ガラス繊維の表面処理に低温プラズマ処理を利用した FRPの基礎的研究†

松 岡 敬* 井 原 辰 彦**
高 井 広 行*** 松 富 達 夫****

Fundamental Study on FRP Using Glass Fiber Treated by Low Temperature Plasma

by

Takashi MATSUOKA*, Tatsuhiko IHARA**, Hiroyuki TAKAI***
and Tatsuo MATSUTOMI****

An investigation was performed on the interface control of FRP using glass fiber treated by low temperature plasma. The treatment apparatus was developed in order to control plasma coating onto plain woven glass cloth. Three-point flexural tests of glass fiber reinforced epoxy composites were done by an Instron testing machine in order to examine the effect of the plasma treatment on the composite properties. The main results obtained were as follows:

(1) NH_3 gas plasma treatment was applied to improve the surface properties of the fiber. The contact angle between distilled water and surface of glass slide, substituted for the glass fiber to measure the contact angle, was decreased by this treatment. And the bending strength of FRP prepared with NH_3 plasma treated fiber became higher than the one with the untreated fiber.

(2) The bending strength of FRP varied as a function of plasma parameters such as the treatment power and the treatment pressure.

(3) The improved adhesion state of the epoxy resin onto the glass fiber after NH_3 gas plasma treatment was revealed by the SEM observation of the tensile fracture surface. It can be concluded from these results that the interfacial adhesion and the mechanical interlocking were increased by this process.

Key words: Glass/Epoxy composite, Low temperature plasmas, Interface control, NH_3 gas, Bending strength, SEM

1 緒 言

近年、高分子系複合材料の用途が年々拡大していく傾向にあるなかで、高性能な強化材やマトリックスの開発が進み、この種の複合材料が工業材料としてはたす役割は、今後さらに重要になってくるものと思われる。しかしながら、それぞれの素材がより高性能化しても、複合技術が伴わなければ両者のメリットを最大限に活かすことは不可能であり、複合化されるそれぞれの素材間にいかにして強力な結合を生みだすことができるかということが、最も重要なポイントであるの言うまでもない。このような観点から、工業材料として需要が多様化しているガラス繊維強化プラスチック(GFRP)においては、ガラス繊維-マトリックス間の親和性を向上させるために、使用目的に応じた処

理剤によるガラス繊維の表面処理が湿式法で行われている。ところが、従来湿式法は工業化には比較的对応し易いプロセスであるが、廃液の後処理の問題が伴い、資源・環境問題がクローズアップされる昨今、必ずしも将来型のプロセスとして相応しいとは言い難く、早急にこれらの問題に対応した新規プロセスの開発が望まれているのが現状である。^{1),2)}

一方、低温プラズマ技術は低圧状態の気体放電を利用した技術で、基質表面に基質と密着性の良い薄膜を形成したり、バルクへほとんど影響を与えることなく基質表面に化学反応や物理反応をもたらしやすことが容易なことから、半導体製造プロセスはもとより、各種材料の表面バリアーコーティングや表面の濡れの改善、生体適合性の付与といった表面処理技術として各方面

† 原稿受理 平成4年12月14日 Received Dec. 14, 1992

* 正 会 員 同志社大学工学部機械系 〒602 京都市上京区今出川烏丸, Dept. of Mech. Eng., Doshisha Univ., Kamigyo-ku, Kyoto, 602

** 近畿大学工学部工業化学科 〒729-17 東広島市高屋うめの辺, Dept. of Indust. Chem., Kinki Univ., Takaya, Higashi-Hiroshima, 729-17

*** 近畿大学工学部建築学科 〒729-17 東広島市高屋うめの辺, Dept. of Archi., Kinki Univ., Takaya, Higashi-Hiroshima, 729-17

**** 近畿大学工学部経営工学科 〒729-17 東広島市高屋うめの辺, Dept. of Manag. Eng., Kinki Univ., Takaya, Higashi-Hiroshima, 729-17

で注目を集めている^{3),4)}。そこで著者らは、この低温プラズマ処理のガラス繊維表面の表面改質への応用について着目した。この方法は、減圧状態で行う完全ドライのプロセスであることから処理剤の使用量が少なくすみ、後処理も一切必要としないため、省資源、低公害型の新規プロセスとして期待できる。

本研究では、疎水性を示す透明な薄膜が得られるトリエチルシランをモノマーに用いたガラス繊維表面へのプラズマ重合コーティング処理やガラス繊維表面へアミノ基やイミノ基などの塩基性の親水官能基の導入が期待できる NH_3 プラズマ処理を行い、ガラス繊維-エポキシ樹脂系複合材料の静的機械的性質へおおよぼす効果について検討を行った。

2 供試材および実験方法

2・1 低温プラズマ処理

本実験で開発した低温プラズマ処理装置の概略図を Fig. 1 に示す。この処理装置は外径 340 mm、高さ 460 mm のベルジャーを有し、内部には 1 対の電極板 (250 mm×250 mm) を 150 mm の間隔をあけて平行に立て、この 2 枚の電極板の中間の位置に 250 mm×250 mm の大きさの平織りガラスクロス 1 枚がセットできるようにガラスクロス支持用のホルダーを取付けてある。この場合、ホルダー部分を除いて実際に処理される面積は 200 mm×200 mm である。また、電極には裏面に磁石を取付け、電極間以外の空間にプラズマが拡がるのを防ぐようにした。これによってプラズマは電極間にのみ発生し、ガラスクロス表面全体がプラズマと接触した状態が得られる。プラズマ発生電源は ADVANCED ENERGY 社製の PE-1000 型を用いた。周波数は 40 KHz±100 Hz のオーディオ波領域である。

処理に用いたプラズマ重合コーティング用モノマーのトリエチルシラン (以下 TES と略す) は Aldrich 社製のものを脱気して用いた。この物質は沸点が 107~108°C で水に近く、常温、常圧下では液体である。したがって、真空系に接続した容量 50 ml のバイレックスガラス製アンプルから蒸気としてベルジャーに供給

Table I. Plasma experimental condition.

Kind of material	TES treatment		NH_3 gas treatment	
	Pressure (Pa)	Power (W)	Pressure (Pa)	Power (W)
M	—	—	—	—
TES	13.33	10	—	—
TES+ NH_3	13.33	10	53.33	70
NH_3 -A	—	—	93.33	70
NH_3 -B	—	—	66.66	70
NH_3 -C	—	—	45.66	70
NH_3 -D	—	—	24.00	70
NH_3 -50	—	—	66.66	50
NH_3 -70	—	—	66.66	70
NH_3 -130	—	—	66.66	130

給が可能であり、Fig. 1 に示した Flow Adjustment Valve によって流量の制御が容易に行えた。なお、このモノマーは、ガラス製アンプルに入れ、装置に装着した状態で、液体窒素による凍結と減圧操作を 3 回繰返し、溶存する気体を取除いてから実験に供した。 NH_3 ガスは高压ポンプ入りの高純度品をそのまま使用した。

プラズマ処理は、まず真空ポンプによりベルジャー内部を減圧し、所定の圧力に到達した後モノマーあるいは処理ガスを所定の流量で導入し、平衡圧力に達した後、プラズマを発生させ、所定の時間プラズマ状態を維持して行った。なお、Table I に処理条件をまとめて示す。

2・2 供試材

プラズマ処理材として用いた強化繊維は、旭ファイバークラス (株) 製のヒートクリーニング状態の目抜き平織りガラスクロス (MS251) であり、250 mm×250 mm のものを処理に用いた。また、マトリックスとしては、日本チバガイギー (株) 製のエポキシ樹脂 (LY560)、硬化剤としては同社のハードナ (HY560) を使用した。

供試材は、どの試料とも積層枚数 12 枚と一定にし、手積法により作成した後 24 時間の常温硬化後、60°C、5 時間のアフターキュアを施したものを実験に用いた。なお、得られた試料のガラス含有率は約 36% 程度とどの試料ともほぼ同程度のものであった。

2・3 実験方法

これらのプラズマ処理ガラス繊維-エポキシ樹脂系複合材料の静的機械的性質を知る目的から、主として試験片寸法 60 mm×15 mm×2.5 mm の試験片による 3 点曲げ試験 (スパン距離: 40 mm) を実施した。試験装置としては、インストロン万能材料試験機 (1195 型) を用いて、負荷速度 0.5 mm/min. と一定にし、室温で実験を行った。なお、ガラス繊維表面状態につ

Fig. 1. Schematic diagram of the low temperature plasma treatment system.

いては、電子顕微鏡による観察を行うために、試験片寸法 200 mm×10 mm×2.5 mm の引張試験片による静的引張試験を行い、その破断面を用いて検討を加えた。

3 実験結果および考察

プラズマ処理を利用した繊維の表面改質の試みとして、有機繊維では、例えばポリエステル繊維における接着性、親水性、発色性や堅牢性などの高機能性の付与やグラフト重合への応用の研究やケブラー繊維の接着性の改善を目的とした複合材料への応用研究など多く報告されている^{5)~8)}。一方、ガラス繊維などの無機繊維については、Ar ガスによるガラス繊維表面を低温プラズマによりエッチングを行った研究やガラス繊維表面にプラズマを利用してアリルアミンをグラフトさせた研究例もあるが⁹⁾、その複合材料の強度に関するものまで研究された例は少ないようである。エポキシ樹脂に対しては Ronald E. Allred らの報告からも NH₃ プラズマ処理によるアミノ基の導入が界面強度特性の向上に有効であると考えられるが、化学的にも熱的にも有機繊維より安定な無機質のガラス繊維に対して、プラズマによるアミノ基の直接導入は幾分困難であるように思える。

ガラス繊維表面にプラズマ化学反応を利用してアミノ基を導入する方法として考えられるのは、プラズマ重合反応を利用した方法で、重合膜をガラス繊維表面に形成させる方法である。この方法によれば、基質と密着性の良い薄膜が容易に得られるので、構造の一部にアミノ基を持つモノマーを選べば、アミノ基を有する重合膜がガラス繊維表面に形成されるわけである。このような考えから、V. Krishnamurthy らはアミノ基を有するアリルアミンをモノマーとしてプラズマ重合反応を適応したと考えられる。そこで、本研究では、NH₃ プラズマによるアミノ基の直接導入を検討すると同時に、ガラス繊維表面に TES プラズマによるコーティング膜を形成し、アミノ基が導入され易い表面に改質したうえで、NH₃ ガスによる処理を行う 2 段プラズマ処理についても検討した。

3・1 蒸留水に対する濡れ性試験結果

まず、プラズマ処理されたガラス繊維表面が、どのような濡れ性を有した表面に改質されるか確認するために、カバーガラス (10 mm×10 mm) を用いて種々のプラズマ処理を行い、10 ml の蒸留水をマイクロシリンジにより処理カバーガラス表面に一定の高さから垂直に落下させた後、20 秒後に横方向より写真撮影を行った¹⁰⁾。ガラス繊維とカバーガラスとでは、その表面状態が異なっていると考えられるのでカバーガラスの結果を直接当てはめることはできないが、処理による表面状態の変化を知る目的から比較としてカバーガラスを使用することは何ら問題はないと考えられる。

Fig. 2. Photograph of wetting properties on glass slides after each plasma treatment.

Fig. 2 は (a) 未処理材、(b) TES プラズマ処理材、(c) TES プラズマ処理+NH₃ プラズマ処理材および (d) NH₃ プラズマ処理材それぞれの蒸留水に対する濡れ性試験結果を示したものである。この結果から明らかに、未処理状態の水滴に比べ、TES プラズマ処理したカバーガラス表面の水滴は半球状になっており、濡れ性が悪い表面に変化していることがわかる。これは、TES プラズマでは透明な薄膜が形成されているが、膜の表面にはエチル基など撥水性を示す官能基が多く存在しているためであると考えられる。つぎに、(c) の写真に示すように、TES プラズマ処理した後、NH₃ プラズマ処理を行った結果、その濡れ性は大きく改善され、未処理状態とほぼ同程度まで変化している。これは、TES プラズマコーティングされた表面に対して NH₃ プラズマ処理が効果的に働き、表面に親水性のアミノ基が導入されたことを示唆している。また、NH₃ プラズマのみで処理したガラス表面の濡れ性は、未処理状態より良くなる方向に変化しており、NH₃ プラズマによるアミノ基の直接導入の可能性も示唆している。これらの結果から試作したプラズマ処理装置はガラス繊維表面改質を行うのに十分な処理能力が有り得ることがわかる。

3・2 曲げ試験結果

Table I に示した処理条件で処理したガラス繊維を用いて作製した供試材について 3 点曲げ試験を行い、その力学的特性について検討した。供試材は 12 枚の積層板であることから同一条件でのプラズマ処理を 12 回行い、1 枚の積層板を作成した後、その中央部分から試験片を採取した。Table I で示した各処理条件に対する曲げ試験結果を Table II にまとめて示す。表中の曲げ強さは荷重-変位線図における最大荷重点より算出したものであり、各表にはすべての曲げ強さ

Table II. Mechanical properties of FRP.

Kind of material	Bending strength (MPa)			Bending modulus (GPa)
	Measured	Mean	Standard deviation	
M	277, 289, 289, 289, 301, 309	292	10.18	12.11
TES	250, 251, 258, 274	258	9.60	11.28
TES+NH3	283, 284, 288, 289, 301, 327	295	15.33	12.07
NH3-A	272, 308, 311, 312, 329, 330	310	19.21	13.70
NH3-B	306, 332, 336, 345, 347, 349, 349	338	14.32	14.35
NH3-C	317, 322, 331, 335, 336, 341	330	8.33	12.83
NH3-D	295, 301, 302, 306, 308, 322	306	8.39	11.40
NH3-50	314, 322, 327, 334, 335, 343	329	9.44	14.45
NH3-70	306, 332, 336, 345, 347, 349, 349	338	14.32	14.35
NH3-130	277, 297, 299, 309, 312	299	12.30	14.31

データとその平均値および標準偏差を示した。曲げ強さデータのばらつきは、TES+NH₃材、NH₃-A材、NH₃-B材、NH₃-70材、NH₃-130材において±10%程度と大きくなっているが、それ以外の試料では平均値のほぼ±5%以内であった。また、これらの試料の標準偏差は他の試料に比べ高くなっており、ばらつきが大きかったことが分かる。このようなばらつきが生じた理由として、処理材が繊維構造状態のものをを用いたため、ガラス繊維束の重なり合っている部分を処理することが困難であったこと、さらに電極に取り付けた磁石の影響により不均一な磁場が電極に生じ、部分的にプラズマ反応の状態が異なったため均一に処理が行えなかったことなどが考えられる。しかしながら、曲げ強さの平均値はおおのこのプラズマ処理により変化していることから、本研究においてはこの平均値を用いて処理効果の検討を行った。

まず、Table II中に示した未処理材(M)、TESプラズマ処理材(TES)およびTESプラズマ処理+NH₃プラズマ処理材(TES+NH₃)の曲げ強さデータの平均値を棒グラフで比較したものをFig. 3に示す。この図から明らかなように、TES材の曲げ強さは未処理材に比べて低い値になっている。これは3・1節でも示したように、TESプラズマ処理を行った場合、蒸留水に対する濡れ性が悪くなるが、この傾向がエポキシ樹脂との界面の接着状態を悪くする方向に働き、その結果、曲げ強さが低下したと思われる。一方、TES+NH₃材の曲げ強さはTES材に比べるとその強度は上昇しており、ほぼ未処理材と同程度の強度ま

で回復していることがわかる。この点に関しても、先の濡れ性結果で示したようにNH₃プラズマ処理により濡れ性が回復していた点と一致しており、濡れ角と曲げ強さとの対応があるものと考えられる。また、Table IIに示したように曲げ弾性率も曲げ強さと同様の傾向を示しており、ガラス繊維表面の濡れ性と大きく関係していることがわかる。このような結果となった大きな原因は、濡れ性の改善と同時に、NH₃プラズマ処理により、TESのプラズマ重合膜上にエポキシ樹脂との界面強度を高めると考えられるNH₂(アミノ基)やNH(イミノ基)が導入されたためと考えられる。

さて、ガラス繊維表面のNH₃プラズマ処理によるアミノ基の直接導入は困難であるとの予想を既に述べ

Fig. 3. Bending stress for materials M, TES and TES+NH₃.

M: Untreatment TES: TES plasma treatment.
TES+NH₃: Plasma treatment using NH₃ gas after TES plasma treatment.

たものの、3・1 節に示したカバーガラスに対してプラズマ処理を行った試料の水に対する濡れ性を比較する実験結果では、 NH_3 プラズマを直接作用させた方が未処理試料より良くなっており、 NH_3 プラズマ処理によるアミノ基の直接導入についても詳細に検討をする必要がある。一般に、プラズマ処理効果は、処理時間、処理圧力（ガス流量）および処理電力などに依存することがいわれているので、ここでは、処理圧力および処理電力を変化させた処理を行い、GFRP の曲げ強さなどにどのような効果を示すか検討した。

まず、処理圧力の影響を調べるために出力を 70 W 一定として、処理圧力を 93.33 Pa, 66.66 Pa, 45.66 Pa および 24.00 Pa と変化させて処理を行った 4 種類の試料 NH3-A, NH3-B, NH3-C および NH3-D の全曲げ強さデータの平均値を棒グラフで比較した。この結果を Fig. 4 に示す。この図から明らかなように、66.66 Pa で処理した試料 NH3-B の曲げ強さが最大になっており、処理圧力に大きく影響していることがわかる。このように 66.66 Pa で処理した試料の強度が最大になるのは、プラズマのエネルギー密度が関係していると考えられる。例えば、Yasuda はプラズマ重合反応において W/FM というファクターを提唱しており¹²⁾、これはプラズマにインプットされているエネルギー (W) を、モノマーの流量 (F) とモノマーの分子量 (M) の積で割ったものとして定義されており、供給されるモノマーの単位重量あたりに加えられているエネルギー、すなわち、プラズマのエネルギー密度を表わし、J/kg の単位で示されるとしている。さらに、一般のプラズマ重合反応では、低いプラズマエネルギー密度の状態では重合反応を行うときは、供給しているモノマーが重合反応を起こすのに十分なエネルギーが供給されていないため低い重合速度を示す。逆に、エネルギー密度が必要以上に大きくなりすぎると、スパッタリングによる分

解反応が優先し、結果として重合速度は低下する。したがって、重合速度が最大となるようなプラズマのエネルギー密度が存在すると説明している。このような考えを本実験の NH_3 プラズマ処理に当てはめて解釈すると、次のように考察される。

すなわち、本実験ではプラズマ発生電源の出力を一定状態に保ち、 NH_3 ガスの流量をコントロールして処理時の圧力を変化させ処理を行っているので、 NH_3 ガスの流量を抑えて低い圧力で処理するほどプラズマのエネルギー密度は上昇し、流量を多くして高い圧力で処理するほどプラズマのエネルギー密度は低くなる。つまり、この場合は処理時の圧力がプラズマのエネルギー密度を支配しているといえる。また、プラズマと接触しているガラス繊維表面も考慮する必要がある、スパッタリングによる表面の活性化はアミノ基の導入に対して重要と思われる。しかし、プラズマのエネルギー密度が高すぎるとスパッタリングによるアミノ基の分解や脱離が起り、結果としてアミノ基の導入量は低下すると考えられる。したがって、 NH_3 分子をプラズマ状態にし、活性化することによってガラス繊維表面にアミノ基が導入され、エポキシ樹脂に対して高い界面強度を持つガラス繊維が得られると解釈すると、導入されたアミノ基が分解されずにより多く表面に残るための適切なプラズマエネルギー密度が存在すると考えられ、そのため曲げ強さが最大になるような処理圧力が存在したと思われる。

また、どの試料とも NH_3 ガスを用いてガラス繊維表面をプラズマ処理することにより、その曲げ強さは未処理材より高くなっていた。

つぎに、処理電力の影響を調べるために、処理圧力を 66.66 Pa 一定として、出力を 50 W, 70 W, 130 W と変化させて処理を行った 3 種類の試料 NH3-50, NH3-70 および NH3-130 の全曲げ強さデータの平均値を棒グラフで比較したものが Fig. 5 である。この図から明らかなように、NH3-50, NH3-70 両試料はほぼ同程度であるが、NH3-130 の曲げ強さは低くなっていることが分かる。この理由も、前述したプラズマのエネルギー密度の考え方から、処理電力を高くしたことにより、 NH_3 プラズマ中の NH_3 分子の解離が NH_2 から NH 状態へとより低分子の方向に進むことによる表面性状の違いによる影響、あるいは、処理電力を高くすることによって、ガラス繊維表面へのアミノ基等の導入よりもスパッタリング効果の増大による導入基の脱離などが考えられる。

以上、 NH_3 プラズマによるガラス繊維へのアミノ基の直接導入は曲げ強さ試験において十分変化を与えるほどの効果が見られた。本研究ではアミノ基の分析法として、一般に知られている p-ジメチルアミノノベ

Fig. 4. Bending stress for materials M, NH3-A, NH3-B, NH3-C and NH3-D.

M: Untreatment.

NH3-A: NH_3 plasma treatment at 93.33 Pa.

NH3-B: NH_3 plasma treatment at 66.66 Pa.

NH3-C: NH_3 plasma treatment at 45.66 Pa.

NH3-D: NH_3 plasma treatment at 24.00 Pa.

Fig. 5. Bending stress for materials M, NH3-50, NH3-70, NH3-130.

M: Untreatment.

NH3-50: NH_3 plasma treatment at 50W.

NH3-70: NH_3 plasma treatment at 70W.

NH3-130: NH_3 plasma treatment at 130W.

ンズアルデヒドの希塩酸溶液を用いて、ガラスクロス表面のアミノ基の定性を行ったところ、試薬が黄色を呈したことから、アミノ基の存在は間違いのないといえる。ただし、この方法での定量は困難であった。実際にこの処理によってどのような官能基が導入されているかについては、今後表面の分析等を行うことにより具体的に説明していく必要がある。

3・3 SEM 観察結果

M

TES

TES+ NH_3

$\text{NH}_3\text{-C}$

Fig. 6. SEM photomicrographs of glass fiber on the tensile fracture surface.

ここでは引張破面のガラス繊維表面を観察し、繊維表面の樹脂の付着状態を比較した。Fig. 6 は、未処理材、TES プラズマ処理材、TES プラズマ処理+ NH_3 プラズマ処理材および NH_3 プラズマ処理材のガラス繊維表面を観察した SEM 観察結果である。まず、試料 TES の繊維表面は未処理材と比べて滑らかな面に改質されており、樹脂の付着はほとんど観察できなかった。これは繊維表面が滑らかな面に改質されていたためエポキシ樹脂との接着性が悪くなり、そのため容易に繊維引き抜け現象が生じたものと判断される。したがって、前述の TES プラズマ処理材の曲げ強さが未処理材より低下したのは、界面接着強度の低下によるものであることがこの結果からも分かる。TES プラズマ処理後、 NH_3 プラズマで処理を行った場合の繊維表面には、部分的に樹脂が付着しており、TES プラズマ処理材の繊維表面とは大きく異なっていることがわかる。これは TES の重合膜が形成された表面に、部分的にアミノ基などの官能基が形成されたためであり、したがって、3・2 節で示したように曲げ強さも TES 材より高くなったものと思われる。 NH_3 ガスのみでプラズマ処理した繊維表面には大きな樹脂が付着しており、樹脂との接着性が良好であったことが分かる。

4 結 言

ガラス繊維表面改質の一つの試みとして、低温プラズマ処理による方法について検討を行った。その結果、次のようなことが明らかになった。

(1) 蒸留水に対する濡れ性試験を行った結果、未処理状態に比べて TES プラズマ処理を行ったカバーガラス表面は、濡れ性が悪い表面に変化していた。また、TES プラズマ処理を行った後、 NH_3 プラズマ処理を行った場合、その濡れ性は大きく改善され、未処理状態とほぼ同程度まで変化することが判明した。さらに、 NH_3 プラズマのみで処理したガラス表面の濡れ性は、未処理状態より良くなる方向に変化していた。

(2) 3点曲げ試験を行った結果、TES 材の曲げ強さは未処理材に比べて低い値になっていたが、TES + NH_3 材の曲げ強さは TES 材に比べると上昇した。この強度の上昇は、水に対する濡れ性が回復していた結果とほぼ対応しており、濡れ性と曲げ強さとの間には比例関係が認められた。

(3) ガラス繊維表面への NH_3 プラズマ処理によるアミノ基の直接導入をした結果、処理圧力および処理電力を変化させた場合、曲げ強さに変化が生じたが、どの処理状態においても未処理のものよりその強度は改善されていることが判明した。

(4) 引張試験片の破断面における SEM 観察を行った結果、プラズマ処理状態により大きく繊維表面は変化していることが判明した。特に、TES 材のガラス繊維表面は滑らかな面に改質されており、また、 NH_3 プラズマ処理のみの場合には、繊維表面に大きな樹脂が付着している状態が観察された。

なお、本処理装置の開発に当たり、全面的にご支援して頂いた(株)オーエイプロト大坪栄次社長ならびにガ

ラス繊維をご提供頂いた旭ファイバーグラス(株)に感謝の意を表します。

(平成4年3月18日 日本材料学会第21回 FRP シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 吉川高雄, 小島 昭, 材料, **41**, 369 (1992).
- 2) Sun Mujin, Hu Baorong, Wu Yisheng, Tang Ying, Huang Weiqu and Da Youxian, Composites Science and Technology, **34**, 353 (1989).
- 3) 長田義仁, 角田光雄, 中島 薫, 本田克典, 水本 明, 宮村雅隆, 森田慎三, “プラズマ重合”, p. 266 (1986) 東京化学同人
- 4) Herman V. Boenig, “Advances in lowtemperature plasma chemistry, technology, applications”, **1**, 7 (1984) Technomic Publishing Company
- 5) 後藤徳樹, 加工技術, **24**, 244 (1989).
- 6) 西川昭文, 江尻慶一, 加工技術, **24**, 252 (1989).
- 7) 材料技術研究協会編集委員会編, “複合材料と界面”, p. 169 (1986) 総合技術出版
- 8) Ronald E. Allred, Edward W. Merrill and David K. Roylance, Plenum Press, 333 (1985).
- 9) V. Krishnamurthy and Ihab L. Kamel, Journal of Materials Science, **24**, 3345 (1989).
- 10) 日本化学会編, “界面とコロイド”, p. 97 (1977) 丸善
- 11) 長田義仁, 角田光雄, 中島 薫, 本田克典, 水本 明, 宮村雅隆, 森田慎三, “プラズマ重合”, p. 27 (1986) 東京化学同人
- 12) H. Yasuda, “PLASMA POLYMERIZATION”, ACADEMIC PRPRESS, p. 301 (1985).
- 13) 化学大辞典編集委員会, “化学大辞典”, p. 263 (1963) 共立出版