押出・混練関係

田 上 秀 一*・家 元 良 幸*

1. ま え が き

「押出成形」とは、複数の専門書を紐解くと「押出機に取り付けたダイ出口の形を転写して形状を付与する成形法」と理解できる。そのため押出成形の守備範囲は、考え方によっては紡糸・フィルム成形・パイプ成形なども含まれ、非常に幅広い。また、二軸押出機を用いた混合・混練も「押出成形」のカテゴリに含まれることもある。この守備範囲の広さが「押出成形」に関する議論の焦点を絞りにくくし、年次大会等でセッションを開いても発表件数が少ないという結果を招くのであろう。しかし、世界的には押出成形の分野はまだまだ元気といえる。その証拠に、例えば今年7月に山形で開催されるPPS-22 (Polymer Processing Societyの年次大会)では、多くの研究発表がエントリーされている。本稿では、2005年に成形加工関連の雑誌に出版・発表された押出成形関連の論文の中から、筆者が興味を持っている計算機シミュレーション、押出機、ナノコンポジットに関連する論文について、それぞれの研究動向に関する私見を混ぜながらごく簡単に紹介したい。なお、多少個人的な主観が入った内容や論文の引用になることをお許し願いたい。

2. 押出成形のシミュレーション研究

2.1 ダイ内樹脂流動の研究

押出成形におけるシミュレーション研究でまず想像するのが溶融樹脂の流動解析である。特に、ダイ内外における溶融樹脂流動を扱う場合、一昔前までは粘弾性流動計算が主流であったが、計算の煩雑さや計算時間がかかるわりには実験結果とあまり合わないということから、近年はどうも敬遠されがちであり、最近の研究例を見ると純粘性非ニュートン流体（粘度の非ニュートン性は持ち合わせているが、弾性は持っていない流体）を用いた研究例が多い。その代わりというわけではないが、流体内の温度変化を考慮した非等温解析を行った研究例が多く見受けられた。例えば、Sun と Gupta¹⁾はPELDOMというソフトウェアを用いて、押出フラットダイの最適設計を試みている。ダイ出口における流速が一定になるような最適化をBFGSアルゴリズム²⁾と呼ばれる手法を使用したダイ形状の最適化

を試みている。試験流体は、せん断粘度には読者にもなじみのCarreauモデル、伸長粘度にはSarkar-Guptaモデル³⁾を用いており、流体の伸長流動特性も考慮されている。SmithとWang⁴⁾は、押出シートダイのデザイン最適化を試みている。押出シートダイ内流れをHele-shaw流れと仮定してモデル化し、流体は非等温の純粘性非ニュートン流体を考えている。この解析では、シート幅方向の約8割程度の領域でフラットな速度分布を実現できるダイ形状が提案できたとしている。Torresら⁵⁾は、Space marchingアルゴリズムを用いたダクト内を通過する三次元粘弾性流動解析を行い、二次流れを捉えることができたと同時に、計算容量の低減化と計算時間の高速化を実現している。この解析では、構成方程式に粘弾性流体の特性を表すPTTモデルとCEFモデルを用いており、粘弾性流体の支配方程式をまじめに解いていると判断できる。最近、注目度の高い発泡押出成形についても流動シミュレーション研究が行われており、ShiodeとIsaki⁶⁾はPolyflowのソフトウェアに樹脂の温度とCO₂の濃度の関数としてCO₂を溶解させた樹脂の粘度式をユーザ・サブルーチンとして導入し、押出ダイ内におけるガス溶解高分子溶融体の樹脂流動計算を行っている。技術的には非等温純粘性非ニュートン流体の流動解析と同様であるが、計算で得られる流路内の圧力はダイ内における発泡現象を予測するのに寄与するため、役にたつシミュレーションである。

以上の研究例から共通なキーワードを探すと「三次元」という言葉が挙げられる。計算環境が充実してきた現代において、より現実に近い流路形状で流動モデルを構築して問題を解くことは必須となってきたようである。また、「実験値とある程度一致する」と「計算時間が短い」というニーズを満たすためか、流体モデルとしては「粘弾性」よりも「純粘性非ニュートン」が好まれる傾向もある。計算技術が格段に進歩し、粘弾性流動問題が昔に比べると手軽に計算できるようになっているのであるが、結果が素早く出ることを要求されることが大きく影響しているだろう。個人的には、次節に挙げる押出機内樹脂流動の粘弾性流動解析は極めて興味ある研究内容であるが、無理すればいろいろな計算ができるようになった昨今では、いろいろな諸問題についてシミュレーション技術を使って解決するに当たり、粘弾性流動計算が果たして必要なのかどうかを判断していくことが大事であると感じる。

2.2 押出機内の解析

計算機の進歩に伴いもっとも充実してきた分野として押

* Tanoue, Shuichi/Iemoto, Yoshiyuki
福井大学大学院工学研究科材料開発工学専攻
福井市文京 3-9-1 (〒910-8507)
2006.5.30 受理

図1 かみ合い型異方向回転型二軸スクリュ押出機先端部分における溶融樹脂の温度分布の計算例⁽¹⁾

出機内における樹脂挙動の解析があるだろう。ご存じのように押出機内における樹脂流動部の流路形状はたいへん複雑なため、解析領域を定義するには多くのメッシュを三次元的に切る必要があり、必然的に自由度や計算容量は増大し、計算時間も長くなる。このような計算は十数年前までは大型計算機でないと実現できなかったが、現在ではワークステーションレベルの機器で十分な計算が可能となっている。これまでは、溶融体は充填しているという仮定の下、樹脂流動解析を行う研究が進められており、現在でも単軸押出機の計量部における熱可塑性エラストマーの流れを三次元計算した事例⁷⁾などが見られる。一昔までは押出機内における流動問題を解くだけで立派な成果になっていたのであるが、最近はそれだけではなく、流動解析結果をベースにして、粒子追跡法を用いて混合状態の評価を行った研究^{8),9)}や反応速度式を連成させて押出機内における重合反応状態と混合評価を行った研究¹⁰⁾など、プラス α の成果を求める研究が取り組まれている。一方、計算機の性能、特に計算容量を最大限に活かした事例として、押出機とダイ先端部分を同一な計算領域として解くという研究がなされている¹¹⁾。図1は、かみ合い型異方向回転型二軸スクリュ押出機内樹脂流動における樹脂温度分布の計算結果事例⁽¹⁾である。白黒の図面で見にくいですが、下流へ進むにつれ樹脂温度が増加している様子がわかる。ある程度の計算の工夫は必要であるが、現存する計算機的能力をフルに活かすことでこのような解析も可能となってきたのであろう。また、日頃より疑問に思っていたことのひとつとして、押出機内樹脂流動解析のほとんどは溶融樹脂を純粘性非ニュートン流体として解く例がほとんどであったが、押出機内樹脂流動に流体の弾性は影響しないのかということである。それを意識してか、粘弾性流体を用いた押出機内樹脂流動解析の研究も見られるようになった。KhalifehとClermont¹²⁾はPTTモデルを用いた単軸スクリュ押出機内樹脂流動を試みている。計算結果に関し、粘弾性流体と純粘性非ニュートン流体とで比較したところ、細かい違いはあるが大きな違いは見られないとしているが、高せん断速度域での粘弾性流体の計算を実現させることは、今後の課題であるとしている。

押出機内の樹脂挙動解析の研究でいつも話題になる問題として、(1) 混練部等における非充填状態の解析、(2) 固体輸送部から溶融部におけるペレットの溶融挙動の解析、が挙げられる。一時期、非充填系をどう表現するかいろいろな研究者によって検討がなされたが、計算モデル構築の難しさからあまり進んでいない印象である。それに替わり、固体輸送部におけるペレットの挙動あるいは溶融部におけるペレットの溶融挙動を捉えようとする試みが外国雑誌等で発表されるようになってきた。MoyseyとThompson¹³⁾はDEM (Discrete Element Method) 法をベースとした単軸スクリュ押出機内における固体輸送部の計算モデルを提案した。ペレットを球形である、ペレット-ペレット間やペレット-バレルまたはスクリュ間の相互作用を考慮する、粒子の運動はニュートンの第二法則に従うとする、などの仮定を施し、計算モデルを構築している。図2は、単軸スクリュ押出機のホッパ部付近における粒子の運動の様子を示した図¹³⁾である。ホッパ部に存在する色の付いた粒子が上流側からスクリュ溝部へ移動し、スクリュの回転が進むにつれ、色の付いた粒子群がばらばらになっていることが分かる。ちなみに、この計算は、1 GB の DDR SDRAM を搭載した Pentium 4 搭載の PC を使用して、計算上の経過時間 20 s までの計算をするのに約 3 日かかるそうである。DEM 法は粒子群の動きを捉えるには便利な方法であり、DEM 法を利用して二軸スクリュ押出機内におけるペレットの溶融過程を捉えることを目指した研究¹⁴⁾も発表されている。ただ、粒子ひとつひとつの動きを計算で追うため、計算負荷や計算時間も多くなるので、工業的にはどうしても敬遠されがちである。そのため、マクロな計算モデルを構築しようとする流れがある。ZitzenbacherとLangecker¹⁵⁾は、単軸押出機内における非晶性ポリマーと半結晶性ポリマーの可塑化に関する計算モデルを提案している。これは、ソリッドベッド中のエネルギー収支とTadmorら¹⁶⁾により導出されたソリッドベッド中の温度分布を用いてバレルにおけるソリッドベッドと溶融フィルム部の境目が動く速度を計算するモデルである。スクリュ溝中のソリッドベッドの分布が計算されているが、検証はこれか

図2 DEM法による単軸押出機の固体輸送部におけるペレットの動きの計算結果例¹³⁾。スクリュ回転数：75 rpm、ペレット直径：3 mm、バレル直径：50.8 mm、経過時間は、(a) 2.0 s、(b) 2.5 s、(c) 3.0 s、(d) 3.5 s、(e) 4.0 s、(f) 4.5 s、(g) 5.0 s、(h) 5.5 s

らという印象である。

全体を通じ、押出成形のシミュレーション研究の論文を紐解くと、研究の実施にあたり、ソフトウェアを利用せず、独自にコードを組んでいる事例が多いことに意外な印象を受けた。ソフトウェアで議論できる内容は少なくとも現段階ではまだ論文に値する内容にはならないことを意味しているのかもしれない。とはいえ、論文発表されている流動問題はいずれも一筋縄ではいかない難しい問題ばかりである。現状のソフトウェアではユーザの満足するレベルまで表現することは難しいということもいえそうである。

3. 押出成形の実験研究

3.1 押出機の実験研究

押出成形の実験研究は、シミュレーション研究よりも意外と多く発表されている印象を受けた。このうち、押出機の実験研究でよく挙がる話題に「混合物を如何によく分散させるか」がある。これは、ある意味押出成形における永遠の悩みと言っても過言ではないだろう。よく分散させるにはどうすればよいか、分散の評価方法はどうか、などという問題を解決するために現在でも様々な試みが行われている。Shon と White¹⁷⁾は炭酸カルシウムとガラス繊維の破断を評価するために様々な押出機を用いてPPをマトリックス材として混練実験を行い、SEM観察による粒子の凝集状態や繊維破断の観察結果を用いて、分散状態を評価するモデル構築を試みた。Ishibashi と Kikutani¹⁸⁾は、二軸押出機を使ってPPにタルクを混練する系を用いて、PPのMFRやタルクのサイズ、配合比を変化させた場

合のタルクの分散状況を評価し、フィラーの分散を成功させるためのフローチャートを作った。Erol と Kalyon¹⁹⁾は、グラファイト粒子を用いたフィラー充てん系ポリマーの混合状態に関して、広角X線回折測定結果を用いて評価した。クレーなどナノオーダーの大きさをもつフィラーの分散についても検討されているが、その話は次の節で述べることにする。これらの問題は、まだ確たる理論や評価モデルがないことから、現在でもなお重要な研究課題となっている。

最近の実験研究の傾向を表すキーワードのひとつに「オンライン計測」がある。オンライン計測は混合・混練または押出操作中など機械を止めずに押出機内やダイ内の樹脂の状態を把握することができるため、工業的に有益であるCovas と Machado²⁰⁾は、側面に様々なデバイスを取り付けられる押出機により、反応押出のオンラインモニタリングを試みた。図3に示すように、計測ユニットにはサンプリング、滞留時間分布を測定するための光感知器、オンラインキャピラリーレオメータ、オンライン振動レオメータを取り付けることができる。ユニットの位置を押出機内で変えることで、反応ブレンド系の押出機内におけるオンラインモニタリングを可能とした。Wang と Min²¹⁾は、超音波を用いてかみ合い型異方向回転型二軸スクリュ押出機内におけるポリマーの溶融状態のインラインモニタリングを行った。超音波を用いた技術は溶融樹脂内のフィラー分散状態を把握することにも利用されており、Sun ら²²⁾は超音波によるモニタリング技術とニューラルネットワークを組み合わせて、ポリマーの押出プロセスにおいて、最適なフィラー分散を実現できるプロセスを探し出す試みを行っている。Cassagnau ら²³⁾はUV蛍光トレーサーを用いて滞留時間分布を測定し、その結果を用いて二軸押出機による液体/ポリマー系の混合・混練の評価を行っている。滞留時間分布は、押出機の特に混練性能を評価するときに有用である。この研究例として、押出機の二点間における材料の導電率の測定をベースとしたオンライン測定システムにより同方向回転型二軸押出機の各スクリュエレメントの局所滞留時間を測定し、スクリュエレメントの種類による局所混練状態の違いを考察した例²⁴⁾がある。

多くの二軸押出機のスクリュはいくつかに分割できるセグメント式である。それをどのエレメントを選択すればよいか設定するのは、悩みの種のひとつである。経験的に多くの知見が積み重ねられてきているが、短時間でうまく設計できるようになればという要求度はまだ高い。そのひとつの試みがGaspar-Cunha ら²⁵⁾の研究である。彼らは、Multiobjective evolutionary アルゴリズムと呼ばれる手法を用いてスクリュエレメント配置の最適化を試みている。この方法による最適化は、従来の試行錯誤による方法に比べ、手間がかからない方法なりうることもあり、今後の研究の展開が期待される。

3.2 押出機を用いたナノコンポジットの溶融混練

「ナノコンポジット」は近年のプラスチック成形加工ではトレンドなキーワードのひとつとなっている。特に、本稿で着目する「ポリマー/クレー系ナノコンポジット」に関する研究は、一時期の勢いに比べ、だいぶ落ち着いた印象を受けるが、関連論文は年々増えている感がある。何らかの結果が出て論文を執筆し、掲載されるまでのイン

図3 押出機のオンラインモニタリングとサンプリングの装置図²⁰⁾

ターバルがだいたい1年以上であることを考えると、論文発表の状況と現状とは多少の温度差があると考えてよく、数年前の活況が容易に想像できる。

さて、二軸押出機による溶融混練により得られたナノコンポジットの特性に関する研究もまた数多く発表されているが、クレーの有機修飾の影響や添加剤の影響など仕込む材料の種類に着目した研究例が主であり、溶融混練に焦点を絞った研究例といえば、PA6/クレー系に着目し様々な押出機を利用してサンプルを作成し、クレーの分散性などの比較・評価を行った Dennis ら²⁶⁾の論文以外はあまり見られなかった。しかし最近になり、混合・混練プロセスに焦点を当てて検討した研究発表が発表され始めてきた。例えば、筆者ら²⁷⁾はポリスチレン/有機変性クレー系に関して二軸押出機のスクリュエメント、混練温度によるナノコンポジットの機械的特性や分散性の影響を検討したが、いずれも大きな影響は及ぼさないという結論を得ている。Nassar ら²⁸⁾は、同じくポリスチレン/有機変性クレー系に着目し、二軸押出機を用いてマスターバッチを作成し、そのあと単軸スクリュ押出機の先端に図4に示すような Torpido と呼ばれるミキシングエレメントをつけた押出機をマスターバッチの希釈混練に用い、クレーの分散に対する Torpido の効果について検討している。伸長流動混合装置 (EFM) で見られる伸長-せん断の繰り返しはクレーの分散に効果的であることが示されているが、完全層剥離型ナノコンポジットを得ることはできなかった。ポリマー/クレー系ナノコンポジットの溶融混練に対する EFM の適用事例は Sepehr ら²⁹⁾や Tokihisa ら³⁰⁾により紹介されている。ポリスチレン/有機変性クレー系の場合、せん断流動部で発生する高せん断流れによりクレー中の有機変性物の熱分解が起こり、二軸押出機単体で作った混合物に比べ、インターカレートは進まない。一方では、ポリアミド6/有機変性クレー系の場合、二軸押出機による混練よりも層

剥離が促進されたという。伸長-せん断の繰り返しはクレーの層剥離に効果的であるという話は、伸長流れによりクレーを流れ方向へ配向させることで、そのあとの強いせん断流れで効果的にクレーへせん断をかけることができるというメカニズムで説明されている。

現在のところ、ポリスチレンやポリプロピレンといった無極性ポリマーをマトリックスとしたケースでは、例えば特殊な有機修飾をしたクレーを用いるか、マレイン酸基やオキサゾリン基をグラフト化したコポリマーを用いなければ、溶融混練により完全層剥離型ナノコンポジットを得ることは難しいようである。一方、この分野の研究も進み、「溶融混練によりいくらせん断をかけても完全層剥離型ナノコンポジットを得るのは不可能である」とする議論もある。確かに、せん断流れや伸長流れなど流れにより生じる「力」だけでは、完全層剥離型ナノコンポジットを得ることはできないだろう。しかし、せん断や伸長など流れの力を借りなければ効果的に完全層剥離型ナノコンポジットを得ることもやはり難しいと思われる。例えば、ポリプロピレン/クレー系の場合、バレル温度を低く、かつスクリュ回転数を大きくすると、せん断応力が大きくなるためクレーの分散が進み、初期弾性率が增加するという報告³¹⁾がある。溶融混練という操作は、化学的な力で実現できるナノコンポジット化を効率よく実現させるための「手助け」になると考えてよい。

ナノフィラーとして注目されている材料として、カーボンナノチューブ (CNT) や気相成長炭素繊維が挙げられる。いずれも数 wt% から 10 数 wt% といった少量混ぜることでプラスチックに導電性を持たせることができるという利点がある。この分野の溶融混練に関する研究も進んでいる。例えば、高瀬ら³²⁾はポリカーボネート/CNT 系に関して検討している。透過型電子顕微鏡観察によって CNT 凝集体の面積率から分散度の定量化を行い、分散度と押出

図4 Torpido形状²⁷⁾. 図中のS, G, FGは, Torpidoの断面形状の種類を表している. 詳細は文献²⁷⁾を参照

機における総せん断ひずみ量や体積抵抗値との関係が、スクリュデザインに依存せず、一定の関係を示すことを明らかにした。安田ら³³⁾はポリカーボネート/気相成長炭素繊維(VGCF)系に関して検討した。高瀬ら³²⁾が混練評価に導入している押出機における総せん断ひずみ量を算出するに当たり、二軸押出機の断面形状を偏心二重円筒と近似した流体モデルを考え、粘弾性流動計算により数値的に算出した値を評価に使っている。これらの分野は、CNTや気相成長炭素繊維が高価なことから溶融混練による本格的な実験研究の報告例がクレイ系に比べ多くないが、今後進展が期待される分野であろう。

3.3 ナノコンポジット溶融体の押出実験

ポリマー系ナノコンポジットの研究は、溶融混練に関する研究、その溶融体のレオロジーに関する研究が多く発表されてきたが、それらの研究が進むにつれ、ナノコンポジット溶融体の流動現象に関する研究も見られるようになってきた。Dazhuら³⁴⁾は、High-impact ポリスチレンと有機変性クレイを用いて二軸押出機による溶融混練でナノコンポジットを作り、そのレオロジー特性と押出特性について検討した。スウェル比は押出量に比例して増加するが、有機変性クレイの含有量の増加とともに減少するという結果を得ている。高分子溶融体のダイスウェル現象の実験研究は、現在でもポリスチレン溶融体について発表されている³⁵⁾が、ナノコンポジット溶融体に着目した研究例はまだ少ない。

溶融体の押出物の興味ある現象に「メルトフラクチャー」

がある。有名な不安定性の流動現象であるが、確たるメカニズムが充分理解されていないため、現在でも研究課題となっている。例えば、Muliawanら³⁶⁾は様々なポリエチレン溶融体のキャピラリーフローにおけるメルトフラクチャーについて検討している、ここでは、メルトフラクチャー現象と流動特性との関連づけを行っており、メルトフラクチャーは高い伸長速度におけるレオロジー特性と密接な関係があるとしている。この現象について、ポリマー/クレイ系ナノコンポジット溶融体に関する検討を行った研究事例が同じ研究グループ³⁷⁾によって発表された。ここでは、LLDPEとPPをマトリックスとして、Organic modifierの異なるクレイを用いて、マスターバッチによる溶融混練によりナノコンポジットを作成し、その成形性について検討した。その中で、有機変性クレイを用いることでクレイとマトリックスの親和性を改善することや、クレイの含有量を多くすることで、メルトフラクチャーを引き起こす境目を示す臨界せん断速度が増加するとしている。図5はPPをマトリックスとしたクレイ系ナノコンポジット溶融体の円管押出物の写真である³⁷⁾。クレイが混ざっていない系ではすべてのせん断速度において押出物表面の乱れが起こっているが、クレイを0.5 wt%含有させた系では押出物表面の乱れが起こっていないことがわかる。また、実操業を意識した押出実験としては、ポリマー/クレイ系ナノコンポジットでフィルムを作成し、その機械的特性などを測定した研究例がEVAやポリエチレン³⁸⁾、ポリ乳酸³⁹⁾をマトリックスとしたナノコンポジットで行われ、クレイが引っ張り方向に配向するといった結果を得ている。今後は、ナノコンポジットの成形性をより具体的に評価する必要性などから、今回挙げたようなナノコンポジット溶融体の流動現象に関する研究も増えてくるのではないかと考える。

4. あとがき

本稿では、2005年に出版・発表された押出成形関連の論文・研究発表からシミュレーション、押出機、ナノコンポジットに関連する論文について多少偏った私見を交えながらごく簡単に概説した。数年前と比べると、研究環境は劇的に変化し、研究内容も目的プラス α の成果が求められるようになった。それが今回、目を通した各論文からにじみ出ている印象を受けた。今後、これまで以上に様々な研究成果を目にすることだろう。この分野でも有益で優れた研究成果が発表されることを期待したい。

参考文献

- 1) Sun, Y. and Gupta, M.: *Int. Polym. Process.*, **20**, 380 (2005)
- 2) Nocedal, J. and Wright, S. J.: *Numerical Optimization* (1999), Springer
- 3) Sarkar, D. and Gupta, M.: *J. Reinf. Plast. Compos.*, **20**, 1473 (2001)
- 4) Simth, D. E. and Wang, Q.: *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 953 (2005)
- 5) Torres, A., Hrymak, A., Vlachopoulos, J., Moran, D. and DaFonseca, Z.: *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 249 (2005)
- 6) Shiode, H. and Isaki, T.: *Asian Workshop on Polymer*

図5 様々なせん断速度におけるPP/有機変性クレー系混合物の円管押出物の様子³⁷⁾。溶融温度は200℃。Noneは有機変性クレーの入っていないPP。I.44 PAは有機変性クレーI.44 PAの含有した混合物でカッコ内の数字は有機変性クレーの含有量。せん断速度はそれぞれ上段が450 s⁻¹、中段が600 s⁻¹、下段が750 s⁻¹

Processing 2005, Tao-Yuan, Taiwan (2005)

- 7) Ghoreishy, M. H. R., Razavi-Nouri, M. and Naderi, G. : *Comput. Mater. Sci.*, **34**, 389 (2005)
- 8) Alemaskin, K., Manas-Zloczower, I. and Kaufman, M. : *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1011 (2005)
- 9) Kajiwar, T., Uotani, A., Tomiyama, H. and Funatsu, K. : *Asian Workshop on Polymer Processing 2005*, Tao-Yuan, Taiwan (2005)
- 10) Zhu, L., Narh, K. A. and Hyun, K. S. : *Int. J. Heat and Mass Trans.*, **48**, 3411 (2005)
- 11) Malik, M. and Kalyon, D. M. : *Int. Polym. Process.*, **20**, 398 (2005)
- 12) Khalifeh, A. and Clermont, J.-R. : *J. Non-Newton. Fluid, Mech.*, **126**, 7 (2005)
- 13) Moysey, P. A. and Thompson, M. R. : *Powder Technol.*, **153**, 95 (2005)
- 14) 影本真也, 辻哲治, 梶原稔尚, 船津和守 : 成形加工'05, 405 (2005)
- 15) Zitzenbacher, G. and Langecker, G. R. : *Int. Polym. Process.*, **20**, 360 (2005)
- 16) Tadmor, Z. and Gogos, C. G. : *Principles of Polymer Processing* (1979), John Wiley & Sons
- 17) Shon, K. and White, J. L. : *Int. Polym. Process.*, **20**, 322 (2005)
- 18) Ishibashi, J. and Kikutani, T. : *Int. Polym. Process.*, **20**, 388 (2005)
- 19) Erol, M. and Kalyon, D. M. : *Int. Polym. Process.*, **20**, 228 (2005)
- 20) Covas, J. A. and Machado, A. V. : *Int. Polym. Process.*, **20**, 121 (2005)
- 21) Wang, D. and Min, K. : *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 998 (2005)
- 22) Sun, Z., Jen, C.-K., Yan, J. and Chen, M.-Y. : *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 764 (2005)
- 23) Cassagnau, P., Courmont, M., Melis, F. and Puaux, J. P. : *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 926 (2005)
- 24) van der Einde, R. M., Kroon, P., van der Goot, A. J. and Boom, R. M. : *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 271 (2005)
- 25) Gaspar-Cunha, A., Covas, J. A. and Vergues, B. : *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1159 (2005)
- 26) Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W. and Paul, D. R. : *Polymer*, **42**, 9513 (2001)
- 27) Tanoue, S., Utracki, L. A., Garcia-Rejon, A., Tatibouet, J. and Kamal, M. R. : *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 827 (2005)
- 28) Nassar, N., Utracki, L. A. and Kamal, M. R. : *Int. Polym. Process.*, **20**, 423 (2005)
- 29) Sepehr, M., Utracki, L. A., Zheng, X. and Wilkie, C. A. : *Polymer*, **46**, 11557 (2005)
- 30) Tokihisa, M., Yakemoto, K., Sakai, T., Utracki, L. A., Sepehr, M. and Li, J. : *Proceedings of Polymer Nanocomposites 2005*, Boucherville, Canada (2005)
- 31) Modesti, M., Lorenzetti, A., Bon, D. and Besco, S. : *Polymer*, **46**, 10237 (2005)
- 32) 高瀬博文, 古川真基, 岸肇, 村上惇 : 成形加工, **17**, 50 (2005)
- 33) 安田健, 高橋辰宏, 米竹孝一郎, 小山清人 : 成形加工, **17**, 490 (2005)
- 34) Dazhu, C., Haiyang, Y., pingsheng, H. and Weian, Z. : *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1593 (2005)
- 35) Sombatsompop, N. and Intawong, N.-T. : *Polym. Testing*, **24**, 948 (2005)
- 36) Muliawan, E. B., Hatzikiriakos, S. G. and Sentmanat, M. : *Int. Polym. Process.*, **20**, 60 (2005)
- 37) Hatzikiriakos, S. G., Rathod, N. and Muliawan, E. B. : *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1098 (2005)
- 38) Zhong, Y. and De Kee, D. : *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 469 (2005)
- 39) Thellen, C., Orroth, C., Froio, D., Ziegler, D., Lucciarini, J., Farrell, R., D'Souza, N. A. and Ratto, J. A. : *Polymer*, **46**, 11716 (2005)