複合材料の成形加工

野 村 学*

1. はじめに

世界経済のグローバル化の動きは激しく、プラスチック産業においても同様である。プラスチックユーザーの生産拠点の海外移転は、一段と進みつつあり、国内空洞化問題を起こすまでに至り始めている。こうした動きを背景にプラスチック材料は、汎用グレードと特殊（高付加価値・差別化）グレードの2極化が叫ばれ始めている。この特殊グレード即ち「高付加価値」を支えているのは、正に複合化技術（複合材料技術および成形加工技術）である。そのため、複合化研究・複合材料開発は、あらゆる樹脂において、より盛んになりつつある。このようなプラスチック材料の高性能化・高機能化を目指した研究報告に加え、最近では「ソリューション」の言葉で表されるプラスチックメーカー・成形メーカー・エンドメーカーが共同して行った「物づくり」の報告も多くなりつつあることも一つの特徴と思われる。リサイクル法等を考慮し、地球環境を切り口にした複合材料研究も重要度を増しつつある。

また近年、ナノテクノロジーへの期待を背景に、ナノ複合材料（ナノコンポジット）の研究報告が著しく増えてきているのも大きな特徴と言える。いずれにしても、異種材料を組み合わせる複合材料にとっては、複合化の成分（組成）と同様に、複合化プロセスおよび成形プロセスが非常に重要であることは、全く変わりはない。

昨年に引き続き、この「複合材料の成形加工」の研究総覧を書くことになったため、出来るだけ重複を避け、繊維強化複合材料およびナノコンポジットを中心に、この1年間に行われた報告の幾つかを紹介する。

2. 繊維強化複合材料

複合材料技術の中心の1つである繊維強化に関しては、様々な角度より研究が続けられている。中でも、代表的繊維であるガラス繊維（GF）強化樹脂に関するものが多く報告されている。GF強化の主目的は、言うまでもなく樹脂の機械的特性（引張強度、剛性、衝撃強度、耐熱性等）の改良にある。そのためには、樹脂/GFの界面強度、繊維長、繊維長分布、複合材料のマクロ的なモルホロジー、樹脂のミクロ構造、界面相の特性等と各種力学特性との関

係を把握する必要がある。Thomason^{1),2)}は、GF強化PBT、GF強化PAに関し、そのマクロ的な力学特性より、ミクロな機械的パラメータを求める方法を提案した。Zhangらは³⁾、GF強化PEにおいて、界面応力が複合材料の結晶形態やその機械特性に及ぼす影響を報告した。Maderらは⁴⁾、GF強化PPの機械的特性の面から、フィルムフォーマーの効果に関し、報告をおこなっている。Suiらは⁵⁾、ゴム強化PAにGFを充填した場合の機械的特性を調べ、GF充填量および繊維長を適正化することにより、単なるゴム強化PAよりも高い破壊靱性を示すという、興味ある報告を行っている。また、濱田らは⁶⁾、あらかじめPAを被覆したGFを用い、界面コントロールを施すことにより、GFPPの引張強度が向上することを報告している。

このようなGF強化樹脂において、GFの補強効率をさらに高めるには繊維を長く保つことが有効と言える。そのため、長繊維化の研究も多く見受けられる。Gonzalezらは⁷⁾、長繊維GFPPの射出成形品の破壊靱性値Kcと成形品厚みや成形条件との関係を報告している。Deaninら⁸⁾は、短繊維および長繊維GF強化PBTを用い、各種物性に及ぼす繊維長の影響を検討し、長繊維化の有効性を示した。

また、繊維破断を抑え、繊維を長く保つための成形プロセスの検討も継続して行なわれている。Trahanら⁹⁾は、射出成形過程での繊維長の変化を報告した。Gottgetreu¹⁰⁾は、長繊維複合材料の特性を発揮させるための装置、ツーリング、加工条件を提案し、さらに射出成形に替えて、射出圧縮成形、ストラクチャルフォーム成形、ガスアシスト成形、押出し圧縮成形が有効であることを示した。

一方、繊維配向を制御するため、CAEを活用したシミュレーションの研究も継続して行われている。O'garaら¹¹⁾は、引張試験片のミクロ構造解析の結果に基づき、GFの配向および弾性率の予測をおこなった。Nevesら¹²⁾は、センターゲートによるディスク内の繊維配向に関し、シミュレーション結果と実験結果の一致点と不一致点について報告を行った。山下ら¹³⁾は、GF強化PAを用い、線膨張係数の反り変形に及ぼす影響に関し、シミュレーションを行い、実験結果と比較した。また結果に基づき、繊維配向の層構造に関する繊維配向モデルを提案した。

Shen¹⁴⁾らは、1 mm以下の薄肉成形品に対し、種々の加工パラメーター（射出時間、樹脂温度、金型温度、射出圧力、繊維長、繊維量）についてシミュレーションを行い、実験値との比較を報告している。OA、IT分野の進展に伴い、各製品、部品の寸法精度に対する要求はより厳しくな

* Nomura, Manabu
出光石油化学㈱ 樹脂テクニカルセンター
市原市姉崎海岸 1-1 (〒299-0193)
2001.6.12 受理

りつつあり、今後益々 CAE の重要度が増して来るものと思われる。

こうした基本的な研究に加え、GF 強化樹脂を用いた「物づくり」の報告も見受けられるようになってきている。製品になると、強度、外観、寸法、反り、ウエルド等多様な要求があり、その中には相反する特性も有り、そのため様々な技術が必要になってくる。

佐々木ら¹⁵⁾は、長繊維 GF 強化 PP を活用した流体制御バルブ部品の開発例を紹介している。Kagan ら¹⁶⁾は、多点ゲート型が使われる冷却ファンに関し、応力作用域を考慮したウエルドラインの設計、流動パターンの最適化、機械物性、長期的な疲労特性の解析結果を紹介、また Dumazet ら¹⁷⁾は、経済性のある押出圧縮モールド工法を開発し、フロントエンドへの応用例を紹介している。

GF 強化樹脂は、高い機械的特性を有するものの、上記のような製品を考えた場合、外観が悪い、反り変形が大きい等の大きな問題を有している。そのため、このような欠点を補うための成形加工技術の検討も盛んに行われている。久保ら¹⁸⁾は、GF 強化 POM に対し、ガスインジェクション成形を行うことにより、成形品の表面粗さや寸法精度が向上することを報告している。また増山¹⁹⁾は、GF 強化 PA 66 を用い、ガスインジェクションにより、外観・反りの良好な自動車のルーフレールが可能であることを示した。このように、材料の弱点を補うために成形加工技術を上手く活用することを考えることが、良い製品を作り上げていく上では必要と言える。

ところで、異種の繊維を用いたハイブリッド化の研究にも興味もたれる。Fu ら^{20), 21)}は GF/CF/PP のハイブリッド複合材料に関し、引張特性にハイブリッド効果があることを示した。各繊維の欠点を補い合う観点からの繊維のハイブリッド化も、今後進んで来るものと思われる。藤田ら²²⁾は、炭素繊維強化 LCP の薄肉射出成形品の繊維配向と力学特性を検討し、積層はり理論に基づき、曲げ弾性率を予測する方法を提案している。また CF に関しても GF と同様に長繊維化の検討が行われている。Hassan ら²³⁾は、炭素繊維を用い、短繊維強化および長繊維強化 PA の特性を比較し、CF においても長繊維化により強度、ヤング率が向上することを明らかにした。OA・IT 機器の軽量・薄肉化に対応して、今後 CF 化の要望が増してくるものと予想される。

近年、家電リサイクル法を始め、様々な分野において地球環境を考慮した取り組みの重要性が増しつつある。そのため、繊維強化樹脂に関しても、天然繊維を活用する提案も多く見受けられ始めた。Przal ら²⁴⁾は、ケナフ、亜麻、麻、サイザル等の天然繊維を PP に充填した場合の特性を報告している。Aurich ら²⁵⁾は、亜麻繊維強化 PP の繊維配向の検討結果を報告している。Dardenne ら²⁶⁾は、木材繊維を活用した複合材料用の押出成形機を開発した。また天然繊維とポリブチレンサクシネート²⁷⁾、セルロースアセテート²⁸⁾、PVC²⁹⁾の複合材料も報告されている。また興味ある提案として、リサイクル性を考慮した超高分子量 PE 製の編物と L-LDPE の複合材料が提案されている³⁰⁾。

今後、こうした環境を視野に入れた研究がより重要になってくるものと考えられる。

一方、繊維を強化材としてだけでなく、複合材料の構造形成材に活用するという提案も始まっている。その一つが長い繊維の持つスプリングバック力を活用し、膨張成形体を形成させるものである。軽量構造体ができると共に吸音、遮音、断熱等の機能材としても期待される。さらに、繊維をポリマーアロイの相コントロールに活用する提案も行われている³¹⁾。従来ならドメイン構造をとるような少量の樹脂を、選択的に繊維界面に移行させ、連続相を形成させようというものである。言い換えれば、繊維を少量樹脂で連結させた構造（梁構造、図 1）を形成させようとするもので、従来の GF 強化樹脂の限界を超えた耐熱性が得られる等の報告も行われている。今後、こうした新しい動きが盛んになることを期待したい。

3. ナノコンポジット

最近の複合材料研究で最も目につくのは、ナノテクノロジーへの期待を背景としたナノコンポジットに関する研究である。ここ数年、報文の数も著しく増大しており、関心の深さを物語っていると言える。このナノコンポジットは、あらゆる樹脂で検討が行われている。ナノ複合材料技術は、以下の 3 つに大別される。即ち、①層状無機化合物を使用し、この層状無機化合物を、樹脂中にモノレイヤーに剥離し分散させる技術、②ゾル-ゲル法を利用して、ポリマー中でナノ粒子を形成させる技術、③ナノ粒子を用い、これを直接樹脂に分散させる技術。である。中でも、①の層状無機化合物（粘土）を使用したナノ材料の研究報告が最も多い。

十数年前、豊田中研の岡田らが、インターカレーションした粘土鉱物の層間でポリアミドを重合させる方法により、ナノコンポジットが創製されることを発表して注目され始めた。その後、溶融混練法にてもナノコンポジットの作製が可能であることが判って以来、急速な高まりを見せている。図 2 に、PA 中にモンモリロナイトをモノレイヤーに剥離、分散させたナノコンポジットの電子顕微鏡写真を示す。モンモリロナイトが厚さ 1 nm の単層に剥離し、PA 中に均一に分散していることが判る。表 1 に、今までの研究で明らかになってきたナノコンポジットの代表的な特徴を示す。

次に、この 1 年の間に発表された層状無機化合物を用いたナノコンポジットに関する報告のいくつかを紹介する。

図 1 梁構造 GF 強化樹脂成形体の表面エッチング写真

PA に関しては、溶融混練法でナノコンポジットが容易に調整できることもあり、多くの報告がなされている。Wu ら³²⁾は、PA にモンモリロナイト 3 wt% を充填したナノコンポジットの構造ならびに結晶化挙動を、DSC および X 線回折にて解析した。ナノコンポジットは、結晶化度および冷却速度が増大し、結晶化度は、急冷却で最大となるという興味あるデータを示した。また、結晶構造は、主に γ 結晶となることを報告した。Lincoln ら³³⁾も同様に、モンモリロナイトの存在により、 γ 結晶相が生じることを示すと共に、 γ 結晶相はモンモリロナイト層の近く存在し、離れると α 結晶になることを報告した。Zhov ら³⁴⁾は、ナイロン 12 において、モンモリロナイトの存在は、核形成を促し、結晶化速度を増大させると共に、均一で微細な球晶構造を形成することを報告している。Dennis ら³⁵⁾は、溶融混練法において、粘土の化学処理（有機化処理）に加え、混練時のせん断力と滞留時間分布が、有機化粘土の分散に

図 2 PA/モンモリロナイト・ナノコンポジットの電子顕微鏡写真

表 1 ナノコンポジットの特徴

A. 利 点

- 1) 引張強さが増大する。
- 2) 弾性率が増大する。
- 3) 摩擦、摩耗性が上昇する。
- 4) 熱変形温度が上昇する。
- 5) 難燃性が向上する（放熱速度が減少する）。
- 6) ガスバリア性が向上する。
- 7) 成形時の流動性が上昇することが多い。
- 8) 浸透性が向上する。
- 9) 比重が元の樹脂とほとんど等しい。
- 10) その他（吸水速度、寸法安定性、接着性、耐候性、生分解性、熱膨張性など）

B. 欠 点

- 1) 引張破断伸びが低下する。
- 2) 衝撃強さが低下することが多い。

大きく影響することを明らかにし、加工プロセスが重要であることを示した。また、Bonner ら³⁶⁾は、食品用途を想定し、PA/モンモリロナイト・ナノ材料を使用したフィルムの酸素透過性を、いくつかの数学モデルを用いて予測することが可能であることを示した。Bourbigot ら³⁷⁾は、PA/粘土ハイブリッド材料を用い、マルチフィラメントを作成した後、メリヤス生地としての評価を実施。熱の放出速度が PA に比べ、約 40% 減少することを、また燃焼性の評価より、耐洗濯性に対し、永久効果を有する難燃性繊維として有望であることを報告している。

一方、極性のある PA に比較し、極性のない PP のナノコンポジットは、困難とされていたが、酸変性（酸グラフト）PP を使用することで、ナノ分散が可能であることが判り、PP を始めとするポリオレフィン関連の報告が、急激に増加してきている。Ton ら³⁸⁾は、無水マレイン酸 PP と有機化モンモリロナイトを用い、溶融混練法によりナノコンポジットを作製し、機械的特性として、強度、剛性が著しく向上することを、また反面、靱性が低下することを報告している。同様に、Ma ら³⁹⁾も、モンモリロナイト約 8% 添加で、動的弾性率が PP の約 3 倍に達すること、また熱安定性も向上し、約 10% 添加で分解温度が 44℃ 向上することを報告している。Kodgire ら⁴⁰⁾も、結晶化度が向上し、Young 率、引張強度が向上すると共に、熱分解温度が 270℃ から 400℃ に上昇することを示した。また、優れた特性を有する PP 系ナノコンポジットの構造に関する解析も進みつつある。Man ら⁴¹⁾は、PP ナノコンポジットが、マレイン化 PP 鎖を取り込んだ数 nm のシリケート層構造と、7~15 nm 厚みを有するラメラ構造と、直径 10 μ m の球晶構造よりなる階層構造を形成していることを、また 80℃ で結晶化させることにより棒状結晶構造となることを報告している。

このようにナノコンポジットは、固体（成形体）の特性を大きく変えるばかりでなく、溶融状態にも大きく影響を及ぼす。Galgali ら⁴²⁾は、3% クレーを含むナノ複合材料のゼロせん断粘度は、PP に比較し、3 桁以上高くなることを示した。Okamoto ら⁴³⁾は、超臨界炭酸ガスを用いた発泡において、ナノコンポジットは PP に比較し、発泡セル径が小さくなることを、またクレーがセル壁に対して平行に配列することを、また内部においてクレーがカードハウス構造を形成することを報告している。

さらに、PA、PP 以外にも様々な樹脂において、ナノコンポジットの研究が行われている。光永ら⁴⁴⁾は、溶融混練法において、相溶化剤を用いることで、分子量低下を抑えた曲げ弾性率の向上した PC/有機化フルオロマイカのナノコンポジットが得られることを示した。同様に、Hsieh ら⁴⁵⁾も、クレーを 2.5%、5% 添加した PC/クレーナノ複合材料の機械的特性を報告している。Zhu ら⁴⁶⁾は、スチレン単量体と有機化モンモリロナイトを用い、塊状集合法（In-situ）により、PS ナノコンポジットを作製し、クレーの良好な分散性を確認すると共に、熱安定性、難燃性が向上することを報告した。一方、Wang ら⁴⁷⁾は、PVC と有機化クレーと DOP をコンパウンドすることにより、PVC のナノ複合材料が得られることを示し、弾性率が著しく向上すること、ならびに分解開始温度がクレーの量と共に上昇

することを報告している。また、PBTに関してはHaら⁴⁸⁾が、SANに関してはLeeら⁴⁹⁾が、SPSに関してはTsengら⁵⁰⁾が報告を行っている。

さらに、粘土以外のものを用いたナノコンポジットの研究も多く見受けられる。Chenら⁵¹⁾は、膨張黒鉛を用い、スチレンのラジカル重合によりPS/黒鉛のナノ複合材料を作製し、TEM、SEM観察により、黒鉛が10~30 nmのナノシートとして、PSマトリクス中に分散していることを確認すると共に、電気伝導率が大幅に向上することを報告した。Chenら⁵²⁾は、さらにメタクリル酸メチルのIn-situ重合を行ない、PMMA/黒鉛のナノ材料を作製後、PVCとブレンドすることにより、導電材料とした。従来より低い黒鉛量3.5 wt%で、電気絶縁体から半導体に変化、5 wt%で導電率 10^{-4} S/cmに達することを示した。ナノ粒子をポリマーに直接混合するナノ複合材料技術の報告もいくつか見ることができる。Kumarら⁵³⁾は、PPと気相成長ナノ炭素繊維(NCF)のナノコンポジットを作製し、これを紡糸して評価を行った。SEM観察の結果NCFが良好な分散をしていることを確認した。さらに、NCF 5%で、弾性率および圧縮強さが大幅に向上することを報告している。Chanら⁵⁴⁾は、PPと直径40 nmの炭酸カルシウム(CC)のナノ複合材料を作製し、CC粒子がPP中で良好な分散をしていることを確認した。また、PPの核剤として作用していること、複合材料中で球晶構造をとらないことを報告している。さらに、強度、伸びは向上しないものの、弾性率は85%向上し、衝撃強度はPPの3倍、破壊靱性値は5倍に達することを示した。

Jangら⁵⁵⁾は、ポリアクリルアミドの中で、テトラエトキシシラン(TEOS)のゾル-ゲル反応により複合材料を作製した後、FTIRを用い材料中で水素結合が起こっていることを確認し、有機/無機ハイブリッドが形成されていることを報告した。またStathatosら⁵⁶⁾も、ゾル-ゲル法によりポリエチレンオキシド鎖がグラフトしたシリカを合成し、この薄膜の特性を調べ、有機相および無機相が相互に絡み合ったネットワーク構造であることを示した。Morganら⁵⁷⁾は、MMAとコロイダルシリカを光重合することにより、PMMA/ナノシリカ複合材料を作製した。TGAの測定より、熱安定性が改良されると共に、炭化層(炭化物)が多量に形成されることを確認し、難燃剤としての可能性を示唆した。

いずれにしても、ナノ粒子を活用したナノコンポジットは、従来の複合材料にない多くの特性が報告されており、新しい複合材料として期待される。

4. まとめ

高性能複合材料、高機能性複合材料等複合材料の重要性は益々増大していると言っても過言ではない。そのため、様々な技術が開発・研究されている。また近年では、新しい複合化技術として、ナノコンポジットも登場し、多くの研究報告が行われ始めている。さらに複合材料には、材料設計技術に加え複合化技術、成形技術等の成形加工技術が重要であり、「材料の特性を活かすための成形加工技術」「材料の欠点を補うための成形加工技術」等の視点も大切になってくるものと思われる。いずれにしても、多くの研究

が精力的に行われており、近い将来、より優れた複合材料が開発されて来るものと期待される。

最後に、このような幅広い複合化技術を網羅することは、筆者の能力の到底及ぶところではなく、報告が、この1年間に筆者に届いた範囲での繊維強化樹脂技術およびナノコンポジット技術に限られた記述になったことをお詫びする。

参考文献

- 1) Tomason, J. L.: *Composites Part A*, **33 A**(3), 331 (2002)
- 2) Tomason, J. L.: *Compo.Sci.Technol.*, **61**(14), 2007 (2001)
- 3) Zhang, Y., Chen, R. and Hui, Z.: *J. Adhes. Sci. Technol.*, **14**(11), 1405 (2000)
- 4) Mader, E., Moos, E. and Karger-Kocsis, J.: *Composites*, **32 A**(5), 631 (2001)
- 5) Sui, G., Wong, S. -C. and Yue, C. -Y.: *J. Mater. Process Technol.*, **113**(1.3), 167 (2001)
- 6) 柴谷未秋, 溝口真知子, 渡辺大祐, 仲井朝美, 濱田泰以: 複合材料界面シンポジウム要旨集, O-9, (2002)
- 7) Gonzalez, F. and Chassapis, C.: *J. Reinf. Plast. Compos.*, **20**(10), 810 (2001)
- 8) Deanin, R. and Lalwani, N.: *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, **59**(1.3), 3438 (2001)
- 9) Trahan, J. S., Hatden, K. and Engelmann, P.: *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, **59**(1.1), 709 (2001)
- 10) Gottgetreu, S.: *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, **59**(No. Vol 1.2), 2060 (2001)
- 11) O'gara, J. F. and Harris, J. P.: *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, **59**(1.3), 2803 (2001)
- 12) Naves, N. M., Pontes, A. J. and Pouzada, A. S.: *J. Reinf. Plast. Compos.*, **20**(6), 452 (2001)
- 13) 山下勝久, 野々村千里, 山田敏郎: 成形加工, **13**(6), 400 (2001)
- 14) Shen, Y. K., Yeh, P. H. and Wu, J. S.: *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, **28**(8), 1035 (2001)
- 15) 佐々木幹英, 平河智博, 高木浩二, 中島康紀, 合田宏史, 矢野公規: 成形加工, **14**(2), 102 (2002)
- 16) Kagan, V. A., Mazza, J. and Roth, C.: *SAE Tech. Pap. Ser.*, 5 P (2001)
- 17) Dumazet, P., Buron, M. -P. and Vallet, Y.: *SAE Tech. Pap. Ser.*, 5 P (2001)
- 18) 久保公弘, 古谷紀彦, 林 満男: 成形加工, **14**(2), 102 (2002)
- 19) 増山圭司: 成形加工, **13**(5), 294 (2001)
- 20) Fu, S. -Y., Yue, C. -Y. and Hu, X.: *J. Mater. Sci.*, **36**(5), 1243 (2001)
- 21) Fu, S. -Y. and Yue, C. -Y.: *Mater. Sci. Eng. A*, 323, 326 (2002)
- 22) 藤田章洋, 馬場文明, 石田 大, 仲井朝美, 濱田泰以: 成形加工, **13**(10), 700 (2001)
- 23) Hassan, A. B., Yahaya, A. H., Hornsby, P. R. and Folkes, M. J.: *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, **59**(1.2), 2017 (2001)

- 24) Przal, L. T., Mohanty, A. K. and Misra, M. : *Polym. Prepr.*, **42**(2), 31 (2001)
- 25) Aurich, T. and Mennig, G. : *Polym. Compos.*, **22**(5), 680 (2001)
- 26) Dardenne, D. S. : *Proc. Annu. Recycl. Conf.*, **7**, 111 (2000)
- 27) Shibata, M., Makimo, R., Yosomiya, R. and Takeishi, H. : *Polym. Compos.*, **9**(5), 333 (2001)
- 28) Marek, A. and Widdecke, H. : *Kunstst. Plast. Eur.*, **91**(1), 25 (2001)
- 29) Dardenne, D. S. : *SPE Vinyltec.2000*, 19 (2000)
- 30) Fukui, T., Ishida, H., Nakai, A., Hamada, H. and Nisiyabu, K. : *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, **59**(No. Vol 1. 2), 1976 (2001)
- 31) 野村 学, 濱田泰以 : 成形加工, 13 th, 15 (2002)
- 32) Wu, Q., Liu, X. and Berglund, L. A. : *Macromol Rapid Commun* **22**(17), 1438 (2001)
- 33) Lincoln, D. M., Vaia, R. A., Wang, Z. -G., Hsiao, B. S. and Krishmoorti, R. : *Polymer*, **42**(25), 9975 (2001)
- 34) Zhov, C., Wu, Z. and Zhu, N. : *Polym. Test*, **21**(4), 479 (2002)
- 35) Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W. and Paul, D. R. : *Polymer*, **42**(23), 9513 (2001)
- 36) Bonner, S., Sabandith, D., Swannack, C. and Zhou, W. : *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, **59**(No. Vol 1. 3), 3256 (2001)
- 37) Bourbigot, S., Devaux, E. and Flambrd, X. : *Polym. Degradation Syab.*, **75**(2), 397 (2002)
- 38) Ton-That, M. -T., Cole, K. C., Denault, J. and Perri, N. F. : *Int. SAMPE Tech. Conf.*, **33**, 720 (2001)
- 39) Ma, J., Qi, Z. and Hu, Y. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**(14), 3611 (2001)
- 40) Codgire, P., Kalgaonkar, R., Hambir, S., Bulak, H. N. and Jog, J. P. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**(7), 1786 (2001)
- 41) Man, P. H., Maiti, P., Okamoto, M., Kotaka, T., Hasegawa, N. and Hasegawa, A. : *Polymer*, **42**(23), 9633 (2001)
- 42) Galgali, G., Ramesh, C. and Lele, A. : *Macromolecules*, **34**(4), 852 (2001)
- 43) Okamoto, M., Nam, P. H., Kotaka, T., Hasegawa, N. and Usuki, A. : 成形加工, 12 th, 155 (2001)
- 44) 光永正樹, 弘中克彦, 岡本正巳, : 成形加工 13 th, 15 (2002)
- 45) Hsieh, A. L., Song, J. W., Nebo, J. and Singh, A. : *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, **59**(No. Vol 1. 2), 2185 (2001)
- 46) Zhu, J., Lamelas, F. and Wilkif, C. A. : *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **83**, 55 (2000)
- 47) Wang, D., Parlow, D., Wilkie, C. A. : *Polym. Prepr.*, **42**(2), 842 (2001)
- 48) Ha, C. S., Kang, T., Cho, W. J., Lee, J. K. and Li, X. : *Macromol. Rapid Commun.*, **22**(16), 1306 (2001)
- 49) Lee, S. -S., Park, M., Lim, S., Choe, C. R., Kim, J., Lee, C. S., Kim, M. -H. and Kwak, S. Y. : *J. Polym. Sci. Part B*, **39**(20), 2430 (2001)
- 50) Tseng, C. -R., Chang, F. -C. and Lee, H. -Y. : *J. Polym. Sci. Part B*, **39**(17), 2097 (2001)
- 51) Chen, G. -H., Wu, D. -J., Weng, W. -G., He, B. and Yan, W. -I. : *Polym. Int.*, **50**(9), 980 (2001)
- 52) Chen, G. -H., Wu, D. -J., Weng, W. -G. and Yan, W. -L. : *Polym. Eng. Sci.*, **41**(21), 2148 (2001)
- 53) Kumar, S., Doshi, H., Srinivasarao, M., Park, J. and O. Schiraldi, D. A. : *Polymer*, **43**(5), 1701 (2002)
- 54) Chan, C. -H., Wu, J., Li, J. -X. and Cheung, Y. -K. : *Polymer*, **43**(10), 2981 (2002)
- 55) Jang, J. and Park, H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**(8), 1817 (2002)
- 56) Stathatos, E., Lianos, P., Stangar, U. L., Orel, B. and Judeinstein, P. : *Langmuir*, **16**(23), 8672 (2000)
- 57) Morgan, A. B., Antonucci, J. M., Vanlandingham, M. M., Harris, R. H. and Kashiwagi, I. : *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **83**, 57 (2000)