射出成形サイクル短縮に伴う PP の表面特性の変化

小 林 豊^{*1,*3}・金 井 俊 孝^{*2,*3}

Effect of injection molding cycle time on surface properties of polypropylene

Kobayashi, Yutaka^{*1,*3}/Kanai, Toshitaka^{*2,*3}

This paper deals with the effect of shortening injection molding cycle time on morphology and properties of the compounded materials of polypropylene (PP), ethylene propylene rubber (EPR) and talc. Recently, shear rate and cooling speed in injection molding for automotive parts have been increasing because of higher productivity. Orientation and crystallinity in the skin layer, which were measured by a polarizing optical microscope and wide angle X-ray diffraction, increased when shortening the cycle time. Phenomenon of bleeding out additives was observed for the evaluation of surface properties by ATR-FTIR. For decreasing resin temperature, higher crystallinity restricted diffusion of additives at the same position in the injection molded plaques. But comparing the gate with the flow end, the difference of bleeding in the position was controlled by the other factors.

Key words : polypropylene/injection molding/morphology/surface/additive bleeding

1. 緒 言

日本で生産されるポリプロピレン (PP) の半分は、射出成形により加工されている。その中で自動車部品は、PP の主要な用途となっている。1970 年代から自動車のバンパーやインストルメントパネルなどの大型部品に PP が使われるようになった。その後、現在に至るまで PP は性能を高めることにより用途を拡大してきた¹⁾。初期の PP バンパーは、最大肉厚が 5~6 mm と厚く、射出成形のサイクルタイムは 90 秒程度であった。現在では 45 秒程度で成形されている。すなわち、成形機と作業者を半減する合理

化が行われてきた。その技術的なポイントは冷却であり、製品の肉厚は薄く、金型温度は低温化している。これらの成形状態の変化に対応して、PP 樹脂は高結晶・高流動タイプに変化した^{2),3)}。しかし、このような成形サイクルの短縮に伴う射出成形品の性能の変化は明らかではない。我々は、成形サイクルの短縮が、成形品の表面特性に強く影響していると考えており、特に、工業的に重要な添加剤のブリード挙動を検討している。本報告は、射出速度および冷却速度の増大に伴う成形品表面の結晶形態の変化と、成形品の表層における添加剤の移動現象との関係を明らかにしようとするものである。

PP の射出成形品を表面から深さ方向に形態観察すると、光学顕微鏡スケールでは、スキン-コア構造が観測される^{4)~6)}。本報では、成形品内部の結晶構造を 3 層に分けて議論する。ファウンテンフローにより金型表面に接触して直ちに固化した凍結層、継続した樹脂流動により生成するせん断配向層、そして、流動配向が緩和して球晶が生成するコア層である^{7),8)}。X 線散乱スケールでは、これら 3 層におけるラメラ構造、結晶配向が詳しく観察されている。次に射出成形サイクルの短縮において重要な成形品の薄肉化に伴う結晶形態の変化に関して先行研究を示す。厚さ 3 mm の平板では、コア層と対比して凍結層において分子配向が増し、等方的結晶分布は減少する。そして、厚さが 1

^{*1} (株)プライムポリマー
Prime Polymer Co., Ltd.
袖ヶ浦市長浦 580-30 (〒299-0265)
Sodegaura, Chiba, 299-0265, Japan

^{*2} 出光興産(株)
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
市原市姉崎海岸 1-1 (〒299-0193)
Ichihara, Chiba, Japan 299-0193

^{*3} 金沢大学大学院自然科学研究科
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University
金沢市角間町 (〒920-1129)
Kanazawa, Ishikawa 920-1129, Japan
2009. 4. 15 受理

Table 1 Properties of antioxidant (AO-1) and light stabilizer (HALS-1)

	AO-1	HALS-1
Molecular weight ¹³⁾	1176	470
Melting temperature ¹³⁾ °C	122	84
Heat of fusion ¹³⁾ kJ/mol	54.8	48.6
Saturated solubility ¹³⁾ wt%		
25°C	0.073	0.048
70°C	0.4	0.19
Coefficient of diffusion cm ² /s		
40°C	0.7 x 10 ⁻¹² 14)	
70°C	18.7 x 10 ⁻¹² 14)	1.5 x 10 ⁻⁹ 15)

mm になると、凍結層の配向度はさらに高くなる⁹⁾。また、厚さ 1, 3, 5 mm の平板の対比から、薄肉化に伴いコア部にてラメラ厚、長周期、結晶化度のいずれも低下する。同時に、表面近傍ではいずれの因子も増大する¹⁰⁾。このように射出成形において生成する結晶構造は、肉厚などの成形状態により大きく変化する。そこで、成形品における結晶構造の変化を知り、表面特性と関係づけることは大切である。

添加剤のブリード現象は、PP 中での添加剤の移動と溶解度により定量的に把握できる^{11), 12)}。PP に添加する代表的な酸化防止剤 (AO-1) と光安定剤 (HALS-1) の特性^{13)~15)}を表 1 に示した。プロピレンの単独重合体であるホモ PP (H-PP)、プロピレンとエチレンとの統計的な共重合体であるランダム PP (R-PP) を比較すると、結晶化度の低い R-PP にて AO-1 の拡散係数が大きい¹⁴⁾。一方、H-PP とエチレン・プロピレングム (EPR) とのブレンド物であるブロック PP (B-PP) では、非晶のゴムが入っていても全体の結晶化度が同程度であれば、AO-1 の拡散係数は H-PP と変わらない¹⁶⁾。PP の結晶化度は、重合時の組成だけでなく、成形条件によっても変化する。結晶化度 64.1% の PP を 120°C、300 時間アニールして結晶化度 70.1% にした場合、70°C におけるオレイン酸メチルの拡散係数は、 1.67×10^{-10} から 1.03×10^{-10} cm²/s に減少した¹⁷⁾。これらのように、PP の構造と添加剤のブリードとの関係は、長年検討されてきた。しかし、現実の射出成形品の表層付近には、凍結層、せん断配向層という異なる形態の構造が形成されている。これらの構造が添加剤の移動に及ぼす影響は、ほとんど解明されていない。

本報告の目的は、射出成形品における添加剤の移動を支配する結晶構造因子を解明することである。すなわち、PP の結晶化度、結晶の配向状態および配向分布と、添加剤のブリード量との関係を明らかにする。

結晶形態の異なる試料を成形する手法として、工業的に重要な成形サイクルの短縮に関連する因子；充填速度と冷却速度を制御する。成形品の表層付近の結晶構造は、主に広角 X 線回折を用いて解析する。その上で表面構造と添加剤のブリード現象との関係を ATR 法 FTIR を用いて検討し、結晶化度だけでなく結晶構造が添加剤のブリード現象に影響していることを明らかにする。

Fig. 1 Changes in shear viscosity on temperature measured by a capillary rheometer

2. 実 験

2.1 試料

材料として、市販されている PP パンパー材料を簡略化した実験用ブレンド物を使用した。用いた PP は、重合ゴムを 13 wt% 含んだ B-PP (MFR=30 g/10 分) で、PP 部の分子量は $\overline{M}_n = 30,000$, $\overline{M}_w = 170,000$, 立体規則性 94% であった。PP, EPR (JSR 株 EP 02 P), および、タルク (平均粒径 5 μm) を 64/30/6 の重量比率で、二軸混練押出機 (神戸製鋼所株 2 FCM) を用いて混合した。なお、ブリード実験のため、AO-1 としてチバ・ジャパン (株) Irganox 1010 を 0.2 wt%, HALS-1 として同社 Tinuvin 770 を 0.4 wt% 添加した。細管型粘度計で測定したブレンド物の熔融粘度特性を図 1 に示した。

得られた材料を、東芝機械 (株) 製 IS-200 CN (型締力 1960 kN) 射出成形機を用いて、図 2 に示す鏡面平板 (幅 100 mm x 長さ 420 mm x 厚さ 3 mm) 金型にて射出成形した。なお、表面の添加剤を ATR 法 FTIR にて測定するため、平滑な表面が必要である。金型には磨き #2000 の鏡面を用いた。成形条件は、本文中に随時示した。バレル温度は 190~260°C、金型温度は 20~60°C、充填時間は 3~12 秒の範囲で検討した。実際の大型成形品で起こる現象をモデル化するために、射出圧力の上限値を調整して充填時間を所定の値とした。図 3 に概念を示したように、射出圧力を高くして充填時間を 3 秒とした場合には等速制御となる。射出圧力を低くして充填時間を 12 秒とすると等圧制御となる。また、同じ充填時間にて粘度の違う樹脂を比較すると、樹脂粘度が高い場合、等速充填する時間が長くなると同時に、充填後期の速度低下が大きくなる。

成形サイクルの短縮に伴い樹脂が受ける変化は、せん断速度の増大と急冷である。これらの変化が成形品に及ぼす影響を個別に評価するため、全体の成形サイクル時間は成形条件を変えても一定とした。すなわち、充填と保圧を合わせた射出時間は 15 秒で一定とし、また、冷却時間は 30 秒に固定した。

Fig. 2 A schematic diagram of an injection molded plaque and specimens cut at the distance of 50 and 370 mm away from the gate

Fig. 3 A schematic diagram of resin pressure and speed in the mold cavity

2.2 形態観察

図2に示したように、観察部位として、平板の長辺方向のゲートおよび末端から、それぞれ50 mm 離れ、かつ、幅方向の中央部を切り出した。成形品の表面から深さ10 μm における複屈折率は、大和光機工業株LS-113 ミクロトームにて肉厚方向に切削した薄片をベレックコンペンセータ付(株)オリンパス偏光顕微鏡 BH-2 で、室温にて Edge view 方向に測定した。

試料の広角 X 線回折 (WAXD) は、(株)リガク Ru-200 回転対陰極型 X 線発生装置と湾曲型位置敏感型比例計数

Fig. 4 X-ray diffractogram for the specimen molded at mold temperature 20°C, barrel temperature 190°C, filling time 12 sec and the gate position

Fig. 5 FTIR spectrum for the specimen molded at mold temperature 20°C, barrel temperature 180°C, filling time 5 sec and the gate position

管を用いた。試料表面に対して入射角 10 度で照射した X 線を、反射法により室温で測定した。結晶化度は Ruland 法により求めた。α 晶の c 軸および b 軸方向の結晶配向は、それぞれ、回折ピーク面積の比率 $I_{110}/(I_{110} + I_{111} + I_{131} + I_{041})$ および $I_{040}/(I_{110} + I_{040} + I_{130})$ により求められる¹⁸⁾。この実験では、図4の回折ピークの面積比率より $(I_{110} + I_{040} + I_{130})/(I_{111} + I_{131} + I_{041})$ を結晶配向の指標として使用した。

表層付近の化学組成を、バイオラッドラボラトリーズ(株) FTS-6000 を用いて ATR 法 FTIR (KTS-5, 入射角 60 度) にて、室温で測定した。ブリード量は経時的に変化するため、その測定には、射出成形後 1 週間放置した試料を用いた。添加剤のブリード挙動を、添加剤に特有な官能基であるカルボニル基の吸光度比 A_{1732}/A_{1376} を指標として、測定した。図5に示したように、PP/EPR 組成比の変化を、吸光度比 A_{720}/A_{1376} を指標として、測定した。測定深さは、反射角度の周波数依存性により、それぞれ 0.6 μm と 1.5 μm である。

3. 実験結果および考察

射出成形における成形サイクル時間の短縮において、射出時間の短縮、および、樹脂温度と金型温度を低下させて樹脂の冷却を促進することは重要である。自動車用の材料をモデル化したPP/EPR/タルクのブレンド材を用いて、これら成形条件の変化に伴う、成形品の結晶化度と結晶配向度を検討した。続いて、成形条件によって、成形品の表面における添加剤のブリード挙動を検討した。

3.1 成形品の表面形態観察

a. 偏光顕微鏡による観察

金型温度 60℃、バレル温度 260℃、充填時間 3 秒にて射出成形した平板のゲート近傍、および、流動末端近傍におけるスキン-コア構造の偏光顕微鏡写真を図 6 に示した。ゲート近傍では、流動末端近傍と比較して厚いせん断配向層が認められた。末端では凍結層の内側を冷却されながら流動する樹脂量が少ないため、せん断配向層が発達しにくいと考えた。また、成形品の表面近傍のレターデーションは、せん断配向層およびコア層よりも高い。表面から深さ 10 μm における複屈折率に対するバレル温度の影響を図 7 に示した。バレル温度の低下に伴い複屈折率が急激に増大する。これはゲート部が等速充填しているため、図 1 に示した樹脂温度低下に対応した粘度の上昇に伴う内部応力の増大により、複屈折率が急増したと考えられる。半結晶性樹脂である PP の複屈折率は、非晶部の分子配向と結晶配向により発生する複屈折率の和である¹⁹⁾。熔融粘度およびせん断速度の低下は、せん断応力を低下させる操作である。すなわち、それらの配向が低減することから、図 7 における大多数の複屈折率の低下挙動は理解される。例外的に、充填時間 12 秒で金型温度の上昇に伴い増加する複屈折率は、図 3 の 12 秒充填にて低粘度品は末端部の速度が速くなることに対応しているものと推察される。

b. WAXD による観察

タルクを添加した PP を射出成形すると、流動方向の c 軸配向に加えて、表面から深さ方向に b 軸配向することが知られている^{20), 21)}。図 8 に c 軸および b 軸の配向度に対するバレル温度の影響を示した。充填時間 3 秒、バレル温

度 190℃ において、最大の配向度が観察された。しかし、図 7 の複屈折率と異なり、8 秒、12 秒充填では、配向度の温度依存性が少ない。また、それらの充填条件にて、ゲート部と対比して流動末端部でも配向している傾向が認められた。

射出成形時の配向による結晶化度の向上は、せん断配向層で起こることが知られている¹⁰⁾。したがって、反射法 WAXD による配向度と結晶化度の測定は、表面からせん断配向層までの範囲の結晶形態を示していると考えられる。図 9 に示したように、スキン層は、低温条件、また、充填時間が長くなるほど厚くなる。一方、X 線は、どのサンプルに対しても一定の深さに浸透する。そこで、X 線測定範

Fig. 6 Polarizing microphotographs of the skin-core structure at the gate and the flow end position in injection molded plaque. Molding conditions ; barrel temperature 190℃, mold temperature 60℃ and filling time 3 sec

Fig. 7 The relationship between injection molding condition and birefringence measured near the surface of injection molded plaque

Fig. 8 The relationship between injection molding condition and crystal orientation measured by WAXD

Fig. 9 The relationship between injection molding condition and a thickness of a skin layer

囲以上にスキン層が生成しても、観測値に影響しないと考えられる。すなわち、実験値は、スキン層が薄い領域ではスキン層の質と比率を反映するが、スキン層が一定以上に厚くなると質の違いのみを示すと考えた。

本検討の目的である添加剤の移動経路は、表層部の特定の深さの結晶形態が強く影響すると考えられる。そこで、測定深さに制限のある反射法 X 線回折の特性を考慮して、観察結果を解釈した。図 8 で観察された結晶配向は、主にせん断配向層において発生している。そして、190°C、3 秒以外の条件では、タルクによる配向結晶化の効果が顕著となり^{20), 21)}、配向層の質的な違いが少なくなると考えられる。図 10 に示した結晶化度に対する成形条件の影響も、図 8 の結晶配向と同様に解釈される。そして、金型温度が高くなると、全体的に結晶化度が低下する傾向が認められることから、配向結晶化の方が、温度による結晶化よりも試験片の結晶構造形成に主要な役割をしていることが示された。

3.2 低温・高速充填化に伴う表面構造の変化

射出成形のサイクル時間を短縮するために行われる典型的な成形条件の操作には 2 通りの方法がある。一点目は、

成形品の冷却を速くすることで、バレル温度を低減して樹脂が金型内に持ち込む熱量を減らす。また、金型温度を低減して樹脂の冷却を促進する。二点目は、充填・保圧・冷却時間の短縮である。保圧・冷却時間の短縮は、冷却効率を悪化させて金型温度を上昇させる。そこで、PP が結晶化する温度環境に限定して考えると、温度の低下と時間の短縮は、表面付近の結晶構造に対して背反する影響を及ぼしている。このように、時間短縮の影響は、温度とせん断速度の二つの因子に分けて実験する必要がある。本検討では、成形サイクル短縮に伴う金型温度の上昇を避けるために、個々の成形条件によらず全体のサイクル時間は一定とした。

X 線解析の結果から、全体的な傾向として、充填時間の短縮によるせん断速度の増大と、樹脂および金型温度の低減による高粘度化が原因となって、せん断応力の増大に伴う配向結晶化が起きていると考えられる。金型温度が低減しても、結晶化度の低下は認められなかった。成形品のゲート部と流動末端部の結晶形態を比較する。凍結層はフローフロントが金型に付着した直後に形成されるため²²⁾、同じ充填速度であれば、成形品の場所による変化は少ない

Fig.10 The relationship between injection molding condition and crystallinity measured by WAXD

と考えられる。一方、凍結層より内側を流れる充填樹脂の総流量は、ゲート近傍より末端側で少なくなる。より具体的には、末端部では表面から冷却されながら内部を樹脂が流動する時間が短くなるために、せん断配向層は生成しにくい。よって、スキン層は、ゲート部より末端部にて薄くなる。一定深さにおける質的な観点において、低温かつ高速充填する成形条件で、結晶化度、配向度ともに高くなる。また、ゲート部は、末端部と比較して、全体的に結晶化度が大きくなる。

本検討では、凍結層とせん断配向層との結晶構造を明確に区別することはできなかった。しかし、先行研究において、射出成形品の肉厚方向の結晶化度の分布は、せん断配向層で極大となり、表面近傍では低下することが報告されている¹⁸⁾。本実験において、深さ 10 μm で観察した複屈折率が大きくとも、WAXD による結晶配向度が低くなる傾向が観測された。PP の複屈折率に、分子配向と結晶配向が関与している。そこで、成形品表面付近では、結晶配向の影響が少なく、分子配向が凍結されていることが示唆される。

3.3 成形条件による添加剤のブリード挙動

添加剤 AO-1 と HALS-1 の飽和溶解度は、25°C において、それぞれ 730 ppm と 480 ppm である。本実験における添加量は、AO-1 : 2000 ppm, HALS-1 : 4000 ppm と大過剰とした。射出成形後 7 日間でブリードした添加剤が移動しうる最大の深さは、フィルムの透過現象と同様に推算できる。低分子量物が透過するフィルム厚さ L は、拡散係数 D 、誘導期 τ とすると、 $L = (6 \times D \times \tau)^{1/2}$ である²³⁾。添加剤の拡散係数を $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ とすると、添加剤が移動しうる深さは、約 0.2 mm と計算される。図 11 に、ATR 法 FTIR により測定した添加剤のブリード量をカルボニル基の相対吸光度比で示した。上記の構造解析検討を踏まえて現実の自動車バンパーの成形サイクルを想定した条件として、充填時間 5 秒、金型温度 20°C、バレル温度 180~220°C にて射出成形した。添加剤の移動に対して非晶性の EPR は影響することが分かっているため¹⁶⁾、PP と EPR との量比も同時に測定した。成形品表面近傍の EPR 量は、成形条件によらず一定であった。添加剤のブリード量は、バ

レル温度が低くなると減少する。これは結晶化度の増大と一致しており、一般的な知見¹⁷⁾とも整合する。一方、結晶化度が高いゲート近傍における添加剤のブリード量は、流動末端部より多かった。これは、表面からせん断配向層までの平均的な結晶化度だけでは、添加剤のブリード現象を説明できないことを示している。アタクチック PP とアイソタクチック PP のブレンド比率により結晶化度を変えた実験では、結晶化度が 50% を超えると急激に添加剤の拡散係数が低下する²⁴⁾。ゲート部で添加剤が多くブリードする一つの理由として、ゲート部の凍結層の結晶化度が、末端部のそれより低いと考えている。X 線解析では内部にあるせん断配向層の結晶化度も測定するために、深さ方向に平均化された結晶化度では、現象を説明できない可能性がある。また、結晶化度は同じでも、結晶配向が添加剤の移動に影響することも考えられる。しかし、本実験において金型温度 20°C での複屈折率の変化が少ないことから、配向度の影響は僅かと推察される。

今後、成形品の深さ方向の結晶化度の分布と、添加剤のブリードとの関係を明確にする必要がある。

4. 結 言

本論文では、PP/EPR/タルクのブレンド材を用いて、射出成形における成形サイクルの短縮に伴う表面特性の変化について検討した。冷却の促進と射出時間の短縮の影響を確認するために、樹脂温度、金型温度、充填時間を低減して作成した試験片の複屈折率、結晶配向、結晶化度を測定した。これらの成形条件において、成形品の表面近傍の複屈折率、結晶配向、結晶化度は、いずれも増大する。一方、表面特性として、添加剤のブリード挙動を ATR 法 FTIR により測定した。バレル温度を低減すると、結晶化度が増大し、添加剤のブリード量は低下した。しかし、成形品のゲート近傍と流動末端近傍を比較すると、結晶化度の高いゲート側でブリード量が多かった。そこで、表面からせん断配向層までを平均化した結晶化度だけでは、添加剤のブリード量の変化が説明できないことが明らかとなった。一因として、成形品の深さ方向における結晶化度の分布差が、添加剤の移動に影響していると推察し、今後詳細

Fig. 11 The relationship between injection molding condition and breeding amount of additives measured by ATR-FTIR

に把握する必要があると考えている。

工業面では、射出成形サイクルの短縮による生産の合理化が拡大すると予想される。さらに塗装・接着などの表面機能に対する、成形品表面の結晶形態の影響を確認していきたい。

参 考 文 献

- 1) 児玉邦雄：成形加工，**13**，288(2001)
- 2) 小林豊：化学と教育，**54**，608(2006)
- 3) 木村護，田中隆義：成形加工，**12**，215(2000)
- 4) Fujiyama, M. : *Polypropylene 1* (Ed. J.Karger-Kocsis) 167(1995), Chapman & Hall
- 5) Kantz, M. R., Newman JR., H. D. and Stigale, F. H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1249(1972)
- 6) 松本喜代一，三浦一郎，林田建世：高分子論文集，**36**，401(1979)
- 7) プラスチック成形加工学会編：成形加工におけるプラスチック材料，113(1998)，シグマ出版
- 8) Michael, R. A. and Wolkowicz, D. : *Polypropylene Handbook 2nd*. (Ed. Pasquini, N.) 238(2005), Carl Hanser Verlag
- 9) Mendoza, R., Régnier, G., Seiler, W. and Lebrun, J. L. : *Polymer*, **44**, 3363(2003)
- 10) Zhu, P. and Edward G. : *Polymer*, **45**, 2603(2004)
- 11) Wakabayashi, M., Kohno, T., Kimura, T., Tamura, S., Endoh, M., Ohnishi, S., Nishioka, T., Tanaka, Y. and Kanai, T. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3751(2007)
- 12) Wakabayashi, M., Kohno, T., Kimura, T., Tamura, S., Endoh, M., Ohnishi, S., Nishioka, T., Tanaka, Y. and Kanai, T. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 1398(2007)
- 13) Billingham, N. C., Calvert, P. D., Okopi, I. W. and Uzuner, A. : *Polymer Degrad. Stab.*, **31**, 23(1991)
- 14) Ferrara, G., Bertoldo, M., Scoconi, M. and Ciardelli, F. : *Polymer Degrad. Stab.*, **73**, 411(2001)
- 15) Malík, J., Hrivík, A. and Tomová, E. : *Polymer Degrad. Stab.*, **35**, 61(1992)
- 16) Bertoldo, M., Ciardelli, F., Ferrara, G. and Scoconi, M. : *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 1869(2003)
- 17) Hayashi, H., Sakai, H. and Matsuzawa, S. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 2165(1994)
- 18) Zipper, P., Jánosi, A., Geymayer, W., Ingolic, E. and Fleischmann, E. : *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 467(1996)
- 19) Seferis, J. C. : *Polymer handbook 4th*. (Ed. Brandrup, J., Immergut, E.H. and Grulke, E.A.) VI-571(1999), Wiley-interscience.
- 20) Naiki, M., Fukui, Y., Matsumura, T., Nomura, T. and Matsuda, M. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1693(2001)
- 21) Obata, Y., Sumitomo, T., Ijitsu, T., Matsuda, M. and Nomura, T. : *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 408(2001)
- 22) Tadmor, Z. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1753(1974)
- 23) Comyn, J. : *Polymer permeability*, 5(1985), Chapman & Hall
- 24) D'aniello, C., Guadagno, L., Gorrasi, G. and Vittoria, V., *Polymer*, **41**, 2515(2000)