論文

An Empirical Equation on a Shift Factor for Synthesizing Master Curves from Nonlinear Viscoelasticity Functions Based on Free Volume

Takuji YAMAGUCHI, Susumu SAEKI and Junpei YAMANAKA

*Department of Materials Science and Engineering, Fukui University,
Fukui 910, Japan*

Ferry and Stratton proposed a relation between a shift factor and a strain. They assumed compressibility of free volume on the basis of a sample volume. On the other hand, we defined the compressibility on the basis of the free volume, and derived a new relation between the shift factor and the strain(or stress). The equation we obtained was different in the formula from the Ferry-Stratton equation, but the properties of the equations were quite similar. Our equation could satisfactorily approximate a relation between the shift factor and the strain for relaxation curves of a polyethylene film, and also the relation between the shift factor and the stress for creep curves of monofilaments of nylon and poly (ethyleneterephthalate). Fractions of free-volume were estimated from these equations.

Key words: Nonlinear viscoelasticity / Time—strain (stress) reducibility / Free volume / Shift factor / Crystalline polymer

自由体積に基づく非線形粘弾性関数の合成曲線の 換算因子に関する経験式

山口 拓治*・佐伯 進*・山中 淳平*

(原稿受理: 1991年4月12日)

1. 緒 言

一般にガラス状高分子および結晶性高分子固体の粘弾性挙動は、ゴム状高分子の挙動と比較して、線形性を示すひずみ範囲が狭いことはよく知られている¹⁾。また、ゴム状高分子でも大変形領域になると非線形性を示す^{2),3)}。すなわち、これらの高分子物質の緩和弾性率はひずみ依存性を、クリープコンプライアンスは応力依存性を示す。これまで、これらの依存性すなわち非線形性を解析するために種々の提案がなされている²⁾。例えば、ボルツマンの重ね合わせの原理の拡張・修正^{4)~7)}、力学模型へのアイリング粘性の導入⁸⁾あるいはスライダー要素の導入⁹⁾、合成曲線の作成^{10)~15)}等が挙げられる。特に、いくつかのひずみに対する緩和弾性率-対数時間曲線、いくつかの応力に対するクリープコンプライアンス-対数時間曲線あるいはクリープ回復ひずみ-対数時間

曲線に対数時間軸に沿って平行移動させて行う合成曲線の作成は、実験結果を簡便に整理する方法として多くの研究に採用されている^{8)~11)}。Passaglia と Koppehele¹²⁾ は、この合成曲線の作成できる根拠が、線形粘弾性における時間-温度換算則に基づく合成曲線の作成の根拠に類似することを初めて指摘した。すなわち、緩和時間が時間-温度換算則では温度に依存すると同様に、入力ひずみに依存すると考えている。このような手法によって合成曲線が作成できる場合は、時間-ひずみ換算則あるいは時間-応力換算則が成立するといっていよいであろう。これらの換算則の考え方を拡張し修正ボルツマンの重ね合わせの式の中に組み入れて、より一般的非線形の重ね合わせの式を提案したのが Schapery⁷⁾である。

William, Landel および Ferry¹⁶⁾ は、自由体積を用いた Doolittle¹⁷⁾ の粘度式から出発して時間-温度換算則の換算因子の温度依存性に対する WLF の経験式の物理的な意味づけを行って

* 福井大学工学部材料化学科 〒910 福井市文京3丁目9番1号

いる。これとまったく類似の手法で、Ferry と Stratton¹⁶⁾ は自由体積に及ぼすひずみの影響から、時間-ひずみ換算則に対する換算因子のひずみ依存性を表す式を誘導している。この式を変形して、時間-応力換算則に対する換算因子の応力依存性を表す式も簡単に誘導できる。誘導された式は WLF の式で、温度をひずみあるいは応力に置換した形をしている。この非線形粘弾性における換算則を直接適用して非線形粘弾性挙動を解析した例として、Takemura と Kuroki¹⁹⁾ および Hata と Nose¹⁴⁾ の研究が挙げられる。これらの事項については、いくつかの総説にも紹介されている^{3),20),21)}。しかし、換算式の関数の性質についての検討はなされていない。

著者の一人は、結晶性高分子の非線形粘弾性挙動に関する一連の研究において、Schapery の非線形構成方程式⁷⁾の適用性を検討する立場から、時間-ひずみ換算型の合成曲線を作成してきた^{22)~26)}。これまでの研究では、自由体積論を考慮に入れずに実験データをなるべく忠実にしかも単純な形で近似するように、換算因子のひずみ依存性を表す実験式を設定した。したがって、実験式の関数形は Ferry ら¹⁸⁾が誘導した式の形とは異なっている。山口らは、Ferry らが誘導する過程で採用した自由体積の圧縮率の定義を変更すれば、これまで使用してきた実験式の形に一致する式を誘導できることを見出して簡単に報告している²⁴⁾。本研究では換算式の誘導、解析、Ferry らの式との比較および考察を詳細に行い、その応用への新しい実験事実も加えてここに報告する。

2. 結果および考察

2・1 換算則

時間 t における規準ひずみ ε_s の緩和弾性率を $E(t)$ 、規準応力 σ_s のクリープコンプライアンスを $J(t)$ で表す。また、ひずみ ε での非線形緩和弾性率を $E_n(t, \varepsilon)$ 、応力 σ での非線形クリープコンプライアンスを $J_n(t, \sigma)$ とする。時間-ひずみ換算則および時間-応力換算則は、それぞれ式(1)および式(2)で表される。

$$E_n(t, \varepsilon) = E \left\{ \frac{t}{a_\varepsilon(\varepsilon)} \right\} \quad (1)$$

$$J_n(t, \sigma) = J \left\{ \frac{t}{a_\sigma(\sigma)} \right\} \quad (2)$$

ここで、 $a_\varepsilon(\varepsilon)$ および $a_\sigma(\sigma)$ はそれぞれの換算則の換算因子である。時間-ひずみ換算則が成立する場合には、 $E_n - \log t$ または $\log E_n - \log t$ 曲線を $-\log a_\varepsilon(\varepsilon)$ だけ $\log t$ 軸に沿って平行移動すれば、 $E - \log t$ または $\log E - \log t$ 曲線に重なり、合成曲線が作成できる。時間-応力換算則が成立する場合も同様にして合成曲線を作成できる。一般に規準ひずみおよび規準応力として最低の入力値を用いることが普通である。その場合、 $0 \leq a_\varepsilon(\varepsilon) \leq 1$ および $0 \leq a_\sigma(\sigma) \leq 1$ となる。また、 $a_\varepsilon(\varepsilon)$ は ε の減少関数であり、 $a_\sigma(\sigma)$ は σ の減少関数となる。

2・2 Ferry と Stratton の式

Ferry と Stratton¹⁸⁾ が自由体積論から導いた換算因子 a_ε のひずみ依存性の式では、規準ひずみとして線形領域の無限小のひずみを考えている。その制限をはずすと、彼らの式は次のようになる。

$$-\log a_\varepsilon = \frac{1}{2.303 f_s} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_s)}{\beta_f f_s + (\varepsilon - \varepsilon_s)} \quad (3)$$

ここで、 f_s は ε_s における自由体積分率、 β および β_f はそれぞれ試料および自由体積の等温圧縮率であり、 ν は試料のポアッソン比で $\nu \neq 0.5$ と仮定する。

$A = 2.303 f_s > 0$, $B = \beta f_s / \{\beta_f(1 - 2\nu)\} > 0$ とおくと、式(3)は

$$-\log a_\varepsilon = \frac{1}{A} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_s)}{B + (\varepsilon - \varepsilon_s)} \quad (4)$$

となる。竹村ら²⁷⁾はポリエチレンおよびポリエチレンテレフタレートの実験結果から、上式中の定数 A および B の決定を試みたが、その決定は不可能であったと述べている。

全く同じ方法で換算因子 a_σ の応力依存性の式は、次式で与えられる²⁰⁾。

$$-\log a_\sigma = \frac{1}{2.303 f_\sigma} \frac{(\sigma - \sigma_s)}{k \beta f_\sigma + (\sigma - \sigma_s)} \quad (5)$$

ただし、 k は応力と同じ次元をもつ弾性率に相当するものである。式(4)に対応させて、 $C = k \beta f_\sigma / \{\beta_f(1 - 2\nu)\} = k B > 0$ として、上式は次式のように書ける。

$$-\log a_\sigma = \frac{1}{A} \frac{(\sigma - \sigma_s)}{C + (\sigma - \sigma_s)} \quad (6)$$

ここで、式(4)右辺の関数の性質を吟味する。

$$\frac{\partial(-\log a_\varepsilon)}{\partial(\varepsilon - \varepsilon_s)} = \frac{B}{A} \frac{1}{\{B + (\varepsilon - \varepsilon_s)\}^2} > 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2(-\log a_\varepsilon)}{\partial(\varepsilon - \varepsilon_s)^2} = -\frac{2B}{A} \frac{1}{\{B + (\varepsilon - \varepsilon_s)\}^3} < 0 \quad (8)$$

となるので、 $(-\log a_\varepsilon) - (\varepsilon - \varepsilon_s)$ 曲線は上に凸の増加曲線となる。Passaglia ら¹²⁾および Hata ら¹⁴⁾の結果は、この条件を満足している。しかし、Takemura ら¹⁹⁾の結果は下に凸の曲線になるような傾向を示しており、 A または B の値が負となることが予想される。 A および B の決定が不可能であったと述べているのは、このことを指しているのではないかと推察される。

$(\varepsilon - \varepsilon_s)$ が微小な場合、

$$-\log a_\varepsilon \approx \frac{(\varepsilon - \varepsilon_s)}{AB} \quad (9)$$

となり、 $(-\log a_\varepsilon) - (\varepsilon - \varepsilon_s)$ プロットは直線となる。温度 20°C におけるポリエチレン²²⁾および硬質ポリ塩化ビニール²³⁾の $-\log a_\varepsilon$ と $(\varepsilon - \varepsilon_s)$ の間に直線関係が得られている。また、 $(\varepsilon - \varepsilon_s)$ が大きくなると、 $-\log a_\varepsilon$ は $1/A$ に収束する。もともと式(3)の誘導は無限小ひずみを前提にしているため、このような収束値を得るようなひずみの大きさでは式(3)は成立しないはずである。したがって、実際には収束値 $1/A$ を得ることはないと考えてよい。

式(5)は式(8)と同形であるので得られた結果は、 $(\varepsilon - \varepsilon_s)$ および B をそれぞれ $(\sigma - \sigma_s)$ および kB に置換すれば、 $(-\log a_\sigma) - (\sigma - \sigma_s)$ 曲線についても当てはまる。

式(3)の誘導の際、Ferry¹⁸⁾ らは β_f を次のように定義し、明確に自由体積の圧縮率と呼んでいる。

$$\beta_f = -\frac{1}{v} \frac{\partial v_f}{\partial p} \quad (10)$$

ここで、 v と v_f および p は、それぞれ試料の比体積と自由体積

の比体積および試料に作用する圧力である。\$v\$ は分子の占有体積から得られる比体積 \$v_0\$ と \$v_f\$ の和で与えられる。したがって、試料の圧縮率 \$\beta\$ は、

$$\beta = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{1}{v} \left\{ \frac{\partial v_0}{\partial p} + \frac{\partial v_f}{\partial p} \right\} = \beta_0 + \beta_f \quad (11)$$

となる。したがって、\$\beta_f\$ は厳密には自由体積の圧縮率というより、むしろ \$\beta\$ への自由体積からの寄与と呼ぶ方が妥当である。

2.3 提案式

本節では式(10)の \$\beta_f\$ に代わって、通常の圧縮率の定義に従って与えられる \$\beta_f'\$ を使用する以外は、Ferry らの方法と全く同じ手順に従って、移動量とひずみの別の形の関係式を誘導する。すなわち、\$\beta_f'\$ を次式のように定義する。

$$\beta_f' = -\frac{1}{v_f} \frac{\partial v_f}{\partial p} = \frac{v}{v_f} \beta_f = \frac{1}{f} \beta_f \quad (12)$$

ただし、\$f=v_f/v\$ は自由体積分率である。これからの議論では、\$\beta_f'\$ は \$p\$ に依存しないと仮定する。\$v_0\$ に対しても同様に \$\beta_0'\$ を次式のように定義する。

$$\beta_0' = -\frac{1}{v_0} \frac{\partial v_0}{\partial p} = \frac{v}{v_0} \beta_0 = \frac{1}{1-f} \beta_0 \quad (13)$$

式(11)に式(12)および式(13)に代入すると、次式の関係を得る。

$$\beta = (1-f)\beta_0' + f\beta_f' \quad (14)$$

ひずみ変化による試料比体積 \$v\$ の変化は、次式のように表される。

$$\frac{\partial v}{\partial \epsilon} = v(1-2\nu) \quad (15)$$

この増分がひずみ変化に伴う \$f\$ の変化に依存すると考えると、

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon} = \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial \epsilon} \quad (16)$$

$$\frac{\partial f}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial v} \left\{ \frac{v_f}{v} \right\} = \frac{1}{v} \cdot \left\{ \frac{\partial v_f}{\partial v} \right\} \quad (17)$$

$$\frac{\partial v_f}{\partial v} = \frac{\frac{\partial v_f}{\partial p}}{\frac{\partial v}{\partial p}} = \frac{v_f}{v} \cdot \frac{\frac{\partial v_f}{\partial p}}{\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}} = f \cdot \frac{\beta_f'}{\beta} \quad (18)$$

式(16)、(17)および式(18)を式(15)に代入して積分後整理すると、

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_s} \cdot \exp \left\{ -\frac{\beta_f'}{\beta} (1-2\nu)(\epsilon - \epsilon_s) \right\} \quad (19)$$

となる。上式を移動量と自由体積分率の関係式

$$\log a_\epsilon = \frac{1}{2.303} \left\{ \frac{1}{f} - \frac{1}{f_s} \right\} \quad (20)$$

に代入すると、

$$-\log a_\epsilon = \frac{1}{2.303 f_s} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\beta_f'}{\beta} (1-2\nu)(\epsilon - \epsilon_s) \right] \right\} \quad (21)$$

となる。\$D=(\beta_f'/\beta)(1-2\nu)>0\$ とおくと上式は、

$$-\log a_\epsilon = \frac{1}{A} \{ 1 - \exp[-D(\epsilon - \epsilon_s)] \} \quad (22)$$

となる。式(22)の形の実験式は、広い温度範囲での未延伸ポリエチレン²⁴⁾および室温における延伸ポリエチレン²⁶⁾の \$-\log a_\epsilon\$ に対して得られている。ここでも、上式右辺の関数の性質を吟味する。

$$\frac{\partial(-\log a_\epsilon)}{\partial(\epsilon - \epsilon_s)} = \frac{D}{A} \exp[-D(\epsilon - \epsilon_s)] > 0 \quad (23)$$

$$\frac{\partial^2(-\log a_\epsilon)}{\partial(\epsilon - \epsilon_s)^2} = -\frac{D^2}{A} \exp[-D(\epsilon - \epsilon_s)] < 0 \quad (24)$$

となるので、\$-\log a_\epsilon - (\epsilon - \epsilon_s)\$ 曲線は上に凸の増加曲線となる。\$(\epsilon - \epsilon_s)\$ が微小な場合、

$$-\log a_\epsilon \approx \frac{D}{A} (\epsilon - \epsilon_s) \quad (25)$$

となり、\$-\log a_\epsilon - (\epsilon - \epsilon_s)\$ プロットは直線となる。また、\$(\epsilon - \epsilon_s)\$ が大きくなると \$-\log a_\epsilon\$ は \$1/A\$ に収束する。以上の結果より式(22)の関数形は、式(3)の関数形に非常に類似していることが分かる。式(22)に対応する \$\log a_\sigma\$ の式は、次式のようになる。

$$-\log a_\sigma = \frac{1}{2.303 f_s} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\beta_f'}{\beta} \frac{(1-2\nu)}{k} (\sigma - \sigma_s) \right] \right\} \quad (26)$$

\$E=(\beta_f'/\beta)(1-2\nu)/\beta k=D/k>0\$ とおくと上式は、

$$-\log a_\sigma = \frac{1}{A} \{ 1 - \exp[-E(\sigma - \sigma_s)] \} \quad (27)$$

となる。

式(4)、(6)、(22)および式(27)のいずれの式の \$A\$ から原理的には、

$$f_s = \frac{A}{2.303} \quad (28)$$

として規準状態での自由体積分率 \$f_s\$ を求めることができる。

2.4 応 用

既報の結果より未延伸²⁴⁾および延伸低密度ポリエチレン²⁶⁾の \$f_s\$ の値を式(28)より算出して、Table I に示す。表の中で記載されていない箇所は、\$f_s\$ の値が負または1より大きな値となり無意味な結果を示した。全般的にみて、温度70℃以下の未延伸試料の場合、\$f_s\$ の値は小数点以下2桁目の値となり、オーダー的には妥当な数値を示している。しかし、\$f_s\$ の値は温度上昇とともに増加するとしても80℃での未延伸試料および室温における低延伸試料に対する結果は、まったく異常とも考えられる高い値を示している。高延伸試料の場合、延伸比の増加とともに \$f_s\$ が減少している。延伸比の増大とともに密度の増加、すなわち体積の減少が起こるから、この結果は当然と考えられる。しかし、全般的にみて得られた結果が合理的な値を示しているとは考えられない。その理由として考えられる一つに、僅か5~6本の応力緩和曲線から

Table I. The estimated fractional free volume of low density polyethylene.

Undrawn sample \$\epsilon_s=0.01\$			Drawn sample \$\epsilon_s=0.005\$ \$T=20^\circ\text{C}\$		
\$T(^{\circ}\text{C})\$	\$A\$	\$f_s\$	draw ratio	\$A\$	\$f_s\$
30	0.181	0.079	1.2	0.468	0.203
40	0.179	0.078	1.5	0.508	0.221
50	0.186	0.081	2.0	0.367	0.159
60	6.979	—	3.0	0.146	0.064
70	0.152	0.066	4.0	-0.049	—
80	1.169	0.508	5.0	0.033	0.014
90	3.543	—			
100	10.130	—			

合成曲線を作成して式(20)の適用を試みており、式中の定数を高精度で決定できなかったことが挙げられる。先に紹介した竹村らの不一致も、測定曲線がそれほど多くなかったためとも考えられる。

ナイロン6モノフィラメント（織度500 d）²⁸⁾およびポリエチレンテレフタレートモノフィラメント（織度500 d）²⁹⁾のクリープ実験を、それぞれ7および18種類の応力について室温で行い、作成

Fig. 1 Master creep compliance curve of nylon monofilament.

Fig. 2 Master creep compliance curve of poly (ethylene terephthalate) monofilament.

Fig. 3 Stress dependence of shift factor ($-\log a_0$) obtained from composing the master curve in Fig. 1. The line shows the calculated curve by Eq. (25).

Fig. 4 Stress dependence of shift factor ($-\log a_0$) obtained from composition of the master curve in Fig. 2. The line shows the calculated curve by Eq. (25).

Table II. The estimated fractional free volume of nylon and poly (ethylene terephthalate) monofilament.

Sample	Nylon	Poly(ethylene terephthalate)
σ_s (gf/d)	0.222	0.322
A	0.139	0.067
E (d/gf)	1.100	0.911
f_s	0.060	0.029

したクリープコンプライアンス $J(t)$ の合成曲線を Fig. 1, 2 に示す。比較的滑らかな重ね合わせが得られている。移動因子 a_0 の応力依存性を Fig. 3, 4 に示す。図中の曲線は式(25)で近似した計算曲線である。良好な一致が得られている。Table II に近似式の定数および式(29)より求めた自由体積分率 f_s の値を示す。得られた f_s の値は、オーダー的には妥当な値であり、分子剛性の大きいポリエチレンテレフタレートの f_s がナイロンの f_s より小さいのも合理的といえよう。

3. 結 論

自由体積の圧縮率について、Ferry らの定義とは異なる定義を用いて、時間-ひずみ（応力）換算因子のひずみ（応力）依存性を表す式を導き、Ferry らの式と比較した。Ferry らの式がひずみ（応力）の1次式の比で与えられる簡単な代数式であるのに対し、本研究で導いた式は、ひずみ（応力）の指数関数で表せた。両式の関数形は異なっているが、その性質は非常に類似していることを明らかにした。

本研究で導いた式をポリエチレンの時間-ひずみ換算因子に関する実験結果に適用して自由体積分率を試算してみた。未延伸試料の低温での試算値はオーダー的に妥当な数値を示したが、その温度依存性は予想とは異なった。高延伸試料の試算値はオーダー的にも妥当であり、延伸比の増加とともに大きくなり、定性的に合理的な結果を示した。ナイロンおよびポリエチレンテレフタレートのモノフィラメントの時間-応力換算型の実験結果に適用して試算した自由体積分率は、ほぼ妥当な値を示した。剛性の高いポリエチレンテレフタレートの試算値がナイロンの試算値より低い値を示した。

文 献

- 1) Staverman AJ, Schwarzl F, “*Die Physik der Hochpolymeren*”, Bd. IV, Stuart HA ed, (1957), Springer, Berlin, Chap 1, p 20.
- 2) Lockett FJ, “*Nonlinear Viscoelastic Solids*”, (1972), Academic Press, London · New York および Findley W.N, Lai JS, Onaran K, “*Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials*”, (1976), North-Holland Publishing, Amsterdam · New York · Oxford に例が多数紹介されている.
- 3) 畑 敏男, 野瀬卓平, 高分子, **14**, 389 (1965).
- 4) Leaderman HL, “*Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers*”, (1943), Textile Foundation, Washington DC, p 175.
- 5) Smith TL, “*Symposium on Stress-Strain-Time-Temperature Relationships in Materials*”, (1962), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p 60.
- 6) Nakada O, *J Phys Soc Japan*, **15**, 2880 (1960).
- 7) Schapery RA, *Polym Eng Sci*, **9**, 295 (1969).
- 8) Halsey G, Eyring H, et al, *Text Res J*, **15**, 295, 451 (1945), **16**, 13, 53, 124, 201, 320, 335, 378, 382 (1946).
- 9) 榎木義一, 得丸英勝, “化学技術者のためのレオロジー”, 日本材料試験協会レオロジー部門委員会編, (1959), 榎書店, p 1.
- 10) Catsiff E, Alfrey T, O'Schaughnessy MT, *Text Res J*, **23**, 808 (1953).
- 11) Meredith R, “*The Mechanical Properties of Textile Fibers*”, (1956), North-Holland Publishing, Amsterdam, Chap. 3, p 49.
- 12) Passaglia E, Koppehele HP, *J Polym Sci*, **33**, 281, (1958).
- 13) 中村孝一, 高分子化学, **16**, 386 (1959).
- 14) Hata T, Nose T, *J Polym Sci*, **C16**, 2019 (1967).
- 15) 溝口徹也, 石鍋孝夫, 石川欣造, 高分子化学, **29**, 459 (1972).
- 16) Williams ML, Landel RF, Ferry JD, *J Am Chem Soc*, **77**, 3701 (1955).
- 17) Doolittle AK, *J Appl Phys*, **22**, 1471 (1952).
- 18) Ferry JD, Stratton AK, *Kolloid Z*, **171**, 107 (1960).
- 19) Takemura T, Kuroki M, *Repts Prog Polym Phys Japan*, **6**, 65 (1963).
- 20) 竹村哲郎, “高分子の構造と物性”, 植松市太郎ほか編, (1963), 丸善, p 205.
- 21) 河合弘迪, 染色工業, **13**, 40 (1965).
- 22) 山口拓治, 柳川昭明, 木村 博, 川端季雄, 河合弘迪, 材料, **22**, 454 (1973).
- 23) 山口拓治, 笠嶋文夫, 柳川昭明, 木村博, 日本レオロジー学会誌, **4**, 72 (1976).
- 24) 山口拓治, 柳川昭明, 木村 博, 織学誌, **32**, T403 (1976).
- 25) 山口拓治, 柳川昭明, 木村 博, 織学誌, **32**, T458 (1976).
- 26) 山口拓治, 柳川昭明, 木村 博, 織学誌, **32**, T470 (1976).
- 27) 竹村哲男, 黒木仁昭, 材料, **13**, 399 (1964).
- 28) 山口拓治, 佐伯 進, 伊藤達弘, 坪川正和, 繊維工業研究協会報告, **1**, 5 (1991).
- 29) 山口拓治, 島崎道雄, 佐伯 進, 坪川正和, 未発表データ.