

ポリ塩化ビニル-メチルメタクリレート-ブタジエンスチレンブロック共重合体の耐衝撃性に及ぼす炭酸カルシウム添加効果

永田員也・藤原和子・日笠茂樹・児子英之・伊藤亮治*

Kazuya NAGATA, Kazuko FUJIWARA, Shigeki HIKASA, Hideyuki NIGO, and Ryoji ITHO*

キーワード ポリ塩化ビニル/メチルメタクリレート-ブタジエンスチレンブロック共重合体/炭酸カルシウム/衝撃強度/複合材料

Key word Poly(Vinyl Chloride)/Methyl Methacrylate-Butadiene-Styrene Copolymer/Calcium carbonate/Impact Strength /Composite

要 旨

ポリ塩化ビニル(PVC)に 10phr までのメチルメタクリレート-ブタジエンスチレンブロック共重合体(MBS)および平均粒子径が $0.9\mu\text{m}$ のステアリン酸改質炭酸カルシウム(CaCO_3)を 40phr までの所定量をロールにより 190°C , 6 分間混練した。PVC/MBS ブレンドの衝撃強度は MBS の添加量の増加にともない増加し, 体積分率で 0.07(6phr)付近から急激に増加した。 CaCO_3 20phr 以下の添加で PVC/MBS ブレンドの衝撃強度は大きく改善された。一方, 30phr 以上の CaCO_3 の添加では PVC/MBS ブレンドの衝撃強度は CaCO_3 未添加の場合よりも低い値となった。透過電子顕微鏡観察の結果, PVC 中で MBS 粒子は 300nm 程度の粒径一部凝集して分散していた。PVC/MBS/ CaCO_3 複合材料動的粘弾性測定の結果, MBS のガラス転移温度に帰属される $\tan\delta$ ピーク温度は MBS および CaCO_3 粒子添加量が増加してもほとんど変化せず, MBS と CaCO_3 粒子表面の強い相互作用が認められなかった。 CaCO_3 添加による PVC/MBS ブレンドの衝撃強度改善効果について力学特性解析, 動的粘弾性測定から得られた結果に基づき考察した。

1 はじめに

ポリ塩化ビニル(PVC)は衝撃強度が低いため MBS, NBR やその変性ポリマー, CPE, EVA などのエラストマーを添加することが広く行われている。PVC 中におけるエラストマーのミクロ分散構造や界面と PVC/エラストマーブレンドの耐衝撃性の関係について多くの報告がなされている¹⁻⁵⁾。PVC 中のエラストマー分散粒子の粒径と分散状態がブレンドの耐衝撃性に大きく影響されることから, エラストマーと PVC の相溶性, 混練温度や時間などの加工条件, エラストマーの添加量などの影響を中心に研究されている¹⁻⁵⁾。エラストマーブレンドによりポリマーの耐衝撃性を改善する効果は分散エラストマー粒子近傍での多数のクレイズ変形やせん断降伏などの局所的な変形, ゴム粒子のボイド化などが衝撃時のエネルギーを吸収することにより発現し, さらに, これらの因子はマトリックスやエラストマー粒子の種類, 与えられた応力により複雑に絡み合っている作用していることが報告されている⁶⁾。また, PVC やポリアミドの様にせん断降伏しやすいマトリックスでは, 衝撃強度はマトリックスに分散しているエ

ラストマー粒子間距離に臨界値が存在し, それ以下の距離で急激に向上する⁶⁾。既報で PVC/CPE ブレンドの衝撃強度は 10phr までの CPE 添加量により徐々にしか増加しないが, 平均粒子径が $0.9\mu\text{m}$ 以下の微粒子炭酸カルシウム(CaCO_3)を添加することにより PVC/CPE ブレンドの衝撃強度はアイゾット試験片が破壊しない $60\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上の急激に増加することを報告している⁷⁾。 CaCO_3 添加による PVC/CPE ブレンドの衝撃強度の著しい改善効果について力学特性解析, 透過電子顕微鏡観察, 動的粘弾性測定から得られた結果に基づき考察し, PVC 中で CPE 粒子は 300nm 程度の粒径で CaCO_3 粒子とともにそれぞれ単独で分散しているが, CPE と CaCO_3 粒子表面の強い相互作用により CPE 粒子と CaCO_3 粒子が接近した分散形態を形成することにより著しく衝撃強度改善されることを明らかにしている⁷⁾。このように PVC/CPE ブレンドでの CaCO_3 添加による著しい衝撃強度の改善はそれぞれの粒子のマトリックスでの分散状態が関与していると考えられる。MBS においてこのような CaCO_3 の添加が力学特性に及ぼす影響について詳細な報告がなされていない。

* (株) ファイマテック 岡山工場

本論文では、PVC/MBS(0 から 10phr)ブレンドに平均粒子径 $0.9\mu\text{m}$ のステアリン酸改質 CaCO_3 を 40phr までの所定量を混練し、PVC/MBS ブレンド系における CaCO_3 の添加効果を検討した。その結果、PVC/MBS ブレンドの衝撃強度は CaCO_3 の添加によりアイゾット試験片が破壊しない $80\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上へ急激に増加する著しい改善が認められたが、急激に衝撃強度が増加する MBS 添加量は CaCO_3 添加量が少なくなるにつれて低添加量側にシフトし、 CaCO_3 の添加量が 20phr までが PVC/MBS の衝撃強度を大きく改善した。このような PVC/CPE ブレンドとは異なる衝撃強度の CaCO_3 の添加効果について弾性率、降伏強度などの力学特性解析、動的粘弾性測定から得られた結果に基づき考察した。

2 実験方法

2.1 試料調製

複合材料は PVC(新第一塩ビ(株)製, ZEST 1000Z) 100phr, 三塩基性硫酸鉛(界化学工業(株)製) 1.5phr, 三塩基性ステアリン酸鉛(界化学工業(株)製) 0.5phr, ステアリン酸鉛(界化学工業(株)製) 0.5phr, エポキシ化大豆油(アデカ・アーガス(株)製) 0.5phr, MBS(鐘淵化学工業(株) M511) 10phr まで、ステアリン酸改質 CaCO_3 (平均粒子径 $0.9\mu\text{m}$: (株) ファイマテック AFF95) 40phr までそれぞれ配合し、6 インチロールを用い $190\pm 5^\circ\text{C}$, 6 分間混練することにより調製した。圧縮成形(200°C , 4 分)することにより調製した。特性評価用試料はロール混練シートを 200°C でシートに圧縮成形することにより調製した。複合材料中での MBS 粒子の分散状態はウルトラマイクロトムにより得た切片を透過電子顕微鏡(TEM, 日本電子(株)製 JEM-2010)観察により評価した。

2.2 力学特性測定

引張試験: JIS K7113に従い、2号形試料片を用いて試験速度 $50\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ で温度 23°C , 湿度 50% の恒温恒湿条件下でテンシロン(インストロン社 5583 型)を用い測定した。

引張弾性率測定: JIS K7113に従い、5号形短冊状の試験片を用い試験速度 $2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ で恒温恒湿条件下でテンシロンを用い測定した。

アイゾット衝撃試験: JIS K7110に従い、短冊状の2号A試験片を加工機を用い作製し、恒温恒湿条件下でアイゾット試験機を用い測定した。

2.3 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定はレオメーター(セイコー電子(株)製粘弾性スペクトロメーター DSM110)を用い、周波数 5Hz、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 測定温度範囲 -80°C から 120°C の範囲で行った。

3 結果及び考察

3.1 TEM 観察

PVC に MBS を 7phr 添加した TEM 観察の結果を図 1 に示している。本研究の混練条件では MBS 粒子は $100\sim 300\text{nm}$ サイズの単一粒子および数個凝集してロール列理方向に分散していた。また、PVC/MBS に CaCO_3 を添加した系では大粒子の CaCO_3 が

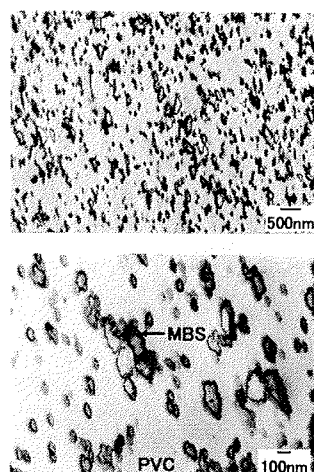


図1 PVC/MBS(7phr)のTEM写真

存在しているため TEM 観察用の均質な薄片フィルムが得られず、鮮明な TEM 観察像が得られなかったが、複合材料は PVC マトリックスに MBS 粒子、 CaCO_3 粒子がそれぞれ分散した 3 相構造であった。

3.2 PVC/MBS/ CaCO_3 の衝撃強度

図 2 に PVC/MBS ブレンドに $0.9\mu\text{m}$ の CaCO_3 粒子を 40phr まで

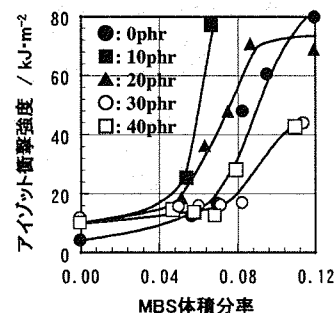


図2 PVC/MBS/ CaCO_3 複合材料の衝撃強度とMBSの体積分率の関係

図 2 に PVC/MBS ブレンドに $0.9\mu\text{m}$ の CaCO_3 粒子を 40phr まで添加した複合材料のノッジ付きアイゾット衝撃強度と MBS の添加量の関係(図 2)を示している。 CaCO_3 を添加していない複合材料では衝撃強度は MBS が体積分率で 0.07(6phr)付近から急激に増加し、体積分率 0.1(10phr)の添加でアイゾット試験片が破壊しない $80\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ となった。20phr までの CaCO_3 を添加することにより PVC/MBS ブレンドの衝撃強度は大きく改善された。一方、30phr 以上の CaCO_3 の添加では PVC/MBS ブレンドの衝撃強度は CaCO_3 未添加の場合よりも低い値となった。急激に衝撃強度が増加する MBS の添加量は CaCO_3 添加量の低下にともない低添加量側にシフトした。PVC/CPE ブレンドでは CaCO_3 の添加による衝撃強度の著しい改善は 20phr 以上の高添加量で認められると報告されている⁷⁾。しかし、PVC/MBS ブレンドの衝撃強度は CaCO_3 を 20phr までの少量を添加することにより著しい衝撃強度改善効果が認められ、PVC/CPE ブレンドとは大きく異なる挙動を示した。

エラストマーによる PVC の衝撃強度改善は分散エラストマー粒子近傍での多数のクレイズ変形やせん断降伏などの局所的な変形、ゴム粒子のボ

イド化などが衝撃時のエネルギーを吸収することにより発現すると考えられている^{1, 6)}。PVC/MBS ブレンドでの急激な衝撃強度の改善は MBS 粒子が均一に分散するよりも一部凝集した分散形態を取った場合に発現することが報告されている⁸⁾。このような分散形態は TEM 観察の結果と一致していた。一方、体積分率 0.18 (40phr) の CaCO₃ を PVC 添加した試料の衝撃強度はマトリックス衝撃強度の約 4 倍の値となった。この CaCO₃ の添加による衝撃強度改善は PP に微粒子 CaCO₃ を添加した系でも報告されており^{10, 11)}、PP 複合材料と同様、均一に分散した CaCO₃ 粒子近傍でのクレーズの生成ならびに塑性変形による応力分散効果であると考えられる。PVC マトリックス中でそれぞれの添加粒子が前述の応力分散機構で複合材料の衝撃強度を改善していると考えられるが、PVC/MBS ブレンドに CaCO₃ を 20phr までの少量を添加することにより CaCO₃ 粒子を添加していない PVC/MBS ブレンドよりも優れた衝撃強度改善効果が認められ、それぞれの粒子単独での機構ではこの現象を十分に説明することはできない。PVC にエラストマーを添加したブレンドではマトリックスとの界面接着性、加工温度などが臨界現象を示すような急激な衝撃強度改善効果に大きく影響していることが報告されている^{4, 5, 11)}。これは衝撃強度改善効果は衝撃時の応力を分散させる粒子近傍の効果だけではなく、その後の破壊進展を抑制するマトリックス中での MBS や CaCO₃ 各粒子の分散形態、分散の粒子間の距離などが影響していると考えられる。そこで図 3 に充填粒子が球と仮定した場合の粒子間の最近接距離を(1)により算出し、MBS/MBS 間(○)および MBS/CaCO₃ 間(●)のそれぞれの粒子の最近接距離と衝撃強度関係を示している。

$$d = \{(4\pi\sqrt{2/3V})^{1/3} - 2\} \times r \quad (1)$$

ここで d は粒子間距離、V は粒子の体積分率、r は粒子半径である。なお CaCO₃ の粒子径は 0.9 μm、MBS の粒子径は TEM 観察の結果から 300 nm とした。体積分率が 0.1 (20phr) から

0.18 (40phr) へと増加すると最近接粒子間距離は 0.85 から 0.54 μm へと接近する。PVC/MBS/CaCO₃ の衝撃強度は MBS/CaCO₃ 間の最近接粒子間距離よりも MBS/MBS 粒子間距離が 0.2 μm 以下になると急激に衝撃強度が向上する。したがって、マト

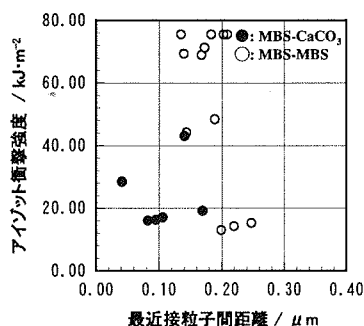


図3 最近接粒子間距離とPVC/MBS/CaCO₃ 複合材料の衝撃強度の関係
●: MBS-CaCO₃, ○: MBS-MBS

リックス中で MBS 粒子同士が接近した分散形態、すなわち、MBS 粒子が一部凝集状態、が存在することにより急激な衝撃強度改善効果が発現すると考えられる。しかし、それ以上の添加量では添加量の増加にともなう混練時のポリマーせん断の増加により PVC 中で一部凝集していた MBS が分散したため衝撃強度改善効果が 20phr までの添加に比べ小さくなったものと考えられる。

3.3 PVC/MBS/CaCO₃ の弾性率、降伏強度

マトリックス中で MBS 粒子と CaCO₃ 粒子の分散形態をさらに検討するため PVC/MBS/CaCO₃ の破断伸び、弾性率、降伏強度を測定し、解析を行った。図 4 に PVC/MBS/CaCO₃ 複合材料の破断伸びと MBS および CaCO₃ 粒子の添加量の関係を示している。MBS 粒子を変量した場合いずれの CaCO₃ の添加量においても伸びは MBS の添加量の増加とともにわずかに増加した。一方、CaCO₃ を変量した場合いずれの MBS の添加量においても伸びは CaCO₃ の添加量の増加とともに低下した。これはマトリックスに均一分散した MBS および CaCO₃ が歪みが加えられ歪みが増加するにともない、エラストマーである MBS 粒子では変形することにより破壊進展を抑制しているが、堅い粒子の CaCO₃ では変形しないため破壊進展しやすくなっているためであると考えられる。

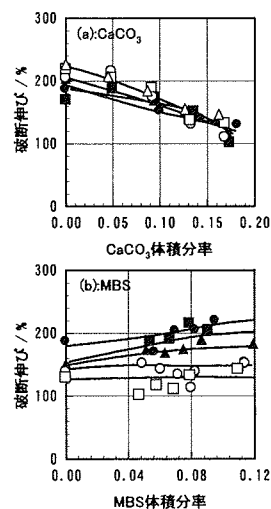


図4 PVC/MBS/CaCO₃ の破断伸びとCaCO₃ またはMBS体積分率の関係
(a): ●: 0phr, ■: MBS, ▲: 5phr, ○: 6phr, □: 7phr, △: 10phr
(b): ●: 0phr, ■: 10phr, ▲: 20phr, ○: 30phr, □: 40phr

図 5 に PVC/MBS ブレンドおよび PVC/CaCO₃ の 2 相系における弾性率と粒子添加量の関係を示している。Stricker らはマトリックスの PP にエラストマーとガラス粒子が分散した 3 相系に対して提案されている拡張 Lewis-Nielsen 式 (Three phase: (2)-1 式) およびエラストマーが粒子を被覆して PP に分散しているとした式 (Core-shell: (2)-2 式) を提案し、実測値はこの両式の間にくることが報告している¹²⁾。Stricker らの報告で用いられた式はマトリックスの弾性率より低いエラストマーを充填した系で成立する式である。

Three Phase

$$E_c = E_m \times (1 - \psi \cdot B_r \cdot \phi_r) / (1 + A_r \cdot B_r \cdot \phi_r) \times (1 + A_r \cdot B_r \cdot \phi_r) / (1 - \psi \cdot B_r \cdot \phi_r) \quad (2)-1 \text{ 式}$$

Core-Shell

$$E_c = E_m \times (1 - \psi_c B_c (\phi_c + \phi_i)) / (1 + A_c B_c (\phi_c + \phi_i)) \quad (2)-2 \text{ 式}$$

$$\phi_c = \phi / (1 - \phi_i), A_c = (8 - 10 \nu) / (7 - 5 \nu), A_i = (7 - 5 \nu) / (8 - 10 \nu)$$

$$B_c = (E_m - E_c) / (E_m + A_c E_c), B_i = (E_i - E_m) / (E_i + A_i E_m), \psi_i = 1 + \phi_i (1 - \phi_i^m) / \phi_i^{m^2}, \psi_c = 1 + \phi_c (1 - \phi_c^m) / \phi_c^{m^2}$$

ここで E_c , E_m , E_i および E は、それぞれ、複合材料、PVC, CaCO_3 および MBS の弾性率、 ϕ_i および ϕ は CaCO_3 および MBS の体積分率、 ϕ^m は粒子最大充填量、 ν はマトリックスのポアソン比である。

CaCO_3 粒子および

MBS 粒子がそれぞれ単独で PVC に分散している系では Three Phase の (2)-1 式においてそれぞれの粒子の一方の体積分率がゼロとすることにより複合材料のそれぞれの粒子充填量での理論弾性率が算出できる。図 5 の実線がそれぞれの理論曲線である。PVC/ CaCO_3 複合材料の弾性率は粒子添加にともない 2350MPa から 3190MPa まで増加し、2 相系に適用した (2)-1 式の理論値と一致していた。また、PVC/MBS 複合材料の弾性率も粒子の添加にともない低下し、2 相系に適用した (2)-1 式の理論値と一致していた。

PVC/MBS/ CaCO_3 複合材料は Stricker らの報告と同様のマトリックスにエラストマーとフィラー粒子を充填した系であるので (2)-1 式および (2)-2 式を適用した。その結果を図 6 に示している。

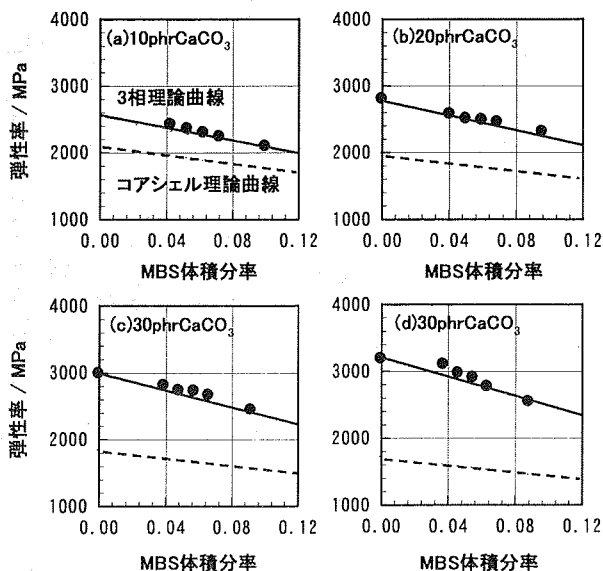


図 6 PVC/MBS/CaCO₃の弾性率とMBSの体積分率の関係

いずれの系においても弾性率は Stricker らの報告と同様 Core-Shell 理論曲線より大きな値を示した。Core-Shell 式は弾性率の非常に大きい CaCO_3 表面に MBS が十分に被覆し、粒子の弾性率に強く影響されないとの仮定で提案されたものである。しかし、本研究の系では TEM 観察の結果明らかのように PVC に MBS および CaCO_3 粒子がそれぞれに単独に分散した Three Phase の分散形態を取っているため Core-Shell 式 ((2)-2 式)とは一致しなかったと考えられる。一方、3 相系の PVC/MBS/ CaCO_3 複合材料の弾性率は Three Phase 式 ((2)-1 式)とほぼ一致していた。

図 7 には PVC/MBS ブレンドおよび PVC/ CaCO_3 の 2 相系における複合材料/マトリックスの降伏強度の比、 σ_{yc}/σ_{ym} 、と粒子添加量の関係を示している。Nicolais らはマトリックス/粒子間でボイド形成により降伏する複合材料(粒子径が 12.7 から 38.1 μm のガラスビーズを充填したスチレン-アクリロニトリル共重合体)に対して (3)式で示した Nicolais-Narkis モデルを提案している¹³⁾。

$$\sigma_{yc}/\sigma_{ym} = 1 - 1.21 \phi_i^{2/3} \quad (3) \text{ 式}$$

ここで σ_{yc} :複合材料の降伏強度、 σ_{ym} :マトリックスの降伏強度、 ϕ_i :粒子の体積分率である。 CaCO_3 および MBS 粒子いずれの粒子を添加した複合材料においても σ_{yc}/σ_{ym} は粒子添加にともない理論値よりも大きな値であるが同様の傾向で低下した。この理論値とのずれは Nicolais らが用いた充填粒子より小さな粒子を添加したためであると考えられ、PP/オレイン酸改質 CaCO_3 複合材料や PVC/ガラスビーズ複合材料で報告されている結果^{10, 14-16)}、と一致していた。いずれの粒子も PVC マトリックスと強固な界面接着をしておらず、それぞれの粒子近傍でクレーズやボイド形成されていると考えられる。また、この結果は粒子添加による PVC の衝撃強度改善の一因である粒子近傍でのクレーズの生成を示唆している。

図 8 に PVC/MBS/ CaCO_3 複合材料/マトリックスの降伏強度の比、 σ_{yc}/σ_{ym} 、と MBS および CaCO_3 粒子添加量の関係を示している。図中の点線は (3) 式より算出した理論曲線である。MBS を変量した場合 MBS 添加量増加にともない理論曲線と同様の傾向で σ_{yc}/σ_{ym} は低下し、 CaCO_3 添加量が多い方が低い値となった。また、 CaCO_3 の添加量を変化させた場合 CaCO_3 の添加量増加にとも

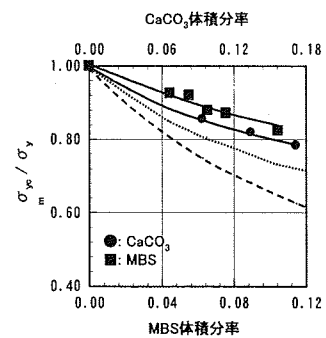


図 7 PVC/MBSまたはPVC/CaCO₃の σ_{yc}/σ_{ym} とMBSまたは CaCO_3 の体積分率の関係。

ない理論曲線と同様の傾向で σ_{yc}/σ_{ym} は低下し、MBSの添加量が5phrまではMBSの添加量が多い方が σ_{yc}/σ_{ym} は小さな値となったが、それ以上の添加量ではいずれのMBSの添加量においても σ_{yc}/σ_{ym} はほぼ同じ値であった。このそれぞれの粒子添加量増加にともなう σ_{yc}/σ_{ym} の低下は粒子添加に伴うマトリックス中での界面の増加を示していると考えられ、各粒子はマトリックス中で単独に分散し、応力を分散していることを示している。

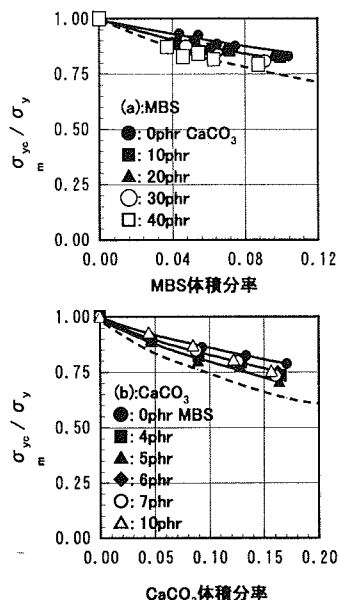


図8 PVC/MBS/CaCO₃の σ_{yc}/σ_{ym} とMBS and CaCO₃の体積分率関係。

3.4 PVC/MBS/CaCO₃の動的粘弾性挙動

PVC/CPE/CaCO₃ 複合材料は力学特性の解析や粘弾性測定の結果、衝撃強度が著しく改善されるCaCO₃ および CPE 添加領域では CaCO₃ 粒子とCPE 粒子間には非常に近接した分散形態をとっており、添加されたCPEのガラス転移温度に帰属される損失正接($\tan\delta$)ピーク温度が高温側にシフトすることが報告されている⁷⁾。図9にはPVC/CPE(7phr)ブレンドの貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')、損失正接($\tan\delta$)の温度分散を示している。85℃付近の E'' および $\tan\delta$ のピークはPVCの非晶質分子鎖の緩和であり、PVCのガラス転移に帰属される。また、-80℃付近の E'' および $\tan\delta$ のピークはマトリックスのPVCには認められず、MBSの非晶質鎖の緩和であり、MBSのガラス転移に帰属される。この様にそれぞれのポリマーのガラス転移温度が明確に認められることから、TEM観察で観察されたようにPVC中に相分離してMBS粒子が分散した構造となっている。図10にはPVC/MBS(10phr)

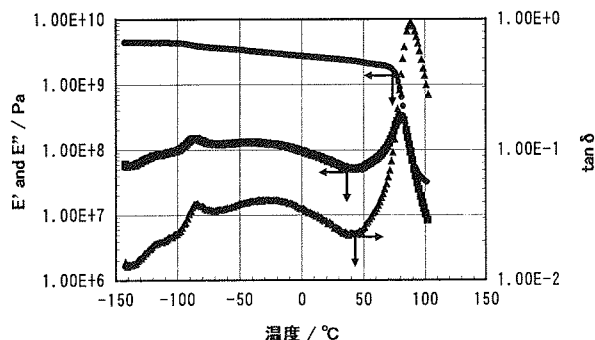


図9 PVC/10phr MBSの動的粘弾性特性

ブレンドにCaCO₃を添加した複合材料のPVCおよびMBSのガラス転移に基づく $\tan\delta$ のピーク温度およびピーク値とCaCO₃を添加量の関係を示している。PVCのピーク温度およびピーク値はCaCO₃の添加量依存性は認められず一定であり、

MBSのピーク温度もCaCO₃の添加量依存性は認められず一定であった。したがって、CaCO₃粒子表面とPVC分子鎖およびMBS粒子表面の間には相互作用がほとんど認められないと考えられ、エラストマーとしてCPEを用いた場合と大きく異なっていた。

4 まとめ

CaCO₃ 添加によるPVC/MBSブレンドの衝撃強度改善効果とマトリックス中でのそれぞれの粒子分散状態の関係について透過電子顕微鏡観察、動的粘弾性測定、複合材料の力学特性により得られた結果に基づき考察した。PVC中でMBS粒子は100～300nmサイズの単一粒子および数個凝集してロール列理方向に分散しており、CaCO₃粒子も単独で分散していた。PVC/MBSブレンドの衝撃強度はMBSの添加量とともに増加し、MBSが体積分率で0.07(6phr)付近から急激に増加した。CaCO₃を添加することによりPVC/MBSブレンドの衝撃強度は急激に増加し、急激に衝撃強度が増加するMBS添加量はCaCO₃添加量の低下にともない低添加量側にシフトした。また、CaCO₃が20phrまでの少量添加でPVC/MBSブレンドの衝撃強度は5phr以上のMBSを添加することにより著しく向上した。PVC中でMBS粒子同士が接近した分散形態、すなわち、MBS粒子が一部凝集状態、が存在することにより急激な衝撃強度改善効果が発現しすることが明らかとなった。

参考文献

- 1) A. Takenaka, T. Hasegawa, M. Isogawa, and I. Narisawa, Polym. Eng. Sci., 34, 680 (1994)
- 2) E. R. Ludwigshafen, Kunststoffe German Plastics, 76, 1901 (1986)
- 3) A. Pavan, T. Riccò and M. Rink, Mat. Sci. Eng., 45, 201 (1980)
- 4) M. T. Berard and S. M. Willians, J. Vinyl &

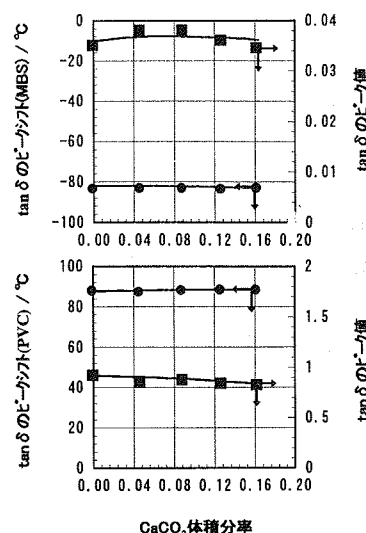


図10 PVC/MBS/CaCO₃の $\tan\delta$ ピーク温度およびピーク値とCaCO₃体積分率の関係。

Additive Tech. 2, 117(1996)

- 5) 河原哲世, プラスチックエージ, 24(8), 71 (1978)
- 6) 成澤郁夫, 栗山 卓, 日本ゴム協会誌, 68, 875 (1995)
- 7) 永田員也, 藤原和子, 日笠茂樹, 兒子英之, 伊藤亮治, 日本接着学会誌, "ポリ塩化ビニル-塩素化ポリエチレンブレンドの力学特性に及ぼす炭酸カルシウム添加効果", 印刷中
- 8) 大柳 康 編, "実践ポリマーアロイ", アグネ承風社, 168(1993)
- 9) 野村 学, プラスチックス, 46, No.10, 45(1995)
- 10) 永田員也, 兒子英之, 日笠茂樹, 伊藤亮治, 日本接着学会誌, 38, No.1, 2(2002)
- 11) D.A. Ventresca and M.T. Berard, J. Vinyl & Additive Tech., 3, 274(1997)
- 12) F. Stricker and R. Mülhaupt, J. Appl. Polym. Sci., 62, 1799(1996)
- 13) L. Nicolais and M. Narkis, Polym. Eng. Sci., 11 (3), 194(1971)
- 14) Y. Nakamura, Seiji Okabe, T. Iida, K. Nagata, and H. Nigo, Polym. & Polym. Composites, 7, 33(1999)
- 15) 中村吉伸, 岡部誠司, 塩田勝基, 森 誠治, 飯田健郎, 永田員也, 兒子英之, 日本接着学会誌, 35, 426(1999)
- 16) K. Nagata, H. Nigo, Y. Nakamura, H. Okumura, A. Nisimura, Y. Tobita, T. Iida, H. Yoshitani, T. Nishino, and K. Nakamae, Composite Interfaces, in press
- 17) 永田員也, 兒子英之, 岩路 仁, 日本接着学会誌, 34, 290(1998)
- 18) 飯坂捷義, 日本ゴム協会誌, 60, 117(1987)
- 19) G.J. Howard and R.J. Shanks, J. Polym. Sci., 26, 3099(1981)
- 20) Y.S. Lipatov and F.T. Fabulyak, J. Appl. Polym.Sci., 16, 2131(1972)
- 21) D.H. Droste and A.T. Diberenetto, J. Appl. Polym.Sci., 13, 2149(1969)

本報告は日本接着学会誌, 39, No.5, 169(2003)に掲載されたものです。