総 合 論 文

Processability of Particulate Filled Plastics

by

Mitsuyoshi FUJIYAMA

*Polymer Research Laboratory, Tokuyama Soda Co., Ltd., 1-1,
Harumi-cho, Tokuyama, Yamaguchi 745, Japan*

A brief review on the rheology of particulate filled plastics in relation to their processability was given, and then the blow molding of particulate filled polypropylene was discussed.

The rheological properties of polypropylene melt filled with various fine particles were studied. The fillers were white carbons, magnesium carbonate, calcium carbonate, talc, and glass beads. It was found that the shear viscosity at low shear rate increased and the steady-state elasticity decreased by the filling. At the same time, the die swell and the melt fracture were suppressed. The most noticeable effects were observed with white carbons. It was inferred that by the filling the parison draw-down should decrease and the high-speed moldability should improve in the blow molding.

To confirm the prediction, the blow moldability of white carbon filled polypropylene was evaluated by use of an actual blow molding machine. With filling of white carbons, the critical temperature, below which the skin roughness of the parison occurred, was reduced and hence the high-speed moldability was improved. The die swell and the draw-down decreased, and hence the parison approached an ideal form.

微粉末粒子充填プラスチックの成形加工性

藤 山 光 美*

(原稿受理: 1984年1月10日)

1. 緒 言

プラスチックに微粉末粒子を充填することにより、剛性、耐熱性、耐クリープ性、硬度、寸法精度、寸法安定性などの諸物性が向上することはよく知られている。また安価な充填剤の場合には増量によるコストダウンや易焼却性を付与することができる。反面、一般に衝撃強度、伸び、耐熱老化性、着色性、成形品の表面状態、ウェルド強度、流動性などの低下が生じる。このように、微粉末粒子充填プラスチックには長所、短所があるが、用途によっては短所はさほど問題でなく、特定の長所のみを利用すればよ

く、長所、短所をうまく使い分けられたい。微粉末粒子充填によるプラスチックの改質はかなり古くから行われており、年と共に盛んになり、現在では多くのグレードが上市されている。

プラスチックは最終的には成形品として使用に供されるわけであるが、この過程において必ず成形加工という工程を経る。成形加工とは原料樹脂に熱的、機械的エネルギー等を受与して、流動と変形により特定の形状を付与する操作であり、成形加工性の評価、解析には、流動と変形を扱う学問であるレオロジーが有力な武器となる。微粉末粒子充填プラスチックの成形加工性の評価、解析を行うために、かなり古くから充填系のレオロジーに興味を持たれ、特にここ10年間に急速な進歩を遂げつつある。しかし、

* 徳山曹達(株)高分子研究所 〒745 徳山市晴海町 1-1

また学術研究的色彩が強く、成形加工性の評価、解析に直接結びついた実際の研究は非常に少ない。これは非充填系においてさえ、実際の成形加工性をレオロジー的に取り扱った研究が少なく、発展途上にあることから、無理からぬことかも知れない。

本論文においては、まず成形加工との関連において微粉末粒子充填プラスチックのレオロジーについて概説した後、レオロジーによる実際の成形加工性の評価、解析の一例として、微粉末粒子充填ポリプロピレンの中空成形について著者らが行った研究を紹介する。本研究は実際には逆に、レオロジー測定から得られたアイデアを中空成形に適したポリプロピレンの開発に応用した一例である。

2. 微粉末粒子充填プラスチックのレオロジー ——成形加工との関連において——

プラスチックの成形加工において、流動性が良いということは一般に熔融粘度が低いことを指す場合が多い。プラスチックの熔融粘度は微粉末粒子を混合することにより、増大することはよく知られている。

ニュートン粘度については、微粉末粒子を混合することによる増粘効果を表す式として、Einstein の式¹⁾、Guth の式²⁾、Vand の式³⁾、Mooney の式⁴⁾、Frankel-Acrivos の式⁵⁾などが提出されている。

微粉末粒子混合による増粘効果は低せん断領域ほど大きく、混合量が多い場合や、凝集構造をとりやすい微粉末粒子を混合した場合には定常流粘度は低せん断領域で増大を続け、粘度が無限大になるせん断応力、すなわち降伏応力が存在することが知られている^{6)~29)}。非常に長いタイムスケールで測定すると、降伏応力を超えて更に低せん断域に第二ニュートン流動が観測される場合がある^{10),12),14)~16)}。なお、増粘効果は媒質であるプラスチックの粘度が低いほど一般に顕著である。

プラスチックの成形加工性を評価する場合、従来は上述の粘性の面からのみ見がちであったが、プラスチック溶融物は粘弾性的性質を示し、成形加工性に弾性が関与する現象が多い。

押出成形、中空成形、紡糸など一定形状のダイから溶融樹脂が流出する際、ダイ断面形状より厚く膨れ上がる現象があり、Barus 効果、Merington 効果、ダイスェルなどと呼ばれている。ダイスェルは成形品の肉厚、形状、寸法を決定する重要な要因であり、弾性に起因した現象である。一般にダイスェルは微粉末粒子を混合することにより減少することが知られている^{17),21),28)~47)}。

ダイへの溶融プラスチックの流入の際、流線の変化のため流入圧損失 (ΔP_e) が生じる。流入圧損失には粘性分と弾性分が含まれており、 ΔP_e をせん断応力 τ_w で除した値、 $\Delta P_e/\tau_w$ (流入圧損失率) で弾性の相対的大きさを見積もることができる。また、流入圧損失を流入圧損失がないと仮定した場合の管長に補正する係数、末端補正係数も弾性の目安となる。更にダイの出口においても出口圧損失が生じ、これも弾性に起因する。流入圧損失率^{17),38),42)}、末端補正係数^{28),32),36),43)}、出口圧損失⁴⁸⁾とも微粉末粒子を混合することにより低下する。

定常流弾性率および弾性回復歪も定常流動時の高分子液体の弾性の指標である。微粉末粒子を混合することにより、定常流弾性率は増大し^{10),18),20),42),49)}、弾性回復歪は減少する^{10),42)}。

高分子液体の弾性は、また法線応力差として発現する。第一法線

応力差は微粉末粒子を混合することにより減少する^{23)~25),48),50)}。

ダイスェルの減少、流入圧損失率の低下、末端補正係数の減少、出口圧損失の低下、定常流弾性率の増大、弾性回復歪の減少、第一法線応力差の減少などから、高分子液体の弾性的性質は微粉末粒子を混合することにより減少することがわかる。

高分子液体の押出速度がある値を超えると、押出物が波打ったり、不規則な形状になる現象があり、メルトフラクチャーと呼ばれている。メルトフラクチャーの発生機構はまだ十分に解明されていないが、弾性が関与した現象である。メルトフラクチャーの発生し始める臨界せん断速度は、微粉末粒子を混合することにより減少する場合も報告されているが^{34),46)}、概して増大する場合が多く^{10),17),33),38),51)}、メルトフラクチャーは抑制され、高速成形が可能となる。

プラスチックの成形加工において、伸長流動が関与する場合は多い。例えば、紡糸、Tダイフィルム成形、押出ラミネーション、インフレーションフィルム成形、中空成形、圧空、真空成形、ダイへの集束流などが挙げられる。微粉末粒子を混合した高分子液体は低伸長歪速度においてもトルートン粘度に漸近せず、伸長粘度は増大を続ける^{23)~25),46),52)}。また、メルトテンションは低下し⁴⁶⁾、伸長変形時の脈動、すなわちドローレゾナンスは起こりにくくなるが⁵²⁾、切断伸度は減少する^{46),52)}。

以上、成形加工において高分子液体が遭遇する非線形定常流動特性について述べてきたが、次により基本的な性質である線形粘弾性について今までに得られている実験結果を紹介する。高分子液体に微粉末粒子を混合すると、定常流動特性において降伏応力が現れるのに対応して、動的線形粘弾性においては、低角周波数において動的粘度が増大を続け、動的弾性率および損失弾性率に第二プラトーが現れる^{7),8),14)~16),53)~61)}。また、非常に長いタイムスケールの測定において、定常流動特性に第二ニュートン流動が現れるのに対応し、動的線形粘弾性において第二終端領域が観測されることがある^{14)~16),56),61)}。

これまでは、主としてアスペクト比の小さい粒状または板状粒子についての実験結果であったが、繊維状物質を混合した場合にも、微粉末粒子の場合とほぼ類似したレオロジー挙動を示す^{24),40),62)~75)}。ただし、繊維状物質混合の場合、流入圧損失率が増大したり^{69),70)}、第一法線応力差が増大するなど^{24),72)}、定常流動における弾性的性質が強まる傾向が見られる。しかし、ダイスェルは減少する^{40),65),69)~71)}。最後にレオロジー的性質の温度依存性への微粉末粒子や繊維状物質の混合の影響については、変化がない場合^{7),11),48),64)}、増大する場合^{76)~78)}、減少する場合^{78)~80)}など様々な実験結果が報告されており複雑である。

なお、以上は微粉末粒子を混合した高分子液体を粘性と弾性を有する粘弾性体として取り扱ったものであるが、高充填系や凝集構造をとりやすい微粉末粒子を混合した系などにおいては、これに加うるに更に塑性という概念を持ち込む必要があるように思われる。

3. 溶融レオロジーによる微粉末粒子充填 ポリプロピレンの中空成形性の評価

中空成形において、原料樹脂はスクリーにより混練溶融され、円環状のダイから押し出されてバリソンとなり、金型にはさまれた後、空気を吹き込まれて金型の形状 (通常ビン) に賦形され、

冷却固化して成形品となる。

この過程をレオロジー面から見ると、以下の3点が重要である。

(i) パリソン成形時の流れやすさ

どのような押出成形においても言えることであるが、押出時の粘度が低いほど動力（電力）が少なく済み、有利である。

(ii) 高速成形性

成形の能率化が重視されてきつつある今日において、高速成形性は特に重要な点である。深沢ら⁸¹⁾によれば、中空成形において一定形状のパリソンを成形するに要する最短時間 $t_{\min}$ は次式で表される。

$$t_{\min} = 6L_e \left(\frac{d_e C_e}{d_0} \right) \left(\frac{1}{C_0^2 \dot{\gamma}_c} \right) = 6\pi \rho d_0 \left(\frac{L_e^2}{W} \right) \left\{ \frac{(D/D_0)_c^4}{\dot{\gamma}_c} \right\} \quad (1)$$

ここで L_e , d_e , C_e および W はそれぞれパリソンの長さ、平均径、肉厚および重さ、 ρ は熔融樹脂の密度、 d_0 および C_0 はダイの平均径およびクリアランスであり、 D および D_0 は円管ダイにより押し出した場合の押出物の直径およびダイ孔径である。 $\dot{\gamma}_c$ はメルトフラクチャーの起こり始める臨界せん断速度、 $(D/D_0)_c$ はその点におけるダイスェルである。 $t_{\min}$ が短いほど高速成形に適しているといえる。

(iii) 耐ドローダウン性

押出成形されたパリソンは、金型にはさまれるまでに自重により垂れ下がる（ドローダウン）。ドローダウンが激しいとパリソンの肉厚が不均一になり、ひいては成形品の偏肉の原因となる。

これらの三点のうち、(i)のパリソン成形時の流れやすさは、押出成形時のせん断速度に対応した定常流粘度 η により評価することができる。もし最高速度で成形する場合は、メルトフラクチャーの起こり始める臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ における粘度 η_c により評価できる。(ii)の高速成形性は、(1)式からわかるように、ダイの形状およびパリソンの長さを一定にした場合、臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ およびその点における臨界ダイスェル $(D/D_0)_c$ の二つのレオロジー量により見積もることができる。(iii)の耐ドローダウン性は、ドローダウン現象が非常に低変形速度における流動であるので、低せん断速度における粘度（例えば、零せん断粘度 η_0 ）により評価できる⁸²⁾。 η_c が小さいほど、 $t_{\min}$ が短いほど、また η_0 が大きいほど中空成形性が優れているといえる。

ところで、著者らはポリプロピレン (PP) などの熱可塑性樹脂に微粉末粒子を混合した系の熔融レオロジーの測定を行った結果、無機充填剤のある種のもの（例えば、ホワイトカーボン）は少量の添加で顕著な増粘効果を示し、またダイスェルを小さくし、メルトフラクチャーを起こしにくくする。したがって、前述のようにこれらの充填剤を PP などに混合すると、その中空成形性が改良されることが予想される。

一般に微粉末粒子を混合しない通常の樹脂の場合、Melt Flow Index (MFI) の大きいものを用いれば高速成形性は良好であるが、反面、耐ドローダウン性に劣る。また、MFI の小さいものを用いれば、耐ドローダウン性は良好であるが、反面メルトフラクチャーが起こりやすく、またダイスェルが大きくて高速成形性が劣る。このように通常の樹脂の場合、高速成形性と耐ドローダウン性とは相反する性質であり、両者を同時に満足することはできない。ところが、微粉末粒子を混合することによりこの相反する性質を同時に満足することが可能となる。

このような観点の下に PP に微粉末粒子を混合し、その中空成

形性を改良しようとするのが本研究の目的である。本章においては、まずホワイトカーボンを始めとする種々の微粉末粒子を混合した PP の中空成形性を実験室的に評価するために、前記三点の熔融レオロジー特性に関する検討を行った結果について紹介する。

充填 PP の中空成形に関する報告は、著者の知る範囲ではタルク充填 PP についてのものがある⁸³⁾。この報告はタルクを30～50 wt%混合すると、ドローダウンが少なくなることを述べている。しかし、タルクなどよりはるかに増粘効果や、メルトフラクチャーおよびダイスェルに抑制効果の大きいホワイトカーボンに関する報告は見当たらない。

3・1 実験

3・1・1 試料

実験に供した PP は徳山曹達佛製徳山ポリプロ YE 120粉末 (MFI=1.58 dg/min) である。

使用した微粉末粒子を Table I に示す。WC-A は乾式法シリカ微粉体、WC-C は湿式法シリカ微粉体、WC-B は WC-C を粉碎したものである。平均粒子径および形状は電子顕微鏡により測定した。これらの微粉末粒子は使用前に 130°C で24時間乾燥した。

YE 120 粉末 100 重量部 (PHR) に対して酸化防止剤として、2,6-*di-t*-butyl-*p*-cresol および dilauryl thiodipropionate をそれぞれ 0.3 PHR、および所定量の微粉末粒子を添加し、ホモジナイザーで5分間混合した。このコンパウンドを 180°C に設定した6インチテストロールに入れ、巻きついてから5分間混練した。その後、巻きついた樹脂を切り取り、フェロ板で押えてシートを作製した。

Table I. Characterization of fine particles.

Fine particles	Code	Specific gravity	Average diameter (μ)	Shape
White carbon A	WC-A	2.2	0.012	Spherical
White carbon B	WC-B	2.0	0.015	Spherical
White carbon C	WC-C	2.0	0.020	Spherical
Magnesium carbonate	MC	2.2	0.10	Flaky
Calcium carbonate	CC	2.7	3.2	Irregular
Talc	TC	2.7	10	Flaky
Glass beads	GB	2.4	50	Spherical

3・1・2 熔融レオロジー測定

3・1・2・1 MFI

MFI はロールシートからチップ状に切り出した試片について ASTM D1238-73B に従い、230°Cにおいて2,160g の荷重によりカウンター法で測定した。したがって、PP の容積に換算した値である。

3・1・2・2 毛管流動特性

ロールシートからチップ状に切り出した試片について、高化式フローテスター〔鶴島津製作所製〕により、孔長 $L=5\text{mm}$ 、孔径 $2R=0.5\text{mm}$ 、 $L/R=20$ 、流入角 180°のダイを用いて、190°Cにおいて見掛けの流動曲線、ダイスェルおよびメルトフラクチャー挙動の測定を行った。ダイスェルの測定において押出物の直径は固化状態で測定した。

3・1・2・3 低せん断における定常流粘度および動的粘弾性

同心円筒型レオメーターであるレオメーター・オールマイティー〔佛岩本製作所製〕により、190°Cにおいて常法により低せん断速度における定常流粘度および動的粘弾性の測定を行った。試料としてはレオメーター・オールマイティーの外筒径(20mm)より1mm小さい径のピストン-シリンダー型の圧縮成形器により190°Cにおいて、50 kg/cm²の圧力により成形した円柱状のものを用いた。

毛管流動特性、定常流粘度および動的粘弾性とも190°Cにおいて測定したが、この理由は通常の中空成形条件では樹脂温度が190°C程度であるためである。

3・2 実験結果および考察

3・2・1 MFI

Fig. 1 に MFI の充填剤添加量による変化を示す。MFI は微粉末粒子を混合することにより低下している。MFI を低下させる効果は、WC(WC-A≈WC-B≈WC-C)>MC>GB>CC>TC の順であり、WC がとびぬけて大きい。WC の種類はほとんど影響しない。

Fig. 1 に球形粒子分散系で粒子と媒質との間に相互作用がない場合の粘度を示す Einstein の式²⁾に類似した式

$$\frac{1}{MFI} = \frac{1+2.5C}{(MFI)_0} \quad (2)$$

(C: 粒子の容積分率, (MFI)₀: 媒質の MFI)

による曲線を併記した。この曲線の計算において粒子の比重の値として2.5を用いた。全実測曲線はこの理論曲線より低 MFI 側に位置している。これは粒子が球形でないことによる形状効果および粒子-PP 間の相互作用によるものと考えられる。TC, CC, GB 系は理論曲線からあまり外れておらず、また曲線の形状が比較的よく似ていることから、粒子-PP 間の相互作用はほとんどなく、主として形状効果によるものと考えられる。これに対して WC, MC 系は MFI を下げる効果が非常に大きいことから、この他に粒子-PP 間の相互作用がある可能性が強い。WC 系は10 PHR 添加すると MFI は約1/3に低下する。

3・2・2 毛管流動特性

3・2・2・1 流動曲線(パリソン成形時の流れやすさ)

充填剤を混合した場合の見掛けの流動曲線の一例を WC-B 系について Fig. 2 に示す。他の充填剤についてもほぼ同様な傾向

Fig. 1 Variations of the MFI with filler content.

を示した。見掛けの流動曲線は充填剤添加量が増加するにつれて低せん断速度側に位置し、この傾向は低せん断領域と高せん断領域において著しい。充填剤添加量が多い場合には、高せん断領域

Fig. 2 An example of the variation of the apparent flow curve with filler content (PP-WC-B system). The melt fractures begin at the filled points.

Fig. 3 Comparison of the apparent flow curve among fillers; filler content, 10 PHR.

においてダイラント流動（せん断応力が高くなるにつれて流動曲線の勾配が緩やかになる現象）が現れる。また、図中黒丸で示した点以上のせん断速度においてメルトフラクチャーが発生する。20 PHR 以上添加した場合はきれいな押出物が得られず、メルトフラクチャー点の決定が不可能であった。

Fig. 3 に10 PHR 添加した場合の流動曲線の充填剤間の比較を示す。他の添加水準においても同様な傾向が得られた。流れやすさは、低せん断領域では、 $MC \approx CC \approx TC \approx GB > WC-A \approx WC-B \approx WC-C$ であり、高せん断領域では、 $CC \approx GB > TC > MC > WC-A > WC-B > WC-C$ の順序である。

Fig. 4 にメルトフラクチャーの起こり始める臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ の充填剤添加量による変化を示す。 $\dot{\gamma}_c$ が大きいほどメルトフラクチャーが起こりにくい。WC 系では3 PHR までの添加で $\dot{\gamma}_c$ が若干低下し、それ以上添加すると $\dot{\gamma}_c$ が急激に増大する。TC 系では20 PHR の添加で極大を示し、更に添加すると逆に低下する。MC 系もこれとほぼ類似した傾向を示すものと推定される。CC 系および GB 系は30 PHR までの添加量では $\dot{\gamma}_c$ はほとんど変化せず、70 PHR 付近で緩やかな極大を示す。この図から、メルトフラクチャーを抑える効果は WC 系がとびぬけて大きいことがわかる。WC の中では WC-A が若干大きいようである。

Fig. 5 に $\dot{\gamma}_c$ における見掛けの粘度（臨界粘度） $\eta_c (= \tau_c / \dot{\gamma}_c)$ の充填剤添加量による変化を示す。 η_c はメルトフラクチャーなしの最高速度で押し出す場合の動力に比例する量であり、 η_c が

Fig. 4 Variations of the critical shear rate $\dot{\gamma}_c$ with filler content.

Fig. 5 Variations of the critical viscosity η_c with filler content.

小さいほど押出動力が少なくてすむ。 η_c の充填剤添加量による変化は $\dot{\gamma}_c$ の充填剤添加量による変化とほぼ逆の傾向を示す。

3・2・2・2 ダイセル

充填剤を混合した場合のスェル比 D/D_0 (D : 押出物直径, D_0 : ダイ孔径) の見掛けのせん断速度 $\dot{\gamma}$ による変化の一例を、WC-B 系について Fig. 6 に示す。他の充填剤系についても類似した傾向を示した。ダイセルは $\dot{\gamma}$ が大きくなるにつれて増大し、WC-B の添加量が多くなるにつれて減少する。

Fig. 7 に各種充填剤を10 PHR 添加した場合のダイセルの充填剤間の比較を示す。WC 系が他の群よりダイセルがかなり小さい。WC 系の間では WC-A がダイセルを減少させる効果が若干大きいようである。

Fig. 8 に $\dot{\gamma} = 30 \text{ sec}^{-1}$ におけるスェル比 $(D/D_0)_{\dot{\gamma}=30 \text{ sec}^{-1}}$ の充填剤添加量による変化を示す。ダイセルを小さくする効果は、 $WC-A \approx WC-B \approx WC-C > TC > MC > CC > GB$ の順であり、WC 系が最も大きい。TC は増粘効果は小さいが (Fig. 1), ダイセル抑制効果はかなり大きい。

3・2・2・3 高速成形性

Fig. 9 に緒言で述べた高速成形性パラメーター $(D/D_0)_c^4 / \dot{\gamma}_c$ の充填剤添加量による変化を示す。 $(D/D_0)_c^4 / \dot{\gamma}_c$ は充填剤添加量の少ないところで最初少し立ち上がり、次に低下する。 $(D/D_0)_c^4 / \dot{\gamma}_c$ を低下させる効果は WC 系が最も顕著である。WC の中では WC-A が若干大きい。WC 系の場合、10 PHR も添加する

Fig. 6 An example of the variation of the die swell with filler content (PP-WC-B system).

Fig. 7 Comparison of the die swell among fillers; filler content, 10 PHR.

Fig. 8 Variations of the die swell at the shear rate of 30 sec⁻¹, $(D/D_0)_{\dot{\gamma}=30\text{sec}^{-1}}$, with filler content.

Fig. 9 Variations of the high-speed moldability parameter, $(D/D_0)c^4/\dot{\gamma}_c$, with filler content.

Fig. 10 An example of the variation of the steady-state shear viscosity $\eta(\dot{\gamma})$ with filler content (PP-WC-B system).

Fig. 11 Variations of the viscosity at the shear rate of 10⁻² sec⁻¹, $\eta_{\dot{\gamma}=10^{-2}\text{sec}^{-1}}$, with filler content.

と上記パラメーターは無添加の場合の約 1/3 に低下し、バリソンを成形するに要する時間が 1/3 ですむことになる。

3・2・3 低せん断速度における定常流粘度 (耐ドロダウン性)

Fig. 10 に定常流粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ の充填剤添加量による変化の一例を WC-B 系について示す。 η は $\dot{\gamma}$ の増加につれて低下し、非ニュートン性を示す。非ニュートン性の程度は WC-B の添加量が多いほど著しい。耐ドロダウン性は零せん断粘度 $\eta_0 (= \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}))$ により評価するのがよいが⁸²⁾、Fig. 10 を見てわかるように、特に添加量の多い場合、 $\eta(\dot{\gamma})$ は $\dot{\gamma}$ の減少と共に増大する傾向を示し、ニュートン流動に漸近しないので η_0 の推定が不可能である。したがって、ここでは測定可能な最低せん断速度 $\dot{\gamma}=10^{-2}$ sec⁻¹ における定常流粘度 $\eta_{\dot{\gamma}=10^{-2}\text{sec}^{-1}}$ を用いることにする。ドロダウン現象は無限小の変形速度ではなく、ある有限の変形速度における変形であるので、それを評価するのに η_0 を用いるより $\eta_{\dot{\gamma}=10^{-2}\text{sec}^{-1}}$ を用いた方があるいは適切かも知れない。Fig. 11 に $\eta_{\dot{\gamma}=10^{-2}\text{sec}^{-1}}$ の各種充填剤量による変化を示す。Fig. 1 の MFI の場合と逆の傾向であるが、MFI の低下効果より $\eta_{\dot{\gamma}=10^{-2}\text{sec}^{-1}}$ 増大効果の方がかなり大きい。例えば WC 系の場合、10 PHP 添加することにより MFI は約 1/3 に低下するが、 $\eta_{\dot{\gamma}=10^{-2}\text{sec}^{-1}}$ は約 7 倍大きくなる。

球形粒子分散系で、媒質との間に相互作用がない場合の粘度を表す Einstein の式¹⁾

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5C) \quad (3)$$

(C : 粒子の容積分率, η_0 : 媒質の粘度)

による曲線を Fig. 11 に併記した。この曲線の計算において粒子の比重として 2.5 を用いた。いずれの実測曲線も理論曲線より高粘度側に位置している。これは粒子が球形でないことによる形状効果および粒子-PP 間の相互作用によるものと考えられる。CC, TC および GB 系は理論曲線からのずれがあまり大きくないことから、ずれの原因は形状効果が大部分を占め、WC, MC 系はずれが非常に大きいことから、この外に粒子-PP 間の相互作用があるものと推測される。

3・2・4 動的粘弾性

Fig. 12 に動的粘度 $\eta'(\omega)$ および動的弾性率 $G'(\omega)$ の充填剤

添加量による変化を一例として WC-B 系について示す。20PHR 以上の添加量の場合、非線形性が顕著であったのでデータは省略した。 $\eta'(\omega)$, $G'(\omega)$ とともに WC-B の添加量の増大と共に増大している。 $\eta'(\omega)$ は前述の $\eta(\dot{\gamma})$ の場合と同様、高添加量になるほど低 ω における立ち上がりが大きいの。 $\eta'(\omega)$ と $\eta(\dot{\gamma})$ はほぼ同じ値を示すが、10PHR 添加の場合は $\eta'(\omega)$ の方が $\eta(\dot{\gamma})$ より大きい。一方、 $G'(\omega)$ は 3PHR 以下の添加量の場合、 ω の減少と共に単調に低下するが、5PHR 以上の添加の場合、低 ω において低下度が緩やかになっている。このような現象は粒子添加樹脂に特有な現象であり、神戸⁵³⁾により低密度ポリエチレンに硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ガラスビーズを混合した系について最初に見いだされ、その後高柳⁸⁴⁾により ABS 樹脂について、また小野木⁷⁾によりブチルゴム-カーボンブラック系について見いだされて以来、数多くの報告がある^{8),14)~16),54)~61)}。この現象はからみ合いによる分子間網目より高次のオーダーである粒子間網目の崩壊に起因する⁸⁴⁾というのが定説になっている^{14)~16),56)}。

WC-A および WC-C 系についても WC-B 系とほぼ同様な $\eta'(\omega)$, $G'(\omega)$ を示した。MC 系においては低 ω における $\eta'(\omega)$ の増大および $G'(\omega)$ の低下度の鈍化は 20PHR 以上の添加量で、また TC 系では 100PHR 以上の添加で起こる。CC 系および GB 系では 100PHR までの添加量ではこのような現象は起こらない。このことから、粒子間網目の形成のしやすさは、WC>MC>TC>CC $\approx$ GB の順であると推定され、増粘効果の大きさの順 (Fig. 1 および 11) と TC 系を除いて一致する。WC 系では、このような現象は 5PHR の添加で既に起こっていることから、粒子間相互作用のみでなく、WC 粒子表面に存在するシラノール基 (Si-OH) による粒子-PP 間相互作用も関与しているものと推定される。なお、シラノール基は他の微粉末粒子に比べてホワイトカーボンに特に多い。相島⁸⁶⁾は高密度ポリエチレンとホワイトカーボンとの混和物はデカリンに不溶のゲル分が存在することを認めている。これに対して、高密度ポリエチレンと炭酸カルシウムの

混和物はデカリンに完全に溶解する。

3・2・5 中空成形性の評価

WC 系の場合、10 PHR 以上添加するとききれいな押出物が得られないこと、および充填剤の添加量が多すぎると成形物の強度や透明性が低下するおそれがあるので、ここでは 10PHR 添加した場合の中空成形性を評価するための各レオロジー特性値を Table II に示す。

Table II. Rheological characteristics for the evaluation of blow moldability (filler content 10 PHR).

Filler	MFI (dg/min)	η_c (10^3 poise)	$(D/D_0)_c^{1/4}/\dot{\gamma}_c$ (sec)	$\eta_{\dot{\gamma}=10^{-2}\text{sec}^{-1}}$ (10^5 poise)
None	1.58	6.94	0.109	2.58
WC-A	0.57	3.70	0.023	21.0
WC-B	0.59	4.90	0.035	15.3
WC-C	0.65	5.03	0.040	16.7
MC	1.08	5.40	0.092	7.20
CC	1.34	7.30	0.111	3.60
TC	1.42	6.58	0.097	3.05
GB	1.11	7.45	0.107	4.10
RB 110 ^{a)}	0.85	10.2	0.162	5.97

a) Blow molding grade PP.

PP に充填剤を混合した場合、10PHR 程度の添加量では、CC, TC および GB は中空成形性改良効果 (η_c : 小, $(D/D_0)_c^{1/4}/\dot{\gamma}_c$: 小, $\eta_{\dot{\gamma}=10^{-2}\text{sec}^{-1}}$: 大) はほとんどなく、WC は効果が非常に大きく、MC はかなり効果がある。WC の中では、乾式法である WC-A が湿式法である WC-B および WC-C より少し大きい。また、中空成形グレード PP である RB 110 との比較でわかるように、PP に WC を 3~10 PHR 添加すると、無添加のものと比べて中空成形性が大幅に改良され、中空成形グレードの低 MFI-PP よりも中空成形性が優れていることが推定される。

なお、高密度ポリエチレンおよび低密度ポリエチレンに WC を添加した場合も、同様の効果があることを確かめた。

また、ポリプロピレンやポリエチレンにホワイトカーボンを混合すると、メルトフラクチャーの起こり始める臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ が高くなるので、中空成形のみでなく、他のいかなる押出成形においても高速成形性が改良されるので、押出成形の高速化を行うためにホワイトカーボンを混合すると有効である。

更に、ポリプロピレンやポリエチレンにホワイトカーボンを混合するとダイスエールが小さくなり、異形押出成形に適していると云える。

4. ホワイトカーボン充填ポリプロピレン の中空成形

前章において、実験室的な溶融レオロジー測定から、PP に微粉末粒子を混合すると、低せん断速度における粘度が増大し、耐ドロウダウン性が向上すること、およびパリソン成形時のダイスエールやメルトフラクチャーが抑制され、高速成形性が向上するなど多くの面で中空成形性が改良されることを推定した。ここにおいて、中空成形性改良効果は種々の微粉末粒子の中でホワイトカーボンが抜群に優れていることがわかった。

Fig. 12 An example of the variations of the dynamic viscosity $\eta'(\omega)$ and the dynamic modulus $G'(\omega)$ with filler content (PP-WC-B system).

本章においては、ホワイトカーボン充填 PP につき、実際に中空成形機を使用して中空成形を行い、成形性の評価を行った結果について紹介する。

4・1 実験

4・1・1 試料

実験に供した PP は、徳山曹達佛製徳山ポリプロ YE 120 粉末 (MFI=1.81 dg/min), および中空成形グレードである RB 110 ペレット (MFI=0.74 dg/min) の 2 種のホモ PP である。ホワイトカーボンとしては、前章で用いたものと同じ WC-A および WC-C の 2 種類である。

PP とホワイトカーボンの混合は、YE 120 粉末に所定量のホワイトカーボンと、酸化防止剤として 2,6-di-*t*-butyl-*p*-cresol および dilauryl thiodipropionate をそれぞれ 0.3 PHR 添加し、タンブラーで 15 分間混合した後、60 mmφ 二軸押出機 (Windson Ikegai RC-100 Vent) によりペレタイズして行った。ペレタイジングの条件は、シリンダー温度: C_1 , 165°C; C_2 , 180°C; C_3 , 190°C; D , 190°C; フィード: 2, スクリュー回転数: 50 rpm である。得られたペレットの MFI を Table III に示す。

Table III. Properties of unfilled and filled PP with white carbons.

White carbon	Content (PHR)	MFI (dg/min)	$T_{min}^{b)}$ (°C)
None	—	1.81	216
WC-C	3	1.54	196
	5	1.28	<190(183)
	8	1.02	<190
WC-A	1	1.72	208
	3	1.56	193
RB110 ^{a)}	—	0.74	212

a) Blow molding grade PP.

b) Minimum temperature below which skin roughness of parison occurs.

4・1・2 成形

4・1・2・1 ビンの成形

BEKUM BA-3 型中空成形機を用いて 500ml 容量のビンを成形した。使用したダイは、マンドレル径 16mm, プッシング径 20mm, クリアランス 2mm のものである。スクリュー回転数は 20rpm で一定にし、樹脂温度はダイの設定温度を変えることにより調節して、肌荒れ (メルトフラクチャー) が消滅する樹脂温度 T_{min} を測定した。

4・1・2・2 ピンチオフ金型による成形

BEKUM BA-3 型中空成形機を用いてピンチオフ金型⁸⁶⁾ (Fig. 13 参照) により中空成形性の評価を行った。使用したダイはマンドレル径 16mm, プッシング径 20mm, クリアランス 2mm のものである。スクリュー回転数は 20rpm, 樹脂温度は 208°C と一定にした。Table III を見てわかるように、YE 120 ブランクの場合、208°C の樹脂温度では少し肌荒れが起こるが、ピンチオフ金型による相対的な成形性の評価には問題ない。ピンチオフ金型⁸⁶⁾とは Fig. 13 に示すように、2cm 間隔の 18 区分のピンチオフ部から成っており、パリソンの厚み分布および直径分布を測定するための

ものである。得られたピンチオフパリソンの各区分の重量および幅を測定し、長さ方向の厚み分布および直径分布を求めた。

4・2 実験結果および考察

4・2・1 ビン成形時の成形性

樹脂温度を変化させてビンを成形し、肌荒れの発生の有無を調べた。樹脂温度を一定にし、押出速度を変えて肌荒れの発生を調べるのが好ましいが、押出速度を変えるためにスクリュー回転数を変えると樹脂温度も変化するので、仕方なくこの方法を採用した。Table III の最後の欄に肌荒れの発生しない最低の樹脂温度 T_{min} を各試料について示した。ホワイトカーボンを添加すると T_{min} は低下し、低温で成形可能となる。 T_{min} が低いということは、同じ成形温度の場合、高押出速度まで肌荒れが起こらないことに対応し、高速成形性が優れているといえる。ホワイトカーボンを 3 PHR 添加すると、 T_{min} が約 20°C 低下する。WC-C を 5 PHR 添加した場合、 T_{min} は 190°C 以下であるが、どこまで温度が下げられるかを見るため、樹脂温度を徐々に下げたが、183°C でもまだ肌荒れが起こらなかった。これ以上温度を下げると成形機が異音を発し、機械が壊れる恐れがあるので、これ以上の観察は行わなかった。

4・2・2 ピンチオフ金型による成形性テスト

サイクルタイム (パリソンがダイを出てから金型にはさまれるまでの時間) を変えて成形したピンチオフパリソンの重量分布の一例を、YE 120 ブランクおよび WC-C を 8 PHR 添加した試

Fig. 13 Pinch-off mold.

Fig. 14 An example of the distribution of parison weight (YE 120, blank).

料についてそれぞれ Fig. 14 および Fig. 15 に、また幅($\pi \times$ 直径)分布をそれぞれ Fig. 16 および Fig. 17 に示す。パリソンの厚さは重量に比例し、直径は幅に比例する。

パリソンの重量および幅は、サイクルタイムが短いところでは先にいくほど単調に増大する。これは厚み方向および直径方向のダイスェルが時間と共に増大するためである。ダイスェルは一種の緩和現象であるので、ダイを出た後、瞬間的に膨れるのではなく、時間と共に漸次膨れていくからである。サイクルタイムが長くなると、重量および幅ともパリソンの中ほどでたるみを示す。これはドロウダウン(垂れ下がり)のためである。

理想的なパリソンは、長さ方向の厚みおよび直径の分布が均一(Fig. 14~17でいうと水平線)なものである。Fig. 14~17 には YE 120 ブランクおよびそれに WC-C を 8 PHR 添加した場合し

Fig. 15 An example of the distribution of parison weight (YE 120+WC-C, 8 PHR).

Fig. 16 An example of the distribution of parison width (YE 120, blank).

Fig. 17 An example of the distribution of parison width (YE 120+WC-C, 8 PHR).

か示されておらず、3 PHR および 5 PHR 添加の場合は省略されているが、WC-C の添加量が多くなるにつれて重量分布曲線も幅分布曲線も水平に近くなり、理想的なパリソンに近づく。これは前章に示したように WC-C を添加すると、ダイスェルおよびドロウダウンが抑えられるためである。図は省略したが WC-A の場合も同様な傾向を示す。

次に Fig. 14, 15 のパリソンの重量分布曲線および Fig. 16, 17 の幅分布曲線からダイスェルおよびドロウダウンの大きさを見積もってみる。パリソンの最先端はその下に何もぶら下がっていないので、ドロウダウンの影響は全くなく、ダイスェルのみにより重量が変化する。最先端 2cm パリソンの重量をサイクルタイムに対してプロットしたのが Fig. 18 であり、最先端パリソンの幅をサイクルタイムに対してプロットしたのが Fig. 19 である。重量、幅とも時間と共に増大している。これはダイスェルの時間変化に対応する。

Fig. 18 から、前章の実験室的な溶解レオロジー測定からの予想どおり、WC を混合するとダイスェルが減少していることがわかる。WC-A と WC-C を比較すると、WC-A の方がダイスェル抑制効果が大い。WC-A 1 PHR 添加は WC-C 3 PHR 添加に相当し、WC-A 3 PHR 添加は WC-C 5 PHR 添加に相当する。中空成形グレード PP である RB 110 と比較すると、WC

Fig. 18 Variations of the die swell in thickness against time.

Fig. 19 Variations of the die swell in diameter against time.

Fig. 20 An example of the variations of the parison draw-down in lengthwise direction. Parison length=35 cm.

添加 PP はダイスルがかなり小さい。

Fig. 19 は直径方向のダイスルの時間変化であるが、WC を添加することにより直径方向のダイスルも減少している。WC-A と WC-C とを比較すると、厚み方向のダイスルと同様、WC-A の方がダイスル抑制効果が大い。中空成形グレード PP である RB 110 と比較すると、WC 添加 PP は直径方向のダイスルもかなり小さい。

Fig. 14, 15 の重量分布曲線において、パリソンの最先端はドロウダウンの影響を全く受けて、ダイスルのみにより重量変化が起こる。Fig. 14, 15 においてパリソンの最先端部の点に沿って包絡線を引いたが、この包絡線と実測パリソン重量との差がドロウダウンによって減少した重量に相当する。このようにしてドロウダウン量の長さ方向の変化の一例を、パリソンの長さ約 35 cm のものについて Fig. 20 に示す。

ドロウダウン量はパリソンの最先端とダイの出口において 0 であるが、これは最先端においてはその下に何もぶら下がっていないのでドロウダウンが起こらず、またダイ出口においてはドロウダウンする時間がないのでドロウダウンが起こらない。ドロウダウンはパリソンの中央部において最も大きい。これはその下にぶら下がっている重量とドロウダウンする時間との兼ね合いのためである。すなわち、ダイ先端からの距離が短かいと、その下にぶら下がる重量は大きい、ダイを出てからの時間が短かく、また逆にダイ先端からの距離が長いとドロウダウンする時間は長い、その下にぶら下がる重量が小さい。Fig. 20 を見ると、前章の実験室的なレオロジー測定からの予想どおり、WC を混合するとドロウダウンが減少していることが分かる。WC-A と WC-C とを比較すると、WC-A の方がドロウダウン抑制効果が大い。中空成形グレード PP である RB 110 は YE 120 に WC-C を 5 PHR 添加した試料と同程度のドロウダウンを示す。Table III に示したように RB 110 の MFI は 0.74 dg/min であり、YE 120 に WC-C を 5 PHR 添加した試料 (MFI=1.28 dg/min)、および YE 120 に WC-C を 8 PHR 添加した試料 (MFI=1.02 dg/min) よりも小さいにもかかわらず、ドロウダウンは 5 PHR 添加のものとはほぼ同じで、8 PHR 添加のものよりかなり大きい。これはドロウダウンは MFI よりも更に低せん断速度における粘度により評価すべきことを示している。

5. 結 論

成形加工との関連において、微粉末粒子充填プラスチックのレオロジーについて概説した後、分散系レオロジーの成形加工への

応用の一例として、微粉末粒子充填ポリプロピレンの中空成形について紹介した。実験室的なレオロジー測定から、PP にホワイトカーボン 3～10 重量部添加すると、無添加のものに比べてメルトフラクチャーの起こり始める臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ における粘度 η_c が小さくなり、パリソン成形時の流動性が向上すること、またダイスルおよびメルトフラクチャーが抑えられ、パリソンを成形するに必要な最短時間に比例する量 $(D/D_0)^4/\dot{\gamma}_c$ が短くなり高速成形性が改良されること、および低せん断速度における定常流粘度 $\eta_{\dot{\gamma}=10^{-2}\text{sec}^{-1}}$ が大きくなり、耐ドロウダウン性が向上することなど、各種中空成形性が改良されることが推定された。またホワイトカーボン 3～10 重量部添加した PP は、低 MFI の中空成形グレード PP よりもこれらの 3 種のレオロジー特性がいずれも優れており、中空成形性が優れていることが推定された。炭酸マグネシウムも中空成形性を改良する効果がかなりあり、炭酸カルシウム、タルク、ガラスビーズなどはほとんど効果がない。

これらの実験室的な溶融レオロジーからの予測を確かめるために、実際の中空成形機を用いてビンの成形およびピンチオフパリソンの成形を行い、中空成形性の評価を行った。ホワイトカーボンを混合すると、肌荒れの起こる樹脂温度が低下し高速成形性が向上すること、また、ダイスルおよびドロウダウンが減少して理想的なパリソンに近づくことがわかった。ホワイトカーボンを 3～8 重量部添加した PP の中空成形性は MFI の低い通常の中空成形グレード PP より良好であった。

本研究は、微粉末粒子を混合することによる高分子溶融物の低せん断領域における顕著な増粘効果、および定常流動時の弾性的性質の減少を利用したものである。

(昭和58年11月8日 第31回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Einstein, A., *Ann. Phys.*, **19**, 289 (1906).
- 2) Guth, E., *J. Appl. Phys.*, **16**, 20 (1945).
- 3) Vand, V., *J. Phys. Coll. Chem.*, **52**, 277 (1948).
- 4) Mooney, M., *J. Coll. Sci.*, **6**, 162 (1951).
- 5) Frankel, N., and A. Acrivos, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 847 (1967).
- 6) 小野木重治, 升田利史郎, 松本孝芳, 日本化学会誌, **88**, 854 (1967).
- 7) 小野木重治, 升田利史郎, 松本孝芳, 日本化学会誌, **89**, 464 (1968).
- 8) 松本孝芳, 升田利史郎, 筒井晃一, 小野木重治, 日本化学会誌, **90**, 360 (1969).
- 9) Chapman, F.M., and T.S. Lee, *SPE J.*, **26**, 37 (1970).
- 10) Vinogradov, G.V., A.Y. Malkin, E.P. Platnikova, O.Y. Sabsai, and N.E. Nikolayeva, *Int. J. Polym. Mat.*, **2**, 1 (1972).
- 11) 片岡忠夫, 上田重幸, 小野岡竜三, 西島啓子, 高分子化学, **30**, 260 (1973).
- 12) 萬谷道夫, 材料, **22**, 424 (1973).
- 13) Nicodemo, L., and L. Nicolais, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2809 (1974).

- 14) 松本孝芳, 人見千代次, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **2**, 12 (1974).
- 15) Matsumoto, T., C. Hitomi, and S. Onogi, *Trans. Soc. Rheol.*, **19**: **4**, 541 (1975).
- 16) 松本孝芳, 船江晴芳, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **3**, 91 (1975).
- 17) Minagawa, N., and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 501 (1976).
- 18) 岩倉賢次, 藤村敏一, 高分子論文集, **34**, 111 (1977).
- 19) 梅屋薫, 磯田武信, 大坪泰文, 安江高秀, 日本レオロジー学会誌, **6**, 79 (1978).
- 20) Iwakura, K., and T. Fujimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 975 (1979).
- 21) Lobe, V.M., and J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 617 (1979).
- 22) Kataoka, T., T. Kitano, Y. Oyanagi, and M. Sasahara, *Rheol. Acta*, **18**, 635 (1979).
- 23) Lobe, V.M., *Soc. Plast. Eng.; Tech. Pap. (37th ANTEC)*, **25**, 575 (1979).
- 24) White, J.L., L. Czarnecki, and H. Tanaka, *Rub. Chem. Tech.*, **53**, 823 (1980).
- 25) Tanaka, H., and J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 949 (1980).
- 26) Kitano, T., and T. Kataoka, *Rheol. Acta*, **19**, 753 (1980).
- 27) 大坪泰文, 堀米操, 梅屋薫, 日本レオロジー学会誌, **8**, 33 (1980).
- 28) Ramos-DeValle, L.F., and F. Aramburo, *J. Rheol.*, **25**, 379 (1981).
- 29) 酒井武一, 西村哲夫, 酒井伸, 長野県工試・工開研究報告, **2**, 28 (1982).
- 30) Bolt, T.D., E.M. Dannenberg, R.E. Dobbin, and R.P. Rossman, *Rub. & Plast. Age*, 1520 (Dec., 1960).
- 31) McCabe, C.C., and N.N. Mueller, *Trans. Soc. Rheol.*, **5**, 329 (1961).
- 32) Newman, S., and Q.A. Tremontozzi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3071 (1965).
- 33) Hopper, J.R., *Rub. Chem. Tech.*, **40**, 463 (1967).
- 34) Zolotor, A.M., *Mod. Plast.*, **47**, 68 (1970).
- 35) Kagan, D.F., B.N. Artemenko, and V.M. Yuzhin, *Soviet Plastics*, No. 6, 61 (1971).
- 36) 川崎信弘, 山県義則, 大野省太郎, 橋本勉, 日本ゴム協会誌, **46**, 416 (1973).
- 37) Sircar, A.K., T.G. Lamond, and P.E. Pinter, *Rub. Chem. Tech.*, **47**, 48 (1974).
- 38) White, J.L., and J.W. Crowder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1013 (1974).
- 39) Dubois, D., D. Dubos, and G. Evrard, *Rheol. Acta*, **13**, 658 (1974).
- 40) 大柳康, 山口章三郎, 日本レオロジー学会誌, **3**, 64 (1975).
- 41) Schreiber, H.P., Y.B. Tewari, and M.R. Wertheimer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2663 (1976).
- 42) Agarwal, P.K., E.B. Bagley, and C.T. Hill, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 282 (1978).
- 43) Bagchi, A.K., and K.K. Sirkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1653 (1979).
- 44) Patel, A.C., and W.A. Brown, *Rubber World*, **183**, 36 (1981).
- 45) Suto, S., and T. Fujimura, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 197 (1982).
- 46) Lee, W.M., D.A. Abe, M.H. Chipalkatti, and T.F. Liaw, *37th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute*, (Jan. 11-15, 1982), Session 12-D, Page 1.
- 47) 西村哲夫, 酒井伸, 片岡忠夫, *Polymer Preprints Japan*, **32**, 3013 (1983).
- 48) Han, C.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 821 (1974).
- 49) 藤村敏一, 須藤新一, 平間達夫, 合成樹脂, **19**, 21 (1973).
- 50) Han, C.D., T.V.D. Weghe, P. Shete, and J.R. Haw, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 196 (1981).
- 51) Zakharenko, N.V., F.S. Tolstukhina, and G.B. Bartenev, *Pub. Chem. Tech.*, **35**, 326 (1962).
- 52) White, J.L., and H. Tanaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 579 (1981).
- 53) Takano, M., and H. Kambe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 89 (1964).
- 54) Mills, N.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2791 (1971).
- 55) 松本孝芳, 瀬川泰彦, 薬科珍郎, 小野木重治, 材料, **21**, 419 (1972).
- 56) 梅屋薫, 磯田武雄, 大坪泰文, 日本レオロジー学会誌, **3**, 77 (1975).
- 57) Münstedt, *Proceedings of the 7th International Congress on Rheology*, P. 496 (1976).
- 58) Matsumoto, T., O. Yamamoto, and S. Onogi, *J. Rheol.*, **24**, 379 (1980).
- 59) Bigg, D.M., *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 512 (1982).
- 60) Bigg, D.M., *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 206 (1983).
- 61) 松本孝芳, 八尾滋, 小野木重治, 第31回レオロジー討論会講演予稿集, P. 41 (1983).
- 62) Nicodemo, L., and L. Nicolais, *Polymer*, **15**, 589 (1974).
- 63) 三上陽一, 松本孝芳, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **4**, 86 (1976).
- 64) 三上陽一, 松本孝芳, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **4**, 146 (1976).
- 65) Yarlykov, B.V., M.L. Fridman, Y.G. Yanovskii, E.I. Frenkin, E.V. Zhiganova, V.V. Amerik, and V.F. Petrova, *Int. Polym. Sci. Tech.*, **4**, T/7 (1977).
- 66) Onogi, S., Y. Mikami, and T. Matsumoto, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 1 (1977).
- 67) 三上陽一, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **5**, 110 (1977).
- 68) Chan, Y., J.L. White, and Y. Oyanagi, *J. Rheol.*, **22**, 507 (1978).
- 69) Chan, Y., J.L. White, and Y. Oyanagi, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 268 (1978).
- 70) White, J.L., Y. Chan, 大柳康, 日本レオロジー学会誌,

- 6, 1 (1978).
- 71) Crowson, R.J., and M.J. Falkes, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 934 (1980).
- 72) Czarnecki, L., and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1217 (1980).
- 73) Kitano, T., and T. Kataoka, *Rheol. Acta*, **20**, 390 (1981).
- 74) Kitano, T., and T. Kataoka, *Rheol. Acta*, **20**, 403 (1981).
- 75) 三上陽一, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **11**, 34 (1983).
- 76) Sagalov, G.V., *Soviet Plastics*, No. 5, 51 (1971).
- 77) Volfson, S.I., F.A. Garifullin, P.A. Kirpichnikov, and A.A. Mukhutdinov, *Int. Polym. Sci. Tech.*, **1**, T/35 (1974).
- 78) 佐能宗治, 飯阪捷義, 柴山恭一, 第26回高分子学会年次大会予稿集, **26**, 567 (1977).
- 79) 林田建世, 小林照雄, 小寺和男, 日本レオロジー学会誌, **1**, 37 (1973).
- 80) 竹田啓, 第31回レオロジー討論会予稿集, P.61 (1983).
- 81) 深沢義朗, 石田信博, 伴内孝雄, プラスチックス・エージ, **15**, 87 (1969).
- 82) Shida, M., and L.V. Cancio, *Soc. Plast. Eng.; Tech. Pap. (28th ANTEC)*, **16**, 620 (1970).
- 83) Wieling, W.H., and Tae-Sup Lee, *Mod. Plast.*, **47**, 104 (1970).
- 84) Yoshitake, Y., M. Fujiyama, S. Uemura, and M. Takayanagi, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **10**, 345 (1967).
- 85) 相島逸穂, 糟谷胤一, 桜井久也, 小関知功, 日本特許公報, 昭47-13852号.
- 86) Sheptak, N., and C.E. Beyer, *Soc. Plast. Eng. J.*, 190 (Feb., 1965).