報 文

一般報文

(昭和 55 年 4 月 14 日受理)

ガラス繊維—エポキシ樹脂および不飽和 ポリエステル樹脂系複合材料の曲げク リープの時間、温度、繊維長の換算性

岐阜大学工学部 三輪 実・大沢直志・服部公司

REDUCIBLE TIME, TEMPERATURE, AND FIBER LENGTH EFFECTS IN BENDING CREEP FOR SHORT GLASS FIBER-EPOXY AND UNSATURATED POLYESTER COMPOSITES

By Minoru Miwa, Tadashi Ohsawa and Kohji Hattori

(Faculty of Engineering, Gifu University, Kakamigahara City,
Gifu Prefecture, Japan)

The reducible time, temperature, and fiber length effects in bending creep under constant load for the epoxy and unsaturated polyester resins reinforced with planar randomly oriented short glass fibers have been studied.

For both composites, regardless of the interfacial treatment, the creep of matrix could be reduced by the fiber filling. This effect was remarkable with the increase in the length of reinforcing fiber. The creep behavior was well reproduced by a formula that took account of the strain rate and the temperature dependence of critical fiber length.

At a given fiber length, a master curve could be drawn for the logarithm of creep compliances plotted against logarithm of time at a certain temperature by shifting the curves obtained at different temperatures along the axis of time. The shift factor for the composition of the master curve could be expressed by the Arrhenius equation. The master curves for different fiber lengths could be further reduced into a composite curve by shifting them along the axis of time. The logarithm of the shift factor decreased linearly with an increase in the aspect ratio of reinforcing fiber.

(Received April 14, 1980)

1. 結 論

一般に、高分子材料のクリープはかなり大きく、しかも著しい温度依存性を示す。この欠点を除くために、クリープが小さい無機材料、特に、繊維状材料を高分子材料に充てんすることがしばしば行われている。

繊維強化複合材料のクリープに関する研究は、現在のところ、一軸配向の連続繊維あるいは不連続繊維で強化

した複合材料に関するものがほとんどである^{1~8)}。クリープが高分子材料より著しく小さいガラス繊維等を一軸配向させて作成した高分子複合材料では、配向方向のクリープは顕著に減少するが、繊維軸に垂直方向のクリープはそれほど小さくならない。したがって、等方性を確保するときには、繊維を二次元あるいは三次元的にランダムに分散させた複合材料をつくる必要がある。また、クリープ特性が異なる繊維と高分子材料からなる複合材

料に荷重が加えられた時には、繊維とマトリックスとの間にせん断応力を生ずる。したがって、有限長の繊維からなる複合材料のクリープ特性は、界面の降伏せん断強度と強化に用いる繊維の長さ支配されることが予想される。我々は、既に、引張強度および熱膨張係数とこれらの因子との関係を明らかにしたが^{6,7)}、クリープ挙動に及ぼすこれらの因子の影響について検討された研究はほとんどみられない。しかも、不連続繊維強化複合材料のクリープについて報告されている研究では^{8~14)}、繊維長が等長ではなく、充てん繊維長の影響は厳密に検討されていない。

そこで、本研究では、等長繊維からなる複合材料を作成し、まず、有限長の繊維を二次元ランダムに分散した高分子複合材料の曲げクリープ特性と繊維とマトリックスとの界面の降伏せん断強度および強化繊維の長さとの関係を明らかにすることを試みる。ついで、このクリープ特性について、温度と時間の換算性を検討し、さらに、この換算性と充てん繊維長との関係から、温度、時間、繊維長の換算性を検討する。

2. 実 験

2.1 試 料

試料の作成には、前報^{6,7,16~18)}と同じガラス繊維と樹脂を用いて、前報^{6,7,16,17)}と同じ条件で二次元ランダム短繊維強化高分子材料を作成した。すなわち、強化材としてEガラス繊維(R 2220 MA 859 XL 16, 直径 $d = 12.73 \mu\text{m}$, 旭ファイバークラス製)、マトリックスとしてエポキシ樹脂(Epikote 828, 三菱油化製)および不飽和ポリエステル樹脂(Rigolac 2004 WM-2, 昭和高分子製)を用いた。

クリープ特性に及ぼす繊維長の影響を検討するために、本実験では、強化材として用いる繊維の長さを表1に示すように0.10~5.00 mmまでの範囲で4段階に変化させた。そして、これらの長さの繊維を用いて、前報^{6,7,16,17)}と同様の方法でカップリング処理試料および離型処理試料を作成した。なお、本実験では、ガラス繊維の体積分率は、エポキシ樹脂系では6.8%, 不飽和ポリエステル樹脂系では6.4%の一定体積分率とした。

このように作成した複合材料から、JIS K 7203にしたがって、長さ100 mm, 幅10 mm, 厚さ3 mmの試片を切り出し、以下の曲げクリープの測定に供した。

Table 1 Mean fiber length.

No.	I	II	III	IV
$\bar{L}(\text{mm})$	0.10	1.41	2.90	4.87

2.2 測定方法

曲げクリープ試験は、加熱変形試験機Ⅲ型(東洋精機製作所製)を改造し、スパン長50 mmの3点曲げで行った。試験装置の概略を図1に示す。この装置は $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度で測定温度が制御できる。恒温室④を測定温度にし、アーム③上に、所定の荷重②を取り付けることにより、試片⑤に一定荷重が負荷される。試片⑤のたわみは、ポテンショメータ①を用いて電圧変動に変換し、記録計⑦で連続的に自記できるようにした。そして、そのたわみ量から、曲げ理論を用いてクリープを算出した。なお、本実験では、負荷応力は、エポキシ樹脂系では $2.81 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ 、不飽和ポリエステル樹脂系では $1.23 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ の一定応力とした。これらの負荷応力は、それぞれの樹脂系について、 80°C における曲げ強度の30%に相当する応力である。また、各測定温度、各繊維長毎に3~5個の試片を試験に供した。

Fig. 1 Apparatus for creep testing.

- ① Potentiometer, ② Weight, ③ Arm, ④ Constant temperature room, ⑤ Specimen, ⑥ Table for setting specimen, ⑦ Recorder, ⑧ Lever for loading.

3. 実験結果および考察

一般に、高分子材料はクリープが大きく、しかも著しい温度依存性を示す。この高分子材料にクリープの小さい有限長のガラス繊維を充てんした時、クリープはどのように改善されるであろうか。

一例として、 40°C および 60°C におけるエポキシ樹脂系および不飽和ポリエステル樹脂系のカップリング処理試料のクリープと時間 $\log t$ との関係それぞれ図2, 3に示す。これらの図から明らかなように、いずれの樹脂系

Fig. 2 Relation between time and creep for the epoxy-short glass fiber composites (good bonding). (a) 40°C, (b) 60°C. Δ : matrix, $\circ$: $\bar{L}=0.10\text{mm}$, $\bullet$: $\bar{L}=1.41\text{mm}$, $\circ$: $\bar{L}=2.90\text{mm}$, $\bullet$: $\bar{L}=4.87\text{mm}$, - - - : calculated value with eq. (8), — : calculated value with eq. (5).

Fig. 3 Relation between time and creep for the unsaturated polyester-short glass fiber composites (good bonding). (a) 40°C, (b) 60°C. Δ : matrix, $\circ$: $\bar{L}=0.10\text{mm}$, $\bullet$: $\bar{L}=1.41\text{mm}$, $\circ$: $\bar{L}=2.90\text{mm}$, $\bullet$: $\bar{L}=4.87\text{mm}$, - - - : calculated value with eq. (8), — : calculated value with eq. (5).

においても、クリープは強化に用いた繊維長が長くなるにつれて減少しており、その傾向は温度が上昇するにつれて顕著である。繊維を充てんすることによって、マトリックスのクリープを著しく改善できることが認められる。この傾向は離型処理試料についてもほぼ同様であった。

ところで、L.E.Nielsen¹⁹⁾は、任意の時刻 t における複合材料のクリープ $\varepsilon_c(t)$ は、近似的に次式から推定できると報告している。

$$\varepsilon_c(t) = \frac{\varepsilon_m(t) \cdot E_m}{E_c} \quad (1)$$

ここで、 $\varepsilon_m(t)$ は対応する時刻 t におけるマトリックスのクリープ、 E_m 、 E_c はそれぞれマトリックスおよび複合材料のヤング係数である。

H.Krenchel²⁰⁾によれば、有限長の繊維で強化された複合材料のヤング係数 $E_{c,L}$ は、繊維の配向による効率係数 η_θ と繊維の長さによる効率係数 η_L を考慮して、次式で与えられる。

$$E_{c,L} = \eta_\theta \cdot \eta_L \cdot E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m \quad (2)$$

ここで、 E および V はそれぞれヤング係数および体積分率で、添字 f 、 m はそれぞれ繊維およびマトリックスを表す。さらに、彼は、本実験の場合のように、有限長の繊維が二次元ランダムに分散している場合には、配向による効率係数 η_θ は、 $\eta_\theta = 3/8$ であると報告している。一方、繊維の長さによる効率係数 η_L は、我々が前報^{8,7,15~18)}で用いた A.Kelly ら^{21,22)}の界面の降伏せん断強度を一定とする理論を適用すると、次式のように与えられる。

$$\eta_L = 1 - \frac{l_c}{2L}, \quad L \geq l_c \quad (3)$$

$$\eta_L = \frac{L}{2l_c}, \quad L < l_c$$

ここで、 L は充てんする繊維の長さ、 l_c は臨界繊維長である。したがって、本実験のような二次元ランダム短繊維強化高分子材料のヤング係数 $E_{c,L}$ は式(2)、(3)から

$$E_{c,L} = \frac{3}{8} \left(1 - \frac{l_c}{2L}\right) E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m, \quad L \geq l_c \quad (4)$$

$$E_{c,L} = \frac{3}{8} \cdot \frac{L}{2l_c} \cdot E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m, \quad L < l_c$$

で与えられる。

以上のことから、二次元ランダム短繊維強化高分子材料のクリープ $\varepsilon_{c,L}(t)$ は、式(4)の $E_{c,L}$ を式(1)の E_c に置き換えることにより、次式から推定することができる。

$$\varepsilon_{c,L}(t) = \frac{\varepsilon_m(t) \cdot E_m}{E_{c,L}} \quad (5)$$

ところで、式(5)による計算値を求めるには、式(4)からわかるように、臨界繊維長あるいはそれによって決定される繊維-マトリックス界面の降伏せん断強度を知る必要がある。

我々は、先に、一本の十分に長い繊維を高分子マトリックス中に埋蔵し、その試片に繊維の破壊ひずみより大きい引張ひずみを与えることによって得られる繊維の破断片の長さから、臨界繊維長および界面の降伏せん断強度を正確に求める方法を提案した^{8,15)}。そして、この方法を用いて、臨界繊維長および界面の降伏せん断強度のひずみ速度、温度依存性を検討した¹⁸⁾。その結果、埋蔵する繊維の強度分布を考慮した平均臨界繊維長 $\bar{l}_c$ のひず

み速度, 温度依存性 $(\bar{L}_c)_{i,T}$ は次式で表わされた。

$$(\bar{L}_c)_{i,T} = \frac{\sigma_f \cdot d}{2\tau_{i,T}} \quad (6)$$

ここで, σ_f は繊維の引張強度, d は繊維の直径であり, 添字 i , T はそれぞれひずみ速度および温度を表わす。また, τ は繊維-マトリックス界面の降伏せん断強度で, そのひずみ速度, 温度依存性 $\tau_{i,T}$ は次式で与えられる。

$$\tau_{i,T} = K_1 + K_2 \log(\dot{\epsilon} \cdot a_T) \quad (7)$$

ここで, a_T は移動係数で, 本実験のガラス繊維-エポキシ樹脂系およびガラス繊維-不飽和ポリエステル樹脂系では, 図4に示されるようである¹⁸⁾。また, K_1 , K_2 は複合材料の種類と界面の接着状態によって決まる定数であり, 本実験の系では, 表2に与えられるようである。

そこで, まず, ひずみ速度を求めるために, 図2, 3に示したクリープ $\epsilon_{c,L}(t)$ と時間 $\log t$ との関係とクリープ $\epsilon_{c,L}(t)$ と時間 t との関係で表わすと, 図5に例示するようである。これらのクリープ曲線は厳密には直線ではないが, 近似的に直線とみなし, 各温度における平均的なひずみ速度を求め, そのひずみ速度 $\dot{\epsilon}$, 移動係数 a_T (図4) および定数 K_1 , K_2 (表2) を式(7)に代入し, 界面の降伏せん断強度 $\tau_{i,T}$ を求めた。その $\tau_{i,T}$ を式(6)に代入して得られた平均臨界アスペクト比 $(\bar{L}_c)_{i,T}/d$ と温度との関係の一例は図6に示すようである。なお, 式(6)

Fig. 4 Shift factors with the reciprocal of temperature. (a) epoxy-glass fiber system, (b) unsaturated polyester-glass fiber system. —○—: good bonding, —●—: poor bonding.

Table 2 Constants of equation (7).

Matrix	Interface condition	Constants	
		K_1	K_2
Epoxy resin	good bonding	3.81	0.330
	poor bonding	2.62	0.213
Unsaturated polyester resin	good bonding	2.01	0.202
	poor bonding	1.39	0.106

Fig. 5 Relation between time and creep for the composites. (a) epoxy-short glass fiber composites (good bonding), (b) unsaturated polyester-short glass fiber composites (good bonding).

- : $\bar{L}=0.10\text{mm}$ at 60°C ,
- : $\bar{L}=1.41\text{mm}$ at 60°C ,
- ◐ : $\bar{L}=2.90\text{mm}$ at 40°C ,
- ◑ : $\bar{L}=4.87\text{mm}$ at 40°C .

Fig. 6 Relation between temperature and mean critical aspect ratio. (a) epoxy-glass fiber system, (b) unsaturated polyester-glass fiber system. —○—: good bonding, —●—: poor bonding.

の計算に必要な σ_f の値は 3.68×10^{10} dyne/cm² である。図には, 離型処理試料についての結果も示してある。

次に, 式(4)の計算に必要なマトリックスのヤング係数 E_m には, 本実験で負荷した応力と図2, 3に示したマトリックスのクリープ曲線から得られた各温度および時間における E_m を用いた。また, 式(4)の繊維長 L には平均繊維長 $\bar{L}$ (表1) を用いた。そして, 実験温度および時間の範囲内では, ガラス繊維のヤング係数は一定 ($E_f = 8.75 \times 10^{11}$ dyne/cm²) とした。また, 実験結果から, マトリックスのクリープ $\epsilon_m(t)$ は次式で表わされる。

$$\epsilon_m(t) = \epsilon_0 + A \log t + Bt \quad (8)$$

ここで, ϵ_0 は初期ひずみ, A , B は定数で, ϵ_0 , A , B

は材質、温度および負荷応力に依存すると考えられる。図2, 3に示した破線は式(8)から得られた計算値である。計算値と実測値とはよく一致していることが認められる。

以上のパラメータを式(4)に代入して $E_{c,L}$ を計算し、さらに、式(8)によって与えられる $\varepsilon_m(t)$ を用いて式(5)から $\varepsilon_{c,L}(t)$ を計算すると、図2, 3の実線のようになる。

なお、式(6)および(7)に適用した界面の降伏せん断強度 $\tau_{i,T}$ は、マトリックス中に一本の繊維を埋蔵し、繊維方向に引張ひずみを与えて得られた値であるが、この値はマトリックスの物性あるいは繊維-マトリックス界面の性質によって決定される固有の値であり、複合材料の構造には依存しないので、二次元ランダム構造の複合材料にも適用できると考えられる。

これらの図からわかるように、いずれの樹脂系においても、実験温度および時間の範囲内では、式(5)による計算値と実測値とはよく一致している。

したがって、実験した繊維長 $\bar{L}=0.10\sim 4.87\text{mm}$ (アスペクト比 $\bar{L}/d=8.10\sim 382.3$)のすべての範囲で、二次元ランダム短繊維強化高分子材料のクリープは、臨界繊維長のひずみ速度、温度依存性を考慮した式(5)によって推定できるといえる。

次に、本実験のように、短繊維が二次元ランダムに分散した複合材料においても、温度、時間の換算性が成り立つかどうかを検討する。

マトリックスおよび繊維長 $\bar{L}=4.87\text{mm}$ の短繊維で強化したエポキシ樹脂系および不飽和ポリエステル樹脂系のカップリング処理試料について、クリープコンプライアンスと時間との関係の一例をそれぞれ図7, 8に示す。ここで、両樹脂系とも、40℃の曲線を基準にして各温度における曲線を横軸に沿って移動すると、図9, 10に示さ

Fig. 7 Relation between time and creep compliance. (a) epoxy resin, (b) epoxy-short glass fiber composites (good bonding, $\bar{L}=4.87\text{mm}$). —○—: 20°C, —◐—: 40°C, —●—: 50°C, —●—: 60°C, —●—: 70°C.

Fig. 8 Relation between time and creep compliance. (a) unsaturated polyester resin, (b) unsaturated polyester-short glass fiber composites (good bonding, $\bar{L}=4.87\text{mm}$). —○—: 20°C, —◐—: 40°C, —●—: 50°C, —●—: 60°C.

Fig. 9 Creep compliance master curves plotted against shifted time for the epoxy-short glass fiber composites. The reference temperature is 40°C. (a) good bonding, (b) poor bonding. Δ : matrix, $\circ$: $\bar{L}=0.10\text{mm}$, $\circ$: $\bar{L}=1.41\text{mm}$, $\bullet$: $\bar{L}=2.90\text{mm}$, $\bullet$: $\bar{L}=4.87\text{mm}$.

Fig. 10 Creep compliance master curves plotted against shifted time for the unsaturated polyester-short glass fiber composites. The reference temperature is 40°C. (a) good bonding, (b) poor bonding. Δ : matrix, $\circ$: $\bar{L}=0.10\text{mm}$, $\circ$: $\bar{L}=1.41\text{mm}$, $\bullet$: $\bar{L}=2.90\text{mm}$, $\bullet$: $\bar{L}=4.87\text{mm}$.

Table 3 Apparent activation energy.

Matrix	Interface condition	ΔH (kcal/mol)				
		matrix	$\bar{L}=0.10$	$\bar{L}=1.41$	$\bar{L}=2.90$	$\bar{L}=4.87$
Epoxy resin	good bonding	101.5	105.5	118.5	128.8	155.6
	poor bonding		102.5	112.7	118.8	150.3
Unsaturated polyester resin	good bonding	52.9	54.6	55.4	70.0	75.9
	poor bonding		53.8	54.5	58.9	68.3

れるような合成曲線が得られる。図には、繊維長 $\bar{L}=0.10$, 1.41 および 2.90 mm の繊維で強化した複合材料および離型処理試料についての結果もそれぞれ示してある。各繊維長毎に得られたこれらの合成曲線はある程度のばらつきをもつが、近似的には一本の曲線とみなすことができる。

図 11, 12 はこれらの合成曲線を求めるために必要な

Fig. 11 Shift factors with the reciprocal of temperature for the epoxy-short glass fiber composites. (a) good bonding, (b) poor bonding. Δ : matrix, $\circ$: $\bar{L}=0.10$ mm, $\bullet$: $\bar{L}=1.41$ mm, $\circ$: $\bar{L}=2.90$ mm, $\bullet$: $\bar{L}=4.87$ mm.

Fig. 12 Shift factors with the reciprocal of temperature for the unsaturated polyester-short glass fiber composites. (a) good bonding, (b) poor bonding. Δ : matrix, $\circ$: $\bar{L}=0.10$ mm, $\bullet$: $\bar{L}=1.41$ mm, $\circ$: $\bar{L}=2.90$ mm, $\bullet$: $\bar{L}=4.87$ mm.

移動係数 a_T と温度との関係を示したものである。いずれの樹脂系においても、界面処理の如何にかかわらず、 $\log a_T$ は絶対温度の逆数に対してほぼ直線的であり、移動係数はアレニウス型の温度依存性を示すと考えられる。そこで、その直線の勾配から、それぞれの条件における見掛けの活性化エネルギー ΔH を求めると、表 3 に示すようである。いずれの樹脂系においても、見掛けの活性化エネルギー ΔH は充てん繊維長が長くなるにつれて大きくなる。また、同じ樹脂系においては、離型処理試料よりもカップリング処理試料の方がやや ΔH が大きい傾向が認められる。

次に、時間、温度、繊維長の換算性が成り立つかどうかを検討する。そこで、両樹脂系とも、マトリックスの曲線を基準にして図 9, 10 に示した曲線を横軸に沿って移動すると、図 13, 14 に示されるような合成曲線が得られる。これらの図から明らかなように、得られた合成曲線はある程度のばらつきをもつが、近似的には一本の曲線とみなすことができる。このことは、充てんする繊維の長さを変える効果は時間に変換できること、すなわち、時間、温度、繊維長の換算性が成り立つことを示している。

Fig. 13 Creep compliance master curve plotted against shifted time for the epoxy-short glass fiber composites. The curve for matrix is taken as reference. (a) good bonding, (b) poor bonding. Δ : matrix, $\circ$: $\bar{L}=0.10$ mm, $\bullet$: $\bar{L}=1.41$ mm, $\circ$: $\bar{L}=2.90$ mm, $\bullet$: $\bar{L}=4.87$ mm.

Fig. 14 Creep compliance master curve plotted against shifted time for the unsaturated polyester-short glass fiber composites. The curve for matrix is taken as reference. (a) good bonding, (b) poor bonding. Δ : matrix, $\circ$: $\bar{L}=0.10\text{mm}$, $\odot$: $\bar{L}=1.41\text{mm}$, $\bullet$: $\bar{L}=2.90\text{mm}$, $\bullet$: $\bar{L}=4.87\text{mm}$.

Fig. 15 Shift factors with the aspect ratio. (a) epoxy-short glass fiber composites, (b) unsaturated polyester-short glass fiber composites. $\circ$: good bonding, $\bullet$: poor bonding, —: calculated value with eq. (9).

図15はこれらの合成曲線を得るために必要な移動係数 a_L とアスペクト比 $\bar{L}/d$ との関係を示したものである。いずれの樹脂系においても、界面処理の如何を問わず、 $\log a_L$ は強化に用いる繊維のアスペクト比 $\bar{L}/d$ が増加するにつれてほぼ直線的に減少しており、実験的に次式の関係が成り立つ。

$$\log a_L = K(\bar{L}/d) \quad (9)$$

そこで、図15の直線の傾きから、それぞれの条件における式(9)の定数 K を求めると、表4に示すようである。表から、定数 K は複合材料の材質と繊維-マトリックス界面の接着状態によって定まると考えられる。図15に示した実線は、表4で与えられる定数 K を式(9)に代入

Table 4 Constants of equation (9).

Matrix	Interface condition	$K(\times 10^{-2})$
Epoxy resin	good bonding	4.67
	poor bonding	3.87
Unsaturated polyester resin	good bonding	2.05
	poor bonding	1.76

して得られた計算値である。

4. 結 論

強化材としてガラス繊維、マトリックスとしてエポキシ樹脂および不飽和ポリエステル樹脂を用いて、二次元ランダム短繊維強化高分子材料を作成し、負荷応力を一定とした場合の曲げクリープに及ぼす繊維長の影響および時間、温度、繊維長の換算性を検討した結果、つぎのことが明らかとなった。

いずれの樹脂系においても、界面処理の如何を問わず、繊維を充てんすることによってマトリックスのクリープを減少することができる。この効果は、環境温度が上昇するにつれて著しくなり、充てん繊維長が長くなるにつれて顕著になる。このような複合材料のクリープ特性は、前報^{6,15,18)}の方法によって得られた臨界繊維長のひずみ速度、温度依存性を考慮した式を用いて推定することができる。

また、いずれの樹脂系においても、界面処理の如何を問わず、時間、温度、繊維長の換算性が成り立つ。そして、時間、温度の換算に必要な移動係数の対数は、絶対温度の逆数に対して直線的で、アレニウス型の温度依存性を示す。さらに、繊維長の換算に必要な移動係数の対数は、充てんする繊維のアスペクト比が増加するにつれてほぼ直線的に減少する。

文 献

- 1) S. T. Mileiko, *J. Mater. Sci.*, **5**, 254 (1970)
- 2) D. Mclean, *J. Mater. Sci.*, **7**, 98 (1972)
- 3) A. Kelly, K. N. Street, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A328**, 267 (1972)
- 4) A. Kelly, K. N. Street, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A328**, 283 (1972)
- 5) 宮野 靖, 金光 学, 国尾 武; 材料, **28**, 1098 (1979)
- 6) 三輪 実, 大沢直志, 田原健二; 織学誌, **35**, T-19 (1979)
- 7) 三輪 実, 大沢直志, 安藤嘉章, 酒向一彦; 織学誌, **36**, T-7 (1980)
- 8) 鈴木 恵, 自念栄一, 山本 勇; 高分子化学, **30**, 150 (1973)
- 9) 自念栄一, 鈴木 恵; 高分子化学, **30**, 504 (1973)

- 10) 鈴木 恵, 自念栄一, 山本 勇; 高分子化学, **30**, 681 (1973)
 - 11) 鈴木 恵, 自念栄一, 岩本正治; 高分子論文集, **31**, 314 (1974)
 - 12) G. Menges, H. J. Roskothen, *Polymer Eng. Sci.*, **15**, 544 (1975)
 - 13) P. P. Benham, Int. Conf. Mech. Behav. Mater., 2nd, 398 (1976)
 - 14) 山田典義, 片山裕三, 米田和彦; 材料, **25**, 706 (1976)
 - 15) 大沢直志, 中山 晃, 三輪 実, 長谷川 明; 織学誌, **33**, T-1 (1977): T. Ohsawa, A. Nakayama, M. Miwa, A. Hasegawa, *J. Appl. Polymer Sci.*, **22**, 3203 (1978)
 - 16) 三輪 実, 中山 晃, 大沢直志, 長谷川 明; 織学誌, **33**, T-6 (1977): M. Miwa, A. Nakayama, T. Ohsawa, A. Hasegawa, *J. Appl. Polymer Sci.*, **23**, 2957 (1979)
 - 17) 三輪 実, 大沢直志, 辻 直樹; 織学誌, **33**, T-590 (1977): M. Miwa, T. Ohsawa, N. Tsuji, *J. Appl. Polymer Sci.*, **23**, 1679 (1979)
 - 18) 三輪 実, 大沢直志, 服部公司, 宿谷良彦; 織学誌, **35**, T-190 (1979)
 - 19) L. E. Nielsen, *Trans. Soc. Rheol.*, **13**, 141 (1969)
 - 20) H. Krenchel, "Fiber Reinforcement", Akademisk Forlag, Copenhagen, p16 (1964)
 - 21) A. Kelly, W. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, **13**, 329 (1965)
 - 22) A. Kelly, W. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, **14**, 177 (1966)
-