ガラス繊維強化ポリ乳酸複合材料の 繊維樹脂界面強度特性に及ぼす分解抑制処理と水環境の影響†

田中 和人* 稲垣 歩** 片山 傳生*

Influence of Treatment against Decomposition and Water Absorption on Fiber Matrix Interfacial Shear Strength of Glass Fiber Reinforced PLA

by

Kazuto TANAKA*, Ayumi INAGAKI** and Tsutao KATAYAMA*

Glass Fiber Reinforced Plastics (GFRP) have been used for various applications such as automobiles, motorboats and so on. Since GFRP in which thermosetting resins are used as a matrix is difficult to recycle, thermoplastic resins superior in recyclability have been receiving attention. Especially, polylactic acid (PLA), which is plant-derived and biodegradable resin, has been receiving attention as an environmentally friendly material. When PLA is used as a matrix of FRP, it is necessary to suppress hydrolysis at the time of use as in ordinary petroleum-based plastics. Recently, a method to decrease the rate of decomposition of PLA has been developed by combining a decomposition inhibitor (Poly Methyl Methacrylate: PMMA) with PLA and annealing treatment. For a decomposition inhibitor PMMA, in which the methyl ester group protects the ester group of PLA, suppress the hydrolysis during use. By performing an annealing treatment, the degree of crystallization of PLA is increased and the progress of hydrolysis can be delayed. As described above, although PLA with higher resistance to hydrolysis have been developed, the mechanical properties of GFRP using PLA decomposition inhibitor as a matrix have not been clarified yet. In this study, single fiber pull-out tests were conducted by using GF/PLA model composites to clarify the influence of decomposition inhibitor and annealing treatment. Though the fiber/matrix interfacial shear strength was decreased by water absorption, the decomposition rate for GF/PLA with a decomposition inhibitor and annealing treatment was the lowest and showed excellent water resistance.

Key words:

Glass fiber reinforced plastics, Polylactic acid, Single fiber pull-out test, Model composites, Interfacial shear strength, Water absorption, decomposition inhibitor, Annealing treatment

1 結 言

ガラス繊維強化樹脂複合材料 (Glass Fiber Reinforced Plastics: GFRP) は、自動車部材や船舶など様々な用途に使用されてきた^{1), 2)}。これらの GFRP ではマトリックスに熱硬化性樹脂を用いているため廃棄時の処理が問題となっており^{3), 4)}、環境への負荷が低い樹脂をマトリックスに用いた GFRP の実用化が課題となっている。

この問題の解決策の一つとして、グリーンコンポジット (Green Composites) といった生分解性樹脂を用いた^{5)~11)}FRPが挙げられる。中でもポリ乳酸 (Polylactic Acid: PLA (Fig. 1)) は、他の生分解性樹脂よりも高比強度、高比剛性という特性を持つため、GFRPのマトリックスとしての応用が期待されている^{12), 13)}。PLAは生分解性を有するものの、実使用中は従来の石油由来の高分子樹脂を用いた GFRPと同様の安定した物性を示すことが望まれるため、実使用中の加水分解は抑制する必要がある。

近年、PLA に分解抑制剤を配合して分解速度を抑制す

る方法が開発されている¹⁴⁾。分解抑制剤として利用できるポリメチルメタクリレート (Poly Methyl Methacrylate: PMMA (Fig. 1)) は、メチルエステル基が PLA のエステル基の酸素原子と水素結合を形成することで PLA のエス

Fig.1 Constitutional formula for PLA and PMMA.

† 原稿受理 平成30年1月10日 Received Jan. 10, 2018 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 同志社大学 生命医科学部医工学科 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷
Dept. of Biomed. Eng., Doshisha Univ., Tatara-miyakodani, Kyotanabe, 610-0394.

** 学生会員 同志社大学大学院 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷

Dept. of Biomed. Eng., Doshisha Univ., Tatara-miyakodani, Kyotanabe, 610-0394.

テル基を保護し、使用中の加水分解を抑制することが可能である。なお、廃棄時には分解抑制剤のガラス転移温度以上に加熱することで、PMMA の分子の運動性が高められ、エステル基による水素結合の拘束が解消され、分解抑制効果が消失し、通常のポリ乳酸と同様の分解が進行することになる¹⁴⁾。他の分解抑制の手法としてはアニーリング処理がある。これにより PLA の結晶化度が高くなり、加水分解の進行を遅らせることが出来るという報告もあり¹⁵⁾、PLA をマトリックスとした GFRP においてもアニーリングによる加水分解の抑制が期待される。

繊維強化樹脂複合材料の引張試験において、吸水環境下では積層板の引張強度が低下すること、それは、繊維樹脂界面の弱化による層間強度低下が原因であることが明らかにされてきた¹⁶⁾。筆者等は、吸水した水は、表面の樹脂だけではなく繊維樹脂界面を優先的に浸透し、繊維樹脂界面の強度低下を生じさせること¹⁷⁾を明らかにしており、複合材料の実環境下での信頼性確保のためには、繊維樹脂界面特性の定量評価や界面破壊のメカニズムの解明が重要である。

繊維と樹脂の界面強度に寄与する結合には化学結合と物理的な結合が挙げられる¹⁸⁾。筆者等は、マトリックス樹脂の収縮に起因した繊維を締め付ける力、すなわち残留応力が、繊維樹脂界面せん断強度に大きく影響を及ぼすことを明らかにしており、化学結合だけでなく物理的な締め付け圧の評価も重要となる¹⁹⁾。

そこで本研究では、ガラス繊維強化ポリ乳酸複合材料のモデルコンポジットを用いて単繊維引抜き試験を実施し、分解抑制剤である PMMA の配合やアニーリング処理が繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響を明らかにするとともに、繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす水環境の影響を明らかにした。ここでは、樹脂単体の密度測定、結晶化度測定および吸水試験を行うとともに、繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす再絶乾処理の影響や高温保持の影響を明らかにすることで、水環境下における繊維樹脂界面破壊のメカニズムを考察した。

2 供試材および実験方法

2・1 供試材およびアニーリング条件

本研究では、マトリックスに絶乾処理を行った PLA (浙江海正生物材料, Revode190) と、PLA に分解抑制剤として PMMA を 5 wt.% 配合した樹脂 (以後 PLA+PMMA と示す) のペレットとプレートを使用した。強化繊維には、ガラス繊維平織物 (日東紡績, 目付 203 g/m²) から取り出した単繊維を使用した。

供試材や 2・3 節に後述する単繊維引抜き試験片のアニーリング処理は、120 °C に加熱した恒温槽に 5 分間保持したのち、徐冷する処理とした。PLA と PLA+PMMA にアニーリング処理を行った樹脂をそれぞれ、APLA, APLA+PMMA と称す。

2・2 樹脂単体の特性評価

射出成形により作製した 15 × 15 × 2 (mm) の樹脂プレートに対して、X 線回折装置 (PANalytical,

X'Pert MRD) を用い、出力電圧 30 kV, 電流 10 mA, 測定範囲を 2θ = 10 ~ 40 ° の条件で測定し、式 (1) を用いて結晶化度を算出した。

$$X_c(\%) = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 X_c は結晶化度、 I_c は結晶性部分による散乱強度、 I_a は非結晶性部分による散乱強度である。

樹脂単体の比容積測定には、樹脂ペレットを用い、乾式自動密度計 (島津製作所, アキュピック 1330) により測定した。

射出成形により作製した 25 × 40 × 2 (mm) の樹脂プレートを用いて、樹脂単体の吸水による重量増加や溶出による重量損失を評価するため、気相中で吸水試験を行った。絶乾状態の試験片重量 W_0 を測定し、80 °C, 相対湿度 100 % に調湿したデシケータ内に入れ、1 時間保持した後、表面の水分を拭き取った後に、重量 W を測定した。また、重量測定後、試験片を 80 °C, 相対湿度 0 % に調湿した恒温槽内に 1 時間入れることで、再絶乾処理を行い、試験片の重量 W_d を測定した。吸水試験における重量変化の概略図を Fig. 2 に示す。 W と W_0 の差が PLA が吸水した分の重量増加、 W_0 と W_d の差が PLA が加水分解し重量低下した重量となる。重量増加率 M_1 と重量損失率 M_2 を式 (2), (3) より算出した。

$$M_1(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

$$M_2(\%) = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

Fig.2 Schematic drawing of a water absorption test.

Fig. 3 Schematic drawing of a pull-out specimen.

2・3 単繊維引抜き試験

単繊維引抜き試験片の作製時の概略図を Fig. 3 に示す。10 μm 単位で移動可能なマニピュレータを操作することで、ポリエステル製のタブに取り付けたガラス繊維一本を、220 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したホットプレートの上のアルミニウムの円板上で溶融した樹脂ペレットに挿入し、空冷して試験片を作製した。以後 PLA を用いてこのように作製した試験片を GF/PLA, PLA+PMMA を用いて作製した試験片を GF/PLA+PMMA と称する。一部の試験片は 2・1 節で示した条件でアニーリング処理を施した。以後、GF/PLA, GF/PLA+PMMA にアニーリング処理を施した試験片をそれぞれ GF/PLA, GF/APLA+PMMA と称する。以上の 4 条件の試験片の一部は 2・2 節で樹脂単体に適用したのと同じ条件で吸水させた。以後、この試験片を Wet と称し、吸水させていない空中放置材を Dry と称する。なお、繊維樹脂界面強度特性に及ぼす再絶乾処理の影響を明らかにするために GF/PLA に対しては再絶乾処理を行った。再絶乾処理方法は、2・2 節で樹脂単体に適用した条件と同条件で行った。以後、この試験片を Redry と称する。

PLA と PLA+PMMA をマトリックスに用いたモデルコンポジットでは繊維樹脂界面特性に及ぼす試験片作製時の高温保持の影響を明らかにするため、試験片作製時に 220 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したホットプレート上で溶融した樹脂にガラス繊維を挿入したのち、5 分間保持した試験片も作製した。以後、PLA, PLA+PMMA をマトリックスに用いて、試験片作製時に高温保持した試験片を GF/HPLA, GF/HPLA+PMMA と称し、GF/HPLA の試験片の一部は上記と同条件で吸水させた。

単繊維引抜き試験は、電磁力式微小試験機（島津製作所、マイクロサーボ MMT-11N, 最大荷重 10 N）を用い、引張変位速度 1.67×10^{-6} m/s (0.1 mm/min) の変位制御下で行った。単繊維引抜き試験後、Fig. 4 に示すように走査型電子顕微鏡（日本電子、JSM-6390L, SEM）を用いて観察し、樹脂にガラス繊維が埋め込まれていた長さ l 、繊維直径 d を測定した。単繊維引抜き試験時の最大荷重 $F_{\max}$ とこれらの値から、以下の式 (4) を用いて繊維樹脂界面せん断強度 τ を算出した。

$$\tau = \frac{F_{\max}}{\pi dl} \quad (4)$$

3 実験結果と考察

3・1 樹脂単体の特性評価

X 線回折装置を用いて求めた PLA, APLA, PLA+PMMA, APLA+PMMA の結晶化度を Fig. 5 に示す。PMMA の有無では、結晶化度に差は見られないが、PLA, PLA+PMMA とともに、アニーリングを行っていない試験片に比べてアニーリングを行った試験片は高い結晶化度を示した。

乾式自動密度計を用いて測定した密度測定結果を Fig. 6 に示す。APLA が最も高い密度を示し、PLA,

APLA+PMMA, PLA+PMMA の順で低くなった。PMMA を配合することにより密度は低くなり、PLA, PLA+PMMA のいずれにおいてもアニーリングを施すことで密度は高い値を示した。

吸水試験後に再絶乾処理することで得られた PLA, PLA+PMMA 樹脂単体の重量増加率と重量損失率を Table 1 に示す。いずれの試験片においても、再絶乾処理を行うと重量が低下し、重量増加率と重量損失率はいずれも PLA よりも PLA+PMMA の方が低い値を示し、PMMA の配合により優れた耐加水分解特性を有することがわかる。

3・2 界面せん断強度に及ぼす水環境の影響

単繊維引抜き試験により求めた GF/PLA, GF/APLA, GF/PLA+PMMA, GF/APLA+PMMA の Dry, Wet それぞれにおける最大荷重と繊維の埋め込み長さの関係を Fig. 7 に示す。式 (3) により求めた Dry, Wet, Redry の繊維樹

Fig. 4 SEM observation of a pull out specimen.

Fig. 5 Crystallinity degree for resins. (N = 5, mean $\pm$ S. D.)

Fig. 6 Density for resins. (N = 5, mean $\pm$ S. D.)

脂界面せん断強度を Fig. 8 に示す. いずれの試験片においても Wet が Dry よりも低い繊維樹脂界面せん断強度を示し, GF/PLA においては Dry, Redry, Wet の順で繊維樹脂界面せん断強度が低い値を示し, 再絶乾処理を行うと繊維樹脂界面せん断強度が Wet よりも高くなり, 回復することがわかる.

Fig. 8 に示した各試験片の Dry の繊維樹脂界面せん断強度を 100 として求めた Wet の繊維樹脂界面せん断強度保持率を Fig. 9 に示す. 界面せん断強度の低下率は

Table 1 Weight loss rate and weight gain rate.		
Specimens	M_1	M_2
	Weight gain rate [%]	Weight loss rate [%]
PLA	0.8	0.6
PLA+PMMA	0.6	0.2

(a) Dry specimens

(b) Wet specimens

Fig. 7 Relationship between embedded fiber length and maximum load of the load displacement curves for GF/PLA, GF/APLA, GF/PLA+PMMA and GF/APLA+PMMA.

Fig. 8 Interfacial shear strength of Dry, Wet and Redry specimens.

GF/PLA, GF/PLA+PMMA, GF/APLA+PMMA, GF/APLA+PMMA の順でそれぞれ 59 %, 38 %, 31 %, 15 % となり, GF/APLA+PMMA が最も耐水環境特性に優れていることが分かる.

各 Dry の条件下の試験片に対して Fig. 6 に示した密度と Fig. 8 に示した繊維樹脂界面せん断強度の関係をグラフ化して Fig. 10 に示す. 密度が高いほど繊維樹脂界面せん断強度が高い傾向を示している. 筆者等は CF/PA の繊維樹脂界面せん断強度評価において, 樹脂の比容積が小さい程 (密度が高いほど) 樹脂が繊維を締め付ける力が強くなり, これにより繊維樹脂界面せん断強度が高くなる

Fig. 9 Wet/Dry ratio for interfacial shear strength of GF/PLA.

Fig. 10 Relationship between density and interfacial shear strength for Dry specimens.

Fig. 11 Interfacial shear strength for heat treatment with extracted Fig. 8.

と報告している¹⁹⁾。本研究において使用した PLA においても、密度と繊維樹脂界面せん断強度の大小関係が対応しており、高い密度に起因して樹脂が繊維を締め付ける力が高くなり、高い繊維樹脂界面せん断強度を示したものと考えられる。

単繊維引抜き試験により求めた GF/HPLA, GF/HPLA+PMMA の繊維樹脂界面せん断強度を Fig. 8 に示した GF/PLA と GF/PLA+PMMA の結果と合わせて Fig. 11 に示す。GF/PLA, GF/PLA+PMMA どちらにおいても試験片作製時に高温保持を行うと高い強度を示すことが分かる。また、GF/HPLA と GF/HPLA+PMMA の強度向上率を、高温保持を行っていない試験片を 100 とし、Fig. 12 に示す。繊維樹脂界面せん断強度の向上率は GF/HPLA の方が GF/HPLA+PMMA よりも高い値を示した。

繊維強化樹脂複合材料において、繊維と樹脂の界面強度に寄与する結合として、化学結合、物理的結合、アンカー効果などが挙げられ¹⁸⁾、試験片作製時に樹脂が繊維を締め付ける残留応力は、結合の種類によらず界面特性に影響を及ぼすと考えられる。筆者等は、CF/PP の繊維樹脂界面において、高温保持を行うと繊維樹脂界面で化学結合が増加し、繊維樹脂界面せん断強度が高くなることを明らかにしてきた²⁰⁾。また、ガラス表面には水が化学吸着し、シラノール基が生成され²¹⁾、シラノール基はカルボニル基と Fig. 13 のように水素結合を行うことが報告されている^{22), 23)}。以上のことより、試験片作製時の高温保持によりガラス繊維表面のシラノール基と PLA のカルボニル基の水素結合が促進され、繊維樹脂界面せん断強度が高くなったと考えられる。GF/PLA+PMMA では、PMMA を配合していることにより、GF/PLA と比べて繊維表面に存在する PLA の量が少なくなるため、試験片作製時の高温保持による化学結合の増加の寄与が少なく、GF/PLA+PMMA の強度向上率が GF/PLA よりも小さくなったと考えられる。

筆者等は CF/PA において、Wet と比べて Redry で繊維樹脂界面せん断強度が回復した分が樹脂の比容積変化に対応し、回復しなかった分が化学的な結合の劣化であることを明らかにしてきた²⁴⁾。本研究で用いた PLA においては Redry 材では繊維樹脂界面せん断強度が回復したものの Dry とは大きな差が見られた。Fig. 11 中に①で示す Redry と Dry の差が化学的な結合の消滅による強度低下、②に示す Wet から Redry に回復した分が樹脂の比容積変化による強度低下であると考えられる。したがって、PLA においては吸水による樹脂の膨潤による比容積変化と比べて、化学的な結合の劣化の方が大きく影響していると考えられる。

GF/PLA と GF/HPLA の Dry において、GF/HPLA は GF/PLA よりも高い値を示していたが、それぞれの Wet の値に差はなかった。このことから、GF/PLA において吸水を行うと化学結合の劣化が起こり、繊維樹脂界面せん断強度が低い値を示したと考えられる。以上のことよ

Fig. 12 Increased ratio for interfacial shear strength.

Fig. 13 Hydrogen bonding.

り、吸水での繊維樹脂界面せん断強度の低下は化学結合が支配的であると考えられる。

Table 1 に示したように、重量損失率が PLA+PMMA よりも PLA の方が高い値を示したことから、PLA の方が PLA+PMMA よりも加水分解により樹脂が低分子化して溶出したと考えられる。つまり、分解抑制剤 PMMA を配合することで、樹脂単体の加水分解が抑制され、繊維樹脂界面せん断強度の低下を抑制できたものである。さらに、加水分解は非晶領域の分解が主体的に起こることより¹⁵⁾、Fig. 5 に示したように、結晶化度が高いと、非晶領域が少なくなり、加水分解が抑制されたと考えられる。

4 結 言

本研究では、ガラス繊維強化ポリ乳酸複合材料のモデルコンポジットを用いて単繊維引抜き試験を行い、分解抑制剤の配合やアニーリング処理が繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響を明らかにするとともに、繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす水環境の影響を明らかにした。以下に得られた知見を示す。

1. 樹脂単体の吸水特性評価により求めた PLA および PLA+PMMA の重量損失率は PLA の方が PLA+PMMA よりも高く、分解抑制剤を配合することで加水分解による樹脂の溶出が抑制される。
2. 単繊維引抜き試験により求めた水環境下での繊維樹脂界面せん断強度は、分解抑制剤である PMMA の配合やアニーリング処理の有無に寄らず空中放置材の試験片と比較して低い値を示したものの、

分解抑制剤を配合し、アニーリング処理を施した GF/PLA の繊維樹脂界面せん断強度の低下率は最も低く、優れた耐水環境特性を有する。

3. 空中放置材での繊維樹脂界面せん断強度は、マトリックスとして用いている樹脂の密度に対応して高くなった。これは、樹脂が繊維を締め付ける力が繊維樹脂界面せん断強度に起因するものと考えられる。
4. 吸水材での繊維樹脂界面せん断強度の低下には、吸水による樹脂と繊維の化学結合の劣化が大きく影響する。分解抑制処理を行った PLA は、界面せん断強度の低下を抑制することが出来た。

参 考 文 献

- 1) T. Koyanagi, "Future image of FRP industry – recommendations for market expansion", Reinforced Plastics, Vol. 51, No. 12, pp.562-571 (2005).
- 2) J. Matsui, "Aim at environment friendly composites – how to judge the propriety of composite materials recycling", Journal of the Society of Materials Science of Japan, Vol. 5, No. 11, pp.1288-1293 (2001).
- 3) Y. Kobayashi, "Treatment and recycling technology of FRP wastes, Journal of the Japan Society of Precision Engineering, Vol. 56, No. 4, pp.634-638 (1990).
- 4) K. Shibata, "FRP recycling technology", Network polymer, Vol. 28, No. 4, pp.247-256 (2007).
- 5) M. M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. K. Bhata and A. K. Mohanty, "Biobased plastics and bionanocomposites : current status and future opportunities", Progress in Polymer Science, Vol. 38, pp.1653-1689 (2013).
- 6) A. A. Shah, F. Hasan, A. Hammed and S. Ahmed, "Biological degradation of plastics: a comprehensive review", Biotechnology Advances, Vol. 26, pp.246-265 (2008).
- 7) H. Kawamoto, "Development in composites technology for reduction of environmental load – nanocomposite polylactic acid as a green composite", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 57, No. 10, pp.1067-1073 (2008).
- 8) K. Okubo, H. Takagi and K. Goda, "Composites science/technology and new challenges for tomorrow's applications", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 55, No. 4, pp.438-444 (2006).
- 9) H. Katogi, Y. Shimamura, K. Tohgo, T. Fujii and K. Takemura, "Effect of matrix properties on fatigue strength of unidirectional jute spun yarn reinforced PLA", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 39, No. 1, pp.24-30 (2013).
- 10) H. Mori and H. Takagi, "Effect of molding conditions on mechanical properties of binderless bamboo fiber green composite" Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Vol. 74, No. 737, pp.84-89, (2008).
- 11) K. Tanaka, T. Katsura, M. Shinohara, Y. Morita, T. Katayama and K. Uno, "Heat resistant and mechanical property of jute continuous fiber reinforced PLA", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 59, No. 7, pp.546-552 (2010).
- 12) M. Murariu and P. Dibois, "The green challenge: high performance PLA (nano) composites", Jec Composites Magazine, No. 45, pp.66-69 (2008).
- 13) M. Tanaka, S. Abe, Y. Nohara, N. Seto, H. Saito and I. Kimpara, "Molecular simulation on effect of introduction of photo dissociable protecting groups on mechanical and hydrolysis properties of PLA", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 42, No. 2, pp.49-58 (2016).
- 14) Toyo Seikan Group Holdings, Ltd, Japan Patent JP 5651932 B2.
- 15) M. Nishihara, S. Murase, "Hydrolysis kinetics of poly (lactic acid) fiber", SENI GAKKAISHI, Vol. 59, No. 9, pp.371-374 (2003).
- 16) K. Komai, S. Shiroshita, S. Kinoshita and J. Grenestedt, "Influence of water on tensile and fatigue strength of angle – ply aramid/epoxy composites", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 38, No. 434, pp.1329-1335 (1989).
- 17) K. Tanaka, Y. Masabe and T. Katayama, "Evaluation of interfacial properties for carbon fiber/polyamide model composites by means of single fiber pull-out test", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 58, No. 7, pp.635-641 (2009).
- 18) M. Nakatani and F. Nakao, "Effect of fiber/matrix interphase on the properties of CFRP", SEN-I GAKKAISHI, Vol.44, No.2, pp.61-66 (1988).
- 19) K. Tanaka, N. Hosoo and T. Katayama, "Effects of temperature on the fiber matrix interfacial properties of carbon fiber reinforced highly heat resistant polyamide resin", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 66, No. 10, pp.746-751 (2017).
- 20) K. Tanaka, K. Ohno and T. Katayama, "Effects of PP modification and processing time on fiber/matrix interfacial strength for carbon fiber reinforced polypropylene", WIT Transactions on the Built Environment, Vol. 166, pp.329-334 (2016).
- 21) Y. Hayashi and M. Kudo, "Characterization of glass surface (1) – mechanics of various surface – related phenomena on glass –", Journal of the Surface Science Society of Japan, Vol. 22, No. 1, pp.55-63 (2001).
- 22) M. Korn and E. Killmann, "Infrared and microcalorimetric studies of the adsorption of polymers with ester groups, in the main or side chain, at the silica/carbon tetrachloride interface", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 76, No. 1, pp.19-31 (1980).
- 23) E. Killmann, J. Eisenlauer and M. Korn, "The adsorption of macromolecules on solid/liquid interfaces", Journal of Polymer Science: Polymer Symposium, Vol. 61, No. 1, pp.413-429 (1977).
- 24) K. Tanaka, S. Mizuno, H. Honda, T. Katayama and S. Enoki, "Effect of water absorption on the mechanical properties of carbon fiber/polyamide composites", Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol. 7, No. 5, pp.520-259 (2013).