

고분자재료의 피로과정에서의 비선형 동적 점탄특성 평가법

조 남 주

부산대학교 공과대학 고분자공학과
(1997년 7월 16일 접수)

Evaluation Technique of Nonlinear Dynamic Viscoelasticity During Fatigue Process for Polymeric Materials

Nam-Ju Jo

Dept. of Polym. Sci. & Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea
(Received July 16, 1997)

요 약

내피로성은 기계적 구조물로 사용되는 고분자재료에는 반드시 필요한 성질이며, 피로거동은 재료특유의 비선형 동적 점탄특성과 아주 밀접한 관계가 있다. 본 연구에서는 피로과정에서의 비선형 동적 점탄특성을 정량적, 연속적으로 측정할 수 있는 시험 기기와 가해진 변형에 대한 응답 응력파의 기본 응력파(선형적 응답)로부터의 차이를 직접 측정하여 이를 규격화한 비선형 점탄성 파라미터, NVP(Nonlinear Viscoelastic Parameter)라 명명한 새로운 평가방법을 개발하였다. 그리고, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 배향물을 사용하여 그 평가방법의 타당성을 조사한 결과, 피로과정에서의 비선형 동적 점탄특성을 나타내는 NVP가 증가함에 따라 재료의 피로수명은 감소하였다. 따라서, NVP가 고분자재료의 내피로성을 평가하는 척도로서 사용 가능하다는 사실이 증명되었다. 또한, 각 고조파 성분에 대해 조사한 결과, 인장형 피로시험 양식에서는, 고체입자 분산계의 전단변형에서 나타난 비선형 점탄성의 결과와는 달리 2차 성분의 크기가 가장 컸으며, NVP에의 기여도도 가장 크게 나타났다. 이는 변형양식의 차이에 따른 결과로 볼 수 있다.

Abstract— Fatigue behavior of polymeric materials used for structural components is very important to investigate long term reliability for engineering applications. And, it is closely related to nonlinear dynamic viscoelasticity. In this study, fatigue tester which enabled continuous and quantitative measurement of nonlinear dynamic viscoelastic functions was developed. And, the evaluation method of nonlinear dynamic viscoelasticity for polymeric materials during fatigue process was proposed on the basis of nonlinear viscoelastic parameter (NVP) evaluated from the magnitude of higher harmonics of Fourier expanded stress signal. Also, using the oriented high-density polyethylene (HDPE) as specimen, the effect of NVP on fatigue behavior was studied. As a result, fatigue strength of the oriented HDPE decreased with an increase in NVP. Therefore, it was confirmed that NVP can be used as an index of fatigue lifetime or fatigue strength for polymeric solids. And also, in the case of tension-tension type fatigue test, the magnitude of 2nd-order harmonics of Fourier series was greater than the other higher-order harmonics, and the 2nd-order harmonics was the greatest contribution to NVP.

Keywords: Fatigue, Nonlinear Dynamic Viscoelasticity, Nonlinear Viscoelastic Parameter (NVP), Oriented High-density Polyethylene, Higher-order Harmonics

1. 서 론

피로(fatigue)란 기계적인 반복 하중·변형 하에서 재료에 생기는 균열의 발생·성장, 파단, 파괴에 이를 때까지의 응력의 저하 등의 비가역적 변화를 의미하며, 보다 일반적으로는 그때 발생하는 재료의 물리적, 화학적 구조의 변화과정을 말한다. 이 피로거동은 반복 하중 또는 변형을 받는 구조재료의 실용 면에서도 매우 중요한 특성이다.

특히, 고분자재료의 피로거동을 연구하는 경우에는, 금속재료에 비해, 현상적으로는 점탄성체이기 때문에 반복 변형에 의한 열 축적의 효과 및 히스테리시스의 영향 등을 고려하지 않

으면 안된다. 또, 고분자의 역학적 현상으로 이들 재료가 크게 변형할 수 있다는 점에서 필연적으로 선형 점탄성적으로 응답하는 미소변형의 가정이 성립되지 않으며, 비선형 점탄성거동이 현저히 나타나게 된다. 따라서, 고분자재료의 피로파괴메커니즘을 규명하기 위해서는 비선형 점탄성 항을 반드시 고려해야 한다.

비선형 점탄성 거동을 나타내는 모델로서는, 파괴 과정을 속도 과정으로 간주한 비선형 속도 과정 이론으로부터의 Schwarzl의 확산모델과 Eyring의 점성이론모델이 제안되었다 [1]. Schwarzl 모델은 비선형 스프링과 비선형 dash pot으로 된 Voigt 모형에 비선형 스프링을 직렬로 연결한 모형이다. 이 모

2. 실 험

텔에 의해 측쇄 운동과 같은 관능기 단위의 국제적인 점탄성 거동의 설명이 가능해졌다. 한편, Eyring 모델은 비선형 스프링과 비선형 dash pot이 직렬로 연결된 Maxwell 모형으로 되어있다. 이 모델로 사슬 세그먼트가 서로 미끄러지는 운동과 국제적인 점탄성 거동이 설명 가능하다[1]. 또, Koppelman 등은 이 두 모델의 무정형 고분자에의 적용 가능성을 검토하였으며, 이 두 모델은 무정형 고분자에 인가한 변형량이 5% 이하인 경우에만 성립한다는 사실을 밝혔다. 또, Young을, E가 연신비의 증가에 따라 증가하는 나일론 및 skin구조와 core구조가 다른 불균질성의 viscous 섬유나 양모 등의 점탄성 거동은 해명할 수 없다는 사실도 밝혔다[2]. 따라서, 이 문제의 해결은 앞으로의 중요한 과제로 남아 있다. 또한, Bauwens는 무정형 고분자의 비선형 creep을 설명할 수 있는 해석 모델과 사다다리 역학모델의 두 가지 연구법을 제안하였으며, 이 모델이 확장지수법칙(stretched exponential law)에 비해 실험결과와 더 잘 일치함을 보였다[3]. 그러나, 이러한 비선형 점탄특성이 피로거동을 해석하는 데 있어서도 매우 중요한 인자임에도 불구하고, 피로과정에서의 비선형 점탄특성에 대한 연구는 거의 행해지지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 피로과정중의 비선형 점탄특성을 평가할 수 있는 새로운 해석방법을 고안하였으며, 그 타당성에 대해서도 검토하였다.

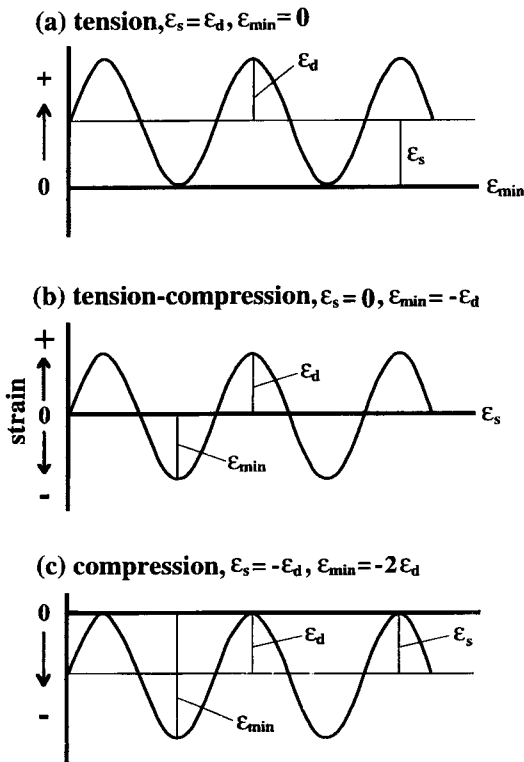


Fig. 1. Imposed strain variables for three types of fatigue test: (a) tension type, (b) tension-compression type, and (c) compression type.

2.1. 이론적 배경

피로수명은 특정한 진동조건하에서 시료의 파손을 일으키는데 필요한 변형 cycle수로서 정의된다. 따라서, 피로시험에 의해 고분자재료의 반복변형에 견딜 수 있는 능력을 평가할 수 있다.

피로 시험법에는 1) 일정 응력을 반복 작용시키는 방법과, 2) 일정 변위를 작용시키는 방법으로 대별된다. 또, 피로시험 양식으로는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 3종류의 동적 변형양식을 생각할 수 있다. 여기서, ϵ_d 는 동적 변형진폭, ϵ_s 는 정적 변형진폭, ϵ_{min} 은 최소 변형진폭을 말한다. Fig. 1의 (a)는 인장형으로 미리 정적변형을 가하여 최소변형, ϵ_{min} 이 0이 되도록 하고, 정적변형, ϵ_s 가 동적 변형, ϵ_d 와 같도록 한 변형 인가양식이며, (b)는 인장-압축형으로 정적변형을 가하지 않고, 평균변형이 0이 되도록 한 변형 인가양식이다. 또, (c)는 압축형으로 최대변형이 0이 되도록 반복변형을 가한다. 한편, 피로시험기는 시험기의 원리에 따라 응력일정형 피로시험기와 변위일정형 피로시험기로 분류된다. 또, 응력 또는 변형의 종류에 따라, 1) 굽힘 피로시험기, 2) 인장압축 피로시험기, 3) 비틀림 피로시험기 및 4) 복합응력 피로시험기로 분류된다[4]. 그리고, 진동형태, 구동방식에 따라서도 여러 종류의 시험기가 있어 재료의 응용성 및 연구목적에 적합한 피로시험기가 필요하게 된다.

고분자재료의 피로파손양식은 피로과정에서의 점탄성 함수의 변화에 따라 두 가지로 분류된다[5-9]. Fig. 2에 이 두 파손양식인 (a) 취성파괴(brittle failure)와 (b) 연성파괴(ductile failure)

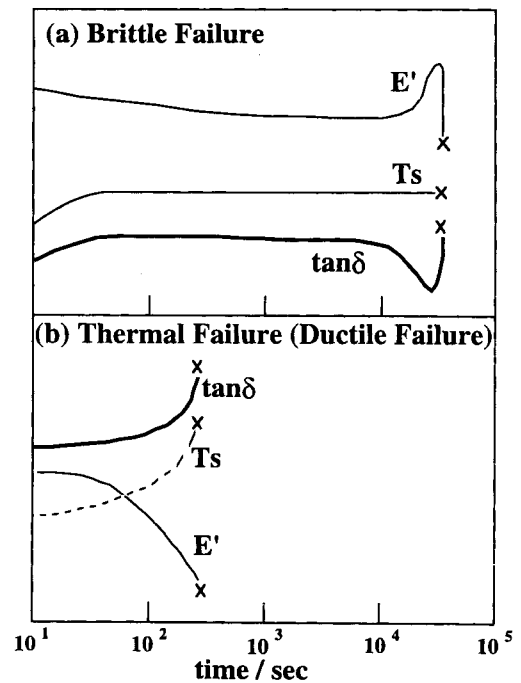


Fig. 2. Typical behaviors of variations of dynamic storage modulus, E' , mechanical loss tangent, $\tan\delta$, and surface temperature, T_s with fatigue time for (a) brittle failure and (b) thermal failure.

(thermal) failure)를 나타내는 고분자재료의 저장 탄성률, E' , 역학적 손실 정점, $\tan\delta$ 및 시료표면온도, T_s 의 전형적인 피로시간의존성을 나타낸다. 취성파괴의 경우, T_s 는 피로초기에 약간 상승한 뒤, 일정온도에서 반복변형을 받은 후 crack이 급속하게 전파하여 파단 된다. 또, 파단직전에 E' 은 극대, $\tan\delta$ 는 극소를 이뤄 재료가 매우 탄성적인 상태에서 파단 됨을 시사하고 있다. 이 취성파괴는 작은 변형진폭, 낮은 주위온도 및 시료에서 발생된 열이 잘 방출될 수 있는 조건하에서 관찰된다. 한편, 연성파괴의 경우에는 피로시험개시직후부터 E' 은 감소, $\tan\delta$ 와 T_s 는 계속 증가하여 파단에 이른다. 연성파괴는 큰 변형진폭, 높은 주위온도 및 시료가 방열효과가 낮은 매체 중에 있을 경우에 주로 관찰된다. 또, 연성파괴를 나타내는 경우의 피로수명은 취성파괴의 경우에 비해 매우 짧다.

한편, 고분자재료는 점탄성체이므로 반복 변형 하에서 히스테리시스 손실을 보인다. 이 히스테리시스 손실 에너지 중 일부는 열로 전환되며, 이 열에너지는 반복변형이 가해질 때마다 축적된다. 고분자재료는 일반적으로 열전도성이 좋지 않기 때문에 반복변형의 경우에는 시험편의 온도가 상승함을 고려해야 한다. 또, 피로조건에 따라서는 응력과의 공동작용으로 통상의 피로파괴(취성파괴)와는 달리, 재료 내에 축적된 열에너지가 한계치에 도달하면 파괴가 급속히 발생하는 열 파괴로 무정형 고분자의 피로거동을 설명할 수 있다는 사실을 Higuchi 등이 제안하였다[10]. 이러한 피로피해는, 주로 변형 하에서의 구조변화에 의해 생긴다고 생각된다. 따라서, 피로과정에서 구조변화에 소비되는 에너지 손실량을 계산할 수만 있다면, 그것을 피로피해의 척도로 사용할 수 있을 것이다. 이점에 착안하여 Kajiyama 등은 피로과정에서의 동적 점탄성 함수 및 시료 온도변화로부터 비선형 점탄성 함수를 평가하는 방법에 대해 검토하였다[5,6,11]. 우선, 반복 변형 하에서의 단위시간, 단위체적당의 히스테리시스 손실량을 다음 (1)식으로 부터 구한다.

$$H = \pi f \epsilon_d^2 E'' \quad (1)$$

여기서, f 는 시험주파수, ϵ_d 는 동적 변형진폭, E'' 은 비선형적인 동적 손실 탄성률이다. 이 히스테리시스 손실량 중 발열에 기여하는 에너지의 분율을 χ , 구조변화에 소비되는 에너지 손실량의 분율을 $1-\chi$ 로 하였다. 그리고, 피로과정에서 피로파괴에 소비되는 평균 히스테리시스 손실, $H_{s,av}$ 는 (2)식과 같이 된다.

$$H_{s,av} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} (1-\chi) H dt \quad (2)$$

여기서, t_f 는 피로수명을 나타낸다. (2)식에서 평가한 $H_{s,av}$ 와 t_f 의 양 대수 plot으로 부터 비선형 점탄성 거동이 현저하게 되면 구조변화에 소비되는 에너지 손실의 비율이 증가하여 피로수명이 저하한다는 사실을 밝혀내었다. 또, 경험적으로 (3)식과 같은 피로파괴 기준식을 제안하였다.

$$(H_{s,av} - H_0) t_f = C \quad (3)$$

여기서, H_0 는 피로한계의 에너지 손실량을, C 는 피로파괴가 일어날 때까지 구조변화로 소비된 전 유효 에너지 손실량을 나타낸다. 그러나, 이 피로파괴에 대한 비선형 점탄성 함수는 결보기상의 총괄적인 값을 제공하는데 불과하다. 따라서, 피로과정에서의 비선형 점탄특성을 보다 직접적이고 실질적인 비선형성을 평가할 수 있는 평가방법이 필요하다.

2.2. 연속적으로 비선형 동적 점탄특성의 측정이 가능한 피로시험기의 제작

실험부분에서 기술한 사항들을 근거로 하여, 본 연구에서는 시험편에 일정한 정현 변위를 주는 일정변형인장형으로 피로시험을 행할 수 있고 비선형 점탄특성을 연속적으로 측정 가능한 비선형 점탄성 추종형 피로시험기를 제작하였다. Fig. 3에 고안한 비선형 점탄성 추종형 피로시험기의 blockdiagram을 나타낸다. 동적 변형진폭은 구동 축의 반도체 위치 센서로 검출하고, 그 응답 응력은 반대축의 load cell로 검출한다. 또, 양자의 위상 차를 측정하여 역학적 손실 정점, $\tan\delta$ 를 평가한다. 피로과정에서의 비선형 점탄특성의 평가를 행하기 위하여 변형 및 응력신호를 증폭한 후, A-D 변환기에 파형을 기억시켰다. A-D 변환기는 대용량의 random access memory(RAM)를 갖고 있으므로, digital memory로 사용할 수 있다. Digital memory에 기억시킨 data를 personal computer에 전송하여, Fourier 해석법에 기초한 비선형 점탄특성의 해석을 행하였다.

2.3. 시료의 조제

본 논문에서 제안한 측정장치 및 피로과정에서의 비선형 점탄특성의 평가방법에 대한 타당성을 평가하기 위하여 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) Hizex7000F(Mw = 26만, 三井石油化學(株) 제공)를 이용하여, HDPE의 결정영역이 점탄성적 거동을 나타내는 α_2 -결정완화온도인 353 K[12-14]에서 연신하여 피로시험

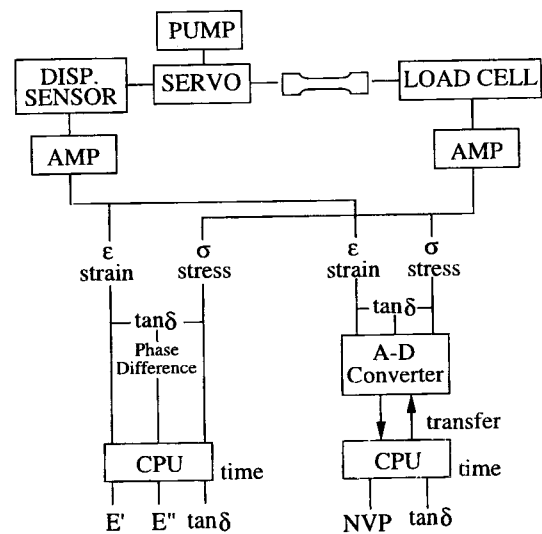


Fig. 3. Blockdiagram of fatigue tester for investigation of nonlinear dynamic viscoelastic properties under cyclic fatigue.

을 행하였다. 사용한 시료의 연신비(연신 전과 후의 단면적의 비)는 5.3이다. 시험편은 jack에 물릴 시료의 양끝에 사포를 끼우고 에폭시계 접착제로 고정하여 작성하였다. Jack 간의 거리는 20.0 mm로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피로과정에서의 비선형 동적 점탄특성 평가방법

본 연구에서는 인가한 변형파에 대한 응답 응력파의 선형성과의 차이를 직접 측정하므로써, 실질적인 비선형성을 평가하였다. 인가한 변형이 (4)식과 같은 동적 정현파 변형과 정적 변형으로 이루어진 정현 함수($\epsilon(t)$)로 주어진다면,

$$\epsilon(t) = \epsilon_s + \epsilon_0 \sin \omega t \tag{4}$$

큰 변형이 가해지는 경우의 응답 응력파는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 선형성의 기본 응력파에서 벗어나 차이가 생기게 된다. 그 결과, 응답 응력파($\sigma(t)$)는 고조파 성분을 포함하게되며, 다음과 같은 Fourier 급수로 나타내어진다.

$$\sigma(t) = \frac{a_0}{2} + a_1 \cos \omega t + a_2 \cos 2\omega t + a_3 \cos 3\omega t + \dots + b_1 \sin \omega t + b_2 \sin 2\omega t + b_3 \sin 3\omega t + \dots \tag{5}$$

여기서, Fourier 급수의 계수, a_0 , a_n 과 b_n 은 각각 (6), (7)과 (8)식에서 구해진다.

$$a_0 = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \sigma(t) dt \tag{6}$$

$$a_n = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \sigma(t) \cos(n\omega t) dt \tag{7}$$

$$b_n = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \sigma(t) \sin(n\omega t) dt \tag{8}$$

($n = 1, 2, 3, \dots$)

이들 계수를 실험상에서 구하는 방법은 A-D 변환기에 기억시

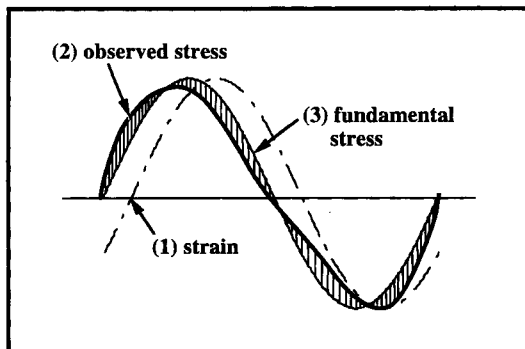


Fig. 4. Schematic representation of nonlinear dynamic viscoelastic response under constant sinusoidal strain amplitude. The chain line, the thick solid line, and the thin solid line indicate imposed strain wave (1), observed stress wave (2), and fundamental stress wave (3), respectively.

킨 변형 파형에서 주기를 구하고, 1주기의 응력 파형의 수치적분을 행하여 (6), (7) 및 (8)식의 a_0 , a_n 및 b_n 을 구한다. 기본파 성분 응력파(Fig. 4의 곡선(3))는 a_1 과 b_1 의 계수로 이루어진다 ($\sigma(\theta) = a_1 \cos \theta + b_1 \sin \theta$). 이 기본파 성분만으로 이루어진 응력신호와 고조파 성분을 포함하는 실제의 응답응력신호(Fig. 4의 곡선(2))와의 차이, 즉 Fig. 4에 사선으로 표시한 부분이 역학적 비선형성의 정도를 나타낸다. 이것을 규격화하여, 피로과정에서의 비선형 점탄특성을 평가하는 함수로서, 비선형 점탄성 파라미터, NVP(Nonlinear Viscoelastic Parameter)라 명명하고, (9)식에 나타낸 바와 같이 각 고조파 성분의 계수와 기본파 성분의 계수와의 비의 합계로서 정의하였다.

$$NVP = \frac{\sqrt{a_2^2 + b_2^2} + \sqrt{a_3^2 + b_3^2} + \dots + \sqrt{a_{10}^2 + b_{10}^2}}{\sqrt{a_1^2 + b_1^2}} \tag{9}$$

여기서, 11차 이상의 계수는 매우 작은 값으로 비선형 점탄특성에의 기여도도 매우 작으므로 무시하였다. 이 NVP를 이용하여, 고분자재료의 피로과정에서의 비선형 동적 점탄특성을 평가하여 NVP의 타당성 여부를 조사하였다.

3.2. 피로과정에서 NVP의 비선형 동적 점탄특성 함수로서의 타당성 평가

Fig. 5는 HDPE배향물에 대한 NVP의 피로시간 의존성을 나타낸 것이다. 피로시험조건으로서는 300 K에서, 인장형을 유지하기 위한 초기의 정적응력을 40 MPa로 하고, 동적 변형 진폭을 각각 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0%로 인가하였다. 변형진폭이 증가함에 따라 NVP는 증가하고 있으며, 이는 높은 변형진폭 쪽이 비선형적인 점탄성 거동이 현저해짐을 시사하고 있다. 또한, 구조적 변화가 비교적 작고, 취성적인 피로파괴를 나타내는 낮은 변형진폭의 경우[5-9]에는, NVP의 값도 작고 피로파단에 이를 때까지 거의 일정한 값을 나타내었다. 한편, 구조변화가 심하고 연성적인 피로파괴를 나타내는 높은 변형진폭의 경우[5-9]에는, NVP의 값도 크고, 피로시간의 증가에 따른 NVP값의 증가량도 커져, 비선형적 점탄거동이 현저해짐을 알

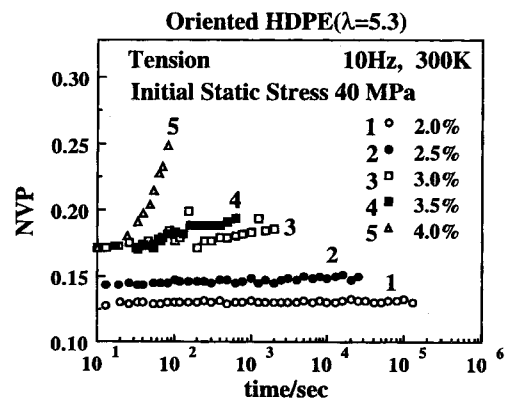


Fig. 5. Variations of NVP for the oriented HDPE with time during the fatigue process at the various dynamic imposed strain amplitudes.

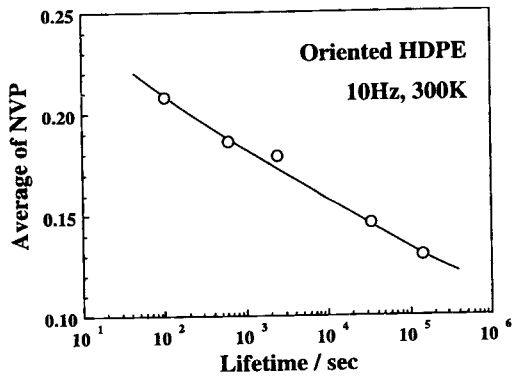


Fig. 6. Relationship between fatigue lifetime and the average value of NVP for the oriented HDPE.

수 있었다. 따라서, NVP값은 고분자재료의 피로과정에서의 구조변화를 잘 반영하고 있으며, 피로과정에서의 비선형 동적 점탄특성 거동을 잘 시사하고 있음을 알 수 있다. Fig. 6에 HDPE 배향물의 피로시험개시로부터 파단에 이를 때까지의 NVP값을 평균한 NVP 평균값과 피로수명과의 관계를 나타낸다. NVP 평균값이 증가함에 따라 피로수명은 급격히 감소하였다. 이는 구조변화를 동반하는 비선형 동적 점탄성 항이 재료의 피로강도에 영향을 미친다는 사실[5,6]과 잘 일치하고 있다. 따라서, 비선형 점탄성 파라미터, NVP는 고분자재료의 피로과정에서의 비선형 동적 점탄특성 함수로서 사용가능하며, 고분자재료의 피로강도를 평가하는 지표로 사용할 수 있다는 사실을 밝혀내었다. 또한, NVP값과 피로수명과의 관계를 면밀히 검토하기 위하여, Fourier 전개한 응답 응력파의 각 고조파 성분의 피로시간의존성을 조사하였다. Fig. 7은 동적 변형 진폭을 2.0, 3.0 및 4.0% 인가한 경우의 각 고조파 성분의 피로 시간의존성을 나타낸 것이다. 이들 계수는 기본파 성분의 기하평균치와 각 고조파 성분의 기하평균치의 비로 구한 값이다. 각 고조파 성분의 계수 중 그 크기는 2차 성분이 가장 크게 나타났으며, NVP에의 기여도 가장 컸다. 그 다음으로는 3차 성분의 계수가 크게 나타났으며, 4차 및 5차의 항은 매우 작은 값을 나타내어 4차 이하의 고조파 성분의 비선형 동적 점탄특성 항에의 기여는 거의 없음을 알 수 있다. 또, 동적 변형 진폭의 증가에 따른 각 고조파 성분의 증가량도 2차 성분이 가장 컸으며, 4차 이하는 그다지 증가하지 않음을 알 수 있었다. 이상의 결과는, 3차 항이 가장 크게 나타나는 고체입자 분산계의 전단변형에서 나타난 비선형 점탄성의 결과[15,16]와는 다른 양상을 나타내었다. 이는 변형 양식의 차이, 즉 전단변형에서는 홀수의 고조파 성분이, 일축 신장 변형에서는 짝수의 고조파 성분이 커진 것으로 사려된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고분자재료의 피로거동을 해석하는데 있어서 필요 불가결한 비선형 동적 점탄특성을 연속적, 정량적으로 평가할 수 있는 새로운 측정기기와 새로운 평가방법인 비선형 점탄성

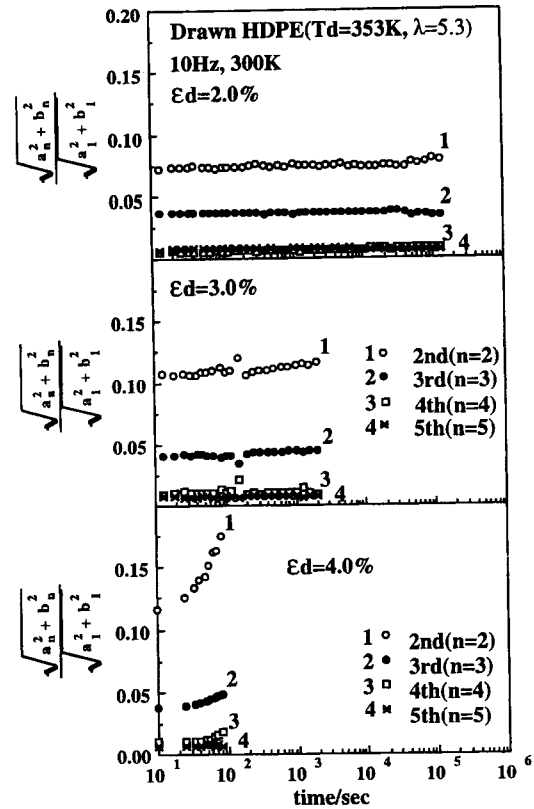


Fig. 7. Time dependence of higher-order harmonics of stress signal for the oriented HDPE during the fatigue process at the imposed dynamic strain amplitude of 2.0, 3.0, and 4.0%.

파라미터, NVP(Nonlinear Viscoelastic Parameter)를 제시하였다. NVP는 응답 응력파의 비선형성을 직접 정량화한 것으로, 가해진 변형(정현파)에 대한 응답 응력파 성분 중 기본파 성분을 제외한 고조파 성분을 규격화한 것이다. 한편, NVP의 타당성을 평가하기 위하여 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 배향물을 이용하여 일정 인장형으로 동적 변형 진폭을 변화시켜 피로시험을 행하면서 NVP를 평가해 본 결과, 변형 진폭의 증가에 따라 NVP는 증가하였으며 피로시간에 따른 NVP값의 증가량도 증가하였다. 그리고, NVP값의 증가에 따라 HDPE 배향물의 피로수명은 급격히 감소하였다. 따라서, NVP를 고분자재료의 피로과정에서의 비선형 동적 점탄특성 함수로서 사용가능하며, 고분자재료의 피로강도 또는 피로수명을 평가하는 지표로 사용할 수 있다는 것을 검증하였다. 또한, 비선형 동적 점탄특성을 나타내는 각 고조파 성분에 대해 조사한 결과, 인장형 변형에서는 전단형 변형에서의 결과와는 달리 짝수 성분, 즉 2차 성분의 비선형성이 가장 크게 나타난다는 사실을 밝혀내었다.

참고문헌

1. A. S. Krausz and H. Eyring, "Deformation Kinetics", John Wiley & Sons, New York, 1975, p. 251.
2. J. Koppelman, R. Hirnbock, H. Leder, and F. Royer, *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 9(1980).

3. J-C. Bauwens, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 537(1992).
4. 레오로지-위원회, "레오로지-測定法", 高分子學會, 共立出版社, 東京, 1965, p. 13.
5. A. Takahara, K. Yamada, T. Kajiyama, and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 597(1980).
6. A. Takahara, K. Yamada, T. Kajiyama, and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1085(1981).
7. A. Takahara, K. Yamada, T. Kajiyama, and M. Takayanagi, *J. Mater. Sci.*, **15**, 2653(1980).
8. 梶山千里, 高原 淳, *高分子加工*, **33**, 397(1984).
9. 梶山千里, 高原 淳, *日本ゴム協會誌*, **59**, 33(1986).
10. M. Higuchi and Y. Imai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2377(1970).
11. 梶山千里, *纖維と工業*, **39**, 445(1983).
12. T. Kajiyama, T. Okada, A. Sakoda, and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B7**, 583(1973).
13. T. Kajiyama, T. Okada, and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B9**, 35(1974).
14. T. Kajiyama and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B10**, 131(1974).
15. S. Onogi, T. Masuda, and T. Matsumoto, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 275(1970).
16. T. Matsumoto, Y. Segawa, Y. Warashina, and S. Onogi, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 47(1973).