- 9) T. L. Smith; *Trans. Soc. Rheol.*, 6, 61 (1962)
 - 10) T. Hata and T. Nose; *J. Polymer Sci.*, C16, 2019 (1967)
 - 11) 川口達郎; 高分子化学, 18, 529 (1961)
 - 12) 中田 修, 平井忠明; 「高分子の物理」(日本物理学会編), 朝倉書店, P 237 (1963)
 - 13) R. F. Landel and P. J. Stedry; *J. Appl. Phys.*, 31, 1885 (1960)
 - 14) I. J. Gruntfest, E. M. Young and W. Kooch; *J. Appl. Phys.*, 28, 1106 (1957)
 - 15) A. J. Staverman and F. Schwarzl; "Die Physik der Hochpolymeren Bd IV" (H.A. Stuart ed.), Springer-Verlag, Berlin, P 140 (1956)
 - 16) J. Smart and J. G. Williams; *J. Mech. Phys. Solids*, 20, 313 (1972)
-

(昭和50年12月1日受理)

延伸低密度ポリエチレンフィルムの新線型粘弾性挙動 におよぼす延伸比の影響

福井大学工学部 山口拓治・柳川昭明
木村 博

EFFECT OF DRAW RATIO ON NONLINEAR VISCOELASTIC BEHAVIORS OF DRAWN LOW DENSITY POLYETHYLENE FILMS

By Takuji Yamaguchi, Teruaki Yanagawa and Hiroshi Kimura

(Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui City, Japan)

The one-step stress relaxation and stress-strain curve (*s-s* curve) under a constant rate of elongation are measured for drawn low density polyethylene films in the nonlinear strain range at 20°C, and effects of the draw ratio on the behavior are investigated.

Stress relaxation of films at low draw ratios $D = 1.2 \sim 2$ is remarkable and the rate of stress relaxation decreases with increasing strain. For undrawn ($D = 1$) and highly drawn films ($D = 3 \sim 5$), the stress relaxation is slight compared with films at low draw ratios, and the rate of stress relaxation is nearly independent of strain. Therefore, the relaxation modulus of undrawn and highly drawn films is factorized into time and strain factors, but at low draw ratios this is not the case. However, master curves of films at low draw ratios from time-strain reduced model (model III) are also not so smooth as that of highly drawn films.

Generally, the nonlinearity of drawn films in the stress relaxation is weaker than that of undrawn films. Relaxation modulus at each strain decreases at initial drawing and then rapidly increases with increasing draw ratio.

The *s-s* curves of highly drawn films at low strain rates are nearly linear. As strain rates become high, deviation of the *s-s* curve from linear theory increases. Generally, the calculated *s-s* curves from superposition principle of model III agree with the observed curves. However, the calculated *s-s* curves of highly drawn films at low strain rates, are lower than the observed curves, because non-linearity in calculation is overestimated in spite of nearly linear in the observed *s-s* curves. At high strain rates the calculated *s-s* curves of films at low draw ratios are greater than the observed curves. The causes of this result are considered as follows: (1) neglecting effect of strain rate on non-linearity in calculation, (2) numerical error introduced by calculation from extrapolated master relaxation curve.

(Received December 1, 1975)

1. 緒 言

これまで未延伸ポリエチレンの1軸伸長時の非線型粘弾性挙動を、種々の現象論的方法によって解析してきた^{1)~10)}。本報では低密度ポリエチレンを1軸延伸した試料を用い、その非線型粘弾性挙動が延伸によってどのような影響を受けるか検討する。

結晶性高分子の力学的特性が、延伸によって強い影響を受けることは良く知られている¹¹⁾。これは、結晶性高分子固体内の結晶領域および非晶領域の構造が延伸によって変化し、その変形機構ならびに緩和機構が未延伸物のものと異なるためである。このような構造変化に伴ない、粘弾性発現の機構も延伸によって変化するものと考えられる。

1軸延伸した高分子の弾性率を、高分子を構成する構造単位の弾性率とその配向関数から算出した研究は、多数報告されている^{12)~15)}。本報では構造との関連にあまり触れず、延伸試料の非線型粘弾性挙動が分離型および換算型の現象論^{9)~10)}によって、どの程度記述されるかを重点において検討する。一般に高分子材料は延伸によって力学的異方性を発現するが¹¹⁾、本報では延伸方向の特性についてのみ取り扱う。

2. 試料および実験方法

2.1 試料の作成方法

フィルム原料は、低密度ポリエチレンYukalon ZK-31(三菱油化K.K.製)である。このペレットを140℃で溶融加圧後105℃まで放冷して直ちに水中急冷し原料とした。この試料を幅6 cm、長さ10 cmに切断し、中央部5 cmに1 cm間隔の標線をインクで記入し30℃の温度で延伸した。所定の延伸比に到達後70℃で1時間熱処理を行ない、緊張緩和後1週間放置して測定に供した。延伸比 D は標線間距離の変化から算出し、1, 1.2, 1.5, 2, 3, 4, 5の7種である。厚みの影響をなるべく減少させるため、測定試料の厚みが0.3~0.4 mmの範囲にあるように、原試料の厚みを延伸比によって変化させた。

2.2 試料の密度、結晶化度および複屈折

試料の密度 ρ 、結晶化度 X を既報¹⁾と同一の方法で求め、 D との関係を図1に示す。 $D=1.2\sim 2$ の ρ および X は未延伸物の値より小さく、 $D=1.5$ で極小を示している。 $D\geq 3$ の高延伸物の ρ および X は未延伸物のものより大きく、延伸比とともに増加している。

各延伸物の複屈折 Δn を偏光顕微鏡(ベック・コンベンセータ使用)で測定し、その結果を図2に示す。 Δn は $D=3$ までの初期において急激に増加し、 $D=5$ でほぼ飽和状態に達している。

Fig. 1 Change in density ρ and degree of crystallinity X of low density polyethylene with draw ratio.

Fig. 2 Change in birefringence n of low density polyethylene with draw ratio.

2.3 測定方法

応力緩和および定速伸長実験を、テンシロンUTM-IIIを用い20℃、65% R.H.の温湿度条件下で行なった。実験には $D=3, 4$ の場合、試長2 cmそれ以外の延伸物の場合、試長5 cmで幅がすべて1 cmの短ざく型試験片を用いた。定速伸長実験に採用した伸長速度は、0.005, 0.05, 0.5, 5 cm/minの4段階である。

3. 実験結果および考察

3.1 応力緩和曲線におよぼす延伸比の影響

各延伸物の緩和弾性率のひずみ依存性を両対数曲線で図3に示す。 $D=1.5$ の曲線は省略してあるが、その曲線の傾向は $D=1.2$ の曲線に類似していた。

図より $D=1.2\sim 2$ の低延伸物の緩和速度は、 $D=1$ の緩和速度より大きい。また、その緩和速度はひずみが大きくなると減少している。 $D=3\sim 5$ と高延伸になると、緩和速度が次第に減少している。また、未延伸および高延伸物の緩和速度は、低延伸物と異なりあまりひずみに

Fig. 3 Stress relaxation curves of low density polyethylene for various draw ratios at 20 °C.

依存せず、各ひずみに対する $\log E_r(t, \epsilon)$ はほぼ平行に緩和している。

低延伸物の緩和挙動が未延伸物の挙動より顕著で粘性的であるのは、この延伸領域で結晶化度が低下していることから、分子運動単位の易動度が未延伸物の場合より増加するためと思われる。一方、延伸比増加とともに緩和速度が減少し、弾性的挙動に近づくのは、強延伸により次第に繊維構造を取るようになり、配向単位あるいは分子鎖に直接伸長応力の伝達が確率的に増加するためと思われる。

延伸による弾性率の相対的变化を、未延伸物の弾性率を規準にして図4に示す。図中の点線は、Wardら¹⁹⁾の結果から算出した比較のために示したものである。本報の結果は、低延伸領域で点線と一致しているが、高延伸領域でかなり点線より低い。この相違は、試料作成条件および測定方法の違いが関係しているものと思われる。しかし、延伸初期で弾性率が低下し、その後延伸の増加に伴ない急激に弾性率が增大している点は、Wardらの傾向と類似している。したがって、延伸による緩和弾性率の変化は、多結晶体構成要素の配向による弾性率の集合効果に、緩和の時間効果に乗じたものと考えられる。延伸によって緩和時間が変化するため、緩和弾性率におよぼす延伸効果は測定時間の経過とともに拡大されている。

ひずみ ϵ_j と ϵ_{j+1} をとり $\epsilon_j < \epsilon_{j+1}$ とすると、図より一般に、

$$\frac{E_r(t, \epsilon_j)|_{D=i}}{E_r(t, \epsilon_j)|_{D=1}} < \frac{E_r(t, \epsilon_{j+1})|_{D=i}}{E_r(t, \epsilon_{j+1})|_{D=1}} \quad (1)$$

Fig. 4 Relaxation modulus of drawn low density polyethylene relative to that of original polymer. A dotted line represents reference values after Gupta and Ward¹⁹⁾.

の関係が成立している。上式より、

$$\frac{E_r(t, \epsilon_{j+1})|_{D=1}}{E_r(t, \epsilon_j)|_{D=1}} < \frac{E_r(t, \epsilon_{j+1})|_{D=i}}{E_r(t, \epsilon_j)|_{D=i}} \quad (2)$$

となる。上式は、延伸物のひずみ増加による弾性率の減少が未延伸物の場合より小さいことを表わしている。すなわち、 ϵ_j を線型ひずみに取るなら、延伸により非線型

性が減少することを示している。

3.2 時間-ひずみの分離について

未延伸および高延伸物の緩和曲線がひずみ量によらずほぼ平行であるので、この場合の緩和弾性率を次式のようにひずみ因子 $f_\epsilon(\epsilon)$ と時間因子 $G(t)$ に分離することができる。

$$E_r(t, \epsilon) = f_\epsilon(\epsilon) G(t) \quad (3)$$

図3の曲線をたて軸に沿って平行移動させて $\epsilon_0 = 0.3\%$ の曲線(太線)に重ねた場合、 ϵ_0 の曲線と最大のずれを示す曲線(細線)を図5に示す。図より低延伸物の場合、分離性はまったく成立しないことが分る。これと比較して、未延伸と高延伸物では良好な重ね合わせが得られている。低延伸物以外の垂直移動量 $-\log f_\epsilon(t)$ のひずみ依存性を図6に示す。延伸物の垂直移動量は、未延伸物のものより小さく、非線型性が延伸によって低下することを示している。 $-\log f_\epsilon(\epsilon)$ を直線近似して

$$f_\epsilon(\epsilon) = e^{-\alpha_f(\epsilon - \epsilon_0)} \quad (4)$$

と表わし、 α_f を非線型度と定義する。 α_f と D の関係を図7に示す。 α_f は D の増加とともに一たん減少し、繊維構造に近づく $D=5$ で再び増加している。図6の曲線の直線からのずれを補正するため、 $f_\epsilon(\epsilon)$ を次式のように表わし、後で応力-ひずみ曲線の数値計算に用いる。図6中の実線は、この実験式で求めた値である。

$$f_\epsilon(\epsilon) = 1 \quad \epsilon \leq \epsilon_0$$

$$= A e^{\alpha_{f1}(\epsilon - \epsilon_0)} + (1 - A) e^{\alpha_{f2}(\epsilon - \epsilon_0)} \quad \epsilon > \epsilon_0 \quad (5)$$

Fig. 5 Standard stress relaxation curves at strain 0.3% (bold line) and the most discrepant vertically shifted curves (light line).

また、 $\epsilon = \epsilon_0$ の緩和曲線を母曲線 $G(t)$ とし、その実験式を、

$$G(t) = G_0 \left(1 + \frac{t}{t_0}\right)^{-n} \quad t < 30$$

$$= \sum_{i=1}^b G_i \left\{ \log \left(1 + \frac{t}{t_0}\right) \right\}^{i-1} \quad t \geq 30 \quad (6)$$

と表わす。 $t_0 = 1$ として、(5)、(6)式中の定数を表1に示す。

3.3 時間-ひずみの換算について

図3の曲線をよこ軸に沿って平行移動させ、 $\epsilon_0 = 0.3\%$ の曲線に重ねた換算型合成曲線を図8に示す。この場合は、緩和弾性率を次式で表わすことに相当する。

$$E_r(t, \epsilon) = G \left\{ \frac{t}{a_\epsilon(\epsilon)} \right\} \quad (7)$$

$D = 1.2 \sim 2$ の低延伸物の合成曲線は、各ひずみの長時

Fig. 6 Strain dependences of vertical shift factors $-\log f_\epsilon(\epsilon)$ obtained from master curves as shown in Fig. 5. The lines show approximate values with Eq. (5).

Fig. 7 Change in non-linearity α_f defined in Eq. (4) with draw ratio.

間側で下側に枝分れを生じている。すなわち、測定時間内の緩和機構にわたって、時間-ひずみ換算則が成立しないことを暗示している。滑かな合成曲線を得るためには、長時間側の移動量を短時間側のものより少なくすることが必要となる。すなわち、 a_e はもはや時間に独立でなく、 a_e を時間の増加関数としなければならない。現象論的に言えば、ひずみ量の増加に伴う緩和時間の短縮が一樣でなく、長時間側の緩和時間が短時間側のものと比べて、あまり短縮されないことを意味する。このよう

な非定常性が何に起因するのか明確でないが、低延伸物の構造とその変形機構に関連するものと考えられる。

これに対し、未延伸と高延伸物の合成曲線は、比較的滑らかである。

水平移動量 $-\log a_e$ のひずみ依存性を図9に示す。 $D=1.2$ と 1.5 で $-\log a_e$ は曲線状に変化し、それ以外の $-\log a_e$ はほぼ直線的である。各曲線の直線部を

$$a_e(\epsilon) = e^{-\alpha_e(\epsilon - \epsilon_0)} \quad (8)$$

と近似し、非線型度 α_e と D の関係を図10に示す。 α_e は

Fig. 8 Master relaxation curves of drawn polyethylene reduced to the curve at strain 0.3% by only horizontal shift of curves shown in Fig. 3.

Table 1 Constants in Eq. (5) and (6) for time-strain factorized model.

Symbol	n	G_0	G_1	G_2	G_3	G_4	G_5	A	α_{f1}	α_{f2}
Unit	-	(dyne/cm ²)						-	-	-
D		$\times 10^8$	$\times 10^8$	$\times 10^8$	$\times 10^8$	$\times 10^7$	$\times 10^8$			
1	0.0948	2.495	2.640	-7.664	1.391	0.802	-3.976	0.9995	11.49	-46.79
3	0.0799	2.574	2.641	-5.211	0.293	1.212	-1.745	0.9993	6.653	60.41
4	0.0634	3.404	3.267	-1.488	-2.402	8.431	-8.700	0.9962	5.899	88.27
5	0.0457	6.166	5.784	3.501	-8.256	29.45	-33.44	0.9994	8.913	-81.20

Fig. 9 Strain dependence of horizontal shift factors $-\log a_e(\epsilon)$ obtained from composing the master curves in Fig. 8. The lines show approximate values with Eq. (9).

Fig. 10 Change in non-linearity α_e defined in Eq. (8) with draw ratio.

延伸初期で減少し、 $D=2$ で極小値を取りこれ以降の延伸比で増加している。 $a_e(\epsilon)$ に対する高精度の実験式を、次式で表わし後で応力-ひずみ曲線の計算に用いる。

$$a_e(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \epsilon \leq \epsilon_0 \\ e^{-\alpha_{e1}(1-e^{\alpha_{e2}(\epsilon-\epsilon_0)})} & \epsilon > \epsilon_0 \end{cases} \quad (9)$$

図9に示してある線は、上式による近似値である。

また、図8の合成曲線を分離型の場合と同様に(6)式で近似する。(6)および(9)式の定数を表2に示す。

3.4 定速伸長挙動の線型からのずれ

$\log \sigma / v \sim \log t$ 曲線を図11に示し、定速伸長挙動の非線型性を調べる。図中の線は、次式の G に(5)式の実験式を代入して求めた線型計算値である。ただし、 $\sigma(t)$ は時刻 t における応力、 v はひずみ速度を表わす。

$$\frac{\sigma(t)}{v} = \int_0^t G(t-\tau) d\tau \quad (10)$$

図より長時間領域すなわち低速伸長時の実測値は、ほぼ線型挙動をなしていることが認められる。特に $D=3 \sim 5$ の高延伸物の場合、矢印で示した伸長速度を変更したところで、実測値は滑かに接続しており線型性が成立していると考えて良い。一方短時間側の高速伸長時においては、線型計算値よりのずれが目立ち、矢印の点で段落を

Table 2 Constants in Eq. (9) and (6) for time-strain reduced model.

Symbol	n	G_0	G_1	G_2	G_3	G_4	G_5	α_{e1}	α_{e2}
Unit	-	(dyne/cm ²)						-	-
D		$\times 10^9$	$\times 10^9$	$\times 10^8$	$\times 10^7$	$\times 10^7$	$\times 10^6$		
1	0.0948	2.495	2.502	-6.577	15.59	-1.960	0.907	-31.80	-6.651
1.2	0.1282	2.155	2.029	-3.989	-5.556	2.909	-2.591	4.922	45.01
1.5	0.1436	2.890	2.726	-6.364	-6.952	4.230	-3.834	4.531	54.97
2	0.1445	2.699	2.472	-5.465	-7.663	4.428	-4.207	6.281	14.60
3	0.0799	2.574	2.437	-3.165	-2.009	1.102	-0.894	15.73	6.578
4	0.0634	3.404	3.276	-3.041	-8.221	3.079	-2.685	-47.48	-2.344
5	0.0457	6.166	6.046	-5.989	0.611	-0.593	0.271	70.06	3.896

Fig. 11 Tests of linearity for stress-strain behavior of drawn low density polyethylene at different strain rates. The bold lines show the calculated values from Eq. (10).

生じている。短時間側の計算値は、応力緩和のデータを外挿した値に基づいて計算したものであるから、その精度に多少の疑問がある。しかし、図の段落現象は、やはり σ/v が t のみでなく v に依存することを示している。この点より、高速伸長時に非線型挙動が顕著に表われると考えられる。この非線型性は未延伸物において顕著で、 D の増加とともに減少している。高速伸長時に非線型性が特に著しいことは、緩和時間の短い緩和機構に非線型性が発生する確率がより大きいことを暗示している。高延伸物の非線型性が小さいのは、低延伸物のものより平均的に緩和時間が大となり、より弾性的挙動に近いことと関連しているように思われる。

3.5 応力-ひずみ曲線の計算値と実測値の比較

完全分離型 (I 型) と換算型 (III 型) の応力-ひずみ曲線は、次式で与えられる^{9), 10)}。

$$\text{I 型 } \sigma(\epsilon) = f_{\epsilon}(\epsilon) \int_0^{\epsilon} G\left(\frac{\epsilon - \tau}{v}\right) d\tau \quad (11)$$

$$\text{III 型 } \sigma(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} G\left[\frac{1}{v} \left\{ \int_0^{\zeta} \frac{d\zeta}{a_{\epsilon}(\zeta)} - \int_0^{\tau} \frac{d\zeta}{a_{\epsilon}(\zeta)} \right\}\right] d\tau \quad (12)$$

(11) 式に (5), (6) 式を, (12) 式に (6), (9) 式を代入して数値計算を行ない、実測値との比較を図 12 に示す。ただし、I 型は $D=1, 3, 4, 5$ のみ計算した。

全般的に見て、III 型の結果が I 型より実測値を良好に近似しているの、以後 III 型の計算値と実測値の比較について述べる。 $D=1.5$ の曲線を図では省略したが、大体 $D=1.2$ と同様な傾向を示した。 $D=1$ の場合、いずれの伸長速度においても両曲線は、良好な一致を示している。低速伸長時の場合、低延伸物の両曲線の間にあまり大きな差は認められない。しかし、高延伸物の場合 2% 以上のひずみにおいて計算値は、実測値をかなり下廻る。これは、図 11 でみられたように低速伸長時に、高延伸物が線型に近い挙動をするのに対し、計算値の非線型化補正が結果的に過剰になったためと考えられる。したがって、応力緩和と定速伸

長時で緩和機構にかなり相違が存在するように考えられる。

一方、高速伸長すると $D=3, 4$ の計算値は逆に実測値を十分近似しているが、 $D=1.2, 2$ の計算値は大きく実測値を上廻っている。すなわち、計算の非線型化補正が不足している。この原因として前報¹⁰⁾でも述べたように、計算に際しひずみ速度に依存する非線型性を無視したことが考えられる。さらに、次のような数値計算上の誤差も考えられる。合成緩和曲線と各ひずみの緩和曲線の関係を模式的に表わすと図 13 のようになる。図中の点線は、合成曲線を短時間領域に外挿したものである。合成曲線から逆に合成曲線作成の際得られた移動量 $-\log a_{\epsilon}$

Fig. 12 Comparisons of the observed stress-strain curves of drawn low density polyethylene with the calculated curves from Eq. (11) and (12).

Fig. 13 Schematic diagram of master curve reduced to ϵ_0 and stress relaxation curves at each strain. Dotted line is extrapolation of master curve to short time range. Chain line is estimated curve for short time range from extrapolated master curve applying shift factors $\log a_e(\epsilon)$.

を用いて、各ひずみの短時間領域の曲線を求めると1点鎖線ようになる。この曲線は測定曲線を外挿したものより大きくなって、移動量すなわち非線型化補正が不足してくる。計算では1点鎖線の値を用いていることになるので、得られた結果が実際の値より大きくなることは推察できる。未延伸および高延伸物の場合は、各ひずみの緩和曲線がほぼ平行な直線に近いので、このような誤差が小さく実測値と計算値の間に良好な一致が得られたものと考えられる。

4. 結 言

延伸低密度ポリエチレンの応力緩和特性と定速伸長特性におよぼす延伸の影響を検討し次の結果を得た。

未延伸および高延伸物の緩和速度は、あまりひずみ量に依存しないのに対し、1.2~2倍の低延伸物の緩和速度はひずみ増大とともに減少する傾向が顕著であった。すなわち、緩和弾性率の非線型性は、延伸比の差による構造の違いを大きく反映していた。また、非線型性は延伸により一たん減少し再び増加する傾向が見られた。

未延伸および高延伸物の緩和挙動は、分離型および換算型のいずれの方法によっても整理できた。低延伸物の場合は、不完全であるが換算型の方法で整理した。

低延伸物の低速伸長時および高延伸物の高速伸長時の応力-ひずみ曲線は、換算型の計算値と良好に一致した。低延伸物の高速伸長時の応力-ひずみ曲線は、計算値より小さかった。これは、合成曲線の不完全さあるいはひずみ速度に依存する非線型性を無視して計算を行なった

ためと考えた。高延伸物の低速伸長時の応力-ひずみ曲線は、計算値より大きくなった。これは、計算において非線型化補正が過剰であることを意味し、応力緩和と定速伸長時で緩和機構に多少相違が存在することを暗示している。

本研究は、昭和50年第7回繊維連合研究発表会(大阪)において発表した。なお、本研究に対しご助言をいただいた京都大学工学部河合弘迪教授、川端季雄助教授に感謝の意を表します。また、財団法人繊維工業研究協会より研究費の助成を受けたことを付記し感謝いたします。本研究の実験に協力された福井大学工学部学生木村彰君(現在五味紡績)に感謝いたします。また、試料を提供していただいた三菱油化株式会社に感謝いたします。

文 献

- 1) 山口拓治, 前田松夫, 寺崎正雄; 繊維誌, **20**, T1, T37(1967)
- 2) 山口拓治, 前田松夫, 河合弘迪; 繊維誌, **20**, T33, (1967)
- 3) 山口拓治, 木村 博, 柳川昭明, 福井大学工学部研究報告, **18**, 153(1970)
- 4) 山口拓治, 高橋哲夫, 柳川昭明, 木村里雄; 繊維誌, **27**, 65(1971)
- 5) 木村 博, 山口拓治, 井町正樹, 柳川昭明 材料, **21**, 463(1972)
- 6) 山口拓治, 柳川昭明, 木村 博, 川端季雄, 河合弘迪; 材料, **22**, 454(1973)
- 7) 山口拓治, 柳川昭明, 木村 博; 繊維誌, **32**, T-227(1976)
- 8) 山口拓治, 笠島文雄, 柳川昭明, 木村 博; 繊維誌, **32**, T-237(1976)
- 9) 山口拓治, 柳川昭明, 木村 博; 繊維誌, **32**, T-403(1976)
- 10) 山口拓治, 扇野博明, 柳川昭明, 木村里雄; 繊維誌, **32**, T-458(1976)
- 11) たとえば, I. M. Ward "Mechanical Properties of Solid Polymers" Wiley-Interscience, London, p.225 (1971)
- 12) W.W. Moseley; *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 266(1960)
- 13) G. Raumann and D.W. Saunders; *Proc. Phys. Soc.*, **77**, 1028 (1961)
- 14) I. M. Ward; *Proc. Phys. Soc.*, **80**, 1176 (1962)
- 15) 前田松夫, 日比貞雄; 繊維と工業, **1**, 153(1968)
- 16) Z. M. Stachurski and I. M. Ward; *J. Macromol. Sci.*, **B3**, 427 (1969)
- 17) S. Nomura, S. Kawabata, H. Kawai, Y. Yamaguchi, A. Fukushima and H. Takahara; *J. Polymer Sci.*, **A2**, **7**, 325 (1969)
- 18) M. Maeda, S. Hibi, F. Ito, S. Nomura, T. Kawaguchi and H. Kawai; *J. Polymer Sci.*, **A2**, **8**, 1303 (1970)
- 19) V. B. Gupta and I. M. Ward; *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 373 (1967)