

研究論文

分子シミュレーションを用いた 炭素繊維/樹脂界面の力学特性評価

小柳 潤*1, 板野 徳江*2, 山本 倫大*2, 森 一 樹*3, 石田 雄一*4, Timur Bazhirov*5

(2018年10月17日受付)

Evaluation of Mechanical Properties of Carbon Fiber/Polymer Resin Interface by Molecular Simulation

Jun KOYANAGI,*1 Norie ITANO,*2 Michihiro YAMAMOTO,*2
Kazuki MORI,*3 Yuichi ISHIDA*4 and Timur BAZHIROV*5

(Received October 17, 2018)

Abstract: This study evaluates the mechanical properties of carbon fiber/polymer interfaces. The specimens are of three types: carbon fiber/vinyl ester resin, carbon fiber/epoxy resin, and carbon fiber/polyimide resin. Microbond tests are carried out, and the fiber load at interface debonding is obtained. By performing finite element analysis, true interface strengths are determined. The strength values are in the following order: polyimide specimen > epoxy specimen > vinyl ester specimen. Molecular modeling is performed for these specimens. Three stacked graphene layers are considered to be the carbon fiber surface and the interface energy is evaluated. The interface energy of these three systems are in the same order as the strength. By performing the molecular simulation, a qualitative discussion is possible. Next, the interface debonding simulation is performed, but the interface does not fail, while the resin part fails, meaning that this is an evaluation of the resin strength and not the interface strength. For the quantitative evaluation of the interfacial debonding strength, further study is necessary.

Key words: Molecular simulation, Carbon fiber/polymer resin interface, Interfacial strength, Interface energy, Experiments

1. 緒 言

複合材料において、強化材/マトリクス界面の機械的特性は重要な役割を有する。界面の機械的特性は優れている方が多い場合が多いが、界面の接着強度が高すぎると、材料全体の破壊が脆性的となり、好ましくない場合もある¹⁾。特にこのような状況に直面したとき、闇雲に

供試体を作製して多数の実験を実施するより、ナノスケールの分子構造に着目した分子シミュレーションを活用することにより、適切な界面設計を狙う方が有効であると考えられる。この10年の計算機の能力の著しい向上に後押しされ、高分子および高分子/強化材の界面に対する分子シミュレーションの研究が盛んに取り組みられるようになった²⁻²⁹⁾。

*1 東京理科大学基礎工学部材料工学科 准教授

Department of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science

*2 東京理科大学大学院基礎工学研究科材料工学専攻 大学院生

Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Tokyo University of Science

*3 株式会社伊藤忠テクノソリューションズ

Itochu Techno-Solutions Co.

*4 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構航空技術部門構造・複合材技術研究ユニット

Japan Aerospace Exploration Agency

*5 Exabyte Inc., San Francisco, California 94103, USA

現在多岐に渡る分子シミュレーションが実施されている。例えば、高分子材料の多軸応力下での強度の調査²⁾、高分子の配列の評価³⁾、グラファイトとフェノール樹脂界面の引張はく離シミュレーション⁴⁾、積層グラフェンの機械特性評価⁵⁾、カーボンナノチューブ(CNT)とポリアミドの分散評価⁶⁾やグラフェンとポリスチレンの界面構造調査⁷⁾などをはじめとする高分子とグラフェンもしくはCNTのナノ複合材料の研究⁸⁻²⁹⁾など様々である。界面の力学特性に着目して、はく離シミュレーションを実施した研究もあり¹⁴⁻¹⁶⁾、またこれらに対する官能基の影響も調査されている¹⁷⁻²⁰⁾。しかし基本的にこれらの先行研究はケーススタディが多く、解析結果の妥当性を実験により検証するまでには至らないことが多い。

本論文では、界面の力学特性について分子シミュレーションと実験と比較する。炭素繊維と数種類の樹脂の界面に関して、マイクロボンド試験を実施し、有限要素解析と組み合わせることによって正確な界面強度を評価する^{30,31)}。それらを想定した分子のモデリングを実施する。分子モデルから界面エネルギーを評価し、界面エネルギーの大小の発現機構を議論する。本研究では、供試体の種類による界面エネルギーの大小と実験で得られた供試体の種類による界面強度の大小が一致することが確認できた。次に界面はく離シミュレーションを実施する。この際、界面はく離を起こす前に樹脂の破壊が起きたため、炭素繊維表面のモデルについての議論に立ち返り、この検討結果を踏まえて最後に今後の展望を述べる。

2. マイクロボンド試験による界面強度評価

2.1 試料作製

エポキシ樹脂には、Epon828(三菱化学)およびトリエチレンテトラミン(硬化剤, 昭和化学)を用いた。炭素繊維1本の上に樹脂玉を付着させて硬化させた。硬化条件は室温から50°Cまで1.6°C/minで上昇、このまま4時間保持、その後は3.3°C/minで100°Cまで上昇させた後、100°Cで1時間20分保持し、60分かけて室温まで冷却させた。またビニルエステル樹脂には、リポキシR-804B(昭和電工)およびメチルエチルケトンパーオキシド(硬化剤, 昭和電工)を用いて硬化させた。硬化条件は室温で3時間保持した後、80°Cまで3.6°C/minで上昇させ、このまま2時間保持し、60分かけて室温まで冷却させた。ポリアミドは耐熱性が高く機械特性にも優れたTriA-Xの4量体³²⁾を使用した。50°Cずつ30分ごとに上昇させ、370°C、60分で硬化させた。なお、炭素繊維はサイジングを除去したものを使用した。

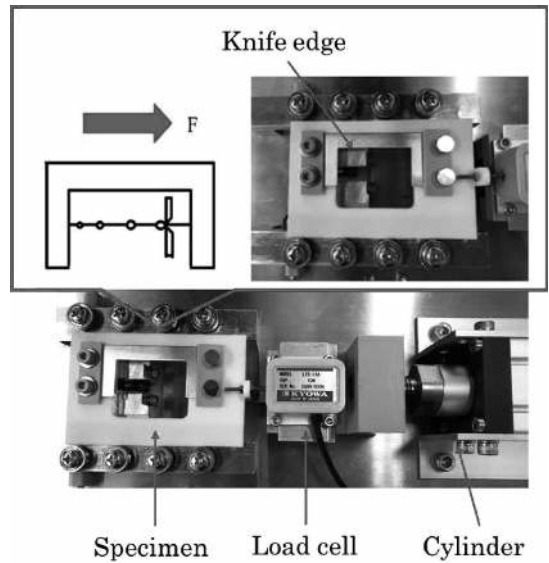


Fig. 1 Experimental set-up for microbond test.

2.2 マイクロドロップレット試験

本研究では引張試験機((株)白崎製作所)を用いて引張試験および観察を行った。引張試験機をFig. 1に示す。試料をcylinderの先につけ、2枚の刃で挟み、繊維を速度6 mm/minでFig. 1の矢印の方向へ引き樹脂玉をはく離した。樹脂玉をはく離したときの繊維にかかる荷重をload cellで測定した。また、樹脂玉のはく離の様子を光学顕微鏡下で観察し、樹脂玉の寸法は光学顕微鏡のスケールを用いて測定した。

2.3 実験結果

Fig. 2にマイクロドロップレット試験での光学顕微鏡写真および荷重-時間図を示す。試験ではく離した樹脂玉をFig. 2(a)中の丸印とし、Fig. 2(b)では樹脂玉の位置が移動したことから、はく離したことを確認できた。Fig. 2(c)では樹脂玉の先端が残っているため先端での樹脂破壊を確認できた。Fig. 2(d)ではピーク荷重のとき樹脂玉をはく離し、その荷重は0.029 Nであった。

有限要素解析を実施し、解析上の繊維応力が実験値と近い値となるように結合力要素の強度を導入し、最も近い値となったときの結合力要素の強度を界面強度とした。有限要素解析の方法や用いた材料定数は参考文献を参照されたい^{30,31)}。各試料について求めた結果は平均値として、エポキシ樹脂/炭素繊維間の界面強度は74 MPa、ビニルエステル樹脂/炭素繊維間のそれは43 MPa、およびポリアミド樹脂/炭素繊維間のそれは130 MPaであった(Table 1)。

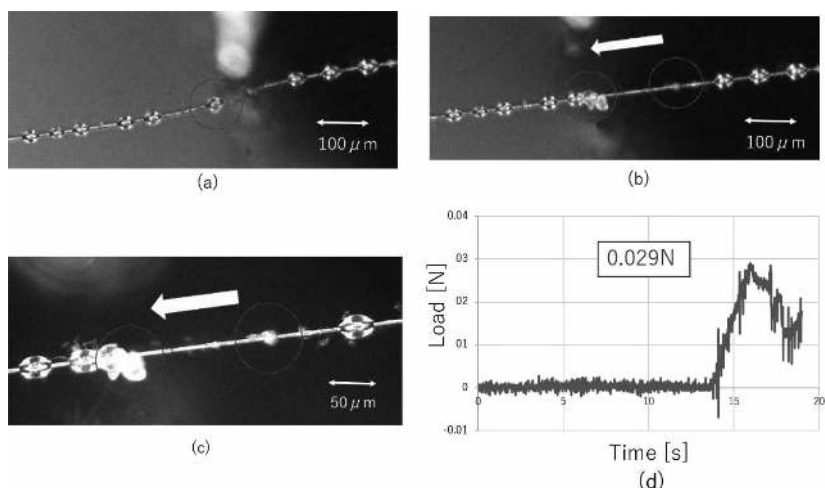


Fig. 2 Results of microdroplet test. (a) Optical microscope image before the test, (b) after the test, (c) Magnified view after the test, (d) Load-time diagram.

Table 1 Comparisons between experiments with results of molecular simulations.

Polymer	Interface energy [J/m ²]	Interface strength obtained by experiments [MPa]
Epoxy	-0.15	74
Vinylester	-0.097	43
Polyimide (<i>n</i> =4)	-0.19	130
Polyimide (<i>n</i> =7)	-0.19	N/A

3. 分子シミュレーションによる界面エネルギーの評価

3.1 計算モデル

エポキシ樹脂はエポキシ分子 (ビスフェノール A 型) の両端に硬化剤 (トリエチレンテトラミン) をつけたもの (1 分子当たり 105 原子) とした。ビニルエステル樹脂はビスフェノール A 型とし、重合度は 1 (1 分子当たり 75 原子) とした。TriA-X polyimide 樹脂は 4 量体 (1 分子当たり 301 原子) および 7 量体 (1 分子当たり 428 原子) とした。4 量体が実験で取り扱ったものであることを注記しておく。また、炭素繊維はグラフェンシート (1 分子当たり 1728 原子) とした。以上の分子構造を Fig. 3 に示す。また、分子構造は PolyParGen³³⁾ を用いて作製し、力場は OPLS-AA とした。電荷計算は PM2/6-31G*, 構造最適化は B3LYP/6-31G* により実施された³³⁾。本研究では、樹脂分子同士の架橋は考慮せず、それぞれオリゴマーの状態を仮定している。現実的には分子の架橋を考慮すべきであるが、本研究は最初のトライアルとして

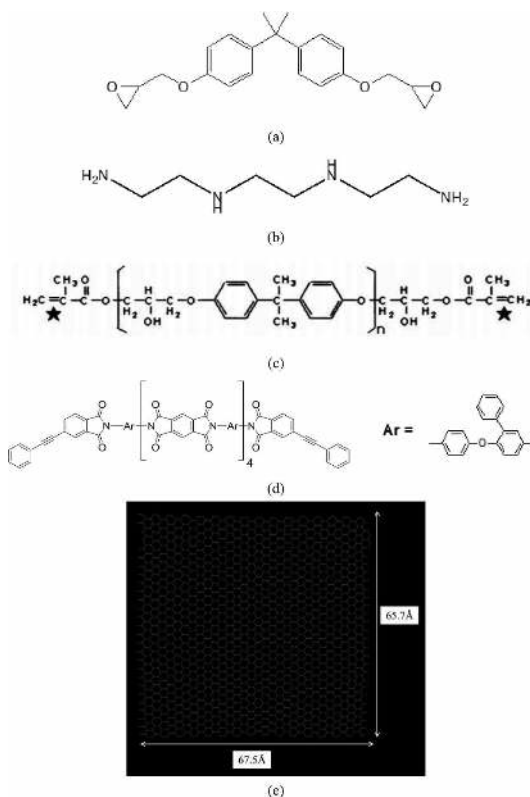


Fig. 3 Molecular structure (a) epoxy molecule, (b) triethylenetetramine (curing agent), (c) vinyl ester molecule, (d) TriA-X polyimide, and (e) graphene sheet.

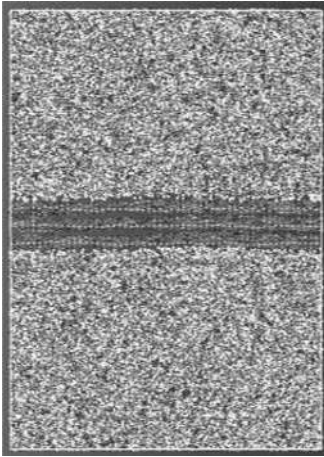


Fig. 4 Snapshot for calculation model for vinyl ester interface.

計算コストの低いオリゴマーを対象とする。将来は架橋を考慮した計算も実施したい。

界面モデルとして、グラフェンシート3枚の上下に樹脂分子をランダムに配置した。3枚重ねる理由は、グラフェンシートを挟む樹脂分子同士の相互作用が働かないようにするためである。グラフェンシートが1枚の場合はこれを挟んで樹脂分子が引き合うことが可能であり、界面エネルギーに誤差が生じる可能性がある。セルには周期境界条件を設定している。このモデルをFig. 4に示す。Fig. 4を含むスナップショットはJSOL株式会社製の汎用ソフトJOCTAもしくはフリーソフトVMDを用いている。界面モデルはExabyte.io³⁴⁾ (MD calculation software) を用いて分子動力学計算を行った。時間ステップは1 fsとした。緩和計算の手順は以下に示す。

- (1) 初期構造緩和したのち、温度 300 K で NVT アンサンブルを作成した。緩和時間は 100 ps とした。
- (2) 続いて、温度 300 K、Z 軸方向の気圧 (10 MPa) で NPT アンサンブルを作成した。緩和時間は 500 ps とした。樹脂密度が 1.0 g/cm³ 以上になるまで、Z 軸方向の気圧を 100 MPa、1000 MPa と上げて NPT アンサンブルを作成した。
- (3) そして、温度 300 K、Z 軸方向を大気圧 (0.1 MPa) で NPT アンサンブルを作成した。緩和時間は 10 ns であった。
- (4) 最後に、温度 300 K で NVT アンサンブルを作成した。緩和時間は 100 ps とした。

以上は、温度制御として Nose-Hoover 熱浴を用い、圧力制御として Parrinello-Rahman barostat を用いた。

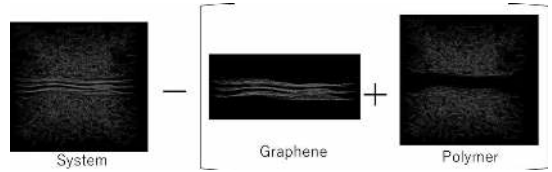


Fig. 5 Schematic of interface energy extraction by energy balance calculation.

3.2 計算結果

十分な緩和後の樹脂分子とグラフェンシート表面での結合力を評価するため、単位面積当たりの界面エネルギー (E_a) を用いた。これは式(1)と定義した。

$$E_a = \frac{E_{total} - (E_{resin} + E_{graphene})}{A} \quad (1)$$

式(1)では、 E_{total} が系全体のエネルギー、 $E_{graphene}$ が3枚分のグラフェンシートのエネルギー、 E_{resin} が樹脂層のエネルギー、 A はグラフェンシートと樹脂間の界面面積とした。式(1)を模式的に表すと Fig. 5 の通りとなる。界面エネルギーの計算結果を Table 1 に示す。界面エネルギーが負の値であることは、それぞれ孤立系のエネルギーの合計より混合状態のエネルギーが低いことを意味し、混合状態の方が安定していることを示す。すなわち界面吸着が起きていることを意味する。

実験で得られているのは界面の強度であることに對して、分子シミュレーションで評価されているのは界面エネルギーであるため、直接比較して良いものではないことを注記したい。しかし、ビニルエステルを用いた供試体、エポキシを用いた供試体、ポリイミドを用いた供試体の順で界面強度が高くなっていく実験事実が得られたことに対して、界面エネルギーの大小もこれら3つの系に関して同じ順序であった。界面の強度と界面エネルギーが同様の大小関係にあると仮定すればこの結果は矛盾のない結果であると考えられる。さらに、ポリイミドの7量体を仮定した分子シミュレーションによる界面エネルギーの計算結果も Table 1 に示す。表の通り、ポリイミドの4量体も7量体も同様の界面エネルギーの値であった。このことからポリイミド7量体のマイクロドロップ試験は行っていないが、7量体を用いた供試体の界面強度は 130 MPa 程度が得られるのではないかと推測できる。

3.3 密度分布

次に分子シミュレーションによって得られた、分子の詳細な配置について議論する。Fig. 6 は、真ん中のグラフェンの位置を 0 としてグラフェンからの距離を横軸にと

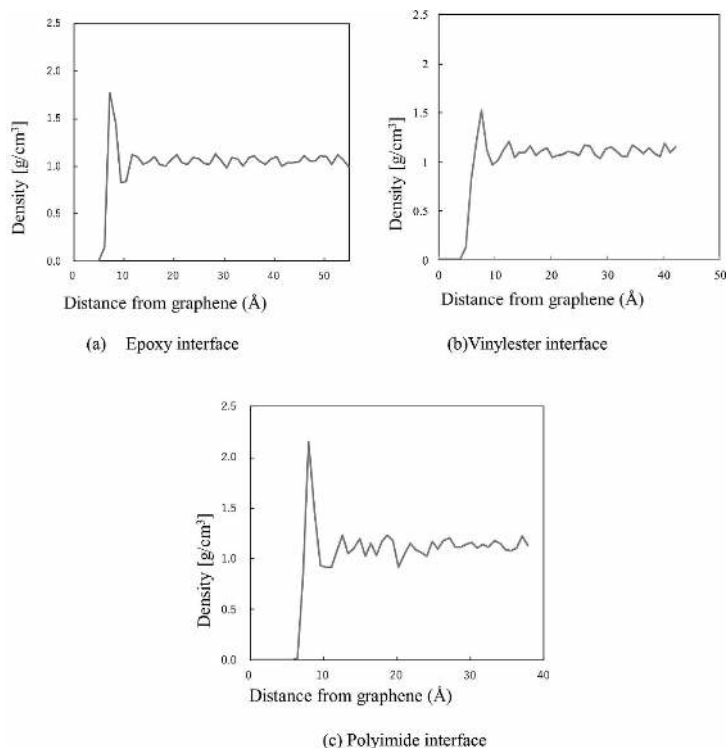


Fig. 6 Density distribution for (a) epoxy interface, (b) vinyl ester interface, and (c) polyimide interface.

Table 2 Comparisons of bulk density of whole systems and peak density near graphene.

Model	Bulk density [g/cm ³]	Density near graphene [g/cm ³]
Epoxy interface	1.06	1.77
Vinylester interface	1.07	1.53
Polyimide interface	1.10	2.15

り、縦軸は1オングストロームの幅ごとの高分子を構成する原子の密度を示す。(a)はエポキシ樹脂界面、(b)はビニルエステル樹脂界面、(c)はポリイミド樹脂界面の密度分布を示す。この密度はグラフェン近傍で最大値を示し、その最大値と系の平均密度をTable 2で比較する。Table 2より、全体の密度は3種類の系でほぼ同様にもかかわらず、グラフェン近傍の密度には差がある。Table 1の結果と矛盾がなく、界面エネルギーの高いポリイミド樹脂界面ではグラフェン近傍の密度が高く、ビニルエステル樹脂界面では相対的に密度もエネルギーも低い。グラフェン近傍に粒子が多く集まっている方がグラフェンとの相互作用が強く、界面エネルギーが高くなっていると考察できる。

ここで、上述のような違いが出る要因を検討する。ビ

ニルエステル、エポキシ、ポリイミドの順番で、実験で得られる界面強度、分子シミュレーションで得られる界面エネルギーが大きくなっていくが、これらの3種類の樹脂の分子構造を比較すると、上記の順番で、平面を成す部分の占める割合が増えていると言える。すなわち、ビニルエステルは長い分子の中で平面を成すベンゼン環部分がほんの一部であるが、エポキシはビニルエステルのそれよりは割合が大きく、ポリイミドはベンゼン環にイミド基があることにより平面を成す割合がさらに大きくなっている。この平面を成す部分がグラフェンの面と π - π 相互作用³⁵⁾を発現し、グラフェンへの強い吸着を構成していると考えるとつじつまが合う。このように、共有結合がない場合は、界面の相互作用としては π - π 相互作用が重要な役割を担っていると推測される。

4. 界面はく離シミュレーションおよび検討

4.1 引張シミュレーション

前節で作製した界面モデルに引張変形を与え、界面強度を求めるを試みる。セルの上下方向に引張負荷を

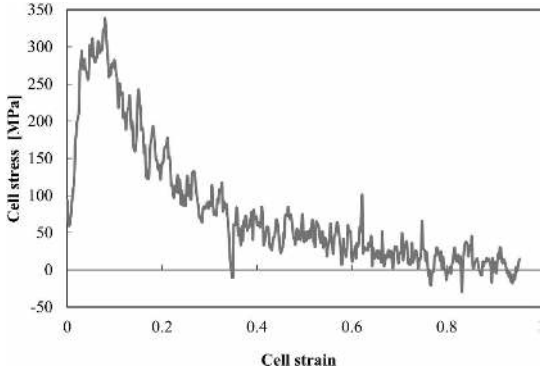


Fig. 7 Macro stress-strain curve for epoxy interface under tensile load.

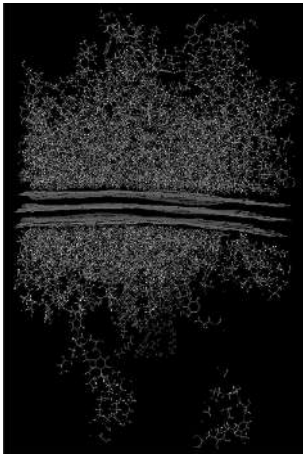


Fig. 8 Snapshot after tensile simulation for epoxy interface.

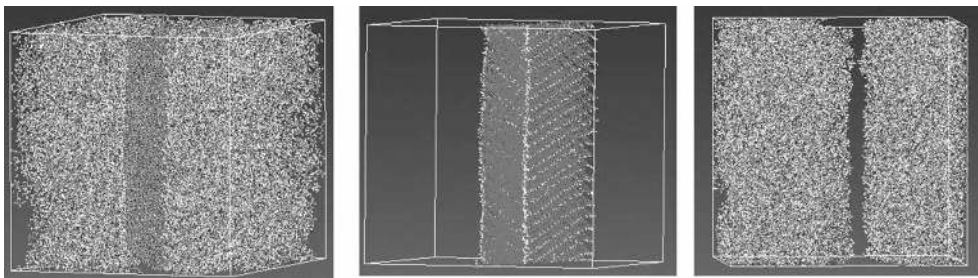


Fig. 9 Perpendicular model for epoxy interface.

与えたエポキシ樹脂/グラフェン界面モデルのマクロ応力-マクロひずみ線図を Fig. 7 に示す。また引張後のスナップショットを Fig. 8 に示す。Fig. 7 より最大応力が 300 MPa を超えているが、Fig. 8 に示すように界面では破壊せず、周期境界上、すなわちエポキシ樹脂が破断している。ビニルエステル界面、ポリイミド界面もそれぞれ同様であった。本研究では樹脂はオリゴマーを想定しているため、架橋を考慮すれば樹脂は破断しないでもっと大きな荷重を持つようになるかもしれないが、その結果たとえ界面はく離が生じたとしても、350 MPa 等の値は界面強度としては経験の範疇を超えている。

4.2 垂直モデル

そこで本研究では、必ずしもグラフェンの面が炭素繊維の表面を代表しているわけではないのではと考え、炭素表面にグラフェンのエッジが露出している状況について検討する。すなわち、本モデルを樹脂でグラフェンを挟むと考えたときにグラフェンが樹脂層に平行 (Fig. 4 の状況) ではなく、Fig. 9 に示すような樹脂層とグラフェンの面が垂直なモデルを考える。グラフェン 25 分子 (1 分子当たり 944 原子) を 4 オングストロームの間隔で配置し、周りに樹脂を入れて緩和計算を行った後、式(1)を用いて界面エネルギーを評価した。緩和後の粒子の配置は Fig. 9 の通りであるが、初期配置に関してグラフェン間の距離がグラファイトのそれより大きく取ったために、緩和計算によってポテンシャルが最も小さいグラフェンの配列、すなわちグラファイトの配列に相当する層間距離に落ち着いたため、グラフェンの向きが傾いて斜めとなっている。しかしグラフェンエッジとしか樹脂が相互作用をしないため、完全にグラフェンが垂直なモデルとそれほど異なる状況であると考えられる。界面エネルギーの算出結果を Table 3 に示す。Table 3 には Table 1 に示す、グラフェンの面が樹脂の層に平行なモデルでの界面エネルギーを再度記載している。結果は、どの界面も垂直モデルのエネルギーが、平行モデルで得

Table 3 Comparisons of interface energies of parallel model and perpendicular model.

Model	Perpendicular model [J/m ²]	Parallel model [J/m ²]
Epoxy interface	-0.0542	-0.151
Polyimide ($n=4$) interface	-0.114	-0.192
Polyimide ($n=7$) interface	-0.111	-0.191

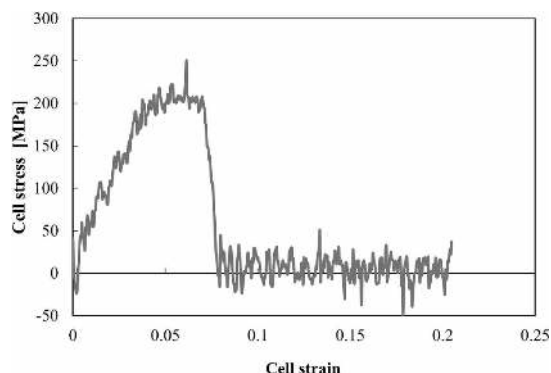


Fig. 10 Macro stress-strain curves for epoxy interface in perpendicular model.

られたエネルギーより小さくなっていることが確かめられる。ビニルエステル界面の計算は計算コストの都合上実施していないことを注記しておく。

次に、この垂直モデルと同様に引張負荷を与えた。エポキシ界面におけるマクロな応力ひずみ線図を Fig. 10 に示す。界面エネルギーが減ったため、最大応力も Fig. 7 の結果と比較して低くなっていることが確かめられる。しかしそれでもやはり 200 MPa 程度の数値であり、実験結果とは比較が難しい値が算出されている。Fig. 11 には引張破壊後のスナップショットを示すが、概ね界面はく離が起きていることが確かめられる。なお、ポリイミド樹脂の界面に関しては、相変わらず樹脂が破壊し、界面はく離は観察できなかった。界面エネルギーが Table 3 の通り、 -0.1 J/m^2 あるため、界面はく離しないで樹脂が破壊したと考え、Table 1 の結果と矛盾がない。これは興味深い結果であり、今後さらなる検討を重ねていく。

一方で、実際の炭素繊維の表面を考慮すると、平行モデルと垂直モデルが混在していると考えるのが妥当である。そうするとやはりはく離応力は 200~350 MPa のオーダーであることが推測される。実際の実験で得られたはく離強度は多く見積もっても 100 MPa 程度(エポキシ

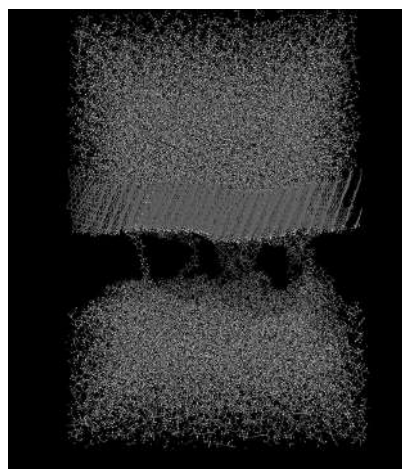


Fig. 11 Snapshot of epoxy interface model after tensile failure.

樹脂/炭素繊維界面)であるため、まだ分子シミュレーションと実験とでは格差がある。本解析ではグラフェンを拘束しておらず、ある程度自由に動けるため、すなわち界面全体で応力を負担するモデルである。本来、炭素繊維表面は剛直であり、グラフェンは動くことができないため、樹脂の密度の低い部分か何かしらを起点にして界面はく離が始まると推測されるため、すなわち得られるはく離強度は低下することが予測できる。また、引張速度が本来よりも速いことも界面強度を大きく見積もる要因となり得る。これらの検討は今後取り組むべき重要な課題であり、分子シミュレーションによって界面強度を推定できるようなノウハウを蓄積していく。

5. 結 論

本研究では、分子シミュレーションにより炭素繊維/樹脂界面の力学特性の評価を試み、下記の結論を得た。

- ① エポキシ樹脂/炭素繊維、ビニルエステル樹脂/炭素繊維、ポリイミド樹脂/炭素繊維の3種類において、実験による界面強度の大小と分子シミュレーションで得られる界面エネルギーの大小は一致した。界面エネルギーが大きいほど、界面強度が高いと予測される。
- ② 共有結合を想定しない場合、界面エネルギーを構成する主な相互作用は π - π 相互作用であり、この相互作用の密度が高い界面ほど、界面エネルギーが大きいと予測される。
- ③ このことは、界面にグラフェンのエッジが露出している場合は界面エネルギーが低下したことからも妥当であると考えられる。

- ④ 界面はく離強度に関してはまだ分子シミュレーションの予測は実験結果より過大評価しており、今後このギャップを縮めるべく研究を進めていく。

本研究の一部は JST 管理の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 「革新的構造材料」によってサポートされた。ここに謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) J. Koyanagi, M. Kotani, H. Hatta & H. Kawada : *J. Compos. Mater.*, **43** (2009), 1901-1914.
- 2) R. Kitamura, T. Kageyama, J. Koyanagi & S. Ogiwara : *Adv. Compos. Mater.* (in press).
- 3) J. Koyanagi, K. Takeguchi, K. Murai, K. Furue & N. Masuda : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **656** (2017), 54-65.
- 4) T. Niuchi, J. Koyanagi, R. Inoue & Y. Kogo : *Adv. Compos. Mater.*, **26** (2017), 569-581.
- 5) Y. Oya, K. Inuyama, T. Okabe, J. Koyanagi & R. Matsuzaki : *Adv. Compos. Mater.*, **27** (2018), 427-438.
- 6) H. Eslami & M. Behrouz : *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014), 9841-9851.
- 7) S. Lee, A. Lyulin, C. Frank & D. Yoon : *Polymer*, **116** (2017), 540-548.
- 8) S. Ju, C. Chen, T. Huang, C. Liao, H. Chen, Y. Chuang, Y. Wu & H. Chen : *Comp. Mater. Sci.*, **115** (2016), 1-10.
- 9) H. Salahshoor & N. Rahbar : *J. Appl. Phys.*, **112** (2012), 023510.
- 10) C. Jang, T. Lacy, S. Gwaltney, H. Toghiani & C. Pittman : *Polymer*, **54** (2013), 3282-3289.
- 11) C. Hadden, D. MacDonald, E. Pineda, J. King, A. Reichenadter, I. Miskioglu, S. Gowtham & G. Odegard : Proceedings of 20th International Conference on Composite Materials (2015).
- 12) Y. Zhang, X. Zhuang, J. Muthu, T. Mabrouki, M. Fontaine, Y. Gong & T. Rabczuk : *Composites Part B*, **63** (2014), 27-33.
- 13) A. Awasthi, D. Lagoudas & D. Hammerand : *Model. Simul. Mater. Sci.*, **17** (2009), 015002.
- 14) C. Park & G. Yun : *J. Appl. Mech.*, **85** (2018), 091007.
- 15) M. Azimi, S. Mirjavadi, S. Hamouda & H. Makki : *Macromol. Theor. Simul.*, **26** (2017), 1600086.
- 16) C. Lv, Q. Xue, D. Xia, X. Ma, J. Xie & H. Chen : *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010), 6588-6594.
- 17) A. Alian & S. Meguid : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017), 4426-4434.
- 18) P. Bacova, A. Rissanou & V. Harmandaris : *Macromolecules*, **48** (2015), 9024-9038.
- 19) M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang Y & S. Nutt : *J. Mater. Chem.*, **19** (2009), 7098-7105.
- 20) L.S. Melro & L.R. Jensen : *Computers, Materials and Continua*, **53** (2017), 109-127.
- 21) A. Rissanou, A. Power & V. Harmandaris : *Polymers*, **7** (2015), 390-417.
- 22) R. Rahman & A. Haque : *Composites Part B*, **54** (2013), 353-364.
- 23) S. Namsani & J.K. Singh : *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018), 2113-2121.
- 24) K. Daoulas, V. Harmandaris & V. Mavrantzas : *Macromolecules*, **38** (2005), 5780-5795.
- 25) A. Rissanou & V. Harmandaris : *J. Nanopart. Res.*, **15** (2013), 1589.
- 26) O. Sheikhejad, T. Nakamoto, A. Kalteis, A. Rajabtabar & Z. Major : *MOJ Polymer Science*, **2** (2018), 6-10.
- 27) Y. Gao & M. Plathe : *Polymer*, **129** (2017), 228-234.
- 28) F. Liu, X. Liu, N. Hu, H. Ning, S. Atobe, C. Yan, F. Mo, S. Fu, J. Zhang, Y. Wang & X. Mu : *Sci. Rep.*, **7** (2017), 14700.
- 29) Y. Li, S. Wang, Q. Wang & M. Xjng : *Composites Part B*, **97** (2016), 62-67.
- 30) M. Sato, J. Koyanagi, X. Lu, Y. Kubota, Y. Ishida & T.E. Tay : *Compos. Struct.*, **202** (2018), 283-289.
- 31) M. Sato, E. Imai, J. Koyanagi, Y. Ishida, T. Ogasawara : *Adv. Compos. Mater.*, **26** (2017), 465-476.
- 32) M. Miyauchi, Y. Ishida, T. Ogasawara & R. Yokota : *Polym. J.*, **45** (2013), 594-600.
- 33) <http://polypargen.com/>
- 34) <https://exabyte.io/>
- 35) G.B. McGaughey, M. Gagné & A.K. Rappé : *J. Biol. Chem.*, **273**, 25 (1998), 15458-15463.