粉碎樹脂充てんエポキシ樹脂の硫酸水溶液中での腐食挙動[†]

仙北谷 英 貴* 白石 文 洋**
久保内 昌 敏* 津 田 健*

Corrosion Behavior of Epoxy Resin Filled with Ground Resin in Sulfuric Acid Solution

by

Hideki SEMBOKUYA*, Fumihiro SHIRAISHI**, Masatoshi KUBOUCHI* and Ken TSUDA*

An epoxy resin cured with acid anhydride has good resistance to acid solution and an epoxy resin cured with amine has poor resistance. Two types of ground fillers were made from these two types of epoxy resins. Four kinds of recycled materials composed of two types of fillers and two types of matrix resins were prepared. The corrosion behaviors of the four kinds of particle filled epoxy resins (and other two types of neat resins) in sulfuric acid solution were investigated. In case the matrix was an epoxy resin cured with acid anhydride, flexural strength after immersion test in sulfuric acid solution normalized by that in pure water did not decrease for the neat epoxy resin and the recycled material filled with particles of epoxy resin cured with acid anhydride. With respect to the recycled material filled with particles of epoxy resin cured with amine, the normalized flexural strength decreased by degradation of exposed filler on the surface of specimen. On the other hand, in case the matrix was an epoxy resin cured with amine, the weight and thickness noticeably increased by immersing in sulfuric acid solution for the neat epoxy resin, the recycled material filled with particles of epoxy resin cured with acid anhydride and the recycled material filled with particles of epoxy resin cured with amine. For the three kinds of materials, the retention of flexural strength of dried specimens increased immediately after immersion tests started and then decreased. Sulfuric acid penetrated into all materials as results of X-ray elemental analysis. There was no distinct difference in decrease of strength of three kinds of materials and penetration of sulfuric acid into them.

Key words: Corrosion, Recycle, Epoxy, Filler, Composite materials, Acid, Degradation, Strength

1 緒 言

エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂は、化学構造が3次元のネットワーク構造となるため、加熱熔融と冷却固化によるリサイクルが原理的に不可能である。このため、樹脂硬化物を粉碎した粒子を、例えば増量剤などの用途として未硬化樹脂等に充てんする方法が現実的なリサイクル方法である。^{1),2)}

一般的に、熱硬化性樹脂は金属材料と比較して耐薬品性、特に耐酸性に優れることから、金属材料の防食材としてあるいは耐食 FRP のマトリクスとして幅広く使用されている。将来的には、このような過酷な環境で使用される樹脂についてもリサイクル材料を用いることが望まれるが、少なくとも、現在の熱硬化性樹脂の主要な用途である浴槽や船艇のような軽度の腐食環境に対しては十分な耐食性を有することが必要である。しかしながら、粉碎粒子充てんタイプのリサイクル材料については、力学的特性についての研究は行われているが、³⁾化学的耐久性に関する報告は少ない。

著者らはこれまで、アルミナなどの無機系粒子を充てんした高分子材料の腐食挙動に関する研究を行い、⁴⁾腐食

速度に及ぼす平均粒子径の影響は小さいが、充てん率の影響は非常に大きいことを明らかにした。⁵⁾ブレンドポリマーの場合には、耐食性の高い分散相の導入によって材料全体の耐食性が向上する場合があるが、⁶⁾硬質粒子充てん複合材料に関してはフレークのような例外⁷⁾を除いて耐食性は概して低下する。これは、界面の存在により環境液の浸入が促進されるからであり、粉碎粒子充てん樹脂に関しても、耐食性が低下する可能性がある。

ところで、代表的な熱硬化性樹脂のひとつであるエポキシ樹脂は、硬化剤の種類によって酸無水物硬化エポキシ樹脂とアミン硬化エポキシ樹脂とに大別できる。耐食性はこの硬化剤の種類によって大きく異なり、概略的に言うと酸無水物硬化タイプはアルカリに、アミン硬化タイプは酸に対して腐食を受けやすい。⁸⁾リサイクル工程において両者の分別を行うのは非現実的なので、粉碎リサイクルを行った場合、酸無水物硬化エポキシ樹脂の粒子とアミン硬化エポキシ樹脂の粒子が混在することになる。このような粒子をエポキシ樹脂に充てんした場合、フィラーとマトリクスの耐食性の傾向が異なるため、耐化学薬品性の観点から見ると明確な界面が存在することにな

† 原稿受理 平成 14 年 11 月 1 日 Received Nov. 1, 2002

* 正 会 員 東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻 〒152-8552 目黒区大岡山, Dept. of Chem. Eng., Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

** 東京工業大学大学院 〒152-8552 目黒区大岡山, Graduate Student, Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

る。すると、無機系粒子充てん材料において観察されたような耐食性の低下が起こることが予想されるが、⁹⁾このような観点での研究は全く見当たらない。

そこで本研究では、アミン硬化エポキシ樹脂を粉碎した粒子と、酸無水物硬化エポキシ樹脂を粉碎した粒子を用意し、これをそれぞれアミン硬化エポキシ樹脂あるいは酸無水物硬化エポキシ樹脂に充てんした4種類の粒子充てん樹脂を成形して、硫酸水溶液中での腐食挙動を検討した。

2 実 験

2・1 試験材料および試験片

本研究では、エポキシ樹脂主剤を酸無水物およびアミンで硬化させた2種類のエポキシ樹脂を使用した。エポキシ樹脂主剤には、共通のビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いた。酸無水物系硬化剤にはメチルテトラヒドロ無水フタル酸を、アミン系硬化剤には複素環式ジアミン変性物を用いた。酸無水物系については、主剤：硬化剤：硬化促進剤（トリスジメチルアミノメチルフェノール）を100：80：1で混合し、1次硬化を80℃で3時間、2次硬化を120℃で6時間行って硬化させた。以後、この樹脂単体の酸無水物硬化エポキシ樹脂を「酸硬化バージン材」と呼ぶこととする。アミン系については、主剤：硬化剤：消泡剤を100：50：0.1で混合し、1次硬化を25℃で24時間、2次硬化を80℃で3時間行って硬化させた。以後、この材料を「アミン硬化バージン材」と呼ぶ。

次にフィラーであるが、厚さ2または3mmの平板状に成形したバージン材を高速切断機で20mm角に切断し、さらに小型高速回転式衝撃粉砕機を用いて約1～2分粉碎した。呼び径1mmのふるいを通過した不定形粒子を回収して充てん用フィラーを得た。¹⁰⁾酸硬化バージン材およびアミン硬化バージン材に対応した粒子をそれぞれ「酸フィラー」および「アミンフィラー」と呼ぶこととする。

これら2種類のフィラーをそれぞれ酸無水物硬化エポキシ樹脂およびアミン硬化エポキシ樹脂に充てんし、4種類のリサイクルエポキシ樹脂硬化物を得た。名称の煩雑さを避けるため、例えば酸フィラー充てんアミン硬化エポキシ樹脂については、フィラーの材料名を前に、マトリクスを後に書くこととして、「酸／アミンリサイクル材」などのように略することとする。すなわち、得られた4種類の材料は「酸／酸リサイクル材」、「アミン／酸リサイクル材」、「酸／アミンリサイクル材」、「アミン／アミンリサイクル材」の4種類である。フィラーの体積含有率 V_f は20%とした。 V_f に関しては、リサイクルが目的であることから可能な限り大きな値にしたいところであるが、既報¹⁰⁾で示したように20%以上充てんすると成形の困難さによる力学的特性の低下が見られた。これらの材料を用いて、厚さ2または3mmの平板を成形し、60×25mmに切り出したものを試験片とした。なお、成形後のリサイクル材を目視で観察したところ、バージン材と同様に透明であり、粒子の存在は外見上は確認できなかった。

2種類のバージン材および4種類のリサイクル材の力学的特性をTable Iに示す。サンプル数は5個である。曲げ弾性率に関しては、いずれの材料においてもほぼ同様の値であったが、曲げ強度に関しては、リサイクル材の強度はバージン材と比較して若干低下する傾向があった。

2・2 試験方法

30wt% 硫酸水溶液を満たしたビーカーの中に試験片を入れ、このビーカーを80±0.1℃に保たれた恒温水槽中に静置することにより浸せき試験を行った。¹⁰⁾試験片は浸せき後適時取り出し、イオン交換水で洗浄後表面の水分を拭き取り、空气中に1時間放置した後重量を測定し、これを湿潤重量とした。試験片の寸法を測定した後、湿潤状態のまま3点曲げ試験を行って、得られた強度を湿潤曲げ強度とした。また、浸せき後同様に洗浄したものを50℃に保たれた乾燥器中で恒量になるまで（約1週間）乾燥した重量を乾燥重量とした。さらに3点曲げ試験を行って得た値を乾燥曲げ強度とした。曲げ試験はASTM-D790に準拠し、スパン間隔40mm、クロスヘッド速度2mm/min、室温、大気中で行った。なお、曲げ強度については、すべて浸せき前の曲げ強度で無次元化して曲げ強度保持率で評価した。

3 実験結果および考察

3・1 酸無水物硬化エポキシ樹脂をマトリクスとする材料の腐食挙動

まず、酸無水物硬化エポキシ樹脂をマトリクスとする3種類の材料、すなわち酸硬化バージン材、酸／酸リサイクル材およびアミン／酸リサイクル材について述べる。緒言で述べたように、酸無水物硬化エポキシ樹脂は耐酸性に優れているのが特徴である。

80℃、30wt% 硫酸水溶液に浸せきした後の試験片の様相を観察したところ、酸硬化バージン材と酸／酸リサイクル材では外見上の変化は観察されなかった。一方、耐酸性の低いフィラーを充てんしたアミン／酸リサイクル材では、表面に露出しているアミンフィラーが赤褐色に変色し、顕著に膨潤して試験片表面から粒状に隆起している様相が観察された。

3種類の材料を硫酸水溶液中に浸せきした場合の湿潤重量（取り出し直後の重量）の経時変化をFig. 1に示す。いずれの材料においても、浸せき直後にわずかに湿潤重量が増加し一定値になっている。詳細に見るとアミン／酸リサイクル材の重量増加が若干多いが、これは試験片表面のアミンフィラーの膨潤によるものである。こ

Table I. Mechanical properties of the filler/matrix materials.

	Flexural strength [MPa]	Flexural modulus [GPa]
Acid virgin	140	3.42
Acid/acid recycle	122	3.48
Amine/acid recycle	132	3.36
Amine virgin	128	3.33
Amine/amine recycle	126	3.36
Acid/amine recycle	105	3.27

Fig. 1. Weight change after immersion test in 30wt% H_2SO_4 at 80°C for the materials of which matrices are epoxy resin cured with acid anhydride.

れら3種類の試験片の乾燥重量の経時変化を測定したところ、いずれの浸せき時間においても、ほぼ浸せき前の値に戻っていることがわかった。硫酸分子が材料内に浸入している場合には乾燥重量の増加が認められるが、¹¹⁾本研究の酸無水物硬化エポキシ樹脂をマトリクスとした系ではそのような重量増加は観察されず、基本的に重量増加が水のみによるものであることが示唆される。また、試験片の外観変化の観察において、アミン/酸リサイクル材のアミンフィラーの膨潤が観察されたが、このような現象は表面近傍のみで発生しているため、重量増加に及ぼす影響は小さかった。

3種類の材料の湿潤曲げ強度保持率を求めたところ、いずれの材料においても浸せき直後から強度が低下し、約300時間で一定値となった。強度が最も著しく低下したのはアミン/酸リサイクル材であり、次が酸/酸リサイクル材であった。酸硬化バージン材が最も高い強度を維持していた。次に、乾燥曲げ強度保持率の経時変化をFig. 2に示す。ややばらつきが大きい、乾燥強度においても湿潤強度とほぼ同様の傾向を示し、いずれの材料においても浸せき直後から乾燥曲げ強度保持率が低下した。強度低下の順番も湿潤強度と同じであった。

ところで、酸無水物硬化エポキシ樹脂は、純水中においても強度低下が起こる場合があることから、前述の強度低下も水の影響があることが考えられる。そこでFig. 3

Fig. 2. Retention of flexural strength after immersion test in 30wt% H_2SO_4 at 80°C for the materials of which matrices are epoxy resin cured with acid anhydride.

に、純水中に浸せきした3種類の材料の乾燥曲げ強度保持率の経時変化を示した。いずれの材料においても、浸せき直後から強度が低下し、約200時間で一定値になっている。酸硬化バージン材の強度低下は小さく、それと比較してリサイクル材の強度低下はやや顕著であった。

本研究で用いた30wt%の硫酸水溶液は非常に過酷な環境であるが、それでも硫酸分子と水分子のモル比は約1:18であり、酸無水物硬化エポキシ樹脂のように純水中でも強度低下が起こる場合には、硫酸水溶液中についても水の浸入の影響を無視できない。そこで、この水の影響を除去するため、Fig. 2の硫酸水溶液中での曲げ強度保持率をFig. 3の純水中における値で除して規格化し、その経時変化をFig. 4に示した。図より、酸硬化バージン材および酸/酸リサイクル材の規格化曲げ強度は浸せき後もほぼ1であり、硫酸水溶液中での強度低下が単に水の浸入によるものであることがわかる。一方、アミン/酸リサイクル材では、規格化曲げ強度が大きく低下している。これは、表面に露出したアミンフィラーが硫酸によって攻撃を受けて強度が著しく低下したため、アミンフィラーの存在していた部分が空洞として作用し、これらが応力集中源となって強度が低下していたと考えられる。なお、酸無水物硬化エポキシ樹脂をマトリクスとした材料に関しては、水および硫酸浸せき後の弾性率

Fig. 3. Retention of flexural strength after immersion test in water at 80°C for the materials of which matrices are epoxy resin cured with acid anhydride.

Fig. 4. Change of normalized flexural strength after immersion test in 30wt% H_2SO_4 at 80°C for the materials of which matrices are epoxy resin cured with acid anhydride.

の変化はほとんど見られなかった。

酸無水物硬化エポキシ樹脂の水による強度低下の原因を調べるため、水に浸せきさせた樹脂試料の赤外線 (IR) 吸収スペクトル分析を行ったが、IR チャートの浸せき前後の変化は微弱であった。たとえば、ポリアミドの場合にも水の浸入によって湿潤強度が著しく低下するが、¹¹⁾乾燥によって浸せき前の強度に回復する。これは、水分子が分子鎖間に介在して分子鎖セグメント間の結合を弱めることにより、可塑剤として作用するためであり、¹²⁾通常このような変化は可逆的である。しかしながら、本研究で扱った酸無水物硬化エポキシ樹脂では、乾燥強度も低下していることから、分子鎖中のエステル結合の加水分解などによって、部分的に分子鎖の切断が起きていると推測される。

次に、材料内への硫酸の浸入を調べる目的で、エネルギー分散型X線分析装置 (EDS) を用いてイオウ (S) 元素の検出を試みた。その結果を走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真とともに Fig. 5 に示す。元素分析の図 (右側) では、S 元素が多く存在する場所の輝度が相対的に高くなって

いる。Fig. 5 (a) は酸/酸リサイクル材の切断面の分析結果の一例であるが、材料内部には S 元素は全く観察されておらず、硫酸が材料内部には浸入していないことがわかる。酸硬化バージン材においても同様の結果であった。一方、アミン/酸リサイクル材の切断面についても Fig. 5 (b) に分析結果を示したが、この場合にも材料内部には S 元素は観察されなかった。そこで、試験片の端面 (すなわち表面、Fig. 5 の上図を参照。) を直接観察したところ、Fig. 5 (c) に示したようにアミンフィラーの存在する部分に S 元素が観察され、表面に露出している粒子には硫酸が浸入していることが確認された。これらの分析結果は Fig. 4 の強度低下をよく裏付けており、硫酸によって劣化を受けるのは主として表面近傍のアミンフィラーであることが明らかになった。

3・2 アミン硬化エポキシ樹脂をマトリクスとする材料の腐食挙動

アミン硬化エポキシ樹脂をマトリクスとする3種類の材料すなわち、アミン硬化バージン材、酸/アミンリサイクル材、アミン/アミンリサイクル材の実験結果について述べる。アミン硬化エポキシ樹脂は耐酸性が低いのが特徴である。

80℃、30wt% 硫酸水溶液に浸せきした後の試験片の様相を観察したところ、いずれの材料においても時間の経過とともに試験片が濃く変色し、200 時間程度でほぼ黒色になった。また、試験片は顕著に膨潤しており、厚さが増していた。試験片表面を注意深く観察すると、いずれの材料においても、500 時間程度でブリストア (膨れ) の発生が確認された。また、酸/アミンリサイクル材では、試験片表面にディンプル状の小さなくぼみが観察された。これは、マトリクスが膨潤するのに対し、充てんしたフィラーが膨潤しないために生じたものである。

Fig. 6 は湿潤重量および乾燥重量の経時変化を示したものである。まず、湿潤重量に着目すると、浸せき直後から急激に重量が増加し、約 300 時間で最大に達し、その後はほぼ一定となっている。3 種類の材料の湿潤重量の相違は少なかった。乾燥重量についても浸せき直後から

Fig. 5. Scanning electron micrographs and sulfur element mapping images of the materials after 2000 hours immersion in 30wt% H_2SO_4 at 80℃.

Fig. 6. Weight change after immersion test in 30wt% H_2SO_4 at 80℃ for the materials of which matrices are epoxy resin cured with amine. Solid symbols are measured under wet condition and open symbols indicate dry condition.

増加し、約 300 時間で一定値に達した。乾燥状態では、水はほぼ完全に除去されているので、乾燥重量における増加分は硫酸分子の浸入によるものである。

Fig. 7 は、アミン硬化エポキシ樹脂をマトリクスとする 3 種類の材料について、試験片厚さの経時変化を示したもので、膨潤によって厚さは浸せき直後から著しく増加し、約 300 時間で一定値になった。この場合の試験片の厚さは公称 2mm であるので、約 1.5 倍に増加していることがわかる。厚さに関しても、材料の種類の違いの影響は小さかった。

これら 3 種類の材料の湿潤曲げ強度保持率を求めたところ、いずれの材料においても浸せき直後から大きく減少し、浸せき後約 50 時間でほぼ一定値（曲げ強度保持率で約 0.2）となっていた。このような強度低下は水の浸入による可塑化の影響である場合が多い。そこで、これらの材料について、乾燥曲げ強度を求めた結果を Fig. 8 に示す。図より、乾燥によって浸せき初期の強度は顕著に回復しており、湿潤強度の低下が可塑化の影響であったことが示唆される。Fig. 8 を詳細に見ると、浸せき開始から約 75 時間が経過するまでの乾燥曲げ強度は 1 以上の値となっており、浸せき前の強度よりも大きいことがわかる。このような現象は熱硬化性樹脂においてはしばしば観察されるもので、以下の理由による。まず、樹

Fig. 7. Change of thickness of specimens after immersion test in 30wt% H₂SO₄ at 80°C for the materials of which matrices are epoxy resin cured with amine.

Fig. 8. Retention of flexural strength after immersion test in 30wt% H₂SO₄ at 80°C for the materials of which matrices are epoxy resin cured with amine.

脂中には必ず未反応の硬化剤やエポキシ基などが残存しており、高温（本研究では 80°C）で保持することによってこれら未反応基による架橋が進むことが挙げられる。また、ぜい性的な材料の場合、曲げ試験時の破壊は試験片表面の微小き裂から発生するが、環境液の浸入によって微小き裂の存在する領域が延性化するためにき裂先端近傍の応力集中が緩和されたり、表面からの材料の溶出によって微小き裂がすべて消滅し、極めて平滑な表面が形成されたりすることによるものである。一方、75 時間以降では乾燥強度保持率も 1 以下の値となり、浸せき開始後 500 時間では約 0.3 まで低下している。これは、極端に材料が膨潤することにより荷重を保持できなくなっていることによるものと考えられる。また、浸せき時間が長くなるにしたがって、樹脂中のエステル結合の加水分解反応など、分子鎖の開裂が起こっている可能性があるが、化学的な分解を裏付けるデータは得られなかった。アミン硬化エポキシ樹脂の硫酸水溶液による腐食では IR チャートの変化が観察されにくく、¹³ 強度の低下が膨潤の影響のみによるものなのか、分子鎖の開裂が起こっているのかについては、より詳細な検討が必要である。

80°C、30wt% の硫酸水溶液に 10 時間浸せきした酸／アミンリサイクル材およびアミン／アミンリサイクル材について X 線元素分析を行った結果を Fig. 9 に示す。まず、Fig. 9 (a) のアミン／アミンリサイクル材について見ると、試験片表面から約 500 μm の深さまでの領域に均一にイオウ (S) 元素が存在していることがわかる。アミン硬化バージン材についても全く同様であった。一方、Fig. 9 (b) の酸／アミンリサイクル材では、酸フィラー内には S 元素が検出されず、硫酸が酸フィラーを避けて浸入していることがわかる。粒子近傍の様子をより詳細に観察したところ、巨視的な硫酸未浸入領域のフィラー／マトリクス界面へ硫酸の浸入は見られず、また、粒子の存在により硫酸の浸入が抑止されている様子も見られな

(a) Amine/amine recycle.

(b) Acid/amine recycle.

Fig. 9. Scanning electron micrographs and sulfur element mapping images of specimens after 10 hours immersion in 30wt% H₂SO₄ at 80°C.

かった。X線元素分析の結果から、いずれの材料においても、約40時間で硫酸が材料の深さ方向の中央部に到達していた。これらの結果から、アミン硬化エポキシ樹脂をマトリクスとした材料系の硫酸環境下での腐食に関しては、バージン材とリサイクル材の違いや粉碎フィラーの種類の違いの影響がほとんどないことが明らかになった。著者らのこれまでの研究により、アルカリ水溶液中の腐食に関しては、粉碎フィラーの種類の影響を顕著に受ける⁹⁾しかしながら硫酸環境下については、マトリクスであるアミン硬化エポキシ樹脂への環境液の浸入が極めて速いため、界面の影響が表れなかったと考えられる。なお、環境液の浸入がFick型の拡散によるものであれば、S元素は分布を持って観察されるはずであるが、本研究では均一分布であった。これは、環境液の浸入によって樹脂の膨潤が起こり、膨潤領域での拡散係数が大きくなるために起こると考えられ、このような現象は熱硬化性樹脂への環境液の浸入においてしばしば観察される現象¹⁴⁾である。

以上のことから、粉碎粒子充てんリサイクル材料の耐食性は樹脂単体と同等の場合もあるが、材料と環境との組み合わせによっては著しく劣化する場合があるため、このタイプのリサイクル材を使用する場合には、比較的軽度の腐食環境であっても腐食劣化に十分注意する必要がある。

4 結 論

耐酸性の高い酸無水物硬化エポキシ樹脂と耐酸性の低いアミン硬化エポキシ樹脂をそれぞれ粉碎し、粒子を同じ樹脂あるいは異なる樹脂に充てんしたりサイクル材の80℃、30wt%硫酸環境下での腐食挙動について検討を行った結果、以下の知見を得た。

(1) 酸無水物硬化エポキシ樹脂をマトリクスとした場合、樹脂単体、酸無水物硬化エポキシ樹脂の粉碎粒子を充てんした材料、アミン硬化エポキシ樹脂の粉碎粒子を充てんした材料のいずれについても浸せき直後に湿潤重量がわずかに増加した。いずれの材料においても曲げ強度の低下が観察されたが、水中に浸せきした場合にも同様に強度低下したため、水浸せき後の強度で規格化した曲げ強度を求めたところ、樹脂単体および酸無水物硬化エポキシ樹脂フィラーを充てんした材料では硫酸水溶液への浸せきによる規格化曲げ強度の低下がほとんど見られなかったのに対し、アミン硬化エポキシ樹脂フィラーを充て

んした材料では大きく低下していた。X線元素分析により、表面に露出したアミン硬化エポキシ樹脂フィラーには硫酸が浸入していることが確認され、粒子の劣化によって規格化曲げ強度が低下していることが明らかになった。

(2) アミン硬化エポキシ樹脂をマトリクスとした場合、樹脂単体、酸無水物硬化エポキシ樹脂の粉碎粒子を充てんした材料、アミン硬化エポキシ樹脂の粉碎粒子を充てんした材料のいずれについても浸せき直後に湿潤重量および厚さが顕著に増加した。乾燥後の曲げ強度保持率は、浸せき後やや増加した後減少に転じ、浸せき開始後500時間で曲げ強度保持率は約0.3に低下した。X線元素分析の結果、いずれの材料においても硫酸が素早く材料内部に浸入していることが明らかになった。3種類の材料について、強度低下および硫酸浸入挙動に明確な相違は表れなかった。

参 考 文 献

- 1) T. Itoh, T. Yokoi, K. Sekiyama, N. Kawamura and Y. Mishima, *J. Thermoplastic Composite Materials*, **7**, 42 (1994).
- 2) 小島 昭, 宮下喜好, 吉川高雄, 材料科学, **31**, 123 (1994).
- 3) 星野守宏, 第28回FRPシンポジウム講演論文集, 10 (1999).
- 4) 仙北谷英貴, 久保内昌敏, 押田良隆, 津田 健, ネットワークポリマー, **23**, 72 (2002).
- 5) 仙北谷英貴, 久保内昌敏, 津田 健, 阿部茂輝, 新井和吉, ネットワークポリマー, **22**, 83 (2001).
- 6) 曹 宗煥, 久保内昌敏, 津田 健, 材料科学, **36**, 272 (1999).
- 7) 井波美千代, 仙北谷英貴, 久保内昌敏, 津田 健, 化学工学会第66年会研究発表講演要旨集, K204, 468 (2001).
- 8) 津田 健, 久保内昌敏, 日本海学会誌, **52**, 14 (1998).
- 9) 仙北谷英貴, 白石文洋, 久保内昌敏, 津田 健, 第52回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 64 (2002).
- 10) 白石文洋, 仙北谷英貴, 久保内昌敏, 津田 健, 46th FRP CON-EX 2001 講演要旨集, 113 (2001).
- 11) 仙北谷英貴, 久保内昌敏, 岡村孝司, 津田 健, 北條英光, 材料と環境, **49**, 494 (2000).
- 12) 北條英光, 荒井耕一, 材料科学, **12**, 65 (1975).
- 13) 久保内昌敏, 津田 健, PETROTECH, **19**, 410 (1996).
- 14) Y. Dutheillet, M. Mantle, D. Vesely and L. Gladden, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 3328 (1999).