

ポリプロピレンシートの透明性に対する多層押出しの効果

船木 章^{*1}・蔵谷 祥太^{*2}・山田 敏郎^{*2}・金井 俊孝^{*3}

Effect of Multilayer Extrusion Technology on the Transparency of Polypropylene Sheets

Funaki, Akira^{*1}/Kuratani, Shota^{*2}/Yamada, Toshiro^{*2}/Kanai, Toshitaka^{*3}

To improve the transparency of isotactic polypropylene sheets, multilayer extrusion was conducted using a resin with lower melt viscosity for the surface layers than one for the core layer. By using multilayer extrusion, the number of spherulites near the surface decreased dramatically and the internal haze of the sheet was improved. The number of spherulites of the sheet cross-section and the internal haze were closely correlated to each other. Each distribution on the flow velocity, shear rate and shear stress in a die lip section was calculated using a finite element method. The shear stress in the sheet thickness direction was reduced when the resin with lower melt viscosity was laminated on both surfaces, and then it was surmised that the stress induced crystallization was considerably restrained in these layers. Furthermore, the cooling simulation in a belt quenching process was conducted, and the prediction formula was derived by multiple regression analysis, using the number density of spherulites as a response variable, and both the plateau area time of the temperature in each thickness direction and shear stress as independent variables, respectively. As a result, the number density of spherulites in various surface layer ratios was predicted using obtained regression formula, and the optimization of the multilayer composition to obtain higher transparency was proposed.

Key words : Highly transparent PP sheet/Multilayer extrusion/Spherulites/
Finite element method/Belt quenching process

1. 緒 言

現在様々な包装用途に用いられているポリプロピレン (PP) シートの透明性を向上させる事は、工業的に重要なテーマである。この透明性は冷却過程で得られるシート表面の平滑性と内部の高次構造に大きく依存している。

特に、シートの内部ヘーズに大きく影響を与える高次構造に関する研究は多数なされている^{1)~10)}。その高次構造である球晶形成に関しては、Hoffmanらによる球晶の核生成と分子拡散に基づく核成長に関する理論¹¹⁾や、Fischer

らの熱力学的平衡論に基づく固化モデル¹²⁾などがある。またこれとは別に、熔融状態やガラス状態からの結晶化誘導期における(準)安定性の高い中間状態としてのメソヘーズの生成理論に基づく立場のものがある^{13)~17)}。しかしながら、理想的な冷却条件下ではなく、応力影響下での工業的急冷製膜プロセスによって得られたシートの透明性発現に関する研究報告は少ない。

著者らはこれまで、冷却固化する前のPP熔融樹脂膜の表面粗れ現象に関して、押し出しスクリュ形状の実験的解析を行った¹⁸⁾。これをもとに、低外部ヘーズの熔融樹脂膜を得るための因子として、低比エネルギーを達成するスクリュ形状と結果としての低樹脂温度が重要である事を明らかにした。加えて低外部ヘーズと押出安定性、高吐出量を満足するスクリュ形状を決定した。また、その後のプロセスである工業的なPPシートの製膜冷却過程において、高立体規則性PP原料を用いて高透明なシートを得るために、急冷プロセスと徐冷プロセスでの結晶化の挙動を解析し、合わせて透明性発現に対する指針を示した¹⁹⁾。さらに高透明なPPシートを得るために、立体規則性や分子量分布の影響、そして各種メタロセン系L-LDPEを透明性の改質

^{*1} 出光興産(株)機能材料研究所樹脂開発センター
市原市姉崎海岸 1-1 (〒299-0193)
Polymer Development Center, Performance Materials Laboratories, Idemitsu Kosan Co., Ltd.

^{*2} 金沢大学大学院自然科学研究科
Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University

^{*3} 出光興産(株)機能材料研究所
Performance Materials Laboratories, Idemitsu Kosan Co., Ltd.
2010.10.15 受理

材に用い、その透明性に与える因子を解析した。

本報では、PPシートを無せん断応力下で溶融させ冷却した場合は、シート厚み方向でほぼ均質に球晶が生成するのに対し、類似の冷却条件下でも押出成形による製膜PPシートではシート断面方向において球晶が表面近傍に偏って生成するという現象に着目した。流動誘起結晶化に関するいくつかの論文が報告されているが^{20)~32)}、この球晶偏在現象に対しせん断応力起因の配向結晶化を仮定し、この寄与を削減するために表面層のみ低粘度樹脂を配置する多層化による更なる透明性発現に関して詳細に検討した。

2. 実験方法

2.1 原料

多層化による高透明化の検討に用いた各種サンプルの厚み、メルトフローレート (MFR)、メソペンタッド分率を表1に示した。ここでメソペンタッド分率は、¹³CNMR法³³⁾に準拠した条件で測定した。製膜したシート構成は、MFR3でメソペンタッド分率92.5 mol%のPPを単層、または中心層に用い、それに対し、表層にMFR7及び20のPPを積層したものと、メソペンタッド分率70 mol%の低立体規則性PPを積層したものを準備した。

2.2 製膜装置、条件

これらのサンプルはTダイ押出成形機によって多層化した。使用した成形機の概略図(シングルベルトプロセス)を図1に示した。多層成形機は単軸スクリュ押出機2台、フィードブロック及び単層ダイの組合せで構成されている。2種類の原料をそれぞれ溶融可塑化し、フィードブロック部で3層に積層後、単層ダイで広げて製膜した。溶融樹

脂膜は冷却装置としてシングルベルトシステムを用いて急冷した。

実験装置及び製膜の条件は、φ65単軸スクリュ押出機(L/D=28)の設定温度をC1/C2/C3/C4/H=210/220/230/240/240℃、φ50単軸スクリュ押出機(L/D=25)の設定温度をC1/C2/C3/H=200/220/230/230℃とした。φ65単軸スクリュ押出機によって中心層樹脂を、φ50単軸スクリュ押出機によって両表面層の樹脂を押出した。コートハンガーダイは900mm幅でリップ開度1.5mm、設定温度240℃であった。ベルト温度とロール温度は18℃、エアギャップ180mm、引取速度4.0m/minで製膜した。

2.3 光学特性測定条件

上記実験装置で製膜して得られたシートの光学特性は、JIS-K-7136に対応した方法により全ヘーズを求めた。測定装置は日本電色工業株式会社製NDH-2000を用いた。測定回数は5回で、各サンプルシートの肉厚と光学測定値の関係から、350μmの厚みに内挿して求めた換算値で表した。また、ヘーズの定義は下記の通りである。

$$\text{全ヘーズ}(\%) = \text{内部ヘーズ}(\%) + \text{外部ヘーズ}(\%) \quad (1)$$

$$\text{全ヘーズ}(\%) = \frac{\text{拡散透過光量}}{\text{拡散透過光量} + \text{平行透過光量}} \times 100 \quad (2)$$

内部ヘーズの測定原理は全ヘーズと同じであるが、サンプルの両外面にシリコンを塗布した上からガラス板で挟んだ状態で測定する事により、サンプル外面の凹凸による外部ヘーズ要因を取り除いて測定した。外部ヘーズは、(1)式により、測定した全ヘーズと内部ヘーズの値から求めた。

Table 1 Characterization of polypropylene sheet samples

Sheet structure	Total thickness (μm)	Each layer thickness (μm)	MFR (g/10 min)	Meso pentad fraction (mol%)
A	344	344	3	92.5
B/A/B	335	21/293/21	7/3/7	92/92.5/92
C/A/C	347	19/309/19	20/3/20	92/92.5/92
D/A/D	348	22/299/27	4.5/3/4.5	70/92.5/70

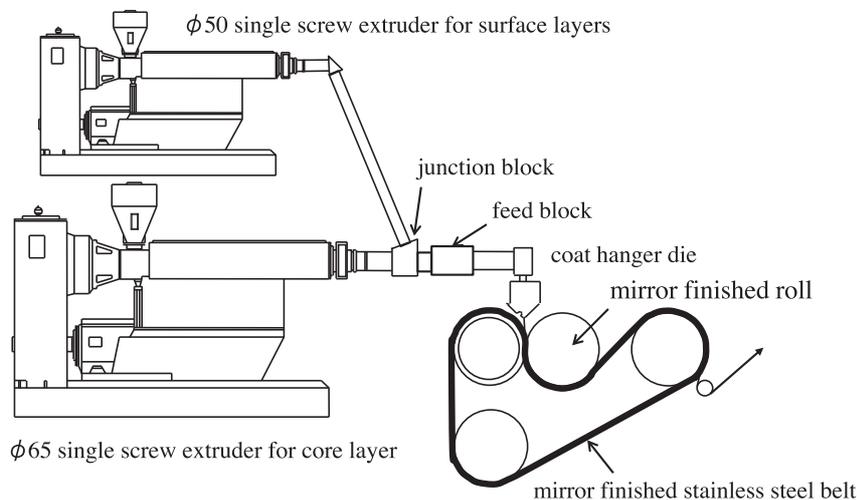


Fig.1 Schematic diagram of multi layers extrusion sheeting system (single belt quick quenching process)

3. 結果と考察

3.1 多層シートの光学特性

表2に得られたシート肉厚と光学特性とのデータから350 μm 厚みに内挿して求めた光学特性の換算値を示した。いずれの系でも外部ヘーズの値に大きな差異は認められなかった。一方、単層のAに比べて、表面層に低粘度樹脂を積層した系において、内部ヘーズが低減する事で透明性が改善している事がわかる。これに対し、低立体規則性樹脂を表層に用い、表層の結晶化速度が相対的に遅いD/A/Dの系では、MFRが4.5で中心層のMFRと大きな差異がなかったこともあり、透明性改善効果は小さかった。

図2では、特に内部ヘーズ低減効果が顕著であったC/A/Cの系と比較対象の単層Aの系に関して、シート断面の位相差顕微鏡写真を示した。単層Aの系はMFR3の原料を押出した場合であるが、表面から10 μm 程度の領域は製膜時の急冷の影響で球晶は見当たらないが、その内側近傍に球晶が急に多く存在している。これに対し、C/A/Cの系では表面にMFR20のスキン層を積層した場合、19 μm 厚みの表面層には目立った球晶が生成しないことに加え、基材層の表面層界面近傍の球晶の生成割合が減っている結果が得られた。

そこで、各シートサンプルのシート厚み方向で10分割し、位相差顕微鏡写真で観察される球晶数を一定面積当たり測定し、その分布を求めてみた。図3では横軸に厚み方向位置を縦軸に球晶数密度をプロットし、各系における球晶分布を示した。厚み方向位置左側が鏡面ベルト側で右側が鏡面ロール側になる。シート中央付近の球晶数密度には何れの系も大きな差異が認められない。また、何れの系も鏡面ロール側表面に比べて鏡面ベルト側表面に球晶が多く

Table 2 Transparency of various polypropylene sheet samples which were normalized to 350 μm thickness

Sheet structure	Total haze (%)	Internal haze (%)	Outer haze (%)
A	14.0	13.5	0.5
B/A/B	9.1	8.6	0.5
C/A/C	8.3	7.6	0.7
D/A/D	12.2	11.7	0.5

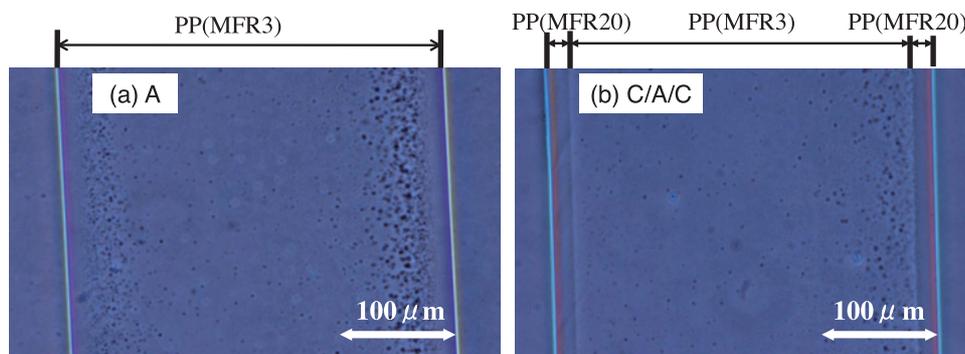


Fig. 2 Micrographs obtained by phase-contrast microscopy of cross sections of (a) A and (b) C/A/C structure sheets

生成している事がわかる。一方、単層のAの場合表面近傍に多くの球晶が存在しているが、相対的にMFRの大きな樹脂を積層したB/A/B及びC/A/Cの系では特に表面近傍部分の球晶数が減少し、結果として総球晶数が減少している事がわかる。

そこで、図4にシート厚み方向の平均球晶数密度と内部ヘーズをプロットした。図3では、各多層系で各断面位置において多少球晶数の傾向にばらつきが見られたが、図4に示した様に、シート断面方向での平均球晶数密度で換算したところ内部ヘーズとの間には非常に良い相関が認められた。

ここで、内部ヘーズの良化結果に対する球晶数と球晶サイズの寄与度合いを明らかにするために、 H_v 光散乱測定における最大散乱強度のピーク角度 $2\theta_{\text{max}}$ からSteinの方法³⁴⁾に基づき算出した平均球晶径を表3に示した。高流動性樹脂を表層に積層した場合でも、単層の系に比べて平均球晶径はほぼ同等である事がわかる。即ち、B/A/BやC/A/Cの系で内部ヘーズ値が良化したのは、球晶径による因子ではなく球晶数に起因したものと考えられる。

以上の結果から、低粘度の樹脂を表層に積層することで、特にシート表面近傍の球晶数が激減し、結果として厚み方向での発生球晶総数が減り内部ヘーズが良化して、透明性を改善できたと言える。

3.2 球晶数密度の予測

押出製膜において低粘度樹脂を積層する事により透明性が向上した現象を解析するために、せん断応力起因の配向結晶化を仮定した。まず初めに有限要素法により、ダイリップ部での多層流動の流速分布を求めた。

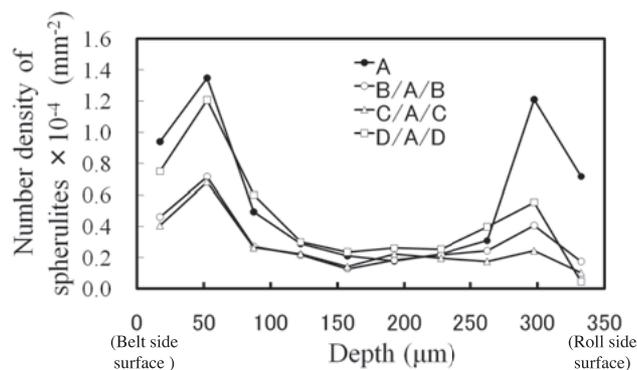


Fig. 3 Depth profiles of the number density of spherulites for A, B/A/B, C/A/C and D/A/D sheets

この一次元多層流動解析は、以下に示す方法で行った。平行平板間の一次元の完全発達流れの運動方程式は、 p を圧力、 τ をせん断応力とすると(3)式で表される。

$$-\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau}{\partial y} = 0 \quad (3)$$

Cross モデル³⁵⁾によれば、せん断速度とせん断粘度の関係は(4)式で表される。

$$\eta = \frac{\eta_0}{\{1 + (\alpha \dot{\gamma})^{(1-n)}\}} \quad (4)$$

η ：せん断粘度、 η_0 ：ゼロせん断粘度、 α ：時間の次元を持つ物質定数、 $\dot{\gamma}$ ：せん断速度、 n ：Power law index 物質定数は表層と中間層でそれぞれの粘度カーブに応じた値を代入した。表4に、本実験に用いた各PPグレードに対するそれぞれのCrossモデルのパラメータを示した。

また、せん断速度は、速度を u として次式で表される。

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial u}{\partial y} \quad (5)$$

平行平板間の距離を H 、表層の厚みを a とすると、表層と中間層の流量はそれぞれ次式で表される。

$$Q_1 = 2 \int_{\frac{H}{2}-a}^{\frac{H}{2}} u_1 dy \quad (6)$$

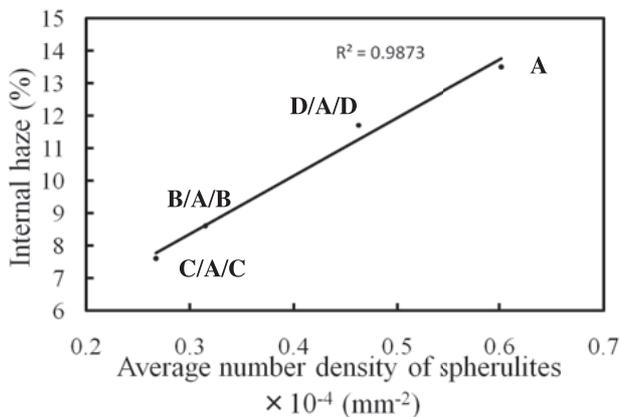


Fig. 4 Relationship between average number density of spherulites and internal haze for A, B/A/B, C/A/C and D/A/D sheets

Table 3 Average diameter of spherulites of various polypropylene sheet samples

Sheet structure	A	B/A/B	C/A/C	D/A/D
Average diameter of spherulites (μm)	5.1	5.7	6.6	5.7

Table 4 Parameter of cross model for each polypropylene grade

PP grade	A	B	C	D
η_0 (Pa·s)	4300	1400	510	1900
α (s)	0.25	0.09	0.02	0.04
n (-)	0.34	0.34	0.34	0.28

$$Q_2 = 2 \int_0^{\frac{H}{2}-a} u_2 dy \quad (7)$$

本解析は(3)~(5)式を一次元のガラキ有限要素法により定式化し、(6)、(7)式と連立させて全体係数マトリクスを作成し、厚み方向の速度分布を求めた。対象性を考慮し、解析領域は厚み方向の1/2モデルとした。表層厚み a については初期値として推定値を設定し、逐次代入により値を修正しながら収束するまで繰り返し計算を実施した。なお境界条件としては、壁面では滑りが無い ($y=H/2$ で $u_1=0$) ものとし、多層流動の界面では滑りが無く、 $u_1=u_2$ とした。また、厚み方向の中心では $du/dy=0$ となるため、自然境界条件を設定した。

図5に上記計算によって求めたダイリップ部での多層流動の流速分布を示した。リップ開度が1.5mmであり、図5の横軸の0mm位置が流路中心で、0.75mm位置がダイ壁面を表している。単層のAの場合十分に発達した流れのパターンを示しているが、表面層に高MFRの樹脂を積層した系ではプラグフローの流速分布を示している事がわかる。表面層の流量は何れの系も同じであるが、表面層の熔融粘度によって流速分布が異なるため、表面層と中間層の境界位置もそれぞれの系で異なる事になる。一方、D/A/Dの系では、表4のパラメータに示した様に、表面層

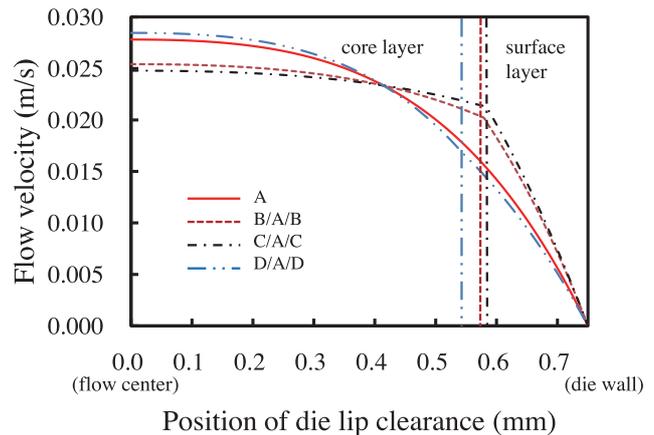


Fig. 5 Flow velocity distribution at the die lip section in the case of A, B/A/B, C/A/C and D/A/D flow

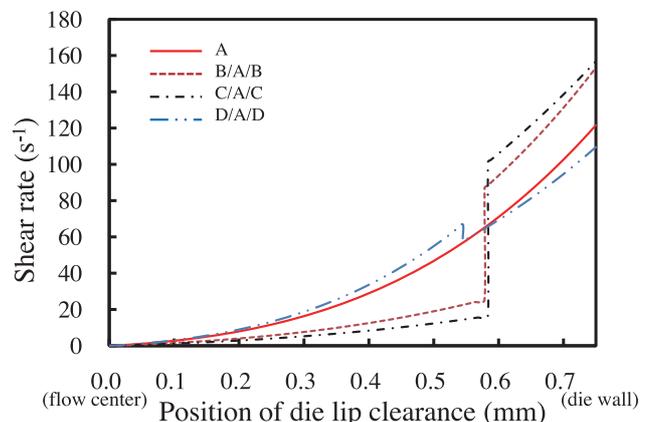


Fig. 6 Shear rate distribution at the die lip section in the case of A, B/A/B, C/A/C and D/A/D flow

樹脂Dの粘度が、壁面近傍では相対的に高せん断速度領域であり、逆に樹脂Aの粘度より若干高くなるために、プラグフローではなくAの系と類似した流速分布となった。

次に、図5の流速分布の傾きからせん断速度分布を求めた(図6)。高MFRの樹脂を積層したB/A/BやC/A/Cの系では、プラグフローのため積層界面位置でせん断速度分布は大きな不連続となり、Aの系に比べ積層界面の内側では低せん断速度、表面層側では高せん断速度となった。

図6のせん断速度分布とCrossモデルで表したせん断粘度式を用いてせん断応力分布を求めた(図7)。図6でせん断速度分布が不連続であったB/A/BやC/A/Cの系においても、リップ断面各位置におけるせん断速度と粘度の積から求めたせん断応力分布は積層界面部分で連続となった。これは、多層流動界面では滑りが無いとしたためであり、妥当な計算結果となった。図7から、最も高MFRの樹脂を積層したC/A/Cの系ではAの系に比べ、ダイリップ部において半分以下のせん断応力レベルまで低下しており、積層の効果が顕著に表れている事がわかる。一方、D/A/Dの系では、基材層部分で単層Aの系に比較して高せん断速度分布になっている事に加え、既に述べた様に、高せん断速度領域である表面層側においてそのせん断応力が基材層樹脂よりも逆に高くなるため、結果としてAの系よりも全断面位置において少し応力が高くなる傾向で

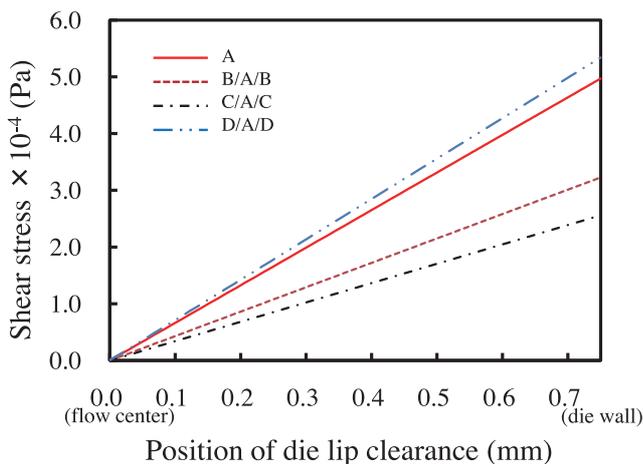


Fig.7 Shear stress distribution at the die lip section in the case of A, B/A/B, C/A/C and D/A/D flow

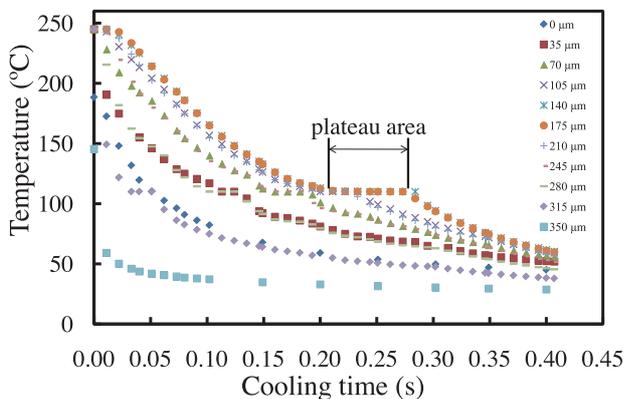


Fig.8 Temperature change in the sheet thickness direction in the cooling single belt process

あった。

次いで図8では、シングルベルト部での冷却過程におけるシート厚み方向各位置での経時温度変化に関して、有限要素法での計算結果を示した。ここで、0 μm側が鏡面ベルト表面側、350 μmが鏡面ロール側表面である。冷却の過程において、潜熱吸収分に相当するプラトー領域が出てくる事がわかる。

図8の計算結果を基に、シート厚み方向での経時温度分布を示したのが図9である。鏡面ベルトの熱容量の関係で、今回実験に用いたプロセスでは鏡面ベルト側シート表面が鏡面ロール側表面に比較して、冷却の速度が遅い事を示している。この計算結果は、図3において何れのシート系も鏡面ロール側表面に比べて鏡面ベルト側表面に球晶が多く生成しているという観察結果を支持している。

また図8で得られた厚み方向各位置でのプラトー領域の時間をプロットしたのが図10である。PP二軸延伸での原反水冷において、プラトー領域の時間が長い程結晶化が進む事が報告されている³⁶⁾。そこで、シート厚み方向各位置での球晶数密度を目的変数に、せん断応力、プラトー領域時間を独立変数にして重回帰分析を行った。各独立変数の効果を種々検討した結果、せん断応力とプラトー領域時間の積やプラトー領域時間の累乗項を導入する事により、自由度調整済決定係数が高くなる傾向が見られた。今回の押出条件及び冷却条件下において、生成する球晶の数密度を

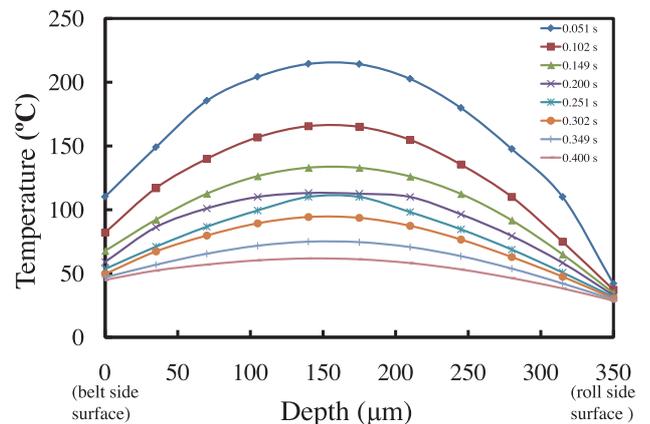


Fig.9 Temperature profiles as a function of sheet depth position during single belt quenching

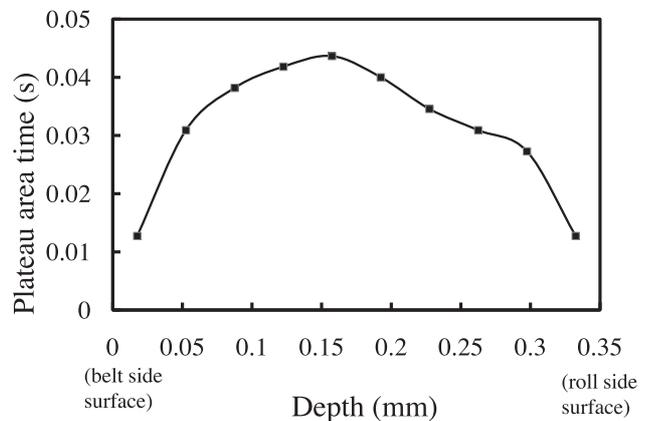


Fig.10 Plateau area time profile as a function of sheet depth position during single belt quenching

予測するための回帰式(8)を得た。

$$Y = -1.12 \times 10^4 + 2.96 \times 10^{-1} X_1 - 1.61 \times 10 X_1 X_2 + 9.42 \times 10^{-3} (X_1 X_2)^2 + 1.22 \times 10^6 X_2 - 2.05 \times 10^7 X_2^2 \quad (8)$$

$R_r^2 = 0.90$

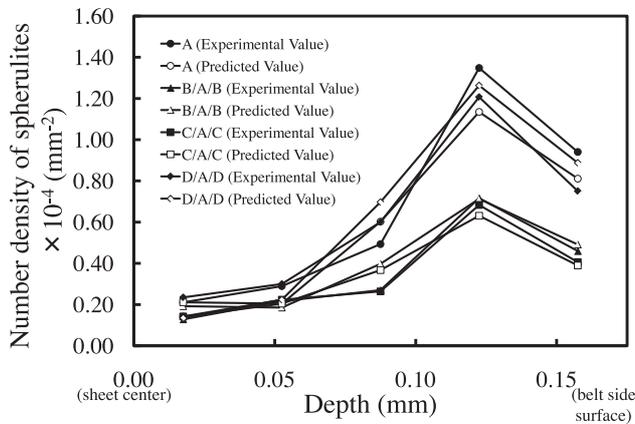


Fig. 11 Comparison of predicted value to experimental value on the depth profiles of the number density of spherulites for A, B/A/B, C/A/C and D/A/D sheets

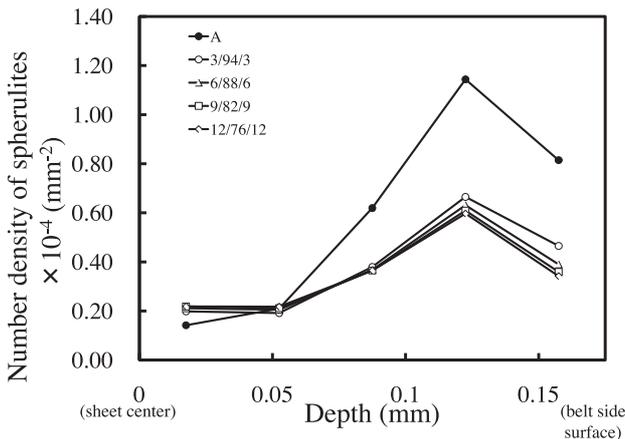


Fig. 12 Depth profiles of the predicted number density of spherulites for A and C/A/C sheets with various surface layer ratio

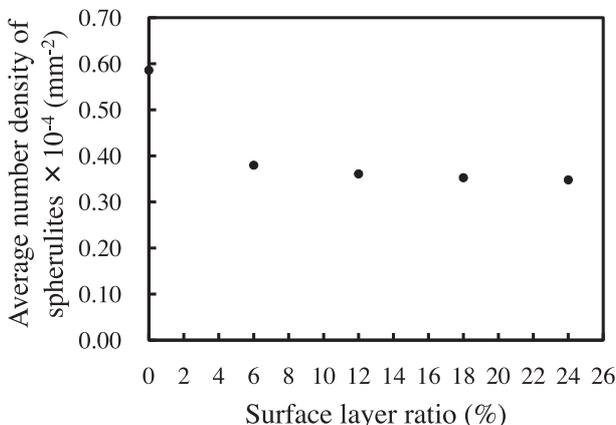


Fig. 13 Predicted average number density of spherulites as a function of surface layer ratio of C/A/C sheets

Y: 球晶数密度, X_1 : リップ部せん断応力, X_2 : プラトー領域時間, R_r^2 : 自由度調整済決定係数

実際に実験データを回帰式(8)に当てはめ、図11に予測値としてプロットしたところ、それぞれのシート構成において、表面近傍の球晶数密度分布が増加する傾向や、低粘度樹脂の積層による効果が表現できている。この回帰式は自由度調整済決定係数も比較的高く、今回のモデルへのあてはまりは高いものと判断できる。

3.3 最適表面層比の予測

求めた回帰式(8)を用いて、最も透明性改善効果が高かったC/A/Cの系で表面層比の最適化を検討した。まず片側表面層比率を3, 6, 9, 12%と仮定し、ダイリップ部での流速分布、せん断速度分布、せん断応力分布を求めた。それぞれの系において、算出されたシート厚み方向各位置でのせん断応力値と、プラトー領域時間のデータを回帰式(8)に代入する事で得られた球晶数密度をプロットしたのが図12である。さらにこの計算結果から図13に、表面層比に対する平均球晶数密度をプロットした。図12, 13から、MFR20の樹脂を積層した場合、表面層比が片側3%でも球晶数密度を2/3まで低減できる一方、表面層比を増やしてもそれほど大きな改善効果がない事がわかる。

4. 結 論

同じ急冷条件で得たサンプルであっても、無せん断応力下で実験室的に作成したシートと、押出成形によって製造したシートでは球晶の生成位置分布に違いがあり、せん断応力による配向結晶化を仮定した。即ち球晶の生成と成長は冷却時のシートの温度分布とダイ内でのせん断応力による配向結晶化により支配される事になる。そこで、せん断応力レベルを制御するため、表層に異なる特性の樹脂を用いて積層する事による透明性向上の検討を行った。

その結果、特に低粘度樹脂を表層に積層する事で高い透明性改善効果が得られた。この現象を有限要素法により解析した結果、ダイリップ部でのせん断応力は表面層が低粘度であるため、高せん断速度でも結果として低せん断応力になるとともに、中間層のせん断応力も単層に比べ低減した。この状態で冷却過程に進むと、シート表面近傍は相対的に急冷され、結晶核の成長は抑制される。また、さらに内部は相対的に徐冷であるが、応力レベルが低いので、配向による核生成が抑制され、結果として、球晶数が減少したものと考えられる。

厚み方向各位置におけるせん断応力と冷却速度のパラメータとしてのプラトー領域時間とを独立変数として、重回帰分析により球晶数密度を予測する回帰式を得た。この回帰式から、透明性に対する表面層比の影響度を求めたところ、表面層比による球晶数密度の差はあまり小さくなく、表面層比が低くても低粘度樹脂による多層化が透明性向上に対して重要であるという計算結果が得られた。

参 考 文 献

- 1) Slichter, W. P. and Mandell, E. R. : *J. Appl. Phys.*, **29**, 1438 (1958)
- 2) Natta, G. : *SPE J.*, **15**, 373 (1959)
- 3) Miller, R. L. : *Polymer*, **1**, 135 (1960)

- 4) Wyckoff, H. W. : *J. Polym. Sci.*, **62**, 83 (1962)
- 5) Gletin, M., Rahalkar, R. R., Hendra, P. J. and Cudby, M. E. A. : *Polymer*, **22**, 731 (1981)
- 6) Hendra, P. J., Vile, J., Willis, H. A. and Cudby, M. E. A. : *Polymer*, **25**, 785 (1984)
- 7) Corradini, P., Petraccone, V., DeRosa, C. and Guerra, G. : *Macromolecules*, **19**, 2699 (1986)
- 8) Gomez, M. A., Tanaka, H. and Tonelli, A. E. : *Polymer*, **28**, 2227 (1987)
- 9) Corradini, P., DeRosa, C., Guerra, G. and Petraccone, V. : *Polym. Comm.*, **30**, 281 (1989)
- 10) Wang, Z-G., Hsiao, B. S., Srinivas, S., Brown, G. M., Tsou, A. H., Cheng, S. Z. D. and Stein, R. S. : *Polymer*, **42**, 7561 (2001)
- 11) Hoffman, J. D. and Lauritzen, J. I. : *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **64**, 297 (1961)
- 12) Fischer, E. W. : *Polym. J.*, **17**, 307 (1985)
- 13) Imai, M., Mori, K., Mizukami, T., Kaji, K. and Kanaya, T. : *Polymer*, **33**, 4451 (1992)
- 14) Imai, M., Mori, K., Mizukami, T., Kaji, K. and Kanaya, T. : *Polymer*, **33**, 4457 (1992)
- 15) Kaji, K., Nishida, K., Kanaya, T., Matsuba, G., Konishi, T. and Imai, M. : *Adv. Polym. Sci.*, **191**, 187 (2005)
- 16) Konishi, T., Nishida, K., Kanaya, T. and Kaji, K. : *Macromolecules*, **38**, 8749 (2005)
- 17) Kaji, K., Nishida, K., Kanaya, T., Matsuba, G., Konishi, T. and Imai, M. : *Seni Gakkaishi*, **62**, 88 (2006)
- 18) Funaki, A., Takubo, T. and Kanai, T. : *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 420 (2010)
- 19) Funaki, A., Kanai, T., Saito, Y. and Yamada, T. : *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 2356 (2010)
- 20) Swartjes, F. H. M., Peters, G. W. M., Rastogi, S. and Meijer, H. E. H. : *International Polymer Processing*, **18**, 53 (2003)
- 21) Schrauwen, B. A. G., van Breemen, L. C. A., Spoelstra, A. B., Govaert, L. E., Peters, G. W. M. and Meijer, H. E. H. : *Macromolecules*, **37**, 8618 (2004)
- 22) van der Beek, M. H. E., Peters, G. W. M. and Meijer, H. E. H. : *Macromolecules*, **39**, 1805 (2006)
- 23) Balzano, L., Rastogi, S. and Peters, G. W. M. : *Macromolecules*, **42**, 2088 (2009)
- 24) Housmans, J-W., Steenbakkers, R. J. A., Roozmond, P. C., Peters, G. W. M. and Meijer, H. E. H. : *Macromolecules*, **42**, 5728 (2009)
- 25) Vega, J. F., Hristova, D. G. and Peters, G. W. M. : *J. Therm. Anal. Calorim.*, **98**, 655 (2009)
- 26) Shen, C-Y., Zhou, Y-G., Zheng, G-Q., Liu, C-T., Chen, J-B. and Li, Q. : *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 2454 (2008)
- 27) Su, R., Wang, K., Zhao, P., Zhang, Q., Du, R., Fu, Q., Li, L. and Li, L. : *Polymer*, **48**, 4529 (2007)
- 28) Zhang, J., Shen, K., Na, S. and Fu, Q. : *J. Polym. Sci., Part B*, **42**, 2385 (2004)
- 29) Wang, Y., Na, B., Fu, Q. and Men, Y. : *Polymer*, **45**, 207 (2004)
- 30) Li, L. and de Jeu, W. H. : *Faraday Discuss.*, **128**, 299 (2005)
- 31) Zhang, C. G., Hu, H. Q., Wang, D. J., Yan, S. K. and Han, C. C. : *Polymer*, **46**, 8157 (2005)
- 32) Elmoumni, A. and Winter, H. H. : *Rheol. Acta.*, **45**, 793 (2006)
- 33) Zambelli, A. : *Macromolecules*, **6**, 925 (1973)
- 34) Stein, R. S. and Rhodes, M. B. : *J. Appl. Phys.*, **31**, 1873 (1960)
- 35) Cross, M. M. : *J. Colloid Sci.*, **20**(6), 417 (1965)
- 36) Matsuzawa, N., Kamatani, Y., Kanai, T., Yamada, T., Sakauchi, K. and Uehara, H. : *Proceedings of the 22nd Annual Meeting of the Polymer Processing Society*, 157 (2006)