

# タルク・ゴムを含有するポリプロピレン射出成形品における成形変形の検討

## —成形条件がコーナ倒れに及ぼす影響—

高原 忠良<sup>\*1</sup>・古橋 洋<sup>\*2</sup>・前田 秀典<sup>\*3</sup>・井ノ山 達也<sup>\*4</sup>・小山 清人<sup>\*5</sup>

### Study of Warpage in Injection Molding Using Rubber and Talc-filled Polypropylene — Influence of Molding Conditions on Corner Deformation —

Takahara, Tadayoshi<sup>\*1</sup>/Furuhashi, Hiroshi<sup>\*2</sup>/Maeda, Hidenori<sup>\*3</sup>/Inoyama, Tatsuya<sup>\*4</sup>/Koyama, Kiyohito<sup>\*5</sup>

The most popular resin material for automotive plastic parts is polypropylene, which includes talc for stiffness and heat-resistance. The anisotropic thermal expansion coefficient is well documented for talc reinforced polypropylene, but there are almost no technical papers for warpage. Therefore, using this kind of material and molding with an “L” shaped cross section, the influence of molding conditions on corner deformation is discussed in this study.

The results of this study are as follows ;

- 1) Shrinkage rate in the thickness direction is a few times larger than that in the planar direction (flow direction and transverse direction). By SEM observation, talc orientation for planar direction was confirmed. This talc orientation can hinder shrinkage in the planar direction, so the shrinkage rate in the thickness direction is relatively larger.
- 2) Three relationships were confirmed; negative correlation between injected weight (i.e. specimen weight) and shrinkage rate in the thickness direction, positive correlation between shrinkage rate in the thickness direction and corner deformation, and injected weight was varied by molding condition.

From the results above, corner deformation is examined when ; molding condition changes the injected weight, injected weight varies the shrinkage rate in the thickness direction, and when the shrinkage rate in the thickness direction induces corner deformation.

**Key words** : Corner Deformation/Injection Molding/ Polypropylene/Anisotropic shrinkage rate

<sup>\*1</sup> トヨタ自動車(株) 内外装生技部  
豊田市元町1番地 (〒470-8573)

Plastic Parts Engineering Division, Toyota Motor Corporation

<sup>\*2</sup> (株)デンソー 生産技術部

刈谷市昭和町1-1 (〒448-8661)

Production Eng. Dept. DENSO CORPORATION

<sup>\*3</sup> (株)トヨタプロダクションエンジニアリング アセンブリエンジニアリング部

豊田市元町1番地 (〒470-8573)

General Assembly Engineering Division,

Toyota Production Engineering Corporation

<sup>\*4</sup> 関東自動車工業(株) エンジニアリング事業本部 第1生技部

裾野市御宿1501 (〒410-1198)

Production Engineering Division Group, Production Engineering I Div., Kanto Auto Works, Ltd

1501, Mishuku Susono, Shizuoka 410-1198, Japan

<sup>\*5</sup> 山形大学工学部 機能高分子工学科

米沢市城南4-3-16 (〒992-8510)

Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University

4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan

2007.8.31 受理

## 1. 緒 言

自動車には、バンパ、インストルメントパネル、インテークマニホールドをはじめとして、多数の樹脂部品が使用されている。燃費並びに、炭酸ガス排出量規制への対応のための車両の軽量化に相まって、その使用率（体積比）はさらに拡大すると予測される。一方近年、これらの樹脂部品は大型化かつ、形状が複雑になる傾向にある。競争力の高い高品位な車両のためには、反りや変形のない寸法精度の高い部品を成形することが重要となってきた。

自動車用樹脂部品の、もっとも一般的な材料はポリプロピレンであり、またその大半は射出成形法で生産される。過酷な自動車の使用環境に耐えるために、これらのポリプロピレンには、剛性と耐熱性の確保のためにタルクが、耐衝撃性の確保のためにゴム分が添加されている。

これまで、ガラス繊維強化樹脂の成形変形に関しては、多数の研究例<sup>1)~3)</sup>があるものの、タルクを含有したポリプロ

Table 1 Molding Conditions (Set-up value)

	Resin temperature	Temperature of cooling water Cavity/Core	Injection rate	Holding pressure	Pressure holding time	Cooling time
	℃	℃	cm <sup>3</sup> /s	MPa	sec	sec
Standard	235	20/20	150	35	10	20
Low injection rate	235	20/20	25	35	10	20
High injection rate	235	20/20	275	35	10	20
Low holding pressure	235	20/20	150	20	10	20
High holding pressure	235	20/20	150	50	10	20
Low resin temperature	210	20/20	150	35	10	20
High resin temperature	250	20/20	150	35	10	20
Cavity temperature + 20℃ *1	235	40/20	150	35	10	20
Core temperature + 20℃ *1	235	20/40	150	35	10	20

\*1 Only applied for corner deformation moldings

ロピレンの用途の大半が自動車に限定されることもあり、成形変形に関する研究は少ない。一方、タルクを含有したプロピレンにて、線膨張係数の異方性が報告<sup>4)</sup>されている。厚み方向の線膨張係数が面内方向（流動方向および、その直交方向）の線膨張係数に比べて大きくなるという報告であり、成形変形への影響を示唆している。

成形変形に関する研究としては、前述のような繊維強化材の配向に着目した研究<sup>1)~3)</sup>の他、歪の分布に着目した研究<sup>5)</sup>などがあるが、いずれも面内での物性分布に着目した研究である。厚み方向に着目した研究としては、厚み方向を層別し各層の面内の線膨張係数に関する研究<sup>6)</sup>が見られる程度である。

複雑化する部品の成形変形に関して検討するため、筆者らはこれまで、立体的な形状において検討<sup>7),8)</sup>を行ってきた。すなわち、断面がL字の成形品において、コーナ部がその角度を小さくするという口閉じ変形（以降、コーナ倒れと称する）に関する研究である。

そこで本研究では、タルクを含有したポリプロピレンにおいて、成形条件がコーナ倒れ量に及ぼす影響の解明を目的とした。

具体的には、(1) 断面がL形状の供試品にて、成形条件とコーナ倒れ量の関連性、(2) 平板形状の供試品にて、成形条件と成形収縮率の関連性、(3) 電子顕微鏡による断面構造の観察にて、成形変形と構造の関連性について検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料

主として自動車内装部品に使用される、タルク・ゴムを含有するポリプロピレン（株プライムポリマー製、TSOP-GP5）を用いた。この材料の組成は、ポリプロピレン：ゴム：タルクの重量分率が65：15：20である。なお、それぞれの密度は、ポリプロピレンが0.90 g/cm<sup>3</sup>、ゴムが0.87 g/cm<sup>3</sup>、タルクが2.7 g/cm<sup>3</sup>である。

### 2.2 成形条件

検討した成形条件を表1に示す。この条件は、自動車用内装部品の成形条件範囲を参考とし、より確実に挙動を把

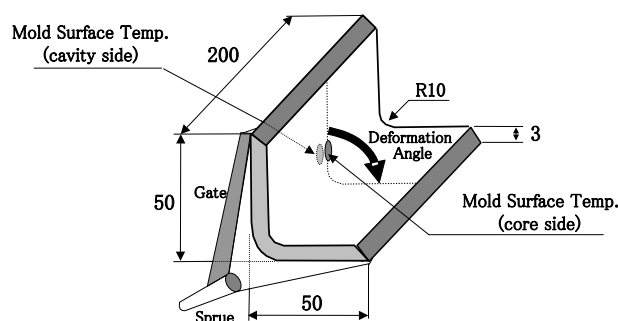


Fig.1 L-sharp specimen ; Molding shape for corner deformation, measurement line of corner deformation, and measurement points of die surface temperature

握するために、成形不良（バリやヒケなど）の発生しないことを確認し通常より広い範囲とした。ショット毎にモニターが可能な射出率（射出速度としてモニター）や保持圧力（ピーク圧をモニター）は、ショット毎に設定値と差がないことを確認するとともに、ショット毎のモニターが困難であった樹脂温度と金型表面温度は、適宜計測することで実験の精度を確保した。

### 2.3 コーナ倒れ測定用供試品成形実験と測定方法

ファナック（株）製の電動射出成形機 ROBOSHOT S-2000 i150 B（最大型締力 1500 kN）により、図1に示す供試品を成形した。この供試品は、200 mm×50 mm×50 mmでコーナ内側部R10のL字断面形状で、ゲートは、短辺側にファンゲートを設置した。また、金型内で樹脂流動の先端が並行流となるようにゲート厚みを調整した。板厚は、自動車用内装部品の一般的な板厚の3 mmとした。

ゲート部の離型後の収縮の影響を排除するため、供試品は脱型直後にゲートカットした。平置きで徐冷した際の接触による温度不均一による変形を排除するために吊り下げた状態で室温まで徐冷した。この後、供試品重量（秤量0.01 g）を測定した。なお、この重量は、同一の金型のキャビティ部に充填された樹脂の重量であるが、成形条件によりその樹脂量は異なる。このため、この供試品重量を、今後、キャビティ部充填重量と称する。

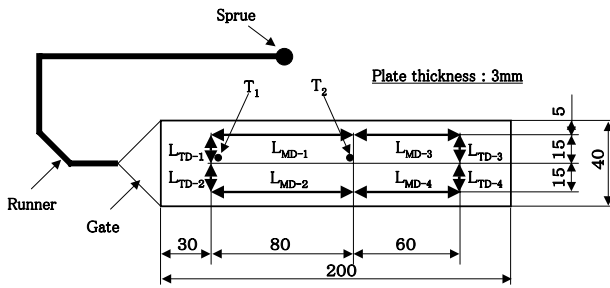


Fig. 2 Plane sharp specimen ; Molding shape for shrinkage rate, measurement lines of shrinkage rate in MD and TD, and measurement points of shrinkage rate in ND

成形後、室温にて約 24 時間保管し寸法を安定化させた後に、非接触式レーザー 3 次元測定器（パルステック工業(株)製, TDS 1623 D) で形状を測定した。コーナ倒れの評価部位は、図 1 に示すように長辺側の midpoint とし、成形品の内側の 2 面の交差角度  $\alpha$  (実際には、長辺側の midpoint の線分の交差角度) を算出し、金型の同部位の交差角度  $90^\circ$  との差分を式(1)により算出しコーナ倒れ量  $\phi$  ( $^\circ$ ) として評価した。

$$\phi = 90 - \alpha \quad (1)$$

また、マイクロメータ (株ミットヨ製, 406-511 秤量 0.001 mm) により長辺側の midpoint と短辺側 midpoint の交点部の板厚  $t$  を測定した。この寸法とあらかじめ測定した金型の当該部位の厚み  $t_0$  により、次式より厚み方向成形収縮率  $\varepsilon_{ND}$  を算出した。

$$\varepsilon_{ND} = \frac{t_0 - t}{t_0} \quad (2)$$

従来、 $t_0$  に該当する金型内の隙間寸法の測定は困難なため、金型加工寸法で代用していたが、本研究においては、粘土状の硬化性樹脂を型内にはさみこむことで、高精度に測定した。すなわち、所要量の型取り用硬化性シリコン樹脂 (東レダウコーニング(株)製 SE 9530 B) を金型に配設し型閉じ昇圧完了状態で硬化まで放置した後に、回収した樹脂の当該部の板厚を測定するという方法である。なお、あらかじめこの樹脂の硬化収縮率を測定し補正した。いずれの条件・測定も、再現性の確認も兼ねて同一条件で 3 個測定した。

#### 2.4 成形収縮率測定用供試品成形実験と測定方法

東芝機械(株)製の電動射出成形機 IS-130 GN (最大型締力 1260 KN) により、図 2 に示す形状の供試品を成形した。この供試品は、200 mm  $\times$  40 mm の平板で、ゲートは、短辺側にファンゲートを配設し、金型内で樹脂流が概略並行となるようにゲート厚みを調整した。板厚は、コーナ倒れ測定用供試品と同様に 3 mm とした。

脱型後から試供品重量測定までの取り扱いはコーナ倒れ測定用供試品と同様とした。

その後、室温にて約 24 時間保管し寸法を安定化させた後に、光学顕微鏡 (株ニコン製 工場顕微鏡 II 型 倍率 100 倍) にて、図 2 の各部位のケガキ線間距離を求めて成形品寸法  $L$  とした。この寸法と、あらかじめ計測してある金

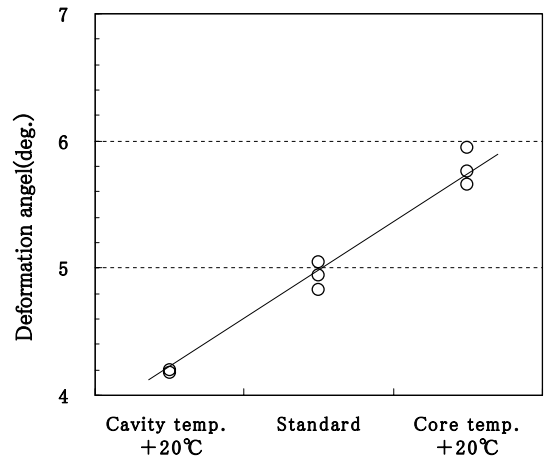


Fig. 3 Correlation between deformation angle and mold temperatures (3 samples each)

型のケガキ線間距離  $L_0$  とにより、成形収縮率を算出した。

図 2 に示すように、樹脂流れ方向 (以降、MD と称す) と樹脂流れ直交方向 (以降、TD と称す) のいずれも、ゲート側 2 箇所と端末側 2 箇所を測定し、その平均値を各方向の成形収縮率、 $\varepsilon_{MD}$ 、および  $\varepsilon_{TD}$  とした。

$$\varepsilon_{MD} = \frac{L_{0-MD} - L_{MD}}{L_{0-MD}} \quad (3)$$

$$\varepsilon_{TD} = \frac{L_{0-TD} - L_{TD}}{L_{0-TD}} \quad (4)$$

また、コーナ倒れ測定用供試品と同様に、厚み方向成形収縮率  $\varepsilon_{ND}$  を算出した。この後、供試品重量 (秤量 0.0001 g) を測定した。コーナ倒れ測定用供試品と同様にこの供試品重量を、キャビティ部充填重量と称する。いずれの条件・測定も、再現性の確認も兼ねて同一条件で 5 個測定した。

#### 2.5 断面観察

タルクの配向を確認する目的で、主な成形条件の供試品に関して、走査型電子顕微鏡 (株日立製作所製, S-4800) による反射電子像を観察した。比較検討として、ペレットをホットプレートで加熱溶融し、プレス成形した平板、すなわち、射出成形に比べて、せん断が無視できるほど小さいサンプルを成形し、その断面を観察した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 コーナ倒れ検討着眼点の整理

成形条件のうち、設定型温度とコーナ倒れの関係を図 3 に示す。キャビティ型 (L 字の外側) 設定温度に比べてコア型 (L 字の内側) 設定温度が高いほど、コーナ倒れが大きいとの関係を示した。このため、型温度を実測し考察した。型温度の実測は、安定的な連続成形状態での成形直後に型を開き、接触式温度計 (安立計器(株)製 HFT-50, 静止表面測定用プローブ N-234 E-00-1) により図 1 に示すように、キャビティ型とコア型各一箇所の型表面温度を測定した。表 2 は設定型温度と実測型温度の関係である。標準条件ではキャビティ型とコア型を同温度に設定したにもかかわらず、コア型が約  $9^\circ\text{C}$  高い。これは、L 字の内外で熱伝導・放熱条件が異なり、内側が蓄熱しやすいためであ

Table 2 Mold temperature (°C)

	Set-up value			Measured value		
	Cavity	Core	Difference (Core-Cavity)	Cavity	Core	Difference (Core-Cavity)
Standard	20	20	0	31.9	40.6	8.7
Cavity temperature + 20°C	40	20	-20	44.4	43.4	-1.0
Core temperature + 20°C	20	40	20	33.7	47.2	13.5

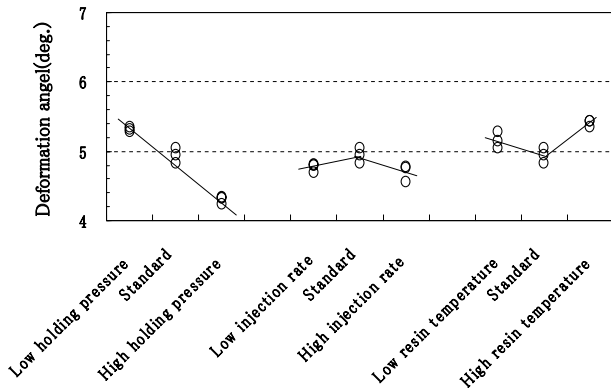


Fig. 4 Correlation between deformation angle and molding conditions (3 samples each)

り、通常に観察される現象である。キャビティ型の設定温度を 20°C 高く設定した条件において、キャビティ型とコア型とはほぼ同温度となるが、この条件においても、約 4° のコーナ倒れが観測された。このことは、コーナ倒れは、熱的要因であるキャビティ型とコア型の温度差以外にも影響されていることを示唆している。そこで、設定型温度を標準条件（キャビティ型とコア型を同温度に設定）に固定し、その他の成形条件の影響に関して検討した。この結果、図 4 に示すようにコーナ倒れは、

- 1) 保持圧力が大きいほど顕著に小さくなる
  - 2) 樹脂温度が高くなると標準条件まではわずかに増加しその後減少する
  - 3) 射出率が高くなると標準条件まではわずかに減少しその後増加する
- との傾向を示した。

筆者ら<sup>7,8)</sup>や Ammar ら<sup>9)</sup>の研究で、厚み方向の成形収縮率  $\epsilon_t$  と面内の成形収縮率  $\epsilon_p$  に差がある場合、すなわち、成形収縮率に異方性がある場合に、コーナ倒れが生じるとのメカニズムが示されている。Ammar らは、そのメカニズムをスプリングフォワード効果として説明している。図 5 において、L 字状断面を用いてこの効果を解説する。当初の形状を淡灰色で、変形後の形状を濃灰色で示す。L 字状断面の半分、すなわち左図の太線で囲んだ淡灰色の台形状の部位に着目すると、 $\epsilon_t > \epsilon_p$  の場合、濃灰色の台形状に変形するが形状の連続性を保持するために結果として右図のようにコーナ倒れが生じるという効果である。このことより、成形条件とコーナ倒れとの関係を解明するため、成形条件と成形収縮率ならびにその異方性との関係に関して着目した。まず、形状が単純な平板形状の供試品において詳細に検討し、ついで、断面が L 字形の供試品にお

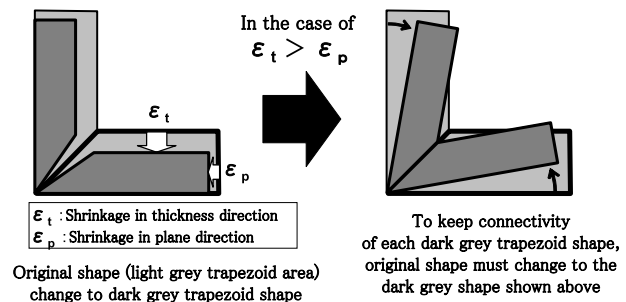


Fig. 5 Spring forward effect: mechanism of corner deformation

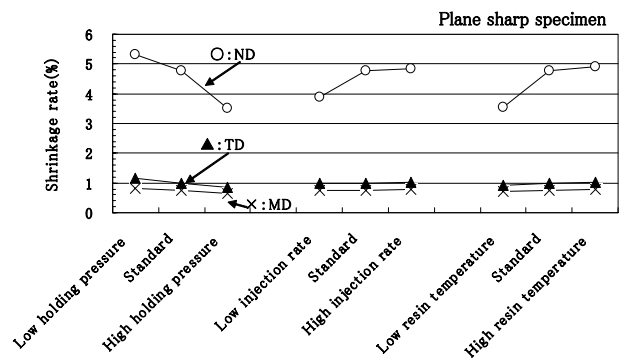


Fig. 6 Correlation between shrinkage rates in three directions (MD,TD and ND) and molding conditions

いてその影響を確認するという進め方とした。

### 3.2 平板状成形品における検討

平板形状の供試品において、MD（流れ方向）、TD（流れ直交方向）、ND（厚み方向）それぞれの成形収縮率  $\epsilon$  を測定した。成形条件は、L 字型によるコーナ倒れ測定供試品成形実験と同等としたが、固定と可動に温度差を設定した場合は面外曲げが生じ、収縮率測定が不可能なため除外した。図 6 のように、いずれの成形条件でも  $\epsilon_{MD}$ （流れ方向） $< \epsilon_{TD}$ （流れ直交方向） $\ll \epsilon_{ND}$ （厚み方向）との傾向の成形収縮率の 3 軸異方性、とりわけ、 $\epsilon_{ND}$  が大きい傾向を示した。さらに、図 7 に示すように各方向相互の成形収縮率は、式 (5)~(7) のような正の相関関係を示した。成形収縮率の 3 軸異方性は常に一定の割合で変化することを示している。

$$\epsilon_{ND} = 0.5 \epsilon_{TD} + 0.25 \quad (5)$$

$$\epsilon_{MD} = 0.07 \epsilon_{ND} + 0.45 \quad (6)$$

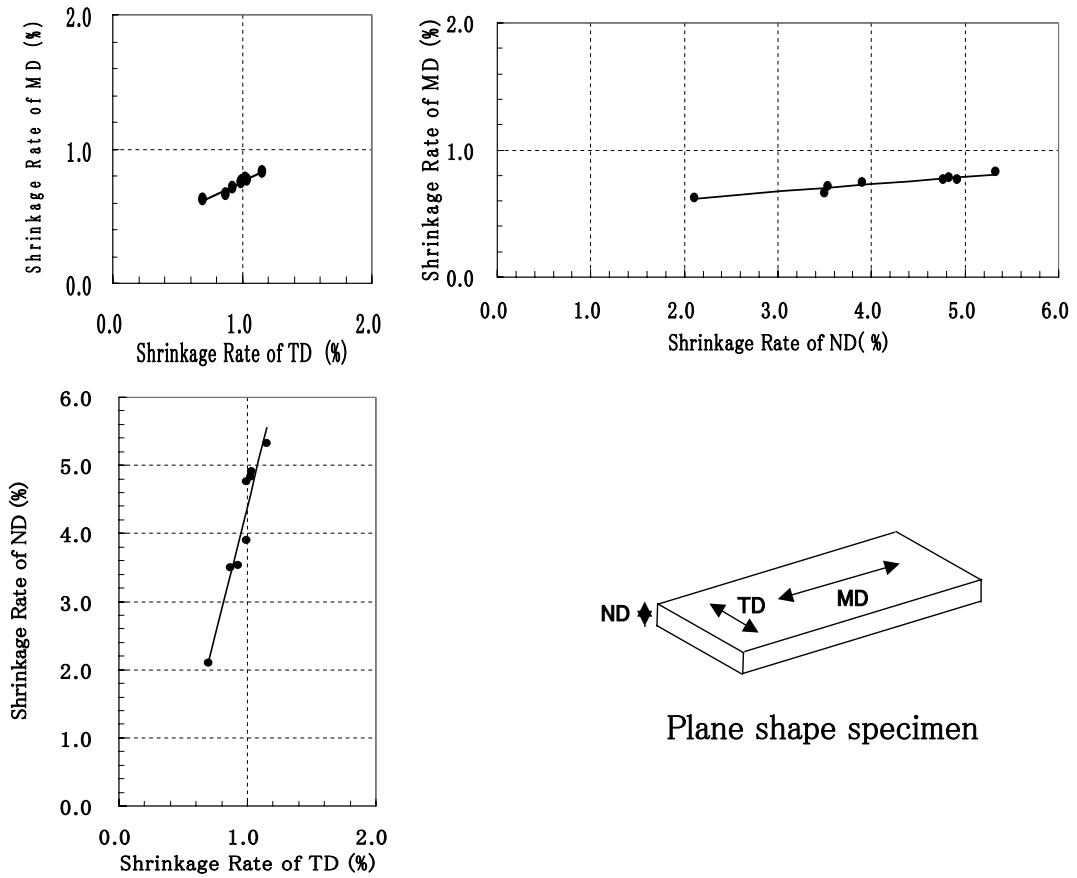


Fig. 7 Correlation of shrinkage rates of three directions, between TD and MD, ND and MD, and TD and ND

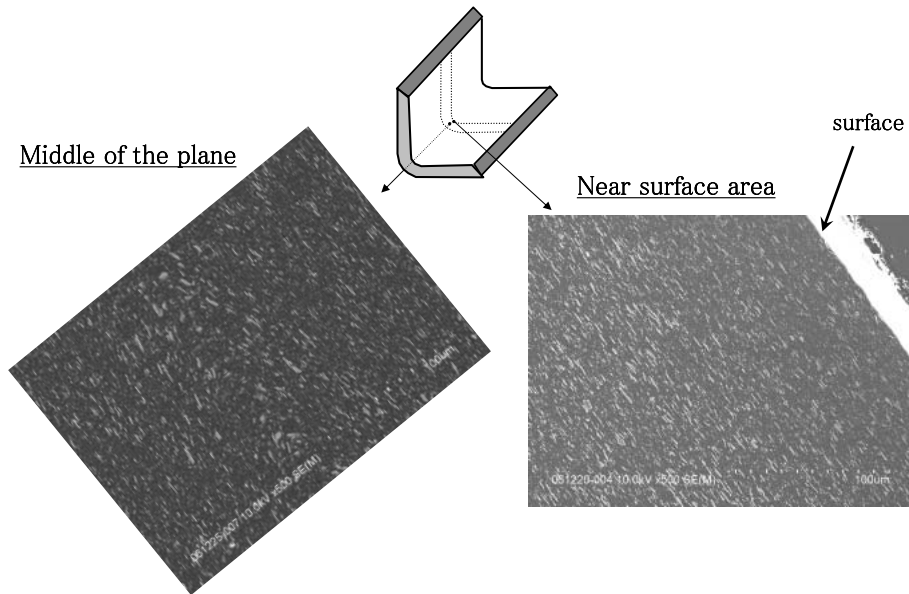


Fig. 8 SEM examination of L-shape mold cross section

$$\varepsilon_{ND} = 7.1 \varepsilon_{TD} - 2.8 \quad (7)$$

また、図6に示すような成形条件と  $\varepsilon_{ND}$  との関係と図4に示すような成形条件との関係は概ね同じ傾向を示した。

$\varepsilon_{ND}$  が大きいことの原因を検討するため、平板成形品の断面を走査型電子顕微鏡による反射電子像で観察した。この結果、厚み方向に直交する方向、すなわち面内への配向

が観察された。コーナ倒れを測定したL字断面形状供試品における同様な観察結果を図8に示すが、同様の配向が観察された。配向している物質を同定するため、EPMAにより元素分布を分析した。図9に示すように、タルク ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) の構成元素のMg, Si, Oの分布と配向の分布が一致することから、面内に配向している物質はタルクであることを確認した。タルクは図10に示すように

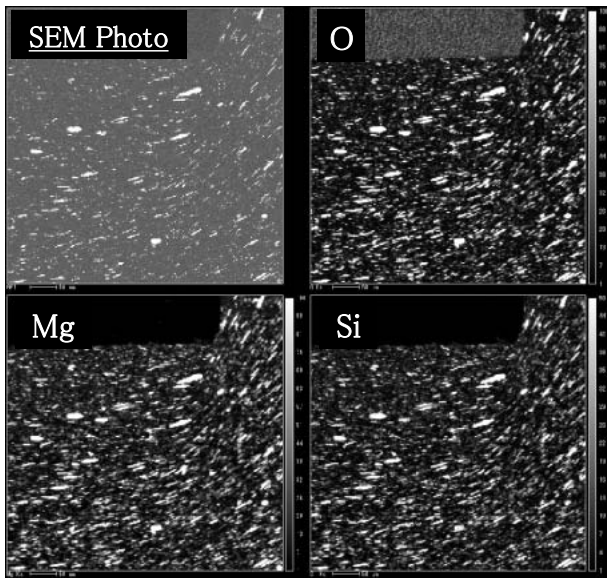


Fig.9 SEM image of material orientation, EPMA distribution image of elements, Mg, Si and O (talc:  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ )

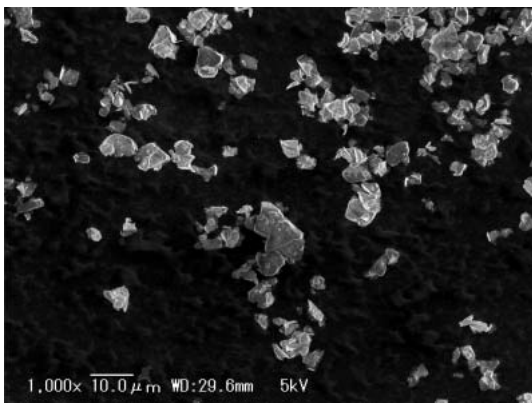


Fig. 10 SEM examination of talc shape

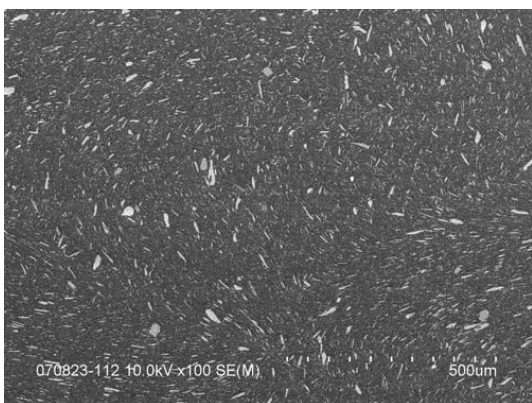
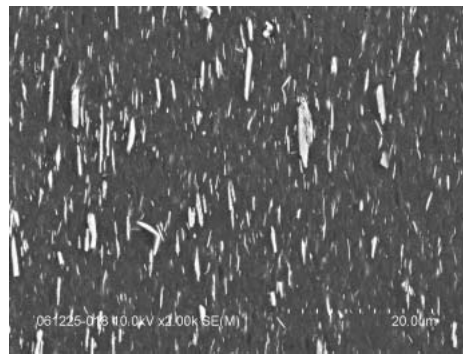
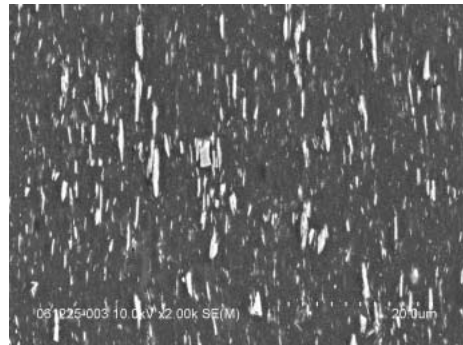


Fig. 11 SEM examination of cross section of shearless specimen (pellets melt on hot-plate)

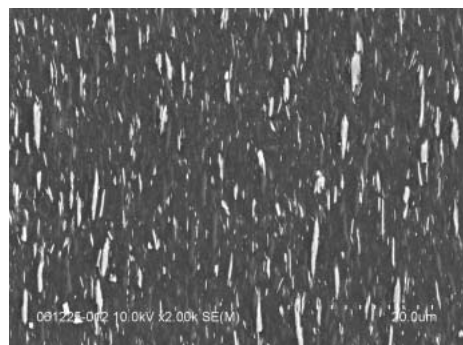
平板状であり、樹脂流動時のせん断流動により容易に流れに平行に、すなわち面内に配向するものと推定される。比較のため、せん断がかからないようにホットプレートで加熱溶解しプレス成形した平板断面で同様に観察し、図 11



Low injection rate  
 $25cm^3/s$



Standard injection rate  
 $150cm^3/s$



High injection rate  
 $275cm^3/s$

Fig. 12 SEM examination of talc orientation

に示すようにタルク配向が認められないことを確認した。射出率を  $25cm^3/s$  から  $275cm^3/s$  に変化させた供試品断面にて、せん断歪のタルク配向への影響を比較した。図 12 に示すようにいずれも同様な配向状況を示したことから、わずかなせん断歪でもタルクは容易に配向すると推察できる。面内に配向しているタルクが、樹脂の成形収縮を阻害するため、 $\epsilon_{MD}$  および  $\epsilon_{TD}$  は小さくなり、一方、直交する  $\epsilon_{ND}$  は相対的に大きくなると考えられる。

図 13 は、平板状成形品の重量と厚み方向成形収縮率の関係であるが、負の相関関係が見られる。このことは、充填重量が少なくなるほど、体積収縮率が大きくなるためと考えられる。

### 3.3 L 字断面形状供試品における確認

L 字断面形状供試品においても、成形条件と厚み方向成形収縮率に関しては、図 14 に示すように

- 1) 保持圧力が大きいほど顕著に小さくなる
  - 2) 樹脂温度が高くなるとわずかに増加する
  - 3) 射出率が高くなるとわずかに減少する
- との関係が確認された。この傾向は、図4のコーナ倒れに対する熱的要因以外の成形条件の影響の傾向とおおむね一

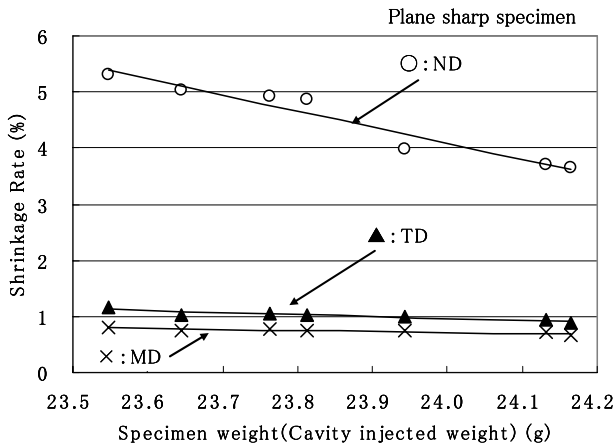


Fig.13 Correlation between specimen weight and shrinkage rates in MD, TD and ND

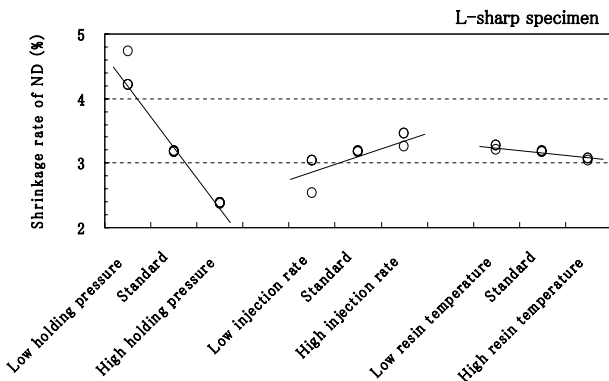


Fig.14 Correlation between shrinkage rate in ND and molding conditions (3 samples each)

致している。

そこで、L字型成形品にて、厚み方向成形収縮率と、キャビティ部充填重量およびコーナ倒れ量に関して詳細に検討した。

図15に示すように、図13に示した平板での検討結果と同様に厚み方向成形収縮率とキャビティ部充填重量とに負の相関が見られる。さらに、図16に示すように、キャビティ部充填重量と厚み方向成形収縮率に負の相関、厚み方向成形収縮率とコーナ倒れに正の相関が認められた。

これらから、キャビティ部充填重量が小さくなる成形条件の場合には、成形収縮が大きくなり、これにともない、厚み方向成形収縮率  $\epsilon_{ND}$  が大きくなり、これに基づく、図5に示したスプリングフォワード効果<sup>9)</sup>により、コーナ倒れが大きくなると考察できる。

この妥当性を、各成形条件のコーナ倒れ量とキャビティ部充填重量への影響で検討した。図17は成形条件とキャビティ部充填重量の関係を示すグラフであるが、これと、図4のコーナ倒れ量を比較すると、キャビティ部充填重量が小さい成形条件ほど、コーナ倒れ量が多いことが確認できた。

以上をまとめると、

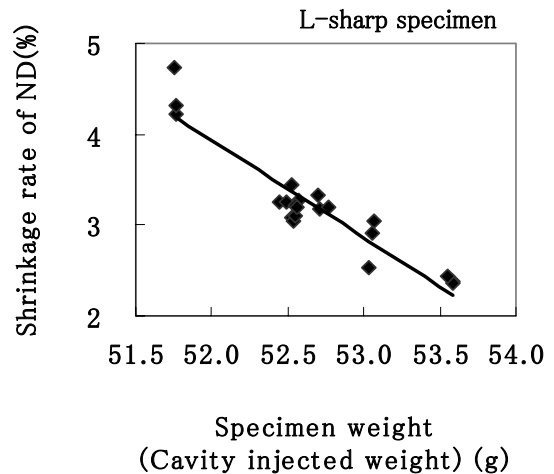


Fig.15 Correlation between specimen weight (Cavity injected weight) and shrinkage rate in ND

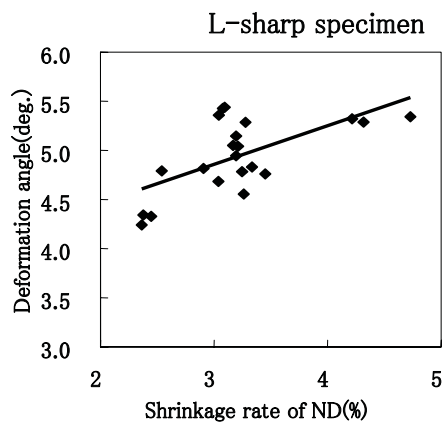
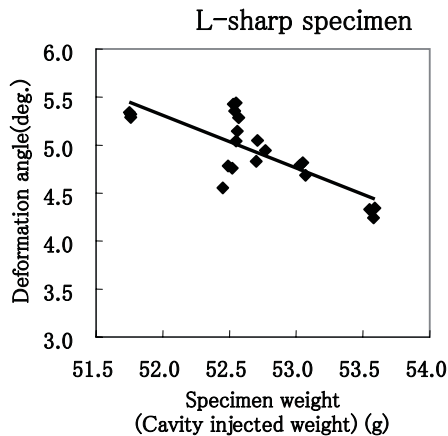


Fig.16 Correlation between  
a) specimen weight (cavity injected weight) and deformation angle,  
and b) shrinkage rate in ND and deformation angle

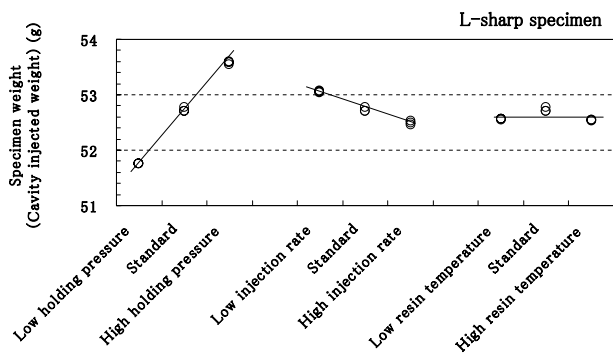


Fig. 17 Correlation between Specimen weight (cavity injected weight) and molding conditions (3 samples each)

- ①成形条件により、キャビティ部充填重量、すなわち成形品重量が変化する。
- ②キャビティ部充填重量により成形収縮率が決定される。との従来知見と確認するとともに、
- ③面内の成形収縮率に比べ、厚み方向成形収縮率  $\varepsilon_{ND}$  が大きくなる。
- ④この結果、スプリングフォワード効果によりコーナ倒れが発生すると考えられる。

#### 4. 結 言

タルク・ゴムを含有したポリプロピレンにおける、成形条件がコーナ倒れ量を変化させるメカニズムを解明した。

平板による成形収縮率の詳細な測定により、タルク・ゴムを含有したポリプロピレンにおいては、面内成形収縮率（樹脂の流れ方向ならびにその直交方向）に比べて厚み方向成形収縮率が数倍大きいことを確認した。SEMによる断面観察により、タルクが面内に配向していることを確認した。このタルク配向により面内の成形収縮率が抑制され、相対的に厚み方向成形収縮率が大きくなると考察した。

また、断面がL字の供試品により、キャビティ部充填重量（供試品重量）と厚み方向成形収縮率に負の相関関係

があること、厚み方向成形収縮率とコーナ倒れ量に正の相関関係があること、成形条件により、キャビティ部充填重量が変化することを明らかにした。これらをまとめると、成形条件により、キャビティ部充填重量が変化することで厚み方向成形収縮率も変化する、その結果として、コーナ倒れ量も変化する」と考察できる。

タルク・ゴムを含有したポリプロピレンにおいては相対的に厚み方向成形収縮率が大きくなるため、コーナ倒れも顕著になると推察できる。タルク・ゴムの含有量などの樹脂組成とコーナ倒れ量の関係については現在研究中である。

本研究においては、コーナ倒れの説明のための特性値として、3軸方向の成形収縮率を取り上げた。コーナ倒れを始めとする成形変形には、熱収縮、弾性回復、分子及びタルク等の充填材の配向、さらに結晶性材料の場合は結晶化度の分布が複雑に寄与しているが、成形収縮率はこれらをマクロ的にまとめた特性値と考えられる。本研究においては、このマクロ的特性値の成形収縮率のみにより、コーナ倒れのメカニズムを説明可能なことを示した。

#### 参 考 文 献

- 1) 山下勝久, 野々村千里, 山田敏郎: 成形加工, **13**, 400 (2001)
- 2) 佐藤和人, 山部昌, 古橋洋: 成形加工, **17**, 779 (2005)
- 3) Matsuoka, T., Takabatake, J., Inoue, Y. and Takahashi, H.: SPE ANTEC '90, 369 (1990)
- 4) S. Diez-Gutierrez, M. A. Rodriguez-Perez, J. A. de Saja, J. I. Velasco. *J. Appl. Polym. Sci.* **77**, 1275 (2000)
- 5) 菊池博之, 小山清人: 成形加工, **7**, 63 (1995)
- 6) 瀬戸雅宏, 田中克, 佐藤和人, 山部昌: 成形加工, **14**, 671 (2002)
- 7) Takahara, T., Yoshinaga, M., Mizuno, T., Furuhashi, H., Yamada, K., Koyama, H. and Imaizumi, I.: 2005 SAE World Congress, 2005-01-1070 (2005)
- 8) 高原忠良, 古橋洋, 山田和慶, 山田孝幸, 小山弘, 中野亮: 成形加工 '06, 269 (2006)
- 9) Ammar, A., Leo, V., Régner, G., PPS-17, 231 (2000)