

メタリル系樹脂の硬化反応およびその物性

新材料研究所 第一研究グループ 鷲見 章・武井正雄

これまで、筆者らは耐熱性を有するメタリル樹脂を開発する目的で種々のメタリルモノマーを合成し、これら単量体とマレイミド類との共重合体の耐熱性や機械的強度を評価してきた。その結果、ビスメタリル化合物とビスマレイミドとの組合せ(以下MMRと略記する)に於いて良好な耐熱性硬化物が得られることがわかった。

モデル反応による硬化メカニズムの推定により、硬化温度と成形体の強度との関係を説明することができ、MMR硬化に於けるene付加反応およびDiels-Alder反応を温度で制御できることがわかった。

筆者らは推定硬化メカニズムに基づき最適な硬化条件を見出し、得られたMMR成形体の諸物性および積層板材料としての物性評価を行った結果、MMR成形体が、単に耐熱性に優れるのみならず、引張り強度や曲げ強度などの機械的物性、耐熱老化性および電気特性に優れることがわかった。

さらに、エポキシ樹脂を配合することによりMMRは、強度と耐熱性のバランスのとれた材料になることを見出した。エポキシ樹脂を配合したMMR組成物の接着特性を調べた結果、エポキシ樹脂を30wt%まで配合しても150 に於ける引っ張り剪断接着強さの変化はなく、またエポキシ樹脂を30~50wt%配合しても急激な低下が認められないことから、エポキシ樹脂配合MMRは、高い耐熱性をもつ接着剤として期待できる。

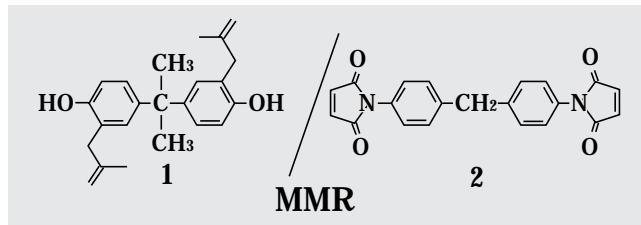
1 緒言

1980年代に入ってから、航空、自動車、電気・電子、OA機器および一般機器産業が急速な発展を遂げ、それと共に軽量・小型化、高性能化、高信頼性化が進められてきた。情報通信のネットワーク化が進み、マルチメディア社会へ移行している現在に於いても、この流れに変化はなく、素材に対しても良好な耐熱性を持つ高性能高分子の開発が望まれている。筆者らはこの要求に応える為、耐熱性樹脂の開発を進めてきた¹⁻⁵⁾。

代表的な耐熱性樹脂硬化物としては、ベスペル、カプトン⁶⁾等のポリイミド樹脂が挙げられる。これらのポリイミドのガラス転移点は399 と高く⁷⁾、確かに耐熱性は高いが、成形する際、300 近い高温を要すること⁸⁾、アミック酸を環化させる際に揮発性の低分子化合物が生成し⁸⁾、成形体中に気泡が混在し易くなるなどの問題がある。

筆者らは、硬化時に低分子化合物が生成しない付加重合型であること、比較的低温で成形できることを基本方針に、種々のモノマーとの組み合わせを検討してきた結果、幾種かのメタリル化合物とマレイミド化合物との組み合わせに於いて良好な硬化物が得られることを見出した。さらに、得られた硬化物の耐熱性を検討した結果、ジメタリルビスフェノールAである2,2-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-メチル-2-プロペニル)フェニル]プロパン(1)とビスマレイミドであるビス(4-マレイミドフェニル)メタン(2)との組合せに於いて良好な耐熱性硬化物が得られることがわかった。以下この組み合わせをMMRと略称する。MMRの最適硬化条件、硬化メカニズム

および硬化物の諸物性について検討した結果、幾つかの知見を得た。また、エポキシ樹脂添加効果について幾つかの知見を得たので報告する。さらに、これらメタリル系樹脂の耐熱性接着剤への応用についても述べる。



2 実験

2.1 試料

2,2-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-メチル-2-プロペニル)フェニル]プロパン(1)は、ビスフェノールAと3-クロロ-2-メチル-1-プロペンとを水酸化ナトリウム存在下で反応させ、2,2-ビス[4-(2-メチル-2-プロペニルオキシ)フェニル]プロパンを合成し、さらに無溶剤下で熱Claisen転位することにより合成した⁹⁻¹¹⁾。化合物1の¹H-NMRスペクトルおよびキャピラリーガスクロマトグラフィにより目的物が高純度で得られることを確認した。また、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン(2)は市販品(東京化成株品)を、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は油化シェルエポキシ(株製エポコト828(18)、1002(21)および1004(22))を、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂は住友化学(株)製ESCN-100T(23)を、N,N,N-トリス(2,3-エポキシプロピル)-1,3,5-トリアザシクロ-2,4,6-トリオン(24)は日産化学(株)製T E P I C(24)を、エポキシ硬化剤であるビ

ス(4-アミノフェニル)メタン(19)およびビス(4-アミノフェニル)スルホン(20)は市販品(東京化成(株)品)をそれぞれ使用した。

2.2 硬化物の調製

所定量の各試料を溶融混合させた後、ポリ四フッ化エチレン製の成型型に流し込み、熱プレスを用いて所定温度にて硬化させた。

2.3 ガラス転移温度、熱重量分析の測定

ガラス転移温度(Tg)および熱重量分析はそれぞれ粘弾性スペクトル法およびTG-DTA法を用いて測定した。

2.4 引張り・曲げ強度の測定

JIS-K-6911に準じ、室温下で測定した。

2.5 引張り剪断接着強さの測定

被着体としてSUS304板(表面無処理)およびアルミニウム板(表面無処理)を用い、所定時間硬化させた後、JIS-K-6850に従い、室温下または150℃にて測定した。

3 結果および考察

3.1 MMRの最適硬化条件

種々の割合で化合物2を配合したMMRをジクミルパーオキシド(DCPO)存在下、120℃にて2時間、200℃にて2時間反応させ、得られた硬化物の引張強度を測定し、それをプロットした結果をFig. 1に示した。良好な機械的強度を持つ成形体を得る為には、ビスマレイミド2の配合割合は50%前後が適当である。

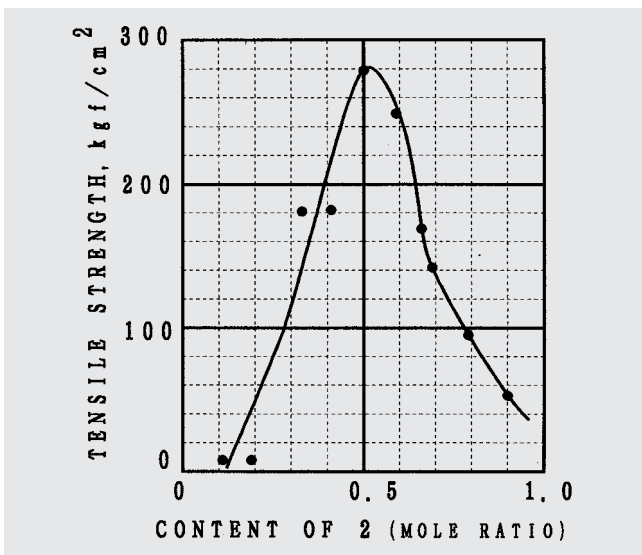


Fig. 1 Effect of 2 content in the copolymer prepared from MMR on tensile strength

Condition: MMR(1/2);
DCPO, 3 mol% to total C=C bonds;
cure cycle, 120°C (2hr)+200°C (2hr).

ビスマレイミド2のモル分率が低くなると、未反応の化合物1が残存し易くなる為、強度が低下し、逆にビスマレイミド2のモル分率が高くなると、ビスマレイミド2の単独重合体割合が高くなり、成形体の架橋密度が増大する為、脆くなるものと考えられる。

種々の割合でビスマレイミド2を配合したMMRを同条件下にて重合させ、得られた硬化物の分解点(Dp)、5%重量損失温度(T5)およびガラス転移点(Tg)をFig.2にプロットした。

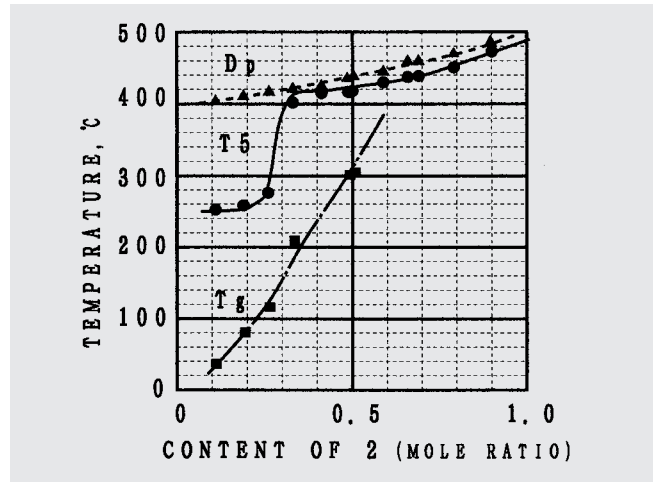


Fig. 2 Effects of 2 content in the MMR copolymer on decomposition point (Dp), temperature at weight loss of 5% (T5), and glass transition point (Tg).

Condition: MMR(1/2);
DCPO, 3 mol% to total C=C bonds;
cure cycle, 120°C (2hr)+200°C (2hr).

ビスマレイミド2のモル分率が低くなるにつれて、5%重量損失温度は低下し、配合割合が30%以下で急激に低下した。これは硬化物中に未反応の化合物1が残存している事を示している。事実、得られた硬化物を溶剤で洗浄すると未反応の化合物1が相当量抽出された。ビスマレイミド2の配合割合が高くなるにつれて、硬化物の分解点は上昇しており、また耐熱性の指標となるガラス転移点も高くなり、ビスマレイミドを50%以上配合すると、300℃以上のガラス転移点をもつ硬化物になることがわかった。この現象は、ビスマレイミドの配合割合が増すにつれて、硬化物中のビスマレイミド2の単独重合連鎖の割合が増加すること、即ち硬化物中の架橋密度が高くなることに起因するものと考えている。従って、耐熱性を有する成形体を得る為には、ビスマレイミド2を50%以上配合する必要がある。

上述の結果に基づき、MMRの最適硬化条件を検討した。その結果をTable 1にまとめた。化合物1と化合物2との配合モル比は0.7~1.0が適している。

また、硬化に適した開始剤種および開始剤量について調べた結果、ジクミルパーオキシド或いはtert-ブチルパーベンゾエートを0~3mol%用いるのが良いことがわかった。

Table 1 Best condition for co-polymerization of MMR

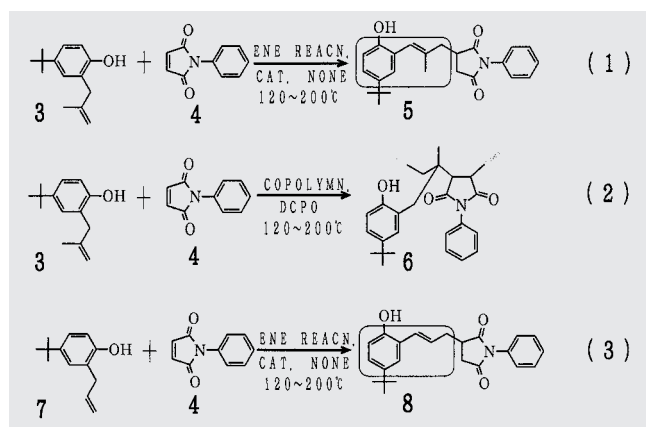
Condition	
Composition ^a	1/2=0.7~1.0
Initiator ^b	DCPO, TBPB 0~3mol%
pre-cure	120~180°C (2~4hr)
post-cure	200~240°C (2~4hr)

^a Mole ratio.
^b DCPO, dicumyl peroxide;
TBPB, tert-butyl perbenzoate.

3.2 MMRの硬化メカニズム

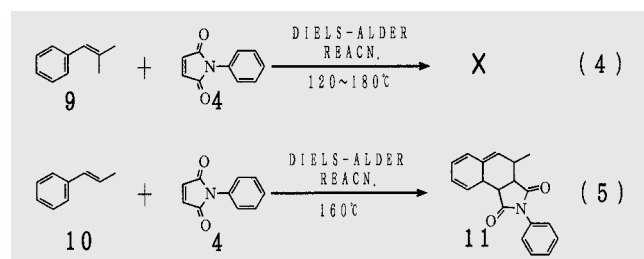
モデル反応を用い、MMRの硬化メカニズムの解析を行った。化合物1のモデル化合物として2-(2-メチル-2-プロペニル-4-tert-ブチルフェノール(3)を用い、ビスマレイミド2のモデル化合物としてN-フェニルマレイミド(4)を用い、両化合物の反応を試みた。また、比較の為、対応するアリル化合物のモデル化合物として2-(2-プロペニル)-4-tert-ブチルフェノール(7)を用い、4との同様の反応を試みた。

開始剤を添加すること無く、120~200 の範囲で反応させた場合、メタリル化合物3、アリル化合物7どちらを用いた場合もN-フェニルマレイミド4とのene付加反応が起こり、1:1付加物が得られることを複数の機器分析により確認した(式1および3)。3は開始剤の有無に関係なく200 以下では単独重合しない。しかしながら、開始剤存在下、120~200 の範囲で3と4とを反応させると両単量体がほぼ等モル比で重合体中に取り込まれていることが¹H-NMRによる構造解析から認められ、両単両体の交互共重合体が得られることがわかった(式2)。



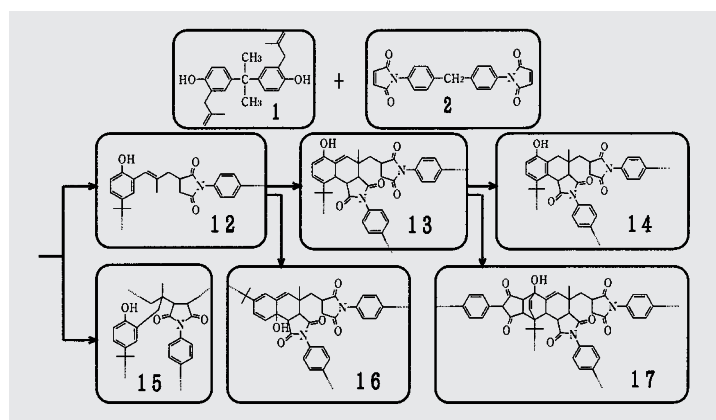
メタリル化合物3およびアリル化合物7それぞれの付加反応生成物5および8は分子内にジエン構造を有している為、さらに、N-フェニルマレイミド4とのDiels-Alder反応が起きることが予想される¹²⁻¹⁴⁾。その可能性を調べる為、化合物5および8のモデル化合物としてそれぞれ2-メチル-1-フェニルプロペン(9)及び

trans-1-フェニルプロペン(10)を用い、4との反応を試みた。その結果、アリル・マレイミド系では160 でDiels-Alder反応が起きるが(式5)、メタリル・マレイミド系では120~180 の範囲でDiels-Alder反応は起きていないことが確認された(式4)。



以上のモデル反応に基づき、MMRの硬化はScheme に示した機構で進行するものと考えられる。

MMRは、120~180 の温度ではene付加反応が進行し、線状の重合体12が得られるが、更に200 以上の高温で反応させると、マレイミドとのDiels-Alder反応により、架橋物13或いは16が得られると推定される。このDiels-Alder反応の起こり易さを分子軌道計算により推定した結果、これを裏付ける実験事実はまだ得ていないが、反応に於ける立体障害を無視すれば、速度論的には構造16が構造13よりも優先的に得られることが示唆された。榎らは¹³⁾、N-フェニルマレイミド4と2-(2-プロペニル)フェノールとのモデル反応生成物中に三級水酸基の存在を確認したことから、ene付加反応 Diels-Alder反応 Diels-Alder反応がこの順に進行していると推定している。筆者らが検討した類似化合物の反応経路(Scheme)に示した構造16にも三級水酸基が存在することから、構造16の生成を裏付ける知見とも考えられるが、まだ確認していない。Zahir¹²⁾および榎ら¹³⁾の類似の推定から、転位反応物15あるいはDiels-Alder反応生成物17の存在の可能性もある。また開始剤存在下では、交互共重合体15が存在しているものと考えられている。(Scheme)



Scheme I Curing mechanism for copolymerization of MMR

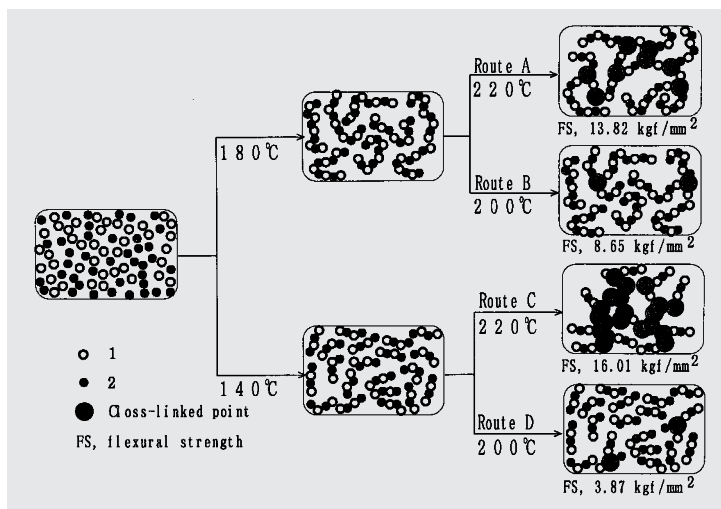
以上の推定硬化メカニズムに基づき、交互共重合が起きない開始剤不在下、120~220 の範囲にて、MMRを硬化させ、その硬化物の曲げ強度に対する硬化温度との関係を調べた。その結果をTable 2に掲げた。

Table 2 Several curing condition^a

Run. No.	Pre-cure, °C (hr)	Post-cure, °C (hr)	Flexural strength, kgf/mm ²
1	140(2)	200(2)	3.87
2	140(2)	220(2)	16.01
3	180(2)	200(2)	8.65
4	180(2)	220(2)	13.82

^a1/2=1.0(mole ratio); dicumyl peroxide, 0 mol%; preliminary heating, 120°C (2hr).

140にて初期硬化させた場合、220で後硬化させて得られた成形体の曲げ強度は200で後硬化させて得られた成形体の曲げ強度よりも高い。同様に、180にて初期硬化させた場合も、220にて後硬化させて得られる成形体の曲げ強度は200で後硬化させて得られる成形体の曲げ強度よりも高く、後硬化温度が高くなると機械的強度が向上する事がわかった。これらの実験事実はSchemeに示したモデル図で説明できる。



Scheme II Estimated polymerization route

このモデル図中、白丸はジメタリルビスフェノールA1を、黒丸はビスマレイミド2を示している。200以下では主としてene付加反応が起きるが、加熱温度140に於けるene付加反応速度は遅く、鎖長の長い重合体しか得られない。一方、180で加熱すると、ene付加反応の速度は上昇し、鎖長の長い重合体得られると考えられる。

180で初期硬化させた後、220で後硬化させると(Route A) Diels-Alder反応による三次元架橋が進行する為、強度が高くなるが、Diels-Alder反応が起きる確率の低い200で後硬化させると(Route B) 架橋点が減少する為、強度は低下すると考えられる。一方、140で初期硬化させた後、220で後硬化させると(Route C) 架橋密度が適度に上昇する為、Route Aで得られた硬化物よりも曲げ強度は高くなる。しかしながら、Route Cよりもさらに架橋密度を高めると、その成形体の曲げ強度は低下する事を確認している。200で後硬化した場合(Route D) 架橋が不十分な低分子量重合体しか得られない為、強度が低下するものと説明される。

3.3 MMR硬化物の諸物性

ここにMMR硬化物の代表的な物性をTable 3にまとめた。MMR硬化物は300以上のガラス転移点と440以上の分解点を持ち、高い耐熱性を有するものである。

Table 3 Properties of MMR and their cured products.

Properties	
MMR	
Appearance	Yellow powder
Softening point	135~140 °C
Cured product	
Tg ^a	over 300 °C
T5 ^b	417 °C
Dpc ^c	453 °C
TS ^d	279 kgf/cm ²
FS ^e	17.0 kgf/mm ²
ε ^f	2.8
H ^g	90

^aGlass transition temperature. ^bTemperature at weight loss of 5%. ^cDecomposition pint. ^dTensile strength. ^eFlexural strength. ^fDielectric constant. ^gHardness (Shore D).

また、MMR硬化物は無機材料あるいは有機材料にて複合化していないにも拘わらず、引張り強度および曲げ強度は高く、265の高温で65日間熱暴露しても初期曲げ強度を保持していることから、耐熱老化性も高いことが伺える。

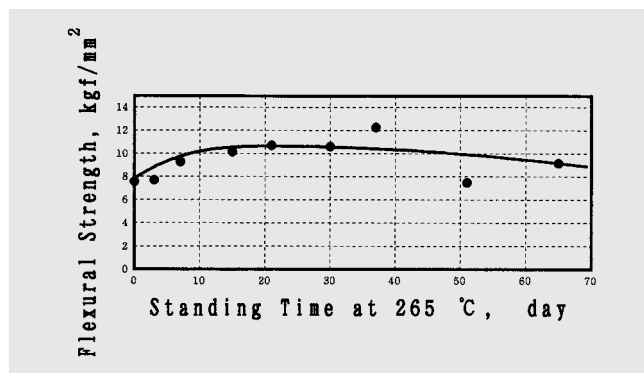


Fig. 3 Relation between flexural strength and standing time at 265 °C

さらに、MMR硬化物は低誘電率性などの電気特性も良好であり、電子材料などの成形材への利用が可能である。MMRはガラスクロスとの密着性が良好であり、一例として、積層板材料としての可能性を検討した結果(Table 4)得られた銅張積

Table 4 Properties of copper clad laminated plate

Properties	
Glass transition temperature	over 300 °C
Dielectric constant (1MHz)	4.0
Dielectric loss (1MHz)	0.002
Peel strength (kgf/cm)	1.6
Solder reflow heat resistance (260°C, 3 min)	○
(280°C, 3 min)	○
Flammability (UL-94)	V-0

層板は比誘電率及び誘電正接が低く、銅箔引きはがし強度が高く、またはんだ耐熱も良好であることから、MMRは銅箔積層板をはじめとする種々の電子材料に利用できるものである。

3.4 エポキシ樹脂添加効果

従来エポキシ樹脂は、作業性、機械的強度、接着強度、電気特性等に優れた材料であり、各種分野で用いられている。しかしながら、エポキシ樹脂硬化物は耐熱性に於いて満足できる材料ではなく、この点が改良できればさらに用途拡大が図れるものと考えられる。

そこで、MMRにエポキシ樹脂を添加した場合の挙動について検討した。ビスフェノールA型エポキシ樹脂(18)とエポキシ硬化剤との樹脂組成物を種々の割合でMMRに配合し、ジクミルパーオキシド存在下、120 (2hr) + 200 (2hr) にて硬化させ、得られた硬化物の引張り強度および5%重量損失温度に対するMMRの配合割合の関係を調べた (Fig. 4および5)。なお、エポキシ硬化剤として、ビス(4-アミノフェニル)メタン(19)およびビス(4-アミノフェニル)スルホン(20)を用いた。

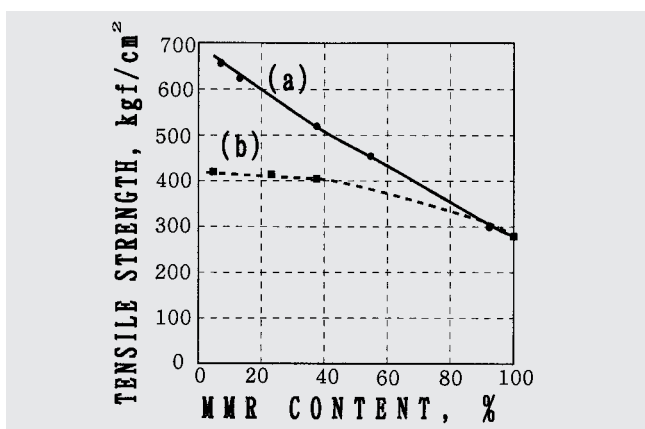


Fig. 4 Relationships between amount of MMR and tensile strength
(a), MMR/18/19; (b), MMR/18/20; cure cycle, 120 °C (2hr)+200 °C (2hr).

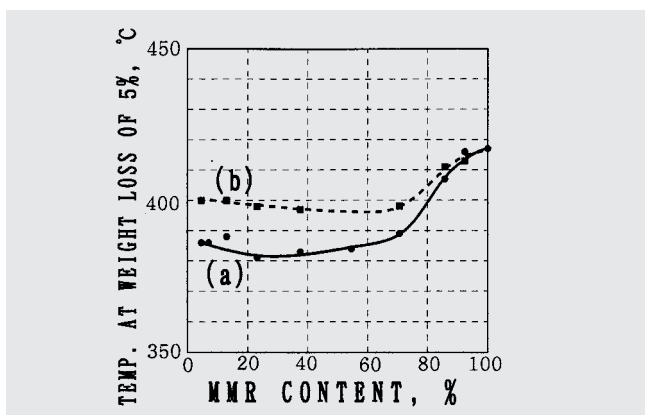


Fig. 5 Relationships between amount of MMR and temperature at weight loss of 5%
(a), MMR/18/19; (b), MMR/18/20; cure cycle, 120 °C (2hr)+200 °C (2hr).

硬化剤として19および20どちらを用いた場合も、MMRの配合割合が低下するに従って、硬化物の強度は上昇しており、特に硬化剤として19を用いた場合、ほぼ一定の変化率で上昇していることがわかった。これは18/19とMMRが均質に硬化していることによるものと考えている。

硬化剤の種類に関係なく、MMRの配合割合が5~60%の範囲で得られた硬化物の5%重量損失温度はほぼ一定であるが、さらにMMRの配合量を高めると5%重量損失温度は上昇している。特に、硬化剤として20を用いた場合、低いMMRの配合割合で、5%重量損失温度が380 以上の硬化物が得られることがわかった。

以上のことより、MMRはエポキシ樹脂を配合することにより、強度と耐熱性のバランスのとれた材料となることがわかった。

3.5 接着特性

MMRにエポキシ樹脂を添加した樹脂組成物が、強度と耐熱性のバランスのとれた材料となることを前項で述べた。さらに、耐熱性接着剤としての可能性について検討した。

Table 5に各種エポキシ樹脂を配合したMMR硬化物の引張り剪断接着強さの測定結果を掲げた。ビスフェノールA型エポキシ樹脂(化合物18、21および22)の種類に関係なく、室温における引張り剪断接着強さは一定であり、エポキシ樹脂の分子量が引張り剪断接着強さにおよぼす影響は少ないことがわかった。また、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(23)およびN,N,N'-トリス(2,3-エポキシプロピル)-1,3,5-トリアザシクロヘキサン-2,4,6-トリオン(24)を用いた場合、室温下および150 における引張り剪断接着強さはビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いた場合よりも低い値を示した。これは、MMRがエポキシ樹脂23或いは24との相溶性が低いことによるものと考えている。以上のことより、今回検討したエポキシ樹脂の中ではビスフェノールA型エポキシ樹脂が最良であり、以降の検討では作業性が良好なビスフェノールA型エポキシ樹脂18を用いることにした。

Table 5 Tensile shear strength of MMR/Epoxy resin ^a

Epoxy resin	Tensile shear strength, kgf/cm ²	
	Room temperature	150 °C
18	137	105
21	130	120
22	128	102
23	82	60
24	75	34

^a MMR : Epoxy resin = 70 : 30 (weight ratio); epoxy hardener, bis(4-aminophenyl)methane(19) dicumyl peroxide, 3mol%; cure cycle, 150 °C (1hr)+200 °C (3hr); adherend, SUS304.

MMRおよびMMR/18接着剤のジクミルパーオキシド添加効果および被着体の影響について調べた (Table 6)。ジクミルパーオキシド無添加接着剤で被着体の影響を調べた結果、

SUS304板を用いた方がアルミニウム板を用いた場合より高い引張り剪断接着強さを示した。また、同条件下で硬化させた場合、MMR/18接着剤の方がMMR接着剤よりも高い引張り剪断接着強さを有している。

Table 6 Tensile shear strength of several metal plates with MMR as adhesive

Sample	DCPO, ^a mol%	Cure cycle ^b	Adherend	Tensile shear ^c strength, kgf/cm ²
MMR	0	A	SUS304	166
MMR	0	A	Aluminum	41
MMR/18 ^d	0	A	SUS304	183
MMR/18 ^d	0	A	Aluminum	65
MMR	1	B	SUS304	113
MMR/18 ^d	1	B	SUS304	139
MMR	3	C	SUS304	116
MMR/18 ^d	3	C	SUS304	137

^aDCPO Dicumyl peroxide. ^bCure cycle A, 200 °C (5hr); cure cycle B, 150 °C (1hr)+200 °C (3hr)+240 °C (2hr);

^ccure cycle C, 150 °C (1hr)+200 °C (3hr).

^dMeasuring condition, room temperature.

^eMMR : 4 = 70 : 30 (weight ratio); epoxy hardener; bis(4-aminophenyl)methane(19).

次に、種々の割合でエポキシ樹脂18を配合したMMRをジクミルパーオキシド存在下で硬化させ、室温および150 °Cにおける引張り剪断接着強さを調べた。その結果、エポキシ樹脂18の配合割合が20wt%付近で室温下の引張り剪断接着強さは最大になった。一般にフェノール性水酸基とエポキシ基は反応することが知られており、MMR重合体のフェノール性水酸基とエポキシ基が部分的に反応している可能性がある。エポキシ樹脂18の配合割合が少なくなると、エポキシ基の濃度が下がるため、フェノール性水酸基とエポキシ基の反応率が低下し、また、エポキシ樹脂18の配合割合が高くなると、相対的にMMRの割合が低下し、フェノール性水酸基の濃度が下がるため、フェノール性水酸基とエポキシ基の反応率は低下するものと考えられる。エポキシ樹脂18の20%配合付近でMMR硬化物とエポキシ樹脂硬化物間で適度に架橋構造を形成するために接着強度は最大になったものと推察した。

150 °Cに於ける引張り剪断接着強さは、エポキシ樹脂18を30wt%まで配合しても変化はなく、一定の値を示し、それ以上添加しても急激な低下は認められない。エポキシ樹脂18の配合割合に関係なく、150 °Cに於ける引張り剪断接着強さは室温に於ける引張り剪断強さよりも低くなっている。この原因は、内部応力の関与によるものと考えられる。事実、応力緩和剤としてガラスパウダーを配合し、引張り剪断接着強さを

Table 7 Effect on addition of Glass Powder affected tensile shear strength with MMR as adhesive^a

Sample	Weight ratio	Tensile shear strength, kgf/cm ²	
		Room temperature	150 °C
MMR/18	70/30	137	117
MMR/18/GP ^b	70/30/30	115	114

^aDicumyl peroxide, 3mol%;

cure cycle, 150 °C (1hr)+200 °C (3hr).

^bGP, Glass powder: PF B-101, supplied by NITTOBO Co., Ltd..

測定した結果 (Table 7) ガラスパウダー無添加の系よりも引張り剪断接着強さはやや低下するものの、室温および150 °Cに於ける引張り剪断接着強さの差は無くなり、耐熱性接着剤として良好であることがわかった。なお、ガラスパウダーと樹脂との界面の反応について現在、検討中であるが、引張り剪断接着強さをさらに向上できるものと考えている。

4 結 言

メタリル化合物 / ビスマレイミド樹脂系 (MMR) について種々の条件にて得られた成形体の諸物性を調べ、モデル反応により硬化メカニズムを推定した。

- 1) MMR成形体は引張り強度および曲げ強度などの機械的物性が良好であり、耐熱性、耐熱老化性および電気特性に優れた素材であることがわかった。
- 2) モデル反応による硬化メカニズムを推定することにより、MMR硬化に於けるene付加反応とDiels-Alder反応の温度による制御および硬化温度と成形体の強度との関係を説明することができた。
- 3) MMRを用いた銅張積層板は耐熱性、はんだ耐熱性、銅箔引きはがし強度、低誘電率性および曲げ強度などの諸物性に於いて、市販の積層板と比較して遜色無いものであることがわかった。
- 4) MMRは、耐熱性接着剤として有効である。
- 5) エポキシ樹脂を配合したMMRのSUS304に対する引張り剪断接着強さは、室温下の測定値および150 °C下の測定値に差が認められたが、応力緩和剤を配合することにより解決できると予想された。

引用文献

- 1) 武井正雄, 鷲見章, 木村馨, 日本接着学会年次大会, 講演要旨集, 1994, 121 - 123.
- 2) 鷲見章, 武井正雄, 木村馨, 第3回ポリマー材料フォーラム要旨集, 1994, 151 - 152.
- 3) A. Sumi, M. Takei, K. Kimura, *Polymer Preprints, Japan*, 43, 3125 - 3126 (1994).
- 4) 鷲見章, 武井正雄, 木村馨, 日本接着学会誌, 32, 279-284 (1996).
- 5) 武井正雄, 鷲見章, 木村馨, 日本接着学会誌, 32, 298-303 (1996).
- 6) 小川剛毅, *Petrotech*, 11, 604 - 608 (1988).
- 7) 岩倉義男, 今井淑夫, 岩倉薫編, "高性能芳香族系高分子材料" (1990).
- 8) C. E. Sroog, *J. Polym. Sci., Part C*, 1967, 1191 - 1209.
- 9) L. Claisen, *Ber.*, 45, 3157 (1912).
- 10) T. Hayashi, Y. Okada, T. Inaba, *J. Chem. Research*, 1991, 172 - 173.
- 11) 林隆俊, 五島正信, 日本化学会誌, 1977, 1512 - 1517.

-
- 12) S. Zahir, M. A. Chaudhari, J. King, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 25, 141 - 154 (1989).
- 13) 榎尚史, 大久保光, 石井敬一郎, 柴原澄夫, 熱硬化性樹脂, 12, 9 - 17 (1991).
- 14) T. Abraham, *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, 26, 521 - 528 (1988).