総 合 論 文

Elongational Flow of Polymer Melt

by

Kiyohito KOYAMA and Osamu ISHIZUKA

Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa 992

An experimental study of elongational flow behavior in melt spinning process is reported. In general, elongational viscosity of running filament is a function of shear history, elongational strain rate, and time, as well as temperature. Viscosity in the vicinity of the spinneret along the spinline is influenced by the shear flow in the spinneret, and is different from that of the elongational flow. The elongational viscosity increases with decreasing temperature and still increases as time passes in the region far from the spinneret, where elongational flow is fully developed. The increase of the elongational viscosity with time in melt spinning corresponds well to the results of constant-strain-rate experiments. The elongational viscosity in constant-strain-rate experiments rapidly increases with time at a certain critical strain. The rapid increase behavior does not depend on strain rate, temperature, and average molecular weight, but depends on molecular weight distribution and chain branching. These elongational flow properties have been discussed in terms of rheological models.

高 分 子 溶 融 体 の 伸 長 流 動 特 性

小 山 清 人・石 塚 修*

(原稿受理：1985年4月8日)

1. は じ め に

高分子溶融体の伸長流動は、多くの高分子加工工程において重要であり、現在活発に研究活動がなされている。高分子加工工程には、自由表面を持った伸長変形を伴う流れが多く利用されているのが、その主な理由である。しかし、伸長粘度は単純な系での測定が困難であり、試料のキャラクタリゼーション、あるいは加工工程の設計等に伸長粘度測定結果が使用されるようになったのはごく最近である。1970年前後における伸長粘度の測定は、実際の工程と同じ紡糸過程での紡出走行糸の外形測定と張力測定とによってなされていた^{1)~16)}。得られた伸長粘度は主にアレニウスプロットによって整理されており、その直線関係から一定活性化

エネルギーを持つこと、かつ粘度の値はゼロせん断粘度の3倍に等しい($\lambda=3\eta_0$)ことが報告されている。しかし、いずれの報告においてもデータはばらつきが大きい。この際の $\lambda=3\eta_0$ の関係は、1906年に Trouton¹⁷⁾がピッチとワックスを試料として得た結果と同じで、一般にニュートン流体について成立する。ところがポリプロピレン等の多くの高分子融体は典型的な非ニュートン流体であり、溶融紡糸で得られた結果のばらつきはその非ニュートン性に帰因すると考えられる。

そこで溶融紡糸よりも単純な系として、等温紡糸が考案され、その実験例が報告されている^{14), 18)~27)}。等温紡糸によって得られた結果は、主にひずみ速度の関数として整理されてきた。また、低粘度の系では溶液紡糸^{28)~31)}、チューブレスサイフォン^{32)~36)}およびトリプレットジェット^{37)~39)}などの方法で等温紡糸と同様に伸長粘度が求められている。それらのデータはいずれも等温紡

* 山形大学工学部高分子材料工学科 〒992 米沢市城南4-3-16

糸の場合と同様に、ひずみ速度の一義的な関数として整理するには無理がある。一方、更に単純な糸として、等温でかつ一定ひずみ速度下^{(40)~(54)}、あるいは一定応力下^{(55)~(58)}での伸長流動実験の方法がいくつか考案されている。また二軸伸長流動の研究は、スクウィジングフロー^{(59)~(65)}、風船型の二軸レオメーター^{(66)~(68)}、より単純な二軸レオメーター⁽⁶⁹⁾などによってなされている。更に伸長流動一般については、Dealy⁽⁷⁰⁾、Petrie⁽⁷¹⁾および升田、高橋⁽⁷²⁾らのレビューに良くまとめられている。我々の研究室では熔融紡糸、等温紡糸および一定ひずみ速度下での一軸伸長流動を検討してきた^{(11)~(14), (16), (25), (46), (47), (50), (52), (53)}。以下にこれらの結果をまとめて紹介する。

2. 溶 融 紡 糸

熔融紡糸の場合、紡糸口金から押し出された高分子融体は、自由表面を持った伸長変形を受ける。この伸長流動は、温度とひずみ速度が口金からの距離とともに変化する複雑な糸であるが、時間変数を距離変数で置き換えられること、および高温の実験が容易であるなどの点で有利である。前者の変数変換は、高ひずみ速度の場合特に重要となる。高速紡糸ではひずみ速度が 1000sec^{-1} 以上に達しており、紡糸法以外で 1000sec^{-1} ものひずみ速度を達成できる伸長流動実験の実現は困難である。また後者の利点は、ガラスあるいはピッチなどのように高温で伸長成形する物質において有用である。紡糸以外の方法でこれらの物質の伸長粘度を求めるには多くの困難な問題があり、この点で熔融紡糸法による伸長粘度の測定は重要なものとなる。実際には紡出走行糸の外形および張力の測定により伸長粘度を求めることができる。その例をFig. 1に示した。ここで伸長粘度は、応力 σ とひずみ速度 $\dot{\gamma}$ の比として $\lambda = \sigma / \dot{\gamma}$ で定義され、 σ は紡糸道に沿った張力分布 F を考慮に入れて、次式によって求められる。

$$\sigma = \frac{4F}{\pi d^2} \quad (1)$$

ここで、 d は走行糸の直径である。ひずみ速度は次式から算出される。

$$\dot{\gamma} = \frac{dV}{dX} \quad (2)$$

ここで、 V は紡糸口金からの距離 X のところの走行糸の速度である。紡出走行糸の温度分布は、赤外ふく射顕微鏡を使用してゼロ位法によって実測した。また、同図には他の研究者によって報告されている値を実線で示した。口金付近の高温のところでは、粘度-温度関係は比較的实验条件に依存せずアレニウス型の一本の直線で表され、その直線の傾斜は他の報告例と一致している。一方、口金から離れた低温のところでは、伸長粘度-温度関係は実験条件に強く依存している。このことから伸長粘度は紡糸口金から離れたところで温度以外の因子によって影響されていることがわかる。その因子としてはひずみ速度および時間（あるいは伸長ひずみ量）が挙げられる。すなわち、紡糸道に沿って紡出走行糸の温度が低下するとともにひずみ速度が変化し、もちろん吐出後の口金からの経過時間も大きくなる（すなわち、伸長ひずみ量が増加する）。この後二者の因子がFig. 1の右側の部分では重要となる。

3. 等 温 紡 糸

熔融紡糸の温度変数の値を紡糸道に沿って、一定でしかも口金内の融体と同一としたのが等温紡糸である。実際の測定は熔融紡糸の場合と同じであり、直径と張力測定を行った。その結果を口金からの距離に対してプロットしてFig. 2を得た。データは等温領域のみを記してあり、等温帯の長さは36cmと71cmの2種類がある。また、前者の場合は吐出量が異なる2種の条件を示し

Fig. 1 Arrhenius plots for viscosity in melt spinning for polypropylene with take-up velocity of 100m/min (Δ), 40m/min($\circ$) and 10m/min($\bullet$). Solid lines are other investigator's data: (Y), Yamada, et al.; (K), Kase, et al.; (S), Shimizu, et al.

Fig. 2 Variation of viscosity along spinline in isothermal melt spinning at 200°C for polypropylene.⁽²⁵⁾ Isothermal zone length (cm), output velocity (cm/sec): ($\square$), 36, 0.77; (Δ), 36, 0.19; ($\circ$), 71, 0.19

である。いずれの場合も口金付近では伸長粘度が減少し、その後一定値に至る。また条件によっては、例えばバラス効果を少なくするような紡糸条件(△)、あるいは等温帯の長い紡糸条件(○)では、口金から離れたところで伸長粘度の増大が認められる。口金付近は口金内のせん断変形の影響が残っていると予想されるが、他の領域では伸長変形が主な変形様式である。

等温紡糸の伸長粘度をひずみ速度に対してプロットして Fig. 3 を得た。その結果、いずれも同様な形の曲線となった。すなわち、紡糸口金の近くでは伸長粘度がひずみ速度とともに減少するが、あるひずみに達すると増大し始める。一方、伸長粘度はひずみ速度に対して減少傾向を示す(ポリスチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン)、あるいはひずみ速度に依存しない(低密度ポリエチレン)ことが Han ら¹⁸⁾によって報告されている。また、Acierro ら²⁰⁾はポリスチレンについては Han らと同様減少傾向を、高密度ポリエチレンについては増大傾向をも報告している。最近 Attalla²⁷⁾らは、等温紡糸での伸長粘度に対する枝分かれの影響を検討しており、伸長粘度は枝分かれが少ないとひずみに対して減少傾向を示し、枝分かれが多いと増大傾向を示すと報告している。Fig. 3 の結果は、等温帯を従来よりも長くすることによって、これまでに報告されている伸長粘度の複雑な挙動が、一つの実験条件での紡糸線上にまとめて現れたと理解される。すなわち、初期の伸長粘度の減少は口金内のせん断変形からの回復を意味している。最小値を経た後の伸長粘度の増大は伸長流動特有のものであり、ひずみ速度の増大にもかかわらず伸長粘度は上昇することとなっている。これは次節での一定ひずみ速度の結果と対応する。Fig. 3 の結果はひずみ速度が最大値をとった後減少することとなるが、そのようなひずみ速度の減少に対して伸長粘度は更に増大

し続けていることを示している。

等温紡糸での伸長粘度のひずみ速度依存性の理論的な検討は Larson⁷³⁾によってなされており、Doi-Edwards モデルおよび Corotational Maxwell モデルはひずみ速度の増加とともに伸長粘度の減少を予測し、一方 Convected Maxwell モデルはひずみ速度の増加とともに伸長粘度の増大を予測している。実験結果はひずみ速度の増加に対して伸長粘度の減少部分と上昇部分があり、これらのいずれのモデルが正しいかは断定できないが、伸長粘度の減少部分を口金内のせん断変形による影響と考えれば、Convected Maxwell モデルが等温紡糸の伸長粘度の傾向を良く表現している。しかし、このモデルはせん断粘度に適用すると、高ひずみ速度で粘度の値が減少するいわゆる非ニュートン性を表現できない欠点を持っている。

4. 一定ひずみ速度伸長

一定ひずみ速度の伸長は、前節の等温紡糸よりも更に単純な系であり、温度とひずみ速度が一定であり、時間(伸長ひずみ量)と応力に変数である。我々の一定ひずみ速度伸長レオメーターは Meissner 型を基礎としており、溶融した試料を高温のシリコン油中で引っ張るものである⁴⁶⁾。試料の把持は回転クランプで行い、同時にこの回転クランプによって試料に伸長変形を付与している。更に、この装置では試料の直径測定が伸長実験中でも行え、その直径の実測からひずみ速度を求めた。Fig. 4 にその実測例を示した。ここでは実測直径の対数が時間に対してプロットしてある。このプロットで直線関係が得られれば、一定ひずみ速度が実現されていることになる。すなわち、Hencky によればひずみは、

$$\gamma = \ln \frac{l}{l_0} \quad (3)$$

と定義される。したがって、非圧縮性を仮定すれば直径と時間の関係は次式で示される。

$$\ln d = \ln d_0 - \frac{\dot{\gamma}}{2} t \quad (4)$$

Fig. 4 の良い直線関係は式(4)を満足しており、一定ひずみ速度が達成できていることがわかる。そしてこの直線の傾斜からひずみ

Fig. 3 Relationship between viscosity and strain rate in isothermal melt spinning for polypropylene.²⁵⁾ Temperature (°C), isothermal zone length (cm), output velocity (cm/sec), take-up velocity (cm/sec): (A), 180, 36, 0.19, 1.7; (B), 180, 36, 0.19, 3.3; (C), 200, 71, 0.19, 3.3; (D), 200, 36, 0.19, 3.3; (E), 220, 36, 0.19, 6.7; (F), 220, 36, 0.19, 3.3

Fig. 4 Plots of $\ln d$ versus time for various elongational strain rate at 200°C.⁴⁶⁾ Elongational strain rate (sec⁻¹): (▲), 0.2; (■), 0.05; (○), 0.02; (△), 0.005; (□), 0.002

Fig. 5 Variation of elongational viscosity with time at constant strain rates at 180°C for polypropylene.⁵⁰⁾

速度が算出される。従来報告されている多くの伸長粘度測定は、直径測定などによるひずみ速度の実測を怠っていたが、近年ひずみ速度の測定やコントロールがなされるようになっている^{74), 75)}。伸長粘度の結果は Fig. 5 以降に示してある。Fig. 5 はポリプロピレンを試料とし、180°Cで各ひずみ速度で実験を行った例である。図から明らかなように伸長粘度は、ひずみ速度に依存せずに同一の時間依存性を示す部分（線形領域）と、その後のひずみ速度に依存して増加する部分（非線形領域）との二つに分けることが可能である。更に、長時間側で定常値が存在するとの報告もある^{76)~78)}。しかし、我々の装置では、そのような高ひずみ量まで直径測定によっての一定ひずみ速度の確認ができなかったので、伸長粘度の定常値を議論することはできない。実際の工程では定常伸長粘度も重要であるが、過渡応答すなわち上記のような伸長粘度の急激な上昇部分の挙動も重要である。せん断流動の場合は比較的容易に定常値が得られ、その測定は一般的に良くなされている。このせん断流動の場合においても過渡応答の検討は最近多くなされている^{79), 80)}。そこでここではこの急激な粘度上昇について、更に検討することとする。

Fig. 6 は伸長粘度に対する平均分子量の影響を見たものである。試料は分布の比較的大いポリプロピレンを使用している。我々の装置では、伸長粘度の測定にかなりの量の試料が必要であり、単分散試料を用いて伸長粘度の分子量依存性を検討することは困難なので、ここでは分布の比較的大い市販品を試料として使用した。これらの試料の平均分子量および M_w/M_n の値を Table 1 に示した。全体の伸長粘度の値は平均分子量の増加とともに大きく増大しているが、ひずみ速度に依存して粘度が急激に増大するところの時間、および急激な上昇の挙動は、平均分子量にほとんど依存していない。

高密度ポリエチレンを使用して分子量分布の影響を検討したのが Fig. 7 である。この場合の試料のメルトインデックス、密度、分子量および M_w/M_n の値を Table 2 に示した。Fig. 7 からわかるように、伸長粘度の急激な上昇部分への分子量分布の影響が大きい。急激な伸長粘度の上昇は、分子量分布が広がるに従って小さくなる。一方、この逆の傾向、すなわち分子量分布の広い試料ほど急激な粘度の上昇が大きいことが、PS について報告さ

Fig. 6 Variation of elongational viscosity with time for various molecular weight polypropylene melts.⁵⁰⁾

Fig. 7 Variation of elongational viscosity with time at 160°C at constant strain rate of 0.04sec⁻¹ (black mark) and 0.004sec⁻¹ (open mark) for high density polyethylene.⁵²⁾ Sample: (▲, △), PE-A; (■, □), PE-B; (●, ○), PE-C; (▼, ▽), PE-D

Table I. Molecular weight of polpropylene.

Sample	$[\eta]$	M_n	M_w/M_n
PPHMW	6.0	630,000	10.4
PP1011	3.0	260,000	5.9
PP1016	2.0	160,000	6.7
PPLMW	1.6	120,000	5.4

Table II. Physical properties and molecular weight of high density polyethylene.

	MI	d_{23}	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-5}$	$M_z \times 10^{-6}$	$M_{z+1} \times 10^{-6}$	M_w/M_n
PE-A	1.02	0.954	2.7	1.9	2.1	5.9	6.9
PE-B	0.3	0.951	1.8	3.1	4.1	9.9	17.0
PE-C	0.05	0.955	1.5	3.8	2.7	4.9	25.0
PE-D	0.033	0.953	1.4	6.0	9.8	24.9	43.0

Fig. 8 Variation of elongational viscosity with time at strain rate of 0.05 (+ and black mark) and 0.002sec (x and open mark) at various temperatures for low density polyethylene.⁵³⁾ Temperature (°C): (+, x), 120; (▲, △), 135; (●, ○), 150; (■, □), 165; (▼, ▽), 185

れている⁸¹⁾。しかし、Munstedt らのこの報告の中で、分子量分布の最も狭い場合（文献 81 の第 6 図の PS II）と最も広い場合の結果（文献 81 の第 7 図の PS IV）を取り出して比較すると、分子量分布が広い試料の方が伸長粘度の急激な上昇が小さくなっている。これらの結果から、分子量分布の伸長粘度への影響の大きいことがわかるが、単に M_w/M_n の比のような分子量分布の広さのパラメーターでは整理できず、分子量分布の形におけるごく一部の高分子量鎖あるいは低分子量鎖が、伸長粘度の急激な立ち上がりに影響していると理解される。

更に、その急激な粘度上昇への枝分かれの影響は著しい。低密度ポリエチレンの場合の伸長粘度-時間関係を Fig. 8 に示した。急激な粘度上昇は、枝分かれのない高密度ポリエチレン（Fig. 7）に比較して、一層顕著なものとなっていることがわかる。またこの Fig. 8 では、測定温度を 120°C から 185°C まで変化させているが、急激な粘度上昇の様子はあまり温度の影響を受けないことがわかる。

伸長粘度のひずみ速度に依存しない部分、あるいはひずみ速度の小さいときの伸長粘度-時間曲線は、温度の上昇とともに緩やかな増加を示している。185°C の場合に長時間側で一定値を示しているが、この値はゼロせん断粘度の 3 倍に等しい。このような温度による粘度曲線の変化は、従来報告されている構成方程式で

Fig. 9 Non-linearity parameter versus strain at 180°C for polypropylene.⁵⁰⁾ Strain rate (sec⁻¹): (□), 5.0; (●), 0.5; (△), 0.05; (○), 0.005

良く表現できる。

Fig. 9 に急激な上昇を示す伸長粘度の特徴抽出の結果を示した。ここで γ は伸長ひずみ量であり、 λ_n は（実験で得られた任意のひずみ速度での伸長粘度値）/（対応する時間でのひずみ速度に依存しない部分の値）で定義される。このような値を採用すると、パラメーター λ_n はひずみ速度には依存せず、ひずみに対して一本の直線上にデータが集まって来る。すなわち、ひずみが臨界ひずみ（0.7）に至るまでは λ_n は 1 であり、任意のひずみ速度での伸長粘度は線形領域でのそれに等しい。また、ひずみがこの臨界ひずみを越すと、 λ_n は 1 より大きくなり、任意のひずみ速度での伸長粘度は線形領域より大きい方に外れる。そして、その外れる程度はひずみにのみ依存する。これはせん断変形のストレスオーバーシュートの結果に良く類似しているが、臨界ひずみ以後の挙動は、せん断変形では線形領域から小さい方へ外れるのに対して、伸長変形では線形領域から大きい方へ外れるのが大きく異なる点である。

これらのことから、伸長粘度の急激な上昇はひずみ速度（0.005 ~ 5.0 sec⁻¹ の範囲内）に依存しない。したがって、この急激な粘度上昇に寄与する緩和時間は、0.1 ~ 100 sec の範囲外にあるこ

Fig. 10 Discrete spectra in constitutive rheological model for linear region of Fig. 5 (A), and modified discrete spectra with long time relaxation mechanism (B).

Fig. 11 Calculated elongational viscosity-time curves from constitutive equation with discrete spectra A (●) and with modified discrete spectra B (×) in Fig. 10.

とが予想される。

一定ひずみ速度下の伸長粘度の時間変化は、最も単純な Lodge 型の構成方程式でその傾向を示すことができる⁴⁷⁾。今、5 個の離散型の緩和弾性率分布を、Fig. 10 の A のように仮定する。その時、ひずみ速度が 0.0001 sec^{-1} と小さい場合の伸長粘度-時間曲線は Fig. 11 の黒丸となり、実験値のひずみに依存しない部分（線形領域）の値と一致させることができる。一方、ひずみ速度を $0.005 \sim 5.0 \text{ sec}^{-1}$ と大きくした場合の非線形性のパラメーター λ_n は Fig. 12 の実線のようになり、この値はひずみ速度に依存しており、実験結果と一致しない。これに対して今、仮に Fig. 10 の A の緩和弾性率分布に、一個の長い緩和時間を持った緩和弾性率

Fig. 12 Plots of non-linearity parameter versus elongational strain at 180°C for various strain rates.⁵⁰⁾ Symbols, experimental data; (—), Lodge model. Strain rate (sec^{-1}): (■, D), 5.0; (○, C), 0.5; (△, B), 0.05; (○, A), 0.005

を新たに加えるとする。この時の長い緩和時間は、伸長中に解けないで残留した強固なからみに対応しているものと考えられる。他の可能性としては、試料の内のごく微量物がこれに相当する (Fig. 10 の B)。この場合の非線形性のパラメーターは Fig. 13 のようになり、これはひずみ速度に依存せず、ひずみにのみ依存する。この傾向は実験値を良く再現している。また、ひずみ速度が小さい時には Fig. 11 の (×) となり、約 200 sec まではひずみ速度に依存せず、上記の長時間側の緩和弾性率がない場合と同じである。新たに加えた長時間側の緩和弾性率を、分子量分布のごく一部の高分子鎖、あるいはごく一部の枝分かれ高分子鎖などに対応させて考えると、伸長粘度の急激な上昇は分子量分布のごく一部の高分子鎖分子鎖、あるいはごく一部の枝分かれ高分子鎖などによって支配されるものと推測される。言い換えると、伸長粘度の線形領域の形および値は、いわゆる平均分子量および分子量分布によって決定されるが、非線形領域の値はこれらの平均的な値ではなく、ごく微量の分子鎖によって決定される。一方、非常に短時間側の緩和弾性率を新たに加えた場合には、非線形性のパラメーターの挙動は短時間側の緩和弾性率にほとんど影響されない。

現在、Doi-Edwards モデル^{82), 83)}は最も多くのレオロジー現象を説明できるモデルである。このモデルを伸長流動に適用して伸長粘度の非線形性のパラメーター λ_n を算出した場合、 λ_n の値は 1 より小さくなり、実験値の λ_n が 1 よりも大きくなる挙動とは逆の傾向を示している。このとき、 $\lambda_n = 1$ は伸長粘度がひずみ速度に依存しない線形領域を意味する。また λ_n が 1 よりも小さい

Fig. 13 Plots of non-linearity parameter versus elongational strain calculated from Lodge model with modified discrete spectra B in Fig. 10.

ことは、せん断粘度における非線形領域の挙動と同様である。このような伸長粘度の実験値と Doi-Edwards モデルの予測値との不一致に対して、このモデルの修正が提案されてきているが^{(84), (85)}、現時点では必ずしも満足できるところまでは到達したとは言えない。

5. ま と め

紡糸工程における伸長流動挙動についての実験研究結果を紹介した。紡糸過程の粘度は、紡糸口金付近では口金毛管内でのせん断変形の履歴が残っていて、伸長流動固有のものとは異なる。特に、等温紡糸においてこのせん断変形の履歴の部分が、紡出走行糸の細化過程に強く影響を及ぼしている。紡糸口金から離れたところでは伸長ひずみ量が大きくなり、発達した伸長流動が得られる。この領域では、伸長粘度は伸長ひずみの増加（時間の経過）とともに増大し、一定ひずみ速度伸長実験における伸長粘度の急激な増加と良く対応している。

一定ひずみ速度伸長実験では、伸長粘度の定常性を議論せず、その過渡応答について検討した。伸長ひずみ量が 0.7 以上のところでの伸長粘度の急激な上昇挙動は、ひずみ速度、温度、および平均分子量には影響されず、分子量分布および枝分かれによって強く影響される。これらのことから、伸長粘度の急激な上昇は試料中のごく微量物によって支配されると推論される。そのごく微量物は、伸長流動中に解けずに残った強固なからみあいの部分、あるいはごく微量の高分子量物および枝分かれ物であろうと予想された。

(1984年10月24日第32回レオロジー討論会にて講演)

文 献

- 1) Ziabicki, A., *Kolloid-Z. Polym.*, **175**, 14 (1961).
- 2) 山田信夫, 佐野雄二, 南部俊之, 織学誌, **22**, 197 (1966).
- 3) Kase, S., and T. Matsuo, *J. Polym. Sci., A*, **3**, 2541 (1965).
- 4) Kase, S., and T. Matsuo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 251 (1967).
- 5) Hamana, I., M. Matsui, and S. Kato, *Melliand Textilber*, **50**, 382, 499 (1969).
- 6) Ishibashi, T., K. Aoki, and T. Ishii, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1597 (1970).
- 7) 清水二郎, 島崎恒蔵, 織学誌, **29**, T205, T442 (1973).
- 8) Cernia, E., and W. Conti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3637 (1973).
- 9) Hill, J.W., and J.A. Cuculo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2569 (1974).
- 10) Lin, L.C.T., and J. Hauenstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3509 (1974).
- 11) 石塚 修, 村瀬克比古, 小山清人, 織学誌, **31**, T377 (1975).
- 12) 石塚 修, 小山清人, 織学誌, **32**, T49 (1976).
- 13) 石塚 修, 小山清人, 青木勝博, 庄野弘晃, 日本レオロジー学会誌, **8**, 60 (1980).
- 14) Koyama, K., and O. Ishizuka, *Polym. J.*, **12**, 735 (1980).
- 15) Bankar, V.G., J.E. Spruiell, and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2135 (1977).
- 16) Ishizuka, O., and K. Koyama, in "High Speed Fiber Spinning", A. Ziabicki, and H. Kawai, Ed., John Wiley & Son. Inc., 1985, Ch 6.
- 17) Trouton, F.T., *Proc. Roy. Soc.*, **A77**, 426 (1906).
- 18) Han, C.D., and R.R. Lamonte, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 447 (1972).
- 19) Chen, I.J., G.E. Hagler, L.E. Abbott, D.C. Bogue, and J.L. White, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 473 (1972).
- 20) Acierno, D., J.N. Dalton, J.M. Rodrigiez, and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2395 (1975).
- 21) Deprez, E., and W.J. Bontinck, *Polymer Rheology and Plastics Processing*, **C20**, 274 (1975).
- 22) Hill, J.W., and J.A. Cuculo, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **33**, 3 (1978).
- 23) Bayer, R.K., H. Schreiner, and W. Ruland, *Rheol. Acta*, **17**, 28 (1978).
- 24) Ruland, W., *Rheol. Acta*, **18**, 25 (1979).
- 25) Ishizuka, O., K. Koyama, and H. Nokubo, *Polymer*, **21**, 691 (1980).
- 26) Minoshima, W., J.L. White, and J.E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 287 (1980).
- 27) Attalla, G., and D. Romanini, *Rheol. Acta*, **22**, 471 (1983).
- 28) Hudson, N.E., J. Ferguson, and P. Macke, *J. Rheol.*, **18**, 541 (1974).

- 29) Moore, C.A., and J.R.A. Pearson, *Rheol. Acta.*, **14**, 436 (1975).
- 30) Talbott, W.H., and J.D. Goddard, *Rheol. Acta*, **18**, 505 (1979).
- 31) Ferguson, J., and K. Missaghi, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **11**, 269 (1982).
- 32) Astarit, G., and L. Nicodemo, *Chem. Eng. J.*, **1**, 57 (1970).
- 33) Balmer, R.T., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **2**, 307 (1977).
- 34) Balmer, R.T., and D.J. Hochschild, *J. Rheol.*, **22** (1978).
- 35) Macosporran, W.C., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **8**, 119 (1981).
- 36) Chao, K.K., and M.C. Williams, *J. Rheol.*, **27**, 451 (1983).
- 37) Bragg, R., and D.R. Oliver, *Nature, Phys. Sci.*, **241**, 131 (1973).
- 38) Oliver, D.R., *Chem. Eng. J.*, **9**, 255 (1975).
- 39) Oliver, D.R., and R.C. Ashton, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **1**, 93 (1976).
- 40) Meissner, J., *Rheol. Acta*, **10**, 230 (1971).
- 41) Meissner, J., *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 405 (1972).
- 42) Everage, A.E., and R.L. Ballman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1138 (1976).
- 43) Laun, H.M., and H. Munstedt, *Rheol. Acta*, **17**, 415 (1978).
- 44) Ide, Y., and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1061 (1978).
- 45) Munstedt, H., *J. Rheol.*, **23**, 421 (1979).
- 46) Ishizuka, O., and K. Koyama, *Polymer*, **21**, 164 (1980).
- 47) Koyama, K., and O. Ishizuka, *Sen-i Gakkaishi*, **36**, T-472 (1980).
- 48) Minoshima, W., J.L. White, and J.E. Spruiell, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1166 (1980).
- 49) Shaw, M.T., *Rheol. Acta*, **20**, 231 (1981).
- 50) 小山清人, 石塚修, 織学誌, **37**, T258 (1981).
- 51) Munstedt, H., and S. Middleman, *J. Rheol.*, **25**, 29 (1981).
- 52) Koyama, K., and O. Ishizuka, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, T-239 (1982).
- 53) Koyama, K., and O. Ishizuka, *Polym. Process Eng.*, **1**, 55 (1983).
- 54) Dunonlin, M.M., L.A. Utracki, and J. Lara, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 117 (1984).
- 55) Cogswell, F.N., *Plastics and Polym.*, **36**, 109 (1968).
- 56) Munstedt, H., *Rheol. Acta*, **14**, 1077 (1975).
- 57) Laun, H.M., and H. Munstedt, *Rheol. Acta*, **15**, 517 (1976).
- 58) Dealy, J., R. Farber, J. Rhi Sausi, and L. Utracki, *Trans. Soc. Rheol.*, **20**, 455 (1976).
- 59) Leider, P.J., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **13**, 342 (1974).
- 60) Brindley, G., J.M. Davies, and K. Walters, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **1**, 19 (1976).
- 61) Grimm, R.J., *AIChE J.*, **24**, 427 (1978).
- 62) Chatraei, S.H., C.W. Macosko, and H.H. Winter, *J. Rheol.*, **25**, 433 (1981).
- 63) Shirodakar, P., and S. Middleman, *J. Rheol.*, **26**, 1 (1982).
- 64) Arita, F., and D.M. Binding, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **13**, 181 (1983).
- 65) McClelland, M.A., and B.A. Finlayson, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **13**, 181 (1983).
- 66) Hoover, K.C., and R.W. Tock, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 82 (1976).
- 67) Denson, C.D., and D.C. Hylton, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 535 (1980).
- 68) Phisausi, J., and J.M. Dealy, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 227 (1981).
- 69) Meissner, J., S.E. Stephenson, A. Demarmels, and P. Portmann, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **11**, 221 (1981).
- 70) Dealy, J.M., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **4**, 9 (1978).
- 71) Petrie, C.J.S., "Elongational Flow", Pitman, London (1979).
- 72) 升田利史郎, 高橋雅興, 織学誌, **38**, P-491 (1982).
- 73) Larson, R.G., *J. Rheol.*, **27**, 475 (1983).
- 74) 升田利史郎, 高橋雅興, 大野秀樹, 小野木重治, 第31回レオロジー討論会要旨集, 宇部, p. 109 (1983).
- 75) 嵐俊美, 小山清人, 石塚修, 第10回繊維連合研究発表会, 東京, p. 93 (1984).
- 76) Raible, T., A. Demarmels, and J. Meissner, *Polymer Bulletin*, **1**, 397 (1979).
- 77) Meissner, J., T. Raible, and S.E. Stephenson, *J. Rheol.*, **25**, 1 (1981).
- 78) Laun, H.M., and H. Munstedt, *Rheol. Acta*, **17**, 415 (1978).
- 79) D.S. Soong, *Rubber Chemistry and Technology*, **54**, 641 (1981).
- 80) Liu, T.Y., D.W. Mead, D.S. Soong, and M.C. Williams, *Rheol. Acta*, **22**, 81 (1983).
- 81) Munstedt, H., *J. Rheol.*, **24**, 847 (1980).
- 82) Doi, M., and S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**, 1789, 1802, 1818 (1978).
- 83) Doi, M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2055 (1980).
- 84) Thirion, P., and J.F. Tassin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 2097, 2109 (1983).
- 85) Larson, R.G., *J. Rheol.*, **28**, 545 (1984).