

炭酸カルシウム／タルクハイブリッドフィラー充填 ポリプロピレンの力学特性

永田員也・日笠茂樹・酒木大助*・小林 淳*・三橋いずみ*・川口 亮**・福武和正**・平尾裕之**

Kazuya NAGATA, Shigeki HIKASA, Daisuke SASAKI*, Kiyoshi KOBAYASHI*, Izumi MIHASHI*, Ryou KAWAGUCHI**, Kazumasa FUKUTAKE**, and Hiroyuki HIRAO**

キーワード 複合材料／ポリプロピレン／タルク／炭酸カルシウム／衝撃強度／弾性率
KEY WORDS Composite / Polypropylene / Talc / Calcium carbonate / Impact strength / Modulus

要 旨

ヘンシェルミキサーを用い重質炭酸カルシウム(平均粒子径 1.4 μm)とタルク(3.2 μm)をそれぞれ重量比 3/1、1/1、1/3 での混合と同時にステアリン酸による表面改質を行うことにより複合(ハイブリッド)フィラーを調製した。得られたハイブリッドフィラーおよび両者のフィラーを乾式で混合したブレンドフィラーをポリプロピレン(PP)に二軸押出機にて混練し、射出成形機で試料を調製した。これらフィラーの走査型電子顕微鏡観察の結果、ハイブリッドフィラーはブレンドフィラーと大きく異なり、混合時の衝突エネルギー、表面改質、粒子形状の違いなどにより微粒子炭酸カルシウムやタルクの凝集塊が十分に解砕されていた。ハイブリッドフィラー充填複合材料はそれぞれの粒子が均一にマトリックスに分散していた。得られた複合材料の力学特性を測定した結果、ハイブリッドおよびブレンドフィラー充填複合材料の弾性率や降伏強度はタルク配合比増加とともに向上し、タルクがこれらの力学特性改善効果に大きく寄与していることが明らかとなった。ブレンドフィラー充填複合材料ではタルク充填により衝撃強度が大きく低下した。一方、ハイブリッドフィラー充填複合材料の衝撃強度はフィラー充填量 40%を除いてタルク含有量が 10wt%以下ではマトリックス PP の 38kJ $\cdot\text{m}^{-2}$ よりも高い衝撃強度であり、炭酸カルシウムの配合比が高いほど優れた衝撃強度を示した。このハイブリッドフィラーの衝撃強度改善効果は解砕微粒子炭酸カルシウムの応力分散作用およびタルク凝集塊の解砕が主な要因であると考えられる。

1 はじめに

フィラー充填ポリプロピレン(PP)複合材料は自動車分野の需要増加にともない高性能化が著しく進展してきている。今後、PP 複合材料はその優れたコストパフォーマンス、リサイクル可能、低環境負荷などの長所からさらに使用量が増加すると予想されている¹⁾。フィラー充填 PP 複合材料の高性能化には充填されるフィラーの粒子径が μm からサブミクロンへと微粒子化することにより、その弾性率や耐衝撃性が大きく向上することが報告されてから微粒子フィラー充填に関する研究が盛んに行われるようになってきた²⁻⁵⁾。炭酸カルシウムのような球形に近い粒子の粒径がサブ μm 以下になると複合材料の弾性率は大きく向上しないが、その衝撃強度は急激に増加する²⁻⁵⁾。

この耐衝撃性の発現はエチレン-プロピレンゴム強化 PP と同様、マトリックスに均一分散したフィラー/界面におけるポイド形成ならびに充填粒子間でのマトリックスの塑性変形などにより応力分散するためであると考えられている²⁾。一方、タルクは複合材料の弾性率を大きく向上させることからバンパーや内装などの自動車部品を中心に幅広い用途で用いられている。しかし、タルクは複合材料の衝撃強度や伸びを低下させることが欠点である。これを改善するためにタルクの微粒子化が有効であることが報告されているが、平均粒子径がサブミクロン以下でもマトリックスとほぼ同等の衝撃強度であり、複合材料の衝撃強度を大きく改善する効果を有していない²⁾。

フィラー充填複合材料の弾性率と耐衝撃性の両者の特性は相反する関係にあり、この両者のバランスがとれた複合材料開発が望まれている。これを解決する方法として、衝撃強度を大きく改善す

*三共精粉(株)

**水菱プラスチック(株)

る表面改質サブミクロン以下の微粒子炭酸カルシウムと弾性率を改善するタルクを複合化することによる力学特性の制御が試みられている²⁾。この混合フィラー充填複合材料は微粒子炭酸カルシウムおよびタルクを PP とドライブレンドあるいはそれぞれのマスターバッチと PP を混練することにより製造される。それぞれのフィラーの混練方法や条件の最適化により複合材料の力学特性最適化がなされている。しかし、混合フィラー充填 PP の衝撃強度はそれぞれのフィラー単独の衝撃強度から得られる加成型よりも小さくなり、タルクによる衝撃強度低下の影響が大きく反映してしまう。

本論文では、ヘンシェルミキサーを用い重質炭酸カルシウム(平均粒子径 1.4 μm)とタルク(3.2 μm)のフィラーの複合化をステアリン酸表面改質と同時にすることにより複合フィラーを調製し、これを PP に二軸押出機により混練し複合材料を調製した。得られた複合材料の力学特性を測定した結果、炭酸カルシウムとタルクをミキサーを用いず混合したフィラー(ブレンドフィラー)充填複合材料ではタルク充填量に応じて弾性率は増加するが、タルク充填により衝撃強度が大きく低下した。一方、2500r.p.m.以上の高速回転で混合して得られた複合(ハイブリッド)フィラーでは、複合材料の弾性率はブレンドフィラーとほぼ同等であったが、複合材料の衝撃強度が大きく向上した。ハイブリッドフィラー充填複合材料の衝撃強度改善効果を SEM 観察および力学特性解析により考察した。

2 実験方法

2.1 試料調製

炭酸カルシウムは乾式粉碎して得られた平均粒子径が1.4 μm の粒子(三共精粉製#2300)、タルクは乾式粉碎して得られた平均粒子径が 3.2 μm の粒子(勝光山鉱業所製 SK-2)を使用した。ハイブリッドフィラーの調製は炭酸カルシウム/タルク重量比(Ca/T)で3/1、1/1、1/3をヘンシェルミキサー(三井三池加工機(株)製FM10B;容量9 ℓ)を使用し、回転数 3000r.p.m.、温度 100 $^{\circ}\text{C}$ の条件で、表面改質剤としてステアリン酸(粉体に対して 1.2wt%)を用い行った。なお、ブレンドフィラーで使用した炭酸カルシウムは粉体に対して 1wt%のステアリン酸をヘンシェルミキサーで前もって表面改質したものを用いた。PP はブロック PP(日本ポリケム製 BC03B)を用いた。フィラーコンパウンドは PP に所定の混合比のブレンドおよびハイブリッドフィラーを 10 ~ 40%配合し、2 軸押出機(株)日本製鋼所 TEX30 α -42BW-5V)を用い、入り口温度 170 $^{\circ}\text{C}$ 、出口温度 220 $^{\circ}\text{C}$ (温度ゾーン1カ所で段階的に温度設定)、回転数 200 ~

300r.p.m.で混練することにより行った。物性測定用試料はJIS K7110、7113、7171に準じた試料片金型を用い、成形機入り口温度180 $^{\circ}\text{C}$ 、出口温度230 $^{\circ}\text{C}$ (温度ゾーン3カ所で段階的に温度設定)、冷却温度30 $^{\circ}\text{C}$ で50t射出成形機(株)日本製鋼所J50EII)により作製した。

2.2 力学特性の評価

(1) 引張試験

JIS K7113に従い、1号形試料片(長さ175mm、平行部長さ60mm、平行部幅10mm、厚さ3mm)を用いて試験速度50mm $\cdot\text{min}^{-1}$ 、チャック間距離115mmで温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、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。

(2) 曲げ試験(弾性率測定)

JIS K7171に従い、短冊状の試験片(長さ80mm、幅10mm、厚さ3mm)試験速度2mm $\cdot\text{min}^{-1}$ 、支点間距離50mm、3点曲げ法により温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度50%の恒温恒湿条件下でテンシロンを用い測定した。

(3) アイゾット衝撃試験

JIS K7110に従い、短冊状の2号A試験片(長さ64mm、厚さ12.7mm、幅3mm、切欠き深さ2.54mm、切欠き先端半径0.25mm)で温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度50%の恒温恒湿条件下アイゾット試験機(東洋精機製作所(株)製)を用い測定した。なお、切欠きは所定の切欠き先端半径となる刃を用いノッキング機にて作製した。

2.3 電子顕微鏡観察

粒子状態およびPP中での粒子分散状態は電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM; (株)日立製作所S-4500)で観察することにより評価した。なお、PP中での粒子分散状態を測定するための試料の破壊は破壊時の応力による影響を極力避けるために、アイゾット用試料片に深さ 6mm程度の切欠きを入れ、自作の治具を用い液体窒素内に30分以上浸漬して試料を十分冷却した後、液体窒素中で行った。

3 結果及び考察

3.1 SEM 観察

図 1 および図 2 にそれぞれ炭酸カルシウム/タルク Ca/T 比=1/1 のブレンドフィラー、ハイブリッドフィラーおよび Ca/T 比=3/1 および Ca/T=1/3 のハイブリッドフィラーの SEM 写真を示している。ブレンドフィラーでは層状に重なったタルクおよびサブミクロン以下の炭酸カルシウム微粒子の凝集塊が観察された。この凝集塊はそれぞれの原料で観察されたものである。一方、ハイブリッドフィラーではタルクや微粒子炭酸カルシウムの凝集塊がほとんど存在していなかった。これは、強い力で粒子形状や粒径の異なる炭酸カルシウムとタルク粒子が衝突することにより、それぞれのフィラー凝集塊が解砕され、また、表面改質剤のステアリン酸ならびに粒子特性の異なるフィラー

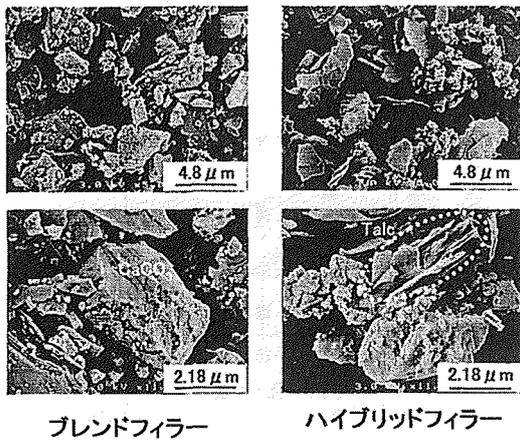


図1 炭酸カルシウム/タルクハイブリッドフィラーのSEM写真

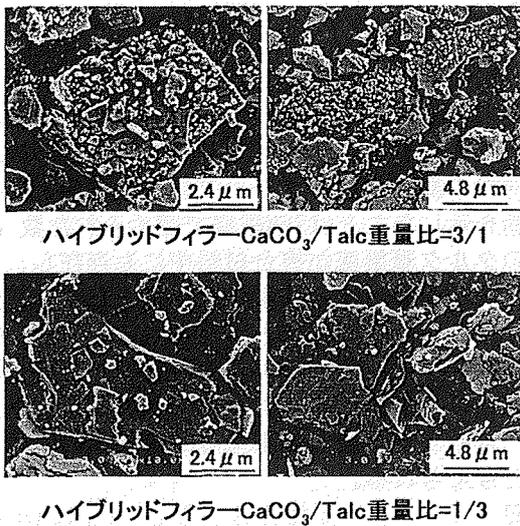


図2 炭酸カルシウム/タルクハイブリッドフィラーのSEM写真

の混合が微粒子の再凝集を防止しているためであると考える。Ca/T 比=3/1、Ca/T=1/1 および Ca/T=1/3 のハイブリッドフィラーを 20wt%PP に充填した複合材料の破断面観察の結果を図3に示している。いずれの配合比においてもそれぞれの粒子が均一に分散しており、板状のタルク粒子は射出成形の樹脂流動方向(図中の矢印)に配向して充填されていた。

3.2 ハイブリッドフィラー充填PPの衝撃強度

図4にCa/Tの異なるブレンドフィラーおよびハイブリッドフィラーを20%PPに充填した複合材料の弾性率ならびに衝撃強度と粒子充填量の関係を示している。タルクの配分比の増加にともない複合材料の弾性率は1330MPaから2100MPaまで増加し、混合フィラーの調製法による弾性率の相違は認められなかった。ブレンドフィラー充填

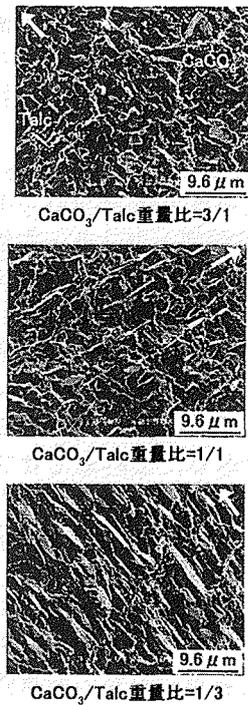


図3 ハイブリッドフィラー充填PPの破断面SEM写真

複合材料の衝撃強度はタルク配合比増加とともに炭酸カルシウム20%充填試料の $35\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ からタルク20%充填試料の $21\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ へと大きく低下した。一方、ハイブリッドフィラー充填PP複合材料の衝撃強度はタルクを充填しても炭酸カルシウム20%充填試料の衝撃強度 $35\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ より大きく向上しており、Ca/T=1/3までタルク配合比が増加しても衝撃強度は炭酸カルシウム20%充填の場合と同じ値であった。複合材料の衝撃強度は混合フィラーの調製法により大きく異なり、ハイブリッドフィラーは複合材料の衝撃強度を大きく改善した。

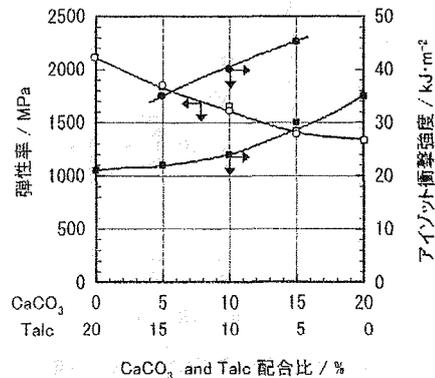


図4 ハイブリッドフィラー20%充填PPのCaCO₃/Talc配合比と力学特性の関係

ハイブリッドによる複合材料の衝撃強度改善効果を検討するため配合比が異なるハイブリッドフィラー 0 ~ 40%を PP に充填した複合材料の力学特性を測定した。図 5 にタルク、炭酸カルシウム、Ca/T=1/1 のブレンドフィラーおよび Ca/T=3/1、Ca/T=1/1、Ca/T=1/3 のハイブリッドフィラー充填複合材料の衝撃強度とフィラー充填量の関係を示している。なお、図中の () 内の数字は複合材料中のタルク充填量 (wt%) を示している。タルク充填複合材料の衝撃強度は PP の衝撃強度の $38\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ から粒子充填量増加とともに 40% 充填の $17\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ まで低下した。炭酸カルシウム充填試料では粒径が 1.4mm であり、これまでサブミクロン以下の微粒子で報告されているような^{2), 3), 5)} 高い衝撃強度改善効果は認められず、その衝撃強度は 10% 充填で $47\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ とマトリックス PP ($38\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$) より若干大きな値となり、その後粒子充填とともに $26\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ まで低下した。Ca/T=1/1 の配合比のブレンドフィラー充填複合材料の衝撃強度は粒子充填にともない PP の $38\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ からタルク単独を充填した複合材料に近い $17\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ まで低下し、タルク充填複合材料と同じ挙動を示した。ハイブリッドフィラー充填試料では粒子充填にともない衝撃強度は低下するが、充填量 40% を除いて PP 中のタルク含有量が $10\text{wt}\%$ 以下においてマトリックス PP の $38\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ よりも高い衝撃強度を有しており、炭酸カルシウムの配合比が高いほど優れた衝撃強度を示した。Ca/T=1/3 のハイブリッドフィラー充填複合材料ではタルクが多く含まれているにもかかわらず、その粒子充填による衝撃強度の変化は炭酸カルシウム充填複合材料とほぼ同様の挙動を示した。この様なハイブリッドフィラーの高い衝撃強度改善効果は、ハイブリッド化において解砕された微粒子炭酸カルシウムがマトリックスに

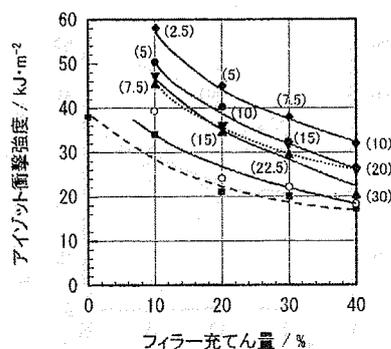


図 5 ハイブリッドフィラー充てんPPの充てん量と衝撃強度の関係
 ▼: CaCO₃, ■: talc, ○: ブレンドフィラー (CaCO₃ / talc = 1 / 1),
 ▲: ハイブリッド (CaCO₃ / talc = 1 / 3), ●: ハイブリッド (CaCO₃ / talc = 1 / 1), ◆: ハイブリッド (CaCO₃ / talc = 3 / 1),
 (): PP中のtalc 充てん量 (wt%)

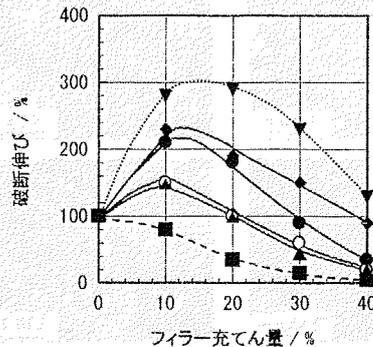


図 6 ハイブリッドフィラー充てんPPの充てん量と破断伸びの関係
 ▼: CaCO₃, ■: talc, ○: ブレンドフィラー (CaCO₃ / talc = 1 / 1),
 ▲: ハイブリッド (CaCO₃ / talc = 1 / 3), ●: ハイブリッド (CaCO₃ / talc = 1 / 1), ◆: ハイブリッド (CaCO₃ / talc = 3 / 1)

均一に分散しており、この炭酸カルシウム微粒子が応力分散点として有効に作用しているためであると考えられる。一方、ブレンドフィラー充填複合材料の衝撃強度がタルク充填複合材料と同様の挙動を示したことはSEM観察で認められた数 μm 以上のタルク凝集塊が複合材料中にも存在し、この凝集塊が衝撃による破壊の出発点として作用していたことを示していると考えられる。また、ハイブリッドフィラーではタルク凝集塊が解砕されされており、容易にタルク微粒子がマトリックスに均一分散することも衝撃強度改善効果の一因であると考えられる。

図 6 はタルク、炭酸カルシウム、Ca/T=1/1 のブレンドフィラーおよび Ca/T=3/1、Ca/T=1/1、Ca/T=1/3 のハイブリッドフィラー充填複合材料の破断伸び (伸び) とフィラー充填量の関係を示している。タルク充填複合材料の伸びは粒子充填とともに低下した。それ以外の複合材料の伸びは粒子充填量が約 10% 付近で最大となりそれ以降粒子充填にともない徐々に低下した。Ca/T=1/1 のブレンドフィラー充填複合材料の伸びはタルクの含有量が高い Ca/T=1/3 のハイブリッドフィラーと同様の挙動を示した。炭酸カルシウムを含有したフィラー充填複合材料が 10% 付近で最大となったのは試料に歪みが与えられた際にステアリン酸で改質された粒子界面でポイドが形成し、また、ステアリン酸の可塑化効果により容易に変形しやすくなったためであると考えられる。一方、タルク粒子では歪みが与えられると、炭酸カルシウム粒子と同様界面にポイドを生成するが、アスペクト比の高い板状粒子であるため容易にポイドが大きく成長し、破壊に至りやすく、凝集塊が存在すればさらに破壊が進行しやすいと考えられる。したがって、ハイブリッドフィラー充填複合材料の高い伸

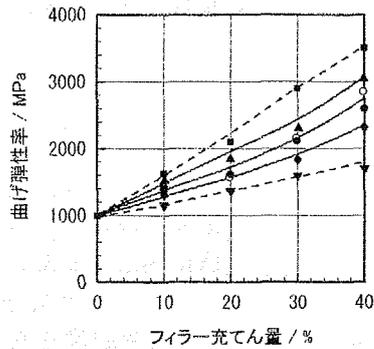


図7 ハイブリッドフィラー充てんPPの充てん量と曲げ弾性率の関係
 ▼: CaCO₃, ■: talc, ○: ブレンドフィラー (CaCO₃ / talc = 1 / 1),
 ▲: ハイブリッド (CaCO₃ / talc = 1 / 3), ●: ハイブリッド (CaCO₃ / talc = 1 / 1), ◆: ハイブリッド (CaCO₃ / talc = 3 / 1)

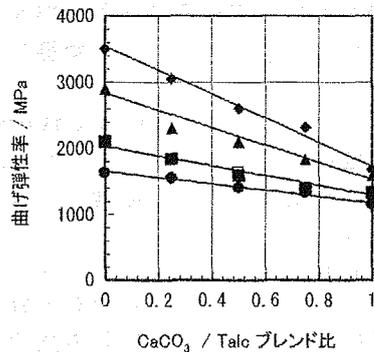


図8 ハイブリッドフィラー充てんPPの充てん量と曲げ弾性率の関係
 ●: 10%ハイブリッド, ■: 20%ハイブリッド, □: 20%ブレンド,
 ▲: 30%ハイブリッド, ◆: 40%ハイブリッド

びはマトリックス中にほとんどタルク凝集塊が存在しておらず、粒子が均一に分散していることを示していると考えられ、このような粒子分散形態が優れた衝撃性を発現させていることと一致している。

3.2 ハイブリッドフィラー充填PPの弾性率と降伏強度

図7および図8にハイブリッドフィラー、ブレンドフィラー充填複合材料の弾性率とフィラー含有量およびCa/Tの関係を示している。複合材料の曲げ試験から得た弾性率はフィラー充填量とともに増加し、タルク充填複合材料および炭酸カルシウム充填複合材料の間にあった(図7)。また、フィラー充填量10%から40%の複合材料の弾性率はタルク配合比増加とともに増加し、フィラーの配合比に応じて直線的に変化した(図8)。複合

材料の弾性率はハイブリッドフィラーおよびブレンドフィラーいずれを充填してもほぼ同様の値を示し、フィラーの調製法の違いによる弾性率の相異は認められなかった。

Nicolaisらは数十μmのガラスビーズを充填した複合材料においてマトリックス/粒子間でボイド形成により降伏する場合に次式で示したNicolais-Narkisモデルを提案している⁹⁾。

$$\sigma_{yc} / \sigma_{ym} = (1 - 1.21V_f^{2/3})$$

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、 V_f :粒子の体積分率である。

ボイド形成をともない降伏する脂肪酸表面改質炭酸カルシウム充填PPにおいてもNicolais-Narkisモデルと同様の挙動を示すことが報告されている⁹⁾。

図9には炭酸カルシウム、タルク、Ca/T=3/1、Ca/T=1/1、Ca/T=1/3のハイブリッドフィラーおよびCa/T=1/1のブレンドフィラーを充填した複合材料の $\sigma_{yc} / \sigma_{ym}$ とフィラー充填量との関係を示している。炭酸カルシウム充填複合材料の降伏強度は粒子充填にともない低下し、Nicolais-Narkisモデル(図中の点線)と同様の挙動を示した。タルク充填複合材料は粒子充填にともない徐々に増加し、モデルとは異なる挙動をした。ハイブリッドフィラー充填複合材料の降伏強度はハイブリッドフィラーにおけるタルク配合比増加とともに粒子充填による低下が抑制され、タルク充填複合材料の曲線に近づいていった。ハイブリッドフィラーおよびブレンドフィラーの調製法による複合材料降伏強度の差異は認められなかった。タルク/マトリックス界面は複合材料の破断面SEM観察の結果から良好な接着性は認められず、降伏時にはこの界面でボイドが形成されると考えられる。しかし、

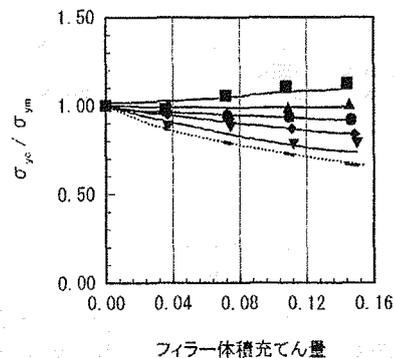


図9 ハイブリッドフィラー充てんPPの充てん量と降伏強度比
 ▼: CaCO₃, ■: talc, ○: ブレンドフィラー (CaCO₃ / talc = 1 / 1),
 ▲: ハイブリッド (CaCO₃ / talc = 1 / 3), ●: ハイブリッド (CaCO₃ / talc = 1 / 1), ◆: ハイブリッド (CaCO₃ / talc = 3 / 1)

ポイド形成系にもかかわらずタルク充填複合材料の降伏強度は理論曲線とは異なる挙動を示している。そこで、この理由を検討するために炭酸カルシウム、タルク、所定の Ca/T のハイブリッドフィラー充填複合材料の粒子充填量と降伏点歪みの関係を求め、その結果を図 10 に示している。炭酸カルシウム充填複合材料の降伏点歪みは充填量 20%まではわずかにマトリックスより大きくなり、それ以上では粒子充填にともない歪みが 3%まで徐々に低下した。タルク充填複合材料の降伏歪みは粒子充填にともないマトリックスの歪みが 4%から 1.8%まで低下した。ハイブリッドフィラー充填複合材料の降伏歪みは炭酸カルシウムおよびタルク充填複合材料の間の値となり、タルク配合比増加とともにタルク複合材料の曲線に近づいていった。ハイブリッドフィラー充填複合材料の弾性率はタルク配合比増加とともに直線的に増加しており、また、タルク充填量増加にともない複合材料の降伏歪みが低下していた。したがって、タルクおよびハイブリッドフィラー充填複合材料の降伏強度と粒子充填量の関係は界面のポイド形成を反映しているのではなく、複合材料の弾性率向上が大きく関与していると考えられる。

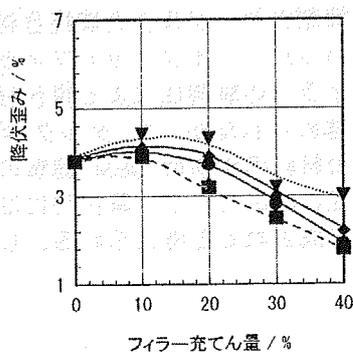


図 10 ハイブリッドフィラー充填PPの充填量と降伏歪みの関係
 ▼: CaCO₃, ■: talc, ▲: CaCO₃/talc = 1/3ハイブリッド,
 ●: CaCO₃/talc = 1/1ハイブリッド, ◆: CaCO₃/talc = 3/1ハイブリッド

4 まとめ

ヘンシェルミキサーを用い炭酸カルシウム(平均粒子径 1.4 μ m)およびタルク(3.2 μ m)の複合化と脂肪酸表面改質とを同時に行い、得られたハイブリッドフィラー充填 PP 複合材料の力学特性を検討した。ハイブリッドフィラーは両者のフィラー

をブレンドした場合と大きく異なり、微粒子炭酸カルシウムやタルクの凝集塊が十分に解砕されたフィラーであった。ハイブリッドフィラー充填複合材料はそれぞれの粒子が均一にマトリックスに分散しており、次のような特徴ある力学特性を有していた。

(1)ハイブリッドフィラー充填複合材料の衝撃強度はブレンドフィラー充填複合材料に比べ大きく改善されており、粒子充填量 40wt%を除いてタルク含有量が 10wt%以下ではマトリックス PP の衝撃強度 38kJ \cdot m⁻² よりも高い衝撃強度を有しており、炭酸カルシウムの配合比が高いほど優れた衝撃強度を示した。また、ハイブリッドフィラー 20%充填複合材料の衝撃強度はタルクを充填しても炭酸カルシウム 20%充填試料の衝撃強度 35kJ \cdot m⁻² より大きく向上しており、Ca/T=1/3 までタルク配合比が増加しても炭酸カルシウム 20wt%充填試料と同じ値であった。ハイブリッドフィラーの優れた衝撃強度発現は解砕された微粒子炭酸カルシウムが応力分散点となっていることおよびタルク凝集塊が解砕されていることが大きく影響していると考えられる。

(2)ハイブリッドフィラーの弾性率や降伏強度はタルク配合比増加とともに向上し、タルクがこれらの力学特性改善効果に大きく影響していることが明らかとなった。

以上のように炭酸カルシウム/タルクのハイブリッド化はそれぞれのフィラーの特徴を十分に引き出した複合材料を得るための有効な方法であることが明らかとなった。

5 参考文献

- 1) 草川紀久, 第 9 回ポリマー材料フォーラム講演要旨集, 31 (2000)
- 2) 野村 学, プラスチック, 46, No.10, 45 (1995).
- 3) 井手文雄, "界面制御と複合材料の設計", シグマ出版, 181 (1995)
- 4) Y. Nakamura, M. Yamaguchi, and M. Okubo, J. Appl. Polym. Sci., 45, 1281 (1992)
- 5) 永田員也, 兒子英之, 日笠茂樹, 伊藤亮治, 日本接着学会, 投稿中
- 6) N.S. Murthy, A.M. Kotliar, W. Sacksa, J. Appl. Polym. Sci., 31, 2569 (1986)
- 7) L. Nicolais and M. Narkis, Polym. Eng. Sci., 11, 194 (1971)
- 8) 永田員也, 兒子英之, 岩路 仁, 第 37 日本接着学会年次大会講演要旨集, 53 (1999)