多段表面処理シリカ粒子添加によるポリカーボネート 複合系の熱安定効果と衝撃強度の向上

日下石 進^{*1}・菅野 真紀^{*1}・中島 信哉^{*2}

The Effects of Addition of Multistage Surface-treated Silica Particles in Polycarbonate Composites

Nikkeshi, Susumu^{*1}/Kanno, Maki^{*1}/Nakajima, Shinya^{*2}

The thermal stability and recyclability of polycarbonate resin (PC) composites filled with silica particles which are surface-treated with polyhydric phenol agents has been investigated. The composites were evaluated after molding 4 consecutive times. For the composites containing 1.5 wt% silica particles treated with polyhydric phenol, the number-average molecular weight (M_n) of PC in the composites, measured by gel permeation chromatography, decreased from 24300 to 21800 after 4 injection molding cycles, while the unfilled PC resin control decreased to 21000.

These results suggest that the PC molecule depolymerized during the injection molding process due to the thermal energy and stress. On the other hand, we found that the surface treatment of silica particles with polyhydric phenol reduced the decrease in PC Izod impact strength to 1/5 that of the neat PC resin. In addition, we studied the effects of multistage surface treatment of silica particles using two phases and three phases with benzophenone, silane-coupling agents. Three phase multistage treated silica particles resulted in higher M_n retention than those containing a single phase with polyhydric phenol.

The magnitude of the activation energies (ΔE) related to the thermal degradation of the composites were evaluated by thermo-gravimetry. ΔE increased in the following order: neat PC, composite with the two-phase multistage and that with the three-phase multistage.

These findings suggest that the addition of multistage surface-treated particles in PC improved the stability of PC composites. This implies that surface treatment may be an effective method in the recycle of PC resin composites.

Key words : Silica particle/Multistage surface treatment/Activation energy/Recycles/
Polycarbonate resin

1. 緒 言

ポリカーボネート (PC) は射出成形などの成形工程において、加熱やせん断応力などの影響により熱分解、加水分解^{1)~4)}などを起し、分子量が低下することが知られている^{5), 6)}。このため、PC の機械的特性の低下を招いて成形品の欠陥を増加させ、さらには射出成形時に発生するスプ

ルーやランナーのリサイクルも困難となっている。これらは結果として資源消費や環境負荷の増加につながるため、早急に対応する必要がある。前報⁷⁾において、多価フェノールによる表面処理シリカ粒子の添加によって PC の熱分解をある程度抑制できることを報告したが、この中で、IZOD 衝撃強度が低下することが課題であった。本報ではこれを解決するため、シリカ粒子を多段に表面処理し、これを添加することによって PC の射出成形時における分子量と IZOD 衝撃強度双方の低下を抑制することを目的とした。ここでは、PC のリサイクル性を考慮するため、実際の射出成形機を用いて射出成形を繰り返し行い、各種多段表面処理シリカ粒子を PC に添加した系について分子量変化と衝撃強度変化から評価した。また、熱分解に関する活性化エネルギーを求め、熱安定性を確認した。

^{*1} 東北ムネカタ(株) 機能樹脂部
福島市蓬萊町 1-11-1 (〒960-8506)
Intelligent Material Dept., Tohoku Munekata Co. Ltd.,
1-11-1, Horai-Cho, Fukushima-City, 960-8506, Japan

^{*2} (株)龍森 開発研究情報部
東京都港区芝公園 2-9-3 (〒105-0011)
Research and Development Division, Tathumori Ltd.,
Shiba-Lawyer Bldg., 2-9-3, Shibakoen Minato-ku, Tokyo,
105-0011, Japan
1999. 4. 26 受理

2. 実 験

2.1 試 料

PC 樹脂は前報⁷⁾と同じ帝人化成(株)製パンライト L 1250 ペレット (分子量 $M_n=24300$, $M_w=58000$, $M_w/M_n=2.39$) を用い, シリカ粉末は Unimin Speciality Minerals Inc. 製 IMSIL A-25 (粒径 $3.5\ \mu\text{m}$, 密度 $2.65\ \text{g/cm}^3$) を真空デシケーター中で 24 hr 以上乾燥して使用した. シリカ粉末の表面処理剤として, 多価フェノール (小宗化学(株), 試薬 1 級, 以下 CT と記す) と, ベンゾフェノン (和光純薬工業(株)製, 試薬 1 級, 以下 BP と記す), およびシラン系カップリング剤である γ -Methacryloxypropyl trimethoxysilane (信越化学工業(株)製, KBM 503, 以下 SC と記す) を用いた. なお, 表面処理剤の各化学構造式^{8)~10)}を Fig. 1 に示した.

2.2 多価フェノールによるシリカ粒子表面改質法

前報⁷⁾よりやや規模を大きくした以外は, 全く同様の装置, 条件で 5000 ml のポリプロピレン樹脂製容器にシリカ粒子を 1.5 kg 計量し, 分散媒として純水 2000 g, さらにシリカ粒子に対し 2 wt% の CT を加え, 前報⁷⁾と同じ攪拌機 (株井内盛堂製, ラボミキサー S 型) を用いて 45 min 間攪拌した. このとき, 攪拌羽根は M 型プロペラ (直径 60 mm) とし, 回転速度は概ね 120~150 rpm であった. その後, 純水で洗浄しながら吸引ろ過し, 40℃, 24 hr 真空乾燥を行い, その後デシケーター中に保存した. ここで, 表面処理シリカ粒子に付着している多価フェノールの量は, 前報⁷⁾と同様に熱重量分析における酸素気流中 800℃ の減量値と, 水分の乾燥減量の値から求めたところ, 0.986 wt % であった.

2.3 多段表面処理法

調整した多価フェノール処理シリカ粒子 500 g を用い, ベンゾフェノンを 2 段目の表面処理剤とし, 分散媒に純水

Fig. 1 Chemical structure of the surface-treatment reagents in this study. (a) : polyhydric phenol (The * mark indicates the position where gallic acid dimmer group locates) ; (b) : silan coupling agent ; (c) : benzophenone

Table 1 Condition of the injection molding

Condition	Values
Nozzle temperature (℃)	286
Injection pressure (kgf/cm ²)	995
Holding pressure (kgf/cm ²)	595
Injection time (sec)	1.61
Holding time (sec)	21.4
Cooling time (sec)	45.0

の代りにキシレン (関東化学(株)製, 試薬 1 級) を用いた以外は前項の多価フェノール処理と同様にしてシリカ粒子に対し 2 段目の表面処理を行った. さらに, ベンゾフェノン処理終了後のシリカ粒子に対して, 同様にカップリング剤処理を行い, シリカ粒子に対して 3 段目の表面処理を行った.

2.4 PC 複合系試料の成形とリサイクルおよび破断面の SEM 観察

PC 複合系試料は射出成形機 (東芝機械(株)製 IS-170 F 型, 型締め圧力 170 ton) を用い, Table 1 に示す成形条件で成形した. 用いた金型は, 各種試験片¹¹⁾が共取り可能で, Fig. 2 に示した. IZOD 衝撃試験片は JIS K 7110, 引張り強度試験片は JIS K 7113, 曲げ強度試験片は JIS K 7203 に準拠しており, さらに $2.5\ \text{mm} \times 127\ \text{mm} \times 254\ \text{mm}$ の平板が同時に成形できる金型を用いて成形した. PC 材料の 100% のリサイクルを試み, PC を 1 回成形するごとに試験片 5 セットを取り出し, 成形した残りの試験片をすべて粉砕機 (日水化工(株)製 FNSK-15 D 1.5 kW) を用いて粉砕した. 粉砕された樹脂は再度, 除湿乾燥機 (株カワタ製 DR-30 Z 型), および温調機 (株加藤理器製作所製 DN 2-20-3 型) を用いて 110℃, 4 hr 乾燥し, 同条件で射出成形を繰り返した. このとき, 成形した回数を試料の末尾に付け, ロット番号とした. 例えば何も添加していない PC ペレットを用いて射出成形して得た試験片を B 1 とし, 2 回目の成形品を B 2 とし成形回数を末尾に付けた. また, 各種表面処理シリカ粒子を加えた PC の場合も同様にして Table 2 に示した.

また, IZOD 衝撃によって破断した断面を観察するため, 一部の IZOD 衝撃強度測定後の試験片を用い, イオンコーター (日本電子(株)製, JFC-1100 E) で 10 mA, 150 秒の条件で Au コーティング処理を行った. これを SEM (日本電子(株)製, JSM-5300 型) で, 加速電圧 25 kV で観察を行った.

Fig. 2 Specimens set of mechanical properties test by injection molding. (a) : falling impact plate ; (b) : tensile strength bar ; (c) : HDT test stick ; (d) : IZOD impact test stick ; (e) : compression test tip ; (f) : fulexal test stick ; (g) : plate of colors test plate ; (h) : dummy pocket ; (i) : sprue

Table 2 List of used materials

Lot No.	Particle	Treatment agent (wt%) *1			Added in PC (vol%)
		Poly-phenol	Benzo-phenon	Coupling agent	
B 0	—	—	—	—	—
BS	Silica	—	—	—	1.5
ST	Silica	2.0	—	—	1.5
STB	Silica	2.0	2.0	—	1.5
STS	Silica	2.0	—	2.0	1.5
STBS	Silica	2.0	2.0	2.0	1.5

*1 : Concentration of treatment agent as against filler

2.5 IZOD 衝撃強度と MFR の測定

IZOD 衝撃強度は JIS K 7110 に従い、測定装置は、東洋精機製作所^(株)製、JISL-D 型を用いた。試験片への V ノッチ加工は同社製 B-3515 型を用いた。以上の衝撃強度測定環境は JIS Z 8703 に準拠して試験片を温度 23℃、湿度 50～60 RH% の環境に 24 hr 以上放置後、測定した。メルトフローレート (MFR) は PC の流動性変化が分子量変化の傾向を表すのに好都合である¹²⁾ため、分子量測定結果の裏付けとして JIS K 7210 に従い、東洋精機製作所^(株)製、メルトインデクサー C-50 型を用い温度 280℃、荷重 2.16 kg の条件にて測定した。

2.6 PC 平均分子量の測定

PC の平均分子量は、前報⁷⁾と同じ装置である日立製作所^(株)製 GPC L-7000 型を用い、同条件下で試料を処理し測定を行った。平均分子量は、あらかじめ標準ポリスチレン (PRESSURE CHEMICAL Co. 製 Standard PS, $M_w/M_n = 1.06$) を THF 溶媒に試料と同濃度で溶解し、分子量とカラム排出時間の検量線から相対的に換算して求めた。

2.7 TG-DTA の測定

小沢-Doyle 法^{13), 14)}による熱分解に関する活性化エネルギー (ΔE) を求めるために、真空理工^(株)製示差熱分析装置 TGD 9000 型を用いて、30℃～560℃ の温度範囲で熱重量変化の測定を行った。このとき、雰囲気は N_2 ガスを 100 ml/min で流し、昇温速度を 10, 20, 40, 75℃/min と変化させ、試料リファレンスとして $\alpha-Al_2O_3$ を用いアルミニウムセルにて測定した。

3. 結果および考察

3.1 表面処理シリカ粒子/PC 複合系における PC 分子量と IZOD 衝撃強度の変化

Fig. 3 に各複合系を射出成形し、これを繰返したときの PC 分子量 (M_n) 変化を示した。いずれの複合系においても M_n は射出成形の繰返し回数の増加とともに低下した。B 0 と BS はほぼ同様な傾向で低下し、混練前は 24300 であったが、4 回の成形後には 21000 程度となった。B 0 に比べ、BS は、やや M_n の低下が大きい。これは、シリカ粒子は PC の混練時に溶融しないため、シリカ粒子の添加によって PC 分子へのせん断応力が大きくなり、メカノケミカル効果によって M_n が低下したと考えられる。

一方、多価フェノール表面処理シリカ粒子を加えた ST は M_n 低下量は小さく、前報⁷⁾で報告したとおり、多価フェノールによる熱安定効果が得られている。

Fig. 3 Changes in PC molecular weight as a function of injection times

Fig. 4 Injection times dependence of IZOD impact strength for various composites

Fig. 4 に同じ試料の IZOD 衝撃強度をそれぞれ示した。表面処理の有無にかかわらずシリカ粒子の添加は、IZOD 衝撃強度を大きく低下させる。これは剛性の大きな粒子を添加することにより、V ノッチの谷に集中する応力に対し PC マトリックスの分子鎖セグメント運動性が低下して、脆性破壊に至る^{15), 16)}ためと考えられる。また IZOD 衝撃強度は、BS より ST のほうがさらに低下している。これはシリカ粒子表面に比べ多価フェノールは、親水性が極めて大きく、PC マトリックスと粒子界面においては多価フェノール処理シリカ粒子のほうが PC との濡れ性が小さい。このため、多価フェノール処理シリカ粒子と PC マトリックス間にほとんど相互結合は生じない。その結果、PC マトリックスとシリカ粒子は熱膨張率や硬度および剛性などの異なるこの界面に微少な空隙を生じることになる。こうした界面には応力が集中し^{17), 18)}、マイクロクレーク等が発生することにより、IZOD 衝撃強度が低下した¹⁹⁾と考えられる。したがって、 M_n の低下を抑制しつつ、IZOD 衝撃強度の低下も抑えるためには、多価フェノールの熱安定効果を保持しながら、一方で高剛性の充填材とマトリックス

高分子との界面に化学的な結合が存在することが望まれる。

3.2 シリカ粒子表面の多段表面処理がPC分子量とIZOD 衝撃強度に及ぼす影響

Fig. 5にB0およびSTと2段表面処理シリカ粒子/PC系のSTBとSTS、および3段表面処理シリカ粒子/PC系のSTBSについて、 M_n の変化を示した。射出成形回数の増加とともにすべての系で M_n は低下している。STBはほとんどSTと差異はなく、多価フェノールのPC熱安定効果の特性は失っていない。またさらに、STSとSTBSは、ST系よりも、さらに熱安定性に優れた結果となった。これは、多価フェノール層がベンゾフェノンやカップリング剤によりおおわれることで、射出成形プロセス温度である290°~310℃近傍まで多価フェノールが保護され、その結果、PCの熱安定に寄与する水酸基数が多く残存⁷⁾したためと考えられる。

これをさらに裏づけるため、各複合系についてMFRを求めFig. 6に示した。ブランクと比較すると、多段表面処理シリカ粒子の添加がPCの熔融粘度上昇を顕著に抑えており、前述のFig. 5に示した M_n の結果を反映している。

Fig. 7に多段表面処理シリカ粒子分散系のIZOD 衝撃強

度を示した。成形回数の増加に従い、IZOD 衝撃強度も低下しているが、これは M_n の低下に伴って現れる²⁰⁾であろう。したがって、 M_n の低下率が小さかったSTSやSTBSのほうが、PCブランクより、IZOD 衝撃強度が大きい結果となった。さらに、これらの複合系のIZOD 衝撃強度は、PCブランクの初期値より大きくなっている。これは、シリカ粒子表面が多段処理されたため、表面層が比較的厚くなり、応力を吸収したと考えられる。即ち、シリカ粒子は高剛性であるが、粒子表面に多価フェノールやフェノン化合物、シランカップリング剤等が積層状態となっていることが、表面処理手法から考えられる。シリカ粒子表面にこうした層が存在することにより、ゴム弾性粒子の分散複合系と類似した挙動を示したと推測される。L. E. Nielsen²¹⁾はポリスチレンへのゴム粒子分散系を例として、ゴム層とスチレン層との付着が良好であれば、衝撃強度は向上することを述べており、シリカ粒子が多段表面処理されたことによって、PCとの濡れ性が向上するとともに、その内側層がベンゾフェノン層と多価フェノール層が存在するため、ABSやHI-PSの中に分散するブタジェン粒子と類似した状態と推測される。

3.3 破断面の観察と粒子の分散性

Fig. 8にIZOD 衝撃強度測定後の破断面SEM観察結果

Fig. 5 Changes in PC molecular weight as a function of injection times

Fig. 6 Injection time dependence of melt flow rate for various samples

Fig. 7 Injection times dependence of IZOD impact strength as a various samples

(a) : PC blank specimen ; (b) : BS ; (c) : STBS

Fig. 8 SEM photographs for the fracture surface of PC composites

をB0を(a)に、STを(b)に、STBSを(c)にそれぞれ示した。B0は写真下部のVノッチ側から上方へ応力が伝播し、ガラス状の脆性破断面と延性破断面の両方²²⁾が観察される。したがって、GPポリスチレン等の脆性のみの破断面²³⁾とは異なり、衝撃応力がある程度延性破壊によって吸収されていることが現れており、PCの衝撃強度の大きいことと一致する。STは高剛性の複合材料によく現れる破断面形状²⁴⁾を示しており、IZOD 衝撃強度の低下を裏付ける結果となっている。さらにSTBSは延性破壊時の表面状態が観察され、Fig.7のIZOD 衝撃強度の値と一致する。

Fig.9に、シリカ粒子分散状態のSEM観察結果を、BSを(a)に、STを(b)に、STBSを(c)にそれぞれ示した。BSおよびST中のシリカ粒子は、二次凝集体として観察され、分散不良が観察される。BSの場合には未処理であることから、表面は自然に形成された水酸基等が多くあり、PCとの濡れ性が良くないためと考えられる。また、STの場合は、多価フェノール処理シリカ粒子であることから、シリカ表面は、BSよりさらに多くの水酸基でおおわれているため、PCマトリックスとの濡れ性は良くないと考えられる。こうしたことが、Fig.7の衝撃強度や破断面状態に反映していると推測される。一方、STBSは二次凝集が皆無ではないが、分散性の向上が観察されている。これは、カップリング剤処理によって、PCマトリックスと表面処理シリカ粒子の親和性が向上したためと考えられ、前述したように、IZOD 衝撃強度や破断面観察結果と一致する。

3.4 熱分解活性化エネルギーによる表面処理シリカ粒子PC複合系の評価

多段表面処理シリカ粒子の添加によるPCの熱安定効果

Fig.9 SEM photographs for the fracture surface of PC filled with silica particles

Table 3 Values of degradation temperature as a temperature programmed speed					
Sample		Temperature-programed speed (°C/min)			
		10	20	40	75
B 0	<i>T_d</i> (°K)	720.5	739.7	757.6	775.9
	(1/ <i>T_d</i>)×10 ³	1.388	1.352	1.320	1.290
B 4	<i>T_d</i> (°K)	734.5	752.4	774.4	785.8
	(1/ <i>T_d</i>)×10 ³	1.361	1.329	1.291	1.272
STBS 4	<i>T_d</i> (°K)	739.8	756.4	775.6	788.2
	(1/ <i>T_d</i>)×10 ³	1.352	1.322	1.289	1.269
SIS 4	<i>T_d</i> (°K)	733.7	751.1	776.5	784.4
	(1/ <i>T_d</i>)×10 ³	1.363	1.331	1.288	1.275

をさらに詳しく検討するため、熱分解に関する活性化エネルギー (ΔE) を求めた。この ΔE を求める計算式は様々な提案されている^{25), 26)}が、ここでは反応機構が不明確であっても適用可能とされる小沢-Doyle 法^{13), 14)}を用いて、近似的に ΔE を求めることを試みた。

いま、PCが分解し、気体が発生する不均一系分解反応^{27), 28)}を考えると、反応速度は、

$$\frac{dx}{dt} = K(1-x)^n \tag{1}$$

ここで、 K は反応速度定数、 x は反応生成物の量、 n は反応次数である。 K が Arrhenius 型で表される場合には次式が成り立つ。

$$K = Ae^{-\Delta E/RT} \tag{2}$$

(2)式において、 A は頻度因子、 ΔE は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。この(2)式を変形し、さらに Doyle によって導入された関数²⁹⁾を考慮することにより、以下の(3)式より ΔE を求めた。

$$\Delta E = 18.205 \frac{\log \beta_2 - \log \beta_1}{(1/T_1 - 1/T_2)} \tag{3}$$

熱分解反応時の昇温速度 (β) の対数と分解温度を Arrhenius プロットしたときに直線群が得られるならば、これらの傾きから ΔE が求められる。

各複合試料の場合、昇温速度を変化させて得られた熱分解開始温度 (T_d) は Table 3 のようになった。この T_d の絶対温度逆数と昇温速度の対数をプロットしたところ、Fig.10のように直線を得たので、この傾きから ΔE を得た。この値を Table 4 に示した。この場合、B0とB4は同じ値であった。一方、Table 3やFig.10に示されるように、 T_d はB0のほうが低い。一般に、分子量が小さいほうが(2)式で示される分解反応に関わる頻度因子は大きくなるため、相対的に ΔE は小さくなる。これが T_d の低下に現れており、同じ成形温度であれば、 ΔE が同じであってもB0よりB4が熱分解しやすい傾向にある。 ΔE が同じ値を示したのは、双方とも無添加の状態であり、熱分解反応を阻害する物質もなく反応機構が同じであることから Fig.10の傾きが等しくなったためと考えられる。

Fig.10 The logarithmic plot of heating rate as a function of reciprocal absolute temperature of degradation

Table 4 Activation energy of various samples

Sample	Activation energy (kJ/mol)
B 0	168.6
B 4	168.6
STBS 4	201.0
SIS 4	190.6

3 段表面処理をした STBS 4 は最も ΔE の値が高かった。これは PC の熱安定として働く CT が BP と SC によって覆われ、PC の分解開始温度付近まで分解しにくい状態が保たれたと考えられ、前述した M_n や MFR の結果と一致する。さらに、二段表面処理をした STS 4 は B 0, B 4 と STBS 4 の中間値となった。これは、2 層処理をしたことで一段目と二段目の中間的安定性となったのであろう。以上のことから、PC に多段表面処理シリカ粒子の添加により、PC の ΔE は向上することがわかった。このことから、多段表面処理シリカ粒子の添加は、PC の熱安定に対し効果的と考えられる。

4. 結 言

実際の射出成形機で、PC を繰り返し成形した。この場合、PC に多価フェノール表面処理シリカ粒子を数%添加・分散すると、熱やせん断応力による PC 分子量低下を抑制できるが、IZOD 衝撃強度は低下することがわかった。この多価フェノールで表面処理したシリカ粒子を、カップリング剤を用いて二段表面処理し、PC に分散した場合には、PC の分子量低下は抑制され、かつ IZOD 衝撃強度も向上した。また、この多価フェノールとカップリング剤の中間層にベンゾフェノンを入れ三段表面処理とすれば、PC 分子量低下抑制効果をさらに大きくし、IZOD 衝撃強度も同時に大きくなることがわかった。これらのことから、物性の長期安定性などの確認が必要なものの、多段表面処理したシリカ粒子の添加は PC のリサイクルに対して効果的な手段の一つと考えられる。

付 記

本研究の一部は、第 10 回プラスチック成形加工学会年次大会 (1999 年 6 月、東京) で発表した。

参 考 文 献

- 1) Abbas, K. B. : *Polymer*, **21**, 936 (1980)
- 2) Foti, S., Giuffrida, M., Maravigna, P. and Montaudo, G. : *J. Polym. Sci.*, **21**, 1567 (1983)
- 3) Lin, M., Bulkin, B. and Pearce, E. : *J. Polym. Sci.*, **19**, 2773 (1981)

- 4) Montaudo, G. : *Polym. Degrad. Stabil.*, **26**, 285 (1985)
- 5) 松金幹夫, 田原省吾, 加藤修士 : プラスチック材料講座 5 「ポリカーボネート樹脂」, p.144 (1964), 日刊工業新聞社
- 6) 立川利久, 坂尻昭一 : プラスチック材料講座 17, 「ポリカーボネート」 p.83 (1960), 日刊工業新聞社
- 7) 日下石 進, 石山英行, 工藤益男, 増子 徹 : 成形加工, **11**, 891 (1998)
- 8) Shor, J. : *J. Soc. Dyers Colourists*, **87**, 3 (1971)
- 9) Nacalai Tesque General Catalog : **23**, p.231 (1994)
- 10) 材料技術研究協会(編) : 表面改質技術総覧, p.356 (1993), 産業技術サービスセンター
- 11) 日本規格協会(編) : JIS ハンドブック「プラスチック」 p.177 (1993), 日本規格協会
- 12) Fox, T. J. and Flory, P. J. : *J. Polym. Sci.*, **14**, 315 (1954)
- 13) Ozawa, T. : *J. Thermal Anal.*, **2**, 301 (1970)
- 14) Doyle, C. D. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 285 (1961)
- 15) 成澤郁夫 : プラスチックの耐衝撃性, p.100 (1994), シグマ出版
- 16) 精機学会(編) : プラスチック複合材料, p.79 (1984), 日刊工業新聞社
- 17) 石川 優 : 高分子論文集, **47**, 83 (1990)
- 18) 根本紀夫, 高原淳一 : 高分子サイエンス One Point-6 「高分子の力学物性」 p.74 (1996), 共立出版
- 19) 石川 優 : 高分子, **47**, 326 (1998)
- 20) 五十野善信, 塩見友雄, 手塚育志 : 高分子サイエンス One Point-1 「高分子の分子量」 p.15 (1992), 共立出版
- 21) Nielsen, E. L. (著), 小野木重治 (訳) : 高分子と複合材料の力学的性質, p.194 (1994), 化学同人
- 22) 成澤郁夫 : プラスチックの耐衝撃性, p.43 (1994), シグマ出版
- 23) 成澤郁夫 : プラスチックの破壊靱性, p.53 (1993), シグマ出版
- 24) Osswald, T. A. and Menges, H.G/L. 武田邦彦 (監修) : エンジニアのためのプラスチック材料工学, p.325 (1997), シグマ出版
- 25) Coats, A. W. and Redfern, J. P. : *Nature*, **201**, 68 (1964)
- 26) Freeman, E. S and Carroll, B. : *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958)
- 27) 大塚良平 ; 日本熱測定学会(編) : 熱分析の基礎と応用, 55 (1984), 科学技術社
- 28) 増田芳雄 : 日本熱測定学会第 28 回熱測定講習会テキスト, p.65 (1994)
- 29) Ozawa, T. : *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **38**, 881 (1965)