Article

Deformation Conditions - Nonlinear Viscoelasticity Relationship for HDPE Solid-State Extrudate under Cyclic Fatigue

Seiji HIGASHI*, Atsushi TAKAHARA¹, and Tisato KAJIYAMA*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry¹,
Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-Ku, Fukuoka 812-8581, Japan*

Fatigue behavior of HDPE extrudates was investigated on the basis of nonlinear dynamic viscoelastic analyses. The HDPE extrudate was prepared by a solid-state extrusion at an extrusion temperature of 353 K with an extrusion ratio of 11.1. Fatigue tests were carried out under the conditions of strain-controlled frequency of 11 Hz and environmental temperature of 303 K. Three deformation conditions were applied to fatigue tests: tension-tension, tension-compression and compression-compression deformation. Relationship between stress and strain amplitudes during fatigue process indicated that in the cases of tension-compression and compression-compression deformations, fatigue lifetime remarkably decreased with increasing dynamic strain amplitude. Nonlinear viscoelasticity during fatigue process was evaluated quantitatively by nonlinear viscoelastic parameter NVP. With increasing imposed strain amplitude, nonlinear viscoelasticity under compression-compression deformation became more remarkable because kink-bands were formed and stress distribution became inhomogeneous. Analyses of hysteresis loss during fatigue process indicated that nonlinear viscoelasticity was closely related to hysteresis loss consumed for irreversible structural change. In particular, in the case of compression-compression deformation, nonlinearity of viscoelasticity increased remarkably with hysteresis loss consumed for structural change due to kink-band formation.

Key Words: Nonlinear dynamic viscoelasticity / Fatigue / Kink-band / Nonlinear viscoelastic parameter

繰り返し疲労中の HDPE 固体押出物の非線形粘弾性におよぼす変形様式の影響

東 青史*, 高原 淳¹, 梶山 千里*

(原稿受理: 2001年12月6日)

1. 緒 言

高分子材料は一軸配向させると、強度、弾性率が増加するため、種々の配向技術により高強度、高弾性率の高分子配向物が得られている。これらの高分子配向物は強度および弾性率が高い特徴を利用して、複合材料の繊維強化材、タイヤコード、ロープ等の材料として用いられている。高分子配向物がこのような構造材料として長期間使用される場合、疲労破壊が生じる。疲労破壊とは降伏応力あるいは破断応力以下の応力あるいは対応する歪量の変形が、繰り返し材料に加えられると、材料の構造や物性が変化してついには破壊に至る現象である。疲労破壊は構造材料の耐久性、寿命に関わる重要な性質である。しかし、高分子材料は複雑な凝集構造および粘弾性挙動を有するため、疲労破壊の予測は困難である。

疲労破壊が起こる条件では高分子材料に線形粘弾性を示す以上の荷重あるいは変形が繰り返し加えられ、高分子材料は顕著な非線形動的粘弾性を示す。¹⁾ 著者らは、高分子材料の非線形動的粘弾性を定量的に評価できる非線形粘弾性パ

ラメーター (Nonlinear-Viscoelastic-Parameter), NVPを提案し、種々の高分子材料についてNVPと疲労寿命の関係を評価した。²⁻⁸⁾ その結果、高分子材料の非線形粘弾性の発現は応力-歪曲線の非線形性あるいは非対称性、結晶、非晶を含む多相構造に起因する応力分布の不均一性、クレーズなどの破壊に関連する凝集構造変化が原因であることが明らかにされた。また、NVPが増加する疲労条件では疲労寿命が低下することが明らかにされた。このため、疲労挙動の評価および疲労寿命の予測には非線形動的粘弾性の定量的解析が有効であると考えられる。

高分子配向物の力学的特徴として引張変形と圧縮変形で力学的挙動が異なることが挙げられる。特に分子鎖の配向方向に圧縮変形を加えるとキンク⁹⁻¹¹⁾と呼ばれる変形帯が生じ、圧縮強度が引張強度より低下することが知られている。キンクは結晶c軸のずりおよび微結晶あるいはマイクロフィブリル間のすべりにより生じる試料を横断する変形帯である。¹²⁾ このため、高分子配向物の疲労挙動の評価には引張や圧縮方向の変形様式の影響を考慮する必要がある。しかしながら、代表的な高分子配向物である高分子繊維は断面積が非常に小さいため、配向方向に平行に圧縮変形を加えることは困難である。そこで、断面積が大きい高分子配向物を得る方法とし

九州大学大学院工学研究院応用化学部門*, 九州大学有機化学基礎研究センター¹
福岡市東区箱崎 6-10-1

て固体押出法が挙げられる。¹³⁻²¹⁾ 固体押出物には種々の変形を加えることが可能であるため、固体押出物を用いることで高分子配向物の引張変形および圧縮変形下における疲労挙動を評価することが可能である。

本研究では高密度ポリエチレン固体押出物を用いて、種々の変形様式で疲労試験を行い、高分子配向物の疲労挙動を非線形粘弾性解析に基づき評価することを目的とする。

2. 実験

2.1 試料の調製

試料として固体押出法¹³⁻¹⁸⁾により調製した高密度ポリエチレン (HDPE) (Hizex 1300J, 三井化学株) 固体押出物を用いた。HDPE固体押出物は結晶緩和領域である353 Kで押出比を11.1として調製した。ここで押出比は押出前後の試料の断面積の比で定義した。得られたHDPE固体押出物の中心部分と表面部分を切り出し、広角X線回折測定を行い、HDPE固体押出物の微結晶c軸の押出方向への配向度を求めた。得られた配向度は中心部分が0.94、表面部分が0.98であった。

2.2 疲労過程中的 HDPE 固体押出物の非線形動的粘弾性の評価

調製したHDPE固体押出物の疲労挙動および非線形動的粘弾性を試作した非線形動的粘弾性追従型疲労試験機を用いて評価した。Fig.1は疲労試験機のブロックダイアグラムである。この疲労試験機では印加した歪と応答応力信号をGP-IBを介してコントローラからパソコンに取り込み、高速フーリエ変換を行う。そして、歪と応力振幅の比より動的複素弾性率 E^* 、歪と応力の基本波から求めた位相差 δ を連続的に評価する。また、表面温度上昇 $\theta (=T_s - T_0)$ (T_s : 表面温度, T_0 : 周囲温度)を接着型の熱電対を用いて評価する。疲労試験は定歪制御、環境温度303 K、周波数11 Hzの条件で行った。疲労挙動におよぼす変形様式の影響を検討するため、引張-引張、引張-圧縮および圧縮-圧縮変形の条件で疲労試験を行った。Fig.2は変形様式の模式図である。ここで、 ϵ_d は動的歪振幅、 ϵ_s は静的歪である。引張-引張変形では最小歪が0、引張-圧縮変形では平均歪が0および圧縮-圧縮変形では最大歪が0となるような変形である。疲労過程中的非線形動的粘弾性は非線形粘弾性パラメータ (Nonlinear-Viscoelastic-Parameter: NVP)を用いて評価した。²⁻⁸⁾ Fig.3は非線形動的粘弾性解析の模式図である。疲労過程中的の応答応力波形をフーリエ級数を用いて式(1)のように近似し、式(2)を用いてNVPを定義した。

$$\sigma(t) = \sigma_1 \sin(\omega t + \delta_1) + \sigma_2 \sin(2\omega t + \delta_2) + \dots + \sigma_{10} \sin(10\omega t + \delta_{10}) \quad (1)$$

$$NVP = (\sigma_2 + \sigma_3 + \dots + \sigma_{10}) / \sigma_1 \quad (2)$$

NVPは一周期の非線形動的粘弾性の程度を示す。

2.3 疲労過程中的ヒステリシス損失の評価

高分子材料は疲労過程にヒステリシス損失を示す。この

ヒステリシス損失は高分子材料の凝集構造変化と密接に関連する。^{22,23)} そこで、ヒステリシス損失と非線形動的粘弾性の関係を検討した。疲労過程におけるエネルギー損失量を $H_T(t)$ とすると式(3)で表せる。

$$H_T(t) = \pi f \epsilon_d^2 E''(t) \quad (3)$$

Fig.1 Block diagram of fatigue tester.

ϵ_s = static strain ϵ_d = dynamic strain

Fig.2 Types of deformation during fatigue test.

ここで、 f は試験周波数、 ε_a は動的歪振幅、 $E''(t)$ は疲労時間 t における非線形な動的損失弾性率である。 $H_T(t)$ は式(4)のように構造変化に寄与するエネルギー損失量 $H_S(t)$ と熱として散逸したエネルギー損失量 $H_D(t)$ の2種類の寄与に分離できる。

$$H_T(t) = H_S(t) + H_D(t) \quad (4)$$

疲労過程中的実際の発熱量 $H_D(t)$ は疲労過程中的試料表面の温度上昇速度 $d\theta/dt$ を用いて評価できる。

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\rho c} [H_D(t) - \kappa\theta] \quad (5)$$

ここで ρ は試料密度、 c は比熱、 κ は周囲媒体への熱伝達係数である。ここで、エネルギー損失量のうち熱として散逸する割合を $\chi(t) = H_D(t)/H_T(t)$ と定義する。 $1 - \chi(t)$ は試料の構造変化に寄与するエネルギー損失量の割合に対応する。疲労過程中的構造変化に寄与するエネルギー損失量の平均値を $H_{S,av}$ とすると、 $H_{S,av}$ は式(6)を用いて表される。

$$H_{S,av} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} (1 - \chi(t)) H_T dt \quad (6)$$

ここで t_f は疲労寿命である。 $H_{S,av}$ の値を用いて疲労過程中的エネルギー損失と非線形粘弾性の関係を検討した。

2.4 HDPE 固体押出物の静的な力学的性質の評価

HDPE固体押出物の引張変形および圧縮変形における静的な力学的性質を評価するため、引張および圧縮試験を行った。測定は疲労試験機を用い、測定条件は変形速度 1 mm min^{-1} 、環境温度 303 K とした。

2.5 疲労過程の HDPE 固体押出物の凝集構造評価

疲労過程におけるキンクの生成を確認するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、HDPE固体押出物の凝集構造観察を行った。疲労試験を途中で止めて取り出したHDPE固体押出物および疲労破壊後のHDPE固体押出物を、液体窒素中で切断後、金コートを行い、SEM観察用試料とした。SEM観察は走査型電子顕微鏡 (S-2150, 日立㈱製) を用い、加速電圧 15 kV の条件で行った。

Fig.3 Principle of nonlinear dynamic viscoelastic analysis.

3. 結果および考察

3.1 疲労寿命と印加動的歪振幅の関係

Fig.4は各変形様式における疲労寿命と印加動的歪振幅の関係である。いずれの変形様式においても印加動的歪振幅の増加にともない、疲労寿命は低下したが、疲労寿命の動的歪振幅依存性は変形様式により異なった。印加動的歪振幅が 0.3% の低歪振幅の場合、各変形様式における寿命の差は小さかった。引張-圧縮変形および圧縮-圧縮変形の場合では、印加動的歪振幅がそれぞれ 0.5 および 0.4% に増加すると、疲労寿命が急激に低下した。一方、引張-引張変形の場合、動的歪振幅の増加に対して疲労寿命は単調に減少した。変形様式による疲労寿命の動的歪振幅依存性の違いを検討するために、HDPE固体押出物の引張変形と圧縮変形下での応力と歪の関係を検討した。Fig.5は 1 mm min^{-1} の歪速度で引張および圧縮試験を行った場合のHDPE固体押出物の応力-歪曲線である。印加した歪は各々 $\pm 2\%$ までとした。HDPE固体押出物の引張変形下における応力-歪曲線には、明確な降伏あるいは破断は観測されなかったが、圧縮変形下では、応力-歪曲線に降伏が観測された。降伏したHDPE固体押出物の凝集構造をSEM観察より評価し、HDPE固体押出物にキンクバンドが生成していることを観察した。このことより、圧縮変形下での降伏はキンクの生成に対応することが明らかとなった。降伏応力は約 46 MPa であった。

次に、疲労試験中に試料に加わる動的な応力と歪振幅の関係を評価した。Fig.6は各変形様式におけるHDPE固体押出物に印加した歪振幅とそれにより試料に加わる最大応力値との関係である。最大応力値は疲労試験開始 5 s 後の値を用いた。引張-引張変形では歪振幅の増加にともない試料に加わる最大応力値は単調に増加した。また、最大応力値はFig.5の静的な引張試験で評価された応力値より高い値を示した。例えば、動的歪振幅が 0.6% の場合、試料に加わる最大応力値は約 65 MPa であるが、静的な歪が 1.2% 印加された場合のそれは約 42 MPa であった。周波数 11 Hz 、動的歪振幅 0.6% の場合の動的な歪の歪速度を振幅と周波数から求めると約 320 mm min^{-1} となる。このため、動的歪振幅を印加した場合、歪速度が静的な場合と比較して高いため、試料に加わる応力は静的な場

Fig.4 Relationships between imposed strain amplitude and fatigue lifetime, t_f for HDPE extrudate.

合より高い値を示すことになる。一方、引張-圧縮変形および圧縮-圧縮変形の場合、歪振幅がそれぞれ0.4%および0.5%より大きな値では最大応力値がほとんど変化しないかあるいは低下した。これは、圧縮-圧縮変形および引張-圧縮変形の場合に圧縮変形過程を含むため、歪振幅が増加し圧縮変形の降伏応力である46 MPaに近づくと試料の降伏が生じ、それ以上歪振幅を増加しても応力の増加が起こらないためと考えられる。試料に生じるキンクの生成を確認するため、圧縮-圧縮変形および引張-圧縮変形を印加したHDPE固体押出物のSEM観察を行った。Fig.7は圧縮-圧縮変形、動的歪振幅0.4%、疲労試験開始直後のHDPE固体押出物のSEM観察像である。SEM観察より、HDPE固体押出物には変形方向に対して傾いたフィブリルの変形帯であるキンクバンドの生成が確認された。引張-圧縮変形下、動的歪振幅0.5%の疲労条件においても同様に疲労試験開始直後にFig.7と同様なキンクバンドが形成されることをSEM観察により確認した。キンクバンドが生じると歪がキンクバンド界面に集中しクラックが進行しやすくなるため、疲労寿命は急激に低下したと考えられる。以上の結果より、圧縮変形を含む変形様式ではキンクバ

ンドの生成がHDPE固体押出物の疲労寿命に大きく影響することが明らかとなった。

3.2 HDPE 固体押出物の非線形粘弾性挙動の評価

Fig.8は種々の変形条件下における印加動的歪振幅とNVPの関係である。NVPの値は疲労試験開始5 s後の値を用いた。すべての変形様式において歪振幅の増加とともに非線形粘弾性の指標であるNVPの値は増加した。歪振幅の増加に伴うNVPの増加の程度は、引張-引張変形、引張-圧縮変形、圧縮-圧縮変形の順に大きくなった。引張-圧縮変形および圧縮-圧縮変形のように変形に圧縮過程がある場合には、歪振幅が増加するとFig.7に示したようなキンクバンドが生成し試料内部の応力分布が不均一になるため、応答応力波形がゆがみNVPが増加したと考えられる。圧縮-圧縮変形の場合、動的歪振幅に加え静的な圧縮歪が加わり、キンクバンドが生成しやすくなるため同一の歪振幅では最も高い非線形動的粘弾性を示した。引張-引張変形では歪振幅が増加してもキンクバンドのような変形帯が形成されず、応力分布は他の変形様式の場合より均一であるためNVPの値は低い値を示した。

次に、各変形様式におけるHDPE固体押出物の疲労挙動を非線形粘弾性測定に基づき検討した。Fig.9は動的歪振幅を0.4%印加した場合の各変形様式における E' 、 $\tan\delta$ 、 θ およびNVPの疲労時間依存性である。引張-引張変形および引張-圧縮変

Fig.5 Stress-strain curve for HDPE extrudate.

Fig.6 Relationships between maximum value of stress and imposed strain amplitude during fatigue process.

Fig.7 SEM photograph of bulk for HDPE extrudate at 10 s from the start of fatigue test under compression-compression deformation and strain amplitude of 0.4%.

Fig.8 Relationships between NVP and imposed strain amplitude.

形では疲労試験初期にはヒステリシス損失に起因して θ が増加し、その後定常状態に至った。 θ の値は 3 K 程度で試料の温度上昇は小さく、 E' および $\tan \delta$ の値は疲労試験中ほぼ一定であった。また、NVP の値は 1 % 以下の値で疲労過程中ほぼ一定であり、疲労破壊直前に増加して破壊に至った。一方、圧縮-圧縮変形では、 θ の値は疲労試験初期に増加した後、減少した。また、NVP の値は他の変形様式の場合と比較して高い値を示し、疲労破壊直前に増加した。圧縮-圧縮変形では、疲労試験開始直後にキンクバンドが生成するが、生成したキンクバンドに歪が集中するようになると、キンクバンド領域以外の変形量が小さくなり、発熱量が減少するとともに応力分布が不均一になるため、非線形粘弾性が顕著に発現した。このように、非線形粘弾性の発現に変形様式が影響し、同一歪振幅では圧縮-圧縮変形下で非線形動的粘弾性が顕著に発現することが明らかとなった。

Fig.9 Variations of E' , $\tan \delta$, θ and NVP with time during fatigue process under strain amplitude of 0.4 %.

海谷らはHDPE固体押出物の疲労試験を圧縮-圧縮変形下で歪振幅を変えて行い、高歪振幅の場合はキンクバンド生成後にクラックが伝搬し疲労破壊に至ることを、また、低歪振幅の場合にはミクロなキンクが生成して疲労破壊に至ることを示した。²⁴⁾ このことから、圧縮-圧縮変形の場合、歪振幅量に依存して疲労過程の凝集構造変化の様式が異なることが考えられる。そこで、キンクバンドが疲労試験初期に生成しない低歪振幅の場合の圧縮-圧縮変形における非線形粘弾性挙動を評価した。Fig.10は圧縮-圧縮変形下、動的歪振幅として0.35 %を印加した場合のNVPの疲労時間依存性である。この疲労条件では圧縮-圧縮変形下であっても、キンクバンドは疲労試験初期に生成しない。疲労初期にキンクバンドが生成する場合と異なり、NVPの値は疲労破壊直前まで2 %以下の低い値を示し、疲労破壊直前に急激に上昇した。動的歪振幅を0.35 %印加した場合の疲労過程中的構造変化を評価するため、Fig.10の矢印で示した疲労途中と破断後のHDPE固体押出物を取り出しそのSEM観察を行った。

Fig.11は圧縮-圧縮変形下、動的歪振幅を0.35 %印加した場合のHDPE固体押出物の(a) 10^3 s後の試料の表面(b) 10^4 s後の試料の表面と内部および(c), (d)疲労破壊後の表面および内部のSEM観察写真および観察部分の模式図である。模式図中の四角で囲った部分が、各図でSEM観察部分であり、また、矢印は試料の表面、切断して得た試料内部の面および疲労破壊した面を示している。疲労時間 10^3 s後のHDPE固体押出物の表面には隆起した筋が観察された。 10^4 s後のHDPE固体押出物には表面の隆起した部分から内部に向かって連続したミクロなキンクが観察された。疲労破壊後のHDPE固体押出物においても、表面に隆起した筋が観察され、内部にはミクロなキンクが観察された。このことから、HDPE固体押出物の圧縮-圧縮変形で、印加動的歪振幅が0.35 %の場合、試料表面にミクロなキンクの生成による変形が生じ、内部に向かってミクロなキンクが成長し破壊に至ることが明らかとなった。ミクロなキンクの生成が試料表面から始まる理由としては、試料表面の配向度がバルクのそれより高く、そのため表面の弾性率が内部相より高いため同じ動的歪振幅の変形でも試料に印加される応力が大きくなったためと考えられる。また、表面層では内部のように動的歪あるいは応力が均一に印加されていないことも表面のミクロなキンク形成の原因かもし

Fig.10 Variations of NVP with time during fatigue process under compression - compression deformation and strain amplitude of 0.35 %. Arrows in this figure indicate time at which fatigue test was interrupted.

Fig.11 SEM photograph of HDPE extrudate (a) at 10^3 s for surface, (b) at 10^4 s for surface and bulk and (c) (d) after fatigue fracture of surface and bulk for under compression-compression deformation and strain amplitude of 0.35 %.

Fig.12 Relationships between $H_{s,av}$ and NVP for HDPE extrudate.

れない。ミクロなキंकの生成および成長にかかわらず、Fig.10に示すようにNVPの値は疲労過程中ほぼ一定であった。これは、ミクロなキंकは、局所的な変形帯であり、バルク部分が大部分の歪を受け持つため、非線形粘弾性の発現が小さくなると考えられる。

3.3 非線形粘弾性とヒステリシス損失との関係

NVPは試料内部にキंकバンドのような変形帯が生じると急激に増加する。しかしながら、NVPの物理的意味は、現在必ずしも明らかではない。高分子材料は疲労過程中に非線形粘弾性を示すと同時に顕著なヒステリシス損失を示す。海谷らは、疲労破壊に関与する不可逆的な構造変化に寄与するヒステリシス損失量の増加にともない疲労寿命は低下することを明らかにしている。²⁴⁾そこで、非線形粘弾性と疲労破壊に関与する不可逆的な構造変化との関係を検討するため、 $H_{s,av}$ とNVPの関係を検討した。Fig.12は各変形様式における $H_{s,av}$ とNVPの関係である。いずれの変形様式においても、 $H_{s,av}$ の増加にともないNVPの値は増加し、不可逆的な構造変化の程度が増加することが明らかとなった。しかしながら、変形様式の違いにより $H_{s,av}$ とNVPの関係は非常に異なっている。引張-引張変形の場合、 $H_{s,av}$ の増加に対してNVPの値の増加は緩やかであった。一方、圧縮-圧縮変形の場合、 $H_{s,av}$ の増加に対してNVPは急激に増加した。不可逆的な構造変化に寄与するヒステリシス損失量が同一の場合、圧縮-圧縮変形下のNVPの値は最も高い値を示した。これは、圧縮-圧縮変形の場合、キंकバンドの生成が不可逆的な構造変化に寄与するとともに応力分布の不均一性をも引き起こすためと考えられる。

結 論

HDPE固体押出物の疲労試験を引張-引張、引張-圧縮および圧縮-圧縮変形下で行い、変形様式が疲労挙動におよぼす影響を非線形粘弾性解析に基づき評価し、以下のことを明らかに

した。動的歪振幅の増加にともないHDPE固体押出物の非線形粘弾性は増加し、疲労寿命は低下した。特に圧縮変形を含む変形様式の場合、キंकバンドが生成すると非線形動的粘弾性が増加し、疲労寿命が大きく低下することが明らかとなった。HDPE固体押出物の疲労過程中的ヒステリシス損失の解析から、非線形粘弾性は構造変化に寄与するエネルギー損失の増加と対応して増加することが明らかとなった。

参考文献

- 1) Tanaka A, Fukuda M, Nagai H, Shinohara M, Onogi S, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **27**, 2283 (1989).
- 2) Jo NJ, Takahara A, Kajiyama T, *Polym J*, **25**, 721 (1993).
- 3) Jo NJ, Takahara A, Kajiyama T, *Polym J*, **26**, 1027 (1994).
- 4) Liang T, Tokunaga K, Yamashita A, Takahara A, Kajiyama T, *Polym Bull*, **36**, 477 (1996).
- 5) Liang T, Saito K, Takahara A, Kajiyama T, *Polym J*, **28**, 801 (1996).
- 6) Jo NJ, Takahara A, Kajiyama T, *Polymer*, **38**, 5195 (1997).
- 7) Liang T, Takahara A, Saito K, Kajiyama T, *Polymer*, **39**, 5387 (1998).
- 8) Noda K, Takahara A, Kajiyama T, *Polymer*, **42**, 5803 (2001).
- 9) Chau CC, Blackson J, Im J, *Polymer*, **36**, 2511 (1995).
- 10) Andrews MC, Lu D, Young RJ, *Polymer*, **38**, 2379 (1997).
- 11) Macturk KS, Eby RK, *Polymer*, **32**, 1782 (1991).
- 12) Shigematsu K, Imada K, Takayanagi M, *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, **13**, 73 (1975).
- 13) Maruyama S, Imada K, Takayanagi M, *Int J Polym Mater*, **2**, 125 (1973).
- 14) Nakamura K, Imada K, Takayanagi M, *Int J Polym Mater*, **2**, 71 (1972).
- 15) Maruyama S, Imada K, Takayanagi M, *Int J Polym Mater*, **2**, 105 (1973).
- 16) Nakamura K, Imada K, Takayanagi M, *Polymer*, **15**, 446 (1974).
- 17) Imada K, Takayanagi M, *Int J Polym Mater*, **2**, 89 (1973).
- 18) Imada K, Yamamoto T, Shigematsu K, Takayanagi M, *J Mater Sci*, **6**, 537 (1971).
- 19) Southern SH, Porter RS, *J Macromol Sci Phys*, **B4**, 541 (1970).
- 20) Aharoni SM, Sibilia JP, *J Appl Polym Sci*, **23**, 133 (1979).
- 21) Coates PD, Ward IM, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **16**, 2031 (1978).
- 22) Takahara A, Yamada K, Kajiyama T, Takayanagi M, *J Appl Polym Sci*, **25**, 597 (1980).
- 23) Takahara A, Yamada K, Kajiyama T, Takayanagi M, *J Appl Polym Sci*, **26**, 1085 (1981).
- 24) Kaiya N, Takahara A, Kajiyama T, *Polym J*, **21**, 523 (1989).