論 文

Properties of IPNs of Epoxy Resin/Bismaleimide-Allylester Copolymer

Katsuyoshi IISAKA

Materials & Electronic Devices Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation,
1-1, Tsukaguchi-Honmachi 8-chome, Amagasaki, Hyogo, 661 Japan

Interpenetrating polymer networks (IPNs) were prepared from anhydride-cured epoxy resin and bismaleimide (BMI) coreacted with triallyltrimellitate (TAT), triallylisocyanurate (TAIC), and diallylisophthalate (DAP), under the same gelling conditions for both the epoxide resin and BMI-allylester comonomer. Dynamic mechanical properties of the IPNs were measured over the temperature range from room temperature to 400°C. In addition, tensile and thermal degradation properties were measured for these IPNs. The rubbery modulus and primary dispersion temperature (T_g) due to the cured epoxy resin considerably increased with loading of BMI-allylester component. The value of T_g exhibited an asymptotic behavior at high loading, the value increasing in the order of BMI-TAT, -TAIC, and -DAP. The modulus behavior in the rubber state followed approximately the Budiansky's equation and suggested the formation of IPN. The difference among the asymptotic values of T_g for each series can be explained in terms of polar-nonpolar solubilities of the components. The most efficient and major increase in T_g which occurred at about 50wt% of BMI-allylester component, is based upon an enhanced miscibility between both components as a result of interpenetration. The effects of interpenetration brought about maxima in tensile strength significantly higher than the tensile strength of the component networks and some improvement in thermal resistance at about 50 wt% of BMI-allylester component.

Key words: Interpenetrating Polymer Networks / Epoxy Resin / Bismaleimide-Allylester Copolymer / Dynamic Mechanical Properties / Tensile and Thermal Degradation Properties

エポキシ樹脂/ビスマレイミド・アリルエステル共重合体系 IPN の性質

飯 阪 捷 義*

(原稿受理：1991年3月18日)

1. 緒 言

複合材料用マトリックスレジンに要求される重要な特性として、耐熱性や機械的性質の他に、加工性の良い事が挙げられる。例えば、ラミネート形成時、レジンの強化材中への浸透が十分行われ、加熱硬化後、ボイドの発生があってはならない。代表的な耐熱性高分子であるポリイミドの中、付加重合型のビスマレイミドは、カプトンのような縮重合型ポリイミドと比べて揮発分の副生を

伴わず、易加工性のレジンとして、近年注目されている。しかし、その単独重合体は、高度の橋かけ密度により極めて脆いという欠点をもっている。このため、例えばマレイミド二重結合への芳香族ジアミンの付加によるスペーサの導入等が行われ^{1)~4)}、ケルイミド601¹⁾ (ロース・プーラン社) や、M751⁴⁾ (テクノケミ社) として商用化されている。しかしながら、これら樹脂により、ラミネートを形成する際には、N-メチルピロリドンやジメチルホルムアミドのような高沸点溶剤を必要とし⁵⁾、ボイドの発生や溶剤残留により、電気的性質や機械的性質が損なわれやすいという

* 三菱電機(株)材料研究所 〒661 尼崎市塚口本町8-1-1

難点がある。

一方、エポキシ樹脂は周知のように、適度の耐熱性とバランスの良い機械的性質を有し、硬化剤の選択により低粘度化が図れる。従って、上記ビスマレイミドとエポキシ樹脂とのブレンドは、耐熱性に優れ、機械的性質の良い無溶剤の含浸レジンを与えるものと期待される。前報において、この様なブレンド系について、動的粘弾性研究を行い、中間の組成領域でガラス転移に相当する主分散温度とゴム弾性率に関し、効率の良い上昇を観察した⁶⁾。これはビスマレイミドが付加反応、そしてエポキシ樹脂が縮合反応というように、それぞれ異なる反応機構によって、高分子網目が形成され、相互貫通高分子網目 (IPN: Interpenetrating Polymer Network) の形成効果によるものと考察した。IPN の形成は、実用性質として重要な引張り強度や熱分解特性に関し、相乗作用により顕著に改善される場合のある事が報告されている^{7)~9)}。この研究では、該ブレンドについて前報と比べ、動的粘弾性測定をより高温領域まで広げ、動的粘弾性挙動のより詳細な解明と、引張りおよび熱分解挙動を調べる事を目的とした。

試料は前報と同様⁶⁾、エポキシ樹脂系として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂/メチルテトラヒドロ無水フタル酸を、ビスマレイミド系として、4,4'-ジマレイミドジフェニルメタン (BMI) と、エポキシ樹脂への溶解性を高めるため BMI と共重合可能なアリルエステルとの等量混合物で、アリルエステルとしては、エポキシ樹脂網目鎖との相互作用性を変えたものとして、トリアリルイソシアヌレート (TAIC)、トリアリルトリメリテート (TAT) およびジアリルイソフタレート (DAP) を使用した。なお、IPN の調製は両成分の相溶性が最も高まるよう、それぞれの樹脂のゲル化時間がほぼ同じ重合条件で行った。

2. 実験

2.1 試料の調製

エポキシ樹脂系は、ジグリシジルエーテルビスフェノール-A (エピコート828, シェル製)、硬化剤としてメチルテトラヒドロ無水フタル酸 (HN 2200, 日立化成製)、硬化促進剤としてベンジルジメチルアミン (和光純薬製) を、それぞれ使用した。ビスマレイミド・アリルエステル系は、それぞれ Fig. 1 に示す化学構造を持った4,4'-ジマレイミドジフェニルメタン (BMI) (mp=156°C, 東京化成製)、TAIC (東京化成製)、TAT (東京化成製) および DAP (和光純薬製) と、開始剤としてジクミルパーオキサイド (和光純薬製) を、それぞれ使用した。エポキシ樹脂系を除く他の試薬はすべて化学一級であった。試料の調製は、等量の BMI とアリルエステル混合物を約160°C に加熱溶解後、約100°C に冷却し、開始剤 1.0 wt% を加える。一方、化学等量の硬化剤と促進剤 1.0 wt% を含むエポキシ樹脂混合物を約60°C に加熱し、これに前記加熱した BMI 混合物を各種重量割合で加え、攪拌する。該混合物をスペーサを含むガラス板に注型し、140°C×4 h、200°C×16 h、続いて 280°C×1 h、加熱硬化させた。ここで開始剤 1.0 wt% を含む BMI/アリルエステル混合物と、促進剤 1.0 wt% を含むエポキシ樹脂混合物のゲル化時間は、140°Cにおいていずれもほぼ同じ約3分であった。試料名を E・MTAT, E・MTAIC, E・MDAP とし、末尾の数字は BMI/アリルエステル混合物の含有 wt% を示す。

4,4'-dimaleimide diphenylmethane (BMI)

triallyltrimellitate (TAT)

triallylisocyanurate (TAIC)

diallylisophthalate (DAP)

Fig. 1 Chemical structure.

2.2 測定

動的粘弾性は、粘弾性スペクトロメータ (VES-F3, 岩本製) により、周波数 3.5Hz, 室温~400°C の温度範囲で、貯蔵弾性率 E' , 損失弾性率 E'' , および $\tan \delta$ を求めた。引張り特性は、テンシロン (UTM-II-20, 東洋ボールドウィン製) により、引張り速度 4 mm/分で、室温150°Cおよび200°Cの温度で、熱分解特性は熱天秤 (TG, 理学電機製) により空气中、昇温速度10°C/分で、600°Cまでそれぞれ測定した。

3. 結果と考察

3.1 動的粘弾性

Fig. 2 に代表例として、E・MTAT 系について、動的粘弾性測定結果を示す。エポキシ樹脂硬化物は、ガラス・ゴム転移に相当する主分散が、約150°C ($\tan \delta$ ピーク温度) に現れ、一方、BMI・アリルエステル共重合体の場合、E・MTAT-100 は約380°C に明瞭な分散が現れたが、E・MDAP-100 では、約350°Cから E' の急激な低下が始まってそのまま試料の切断に至り、また E・MTAIC-100 では、ここで行った測定温度範囲においてなんらの分散も観察されなかった。なお、エポキシ樹脂硬化物の E' 対温度挙動は、主分散に相当する温度域での E' の大きな低下後、約180~280°C の温度範囲でゴム平坦領域を示し、その後300°C近辺から再び大きな減少を示し、試料が切断して測定不可能となった。両樹脂のブレンド試料の場合、 $\tan \delta$ -温度曲線からいずれの系も単一の分散が観測され、BMI 混合物量の増加とともに、高温側へ大きなシフトを示した。一方、 E' に関し $\tan \delta$ 分散に相当する温度域で E' の大きな低下があり、その低下量は BMI 混合物量の増加とともに急激に小さくなった。そして高温側において、BMI 混合物量に依存せず、どのブレンド試料においても、エポキシ樹脂硬化物の場合とほぼ同じ温度の300°C近辺から、再び大きな減少を示し、測定不可能となった。エポキシ樹脂硬化物の熱

Fig. 2 Temperature dependences of storage modulus E' and $\tan \delta$ for series of E·MTAT. The numbers on the curves denote wt% of the BMI-TAT.

分解が約 300°C の温度で始まる事から、この高温側における E' の低下は、エポキシ樹脂成分の熱劣化が関与しているものと考えられる。なお、BMI 混合物量 50 および 75 wt% の試料の場合に、エポキシ樹脂硬化物の主分散温度とほぼ同じ温度域で小さな E' の低下が観測されたが、この温度域は BMI・アリルエステル共重合体の低温分散温度域でもあり、この小さな分散機構について現在のところ明瞭な説明は困難である。ブレンド試料の主転移後の貯蔵弾性率 E' および主分散温度 (T_g) の BMI 混合物量依存性に関する三系列間の差として、 E' の場合には、E·MTAT 系と E·MTAIC 系はほぼ同様の挙動を示し、E·MDAP 系と比べて、若干大きな上昇傾向を示した。また、 T_g の場合には、その上昇挙動は E·MTAT > E·MTAIC > E·MDAP の順に大きかった。

Fig. 3 に各ブレンドについて、転移がほぼ完了したと見做される $T_g + 40^\circ\text{C}$ の温度における相対弾性率 E'_{rel} (エポキシ樹脂に対するブレンドの弾性率の比) の BMI 混合物の組成依存性を示す。 E'_{rel} は BMI 混合物の濃度が、約 30~40% 付近から急激に増加した。このような挙動は通常の粒子充填系と異なり、これまでに報告されているように IPN の挙動と類似している¹⁰⁾。なお、E·MDAP 系は他の二つの系と比べて若干高濃度側で急激

Fig. 3 Relative moduli vs weight fraction of BMI-allylester.

な増加の開始を示した。IPN の力学挙動を記述するモデルとしていくつか存在するが、Phase domain 間の相互作用を考慮した式(1)の Budiansky 式は¹¹⁾、比較的良好な適合性を示すとされている¹²⁾。

$$\frac{V_1}{1 + \varepsilon(G_1/G - 1)} + \frac{V_2}{1 + \varepsilon(G_2/G - 1)} = 1 \quad (1)$$

ここで、

$$\varepsilon = \frac{2(4 - 5\nu)}{15(1 - \nu)}$$

ここで、 G はずり弾性率、 V は体積分率、および ν はポアソン比で、添え字 1 および 2 は成分物質を表す。計算にあたって、エポキシ樹脂とビスマレイミド・アリルエステル共重合体のポアソン比を、それぞれ 0.5 および 0.35 とし、複合体のそれは加成則に従うとした。なお、比較のため粒子分散系で一般的な修正 Kerner 式¹³⁾、および複合体のモジュラスの上限および下限を与える並列結合、および直列結合式についても計算した。

修正 Kerner 式は、

$$\frac{E'}{E_1'} = \frac{1 + AB\phi_2}{1 - B\psi\phi_2} \quad (2)$$

ここで、

$$B = \frac{E_2'/E_1' - 1}{E_2'/E_1' + A}, \quad A = \frac{7 - 5\nu_1}{8 - 10\nu_1}$$

$$\psi = 1 + \left[\frac{1 - \phi_m}{\phi_{m2}} \right] \phi_2$$

で与えられ、 ϕ_m は最密充填率を示す。

並列結合式は、

$$E' = E_1\phi_1 + E_2\phi_2 \quad (3)$$

で与えられ、また直列結合式は、

$$\frac{1}{E'} = \frac{\phi_1}{E_1} + \frac{\phi_2}{E_2} \quad (4)$$

で与えられる。ここで、式(2)~(4)における添え字 1 および 2 は、それぞれ媒体相および分散相を示す。

実験値はいずれの系もほぼ Budiansky 式と修正 Kerner 式の間にあり、曲線の形状としては前者に近い。これは 30% 近辺からのモジュラスの急激な上昇が、この組成域で両成分間に相互侵入 (Phase inversion) が起こっている事を示し、IPN 形成効果によるものと考えられる¹⁰⁾。E・MDAP 系の場合、他の二者に比べて IPN 化が起こり難くなっている。これは DAP が 2 官能性であるのに対して TAT および TAIC は 3 官能性であり、IPN 化は系内の化学的な橋かけ密度に依存する事を示している。

各系列において、主分散温度 (T_α) は BMI 混合物の増加とともに高温側へシフトした。E・MTAIC-100 および E・MDAP-100 の場合に、室温から 400°C までの測定温度範囲でなんらの分散も観測されなかった。従って、ブレンド系における主分散は、エ

ポキシ樹脂の束縛されたセグメント運動によるものと見做される。 T_α の BMI 混合物量依存性は、最初急激に増加し、次いで上限値に収束する傾向を示した (Fig. 4)。このような S 字型の挙動は、充填系分子の場合と類似しているが^{14), 15)}、 T_α の上昇量が著しく大きい事が特徴的である。Fig. 4 に示すように、 T_α の上昇挙動は各系列において異なり、上限値は E・MTAT > E・MTAIC > E・MDAP の順に大きくなった。各ブレンド系における T_α 上昇挙動の違いは、アリルエステルの違いによるものであり、TAT と TAIC は官能基数は同じであるが、化学構造が異なる。一方、DAP は TAT と化学構造は類似しているが、官能基数が TAT と TAIC より少ない。このことから、 T_α の上昇は BMI・アリルエステル共重合体によるからみ合い効果と相互作用効果の二つの寄与から生じたものと考えられる。

からみ合い効果に関しては、前報において T_α と橋かけ密度 ν との関係が、いずれの系列に対しても、橋かけ高分子のガラス転移温度 (T_g) に関する関係式、 $T_g = K_1 \ln K_2 \nu$ (K_1 および K_2 は定数) に従って¹⁶⁾表示可能であり、 T_α の上昇に対し、橋かけによる寄与分も含まれている事を示唆した⁶⁾。しかし、Fig. 4 の T_α 上限値における各系列間の差は、橋かけ効果により説明できず、各アリルエステルの化学構造の違い、すなわちエポキシ樹脂と BMI・アリルエステル共重合体成分間の相互作用効果により生じたものと考えられる。

二つの高分子間の相溶性は、溶解度パラメータ値 (δ) によって評価できる。極性高分子の場合には、Hansen の方法によって δ の成分を求める事が望ましい¹⁷⁾。すなわち、

$$\delta^2 = \delta_a^2 + \delta_e^2 + \delta_h^2 \quad (5)$$

$$\delta_a^2 = \delta_e^2 + \delta_h^2 \quad (6)$$

ここで、 δ_a 、 δ_e および δ_h はそれぞれ分散、極性および水素結合による成分を表し、 δ_a は吸引成分を示す。また、 δ_e および δ_h は次式によって求められる¹⁸⁾。

$$\delta_e^2 = \frac{RT}{V_m} \cdot \frac{(\epsilon - 1)(\epsilon - n)}{\epsilon(n + 2)} \quad (7)$$

$$\delta_h^2 = \frac{5000N}{V_m} \quad (8)$$

ここで、 ϵ は誘電率、 n は屈折率、 N は 1 分子中の水酸基の数、 V_m は分子容、 R はガス定数および T は温度である。二つの高分子におけるそれぞれの δ_a および δ_e 同志の差が小さいほど相溶性が増す事になる。なお、より相溶性の程度を表示するパラメータとして、Hildebrand による混合のエンタルピーが δ の差の 2 乗に比例する事から¹⁹⁾、それらの値について各系列で求めた結果を Table 1 に示す。Table 1 から、相溶性は E・MTAT > E・MTAIC > E・MDAP の順に良くなり、Fig. 4 の結果と対応している。

ここで観察された BMI 混合物の添加による主分散温度の上昇量は、単なるフィラー効果とするにはあまりに大きすぎる。Fig. 2 に示す様に、 $\tan \delta$ 曲線は BMI アリルエステル混合物量の増加とともに、非常にブロードとなって行った。いま、主分散領域での $\tan \delta$ 対温度曲線下の面積を各ブレンドについて求めると、いずれの試料においても両成分の加成分より大きくなる事が認められた。このことから主分散に関し、BMI・アリルエステル共重合体の分子鎖セグメントの一部が、エポキシ樹脂のセグメント運動

Fig. 4 Dependence of the increment in T_α on weight fraction of BMI-allylester.

Table 1 Calculated components of the solubility parameter and interaction between epoxy resin and BMI allylester.

	$\epsilon_0^a)$	$n_D^b)$	V_m	δ	δ_d	δ_a	$(\frac{\delta_{aE}}{\delta_{dB}})^2$	$(\frac{\delta_{aE}}{\delta_{aB}})^2$
Epoxy resin	4.1	1.538	473	9.6	9.5	1.4	—	—
BMI・TAT	6.5	1.552	525	9.0	9.0	0.91	0.25	0.24
BMI・TAIC	5.1	1.572	471	9.2	9.2	0.76	0.09	0.41
BMI・DAP	4.1	1.549	472	8.6	8.6	0.67	0.81	0.53

a) Measured by bridge method.

b) Measured at 25°C by Abbe refractometer.

に關与しているものと見做すと、この様な大きな T_a 上昇が説明可能となる。ここで、エポキシ樹脂中への BMI・アリルエステル共重合体の分子混合の程度を、次式の完全相溶系の場合の共重合体の T_g 予測式により評価を試みた。 T_g の代わりに T_a として、

$$\frac{1}{T_a} = \frac{w_1}{T_{a1}} + \frac{w_2}{T_{a2}} \quad (9)$$

ここで、 w は重量分率、 T_{a1} および T_{a2} はそれぞれエポキシ樹脂および BMI・アリルエステル共重合体の主分散温度である。現在の実験において、E・MDAP-100 および E・MTAIC-100 の主分散温度が観測されなかったため、それぞれの熱分解開始温度である 380°C および 410°C を利用した。エポキシ樹脂中への BMI・アリルエステル成分の分子混合の程度について計算した結果を、Table 2 に示す。表からエポキシ樹脂は、BMI・アリルエステル共重合体と部分相溶性であり、ブレンドは不均質構造からなる事が判る。また、50%の組成において最大の分子混合が起こっている事を示している。この様な結果は、この組成近辺で両成分間の網目鎖の相互貫通が十分行われた結果もたらされたものと結論できる。なお、E・MTAT 系の場合に、BMI・トリアリルトリメリテート (TAT) 共重合体において約 380°C の温度で主分散が観測されたが、ブレンドでは他の系と同様、どの成分でも共重合体による転移は現れなかった。これは BMI 混合物の低濃度側では、その転移が小さいため、また高濃度側ではエポキシ樹脂成分との部分相溶性により幅広い易動性の分布となって、それ

Table 2 Evaluation of the mixing degree of BMI-allylester components into the epoxy resin, according to $1/T_a = w_1/T_{a1} + w_2/T_{a2}$.

	$T_{aobs}(^{\circ}\text{C})$	$T_{acal}(^{\circ}\text{C})$	mix(%)
E・MTAT-25	167	186	52
E・MTAT-50	225	236	90
E・MTAT-75	230	299	63
E・MTAIC-25	154	193	20
E・MTAIC-50	215	254	70
E・MTAIC-75	210	333	53
E・MDAP-25	145	186	0
E・MDAP-50	180	236	42
E・MDAP-75	200	299	43

ぞれ BMI・アリルエステル共重合体成分による単属の分散が現れなかったものと考えられる。

3・2 引張り性質と熱分解特性

IPN 形成効果のひとつとして、前節においてガラス転移に相当する主分散温度の効率的な向上が示されたが、他の諸性質についても向上効果が期待される。特に、Frisch らは実用性質として引張り性質と熱分解特性に関し、個々の成分単体よりも大きな値を示す相乗効果の現れる場合がある例を報告している^{7)~9)}。

Fig. 5 に、室温、150°C および 200°C における引張り強度および伸びの BMI 混合物量依存性を示す。BMI・アリルエステル共重合体単体については、試料が極めて脆いため引張り試験が出来なかったが、その値はかなり小さいものと判断される。図から室温の場合に、引張り強度および破断伸びとも、BMI 混合物量 25% で極小が現れ、次いで 50% の組成で個々の成分単体よりも若干大きい極大値が現れた。BMI 混合物の低濃度側では、低弾性率のエポキシ樹脂マトリックスに対する、より高い弾性率の BMI・アリルエステル共重合体によるフィラー効果と見做すと、Nielsen²⁰⁾ やその他の理論^{21), 22)} によっても予測されるように、引張り強度や破断伸びはマトリックスより減少する事になり、また 50% 近辺の濃度では、相互貫通高分子網目 (IPN) の形成による見かけの橋かけ密度の増加効果によると見做すと、引張り強度は橋かけ密度に比例する事から⁸⁾、強度が増加し、ここで観察された極小や極大が説明可能となる。しかし、一般に両成分がガラス状態にある場合には、ブレンドの破壊性質は系内の欠陥や不均質さなどに

Fig. 5 Tensile strength and elongation at break vs weight fraction of BMI-allylester at 25, 150, 200°C.

大きく支配され、橋かけによる効果は余り出てこないものと考えられる。このため IPN 効果を期待するには、ブレンド構造に付加的な補強が達成されやすい系として、一方の成分がガラス状態、他方の成分がゴム状態にある場合が好ましく、実際的にもこの様な系で多く研究されている¹⁰⁾。Fig. 5 の 150 および 200°C では、室温の場合と比べ 引張強度において顕著な相乗効果が、50% 近辺の濃度で観察された。このような大きな強度の増加は、単に IPN 化による物理的な橋かけ（からみあい）密度の増加によりもたらされたものとしては大きすぎる。したがって、より実際の強度発現機構として、ゴム状態にあるエポキシ樹脂成分にとって、ガラス状態の BMI・アリルエステル共重合体成分による補強効果、またガラス状態にある BMI・アリルエステル共重合体成分にとって、ゴム状態のエポキシ樹脂成分による脆性の改善というブレンド構造における相互補強効果が、前記の IPN 化による相溶性の向上により強調されて、ブレンドとしての強度向上がもたらされたものと考えられる。

Fig. 6 に、各試料系について熱重量残存率の温度依存性を示

Fig. 6 Thermogravimetric curves for the degradation of E·MTAIC, E·MTAT, and E·MDAP series in air.

す。どの系列においても、ブレンドはすべてエポキシ樹脂硬化物と各 BMI・アリルエステル共重合体の熱重量損失曲線の範囲内にあり、顕著な IPN 効果は認められなかった。そこで各試料について、熱分解反応の活性化エネルギー ΔE を、次式により熱重量損失曲線から求めてみた²³⁾。

$$\ln[\ln(1-\alpha)] = \frac{\Delta E}{RT_1} \times \frac{100(T-T_s)}{(T_2-T_1)} \quad (10)$$

ここで、 α は温度 T での熱重量損失、 T_s は最高分解速度温度、 T_1 および T_2 はそれぞれ開始および終了分解温度、および C は定数である。Fig. 7 に、 ΔE についての計算結果を、 T_s とともに示す。 ΔE については、E·MTAIC と E·MDAP 系で、また T_s については、E·MTAIC 系で、それぞれ 50~75% の BMI 混合物濃度で加成則より上にあり、相乗効果が認められた。エポキシ樹脂硬化物の熱分解は、分子鎖中のエーテル結合とエステル結合の切断、および炭化縮合反応が同時に起こる一段階反応といわれている²⁴⁾。Fig. 7 の結果は、BMI・アリルエステル共重合体の網目分子鎖との相互貫通が、熱分解により切断されたエポキシ樹脂分子鎖の系外への散逸を抑える働きをしている事を示唆している。

4. 結 論

エポキシ樹脂とビスマレイミド/アリルエステル樹脂とから、同時重合により、相互貫通高分子網目 (IPN) 試料を作成した。その動的粘弾性研究において、高温ゴム弾性率の組成依存性が、Budiasky 式に近い挙動を示し、IPN の形成が示唆された。また、IPN 効果により中間の組成領域において、両成分間で最大の分子混合が起こり、ガラス転移温度が効率良く上昇する事が判った。さらに、IPN 効果は実用的性質としての引張り強度において、成分単体よりも大きくなる相乗作用をもたらした。また熱分解特性も改善させる事が判った。得られた知見は無溶剤タイプで、耐熱性と機械的性質の良い複合材料用マトリックスレジン開発のための基礎的指針になるものと期待される。

平成元年10月18日、第37回レオロジー討論会（福岡）にて発表した。

文 献

- 1) Bergain M, et al., *British Patent* 1190718, to Rhone Poulenc (1978).
- 2) Varma I, Guputa A, Sangita, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **20**, 621 (1982).
- 3) Varma I, Guputa A, Sangita, Varma DS, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 191 (1983).
- 4) Stenzenberger H, *British Patent* 1501606, to Technochemie (1976).
- 5) Stenzenberger H, Herzog M, Romer W, Scheiblich R, Keeves NJ, *Br. Polym. J.*, **15**, 1 (1983).
- 6) Fukami A, Iisaka K, Etoh S, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B28**(2), 251 (1989).
- 7) Frisch KC, Klempner D, Migdal S, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 885 (1974).
- 8) Frisch KC, Klempner D, Mukherjee SK, *J. Appl.*

Fig. 7 Activation energy for the thermal degradation and maximum decomposition temperature vs weight fraction of BMI-allylester.

- Polym. Sci.*, **18**, 689 (1974).
- 9) Frisch KC, Klempner D, Antczak T, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 683 (1974).
 - 10) Sperling LH, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **12**, 141 (1977).
 - 11) Budiansky B, *J. Mech. Phys. Solids*, **13**, 223 (1965).
 - 12) Kim SC, Klempner D, Frisch KC, Frisch H.L., *Macromolecules*, **10**, No. 6, 1187 (1977).
 - 13) Lewis TB, Nielsen LE, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1449 (1970).
 - 14) Droste DH, DeBenedetto AT, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2149 (1969).
 - 15) Iisaka K, Shibayama K, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1321 (1978).
 - 16) Shibayama K, Suzuki Y, *J. Polym. Sci.*, **A-3**, 2637 (1965).
 - 17) Hansen CM, *J. Paint Technol.*, **39**, 104 (1967).
 - 18) Hansen CM, Skaarup K., *J. Paint Technol.*, **39**, 511 (1967).
 - 19) Hildebrand JH, Scott RL, "Solubility of Nonelectrolytes", Dover, New York (1963).
 - 20) Nielsen LE, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 97 (1966).
 - 21) Leidner J, Woodhams RT, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1639 (1974).
 - 22) Chow TS, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2103 (1982).
 - 23) Bandal R, Sahoo J, *Angewandte Macromol. Chem.*, **79**, 125 (1979).
 - 24) Fleming, GJ, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1813 (1966).