解 説

副資材—I. 硬化剤系

松山 一夫*, 中川 好正**

1. はじめに

熱硬化性樹脂の硬化には、熱、促進剤との反応、光などによって分解し、フリーラジカル（1次ラジカルと呼ばれている）を生成する化合物が硬化剤として用いられている。熱による硬化には、安価でバラエティに富んだ反応性を示す有機過酸化物が一般的に用いられている¹⁾。これらの硬化剤は、使用目的、樹脂、成形装置、成形方法、成形条件などに合うように選択され使用されている。また促進剤、促進助剤、連鎖移動剤、禁止剤などとの併用は硬化反応の調整に有効である。実際には、多種多様な硬化剤が利用されているが、これは硬化反応における硬化剤の挙動を巧みに利用した結果得られたものである。ここでは熱硬化における硬化剤の働きと選択、およびその使用方法について述べる。

2. 硬化反応における硬化剤の挙動

不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂などの熱硬化性樹脂の硬化反応は、フマル酸およびマレイン酸基（ $-O-CO-CH=CH-CO-O-$ ）や、アクリル酸およびメタクリル酸基（ $CH_2-CR-CO-O-$; $R=H$ または Me ）を有する多官能不飽和オリゴマーを、スチレン、メタクリル酸メチルなどのモノマーとラジカル共重合させ3次元架橋を起こす反応である。これらの反応は、硬化剤の分解による1次ラジカルの生成、開始反応、成長（共重合）反応、停止反応、連鎖移動反応および連鎖禁止反応からなる。この硬化反応は比較的短時間（0.5～60分）に終わる必要があるため、他の重合反応に比較して樹脂に対する硬化剤の使用量（約1%前後）が多く、そのため硬化剤から生成する1次ラジカルによる開始以外の反応が重要となる²⁾。反応性の高いラジカルの場合には、モノマ

ーや不飽和オリゴマー、または樹脂中に存在する弱い水素原子（ $-CO-OCH_2-$, $-CHPh-$ など）の引き抜き反応（連鎖移動反応）が、また反応性の低い場合には、1次ラジカルの停止反応（ポリマーラジカルおよび他の1次ラジカルとの反応）が優先して起こる。このことは、硬化反応のパターン（硬化曲線）や硬化物の架橋構造に硬化剤が重要な役割を演じていることを示している。また、実際には硬化発熱により温度上昇を伴うため、硬化剤の分解は促進され硬化系はさらに複雑となっている。

3. 有機過酸化物の種類と分解特性³⁾

3.1 単独熱分解

有機過酸化物の $O-O$ 結合は弱いため、加熱により単独で $O-O$ 結合が開裂（1結合開裂；(1)式）

またはある場合には $C-CO$ 結合開裂を伴って開裂（多結合同時開裂；(2)式）

して分解し、さらに生成したラジカルは脱炭酸（(3)式）や β -開裂（(4)～(6)式）

を起こし、アルキル、アルコキシルおよびカルボキシルの各種1次ラジカルを生成する。有機過酸化物の分解活性は不活性溶媒の希釈溶液中で求めた10時間半減期温度や樹脂を用いた10分硬化温度によって表され、硬化温度の日安となるが、表1のように有機過酸化物の種類により著しく異なる¹⁰⁾。脱炭酸および β -開裂は生成するラジカルの安定性に大きく左右され、(3)式では $R'' = \text{フェニル} < \text{アルコキシル} < \text{メチル} < n\text{-アルキル} < \text{sec-アルキル} < \text{tert-アルキル}$ の順、(4)式では $R = \text{メチル} <$

* Kazuo MATSUYAMA: 日本油脂(株)化薬研究所 (470-23 愛知県知多郡武豊町字西門 82)

** Yoshimasa NAKAGAWA: 日本油脂(株)化薬事業部化成品営業部 (100 東京都千代田区有楽町 1-10-1)

表1 代表的な有機過酸化物とその分解特性

分類および構造	名 称 ^{a)}	T ₁₀ ^{b)} (°C)	10分硬化 温度(°C) ^{c)}	ポットライフ (時間)	反応性
過ジ炭酸ジアルキル類 $(Me_3C-\text{C}_6\text{H}_4-O-CO-O)_2$	パーロイル TCP	41	58	12	中 間
過酸化ジアシル類 $(Me_3CCH_2CHMeCH_2CO-O)_2$	パーロイル 355	60	67	27	付 加
$(Me(CH_2)_6CO-O)_2$	パーロイル L	62	70	56	付 加
Ph-CO-OO-CO-Ph	ナイパー BO, (FF) ^{d)}	74	78	310(65)	中 間
過酸エステル類 CMe ₃ -CO-OO-CMe ₃	パーブチル PV	55	63	9	中 間
$(Me(CH_2)_3CH_2CO-OO-CMe_2CH_2)_2$	パーヘキサ 2, 5-0 ^{d)}	66	68	23	付 加
Me(CH ₂) ₃ CH ₂ CO-OO-CMe ₃	パーブチル O	73	75	46	中 間
Ph-CO-OO-CMe ₃	パーブチル Z	104	95	49	引抜き
過炭酸エステル類 CHMe ₂ O-CO-OO-CMe ₃	パーブチル I	98	91	50	引抜き
CHMe ₂ O-CO-OO-CMe ₂ Pr	パーヘキシル I	95	84 ^{e)}	79 ^{e)}	中 間
ペルオキシケタール類	パーヘキサ 3M	90	82	119	中 間
パーヘキサ C	91	90	125	中 間
パーヘキサ HC	87	86	120	付 加
過酸化ジアルキル類 Ph-CMe ₂ -OO-CMe ₂ -Ph	パークミル D	117	107	>1ヶ月	引抜き
Ph-CMe ₂ -OO-CMe ₃	パーブチル C	120	110	>1ヶ月	引抜き
ヒドロペルオキシド類 CMe ₃ -OOH	パーブチル H	167	101	55	引抜き
Ph-CMe ₂ -OOH	パークミル H	158	92	31	引抜き
ケトンペルオキシド類 MeEtC(OOH) ₂ , (HOOCMeEt-O) ₂ (I) (II)	パーメック N	109	74	9
パーキュア A	-	103	23
パーキュア SA	-	86	12
パーヘキサ H	97	79	12	

^{a)} 日本油脂(株)商品名, ^{b)} 10時間半減期温度, ^{c)} オルソフタル酸系の一般用樹脂に硬化剤1% (50% 希釈品は2%) を添加し, JIS に準じる方法で求めた硬化時間が10分となる温度である. ポットライフは30°Cでの値である. ^{d)} 50% 希釈品. ^{e)} オルソフタル酸系高反応性樹脂を使用した. この樹脂に対するパーブチルIとパーブチルZの10分硬化温度はそれぞれ, 89と97°Cであり, ポットライフは101と104時間である.

フェニル<プロピル~エチル<イソプロピルの順に速くなる.

1次ラジカルの安定性および反応性は, 結合解離エネルギーが粗い目安となる⁴⁾. 二重結合への付加および水素引き抜きに対する1次ラジカルの反応性は反応基質によっても多少変わるが, アルキルラジカルではフェニル>メチル>n-アルキル>sec-アルキル>tert-アルキルラジカルの順; オキシラジカルではアルコキシ>カル

ボキシ>アルキルペルオキシラジカルの順に減少する. このなかでメチル, フェニルおよびアルコキシラジカルは水素引き抜き能力がとくに高いといわれている. そして, 反応性の小さいラジカルは, 停止反応を優先して起こし, 硬化速度を低下させる^{2,5)}. また, アルコキシラジカルの水素引き抜き能力はとくに高く, モノマーの存在下でも, モノマー自身およびポリマー中の弱い水素を引き抜いてより反応性の低いラジカルを生成さ

図1 モノマーに対する1次ラジカルの反応性 (付加と水素原子引き抜き)

表2 1次ラジカルに対するモノマーの開始反応性^{a)}

モノマー種類	Q値	e値	モノマーの相対反応性			
			Me·	Ph·	PhCO ₂ ·	Me ₃ CO·
スチレン	1.0	-0.8	1.0	1.0	1.0	1.0
メタクリル酸メチル	0.74	0.4	1.81	1.78	0.13	0.058
アクリロニトリル	0.60	1.20	2.18	2.46	0.04	0.017
フマル酸ジエチル ^{b)}	0.25	2.26	(0.5) ^{c)}	—	(<0.04) ^{d)}	—

a) 参考文献 3d. b) 参考文献 3e. c) エチレンとスチレン, エチレンとフマル酸ジエチル共重合反応性比より概算. d) e値より推定.

せる。図1および表2には各種モノマーに対する1次ラジカルの反応性を示し^{3d-e)}, また有機過酸化物の反応性を付加型と水素引き抜き型, さらにその中間型に分類し表1に示した。

3.2 促進剤との併用

有機過酸化物の分解は, 遷移金属塩, 第3級アミン類などの促進剤によって加速され, このため室温でも分解してラジカルを生成する。とくに, ヒドロペルオキシド類やケトンペルオキシド類などの OOH 基を有する過酸化物は, Co, Mn, Fe, Cu, V などの遷移金属塩と容易にレッドックス反応 ((7)および(8)式)

を起こし, ラジカルを生成する。また, 反応性は劣るが, 過酸化ジアシル類や過酸エステル類も遷移金属塩と反応してラジカルを生成する。

過酸化ベンゾイル類(BPO)は第3級アミン類(DMA)と反応し, ジメチルアニリニウムラジカルとベンゾイルオキシラジカルに分解する。

4. 常温硬化剤

4.1 常温硬化剤の一般的特徴^{1a)}

室温またはそれ以下の温度で硬化させるハンドレイアップ法, スプレーアップ法, レジンインジェクション法などの常温成形には, ケトンペルオキシド類, ヒドロペルオキシド類, 過酸化ベンゾイル類などの有機過酸化物をナフテン酸コバルト, 有機バナジウム, 第3級アミン類などの促進剤を併用して用いるのが一般的であり, ゲル化および硬化時間が硬化速度の日安になっている。

表3 ビニルエステル樹脂用常温硬化剤の硬化特性^{a)}

硬化剤	ゲル化時間 (分)	硬化時間 (分)	最高発熱温度 (℃)	特 徴
パーメック N	36	56	115	一般用 (発泡する)
パーキュア VE	91	106	134	硬化の立上りがよく残存モノマーが少ない
パーキュア 57M	54	69	132	同 上
パーキュア K	28	40	136	冬場の速硬化用
パーキュア SA	2	9	131	超速硬化用

^{a)} 樹脂：促進剤を含むライニング用；硬化剤使用量：1%；硬化温度：25℃ (JIS 試験法)。

ケトンペルオキシド類とナフテン酸コバルトの組合せは、幅広い条件での硬化の制御が可能であり、成形物の着色が少ないことなどのため最も多く用いられている。パーメック類は、ケトンペルオキシド類のなかでも最も最適条件の幅が広いために使いやすい硬化剤である。表1に示した構造のモノマーペルオキシド(I)がダイマーペルオキシド(II)よりもレドックス分解性に富むことを利用してその組成を変え、パーメックN(汎用)、パーメックH(冬用)、パーメックS(夏用)として市販され、気候の変化に応じて使い分けられている。パーヘキサHは、硬化時間が長い、硬化反応の持続性があるので塗料あるいはパテの硬化に適している。パーキュアAは、最も硬化時間が短く、しかも硬化の立上りがよいために低温での硬化に適している。しかし、硬化がわずかでも不足すると硬化物の色は淡緑色を伴ったり、充填剤や顔料の影響を受けやすく完全硬化しないこともある。パーキュアSAは、ビニルエステル樹脂および不飽和ポリエステル樹脂の両者に対して硬化する能力をもち、硬化した樹脂を緑化させることはない。

また、パーメック類やパーキュアAの場合は添加量を増しすぎると硬化が遅くなることがあるが、パーキュアSAの場合は添加量とともに速くなる。コバルト濃度も増加しすぎると(12)式に基づいて重合反応が停止して、硬化が遅くなることが知られている⁶⁾。

過酸化ベンゾイルと第3級アミン類との組合せは、硬化速度が温度や充填剤中の水分によって影響されない利点をもっているが、空気による禁止作用を受けやすく、また成形物が黄色に着色する欠点がある。

ヒドロペルオキシド類と有機バナジウムとの組合せは、硬化が速く、成形物の着色の少ないのが特徴であるが、充填剤存在下では硬化が遅くなる。

常温硬化は反応が緩慢であるため、成形後も硬化が進

み、成形物の熱変形温度、残存スチレン量、硬度などの経日変化が見られる。したがって、硬化を完全なものにするために、常温成形後、加熱して後硬化することも行われている^{1b)}。

4.2 最適硬化系の選択

4.2.1 樹脂のタイプと硬化剤

図1および表2に示したように1次ラジカルに対するモノマーの反応性が異なるため、樹脂のタイプによって硬化剤の反応性は著しく異なる。フタル酸系不飽和ポリエステル樹脂は硬化反応性が高いので、パーメック類とナフテン酸コバルトで硬化できる。しかし、硬化を速めたり低温で硬化させる場合は、促進助剤としてジメチルアニリンやアセチルアセトンなどを用いるか、パーキュアAを用いる必要がある。

ビスフェノール系不飽和ポリエステル樹脂は、硬化反応性が低いため、パーメック類とコバルトでは硬化できないので、硬化助剤としてジメチルアニリンを用いるか、パーキュアAまたはパーキュアSAを用いる必要がある。

ビニルエステル樹脂の多くはパーメック類で硬化すると発泡するので、発泡しない硬化剤が種々開発され、表3に示すように使用目的に応じて選択されている。

4.2.2 硬化度の改良

不飽和ポリエステル樹脂の硬化度は、成形物であるFRPの強度、耐久性、耐蝕性などに影響し、表面硬度や残存スチレン量などによって測定されている。硬化度を高めるには、常温硬化剤にパーブチルOやパーブチルZなどの効率の良い加熱分解型の高温硬化剤を併用するのが一般的である。たとえば、パーメックN、コバルトおよびジメチルアニリンの硬化系では残存スチレンが2.8%のものが、パーブチルOの併用で0.1%までに低下する。

表4 低温分解型過酸化物を併用する中温硬化系での硬化特性^{a)}

硬化剤		使用量 (%)	ゲル化時間 (分)	硬化時間 (分)	最高発熱温度 (°C)	30°Cポット ライフ (時間)
パーロイル パーキュア	TCP (75%) O (25%)	1.5	8.5	11.8	212	7.5
パーロイル パーキュア	TCP (50%) O (50%)	1.5	12.9	18.0	203	11.0
パーキュア	CM	1.0	9.0	12.3	209	7.6
		1.2	8.0	10.8	214	6.0

^{a)} 人工大理石用樹脂を用いる 60°C での JIS 法試験結果。

4.2.3 低発熱硬化剤および硬化系

FRP 成形の際に、気温が高かったり、厚い部分があったりすると、蓄熱によって硬化発熱温度が上がって、成形物に「クラック」や「ヤケ」を生じ、FRP の強度を低下させる。このため、積層回数を多くしたり、硬化剤添加量を少なくするなどの工夫がなされているが、低い硬化発熱温度を与えるパーキュア HB を用いるとその必要がなくなる。これは、硬化剤への連鎖移動反応により安定ラジカルが生成し、これが停止反応に参与するからである。

5. 加熱硬化剤

加熱硬化剤は、常温での長いポットライフを必要とし、かつ比較的短時間で硬化を完結させる必要のあるとき用いられる。成形温度から見ると、50~100°C で行う中温硬化と、100°C 以上で行う高温硬化に分類され、前者はレジコン成形、波板や平板用の連続成形、フィラメントワインディング成形、レジンインジェクション成形などによって、また後者は SMC、BMC、マッチドダイ成形などの成形方法において実施されている。中温硬化には、促進剤または低温分解型過酸化物を併用する二つの方法があるが、高温硬化では促進剤を併用することは少ない。

5.1 中温硬化系

有機過酸化物と促進剤の組合せは、常温硬化で用いられたものを使用できるが、さらに過酸エステル類やヘルオキシケタール類も特定な促進剤との組合せによって利用することができる⁷⁾。ただ、促進剤を併用すると、ゲル化時間およびポットライフが短くなる傾向にあり、このときには促進剤の使用量を少なくしたり、禁止剤を加えたりして調節することができる。また、促進剤併用系

において、ポットライフおよびゲル化時間を長くし、硬化時間のみを短くする調節剤 CA-10 (日本油脂製) を用いれば、さらに効果的な硬化系となる⁸⁾。

加熱される時間が短く、長いポットライフを必要とする場合には、促進剤を併用するよりも低温分解型の過酸化物を併用するのが好ましい。一般的には、貯蔵安定性に優れた固体のパーロイル TCP と、ナイパー FF やパーブチル O との併用、また液状で溶解性に優れたパーキュア CM が利用されており、表 4 にその硬化特性を示した¹⁰⁾。

5.2 高温硬化系

5.2.1 硬化剤選択の基準

高温成形の代表的なものには SMC や BMC があり、大量生産方式に適し、最近著しい伸びを示している。そのため、硬化剤の選択とその利用方法には厳しいものがある。すなわち、硬化剤の面からは、(i)硬化剤の分解温度、(ii)1 次ラジカルの反応性、(iii)開始効率、(iv)硬化剤およびその分解生成物の樹脂への相溶性、毒性、臭気などがあり、硬化成形の面からは、(i)樹脂コンパウンドの貯蔵安定性 (シェルフライフまたはポットライフ)、(ii)金型内での流れ、(iii)硬化反応性、(iv)硬化完結度、(v)成形品の外観、(vi)成形品の光沢、(vii)成形品の機械強度などを考える必要がある。両者は密接に関連しているので、それらを考慮し、それぞれの硬化系に適した硬化剤を選択する必要がある。10 時間半減期温度や 10 分硬化温度が硬化温度の粗い目安に (表 1)、またゲル化時間が樹脂コンパウンドの金型内での流れ、硬化時間が硬化完結の目安となる。

SMC 成形における残存スチレン量と表面光沢度の硬化温度による影響を図 2 に示した¹⁰⁾。表面光沢度は残存スチレン量と相関し、それぞれの有機過酸化物には分解

図2 SMC 成形における残存スチレン量と表面光沢度に及ぼす硬化剤と硬化温度の影響

残存スチレン量：—，表面光沢度：……，
硬化剤（1%）：●，ナイパーB；○，パーブチルO；▲，パーヘキサ3M；×，パーブチルZ；□，パーブチルC。樹脂：イソフタル酸系樹脂

温度と関係する最適な硬化温度の存在することがわかる。最適温度以上の温度では表面は白い斑点のある“ヤケ”の状態を呈し、表面光沢度は著しく低下する。また、図2は硬化完結度がたんに硬化温度に依存するだけでなく、硬化剤の開始効率や1次ラジカルの反応性にも依存することを示し、ナイパーBやパーブチルOの残存スチレン量は大きなものとなっている。

有機過酸化物の分解や硬化反応は、樹脂の種類や樹脂中に含まれる充填剤、顔料、染料、離型剤、増粘剤、禁止剤、低収縮剤などの添加物の影響を受ける。硬化特性に及ぼす樹脂の粘度の影響は重要であり、たとえば、MgOによって粘度を高めることによってゲル効果が起こり、とくにゲル化時間が短くなることが知られている⁹⁾。また、ペルオキシシタール類は系内に存在する酸の影響を強く受け、硬化を促進する。パーヘキサCを用いる135°Cでの硬化において、樹脂100部に対して5部のジクロル酢酸を添加すると、ゲル化時間はオルソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂では約1/4、ビニルエステル樹脂では約1/2になる⁹⁾。

5.2.2 硬化剤の特徴と併用技術

分子中にカルボニル基を含まない過酸化ジアルキル類やペルオキシシタール類は、熱に対してだけでなく、他の試薬との反応性にも乏しいため安定であり、長いシェルフライフをもつことが特徴である。とくに、ペルオキシシタール類は比較的分解温度が低いうえ、充填剤や着色剤に対する安定性が良いことで注目を集めており⁹⁾、パーヘキサ3Mが好まれて使用されている。

これに反し、カルボニル基を有する有機過酸化物は他の試薬との反応性に富み、添加物またはそこに含まれる微量の不純物、たとえば、(9)式のように遷移金属類によって分解が促進される。このため、分解温度から予想されるよりも短いポットライフまたはシェルフライフとなる。しかし、140°C近辺で使用できるパーブチルZは、トータルバランスが優れていることから、長い間SMC・BMC用硬化剤として、独占的な地位を占めてきているし、パーブチルOは速硬化用硬化剤として利用されている¹⁰⁾。最近では、パーブチルZよりも T_{10} が6°C低いパーブチルIがシェルフライフやポットライフの良い速硬化剤として見直されている。また、パーブチル系に比較して、 β -開裂が起こりやすいパーヘキシル系の有機過酸化物が水素引き抜きが弱く、残存スチレン量の低減できる硬化剤として注目されている¹¹⁾。

成形サイクルの短縮化には長シェルフライフで、十分な流動性を有し、かつ速硬化であるSMCが望まれている。この場合、有機過酸化物を単独で使用するよりは、分解温度の低い有機過酸化物を併用することにより効果的であることが認められている。図3は硬化時間および流動性に及ぼす有機過酸化物単独と併用との比較を示したものであり、低温分解型の過酸化物と高温分解型の過酸化物を併用することによって、流動性を維持しつつ硬化時間を短くできることがわかる¹⁰⁾。

5.3 禁止剤および連鎖移動剤

ポットライフまたはシェルフライフを長くしたり、ゲル化時間を長くするには禁止剤を利用することができ、通常は

パーベンゾキノン、トルキノン、ハイドロキノン、*p*-*t*-ブチルカテコールなどのキノン類や多価フェノール類が用いられている。硬化剤から生成した1次ラジカルを禁止剤が効果的に捕捉すれば、ゲル化から硬化に至る時間を伸ばすことなく、すなわち速硬化性を維持しつつ、ポットライフやゲル化時間を伸ばすことが可能となり、このため硬化剤に合った禁止剤の選択が大切となる。また、連鎖移動剤としてノフマーMSD（日本油脂製の α -メチルスチレンダイマー）を用いると、連鎖移

図3 SMCの硬化時間および流動性に及ぼす単独硬化剤と併用硬化剤の比較

硬化剤 (樹脂に対し1%) : ●, 単独系; ○, 併用系 (等重量). 成形条件: 金型温度, 140°C; 成形圧力, 100 kg/cm²

動反応によって硬化発熱温度を低下させることができる。これは肉厚の成形品を作る場合のクラックやヤケの防止に役立つ¹²⁾。

6. ま と め

熱硬化性樹脂の硬化剤およびその利用方法の開発は、反応系内が複雑であるため、経験に頼って進められてきた。しかし、最近では重合を含むラジカル反応の化学の進歩が著しく、重合系内におけるラジカルの挙動が明らかになってきた。さらに複雑な硬化反応も、この知見を適用することができ、いままで不可思議と思われてきたことも説明できるようになってきた。さらに、最近の測定機器の進歩には著しいものがあり、複合系における硬化剤の挙動も徐々に解明され、新しい硬化剤の開発に役立つものと思う。

参 考 文 献

1) a) 伴野茂樹: プラスチックス, 35, 11 (1989),

100-109; b) 滝山栄一郎: ポリエステル樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, 東京 (1988), pp. 103-157, 626-632; c) 日本油脂: “有機過酸化物” 技術資料 (1989).

- 2) K. Matsuyama, T. Komai & K. Ito: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 24 (1986), 2425-2432.
- 3) a) 小方芳郎 (編著): 有機過酸化物の化学, 南江堂, 東京 (1971); b) D. Swern (ed.): *Organic Peroxides*, Vol. I, II and III, Wiley-Interscience, New York (1971); c) J.K. Kochi (ed.): *Free Radicals*, Vol. I and II, Wiley-Interscience, New York (1973); d) 大津隆行: 高分子, 28, 8 (1979), 593-596; e) J. Brandrup & E.H. Immergut (ed.): *Polymer Handbook*, Third Ed., John Wiley & Sons, New York (1989); f) 蒲池幹治: 高分子, 33, 12 (1984), 870-874; g) M.J. Cuthbertson, G. Moad, E. Rizzardo & D.H. Solomon: *Polym. Bull.*, 6 (1982), 647-651.
- 4) 鍵谷 勤: 化学反応の速度論的研究法 (下), 化学同人, 東京 (1972), pp. 873-892.
- 5) T. Komai & K. Matsuyama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 (1987), 3961-3966.
- 6) C.S. Sheppard & V.R. Kamath: 33rd Ann. Tech. Conf. Reinforced Plastics/Composites Inst., SPI, Sec. 5-D (1978).
- 7) 中島武司: 強化プラスチックス, 21, 5 (1975), 199-205, 211.
- 8) 中川好正, 伴野茂樹: 強化プラスチックス, 31, 2 (1985), 58-62.
- 9) J.P. Cassoni, R.B. Gallagher & V.R. Kamath: 34th Ann. Conf. Reinforced Plastics/Composites Inst., SPI, Sec. 14-F (1979).
- 10) R.A. Andrekanic, J. Dimino & S. Sobotkowski: 44th Ann. Conf. Reinforced Plastics/Composites Inst., SPI, Sec. 12-D (1989).
- 11) 同様な効果が認められるパーアミル系の有機過酸化物に関する文献: L.H. Palys & V.R. Kamath: *Mod. Plast. Int.*, 18, 8 (1988), 70-74, を参照のこと.
- 12) 伴野茂樹, 駒井 猛: 強化プラスチックス, 29, 8 (1983), 357-362.