

玻璃纤维增强热塑性复合材料的增强方式 及纤维长度控制

赵若飞 周晓东 戴千策

(华东理工大学, 200237)

摘 要 本文综述了玻璃纤维长度对力学性能的影响; 玻璃纤维长度的表征方法; 挤出和注塑过程中玻璃纤维的断裂; 并叙述了玻璃纤维增强热塑性复合材料的进展, 提出了玻璃纤维增强热塑性复合材料发展的方向。

关键词 玻璃纤维, 纤维长度, 增强方式, 热塑性复合材料

ABSTRACT In this paper, the effect of glass fiber length on mechanical properties, glass fiber length measurement and fiber fracture in extrusion and injection were reviewed. The development of glass fiber reinforcement fashion was presented and also the perspective of glass fiber reinforced thermoplastics.

1 前 言

热塑性树脂经玻璃纤维增强后, 强度、模量、冲击性能和耐热性能都得以全面的提高, 用途大大拓宽, 50% 的热塑性树脂复合材料含有玻璃纤维。短玻纤增强是玻璃纤维增强热塑性复合材料的主要增强方式, 加工工艺是挤出机混合造粒, 然后注塑成型, 在混合和注塑过程中玻璃纤维逐渐被剪碎, 最终制品中纤维长度在 0.2 ~ 0.4 mm 范围^[1]。纤维长度是决定纤维增强复合材料最主要的因素, 长纤维比短纤维具有更佳的增强效果, 为了提高制品中玻璃纤维的长度, 人们对玻纤增强热塑性树脂的混合以及制品成型工艺进行了大量的研究, 对加工过程中玻璃纤维的断裂有了较深入的认识, 但是玻璃纤维的长度却始终被限制在 1 mm 以内。同时玻璃纤维的增强方式取得了两大进步, 一是预浸带工艺^[1~4], 即用树脂熔体或溶液浸渍连续纤维束, 得到预浸带, 将预浸带切成 10 mm 长的颗粒, 用于注塑成型, 制品中的玻璃纤维长度大于 1 mm。二是 GMT 材料^[5,6], 玻璃纤维以长纤维或连续纤维毡的形式增强热塑性树脂, GMT 材料广泛用于汽车零部件和结构件, 由于其力学性能优良, 具有突出

的耐冲击性能, 而且易于加工, 可回收, 日益受到工业界的青睐。

2 玻璃纤维长度对复合材料性能的影响

纤维增强复合材料, 根据纤维的增强原理, 只有纤维长度在临界长度以上时才能充分发挥纤维的增强作用。Thomason^[7] 采用 GMT 的造纸工艺, 分别将 0.09 ~ 12 mm 之间 6 种长度的玻璃纤维与聚丙烯制成 GMT 片材, 研究了玻璃纤维长度对 PP/GF 力学性能的影响, 纤维长度与增强效率之间的关系见表 1。由表 1 可见, 随长度的增加, 纤维的增强效率提高, 当纤维长度超过 12 mm 时, 纤维对复合材料各项性能的增强效果基本达到最佳。

长纤维复合材料表现出比短纤维复合材料更佳的性能, 可提高刚性、压缩强度、弯曲强度、耐蠕变性。另一个显著特点是冲击强度成倍提高。纤维复合材料吸收冲击强度的方式有三种^[8]: 纤维断裂、纤维拔出、树脂断裂。纤维长度增加, 则纤维拔出消耗更多的能量, 故有利于冲击强度的提高。另外纤维的端部是裂纹增长的引发点, 长纤维端部的数量小, 也使冲击强度提高。长纤维比短纤维增

强热塑性塑料的热变形温度也有所提高^[9]。长纤维的纤维端头较少,填充性能好,长纤维混料在充入模具时相互缠结、翻转和弯曲,而不象短纤维混料那样沿流动方向排列,因此,长纤维混料模塑制品与短纤维混料的同样模塑件相比,各向同性程度较高,平直度较好,翘曲较小。纤维长度并不是决定纤维复合材料性能的唯一因素,树脂对纤维的浸渍状况、纤维在基体中的分布以及纤维与基体的界面结合强度对复合材料的性能都存在重要的影响。

表 1 纤维长度对增强效率的影响^[7]

	纤维长度(mm)					
	0.09	0.8	3	4.5	6	12
拉伸模量	0.61	0.91	0.91	0.94	0.98	0.99
弯曲模量	0.69	0.89	0.97	0.96	0.96	0.96
拉伸强度	0.47	0.73	0.84	0.93	0.94	1
弯曲强度	0.46	0.57	0.88	0.91	0.94	0.98
Charpy 冲击强度 23℃	0.08	0.28	0.65	0.75	0.85	1

3 玻璃纤维长度的表征

对玻璃纤维增强热塑性复合材料中的纤维长度进行表征,首先要将玻璃纤维在基体中分离出,一般采用燃烧的方法把基体烧尽,也可用溶剂萃取玻纤。短玻纤增强热塑性树脂中纤维的长度分布较窄(<1mm),玻璃纤维由基体中分离出后,可直接测定纤维长度;预浸带切粒注塑成型后,制品中玻璃纤维长度分布较宽(1~10mm),一般要对分离出的玻纤先进行分级^[10,11],对玻纤分级采用筛分的方法,筛分操作需要在水或丙酮中进行,以保证玻纤水平通过筛孔。对玻璃纤维长度的测量有多种方法,其中自动成像分析技术是最快和最有效的^[12],自动成像分析法测量纤维长度的速度大约是 400 根/10min。另外 Fisa 采用粒径分析仪也有效的测量了玻璃纤维的长度^[13]。要保证数据的有效性,一般每个玻璃纤维级分需要测量几百根到 2000 根,测量的数目越多,得到的数据越准确。纤维长度即可用纤维长度分布的方式表示,也可用平均长度表示。纤维的平均长度包括数均长度和重均长度,表达式分别是:

$$l_n=\sum_i l_i/n$$

$$l_w=\sum_i l_i^2/\sum_i l_i$$

重均长度在讨论纤维增强复合材料的力学性能时比数均长度更具有意义,因为纤维长度一定时,纤维增强复合材料的力学性能主要受到纤维的体积含量影响,而不是纤维的数目。重均长度与数均长度的比值是表示纤维长度分布宽度的系数。

4 加工与成型过程中玻璃纤维的断裂

短玻璃纤维增强热塑性树脂的加工设备有三种^[14,15]:单螺杆挤出机、双螺杆挤出机和捏合机。双螺杆挤出时,一般用连续无捻粗纱为原料,混炼效果好,玻纤和树脂可被最大限度的混均,但是纤维对螺杆的磨损严重,纤维的破碎程度高,因此一般不采用双螺杆挤出机生产。用单螺杆挤出机时需用短切玻纤为原料,单螺杆挤出机对纤维的破碎程度相对较低,加工成本三者中最低,短玻纤增强热塑性树脂多采用单螺杆挤出机加工。玻璃纤维与热塑性树脂在混合过程,玻璃纤维逐渐被剪碎变短,挤出粒料中纤维长度与初始纤维长度相比大幅度下降。对加工过程中纤维断裂现象的研究,弄清楚加工工艺条件和其它各种因素对纤维断裂的影响,对于降低玻纤的断裂程度、控制玻纤长度具有重要意义。

纤维的断裂是由以下三方面的相互作用造成的^[12]:纤维/纤维、纤维/机械、纤维/聚合物。对玻纤断裂的影响因素有^[16]:纤维含量、短切纤维的初始长度、玻纤与树脂的混合方式、玻纤的加料方式、聚合物熔体粘度、以及混合设备和混合工艺。对于不同的聚合物基体和不同的加工设备,各种因素的影响程度是不同的。

随玻纤含量的增加,玻纤在加工过程中的断裂程度增加,特别对于大长径比的纤维^[17]。Stade^[18]研究了玻纤含量分别为 30%和 60%(Wt)的尼龙 66 在捏合机中的混合过程,Chui 和 Shyu^[19]用单螺杆挤出机混合玻纤含量分别为 15%和 25%(Wt)的聚丙烯,Fisa^[13]用 Brabender 塑化仪混合玻纤与聚丙烯,都得出这样的结论。但是 von Turkovich 和 Erwin^[13]用单螺杆挤出机混合 PS 和玻纤,玻纤含量(Vol)在 1%~20%之间时,玻纤含量对挤出粒料中的玻纤长度不存在明显影响。以上这些研究表明,玻纤含量增加,纤维/纤维之间的相互作用增加,使纤维的断裂程度增加,但是玻纤含量并不是影响纤维断裂的主要因素,在某些情况下影响程度较低或不明显。

短切玻纤可以切成各种长度与树脂挤出混合,玻纤的初始长度对最终粒料中纤维的长度影响很小。Gupta^[20]等人将两种 30%(Wt)的玻纤增强 PP 粒料经单螺杆挤出机第二遍混合,一种粒料是短玻纤增强 PP,粒料中玻纤长度是 0.5mm;另一种是预浸带切粒,切粒中玻纤长度 9mm。挤出机挤出后得到的粒料中,玻纤长度分别为 0.4mm 和 1mm。聚合物熔体

粘度对纤维的断裂存在明显的影响。Fisa^[13] 用熔融指数分别是 12, 4, 0.8 的 PP 为基体与玻纤在 Brabender 塑化仪中混合, 发现随熔体粘度的升高, 玻纤长度明显下降, 温度升高, 熔体粘度下降, 玻纤长度增加。von Turkovich 和 Erwin^[12] 用 3.2mm 短切玻纤与 PS 通过单螺杆挤出机混合, 研究了玻纤在挤出机中的断裂过程, 玻纤在螺杆各段的纤维长度见表 2。从中看出, 玻纤的断裂主要发生在挤出机的熔融段, 在压缩段和混合段也发生一定程度的断裂。

表 2 玻纤在挤出机螺杆各段的长度(μm)

压缩段		熔融段		混合段	
1	2	3	4	5	6
2725	2300	1575	750	550	425

因此许多研究者指出, 纤维/ 聚合物熔体之间的相互作用是玻纤断裂的主要原因, 聚合物熔体在流动过程中对玻纤存在剪切力的作用, 这种剪切力使玻纤剧烈被剪断。Forgas 和 Mason^[21] 提出了直的纤维在聚合物熔体剪切作用下发生断裂的临界剪切应力, γ 是剪切速率, η 是熔体粘度, E 是玻纤的弯曲模量, L/D 是玻纤长径比。Salinas 和 Pittman^[22] 用玻纤通过实验证明了该公式的正确性。

$$\gamma\eta=\frac{E[\ln(2L/D)-1.75]}{2(L/D)^4}$$

玻纤与树脂粉末或者树脂粒料经单螺杆挤出机造粒后, 纤维的长度存在差别, 与粉末混合得到的玻纤长度大于与树脂颗粒混合^[23]。这是由于玻纤与颗粒混合, 在挤出机熔融段树脂还未完全熔融时, 螺杆的剪切力较高, 玻纤容易发生断裂。将玻纤在树脂熔融后, 直接加入到熔体中, 这种玻纤进粒方式对玻纤长度影响不大, 这也是因为玻纤的断裂主要由于聚合物熔体的剪切作用^[24]。提高螺杆转速, 玻纤的断裂略有增强, 但影响不大^[13]。

短玻纤增强热塑性树脂经挤出机造粒后, 通过注塑机注塑成型, 预浸带切粒也由注塑机注塑成型, 在注塑过程中玻纤维也发生断裂。Bailey 的研究表明^[11]: 柱塞式或螺杆式注塑机对玻纤的断裂差别不明显, 对于螺杆式注塑机, 背压和注射速度对玻纤的断裂存在影响, 背压低、注射速度慢有利于制品中纤维长度的提高。另外在注塑过程中, 玻纤含量对玻纤断裂的影响比较复杂, 短玻纤(SFT)和长玻纤(LFT)增强热塑性树脂注塑后, 制品中玻纤长度见表 3。

短玻纤增强热塑性树脂在挤出机混合过程中纤维被剪碎, 得到的粒料中纤维的长度很小, 在注塑过程中纤维的长度略有下降, 最终制品中的长度在

0.2~0.4mm 范围内。通过优化加工工艺和改善挤出机螺杆结构, 玻纤长度有一定程度的提高, 但始终不能超过 1mm。预浸带切粒在注塑过程中纤维长度下降很多, 纤维长度分布较宽, 制品中的纤维数均长度在 1~3mm 范围内, 重均长度在 2~6mm 范围内^[11]。本研究室通过流化床粉末浸渍工艺制成玻纤增强聚丙烯预浸带, 将预浸带切成各种长度的颗粒, 注塑成型, 预浸带切粒的长度即是纤维的初始长度, 研究了预浸带的初始长度与制品中纤维长度的关系, 发现随预浸带颗粒长度的增加, 制品力学性能提高, 制品中的纤维长度增加^[25-26]。制品中玻璃纤维的长度还与模具的模口大小有关, 模口越大, 纤维长度越大。另外, 纤维长度在注塑制品中是不均匀的, 在制品中心处的玻纤较长。

表 3 玻纤增强热塑性树脂注塑后制品中的玻纤长度^[11]

	GF(Wt%)	树脂	玻纤长度(mm)	
			数均长度	重均长度
LFT	30	nylon6. 6	1. 38	2. 69
	50	nylon6. 6	0. 80	3. 1
	40	PP	2. 02	3. 72
	60	PP	2. 96	5. 98
SFT	30	nylon6. 6	0. 17	0. 21
	60	nylon6. 6	0. 15	0. 25

5 长玻纤增强热塑性复合材料的进展

玻璃纤维增强热塑性复合材料根据玻璃纤维增强方式的不同, 分为短玻纤(SFT)、长玻纤(LFT)和玻璃纤维毡(GMT)增强三种类型。SFT 是玻纤增强热塑性复合材料的主要品种, 但是短纤维增强复合材料不适用于对材料性能要求更高的场合。GMT 是连续纤维或者长纤维增强热塑性复合材料, LFT 的玻纤长度也可控制在 4mm 以上, 这两者在性能上比 SFT 有了很大进步, 而且与玻纤增强热固性复合材料相比(SMC、BMC), 具有加工工艺简单, 无环境污染, 可回收利用等特点, 因此 LFT 和 GMT 越来越受到人们重视。目前, LFT 和 GMT 是玻纤增强热塑性复合材料研究和发展的两个主要方向, 力求材料性能提高, 成本降低。

5.1 LFT 加工工艺的进展

传统的 LFT 工艺是预浸带工艺, 包括熔融浸渍、溶液浸渍和粉末浸渍等。预浸带工艺复杂, 而且成本较高, 限制了 LFT 的应用。有研究者提出了直

接注塑法生产 LFT 制品,即将干混的玻纤与热塑性树脂直接通过注塑机注塑成制品,这样就不需要预浸带工艺了。

Truckenmüller 和 Fritz^[27] 直接将连续无捻粗纱引入一台普通注塑机,在注塑机上安装了一个塑化单元,直接注塑成型的玻纤增强 nylon6.6 的制品中纤维长度与预浸带切粒注塑制品相近,制品力学性能也基本一致。Takeshi Moriwaki^[28] 用短切玻纤与 nylon6.6 直接注塑,所用注塑机的螺杆和料筒是特殊设计的,螺杆由三部分组成:进料段、塑化段、计量段。塑化段的螺杆是多螺槽的,而在料筒内壁开有四个平行的槽,这种结构的注塑机有利于纤维与聚合物熔体的混合,并降低混合过程中纤维的断裂。研究结果表明:玻纤含量 50wt% 时,直接注塑的制品拉伸强度比短玻纤增强 nylon6.6 提高了 20%,制品中玻纤长度明显高于短玻纤增强的。直接注塑 LFT 工艺在工业上还没有应用。

本研究室对挤出模塑工艺进行了研究,短切玻纤与聚丙烯通过单螺杆挤出机挤出,不通过模口造粒,而是使熔体直接进入模具模塑成型,避免了在注塑成型过程中纤维的进一步断裂,模塑制品中的纤维长度比注塑制品有了一定程度的提高^[25,26]。

目前,已有新的 LFT 工艺在工业上应用,基本上都是采用挤出机制取 LFT 材料^[30]。Knupp Werner & Pfeleiderer (KWP) 公司^[29] 采用两台挤出机和一个特殊设计的浸渍混合头,生产的玻纤增强材料,纤维长度在 1~4mm 之间,平均长度为 2.5mm。制品性能与预浸带制品性能相近,但成本大大下降。Dieffenbacher 公司^[29] 也发明了一种先进的长纤维增强热塑性复合材料的生产加工技术,其工艺过程是,通过一独特的挤出体系将粗纱和热塑性树脂塑炼,熔体混合物由挤出体系挤出后直接进入模具压缩模塑成型,此种材料称为 MCM, MCM 的性能与 GMT 相近。MCM 材料是一步直接加工成型,该工艺过程易于控制,而且可以添加各种添加剂,成型压力很低,工艺成本降低。在德国已有两条采用该工艺的生产线建成并投入使用,每年生产 300,000 个 VW 车的前脸,第三条生产线计划在 1999 年内建成。

另外 Owens Corning 和 DSM 合作^[29],用挤出机通过传统的电缆包覆工艺制造预浸带,预浸带切成 10mm 的粒子用于注塑成型。该技术的创新在于,预浸带切粒注塑成型的产品玻纤长度可以保持在 10mm,这说明该工艺所用的注塑机与传统的相比,在降低纤维的断裂程度方面取得了一大突破。

5.2 GMT 材料的进展

玻璃纤维毡增强热塑性复合材料(GMT),是一种以热塑性树脂为基体,长玻璃纤维或连续玻璃纤维毡为增强材料的复合材料,力学性能优良,尤其是具有突出的耐冲击性能,而且加工周期短,制品可通过压缩模塑一步成型。目前世界上生产 GMT 的厂家已超过 18 家,主要集中在美国和欧州,近年来亚洲的日本和韩国进口了 GMT 的成套设备,国内在 1998 年,华东理工大学聚合物加工室研究成功了年产 150 吨 PP-GMT 的双钢压机熔融浸渍生产装置。

GMT 主要用在汽车制造业的次结构部件,发展较快的汽车零件有以下几种:发动机罩、前脸、椅背骨架、仪表盘和保险杠。90 年代以来 PP-GMT 的年产量大幅度上升,1997~2002 年欧洲市场对 GMT 的需求量平均年增长率为 15%,预计到 2002 年欧洲市场需求量为 46,000 吨^[30]。同时 GMT 材料的性能有了很大进步,在汽车中的应用进一步拓宽。AZDEL 公司开发出新的 GMT^[30];无机填料填充的长玻纤 GMT 材料,具有高刚性和高韧性,吸收冲击能量的能力优良,在美国和欧洲都开始采用这种材料做保险杠;高流动性、材料均匀性优良 GMT 材料, AZDEL 公司通过造纸工艺制备出长 12mm 的玻纤 GMT,材料性能非常均匀,制品性能可预测,重复性良好,而且加工流动性明显高于传统的 GMT,可以在低压(<5bar)条件下压缩模塑,整个成型周期在一分钟以内。另外 GMT 的回收技术也已渐趋成熟。

6 结束语

目前,玻纤增强热塑性复合材料的发展是, LFT 和 GMT 齐头并进,这也是聚合物基复合材料新技术革命的主要方向。GMT 具有高冲击强度,而且在制品加工过程中玻纤基本不发生断裂,生产和加工工艺日趋成熟,材料性能不断得以提高,用途将进一步扩展。LFT 表现出一定的发展潜力,具有良好的力学和表面性能,新的 LFT 工艺使玻璃纤维的长度提高,工艺成本降低。通过挤出机制备 LFT,然后直接模压或者用对玻纤破碎程度很低的新颖注塑机注塑成型,这种工艺有很好的发展前景。

参考文献

- 1 吕亚非,张凤英. 纤维复合材料, 1992, (2): 49
- 2 徐维强. 纤维复合材料, 1989, (4): 35
- 3 Cattarachi J B, Guff G, Cogswell F N. Journal of Polymer Engineering, 1986, 6(1-4): 347
- 4 Zettler M, Doring E. Kunststoffe, 1989, 79: 797

(下转第 29 页)

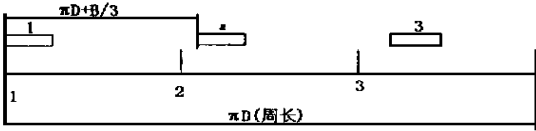


图 2



图 3

等分, 则有: $4B = B/3 + (\pi D)/3$

得: $11B = \pi D$

B 为纱片在圆周上占的弧长, 上式说明, 满足假设时的单层纱片数为 11 条。其缠绕顺序如图 3。

图 3 的分析结果是: ① 纱条数不是切点数的整数倍; ② 最后一条纱并不结束于第一条纱的相邻处。

同样可以分析 $1/4, 2/3, 3/4, 1/5 \dots$ 等线型, 其结果是一样的, 由上述分析可得一般关系式:

$$\pi D = (Wn - m)B \quad (1)$$

式中: D ——芯模直径; πD ——周长;
 W ——第一切点与相邻切点间的纱条数;
 n ——切点数;
 m/n ——第一切点与相邻切点间的纱条增量分数;
 $(Wn - m)$ ——一个完整层的纱条数;
 B ——纱片在圆周上所占的弧长, $B = b/\cos\alpha$,
(α : 缠绕角; b : 纱片宽)。

(2) m 的意义

由上面的分析可知, m 是同一循环内相邻于第一条纱的纱条序号减一。但在线型设计时我们不能总是一条纱一条纱的数, 必须给出一个数学关系式。

在上面的分析中可以看出, 相邻于第一纱的纱条号与 M/n 有关, 对于第一条纱来说, 同循环内纱条缠至相邻切点时小车往返的次数应为:

$$m = (Vn + 1)/M \quad (2)$$

式中: V 是应使 m 为小于 n 的正整数。

(3) 由此, 对于纱片精确分布的分析基本结束, 唯一一点是, 上述分析是以 $i = i_0 - b/(\pi D \cos\alpha)$ 为前提, 即纱片是超前排裂的, 若纱片滞后排列, 即 $i = i_0 + b/(\pi D \cos\alpha)$, 只需将式 (1) 之 $\pi D = (Wn - m)B$ 改为: $\pi D = (Wn + m)B$ 即可。

(4) 由此, 有下列四个方程便可进行精密布纱设计了。

$$i = i_0 \pm \Delta i = N + M/n \pm b/(\pi D \cos\alpha) \quad B = b/\cos\alpha$$

$$\pi D = (Wn \mp m)B \quad m = (Vn + 1)/M$$

4 结 论

- ① 缠绕线型是可以进行精密布纱设计的。
- ② 单层均匀布满芯模表面的纱条数并不是切点的整数倍。
- ③ 对于精密缠绕的线型设计, 布满一层的纱条数不是任意的, 与所选线型有关。

(上接第 22 页)

5 Beglund L A, Ericson M L. Glass mat reinforced polypropylene, In Polypropylene: Structure, Blends and Composites, ed J Karger-Kocsis, Chapman, Hall London, 1995

6 张以康. 玻璃钢, 1994, 1: 26

7 Thomason J T, Vlug M A. Composites Part A, 1997, 28A: 277

8 Youngs A. Advanced Composites the Latest Development, ASM Int, Michigan, 1986, 253

9 Thomason J T, Groenewoud W M. Composites, 1996, 27A: 555

10 Luffield J. Fiber degradation during the extrusion compounding of glass fiber filled nylon6. 6 PhD Thesis, Dept of Materials Science, University of Liverpool, 1980

11 Bailly R, Kraft H. Inter Polymer Processing, 1987, 2: 94

12 Richard von Turkovich and Lewis Erwin. Polymer Engineering and Science 1983, 23(13): 743

13 Fisa B. Polymer Composites, 1985, 6(4): 232

14 何叶尔·李力, 关肇基. 聚丙烯树脂的加工与应用, 北京: 中国石化出版社, 1997

15 Jakopin S. Compounding techniques for fiber reinforced thermoplastics, SPI/Composites Institute 39th Annual Conference, 13-A

16 Franzén B, Klason C, Kuhlén J. Composites, 1989, 20(1): 65

17 Milewski J V. Polym. — Plast. Technol. Eng, 1974, 3(1): 101

18 Stade K. Polym. Eng. Sci, 1977, 17(1): 50

19 Chiu W. — Y, Shyu G — D. J. Appl. Polym. Sci, 1987, 34: 1943

20 Gupta V B, Mittal R K, Shama P K. Polym. Compos, 1989, 10(1): 8

21 Forgacs O, Mason S. J. Colloid Sci, 1959, 14: 457

22 Salinas A, Pittman J. Polym. Eng. Sci, 1981, 21: 23

23 Bigg D M. Polym. Compos, 1985, 6(1): 20

24 Lunt J M, Shortall J B. Plastics Rubber, Process, 1980, 5(2): 37

25 张翼. 玻璃纤维增强聚丙烯成型工艺与力学性能研究. 华东理工大学学士学位论文, 1999

26 汪钧. 短切玻纤增强聚丙烯模压成型及力学性能研究. 华东理工大学学士学位论文, 1999

27 Truckenmüller F and Fritz H G. Polym. Eng. Sci, 1991, 31(13): 1316

28 Takeshi Moriwak. Composites, Part A 1996, 27A: 379

29 Reinforced Plastics, 1999, 1: 40

30 Reinforced Plastics, 1999, 7/8: 48