光酸素化法によるCFの表面改質とCF/エポキシ樹脂複合材料の特性

吉川高雄*, 小島 昭**, 大谷杉郎***

(平成4年1月16日受理)

Surface Modification of Carbon Fiber by Photo-oxygenation and Its Influence on Properties of CF/epoxy Resin Composites.

Takao Yoshikawa*, Akira Kojima** and Sugio Otani***

*Railway Technical Research Institute, Hikari-cho,
Kokubunji-shi, Tokyo 185, Japan

**Gunma college of Technology, Toriba-cho,
Maebashi-shi, Gunma 371, Japan

***School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University,
Nishino, Numazu-shi, Shizuoka 410-03, Japan

Photo-oxygenation has been recently developed for surface modification of carbon fibers(CF) as an atmospheric and dry method. It was found through the present work about carbon fiber reinforced cement(CFRC) and CF/phenolic resin composites that the improved degree on mechanical properties was as large as that by low temperature plasma treatment.

In this paper, mechanism of surface modification by photo-oxygenation and its influence on CFRP composed of CF-paper or CF-cloth and epoxy resin which is generally used as matrix resin have been studied. The results are as follows. (1)Surface modification by photo-oxygenation utilizes a synergist effect of ozone, ultra-violet rays and heat energy. (2)Wettability of photo-generated CF-paper has been remarkably improved over a period of 100 days. (3)Wettability of sized CF by photo-oxygenation is under the influence of size. (4)Flexural properties of CFRP made of photo-oxygenated CF-paper or CF-cloth are better than those of each as-received.

KEYWORDS; Carbon fiber, Surface modification, CFRP, Wettability, Mechanical properties.

1. 緒 言

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は、先端複合材料(ACM)として、アルミニウム合金を上回る軽量性および機

械的特性などを有していることから注目をあび、航空機分野、スポーツ分野をはじめとする各種分野での使用量の増大が見込まれている。

CFRPの機械的特性を高めるために、炭素繊維(CF)の表面処理が行われている。しかし、CFの弾性率が向上するにしたがって、CFRPを構成しているマトリックス樹脂との接着性はますます悪くなる傾向にある。この点を改善するために、種々の研究¹⁾⁵⁾がなされているが、現在でも多くの問題点が残されている⁶⁾。最近では、ニューカーボンフォーラムを中心として、CFの表面処理に関する研究⁷⁾

*(財)鉄道総合技術研究所：〒185 国分寺市光町2-8-38

**群馬工業高等専門学校 工業化学科：〒371 前橋市鳥羽町580

***東海大学 開発工学部 素材工学科：〒410-03 沼津市西野317

が、積極的に行われている。

CFの表面処理は、主として酸化処理であるが、その方法は、大別して、電解酸化や薬液酸化等の湿式法と、空気酸化や低温プラズマ酸化などの乾式法がある。実際に行われているCFの表面処理は、湿式法が主であって、電解酸化法などが用いられているようである。それに対し、乾式法は水洗等の後処理が不要であることから、コストダウンになるとともに、連続処理や大量処理に適するなどの利点を有している。

最近開発された乾式法の表面処理方法に、光酸素化法^{8)・10)}がある。この方法は、オゾン流通下におかれたCFに紫外線を照射するもので、大気圧下でCF表面に含酸素基を導入できるという特徴を有している。光酸素化法によるCFの表面改質効果は、炭素繊維強化セメント複合材(CFRC)やCFペーパー/フェノール樹脂系のCFRPでも検討され、その効果の極めて大きいことが確認^{11)・13)}された。

本報は、CFRP用のマトリックスとして多く用いられているエポキシ樹脂を使用した場合にも、CFの光酸素化法による表面処理が、CFRPの機械的特性を高めるかどうかを検討するとともに、その効果を定量的に把握することを目的とした。これらの事項を検討するために、次の実験を行った。

- (1)CF織布およびCFペーパーの光酸素化法による表面改質
- (2)表面改質CFの評価(XPSによる表面分析および動的ぬれ性の測定)
- (3)CFRPの作製と機械的特性の測定

2. 実験方法

2.1 CFの表面改質

CFは、織布(日本カーボン㈱, #3240, 3K, 8枚朱子織, 重さ400g/m², 厚さ0.3mm)およびペーパー(日本カーボン㈱, SH-35Z, 重さ33g/m², 厚さ0.2mm)をそれぞれ用いた。CF織布は、塗布されているサイジング剤を除去するために、メチルエチルケトンによるソックスレー抽出処理を約10時間実施した。これらのCFを、約60mm×約120mmに切断し、所定温度(50, 100, 150, 200, 250℃)に加熱してある光酸素化処理装置(UV-DRY STRIPPER CLEANER, ㈱サムコインタナショナル研究所, UV-1型)中に置き、所定時間(特に指定がない限り、表裏各7分間、合計14分間)光酸素化法による表面改質を行った。

2.2 CFの測定および観察

CFの表面処理効果の度合いを調べるため、次の測定および観察を行った。

2.2.1 ぬれ性

光酸素化処理前後のCFペーパーについて、蒸留水、n-ヘキサン、エポキシ樹脂主剤(油化シェル、エピコート

Fig.1 Schematic illustration of a dynamic wetting tester.
A:solution, B:specimen, C:clamp, D:detector, E:damper, F:balance, G:recorder.

828)およびエポキシ樹脂アセトン溶液などに対するぬれ性を測定した。

ぬれ性の測定には、動的ぬれ性試験機(㈱レスカ, WET-3000型)を使用した。装置の構成図をFig.1に示す。この装置は試験片(Fig.1のB)が溶液(Fig.1のA)に挿入されると同時に、装置内部に組み込まれた検出装置(Fig.1のD)が、試験片の溶液から受ける力(ぬれ張力)を測定することによって、そのぬれ性を評価するものである。

試験片は、CFペーパー(幅10mm×長さ100mm)を用いた。測定時の挿入速度は16mm/分、挿入深さは2mmとした。

2.2.2 表面分析

表面処理前後のCFペーパーについて、XPS(アルバックファイ㈱ ESCA5400型)による表面官能基の量(元素比: O/C値)および結合状態の分析を行った。

2.2.3 走査電子顕微鏡観察

光酸素化処理前後のCF表面を、走査電子顕微鏡(SEM, 日立㈱S-2500型)によって観察した。

2.3 CFRPの作製

CFRPの作製方法をFig.2に示す。光酸素化処理を行った

Fig.2 CFRP processing.

CF織布およびCFペーパー(ともに約60mm×約120mm)は、エポキシ樹脂溶液に浸漬後、一昼夜放置して風乾した。含浸溶液は、ビスフェノール型エポキシ樹脂と硬化剤(四ふつ化ホウ素モノエチルアミン)の混合粉末を、アセトンに溶解し、25%溶液としたものを使用した。

風乾したCF織布を8枚、あるいはCFペーパーを10枚、それぞれ積層した後、あらかじめ加熱(170℃)してあるホットプレス中に入れ、加熱、加圧(10kg/cm²)処理を1時間行い、成形、硬化した。さらに、170℃の恒温槽内で3時間の後硬化処理を行い、CFRP板(厚さ約2mm)を作製した。

2.4 CFRPの測定

作製したCFRPの諸特性を検討するために、次の測定を行った。

2.4.1 嵩密度

嵩密度は、水中置換法(JIS K7112(プラスチックの密度と比重の測定方法))によって求めた体積と、その質量から算出した。

2.4.2 曲げ試験

曲げ試験は、JIS K7074(炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法)に準拠して行った。ただし、試験片寸法は幅15mm×長さ100mm×厚さ2mm、支点間距離は80mm(スパン比=40)、荷重速度は毎分5mmとした。試験装置は、万能材料試験機(株式会社オリエンテック テンシロンUTM-10T型)を使用し、破壊荷重から曲げ強さを算出した。

2.4.3 曲げ弾性率

曲げ弾性率は、上記曲げ試験時の荷重～たわみ曲線の初期直線部の傾きから求めた。

3. 実験結果

3.1 CFの表面改質

3.1.1 外観およびSEM観察

光酸素化処理後のCFペーパーおよびCF織布の外観は、処理前と比べて、特に変化がみられなかった。また、光酸素化処理後のCFペーパーおよびCF織布の外観表面をSEMで観察しても、処理温度が50, 100, 150, 200℃処理の場合には全く変化は認められなかった。それに対し、250℃処理の場合には、CF表面が少しエッチングされているのがみられた。

3.1.2 めれ性

CFペーパーのエポキシ樹脂主剤に対する典型的なめれ曲線をFig.3に示す。

未処理のCFペーパーを挿入しはじめた時には、めれ張力はマイナスの値を示している(Fig.3のA)。これは、試料をエポキシ樹脂内に挿入した場合には、浮力が増加したことを表している。次に、試料をさらにエポキシ樹脂内に深く挿入し、試料先端が最下点に到達した時には、めれ張力

Fig.3 Wetting behavior of CF-paper in epoxy resin.
A: as-received, B: photo-oxygenated (250℃, 14min.)

が最小値(すなわち浮力が最大値)となった。また、挿入30秒後でも、未だマイナスの値を示した。

それに対し、光酸素化処理品(Fig.3のB)のめれ性は、未処理品(Fig.3のA)と比較し、浮力の最大値が低くなるとともに、その後の浸漬時間に対するめれ張力が著しく増加した。また、浸漬30秒後の値は、未処理品の場合とは異なり、プラス側に変わっていた。これは、CFペーパーとエポキシ樹脂界面とのめれ性が向上して、めれ張力が増大したことによるものである。

CFペーパーの各種溶液に対する30秒後のめれ張力の値を、Table 1に示す。

30秒後のめれ張力は、無極性溶媒であるn-ヘキサンの場合には、処理品も未処理品も差はなかった。一方、極性の高い水に対しては、その差が著しく大であった。ただし、処理温度が上昇するにつれて、めれ張力はやや低下する傾向であった。また、エポキシ樹脂主剤に対しても、光酸素化処理後のCFのめれ性は向上し、処理温度が高くなるにつれて、その効果は顕著となった。そして、CFRPの作製に使用したエポキシ樹脂アセトン溶液に対するめれ性も、光酸素化処理によって若干ではあるが向上していた。

Table 1 Wetting force of photo-oxygenated CF-paper on various solution.

	Treating temp.(℃)	Wetting force (mgf)			
		n-hexane	Water	EP	EP/acetone
As-received	—	110	-130	-64	90
Photo-oxygenate	RT	120	310	-22	100
	50	120	280	-18	110
	100	110	250	-11	110
	150	120	220	-8	110
	200	120	190	-6	100
	250	120	180	1	100

Fig.4 Time-dependences of wettability of CF-paper in water(W), epoxy resin(EP) and EP/acetone solution (EP/A).

Relative wetting force is a value obtained after subtracting wetting force of as-received CF-paper from that of photo-oxygenated CF-paper.

Fig.5 XPS spectra of CF-paper.

A: as-received, B: photo-oxygenated (150°C, 28 min.)

Fig.6 Treating time by photo-oxygenation at 150°C versus O/C ratio by XPS analysis of CF-paper.

次に、光酸化処理効果の持続性を調べるために、処理後のCFペーパーを100日間室内に放置した。その間もぬれ性を測定しつつ、処理効果の寿命をもとめた。

光酸化処理(150°C)後のCFペーパーについての、各溶液に対するぬれ性の経時的な変化をFig.4に示す。

縦軸は、ぬれ張力で、未処理品と処理品との差である。いずれの溶液でも、光酸化処理CFペーパーは、処理後100日間を経過しても、未処理品よりも優れたぬれ性を保持していた。

3.1.3 表面官能基

光酸化処理後のCFペーパーについて、XPSによる表面分析を行った。光酸化処理前後のCFペーパーのXPSスペクトルをFig.5に示す。

光酸化処理品(Fig.5のB)と、未処理品(Fig.5のA)とのスペクトルには、大きな違いがみられた。未処理品では、286eV付近にブロードなピークがみられるのに対し、光酸化処理品では、3つのピークに分離されているように見えた。

CFペーパーに対して、処理温度を150°Cとし、8, 12, 18, 28分間の光酸化処理を行った場合の処理時間と、XPS分析から求めたO/C値との関係を示す、Fig.6に示す。未処理品のO/C値は0.35であるのに対し、光酸化処理品ではいずれの場合にも0.5前後まで高くなっていた。処理時間の長短によるO/C値への影響は、あまりみられなかった。

次に、処理時間を12分として、処理温度50~200°Cで処理したCFペーパー表面のO/C値の変化をFig.7に示す。未処理品のO/C値は0.35であったが、光酸化処理を行うとO/C値はいずれも高くなった。特に、100°C, 125°C, 150°C処理の場合には、0.5以上のO/C値を示した。

Fig.7 Treating temperature by photo-oxygenation for 12 minutes versus O/C ratio by XPS analysis of CF-paper.

Table 2 Flexural strength of CFRP

X:average, σ_x :standard deviation.

Kind		Strength (MPa)	
		X	σ_x
CF-paper /epoxy (P-CFRP)	As-received	150	4
	photo-oxygenate	RT	7
		50	8
		100	11
		150	3
		200	1
CF-cloth /epoxy (C-CFRP)	As-received	740	20
	Untreated	710	30
	photo-oxygenate	RT	80
		100	60
		150	60
		200	70
		250	10

3.2 CFRPの機械的特性

作製した各CFRPの嵩密度は、CFペーパーの場合(P-CFRP)では1.2~1.3g/cm³、CF織布の場合(C-CFRP)では約1.6g/cm³とほぼ一定であり、光酸素化処理の有無および処理温度の違いによる差はみられなかった。また、嵩密度とエポキシ樹脂の密度から算出したCF含有率Vfは、P-CFRPでは約9~10%、C-CFRPでは約61~69%であった。

光酸素化処理を行ったCFペーパーおよびCF織布から作製したCFRPの曲げ強さをTable 2に示す。

曲げ特性の処理温度に対する変化は、P-CFRPとC-CFRPとでは、別の挙動を示した。P-CFRPの曲げ強さは、処理温度が100℃の場合に最大値(210MPa)を示し、未処理品に対して約40%増大した。それに対し、C-CFRPの場合には、200℃までの光酸素化処理品の曲げ強さは未処理品よりも低くなっていた。しかし、250℃で光酸素化処理したC-CFRPでは830MPaの曲げ強さを示し、未処理品(710MPa)より、17%ほど高くなっていた。また、室温から200℃までの温度で、光酸素化処理を行ったCF織布から作られたC-CFRPの場合には、そのばらつきが大であったが、250℃処理の場合の標準偏差が10MPaと小さくなった。これも、光酸素化処理による効果であろう。また、市販CF織布から作られたC-CFRPの曲げ強さは740MPa、曲げ弾性率は70GPaであった。したがって、光酸素化処理温度の低い場合(200℃以下)には、それから作られたC-CFRPの曲げ強さを向上させることはできなかった。

4. 考 察

4.1 CFの表面改質

CFの表面処理の主たる目的は、CFを用いた複合材料の

せん断強さの向上である。これまでに報告されている各種の表面処理は、

(1)官能基の導入と表面粗化とを兼ねて同時に作用するものと、

(2)グラフトまたはコーティングによりCF表面に他の物質を付着させるもの、
などにと大別される⁹⁾。

本研究で取り扱った光酸素化処理は前者に属するものであり、その改質要因としては、①オゾン暴露、②紫外線照射および、③熱エネルギーの三つがあげられる¹¹⁾。

これらの要因がそれぞれ単独でCFペーパーに作用した場合の含酸素基の導入状況を、XPSの測定から求めたO/C値で比較すると、未処理品が0.35であるのに対し、第①項のオゾン暴露のみでは0.45、第②項の紫外線照射のみでは0.37であり、若干の増加が認められるにとどまっていた。それに対し、三つの要因を複合化した光酸素化処理の場合には、O/C値は最大0.54まで高くなった。これは、紫外線のエネルギーが、CF表面に存在する有機物を除去すると同時に、CF表面上の炭素-炭素結合や炭素とその他の原子との結合を解離して、オゾンによる酸化反応を促進することによる。さらに、紫外線が空気あるいは酸素ガスに作用して、原子状酸素の発生を促すことによると思われる。また、光酸素化処理にともなうO/C値は、処理時の加熱温度によって影響をうけた。特に、100~150℃の場合には、その影響は大であったと思われる。したがって、第③項の熱エネルギーによる効果は、おそらく含酸素基の付加反応の速度に影響しているものと考ええる。同時に、含酸素基の脱離反応も副次的に起きるので、この官能基の付加反応と脱離反応との速度比等によって、CFペーパー表面のO/C値は、100~150℃付近で他の処理温度よりも高い値を示したと考えられる。

いずれにしても、熱エネルギーによる効果も含酸素基のCF表面への導入量に影響していることは確実であり、光酸素化処理は、これらの三要因の複合作用によって、CF表面を改質する機構を有していると考えて良いであろう。

また、光酸素化処理によるCFの表面粗化は次のように考えられる。

一般的にCF表面の粗化が進むと、ぬれ性も影響をうける。たとえば、もともとぬれ性の良い表面は、粗化すればするほどぬれ性がよくなる。それに対し、もともとぬれ性の劣る表面は、粗化によってますますぬれ性が悪くなるとされている¹⁴⁾。この効果は溶液の極性にかかわらず発揮されるものと考えられる。光酸素化処理後のCFのぬれ性は、本実験での測定結果によれば、極性溶媒である水に対しては向上したが、n-ヘキサン等の非極性溶媒に対しては、あまり変化しなかった。これらのことは、今回実験を

行った250℃以下での光酸素化処理では、CF表面への大きな粗化はほとんど生じていないことを示すものである。ただ、SEMによって250℃で処理したCFの表面を観察した場合には、他の温度での処理品よりもエッチングによる粗化は大であるように見られた。しかし、この程度の粗化では、ぬれ性は影響をうけていないので、大きな作用を示すことはないと考えている。

光酸素化処理後のCFペーパーの水、エポキシ樹脂アセトン溶液およびエポキシ樹脂主剤に対するぬれ張力は、いずれも未処理品を上回っており、処理後3カ月以上経過しても表面改質効果を保持していた。低温プラズマ処理の場合には、活性化期間の短いことがしばしば生じたが、本実験による光酸素化処理法ではそのようなことはなく、効果の持続性の高いことが確認された。

4.2 CFペーパーのぬれ性の変化

CFRPが高い機械的特性を持つためには、まずマトリックス樹脂とCFが分子レベルで接触すること、すなわち「ぬれ性」が重要である。ぬれ性は表面張力、表面エネルギー、溶解度因子(SP値)、ファンデルワールス力、水素結合のような分子間力が総合された複雑な現象に関わる性質である¹⁹⁾。

相対的なぬれ性を比較する最も簡単な方法としては、繊維束への液体の含浸速度(Wicking rate)がある。一定量のCF束の一端を液体に浸漬し、時間とともに繊維束に毛管現象で上昇する液の高さを比較する方法である。本報では、精度向上の意味もあって、液体の上昇量を重量変化として測定したが、原理的には同一の方法である。経時的な重量浸透速度から、Poiseulli式によって、繊維束の最終平衡浸透重量や見かけの毛細管半径を求めることも可能であるが、本実験ではそれらのかわりに浸漬30秒後のぬれ張力を指数として、親水性の評価を行った。

光酸素化処理によって、CFペーパーのエポキシ樹脂主剤およびエポキシ樹脂アセトン溶液に対するぬれ性は向上した。ぬれ性の変化は、後者ではわずかであったが、前者では著しく増大した。光酸素化処理によって導入されたり、あるいは増加した含酸素基は、カルボニル基やエステル結合、エーテル結合などである。これらの官能基は、いずれもエポキシ樹脂と反応¹⁹⁾することが可能であり、CFとエポキシ樹脂との間で一種の化学結合を生じたと考えることができる。したがって、エポキシ樹脂主剤やそのアセトン溶液に対するぬれ性の増加が、CFとマトリックス樹脂との接着強度を高め、CFRPの機械的特性の向上に寄与したのと考えている。

光酸素化処理を行うことによって、CFペーパーの水に対するぬれ性は、未処理品では130mgfであるのに対し、いずれの処理温度の場合でも、310mgf～180mgfへと著し

く向上した。このことは、光酸素化処理による表面改質の顕著な効果をあらわすものである。

しかし、処理温度とぬれ性の関係をみると、ぬれ性は室温における処理の場合が最大であり、温度が上がるにつれてやや低下傾向となった。これは、CF表面上に塗布されているサイジング剤の影響によるものと考えている。

すなわち、処理温度が低い場合には、光酸素化処理による含酸素基の導入は、CFよりも、CFの最表面に塗布されたサイジング剤に行われると考えられる。しかし、サイジング剤への含酸素基の導入は、一種の酸化反応であることから、処理温度が高くなって、反応速度が大になると、含酸素基の導入によって親水化されたサイジング剤が取り除かれ、その下に位置するCF表面が露出し、CF表面に含酸素基が形成され親水化されるものと考えられる。

従って、サイジング剤が塗布されたCFへの光酸素化処理は、①サイジング剤への含酸素基の導入・親水化、②親水化されたサイジング剤の脱落、③CF表面への含酸素基の導入・親水化、の順序で進行する。ただし、③によるぬれ性の増加は、②によるぬれ性の低下度合いよりも小さいために、ぬれ性が処理温度によってTable 1のように変化したものと考えられる。

これらのことは、光酸素化処理によって、単にCF表面に含酸素基が導入され、ぬれ性が向上したのではなく、塗布されているサイジング剤がきわめて大きく影響することを意味しており、換言すればサイジング剤の選択が重要であることを示している。これらの点をさらに詳細に検討するには、XPS等による表面解析が必要となろう。

4.3 CFRPの機械的特性

CFペーパーとCF織布とは、光酸素化処理によるCFRPの機械的特性への効果に違いがみられた。すなわち、Table 2に示したように、CFペーパーの場合には、処理温度が200℃までの光酸素化処理による改質効果は大で、100℃処理の場合には、未処理品の1.4倍にもなった。しかし、250℃処理になると曲げ強さも、曲げ弾性率もともに低くなった。これらのことは、CFの形態による光酸素化処理のしやすさによるのであろう。ペーパー状のCFの場合には、その空隙率は最大で95%程度になる。したがって、フィラメント状CFの表面は、大部分が露出していることから、オゾンガスとの接触も容易で、光酸素化処理の効果も大となり、それによって作られたCFRPの機械的強度も増大したのであろう。しかし、250℃処理の場合には、CFの酸化消耗が激しくなり、CF自体の強度が低下し、複合材の曲げ強さが低くなったのであろう。

一方、CF織布の場合には、光酸素化処理による機械的特性の向上はみられなかったが、250℃処理品だけは、曲げ強さが830MPaと増大した。このように、CF織布とCF

ペーパーとで改質効果に違いが表れるのは、CF織布は、CFフィラメントが束状で撚った状態で、空隙が少なく、緻密な構造となっているためにオゾンガスの浸透が困難になり、CF表面の改質効果が小さくなったことによるものであろう。また、250℃処理の場合に曲げ強さが増大したのは、オゾンによる反応速度が大となり、表面改質の効果が発揮されたためと考えられる。これらのことから、通常の温度範囲内では、CFを織物にしてからの表面改質は困難であるので、モノフィラメントの状態でCFの光酸化処理を実施すれば、この問題は解決されることになる。また本実験装置のように一方向からの紫外線照射では、影となるCF表面部分への改質効果が小さくなることは避けられない。しかし、CF周囲のオゾン濃度を高め、それを紫外線によって活性化することや、全周囲から紫外線を照射して影の部分をなくすなどの方法によって、均一な表面改質も可能になると考えている。

文 献

- 1) S.Brelant, *Carbon* **19**(1981)329
- 2) L.T.Drazal, M.J.Rich, M.F.Koenig and P.F.Lloyd, *J. of Adhe* **16**(1983)133
- 3) J.Su, X.Tao, Y.Wei, Z.Zhang and L.Liu, *Interfaces in Polymer, Ceramics and Metal Matrix Composites*, (1988)269, Elsevier Sci.Pub.Co.
- 4) J.B.Donnet, S.Dong, G.Guilpain and M.Brendle, *Interfaces in Polymer, Ceramics and Metal Matrix Composites*,(1988)35,Elsevier Sci.Pub.Co.
- 5) 小島昭, 大谷杉郎, 林徳弘, 大手丈夫, 炭素 **1989** [No.140] 261
- 6) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田滋, 「炭素繊維」(1986) 217 近代編集社
- 7) ニューカーボンフォーラム炭素複合材料部会 第18回炭素材料学会年会要旨集, (1991)108
- 8) 小島 昭, 大谷杉郎, 辻 理, 立田利明, 学術振興会第117委員会資料, 117-205-A2(1989)
- 9) 平塚 豊, *SEMICON NEWS* **1**,(1987)441
- 10) O.Tsuiji,T.Tatsuta and K.Deguchi,Proceedings of 7th International Symposium and Plasma Chemistry **3**, (1985)1055
- 11) 吉川高雄, 小島 昭, 大谷杉郎, 町田陽平, 辻理, 立田利明, 炭素 **1990** [No.144] 182
- 12) A.Kojima,S.Otani and T.Yoshikawa,Preprints of Int. Symp. on the Development of CF and their appl., (1990.04)128
- 13) T.Yoshikawa,A.Kojima and S.Otani,Extended Abs.of Int. Symp. on Carbon,1(1990)442
- 14) 荒川正文, 小石真純, 角田光雄, 伊東征司郎, 竹内 学, 「最新粉体の材料設計」(1988) 42 テクノシステム
- 15) 小島 昭, 大手丈夫, 森 端樹, 坂野秀一, 栗原英也, 太田道也, 大谷杉郎, 第15回炭素材料学会年会要旨集, (1988)42
- 16) H.Lee and K.Neville, Handbook of Epoxy Resins, (1967)5-33,McGraw-hill Book Co.