自動車材料あれこれ

自動車用高分子材料の現状と将来

福 森 健 三* 倉 内 紀 雄**

1. はじめに

自動車用材料への要求は、1970年代には地球環境問題に関連した排ガス規制、燃費規制、メンテナンス規制などの法規制に対応した材料改良が主体であり、次に1980年代には自動車の高性能化、高商品性化など顧客の要求に対応した材料改良であった。さらに1990年代に入ると、再び省資源・省エネルギー、環境、安全などの社会的要請が高まってきている。これらの自動車産業を取り巻く環境変化の中で、自動車用材料に占める高分子材料(樹脂、ゴム)の割合は着実に増えており、特に樹脂材料は自動車の軽量化、高意匠性、形状自由度向上、防錆性向上等を実現するため、現在車両重量の7~8%(1970年代は約5%)に使用されている⁽¹⁾。また、ゴム材料の使用量は減少傾向にあるが(車両重量の3~4%)、ゴムは他の物質には類を見ない大きな変形能力と変形回復能力の特長を生かして、タイヤ、ホース、防振ゴムなどの重要な機能部品に用いられている。

ここで、2000年に向けた自動車用高分子材料に関するキーワードとして、軽量化・低燃費、高性能化・高機能化(あるいは新機能)、低コスト化、リサイクル性向上などが挙げられる。本稿では、これらのキーワードを念頭に置きながら、自動車用高分子材料について、高分子の材料科学を基盤とした最近の材料技術の進歩、将来への展望などを樹脂材料とゴム材料に分けてそれぞれ紹介する。

2. 自動車用高分子材料に関する技術動向

(1) 樹脂材料

図1は1992年度乗用車における原材料の構成比と樹脂材料の中での構成比を示す。樹脂材料を大別すると、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に分けられ、自動車用途には熱可塑性樹脂が約80%使用されている。また、その中でポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)に代表されるオレフィン系樹脂(ポリオレフィン)が約半分を占めている⁽¹⁾。ここで、ポリオレフィンとは一般に原料モノマーの化学構造式が C_nH_{2n} で二重結合を一個持つ炭化水素の総称($n=2$ はエチレン、 $n=3$ はプロピレンにそれぞれ対応する)である。特にPPは、比較的安価かつ軽量で、各種物性、成形加工性、リサイクル性等に優れる特長に加えて、最近の重合、複合化技術の進歩により自動車用外装・内装部品への適用範囲が広がってきた。以下に、外装部品用PPを中心としてポリマーアロイ、立体規則性制御等に関する材料技術について解説する。

(i) 外装部品への適用

自動車の外装部品とは、車の外側から見えるボディー外板以外のものである。樹脂材料の外装部品への代表的な採用例として、衝撃吸収バンパーが挙げられる。まず、米国における衝突安全規制の制定に対応し、1970年代に金属の代替として、熱硬化性樹脂であるRIM(Reaction Injection Molding: 反応射出成形)ウレタンバンパーが開発された。ウレタンバンパーは主に高級車種に採用され、その後、1980年代

* 株式会社豊田中央研究所材料3部
高分子材料研究室主任研究員(〒480-11 愛知県愛知郡長久手町長湫横道41-1)

** 株式会社豊田中央研究所 取締役
Polymeric Materials for Automotive Parts: Present and Future Trends; Kenzo Fukumori, Toshio Kurauchi (Toyota Central Research & Development Laboratories Inc., Aichi)

Keywords: automotive parts, thermoplastic resin, rubber, tacticity, polymer alloy, toughness, viscoelasticity, recycling, polyolefin
1995年2月1日受理

図1 1992年度乗用車の原材料構成比⁽¹⁾。

に熱可塑性樹脂であるPPに1 μ m~10 μ mオーダのゴム粒子を分散させたゴム変性PPバンパー(いわゆるPPバンパー)が開発され、このPPバンパーは軽量化、生産性、価格などに有利な点で量産車から高級車まで広く普及するようになった。一方、近年の樹脂製バンパーは、開発当初の衝突時の衝撃エネルギー吸収機能に加えて、車全体の外観デザインを特徴づける重要な部品として、外観上ボディー外板の一部を構成するように塗装化、かつ大型化の傾向にある。その結果、バンパーに対して外板と同等な表面平滑性、耐傷つき性(高硬度化)が要求されるようになり、従来のPPバンパーではそれらの要求を充分満足できなくなった。そこで、1990年代に入り、PPの特長を維持しながら、表面平滑性および耐傷つき性に優れたバンパー用PP系樹脂材料の開発が進められた⁽²⁾。そして、その開発過程で基本となったのは、異種ポリマーの組合せで系の高性能化を図るポリマーアロイに関する高分子の改質およびブレンド技術である。

(ii) ポリマーアロイの高次構造と耐衝撃性発現機構

ポリマーアロイとは、“異種の高分子鎖どうしがミクロに共存した高分子多成分系”と定義されるものであり⁽³⁾、基本的には金属材料における合金(アロイ)と同様に複数の原子あるいは分子の複合化により系の高性能化が図られている。これは、高分子材料に対する要求が多様化して、例えば、剛性と靱性(すなわち、耐衝撃性)などの相反する特性の要求に対して、単一のポリマーでは応えることが困難になったためである。PPは結晶部分と非晶部分が共存する結晶性ポリマーであるため、結晶化度(結晶部分の分率)を上げることにより剛性、耐熱性向上などを期待できるが、その場合、特に低温での衝撃特性が大きく低下するという問題が生じる⁽⁴⁾。そこで、耐衝撃性を改良したPPとして、PPの重合工程でエチレンを一部共重合させたブロックPP⁽⁵⁾、さらにバンパー用にブロックPPにエチレン-プロピレンゴム(EPR)をブレンド

したゴム変性PPが開発された。このゴム変性PPは、樹脂マトリックス中にゴム粒子を多数分散させた代表的な多相系ポリマーアロイである。このような多相系ポリマーアロイでは、弾性率が低いゴム粒子の分散により樹脂マトリックス中の応力場が不均一になり、ゴム粒子近傍における応力集中により局所的な変形が生じる。この変形様式として、図2に示すクレーズ変形とせん断降伏の2種類の塑性変形がある⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。クレーズはポリマー特有の塑性変形であり、最大引張り主応力に対して垂直方向に成長し、その内部はその主応力方向に高分子鎖が引き伸ばされた構造(フィブリル)と空隙(ポイド)が交互に並んだ状態にある。一方、せん断降伏は最大せん断応力方向に生じ、大きなひずみまで純せん断による安定的な塑性変形を伴う。ただし、その場合に高分子鎖はクレーズの場合と同様に最大引張り主応力方向に引き伸ばされた状態にある。系の耐衝撃性向上は、多数のゴム粒子周辺における局所的な塑性変形に伴う大きなエネルギー吸収に起因している。なお、内部にポイドを多数含むクレーズあるいはポイドそのものの発生では系の体積増加があり、一方せん断降伏では系の体積変化がないので、変形過程での体積変化を調べれば、系の塑性変形機構をある程度推定できる。

クレーズ変形とせん断降伏のいずれが優先して生じるかは、基本的にはマトリックスの力学物性に依存するが、系全体として、分散粒子の弾性率、粒径、粒子間距離などの各種要因の影響も考慮しなければならない。また、PPのような結晶性ポリマーでは、結晶部分の分子鎖は比較的一様な応力状態にあるが、非晶部分の分子鎖は球晶界面および板状(ラメラ)晶の間に存在し、かつ一部は隣接結晶間を連結しており(tie molecule, タイ分子)、不均一な応力状態にあると考えられる。したがって、結晶性ポリマーをマトリックスとしたポリマーアロイにおいて、この非晶部分におけるタイ分子の数や分子鎖のからみ合い状態、さらにはマトリックス相-分散相界面での異種ポリマー間の相互作用が系の変形挙動を特徴づけることになる。マトリックスのクレーズ変形とせん断降伏の発生条件として、臨界応力 σ_c 、 τ_y がそれぞれ与えられ、 $\sigma_c < \tau_y$ の場合にはクレーズが優先し、逆に $\sigma_c > \tau_y$ の場合にはせん断降伏が優先する。これらの臨界応力値は高分

図2 多相系ポリマーアロイにおける塑性変形様式。

子鎖の分子間相互作用に密接に関連しており、特に分子運動性、分子量などに依存した分子鎖のからみ合い効果の影響が強く反映される。分子鎖のからみ合いが多くなると、クレーズ変形の発生要因となるポイド形成には多くの分子鎖を切断するエネルギーが必要となり、 $\sigma_c > \tau_y$ の関係(せん断降伏が優先)が成り立ち易くなる。すなわち、高分子の変形、破壊には、その分子構造とともに、分子鎖の凝集状態(高次構造)の影響が顕著に現れることになる。

図3は、従来のバンパー用材料であるゴム変性PPのアイゾット衝撃試験試料について、衝撃破面の透過電顕(TEM)写真を示す⁽⁹⁾。黒く見える部分はRuO₄で染色したゴム分散粒子に対応し、ゴム粒子近傍から発生したクレーズが系の衝撃エネルギー吸収に寄与している。トヨタ自動車とPP製造メーカー各社が共同開発した新しいバンパー用材料であるスーパーオレフィンポリマー(SOP)では、従来のゴム変性PPにおけるブロックPP(PPの非晶部分の一部にEPRが微分散している)の結晶性および流動性を高め、さらにEPR相にエチレン系共重合体をブレンドしてEPR相をポリエチレン(PE)の結晶ラメラで補強した高次構造が形成されている。すなわち、SOPの高次構造として、図4に模式的に示すようなPP-EPR界面近傍で結晶部分と非晶部分の寄与が傾斜的に変化する構造が提案されている⁽¹⁰⁾。このSOPは、ゴム変性PPに比べて、低温での衝撃特性を維持しながら、剛性、硬度、熱変形温度、流動性等に関して大幅に改良された特長を持ち、また衝撃試験では図3に示したゴム変性PPに多く見られたクレーズ発生が少なく、かつ体積変化が小さいことが確認されている⁽⁹⁾。本来PPの流動性を高める(分子鎖のからみ合いを少なくする)と、PP相のクレーズ形成応力が低くなり、かつクレーズが巨視的なクラックに成長し易

図3 ギュム変性PPの衝撃破面のTEM写真。

図4 SOPにおける傾斜構造(模式図)⁽¹⁰⁾。

くなる(フィブリル強度の低下)ために系の耐衝撃性低下が懸念される。しかし、SOPの界面領域でのPP-EPR間の相互作用を通じて、クレーズ変形に比べて大きな塑性変形を伴うせん断降伏からの寄与が大きくなり、系の耐衝撃性低下が抑制されたものと考えられる。図5は、SOPとゴム変性PPについて、衝撃破面付近でのEPR相およびPP相の塑性変形状態を示す走査電顕(SEM)写真である⁽⁹⁾。ここで、SEM写真はRuO₄染色試料からの反射電子像を観察したものであり、白く見える部分がEPR相に対応する。この比較により、SOPにおけるPP相およびEPR相の延伸度はゴム変性PPに比べて極めて大きいことがわかる。

(iii) 立体規則性制御によるPPの高結晶化

結晶化度の高いPPは、触媒技術の高度化(高活性化、立体規則性の向上、新規触媒の開発等)を通じて、重合工程でPPの立体規則性を高めることにより得られる。ここで、PPの立体規則性を示す構造として図6(a)⁽¹¹⁾に示す3種類(アイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチック)が存在する。モノマー単位におけるメチル基(-CH₃)が結合した第3級炭素の立体配置に関して、連続するモノマー単位の立体配置が同じ場合はメソ(m)、異なる場合はラセモ(r)と表示され、立体配置が高分子の主鎖に沿って等しい構造をアイソタクチック、交互に異なる構造をシンジオタクチック、規則性のない構造をアタクチックと呼ぶ⁽¹²⁾。PPの高結晶化には、立体規則性として主鎖中にアイソタクチックの構造が占める割合を高めることが必要であり、そのアイソタクチックの立体規則性の定量的尺度として、図6(b)に示す連続する5つのモノマー単位の立体配置が等しいmmmmペンタッド連鎖の分率(I₅)が用いられる⁽¹¹⁾。このI₅値は、従来のPPでは94~95%であったが、近年実用化された高結晶性PPでは96~97%となっている。そして、実際に立体規則性をわずかに数%高めるだけで、剛性が30~40%向上し、かつ耐熱性、耐傷つき性、耐薬品性などの向上が達成される⁽⁴⁾。さらに、バンパーに代表される大物樹脂部品の開発において、このような樹脂の剛性向上だけでなく、流動性向

図5 SOP およびゴム変性 PP の衝撃破面近傍(断面部)の SEM 写真(反射電子像).

(a)

(b)

図6 PP の立体規則性.

(a) 3 種類の構造⁽¹¹⁾, (b) 立体規則性の尺度.

上による成形サイクルの短縮が重要となる。流動性向上に伴う他の特性低下を抑えるため、分子量分布を制御し、かつ立体規則性を高めた高結晶性 PP では、結晶化度の増加による弾性率の増加、クレーズ変形におけるフィブリル強度の増加による靱性向上などの寄与により⁽¹³⁾、系の剛性、耐衝撃性および流動性は全体としてバランス良く制御されている。また、流動性を高めて材料の剛性が上がれば、部品の薄肉化が可能になり、これにより射出成形金型内の薄肉部での流動性を維持して、材料の使用量削減、金型内での熔融樹脂の冷却時間の短縮(成形サイクルの短縮)などによる低コスト化が期待できる。したがって、このような重合技術あるいはポリマ

ーブレンド技術の高度化に基づく PP の立体規則性、高次構造の最適制御などによって、その材料特性を広く設定できるようになり、PP は自動車用樹脂材料に対する多様な要求への対応が可能となった。

(2) ゴム材料

自動車部品へのゴム材料の採用は20世紀初めに天然ゴム(NR)をタイヤに用いたことに始まり、それに続く各種合成ゴムの開発とともにその部品点数が増えてきた。現在、乗用車1台当たり約300点のゴム部品が使用されている。その内訳はタイヤに約70%、防振ゴム類に約4%、ホース類に約1%などであり⁽¹⁴⁾、その使用量は日本の新ゴム消費量の約80%を占めている。また、ゴム材料に関しても、樹脂材料と同様に自動車の低燃費・軽量化、信頼性、リサイクルなどに関連した課題に対する迅速な対応が求められている。以下に、低燃費、リサイクル等に関連した材料技術について解説する。

(i) ゴムの粘弾性とタイヤの転がり抵抗の低減

自動車の燃費低減のための手段として、部品の軽量化、エンジンの燃焼効率向上とともに、路面に対するタイヤの転がり抵抗の低減が挙げられる。タイヤの転がり抵抗による損失は10モード燃費の約15%を占め、燃費低減のための重要な技術課題となっている⁽¹⁵⁾。転がり抵抗の低いゴム材料の選択は容易であるが、タイヤ性能として同時にブレーキ時の濡れた路面に対する密着力(グリップ力)を維持する必要がある。転がり抵抗とグリップ力は基本的には動的変形下におけるゴムの内部粘性に基づくエネルギー損失能と直接関連したものであり、それゆえ前者を小さくして後者を大きくすることは原理的に困難なように思われる。しかしながら、タイヤ走行時にゴムが受ける動的変形条件(周波数)を考えると、定

常的なタイヤの回転に対応した転がり抵抗に関しては数10 Hz 程度の低周波領域にあり、一方ブレーキ時の濡れた路面に対するグリップ力の発生に関しては1万 Hz 付近の高周波領域にある。この点において、タイヤの転がり抵抗を小さくして、濡れた路面でのブレーキ性能(ウェットスキッド抵抗)を向上させるという課題は、ゴム材料に関して、低周波領域の変形でのエネルギー損失を小さく、かつ高周波領域の変形でのエネルギー損失を大きくすることで解決される⁽¹⁶⁾。

ゴム、樹脂を含めた高分子材料は弾性的な性質と粘性的な性質を併せ持つ粘弾性体である。このような粘弾性体に対して、一定の周波数 ω および振幅 ε_0 で動的なひずみ $\varepsilon(t) (= \varepsilon_0 \sin \omega t)$ を与えると、応力 $\sigma(t)$ には位相差 δ が生じ、

$$\sigma(t) = \sigma_1 \sin \omega t + \sigma_2 \cos \omega t \quad (1)$$

と表され、応力 $\sigma(t)$ とひずみ $\varepsilon(t)$ の関係より、次に示す粘弾性関数が定義される。

$$E'(\omega) = \sigma_1 / \varepsilon_0 : \text{貯蔵弾性率} \quad (2)$$

$$E''(\omega) = \sigma_2 / \varepsilon_0 : \text{損失弾性率} \quad (3)$$

$$\tan \delta = E''(\omega) / E'(\omega) : \text{損失正接} \quad (4)$$

ここで、純弾性体では $\sigma_2 = 0$ 、純粘性体では $\sigma_1 = 0$ であり、すなわち $E'(\omega)$ 、 $E''(\omega)$ は複素的な弾性率に関する弾性項、粘性項にそれぞれ相当し、また $\tan \delta$ は貯蔵エネルギーと損失エネルギーの比(力学的損失)を表す⁽¹⁷⁾。非晶質の高分子(無定形高分子)では、図7に示すように動的変形下での貯蔵弾性率および力学的損失は温度あるいは時間(周波数)に依存して大きく変化する。各種温度条件下で無定形高分子が示す状態には、低温で高分子鎖の運動が凍結されたガラス状態、高温で高分子鎖の運動が液体のように活発なゴム状態およびそれらの間の転移領域に相当する状態がある。ここで、ガラス状態での弾性率が急激に低下する転移領域付近では力学的損失は極大値を持ち、この転移領域の目安となる温度はガラス転移温度と呼ばれる。通常ゴム材料として利用されているものは、常温でゴム状態にある高分子であり、ガラス転移温度の低温側ではガラス状態となり樹脂と同等な挙動を示す。そして、温度(高温から低温へ)に対するこれらの変化は周波

図7 無定形高分子の粘弾性特性。

数(低周波から高周波へ)に対する変化と等価となっている(温度-周波数換算則と呼ばれる)。すなわち、温度 T で得られた $E'(\omega)$ は、周波数に関して変換することにより基準温度 T_0 での測定値に換算することができる。例えば、

$$E'(\omega a_T, T_0) \sim E'(\omega, T) \quad (5)$$

ここで、 a_T は周波数に関する換算係数であり、この換算則は他の粘弾性関数についても同様に成り立つ。

この高分子の粘弾性特性に関する温度-周波数換算則を用いれば、タイヤ用ゴム材料に要求される低周波領域での転がり抵抗の低減と高周波領域でのウェットスキッド抵抗の向上は、ゴムの力学的損失($\tan \delta$)の温度依存性を最適なものに制御する課題として対処できる。すなわち、両者を満足するには、図8に示すように、力学的損失の大きさについて、323 K での値を小さくして、かつ273 K での値を大きくすれば良いことになる。この考え方に基づいて、タイヤ用ゴム材料であるスチレン-ブタジエンゴム(SBR)の重合方法の改良を行い、スチレンとブタジエンの結合様式、分子量分布、分子鎖末端の変性などの最適制御により、濡れた路面でのブレーキ性能を同等以上にしながら、転がり抵抗を約25%低減して、燃費の3~4%低減が達成された⁽¹⁶⁾。さらに最近では、ゴム材料だけでなく、ゴムの力学物性向上に不可欠な10 nm オーダの大きさのカーボンブラック粒子(補強性充填剤)として、その凝集構造が従来にない長連鎖タイプ(凝集構造の平均的な形状として長径/短径の比が高い)のものを配合して、低周波領域でのカーボンブラック粒子どうしの接触に起因した力学的損失を減らすことで、タイヤの転がり抵抗についてより一層の低減が図られている⁽¹⁸⁾。

(ii) 易リサイクル性材料としての熱可塑性エラストマー

ゴム材料のリサイクルの現状としては、各種産業用の総ゴム使用量の約70%を占めるタイヤ用ゴムは、廃タイヤについて80~90%が有効活用(主に熱利用)されている⁽¹⁹⁾。しかしながら、ゴム材料の大部分が熱硬化性樹脂と同様に化学反応により3次元的に架橋された状態(架橋ゴム)で利用される現状を考えると、部品製造時の架橋工程が不要(工程の簡略化、製造エネルギーが小)な熱可塑性エラストマーは注目

図8 タイヤ用ゴム材料の粘弾性特性：力学的損失の温度(周波数)依存性⁽¹⁶⁾。

図9 架橋ゴムおよび熱可塑性エラストマーの構造(模式図)。

すべき材料である⁽²⁰⁾。熱可塑性エラストマーは、熱可塑性であるために廃材のリサイクルが容易であり、省エネルギー・省資源の立場から、架橋ゴムあるいは軟質樹脂の代替材料として位置づけられる。ここで、熱可塑性エラストマーとは、図9の模式図に示すように架橋ゴムにおける架橋点および補強性充填剤の役割を担う拘束相(ハードセグメント)とゴム弾性を示す主成分であるゴム相(ソフトセグメント)からなる多相系高分子材料である。そして、その拘束相内の高分子鎖は基本的には結晶あるいはガラス相、イオンクラスターなどの物理的な凝集状態にあるため、系全体は高温(成形温度)では流動して熱可塑性樹脂と同様な成形加工が可能になる。熱可塑性エラストマーの大きな欠点としては、使用限界温度(耐熱性)が拘束相の軟化・熔融温度に依存すること、架橋ゴムに比べて高温での永久変形(へたり)が大きいこと、耐熱性改良に伴う材料の価格上昇などが挙げられる。ただし、これらの欠点は材料技術の進歩により十分解決できるものであり、材料特性の他に材料の製造工程、部品の成形性、生産性、リサイクル性等に関して総合的に判断すると、今後自動車用材料としての大幅な採用が期待される。現状では耐久性および信頼性の要求が厳しいエンジンルーム内のゴム部品への採用はまだ少ないが、すでに外装・内装部品に使用されている軟質樹脂の代替として、特に樹脂の材料統合の流れと一致したオレフィン系熱可塑性エラストマーについて、例えばインパネやドアトリムの表皮材、天井材などへの採用が進められている。また、一部ゴム材料の代替として、ブーツ類(ドライブシャフトなどにおける高速回転するジョイント部のカバー)への採用が多くなっている⁽²¹⁾。

3. お わ り に

自動車部品への高分子材料の使用は、2000年に向けて着実に伸びていくものと思われる。特に樹脂材料は、外装・内

装部品以外にエンジン部品、ボデー外板等への積極的な採用が期待される。また、最近の自動車産業を取り巻く地球環境問題(特に廃棄物処理)に直面して、今後の自動車用高分子材料について、高性能化・高機能化という目標とともに、マテリアルリサイクルという立場で、リサイクルが容易な新材料の創製、ポリマーブレンド手法を用いた混合樹脂廃材の高品位化技術の開発など、高分子材料科学を基盤とした高度なリサイクル技術開発へのチャレンジを期待したい。

文 献

- (1) 伊藤良一：プラスチックス，44-10(1993)，89.
- (2) 「設計技術者のためのやさしい自動車材料」，日経BP社，(1993)，108.
- (3) 「ポリマーアロイ 基礎と応用 第2版」高分子学会編，東京化学同人，(1993)，1.
- (4) 日経メカニカル，1994年11月28日号，16.
- (5) 角五正弘：プラスチックエージ，36-3(1990)，135.
- (6) 成澤郁夫：高性能ポリマーアロイ，高分子学会編，丸善，(1991)，139.
- (7) 石川 優：高分子物性の基礎，高分子学会編，共立出版，(1993)，344.
- (8) 成澤郁夫：高分子，42(1993)，384.
- (9) 龍田成人，福森健三，佐藤紀夫，高橋秀郎，野村孝夫，西尾武純：高分子年次大会予稿集，43(1994)，1231.
- (10) 内川昭彦：工業材料，42-1(1994)，26.
- (11) 杉本隆一：プラスチックス，44-10(1993)，84.
- (12) 林 哲男：高分子・生体分子のNMR，中條利一郎監修，東京化学同人，(1992)，59.
- (13) 杉山昌隆，石川 優，畑田浩一：高分子年次大会予稿集，43(1994)，1328.
- (14) 福島 宏：日経ニューマテリアル，1990年5月28日号，122.
- (15) 日経メカニカル，1991年5月27日号，54.
- (16) 堤 文雄，榊原満彦，大嶋 昇，藤巻達雄，濱田達郎：日本ゴム協会誌，63(1990)，243.
- (17) 尾崎邦宏：日本ゴム協会誌，64(1991)，532.
- (18) ブリヂストン，DONUTS資料，1994.11.
- (19) 石澤 登：日本ゴム協会誌，66(1993)，140.
- (20) 塚原安久，鞠谷信三：プラスチックス，42-10(1991)，18.
- (21) 日経ニューマテリアル，1991年11月4日号，14.