

# 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 ゴム含有量の角部閉じ変形への影響

高原 忠良<sup>\*1,2</sup>・小山 清人<sup>\*2</sup>

## Influence of Rubber Concentration on Angular deformation in Injection Molded Parts of Talc and Rubber Filled Polypropylene

Takahara, Tadayoshi<sup>\*1,2</sup>/Koyama, Kiyohito<sup>\*2</sup>

The most popular resin material for automotive plastic parts is polypropylene, which includes talc for stiffness and heat-resistance and rubber for impact-resistance. The anisotropic thermal expansion coefficient is well documented for talc reinforced polypropylene, but there are very few technical papers for warpage. Therefore, using this kind of material and molding with an L-shaped cross section, the influence of rubber concentration on corner deformation was discussed in this study.

The results of this study are as follows;

- 1) L-shaped cross section specimens show that the corner deformation increases linearly in proportion to the increase of rubber concentration.
- 2) Plane shape specimens show that the shrinkage rates in the planar direction decrease linearly and the shrinkage rates in the thickness direction increase linearly.
- 3) The strains in each rubber concentration are calculated using Hooke's Law. This force that induces corner deformation is assumed as the shrinkage difference between the planar and thickness directions. The tendencies of calculated strains are qualitatively consistent with measured corner deformations.
- 4) The reason why corner deformation decreases linearly to rubber concentration is due to the fact that the shrinkage difference between the planar and thickness directions increases and the fact that the flexural modulus decreases linearly.

**Key words** : Angular Deformation/Warpage/Injection Molding/Polypropylene/Rubber

### 1. 緒 言

温室効果ガス排出量の低減, そのための化石燃料使用量の削減といった地球環境問題への対応が急務となってきており, 自動車の軽量化のニーズが高まっている. このため, 樹脂部品の更なる採用が予測される. 自動車用樹脂部品の多くは, コストと生産性の観点から, ポリプロピレン系樹脂による射出成形で生産されている<sup>1)~3)</sup>. この樹脂は, 耐

衝撃性の確保のためにゴムとのポリマーアロイ<sup>4)</sup>であり, また, 剛性・耐熱性の確保と成形収縮率低減<sup>5)</sup>を狙ってタルクが添加されている. 高品位な部品を生産するためには, 成形品の変形の抑止が重要な課題であるが, タルク・ゴムを含有するポリプロピレン射出成形品の変形に関する詳細な検討はほとんど見られない.

これまでの変形に関する検討の多くは, 面内収縮率分布など面内での物性分布に関するもの<sup>6)</sup>であったが, 近年, 厚み方向での物性分布に着目した報告も散見されるようになってきた<sup>7)~10)</sup>. 筆者ら<sup>11),12)</sup>や Ammar ら<sup>13)</sup>は, 断面がL字の供試品を用いて, 厚み方向成形収縮率と面内成形収縮率に差がある場合, 角部閉じ変形(コーナ部がその角度を小さくするという口閉じ変形)が生じるとのメカニズムを示した. これは, 成形品が立体的な形状を有する際に発現する変形のメカニズムであり, 従来の平面状供試品での検討では, 見出すことができないメカニズムである.

<sup>\*1</sup> トヨタ自動車(株) グローバル調達推進部  
Global Purchasing Promotion Division, Toyota Motor Corporation  
豊田市トヨタ町1番地(〒471-8571)  
1 Toyota-cho Toyota, Aichi, 471-8571, Japan

<sup>\*2</sup> 山形大学工学部 機能高分子工学科  
Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University  
2008.7.23 受理

このメカニズムをもとに、タルク・ゴムを含有するポリプロピレンにおいて射出成形条件が角部閉じ変形に及ぼす影響を解明した<sup>14)</sup>。成形条件により金型キャビティ内への樹脂充填量が増加し、その結果、厚み方向成形収縮と面内成形収縮との差が変化し、角部閉じ変形量が変化するというメカニズムである。また、樹脂組成のうちのタルク含有量の影響を把握しその変形メカニズムを明らかにした<sup>15)</sup>。タルク含有量の増加とともに、面内成形収縮は減少し、一方、厚み方向成形収縮は増加するが、いずれも、タルク含有量 5-10 wt%程度で飽和し一定値となる。このため、角部閉じ変形を発現させる厚み方向成形収縮率と面内成形収縮率の差は、タルク含有量 5-10 wt%程度まで急増しその後は一定値となる。一方、曲げ弾性率は、タルク含有量とともに、ほぼ線形に増加する。これらの特性値を Hooke の法則に当てはめ考察した。収縮率の差を角部閉じ変形発現のための力として、また、曲げ弾性率を変形のしにくさを示す材料物性値であるバネ定数として Hooke の法則より求めた歪は実測の角部閉じ変形と良く一致する傾向を示した。

本検討では、これまでの検討<sup>11),12),14)</sup>の厚み方向成形収縮率と面内成形収縮率の差により角部閉じ変形が発現するというメカニズムをもとに、タルク・ゴムを含有するポリプロピレン射出成形品の樹脂組成のうち、ゴムについて、その含有量が角部閉じ変形に及ぼす影響を検討した。

最初に、断面が L 字形の供試品にて、ゴム含有量と角部閉じ変形量の関連性を把握した。ついで把握した関連性の考察のために、平板形状の供試品によるゴム含有量と 3 軸方向の成形収縮率の関連性の検討、電子顕微鏡による断面観察の上、既報<sup>14)</sup>で考案した Hooke の法則を当てはめることにより仮定の歪を求め、実測角部閉じ変形との関係を検討した。最後に、いくつか成形条件の異なる場合において Hooke の法則から角部閉じ変形挙動を予測し、考案した手法の汎用性を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料

表 1 に、実験に使用した材料の組成を示す。タルク含有量を 20 wt% に固定し、ゴムとポリプロピレンの重量比率が、0 : 100, 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70 となるように 4 種の樹脂をコンパウンドした。ポリプロピレンとしては、エチレンプロピレンブロックコポリマー (MFR=50 g/10 mins (230℃ 2.16 kg), 曲げ弾性率 1350 MPa)、ゴムとしては、エチレンオクテンゴム (MFR=9 g/10 mins (230℃ 2.16 kg), 曲げ弾性率 15 MPa) を用いた。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

これまでの検討<sup>14)</sup>で報告したように、角部閉じ変形にもっとも影響する成形条件は、保持圧力であったため、表 2 に示す保持圧力 3 水準で検討した。基本的には、L 字形の角部閉じ変形測定用供試品・収縮率測定用の平板供試品ともに同じ成形条件とした。ただし、ゴムとポリプロピレンの重量比率が 30 : 70 (ゴム分 23 wt%) の材料における角部閉じ変形測定用供試品の場合のみ、3.1 項で詳述するように冷却時間を 10 秒延長し、25 秒とし、測定データを補正した。また、ゴムとポリプロピレンの重量比率が 10 : 90 (ゴム分 8 wt%) の材料を用いた成形収縮率測定供試品は、標準保持圧力のみの測定とした。

### 2.3 角部閉じ変形測定用供試品成形実験と測定方法

最大型締力 1500 KN の電動射出成形機 (ファナック(株)製, ROBOSHOT S-2000 i 150 B) により、図 1 に示す短辺側にファンゲートを設置した供試品を成形した。板厚は、自動車用部品の一般的な厚みを考慮し 3 mm とした。供試品は、脱型後、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 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。角部閉じ変形の評価部位は、図 1 に示すように長辺側の中点とし、金型の同部位の角度 90° との差分を式(1)により算出し角部閉じ変形量  $\phi$  (°) として評価した。

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

いずれの実験も、再現性の確認も兼ねて、同一条件で成形した 3 個の供試品を測定した。

### 2.4 成形収縮率測定用供試品成形実験と測定方法

最大型締力 1260 KN の電動射出成形機 (東芝機械(株)製, IS-130 GN) により、図 2 に示す形状の供試品を成形した。板厚は、角部閉じ変形測定用供試品と同様な 3 mm, また、脱型から寸法測定までの取り扱いも同様とした。

Table 1 Composition of materials

Talc wt%	Resin wt%	Detail composition of resin		
		ratio of rubber : pp	rubber wt%	pp wt%
20	80	0 : 100	0	80
20	80	10 : 90	8	72
20	80	20 : 80	16	64
20	80	30 : 70	23	57

Table 2 Molding conditions (set-up value)

	Holding pressure	Resin temperature	Temp. of cooling water Cavity/Core	Injection rate	Pressure holding time	Cooling time
	MPa	℃	℃	cm <sup>3</sup> /s	sec	sec
Low holding pressure	20	235	20/20	150	10	15 (25*)
Standard holding pressure	35	235	20/20	150	10	15 (25*)
High holding pressure	50	235	20/20	150	10	15 (25*)

\*Cooling time 25 sec : applied for rubber 23 wt% (rubber : pp = 30 : 70) of the L-shape mold only

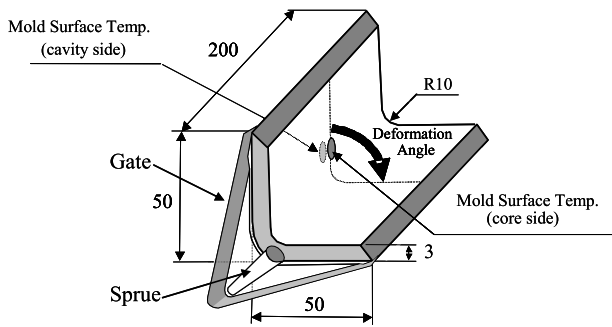


Fig. 1 Schematic illustration of L-shaped specimen for angular deformation experiment. Specimen shape and measurement line

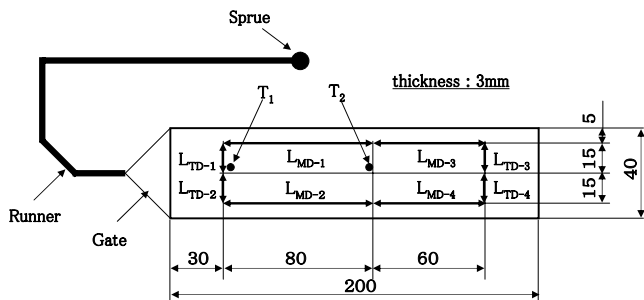


Fig. 2 Schematic illustration of plate specimen for shrinkage rate measurement.

$L_{*D-1,2,3,4}$  are measurement lines of shrinkage rate of MD and TD, and  $T_1$  &  $T_2$  are measurement points of shrinkage rate of ND

成形収縮率は、厚み方向 (ND), ならびに、面内方向として樹脂流れ方向 (MD) および樹脂流れ直交方向 (TD) の3方向で測定した。

厚み方向成形収縮率  $S_{ND}$  は、マイクロメータ (株) ミットヨ製 406-511 秤量 0.001 mm) にて供試品の厚み ( $t$ ) を測定し、あらかじめ計測した金型の当該部位のキャビティ厚み ( $t_0$ ) を基準として式(2)にて算出した。図2の  $T_1$  と  $T_2$  の2点で測定し、その平均値を採用した。なお、 $t_0$  を高精度に測定する方法は既報<sup>14)</sup>と同様とした。

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

面内成形収縮率 ( $S_{MD}$  および  $S_{TD}$ ) は、光学顕微鏡 (株) ニコン製 工場顕微鏡 II 型 倍率 100 倍) にて供試品寸法 ( $L$ ) を測定し、あらかじめ計測した金型の当該部のケガキ線間距離 ( $L_0$ ) により式(3), 式(4)にて算出した。図2に示すように、ゲート側2箇所と末端側2箇所の計4箇所を測定し、その平均値を採用した。

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

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

いずれの条件・材料種類とも、再現性の確認も兼ねて同

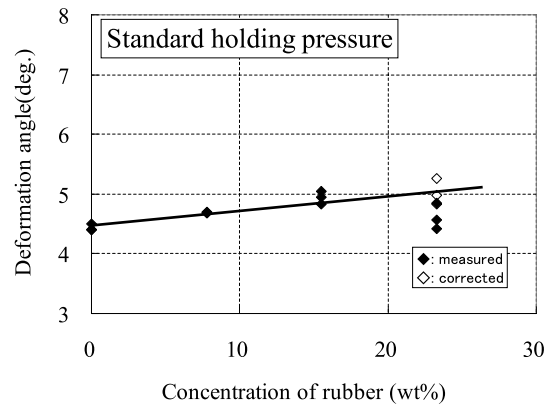


Fig. 3 Correlation between deformation angle and talc concentration

一条件で成形した2個ないし3個の供試品を測定した。

### 2.5 断面観察

走査型電子顕微鏡 (株) 日立製作所製, S-4800) により供試品の断面を観察した。なお試料の前処理として、エポキシ樹脂で包埋し、機械研磨および Ar イオンミリング ( $45^\circ \times 3$  分間) 後、Pt-Pd スパッタリングを施した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 ゴム含有量の角部閉じ変形への影響

図3は、表2の標準保持圧力条件における、角部閉じ変形量とゴム含有量との関係である。角部閉じ変形量がゴム含有量の増加とともにほぼ線形に増加する傾向を示している。

なお、ゴムとポリプロピレンの重量比率が 30:70 の材料においてスプルー千切れが散発した。スプルー千切れとは、スプルー部が型に密着したまま破断・残存し連続成形を阻害する現象であり、比較的やわらかい樹脂や冷却不足でやわらかい状態で脱型する際に発生しやすい。最もゴム分の多いこの組成では弾性率が低下するため、冷却時間 15 秒では、離型力に耐えるまで冷却できないと判断し、冷却時間を 25 秒とした。なお、冷却時間とともに、角部閉じ変形量が減少するため、実測した角部閉じ変形量を冷却時間 15 秒の成形条件相当に補正した。ゴムとポリプロピレンの重量比率が 20:80 (ゴム分 16 wt%) の材料において、冷却時間 15 秒および 25 秒で各 3 個成形し、その平均値の差を補正量とした (表3)。図1の◆は実測を、◇は補正後の角部閉じ変形量を示す。

### 3.2 成形収縮率の挙動の検討

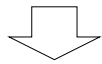
図4に、表2の標準保持圧力条件における、平板状供試品の3方向の成形収縮率とゴム含有量との関係を示す。厚み方向成形収縮率 ( $S_{ND}$ ) はゴム含有量の増加とともに、ほぼ線形に増加する傾向を示している。一方、平面方向成形収縮率 ( $S_{MD}$  および  $S_{TD}$ ) はいずれも、ゴム含有量の増加とともに、ほぼ線形に減少する傾向を示している。

ポリプロピレンとゴムのポリマーアロイにおいて、せん断で引き伸ばされたゴムが線膨張係数を抑制することが報告されている。小泉ら<sup>16)</sup>は、ポリプロピレン/EPR系において、ゴムを流動方向に扁平させることで、線膨張係数を低減できると報告している。野村ら<sup>17)</sup>は、ポリプロピレン

**Table 3 Correction of the deformation angles**

Estimation of the deformation angle difference between cooling time 15 sec and 25 sec  
material ; rubber : pp = 20 : 80 (rubber 16 wt%), talc 20 wt%

cooling time (sec)	deformation angle (deg.)		
	measured (N=3)	average	difference
15	4.70, 4.74, 4.70	4.71	0.41
25	4.17, 4.37, 4.35	4.32	



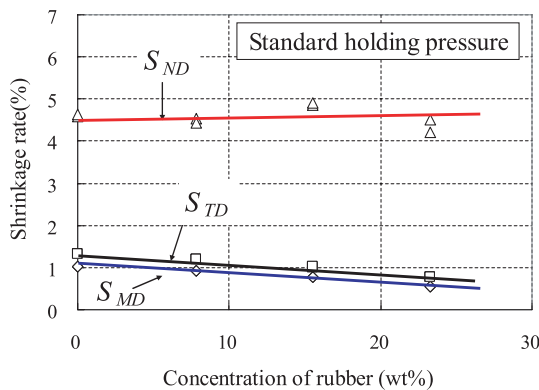
Correction using the estimated

material ; rubber : pp = 30 : 70 (rubber 23 wt%), talc 20 wt%

cooling time (sec)	measured deformation angle (deg.)
25	4.86, 4.56, 4.42

↓ add 0.41 (deg.)

cooling time (sec)	corrected deformation angle (deg.)
15	5.27, 4.97, 4.83



**Fig. 4 Correlation between shrinkage rates in three directions (MD, TD and ND) and talc concentration**

/EPR系および、ポリプロピレン/EPR/タルク系において、引き伸ばされたEPRが歪を解消するために射出流動方向に縮もうと作用することにより、ポリプロピレンの膨張を抑制すると報告している。Onoら<sup>18)</sup>は、ポリプロピレン/EOR系において、引き伸ばされたゴムの形態から線膨張係数の3軸異方性の算出を試みている。Wuら<sup>19)</sup>は、ポリプロピレン/EPR系において、ゴムの添加により面内方向の線膨張係数が大幅に抑制され、一方、厚み方向の線膨張係数が増加することを報告している。

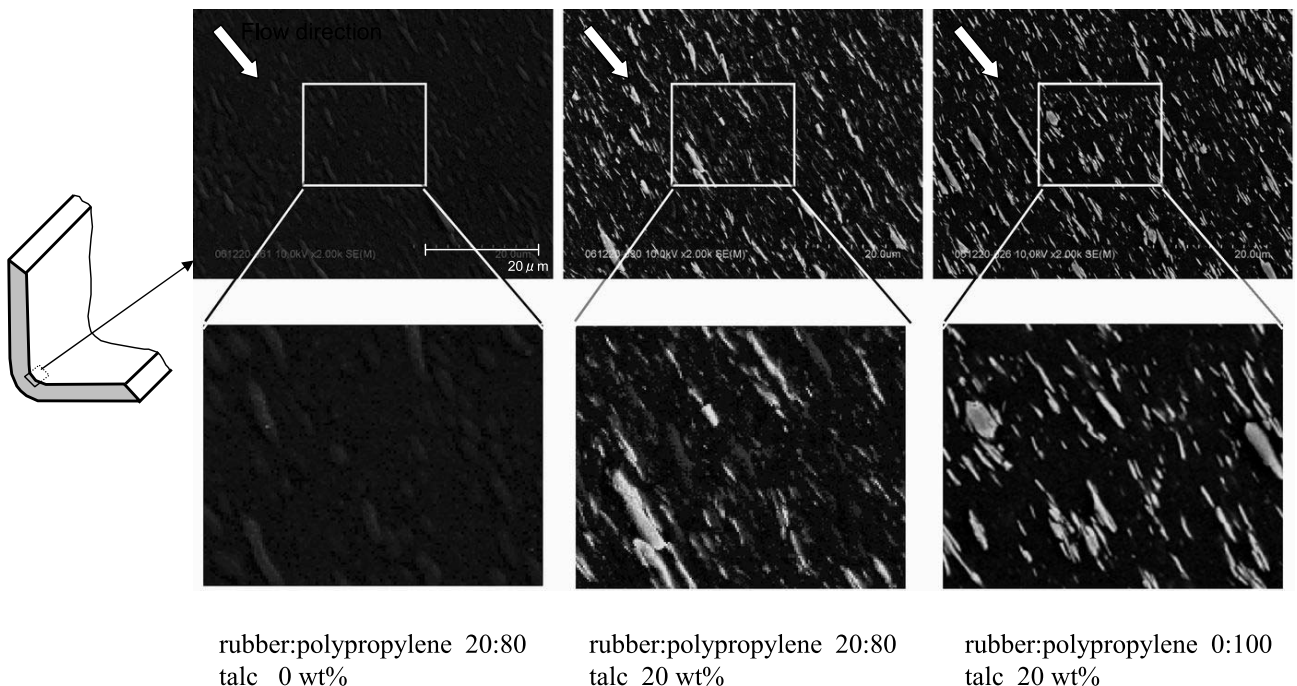
本検討の供試品でも同様なゴムの配向が予測されたため電子顕微鏡により成形品断面を観察した。ゴム・タルクそれぞれの配向を確認するために以下の3種にて観察した。

- (1) タルクを含有しないが、ゴムのみを含有する材料 (ゴム:ポリプロピレンの重量比が20:80),
- (2) タルクとゴムを含有する材料 (ゴム:ポリプロピレンの重量比が20:80, タルクが含有量は20%),
- (3) タルクを含有するがゴムを含有しない材料 (タルクが含有量は20%),

図5は、標準保持圧力での成形品の、角部内側の表面から深さ約0.5mmの部位の断面写真である。

ゴムを含有する(1)(2)の樹脂には、淡灰色の扁平形状が観察されるが、機械研磨およびArイオンミリングした試料の電子顕微鏡観察においては、ゴム分が淡灰色で観察できることから、せん断で引き伸ばされたゴムの配向と考えられる。また、(2)(3)で観察される明確な白色の配向は、既報<sup>14)</sup>における分析でタルクであることが確認されている。

これまでの報告によると、ゴムの配向により線膨張係数が抑制されること<sup>16)~19)</sup>、また、面内で抑制された分、肉厚方向の変化が大きくなること<sup>18),19)</sup>が示されているが同様なゴム配向が観察されたことから、成形収縮率に関しても同様な異方性が発現すると考えられる。図4の成形収縮率の3軸異方性ならびにゴム含有量の増加とともにこの傾向が顕



**Fig. 5 SEM image of rubber and talc orientation**

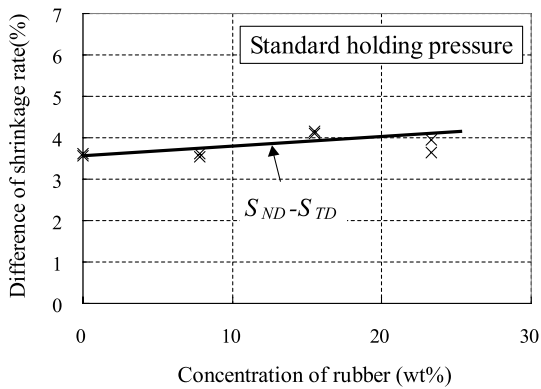


Fig. 6 Correlation between the difference of shrinkage in TD and ND, and talc concentration

著となることは、この考察の妥当性を示している。

### 3.3 ゴム含有量の角部閉じ変形への影響の考察

これまでの検討<sup>11)~13)</sup>で、厚み方向成形収縮率と面内成形収縮率に差がある場合、角部閉じ変形が発現するとのメカニズムが示されている。前報<sup>15)</sup>では、このメカニズムと Hooke の法則により、タルク含有量の変形への影響を考察した。成形収縮率の差を変形発現のための仮想的な力  $\sigma_{virtual}$  と考え式(5)により求める。また、ばね定数 ( $E$ ) に相当する“変形のしにくさ”を表す物理量を曲げ弾性率とし、式(5)の結果とともに式(6)に示す Hooke の法則に代入し、歪 ( $\varepsilon$ ) を求める。この歪は角部閉じ変形量に相当すると考えられる。

$$\sigma_{virtual} \propto S_{ND} - S_{TD} \quad (5)$$

$$\varepsilon \propto A \cdot \frac{\sigma_{virtual}}{E} \quad (6)$$

なお、 $A$  は定数である。前報<sup>15)</sup>にて、このようにして求めた歪は、角部閉じ変形量の実測と同じ傾向を示すことを確認した。

本検討でも、角部閉じ変形に対するゴム含有量の影響に関して、この手法の適用を試みた。図 6 は、式(5)により求めた仮想の力  $\sigma_{virtual}$  をゴム含有量ごとに示した図である。図 7 は、ゴム含有量と曲げ弾性率の関係である。図 8 は、これらの値を式(6)に代入し、 $A=1$  として求めた仮想的な歪をゴム含有量ごとに示した図である。図 3 に示した実測値と同様な傾向、すなわち、角部閉じ変形量は、ゴム含有量の増加とともに、ほぼ線形に増加する傾向を示している。ゴム含有量増加とともに、厚み方向成形収縮率と面内成形収縮率の差が線形に増加し角部閉じ変形を発現する力が増加する上に、変形のしにくさを示す材料物性値の曲げ弾性率が線形に減少するための挙動と考察できる。図 9 はゴム含有量の角部閉じ変形量への影響を模式的に示した図である。

### 3.4 他条件における、成形収縮率の挙動考察とメカニズムの適用検討

表 2 の、低保持圧力および高保持圧力の成形条件に関し、成形収縮率の挙動を考察し、さらに、Hooke の法則、すなわち式(5) (6)により角部閉じ変形量の傾向の予測を試みた。

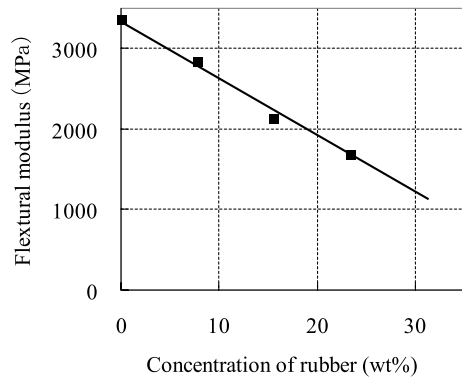


Fig. 7 Correlation between flexural modulus and talc concentration

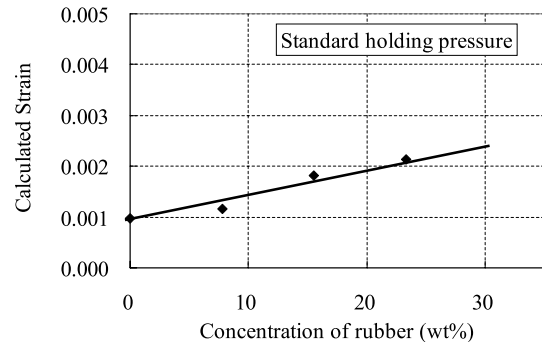


Fig. 8 Correlation between calculated strain and talc concentration

図 10 の上段の 3 軸方向の成形収縮率とゴム含有量との関係から確認できる挙動を考察した。

いずれの保持圧力においても、ゴム含有量の増加とともに、 $S_{ND}$  は線形に増加し、一方、 $S_{MD}$  および  $S_{TD}$  は減少する傾向を示している。

また、保持圧力が低いほど成形収縮率の大きい傾向を示している。これは、既報<sup>14)</sup>のように、保持圧力が低いほどキャビティ内への樹脂充填量、すなわち充填される分子の数が少なくなり、容易に収縮が発生しやすくなることで説明できる。

さらに、保持圧力が低い条件ほど、ゴム含有量に対する成形収縮率の変化が大きいことが確認できる。保持圧力が低いほどキャビティ内への樹脂充填量が少ないため、型内での樹脂の収縮挙動の拘束が弱く、ゴム含有量の効果が発現しやすいと考察できる。

ついで、Hooke の法則を応用し、角部閉じ変形の傾向の予測を試みた。図 10 の下段は、式(5)により求めた厚み方向成形収縮率と面内成形収縮率の差であり、角部閉じ変形発現のための仮想的な力  $\sigma_{virtual}$  である。この仮想的な力の傾向と図 7 に示すゴム含有量と曲げ弾性率の関係を考慮しながら、角部閉じ変形の挙動を次のように予測した。(1) いずれの保持圧力の条件においても、角部閉じ変形量はゴム含有量の増加とともに線形に増加する。(2) 角部閉じ変形量の増加率は 低 > 標準 > 高保持圧力 となる。(3) 角部閉じ変形量は 低 > 標準 > 高保持圧力 となる。

図 11 の上段は、3 水準の保持圧力ごとに、式(6)により

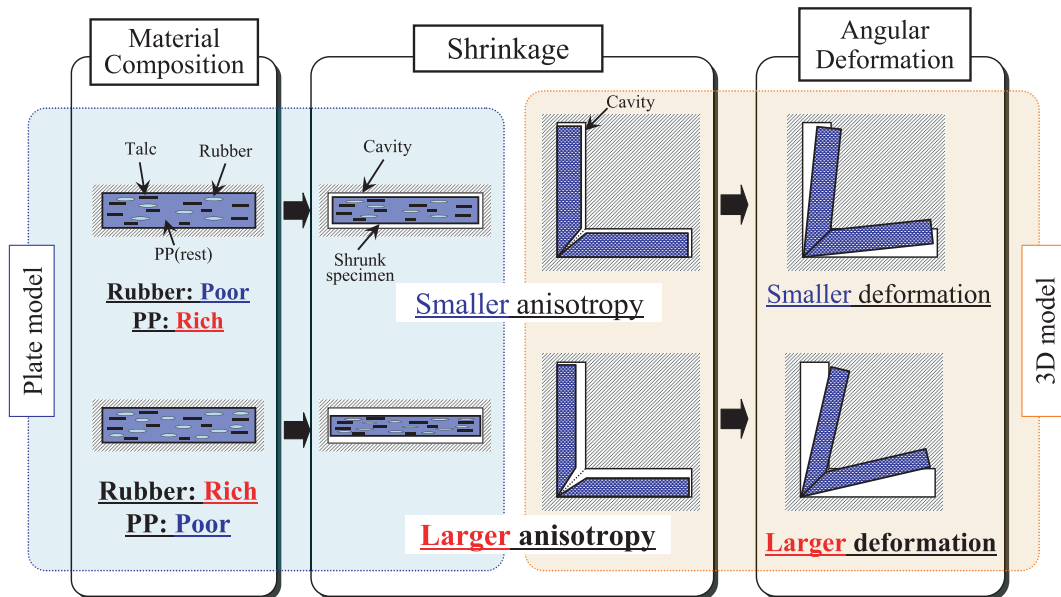


Fig.9 Schematic illustration of angular deformation mechanism

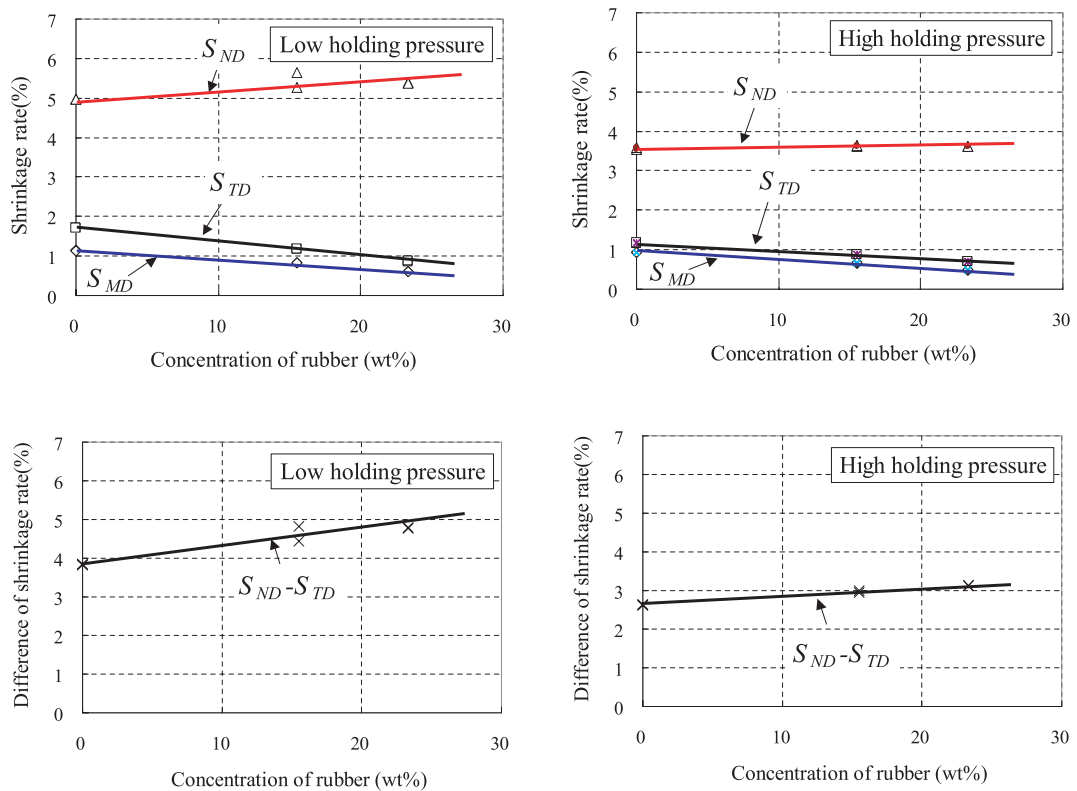


Fig.10 Correlation between talc concentration and shrinkage rates in three directions (MD, TD and ND) and the difference of shrinkage in TD and ND

算出した、角部閉じ変形量に相当する仮想的な歪を示した図である。いずれの保持圧力においても、図 11 の下段に示す角部閉じ変形実測値の傾向と良く一致することが確認できる。また、実測値の傾向は、予測した角部閉じ変形のいずれの挙動とも一致していることも確認できる。

以上より、考案した手法は、成形条件が異なる場合にも汎用的に適用可能であり、また、角部閉じ変形量の傾向の予測も可能であることが確認された。

#### 4. 結 言

タルク・ゴムを含有したポリプロピレンにおける、ゴム含有量の角部閉じ変形量に対する影響を検討し、以下の結果を得た。

- (1) 断面がL形状の供試品による検討にて、角部閉じ変形量は、ゴム含有量とともに線形に増加する。
- (2) 平板形状の供試品による検討にて、厚み方向成形収縮

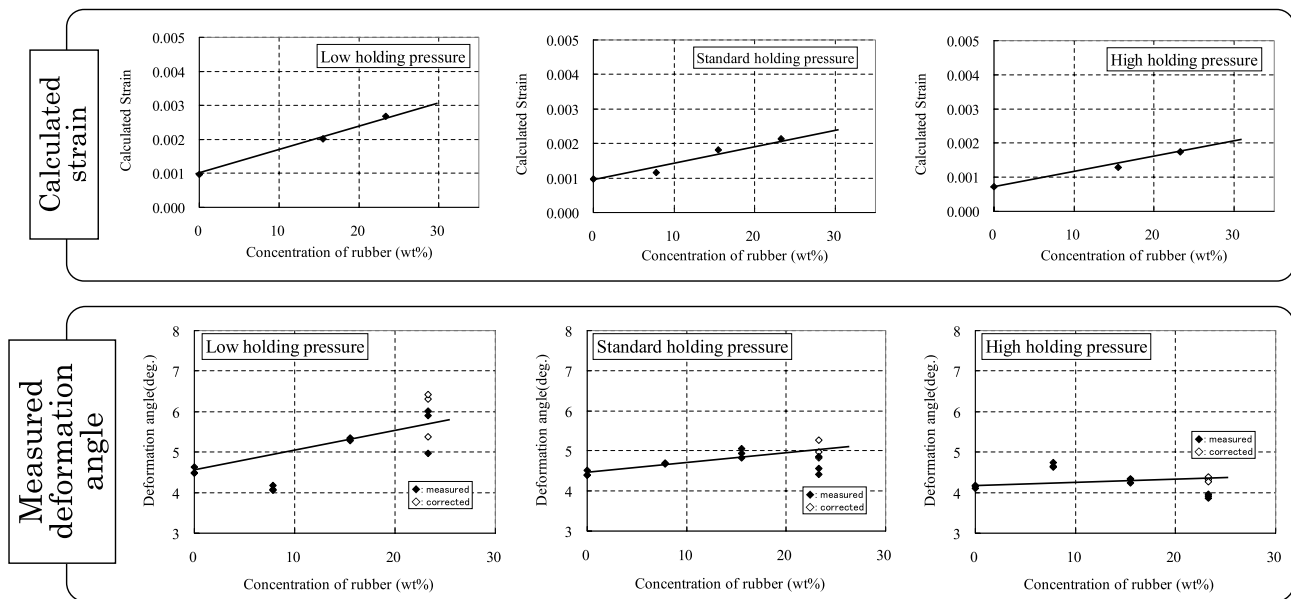


Fig. 11 Comparison of calculated strain and measured deformation angle

率  $S_{ND}$  はゴム含有量の増加とともに、ほぼ線形に増加する。一方、面内成形収縮率の  $S_{MD}$  および  $S_{TD}$  はいずれも、ゴム含有量の増加とともに、ほぼ線形に減少する傾向を示す。

- (3) 厚み方向と面内方向の収縮率の差を角部閉じ変形発現のための力と仮定し、ゴム含有量ごとに Hooke の法則により仮想的な歪を算出し、角部閉じ変形量の傾向を予測する手法を考案した。この手法により算出した歪は、実測の角部閉じ変形量の傾向と良く一致する。
- (4) ゴム含有量の増加とともに、厚み方向成形収縮率と面内成形収縮率の差は線形に増加するが、曲げ弾性率は線形に減少するため、角部閉じ変形量は線形に増加するものと考察できる。

本検討においては、角部閉じ変形の説明のための特性値として、厚み方向と面内方向の成形収縮率の差を取り上げた。角部閉じ変形を始めとする成形品の変形には、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。これまでの報告<sup>(11), (12), (14), (15)</sup>に引き続き、本検討においても、このマクロ的特性値の成形収縮率のみにより、角部閉じ変形のメカニズムを説明可能なことを示した。

また、射出成形品の加熱収縮や線膨張係数に関しても、同様の 3 軸異方性挙動が明らかとなっている。本報告の理論から、加熱収縮や熱膨張においても立体的な形状においてのみの変形が推定され、本検討によるメカニズムが広く適用可能と考えられる。

#### 参考文献

- 1) 藤田祐二：自動車技術会 自動車材料の最前線フォーラム・テキスト, 39(2008)
- 2) 藤田祐二：自動車技術会, 材料フォーラム・テキスト, 36(2005)
- 3) 山田雅也：日本ゴム協会誌, **80**, 288(2007)
- 4) 岩永晋, 杉本孝, 傍島好洋, 西谷吉憲：成形加工, **3**, 115(1991)
- 5) Diez-Gutierrez, S., Rodriguez-Perez, M. A., De Saja, J. A., Velasco, J. I.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1275(2000)
- 6) 菊池博之, 小山清人：成形加工, **7**, 63(1995)
- 7) 山田和慶, 西郷栄人, 田中宏尚：成形加工, **14**, 496(2002)
- 8) 瀬戸雅宏, 田中克, 佐藤和人, 山部昌：成形加工, **14**, 671(2002)
- 9) 瀬戸雅宏, 田中克, 山部昌：成形加工, **15**, 363(2003)
- 10) 佐藤和人, 和田卓也, 山部昌：成形加工, **18**, 593(2006)
- 11) Takahara, T., Yoshinaga, M., Mizuno, T., Furuhashi, H., Yamada, K., Koyama, H and Imaizumi, I.: *2005 SAE World Congress*, 2005-01-1070(2005)
- 12) 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)
- 13) Ammar, A., Leo, V., Régnier, G.: *PPS-17*, 231(2000)
- 14) 高原忠良, 古橋洋, 前田秀典, 井ノ山達也, 小山清人：成形加工, **20**, 193(2008)
- 15) 高原忠良, 小山清人：成形加工, **21**, 223(2009)
- 16) 小泉順二, 奥本忠興, 水谷治靖, 七田裕章：成形加工, **6**, 697(1994)
- 17) 野村孝夫, 西尾武純, 谷口宏, 平井郁夫, 久村展康：高分子論文集, **51**, 505(1994)
- 18) Ono, M., Washiyama, J., Nakajima, K., Nishi, T. *Polymer*, **46**, 4899(2005)
- 19) Wu, G., Nishida, K., Takagi, K., Sano, H., Yui, H.: *Polymer*, **45**, 3085(2004)