

プラスチックフィルムの界面はく離解析 —非相溶樹脂の粒子径とボイド発現との関係—

伊藤 勝也^{*1}・野々村 千里^{*1}・鈴木 利武^{*1}・石原 英昭^{*1}・山田 敏郎^{*2}

Analysis of Interfacial Delamination for Plastic Film —Relationship between Particle Size of Incompatible Polymer and Mechanism of Void Formation—

Ito, Katsuya^{*1}/Nonomura, Chisato^{*1}/Suzuki, Toshitake^{*1}/Ishihara, Hideaki^{*1}/Yamada, Toshiro^{*2}

This study is concerned with the analysis of the relationship between the interfacial energy of a polymer and the micro voids that are formed by stretching the composite polymer sheet having incompatible particles in the matrix. The void formation caused by the interfacial delamination between Poly (ethylene terephthalate) (PET) and dispersed incompatible polymers of varying sizes was simulated by the finite element method (FEM) and compared with experimental measurements.

The following results were obtained ;

- (1) Experimentally, voids increased in size with increasing surface tension difference between PET and the incompatible polymers. The aspect ratio of the voids did not depend on particle size.
- (2) Theoretically, a decrease in the critical stress of delamination coincided with increasing the surface energy. The aspect ratio of the voids did not depend on particle size.
- (3) Interfacial tension obtained from this experiment was qualitatively related to the critical stress calculated from the numerical analysis of void formation.

Key words : Interfacial delamination/Plastic film/Void/Poly (ethylene terephthalate)/Finite element method

1. 緒 言

プラスチック材料の機能向上の手段として、基材樹脂に異種の樹脂や無機粒子を混合することは幅広く行われている¹⁻⁸⁾。また、プラスチックフィルムの分野においても、同様の研究がなされており、そこでは異種材料間の相溶性の良好な材料を用いること⁹⁾や非相溶材料間の相溶性を改善すること¹⁰⁾により、素材のもつ力学的特性や表面特性を維持しつつ、機能向上を目的とした研究がなされている。

一方、異種材料間の界面特性を利用して積極的にボイド(空隙)を発生させ、材料の機能化を行う試みも行われて

いる。その代表的な一例として、図1の写真のようなボイド含有フィルムが挙げられ、ポリプロピレン¹¹⁾やポリエステル¹²⁻¹⁴⁾を基材樹脂としたものが開発されている。このフィルムは、図2に示されるような逐次二軸延伸方式による製膜工程で得られる。押出機(図中にEXTと表す)にPETと非相溶樹脂が投入される。これらの原料は押出機内部で熔融混練し、それをT-ダイにて押出し、キャストロール(CA)で冷却固化されることにより非相溶樹脂が微分散したシートが得られる。これをロール延伸機にて進行方向(MD)に延伸することによりPETと非相溶樹脂の界面がはく離し、紡錘状のボイドが作られる。MD延伸した一軸延伸フィルムをさらにテンターにて進行方向に対して垂直方向(TD)に延伸することにより、MD延伸にて発現したボイドがさらに拡大し、円盤状のボイドが作られる。その後引き続いてテンター内にて熱固定される(TS)。テンターから出た二軸延伸フィルムはトリミング工程(TM)にて両耳をカットされ、ワインダー工程(FW)にて巻き上げることにより、ボイド含有フィルムが製造される。このフィルムはボイドを多数含有するため、クッショ

^{*1} 東洋紡績(株) 総合研究所
大津市堅田 2-1-1 (〒520-0292)
TOYOBO Co., LTD. Research Center
2-1-1, Katata, Otsu 520-0292, Japan

^{*2} 金沢大学工学部物質化学工学科
金沢市小立野 2-40-20 (〒920-8667)
Kanazawa University, Faculty of Engineering
2-40-20, Kodatsuno, Kanazawa 920-8667, Japan
2001.2.28 受理

ン性や不透明性といった機能を発現し、プリンター用記録基材などに用いられているため、ボイド発現に関する知見を得ることは非常に重要となる。特に、個々のボイドの大きさがクッション性などの品質におよぼす影響が大きいので、PET フィルム中の非相溶樹脂の粒子径が、発現するボイドにどのように影響するかを検討することは重要であるが研究例は見られない。

筆者らは、これまでプラスチック中に異種粒子を混合したシートを延伸することにより発現するボイドに関する検討^{15)~17)}や表層近傍に存在する無機粒子から発現するボイドが表面におよぼす影響の検討¹⁸⁾を行ってきた。前報¹⁹⁾では、ポリエチレンテレフタレート (PET) を基材樹脂とするフィルムを対象とし、フィルムの厚み方向の中央部にボイドを多数含有する系でのボイド発現過程の実験結果と数値解析との比較検討を行ってきた。本報では、基材樹脂中に存在する非相溶樹脂がボイドにおよぼす影響について、特に非相溶樹脂の粒子径に着目して検討を実施し、エネルギー的観点から数値解析と実験結果の一致を試みたので報告する。

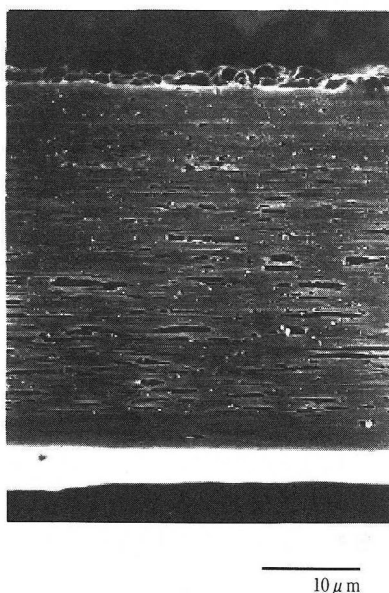


Fig. 1 Photograph of film containing voids by SEM (Cross section)

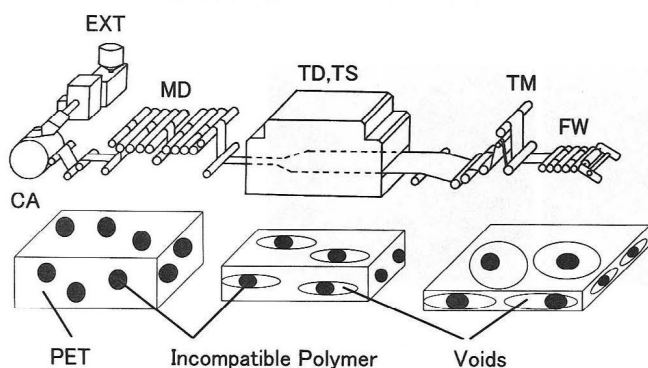


Fig. 2 Making process of bi-axially oriented film and model of void formation in film

2. 実験解析

基材樹脂として PET (東洋紡績製, 極限粘度 0.62 dl/g), 非相溶樹脂としてそれぞれポリメチルペンテン (TPX と略す。三井石油化学製, RT-18), ポリプロピレン (PP, 三井ノーブレン製, FO-50 F), ポリスチレン (PS, 三井東圧化学製, T 575-57 U) を使用した。これらを PET : 非相溶樹脂 = 90 : 10 (重量比) となるようにドライブレンドし、二軸押出機 (PCM 30, 池貝工機製) に投入して混練溶融した。それを T-ダイにて 285℃ で押出し、30℃ の冷却ロールにて冷却し、非相溶樹脂が内部に微分散した厚さ約 500 μm の未延伸 PET シートを三種類 (PET/TPX, PET/PP, PET/PS) 得た。延伸フィルムは、未延伸シートを 90 mm × 90 mm の大きさに切り取り、小型延伸機 (二軸延伸装置 No. 586, 東洋精機製) にて 90℃, ひずみ $\epsilon = 2.0$ (面積倍率 3 倍) まで、変形速度 0.333 s^{-1} (1800 mm/min) にて未延伸 PET シートの MD 方向に一軸延伸することにより得た。延伸時の荷重-変位曲線は、万能試験機 (オートグラフ AG-5000 A, 島津製作所製) にて延伸と同条件にて引っ張ることにより得た。また得られた延伸フィルムを延伸方向と平行にサンプルを切りだし、走査型電子顕微鏡 (S-510 型, 日立製作所製) にて 1000 倍に拡大して、フィルム内部の非相溶樹脂およびボイドの存在状態を観察した。また、それらの大きさは画像解析装置 (ルーゼックス II D, ニレコ製) にて測定した。

3. 有限要素法による数値解析

本研究では、汎用有限要素法プログラム (MARC) を用い、非線形問題に関する手法を選択することで対処した。

3.1 モデル化

本研究では、実際のフィルムの延伸過程をモデル化するため、ひずみ速度依存性、材料定数の異方性は考慮せず、基材樹脂を均質等方性弾塑性体として取り扱い、アップデイトラグランジュ手法による幾何学的非線形を考慮した。また、計算容量、計算時間を短縮するために、フィルムの厚みが薄いことから二次元解析を採用し、一般化平面ひずみ問題²⁰⁾として取り扱った。

3.2 解析対象および境界条件

解析対象は前報¹⁹⁾と同じように、図 3 に示す海島構造をとる非相溶樹脂含有 PET シートとした。海島構造には周期性、対称性があるものとし、数値解析モデルを図 4 に示すようにモデル化した。

3.3 要素分割および境界条件

要素分割図を図 5 に示す。要素は四辺形一般化平面ひずみ要素とした。本報では非相溶樹脂の粒子径がボイド発現におよぼす影響を調べるため、粒子径が解析対象の一片の 1/4 および 1/6.4 のものについて検討した。また、境界条件も前報¹⁹⁾と同様とした。図 5 において、点 A-B-C で囲まれた部分が非相溶樹脂粒子相である。この点 A-B-C の領域の面積を変更することにより、1/4、点 B-D-E-F-C で囲まれた部分が PET 樹脂相である。さらに、対称条件から、AD 間 (左辺) を x 方向に、AF 間 (下辺) を y 方向にそれぞれ変位拘束し、EF 上 (右辺) の x 方向の変位を等しくする変位拘束条件を設定した。このことにより、

y 方向における幅の変化は許容され、数値解析モデルは長方形を保ったまま変形するものとした。

3.4 構成則

PET の構成則として、von Mises の降伏条件に従う弾塑性構成則を適用した。この時のパラメーターは引張試験による実測値に基づいて、前報¹⁹⁾と同様に決定した。

3.5 はく離のモデル化

粒子界面におけるはく離のモデル化は、前報¹⁹⁾と同様の方法を用いて行った。界面接着力を代表する値として、粒

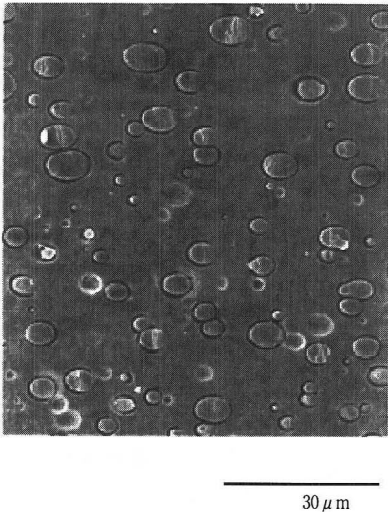


Fig. 3 Photograph of unstretched sheet by SEM (Cross section)

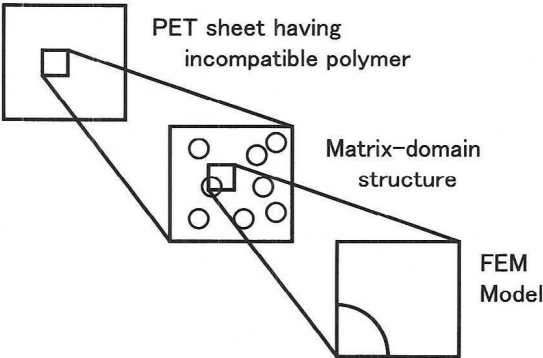


Fig. 4 Relationship between picture of PET sheet with incompatible polymers and finite element model

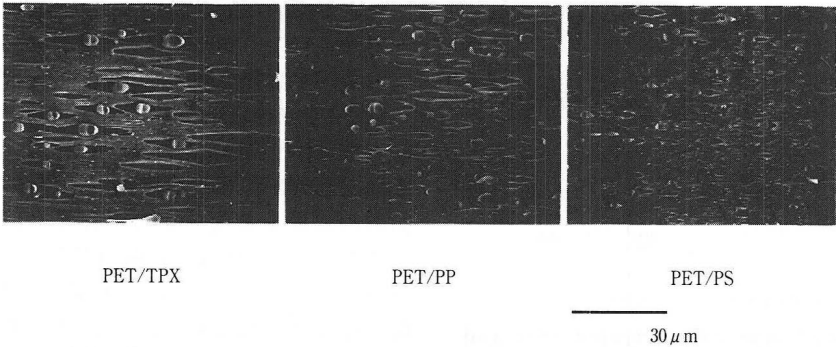


Fig. 6 Photographs of stretched film by SEM (cross section)

子界面の法線方向 (σ_n) と接線方向 (σ_t) の臨界値 (はく離応力) を設定した。なお、はく離応力は PET 単体の降伏応力 (σ_{PET}) と臨界値の応力 (σ_x) との比をはく離応力比 σ_r とした。

$$\sigma_r = \sigma_x / \sigma_{PET} \tag{1}$$

ただし、 σ_x は σ_n または σ_t のいずれかである。また、 σ_n と σ_t の関係は次式によるものと仮定した。なお、降伏応力は、PET 単体における 90℃ での一軸伸長時の真の応力と対数ひずみの関係から、0.5% 伸長 (対数ひずみ = 0.005) の時において線形性が無くなる仮定して、そのときの応力を降伏応力と設定した。

$$\sigma_t = \sigma_n / \sqrt{3} \tag{2}$$

また、各増分ごとに粒子界面近傍の要素 (積分点) の応力を外挿して粒子界面上の節点近傍に相当する応力成分を推定した。この応力成分は全体座標系で与えられるため、各節点の応力成分を座標変換して、粒子界面の法線方向と接線方向の応力成分に変換した。こうして求めた粒子界面の各節点における法線方向および接線方向の応力成分を、はく離応力 σ_n および σ_t と比較して、このいずれかが臨界値を超えた節点には、はく離が生じたと判定して変位拘束条件を外す方法を採用した。

4. 結果および考察

4.1 実験解析

PET と各非相溶樹脂との配合における一軸延伸フィルムの断面写真を図 6 に示す。非相溶樹脂の大きさを検討す

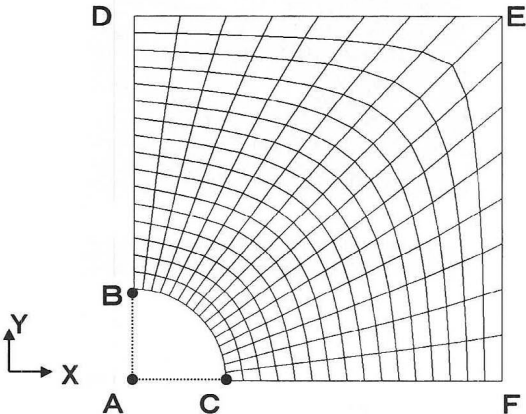


Fig. 5 Finite element mesh

ると、粒子径の大きいほうから順に PET/TPX, PET/PP, PET/PS となることが確認できる。図 7 に PET-非相溶樹脂の界面張力と重量平均粒子径との関係を示す。なお、界面張力は前報¹⁹⁾と同様に求めた。重量平均粒子径（以後、単に「平均粒子径」とする）は次式によるものとした。

$$d = \sum n_i \cdot d_i^2 / \sum n_i \cdot d_i \tag{3}$$

ただし、 d_i は個々の粒子の粒子径、 n_i は d_i の個数である。また延伸に伴い非相溶樹脂は若干厚み方向につぶされているので、その粒子の面積から変形前の直径を算出し、粒子径とした。この結果から、界面張力が高くなるほど平均粒子径が大きくなることが確認された。

また、ボイドと粒子径の関係については、全体に粒子径が大きくなるほどボイドが大きくなる傾向が見られるが、同じような粒子径において、非相溶樹脂の違いでボイドの大きさが変化していることが確認できる。図 8 に PET-非相溶樹脂の界面張力とボイドのアスペクト比の関係を示す。なお、ボイドのアスペクト比は、ボイドの厚み方向の距離に対する長さ方向の比で定義する。界面張力が高くなるほどボイドのアスペクト比が増加することが確認される。しかし、粒子径が変化してもボイドのアスペクト比はほとんど変化しないことが確認される。つまり、ボイドの増大には PET-非相溶樹脂の界面張力の影響が大きい、粒子径の影響は小さいと考えられる。

図 9 に、PET/非相溶樹脂系および PET 単体の延伸時の荷重-変位曲線をそれぞれ示す。ただし、荷重が最大になる PET/PS の場合での $\varepsilon=2.0$ における荷重を 1.0 とした場合の各荷重の比で示してある。実験結果から、PET

単独の場合に比べ、PET/PS 系の場合は荷重が高くなるが、PET/PP や PET/TPX の場合は低くなることが確認された。つまり、界面張力が高くなるほど延伸にともなう荷重が低くなることが確認できる。これは、界面張力が大きい場合には界面接着力が小さくなるため、変形倍率の小さいうちにはく離が生じ、はく離後のボイドの増大と PET の変形が同時に起こるため荷重が低くなると考えられる。一方、界面張力が小さい場合には界面接着力が高くなるため、PET/非相溶樹脂の系全体の変形倍率が高くないと、はく離が生じない。また PS の剛性が PET の剛性よりも高いため、変形に要する荷重も高くなると考えられる。このことから変形の過程で、はく離の起こりやすさの違いにより荷重が変化することが示唆される。

表 1 に $\varepsilon=2.0$ 変形時の PET 単体での荷重 (L_0) に対する各 PET/非相溶樹脂系での荷重 (L_1) および各 PET/非相溶樹脂系のボイド含有率を示す。なお、ボイド含有率は次式によるものとした。

$$V = 1 - (r_1/d_1 + r_2/d_2) \cdot \rho \tag{4}$$

ただし、 V はボイド含有率、 r_1 は PET の重量含有率、 d_1 は PET の密度、 r_2 は非相溶樹脂の重量含有率、 d_2 は非相溶樹脂の密度、 ρ は系全体の見かけ密度、また PET および非相溶樹脂の密度はそれぞれ、PET は 1.40, TPX は 0.83, PP は 0.92, PS は 1.05 (g/cm³) とした。

PET/TPX および PET/PP の場合は、荷重とバルクの体積比率 ($1-V$) は比較的よい一致を示しているが、PET/PS の場合は PET 単体のものよりも大きい荷重を示しており、 $1-V$ とは一致しない。PET/TPX および PET/PP の場合、比較的変形の初期段階においてははく離が起こるため、荷重が PET 単体よりも低くなるのは、実際の断面積が減少することによる荷重の低下であると考えられる。つまり、これらの場合は実質的に PET の荷重-変位曲線と同義であると考えられる。一方、PET/PS の場合、変形が開始してもはく離が起こらず延伸温度での PS の剛性が高いため、PET 単体よりも大きい荷重を示し、はく離後

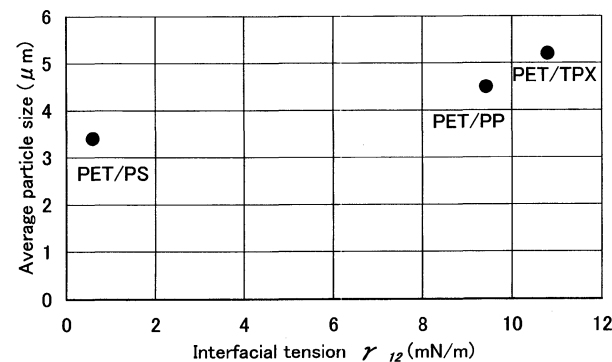


Fig. 7 Relationship between interfacial tension and average particle size

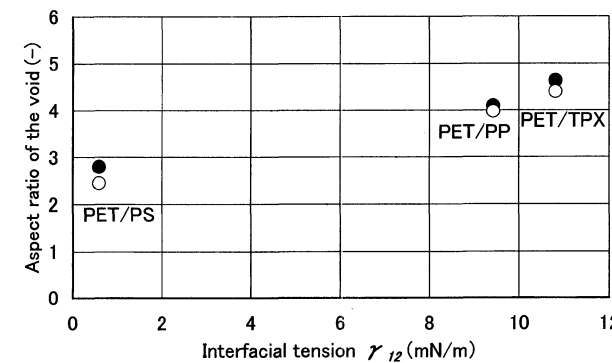


Fig. 8 Relationship between interfacial tension and aspect ratio of the void ○ : 3μm, ● : 5μm

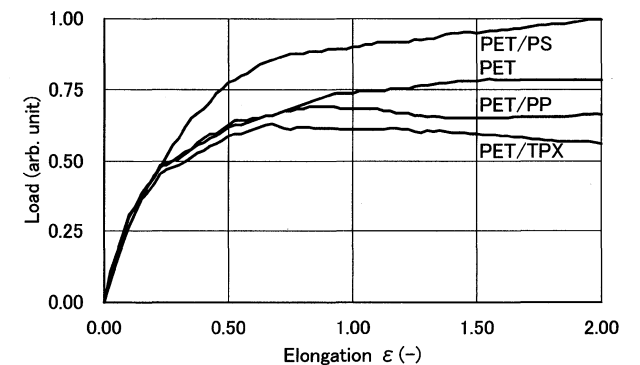


Fig. 9 Result of load-elongation curve by experiment

Table 1 Relationship between load ratio and bulk volume ratio

Polymer	L_1/L_0	$1-V$
PET/TPX	0.82	0.72
PET/PP	0.86	0.84
PET/PS	1.27	0.95

の荷重もはく離による断面積の低下による効果はないと考えられる。

4.2 有限要素法による数値解析

$\sigma_r=1.0, 2.0, 4.0, 8.0$ における $\varepsilon=2.0$ 変形後の変形状態図を図 10 に示す。1/6.4 モデルでの結果は、1/4 モデルでの結果と全く同様であった。つまり、 $\varepsilon=2.0$ 変形時で $\sigma_r=1.0, 2.0, 4.0$ の場合ははく離が起こったが、 $\sigma_r=8.0$ の場合は起こらないことが確認された。また $\varepsilon=2.0$ 変形させたときのこの変形状態図における σ_r とボイドのアスペクト比の関係を図 11 に示す。 $\sigma_r=1.0$ (最小値) の時がボイドのアスペクト比が最大になり、 σ_r が大きくなるにしたがってボイドのアスペクト比は小さくなり、そして、 $\sigma_r=8.0$ になると界面のはく離が起こらないことがわかった。

数値解析から得られた荷重-変位曲線を図 12 に示す。ただし、同図において最も荷重が大きくなる PET 単体の場合における $\varepsilon=2.0$ 変形時の荷重を $\sigma_r=1.0$ とした場合に対して各荷重の比で示してある。変形状態図の解析と同様に、1/6.4 モデルでの結果は、1/4 モデルでの結果と同様の結果であった。つまり、 $\sigma_r=1.0, 2.0, 4.0$ の場合、変形の途中で大きく荷重が変化する箇所が確認できる：特に、

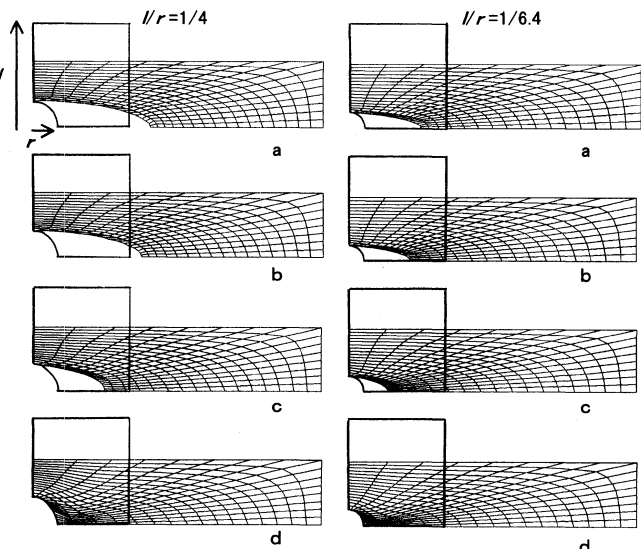


Fig. 10 Deformation diagrams of around the particle by FEM (a: $\sigma_r=1.0$, b: $\sigma_r=2.0$, c: $\sigma_r=4.0$, d: $\sigma_r=8.0$)

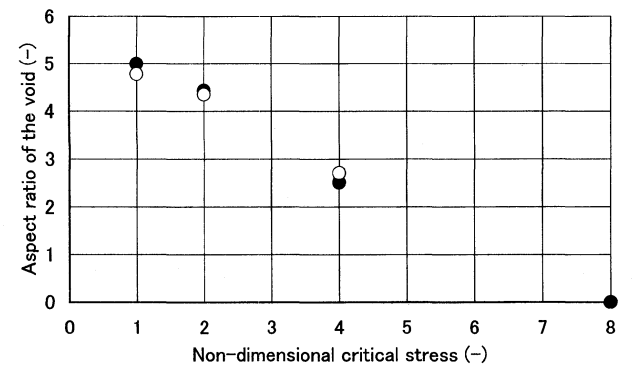


Fig. 11 Relationship between the aspect ratio of the void and the stress at interfacial deramination ○ : 1/6.4 model, ● : 1/4 model

はく離応力が小さくなるほど変形量が小さい箇所に生じている。これは、図 10 での変形状態図におけるはく離が生じた点と一致する。また、全てのはく離応力において、はく離が起こる前は完全接着の場合よりも荷重が高くなり、はく離後はそれよりも低くなることが確認できた。

この結果から、1/6.4 モデルにおいても、1/4 モデルでの挙動と全く同様であり、はく離応力が小さいほど延伸の過程においてはく離が早く生じて、はく離後の延伸により増大されるためボイドが大きくなると考えられる。一方、はく離応力が大きい場合にボイドが小さいのは、延伸の初期の過程では PET の変形だけが起これ、途中ではく離が起これるためボイドが十分大きくなる前に所定の変形に達するためと考えられる。

4.3 数値解析と実験との比較

実験解析と数値解析のボイドのアスペクト比に関する検討結果から、ボイド発現には非相溶樹脂の大きさよりも PET/非相溶樹脂の界面張力の影響が大きく、また、数値解析において仮定したはく離応力には何らかの関係があると考えられる。そこで、界面張力とはく離応力との関係について考察を行った。

実際にボイドが生成する過程では、PET/非相溶樹脂系の変形の初期段階において、主に PET のみが変形し、特に、PET/非相溶樹脂の界面近傍のひずみエネルギーが蓄えられ、変形にともないひずみエネルギーが界面接着のエネルギーを超えると PET/非相溶樹脂の界面のはく離し、その後の変形倍率の増大に伴ってボイドのアスペクト比が増大していくと考えられる。このエネルギーは、ボイドが生成される前後の PET/非相溶樹脂の界面状態から次式で表されると仮定した。

$$E = (\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12})S \tag{5}$$

ただし、 E は界面のはく離するのに必要なエネルギー、 γ_1 は Wu の式²¹⁾より求めた PET の変形温度での表面張力、 γ_2 は同じく非相溶樹脂の変形温度での表面張力、 γ_{12} は同

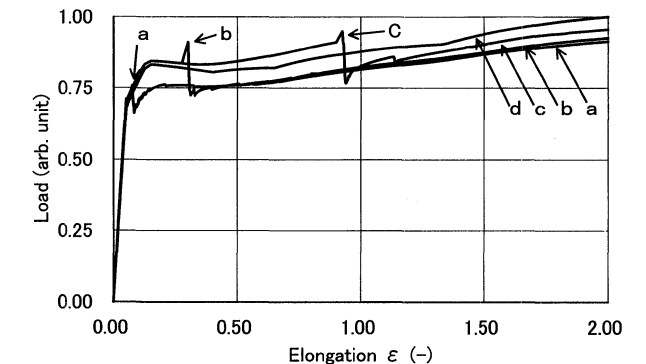


Fig. 12 Result of load-elongation curve by FEM (a: $\sigma_r=1.0$, b: $\sigma_r=2.0$, c: $\sigma_r=4.0$, d: PET only)

Table 2 Calculated energy for interfacial delamination experimentally

Polymer	E (J)
PET/TPX	6.0×10^{-6}
PET/PP	6.8×10^{-6}
PET/PS	9.0×10^{-6}

じく PET/非相溶樹脂の界面張力, S は単位体積あたりの PET/非相溶樹脂界面の総面積である。

つまり, 未延伸の状態 ($\varepsilon=0$) の界面のエネルギーは $\gamma_{12}S$ であるが, 変形にともない蓄えられるひずみエネルギー E が加えられ, 界面近傍のエネルギーは $E+\gamma_{12}S$ となる。そのエネルギーが, ボイド発現後の PET および非相溶樹脂の状態から求められるエネルギー ($\gamma_1+\gamma_2$) S を超えたときにボイドが発現するという仮定により, 1 mm^3 あたりのエネルギーを求めると表 2 に示す結果となる。この結果から, 最もボイド発現に要するエネルギーが大きいのは PET/PS で, 以下, PET/PP, PET/TPX の順になり, エネルギーの高さがボイドの発現しにくさを表していると予想される。

一方, 数値解析でのエネルギー算出を試みたが, 定量化に至っていない。その理由は, 数値解析におけるモデルが二次元であること, 粒子が完全剛体であると仮定したことなどが原因と考えられる。数値解析によるエネルギーを定量化し, 実験との一致させることが今後の研究課題である。

実験解析および数値解析における荷重-変位曲線を比較すると, 両者の挙動は荷重の極大値の有無や急激な減少については一致していない。これは, 数値解析においては, PET 中に非相溶樹脂が一つある状態であることに對して, 実験解析においては, PET 中に分散している非相溶樹脂が多数存在していることによると考えられる。しかし, PET/TPX および PET/PP の場合において, 前者では変形の全領域で PET 単体の荷重よりも小さいのが実験解析および数値解析いずれの荷重-変位曲線においても確認できるのに対して, 後者では $\varepsilon=0.25\sim0.50$ の範囲では PET 単体の荷重よりも高くなる現象がいずれの曲線にも見られる。実験解析および数値解析において個々に起こった現象は前述のとおりだが, 両者を比較してみても, 変形挙動や離れが起こるタイミングが非常に類似していることから, 表面張力とは離れ応力には一定の関係があると考えられる。本報の数値解析結果からは定量的な一致は見られないが, はく離れ応力の違いが界面張力で表される可能性, すなわち, 実験結果を予測する技術をより高くする可能性があり, 工業的には有意義であると考えられる。

5. 結 言

内部に非相溶樹脂を含有する PET フィルムの延伸過程におけるボイド発現機構を非相溶樹脂の粒子径に着目して, 実験的に確認した。また, 同様に非相溶樹脂の粒子径に着目して, 弾塑性体モデルで仮定した有限要素法による数値解析を行い, 実験結果との対応を検討した。その結果, 以下のことがわかった。

- (1) 実験解析より, PET と非相溶樹脂の界面張力が大きいほどボイドのアスペクト比が大きくなる。しかし, 非相溶樹脂の粒子径がボイドのアスペクト比におよぼす影響は小さい。
- (2) 数値解析より, はく離れ応力が小さいほど, ひずみが小さいうちにはく離れが生じてボイドのアスペクト比が大きくなる。また, 非相溶樹脂モデルの粒子径がボイドのアスペクト比におよぼす影響は小さい。
- (3) 異なる粒子径を考慮しても, 実験解析における PET

と非相溶樹脂との界面張力, および, 数値解析における PET と粒子界面のはく離れ応力がボイド発現に定性的に関係がある。

数値解析と実験解析を有機的に結びつけるためには, 数値解析におけるはく離れエネルギーの算出, および, モデルの最適化の実施, また, 実験解析におけるはく離れエネルギーの算出を行い, 両者の結果を定量的に一致させることが今後の研究課題となる。

6. 謝 辞

本研究にあたり, 数値解析上の助言をいただいたメカニカル・デザイン・アンド・アナリシスの小林卓哉氏に厚く御礼申し上げます。

また, 本論文の発表を許可された東洋紡績に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Ghiam, F. and White, J. L.: *Polym. Eng. Sci.*, **31** (2), 76 (1991)
- 2) Wu, S.: *Polym. Eng. Sci.*, **30**(13), 753 (1990)
- 3) Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J., Shuijjer, J., and Inden Housz J. F.: *Polymer*, **28**(9), 1489 (1987)
- 4) 福井孝之, 浦部 宏, 井上 隆: 高分子論文集, **47**(4), 315 (1990)
- 5) 成澤郁夫, 栗山 卓, 小島賢一郎: 高分子学会予稿集, **39**, 1199 (1990)
- 6) 徳田寛志: 成形加工 '90, 235 (1990)
- 7) Fukahori, Y. and Seki, W.: *J. Mater. Sci.*, **28**(15), 4143 (1993)
- 8) 福永守高, 野々村千里: 成形加工, **6**(12), 869(1994)
- 9) 村上昌三, Bedia, E. L., 糴谷 信三: 材料, **49**(12), 1263 (2000)
- 10) Wanno, B., Samran, J., Bualek-Limcharoen, S.: *Rheol. Acta*, **39**(3), 311 (2000)
- 11) 豊田 昂: プラスチックエージ, **36**(5), 199 (1990)
- 12) 松井武司, 濱野明人: 紙パ技協紙, **45**(12), 1341 (1991)
- 13) 松井武司: 工業材料, **41**(7), 26 (1993)
- 14) 濱野明人, 熊野勝文, 伊藤勝也, 多賀敦, 松井武司: 成形加工, **10**(8), 636 (1998)
- 15) 伊藤勝也, 野々村千里, 鈴木利武, 石原英昭: 成形加工 '93, 145 (1993)
- 16) 伊藤勝也, 野々村千里, 鈴木利武, 石原英昭: 成形加工 '99, 151 (1999)
- 17) 伊藤勝也, 野々村千里, 鈴木利武, 石原英昭: 成形加工シンポジア '99, 287, (1999)
- 18) 野々村千里, 伊藤勝也, 鈴木利武, 石原英昭: 成形加工シンポジア '95, 263 (1995)
- 19) 伊藤勝也, 野々村千里, 鈴木利武, 石原英昭: 材料, **49** (12), 1270 (2000)
- 20) 山田嘉昭: 塑性・粘弾性, 51 (1990) 培風館
- 21) Wu, S.: *Polymer Handbook*, 4 th Edition VI-527 (1998), A Wiley-Interscience Publication