フラーレン含有熱可塑性エラストマーの 構造と物性

山 田 英 介*・熊 谷 隆 秀

Properties and Structures of Thermoplastic Elastomer Composites with Fullerenes

Eisuke YAMADA* and Takahide KUMAGAI¹ (Aichi Institute of Technology, Department of Applied Chemistry,
¹; Aichi Institute of Technology, Graduate School of Engineering, 1247 Yachigusa Yakusa-cho, Toyota, Aichi 470-0392, Japan)

Fullerenes, first reported by Kroto, are the carbon materials which only carbons connect 60 or more. Since such greatly unique materials were discovered, researches of fullerenes have been addressed a lot. In this report, we had prepared the composites which added the fullerenes to thermoplastic polyurethanes and styrene block copolymers, and then investigated the relationship between structures and properties of composites by measuring tensile properties, dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC) and atomic force microscopy (AFM).

Key Words : Fullerene, Thermoplastic Polyurethane, Styrene Block Copolymer, Phase Separation Structures, Viscoelastic Behavior

1. は じ め に

熱可塑性エラストマー (TPE) は、再利用が可能であるために環境負荷が小さく、昨今の社会情勢の要求に适应了材料としてその使用量が増加している。しかし、TPEは優れた特性をもつものの、耐熱性や耐セット性の点から架橋ゴムの代替には問題がある。

ポリマーの特性改良には無機系微粒子が用いられているが¹⁾、ナノメートルサイズの微粒子を分散させたポリマー系複合物は、ユニークな特性をもつため近年注目されている。その一つに多層カーボンナノチューブ等の炭素化合物を含有する複合物の例がある²⁻⁷⁾。また、著者らもフラーレン類似炭素をスチレン系 TPE に添加した複合物が、興

味深い特性をもつことを報告した⁸⁾。しかしながら、ナノコンポジットは機械的特性が大きく向上する反面、加工性および成形性の低下をまねく問題があり、加工性や成形性を損ねることなく、高性能、高機能な複合物を調製する方法の開発が求められている。

我々は、ナノ分散剤としてフラーレン類に着目した。フラーレン (C₆₀) は、Kroto らが 1985 年に存在を確認して以来⁹⁾、多くの報告がなされ¹⁰⁻¹²⁾、フラーレン含有ポリマーについても総説にまとめられている¹³⁾。C₆₀ は、sp² 混成軌道をもつ炭素 60 個からなる直径約 0.7 nm の球状物質で、興味ある特性を種々有しており、有機溶剤にも可溶であることからポリマーへ分子分散ができ、低濃度の添加であるため加工性には影響せず、改良効果が期待できる。そ

山田英介；愛知工業大学応用化学科 (〒470-0392 豊田市八草町八千草1247) 教授。工博。1973年3月 愛知工業大学大学院工学研究科修士課程 修了。専門は、エラストマー系ナノコンポジットの創製。エポキシ樹脂の硬化機構や強靱化研究。ポリウレタンとのコンポジット化及びそれらの高次構造と物性の関係。元日本ゴム協会副会長、現日本接着学会副会長

熊谷隆秀；愛知工業大学大学院工学研究科 (〒470-0392 豊田市八草町八千草1247) 博士後期課程。平成19年 愛知工業大学大学院工学研究科 博士前期課程修了。平成23年 現課程 修了見込。専門は、高分子物性、炭素系ナノ材料。

こで、少量添加TPE複合物を調製し、その相構造の制御と性能向上・機能化を検討した。フラーレン化合物には、UV吸収能¹⁴⁾やラジカル捕捉能があり^{15,16)}、また、ゴム材料の酸化防止効果も認められている。

本報では、フラーレン化合物としてフロンティアカーボン(株)製の燃焼法で合成された市販品のフラーレン(C₆₀)、混合フラーレン(MF)およびフラーレン類似炭素(NB)をそのまま使用した。Table 1に純度と元素分析値を示す¹⁷⁾。この内のNBは溶媒抽出によってフラーレン類を去除いたものであり、乾燥状態では約100 μm程度に微粒子が凝集し、カーボンブラック(CB)に類似している。FE-SEM観察から最小凝集単位は100 nm前後の粒子であり、CB同様に充てん材として十分に使用可能と判断した。

TPEとしては広く工業分野で使用されている熱可塑性ポリウレタンおよびスチレン系エラストマーを用いた。フラーレン化合物との複合化および得られた複合物の諸物性と構造の関係について当研究室の研究を紹介する。はじめにポリウレタン系複合物について述べる。

2. フラーレン類含有熱可塑性ポリウレタン複合物

2.1 フラーレン化合物添加熱可塑性ポリウレタン複合物の物性と構造¹⁸⁾

ポリエーテル系熱可塑性ポリウレタン(PUE)は、プレポリマー法-溶液法で合成したものを、および市販熱可塑性ポリウレタンエラストマー(BASF社製TPU、硬度80A)をそのまま用いた。フラーレン化合物の添加量は、NB系では1~10 phr、C₆₀系およびMF系では100~1000 ppmとした。

Table 1 Purity and elementary analysis.

	Purity (%)				Element (%)					
	C ₆₀	C ₇₀	HF*	C	H	N	O	H ₂ O	Ash	
C ₆₀	99.59	<0.1	0.17	99.6	<0.3	<0.3	0.10	0.034	0	
MF	58.47	23.81	14.64	99.3	<0.3	<0.3	0.28	0.032	0	
NB	0.36	0.23	0.14	97.9	<0.3	<0.3	1.51	0.122	0	

* HF: higher fullerene.

Figure 1 Relationship between tensile properties of NB/PUE composites and content of NB.

溶液法PUE複合物

PUEは、分子量2000のポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG)、ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) および1,4-ブタンジオール (BD) を用いてモル比 PTMG/MDI/BD = 1/2/1でTHFを溶媒に用いて合成した後、フラーレン化合物を溶液法にて所定量添加した。C₆₀は有機溶媒に溶解すると飽和濃度以下では鮮やかな紫色を呈し、飽和濃度に近づくとクラスター化して色調が変化する。さらに、濃度が高くなると黒色微粒子として沈殿する¹⁹⁾。

NB添加PUEの引張物性をFigure 1に示した。引張応力(100 %モジュラス; M_{100} , 300 %モジュラス; M_{300})と添加量の関係(左図)および破断時の物性(引張強さ; T_B と伸び; E_B)と添加量の関係(右図)である。引張応力は5 phr程度まで向上するが、 T_B はほとんど変化せず、 E_B は1 phr添加で減少するがその後の変化は小さい。Figure 2に示差走査熱量測定(DSC)の結果を示すが、低温側のソフトセグメント(SS)のガラス転移点(T_g)および融解ピーク(T_mS)が添加量とともに高温側に移動しながら減少した。140 °C付近のハードドメイン(HD)の融解ピーク(T_mH)は添加によって高温側に移動する傾向が見られた。動的粘弾性測定(DMA)は特徴的な変化は少なく、貯蔵弾性率(E')がNBの添加によって上昇し、引張応力の結果と一致した。フラーレン類(C₆₀, MF)添加系では、500 ppm添加までは薄い紫色から茶褐色の半透明体で、1000 ppmでは褐色を呈した。C₆₀系では100 ppmの添加で M_{300} が無添加の1.3倍に、MF系では1.4倍に向上して飽和した。このように、フラーレン類では数百ppm程度の極少量の添加でPUE複合物の機械的特性が充分に向上でき、熱分析結果から高次構造が変化していることを認めた。

ロール混練法TPU複合物

市販TPUに粉末のフラーレン化合物をロール混練法で添加した。NB添加TPUの引張物性をFigure 3に示したが、混練法においても溶媒法と同様に、NB添加によって

引張応力が添加量とともに向上した。また、フラーレン類の1000 ppm添加物では、NBの5 phr添加試料と同程度の引張応力を示すことから、フラーレン類は極少量で改質効果が発現し、この程度であれば粉末固体で混練しても複合物の色調から見れば、分子分散に近い状態で溶解あるいは分散させることができ、工業的に優位である。

熱分析の結果は、概ね溶液法と同様であり、これらからフラーレン化合物のポリウレタンへの添加による影響は、SSの運動性の拘束およびHDの形成に関与して高次構造が変化すると推察した。そこで、ハードセグメント (HS) との関係を検討した。

Figure 2 DSC thermograms of NB/PUE composites.

Figure 3 Relationship between tensile properties of NB/TPU-R composites and content of NB.

Figure 4 Stress-strain curves of C_{60} /PU132B composites.

2.2 異なるハードセグメント量PUEに対するフラーレン添加の影響²⁰⁾

バルク重合でハードセグメント量 (HSC) の異なるPUEを合成し、純 C_{60} との複合物をロール混練法で調製した。合成した3種 (PTMG/MDI/BD = 1/2/1 (121B), 1/3/2 (132B), 1/4/3 (143B)) のPUEのハードセグメント量は、順に13.2 wt%, 23.4 wt%および31.4 wt%である。

Figure 4に132B系のアニーリング温度80 °Cおよび120 °Cの 応力-ひずみ (S-S) 曲線を示す。アニーリング温度80 °C系では、 T_B だけが向上し、 C_{60} の添加量に依存しない。一方、120 °C系では C_{60} 添加によりひずみ400 %付近から応力が立ち上がり、さらに T_B も向上した。Figure 5に示した143B系では、いずれもひずみ250 %付近から応力が立ち上がり、添加量とともにその傾きが急となり、 T_B は変わらず E_B が減少した。このようにHSCの増加とともに添加効果が顕著になった。

120 °Cアニーリング試料のDSC結果をFigure 6にまとめて示したが、いずれのHSCにおいても無添加系に対して添加系では、SSの T_g が若干低温側に移動し、HDの T_mH が143B系を除き高温側に移動した。 T_mH の動きが大きいことから、 C_{60} はPUE中のHSと相互作用をし、HDの形成を促進して高次構造に影響すると考えられる。そこで、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) によるモルホロジー

観察を行った。143Bの位相差測定結果をFigure 7に示す。無添加TPUではHDと考えられる弾性率の高い球状粒子が均一に見られるだけであるが、添加系では棒状にHDが連結した縞模様となり、明らかにC₆₀によってモルホロジーが変化しており、C₆₀はPUEのHD形成に影響していることを認めた。詳しい検討はできていないが、発達したHD形成が引張物性の伸び切り効果の発現の要因と考えている。

次に、スチレン系熱可塑性エラストマーのSBS系複合物について述べる。

3. フラーレン類含有SBS複合物

3.1 フラーレン化合物添加SBS複合物の構造と物性⁸⁾

ここでは、ポリスチレン-*block*-ポリブタジエン-*block*-ポリスチレンコポリマー (SBS, JSR(株)製 TR2787) を用い、NBとの複合化およびその物性について検討し、一部CB添加系の結果も併記した。

Figure 8に示す引張物性から、引張応力は添加量の増加に伴いほぼ直線的に向上し、また、破断時の物性は、 E_B を保持したまま T_B が向上して10 phr添加で飽和する傾向を示した。DSCの結果から、ガラス転移と融解の挙動の他に、無添加SBSにおいて約207℃にピークトップをもつ発熱ピークが確認でき²¹⁻²³⁾、このピークがNBの添加で19℃～32℃高温側にシフトし、酸化劣化の開始が抑制されており、NBもフラーレン同様のラジカル捕捉能をもつと言える。

Figure 9にNB/SBS系のDMAの結果を示したが、すべての試料が相分離構造であることが分かる。20 phr系では、高温側において E' が250℃付近まで流動によって徐々に低下するが、それ以後 E' は増加する傾向にある。しかし、右図のCB添加系には見られない。tan δ 曲線では、PS相のガラス転移以上の120℃以上で新たなピークが生じ、添加量の増加で低下することから、NBによる架橋によって系全体の分子運動が抑制され、流動し難くなったと

考えられる。

以上より、燃焼法フラーレン製造時に生成するNBは、

Figure 6 DSC thermograms of C₆₀/TPU composites at annealing temperature of 120℃.

Figure 7 SPM phase images of C₆₀/143B composites.

Figure 5 Stress-strain curves of C₆₀/PU143B composites.

スチレン系エラストマーに対して補強性、耐熱老化性および架橋を付与して応用展開が十分に可能であると考え、フラーレン類や他のスチレン系TPEとの検討を行っているが紙面の都合で別の機会に述べたい。

3.2 C₆₀添加SBSに対するUV光照射の影響

C₆₀の重要な光学的特性の一つとしてTerazimaらは、UV等の光を受けるとC₆₀は励起状態となり、準安定状態から基底状態に遷移する際に酸素と項間交差を起こし、一重項酸素が高効率に生じることを報告している²⁴⁾。この後に、この励起酸素が二重結合を攻撃し、過酸化結合が生成して架橋反応が進行すれば光励起型の架橋が可能となる。また、Phillipsらは、SBSや類似のSISにC₆₀を数wt%添加した試料に対して可視光を照射し、表面タックを減少させて易はく離型粘着剤としての可能性を報告しているが²⁵⁾、UVの影響、その機構およびC₆₀の有効下限濃度等は言及していない。

ここでは、C₆₀の光学的性質に起因するジエン系ポリマーへの作用の詳細を検討するため、微量のC₆₀を添加したSBSにエネルギー量の異なる二種類のUVを照射し、試料表面近傍で起こる化学変化を経時観察した。UVの光源は、312 nmが極大波長 (UV-B; 条件1) および254 nmが極大波長 (UV-C; 条件2) の二通りとした。

UV-Bの照射前後のC₆₀添加物表面のFT-IR吸光度スペクトルを測定したところ、無添加物のスペクトルは照射前後で変化しないが、1 wt%添加物では水酸基に起因する3400 cm⁻¹付近とカルボニル基に起因する1700 cm⁻¹付近、および架橋構造に起因するピークが700~1400 cm⁻¹に現れた。これらのスペクトルの経時変化をFigure 10にまとめたが、照射時間の増加とともに3400 cm⁻¹および1700 cm⁻¹の吸光度は増大し、オレフィンの二重結合由来の964 cm⁻¹の吸収ピークは減少することが分かる。これらから各試料の[A_{OH}] および[A_{CO}]の相対吸光度を求め、照射時間との関係をFigure 11にまとめた。1000 ppm以上で[A_{OH}]の変化がはっきり表れ、20分後から増加して5時間程度で飽和した。さらに1 wt%系では早くなった。[A_{CO}]も同様であるが、[A_{CO}]の急激な立ち上がり開始時間は[A_{OH}]相対値が約0.4を超える時間とほぼ一致し、カルボニル基は水酸基がある程度生成した後、発生する傾向にある。これらの結果から、PB鎖のUV-Bによる光励起型酸化の架橋は、この節のはじめに述べた様に、Figure 12に示す各ステップで進行すると考えた^{26,27)}。一方、エネルギーの大きい短波長のUV-Cでは、いずれの試料もUV照射開始から時間とともに[A_{OH}]および[A_{CO}]の増加がほぼ同時に見られ、エネルギーの大きい短波長のUV-

Figure 8 Relationship between tensile properties of NB, CB/SBS composites and content of NB or CB.

Figure 9 Temperature dependence of storage modulus and tanδ of NB, CB/SBS composites.

Figure 10 FT-IR spectra of SBS containing 1 wt% of C_{60} with various irradiation time.

Figure 11 Relationship between $[A_{OH}]$, $[A_{CO}]$ and UV-B irradiation time for C_{60} /SBS composites.

• Carbonyl group formation

• Cross-linking

$R = OH\cdot$ or polymer radical

Step 3. Cross-linking reaction via radicals.

Zeng, X. R. et al., J. Appl. Poly. Sci., Vol. 67 2131 (1998)

Figure 12 Flow of Reactions.

Cを含む条件では、 C_{60} の有無にかかわらずPB鎖の酸化架橋が進行すると考えられる。

Figure 13にはUV-Bを8時間照射した試料のDMAの結果を示す。UVを照射した C_{60} 添加試料の E' は、180℃を越えると増加傾向にあり、NB添加物の増加開始温度が250℃以上であり²⁸⁾、それに比べてかなり低く、光照射によって生成した過酸化結合の残基によってさらに架橋が進行した。tan δ 温度分散曲線で観察されるPB相とPS相のガラス転移に起因するピークを T_{gB} および T_{gS} とすると、UV照射によって T_{gB} のピーク温度と値は添加量とともに低下したが、 T_{gS} のピーク値は100 ppm添加物で大きく低下するがそれ以上の添加量で高温側にシフトしながら回復する。同試料のトルエン膨潤試験を行ったが、100 ppmでは全体が大きく膨潤したが、500 ppmでは表面架橋層とそれ以外の膨潤部分が見られた。さらに添加量が多くなると、架橋層が生成するもののそれ以外は溶解した。さらに表面

Figure 13 Temperature dependence of storage modulus and $\tan \delta$ of C_{60} /SBS composites after 480 minutes UV-B irradiation.

架橋層の厚さは、添加量とともに薄くなった。他の測定結果とも合わせて考えると、500 ppmまでは試料全体に架橋が起るが、それ以上の添加量では架橋は表面のみとなり、100 ppm系では架橋の進行によってPB相の分子流動性が低下し、PSドメイン形成が阻害され、ドメインによる補強効果が小さくなり E' が低下したと考える。

最後に、 C_{60} 添加SBSのSPMによるモルホロジー観察結果の内、80 °Cでアニーリングした添加量の異なる試料の位相差図をまとめてFigure 14に示した。無添加SBSではあまり濃淡がはっきりせず、相分離があまり進んでいないのに対し、添加系では添加量とともに濃淡がはっきりし、相分離が進行しており、500 ppmまでは棒状構造が形成され、それ以上では球状構造に変わり、相分離も進みコントラストがはっきりし、弾性率の差が顕著になる傾向が見られ、DMAの T_g の動きを支持した。

C_{60} のSBSに対する作用を考えるために、 C_{60} のSBSへの溶解度をHansenの溶解度パラメータ (δD , δP , δH) を用いて考えると、 C_{60} (19.7, 2.9, 2.7) はPB (17.5, 2.3, 3.4) よりもPS (18.5, 4.5, 2.9) に高い溶解性をもつことから²⁸⁾、少量の添加で C_{60} はSBS中のPS層に主に溶解、分散してドメイン形成の核となると考えられる。また、Wallerらは、低分子量のPSとポリジメチルシロキサンブロック共重合体を各種合成し、それらに対して C_{60} を10 wt%程度まで添加してモルホロジー観察を行っており、無添加の棒状相分離から添加量が大きくなると球状構造に変化することを報告しており²⁹⁾、我々の結果では添加量がかかなり小さいが、同様な現象と考えられ、少量の C_{60} の添加によってモルホロジーが大きく変化して物性に影響すると考えている。

4. お わ り に

熱可塑性エラストマーは、ハードとソフトセグメントの相分離状態によって諸物性が大きく影響を受けることは周

Figure 14 SPM phase images of C_{60} /SBS composites.

知の事実である。この相分離構造を任意に制御することができれば、TPEの用途がより広がるものと考えられる。

ここでは、ナノマテリアルとして注目されている炭素化合物のフラーレン類をTPEに添加することによる相構造制御の可能性を示した。特に、ポリウレタンにおいてはハードドメイン量と密接な関係があり、少量の C_{60} がドメインの形成および形態に重要な役割をすることを述べた。また、ポリウレタンの物性安定化には熱処理が必要であるが、この手法を用いてこれらを省くことができると考える。

一方、スチレン系TPEへの C_{60} の少量添加に因っても、それらの相構造制御の可能性を示し、また、これらにはTPEの各成分に対する C_{60} の溶解性が重要な要素であることを示した。さらに、ジエン系エラストマーに限られるが、 C_{60} の光特性の一つである光反応と合わせた複合物や新たな分子設計による新素材の創製も検討して行きたいと考える。

最後に、現在進めている研究の一部を主体に述べたためまとまりのない形で終わることをお許し頂くとともに、何かの形で皆様方のお役に立つことを願っている。

References

- 1) Zhang, L.; Wang, Y.; Sui, Y.; Yu, D.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1873 (2000)
- 2) Balta Calleja, F. J.; Giri, L.; Asano, T.; Mieno, T.; Sakurai, A.; Ohnuma, M.; Sawatari, C.: *J. Mat. Sci.*, **31**, 5153 (1996)
- 3) Poetschke, P.; Fornes, T. D.; Paul, D. R.: *Polymer*, **43**, 3247 (2002)
- 4) Sandler, J. K. W.; Kirk, J. E.; Kinloch, I. A.; Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H.: *Polymer*, **44**, 5893 (2003)
- 5) Wang, C.; Fu, S.; Guo, Z. X.; Wu, W.; Zhu, D.: *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1079 (2004)
- 6) Chen, X.; Yang, Z.; Pu, Y.; Zhou, L.; Chen, C.; Li, W.; Xu, L.; Yi, B.; Wang, Y.: *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 458 (2007)
- 7) Endo, M.; Noguchi, T.; Ito, M.; Takeuchi, K.; Hayashi, T.; Kim, Y.; Wanibuchi, A.; Jinnai, T.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S.: *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3403 (2008)
- 8) Kumagai, T.; Yamada, E.; Inagaki, S.; Takakura, T.; Sone, K.: *Nippon Gomu kyokaishi*, **82**, 400 (2009)
- 9) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R.

- E.: *Nature*, **318**, 162 (1985)
- 10) Schlueter, J. A.; Seaman, J. M.; Taha, S.; Cohen, H.; Lykke, K. R.; Wang, H. H.; Williams, J. M.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 972 (1993)
 - 11) Wilson, S. R.; Kaprinidis, N.; Wu, Y.; Schuster, D. I.: *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8495 (1993)
 - 12) Liou, K-F.; Cheng, C-H.: *Chem. Commun.*, 1423 (1996)
 - 13) Giacalone, F.; Martin, N.: *Chem., Rev.*, **106**, 5136 (2006)
 - 14) Achiba, Y.; Nakagawa, T.; Matsui, Y.; Suzuki, S.; Shiromaru, H.; Yamauchi, K.; Nishiyama, K.; Kainosho, M.: *Chem. Lett.*, 1233 (1991)
 - 15) Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Parkinson, B. A.; Malone, B.; Holler, E. R. Jr.; Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6274 (1991)
 - 16) Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F.: *Science*, **254**, 1183 (1991)
 - 17) Takakura, T.; Uramoto, A.; Kawano, G.; Nakamura, H.; Iwamoto, K.: *Sci. Technol. Energ. Mater.*, **69**, 108 (2008)
 - 18) Takakura, T.; Kumagai, T.; Yamada, E.; Inagaki, S.; Sone, K.: *Nippon Setchaku Gakkaishi*, **45**, 338 (2009)
 - 19) Scrivens, W. A.; Tour, J. M.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1207 (1993)
 - 20) Kumagai, T.; Kitamura, S.; Yamada, E.; Inagaki, S.; Sone, K.: *Nippon Setchaku Gakkaishi*, **46**, 93 (2010)
 - 21) Wang, S. M.; Chang, J. R.; Tsiang, R. C. C.: *Polym. Degrad. Stab.*, **52**, 51 (1996)
 - 22) Adam, C.; Lacoste, J.; Lemaire, J.: *Polym. Degrad. Stab.*, **24**, 185 (1989)
 - 23) Fan, S.; Kyu, T.: *Macromolecules*, **33**, 9568 (2000)
 - 24) Terazima, M.; Hirota, N.; Shinohara, H.; Saito, Y.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 9080 (1991)
 - 25) Phillips, J. P.; Deng, X.; Stephen, R. R.; Fortenberry, E. L.; Todd, M. L.; McClusky, D. M.; Stevenson, S.; Misra, R.; Morgan, S.; Long, T. E.: *Polymer*, **48**, 6773 (2007)
 - 26) Schopov, I.; Kassabova, N.: *Polym. Degrad. Stab.*, **25**, 31 (1989)
 - 27) Zeng, X. R.; Ko, T. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 2131 (1998)
 - 28) Hansen, C. M.; Smith, A. L.: *Carbon*, **42**, 1591 (2004)
 - 29) Waller, J. H.; Bucknall, D. G.; Register, R. A.; Beckham, H. W.; Leisen, J.; Campbell, K.: *Polymer*, **50**, 4199 (2009)

日本語表記参考文献

- 8) 熊谷隆秀, 山田英介, 稲垣慎二, 曾根一祐: 日本ゴム協会誌, **82**, 400 (2009)
- 18) 高倉剛, 熊谷隆秀, 山田英介, 稲垣慎二, 曾根一祐: 日本接着学会誌, **45**, 338 (2009)
- 20) 熊谷隆秀, 北村真一, 山田英介, 稲垣慎二, 曾根一祐: 日本接着学会誌, **46**, 93 (2010)

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

ゴム工業便覧

(第四版)

B 5 版 1350 頁

(1994.1 発行)

定 価 36,750 円 (税込)

会員価格 33,075 円 (税込)

送 料 (当方負担)

〔 ゴムの物性から製造, 加工, 製品, 測定, 分析に至るまでを, 現在第一線で活躍中の斯界の権威者 150 余名の執筆陣により, 最も新しいゴムの科学・技術を提供いたします。 〕

* お申込の場合は, 必要事項(送付先住所, 勤務先, 氏名, 電話番号など)をご記入のうえ, FAX して下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
FAX 03 (3401) 4143