高溶融張力 PP のメルトレオロジー挙動と発泡成形

杉 本 昌 隆^{*1}・下 村 洋 三^{*2}

1. はじめに

三大合成樹脂の一つであるポリプロピレン (PP) はその誕生から 40 年を超える歴史の中で重合技術などの目覚ましい技術革新を受け、その優れた特性たとえば汎用プラスチックの中で最も軽く、剛性、耐熱性、耐薬品性などに優れることから、現在も高い成長を続けている樹脂の 1 つである。用途としては軟質の分野から汎用エンブレに近い分野まで幅広く用いられており、生活に密着した日用品から、家電、自動車、工業部品として幅広く使用されている。PP はその優れた特性に加えリサイクル性も有することから、今後もさらなる成長が期待されている樹脂の 1 つであろう。

高分子の発泡は、1943 年に Dow Chemical 社でポリスチレン (PS) が初めて工業化され、その後、熱可塑性樹脂では PS に加えてポリエチレン (PE) が企業化されている。現在でも高分子樹脂を発泡させたものの原料として最も多用されているのは PS である。PS 発泡体は押出發泡プロセスによって発泡シート、それを食品用途として成形した発泡トレイ、建築用材としての断熱ボードなどとして多用されている。

また、オレフィン樹脂の中では低密度ポリエチレン (LDPE) が発泡成形プロセスの開発当初よりフッ化炭素などの発泡剤を用いて、おもに緩衝材用途を目的として押出發泡製品に用いられてきた。LDPE はその分子構造において、長鎖分岐構造を有しており伸長流動においていわゆるひずみ硬化性を発現することや、直鎖状 PE に比べて結晶性が低く融点近傍での粘度変化が緩やかであるため押出發泡化が可能であるとされている。

しかし、PS や PE は断熱性、耐熱性に乏しく、また、PS は耐薬品性が不足しており、これらの改良が発泡製品においても同様に求められている。一方、PP は結晶性樹脂であり、非晶性樹脂の PS や結晶性樹脂の PE と比較しても融点が高く、熱的に安定であり、機械的な性質も優れている。

近年、PP 発泡の製品開発が活発になってきた。この理

由として、上述の PP が有する特性の実用特性とそのリサイクル性があげられるであろう。2000 年 4 月にプラスチック製容器包装のリサイクルに関する法律が施行され、関連する業界はごみの減量化とリサイクルへの対応が求められるようになった。また、現代の食生活の変化に伴い、電子レンジで温めて調理するような簡易食品包装が増えてきているが、このような分野ではレンジアップに対応する耐熱性が必要となる。

PP はこれらの要求に応えることのできる樹脂の一つである。もし、PP の発泡成形プロセスにおいて、発泡倍率、独立気泡率、あるいは形状等を制御し発泡体を得ることができれば、その軽量性、構造体としての特性、生産性等を生かして包装材、断熱材、緩衝材などの多様な用途を見いだせる可能性がある。

しかし、一般に PP はその発泡体を得るのが難しい樹脂である。その原因として、PP が PS に比べて発泡成形が可能な温度範囲が極めて狭いことによるものとされてきた。非晶性樹脂である PS は図 1 に示すように溶融時の温度変化に対して、溶融粘度の変化が比較的緩やかであるために発泡しやすい樹脂とされ¹⁾、前述のように発泡成形プロセスが開発された当初から原料樹脂の筆頭にあげられてきた。

発泡成形において、そのセルの成長、または固定化段階において伸長流動を受ける。伸長流動下におけるいわゆるひずみ硬化性は、これらの段階において重要な役割を果たすものと考えられている。しかし、一般的に PS は伸長流動下でのひずみ硬化性がそれほど強い樹脂ではない。また、最近では各種樹脂のガス溶解度と溶解時の特性についての研究が進みつつあるが、PS の発泡ガス溶解度と成形性を結び付けるのは難しいのかもしれない^{2), 3)}。これらのこと

Fig. 1 Schematic illustration of foaming window

^{*1} Sugimoto, Masataka
チッソ石油化学㈱ 高分子研究所
市原市五井海岸 5-1 (〒290-0058)

^{*2} Shimomura, Yozo
チッソ㈱ 機能性樹脂部
千代田区丸の内 2-7-3 東京ビル 4F (〒100-8333)
2000. 12. 25 受理

から、PSの良好な発泡成形性は、図1に示したような適正加工範囲が広いことや、ガスを含有したときのT_gの变化量にも影響されているのではないかとされている⁴⁾。

一方、結晶性樹脂であるPPは、融点近傍における温度変化に対して流動性が敏感に変化してしまう。すなわち融点以上では粘度は急激に低くなり、逆に融点以下では結晶化温度に近づくと急激に粘度が上昇してさらには結晶化が生じてしまう。このため、PPの加工範囲はPSなどと比べて非常に狭くなってしまう。

ここで、融点以上でのPPの流動性の改良に目を向けてみる。PPの流動性の特徴として、代表的なポリオレフィンの一つである高密度ポリエチレン(HDPE)などに比較しても熔融張力が低く、自由表面を有するような成形加工法では成形性に劣ると認識されてきた。この最大の原因は伸長流動下におけるひずみ硬化性が非常に小さいことが挙げられよう。

これまでにPPの熔融張力を向上させる方法としては、(1)PPのMFRを低下させる(高分子量化する)、(2)多段重合等の方法でPPの分子量分布を広くする⁵⁾、(3)電子線照射や造粒変成法等により架橋化したり、長鎖分岐・グラフト鎖を生成させる^{6)~10)}、(4)熔融張力が高い他樹脂と複合化する¹¹⁾、等の方法がとられてきている。しかし、高分子量化や分子量分布の広幅化では成形性が低下したり、熔融張力やひずみ硬化性の向上が大きくは期待できない等の問題がある。また、架橋させたり、他樹脂と複合化する場合には、材料の高コスト化と共に、リサイクルした場合に不具合等(ゲルの発生、熔融張力の低下など)が生じている。

樹脂の熔融特性を改良するもう一つの方法として、(5)通常の分子量をもつポリマーに少量の超高分子量成分を添加する方法がある。小山と石塚ら¹²⁾はLodge型の構成方程式を用いてポリブテン-1(PB-1)の伸長粘度特性について検討を行っている。比較的狭い緩和スペクトル($10^{-2} \sim 10^2$ s)では伸長粘度の線形領域を表すのみであるが、これに少量の長時間緩和モードを考慮することで非線形領域までを再現できることを明らかにしている。このような伸長流動における非線形挙動に関する予測は、均一系ポリマーブレンドなどによって実験的にも支持されるようになった^{13), 14)}。

PPに関しては、重合過程において熔融レオロジー特性を有効に改良することは困難であるとされてきた。当社では独自の重合・触媒技術を用いて重合段階で熔融張力を向上させた高熔融張力PP(Reactor-made HMSPP)の開発に成功し、上市するに到った。この発泡成形用の高熔融張力PP(NEWFOAMER/ニューフォーマー)は、従来のPPに対してそのすぐれた特性を損なうことなく流動特性が改良されている。また、これまで報告されている他の樹脂に比べても興味ある流動特性を有しているといえるかも知れない。

樹脂の押出発泡プロセス特に物理発泡成形は、(1)発泡剤ガスの溶解過程、(2)気泡核の生成、(3)気泡の成長、(4)気泡の固定化(安定化)、により構成されるものと考えられている¹⁵⁾。樹脂中に溶解したガスは樹脂粘度を低下させる可塑効果があるが、これが発泡剤として膨張しセルを形

成する際、樹脂中に溶けているガスが気泡核に拡散することにより粘度を上昇させる。さらに、この気泡の成長段階では熔融樹脂はガスの断熱膨張や外気との接触により冷却を受ける。また、このセルの膨張過程で樹脂は伸長変形を受ける。伸長流動下でのひずみ硬化性を有する樹脂では、あるひずみにおいて伸長粘度が急激に上昇することによってセルの変形の安定化が図られるものと考えられる。この様にセルの固定化はいくつかの因子によって図られることが考えられるが、すべて取り上げるのは筆者らの手に負えるものではなく、あらかじめご容赦いただきたい。

ここでは高熔融張力PPについて、レオロジー特性にシフトして従来PPと比較しながら取り上げ、さらにこの高熔融張力PPを発泡成形に適用した場合について簡単にご説明させていただきたい。

2. 高熔融張力PPのレオロジー特性

2.1 試料

代表的な試料として、従来PPをPP-A、高熔融張力PPをPP-BおよびPP-Cとする。PP-BおよびPP-Cは重合・触媒技術により、リアクター中で長時間緩和成分を賦与したものである。これらのメルトフローレート(MFR)、重量平均分子量($\overline{M}_w$)、融点について表1にまとめた。PP-BおよびPP-Cは平均分子量、融点等について従来PPであるPP-Aと特に差異は認められない。

2.2 測定方法

2.2.1 熔融張力測定

熔融張力測定には東洋精機(株)製キャピログラフを用いた。230℃で5分間溶融後、2.095 mmのオリフィスから20 mm/minの引き取り速度における張力から求めた。スウェル比は熔融張力測定と同条件で溶融物を30 mm程度押し出し、固化したときの直径とオリフィス径の比から求めた。

2.2.2 動的粘弾性

せん断流動下での動的粘弾性測定には、DSR-200(レオメトリックス(株)製)を用いた。同測定には直径25 mmの平行プレートが用いられた。周波数範囲は $10^{-3} \sim 10^2$ rad/s、測定温度は180℃、ひずみは線形領域内である5%とした。サンプルは230℃で10分間溶融し、約10℃の冷却温度で2 mmの厚さに圧縮成形された。異なる温度で測定した G' 、 G'' 曲線から、基準温度へ横移動によって重ね合わせることで合成曲線(マスターカーブ)を得ることができる¹⁶⁾。このときの移動因子 a_T は次のArrhenius型の次式によって表される。

$$\ln a_T = A + \frac{E_V}{RT} \quad (1)$$

Table 1 Characteristics of High-Melt-Strength PP

Code	MFR g/10 min	$\overline{M}_w$ /10 ⁵	Tm ^a (°C)
PP-A	0.4	5.4	166
PP-B	0.3	5.0	167
PP-C	0.4	5.0	166

a : Melting temperature obtained from DSC thermogram

ここで、 E_v は流動の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度、 A は実験定数である。

2.2.3 クリープ測定

動的粘弾性と同一装置、治具を用いて180℃で測定を行った。クリープ測定は10～800 Paの様々な応力下で行われた。

2.2.4 階段状応力緩和測定

応力緩和測定は、ひずみ制御型レオメーター (ARES, レオメトリックス(株)製) を用いた。測定は、25 mm 平行円盤を用いて、ギャップ1 mm、温度180℃、ひずみ γ は0.3～6の範囲で行った。応力 σ はひずみ γ (0.3～6) を印加後、4桁にわたって測定され、非線形緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ は次式によって求められる。

$$G(t, \gamma) = \sigma(t, \gamma) / \gamma \tag{2}$$

各測定において階段状ひずみを与えるのに要した時間は0.2秒以下であった。 $G(t, \gamma)$ は、パラレルプレート中のひずみの不均一性のために Soskey ら¹⁷⁾の方法を用いて補正を行った。

2.2.5 一軸伸長粘度測定

一軸伸長粘度測定用の試料は2.095 mmのオリフィスを持つキャピログラフから230℃、5 mm/minで押出し、直径約3 mm、長さ30 mmの棒状の試験片を得た。残留応力を除去するため、測定前に180℃のシリコンオイルバス中で10分間溶融した。一軸伸長粘度測定はMeissner型レオメーター¹⁸⁾を用いて、180℃、一定ひずみ速度で行った。サンプルの直径変化はCCDカメラとビデオを用いて記録し、均一伸長変形の確認と真のひずみ速度の計算を行った。

2.3 測定結果と考察

2.3.1 溶融張力

PP-A、PP-BおよびPP-Cの溶融張力測定結果を表2に示した。PP-Aに対して、PP-Bは明らかに高い溶融張力を示した。PP-Cではストランド切れのため測定できなかった。次に従来PPと高溶融張力PPについて、溶融張力のMFR依存性を図2に示す。同じMFRで比較すると、高溶融張力PPは従来PPに対して2～10倍程度の高い溶融張力を有することが分かる。また、MFRが増加（分子量が低下）すると、従来PPの溶融張力は大きく低下するが、高溶融張力PPはその低下割合が小さい。図3に溶融張力の温度依存性を示す。高溶融張力PPは、従来PPに対して、温度に対する依存性も低いことがわかる。

2.3.2 動的粘弾性

図4にPP-A、PP-BとPP-Cの動的粘弾性測定結果を示

Code	MFR g/10 min	MS ^a cN	E_v^c (kJ/mol)
PP-A	0.4	4.7	38
PP-B	0.3	9.3	38
PP-C	0.4	n.d. ^b	37

a : Melt strength at 230℃
b : not determined owing to rupture of strand
c : Activation energy of flow

す。図中、 G' は貯蔵弾性率、 G'' は損失弾性率を示す。PP-AはMFRが比較的低く（分子量が高い）、低周波数側でも、末端流動¹⁶⁾ ($G' \sim \omega^2, G'' \sim \omega$) に達していない。一方、PP-B、PP-Cでは低周波数側の G' において第二平坦領域がみられる。このような挙動はおもに G' においてみられ、 G'' における違いは小さい。

温度を変えて G' 、 G'' を測定した結果から式(1)にしたがって求められた流動の活性化エネルギー E_v を表2に示した。高い E_v は一般的に分岐構造と関連づけられ、変成処理によって得られる分岐PPの E_v 値は直鎖PPより高

Fig. 2 Variation of melt strength with melt flow rate (MFR) for polypropylene. Sample: (×), conventional PP; (●), high-melt-strength PP

Fig. 3 Variation of melt strength with temperature for high-melt-strength PP and conventional PP

Fig. 4 Storage modulus G' and loss modulus G'' as a function of frequency at 180℃ for PP-A, PP-B and PP-C

いことが報告されている¹⁹⁾。しかし、高溶融張力 PP の E_v は従来の PP と同程度である。PP-A, PP-B, PP-C の G' , G'' から緩和時間の分布関数を求めることによって、粘弾性液体（溶融体）のレオロジーの特徴を表すことができる。緩和スペクトルはいろいろな近似式が提案されているが、ここでは Tschoegl の二次近似式²⁰⁾を用いて離散型の緩和スペクトル $H(t)$ を求めた。このとき次の式 3, 4 を使って $H(t)$ が、実験的に得られた G' , G'' を再現するように繰り返し計算から最適な値を決定した。

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (3)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (4)$$

ここで G_i は、

$$G_i = H(\tau_i) \Delta \ln(\tau_i) \quad (5)$$

で表される。PP-B, PP-C の長時間緩和機構は通常 PP の緩和成分より十分長いものとし、ここでは恣意的に $\tau = 10^5$ s と仮定して $H(t)$ を求めた。離散型緩和スペクトルの評価結果を図 5 に示す。PP-B, PP-C では PP-A では見ることのできない非常に長い緩和時間成分が出現していることが分かる。

2.3.3 クリープ

PP-A, PP-B および PP-C について溶融クリープ試験から求められた定常粘度 η_s と 2.3.2 で得られた動的粘度 η^* を同時にプロットしたものを図 6 に示す。PP-A については、低せん断速度（角周波数）領域で η_s と η^* はほぼ一致しており、これまで報告されている一般的なポリマーと同じ挙動である。しかし、PP-B および PP-C では、 10^{-3} (/s) 以下で非常に高い粘度を示し、二段の粘度挙動を示している。

2.3.4 階段状応力緩和

PP-A の階段状応力緩和挙動を図 7 に示す。図 7 において、せん断ひずみが小さいとき $G(t, \gamma)$ は γ に依存せず、ある γ 以上で $G(t, \gamma)$ は γ の増加とともに減少し非線形の緩和弾性率が観察される。このような挙動はこれまで報告されているものと同様の傾向である^{21), 22)}。

一方、PP-C の応力緩和挙動を図 8 に示す。短時間領域 ($t < 100$ s) における挙動は PP-A と同様、時間とともに

Fig. 5 Discrete relaxation spectra calculated from dynamic tests for PP-A, PP-B and PP-C

単純に減少し、それらは縦軸方向に重ね合わせることができる。しかし、長時間では $G(t, \gamma)$ の減少は緩やかになり、PP-A とは明らかに異なる緩和機構が観察される。

応力緩和機構をより詳しく検討するため、ダンピング関数 $h(\gamma)$ ²³⁾ を次式から求めた。

$$G(t, \gamma) = G(t) h(\gamma) \quad (6)$$

ここで、 $G(t)$ は線形領域の緩和弾性率である。図 9 に PP-A, PP-B および PP-C の $h(\gamma)$ を示す。図中、破線は単分散ポリマーに対する理論値²⁴⁾である。PP-A の $h(\gamma)$ は一般的な多分散直鎖ポリマーのそれとほぼ同程度である。PP-B と PP-C では、短時間側の $G(t, \gamma)$ から得られた $h_r(\gamma)$ は PP-A と同程度であるのに対し、緩和が緩やかになる長時間側で得られた $h_s(\gamma)$ は、ひずみに対する依存性が弱い。

2.3.5 一軸伸長粘度

次に、伸長流動下での挙動について議論する。前述のように、PP は伸長流動下での急激な粘度上昇、つまりひずみ硬化性が非常に弱い樹脂であり、これが、発泡成形、真

Fig. 6 Steady-state shear viscosity η_s (closed symbols) and dynamic viscosity η^* (open symbols) at 180°C for PP-A (◆, ◇), PP-B (■, □) and PP-C (●, ○)

Fig. 7 Nonlinear relaxation modulus $G(t, \gamma)$ of the PP-A at 180°C for various strains: 0.3, 0.5, 0.7, 1, 2, 4 and 6 from top to bottom. The solid curve represents the linear relaxation modulus $G(t)$ determined from the dynamic viscoelastic data

空成形、ブロー成形などの自由表面を有する成形加工でPPの成形性が劣ることの大きな原因であるとされてきた。発泡成形の例をあげると、従来のPPでは、押出發泡等の発泡化プロセスにおいて、樹脂中に溶解したガスが気泡となり成長する際に破泡し、独立気泡率が低下することにより成形体の強度が低下する、目的の発泡倍率が得られない、成形品肉厚に薄肉部ができるなど、期待される性能の発現が困難であった。

図10にPP-A、PP-BとPP-Cの一軸伸長粘度(η_E^+)測定結果を示す。PP-Aの η_E^+ はさまざまなひずみ速度($\dot{\epsilon}$)においてゆるやかな増加を示すのみである。図中の実線は $3\eta^+$ を示す。ここで η^+ は2.3.2の動的粘弾性から求められた線形粘度を表す。 η_E^+ はひずみ速度に依存せず、また線形粘弾性則($\eta_E^+(t)=3\eta^+(t)$)に従うことがわかる²⁵⁾。同様に、小さなひずみの範囲内ではPP-BおよびPP-Cの η_E^+ も時間に対して緩やかに増加する。しかし、PP-BとPP-Cはある時間(臨界ひずみ)から非常に強い粘度上昇、いわゆるひずみ硬化性を示す。PP-B、PP-Cでは明らかに伸長流動特性が改良されており、従来のPPと比較すると劇的な変化であることがわかる。これは、図4~9において確認

された長時間の緩和成分によってもたらされたものと考えられる。このひずみ硬化挙動は、はじめに述べたようにセルの変形過程の安定化のように伸長流動が支配的な成形加工において有利な特性であろう。

3. 成形性と成形品の特性

重合段階で長時間緩和成分が導入された高溶融張力PPは従来のPPにはない優れた溶融特性を有することを示した。ここでは、このような高溶融張力PPを発泡成形に適用した場合について簡単に御紹介したい。

3.1 押出發泡特性

試料は、MFRが4程度の従来のPPと高溶融張力PPを用いた。ポリマーを溶融させるゾーンと冷却させるゾーンを持つ押出機を用いて押出發泡を行った結果を表3に示す。従来のPP、高溶融張力PPともに10倍発泡品である。また、これらの発泡シートの断面写真を図11に示す。従来のPP(図11(a))では、独立気泡率は非常に低く、またセルの形状も不均一であることが分かる。しかし優れた溶融特性を持つ高溶融張力PPでは、独立気泡率が高く、また発泡シートの強度も比較的高い。この発泡セルは図11(b)に示した

Fig. 8 Nonlinear relaxation modulus $G(t, \gamma)$ of the PP-C at 180°C for various strains: 0.3, 0.5, 0.7, 1, 2, 4 and 6 from top to bottom

Fig. 9 Comparison of $h(\gamma)$ of PP-A and $h_f(\gamma)$ and $h_s(\gamma)$ for the fast and the slow relaxation process of PP-B, and PP-C obtained from Fig. 9 and Fig. 10. The symbols are designated in the figure. The solid line represents $h(\gamma)$ predicted by Doi and Edwards²⁴⁾ for a monodisperse polymer

Fig. 10 Variation of transient uniaxial extensional viscosity with time at constant strain rates and temperature of 180°C for PP-A, and PP-B and PP-C. The solid lines indicate three times the dynamic viscosity, $3\eta^+$, at 180°C

Table 3 Results of extrusion foaming with physical agent

	Conv. PP	NEWFOAMER
MFR(g/10 min)	4	4
Expansion ratio	10	10
Apparent density(g/cm ³)	0.09	0.09
Volume fraction of closed cell(%)	12	70
Flexural strength(MPa)	1.5	2.3

Physical agent: Butane

ように、均一で破泡していない様子がわかる。高溶融張力 PP は伸長流動下におけるひずみ硬化性を有しており、ひずみに対する粘度の上昇が発泡セルの変形を安定化させ、独立で均一なセルを形成することができたものと考えられる。

また発泡シートを成形する際、高溶融張力 PP は高い溶融張力とひずみ硬化性を有することによりドロダウンを抑制され、さらには均一な肉厚の成形品が得られる等の特徴がみられる。熱成形した成形品においても、その断面を観察すると、気泡はつぶれずに均一で緻密な形状を保っていることが確認された。

次に、熱成形時の二次発泡特性を 2 倍発泡シート（化学

(a)

(b)

Fig. 11 Optical micrographs of foamed cell in the center of sheets : (a)conventional PP and (b) High Melt Strength PP with strong strain hardening.

Fig. 12 Variation of expansion ratio with time at thermoforming process for High Melt Strength PP and conventional PP.

発泡) を加熱してシート厚み変化を測定することにより検討した。図 12 に加熱時間に対する発泡率変化を示す。図 11(b) に示した独立気泡を有する高溶融張力 PP では時間とともにシート厚みが増加し、二次発泡していることがわかる。従来 PP では、逆に加熱時間とともに厚みは減少してしまう。

3.2 リサイクル特性

上述の押出ガス発泡の発泡製品や射出化学発泡品の何れにおいても材料のリサイクル性は工業的に重要な特性の一つである。押出成形や熱成形の現場では、破材や熱成形後の端材は押出機に戻され、工程内のリサイクルが行われている。この場合、リサイクルされる材料が架橋または劣化して流動性が大きく変化するとリサイクルが不能になったり、加工条件をその都度変えなければならなくなる。図 13 に高溶融張力 PP のリサイクル性評価結果を示す。試料は温度 230℃ の条件下で一軸押出機に 4 回通された。重合技術によって得られた高溶融張力 PP は熱的に安定であり、MFR の変動が小さいことが確認された。

4. おわりに

重合、触媒技術によって得られた高溶融張力 PP は従来の PP にはない溶融特性を持つことを示した。この樹脂は、レオロジー特性が制御されたことで高い成形加工性を備え、さらにリサイクル性などの実用物性にも優れる材料としての可能性を秘めている。本稿では、おもに溶融樹脂のレオロジー特性と発泡成形性に絞って話を進めさせていただいた。現在、ガスの溶解度や拡散係数、核の生成、成長過程、加えて結晶化などと発泡成形性に関する研究が進められており、筆者らとしても読者諸兄のご協力、ご支援、ご指導を仰ぎながら樹脂のさらなる改良と新たな PP 発泡の発展の一助になるよう努力していきたい。

謝 辞

レオロジー測定およびその解析技術につきまして御指導いただきました山形大学工学部小山清人教授、瀧本淳一助教授、増淵雄一助手、西岡昭博博士ならびに小山研究室の方々に心より感謝いたします。

Fig. 13 Effect of repeating recycling of High Melt Strength PP on MFR. Sample was re-extruded at 230℃ via a single-screw extruder.

参 考 文 献

- 1) Osakada, A. and Koyama, M. : *Jpn. Chem. Quarterly*, **5**, 55 (1969)
- 2) Park, C. B. : *Polym. Eng. and Sci.*, **36**(1), 35 (1996)
- 3) Satou, Y., Fujiwara, K., Takikawa, T., Sumarno, Takishima, S. and Masuoka, H. : *Fluid Phase Equilibria*, **162**, 261 (1999)
- 4) 大嶋正裕 : 成形加工シンポジア '00, B 201 (2000)
- 5) 例えば, 特公平 1-12770.
- 6) U. S. Patent, 4916198, Himont Inc.
- 7) Yoshii, F., Makuuchi, K., Kikukawa, S., Tanaka, T., Saitoh, J. and Koyama, K. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 617 (1996)
- 8) Wong, B. and Baker, W. E. : *Polymer*, **38**, 2781 (1997)
- 9) Murata, T., Noma, T., Takimoto, J. and Koyama, K. : 14 th International Annual Meeting, Polymer Processing Society, Yokohama, Jpn, G 4-P 05, (1998)
- 10) Sugimoto, M., Tanaka, T., Masubuchi, Y., Takimoto, J. and Koyama, K. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1493 (1999)
- 11) 例えば, 特開平 7-330935.
- 12) 小山清人, 石塚 修 : 日本レオロジー学会誌, **13**, 93 (1985)
- 13) Minegishi, A., Naka, Y., Takahashi, T., Masubuchi, Y., Takimoto, J. and Koyama, K. : *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **25**, 215 (1997)
- 14) Koyama, K., Takahashi, T., Naka, T. and Takimoto, J. : 13 th International Annual Meeting, Polymer Processing Society, Hoboken, NJ, 8 B (1997)
- 15) 大嶋正裕 : 成形加工シンポジア, B 201 (2000)
- 16) Ferry, J. D. : *Viscoelastic properties of polymers* (1980), John Wiley & Sons.
- 17) Soskey, P. R. and Winter, H.H. : *J. Rheol.*, **28**, 625 (1984)
- 18) Meissner, J. : *Rheol. Acta*, **8**, 78 (1969)
- 19) Kurzbeck, S., Oster, F. and Munstedt, H. : *J. Rheol.*, **43**, 359 (1999)
- 20) Tschoegl, N. W. : *The theory of linear viscoelastic behavior* (1981), Academic Press.
- 21) Laun, H. M. : *Rheol. Acta*, **17**, 1 (1978)
- 22) Yoshikawa, K., Toneaki, N., Moteki, Y., Takahashi, M. and T. Masuda : *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **18**, 80 (1990)
- 23) Osaki, K. : *Rheol. Acta*, **32**, 429 (1993)
- 24) Doi, M. and Edwards, S. F. : *The theory of polymer dynamics* (1986), Oxford University.
- 25) Trouton, F. T. : *Proceedings of the Royal Society*, **A 77**, 426.