炭素繊維と熱硬化性樹脂の界面せん断強度への 繊維表面凹凸度の寄与

澤田吉裕・中西洋一郎

(平成元年 7 月 17 日受理)

Contribution of Carbon Fiber Surface Roughness to Interfacial Shear Strength with Thermosetting Resin

Yoshihiro Sawada and Yoichiro Nakanishi

Government Industrial Research Institute of Osaka
Midorigaoka 1, Ikeda, Osaka, 563, Japan

The factors that determine stress transfer capacity at carbon fiber/thermosetting resin interface are studied.

High strength and high modulus types of PAN-based carbon fibers with or without surface treatment were used. The surface treated fibers were heated in hydrogen at 750°C to change the surface characteristics. The interfacial shear strength between the carbon fibers and resin matrices was determined by an embedded single filament tensile test method. The surface roughness of carbon fiber was quantitatively estimated from BET surface area by krypton adsorption and geometric surface area of the optical diameter. The surface chemical activity was characterized by oxygen chemisorption and ESCA spectra.

The regression analysis was performed on obtained data in order to estimate those contributions to the interfacial shear strength. It was shown that the chemical interaction plays major role in determining the interfacial shear strength. Within the increment of interfacial shear strength of the high modulus type fiber by surface treatment, the contribution of the mechanical anchoring is below 44.8%. But on the high strength type fiber, it is less than 13.0%. This difference due to fiber types was provided an explanation with the difference in the structure of the fiber sheath.

KEYWORDS: Carbon fiber/epoxy, Carbon fiber/polyimide, Interfacial shear strength, Chemical interaction, Mechanical anchoring

1. はじめに

材料力学的性能の優れた複合材料を得るためには、材料力学的性能の優れた強化繊維とマトリックスを選択するだけでなく、強化繊維とマトリックスとの界面接着力を適正に管理しなければならない。

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は、炭素繊維の比強度、比弾性率が高いことを生かして、高性能複合材料としての地位を確立してきた。高性能 PAN 系炭素繊維の表面では、繊維軸方向に伸びたりボン状の縮合芳香環 (黒鉛層平面) が表面と平行に配向している。そして、
大阪工業技術試験所：〒563 大阪府池田市緑丘1-8-31

高強度タイプ炭素繊維より熱処理温度が高い高弾性率タイプ炭素繊維の方が、その黒鉛層平面は大きい。炭素繊維表面に露出した黒鉛層平面内の炭素原子は化学的に不活性である。しかし、黒鉛層平面周縁の炭素原子の中で sp^2 混成軌道の炭素原子と三方で結合していない炭素原子は化学的に活性であり、その活性な炭素原子には含酸素官能基が結合している場合が多い^{1)~4)}。

炭素繊維強化エポキシ樹脂のショートビーム3点曲げ法による層間せん断強度 (ILSS) は炭素繊維の酸性官能基量^{1), 2)}, ESCA による表面酸素濃度^{3), 4)}, あるいは、ラマンスペクトルによる繊維表面の黒鉛層平面の大きさ⁵⁾と相関性があると報告されている。また、表面処理炭素繊維の表面官能基を不活性化処理すると ILSS が低下する²⁾。これらのことから、炭素繊維とエポキシ樹脂とは繊維表面の含酸素官能基を介して化学的に結合していると考えられる。

また、PAN 系炭素繊維の表面には繊維軸方向に走る畝状の凹凸があり、それらは時には合体したり分離したりしている。そして、それらには繊維軸方向にもゆるやかな起伏があるので、化学的結合だけでなく、このような表面の凹部にマトリックスが侵入することにより、炭素繊維とマトリックスとの機械的結合がせん断強度に寄与することも考えられる。したがって、炭素繊維の表面処理法を検討する際には、接着強度に及ぼすこのような機構の寄与の程度が分かっておれば有益である。しかし、現状では炭素繊維表面の凹凸度が CFRP の界面せん断強度に寄与するかどうかさえ定説がない^{2), 4), 6), 7)}。そこで、その寄与率を計算したので報告する。

なお、本研究では界面せん断強度をモノフィラメント埋め込み試験片の引張試験により求めた。この方法で求まる界面強度は完全に界面破壊のときには界面の接着強度であるが、それ以外の破壊位置のときは、界面近傍のマトリックスのせん断強度、あるいは、せん断降伏応力や、炭素繊維表層部のせん断強度などが考えられる。そして、界面近傍のマトリックスの性質は繊維表面特性の影響を受けることが考えられる。しかし、破壊位置がどこであっても、この方法で CFRP に使うものと同じマトリックスを用いて測定すれば、炭素繊維-マトリックス間で伝達可能なせん断応力が求まる。

2. 実験

2.1 炭素繊維とマトリックス樹脂

炭素繊維は PAN 系の高強度タイプと高弾性率タイプで、それぞれ焼成したままの未処理系と、エポキシ樹脂との接着性を向上させるように焼成後に酸化処理した表面処理系を用いた。なお、これらの繊維にはサイジング

処理は施されていない。

マトリックス樹脂にはエポキシ樹脂、エポコート828/BF₃・MEA、あるいは、ポリアミノビスマレイミド樹脂、ケルイミド601を用いた。エポキシ樹脂のときは溶剤を使わずに、重量で100部のエポコート828に対して2.5部の硬化剤、BF₃・MEA を混合して、80°Cで30分加熱して溶解させた。ポリアミノビスマレイミド樹脂の場合は樹脂粉末を同重量の N-メチル-2-ピロリドンに80°Cで溶解させた。

2.2 モノフィラメント埋め込み試験片の作成

炭素繊維-樹脂間の界面せん断強度を測定するために、モノフィラメント埋め込み試験片を以下のように調製した。まず、コ字型に曲げた針金に炭素繊維モノフィラメントを貼り付けた。なお、このときにフィラメントの測定部を手で直接触れるなどして炭素繊維を汚染したり損傷しないように注意して取り扱った。そして、針金の自重を利用して、Fig. 1 に示すようなシリコン樹脂型の中

Fig. 1 Silicone mold.

心に炭素繊維モノフィラメントを置き、その両端にシリコン樹脂液を滴下した。それを蓋付バットに入れて熱風循環乾燥器中で100°Cに30分間加熱して滴下したシリコン樹脂を硬化させ、炭素繊維モノフィラメントをシリコン樹脂型に固定するとともに、両端から樹脂液が漏れないようにした。その後、この炭素繊維モノフィラメントを固定したシリコン樹脂型を熱風循環乾燥器中に置いたまま、乾燥器の温度を80°Cにした。そして、小ビーカーに入れた樹脂液を熱風循環乾燥器中で80°Cに加熱し、シリコン樹脂型に樹脂液を注いだ。

注型後、エポキシ樹脂マトリックスのときは80°Cで12時間加熱した後、Fig. 2 に示すように昇温して硬化させた。硬化後、モノフィラメント埋め込み試験片をシリコン樹脂型から取り外し、170°Cで2時間加熱してアフターキュアした。アフターキュアした試験片の上下面を流水中で#1200までの耐水研磨紙で研磨した。さらに、3μm、および、0.5μmのダイヤモンドペストをナイロンクロス上に滴下して研磨した。研磨後、試験片を中

Fig. 2 Curing cycle of matrices.

性洗剤と水道水で洗浄し130°Cで24時間乾燥した。その後、試験片の側面にマトリックス樹脂より高靱性で室温硬化型のエポキシ系接着剤を塗布し、硬化させた。

ポリアミノビスマレイミド樹脂のときは、シリコン樹脂型に樹脂を注型後、80°Cで16時間加熱した。その後、エポキシ樹脂のときと同様に昇温し硬化させて、試験片をシリコン樹脂型から取り外し、180°Cで2時間加熱した。その後、エポキシ樹脂マトリックスのときと同様に研磨、洗浄してから、もう一度180°Cで16時間加熱しアフターキュアした。そして、このマトリックスのときも、試験片の側面にはマトリックス樹脂より高靱性で室温硬化型のエポキシ系接着剤を塗布し硬化させた。

2.3 界面せん断強度の測定

このように調製したモノフィラメント埋め込み試験片を透過型偏光顕微鏡下で繊維軸方向に引張り、引張力を付加した状態で破断繊維長を測定した。破断繊維長は十字線付き接眼レンズと引張ステージに付けたマイクロメーターを用いて測定した。繊維の引張強度と繊維-マトリックス間の界面せん断強度が一定である⁸⁾として、炭素繊維の破断がもはや起こらなくなったときの破断繊維長の平均値($\bar{l}$)から、臨界繊維長(l_c)を下式で求めた⁹⁾。

$$l_c = (4/3)\bar{l} \quad (1)$$

そして、界面せん断強度(τ)は

$$\tau = (\sigma_f/2)(\pi \times d_{\max} \times d_{\min}/l_c/L) \quad (2)$$

から求めた。ここで、 σ_f は試料長 l_c での炭素繊維の引張強度であり、 $d_{\max}$ 、 $d_{\min}$ はそれぞれ炭素繊維の最大、最小直径である。そして、 L は長径、短径が $d_{\max}$ 、 $d_{\min}$ の楕円の周囲長であり、近似式

$$L = \pi \times d_{\max} \times \left[1 - \left(\frac{1}{2} \right)^2 e^2 - \frac{1}{3} \left(\frac{1 \times 3}{2 \times 4} \right)^2 e^4 - \frac{1}{5} \left(\frac{1 \times 3 \times 5}{2 \times 4 \times 6} \right)^2 e^6 \right] \quad (3)$$

から求めた¹⁰⁾。なお、 e は下式(4)で定義される楕円の偏心率である。

$$e = \sqrt{d_{\max}^2 - d_{\min}^2} / d_{\max} \quad (4)$$

また、 σ_f は、本研究に用いた炭素繊維の引張強度分布がワイブル分布関数に従うとして求めた。すなわち、試料長が5, 10, 20, 40 mmのフィラメント法平均引張強度から、最小二乗法により、試料長と平均引張強度との関係式を求め、試料長 l_c のときの平均引張強度(σ_f)を算出した。

2.4 炭素繊維表面特性の測定

炭素繊維の比表面積を定容量法のクリプトン(Kr)吸着により求めた。試料繊維の脱ガスは100°C、および、950°Cで、Kr吸着は液体窒素温度でおこなった。Kr吸着後、試料繊維を再び950°Cで脱ガスし、その後、300°Cで低圧の酸素を導入し24時間の酸素吸着量を測定した。この吸着した酸素が炭素繊維表面の活性な炭素原子と結合したとして求めた表面積を活性表面積とした。そして、活性表面積の950°C脱ガス時のKr吸着表面積に対する割合を活性表面積率とした。

炭素繊維表面の畝の大きさ、体積、あるいは、合体・分離の頻度などについては、本研究で用いた炭素繊維間では有意な差が認められなかった¹¹⁾。そこで、炭素繊維表面の凹凸度の尺度として、レーザー光の回折により求めた平均直径を有する円柱の表面積(S_l)と100°C脱ガス時のKr吸着表面積から算出したフィラメント1本当りの表面積(S_{Kr})から、下式(5)により凹凸度(R)を算出した¹¹⁾。

$$R = (S_{Kr} - S_l)/S_l \quad (5)$$

非分散型アナライザーのESCAを用いてスペクトルを測定し、チャート上のO1s(532 eV前後)とC1s(284 eV前後)のピーク面積と両元素の感度比¹²⁾から炭素繊維表面の酸素濃度を求めた。なお、X線源にはMgK α 線を用い、試料の加熱や冷却をせずに、 1×10^{-8} Torrに脱ガスして測定した。

3. 結果および考察

炭素繊維の表面では黒鉛層平面周縁の活性な炭素原子に官能基が結合しており、その官能基には酸素が含まれている場合が多い¹⁾⁻⁴⁾。酸素化学吸着ではこのような活性な炭素原子量を測定している。活性表面積率に対して、樹脂マトリックスとの界面せん断強度をプロットした結果をFig.3に示す。界面せん断強度は炭素繊維の活性表面積率とともに直線的に大きくなっている^{7), 13)}。

そして、活性表面積率に対して、ESCAで測定した表面酸素濃度をプロットした結果がFig.4である。高弾

Fig. 3 Interfacial shear strength as a function of active surface area rate for PAN-based carbon fibers.

- : untreated high strength/polyimide
- : surface treated high strength/polyimide
- : untreated high strength/epoxy
- : surface treated high strength/epoxy
- △: untreated high modulus/epoxy
- ▲: surface treated high modulus/epoxy

性率タイプ炭素繊維では1本の直線関係が、高強度タイプ炭素繊維ではメーカーごとに直線関係が認められる。つまり、高強度タイプ炭素繊維の場合にはメーカーにより活性表面積あたりの表面酸素濃度が異なる。これは、高強度タイプ炭素繊維表面では、活性な炭素原子に結合している官能基の比率がメーカーにより異なる¹⁴⁾ためである。この違いは、主としてメーカーによるプリカーサー、あるいは、不融化・炭化処理工程の違いに起因する何らかの化学的な構造の差を反映しているものと考えられる。なぜならば、繊維形態の違いによるものなら、熱処理温度の高い高弾性率系でも差があると考えられるがFig. 4に見られるように高弾性率系では差がない。また、表面処理法だけの違いによるものなら、高強度タイプ未処理系の場合にはメーカーによる差がないはずであるが、Fig. 4に見られるようにメーカーによる明確な差があるためである。そして、この何らかの表面構造の違いは熱処理温度を高くすると、影響がなくなってくるものと考えられる。さらに、Fig. 3とFig. 4の関係から、炭素繊維と熱硬化性樹脂マトリックスの界面せん断強度には炭素繊維表面の官能基の種類の影響はあまりないことが分る。

しかし、炭素繊維は表面処理により、化学的活性度が

Fig. 4 Relationship between surface oxygen concentration estimated by ESCA spectra and active surface area rate for PAN-based carbon fibers.

- : high strength, Torayca
- △: high strength, Besfight
- : high modulus, Torayca
- ▲: high modulus, Besfight

増大するだけでなく表面が滑らかになったり¹⁵⁾粗くなったりする^{2), 7), 11)}。本研究に用いた炭素繊維でも、Fig. 5に示すように表面処理して化学的に活性化すると同時に表面凹凸度も増大した。そして、界面せん断強度を凹凸度に対してプロットしても比例関係が認められた。したがって、炭素繊維と熱硬化性樹脂との界面せん断強度には、炭素繊維表面の活性な炭素原子を介しての共有結合または水素結合の化学的結合、あるいは、炭素繊維表面の凹凸による樹脂マトリックスとの機械的結合すなわちアンカーリング効果、さらに、これら両者が共に寄与している可能性がある。

そこで、炭素繊維と熱硬化性樹脂との接着機構を調べるために、表面処理炭素繊維を水素雰囲気中、750°Cで1時間熱処理することにより、表面官能基の還元処理をして、繊維表面の含酸素官能基を介した化学的結合力を低下させた繊維を作り、その表面特性と界面せん断強度を測定した。なお、炭素繊維の表面積を測定するときに950°Cまで脱ガスしたが、そのときの真空度の変化から、300~350°Cと700°C近辺で大部分の官能基が脱離することが分ったので、水素中での熱処理温度を750°Cとした。未処理、表面処理、水素中熱処理した繊維の表面特

Fig. 5 Surface roughness plotted against the active surface area rate for PAN-based carbon fibers.

- : high strength, Torayca
- △: high strength, Besfight
- : high modulus, Torayca
- ▲: high modulus, Besfight

性と界面せん断強度をまとめて Table1 に示す。水素中熱処理により高強度タイプ炭素繊維では、表面酸素濃度は未処理系とほぼ等しくなり、活性表面積率は表面処理系と変わらず、表面凹凸度が増大した。そして、エポキシ樹脂マトリックスのときの界面せん断強度は表面処理系よりごくわずかに低下した。また、ポリアミノビスマレイミド樹脂マトリックスのときは表面処理系より低下し、未処理系よりは高かった。一方、高弾性率タイプ炭素繊維では、水素中熱処理により表面酸素濃度は未処

理系よりもさらに低くなり、活性表面積率は表面処理系と変わらず、表面凹凸度が増大した。そして、この場合にはエポキシ樹脂マトリックスとの界面せん断強度は表面処理系よりも大きくなった。なお、どちらの炭素繊維でも水素中熱処理により表面凹凸度は増大したが、引張強度の実質的な変化はなかった。

これらの結果から、水素中熱処理により炭素繊維表面の含酸素官能基が脱離し、活性な炭素原子に水素が結合し、そして、炭素繊維焼成時や表面処理時の反応生成残存物が分解除去されたと考えられる。表面の活性な炭素原子と結合している水素は、カーボンブラックの場合には、100°C で臭素¹⁶⁾、および、450°C で塩素¹⁷⁾と置換される。このように、活性炭素原子に水素が結合した部分は黒鉛層平面内の炭素原子の部分と同等に不活性であるとは必ずしも断定できないが、樹脂マトリックスとの化学的結合はほとんど期待できない¹⁸⁾。つまり、この部分の化学的結合力は黒鉛層平面内の炭素原子の部分に近いと考えられる。さらに、その含酸素官能基と置換した水素の大部分は空気中の水分や酸素と反応して含酸素官能基に再置換しなかったと考えられる。なぜなら、再置換すれば表面酸素濃度は未処理系よりも高くなるからである。

そこで、これらの結果から、炭素繊維と熱硬化性樹脂との界面せん断強度 (τ) が化学的活性度 (A) と表面凹凸度 (R) の一次関数の和 ($\tau = aA + bR + c$; a, b, c は定数) であると仮定して、最小二乗法で回帰分析をした。その際に、化学的活性度には未処理系、表面処理系では活性表面積率を用い、水素中熱処理系では次の2つの場合について検討した。つまり、水素中熱処理により、活性な炭素原子に水素が結合した部分の化学的結合力が黒鉛層平面内の不活性な炭素原子の部分と同等として、あるいは、含酸素官能基が結合している活性な炭素

Table 1 Effect of surface treatment and heat treatment in hydrogen on surface properties of PAN-based carbon fibers and the interfacial shear strengths.

Carbon Fiber	Oxygen concentration by ESCA (%)	Active surface area rate (%)	Roughness (%)	Interfacial shear strength (MPa)	
				Epoxy matrix	Polyimide matrix
High strength type untreated	8.5	7.7	21	15.6	20.3
surface treated	14.5	13.4	36	21.7	41.7
hydrogen treated	8.4	13.3	91	20.7	26.7
High modulus type untreated	7.8	2.7	17	10.3	—
surface treated	21.1	10.7	61	31.6	—
hydrogen treated	5.4	10.5	119	38.5	—

原子の部分と同等として計算した。すなわち、水素中熱処理系のAに活性表面積率をそのまま使ったときと、未処理系の活性表面積率を当てはめたときについて回帰分析をした。その結果、Table 2に示すように、高弾性率系の方が凹凸度の増加による界面せん断強度への寄与の程度を示すRの係数が大きい。

断破壊しやすい。そのために、表面処理により弱い表面層を除去して繊維内部の炭素原子と樹脂マトリックスとを結合させることにより、界面せん断強度が増大することが考えられる。そして、高弾性率タイプ炭素繊維では弱い表面層を除去するのが効果的であるために高強度タイプ炭素繊維よりも激しく反応させて表面処理されてい

Table 2 Regressive equations on interfacial shear strength (MPa), where A is active surface area rate, and R is surface roughness.

Carbon Fiber/Matrix	Hydrogen combined directly to graphitic layer plane is	
	active	innert
High strength/Polyimide	$470.6 A - 28.35 R - 10.266$	$375.1 A + 8.782 R - 10.319$
High strength/Epoxy	$133.6 A - 2.576 R + 7.531$	$127.9 A + 7.245 R + 5.493$
High modulus/Epoxy	$317.2 A + 4.552 R - 1.464$	$196.6 A + 29.01 R - 2.599$

Table 2の結果を使って、表面処理による界面せん断強度の増加分の内で、表面処理時の凹凸度の増加による寄与率を算出した。その結果をTable 3に示す。この表で左側の小さい数値は活性な炭素原子に水素が結合した部分の化学的結合力が含酸素官能基が結合している部分

Table 3 Contributions of roughening with surface treatment to interfacial shear strength, estimated from regressive equations (%).

Carbon Fiber	Matrix	
	Epoxy	Polyimide
High strength type		
X550	-5.3 - 13.0	-18.5 - 5.7
ST3	-3.8 - 9.6	-12.4 - 4.1
High modulus type		
M40	7.3 - 44.8	—
HM40	2.5 - 20.7	—

と同等に活性であるとして計算した場合で、右側の大きい数値は黒鉛層平面内の炭素原子の部分と同等に不活性であるとして計算した場合である。前述のように、活性な炭素原子に水素が結合した部分の化学的結合力が黒鉛層平面内の炭素原子の部分の方に近いと考えられるので、実際の寄与率はこの表の右側の大きい数値より少しだけ小さい値であると考えられる。つまり、高強度タイプ炭素繊維では表面処理時の凹凸度の増加による界面せん断強度への寄与はわずかであるが、高弾性率タイプ炭素繊維の場合は表面処理時の凹凸度の増加による寄与が高強度タイプ炭素繊維より大きい。

高弾性率タイプ炭素繊維の場合は表面の結晶性が非常に高い¹⁹⁾ので、未処理系では表面近傍の繊維内でせん

断。高弾性率タイプ表面処理系は脱ガス温度が100℃のときと950℃のときのKr吸着表面積の差が、他の繊維より大きくなった¹¹⁾が、これはこのような表面処理により副生したものが表面の凹部を塞いでいたと考えられる。そして、そのような表面汚染物としては、酸化黒鉛が考えられる²⁰⁾。表面汚染物と炭素繊維の接着力はそれほど大きくなく、水素中熱処理でこの表面汚染物が除去されたために、界面せん断強度が増大したことも考えられる。すなわち、PAN系高弾性率タイプ炭素繊維の熱硬化性樹脂マトリックスとの界面せん断強度を高くするためには、激しく反応させて表面処理した後に水素雰囲気中でヒートクリーニングすることもある有効であると考えられる。

4. ま と め

PAN系高強度タイプおよび高弾性率タイプ炭素繊維とエポキシ樹脂およびポリアミノビスマレイミド樹脂との界面せん断強度をモノフィラメント埋め込み試験片で測定した。その結果、炭素繊維の活性表面積率の増大とともに界面せん断強度も増大した。しかし、炭素繊維の活性表面積率の増大とともに表面凹凸度も増大した。表面処理繊維を水素雰囲気中で熱処理した繊維についても測定し、回帰分析で検討した。その結果、界面せん断強度には活性表面積率と表面凹凸度の寄与があった。それらの内で活性表面積率の寄与、すなわち、炭素繊維表面と樹脂との共有結合あるいは水素結合などの化学的結合に起因する因子の方が大きかった。そして、表面凹凸度の寄与は高弾性率タイプ炭素繊維の場合の方が大きかった。この差は熱処理温度の差に起因する炭素繊維表面近傍の構造の差による表面処理法、あるいは、表面処理の程度の差を反映していると考えられた。

炭素繊維表面の含酸素官能基の種類による化学的結合力の差は認められなかった。炭素繊維メーカーによる含酸素官能基の比率の差の原因として、表面処理法の違いだけでなく、プリカーサーから不融化・炭化処理工程までの違いによる何らかの炭素繊維表面構造の差も考えられた。そして、この表面構造の差は炭素繊維焼成温度を高くすると少なくなると考えられた。

高弾性率タイプ炭素繊維の場合には表面の脆弱層を除去する処理も界面せん断強度の増大に有効であった。すなわち、炭素繊維と樹脂との界面接着力を高めるためには炭素繊維表面の化学的活性度を高め、せん断強度の低い欠陥部あるいは表面汚染を除去するように表面処理することが必要である。

終わりに、本研究を進めるにあたり、元大阪工業技術試験所進藤昭男博士（現東亜燃料工業(株)）のお世話になった。心から感謝の意を表する。さらに、炭素繊維を提供して下さいました東レ(株)および東邦レーヨン(株)に感謝致します。

文 献

- 1) P. Ehrburger and J.B. Donnet, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A294**, 495 (1980).
- 2) E. Fitzer and R. Weiss, *Carbon* **25**, 455 (1987).
- 3) L.T. Drzal, 28th Natl. SAMPE Symp., 1057 (1983).
- 4) 西岡 健, 村山和永, 松原郁雄, 第1回複合材料シンポジウム講演予稿集, 50 (1975).
- 5) F. Tuinstra and J.L. Koenig, *J. Comp. Mater.* **4**, 492 (1970).
- 6) H.M. Hawthorne and E. Teghtsoonian, *J. Adhesion* **6**, 85 (1974).
- 7) Y. Sawada, A. Shindo and Y. Nakanishi, *Proc. ICCM6/ECCM2, Lond.*, **5**, 448 (1987).
- 8) A. Kelly and W.R. Tyson, "High Strength Materials" ed. V.F. Zackay, p. 578 (1965), Wiley.; A. Kelly and W.R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids* **13**, 329 (1965).
- 9) T. Ohsawa, A. Nakayama, M. Miwa and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 3203 (1978).
- 10) E. Kreyszig (田島, 近藤訳), "線形代数と応用解析", 培風館 (1965), p. 261.
- 11) 澤田吉裕, 第3回次世代産業基盤技術シンポジウム—金属・複合材料技術—予稿集, p. 105 (1985).
- 12) D. Briggs and M.P. Seah, "Practical Surface by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", p. 511 (1983), Wiley.
- 13) A. Shindo, Y. Sawada and Y. Nakanishi, "Composites '86: Recent Advance in Japan and the United States", ed. K. Kawata, S. Umekawa and A. Kobayashi, *Proc. Japan-U.S. CCM- III*, Tokyo (1986), p. 727.
- 14) 中西洋一郎, 澤田吉裕, 本庄 孝子, 日本材料学会第38期学術講演会前刷, p. 125 (1989).
- 15) P. Denison, F.R. Jones, A. Brown, P. Humphrey and J.F. Watts, *Proc. ICCM6/ECCM2* **5**, 411 (1987).
- 16) N.N. Lezhnev, A.P. Terent'ev, I.S. Novikova and T.A. Kobzeva (Translated by E.A. Inglis), *Sov. Rubber Technol.* **9**, 17 (1965).
- 17) B.R. Puri and R.C. Bansal, *Indian J. Chem.* **5**, 381 (1967).
- 18) C. Kozolwski and P.A. Sherwood, *Carbon* **25**, 751 (1987).
- 19) 澤田吉裕, 進藤昭男, 炭素材料学会第8回年会要旨集, p. 64 (1981).
- 20) 進藤昭男, 澤田吉裕, 中西洋一郎, 本城国明, 第10回複合材料シンポジウム講演要旨集, p. 1 (1985).