たわみ振動測定装置の試作と塗膜の粘弾性の測定

牛 尼 清 治*

Trial Manufacture of a Flexural Pendulum Apparatus and Measurement of Viscoelastic Properties of Coating Films

Seiji USHIAMA*

Abstract

A flexural pendulum apparatus was developed to measure the change of the viscoelastic properties of coating films during curing process. The apparatus consists of a specimen holder, thermoregulator, detector, oscillographic recorder, timer and others. The specimen was attached to the holder by a chock. Vibration was induced by an inertial mass which was suspended by the specimen. The time-the amplitude decay curves were recorded by the oscillographic recorder.

The bending state of specimen varied with sectional moment of inertia, specimen length and inertial mass. Therefore, the bending of specimen was treated with either simple bending or elastica bending. The modulus was calculated by the following equations.

The case of simple bending :

$$E=4MI^3/ab^3 \cdot (4\pi^2/T^2-3g/2l) \quad (I)$$

The case of elastica bending :

$$E=12Mgl^2/ab^3 \cdot (1-gT^2/4l\pi^2)^2 \quad (II)$$

Where, l , a and b are the length, thickness and breadth of the specimen, M is the mass at the end of the specimen. T is the vibration period.

Inconsistency of the calculation by the equation with the actual bending value gave the apparent change of modulus. Therefore, the apparent change of modulus was revised by either equations. Modulus behavior of coating films during curing could be calculated by the relationship between these two equations.

要 旨

試料の曲げを単純曲げおよびエラスチカ曲げとして取り扱い、次に示す二つの弾性率の計算式を導いた。

単純曲げの場合：

$$E=4MI^3/ab^3 \cdot (4\pi^2/T^2-3g/2l)$$

エラスチカ曲げの場合：

$$E=12Mgl^2/ab^3 \cdot (1-gT^2/4l\pi^2)^2$$

振動時の試料の曲げの状態は、測定時の試料形状などにより大きく変化した。このため、計算式と曲げの形状とが適合しない場合、計算値は低下し見掛けの値となった。

測定の結果は上記の二式が互いに見掛けの変化を補い合う関係にあることを示した。この関係を使うことにより、塗膜の弾性率の温度依存性や塗料の硬化時の弾性率

昭和 52.6.10 受理

* 職業訓練大学校

神奈川県相模原市相原 1960

* Institute of Vocational Training

1960, Aihara, Sagamihara, Kanagawa

の変化などを明確に測定することができた。

1. 緒 言

塗膜の硬化過程を追求する有力な方法として、動的粘弾性測定法がある。この測定は硬化にともなう塗料の性状変化を、塗料支持体複合系試料の振動解析により粘弾性変化としてとらえるものである。測定方法には自由ねじり振動法、自由たわみ振動法、共振振動法などがあり、これらの方法を利用したいくつかの測定結果が報告^{1)~10)}されている。

塗料支持体複合系での粘弾性測定では、一般に支持体の形状や振動機構上から、測定時に試料形状が制約をうける。このため、試料膜厚など実際の塗膜硬化時の条件とだいぶかけ離れた系で硬化を追求した例が多い。塗膜硬化過程の粘弾性測定については、まだ、測定技術上での検討事項が多く残されていると言える。

硬化過程の粘弾性測定法のうち、Lewis らにより報告されたたわみ振動法は測定上いくつかの特徴をもつものである。たわみ振動法は測定時の試料の取り付けが容易であり、振動の周期や減衰が簡単な機構をつかって正確に測定できる。また、付加質量の増減により、条件の異なる試料の振動を容易に調節することができる。

著者はこれらの特徴に着目し、たわみ振動測定装置の試作とその振動解析による粘弾性測定にとりくんだ。Lewis らの報告では、振動が試料支持ロッドの変位により間接的に測定されている。このため、試料の条件によっては、支持ロッドの存在が無視できなくなり、弾性率の計算が大変に複雑となる。そこで、試料の上端を完全に固定し、自由端での振動変位を非接触法により測定できる装置を試作した。本報告では、計算した弾性率と試料形状との関係および塗膜の弾性率変化の測定についてふれる。測定の結果は、塗膜の弾性率の変化を明確にとらえるものであった。以下、測定原理、測定装置の説明と測定結果について報告する。

2. 測定原理および測定装置

2.1 測定原理

図-1 のように振動系を取り扱う。試料の質量を無視すると、この系の運動時程式は (1) 式で示される。

$$Md^2y_{x=l}/dt^2 + \eta/Ady_{x=l}/dt + E y_{x=l}/A + Mg\theta = F \sin \omega t \quad (1)$$

ここに M : 付加質点の質量 A : 試料定数
 η : 試料の動的粘性率 θ : 曲げ角
 E : 試料の動的弾性率 ω : 角振動数
 F : 外力の振幅 t : 時間

Fig. 1. Simple bending of the specimen.

$y_{x=l}$: $x=l$ における試料のたわみ

次に、 $x=0$ が固定 ($y_{x=0}=0$, $dy_{x=0}/dx=0$) で $x=l$ に剪断力 P が作用しているとき、 $x=l$ における試料の傾斜 $dy_{x=l}/dx$ と試料のたわみ $y_{x=l}$ を求め整理すると、(2)式となる。

$$dy_{x=l}/dx = 3y_{x=l}/2l \quad (2)$$

たわみが微小の場合は $dy_{x=l}/dx \approx \theta$ であるから、

$$\eta/MA = 2\varepsilon, E/MA + 3g/2l = n^2, F/M = L \quad (3)$$

とおくと、(1)式は(1')式となる。

$$y'' + 2\varepsilon y' + n^2 y = L \sin \omega t \quad (1')$$

ここで、この振動系での自由端を $y_{x=l}$ までたわませてはなすという初期条件のもとで(1')式を解き、その時の振動周期を T 、対数減衰率を Δ とすると、(4)式、(5)式が得られる。

$$2\pi/T = \sqrt{n^2 - \varepsilon^2} \quad (4)$$

$$\Delta = \varepsilon T \quad (5)$$

(3)式と(4)式の関係より、試料の E は(6)式で示され、(3)式と(5)式の関係より、試料の η は(7)式で示される。

$$E = MA(4\pi^2/T^2 + \Delta^2/T^2 - 3g/2l) \quad (6)$$

$$\eta = 2MA\Delta/T \quad (7)$$

ここで、試料定数 A は試料長 l と断面の形状によりきまり、円柱状の試料では、試料半径を r とすると、 $A = 4l^2/3\pi r^4$ となる。直方形状の試料では幅を a 、厚さを b とすると、 $A = 4l^3/ab^3$ となる。

塗料支持体複合系での弾性率の変化は(6)式をもととし、測定の基準点を設定することにより、(8)式のように相対値 E_r で示される。

$$E_r = E/E_0 = (4\pi^2/T^2 + \Delta^2/T^2 - 3g/2l) / (4\pi^2/T_0^2 + \Delta_0^2/T_0^2 - 3g/2l) \quad (8)$$

ここで、 T_0 は基準点での試料の振動周期であり、 Δ_0 は、対数減衰率である。以上、振動時のたわみ変形が単

Fig. 2. Elastica bending of specimen.

純曲げに従う場合についてふれた。

次に、曲げ剛さの小さな試料の振動と E 値の算出についてふれる。測定試料は、上端固定で下端に質点を附加し垂直に保持されている。このため、試料の曲げ剛さが小さく l や M が大きいと、その変形は単純曲げとして扱えなくなる。このような試料の変形をエラスチカ曲げ¹¹⁾として扱う。記号および座標を図-2 のようにとり、力の作用線と垂直面とのなす角を θ 、試料の中立軸線上の任意の点における接線と力の作用線とのなす角を α とする。 S はこの任意点と、支持端との間の試料の長さを示す。

曲げモーメント M は、(9) 式で示される。

$$M = Py = EI \frac{d\alpha}{dS} \quad (9)$$

ここに、 $I = ab^3/12$ で断面の慣性率を示す。

$d \sin \alpha = \cos \alpha d\alpha = (d\alpha/dS) dx$ の関係をつかって(9) 式を書き直すと(9') 式となる。

$$EI d \sin \alpha / dx = Py \quad (9')$$

(9') 式の両辺に $dx \tan \alpha = dy$ を乗じたのち、(9) 式を積分すると(10) 式となる。

$$-EI \cos \alpha = Py^2/2 + C \quad (10)$$

積分定数 C は、 $y=0$ で $\alpha=0$ であるから、 $-EI$ となる。よって、(10) 式は(10') 式となる。

$$EI(1 - \cos \alpha) = Py^2/2 \quad (10')$$

(10') 式より y の正の値は(11) 式で与えられる。

$$y = 2\sqrt{EI/P} \sin \alpha/2 \quad (11)$$

固定端では $\alpha = \theta$ 、 $y = q$ となる。よって(12) 式の関係が得られる。

$$q = 2\sqrt{EI/P} \sin \theta/2 \quad (12)$$

次に、 $q/l_1 = \delta/l_2$ 、 $\cos \theta = (l - l_1)/l_2$ の関係より(13) 式が導かれる。

$$ql = l_1(q + \delta \cos \theta) \quad (13)$$

$l_1 = q/\sin \theta$ であるので、(13) 式より(14) 式の関係が

得られる。

$$q = l \sin \theta - \delta \cos \theta \quad (14)$$

(12) 式と(14) 式の関係より、(15) 式が与えられる。

$$l \sin \theta - \delta \cos \theta = 2\sqrt{EI/P} \sin \theta/2 \quad (15)$$

ここで、 θ が微小である場合は、 $\sin \theta \approx \theta$ 、 $\cos \theta \approx 1$ となる、(15) 式の関係より θ は近似的に(16) 式で与えられる。

$$\theta = \delta/(l - \sqrt{EI/P}) \quad (16)$$

(16) 式は、 δ と θ の関係が試料の曲げ剛さや長さによって変化することを示す。また、試料の曲げ剛さが小さく P が大きいと、試料の曲げが固定端近くに強くあらわれ、自由端の近くでは試料がほとんど変形しないことを示す。このように曲げが起こる場合、その振動は振子振動に近いものとなる。

そこで、質点の運動方程式を(17) 式として取り扱う。

$$Md^2\delta/dt^2 + Mg\theta = F \sin \omega t \quad (17)$$

(17) 式に(16) 式の関係を入れると(17') 式となる。

$$Md^2\delta/dt^2 + Mg\delta/(l - \sqrt{EI/P}) = F \sin \omega t \quad (17')$$

(17') 式を自由振動として解き、 E を求めると、(18) 式となる。

$$E = Pl^2(1 - gT^2/4l\pi^2)^2/I \quad (18)$$

ここで、 $I = ab^3/12$ である。 θ が微小であれば $P \approx Mg$ となり、(18) 式は(18') 式で近似される。

$$E = Mgl^2(1 - gT^2/4l\pi^2)^2/I \\ = 12Mgl^2(1 - gT^2/4l\pi^2)^2/ab^3 \quad (18')$$

なお、この場合に、塗料支持体複合系試料の弾性率変化については、基準点での振動周期を T_0 とおき、相対値 E_r は(19) 式で示される。

Fig. 3. Block diagram of the flexural pendulum apparatus.

① Specimen holder	⑦ Detector
② Thermoregulator	⑧ Weight point
③ Oven	⑨ Oscillograph
④ Magnetic coil	⑩ Timer
⑤ Probe	⑪ Recorder
⑥ D. C. source	⑫ Specimen

$$E_r = (1 - gT^2/4l\pi^2)^2 / (1 - gT_0^2/4l\pi^2)^2 \quad (19)$$

以上より、この測定法では、測定した T と l をもとに、(6)式、(8)式、(18')式、(19)式のうちのいずれかにより弾性率が与えられることになる。

2.2 測定装置

図-3は測定装置の構成を示すものである。測定試料は、①の試料ホルダーに固定して、②の恒温槽もしくは③の加熱炉内に上部から挿入する。ホルダー挿入後、④の磁気コイル回路と⑤の検出プローブ回路をそれぞれ⑥の直流電源および⑦の変位計と結線する。

振動測定は④により⑧の質点に一定変位を与えた後、試料を自由振動させ、それを⑤で検出し⑦で増幅し⑨の電磁オシログラフで記録するものである。振動の周期および対数減衰率は記録チャートより読みとった。振動記録例を図-4に示す。

なお、本測定装置では、⑩の測定制御タイマーによって、振動の加振から記録までを自動的に制御した。また、測定時の温度は熱電対をつかって⑪の自動平衡形記録計で検出した。

⑧は厚さ 0.4 mm の $12 \times 4 \text{ mm}^2$ の軟鋼板を必要に応じてはり合せたもので、試料の下端両面に接着し付加した。振動はこの⑧を④で一瞬引きつけることにより行なった。④は 1.5 V の電源につないで、加振時に一定時間 (0.1~0.8 秒) 電流を流し磁化した。

振動変位の検出は⑤の移動を⑥によって静電容量変化として非接触法で検知した。⑦は Welltron SG-100 (ドットワル) を使用した。⑤の形状は厚さ 0.1 mm の $5 \times 10 \text{ mm}^2$ の銅板を絶縁体面に固定したものである。⑨は、Miniwriter WER 761 (渡辺測器) を使用した。

②および③はいずれも内径 44 mm、高さ 500 mm の円筒形であり、①をこの中に上部からさし込み固定できるように製作してある。②の温度はジャケットの水の循環により、水温の制御で $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度に保持できるもの

Fig. 4. Typical traces of flexural oscillations.

Fig. 5. Effect of length of specimens on the period and the damping of nitrocellulose lacquer films.

である。③は二重円筒炉とし、円筒外壁面に巻いたヒーターで $\pm 0.5^\circ\text{C}$ で制御でき、設定温度範囲は $40^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ である。

⑩の時間制御は測定間隔が 10 秒~600 秒まではアナログ設定とし、10 分~60 分の間はデジタル設定とした。

3. 弾性率測定の結果と考察

3.1 計算式と計算値

試料の形状 a , b , l および付加質量 M をかえて、条件の異なる振動系を構成し、 T および Δ の測定を行なった。試料は $1/2''$ ニトロセルロースラッカー塗膜で、やし油変性アルキド樹脂を 30% 含むものである。この試料はデシケーター中に約 1 年間、室温で保持したものである。

測定温度 20°C における T と Δ の測定結果を示す。図-5は膜厚 85μ , 145μ , 255μ の各試料において、 $a = 1 \text{ cm}$, $M = 0.63 \text{ g}$ とし l を変化させた場合の結果を示す。 T は、0.05 秒~0.5 秒の範囲の値を示し、 l に対応し増加した。振動数は $2 \text{ Hz} \sim 20 \text{ Hz}$ となり、本測定法は低周波域での粘弾性測定となる。 Δ についてみると、0.05 以下となり、加振から停止までの振動記録に要する時間は 5 秒前後である。なお、この測定では $\Delta^2 \ll T^2$ であり、(6)式および(8)式において $\Delta^2/T^2 \ll 4\pi^2/T^2$ となり、 E 値の計算で Δ^2/T^2 項は無視できる。

次に、 E の計算結果についてふれる。図-6は計算した E 値と試料形状や付加質量との関係を示す。(6)式による計算値を実線で(18')式による計算値を点線で示した。(6)式による計算では、 l の長い試料において E 値の低下がみられる。この傾向は l の小さな M の大きい

Fig. 6. Effect of length of specimens on the viscoelastic modulus of nitrocellulose lacquer films different thickness and width.
— : Calculated from eq. (6)
--- : Calculated from eq. (18')

試料に強く現われている。(18')式による計算結果は(6)式の結果と逆の傾向を示した。 l が大きく M の小さな試料において、 l が短くなると E 値は大きく低下した。

ここで(16)式の関係をつかって、試料の変形を検討する。

θ が微小ならば、図-2の関係で $\theta \approx \sin \theta = \delta/l_2$ が得られ、これを(16)式にいて整理すると(20)式が求まる。

$$l_2/l = 1 - \sqrt{EI/l\sqrt{P}} \quad (20)$$

θ が微小であるので $l_2 \approx l_3$ となり、(20)式は(20')式で近似できる。

$$l_3/l = 1 - \sqrt{EI/l\sqrt{P}} \quad (20')$$

(20')式の l_3/l は、試料の変形状態を示すもので、単純曲げの場合は $l_3/l \approx 2/3$ となり、曲げが固定端に強く起こるようになると $l_3/l \approx 1$ となる。

(20')式は、 l の増加にともない、変形が単純曲げから固定端近くの曲げへと移行することを説明している。(6)式および(18')式から計算した結果にみられる E 値の低下は、(20')式で説明でき、計算式における曲げの取り扱いの不備が原因である見掛けのものである。 $\sqrt{EI/l\sqrt{P}}$ の変化は曲げ形状変化につながり、計算値に影響する。

次に、(6)式と(18')式において共通する Mgl^2/ab^3 を用いて図-6の関係を再整理し図-7を得た。 Mgl^2/ab^3

Fig. 7. Plot of viscoelastic modulus against Mgl^2/ab^3 for nitrocellulose lacquer films.

	●	▽	□	■	▲	×	○	●	■	△
a (cm)	1	1	1	1	1	0.5	1	1	1	1
b (μ)	255	145	145	145	145	145	145	85	85	85
M (g)	0.63	0.15	0.13	0.63	0.95	0.63	1.69	0.95	1.26	0.63
l (cm)	2 ~ 10									

が E の計算値と相関性をもつことが示される。この相関性は、(20')式において

$$\sqrt{EI}/l\sqrt{P} \approx \sqrt{EI}/l\sqrt{Mg} = \sqrt{ab^3/12Mgl^2}$$

であることで説明され、試料の曲げ状態が E 値の計算に対して最も大きく関与することを示す。

図-7の結果は(6)式を用いた計算では Mgl^2/ab^3 が約 $8 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2 \cdot \text{sec}^2$ 以上になると、計算値は見掛けの値となり、(18')式の結果は(6)式の場合と逆になった。なお、(6)式を用いた計算では、上記の原因以外の影響と考えられる E 値の変化が観察される。この原因のひとつとして、計算上における試料質量の無視が指摘できる。このような E 値のわずかな変化を考慮にいれなければ、計算上の見掛けの変化は(6)式と(18')式とが互いに補い合っているとみることができる。

この関係は弾性率測定において大変に重要な意味をもつ。 E 値の計算において、試料の曲げと計算式とが適合しない場合、 E 値が見掛けの値となることはすでに述べた。(6)式は、試料の変形が単純曲げである場合に正しい

い E 値を与え、(18')式は、エラスチカ曲げに対して正しい E 値を与えるものである。ここで、試料の温度変化や試料の硬化にともなう振動測定では、測定の途中において曲げの状態が変化する。このため、見掛けの変化のない測定結果を得るためには、曲げに適合した計算式により E 値を求めなければならない。しかしながら、本測定法では、試料の曲げの状態はとらえられない。そこで、図-7に示される(6)式と(18')式を用いた計算結果における見掛けの値の関係を利用した E 値の決定が必要になる。計算値の見掛けの変化は(6)式および(18')式において、互いに補い合う関係にある。このため、いかなる試料においても、両計算値のうち値の大きい方を測定結果として採用することにより、ほぼ見掛けの変化のない弾性率測定が可能となる。

なお、 E 値の計算については、今後適応範囲が広く精度の高い計算式の検討が望まれる。

3.2 測定例

3.2.1 試料の温度変化にともなう弾性率変化

図-8 および図-9 は本測定法で得られた弾性率～温度

Fig. 8. Viscoelastic properties of the coating films at various temperatures.

● : Polyethylene terephthalate
▲ : Melamine enamel
○ : Nitrocellulose lacquer

Fig. 9. Viscoelastic properties of nitrocellulose lacquer film at various temperatures.

Concentration of coconut oil modified alkyd resin
(○ : 15%, ● : 30%, △ : 45%)

Fig. 10. Viscoelastic properties of nitrocellulose lacquer film at various temperatures.
Concentration of coconut oil modified alkyd resin
(○: 15%, ●: 30%, △: 45%)

曲線であり、図中には参考として Δ の温度変化を示した。図-8 は、ポリエチレンフタレートフィルム、メラミン樹脂エナメル塗膜、1/2" NC ラッカー塗膜についての測定結果を示す。図-9 はやし油変性アルキド樹脂をそれぞれ 15%, 30%, 45% の割合で含む 1/2" NC ラッカー塗膜についての測定結果である。図中の破線は、結果の計算時における (6) 式から (18') 式への切換点を示す。

これらの結果は、測定試料の成分組成や配合割合のちがいを弾性率変化として明確にとらえている。

計算式についてみると、これらの測定では (6) 式より (18') 式のほうが、結果の計算上で広く適応している。また、式の切換点において、いずれの結果も $E \approx 5Mgl^2/ab^3$ の関係がほぼ成立している。計算式の適応範囲は、試料の Mgl^2/ab^3 値をつかって、 $E \geq 5Mgl^2/ab^3$ では (6) 式、 $E \leq 5Mgl^2/ab^3$ では (18') 式と考え整理することができる。

図-10 は図-9 に結果を示したニトロセルロース塗膜の粘弾性変化を直読式動的粘弾性測定装置¹²⁾ (Vibron DD V-II, 東洋ボールドウィン社製) で測定周波数 3.5 Hz

において測定したものである。

図-11 は図-9 および図-10 の結果を 30°C における E 値を基準として E 値の相対的な変化として再整理し、対比したものである。

概略的にみると、本測定法と Vibron DDV-II を用いて得られた結果は、弾性率の温度依存をほぼ同程度の変化幅としてとらえている。なお、本測定法では、 Δ ピークの前後において、Vibron DDV-II で得られた結果と差異を生じている。この差異は試料のやし油変性アルキド樹脂含有率が減少するほど顕著である。この差異については、その原因の解明が今後必要となる。

以上、本測定法が塗膜などの薄膜試料の弾性率の温度依存の測定について、十分に有効な結果を与えるものであると考えられる。

3.2.2 試料の硬化にともなう弾性率変化

塗料支持体複合系試料の硬化過程の弾性率変化の測定例を図-12、図-13 に示す。なお、参考として Δ の変化についても記した。図-12、図-13 の結果は支持体として、厚さ 40 μ の多孔紙 (レイヨンペーパー, MH 紙工

Fig. 11. Relative modulus of nitrocellulose lacquer films at various temperatures.
Concentration of coconut oil modified alkyd resin.
1-1: 15% 1-2: 30% 1-3: 45%
●: obtained with Vibron DDV-II
○: obtained with the flexural pendulum apparatus

Fig. 12. Viscoelastic properties during cure of epoxy resin at various temperatures.

製)を用いて測定したものである。図-12 はエポキシ樹脂塗料 (エポキシ当量 190, エポキシ含有量 0.53) を脂肪族ジアミン (活性水素当量 95, アミン価 340) で硬化した場合のふん囲気温度の影響を示す。図-13 はポリアミド樹脂 (活性水素当量 147, アミン価 460) による硬化と脂肪族ジアミンによる硬化のちがいをとらえたものである。なお、これらの結果は測定開始 2 分後を基準点にとって整理してある。 E_r 値はこの試料系においてはすべて

$$\frac{12Mgl^2/ab^3 \cdot (1 - gT^2/4l\pi^2)^2}{4MI^3/ab^3 \cdot (4\pi^2/T^2 - 3g/2l)}$$

であったので、(19)式を用いて計算した。

図-12, 図-13 には、試料の成分組成のちがいや乾燥ふん囲気温度と硬化との関係が明確に示されている。硬化開始から終了までの弾性率変化は相対値として $1 \sim 2 \times 10^2$ の範囲内の変化としてとらえられた。なお、同一結果を (8) 式で整理した場合は、相対値変化が $1 \sim 20$ の範囲内にとどまり、硬化初期の弾性率変化が不明確なものとなった。

以上、本測定法では、薄い支持体の使用や (19) 式の採用により、塗料硬化時の弾性率変化を実際の塗膜に近い条件下で測定できるものと考えられる。

おわりに、本測定装置の試作において、変位測定でご協力いただいたドットウェル社ならびにタイマー作成で

Fig. 13. Viscoelastic properties of epoxy resin during curing at 20°C.

△ : cured by aliphatic diamine
○ : cured by polyamide resin

ご協力いただいた浜松総合職業訓練校前迫正博氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) A. F. Lewis, J. K. Gillham: *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, 422 (1962)
- 2) A. F. Lewis, J. K. Gillham: *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 685 (1963)
- 3) J. K. Gillham, A. F. Lewis: *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 2293 (1963)
- 4) A. F. Lewis, M. C. Tobin: *SPE Trans.*, 1, 177 (1961)
- 5) A. F. Lewis, M. C. Tobin: *Trans. Soc. Rheology*, 6, 27 (1962)
- 6) A. F. Lewis: *SPE Trans.*, 7, 207 (1963)
- 7) 今井丈夫: 色材, 38, 80 (1965)
- 8) 今井丈夫, 大川敏夫: 色材, 38, 425 (1965)
- 9) 今井丈夫, 大川敏夫: 色材, 39, 384 (1966)
- 10) 今井丈夫: 色材, 41, 290 (1968)
- 11) 井上幸彦: “接着”, p.273, 高分子学会 (1960)
- 12) 芳野, 高柳: 材料試験, 8, 330 (1959)