

## 第二篇 应用篇

### 第 1 章 热可塑性聚酰亚胺

#### 1. 绪言

以 60 年代由 Dupont 公司开发的[KAPTON]为代表的芳香族聚酰亚胺因为具有耐热性,耐药品性再加上优异的机械强度和电性能,作为电子制品、各种工业机械、汽车、飞机等的高性能零部件等得到广泛的实用化。但是这种由二苯醚二胺(ODA)和均苯四甲酸二酐(PMDA)构成的聚酰亚胺因为具有不溶、不熔的特性,造成成型加工性差,不得不在前驱体聚酰胺酸的形态成型加工。这个前驱体的聚酰胺酸水解性很强,就需要在冷、暗处保存,还有当闭环生成聚酰亚胺时要生成副产物水,所以得到聚酰亚胺的成型加工品工艺繁琐和必须的设备。这样由于聚酰亚胺自身成型加工性差,就成了妨碍这个性能优异树脂得到更广泛应用的制约因素之一。这使它得到聚酰亚胺树脂虽然具有高性能但也是一个很贵的材料。因此,创立一种技术能使聚酰亚胺树脂既保持其原有优异性能,又具有好的加工性,就成为化学家和树脂生产厂家面对的长期课题之一。

「LARC-TPI」(NASA) 「AURUM」(三井化学)	「ULTEM」(GE)
不溶·可融	可溶·可融
不溶·不融	可溶·不融
「KAPTON」(DuPont) 「VESPEL」(DuPont)	「AVIMID」(DuPont)

图 1 付与聚酰亚胺成型加工性能的方法

改善聚酰亚胺成型加工性的方法如图 1 所示有三种方法。首先是使聚酰亚胺具有溶剂可溶性,也就是发现可溶不熔的方法。这个方法以 Harris、Lanier<sup>1)</sup>为首的许多研究者进行了探讨。通过向聚酰亚胺基本骨架引入体积大的苯基,可得到既保持耐热性又具有溶剂溶解性的「AVIMID」,这是 Dupont 公司开发的<sup>2)</sup>。第二种方法是,使聚酰亚胺既具有溶剂可溶性又具有可塑性,也就是发现了可溶、可熔性的方法。这个方法是由 Takekoshi 等<sup>3)</sup>提出,得到了很好的溶剂溶解性和熔融流动性的结果,GE 公司把它以「ULTEM」上市。这个树脂的玻璃化温度比过去熟知的工程塑料之一的聚醚砜(PES)树脂的 220℃还要低,为 215℃,对各种卤代烃都有 20%以上溶解性,因此现在与传统的聚酰亚胺不同,以聚醚酰亚胺树脂的名义分到另一范围去了。第三种方法是使聚酰亚胺具有可塑性,即发现不溶、可熔性的方法。这个方法由 NASA(美国航空宇宙局)的 St.Clair 等<sup>4)、5)</sup>和三井化学的山口等<sup>6)、7)</sup>进行了探讨。他们使聚酰亚胺具有可溶性,就没有必要使用溶剂,因此不论从环境安全性和生产成本看,都可认为是最有利的方法,所以积极致力于开发。结果,在 70 年代后期由 NASA 的 Langley Research Center 以「LARC-TPI」命名推出了热可塑性聚酰亚胺。其后关于「LARC-TPI」作为高耐热性热熔性粘粘剂开展了大量应用研究。另一方面,三井化学的玉井等<sup>8)~10)</sup>通过对热可塑性和聚酰亚胺重复单元结构之间的相关性研究,发现了聚酰亚胺「AURUM」,这种聚酰亚胺适合制备精密注射成型品、薄膜、流延膜、纤维、予浸物、粘合剂等多种多样的制品,而且具有 250℃以上的高玻璃化转变,并于 80 年代上市。

在本章中首先对聚酰亚胺热可塑性的发现及与重复单元结构的关系进行叙述,接着介绍热塑性聚酰亚胺「AURUM」的基本性能,最后谈到以「AURUM」为代表的热塑性聚酰亚胺的用途开发。

#### 2. 热可塑性聚酰亚胺及其重复单元结构

在进行热塑性聚酰亚胺设计时基本上有两个方案。一个是关于亚胺基的集合性相关的

方案。一个苯环上邻接一个亚胺基是与苯环一同构成一个平板状结构。因此，这个单元由于杂环的强极性和很高的极化率会产生很大的凝集力。它使亚胺单元间的集聚力非常高，使分子链的易动性下降，成为使它具有高熔点 ( $T_m$ ) 和玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的原因之一。这样，要使其具有可塑性就有必要降低其分子间的凝集力。也就是要使聚合物中的重复单元中的亚胺单元的相对浓度降低。换言之，这个方案就是要在出发原料均苯四酸酐和二胺化合物中引入亚胺基以外的热稳定官能团或芳香族原子团，形成亚胺基在重复单元中的浓度下降的方案。

第二个方案是关于分子链弯曲性的方案。如果平面状的芳香族亚胺基是直线且平面排列形成刚直分子链，可以认为即使降低重复单元中亚胺基的浓度也不可能解决其分子集聚问题。要使聚酰亚胺的这种强烈的集聚状态不能形成，就必须使芳香族分子链具有一定程度的自由度，使其不能取同一的立体配位。也就是要使分子链尽可能具有弯曲性，这就要使芳香族分子链采取间位联结，或为了使两个苯环的面排列相互成交叉而引入螺茛 (spiroindane) 骨架等，这是分子设计的指导思想之一。根据这种具有热可塑性聚酰亚胺的设计方案，设计的热可塑性聚酰亚胺已知的已有几种，但有的虽然具有热可塑性，可塑性方面有的又受到了限制。把结构与热可塑性发现相关联起来系统进行研究的例子还不很多，不过已有 Kumar 等<sup>14)</sup>、Tamai 等<sup>15)</sup> 的研究事例。

现在，作为耐热粘结剂用的热可塑性聚酰亚胺有几个品种，但可以加热熔融成型的热可塑性和耐热性兼备的，而且又可作商品买得到的芳香族聚酰亚胺已知的只有三井化学的「AURUM」。

表 1 醚系二胺的分子链长与聚酰亚胺  $T_g$  的关系

聚酰亚胺	芳香族四酸二酐	Y	$\eta$ (dl / g) <sup>a)</sup>	$T_g$ (°C) <sup>b)</sup>
P1	ODPA		1.5 <sup>c)</sup>	326
P2	ODPA		0.52	242
P3	ODPA		0.50	222
P4	ODPA		0.45	204
P5	ODPA		0.47	261
P6	ODPA		0.49	205
P7	ODPA		0.45	189
P8	ODPA		0.54	181

a) 在 35°C 混合溶剂中(对氯苯酚/苯酚=9/1 wt/wt)浓度为 0.5% 来测定对数粘度

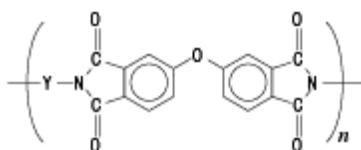
b) 用 DSC 测定，加热速度为 16°C/分

c) 粘度测定时在溶剂中不溶

以各种醚系二胺和 3,3', 4,4'-二苯醚四酸酐 (OPDA) 得到的聚酰亚胺为例，把它的重复单元和玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 之间的关系测定的结果列于表 1、表 2 中。这类聚酰亚胺的重复单元结构的不同，明显反应在它们的耐热性标志的玻璃化转变温度和熔融流动性上。为此分子量 ( $\eta$ : 对数粘度) 应控制在 0.45~0.55dl/g，聚合物的分子末端用邻苯二甲酸酐封端。表 1 总结了从具有不同分子链长的醚系二胺化合物得到的聚酰亚胺。P1~P4 都是从氨基

在对位的二胺得到的聚酰亚胺。由 P1 到 P4 所用的二胺的分子链长是愈来愈长的。与此相

表 2 醚系二胺中间位比率和分子链长与聚酰亚胺 T<sub>g</sub> 的关系



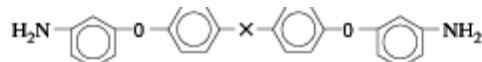
聚酰亚胺	芳香族四酸二酐	Y	$\eta$ (dl / g) <sup>a)</sup>	T <sub>g</sub> (°C) <sup>b)</sup>
P2	ODPA		0.52	242
P9	ODPA		0.50	219
P10	ODPA		0.49	205
P11	ODPA		0.50	222
P12	ODPA		0.50	201
P8	ODPA		0.45	189
P13	ODPA		0.53	168

a) 在 35°C 混合溶剂中(对氯苯酚/苯酚=9/1 wt/wt)浓度为 0.5% 来测定对数粘度

b) 用 DSC 测定, 加热速度为 16°C/分

对应得到的聚酰亚胺的 T<sub>g</sub> 也从 326°C 下降到 204°C。这个倾向在用氨基在间位醚类二胺化合物的 P5~P8 的情况也是相同的, 所用二胺化合物的分子链长愈长得到的聚酰亚胺的 T<sub>g</sub> 由 261°C 降到 181°C。因为所用的四酸二酐是相同的, 因此, 所用的醚类二胺化合物分子链长变长就意味着生成的亚胺基在分子链的重复单元中的浓度下降。从表 1 中的结果可以认为由于重复单元中亚胺基浓度的下降, 亚胺间集聚的能力变弱, 分子间凝集力下降使 T<sub>g</sub> 降低, 热可塑性提高了。

表 3 聚酰亚胺结构与 T<sub>g</sub> 的关系



酸酐	T <sub>g</sub> (°C)					
-SO <sub>2</sub> -	254	237	235	224	211	200
-	250	232	221	216	199	195
-CO-	230	222	211	205	193	183
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	218	212	202	195	184	178
-O-	212	208	199	192	181	171
-S-	208	207	195	186	175	169

芳香环数为两个或三个的不同异构体的醚类二胺化合物和 ODPA 得到的聚酰亚胺的  $\eta$  和 T<sub>g</sub> 归纳在表 2 中。表中 P2、P9、P10 的聚酰亚胺都是两个芳香环二胺异构体与 ODPA 得到的聚酰亚胺, 这些聚酰亚胺具有异构体关系。依 P2、P9、P10 的顺序作为单体的二胺

化合物中,间位键的含有率是增加的。于是按这个顺序得到的聚酰亚胺的  $T_g$  是 242°C、219°C、205°C 下降的。这个倾向在芳香环数为三个的二(氨基苯氧基)苯的异构体二胺和 ODPA 得到的聚酰亚胺 P11、P12、P8、P13 中也是相同的。也就是 P11、P12、P8、P13 中的聚酰亚胺哪个都是异构体的关系,按这个顺序使用的二胺化合物中,间位键的含有率是增加的。这些结果中酸酐是相同的,作为原料所用的二胺化合物中,间位键含量的增加意味着得到的聚酰亚胺分子间有弯曲性。也就是说间位键比率增加,使聚酰亚胺分子链的自由度增加,这将使分子容易取不同的立体配位。这个结果,可以作为弯曲性改变而使  $T_g$  下降,可塑性增强的例子。



图 2 聚酰亚胺结构与熔融流动性的关系简略图

氨基在间位有四个芳香环的各种醚类二胺化合物和各种四羧酸二酐得到的聚酰亚胺的  $T_g$  归纳在表 3 中。表中纵向栏是二胺化合物中央位置的联结基 X 的种类,而横向栏记载的是四羧酸二酐的酸酐以外部分的结构和酸酐名称的缩写。注意一下 PMDA 栏,看纵栏所用的醚类二胺化合物中央的联结基 X 从砜基到硫醚基的变化顺序  $T_g$  是从 254°C 下降到 208°C。这个倾向在酸酐成份改变为 DSDA、BPDA、BTDA、ODPA、HQDA 也同样是二胺化合物中央的联结基 X 也是由砜基到硫醚的顺序所得的聚酰亚胺的  $T_g$  下降。再从醚类二胺化合物的中央联结基 X 为砜基的情况看一下,四羧酸二酐成份沿 PMDA、DSDA、BPDA、PTDA、ODPA、HQDA 的变化得到的聚酰亚胺的  $T_g$  从 254°C 降到 200°C。这种由于四羧二酐结构不同产生的聚酰亚胺的  $T_g$  的变化行为,在二胺化合物的中央联结基 X: 是直接联结羰基,异丙基,醚基,硫醚基的任何一种都有相同倾向,也就是说四羧酸二酐由 PMDA 到 HQDA 依序改变所得到的聚酰亚胺的  $T_g$  均下降。由此可知,由原料单体所使用的醚类二胺化合物中央的联结基 X 以及四羧酸二酐结构中的自由度的增加也就是随聚酰亚胺重复单元结构的自由度的增加,得到的聚酰亚胺的  $T_g$  下降,和可塑性增强。

由各种芳香环数、氨基取代位置、联结基种类不同的醚类二胺化合物和各种四羧酸二酐得到的聚酰亚胺的热可塑性(熔融流动性)归纳的简略图如图 2 所示。聚酰亚胺的熔融流动性是用高化式流速测验器(flow tester)在加载下,从室温以 5°C/min 的加热速度加热到 500°C 的方法来评估的。图 2 中的网点部分是具有热可塑性的区域,白的部分是没有热可塑性的区域。从这个概略图可知,由二苯醚二胺(氨基在对位有两个芳香环的二胺化合物)和 PMDA 构成的,传统的聚酰亚胺结构(「KAPTON」、「VESPEL」等)是在没有熔融流动性

的区域。另外可知由 3,3'-二氨基苯二甲酮(胺基在间位,芳香环两个的二胺化合物)和 BTDA 构成的由 NASA 开发的「LARC-TPI」在具有热可塑性区域。注射成型「AURUM」是氨基在间位有四个芳香环的二胺化合物和 PMDA 构成的,在图 2 中的具有熔融流动性区域。

### 3. 热可塑性聚酰亚胺

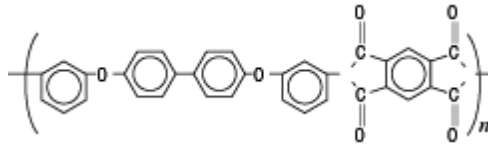


图 3 「AURUM」的化学式

表 4 「AURUM」的基本物性

項目	单位	「AURUM」	「PEEK」	「ULTEM 1000」	「VESPEL SP-1」*
玻璃化转变温度	°C	250	143	215	-----
結晶融解温度	°C	388	334	-----	-----
密度	kg / m <sup>3</sup>	1.33 × 10 <sup>3</sup>	1.30 × 10 <sup>3</sup>	1.27 × 10 <sup>3</sup>	1.36 × 10 <sup>3</sup>
拉伸強度	MPa	92.2	97.1	105	72.4
弯曲強度	MPa	137	142	145	96.5
弯曲模量	GPa	2.94	3.73	3.30	2.48
压缩強度	MPa	120	120	140	-----
Izod冲击强度 (缺口)	J / m	88	69	49	-----

\* "Engineering Plastics" Edited by T. Hirai, Plastic Age Press, p209, (1984)

「AURUM」是三井化学独自的技术开发的热可塑性聚酰亚胺,在具有传统聚酰亚胺树脂特有的高耐热性、机械、电性能的同时,还能注射、挤出成型的优异的具有热可塑熔融流动性的聚酰亚胺树脂。「AURUM」的重复单元的结构如图 3 所示。「AURUM」是含联苯

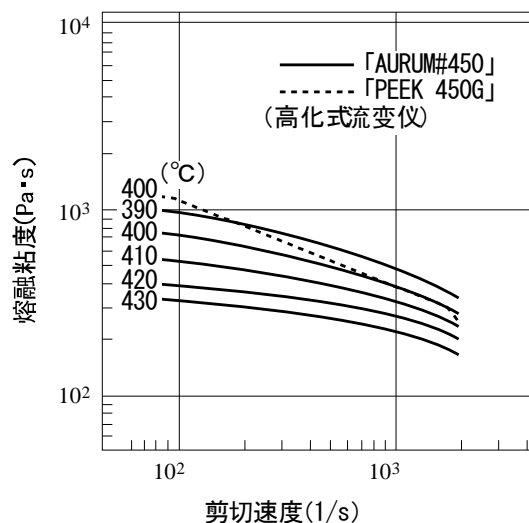


图 4 「AURUM# 450」的熔融粘度对剪切速度的依存性

表 5 「AURUM# 450」的耐药品性  
 <耐药品性(室温下、浸渍10天)>

		非晶	结晶
· 盐酸	10%	○	○
	35%	○	○
· 硫酸	35%	○	○
	98%	×	○
· 硝酸	35%	○	○
	68%	×	△
· 氢氧化钠	10%	○	○
	40%	○	○
· 氢氧化钾	10%	○	○
	40%	×	○
· 机油		○	○
· 润滑油		○	○
· 甲苯		○	○
· 过氯乙烯		○	○
· 三氯乙烯		○	○
· 二氯甲烷		△	○
· 氯仿		△	○
· 汽油		○	○
· 煤油		○	○

注) ○: 无变化, △: 稍有开裂, ×: 溶胀或溶剂

结构, 胺基为间位取代的醚类二胺化合物与 PMDA 构成的均苯四酸亚胺的一种。「AURUM」和其它可注射成型的工程塑料聚醚醚酮 PEEK, 「ULTRM」以及没有热塑性的 Dupont 公司的传统聚酰亚胺「VESPEL」的基本热、机械性能归纳在表 4 中。表中「VESPEL」引用了 Hirai 等<sup>16)</sup>的数据。由表中可知, 「AURUM」的玻璃化转变温度为 250°C, 结晶熔融温度为 388°C, 是一种半结晶性热可塑性树脂, 其耐热性与 PEEK、「ULTEM-1000」相比格外高, 还有它的注射成型品的机械物性和 PEEK、「ULTEM-1000」及烧结成型的「VESPELSP-1」是同等水平的。「AURUM」的阻燃性试验也达到了 UL-94 的 V-0 和 5VA 的标准, 化学耐热性也很优异的树脂材料。「AURUM」还有完全非晶性的 M-系列, 和高结晶性的 HT 系列, 随用途不同可分别选用。

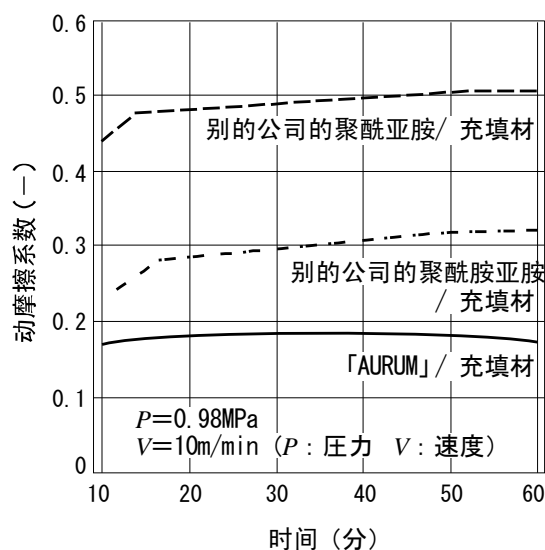


图 5 「AURUM」的摺动特性(动摩擦系数的经时变化)

「AURUM」根据熔融粘度的不同从 300pa·s~1000 pa·s 范围有三个品种, 从低粘度开始分为「#400」、「#450」、「#500」。「#450」的熔融粘度的剪切速度依赖性如图 4 所示。

从图中可知「#450」的熔融流动性与「PEEK450G」几乎是相同水平，可知有较好的熔融流动性。表 5 是它在室温下浸泡十天的耐药品性的试验结果。在非晶状态下会被一部分强酸或强碱所侵害，但结晶状态下则几乎能耐所有试剂。

实用特性之一的滑动特性如图 5 所示。这个图中的压力 P 和速度 V 分别为 P=0.98Mpa, V=10m/min 时的动摩擦系数的时间依赖性。由此，可以判断动摩擦系数愈低，且时间依赖性愈小其滑动特性愈好。图中结果表明「AURUM」填充料与其它公司的材料相比有良好的滑动特性。对精密机械、产业机械零件或汽车、输送机械零件来讲，人们经常会讨论材料在

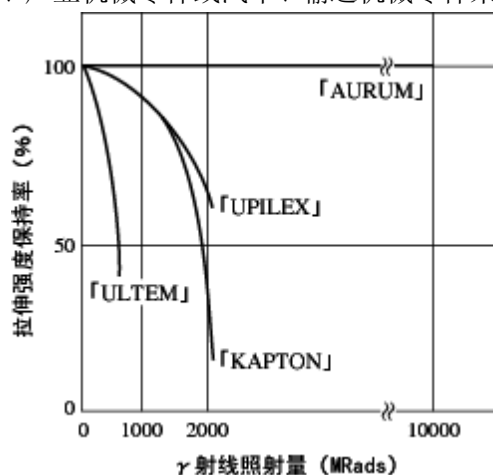


图 6 「AURUM」的耐射线性

(日本原子能研究所高崎研究所的数据)

各环境下的滑动特性，这也是「AURUM」被认可的特性之一。日本原子能研究所高崎研究所所作的耐放射性实验的结果如图 6 所示。从这个结果可知，在经过 1000M Rads 的 γ 射线照射后，强度几乎没有下降，表明有优异的耐放射性。这就有望在原子能设备、放射线设备、铀浓缩等暴露在大量放射线或电子束的机器零件上代替金属使用。

#### 4. 热可塑性树脂的用途开拓

热可塑性聚酰亚胺由于具有传统聚酰亚胺所没有的「可以熔融成型」的特征，在图 7 所示的各领域得到了广泛的应用开拓。例如精密注射成型部件，多数是与碳纤维或陶瓷粉末相复合后用高速注射成型制备。在要求同时满足耐热、耐摩耗，尺寸稳定，强度、耐药品性等各种性能的用途（汽车、产业机器、电子电气制品）中得到了实用化。应用各种热可塑性聚酰亚胺的领域就有敷铜多层板的粘合层。这个领域应用热可塑性聚酰亚胺的理由有：①不纯物的含量特别低，铜不易串动；②热时的贴紧强度高；③ $T_g$  高，使表面实装 wire bonding 收率提高；④介电常数介电损耗低，适应线路的高速度；⑤Z 轴方向的线膨胀系数低，能提高孔内镀（through hole 镀）的可信赖性；⑥不会碳化、老化，高温耐热性好<sup>17)</sup>。不过，主要还是因为很难发生铜扩散，所以在精细加工时有长期可靠性。采用这种粘结层的敷铜层板已知的有新日铁的「ESPANEX」或三井化学的「NEOFLEX」。还有在各种金属箔或非热可塑性聚酰亚胺上紧密贴上热可塑性聚酰亚胺的双层板，还有在其上贴上铝，钼铜合金等散热用金属板等基板，作为各种电子零件也产品化了。用三井化学开发的热可塑性聚酰亚胺<sup>18)</sup>、<sup>19)</sup>作基体的碳纤维予浸物的碳纤维复合材料，正计划用在 2.4 马赫的超音速飞机中（美国：HSCT 计划，日本：SST 计划）作为下一代超音速飞机用的一级结构材料的候选材料，正在国内主要重工业公司或美国主要飞机公司进行评价。在这种用途中适用的基体树脂所要求的特性可举出：①高强度；②高耐热性；③耐药品性；④低比重和适应大型结构件的制备；⑤良好的成型加工性。作为有可能满足这些条件的候补材料有：NASA 的「PETI-5」，Cytac 的「RIGIDITE5250-4」<sup>22)</sup> 三井化学的「PIXA 类树脂」<sup>23)</sup> 等。从初次飞行开始已超过 30 年

以上超音速飞机コンコルド在 2010 年左右达到耐用年限，还有伴随コンコルド开发以后的飞机技术的进步，以实现下一代超音速运输机的期望和着手国际共同开发机遇的增加为背景，由科学技术厅的航空、电子等技术审议会提出的日本面向 21 世纪必须重点发展的重要技术之一，就是下一代超音速飞机技术。受这个提议委托的文部科学省航空宇宙技术研究所，从 1997 年开始就开展了下一代超音速技术的研究开发，其中的一环就是「小型超音速试验机计划」中的超音速飞行试验机的制造，2005 年实施试验飞行。作为这个试验机的主翼材料，已决定用三井化学的「PIXA 类树脂」作基体树脂的复合材料<sup>24)</sup>。虽然是小型试验机用，却将成为下一代 SST 用的候补材料，在世界上最先做超音速飞行。

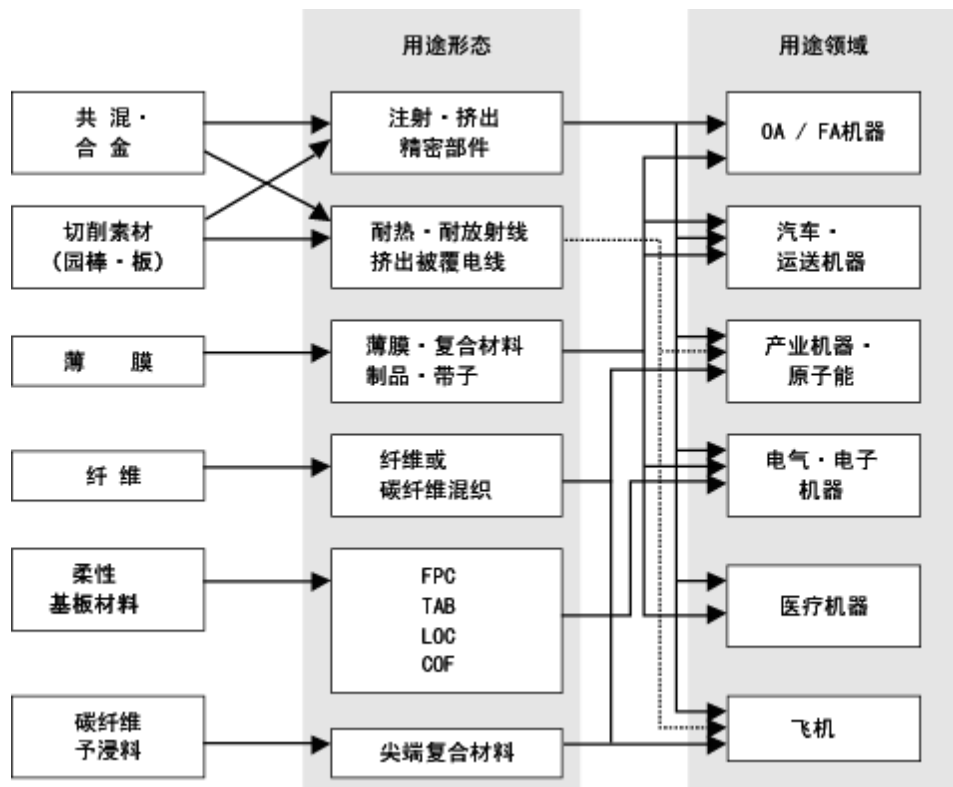


图 7 热塑性聚酰亚胺的用途

## 5. 结束语

如上所述，热塑性聚酰亚胺树脂在各种产业领域展开多方面的用途开拓，不过各个领域都提出了改善加工性的希望。另一方面，由于聚酰亚胺树脂有优异的基本特性，有望作为有可能代替金属材料的有机材料的候补之一，为此也正在追求可能达到有机材料极限的高水平的耐热性。提高热塑性和提高耐热性在某种意义上讲是两个相反性能的提高。但是最近通过热可塑性树脂的微交联技术的引入，正在试探把有相反要求的两种性能巧妙的同时满足。因此要求相反性能的提高也许不是不可能的。



## 参考文献

- 1) F.W.Harris, L.H.Lanier: Structure-Solubility Relationships in Polymers, Academic Press, NY, p.183, (1977).
- 2) H.H.Gibbs, C.V.Breder: ACS Polymer Prep., 15(1), 775, (1974).
- 2) T.Takekoshi, C.E.Olsen, et al.: Abstract from IUPAC 32nd Int.Symp.On Macromolecules, Kyoto, p.464, (1988).
- 4) D.J.Progar, V.L.Bell and T.L.St.Chair: U.S.Pat.4, 065, 345 to NASA, 1977.
- 5) T.L.St.Clair, D.J.Proger: J.Adhesion, 47, 67, (1994).
- 6) A.Yamaguchi, M.Ohta: Int.SAMPE Tech.Conf.Series, 18, 229, (1986).
- 7) 山口彰宏, 太田正博, 玉井正司, 山口桂三郎, 森田守次: 第44回高分子学会年次大会讲演预印集, 44 (1), 84, (1995).
- 8) 玉井正司, 川島三郎, 太田正博, 及川英明, 大越浩次, 山口彰宏: 日本特许第2, 537, 188号 (三井化学), 1996.
- 9) S.Tamai, M.Ohta, S.Kawashima, K.Iiyama, H.Oikawa, A.Yamaguchi, K.Ohkoshi and M.Yoshikawa:U.S.Pat.5, 288, 843(to Mitsui Chemicals, Inc.), 1994.
- 10) S.Tamai, T.Kuroki, A.Shibuya and A.Yamaguchi: Polymer, 42, 2373, (2001).
- 11) D.Wilson, et al.: POLYIMIDES, Blackie, NY, p.58, (1990).
- 12) S.Tamai, S.Kawashima, Y.Sonobe, M.Ohta, H.Oikawa and A.Yamaguchi: U.S.Pat.4, 734, 482 (to Mitsui Chemicals, Inc.), 1988.
- 13) M.Hasegawa, et al.: macromolecules, 32, 387, (1999).
- 14) D.J.Kumar: J.Polym. Sci, Polym.Chem., 20, 3439, (1984).
- 15) S.Tamai, A.Yamaguchi and M.Ohta: Polymer, 37, 3683, (1996).
- 16) T.Hirai: Engineering Plastics, Plastic Age press, p.209, (1984).
- 17) 中村明彦等: Electronic Packaging Technology, 8(11), 26, (1992).
- 18) S.Tamai, M.Ohta, S.Kawashima, K.Iiyama, H.Oikawa and A.Yamaguchi: U.S.Pat.5, 459, 233(to Mitsui Chemicals, Inc.), 1995.
- 19) T.Kuroki, A.Shibuya, S.Tamai and A.Yamaguchi: ICCE7 (Seventh Annual International Conference on Composites Engineering), p.491, (2000).
- 20) 平成11年度輸送用先端複合材料設計製造技術の開発耐熱複合材料適用技術の開発成果報告書(特別外訂)。
- 21) G.Wei and H.-J.Sue: J.Appl.Polym.Sci., 74, 2539, (1999).
- 22) P.M.Hergenrother and J.G.Smith, Jr.: Polymer, 35, 4857, (1994).
- 23) 本田佳之等: 第38回飛行機シンポジウム講演集, p.613, (2000).
- 24) <http://www.nal.go.jp/www.-j/res/nalnews/y2000/m11/4/4.htm>.

(玉井 正司)