においてはケブラー49よりも少し低くなっているが弾性率はかなり増加している。この点もテニスラケット等には有利である。

また、特にスポーツ用マリン用品ではサーフィンボード、ヨットの船体、カヌーなど水に常にさらされた環境で使用するものも多く、これらはまた岩にあたりお互いぶつかりあったりと外部からの要因で損傷することの可能性が高い。このような傷(クラックという)から水が浸入し、界面の剝離を起こす可能性があるわけであるが、このような場合にもケブラー149がより適していると思われる。

ケブラーが炭素繊維に優っている理由の大きな点は軽量であると言うことは先に述べた。現在ケブラー149が補強繊維としてどれぐらい使用されているかについては、市販されて間がないことから詳しい統計は得られていないが、今後炭素繊維、そしてケブラー49に変わって多く使用されていくものと思われる。

文 献

- 1) 功刀利夫, 太田利彦, 矢吹和之; 高強度高弾性率繊維, 高分子学会編 (1988)
- 2) 複合材料を知る事典, 日本複合材料学会編 (1982)
- 3) 林 敬次郎; 繊維と工業, **45**, P-111 (1989)
- 4) 高坂 部; 日本複合材料学会誌, **11**, 196 (1987)
- 5) 久木野敏; 工業材料, 37 巻第1号, 42 (1989)
- 6) M. Fukuda, K. Ohtani, M. Iwasaki, H. Kawai; *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 567 (1987)
- 7) R. J. Morgan, C. O. Pruneda, *Polymer*, **28**, 340 (1987)
- 8) 村田康雄, 住田雅夫, 宮坂啓象, 石川欣造; 高分子論文集, **35**, 573 (1978)
- 9) M. Panar, P. Avakinan, R. C. Blume, K. H. Gardner, T. D. Gierke, H. Y. Yang; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1955 (1983)
- 10) A. M. Hindeleh, N. A. Halim, K. A. Zig; *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B23**, 289 (1984)
- 11) M. Fukuda, H. Kawai, F. Horii, R. Kitamaru; *Polymer Commun.* **29**, 97 (1988)
- 12) M. Miyagawa, K. Kohata, A. Takaoka, H. Kawai; *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 57 (1987)
- 13) M. G. Northolt, J. J. van Aartsen; *Polymer Letters*, **11**, 333 (1983)
- 14) 矢吹和之, 伊藤 弘, 太田利彦; 繊維学会誌, **31**, T 524 (1975)
- 15) K. Tashiro, M. Kobayashi, H. Tadokoro; *Macromolecules*, **10**, 413 (1977)
- 16) M. G. Dobb, D. J. Johnson, B. P. Saville; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2201 (1977)
- 17) L. I. Slutsker, L. E. Utevsii, Z. Yu. Chereiskii; *J. Polym. Sci., Polym. Sympo.*, **58**, 339 (1977)
- 18) H. K. Herglots; *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 105 (1980)
- 19) 真鍋征一, 梶田修司, 上出健二; 繊維機械学会誌, **33**, T 93 (1980)
- 20) M. Horio, T. Kanede, S. Ishikawa, K. Shimamura; *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T 285 (1984)
- 21) R. J. Morgan, C. O. Pruneda and W. J. Steele; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1757 (1983)
- 22) L. S. Lee, L. F. Allard, W. C. Bigelow; *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B22**, 269 (1983)
- 23) M. G. Dobb, D. J. Johnson, M. Majeed; B. P. Saville, *Polymer*, **29**, 1284 (1979)
- 24) 福田 博; 複合材料入門 (1986)