ポリ(L-乳酸)/生分解性ポリエステルブレンドフィルムの力学的性質

高 木 潤^{*1,*2}・根本 友 幸^{*1}・高 橋 辰 宏^{*2}・谷 口 貴 史^{*2}・小 山 清 人^{*2}

Mechanical Properties of Poly (L-lactic acid)/ Biodegradable Polyester Blend Films

Takagi, Jun^{*1,*2}/Nemoto, Tomoyuki^{*1}/Takahashi, Tatsuhiko^{*2}/
Taniguchi, Takashi^{*2}/Koyama, Kiyohito^{*2}

Biodegradable Poly (L-lactic acid) [PLLA] / Poly (butylenes succinate) [PBS] or PLLA / Poly (butylenes succinate adipate) [PBSA] blend films were prepared. We have investigated the thermal and mechanical properties of the resulting films by using dynamic mechanical analysis, differential scanning calorimetry (DSC), tensile properties and morphological analysis. The experimental dynamic mechanical results suggested that blending of PBS or PBSA into PLLA caused an increase of the storage modulus (E') as a result of the crystallization of PLLA. From the DSC results, it was also demonstrated that the crystallization of PLLA was accelerated by blending it with PBS or PBSA. An improvement in the mechanical properties was observed by blending PLLA with PBS or PBSA. This improvement was believed to be due to the PBS or PBSA becoming the matrix in the blended films.

Key words: Poly (L-lactic Acid) / Poly (butylenes succinate) / Poly (butylenes succinate adipate) / DSC / Dynamic mechanical properties / Morphology

1. 緒 言

近年環境問題の高まりから、プラスチック製品が自然環境中に棄却された場合、経時的に分解・消失し、最終的には自然環境中に悪影響を及ぼさないことが求められている。そこで、今日注目を集めているのが生分解性ポリマー材料である。ここでいう生分解性プラスチックの定義は“自然環境中に経時的に分解し、最終的には微生物に代謝され、自然環境に無害な低分子量物（水と二酸化炭素）に変わるプラスチック”¹⁾である。

生分解性プラスチックの中でも汎用プラスチックに近い物性や、成形加工性を有する原料として、一連の脂肪族ポリエステルが挙げられる。脂肪族ポリエステルでは、構成モノマーの選択により、ガラス転移点 (T_g)、融解温度等

の熱的性質をはじめとする各種物性の制御が容易であり、産業上の用途に適合する種々のポリマーの開発が行われている^{2)~4)}。

ポリ(L-乳酸)は、脂肪族ポリエステルのひとつである。乳酸は分子内に不活性炭素原子を有するため、L型・D型の光学異性体がある。ポリ(L-乳酸)はL型乳酸を重合したものであり、高剛性・高耐熱性・透明性の点から、ポリスチレン(PS)やポリエチレンテレフタレート(PET)を代替する材料として期待され、検討が進められている^{5),6)}。また、ポリ(L-乳酸)は、植物資源を原料としており、生体との適合性が良く、医用材料(例えば縫合糸や骨接合材など)および薬物除放性のマイクロカプセル形成材としても注目されている⁷⁾。しかしながら、ポリ(L-乳酸)は高剛性・高透明性といった特徴を有する一方で、ポリマー単体では非常に脆い材料であるため、実用に供することが困難である。この脆性を改良すべく、耐衝撃性成分となる低 T_g ポリマーをブレンドしたり⁸⁾、共重合する⁹⁾といった方法により改質が検討されている。低 T_g の生分解性プラスチックとしては、グリコールと脂肪族ジカルボン酸を主成分とするポリブチレンサクシネート(PBS)、およびポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA)が挙げられる。PBSおよびPBSAは軟質生分解性プラスチックであり、汎用のポリエチレンと同等の機械的性質を有し、微生

^{*1} 三菱樹脂㈱ 技術開発センター
長浜市三ツ矢町 5-8 (〒526-8660)
R&D center, Mitsubishi Plastics Inc.,
5-8, Mitsuya-cho, Nagahama 526-8660, Japan

^{*2} 山形大学工学部機能高分子工学科
山形県米沢市城南 4-3-16 (〒992-8510)
Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of
Engineering, Yamagata University
4-3-16, Jounan, Yonezawa 992-8510, Japan
2003. 1. 14 受理

Table 1 Composition and abbreviation of sample

	Blend 1	Blend 2	
Sample name	PLLA	PBS	PBSA
Products	Cargill-Dow NW 4031 D	SHOHWA HIGH POLYMER BIONOLLE 1003	SHOHWA HIGH POLYMER BIONOLLE 3003
Density (g/cm ³)	1.25	1.37	1.26
Grass transiton temperature (°C)	60	-32	-45
Melting temperature (°C)	180	114	95
Melt flow rate	4	3	3
Crystallizing temperature (°C)	95	83	57

Table 2 Molecular weight distribution characterized

	$M_n (\times 10^{-5})$	$M_w (\times 10^{-5})$	$M_z (\times 10^{-5})$	$M_v (\times 10^{-5})$	M_z/M_w	M_w/M_n
PLLA	1.2	2	3	2	1.5	1.7
PBS	0.89	1.6	2.8	1.6	1.7	2
PBSA	0.87	1.7	2.9	1.7	1.7	1.9

物分解性が高い。

そこで、本検討では PLLA の脆性を改良することを目的として、PLA に PBS および PBSA をブレンドしたフィルムを作製し、そのフィルムの粘弾性挙動、熱的性質、および機械的性質について検討を行った。

2. 実 験

2.1 サンプル

本研究でブレンドの第1成分として使用した生分解性ポリマーは、L-ラクチドの開環重合によって得られたカーギル・ダウ社製ポリ (L-乳酸) “Nature Works 4031” を用いた。ポリ (L-乳酸) は、ポリマー中の光学純度に依存して、結晶性が大きく変化するが、本研究では、D 体比率が 1.5% 未満であるポリ (L-乳酸) [PLLA] を用いている。

ブレンドの第2成分として使用した PBS は、昭和高分子社製の直鎖タイプであるビオノーレ 1003 [PBS] である。同様にブレンドの第2成分として使用した PBSA は昭和高分子社製のビオノーレ 3003 [PBSA] である。

表1にそれぞれのサンプルの諸物性についてまとめた。また、図1および表2にはそれぞれのサンプルの分子量分布を示す。

2.2 試料の作製

各サンプルのブレンドは、ドライブレンドした原料ペレットを、 ϕ 25 mm 二軸押出機 (スクリュ L/D=40) に供し、押出温度 200°C、スクリュ回転数 100 rpm にて混練し、ペレットを作製した。その作製したペレットを、露点 -48°C の除湿空气中 60°C で 24 時間乾燥した後、フルフライントスクリュを備えた ϕ 30 mm 単軸押出機に供し、設定温度 200°C、回転数 50 rpm で、リップギャップを 0.8 mm に調整した T ダイより溶融押し出し、設定温度 60°C のチルロールに接触させ、急冷することで厚み 150 μ m のシートを得た。フィルムスピードは 2 m/min にて行った。

2.3 粘弾性測定

固体試料の動的粘弾性温度分布はレオメトリックス社製の RSA-II を用い、-100°C ~ 200°C の範囲で測定を行った。測定条件については、駆動周波数は 10 Hz、印加ひず

Fig. 1 Molecular weight distribution curves of PLLA, PBS and PBSA

みは 0.10%, チャック間隔は 15 mm, 昇温速度は 3°C/min である。

2.4 DSC 測定

DSC 測定は、パーキンエルマー社製示差熱量計 DSC-7 を用い、試料量 10 mg のサンプルを窒素雰囲気下、5°C/min の昇温および降温速度で室温から 230°C まで測定を行った。

2.5 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

日本電子社製 JEM-1200 EX II を用いて行った。試料は前処理として OsO₄ にてブロック染色を 10 日間施した。観察条件は加速電圧 80 KV で行った。

2.6 引張試験

引張強伸度測定は、インテスコ社製引張試験機 Model 205 を用いて、フィルムの機械方向 (MD 方向) について測定を行った。測定およびサンプル形状は JIS-K 7127 に準拠し、温度 23°C、引張速度 200 mm/min にて測定を行った。

2.7 耐衝撃性試験 (ハイドロショット試験)

耐衝撃性試験は島津製作所製 HTM-1 型を用いて行った。

サンプル形状は 10 cm×10 cm であり、打ち抜き治具は 1/2 インチ、打ち抜き速度は 3 m/s にて行った。

3. 結果と考察

3.1 粘弾性の性質

図 2 に PLLA, PBS, および PBSA 単体の粘弾性結果を示す。PLLA においては、60℃ 付近より貯蔵弾性率(E')が急激に低下し、85℃ で極小値を示した後、100℃ 付近より一定値となる。これは 60℃ 付近に PLLA の T_g が存在し、60℃ 付近よりミクロブラウン運動の凍結が開放され、分子鎖がゴム状態となり、 E' が低下するためである。さらに温度上昇し、85℃ 付近になると試料は結晶化しはじめ、分子鎖の運動が制限されるために、 E' は再び増加し、100℃ で結晶化が終了すると一定値をとると考えられる。一方 PBS においては、-35℃ 付近より E' がなだらかに減少し、100℃ 付近から急激に低下する。これは PBS の T_g が -35℃ 付近に存在し、-35℃ 付近より、ミクロブラウン運

Fig.2 Storage modulus (E') as a function of temperature of PLLA, PBS and PBSA

Fig.3 Storage modulus (E') as a function of temperature of PLLA/PBS=100/0, PLLA/PBS=80/20, PLLA/PBS=60/40, PLLA/PBS=40/60, PLLA/PBS=20/80, PLLA/PBS=0/100

動の凍結が開放され、分子鎖がゴム状態となり E' が低下し、100℃ 付近になると熔融状態となるためと考えられる。

また、PBSA においては、PBS と同様の傾向を示す。しかし、PBSA は PBS に比べ、 E' がなだらかに減少し始める温度が約 10℃ 低く、急激に減少し始める温度においては約 20℃ 低い。PBSA は、PBS に約 10 mol% アジピン酸を共重合している。そのため PBSA は PBS より T_g が約 10℃、融点が約 20℃ 低下する。

図 3 には PLLA に PBS をブレンドした場合の粘弾性結果を示す。PBS の増加に伴い、-35℃ 付近からの E' のなだらかに減少する割合が大きくなる。また、PLLA 単体では 85℃ 付近で極小値を示したあと 100℃ 付近で一定値になるのに対し、PBS をブレンドすると 80℃ 付近で極小値を示したあと 95℃ 付近で極大値を示す。また、80℃ 付近の E' の減少率が PBS の増加に伴って小さくなる。この結果は脂肪族ポリエステルの一つであるポリ- ϵ -カプロラクトン (PCL) を PLLA にブレンドした場合と一致する¹¹⁾。この現象は PLLA に PBS をブレンドすることによって PLLA の低温結晶化が促進されるために起こったと考えられる。

図 4 には PLLA に PBSA をブレンドした場合の粘弾性結果を示す。PLLA/PBS ブレンド系が 95℃ 付近に E' の極大値が認められたのに対し、PLLA/PBSA ブレンド系は 87℃ 付近に E' の極大値が見られ、80℃ 付近での E' の減少率が PBSA の増加に伴って小さくなる。PLLA/PBS ブレンド系と同様に、PLLA に PBSA をブレンドすることによって PLLA の低温結晶化が促進されるために起こったと考えられる。

3.2 DSC 測定

PLLA, PBS および PBSA 単体の昇温過程の DSC 曲線を図 5 に示す。PLLA では、60℃ 付近に T_g と考えられるベースライン変化が認められた。より高温では、98℃ 付近を極大とするブロードな発熱ピークが得られ、PLLA 分子鎖はガラス転移を経由した後、セグメント運動が活発化

Fig.4 Storage modulus (E') as a function of temperature of PLLA/PBSA=100/0, PLL/PBSA=80/20, PLLA/PBSA=60/40, PLLA/PBSA=40/60, PLLA/PBSA=20/80, PLLA/PBSA=0/100

Fig. 5 Differential scanning calorimetry thermograms of PLLA, PBS and PBSA

Fig. 6 Diffierential scanning calorimetry thermograms of PLLA, PBS and PBSA

して低温結晶化が生じたと判断される。さらに高温では、168°C 付近にその結晶が融解する吸熱ピークが現れた。また、PBS については115°C 付近に結晶の融解による吸熱ピークが見られ、PBSA については90°C 付近に結晶の融解による吸熱ピークが見られる。

図6にはそれぞれの降温過程のDSC 曲線を示す。PLLA は95°C 付近に若干の発熱ピークが見られた。これは結晶化に伴うものと判断される。一方、PBS は84°C 付近に発熱ピークが見られる。この発熱ピークは結晶化によるものと判断される。PBSA は、PBS 系の発熱ピークよりも約

Fig. 7 Differential scanning calorimetry thermograms of PLLA/PBS = 100/0, PLLA/PBS = 80/20, PLLA/PBS = 60/40, PLLA/PBS = 40/60, PLLA/PBS = 20/80, PLLA/PBS = 0/100

25°C 低い57°C 付近に発熱ピークが見られる。また、この発熱ピーク面積に対応するエンタルピー変化(ΔH_c)をPBS 系と比較すると、PBS 系が70 J/g に対し、PBSA は55 J/g と低い。また、降温過程のDSC 結果から、PLLA はPBS 系やPBSA よりも結晶化速度が低いと判断される。

図7にはPLLA/PBS ブレンド系の昇温過程のDSC 結果を示す。ブレンドによるPBS および PLLA それぞれの融点の移動は見られない。PLLA/PBS ブレンド系では、スズ系化合物などのエステル交換促進材を添加することによりエステル交換反応が生じることが知られている¹⁰⁾。本研究によるPLLA/PBS ブレンド系はPBS および PLLA それぞれの融点の移動が見られていないことからエステル交換反応は起きておらず、非相溶系であることが示唆される。相溶系のポリマーアロイは、その特性がそれぞれの成分の体積分率の算術平均の関係になることが多く、特に衝撃強さが特異的に高くなることは期待できない。これに対して非相溶系における微細な相分離型ポリマーアロイでは、弾性率や強度をあまり低下させることなく耐衝撃性を大きく向上させることができるため、近年のポリマーアロイ開発の重要な手法となっている。また、PLLA の結晶化による発熱ピークがPBS をブレンドすることにより低温側にシフトし、PLLA/PBS = 20/80 以上になるとピークが現れなくなった。このことからPBS をブレンドすることにより PLLA の低温結晶化が促進すると考えられる。また、この傾向は脂肪族ポリエステルの一つであるPCL をブレンドした時にも同様の傾向となる¹¹⁾。このようなPBS をブレンドすることによるPLLA の結晶化速度の増大は、降温過程のDSC 結果からは見られない。このことからPBS 添加によるPLLA の結晶化の増大はフィルム製膜時では生じにくく、製膜したフィルムを低温結晶化する場合に起こると考えられる。

Fig.8 Differential scanning calorimetry thermograms of PLLA/PBSA = 100/0, PLLA/PBSA = 80/20, PLLA/PBSA = 60/40, PLLA/PBSA = 40/60, PLLA/PBSA = 20/80, PLLA/PBSA = 0/100

Fig.9 Tensile strength and elongation at break of PLLA/PBS and PLLA/PBSA blended films as a function of PLLA content ; for strength PLLA/PBS, PLLA/PBSA, for elongation PLLA/PBS, PLLA/PBSA

図8には PLLA/PBSA ブレンド系の昇温過程の DSC 結果を示す。PLLA/PBS ブレンド系と同様の傾向が見られた。PBSA および PLLA それぞれの融点の移動は見られなく、PLLA の結晶化による発熱ピークが PBSA をブレンドすることによって低温側へと移動し、PLLA/PBSA = 20/80 以上になるとピークが現れなくなった。このことから PBSA は PBS と同様に、ブレンドすることにより PLLA の低温結晶化を促進すると判断される。

3.3 機械的性質

図9には各ブレンド体フィルムの MD 方向の引張破断

Fig.10 Hydro shot value of PLLA/PBS and PLLA/PBSA blended films of PLLA/PBS and PLLA/PBSA as a function of PLLA content

強度および引張破断伸度を示す。PLLA の測定結果は引張破断伸度が数%で自然伸張域が見られず、硬くて脆い性質を示した。PBS の測定結果は 660% の引張破断伸度があり、粘り強いことを示している。PBSA は 950% の引張破断伸度があり、PBS よりも粘り強いことを示している。ブレンドしたものは PLLA 含有量が 40 wt% から PLLA と比べて大きな引張破断伸度を示し、ブレンドする成分自体の引張破断伸度に比例して大きくなった。

図 10 には各ブレンドの耐衝撃性試験結果を示す。PLLA の測定結果は 53 N·mm で引張試験同様脆い性質を示した。PBS の測定結果は 450 N·mm と PLLA よりも耐衝撃性に優れていることを示している。PBSA の測定結果は 1500 N·mm と PBS 系よりも耐衝撃性に優れていることを示している。PLLA/PBS ブレンド系については、PLLA 含有量が 40 wt% 以下で耐衝撃性の向上が見られた。PLLA/PBSA ブレンド系は、PLLA 含有量が 60 wt% 以下で耐衝撃性の向上が見られた。

図 11, 12 には各ブレンドフィルムの TEM によるモルホロジー観察結果を示す。各ブレンドとも PLLA 含有量が 60 wt% までは PBS および PBSA がドメイン構造を有し、ドメインは MD 方向に大きく引き延ばされている。PLLA 含有量が 40 wt% 以下では海島構造が反転し、PLLA がドメイン構造を有し、ドメインは MD 方向に引き延ばされている。PBS および PBSA がドメイン構造を有する場合、PBS および PBSA は MD 方向に引き延ばされる形で繊維状に分散しているが、PLLA がドメイン構造を有する場合、PLLA は MD 方向にあまり引き延ばされていない。このモルホロジーの差は、チルロールの冷却温度と PLLA と PBS または PBSA の T_g の差が影響していると考えられる。表 1 に示すように PLLA の T_g が 60°C であるのに対し、PBS は -32°C、PBSA は -45°C である。よって 60°C で温調されたチルロールによって冷却される場合、PLLA は T_g 近傍まで冷却されるが、PBS および PBSA は T_g よりも高い温度までしか冷却されない。熔融時における 2 成分非相溶系ブレンド系は、静止状態ではドメインは

Fig. 11 TEM micrographs of PLLA/PBS films

Fig. 12 TEM micrographs of PLLA/PBSA films

最も安定した球状になっているが、せん断流動で変形させると流動方向に引き延ばされ楕円体となり、楕円体に変形されたドメインは、その粘度、表面積、界面張力などで決まる緩和時間で球状に戻る。PLLA/PBS および PBSA ブレンド系において、PLLA がマトリックスを形成する場合、チルロールによってマトリックスが T_g 近傍まで冷却されるため、ドメインを形成する PBS および PBSA は押出管路内で受けるせん断流動、および口金とチルロールとの間での引き落としによる伸長変形により MD 方向に引き延ばされたまま固化すると考えられる。一方 PBS および PBSA がマトリックスを形成する場合、チルロールで T_g 以上の温度で冷却されるため、ドメインを形成する PLLA はある程度緩和し、球状に戻るためにモルホロジーに差異が見られると考えられる。

各ブレンドの相構造は、PLLA の含有量によって反転する。PLLA/PBS ブレンド系では、PLLA 含有量が 40 wt% 以下で PLLA がドメイン構造を有する。PLLA/PBS ブレンド系で、PBS の含有量が 60 重量%以上から機械的性質および耐衝撃性が向上するのは、機械的性質および耐衝撃性が PLLA よりも優れる PBS がマトリックスを形成する場合に向上すると判断される。一般に堅い高分子マトリックスに柔らかい分散成分を添加すると耐衝撃性が向上する。耐衝撃性の改良の程度はマトリックスの種類によって差があるが、添加された分散成分の種類と特性にも関連する。強靱化メカニズムおよび耐衝撃強さに影響を及ぼす因子については、ほとんどの研究者がドメインの含有量、ドメイン粒子直径と形状、ドメイン粒子間の距離、ドメインの機械的性質、マトリックスの構造と特性、マトリックスとドメインの界面間の接着、および変形温度と速度などをパラメータとして検討を行っている。高剛性、高耐熱性、透明性の点で類似する PET 系においても、PET をマトリックスとするポリマーアロイの研究が多く報告されている^{12)~22)}。よく注目されるのはアロイの混合状態あるいは分散モルホロジーである。ドメインはその種類、マトリックスとの相溶性、充填量、混合時のせん断応力差などの要因で多様な形状を取り得ることが知られている。本研究における PLLA 含有量が多い PLLA/PBS ブレンド系は、ドメイン構造を有する PBS が繊維構造となっているため、耐衝撃性は PLLA 単体と同等でしかないと思われる。一般に非相溶系ブレンドの場合の海島構造は押出機や押出条件などによっても左右される。PBS が繊維状ではなく球状に近い状態でさらに微分散できるような押出条件および成膜条件でシート化することで少量添加でも耐衝撃性が向上する可能性がある。

一方、PLLA/PBSA ブレンド系フィルムにおいては、耐衝撃性が PLLA の含有量が 40 wt% でも改善されている。PLLA/PBSA = 60/40 のブレンドフィルムは、PLLA がマトリックスを形成しているにもかかわらず耐衝撃性が向上している。粘弾性結果から、PBS 系の引張弾性率が約 700 MPa であるのに対し、PBSA の引張弾性率は約 400 MPa となり、PBSA は PBS に比べてやわらかいことがわかる。また耐衝撃性試験結果から、PBS の測定結果が 450 N・mm であるのに対し、PBSA は 1500 N・mm となり、PBSA は PBS に比べ耐衝撃性に優れている。これらのことから

PLLA/PBSA ブレンド系の場合、PBSA がドメインを形成している場合でも、PBS よりもゴム成分的な役割を果たすために耐衝撃性が向上すると判断される。また、PLLA/PBS ブレンド系と同様に、PLLA の含有量が 20 wt% の PLLA/PBSA ブレンド系の耐衝撃性は PLLA 単体と同等でしかない。これは、PLLA/PBS ブレンドと同様に、ドメイン構造を有する PBSA が繊維構造であるためであるため、少量添加では耐衝撃性が向上しにくいと考えられる。また、PBS と同様に PBSA が繊維状ではなく球状に近い状態でさらに微分散できるような押出条件および成膜条件でシート化すれば少量添加でも耐衝撃性が向上する可能性がある。

4. 結 論

本研究では、ポリ (L-乳酸) [PLLA] にポリブチレンサクシネート [PBS], またはポリブチレンサクシネートアジペート [PBSA] をブレンドしたフィルムの粘弾性挙動、熱的性質、力学的性質について検討を行った。これらを以下にまとめた。

- 1) PLLA に PBS をブレンドすると、PLLA の結晶化が促進される。この結晶化の促進により 80℃ 付近の温度変化に伴う貯蔵弾性率の変化が異なってくることがわかった。
- 2) PLLA に PBSA をブレンドすると、PBS と同様に PLLA の結晶化が促進される。
- 3) PLLA/PBS ブレンドフィルムの機械的性質 (引張特性) は、PBS の含有量が 60 重量%以上から改善されることがわかった。
- 4) PLLA/PBSA ブレンドフィルムの機械的性質 (引張特性) は、PBSA の含有量が 60 重量%以上から改善されることがわかった。
- 5) PLLA/PBS ブレンドフィルムの耐衝撃性は、PBS の含有量が 60 重量%以上になると PBS がマトリックスを形成するために改善されることがわかった。
- 6) PLLA/PBSA ブレンドフィルムの耐衝撃性は、PBSA がゴム成分的な働きをするために、PBSA の含有量が 40 重量%以上から改善がみられることがわかった。

参 考 文 献

- 1) Pamphlet of Biodegradable Plastics Society Japan (1996)
- 2) Yamashita, S. : *Synthetic Resins*, **37** (7), 52 (1990)

- 3) Takiyama, E. and Fujimaki, T. : *Plastics*, **43** (10), 87 (1992)
- 4) Sawada, H. : *Bio. Ind.* **10** (2), 98 (1993)
- 5) Ozeki, E. and Ohara, H. : *Earth Environment*, **44** (9), 95 (1993)
- 6) Kawashima, N. : *Earth Environment*, **28** (10), 82 (1997)
- 7) Takazawa, H. Suzuki, M. and Shimamoti, T. : Seibunnkai Koubunshi, (Y. Ikada Ed.), **1** (1994), *Koubunshi Kankoukai*
- 8) Tsuji, H. : *Polymer Preprints*, **45**, 1194 (1994)
- 9) Gulding, D. K. : *Polymer*, **20**, 1459 (1979)
- 10) Ajioka, M. et. Al. : *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **68**, 2125 (1995)
- 11) Yamaguchi, H., Ogata, N., Nakagawa, M., Yanagawa, T. and Ogihara, T. : *Senikougyou kennkyuu kyokai*, **23** (1999)
- 12) Gelles, R., Modic, M. and Kirkpatrick, J. : *SPE ANTEC*, **513** (1998)
- 13) Pillon, L. Z. and Utracki, L. A. : *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1300 (1984)
- 14) Zheng, J. Q. and Kyu, T. : *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1004 (1992)
- 15) Fakirov, S. and Evstatiev, M. : *Polymer*, **34**, 4669 (1993)
- 16) Shingankuli, V. L., Jog, J. P. and Nadlkami, V. M. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1463 (1994)
- 17) Ou, C. -F. and Lin, C. -C. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1223 (1994)
- 18) Gravalos, K. G. and Kamdar, J. K. : *Polym Eng. Sci.*, **34**, 1709 (1994)
- 19) Akkapeddi, M. K., Van Buskirk, B. and Swamikannu, X. : *Am. Chem. Soc., Polym. Matter. Sci. Eng.*, **67**, 317 (1992)
- 20) Jabarin, S. A., Lofgren, E. A. and Shah, S. B. : In *Emerging Technologies in Plastics Recycling*, Ch. 17, G. D. Andrews Chemical Society, Washinton, D. C. (1992)
- 21) Young, M. W., Xanthos, M. and Biesenberger, J. A. : *SPE ANTEC*, **1835** (1989)
- 22) Stewart, M. E., Cox, A. J. and George, S. E. : 5th Intern. Conf. Alloys & Blends, Ann Arbor, Mich. (1992)