

압력구멍 오차

김 광 웅

한국과학기술연구원 고분자공정 연구실
(1989년 7월 31일 접수)

Pressure-Hole Error

Kwang Ung Kim

*Polymer Processing Laboratory, Korea Institute of Science and Technology
P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul
(Received July 31, 1989)*

요 약

슬릿트나 관형의 흐름에서 유체의 유변학적 성질을 측정하기 위해서는 벽면에서의 압력구배(pressure gradient)를 알아야 한다. 벽면에서의 압력측정은, 특히 관형의 경우 압력구멍(pressure-hole)의 존재가 불가피하다. 압력구멍에 의한 오차에 대한 이론적인 고찰이 있었지만, 사용된 몇 가지 가정이 실험적인 관찰과 일치하지 않아 이를 이론에 대한 강한 의문을 제기하고 한다. 한편 실험적인 결과는 묽은 고분자 용액인 경우 측정압력에 대한 상대적인 압력구멍 오차가 무시할 수 없을 정도로 크다. 압력구멍 오차는 압력구멍의 크기, Reynolds 수(점성) 및 Weissenberg 수(탄성)의 함수로 나타나고 있다. 그러나 농도가 비교적 높은 고분자 용액이나 용융체는 상대적으로 무시할 수 있을 정도의 압력구멍 오차를 나타낸다.

Abstract—To measure rheological properties in slit and capillary flows, it is essential to measure exactly the pressure gradient at the wall. Pressure measurement at the wall, particularly in capillary geometry, requires pressure-hole to connect between flow channel and pressure transducer. On the error caused by the pressure-hole, there have been some theoretical derivations with several unproved and questionable assumptions. In fact, experimental results exhibited these assumptions were not true. Further, the experiment showed that the dilute polymer solution gave relatively significant pressure-hole error. The pressure-hole error is varied with pressure-hole size, Reynolds number (viscous property), and Weissenberg number (elastic property). However, the relative pressure-hole error is negligibly small for concentrated polymer solutions and polymer melts.

1. 서 론

정상단순전단흐름(steady simple shearing flow)에서 점탄성 유체(viscoelastic fluids)의 유변학적 성질(rheological properties)의 측정을 위해 슬릿트(slit)나 관형(capillary) 레오미터(rheometer)를 이용하는 경우가 많다. 이를 위해서는 슬릿트와 관의 벽면 압력을

측정해야 한다. 벽면에서의 압력 측정은 압력 transducer를 주로 사용하는 데, 이 때 벽면과 압력 transducer의 압력 감지 부분(pressure sensing element)을 연결시키는 작은 구멍이 존재한다. 이 작은 구멍을 압력구멍(pressure-hole 또는 hole-pressure)이라 하고, 이로 인해 발생되는 압력 측정의 오차를 압력구멍 오차(pressure-hole error 또는 hole-pressure

1. 압력구멍의 철학

압력구멍에 설치한 입자 transducer를 흐름과 수직으로 암입하여 흐름을 감지할 가능성이 적다. 이 때 암입 transducer에 의해 흐름이 방해받지 말아야 한다. 그러나 관형의 경우는 압력구멍의 사용이 불가피한데, 그 이유는 첫째, 관의 둘레 벽면에 평평한 압력 transducer의 암입 감지 부분을 압력구멍 없이는 장치가 불가능하고, 둘째, 압력 감지 부분의 크기가 통상 사용되는 관의 직경보다 월씬 크기 때문에 벽면과 transducer 간의 연설을 압력구멍에 의해서만 가능하다. 면밀 슬릿이나 관형의 벽면에서 암입을 측정하지 않고 reservoir에서의 압력측정으로 유변학적 성질을 측정할 경우(예: Instron 레오미터), 압력구멍의 사용에 대한 제약은 약간 개선되지만 크게 사정이 달라지지는 않는다. 더욱이 점탄성 유체에 대한 큰 입구 압력 강하(entrance pressure drop)는 슬릿트와 관형에 대한 입구 영향(entrance effect)의 보정이 필수적이다[1]. 이 경우 또 하나 보정은 출구영향(exit effect)으로 일반적으로 입구압력 강하보다 크기는 작지만 탄성과 연관되는 중요한 현상이다[2].

압력구멍에 의한 벽면 압력의 측정 오차는 몇몇 연구자들에 의해 이론적으로 유도되고 또 실험적으로 측정되었다[3-15]. 압력구멍 오차를 전단응력과 관련시키기도 했지만[3], 대부분은 법선응력차들(normal stress differences)과의 관계식을 유도했다[5-8, 12-15]. 이들 식들의 이론적인 유도에는 몇 가지 중요한 가정이 포함되어 있고, 또 실험실적으로 압력구멍 오차를 측정하는 예에는 매우 흐름이 느린 경우 이거나 측정장치의 의문성이 크게 대두되고 있다.

여기서는 고분자 용액이나 용융체와 같은 점탄성 유체가 슬릿트나 관형의 흐름에서 압력구멍을 통한 압력 측정에서 발생하는 오차를 실험자료를 근거로 정확하게 분석하고, 이를 압력구멍 오차가 유변학적 성질의 결정에 미치는 영향을 토론한다.

2. 이론적 배경

2.1. 슬릿트와 관의 기본 측정식

Fig. 1과 같은 슬릿트(a) 또는 관형(b)의 정상단순 전단흐름에서 벽에서의 전단응력 τ_w 는 다음식으로 계산된다[2].

$$\text{Slit} \quad \tau_w = \left(-\frac{\partial p}{\partial z} \right) \frac{h}{2} \quad (1a)$$

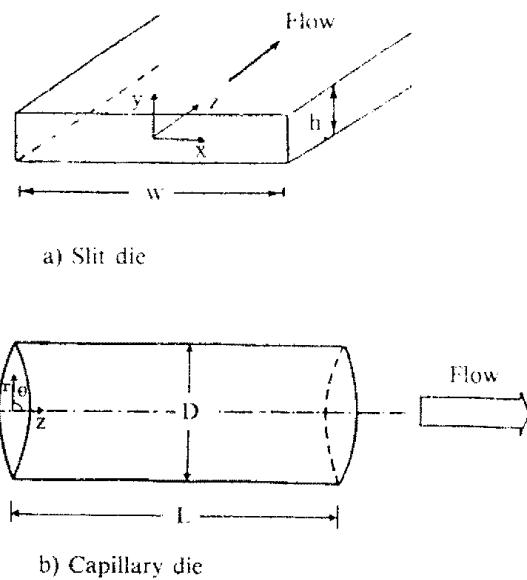


Fig. 1. Schematic representation of flow in slit(a) and capillary(b) geometry.

$$\text{Capillary} \quad \tau_w = \left(-\frac{\partial p}{\partial z} \right) \frac{D}{4} \quad (1b)$$

여기서 h 는 슬릿트의 두께이고, D 는 관의 직경이다. 이 때 압력구배 (pressure gradient) $(-\partial p / \partial z)$ 를 구하기 위해서는 압력구배가 일정한 지역 (fully developed region)에서 최소한 2점 이상의 위치에서 압력을 측정해야 한다.

한편 체적 유출량 Q 로부터 구해지는 걸보기 전단속도 (apparent shear rate) $\dot{\gamma}_a$ 는

$$\text{Slit} \quad \dot{\gamma}_a = \frac{6Q}{wh^2} \quad (2a)$$

$$\text{Capillary} \quad \dot{\gamma}_a = \frac{32Q}{\pi D^3} \quad (2b)$$

가 되고, 점탄성 유체에 대한 Mooney[16]와 Rabinowitsch[17]의 보정을 한 참 전단속도 (true shear rate) $\dot{\gamma}$ 는 다음과 같다.

$$\text{Slit} \quad \dot{\gamma} = \frac{\dot{\gamma}_a}{3} \left(2 + \frac{d \ln \dot{\gamma}_a}{d \ln \tau_w} \right) = \frac{2Q}{wh^2} \left(2 + \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_w} \right) \quad (3a)$$

$$\text{Capillary} \quad \dot{\gamma} = \frac{\dot{\gamma}_a}{4} \left(3 + \frac{d \ln \dot{\gamma}_a}{d \ln \tau_w} \right) = \frac{8Q}{\pi D^3} \left(3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_w} \right) \quad (3b)$$

식 (3a)의 w 는 슬릿트의 넓이이다. 식 (3)을 지수법칙의 유체 (power-law fluid)

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

예외해 당시 쓴 글

$$\text{Capillary} \quad \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_a \cdot \frac{3n+1}{4n} \quad (5b)$$

가 된다. 위의 식에서 K 와 n 은 상수인데, 특히 n 을 흐름지수(flow index)라 한다. 식 (4)는 매우 간단한 실험실적 관계식으로 전단응력과 전단속도가 지수적으로 비례할 때 적용될 수 있다. 흐름지수 $n=1$ 이면 뉴튼성 유체(Newtonian fluid)가 되어 $\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_a$ 가 되고 $n<1$ 면 외소성 유체(pseudoplastic fluid), $n>1$ 이면 dilatant 유체라 한다.

섬도(viscosity) η 는 식 (1)과 (3)으로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}} \quad (6)$$

슬릿트와 관의 벽면에서의 압력 측정은 위에서와 같이 압력구멍에 의한 전단응력의 계산 뿐만 아니라, 벽면응력을 슬릿트나 관의 출구까지 외삽(extrapolation)하여 구한 출구압력(exit pressure) P_{exit} 는 제1법선응력차(first normal stress difference) $N_1 (= \tau_{11} - \tau_{22})$ 과 제2법선응력차(second normal stress difference) $N_2 (= \tau_{22} - \tau_{33})$ 를 구할 수 있게 한다[2].

$$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} = P_{exit} + \tau_w \frac{dP_{exit}}{d\tau_w} \quad (7)$$

$$N_2 = \tau_{22} - \tau_{33} = -\tau_w \frac{dP_{exit}}{d\tau_w} \quad (8)$$

식 (7)과 (8)은 슬릿트와 관형흐름에서 공히 사용할 수 있다. 슬릿트 흐름의 경우 식 (8)의 제2법선응력차는 유도될 수 없지만, N_1 과 N_2 는 물질함수(material function)이기 때문에 사용된 측정기구의 기하학적 구조에 관계가 없으므로 식 (8)을 그대로 슬릿트에 적용할 수 있다.

이상과 같이 슬릿트나 관의 벽면 압력 측정은 정상단순흐름의 유변학적 성질, 즉 섬도로 대표되는 점성(viscous property) 식 (6)과 두법선응력차로 대표되는 탄성(elastic property) 식 (7)과 (8)을 공히 구할 수 있게 한다.

2.2. 압력구멍 오차에 대한 이론

Fig. 2에서와 같이 슬릿트 또는 관의 흐름에서 한점

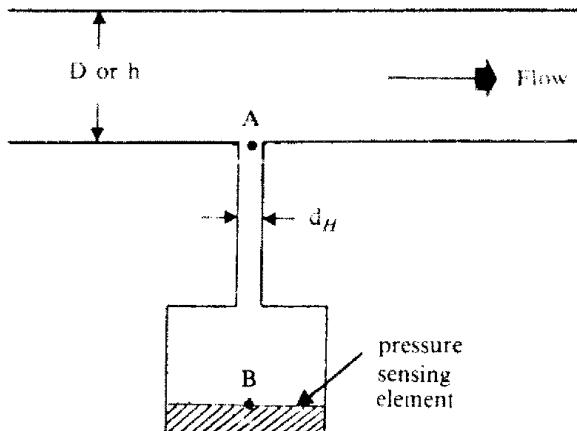


Fig. 2. Schematic representation of pressure-hole.

A에서 직경 d_H 인 압력구멍을 통해 압력 감지 부문 B로 연결되어 있는 경우, 벽면 압력 P_A 와 측정압력 P_B 의 차이는 압력구멍 오차 P_H 가 된다.

$$P_H = P_B - P_A \quad (9)$$

통상 압력구멍 d_H 를 통한 압력강하로 인해 P_H 는 음의 값을 갖는다.

관형의 정상단순전단흐름에서 Kaye 등[3]은 전단응력과 다음의 관계식을 구하였다.

$$P_H = -3|\tau_w| + 41.4 \quad (20 < \tau_w < 40 \text{ Pa}) \quad (10)$$

식 (10)은 매우 느린 흐름의 경우에 적용되는 식이다. 한편 여러 연구자들에 의해 P_H 와 N_1 의 관계식이 유도되었는데[5-8, 12-14], 그 일반식은 다음과 같다.

$$P_H = -cN_1 \quad (11)$$

식 (11)에서 상수 c 의 값으로 Tanner와 Pipkin[8]은 0.25를 제안했고, 그 후 다른 연구자들은 0.15와 0.25 사이의 값을 갖는다고 보고하고 있다[5-7, 12-14]. 특히 Higashitani와 Pritchard[15]는 압력구멍의 기하학적 구조와 흐름의 방향에 따라 다음 세 식을 구하였다.

$$\text{Circular hole} \quad P_H = -\frac{1}{3} \int_a^{\tau_w} \frac{N_1 - N_2}{\tau_{21}} d\tau_{21} \quad (12)$$

$$\text{Transverse slit} \quad P_H = -\frac{1}{2} \int_a^{\tau_w} \frac{N_1}{\tau_{21}} d\tau_{21} \quad (13)$$

$$\text{Axial slit} \quad P_H = \int_a^{\tau_w} \frac{N_2}{\tau_{21}} d\tau_{21} \quad (14)$$

여기서 τ_{21} 은 전단응력이다. 식 (12)는 Fig. 2에서 압력구멍이 원형인 경우이고, 식 (13)은 Fig. 2에서 두께

∂H 의 슬릿트가 흐름과 수직으로 넓이 w 에 걸쳐 있는 경우이며, 식 (14)는 Fig. 2에서 두께 d_H 가 흐르는 방향(흐름의 방향이 Fig. 2와는 수직으로 종이 밖이나 암쪽으로 향함)에 따라 있는 경우이다.

식 (12)로부터 $N_2=0$ 이면 (Weissenberg 가정) 식 (11)의 일반식이 구해질 수 있지만, 먼저 N_1 과 τ_{21} 의 관계를 알아야 한다. 한편 식 (11)을 이용하여 P_H 를 통해 N_1 을 구하려는 시도는 상수 c 를 알지 못하므로 아무런 의미가 없다(즉 상수 c 를 구하기 위해서는 P_H 와 N_1 을 독립적으로 측정해야 함).

식 (12)-(14)의 유도과정에는 다음 몇 가지 증명되지 않은 가정을 하고 있다.

(1) 압력구멍의 중앙 평면에 대해 유체의 흐름곡선(streamline pattern)이 대칭이다.

(2) 압력구멍의 중앙선에 대해 전단응력이 대칭이다.

(3) 압력구멍의 중심과 그 부근에서 유체는 한 방향만의 전단흐름이다. 다시 말해서 구멍 내에서 다른 흐름, 즉 회전운동 모양의 제2흐름(second flow)이 없다.

(4) 압력구멍의 중앙에서 흐름방향의 전법선응력(total normal stress) $S_{11} (= -p + \tau_{11})$ 과 전단응력 τ_{21} 이 흐름방향에 대한 구배(gradient)가 없어진다.

즉 $\partial S_{11} / \partial x_1 = \partial \tau_{21} / \partial x_1 = 0$ 이 된다.

더욱이 위의 가정들과 식 (11)-(14)의 결과는 주어진 조건에서 P_H 는 물질함수인 τ_{21} , N_1 및 N_2 만의 함수임으로 압력구멍의 크기나 위치에 관계없이 정상상태 영역에서는 어디서나 동일한 값을 주고 있음을 의미한다.

위의 가정들은 P_H 의 정확한 측정과 해석에 매우 중요한 인자들이여서 이론적으로나 실험적으로 신중하게 검토되어야 한다.

3. 압력구멍 오차의 실험적 평가

압력구멍 오차의 측정은 Fig. 3과 같이 정교하게 설계된 슬릿트 다이를 사용하여 한 벽면은 압력 transducer를 압력구멍을 통해 장치하고 정확히 반대편 벽면에는 압력구멍없이 transducer의 압력 감지 부분이 흐름과 수직이 되게 장치하여 두 transducer의 압력 차이로 압력구멍 오차 P_H 를 측정할 수 있다[11].

Fig. 4는 Fig. 3의 슬릿트 다이를 이용하여 측정한

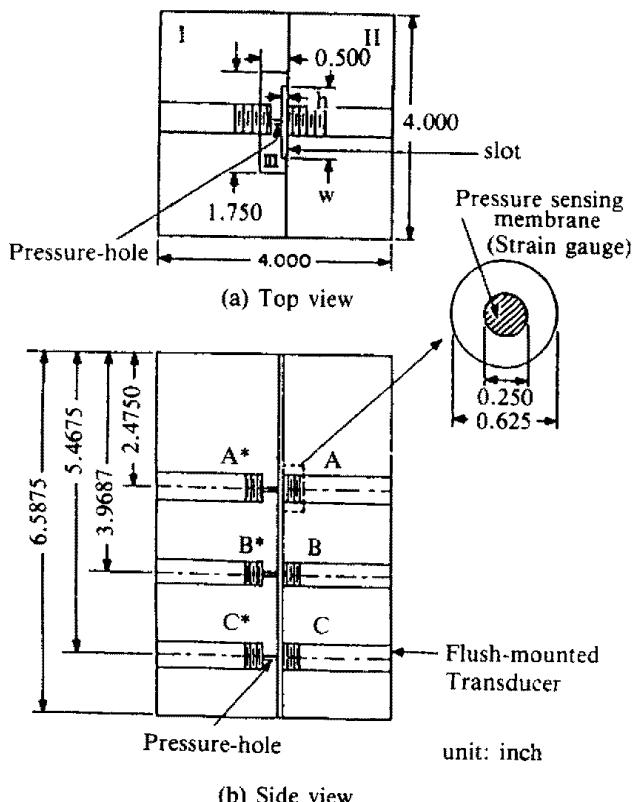


Fig. 3. Details of slit die used for pressure-hole experiment.

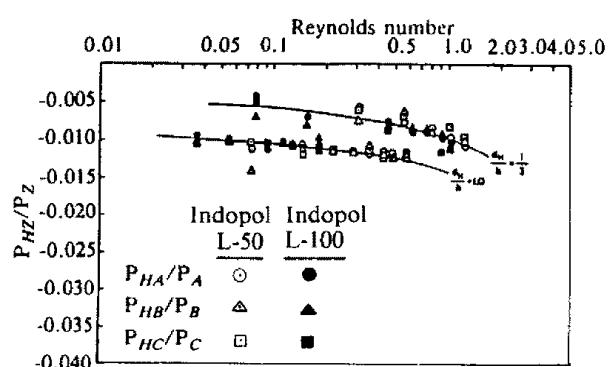


Fig. 4. Normalized pressure-hole error (P_{HZ}/P_Z) versus Reynolds number for two Newtonian flows, Indopol L-50 and L-100.

두 뉴튼성 유체인 Indopol 50과 100(저분자량 poly-butene, Amoco Chemical Co., U.S.A)의 압력구멍 오차 P_H 를 보여주고 있다. Fig. 5는 P_H 자체보다 한 위치에서 압력구멍없이 측정된 압력(위치 Z에서의 압력 P_z)으로 나누어 P_H 의 상대적 크기를 비교하고 있다. 즉 P_{HZ}/P_z 를 한 축으로 하고 Reynolds 수 N_{Re} 를 다른 축으로 나타낸 것으로, 비록 뉴튼성 유체라 해도 압력

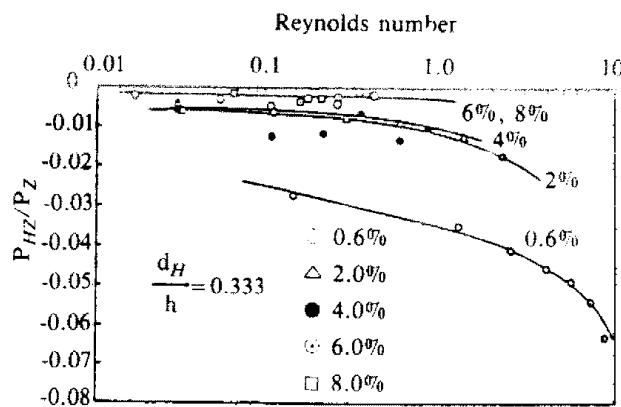


Fig. 5. Normalized pressure-hole error (P_{HZ}/P_z) versus Reynolds number for various polyacrylamide aqueous solutions.

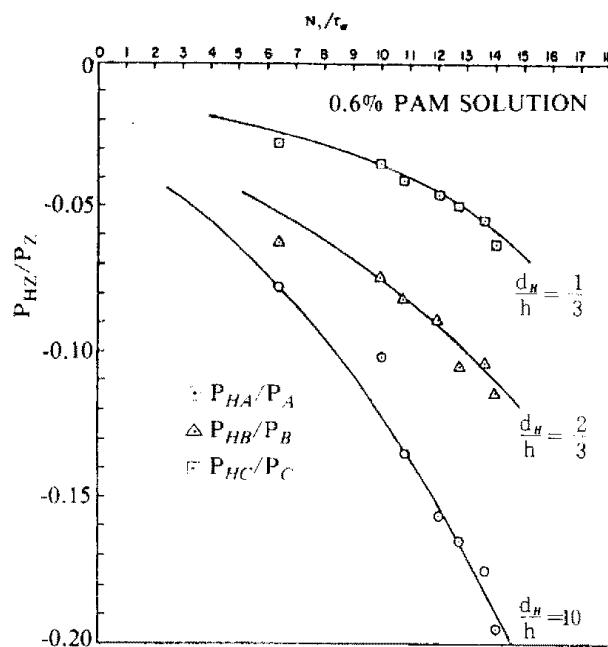


Fig. 6. Normalized pressure-hole error (P_{HZ}/P_z) versus Weissenberg number for 0.6% polyacrylamide solution, in the presence of different pressure-hole sizes.

-7%정 오차를 측정할 수 있다. Fig. 4의 P_H/N_{Re} 는 2 이하에서 1.5% 이하로 매우 작은 음의 값을 갖지만 양의 값도 보고되고 있다[14].

Fig. 4의 결과는 식 (11)-(14)의 유용성과 정당성에 대해 매우 큰 의문을 갖게 한다. 먼저 뉴튼성 유체는 법선응력차가 존재하지 않으므로 이들 식에 의한 P_H 는 모두 영(zero)이 된다. 따라서 식 (11)-(14)는 뉴튼성

유체에 대해 이론적으로도 모순됨을 알 수 있다. 더욱이 Fig. 4의 결과는 P_H 가 압력구멍의 크기와 위치에 따라 변하고 있음을 알 수 있다. 압력구멍의 크기가 P_H 에 영향을 미친다는 사실은 이미 알려져 있고[8, 11], 정상상태의 영역일지라도 절대 압력값이 다른 위치에서의 P_H 값이 다른 것은 당연하다. 그러나 압력구멍 오차는 농도에(즉 전단응력이 같음), 무단위로 나타낸 P_{HZ}/P_z (normalized dimensionless)를 사용함으로써 위치에 따른 변화는 제거할 수 있다.

Fig. 5는 점탄성 유체 polyacrylamide의 수용액을 농도 0.6-8%에서 측정한 P_H 를 나타내고 있고, Fig. 6은 0.6% polyacrylamide 수용액의 P_H 를 압력구멍의 크기에 따라 Weissenberg 수 $N_{we}(N_1/\tau_w)$ 로 나타낸 것이다. Fig. 5에서 볼 때 무단위로 나타낸 압력구멍 오차는 농도가 낮을수록 상대적인 오차가 훨씬 커짐을 알 수 있고, 농도가 6% 이상일 때 오차는 1% 이하임을 알 수 있다. 또한 N_{Re} 가 커짐에 따라 압력구멍 오차는 점차 커지고 특히 N_{Re} 가 10 이상일 때 급격히 증가함을 알 수 있다. 한편 Fig. 6은 N_{we} 수로 나타낸 것으로 무단위 압력구멍 오차가 구멍의 크기와 N_{we} 수에 크게 의존하고 있음을 보여주고 있다. 또한 Fig. 7은

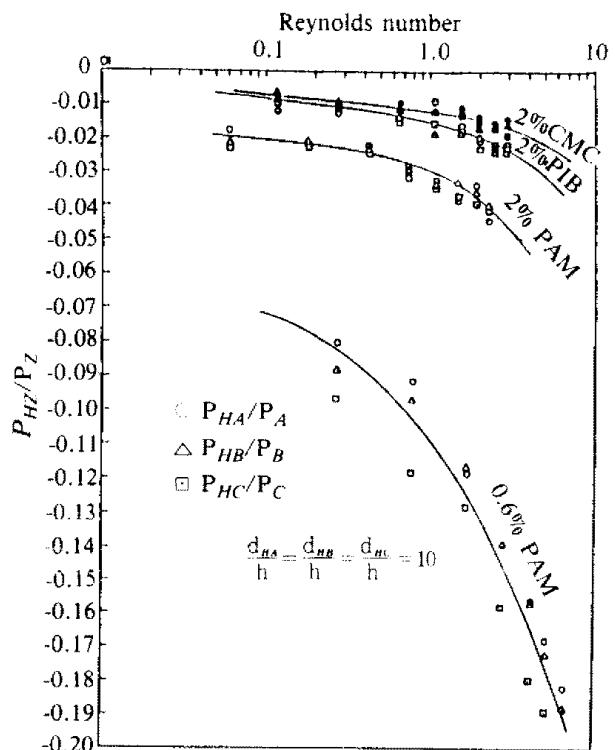


Fig. 7. Normalized pressure-hole error (P_{HZ}/P_z) versus Reynolds number for three polymer solutions.

세 가지 다른 고분자 용액: 2%의 carboxymethyl cellulose 수용액, 2%의 polyisobutylene의 decalin 용액과 polyacrylamide 수용액에 대한 압력구멍 오차를 나타내고 있다.

위의 결과에서 식 (11)-(14)의 가정과 결론에 대해 몇 가지 의문점이 발생한다. 이미 언급한 바와 같이 뉴톤성 유체가 압력구멍 오차를 갖는다는 점은 이들 식의 정당성에 큰 의문을 갖게 할 뿐더러 언급한 네 가정들에 대한 의문도 갖게 한다. 실제 Han[18]의 실험결과는 앞의 가정들이 전부 사실이 아님을 명확하게 보여주고 있다. 즉 압력구멍의 중앙에 대해 유체의 흐름곡선과 전단응력이 대칭이 아닐 뿐만 아니라, 압력구멍 내에서의 제2호름(secondary flow)이 발생하고 따라서 전법선응력 S_{11} 과 전단응력 τ_{21} 이 중앙에서 없어지지 않는다. 이같은 관찰은 식 (11)-(14)의 사용을 불가능하게 한다.

Fig. 4-7의 결과는 실험적으로 압력구멍 오차에 대한 다음식을 제안하고 있다.

$$\frac{P_{HZ}}{P_z} = f \left(\frac{d_H}{h}, N_{Re}, N_{We} \right) \quad (15)$$

$$\text{또는 } \frac{P_{HZ}}{P_z} = -K_H \left(\frac{d_H}{h} \right)^{\alpha} (N_{Re})^{\beta} (N_{We})^{\gamma} \quad (16)$$

식 (15)과 (16)은 실험적으로 유도된 식으로 압력구멍의 크기, N_{Re} 및 N_{We} 가 압력구멍 오차에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 특히 η 는 유체의 점성영향(viscous effect)을, N_{We} 는 탄성 영향(elastic effect)을 나타내고 있어, 점성과 탄성 공히 압력구멍 오차에 영향을 주고 있다.

위의 여러 사실들은 몇 가지 중요한 실험적 결과를 제시하고 있다.

(1) 뉴톤성 유체에서도 압력구멍 오차가 있지만, 일반적인 흐름의 범위에서는 무시될 수 있다.

(2) 점탄성 유체인 고분자 용액에서 농도가 낮을 때와 흐름이 빠를 때 압력구멍 오차는 무시할 수 없을 만큼 큰 값을 갖는다.

(3) 고분자 용액의 농도가 높고(여기서는 2% 이상), 흐름이 비교적 느릴 때(N_{Re} 1.0 이하), 압력구멍 오차는 무시될 수 있다(여기서는 3% 이하).

(4) 농도가 매우 높거나 고분자 용융체(polymer melt)인 경우는 압력구멍 오차는 무시될 수 있다.

특히 고분자 용융체에 대한 압력구멍 오차를 무시될 수 있음이 실현으로 증명되었다[2].

4. 결 론

슬릿트나 관형의 흐름에서 벽면 압력 측정은 사용 유체의 유변학적 성질의 측정을 가능하게 하지만, 이를 위해 압력구멍의 사용이 불가피한 경우가 있다. 특히 관형의 다이는 압력구멍이 필연적이다.

뉴톤성 유체는 무시될 수 있는 매우 작은 값의 압력구멍 오차를 나타내고 있지만, 점탄성인 고분자 용액은 농도가 높을 때 상당히 큰 압력구멍 오차를 주고 있다. 특히 압력구멍이 클 때와 흐름이 빠를 때 압력구멍 오차는 더 심각해진다. 그러나 농도가 높은 고분자 용액이나 고분자 용융체는 압력구멍 오차가 상대적으로 무시될 수 있을 만큼 작은 값을 갖는다.

NOMENCLATURE

c	constant in eq.(11)
d_H	diameter of pressure-hole
D	diameter of capillary die
h	thickness of slit die
K	constant in eq.(4)
K_H	constant in eq.(16)
n	flow index of power-law model
N_1	first normal stress difference ($= \tau_{11} - \tau_{22}$)
N_2	second normal stress difference ($= \tau_{22} - \tau_{33}$)
N_{Re}	Reynolds number
N_{We}	Weissenberg number
p	isotropic pressure
P_{exit}	exit pressure
P_H	pressure-hole error
P_{HZ}	pressure-hole error at point Z
P_z	pressure at point Z
Q	volumetric flow rate
S_{11}	total normal stress in 1-direction ($= -p + \tau_{11}$)
w	width of slit die
α, β, γ	constants in eq.(16).
$\dot{\gamma}$	true shear rate (at wall)
$\dot{\gamma}_a$	apparent shear rate
η	viscosity
τ_w	shear stress at wall
τ_{21}	shear stress
τ_{11}	deviatoric normal stress in 1-direction
τ_{22}	deviatoric normal stress in 2-direction
τ_{33}	deviatoric normal stress in 3-direction

REFERENCES

1. L.B. Bagley, *J. Appl. Phys.*, **28**, 624 (1957).
2. C.D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, New York, 1976.
3. A. Kaye, A.S. Lodge and D.G. Vale, *Rheol. Acta*, **7**, 368 (1968).
4. J.M. Broadbent, A. Kaye, A.S. Lodge and D.G. Vale, *Nature*, **217**, 55 (1968).
5. J.M. Broadbent and A.S. Lodge, *Rheol. Acta*, **10**, 557 (1971).
6. W.G. Pritchard, *Rheol. Acta*, **7**, 200 (1970).
7. G. Brindley and J.M. Broadbent, *Rheol. Acta*, **12**, 48 (1973).
8. R.I. Tanner and A.C. Pipkin, *Trans. Soc. Rheol.*, **13**, 471 (1969).
9. E.A. Kearseley, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 617 (1973).
10. C.D. Han, *AIChE J.*, **18**, 116 (1972).
11. C.D. Han and K.U. Kim, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 151 (1973).
12. E.J. Novotny and R.F. Eckert, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 227 (1973).
13. K. Higashitani and A.S. Lodge, *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 307 (1975).
14. D.G. Baird, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3155 (1976).
15. K. Higashitani and W.G. Pritchard, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 687 (1972).
16. M. Mooney, *J. Rheol.*, **2**, 210 (1931).
17. B. Rabinowitsch, *Z. Phys. Chem.*, **A145**, 1 (1929).
18. C.D. Han and H.J. Yoo, *J. Rheol.*, **24**, 55 (1980).