

絶縁用封止材として使われるエポキシ樹脂硬化反応の解析

第3報 エポキシ樹脂の界面の段階的接着モデルによる応力—ひずみ解析

福永 守高^{*1}・山田 敏郎^{*1}・北 健太郎^{*1}
 蒲生 正浩^{*2}・加納 重義^{*1}

Analysis of Curing Reaction for Epoxy Resin Used for Electrical Insulators Part III Stress-Strain Analysis with Gradual Adhesion Model on Interface of Epoxy Resins

Fukunaga, Moritaka^{*1}/Yamada, Toshiro^{*1}/Kita, Kentaro^{*1}/Gamou, Masahiro^{*2}/Kanoh, Shigeyoshi^{*1}

In order to carry out a curing reaction analysis of epoxy resin used as electrical insulators, the authors have previously reported kinematic and viscoelastic analyses in parts I and II of this series of reports. The space between two concentric iron cylinders was filled with epoxy resin and the circumferential strain on the outer iron cylinder surface was measured in part II. The results of a finite element model gave good agreement with the results of measurements during gelation. However, the model results showed poor agreement before gelation, probably because of the assumption of full adhesion between the epoxy resin and iron cylinders. In order to improve the agreement, two new adhesion models have been proposed for the epoxy-resin interface.

1) One model assumes that full adhesion is immediately achieved when the epoxy resin begins to gel. The calculated circumferential strain changes on the outer iron cylinder surface do not give good agreement with experimental values after gel initiation.

2) The other model assumes that adhesion is gradually formed as the epoxy resin gels. The calculated circumferential strain changes agree very well with experimental values.

These results indicate that adhesion between the epoxy resin and the iron cylinders is gradually formed. The temperature distribution of the epoxy resin during the curing reaction changes little with time. The internal stresses in the epoxy resin goes up because adhesion increases during the gelation process.

Key words : Epoxy resin/Adhesion/Finite element analysis

1. 緒 言

エポキシ樹脂はその良好な力学的特性と電気絶縁性を生かして、電機・電子部品の絶縁用封止材に広く用いられている。エポキシ硬化反応は反応進展と反応発熱、硬化収縮と粘弾性挙動の現象がお互いに非常に複雑に関連している問題であり、その挙動を数値解析で取り扱うためにいくつかの研究報告^{1)~3)}がされている。しかし、それらの研究報告は反応速度式を用いない報告¹⁾や、粘弾性をはじめとする力学的挙動を考慮しない報告^{2),3)}であり、エポキシ硬化反応を数値解析で取り扱うには不十分な点があった。筆者

らはそれに対してトランスの封止材として使用されるエポキシ樹脂の硬化反応解析を行うために、エポキシ樹脂の硬化反応速度式を官能基定量法により求め⁴⁾、さらに粘弾性構成則を動的粘弾性測定パラメータより求めてきた⁵⁾。

一方で、前報⁵⁾で使用した二つの鉄円筒の間に充てんされたエポキシ樹脂の硬化反応を取り扱うモデルでは、エポキシ樹脂のゲル化と共に鉄円筒との界面が接着すると考えられる。エポキシ樹脂は硬化反応によって収縮するために、エポキシ樹脂に接着された鉄円筒にも収縮応力・ひずみが生じる。しかし、前報⁵⁾で報告した数値解析モデルでは、この接着を表現することはできなかった。

エポキシ樹脂硬化反応において、エポキシ樹脂内の応力分布やその周辺の金属部材の残留応力を見積もるためには、このエポキシ樹脂界面での接着の形成を取り扱うための数値解析モデルが不可欠である。しかし、このエポキシ樹脂界面での接着の形成を取り扱うための数値解析モデルを提案した報告例はない。そこで、本研究ではエポキシ樹脂界面における新しい接着モデルを提案し、その結果からエポキシ硬化反応にともなう接着とひずみ発生メカニズムの解

^{*1} 金沢大学工学部
 金沢市小立野 2-40-20 (〒920-8667)
 Faculty of Engineering, Kanazawa University
 Kodatsuno 2-40-20, Kanazawa 920-8667, Japan

^{*2} TDK(株)
 市川市東大和田 2-15-7 (〒272-0026)
 TDK Co., Ltd.
 Higashi-ohwada 2-15-7, Ichikawa 272-0026, Japan
 2002.4.30 受理

明を試みた。

2. 実験

2.1 硬化収縮によるひずみ測定実験

エポキシ樹脂を用いた樹脂モールドトランスを模擬するために前報⁵⁾2.4節の実験を行った。硬化反応前のエポキシ樹脂は、図1に示した鉄円筒の間に満たされている。用いたエポキシ樹脂は、硬化促進剤である第三アミンDMP-30 (2,4,6-トリスフェノール, 火薬アクゾ製)を0.6 wt%含む酸無水水系硬化剤HN-2200 (メチルテトラヒドロ無水フタル酸, 日立化成工業製)とEpikote 828 (油化シェルエポキシ製)であった。これらの反応物は第1報⁴⁾・前報⁵⁾と同じである。

鉄円筒は80℃に設定した恒温オープン中に25000s間静置され、エポキシ樹脂を反応させた。エポキシ樹脂が硬化反応により収縮するために、外側鉄円筒も収縮する。外側鉄円筒の図1中に示す部分の円周方向ひずみをひずみゲージで測定した。ひずみゲージで測定されるひずみは、鉄の熱ひずみを含むため、前報⁵⁾と同じ方法で補正したものを測定値とした。

2.2 有限要素解析

硬化反応を含む系を解析するために、有限要素解析によるエポキシ硬化反応解析モデルを作成した。解析プログラムとして非線形汎用有限要素解析プログラムMARC K 6.2を用い、増分解析による熱-応力連成解析を行った。四節点四辺形平面ひずみ要素を用い、一要素あたりの数値積分点数を4として完全積分を行った。

3. 結果と考察

3.1 ひずみ測定結果

2.1項に示した実験を行い、外側鉄円筒の円周方向ひずみの時間変化を測定した。その結果は前報⁵⁾の図10 (または本論文の図5中のExperimentとして再掲)に既に示してある。硬化開始後7000sまでは鉄円筒の円周方向ひずみはほぼ0になっている。これは前報⁵⁾で記述したように、エポキシ樹脂がゲル化していないために流動変形してしまうことが原因と考えられる。また、11000s以降のひずみの増加はほぼ線形であるのに対し、硬化開始後7000sから

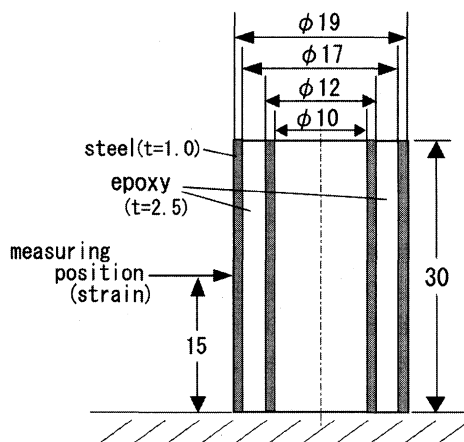


Fig. 1 Cross-Sectional View of Test Pieces in Experiments (unit : mm)

11000sの間ではひずみの増加率が徐々に増大している。この部分に関しては次節の有限要素法解析の結果と共に考察する。

3.2 有限要素解析

3.2.1 界面のモデル化

図2に示した軸対称有限要素モデルを作成し、2.1節の実験を模擬する数値解析を試みた。前報⁵⁾の解析条件と同様に左端が床面であると仮定して、軸方向の変位を拘束し節点温度を恒温オープンの設定温度である80℃に固定した。その他の外表面は雰囲気温度80℃の熱伝達境界条件を設定した。図2中のz方向が軸方向であり、r方向が半径方向である。また、図2中の節点Aは2.1節の実験における測定点に相当する節点である。この節点Aにおける半径方向のひずみを2.1節の測定結果と比較した。

エポキシ樹脂と鉄円筒界面の接着は前報⁵⁾では考慮されていなかった。この接着条件を数値解析の上でモデル化する必要があるが、エポキシ樹脂と他材料の接着面の取扱いについて有限要素解析モデルを適用した研究例はない。一方で、非相溶系ポリマーブレンドまたは複合材料の分野では古くからポリマー界面の数値解析上での取扱いについて論じられており、筆者らはこれらの研究を応用できる可能性があると考えた。

まず、最も簡単に異材料の界面を完全接着とするモデル化が考えられる。界面接着強度が十分に高い非相溶系ポリマーブレンド^{6)~8)}においてこの手法が多く使われる。これらの研究例^{6)~8)}のようにエポキシ樹脂と鉄円筒界面が初期状態から常に完全接着していると仮定する場合には、図3中の節点AとBは同一の変位増分を持つ節点または同一の節点であって、変形後の節点位置であるA'とB'の座標

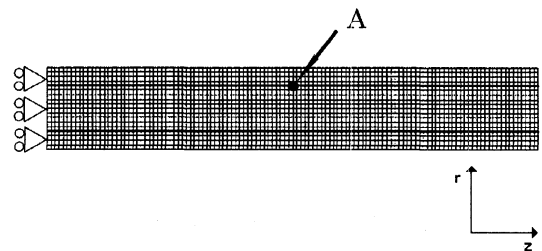


Fig. 2 Initial Meshing of Finite Element Analysis (Circumferential strain was compared at node A)

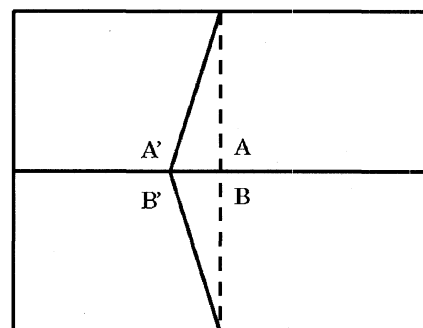


Fig. 3 Deformation of Elements on the Interface with Adhesion (Solid line shows a deformed shape. Dot line shows the initial shape. A and B are nodes on the interface at the initial step. A' and B' are nodes at the current step)

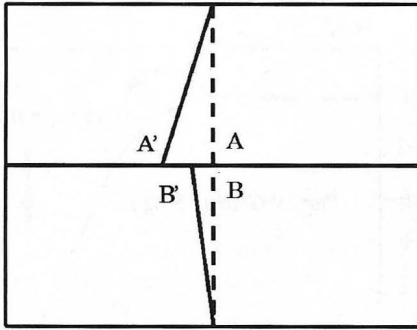


Fig.4 Deformation of Elements on the Interface without Adhesion (Solid line shows a deformed shape. Dot line shows the initial shape. A and B are nodes on the interface at the initial step. A' and B' are nodes at the current step)

は完全に一致する。前報⁵⁾はこの仮定で計算されているが、この仮定では、はじめから完全接着が持続するモデルにしか適用できない。つまり、ゲル化以後の挙動に限ってのみ表現することが可能である。

一方、エポキシ樹脂と鉄円筒界面が初期条件において接着していないような数値解析モデルでは、図4中の節点AとBは初期位置では同じ座標であるが、変位増分は独立である。したがって、変形後の節点位置であるA'とB' (図4) は一致するとは限らない。しかし、接着前には図4の節点AとBの軸方向変位増分は独立であるが、半径方向変位増分は同一である点に注意しなければならない。もし、半径方向変位増分も独立としてしまうと、液状であるエポキシ樹脂が鉄円筒からはく離するか、逆に鉄円筒へ侵入するという非現実的な解析結果となる。したがって、半径方向変位増分のみを拘束することで、界面における軸方向のみのすべりを表現できる。

つまり、 $\delta_{r,A}$ を節点Aの半径方向変位増分、 $\delta_{r,B}$ を節点Bの半径方向変位増分とすると、ゲル化前の界面の節点拘束条件は次式になる。

$$\delta_{r,A} = \delta_{r,B} \quad (1)$$

(1)式の適用により、エポキシ樹脂と鉄円筒は常に接触しながら、界面でのすべりを表現できる。次節以降でゲル化後の接着のモデル化を考えていく。

3.2.2 ゲル化後の完全接着モデル

伊藤ら⁹⁾は非相溶系ポリマー粒子を含むポリエチレンテレフタレート (以下、単にPET) フィルム延伸時のボイド発生メカニズムを解明するために、PETと非相溶ポリマー粒子界面のはく離モデルを提案している。このモデルの初期状態である接着状態では界面上の二つの節点は同一の変位増分を持つように制御され、界面にはたらく荷重がはく離に十分であると判定された後は独立した節点変位増分を持つようにモデル化されている。このモデルを界面はく離ではなく界面接着に適用するために、筆者らは次のようなモデル化を行った。まず、既述の理由により界面を構成する節点の半径方向変位増分は、(1)式のように常に同一となるように拘束する。接着のない初期条件においては、界面上の節点は拘束されずに軸方向に自由にすべることができる。ゲル化による接着後は、界面上の節点の軸方向変

位増分が同一となるような拘束条件を追加する。 $\delta_{x,A}$ を節点Aの軸方向変位増分、 $\delta_{x,B}$ を節点Bの軸方向変位増分とすると、ゲル化後の界面の節点拘束条件として次式を追加する。

$$\delta_{x,A} = \delta_{x,B} \quad (2)$$

ゲル化の判定は、接着状態を判定する節点に最も近い数値積分点における反応率で行う。つまり、エポキシ樹脂界面の接着状態の変化は次の二段階で表現される。

a. 未接着：エポキシ樹脂はゲル化していないために、硬化収縮が生じても鉄円筒表面を流動変形するだけである。そのため、軸方向の節点変位は互いに拘束されない。エポキシ樹脂と鉄円筒の接触を維持するために、半径方向の節点変位は拘束される。

b. 完全接着：エポキシ樹脂はゲル化するために、鉄円筒表面に完全に接着する。そのため、接着後の軸方向の節点変位増分が同一となるように拘束される。エポキシ樹脂と鉄円筒の接触を維持するために、半径方向の節点変位は拘束される。

着目する界面上の節点に最も近い数値積分点における反応率がゲル化点を越えたときに、a→bへの移行が生じるものと仮定した。

外側鉄円筒の半径方向ひずみの実験結果と、この接着モデルによる計算結果の比較を図5に示す。この完全接着モデルでは初期状態の未接着状態 (図5中の“Slipping”) で示される領域) からゲル化により完全接着状態 (図5中の“Sticking”) で示される領域) へ直ちに变化し、ゲル化後にひずみが時間に比例して発生しはじめる。一方で、実験結果ではゲル化直後のひずみの増加量が計算結果に比べて相対的に小さい。そのため、ゲル化直後において実験結果と計算結果に差が生じている。つまり、伊藤ら⁹⁾の方法を応用した場合には、この段階的な接着の進行を取り扱うことはできない。

一方で、新保ら^{10,11)}はエポキシ樹脂界面の接着強さが反応初期において増加した後にはほぼ一定値となることを示している。しかし、この現象を理論的に解明した報告例はな

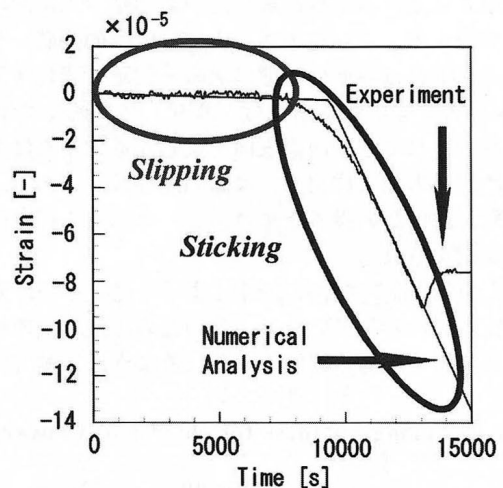


Fig.5 Comparison Between Calculated Circumferential Strain with Simple Adhesion Model and Experimental One at 80°C

い。そこで筆者らは、エポキシ樹脂ゲル化直後の段階においては界面の接着は部分的なものであり、ゲル化よりもさらに硬化が進むことで完全な接着状態となると考え、次項のモデルを提案する。

3.2.3 段階的接着モデル

Serizawa ら¹²⁾は複合材料の炭素繊維界面はく離の研究で、その界面はく離が徐々に進行する“Spring Yield Model”を提案している。このモデルは、界面を構成する節点間に仮想的な結合力を設定する。この「結合力」とは、設定した節点間の変位差に応じて荷重を発生させる「ばね要素」を設定することで表現できる。このばね要素が発生させる荷重が界面はく離を起こす値に達した時、結合力を直ちに0とするのではなく、徐々にその結合力を減少させて界面はく離が段階的に進行することを表現する解析モデルである。

エポキシ樹脂界面では、ゲル化後しばらくは部分的な接着状態が形成されていると仮定して、このモデルを界面の段階的はく離ではなく界面の段階的接着に適用するために、筆者らは次のようなモデル化を行った。まず、既述の理由により界面を構成する節点の半径方向変位増分は常に同一となるように拘束する。さらに、界面を構成する節点間に、軸方向変位差によって作用するばね要素を設定する。接着のない初期条件においては、このばね要素の剛性は0とする。つまり、この時点で界面上の節点は軸方向に自由にすべることができる。ゲル化による接着後は、このばね要素の剛性を反応率によって段階的に上げていく。反応率とばね剛性の関係を表1に示す。

このとき、ばね要素に発生する荷重は増分計算される。つまり、 F_{i-1} を*i*-1ステップ目のばね要素の荷重、 δ_A を節点Aの軸方向変位増分、 δ_B を節点Bの軸方向変位増分、 k をばね要素の剛性とする、*i*ステップ目のばね要素の荷重 F_i は次のように計算される。

$$F_i = F_{i-1} + (\delta_A - \delta_B) \cdot k \quad (3)$$

最終的にそのばね要素の剛性がほとんどばねに新たな伸びが生じないような高い値になった時、完全接着条件を表現することができる。ばね要素の剛性を変更する反応率は接着状態を判定する節点に最も近い数値積分点における反応率を参照する。これを本報告内では段階的接着モデルと呼ぶ。具体的には界面の状態は次の三段階に変化する。

a. 未接着：エポキシ樹脂はゲル化していないために、硬化収縮が生じても鉄円筒表面を流動変形するだけである。そのため、軸方向に作用するばねの剛性は0である。エポキシ樹脂と鉄円筒の接触を維持するために、半径方向の節点変位は拘束される。

b. 部分的接着：エポキシ樹脂はゲル化するが、鉄円筒表面に完全に接着していない。そのため、接着後の軸方向の節点変位増分がある程度拘束されるように、軸方向に作

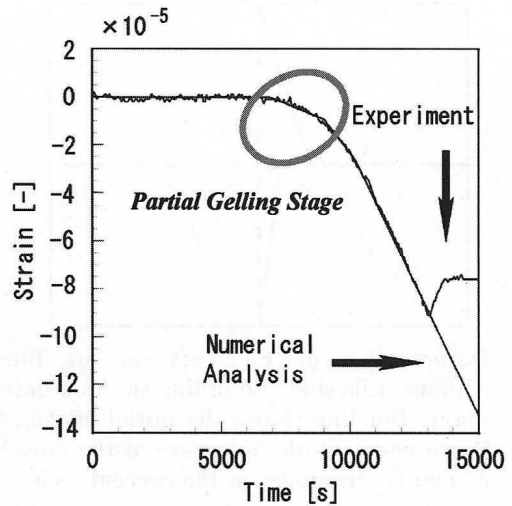


Fig.6 Comparison Between Calculated Circumferential Strain with Gradual Adhesion Model and Experimental One at 80°C

用するばねの剛性を徐々に増大させる。エポキシ樹脂と鉄円筒の接触を維持するために、半径方向の節点変位は拘束される。

c. 完全接着：エポキシ樹脂がゲル化するために、鉄円筒表面に完全に接着する。そのため、接着後の軸方向の節点変位増分が同一となる程度に軸方向に作用するばねの剛性を増加させる。エポキシ樹脂と鉄円筒の接触を維持するために、半径方向の節点変位は拘束される。

外側鉄円筒の半径方向ひずみの実験結果と、この接着モデルによる計算結果の比較を図6に示す。また、図6中に部分接着に相当する領域をPartial Gelling Stageとして示す。この部分接着モデルによる計算結果は実験結果と非常によく一致している。エポキシ樹脂界面の状態が、ゲル化開始直後の部分的な接着から完全接着へと段階的に移行していると考えの方が妥当であると考えられる。

(3)式中で用いたkの値の物理的意味は、単位接触面積あたりの接着力である。したがって、接着強度が同じであれば、要素分割や界面形状が変化された場合でもkの値を計算することができる。また、新保ら^{10),11)}の実験結果にも代表されるように、エポキシ樹脂界面が段階的に完全接着状態へ移行する現象は、この論文の系に限らず普遍的なものであると言える。そのため、この段階的接着モデルは形状やエポキシ樹脂の種類に関係なく適用できる。

しかし、実験結果で硬化反応を開始して約13000s後のひずみの変化が不連続になることをこの段階的接着モデルでは表現できていない。この部分では界面の破壊が起きていると考えられている。ただし、ひずみは0になっていないため、破壊は部分的なものであると考えられる。この界面破壊のモデル化は今後の課題として残っている。

3.2.4 エポキシ樹脂の温度、内部応力とひずみ変化

図7に5000s(ゲル化前の未接着状態)、10000s(ゲル化後の部分的接着状態)、15000s(ゲル化後の完全接着状態)後のエポキシ樹脂部分の温度分布を示す。この温度分布は3.2.3項の段階的接着モデルによる計算結果である。約7000s後のゲル化開始、約11000s後の完全接着のいず

Table 1 Spring Stiffness for Degree of Conversion

Degree of Conversion [%]	0~15	15~19	19~24	24~
Spring Stiffness [N/m]	0	1.0×10^6	1.0×10^7	1.0×10^9

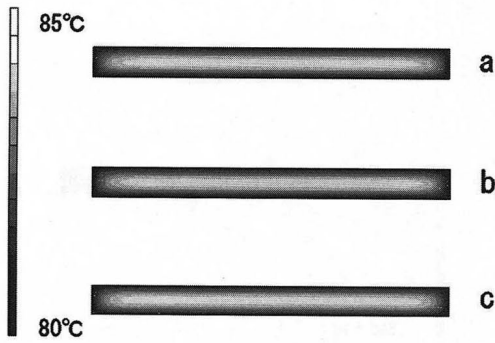


Fig. 7 Contour Diagrams of Temperature (a: $t=5000s$, b: $t=10000s$, c: $t=15000s$, where t is curing time)

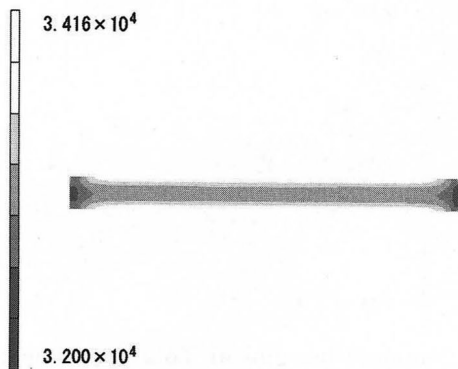


Fig. 8 Contour Diagrams of von Mises Stress [Pa] with Simple Adhesion Model at $t=5000s$

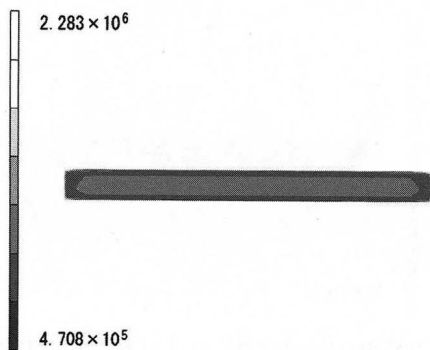


Fig. 9 Contour Diagrams of von Mises Stress [Pa] with Simple Adhesion Model at $t=10000s$

れの時点を経てもエポキシ樹脂内の温度分布にはほとんど変化が生じない。この温度分布は用いる接着モデルには依存しない。なぜなら、この計算モデルでは接着は界面における変位にのみ影響し、熱移動は接着状態とは独立としているからである。

図8～10に3.2.2項の完全接着モデルによるエポキシ樹脂部分の5000s, 10000s, 15000s後におけるミゼスの応力分布を示す。一方で、図11～13に3.2.3項の段階的接着モデルによる5000s, 10000s, 15000s後のミゼスの応力分布も示す。ゲル化前は鉄円筒とエポキシ樹脂は接着状態がないために、図8と11の応力分布には差はない。しかし、図9と12を比較すると、部分的接着状態の応力は完全接着モデルの方が低くなる。これは、図5の実験におけるひずみの増加に合わせるために、完全接着モデルではゲル化

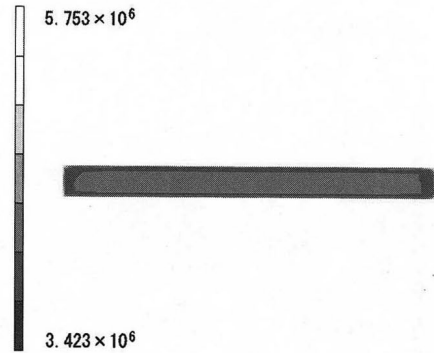


Fig. 10 Contour Diagrams of von Mises Stress [Pa] with Simple Adhesion Model at $t=15000s$

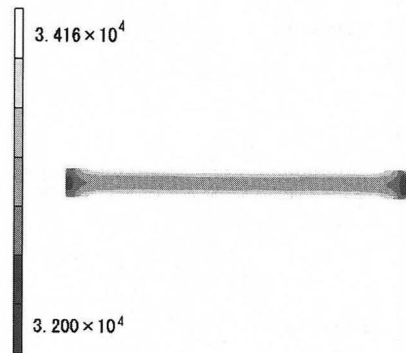


Fig. 11 Contour Diagrams of von Mises Stress [Pa] with Gradual Adhesion Model at $t=5000s$

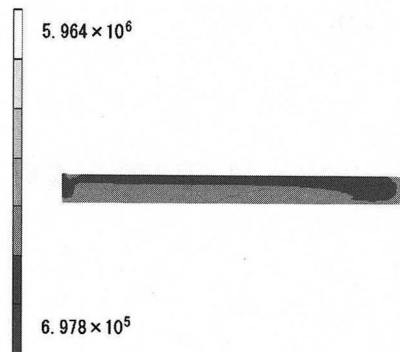


Fig. 12 Contour Diagrams of von Mises Stress [Pa] with Gradual Adhesion Model at $t=10000s$

点を大きくしているためである。また、図10と13の比較においても、応力は完全接着モデルの方が低くなっていることがわかる。完全接着モデルからの予測で反応条件を決定したとすると、有限要素解析により見積もられた残留応力は実際よりも低いことになる。そのため、予期しない界面破壊などが生じる危険がある。一方、図5と6の比較から明らかのように、完全接着状態における鉄円筒表面の円周方向ひずみはどちらの接着モデルであってもほぼ同じである。この結果は、部分的接着状態に受けた履歴がその後のエポキシ樹脂内の応力分布にも影響をおよぼしていることを示している。つまり、完全接着モデルは部分的接着状態における残留応力が低く見積もられるだけでなく、その後の完全接着状態の残留応力も低く見積もられる。このことは、完全接着モデルによる解析結果が製品の残留応力の評価や界面の破壊に対して「危険側」の予測を与えること

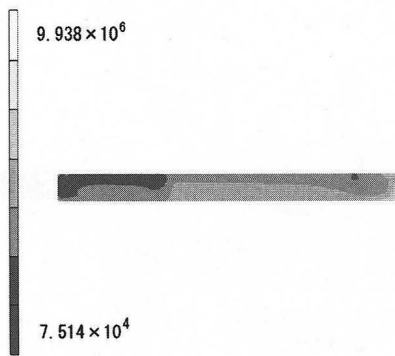


Fig. 13 Contour Diagrams of von Mises Stress [Pa] with Gradual Adhesion Model at $t=15000s$

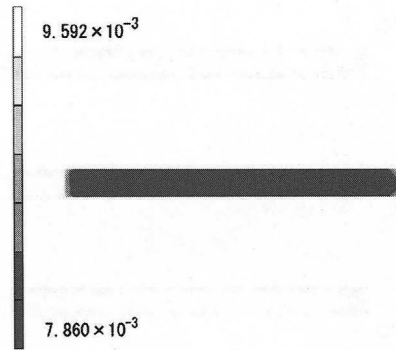


Fig. 16 Contour Diagrams of Total Equivalent Strain with Simple Adhesion Model at $t=15000s$

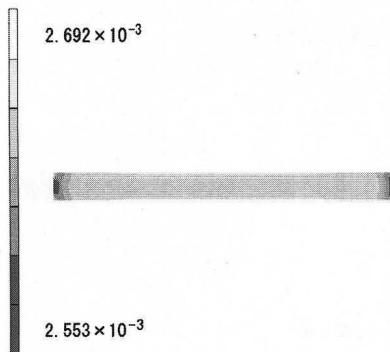


Fig. 14 Contour Diagrams of Total Equivalent Strain with Simple Adhesion Model at $t=5000s$

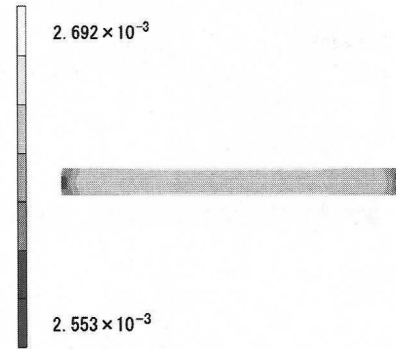


Fig. 17 Contour Diagrams of Total Equivalent Strain with Gradual Adhesion Model at $t=5000s$

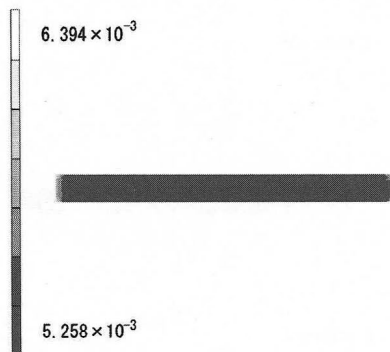


Fig. 15 Contour Diagrams of Total Equivalent Strain with Simple Adhesion Model at $t=10000s$

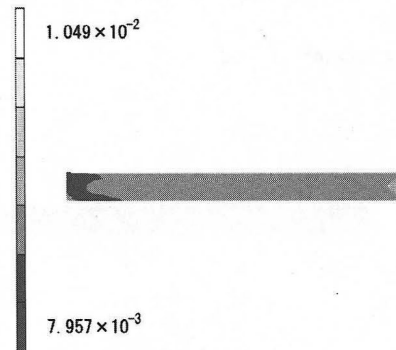


Fig. 18 Contour Diagrams of Total Equivalent Strain with Gradual Adhesion Model at $t=10000s$

を示している。つまり、段階的接着モデルの方が「安全側」の予測ができる点で優れている。

また、図 14~16 に 3.2.2 項の完全接着モデルによるエポキシ樹脂部分の 5000s, 10000s, 15000s 後における全相当ひずみを示した。さらに、図 17~19 に 3.2.3 項の段階的接着モデルによる 5000s, 10000s, 15000s 後の全相当ひずみを示した。全相当ひずみ分布もミゼスの応力分布と同様に未接着状態 (図 14 と図 17 の比較) では、応力分布と同様に使用した接着モデルによる差はない。しかし、図 15 と 18 の比較から部分的接着状態では完全接着モデルの方が低い全相当ひずみとなる。さらに、図 16 と 19 の比較から完全接着状態においてもその傾向は変わらない。つまり、エポキシ樹脂の全相当ひずみにおいても、完全接着モデルによる解析結果が応力と同じように「危険側」の予測を与えることを示している。また、全相当ひずみにおいても段

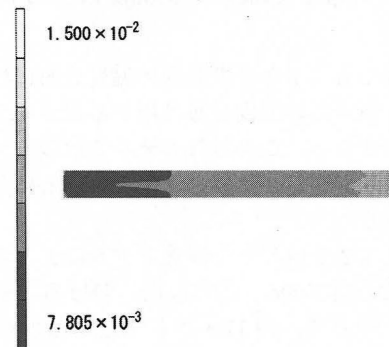


Fig. 19 Contour Diagrams of Total Equivalent Strain with Gradual Adhesion Model at $t=15000s$

階的接着モデルの方が「安全側」の予測ができる点で優れている。

4. 結 言

硬化開始後 7000s から 11000s におけるひずみの増加率の変化は、ゲル化後直ちにエポキシ樹脂と鉄円筒が完全接着されると考えると説明できない。新保ら^{10), 11)}の実験結果と本論文の実験結果から、この現象を理論的に説明するために接着が段階的に進む「段階的接着モデル」を提案した。この段階的接着モデルの鉄円筒表面の円周方向ひずみ変化は、実験結果と非常によく一致し、エポキシ樹脂と鉄円筒の接着は段階的に進行することを示唆している。また、エポキシ樹脂界面が段階的に完全接着状態へ移行する現象は、この論文の系に限らず普遍的なものである。そのため、この段階的接着モデルは、系の形状やエポキシ樹脂の種類に関係なく適用できる。また、段階的接着モデルによる部分接着状態はその後の完全接着状態の応力・ひずみにも大きな影響を与える。エポキシ硬化反応解析では界面接着状態の履歴も考慮しなければならないことを、この結果は示唆している。また、段階的接着モデルの方が応力やひずみの予測において「安全側」の予測ができる点で優れていることがわかった。しかし、界面の破壊が起きてひずみの変化が不連続となる点はこの部分接着モデルでは表現できない。この界面破壊のモデル化は今後の課題として残っている。

参 考 文 献

- 1) 松井広明, 池上皓三: 日本機械学会論文集(A編), 62 (596), 993 (1996)
- 2) Koo, H. S., Park, S. J., Kim, W. B., Kim, C. M., Ha, Y. K. and Kim, Y. S.: Presented at ANTEC 2000, Orland, USA (2000)
- 3) Kaindl, A., Roeckelein, R., Grindling, J. and Gehrig, M.: *Proceedings of 1998 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, Toyohashi, Japan, 277 (1998)
- 4) 福永守高, 山田敏郎, 加納重義, 蒲生正浩: 成形加工, 14 (6), 371 (2002)
- 5) 福永守高, 山田敏郎, 加納重義, 蒲生正浩: 成形加工, 14 (8), 512 (2002)
- 6) 福永守高, 野々村千里: 成形加工, 6(12), 869 (1994)
- 7) Kikuchi, Y., Fukui, T., Okada, T. and Inoue, T.: *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 50, 261 (1992)
- 8) Ricco, T., Pavan, A., and Danusso, F.: *Polym. Eng. Sci.*, 18 (10), 774 (1978)
- 9) 伊藤勝也, 野々村千里, 鈴木利武, 石原英昭: 材料, 49 (12), 1270 (2000)
- 10) 新保正樹: エポキシ樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞, 300 (1986)
- 11) 新保正樹, 藤本健次, 山下芳一: 日本接着協会誌, 20, 188 (1984)
- 12) Serizawa, H., Sato, S., Tsunakawa H. and Kohyama, A.: *Proc. 11th Int. Conf. on Comp. Mater, Vol. II*, Gold Coast, Australia, 759 (1997)