発泡成形

瀧 健 太 郎*

1. はじめに

2006 年（2006 年 1 月～2006 年 12 月）の一年間に発表された発泡成形に関連する研究動向について調査した。超臨界二酸化炭素を利用した発泡成形に限らず、発泡成形に関する国内外の学術雑誌並びに学会での研究発表を調査の対象とし、発泡成形の研究・技術動向を概観した。今回の報告では、特許関連情報については割愛させていただいた。

2. 発泡関連研究の統計

2.1 学術文献の検索方法

発泡に関する文献検索として、米国 The Thomson Corporation が提供している Web of Science®を利用して検索を行った。検索対象は、2006 年中に発表された学術雑誌とした。検索語句は表 1 に示すとおり、発泡成形、マイクロセルラプラスチック、化学発泡、物理発泡、超臨界流体、超臨界流体利用の高分子、超臨界流体利用の高分子発泡成形とした。これらは、2005 年と同一のキーワードである。

2.2 学術文献の検索結果

学術文献の検索の結果、ヒットした文献数を表 1 に示す。泡をキーワードとすると 2000 件以上がヒットした。この中には、高分子発泡成形以外の泡に関する研究も含まれている。賢明な読者は既にお気づきと思われるが、昨年の研究総覧—発泡成形にて報告させていただいた各年のヒット数が表 1 と比べて増加している。この理由として、検索対象となった論文誌や雑誌の数が増加したことや検索方法の改善などが考えられる。しかし、昨年度の検索結果と本年度の検索結果をつきあわせて比較することができないため、どのような理由で増加したのかについての詳細は今のところ不明である。

表 1 の 2006 年の検索結果を分析すると、320 件の研究論文が発泡成形に関わる研究結果として発表されていることがわかる。これらの論文の多くは、J. Biomedical Materials Research Part A や J. Cellular Plastics (JCP) および Biomaterials で発表されていた。バイオ関連の雑誌に投稿されている論文が多いことがわかる。

マイクロセルラに関する研究論文は 79 報がヒットし、JCP や Cellular Polymers (CP) および J. Applied Polymer

Science (JAPS), Polymer Engineering and Science (PES) などの発泡成形では定番の雑誌に投稿されていた。この分野の研究が依然として活発であることがわかる。

化学発泡や化学発泡剤の分野では 20 件の発表があり、物理発泡は 30 件であることを考えると両者の研究はどちらも同程度の注目を集めており、化学発泡剤を援用した物理発泡成形も研究されていくことが考えられる。「超臨界」をキーワードとした高分子の発泡成形では、13 件がヒットした。

3. 発泡成形関連の主な学会動向

2006 年は、当学会の年会と秋季大会（シンポジア）および、Polymer Processing Society 22nd Annual Meeting (PPS 22, 山形), ANTEC 2006, Foams 2006 にて発泡成形関連のセッションが開かれた。当学会の年次大会は超臨界セッションにて 13 件、秋季大会は同セッションにて 8 件の発表が行われた。山形市で開催された PPS 22 では、発泡と新成形加工プロセスのセッションで発泡関連は 28 件の口頭発表と 12 件のポスター発表が行われた。Foams 2006 では 24 件の口頭発表がなされた。この会議の詳細は拙著の参加報告書が当学会誌の 2006 年 11 月号に掲載されているので参照していただきたい。

4. 研究トピックス

2006 年に発表された発泡成形関連の論文および研究発表について、4 つのトピックスについて紹介させていただく。

4.1 基礎研究とシミュレーション

発泡成形における気泡の生成・成長・合一・安定化に関する研究は、これまでに多くの蓄積があるものの依然として未知な領域が多く新たな切り口から研究がなされている。

Chen らは二酸化炭素の溶解による粘度、拡散係数、表面張力の変化を考慮した気泡の成長モデルを構築し、気泡半径の計算機シミュレーションを実施した¹⁾。彼らは二酸化炭素/PS 系でこれまで報告されている物性の測定結果をもとに、自由体積理論と密度勾配理論により物性を推算し、それらを既存の Oldroyd-B 型の構成式と拡散方程式を組み合わせた気泡成長モデルに組み入れた。式 (1) から式 (5) に示すように表面張力、拡散係数、粘度の濃度依存性が“～”の記号で表されている。

$$P_g - P_a = Re \left(RR + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \right) + \frac{2\sigma}{Ca} \frac{1}{R} + \frac{4\beta R}{R}$$

* Taki, Kentaro
京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻
京都市西京区京都大学桂 (〒615-8510)
2007.5.7 受理

表1 発泡成形と超臨界二酸化炭素に関する文献調査 (Web of Science®より)

検索#	クエリー	ヒット件数					
		2001	2002	2003	2004	2005	2006
1	Foam	1935	1535	1759	1723	2104	2212
2	plastic foam OR polymeric foam OR cellular plastic OR polymer foaming OR plastic foaming OR expanded plastic OR foamed plastic	199	186	203	230	285	320
3	microcellular not (phone)	58	58	79	69	70	79
4	chemical foaming agent or chemical blowing agent	8	16	14	20	16	20
5	physical foaming	25	20	19	25	26	30
6	supercritical carbon dioxide	580	655	740	814	852	868
7	supercritical carbon dioxide AND polymer	68	94	101	106	120	116
8	supercritical carbon dioxide AND polymer AND foam	13	11	16	12	16	13

$$-2 \int_R^\infty \frac{\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta}}{r} dr \text{ with } \sigma(c) = \tilde{\sigma}(\tilde{c}) / \tilde{\sigma}(0) \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt}(P_g R^3) = \frac{3D}{A^* k^*} R^2 \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right),$$

$$\text{with } D(c) = \tilde{D}(\tilde{c}) / \tilde{D}(0) \quad (3)$$

$$\tau_{rr} + De \left(\frac{d\tau_{rr}}{dt} + \frac{4R^2 \dot{R}}{r^3} \tau_{rr} \right) = -4(1-\beta) \mu \frac{R^2 \dot{R}}{r^3},$$

$$\text{with } \mu(c) = \tilde{\mu}(\tilde{c}) / \tilde{\mu}(0) \quad (4)$$

$$\tau_{\theta\theta} + De \left(\frac{d\tau_{rr}}{dt} - \frac{2R^2 \dot{R}}{r^3} \tau_{\theta\theta} \right) = 2(1-\beta) \mu \frac{R^2 \dot{R}}{r^3} \quad (5)$$

ここで、 P_g : 気泡内圧、 P_a : 雰囲気気圧、 $Re = \rho D / \mu$: レイノルズ数、 R : 気泡半径、 $\dot{R}$: 気泡半径の時間微分、 $\ddot{R}$: 気泡半径の二階時間微分、 σ : 表面張力係数、 β : 全粘度に対するニュートン粘度の割合、 τ_{rr} : 半径方向の法線応力差、 $\tau_{\theta\theta}$: 接線方向の法線応力差、 D : 発泡剤の拡散係数、 $k^* = k \mu D / c_0 R_0^2$ 、 k : ヘンリー定数、 c_0 : 初期濃度、 R_0 : 初期半径、 $A^* = A / k$ 、 A : ガス密度と気泡内圧の比、 $Ca = \mu D / R_0 \sigma$: キャピラリー数、 $De = \lambda D / R_0$: デボラ数、 λ : ポリマーの緩和時間を表す。ただし、代表長さとして用いている点は、レイノルズ数がシュミット数の逆数となることから疑問が残る。

計算の結果、表面張力と粘度の変化は気泡半径の時間変化に与える影響が指数関数的に小さくなり、それらの影響が実質的に小さくなる一方で、拡散係数の変化は大きな影響をもたらすことを示した。この理由として、彼らが検討した系は高分子が溶融状態であるため、気泡の成長は二酸化炭素が気泡内に拡散する速度でほぼ決まるからと言える。マイクロセル発泡体などの高分子のガラス転移点付近で発泡させてマイクロオーダーの小さな気泡を作る場合は、粘性支配となるため可塑化による粘度や表面張力の影響が著しくなると考えられる。

気泡合一については、可視化実験装置を利用して気泡が合一する際の変形様式と高分子の粘度の関係が、二酸化炭

素/PP系で明らかにされている²⁾。図1に気泡の合一のパターンを示す。粘度が低い高分子では、2つの気泡が合一する際に気泡同士は球形のまま合一が起こるのに対して、粘度が増加すると、気泡の成長と気泡同士の接近により引き起こされる流れにより、気泡は涙滴状に変形し合一することが明らかになった。また、伸長粘度のひずみ硬化性は、気泡同士が接触してから気泡壁が破れて合一が完了するまでの時間を長くすることも明らかにされた。気泡の合一は、発泡体の最終形状を決定する重要な現象である。気泡の合一についての研究が進むことで、連通気泡と独立気泡の発泡体を作り分けることができるようになると思われる。

4.2 パターン発泡体とナノ発泡体

パターン発泡体に関する研究では、小島らの一連のパターン発泡体に関する研究がある³⁾。その成果は、技術報告として最近まとめられている⁴⁾。彼らは、ランダム共重合体中にブテンガスが発生する側鎖を用意し、これを紫外線により発生させたプロトンと反応させ、熱によりサブミクロンの気泡をフィルム中に生成できることを示した。さらに、プロトンを発生させる領域をフォトマスクにより制限することで、フィルム上にパターン化された発泡構造を作り出すことも示した。特に、気泡径をMie散乱領域(サブミクロン)で制御すると可視光は通さないが赤外光を透過するような光学フィルムを作成することも示した。気泡が生成する位置を制御しパターン化された発泡体を製作する技術は、発泡体の新しい用途を考える上で有効である。光学的な用途展開以外にも、気泡数密度を空間的に制御することで傾斜構造を有する材料を作ることができれば、熱伝導の異方性を制御した断熱材や細胞の成長方向を制御できる培養担持体などバイオ関連で有効に使えるのではないと思われる。

ブロック共重合体によるナノ発泡体の創成の研究では、PS-*block*-PMMA系で直径が30 nm程度の気泡が稠密に配列したナノ発泡体を作成した研究がある⁵⁾。PMMAはPSより二酸化炭素の溶解度が高く、二酸化炭素の圧力が8.6 MPaで20℃付近において、PMMAはゴム状態でPSはガラス状態となる。このPSとPMMAの性質の違いを利用して、ミクロ相分離した共重合体内のPMMAドメインを選択的に発泡させることに成功した。また、発泡体表面において気泡が成長する際に表層を突き破り、直径30 nm程度のキャビティを生成できることもわかっている。

図1 高分子物理発泡における気泡の合一パターン²⁾(せん断粘度の順番: PP 4< PP 3~PP 2<PP 1, PP 3は架橋構造を持つ, パターン1:球形の気泡同士の合一, パターン2:気泡の合一により気泡壁が大きく変形, パターン3:気泡合一後に新たな気泡が生成, パターン4:気泡合一の後期過程)

ブロック共重合体のナノ発泡に加えて, PS 内で MMA モノマーを重合させて PMMA とすることにより, PMMA のナノ分散構造を作り, 二酸化炭素で PMMA ドメインを選択的に発泡させることにも成功している⁹⁾. 図2にその一例を示す. 横山らのグループは, 昨年に引き続き PS とフッ素系の共重合体を用いたナノ発泡体の作成について, 均一な発泡構造を作り出すための指針を発表している⁷⁾.

ナノ発泡体の研究においては, 現在のところ, 発泡させたいドメインの弾性率や二酸化炭素の溶解度の差を利用して, 特定の部分を選択的に発泡させている. これに加えて, 例えば高い発泡性能を有するナノ粒子を分散させるなどして, 単一の材料で容易にナノ発泡体を作ることができれば, 更に高い空隙率のナノ発泡体などにできるのではないかとと思われる. プラスチックを基材とするナノ発泡体は柔軟性のある低誘電率材料, テンプレート材, 断熱材料などに応用が期待されており, 今後も発泡成形の一分野として発展していくことと思われる.

4.3 ナノコンポジットの発泡

ナノコンポジットの発泡体は, ナノサイズのクレイなどがポリマー中に分散した材料を発泡させたものである. ポリマー中にクレイを分散させると, 分散状態にもよるが力学的強度が向上し, さらにガスバリア性が向上すること

が知られている. また, クレイ自体が気泡核生成の核剤として作用することも報告されている.

2006 年の研究では, Yuan らが超臨界窒素による射出発泡成形でポリアミド6のナノコンポジット発泡体を製作している⁸⁾. 彼らは, 超臨界窒素の溶解はポリアミド6の結晶構造にあまり影響しないが, 射出発泡成形により結晶化度が低下するとしている. また, 射出発泡体はふつうのソリッド射出成形品と比べて, コア部分の結晶化度が低くなると述べている. 更に, クレイを添加した試料をソリッド射出成形すると, ポリアミド6の結晶化速度は増加するが, 結晶化度は低下すると述べている. これらのことから, ポリアミド6のナノコンポジットを射出発泡成形すると, 溶解した窒素とクレイの影響で結晶化度の低い射出発泡成形品となると述べている. 彼らは, 射出発泡成形では成形サイクルが短いことと比較的低温で成形が行われるため, 結晶化に際して過冷却度が小さくなることが一因であるとしている.

岡本らのグループは, ポリカーボネート⁹⁾とポリ乳酸¹⁰⁾のナノコンポジットの発泡成形について発表している. 彼らは, 気泡の成長で気泡壁にナノクレイが配向することと含浸圧力が高い条件では, 不均一核生成サイトとして機能しやすいことを述べている. また, 古典的核生成論よりもとめた気泡生成速度を発泡時間にわたり積分することで,

図2 ブロック共重合体(左)とナノ分散体(右)で作成されたナノ発泡体

核生成速度式中の表面張力の3乗と濡れ角因子の積を計算している。これを気泡生成に関わるナノクレイと高分子の表面エネルギーとしている。彼らはクレイを添加することにより、同じ温度と圧力条件において表面張力の3乗と濡れ角因子の積が低下すると述べているが、クレイと高分子間というミクロスケールの相互作用がクレイの重量分率に影響されるという点は議論の余地があるように思われる。

4.4 連通発泡体

気泡壁に穴が空くことで気泡同士が連通している連通発泡体の成形は、これまで当学会ではあまり取り上げられてこなかったが、多くの注目すべき用途がある。特に、再生医療の分野では、再生したい組織の細胞を連通発泡体に播種し、骨や臓器の一部を再生する研究が行われている。このような用途につかわれる連通発泡体は、スカホールド(scaffold)と呼ばれ、直径が10~800 μm 程度の連通した気泡がよいとされている。なぜ、連通構造が必要であるのかについては、そこで生育する細胞に栄養源を供給し、かつ、細胞の老廃物を系外に排出するために都合がよいからである。細胞とスカホールド材の接着性や、連通孔の大きさと配向状態により細胞の分化や増殖速度が異なるなど、対象とする組織と部位に応じたテーラーメイドなスカホールドが求められている。

スカホールドの製作は発泡成形以外にも、凍結乾燥や静電紡糸、ナノインプリント技術、高分子と有機溶媒の相分離、塩などの水溶性粒子の分散と溶出など様々な方法が検討されている。通常のスカホールド製作は、高分子を一旦有機溶媒に溶かし、凍結乾燥や熱誘起相分離、静電紡糸などを経て連通多孔構造を作る。その後、残留溶媒を除去するために洗浄や乾燥を行う。この際に、わずかでも有機溶媒などの残渣が残ると細胞の生育に支障をきたすなど、問題が生じることがある。二酸化炭素が系外に放散されやすい高分子と毒性の少ない二酸化炭素の組み合わせで、連通多孔体を自在に作ることができれば、残留物が残らないため、理想的な方法となるのではないかとと思われる。

物理発泡では、高分子中に溶解していた発泡剤が、気泡内に拡散することで気泡は成長する。この際に、気泡壁に穴が空いていると、そこから発泡剤が逃げてしまうため、空間(気泡)は潰れてしまう。そこで一度、発泡体を通常の発泡成形で作製し、そのあと気泡壁を破ることで連通構造を作ることができる。高分子中に水で溶解する塩などの粒子を入れて、発泡後に塩を水で溶出させる方法が使われている。

また、加熱により高分子と相分離する溶媒を入れることで、発泡後に加熱して、連通構造を作成している研究例がある。

発泡成形により作られたスカホールドや連通多孔体について、2006年の範囲内で調べた。Wangらは、ポリ乳酸の発泡体に超音波を与えることで、気泡壁を破り連通構造が作成できることを示している¹¹⁾。超音波により気泡が局部的に加熱されることにより気泡が膨張し、さらに気泡壁が超音波により振動することで連通構造を作ることができると述べている。Jenkinsらは、生分解性樹脂の一つであるポリカプロカトンをバッチ式で減圧発泡すると連通構造が得られることがあると述べている¹²⁾。HuとLesserはPCを超臨界二酸化炭素中で延伸することで、直径が1 μm 以下で空隙率が20~70%の連通構造を作ることができたと述べている¹³⁾。

Leeらは、二酸化炭素の押出成形でLDPEの連通発泡体が製作できることを示している¹⁴⁾。特に連通構造を作るためには、1)部分架橋により、軟らかい部分と固い部分が混在する不均質な構造、2)PSなどのLDPEより固い材料をブレンドすること、3)LDPEの軟らかい部分を発泡剤により可塑化すること、4)セル数の増加と発泡倍率の増加によりセル壁の厚みを小さくするということが有効であると述べている。Wongらは、同様にLDPEにPSをブレンドすることで、連通多孔体を製作することができると示し、連通構造を増加させると、真空断熱材として成形した場合に熱伝導率が低下することも明らかにしている¹⁵⁾。

5. その他

4つのトピックスで紹介した内容に加えて発泡成形についての研究を紹介する。

薬剤を高分子中に分散し、それを体内に入れることで、薬剤の徐放性や生体に対する適合性をよくすることがしばしば試みられている。Verreckらは有機溶媒なしで高分子中に薬剤を分散するプロセスについて研究するために、超臨界二酸化炭素を利用した溶融押出プロセスで、ポリビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体を混練し発泡させた¹⁶⁾。その結果、二酸化炭素の溶解により押出温度を下げることに成功し、また、発泡したため後の粉碎工程が容易になったと述べている。

Chiuらは、PSを発泡させる際に炭酸カルシウムを核剤として使用すると、発泡倍率が増加すると述べている¹⁷⁾が、その効果はきわめて限定的である。発泡成形と核剤の研究は、これまで多くの研究がなされてきているが、ほとんど統一的な見解は得られていない。唯一、古典的核生成論に基づく考察がなされているが、これも定性的な一面を示しているだけであり、常に正しい結果を与えるとは限らない。核剤の研究では、核剤のキャラクタリゼーション(粒径、比表面積、表面モルフォロジー、表面エネルギー、発泡剤の吸着性など)と純度の高い高分子が必要である。これに加えて、核剤の分散状態にも気泡の生成は影響するため、核剤を均質に分散させる必要がある。加えて、発泡温度と含浸条件の違いにより核剤性能が顕著になる場合とそうでない場合がある。核剤のキャラクタリゼーションのうちで、表面エネルギーのみを変化させて核剤性能を調べた研究がある¹⁸⁾。核剤が気泡生成を助ける性能は、表面エネルギーが高いほど向上することが明らかになった。この傾向も発

泡温度が高い場合は、核剤の性能は顕著でなくなることがわかっている。このように、核剤の研究においては、核剤に関わるどのファクターを変化させて実験をしているかについて、常に意識する必要があると思われる。Zhaiらは電子線でPPに二官能性のモノマーをグラフトさせ、高分子の熔融状態の粘度を増加させることで、化学発泡させたときの気泡がより球形で均質になると述べている¹⁹⁾。Bledzkiらは、PPと木粉のコンポジット材を化学発泡剤で射出発泡成形し、マイクロセルラー発泡体が得られることを報告している^{20)~23)}。寺本らは、MuCell®成形機でPPのマイクロセルラー発泡成形に関して、実験計画法に基づく系統的な研究を行った。彼らはセル径に及ぼす影響因子として、発泡剤(SFC)の注入流量、注入時の圧力差、樹脂温度があることを示し、セルの微細のためには、飽和溶解度以下で発泡剤を注入することと、樹脂温度を比較的高くすることが有効であることを明らかにした。ただし、この2つの指針についても適正値があり、過剰なガスの溶解量と樹脂温度では、セルの微細化は難しくなると述べている。最終的に30 μm 程度の微細なセルが、核剤などの添加剤を入れずに成形できると述べている²⁴⁾。

Guptaらは直径が20 μm で内径が17 μm 程度のマイクロバルーン(中空のガラス球)を樹脂内に充填することで、樹脂の空隙率を減少させ、引張り力と張力と破壊強度の変化を調べた。マイクロバルーンを充填することにより空隙率に応じた強度低下が見られるものの、壁の厚いマイクロバルーンを使用すると強度低下を少しは抑えられると述べている²⁵⁾。発泡成形では、依然としてセル径の制御がむずかしい場合がある。一方で、空隙率と力学的強度や熱伝導率、ガス透過性能などの知見を得たい場合がある。このようなときに、ガラスそのものの影響はあるものの、複数の粒径のマイクロバルーンを用いることで、調べたい物性と空隙率の関係が明らかになると考えられる。

KogaとSaitoは、HDPEとPVDFをCO₂が溶解した状態で結晶化させると、ラメラ相からCO₂が排出されて過飽和状態となり、微細な気泡をつくることができると述べている²⁶⁾。

6. おわりに

2006年に発表された発泡成形に関する主に学術論文を紹介した。発泡成形に関する基礎研究、パターン発泡・ナノ発泡、ナノコンポジットおよび連通多孔体の4つのトピックスについて紹介した。従来の断熱材や衝撃吸収材、梱包材、防音材などの用途に加えて、光学材料、超断熱材料、再生医療材料などの先端材料開発の中で、低コストで製作が容易な発泡成形の良さが見直されてきている。

最後に、できるだけ広い範囲にわたり発泡成形について調査したつもりであるが、著者の努力不足により漏れている論文も多々あるのではないと思われるが、ご了承いただきたい。発泡成形に限らず超臨界流体と高分子を利用した成形加工の研究が今後もこの分野で発展していくことを期待している。

参 考 文 献

- 1) Chen, X., Feng, J. J. and Bertelo, C. A. : *Polym. Eng. Sci.*, **46**(1), 97(2006)
- 2) Taki, K., Tabata, K., Kihara, S. and Ohshima, M. : *Polym. Eng. Sci.*, **46**(5), 680(2006)
- 3) Kojima, J., Takada, T. and Jinno, F. : *Foams 2006*, Chicago(2006)
- 4) 高田知行, 小島淳也, 清水夕子, 神野文夫 : 成形加工, **19**(4), 228(2007)
- 5) Taki, K., Waratani, Y., Ootsuka, T. and Ohshima, M. : *Foams 2006*, Chicago(2006)
- 6) 大塚哲央, 瀧健太郎, 大嶋正裕 : 成形加工シンポジウム, 岐阜(2006)
- 7) Li, L., Nemoto, T., Sugiyama, K. and Yokoyama, H. : *Macromolecules*, **39**(14), 4746(2006)
- 8) Yuan, M., Turng, L.-S. and Caulfield, D. F. : *Polym. Eng. Sci.*, **46**(7), 904(2006)
- 9) Ito, Y., Yamashita, M. and Okamoto, M. : *Macromol. Mater. Eng.*, **291**(7), 773(2006)
- 10) Ema, Y., Ikeya, M. and Okamoto, M. : *Polymer*, **47**(15), 5350(2006)
- 11) Wang, X.X., Li, W. and Kumar, V. : *Biomaterials*, **27**(9), 1924(2006)
- 12) Jenkins, M. J., Harrison, K. L., Silva, M., Whitaker, M. J., Shakesheff, K. M. and Howdle, S. M. : *Eur. Polym. J.*, **42**(11), 3145(2006)
- 13) Hu, X. B. and Lesser, A. J. : *J. Cell. Plast.*, **42**(6), 517(2006)
- 14) Lee, P. C., Wang, J. and Park, C. B. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**(4), 3376(2006)
- 15) Wong, C. M., Tsai, S. J., Ying, C. H. and Hung, M. L. : *J. Cell. Plast.*, **42**(2), 153(2006)
- 16) Verreck, G., Decorte, A., Li, H., Tomasko, D., Arien, A., Peeters, J., Rombaut, P., Van den Mooter, G. and Brewster, M. E. : *J. Supercrit. Fluids*, **38**(3), 383(2006)
- 17) Chiu, F.-C., Lai, S.-M., Wong, C.-M. and Chang, C. H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**(3), 2276(2006)
- 18) Taki, K., Ito, A., Kihara, S. and Ohshima, M. : Annual Meeting of Polymer Processing Society 22, Yamagata(2006)
- 19) Zhai, W. T., Yu, J., Wu, L. C., Ma, W. M. and He, J. S. : *Polymer*, **47**(21), 7580(2006)
- 20) Bledzki, A. K. and Faruk, O. : *Macromol. Mater. Eng.*, **291**(10), 1226(2006)
- 21) Bledzki, A. K. and Faruk, O. : *J. Cell. Plast.*, **42**(1), 63(2006)
- 22) Bledzki, A. K. and Faruk, O. : *J. Cell. Plast.*, **42**(1), 77(2006)
- 23) Bledzki, A. K. and Faruk, O. : *Cell Polym.*, **25**(3), 143(2006)
- 24) 寺本弦正, 阿江晴彦, 金井俊孝 : 成形加工, **18**(7), 510(2006)
- 25) Gupta, N. and Nagorny, R. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**(2), 1254(2006)
- 26) Koga, Y. and Saito, H. : *Polymer*, **47**, 7564(2006)