学会賞受賞講演

Polymer Rheology and Rheo-Optics

by

Shigeharu ONOGI

Matsue College of Technology, 14-4 Nishi-ikuma, Matsue, Shimane 690

高分子レオロジー及びレオ・オプティクス

小野木 重 治*

(原稿受理：1986年9月10日)

研究の第一線を退いて早や2年を経過したが、今にして大学卒業後40年間にわたる京都大学時代を振り返ると、いろいろな出来事があり、自分でもいろいろなことをしてきたものだと思ひにさえ感じられる。特に、戦中・戦後の想像を絶する混乱と欠乏の時代に、科学者にとって最も重要な20才、30才の時期を過ごし、さらによやくその時代を乗り越えて曙光が見えかけたところで学園紛争に遭遇し、貴重な時間とエネルギーを浪費し、神経をすりへらした。そんな境遇の中でも研究に対する意欲だけは失われないようにと懸命に踏ん張ってきたものの、いかんせん制動が強すぎて、思うに任せぬことが多かった。そんな次第で、筆者自身では学会賞に値するような立派な業績をあげることはできなかったように思われるのであるが、このたび慮らずも受賞の榮に浴し恐縮至極に存じている。

粘弾性研究の端緒

さて、筆者のレオロジーに関する研究は、終戦後間もなく紙やパルプシート等の弾性を測定した時に始まる。それまでは戦時研究の一端として、クロルナフタリンを対象にして誘電体の研究を行っていた¹⁾のであるが、終戦を契機に繊維関係の研究に転向することとなり、指導教授であった堀尾正雄先生のご指示に従って、紙のかたさについて研究を始めた。

紙の曲げかたさ EI または弾性率 E を簡単に測定できる方法はないものかと、電気工学や物理学教室の図書室へ毎日のように出掛けて文献をあさっているうちに、D.A. Oliver (1932) という人が振動法で紙の曲げかたさを測定した報文にぶつかった²⁾。この方法を採用するに限ると決断したのであるが、当時これに使えるような可聴周波領域の可変周波発振器は市販されておらず、苦労の末やっとナショナルの試作1号機を入手したことを覚えてゐる。

Oliver の測定法は、いわゆる振動リード法 (vibrating reed method) であるが、これで紙の動的曲げ弾性率を測定している間に、紙の種類によって共振曲線の形に著しい差異があり、それに伴って紙の手ざわりが異なることに気付いた。当時、固体の粘弾性とか粘性について明確な概念をもっていたわけではないが、一般的には無視されているけれども弾性率と同様に紙の本質を表す重要な別の量があり、これが共振曲線の解析によって求められるのではないかと考えた。そんなことを念頭において、例えば振動論の本を読めば、自分が考えている量は内部摩擦と書かれている量にあたると思われた。そこで、弾性と内部摩擦を有する梁(はり)のたわみ振動の微分方程式を解き、共振々数と band width とから弾性率と内部摩擦係数を求める近似解を得た³⁾。その前後に判明したことであるが、主としてアメリカで戦中から戦後にかけて、ゴムや繊維などの粘弾性に関する研究が活発に行われ、上の内部摩擦は粘性として取り扱われていた。

この振動リード法を使って、紙⁴⁾のほか種々の高分子フィルム⁵⁾や単繊維⁶⁾の粘弾性を測定し、多くの知見が得られたのであるが、なかんずく、結晶性高分子と無定形高分子とでは、粘弾性の周波数及び温度依存性に著しい相違があり、それらの微細構造の差異によって変形機構も本質的に相違することを思わせた。これが後年、結晶性高分子のレオ・オプティクスの研究を始めさせた原因である。

高分子濃厚系の粘弾性

高分子の固体について研究する一方で、濃厚溶液や溶融物の粘弾性をぜひ測定してみたいという強い願望をもっていた。1950年頃には高分子溶液の曳糸性が多くの研究者の興味をひき、曳糸性には粘性のほかにも弾性も関係しているのではないかと示唆はなされていたが、粘弾性の測定結果、特にタイムスケールの広い範囲にわたるデータは皆無であったから、議論はあまり進展しな

* 松江工業高等専門学校 〒690 松江市西生馬町14-4

かった。その頃アメリカでは、J.D. Ferryら(1949)が電磁変換器法を開発して、高分子濃厚溶液の可聴周波領域における粘弾性を測定した報文を発表した⁷⁾。彼らの研究結果によれば、高分子濃厚溶液は可聴周波領域においてさえ大きな弾性率を有することが明らかであったから、繊維の紡糸液について粘弾性を測定し、その結果と可紡性とを関係づけたいという思いは、いっそう強くなった。

しかし、電磁変換器の装置を作るのに必要な電気機器類は高価であるため、とても一度に購入するだけの研究費はなく、毎年一つ、二つと買い進めた、そうこうするうちに、当時旭化成に入社されて間のなかった平井英史氏(現東大教授)が研究生として来られ、一緒に紡糸液の粘弾性について研究することとなった。それは1952年のことであったと思う。氏は装置を製作し、ポリビニルアルコール水溶液とビスコースの粘弾性を精力的に測定された^{8,9)}。この研究は、わが国で高分子濃厚溶液の可聴周波領域における動的粘弾性を測定した最初のものであろう。

ポリビニルアルコール溶液の粘弾性の測定は、その後、浜名伊佐夫氏が引き継ぎ、装置にもねじり振動レオメーターが追加された¹⁰⁾。これら一連の研究によって、高分子濃厚溶液の粘弾性の周波数依存性が温度のみならず、高分子の分子量と濃度にも強く依存すること、高分子濃厚溶液の最長緩和時間はBuecheやRouseの分子論から予測される値に比べてはるかに大きいこと、粘弾性の周波数依存性は分子量分布にも大きく影響されることなど、いくつかの新事実を見いだした。このときの論文¹⁰⁾では、分子量分布の影響と言っても、平均分子量の異なる2種の試料をブレンドしたものについてのデータしか得られていなかったが、ブレンドの粘弾性曲線は明らかに成分のそれと傾向が異なり、当時来日していたH. Leadermanはこの事実非常に興味を示した。後年(1964)、ポリエチレンの溶融物についてより詳細な研究結果を発表したとき^{11,12)}、彼は分子量分布の問題が氷解したと喜びの手紙を送ってきたが、それは彼の逝去の直前のことであり、恐らくこの手紙は彼の絶筆だったのではないかと考えている。

さて、濃厚溶液が示す高い弾性率と粘度あるいは長い最長緩和時間は、分子間の“からみ合い”によるものであり、しかもこの“からみ合い”は分子量と濃度によって決定されるもののように感知し、その後しばらくこの問題と取り組んだ。しかし、当時は“からみ合い”と言っても、その概念は全く混沌としており、からみ合いに対して多くの人達が描いていたピクチュアは、分子が位相幾何学的もつれによって接合した、どちらかと言えば網目構造に近いものであった。そんな中で筆者らが得た結論は、非摂動鎖に近い広がりをもった分子が、初めて詰まった状態に達する点が臨界分子量または臨界濃度であり、これらの点を越えて、いわゆる“からみ合い領域”に入れば、分子は互いに重なり合いはするが、依然として流動単位であるということであった。さらに、からみ合いを決定する分子量 M と濃度 c との関係は、臨界点において

$$cM^{\beta/\alpha} = \text{const.} \quad (\alpha, \beta \text{ は定数})$$

となり、溶液によって β/α は0.5~0.74となることを見いだした^{13,14)}。

上に述べた電磁変換器法は、測定に苦勞を要する割には精度が低く、また高温における測定に適さないため、溶融物についての測定は不可能であった。さらに、低周波用に製作したねじり振動

レオメーターも、外筒および内筒の振動を光学的に記録する不便さがあり、測定温度も100°Cまでは上げられなかった。そこで、濃厚溶液と溶融物の両方に使えて、しかも扱いやすく精度の高い二重円筒型のレオメーターを試作した¹⁵⁾。内筒の振動は、差動トランスを初めて使用することによって、外筒の振動と共に電氣的に記録する方式を採用し、また駆動部の簡単な切替で、外筒を一方方向に回転させるばかりでなく、一定振幅のねじり振動を与えることもでき、その回転数と振動数は、高くはないが広い範囲に変えられるようにした。このレオメーターは、筆者らの研究を大いに促進したにとどまらず、これと同型または改良型が多くの場合で使用された。その前に試作した自記記録式工業用粘度計¹⁶⁾と共に、高分子濃厚系のレオロジーと工業に、さらには同種レオメーターのその後の発展に大きく寄与したものと自負している。

上に述べたように、濃厚溶液の研究は、粘弾性に及ぼす分子量とその分布、濃度、温度などの影響を中心に進められ、その後の溶融物の研究も同様の線に沿って行われたが、分子量と分子量分布(または混合)の影響は、1960年代終期から升田利史郎君らが単分散ポリマーで分子量が異なるもの多数を合成して試料として用いるようになってから、いっそう明確になってきた。また、単分散枝分かれポリスチレンを使った一連の研究によって、線状高分子と枝分かれ高分子との本質的な差異、基本的なレオロジーのパラメーターに及ぼす枝分かれの種類、枝の数と長さの影響などが追々と明らかになってきた。これらの研究結果は、升田君が有功賞を受賞したときの対象となったものである¹⁷⁾。

懸濁液のレオロジー

懸濁液のレオロジーの研究を始めたのは、確か1965年のことである。それまでも懸濁液については興味を抱いていたのであるが、例えば高分子またはその溶液に固体粒子を分散させた系は、レオロジー的には最も複雑な系の一つと考えられた。また1940年代からは、懸濁液のレオロジー的研究に見るべきものがないことを考えると、たとえ研究を始めたとしても泥沼に足を突っ込むことになるのではないかという警戒心が強くはたらいた。事実、その頃すでに懸濁液の粘弾性を測定した結果の報告もあったが、それを進展させることは容易でないように思われた。また、かつて前節に述べたレオメーターを製作した直後に、化粧用クリームについて外筒と内筒との振幅のリサージュ図形を描かせたところ、普通の(線形性の)液体の場合と異なり、図形は楕円形から著しく歪んだものとなり、線形性液体に対する方法で解析することは、とうてい不可能であった。とうぜん、非線形粘弾性体としての解析が必要であったが、当時その方法は無かったし、自分でそれを開発する余裕が無かったというより、むしろ避けていた。

それにもかかわらず懸濁液の研究を手掛けたのは、二つの理由による。一つは、1965年に松本孝芳君が大学院に入学して筆者らの研究室に入ってきたが、彼の出身を考えて、印刷インキとかペイントと関連の深い分散系のレオロジーについての研究をすすめたことである。もう一つの理由は、製紙会社の工場長であった後輩の一人から、紙のコーティングと関連して懸濁液のレオロジーを発展させてほしいと要望されたことである。それは1967年8月、北海道大学でレオロジー討論会が開催された時のことであった。討論会終了後ぜひ工場へ来てほしいという国策パルプ(株)勇弘工場長の招請を受け、コーティングの現場を見せてもらったが、コー

ティングには時どき原因不明の不調が起きて困るということであった。不調の原因は、機械よりはむしろコーティング剤にあるようだが、そのレオロジーについては不明なので、ぜひ大学で研究を進めてほしいとの依頼を受けた。その後、直接コーティング剤を使って研究することはしなかったが、懸濁液一般の粘弾性について本格的な研究を進めることにした。

松本君のその当時からの研究業績も、昨年度の有功賞の対象となったものであるから¹⁸⁾、その内容についてはご存知の方が多いことと思うが、興味深いいくつかの新事実が明らかにされた。なかんずく、筆者らが第二平坦領域 (second plateau) と命名した、懸濁液特有の緩和領域が多くの場合に現れること、この領域で動的粘弾性が著しく非線形になることの発見は重要であった¹⁹⁾。懸濁液の見掛け粘度 η_a および動的粘度 η' が、せん断速度 $\dot{\gamma}$ または角周波数 ω の低い領域でゼロせん断粘度 η_0 を示すことなく増大し、貯蔵剛性率 G' や損失剛性率 G'' がこの領域で平坦化の傾向を示すことは、筆者らの研究以前にも幾人かの研究者によって見いだされていた。しかし、第二平坦領域がさらにタイムスケールの長い領域でどうなるか——実際には、例えば架橋ポリスチレン球状粒子の懸濁液では、 G' および G'' が高分子の流動領域におけるように再び低下する——を含めて、第二平坦領域の意義、すなわち、これが分散粒子がつくる凝集構造の緩和に基づくものであって、粒子間相互作用を変えることによって出現したり消失したりするものであることを明らかにしたのは、筆者らが最初であると信じる。

化粧用クリームの動的粘弾性が、低周波領域で著しく非線形性であることを前述したが、一般の懸濁液の粘弾性も第二平坦領域で著しく非線形性となる。その解析法についても、松本君らが研究した^{20,21)}。

長時間緩和

高分子濃厚系の粘弾性を、ふつうの温度及びタイムスケールで測定すれば、主として流動領域 (flow region) または終端域 (terminal zone) と呼ばれる領域と、ゴム状平坦領域 (rubbery region) の両方または一方が観測される。分子量が臨界分子量 M_c 以上である限り、その影響が現れるのはこれら二つの領域においてであることが、すでに1950年代から明らかにされていたが^{22,23)}、分子量分布や枝分かれの影響が現れるのも、これらの領域においてである。高分子濃厚系に固体粒子が比較的大量に分散した濃厚懸濁液では、上記の流動領域より長いタイムスケールの領域に、分散粒子がつくる凝集構造の緩和に基因する第二平坦領域が現れる。したがって、筆者らが過去20年余にわたって行ってきた高分子濃厚系及び懸濁液の粘弾性に関する研究は、すべて高分子のからみ合い構造及び分散粒子がつくる凝集構造の長時間緩和の研究としてまとめることができよう。

通常の無定形高分子について、広範囲のタイムスケールにわたる緩和スペクトルを眺めると、短時間領域に、サブモレキュールの平均緩和時間に相当するタイムスケールに一つのピークがある。このピークの存在は、1950年代から知られていたが、その頃から長時間領域のスペクトルは箱型であると言われてきた²⁴⁾。しかし、単分散高分子の実験結果は、ゴム状領域から流動領域へ移り変わる領域に、分子のからみ合い構造の緩和時間に相当するタイムスケールに別のピークが明らかに存在することを示す²⁵⁾。1951

年に Journal of Applied Physics に発表した論文⁵⁾に、セルロース系高分子の粘弾性を広い周波数範囲にわたって測定すれば、損失弾性率に二つのピークが現れるにちがいないと予告したのが、約20年経過して、物質こそちがっていたものの、事実であることが確認されたのは、このうえない喜びであった。

懸濁液にみられる第二平坦領域の存在は、粘弾性の分野では新しい発見と言えるであろうが、ここでの弾性率の分散は、誘電体の分野で古くから界面分極または Wagner 分極として知られている分散現象に匹敵すると考えてよいように思う。界面分極が、複層系、分散系などにみられる特有の分極であるように、第二平坦領域も分散系で観測される。

結晶性高分子のレオ・オプティクス

筆者が京都大学で所属した教室は、1960年度までは繊維化学教室で、1961年度から現在の高分子化学教室に改組された。この改組前には、研究のテーマとか対象を選ぶにあたっては、まず繊維とその工業に関係の深いものへと頭が働いた。それゆえ、高分子を選ぶにしても、無定形高分子よりは結晶性高分子が優先された。この結晶性高分子を重視する傾向は筆者らにとどまらず、もっと全国的なものであったように思う。それは、当時わが国の繊維工業が工業全体の中で重要な地位を占めていたからである。高分子の粘弾性の研究を歴史的に振り返ってみても、米国ではエラストマーその他の無定形高分子の研究が多かったのに対し、日本では繊維を中心とする結晶性高分子の研究が多かった。

結晶性高分子、特に高結晶化度を有して繊維に適するような高分子の粘弾性挙動を、無定形高分子のそれと比較すれば、温度及びタイムスケール依存性の点で、きわめて顕著に相違することに気付く。こういった顕著な相違が両者の微細構造、したがって変形機構の本質的な差異に基因するものであろうことは、今日ではきわめて常識的に解釈されるところであるが、1950年代後半まではそうでなかった。例えば、結晶性高分子の緩和スペクトルが平坦である (弾性率の周波数依存性が少ない) のは、その分子鎖が剛いためであろうと考え、分子論的にそれを証明しようとする理論的研究が盛んであった。もちろん、このような試みが成功するはずはなかった。

そんな中で筆者は、結晶性高分子については結晶領域と無定形領域の運動 (配向) あるいは緩和を、領域ごとに別々にとらえうる新しい研究法の開発が必要であろうと感じ、また説いてきた。マサチューセッツ大学の Richard S. Stein 教授から河合弘迪教授の後継者として留学しないかと誘われたのは、ちょうどそんな時 (1960年春) であった。何回かにわたって手紙を交換し、研究のテーマと内容について相談を重ねた結果、結晶性高分子を研究する新しい方法としてまず動的複屈折の研究を行うことに決定し、vibrator を京都で設計・製作して送ることとし、その完成を待たずに10月終り頃に出国した。

マサチューセッツ大学の所在地アーマストへは、当時 MIT に留学しておられた倉田道夫教授にボストン空港から送っていただいて10月末日に到着し、翌11月1日から大学へ出勤した。当時、Stein 教授の研究室は少人数の小規模な存在であったが、きわめて家族的で、和やかな雰囲気をもっていた。また、アーマストは人口1万余の小さい町であった (現在の人口は倍以上になっている) が、昔から日本との関係が深いため、町民は非常に親日的で

あった。そんな訳で、アーマストにおける研究生活は、しごく快適なものであった。

日本からの vibrator が到着する前に、電動鋸の振動装置を利用して高分子フィルムに振動を与える装置と、複屈折を透過法で測定できる光学系を組み合わせた簡単な装置を製作し、予備実験を開始した。低密度ポリエチレンの複屈折が、振動数と共に低下する現象を初めて観察したのは、約1カ月後のことであった²⁶⁾。研究室の全員がそれを知って、“Congratulations”を連発して喜んでくれた。あの時の感激は、今も忘れることができない。後で考えれば、このとき試料として低密度ポリエチレンを選んだのは、大きな幸運であった。たまたま実験台の上に誰が何に使用したのか判らぬポリエチレンフィルムのロールが転がっているのを試料として使ったのであるが、もし、ほかの物質を使用しておれば、複屈折の変化は小さいので、簡単には測定できず、その後の研究の進捗にも影響していたように思われる。

しかしながら、幸運の直後に不運が訪れた。12月下旬に到着する予定で日本から出荷された vibrator が行方不明になったのである。航空会社で調査した結果、ニューヨークまで来ていたことは確かであるが、その後査として行方不明になってしまった。急遽2台目を製作して送り直してもらったが、それがために約半年の損をした。

アメリカにおける研究生活は、正味1年5カ月間であったが、動的複屈折の研究に専念するほか、機会があれば学会に出席し、また Stein 教授について多くの大学や会社の研究所を歴訪した。そうすることによって、多くの友人、知人をつくることができた。それがその後の国際交流に大きく役立った。

1962年4月に帰国してからは、浅田忠裕、田中皓、福井芳治君らの協力を得て、いわゆる赤外二色性法を開発して²⁷⁾、定速引張、及び応力緩和の測定に伴う赤外二色比の時間的変化を追跡するほか、複屈折や二色性の変化を測定できる装置も製作し、ポリエチレンを始めとする結晶性高分子の変形機構の解明に努めた。よく知られているように、結晶性高分子のフィルムに変形を与えたときの複屈折は、結晶領域における分子配向（結晶配向）の寄与と無定形領域におけるそれ（無定形配向）との和であり、二色比は染料が固定されると考えられる無定形領域の分子配向と関係する。赤外二色比を利用するときには、適当な結晶バンドと非晶バンドが存在しさえすれば、両領域の分子配向を独立に知ることができる。したがって、これらの方法を適当に組み合わせることによって、結晶領域からの寄与と無定形領域からの寄与とを分離することができる訳である。実際に、応力緩和過程のポリエチレンについて、このような分離に成功したのは²⁸⁾、初めて動的複屈折の研究を始めてから約10年後のことであった。

その他の系のレオ・オプティクス

上に述べた赤外二色性法は、異種高分子のブレンド、例えばポリエチレンとポリプロピレンとの混合物のフィルムに変形を与えたときの各成分の配向を知るために、あるいはブロック共重合体フィルムに変形を加えたときに、各成分ブロックの両方または一方がいかに配向するかを知るために利用することができる。それは、ブレンドの成分あるいはブロック共重合体の成分ブロックに特有のバンドの二色比は、他成分の混合または共重合によって影響されることがないからである²⁷⁾。

以上、レオ・オプティクスの高分子フィルムへの応用について述べてきたが、もちろん流動性を有する物質に応用することもできる。浅田君らは、低分子および高分子液晶に一定のせん断速度を与えて流動させるとき、あるいは流動を停止させるときに起こる構造・組織の変化を追跡するため、円錐-円板型粘度計と光学系とを組み合わせた測定装置を製作した。光学系の一つとしては分光光度計を用い、吸収スペクトルの変化を測定する²⁹⁾。もう一つの光学系は、複屈折の測定に使われるのと同じような系で、偏光子と検光子の光軸の方向を流動方向に対していろいろ変えて透過光強度を測定する³⁰⁾。これらの光学量が液晶の構造・組織に関する情報を提供してくれるわけである。なお、粘度計の円錐、円板は、光を透過させるために、特別に石英で作られている。

このような測定装置を使って種々のせん断速度 $\dot{\gamma}$ における見掛け粘度 η_a を測定した結果、 $\eta_a-\dot{\gamma}$ 曲線は一般に三つの領域をつくることが判明した³¹⁾。すなわち、 $\dot{\gamma}$ の低い領域では η_a は $\dot{\gamma}$ の低下と共に増大する。これは、懸濁液の第二平坦部に相当する挙動である。 $\dot{\gamma}$ が高い第二の領域で、 η_a は $\dot{\gamma}$ と無関係に一定となり、ニュートン的である。 $\dot{\gamma}$ がさらに高い第三の領域で、 η_a は $\dot{\gamma}$ と共に低下するが、低下率は高分子溶液などに比べて非常に小さい。浅田君らは、これら三つの領域で、液晶がポリドメイン系→崩壊したポリドメイン系→モノドメイン連続相に変化すると解釈している。

この一例からもわかるように、レオ・オプティクスは、結晶性高分子の複雑な変形機構の解明に大きく貢献したように、それに劣らず複雑な構造・組織を有する液晶が流動中に、あるいは流動を停止した後を示す構造・組織の変化について、有用な知見を与えるようである。かつて本学会の創立10周年記念講演の中で、J.D. Ferry 教授は、レオロジー的研究というのは、他の方法によって物質構造に関する情報が充分に得られていて、力学的挙動に分子論的解釈を与えるときにだけ大きな価値を発揮できるという意味のことを述べられたが³²⁾、レオ・オプティクスは正にその一例であるように思われる。

レオ・オプティクスは、また高分子の構造研究に一つの新しい方向を与えた点で高く評価されると思う。上に述べた複屈折、赤外二色性を始め、X線回折、光散乱などの測定は、従来すべて平衡状態にある試料に可視光、赤外線、X線などを入射して行われたのであるが、レオ・オプティクスではマクロ的あるいはミクロ的に動いている試料に電磁波を入射して、その効果がタイムスケール（時間または周波数）の関数として観測される。したがって、構造そのものについての知見だけでなく、構造の運動についての知見も与えてくれる訳である。このように、今までは時間と無関係であると考えられてきた過程を、タイムスケールを導入して追跡する方法は、今後ほかの分野でも増えていくのではなかろうか。

おわりに

以上が高分子のレオロジーとレオ・オプティクスの分野で行ってきた研究の主な流れであるが、もともと筆者はこのような研究だけに終始するつもりではなかった。むしろ、これらの研究で得られた知見を役立てて、新しい高分子材料あるいは優れた高分子材料を開発してみたいと思っていた。学部での講義を、ずっと高分子材料学で押し通したのも、実はこのような気持が強かったか

らである。しかし、どうも道草を食いすぎってしまった。材料開発に至らぬうちに矛を収めざるを得なくなってしまった。何故そうなったと問われれば、答えに窮するのであるが、レオロジーの分野で研究を進めなければならないことが次々に現れ、最後まで足を洗えなかったとしか答えようがないように思われる。

レオロジーとレオ・オブティクスは、高分子の分野に限っても、まだまだ発展の余地はありそうだし、工業への寄与ということになれば、むしろこれからと言えそうな気がする。会員諸氏のご研鑽を願ってやまない。

文 献

- 堀尾正雄, 小野木重治ら, 工化, **52**, 213, 259, 261, 302, 303, 323 (1949); **53**, 14, 66 (1950).
- Oliver, D.A., *Phil. Mag.*, **14**, 318 (1932).
- Horio, M., S. Onogi, *J. Appl. Phys.*, **22**, 977 (1951).
- Horio, M., S. Onogi, *ibid.*, **22**, 971 (1951); 小野木重治, 安藤昭三, 山本 正, 工化, **57**, 251 (1954); Onogi, S., K. Sasaguri, *TAPPI*, **44**, 874 (1961).
- 例えば, Horio, M., S. Onogi, C. Nakayama, K. Yamamoto, *J. Appl. Phys.*, **22**, 966 (1951); Onogi, S., K. Ui, *J. Colloid Sci.*, **11**, 214 (1956).
- 小野木重治, 安藤昭三, 杉中一郎, 繊維学会誌, **9**, 617 (1953); **10**, 32, 390 (1964).
- Smith, T.L., J.D. Ferry, F.W. Schremp, *J. Appl. Phys.*, **20**, 144 (1949).
- 小野木重治, 平井英史, 寺崎秀雄, 近藤悌一郎, 工化, **61**, 105 (1958).
- 平井英史, 近藤悌一郎, 寺崎秀雄, 小野木重治, 工化, **61**, 596 (1958).
- Onogi, S., I. Hamana, H. Hirai, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1503 (1958).
- Horio, M., T. Fujii, S. Onogi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 778 (1964).
- Onogi, S., T. Fujii, H. Kato, S. Ogihara, *ibid.*, **68**, 1598 (1964).
- Onogi, S., T. Kobayashi, Y. Kojima, Y. Taniguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 847 (1963).
- Onogi, S., S. Kimura, T. Kato, T. Masuda, N. Miyanaga, *J. Polym. Sci.*, **C15**, 381 (1966).
- 堀尾正雄, 小野木重治, 荻原定秀, 材料, **10**, 350 (1961).
- 小野木重治, 材料試験, **8**, 345 (1959).
- 升田利史郎, 日本レオロジー学会誌, **12**, 7 (1984).
- 松本孝芳, 同上, **13**, 167 (1985).
- Onogi, S., T. Matsumoto, *Polym. Eng. Rev.*, **1**, 46 (1981) に総合的に報告されている。
- Onogi, S., T. Masuda, T. Matsumoto, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 275 (1970).
- Matsumoto, T., Y. Segawa, Y. Warashina, S. Onogi, *ibid.*, **17**, 47 (1973).
- Tobolsky, A.V., J.R. McLoughlin, *J. Polym. Sci.*, **8**, 543 (1952).
- Ninomiya, K., H. Fujita, *J. Colloid Sci.*, **12**, 204 (1957).
- Tobolsky, A.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3786 (1952); *J. Appl. Phys.*, **27**, 673 (1956).
- Onogi, S., T. Masuda, K. Kitagawa, *Macromolecules*, **3**, 109 (1970).
- Onogi, S., D.A. Keedy, R.S. Stein, *J. Polym. Sci.*, **50**, S15 (1961).
- Onogi, S., T. Asada, "Progress in Polymer Science, Japan", M. Imoto and S. Onogi ed., Kodansha, Tokyo (1971), pp. 261~328 にまとめられている。
- Fukui, Y., T. Asada, S. Onogi, *Polym. J.*, **3**, 100 (1972).
- 浅田忠裕, 丸橋吉次, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **3**, 129 (1975).
- 浅田忠裕, 小野木重治, 日本化学繊維研究所講演集, **32**, 27 (1975).
- Asada, T., S. Onogi, *Polym. Eng. Rev.*, **3**, 323 (1983); Onogi, S., T. Asada, *Proc. 8th Intern. Congr. Rheology*, **1**, 127 (1980).
- J.D. Ferry (根本紀夫訳), 日本レオロジー学会誌, **11**, 163 (1983).