が、飽和帯電量を電荷減衰と関連させた考察からこの見解が支持されると考えられるので、表面電導現象を詳細に検討することによって電荷の移動に関する新しい知見が得られるのではないかと。本報では帯電の温度変化からトラップレベルや Back Current などのエネルギーレベル的な検討により、トラップに関する知見の必要性を認めた。さらにトラップの深さやその分布についての知見を確実にするため非常に高純度の重合体による測定が必要となろう。これら試料について例えば、ホール効果、熱励起電流また

は光電導などの測定から詳細な知見が得られよう。そしてこうした知見と化学的諸定数、例えば、電子親和力、イオン化ポテンシャル、極性基の電子密度などの数値を関連させてゆけば、化学構造と帯電の関係が明瞭且つ定量的に取扱えるようになるであろう。

本研究は昭和 44 年度文部省科学研究費補助金(試験研究) No. 50131 号および昭和 44 年度旭硝子工業技術奨励会研究費補助金を研究費の一部として用いた。ここに記して謝意を表する。

ポリエチレンフィルム中への気体の溶解

(昭和 45 年 1 月 30 日 受理)

戸井 啓雄^{*1}・神 永 剛^{*2}・徳田 種樹^{*1}

高分子固体中への気体の溶解に関する知見を得るために平衡時の溶解度係数のみでなく、溶解過程も同時に測定することができる実験装置を試作した。高圧法、低圧法ポリエチレンフィルムについて実験を行なった結果、その溶解速度曲線において気体の溶解過程の現われ方が異なり、表面状態および非結晶部分の状態に違いがあることが推定された。特に低圧法ポリエチレンフィルムの場合、拡散律速の溶解過程に先行して吸着過程が観測され、Vieth らが平衡吸収量のみから結論を下した二元吸収機構(dual sorption mechanism)を吸着と溶解の二つの過程として動的にとらえることができた。また、それらの定量的取扱いを可能にし、全吸収量から吸着量を差引いた量を用いて溶解度係数、拡散係数を求め溶解について考察を行なった。

1 縮 言

高分子固体中への気体の溶解度係数と溶解過程を正確に観測することは高分子の構造および物性を調べる一つの手段となり得るし、また、工業的、実用的見地からも重要と考えられる。

ポリエチレンへの気体の溶解についてはすでにペレットを用いて測定が行なわれており、その溶解度係数が非結晶化度に比例することから、気体はポリエチレンの無定形部分へのみ溶解していると考えられている。しかし、ポリエチレンフィルムについて気体の溶解度係数(k)を直接測定した実験は報告されておらず、透過法によって求める透過係数(P)と拡散係数(D)から間接的に $k=P/D$ の関係を用いて求められているにすぎない²⁾。この透過法による測定では D の精度があまり良くない³⁾ため、計算によって求められた k の値についても信頼性がとぼしく厳密な議論が期待されない。一方、直接 k を測定することは気体がフィルムに接した瞬間から吸収を始め、また、その速度が速いため実験が困難である。これまで高分子フィルム中への有機溶媒蒸気の溶解度係数ならびに溶解速度曲線は重量の時間的変化をスプリングバランスなどを用いて測定⁴⁾することにより得られているが、高分子と相互作用のないとされている無機ガスの場合は溶解による重量変化が少ないためこの方法は不適當であり、むしろ溶解の進行に

ともなう気相圧の減少を測る容量法⁵⁾の方が適していると考えられるので、これを改良し、気体が高分子フィルムに接した瞬間から溶解が平衡に達するまでの溶解量の変化を時間とともに測定できる装置を試作した。この装置によってポリエチレンフィルム中への気体の溶解について種々の条件のもとで溶解速度曲線を求め、同時に得られる溶解度係数、拡散係数などから溶解の機構について検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 測定装置

測定装置は図 1 に示すとおり、圧力差計(オイルマノメーター)によってつながれた二つの容器の一方に約 1/2 量の水銀を入れ、ステンレス針金製のホルダーに取りつけた試料を浮かせる。ホルダーの下には鉄片がついている。そして、これらは恒温槽中にセットされている。操作はまず、容器および試料中の気体を十分排気した後、容器の外部から磁石を用いホルダーを試料とともに水銀中に沈める。次に、水銀マノメーターを見ながら二つの容器へ気体を所定の圧まで導入する。両容器中の気体の圧が等しくなっていることを圧力差計で確認した後、磁石をはずして試料をホルダーとともに浮上させる。この瞬間から試料による気体の吸収が始まり圧力差計に差が現われてくる。ポリエチレンフィルム中への気体の吸収の場合、圧力差計の変化が速いためカセットメーターによる観測では平衡状態の差が求められるだけである。溶解速度曲線を得るためには圧力差計の速い変化を自動記録させる必要がある。そこで圧力差計中のオイルを油溶性染料で着色し、その高さの差から生ずる吸光量の変化をシリコン光電変換素子で電流に変換し、自動記録させる方法を採用した。

5) G. J. van Amerongen, *J. Appl. Phys.*, 17, 972 (1946).

*1 Keio TOI, Taneki TOKUDA 東京都立大学理学部化学教室：東京都世田谷区深沢。

*2 Takashi KAMINAGA 日産化学工業株式会社 研究所千葉研究室：千葉県市原市五井南海岸。

1) A. S. Michaels, H. J. Bixler, *J. Polym. Sci.*, 50, 393 (1961).

2) R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 628 (1939).

3) 伊藤行雄, 高分子化学, 16, 207 (1959).

4) 矢野 泰, 日化, 76, 668 (1955).

図1 測定装置

①: 試料フィルム, ②: ステンレスホルダー, ③: 水銀, ④: 鉄片, ⑤: 磁石, ⑥: 容器1, ⑦: 容器2, ⑧: マノメーター(水銀), ⑨: 圧力差計(着色オイル), ⑩: 豆球, ⑪: 定電圧装置, ⑫: シリコン光電変換素子, ⑬: 記録計, ⑭: 気体導入口, ⑮: 真空ポンプへ

気体は窒素, 酸素, アルゴン, 炭酸ガスの四種を選び, 炭酸ガスは液体窒素を用いて昇華法で精製したが, 他の気体は市販ボンベから得たものをそのまま用いた。

2.2 ポリエチレンフィルム試料

フィルム試料としては表1に示す低圧法, 高圧法ポリエチレンのインフレーションフィルムをそれぞれのメーカーより入手して用いた。

表1 ポリエチレンフィルム試料

	製 法	商 品 名	密 度 ^{a)}	非結晶 化 度	膜 厚 (μ)
PE (h) : 高密度 度ポリエチレン	低 圧 法	ハイゼック ス #7000F	0.955	0.30	101
PE (l) : 低密度 度ポリエチレン	高 圧 法	スミカセン F 702-2	0.922	0.49	120

a) 25°C

膜厚はマイクロメーターにより測定し, また, 非結晶化度は Michaels らの方法¹⁾に従い密度から計算した。

3 結果と考察

3.1 窒素, 酸素, アルゴンの溶解過程

高密度ポリエチレンフィルム(以下 PE(h) とする), 低密度ポリエチレンフィルム(以下 PE(1) とする)中への窒素, 酸素, アルゴンの溶解速度曲線を図2, 図3に示す。PE(1) 中への窒素, アルゴンの溶解については図2に示されるように拡散律速の溶解が経時的におくられて表われているのに対して, 図3に示される PE(h) の場合は三種の気体とも非常に速い非拡散律速の溶解が進行していることが認められる。

一般に溶解が Fick 型拡散過程のみで進行すれば

$$\frac{C_t}{C_\infty} = K't^{1/2} \quad (1)$$

なる式が $C_t/C_\infty = 0.6$ 以上まで成立する⁶⁾。ここで C_t , C_∞ は時間 t における溶解量および溶解が平衡に達した時の溶解量で, K' は定数である。図3に示す PE(h) についての著者らの結果は

図2 低密度ポリエチレンフィルム中への気体の溶解速度曲線

○: 窒素, ●: アルゴン, 平衡圧: 700 mmHg, 温度: 30°C

図3 高密度ポリエチレンフィルム中への気体の溶解速度曲線

○: 窒素, ◐: 酸素, ●: アルゴン, 平衡圧: 700 mmHg, 温度: 30°C

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{C_0}{C_\infty} + K't^{1/2}$$

すなわち

$$C_t = C_0 + K(C_\infty - C_0)t^{1/2} \quad (2)$$

で表わされる。ここで C_0 なる値は吸収開始とともに瞬間的に到達される表面濃度⁷⁾で, ポリエチレンフィルムの表面あるいは内部空隙表面への吸着によるものと考えられ, 正確に観測されれば表面状態について知見を得ることができる。一方, 溶解は(2)式の右辺の第2項に示されるように全吸収量 C_∞ から吸着量 C_0 を差引いた量で表わされる。表2において PE(h) 中への各気体の溶解度係数 k はこの方法によって計算したが, PE(1) への溶解の場合は平衡時の圧力差計の差をすべて溶解によるものとして k を求めた。この点に關しての若干の問題については3.3で検討する。

3.2 炭酸ガスの溶解過程

PE(1) 中への炭酸ガスの溶解速度曲線は図4に示すとおり, 他の気体と同様, 拡散律速の溶解は経時的におくられて進行するが, PE(h) について他の気体でみられたような吸着過程は図5では明確でない。特に炭酸ガスの平衡圧の高い場合 ($P=700$ mmHg) は(1)式がそのまま成立しているようにみえる。しかし, 平衡

6) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion" (1956), Oxford Univ. Press, London, p. 276.

7) F. A. Long, D. Richman, J. Am. Chem. Soc., 82, 513 (1960).

図 4 低密度ポリエチレンフィルム中への炭酸ガスの溶解速度曲線

○: P (平衡圧)=700 mmHg, ●: P (平衡圧)=200 mmHg, 温度: 30°C

図 5 高密度ポリエチレンフィルム中への炭酸ガスの溶解速度曲線

○: P (平衡圧)=700 mmHg, ●: P (平衡圧)=200 mmHg, 温度: 30°C

圧が低く ($P=200$ mmHg), 溶解量の小さい場合には吸着量 C_0 が表われ (2) 式が適用される。これは炭酸ガスはポリエチレンに溶解し易く, 溶解量は圧に比例して増大するのに対して, 吸着量は溶解量にくらべて小さく, また, 低圧で飽和してしまうために高圧 ($P=700$ mmHg) では C_0/C_∞ はほとんど零に等しく, 低圧 ($P=200$ mmHg) でも僅少になるものと考えられる。このことは 3・5 でさらに検討する。

3・3 非結晶部分の溶解度係数

Michaels らは結晶化度の異なる各種ポリエチレンペレットについて, その気体の溶解度係数 k および非結晶化度 α と非結晶部分の溶解度係数 k^* との間に

$$k = k^* \alpha \quad (3)$$

なる関係が成立し, ポリエチレン中で気体は非結晶部分のみに溶解していることを示した¹⁾。また, (3) 式はポリエチレンの製法には関係なく成立していることから, 高圧法, 低圧法のいずれでも非結晶部分は同じ状態にあることを推定している。著者らの行ったフィルムへの溶解実験の結果は表 2 に k^* として示したとおり, PE(h) と PE(l) の値が炭酸ガス ($P=700$ mmHg) 以外の気体では一致せず, PE(h) の方が大きい値となっている。この差が直ちに製法による固体状態の違いによるものであるとの結論は下せないが, さらに検討を加えることによりポリエチレンの非結晶部分の状態, あるいは, 結晶部分と非結晶部分との境界部分

表 2 ポリエチレンフィルム中への気体の溶解度係数

試料フィルムおよび実験条件	気 体	$k^{(a)}$	$k^{(b)}$	$k^{(c)}$
		ml(STP)/ml·atm		
高密度ポリエチレンフィルム ($\alpha=0.30$) 30°C $P=700$ mmHg	窒 素	0.0417	0.0315	0.104
	酸 素	0.0540	0.0401	0.132
	アルゴン	0.0632	0.0476	0.157
	炭 酸 ガ ス	0.1596	0.1596	0.527
	〃 ($P=200$)	0.2070	0.2003	0.662
低密度ポリエチレンフィルム ($\alpha=0.49$) 30°C $P=700$ mmHg	窒 素	(0.0342)	0.0342	0.069
	酸 素	(0.0485)	0.0485	0.099
	アルゴン	(0.0580)	0.0580	0.118
	炭 酸 ガ ス	(0.2549)	0.2549	0.518
	〃 ($P=200$)	(0.2682)	0.2682	0.545
文 献 値 ¹⁾ 25°C	窒 素			0.041
	酸 素			0.077
	アルゴン			0.103
	炭 酸 ガ ス			0.451

a) 全吸収量より求めた溶解度係数。

b) 全吸収量より吸着量を差引いて求めた溶解度係数。

c) 非結晶部分の溶解度係数 (結晶部分には溶解しないとして換算)。

の状態についての知見を得ることができるかも知れない。それには吸着量を正しく見積ることが必要となるが, ここで生じた差が (2) 式における C_0 をそのまま吸着量と仮定したことによとも考えられる。実際の吸着量は PE(l) の溶解過程を考慮すれば C_0 以上の量になっているとも考えられる。全吸収量に対して吸着量の割合の少ない炭酸ガス ($P=700$ mmHg) の場合は PE(h) と PE(l) の非結晶部分の溶解度係数は大体一致している。

3・4 溶解度係数と気体の力の定数との関係

ベンゼン, n -ヘプタンのような非極性液体中への非極性気体の溶解度係数は気体の力の定数 (Lennard-Jones Force constant, $\epsilon/\bar{k}$) と直線関係にあることが知られている⁸⁾。Michaels らはポリエチレンの非結晶部分への気体の溶解度係数と気体の力の定数との間にも同様に, 等しい勾配の直線関係が成立つことを示している。著者らの実験における PE(h), PE(l) についてそれぞれの非結晶部分への気体の溶解度係数を Michaels らの値とともに図 6 に示すと, いずれも直線関係が成立していることがわかる。

図 6 溶解度係数と気体の力の定数との関係

○: 高密度ポリエチレンフィルム, ●: 低密度ポリエチレンフィルム,
○: 文献値¹⁾, 平衡圧: 700 mmHg, 温度: 30°C

- 8) J. E. Jolly, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1050 (1958).

しかし、これらの勾配の違いが何に基因するかは不明である。

3.5 溶解度と平衡圧の関係

図7に示すように PE(1) への炭酸ガスの溶解の場合は 0~1.0 atm の全域で溶解度 (溶解が平衡に達した時の溶解量, すなわち C_{∞}) と平衡圧 P とが直線関係にあり, Henry の法則 ($C_{\infty}=kP$) が成立している。このことは図4の溶解速度曲線において平衡圧の大小にかかわらず吸着過程がみられなかったことから, PE(1) では溶解のみが起ると考えたが, 図7からも溶解度と平衡圧の関係が Henry の法則に従っていることから, やはり PE(1) は溶解のみが起っていると結論されることになる。一方, 図8の PE(h) では低圧側で直線からはずれ, Henry の法則に従うのは平衡圧の高い領域である。低圧で Henry の法則からはずれる原因は 3.2 で述べた溶解過程を考え合わせると吸着によるものと推定されるが, この吸着は炭酸ガスの臨界点 (31°C) に関係なく現われているところから Langmuir 吸着によるものと考えられる。そ

図7 低密度ポリエチレンフィルム中への炭酸ガスの溶解度と平衡圧の関係 (30°C)

図8 高密度ポリエチレンフィルム中への炭酸ガスの溶解度と平衡圧の関係

○: 20°C, ●: 30°C, ○: 40°C

して, Vieth らがガラス状ポリマーについて示した二元吸着機構 (dual sorption mechanism)⁹⁾ が PE(h) についても成立しているといえる。すなわち,

$$C_{\infty} = \frac{C_0 b P}{1 + b P} + k P \quad (4)$$

なる式で示されるように, 気体の吸収は Langmuir 吸着と Henry の法則に従った溶解の和として示される。(4)式において C_0 は最大吸着量を表わす定数であり, b は吸着力に関する定数である。平衡圧の大きい場合 (4) 式中の $C_0 b P / (1 + b P)$ は一定となり, 溶解度は Henry の法則に従い, 圧力に比例して増大する。平衡圧の小さい場合は $C_{\infty} \approx (C_0 b + k) P$ となり, 直線からはずれるものと考えられる。

3.6 炭酸ガスの溶解熱

炭酸ガスについての溶解度係数の温度変化を図9に示す。このグラフより計算すると溶解熱 ΔH_s は PE(h), PE(1) についてそれぞれ -2.23 kcal/mol, -0.92 kcal/mol となる。ここで PE(h) の値についてはガラス状ポリマーへ気体が溶解する場合の溶解熱¹⁰⁾にみられると同様に

$$\Delta H_s = -R \frac{d \ln \left(\frac{C_0 b + k}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (5)$$

を求めていることになり, 吸着熱が含まれているものと推定される。ただし, (5)式において R は気体定数, T は絶対温度である。

3.7 拡散係数について

(2)式における定数の K は, フィルムの膜厚を l (cm) とすると,

$$K = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi l^2}} \quad (6)$$

図9 溶解度係数の温度変化

●: 低密度ポリエチレンフィルム, ○: 高密度ポリエチレンフィルム
平衡圧: $P=700$ mmHg, 気体: 炭酸ガス

表3 ポリエチレンフィルム中への気体の拡散係数

気 体	実 測 値 (30°C, $P=700$ mmHg)		文 献 値 ¹²⁾ (25°C, Time lag 法)	
	高密度ポリエチレンフィルム ($\alpha=0.30$)	低密度ポリエチレンフィルム ($\alpha=0.49$)	高密度ポリエチレンフィルム ($\alpha=0.23$)	低密度ポリエチレンフィルム ($\alpha=0.57$)
窒 素	1.15×10^{-7}	3.56×10^{-7}	0.93×10^{-7}	3.20×10^{-7}
酸 素	3.06 "	—	1.70 "	4.60 "
アルゴン	3.47 "	5.44×10^{-7}	1.16 "	3.60 "
炭 酸 ガ ス	3.30 "	4.56 "	1.24 "	3.72 "
" ($P=200$)	2.41 "	3.30 "		

単位は cm^2/sec

- 9) W. R. Vieth, K. J. Sladek, *J. Colloid Sci.*, 20, 1014 (1965).
10) W. R. Vieth, C. S. Frangoulis, J. A. Rionda, *J. Colloid, Interface Sci.*, 22, 454 (1966).

であることが知られており¹¹⁾, 溶解速度曲線の直線部分の勾配である K から拡散係数 D が計算できる。図 2~5 のグラフより計算した D と透過法による time lag (おくれ時間) から求められた

- 11) J. Crank, G. S. Park, "Diffusion in Polymers" (1968) Academic Press, London, p. 16.
- 12) A. S. Michaels, H. J. Bixler, *J. Polym. Sci.*, 50, 413 (1961).

D の文献値¹²⁾を表 3 に示す。 D の実測値は PE(1) の方が PE(h) よりも大きい。このことは time lag 法による従来の報告と一致する。また、炭酸ガスに関する測定値は低圧における D の方が小さい値を示しており、 D の濃度依存性が考えられるが、拡散係数についても溶解度係数と同様、吸着量をさらに正確に定めた上でくわしく検討せねばならないと考える。

(昭和 45 年 4 月, 日本化学学会第 23 年会発表)

熱硬化性接着剤による接着強度のレオロジー的取扱^{*1}

(昭和 45 年 2 月 4 日 受理)

金 丸 競・矢野 彰一郎・小 菅 詔 雄^{*2}

有機質ポリマーを接着剤 (AS) とするその固化過程における接合部の経時的強度 $f(t)$ は、接着系をつくらない場合の AS 自体の凝集力を $f_m(t)$, 同じくそのモデュラスを $E(t)$, 接着剤 (AS)/被着材 (AH) 間の偏差ひずみを $\gamma(t)$ とすると、一般に

$$f(t) = f_m(t) - E(t) \cdot \gamma(t) \quad (1)$$

のように表わされる。著者の一人 (金丸) は $f_m(t)$ および $\gamma(t)$ が同じ実験的遅延時間 τ_2 で、それぞれ

$$f_m(t) = f^0 + f_\infty(1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (2)$$

$$\gamma(t) = \gamma_\infty(1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (3)$$

のように表わされる同じ分子機構による遅延過程と考え、熱可塑性樹脂を AS (冷却型) とし、銅を AH とする接合部につき、モデュラスが

$$E(t) = E_\infty + E(0)e^{-t/\tau_2} \quad (4)$$

のように、もっぱら経時的に緩和消失する緩和項を主体とするものとして $f(t)$ 関数を導き、 $f(t)$ が一般に

$$f(t) = K + L(1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (5)$$

$$(K = f^0, L = f_\infty - E_\infty \gamma_\infty)$$

なる形の L の符号 (樹脂の平衡凝集力と平衡内部応力との相対関係) に応じ増加、ないし減少する関数として表わされることを導き、これを実験によって検討した¹⁾。本報では AS ポリマーとして熱可塑性樹脂の代りに熱硬化性 AS としてエポキシ樹脂をとり、その固化過程におけるモデュラス $E(t)$ が、もっぱら緩和項のみからなる熱可塑性樹脂のそれに対し、非緩和項および緩和項からなり、それぞれが一次反応のボンドの形式に応じ同じ速度定数 $k = 1/\tau_2$ を以て経時的に増加するものと考え、既報におけると同じ手順に従い $f(t)$ に対する近似式を誘導した。この式につき $df/dt = 0$ の条件、ならびに観測の time scale に関する $\tau_1 \ll t \ll \tau_2$ なる条件から $f(t)$ の極値を求め、 d^2f/dt^2 の符号から、このような熱硬化型 AS を用いた場合の $f(t)$ は τ_2 に対比し得る上記のような観測時間 t において極大を示す関数であることを推定し、この結果をとくにビスフェノール A-トリエチレンテトラミン系エポキシ樹脂 (AS)/銅 (AH) 系接合部についての結果によって検討した。

1 序 論

熱可塑性線状ポリマーいわゆる冷却型接着剤 (AS) を用い、これを被着材 (AH) とした金属 (銅) に溶融接着した接着系の AS の冷却固化過程における経時的接着強度 $f(t)$ は、接合部の破断がもっぱら凝集破壊として起こる場合は、著者の一人 (金丸)¹⁾ の取扱いによると、一般に

$$f(t) = f_m(t) - E(t) \cdot \gamma(t) \quad (1)$$

のように表わされる。ここに $f_m(t)$ は接着系をつくらない (偏差歪のない) 場合の AS として用いる樹脂自体の同じ実験温度での経時的強度で、 $\gamma(t)$ は AS 冷却固化時に AH/AS 間で経時的に発生する偏差歪、 $E(t)$ は AS 層をなす樹脂のモデュラス、 $E(t) \cdot \gamma(t)$ は緩和過程における発生内部応力を示し、 $f_m(t)$, $E(t)$, $\gamma(t)$

はそれぞれ

$$f_m(t) \cong f^0 + f_\infty(1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (2)$$

$$E(t) = E_\infty + \sum_i E(\tau_i) e^{-t/\tau_i} \quad (3a)$$

$$\cong E_\infty + E_{(0)} e^{-t/\tau_1} \quad (3b)$$

$$\gamma(t) \cong \gamma_\infty(1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (4)$$

のように近似的に表わし得る。(2) 式右辺の f^0 は観測開始時の AS 層の初期凝集力、 f_∞ は f^0 を起点とする平衡凝集力、(3a) および (3b) の E_∞ は平衡モデュラス ($E_\infty = [E(t)]_{t \rightarrow \infty}$) で、(3a) 式は τ のスペクトル分布を考慮した場合の $E(t)$ で、その右辺第 2 項は、その場合の緩和モデュラス、(3b) 式は応力緩和に対する 3 要素実験モデルを用いた場合の $E(t)$ で、その右辺第 2 項 $E(0)$ はその場合の実験的緩和モデュラスを意味する。(2), (3b), (4) 式では、凝集応力 $f_m(t)$ および偏差歪 $\gamma(t)$ の増加に関与するものを、AS 分子間でのボンドの生成という同じ分子機構に由来するものとし、その速度過程が同じ実験的遅延時間 τ_2 でそれぞれ (2), (4) 式のように表わし得られ、またそれぞれの時間での偏差歪 $\gamma(t)$ における AS 層の緩和過程に対しては実験的遅延時間 τ_1 を用い、(3b) 式のように近似的に表わし得るものとして取扱われ、(2), (3b), (4) 式が $f_m(t)$, $E(t)$, $\gamma(t)$ に

*1 この報文を「接着強度のレオロジー的取扱に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Kisou KANAMARU, Shoichiro YANO, Norio KOSUGE
日本大学理工学部工業化学教室: 東京都千代田区神田駿河台。

1) K. Kanamaru, *Kolloid-Z. u. Z.f. Polymere*, 209, 151 (1966).