<総説>

(受理：平成22年8月4日)

多環芳香族構造を有するエポキシ樹脂 Epoxy Resins Containing Polynuclear Aromatic Structure

梶 正史*
Masashi KAJI

1. はじめに

エポキシ樹脂は、その良好な耐熱および耐湿性に加え、機械的および電気的特性にも優れた特徴を有することから工業的に広く利用されている。その一方、近年の電気・電子分野を中心とした用途における要求性能の高度化により一層の高機能化が求められている。さらには、環境負荷低減の観点から、非ハロゲン系での難燃性の向上も強く求められている。

これらの要求に対応させるべく、高機能なエポキシ樹脂の開発が活発に行われているが、その一例に多環芳香族構造を有するエポキシ樹脂がある¹⁾。多環芳香族骨格の導入は、その剛直かつ疎水性に富んだ構造から耐熱性および耐湿性の向上のための有力な手法であるとともに、その高い熱安定性に起因して難燃性にも優れた特徴があり、非ハロゲン難燃化のための有力な手法の一つである。

多環芳香族の代表例であるナフタレン構造を有するエポキシ樹脂に関する研究としては、1-ナフトールとアルデヒド類との縮合により得られるノボラック構造のエポキシ樹脂に関するものがあり、高耐熱性および低吸水性に優れることが報告されている²⁾。また、越智らによる1,6-ジグリシジルオキシナフタレンに関する研究があり、低熱膨張性を示すことが報告されている³⁾。

また、3環以上の縮合多環芳香族構造を有する合成樹脂に関する研究としては、大谷らによる研究例があり⁴⁾、加熱時の高い残炭率から難燃性の向上が示唆されている。従って、3環以上の縮合多環芳香族骨格の導入は、新たなエポキシ樹脂設計の方向性を示すものとして興味深い、その

構造と物性の関係についての研究例は未だ少ない。

一般的にグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂は、図1の構造で表され、主骨格Aと連結基Bから構成されている。多環芳香族構造を有するエポキシ樹脂を得るためには、A、B部位のそれぞれにビフェニル、ナフタレン、アント

図1 多環芳香族型エポキシ樹脂の構造

梶 正史

略歴：新日鐵化学(株) 機能材料研究所 副所長
工学博士
1983年 東京工業大学大学院 修士課程修了
1986年 新日鐵化学株式会社 技術研究所
1991年 米国南西テキサス州立大学客員研究員
2000年 新日鐵化学株式会社 電子材料研究所
2010年～現職
趣味：読書、バイク、庭木の手入れ

*新日鐵化学(株) 機能材料事業本部 機能材料研究所
福岡県北九州市戸畑区中原先 46-80 〒804-8503
Nippon Steel Chemical Co., Ltd. Functional Materials
Laboratories
46-80, Nakabaru, tobata, Kitakyusyu, Fukuoka 804-8503,
Japan

ラセン等の多環芳香族骨格を導入する方法がある。また、主骨格 A に芳香族構造の置換基 X を導入する手法を取ることもできる。

さらには、硬化剤側に同様の手法で多環芳香族構造を組み入れ、エポキシ樹脂との硬化反応によってエポキシ樹脂硬化物中に導入する方法がある。

ここでは、2 環から 4 環の多環芳香族骨格の代表例として、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ナフタレン、アントラセンおよびピレン構造を有するエポキシ樹脂の合成例と、それらから得られる硬化物の一般物性および実用的観点から無機フィラーを充填した系における成形材料としての成形性、機械物性および難燃性を中心とした熱的特性について説明する。

2. ナフタレン構造を有するエポキシ樹脂

2.1 主骨格へのナフタレン構造の導入

主骨格へのナフタレン構造導入の効果を明らかにするために、図 2 に示す新規なビスナフトール構造を有するエポキシ樹脂 (Bis-ENA)，およびベンゼン骨格で構成されたビスフェノール型エポキシ樹脂 (Bis-EP) を合成し、それぞれのフェノールノボラックを硬化剤として得られる硬化物について物性比較を行った⁵⁾。

図 3 に硬化物の動的粘弾性スペクトルを示す。Bis-ENA 硬化物のゴム状態での貯蔵弾性率は Bis-EP 硬化物に比べて低い値を示し、より低い架橋密度を有していることを示唆しているが、ガラス転移温度 (T_g) は Bis-ENA 硬化物の方が Bis-EP 硬化物に比べて 19°C 高い値を示した。

熱機械測定結果からも Bis-ENA 硬化物の高 T_g 性が確認されるとともに、ガラス状態およびゴム状態ともに低熱膨張性を有することが明らかとなった (表 1)。これらの結果は、ナフタレンの縮合多環芳香族構造により、分子主鎖の運動性が抑制されていることに起因するものと考えられる。また、Bis-ENA 硬化物は、高い破壊靱性と低吸水性を示した (表 2)。一般に、これらの特性と T_g は相反関係にあることが知られているが、そのなかでエポキシ樹脂主骨格へのナフタレン骨格の導入は、これらの物性をバランスされる有力な手法の一つと考えられる。

上記の見解を踏まえて、硬化性および力学物性等の実用的観点から、多官能性のナフタレン構造を有するエポキシ樹脂を合成し (図 4)、成形材料としての特性を評価した。

図 2 検討に用いたエポキシ化合物

図 3 硬化物の動的粘弾性スペクトル

表 1 エポキシ樹脂硬化物の熱機械測定結果

エポキシ樹脂	T_g (°C)	CTE ^{a)} ($\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	
		< T_g	> T_g
Bis-ENA	157	5.0	16.4
Bis-EP	131	6.4	17.4

a) Coefficient of linear thermal expansion

表 2 エポキシ樹脂硬化物の物性

エポキシ樹脂	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)	破壊靱性 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	吸水率 ^{a)} (wt%)
Bis-ENA	88	3.86	0.99	1.27
Bis-EP	118	2.89	0.98	1.63
Bis-EA ^{b)}	115	3.09	0.76	1.96

a) 133°C, 3 atm, 96 h

b) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

図 4 ナフタレン構造を有する多官能性エポキシ樹脂の合成スキーム

表3 無機フィラー充填系におけるエポキシ樹脂硬化物の物性

No.	1	2	3	4
エポキシ樹脂 ($-A-$) ^{a)}				ECN ^{b)}
スパイラルフロー (cm)	61	74	54	57
ゲルタイム (sec)	129	34	31	28
T _g (°C)	147	143	131	148
α_1 ($10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, <T _g)	1.0	1.0	1.1	1.2
α_2 ($10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, >T _g)	3.8	3.9	4.1	4.2
吸水率 (wt%) ^{c)}	0.15	0.16	0.20	0.23
燃焼時間 (n=5, sec)	43	62	129	246

a) 硬化剤 ; フェノールアラ
ルキル樹脂
硬化促進剤 ; トリフェニルホ
スフィン
硬化条件 ; 175°C×3分,
175°C×12h
シリカ充填率; 83wt%

b) o-クレゾールノボラック型エ
ポキシ樹脂

c) 85°C, 85%, 100h

表3にフェノールノボラックを硬化剤として用いた場合の成形材料としての評価結果を示す。1-ナフトールから誘導されるエポキシ樹脂 (No. 1), 2-ナフトールからの樹脂 (No. 2) とともに多官能性とする事で, 良好な成形性を有することで実績のある既存のエポキシ樹脂 (ECN) と同等の硬化性と流動性を示した。また, 二官能性のモデル化合物で確認されたとおり, ナフタレン構造を導入することによる高耐熱性, 低吸湿性および低熱膨張性の効果が認められた。さらに, 既存の ECN およびフェノール骨格をベースとしたエポキシ樹脂 (No. 3) に比べて, 大幅な難燃性の向上が確認された。燃焼時間とエポキシ樹脂組成物中のエポキシ基濃度には高い相関があることがわかっており, ナフタレン構造を有するエポキシ樹脂の高い難燃性は, ナフタレン構造の導入により, 結果として可燃性のエポキシ部位濃度の低減が大きく寄与しているものと考えられる。

図5 吸水時間と T_g 低下幅の関係
吸水条件; 85°C, 85% R. H.

次に, 表4のエポキシ樹脂および硬化剤の組み合わせにより得られる9種類の硬化物について, 吸湿および高温加熱後の硬化物物性への影響について調べた。

図5に硬化剤にPNを用いて得られる硬化物の T_g の低下温度の経時変化を示す。一般に, 高分子の T_g は水分子の可塑化効果により, 吸水量に応じて低下することが良く知られている⁶⁾。ここでも, 硬化物の T_g は吸水とともに低下することが確認され, 特に 200°C以上の高 T_g 性を示した 1,6-EDHN/PN 系においては, 最大 30°Cの低下が認められた。一方, 吸水率の小さい 2-ENH/PN 系は, 吸水に伴う T_g の低下が小さく 10°C程度の低下に留まった。

この結果を吸水率と T_g の低下幅との関係で整理すると, 吸水率と T_g の低下割合に良好な相関関係が認められた (図6)。なお, 硬化物を再度乾燥をすることにより, T_g は完全に回復することが確認されており, T_g の低下は吸湿された水による可塑化効果に基づくものと考えられる。

次に, 力学物性への影響について調べた。炭素繊維複合材料の研究において, 吸水量の増大とともに剪断強度が低下するとの報告がある⁷⁾。本研究においても, 硬化物の曲げ強度は吸水とともに低下することが確認された (図7)。

表4 検討に用いたエポキシ樹脂および硬化剤

No.	エポキシ樹脂	硬化剤
1	ECN	PN
2	2-EHN	1-HN
3	1,6-EDHN	1,6-DHN

これを吸水率と曲げ強度の低下の関係として整理すると両者は高い相関関係にあり、曲げ強度の低下は、硬化物の吸水量に大きく依存していることがわかった。

図6 吸水率と T_g 低下幅の関係
吸水条件; 85°C, 85% R. H.

図7 吸水時間と曲げ強度低下幅の関係
吸水条件; 85°C, 85% R. H.

図8 加熱時間と重量減少率の関係
加熱条件; 250°C
シリカ充填率; 75wt%

PNを硬化剤として得られた硬化物について、酸素存在下で 250°Cに加熱した場合の重量減少率の経時変化を図8に示す。重量減少率は、ECN/PN>1,6-EDHN/PN>2-ENH/PNの順に小さくなった。960時間後の2-ENH/PN系の重量減少率は、ベンゼン構造を主骨格とするECN/PN系の約1/3であり、ナフタレン構造を有するエポキシ樹脂は、加熱に伴う劣化の程度が小さいことがわかる。硬化物中の芳香族炭素含有率と重量減少率には良好な相関があり、ナフタレン系樹脂の高い熱分解安定性はその高い芳香族性によるものと考えられる。

2.2 連結鎖へのナフタレン構造の導入⁸⁾

次に、図9に示す連結鎖にもナフタレン構造を有するエポキシ樹脂(NANAE)を合成し、フェノールノボラックを硬化剤として得られる硬化物の物性について、フェニレン構造を連結鎖に持つナフトール系エポキシ樹脂(NAE)およびフェノール系エポキシ樹脂(PAE)の硬化物の物性を比較検討した。

図10にNANAE, NAE およびPAEをフェノールノボラックで硬化させて得られる硬化物の動的粘弾性測定結果を示す。ゴム状態での貯蔵弾性率は、PAE>NAE>NANAEの順で小さい値となった。これは、エポキシ当

図9 検討に用いたアラルキル型エポキシ樹脂

図10 硬化物の動的粘弾性スペクトル

量から見積もられるエポキシ樹脂硬化中のエポキシ基由来部位の濃度に対応しており、硬化物の架橋密度もこの順で低下しているものと考えられる。一方、 $\tan \delta$ のピーク温度から読み取った T_g は、NANAE、NAE および PAE の硬化物について、それぞれ 183.1°C、161.6°C および 144.8°C であり、架橋密度とは逆に NANAE > NAE > PAE の順で高い値を示した。主骨格および連結基ともにベンゼン構造を持つ PAE に対して、主骨格にナフタレン構造を有する NAR は、16.8°C 高い値となり、さらに連結基にもナフタレン構造を導入することにより、NAE に対して NANAE の T_g は 21.5°C 高くなった。これらの挙動は、縮合多環芳香族構造であるナフタレン環の剛直性に基づく分子運動の抑制作用が大きく寄与しているものと考えられる。以上の結果から、連結基にナフタレン構造を導入することは、主骨格にナフタレン構造を導入することと同等以上の T_g の向上効果があることが示された。

表 5 に熱機械測定結果を示す。動的粘弾性測定の結果と同様に T_g は、NANAE > NAE > PAE の順であり、NANAE 硬化物は 170.6°C と最も高い値を示した。一方、ガラス状態における熱膨張率は、主骨格および連結基ともにナフタレン骨格を持つ NANAE が最も小さい値を示し、PAE > NAE > NANAE の順であった。金城らは *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂硬化物に関する研究において、ガラス状態の熱膨張率は架橋密度とともに上昇することが明らかにし、これは架橋点による分子パッキング阻害に基づく分子鎖間の van der Waals 力の低下に起因するものと考察している⁹⁾。本研究において架橋密度は PAE > NAE > NANAE の順で低下することから、NANAE の低熱膨張性は架橋点による分子鎖のパッキング阻害の抑制がその一因と考えることができる。

一方、筆者らはこれまでの検討において、ナフタレン系エポキシ樹脂においてもガラス状態の熱膨張率は架橋密度とともに上昇するが、同じ架橋密度で比較した場合、ナフタレン系エポキシ樹脂はベンゼン系エポキシ樹脂に比べて低熱膨張性を示すことを確認している¹⁰⁾。本検討における熱膨張率の序列 PAE > NAE > NANAE は、エポキシ樹脂中のナフタレン環の含有率と逆の関係にあることから、NANAE の低熱膨張性はナフタレンの縮合多環芳香族構造に基づく分子振動の抑制が大きく影響しているものと考えられる。

表 5 エポキシ樹脂硬化物の熱機械測定結果

エポキシ樹脂	T_{g-TMA} (°C)	CTE ^{a)} ($\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	
		< T_g	> T_g
NANAE	170.6	4.9	16.9
NAE	146.4	5.2	16.5
PAE	136.5	6.3	16.9

a) Coefficient of linear thermal expansion

表 6 無機フィラー充填系におけるエポキシ樹脂硬化物の物性

No.	NANAE	NAE	PAE
スパイラルフロー (cm)	32	34	41
ゲルタイム (sec)	31	33	30
T_g (°C)	152	133	126
α_1 ($10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, < T_g)	0.9	1.0	1.1
α_2 ($10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, > T_g)	5.0	4.9	5.2
曲げ強度 (MPa, 25°C)	145	152	150
曲げ弾性率 (GPa, 25°C)	26	25	24
曲げ強度 (MPa, 240°C)	16	18	22
曲げ弾性率 (GPa, 240°C)	0.25	0.34	0.85
吸水率 (wt%, 85°C, 85%RH, 100h)	0.15	0.17	0.21
燃焼時間 (sec, n=5)	28	64	196
重量保持率 (wt%, 250°C, 1000h)	96.0	94.0	94.5

シリカ充填率; 83wt%

硬化促進剤 ; トリフェニルホスフィン

硬化剤 ; フェノールアララルキル樹脂

えられる。

表 6 にシリカを 83wt% 充填した系における成形材料としての評価結果を示す。

成形材料においても、NANAE 硬化物の高い T_g と低熱膨張性が確認された。また吸水率は、PAE > NAE > NANAE の順に小さい値を示した。一般的傾向として、エポキシ樹脂硬化物は T_g が高くなるとともに吸水率も上昇し、耐熱性と耐湿性は相反する関係にあることが報告されている⁹⁾。これは架橋密度の上昇に伴い T_g が高くなる一方、架橋点による分子鎖のパッキング阻害により自由空間体積が大きくなることに加えて、エポキシ基の開環に伴う水酸基の濃度が高くなるために吸水率が上昇するものと考えられている。本検討では、 T_g は NANAE > NAE > PAE の順であり、NANAE は高 T_g 性を発揮しつつ低吸水性を達成できる方向にあることがわかる。これは、主骨格に加えて連結鎖にもナフタレン骨格を導入したことによる高いナフタレン骨格含有率によるものと考えられる。

表中の重量保持率は、250°C の熱風オープン中で 1,000 時間保持した後の樹脂成分に換算した値を示している。通常の *o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の重量保持率は 91wt% 程度であり、本検討に用いたアララルキル型エポキシ樹脂の重量保持率は全体的に高い傾向にあるが、なかでも NANAE 硬化物は、96.0wt% と高い重量保持率を示しており熱分解安定性にも優れることがわかる。また、燃焼時間は UL-94 試験における 5 本の試験片の合計燃焼時間を表しているが、NANAE 硬化物の高い熱分解安定性に対応して、良好な難燃性を示した。

また、NANAE 硬化物は高温 (240°C) 時において低い曲げ弾性率を示すことが確認された。これは、図 9 の動的粘弾性スペクトルの結果にも対応しており、NANAE 硬化物の低い架橋密度によるものと考えられる。

図11 アントラセン構造を有するエポキシ樹脂の合成ルート

3. 連結鎖へのアントラセン構造の導入¹¹⁾

3環の縮合多環芳香族化合物の代表例として、アントラセン構造を有するエポキシ樹脂を合成するとともに(図11)、アントラセンユニットをベンゼン骨格で置換した Bis-EBZ(図12)を合成し、フェノールノボラックを硬化剤として得られる硬化物の物性を比較した。

図13に Bis-EAT と Bis-EBZ の硬化物の動的粘弾性スペクトルを示す。Bis-EAT 硬化物のゴム状態での低い平衡弾性率から、Bis-EAT 硬化物の方が低架橋密度を有すると考えられるが、 $\tan \delta$ のピーク温度から読み取った T_g は Bis-EBZ 硬化物に比べて 26°C 高い値となった。

Bis-EAT 硬化物の高 T_g 性は、アントラセンの縮合多環芳香族構造により分子の運動が抑制されているためと考えられる。さらに、9,10-アントラセン基の立体的な嵩高さも分子運動の抑制に作用し、 T_g 上昇に寄与しているも

図12 Bis-EBZ の構造

図13 エポキシ樹脂硬化物の動的粘弾性スペクトル

のと推察した。

表7にそれぞれの硬化物の熱機械測定結果を示すが、これからも Bis-EAT 硬化物の高 T_g 性が確認されるとともに、Bis-EAT 硬化物の低熱膨張性が認められた。特に、Bis-EAT 硬化物のゴム状態での線膨張係数は $12.7 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ と極めて小さい値を示した。これはナフタレン構造を有するエポキシ樹脂における値と比較しても、大幅に小さい値であった。これは、3環の縮合多環芳香族であるアントラセン構造の導入により、分子運動が大きく抑制されたことによるものと考えられる。

図14に硬化物の窒素気流下での示差熱重量測定結果を示す。Bis-EAT 硬化物の 700°C での残炭率は 32wt% であ

表7 硬化物の熱機械測定結果

エポキシ樹脂	T_g (°C)	CTE ^{a)} ($\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	
		< T_g	> T_g
Bis-EAT	151	5.8	12.7
Bis-EBZ	135	6.2	17.4

a) Coefficient of linear thermal expansion

図14 エポキシ樹脂硬化物の熱重量曲線

り、Bis-EBZ 硬化物に比べて大幅に高い値を取った。アントラセン構造の高い芳香族性に基づくものと考えられる。一方、10wt%重量減時の温度 ($T_{10\%}$) は、Bis-EBZ 硬化物に比べて 7℃低い値となったが、これは反応性の高いアントラセンの 9, 10-位での結合解離によるものと推察している。

4. 連結鎖へのピレン構造の導入¹²⁾

次に、4 環の縮合多環芳香族としてピレンを取り上げ、新規なピレン構造を有するエポキシ樹脂 (PGEPY) を合成し (図 15)、フェノールノボラックを硬化剤として得られる硬化物の物性を評価した。合わせて、ピレンユニットをアントラセンユニットで置換したエポキシ樹脂 (PGEAT) およびビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (Bis-EA) についても物性評価を行った。

表 8 に熱機械測定結果を示す。Bis-EA, PGEAT および PGEPY のエポキシ当量 (186, 297 および 304 g/eq.) から判断して、PGEPY が最も低い架橋密度を有することが予測されるが、PGEPY 硬化物が最も高い T_g を示した。これは、ピレンの 4 環の縮合多環芳香族構造に起因した分子運動の抑制に加えて、ピレン骨格の高高さにより分子主鎖の運動が抑制されているためと思われる。また、線膨張係数も PGEPY が最も小さい値を取ったが、縮合多環芳香族構造に基づく分子運動の抑制が反映したものと考えられる。

また、図 16 に硬化物の窒素気流下での示差熱重量測定結果を示す。PGEPY 硬化物の 700℃での残炭率は 37wt% であり、その高い芳香族性に起因して極めて高い値となった。アントラセン構造を持つ PGEAT 硬化物も、700℃での残炭率は 31wt%と比較的高い値を示したが、分解開始

図 15 多環芳香族構造を有するエポキシ樹脂の構造

表 8 エポキシ樹脂硬化物の熱機械測定結果

エポキシ樹脂	T_g (°C)	CTE ^{a)} ($\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	
		< T_g	> T_g
PGEPY	137	5.6	15.4
PGEAT	134	5.8	15.5
Bis-EA	132	6.2	17.8

a) Coefficient of linear thermal expansion

図 16 エポキシ樹脂硬化物の熱重量曲線

温度は前項の連結鎖にアントラセン構造を持つエポキシ樹脂硬化物と同様に低い値となった。アントラセンは 9,10-位の電子密度が高いため、エポキシ樹脂前駆体は比較的容易にこの位置で反応し合成される一方、解離反応も置きやすくなっているためと考えている。

5. 連結鎖へのポリフェニレン構造の導入

次に、連結鎖中へ立体障害が小さく直線性の高いポリフェニレン基の導入を試みた。まず、ビフェニレン基導入の効果を検証するため、図 17 に示すモデル化合物を合成し、硬化物の物性を評価した。剛直なビフェニレン基の導入により、耐熱性、耐湿性の向上に加え、架橋点間距離が長くなることで靱性の向上にも大きく寄与することを明らかにした¹³⁾。

上記の知見をもとに、実用的観点から多官能性エポキシ樹脂を合成し、硬化物の物性を評価した (図 18)。

図 19 にフェノールノボラックを硬化剤として得られるエポキシ樹脂硬化物の示差熱重量分析結果を示す。

ジフェニルエーテル構造を有するエポキシ樹脂硬化物の場合、窒素気流下、700℃における残炭率は 44.0wt%であり、他の樹脂系に比べて特異的に高い値を示した¹⁴⁾。高山らにより、ポリフェニレンエーテル等の酸素原子を含有

図 17 モデルエポキシ化合物の構造

図 18 連結鎖にポリフェニレン構造を有する多官能性エポキシ樹脂の合成スキーム

図 19 エポキシ樹脂硬化物の熱重量曲線

する芳香族系高分子が高い残炭率を有することが報告され、これは高分子鎖の芳香族ユニット間の縮合による多環芳香族化が進行することによるものと考えられている¹⁵⁾。本系においても、ジフェニルエーテル構造の導入により多環芳香族化が進行し炭化が促進されるためと推察している。

6. おわりに

エポキシ樹脂構造中への多環芳香族骨格の導入は、耐熱性、耐湿性および低熱膨張性の向上に有効であるとともに、その高い芳香族性に起因して難燃性の向上にも効果があることが示された。さらには、高 T_g 性に代表される物理的耐熱性だけでなく、熱分解安定性に代表される化学的耐

熱性の向上にも有効であることが示された。多環芳香族構造の導入は、新たな樹脂設計の方向性を示すものとして興味深い。一方、ここではあまり触れなかったが、硬化反応性、溶剤溶解性等の作業性も実用面からは極めて重要な要素であり、これらを考慮した分子設計が今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) 梶正史, 日本接着学会誌, **38**, 262 (2002)
- 2) 特開昭 59-230017 号
- 3) 越智光一, 坪井卓己, 景山洋行, 新保正樹, 日本接着学会誌, **25**, 222 (1989)
- 4) 特開昭 62-521 号
- 5) M. Kaji, K. Ogami, and T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 953 (1999)
- 6) A. Wereta, J. A. Bailie, J. Boeddiker, and R. L. Cothorn, *National SAMPE Tech. Conf. Adv. Mater. Process Eng.*, **13**, 310 (1981)
- 7) O. Gillat and L. J. Groutman, *ASTM STP 658*, 61 (1978)
- 8) 福永智美, 大神浩一郎, 中原和彦, 梶正史, 遠藤剛, ネットワークポリマー, **30**, 142 (2009)
- 9) N. Kinjo, M. Ogata, K. Nishi, and A. Kaneda, *Advances in Polymer Science*, **88**, 1 (1989)
- 10) M. Kaji, *ACS Symposium Series*, **579**, 220 (1994)
- 11) M. Kaji, K. Ogami, and T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 953 (1999)
- 12) M. Kaji, K. Nakahara, K. Ogami, and T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 528 (1999)
- 13) M. Kaji, K. Nakahara, and T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 690 (1999)
- 14) M. Kaji, K. Nakahara, K. Ogami, and T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 3687 (1999)
- 15) S. Takayama et al., *Polymer preprints Japan*, **43**(7), 2141 (1994)