混練工程におけるフィラー充填ゴム材料の 網目構造変化 — 3網目モデルからの考察 —

五十野 善信

Change in Network Structures of Filled Rubbers in Mixing and Kneading Processes — Discussion from the Viewpoint of Three Network Model —

Yoshinobu ISONO (Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan)

Filled rubbers are mixtures of polymers having low glass transition temperatures and inorganic fillers such as carbon black. Nanoparticle-filled rubbers include hierarchical network structures *i.e.* entanglement, bridged filler, and contact filler networks, due to polymer-polymer, polymer-filler, and filler-filler interactions, respectively. In this article, change in hierarchical network structures of filled rubbers in mixing and kneading processes are discussed from the viewpoint of Three Network Model.

(Received on January 27, 2016)

Key Words : Rubber, Filler, Carbon Black, Hierarchical Network Structures, Mixing and Kneading Processes

1. は じ め に

成形加工と言うと、よく引き合いに出されるのはプラスチックであろう。プラスチックとの対比でゴムを考えることから始めてみよう。プラスチックもゴムも高分子物質であり、たまたま、プラスチックはガラス転移温度が室温以上にあり、ゴムは室温以下にあるという点が異なるだけである。しかし、これが決定的な差を生み出す。プラスチックはガラス状態あるいは結晶-ガラス混合状態で使われるため、自己補強性があるので、簡単に言えば、高温の流動状態で流し込んで成形し、室温付近まで冷やして、固くなったところを取り出せばよいだけである。だから、プラスチックの成形加工シミュレーションは緩和時間を無視した粘性体近似による流動シミュレーションでこと足りると思われる。しかし、ゴム材料では、弾性可逆回復を持たせるための加硫と、弾性率を高めるための補強性フィラー充填が欠かせない。架橋は成形後に導入すればよいので、ゴム材料の成形加工を考える際には、先ずフィラーのことを考えれば良いと思われる。フィラーの一次粒径は30～80 nm程度、カーボンブラックならさらに凝集して100～

300 nm程度の二次粒子になっている。これを原料ゴムの中に分散させることはかなり困難である。したがって、ゴムと補強性フィラーを混ぜるだけではだめで、フィラーをゴム中に練り込む必要がある。この混練工程がゴム材料の成形加工の第1ステップである。練り上がったフィラー充填ゴムは非常に高粘度で流動性が低く、加工しようと思えば、加硫前なら押出しあるいはカレンダー操作になると思われる。

混練後のゴムを見ると、実にシットリして黒光りしており、フィラーが均一分散しているように見える。しかし、後に述べるように、非線形粘弾性と電気抵抗の同時測定¹⁾あるいは3D-TEM観察^{2,3)}によりフィラー接触網目が形成されることが分かる。フィラー充填ゴムは決して均一では

五十野善信：長岡技術科学大学大学院工学研究科物質材料工学専攻（〒940-2188 長岡市上富岡町1603-1）教授 工博。1979年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程合成化学専攻満了。1980年名大助手、1981年長岡技術科学大学へ転任、講師、助教授を経て、1995年より現職。専門は高分子・ゴム物性、レオロジー。日本レオロジー学会副会長、日本ゴム協会会長を歴任。

ない、逆に不均一であるからこそフィラー充填ゴムらしく、面白いとも言える。本稿ではフィラー充填ゴムの線形ならびに非線形粘弾性データから考えたフィラー網目構造を解説し、混練行程での構造形成および構造変化について考察する。

2. からみ合い網目とフィラー網目

エントロピー増大則（熱力学第2法則）はよく知られている。自発過程はよりランダムな方向（エントロピーが高くなる方向）に進むということで、ポリマーならランダムコイルの状態が最も安定である。その時、ポリマーの両末端間距離 R は最短になり、 R を長くするとエントロピーが低下するので、 R を縮めようとする（エントロピー弾性）。したがって、ポリマーコイルは等価フックバネで置き換えて考えることができる。フックバネを何本か用意しよう。バネをある長さだけ伸ばすのに力が必要だが、2本つないだバネを同じ長さだけ伸ばすのに必要な力はバネ1本の場合の半分ですむ。3本つなげば力は1/3でよい。つまり、バネは長くなるほど弱くなる。これは分子量の増加とともにポリマーのバネ定数が低下することを意味する（図1）。つまり、ポリマー材料の弾性が分子鎖1本の性質で決まるのなら分子量が低いほうが望ましいということになる。しかし、実際にはまったく逆で、分子量がかかなり高くなるとポリマーの実用強度は上がらない（図1）。これに関連して、面白いデータがある。図2⁴⁾はポリスチレン（PS）の破壊靱性値の分子量依存性を示す。傾き1/2の直線の部分はランダム鎖（ $R \propto M^{1/2}$ ）が伸びきり鎖（ $R \propto M$ ）になるときに切れることを意味し、破壊靱性値がポリマー鎖1本の性質で決まるところである。ところが、分子量がある値（PSの場合にはおよそ10万程度、重合度1000程度）になるとPSがきわめて丈夫になることが分かる。PSのからみ合い点間分子量は1万程度（重合度100程度）であり、分子量10万程度のPSには平均してポリマー鎖1本あたり10個程度のからみ合い点が存在する。つまり、図2はポリマー材料が丈夫になるためには分子間からみ合いが存在するだけでは不十分で、実用強度を示すためには、少なくとも1分子あたり平均10個以上のからみ合い点が存在し、

図1 高分子鎖のバネ定数と高分子材料の実用強度の分子量依存性

図2 ポリスチレンの破壊靱性値の分子量依存性

からみ合い網目が形成されねばならないことを意味する⁵⁾。結晶性高分子や熱可塑性エラストマーが強度に優れるのは微結晶あるいは高 T_g ドメインが拘束相となる擬似網目構造が存在するからである^{6,7)}。つまり、実用材料には網目の存在が欠かせないと言える。それならば、フィラー充填ゴム中に何らかの網目が存在するはずである。網目を構成するためには何らかの対相互作用が存在しなければならない。ナノフィラー充填ゴムの主成分はマトリックス高分子とフィラーであるので、高分子／高分子間、高分子／フィラー間、フィラー／フィラー間に働く3種類の相互作用による何らかの網目が存在すると考えられる。

このように空間スケールの異なる相互作用による網目が材料を支えるので、力学的性質も階層的構造に起因することになる。異なる高分子間に化学結合が存在すれば強い架橋網目が形成されるが、高分子／フィラー間、フィラー／フィラー間の相互作用は物理的なものであるから、生成・消滅を伴う。したがって、フィラー充填ゴム材料の力学的性質は高分子鎖の異方性あるいは構造破壊と回復に基づく構造非線形性を伴うことになる。もちろん、構成単位が長いので、刺激に対して即座に対応できず、時間依存性が生じて粘弾性を示すようになる。このような考え方の妥当性を検証するには線形ならびに非線形条件下における構造ならびに構造変化・回復の観測手法開発が重要となる。

3. フィラー網目は存在するか？

フィラー充填ゴムの粘弾性の特徴は図3に示すような動的弾性率絶対値の歪振幅依存性（ペイン効果）によく現れ、次の3点にまとめられる⁸⁾。(1) 微小歪振幅で弾性率がフィラー量の増加とともに急激に上昇する（フィラー充填効果）、(2) 歪振幅の増加とともに弾性率が大きく低下する（顕著な非線形性）、(3) 大歪振幅ではフィラー未充填系と同程度の弾性率を示す（大変形域でのフィラー充填効果の消滅）。フィラー充填効果の説明には、大きく分けて2つの考え方があった。フィラーゲル説とフィラー網目説である。フィラーの周囲にフィラーと強く結びついた硬

図3 カーボンブラック充填SBRのバイン効果

質相が存在することは確かである⁹⁾。しかし、前者の説では上に挙げた特徴 (2), (3) を説明できない。もしフィラーゲル説で説明しようとする、僅か数%の歪でゲル相がゾル化しはじめ、100%程度の歪ですべてゾル化しなければならないことになるが、そのようなことはまず考えられないからである。一方、フィラー網目説の立場に立てば、容易に説明できる。フィラー網目が存在すれば弾性率が增加するのは当然であり、網目の一部が切れれば弾性率は低下するし、ほとんどの網目が切れればフィラー未充填ゴムの弾性率に近づくのも当然である。フィラー網目の考え方に妥当性がありそうに思える。しかし、ここで疑問が生じる。先に述べたエントロピー増大則からすれば、フィラーはマトリックスポリマー中に均一分布しなければならない。カーボンブラックを100 phr充填しても体積分率は高々35%であり、フィラーはマイナー成分である。もしフィラーが均一分布するなら、マイナー成分がフィラー／フィラー間相互作用によって網目を形成するとは考えにくい。しかし、特殊な相互作用がない系でも均一分布だけが安定構造とは限らない例がある。巨大な宇宙を超巨視的に眺めるときには、銀河を構成単位くらいに考えてもよいだろう。そのとき、エントロピー増大則にしたがうのなら、銀河は宇宙空間にかなり均一に分布するはずである。しかし、観測結果は驚くべきものであった。宇宙の大構造¹⁰⁾を見ると、銀河団が巨大な壁（グレートウォール）をなし、全体として泡状構造を作っている。文献10)をご覧いただきたい。一つ一つの点が銀河を示す。銀河は決して均一に分布しているのではなく、宇宙空間で複雑な二次元壁を構成している。粉体工学分野での応力鎖¹¹⁾、粉体ガスが多数回衝突するシミュレーションにおいて非弾性衝突条件を与えるときのクラスター形成¹²⁾なども不均一分布の例である。したがって、フィラー網目が存在しても不思議ではない。問題はフィラー網目の存在を如何にして実証するかにある。

ゴムは電気絶縁性であるが、カーボンブラック (CB) フィラーは導電性なので、CBフィラー網目が形成されれば電気抵抗が低下し、大変形によりフィラー網目が破壊されれば電気抵抗が上がるはずである。したがって、せん断

大変形力学挙動と電気抵抗変化の同時測定が有効であると考えられる¹⁾。図4¹³⁾は未変形状態での体積抵抗率および線形貯蔵弾性率のCB充填量依存性である。低充填量では高抵抗と低弾性率を示すが、充填量を増加させると、電気抵抗にパーコレーション挙動が認められ、パーコレーション閾値 (図4では30 phr程度) より高濃度側では弾性率の急激な増加が認められる。図5に未充填ならびに20 phr試料のさまざまな歪における緩和弾性率、微分貯蔵弾性率、微分損失正接、ならびに体積抵抗率の測定結果を示す¹⁾。未充填試料では弾性率の非線形性も弱く、歪を増加させても電気抵抗は変化しない。CBフィラーがないのだから、この結果は当然である。CBを20phr充填すると弾性率の歪依存性は少し現れるが、何れの歪でも電気抵抗は変化しない。この濃度ではCBフィラー網目が形成されていないからである。しかし、パーコレーション閾値以上では挙動が一変する (図6¹⁾)。35 phr試料で、せん断歪0.01以下では線形挙動が認められ、線形歪では変形中も電気抵抗は破線で示される変形前の値から変化しない。しかし、緩和弾性率に歪依存性が認められる高歪では電気抵抗が大幅に増加する。電気抵抗と粘弾性の線形／非線形転移が見事に対応している。CB濃度をさらに増加させると、緩和弾性率

図4 CB充填SBRの体積抵抗率および貯蔵弾性率のフィラー充填量依存性

図5 未充填及びCB充填SBRのさまざまなせん断歪における (a) 緩和弾性率, (b) 微分貯蔵弾性率, (c) 微分損失正接, および (d) 体積抵抗率. パネル (b) 中の直線, 破線等はBKZ構成方程式¹⁴⁾により緩和弾性率値から計算される微分貯蔵弾性率¹⁾で, 対応するせん断歪は図6のパネル (b) 参照.

図6 CB充填SBRのさまざまなせん断歪における (a) 緩和弾性率, (b) 微分貯蔵弾性率, (c) 微分損失正接, および (d) 体積抵抗率. パネル (b) 中の直線, 破線等はBKZ構成方程式¹⁴⁾により緩和弾性率値から計算される微分貯蔵弾性率¹⁾.

の歪依存性は大きくなるが, 電気抵抗変化の歪依存性は小さくなる. このような違いはあるが, 線形/非線形転移の特徴は変わらない. したがって, CB充填ゴム粘弾性の強い非線形性にCBフィラー網目が関与していることは間違いない. ただ, 閾値以下でCBフィラー網目がまだ形成されていないと思われる濃度域でも粘弾性に非線形性が認められる. これらの特徴を考慮して考えたモデルの概念図を図7¹⁾に示す.

先に述べたように, いま系を構成する主成分は高分子とフィラーである. したがって, それらの相互作用は高分子/高分子間, 高分子/フィラー間, フィラー/フィラー間の相互作用に大別され, それらに基づく網目 [からみ合い網目 (Chain Entanglement Network, CEN), フィラゲルで両端を拘束された分子鎖が関与するブリッジフィラー網目 (Bridged Filler Network, BFN), ならびにCB接触フィラー網目 (Contact Filler Network, CFN)] の変化が非線形粘弾性発現要因であると考えられる. フィラー補強効果ならびに顕著な非線形粘弾性の発現はCFN形成と崩壊に起因すると考えられ, CB20 phrにおける粘弾性の非線形性はBFN崩壊に起因すると予想される. これらの考え方を基に, モデルをもう少し精密化する. CEN, BFN, CFNの3種網目が全体の応力に寄与するはずであり, それらを σ_{CEN} , σ_{BFN} , σ_{CFN} と書けば, 応力には加成性が成立するので, 全応力 σ はそれらの和で書ける.

$$\sigma = \sigma_{CEN} + \sigma_{BFN} + \sigma_{CFN} \quad (1)$$

図7 CB充填ゴムの3網目モデル

σ_{CEN} は単位体積当りのからみ合い点数に依存するであろうし, σ_{BFN} は単位体積あたりのフィラー凝集体/高分子界面で拘束されたからみ合い点数に依存するであろう. したがって, CB充填系の緩和弾性率は

$$G(\gamma; t; \phi) = (1 - \phi) G_{CEN}(\gamma; t; \phi = 0) + \phi G_{BFN}(\gamma; t; \phi = 1) + G_{CFN}(\gamma; t; \phi) \quad (2)$$

と書けると仮定してみる. ここで, ϕ はCB体積分率である. CB未充填試料の緩和弾性率は式(2)の第1項のみに, CB20 phr試料の緩和弾性率は式(2)の第1項と第2項に依存し, それ以上のCB濃度の試料の緩和弾性率はすべての項に依存すると考えられる. したがって式(2)を緩和弾性率測定値に逐次あてはめることにより, 三つの網目の寄与を分離して評価できると思われる. その結果を図8¹⁾に示す. 20 phr試料(図8(f))ではCFN項の寄与はなく, CEN, BFN項の寄与はほぼ同程度である. 35 phr試料(図8(e))ではBFN項がその他の項よりも大きく寄与している. しかし, パーコレーションが十分に進んだ試料では, 弾性率はCFN項が支配的になる. CB濃度の増加とともに, CFNの寄与はどんどん大きくなる. CB高濃度域でも, BFNの寄与は識別できるが, その相対的寄与は小さくなる. CENの寄与が消滅することはないが, CB高濃度域ではきわめて小さい. 図8全体をみれば, 低CB濃度域で重要なのはブリッジフィラー網目であり, 高CB濃度域で重要なのは接触フィラー網目であると言える. 接触フィラー網目はブリッジフィラー網目に比べてはるかに弱いと考えられる. したがって, 高CB濃度での粘弾性の強い歪依存性は接触フィラー網目が支配的になることに起因すると考えられる. さらに特徴的なのは高歪域でブリッジフィラー網目が支配的になることである. フィラー充填系の成形加工工程において重要なのはブリッジフィラー網目であ

図8 ステップせん断歪印加5秒後の歪依存性緩和弾性率への3網目(CFN, BFN, CEN)の寄与

と考えられる。

以上の議論より、接触フィラー網目 (CFN) が存在し、大変形下でその破壊が進行することは間違いないと思われる。次に、ブリッジフィラー網目の実在性を検討する。

4. ブリッジフィラー網目は存在するか？

接触フィラー網目の検出で電気抵抗測定がきわめて有効であったが、ブリッジフィラー網目では電気抵抗測定は使えないので、力学応答を使って検討しなければならない。高フィラー充填領域ではブリッジフィラー網目も発達すると思われるが、接触フィラー網目も十分に形成されるので、力学応答に両者が寄与する低ひずみ域での測定は有効ではない。ブリッジ鎖の寄与を観測するには接触フィラー網目の寄与を減らして、ブリッジ鎖からの寄与を相対的に高めたい。もう一つ、ブリッジ鎖が存在するならば、大変形下でブリッジ鎖が伸びきり、微分貯蔵弾性率の増大に寄与すると考えられる。したがって、大振幅振動せん断変形下での微分動的弾性率測定が有効であると考えられる。

図9に大振幅振動せん断 (LAOS) 下で測定した微分貯蔵弾性率 E' および体積抵抗率 ρ の振動位相依存性を示す¹⁵⁾。ここでは比較のために、 E' および ρ をそれぞれ未変形状態での値で換算した形でプロットしている。 E' 、 ρ ともに LAOS 位相に同期して変化している。しかし、注意して見れば試料によって明確な違いのあることが分かる。未充填試料では LAOS ピーク歪で極小、ゼロクロス歪で極大となり、歪の増加とともに非線形度が強くなるという一般的に知られた歪依存性を示す。一方、25 phr 試料ではピーク歪で極大、ゼロクロス歪で極小であり、まったく逆の特徴が認められる。60 phr 試料ではさらに顕著であり、LAOS ピーク歪で、破線で示した初期値 (線形値) を大きく超える。しかし、 ρ はピーク歪で極小、ゼロクロス歪で極大を示す。既に述べたように CB 充填架橋ゴム中には①高分子／高分子間、②高分子／CB 間、③CB／CB 間に

図9 セン断歪振幅2.0のLAOS下におけるCB充填加硫SBRの換算微分貯蔵弾性率と換算体積抵抗率。試料は未充填 (—), 25 phr (---), 60 phr (—)。破線は大変形を与える前の測定値 (初期値)

作用する三つの相互作用が存在し、①は架橋網目、③は接触フィラー網目に対応する。LAOS下での架橋網目変化の寄与は小さい。系中の網目のうち、ピーク歪で構造回復する接触フィラー網目が主体であるならば、 E' は初期値に接近することはあっても、初期値を超えることはないはずであり、図9の実験結果はピーク歪で E' を上昇させる因子が別に存在することを意味する。したがって、CB充填サンプルに見られる歪増大に伴う E' の上昇 (初期値を超える上昇) は高分子／CB間の相互作用に基づくブリッジ鎖の伸びきり効果によるものと考えられ、ブリッジ鎖網目が存在する実験的証拠になるとと思われる。

5. 混練過程における網目構造形成と破壊

3網目モデルから見たCBフィラー充填ゴムの混練過程における網目構造形成と破壊、ならびにフィラー充填ゴム中に存在する網目の特徴は次のようになる。

a. フィラー接触網目：

微小変形域で弾性率を増加させる効果はあるが、弱い物理網目で、歪により容易に破壊し、歪に敏感な非線形粘弾性の主要因となる。せん断大変形では網目破壊と同時に網目再形成も起こる。

b. ブリッジ鎖網目：

異なるフィラー粒子のフィラーゲル相での運動制約によりポリマー鎖がブリッジ鎖となることにより形成される網目構造。ブリッジ鎖の長さには分布があり、大変形下で短いブリッジ鎖の伸びきりにより弾性率が増加すると思われる。大変形下でも比較的安定に存在し、フィラー補強効果の主要な一因を担うと思われる。

c. からみ合い網目：

高分子系材料の実用強度を支えると考えられる網目。大変形下でもからみ合い網目は破壊と再形成を繰り返している^{16, 17)}と思われるが、フィラー補強効果に比べればからみ合いの補強効果ははるかに弱いと考えられ、フィラー充填ゴムの力学挙動を考える際には考慮しなくても良いと思われる。

したがって、CBフィラー充填ゴムの混練過程における構造形成・破壊の進行は次のようにまとめられる。

A. CB大粒子の破碎

B. CBアグリゲートの分散

C. CBアグロメレートの形成

- ・フィラー接触網目の形成
- ・ブリッジ鎖網目の形成

D. 混練進行

- ・フィラー接触網目の破壊 → 大せん断下で接触網目の回復
- ・ブリッジ鎖網目は残存

E. 混練継続

- ・ 接触網目の破壊
- ・ 高分子鎖の切断
- ブリッジ鎖も切断

6. 歪効果と歪速度効果

図3のようなペイン効果の図（正弦波振動歪下での弾性率の歪振幅依存性）を見れば、弾性率の非線形性は歪支配だと思われるかもしれない。しかし、ことはそう単純ではないことが明らかになってきた。図10¹⁸⁾ は定周波数のLAOS下における微分動的弾性率ならびに微分損失正接を变形前の初期値で換算したプロットである。試料はそれぞれ押出しシートを切断後に高収縮する試料Aと低収縮性の試料Bである。試料Aの歪振幅依存性は小さく、試料Bのそれは大きく見える。しかし、LAOSでは歪振幅を変えると歪速度も変化するため、歪と歪速度の両方の効果が含まれていると考えられる。図11¹⁸⁾ に大振幅三角波振動せん断（LATS）下の微分動的弾性率の初期値換算プロットを示す。三角波ならば定歪速度で歪振幅を変化させることができる。試料Aでは大きな差はあまり認められない。

図10 0.005 HzのLAOS下における微分貯蔵弾性率、微分損失弾性率、微分損失正接の換算プロット。せん断歪振幅は図中に表示。試料AおよびBについては本文参照

図11 歪振幅ならびに歪速度の異なるLATS下における微分貯蔵弾性率、微分損失弾性率、微分損失正接の換算プロット。試料は図10と同じ

しかし、試料Bでは歪振幅依存性はあまり認められず、歪速度依存性が明確に認められる。したがって、試料Bは構造非線形性に対する歪速度の効果が大きい材料であることが分かる。ゴムの成形加工の問題を考える時には、高歪だけでなく、高歪速度も試料に加わることを考慮する必要があると思われる。

7. おわりに

フィラー充填ゴムの力学挙動の複雑さと非線形性、混練条件が混練ゴムの物性に与える影響の複雑さなどは主として階層的な多重網目の構造変化と回復が外部刺激にさまざまに依存することから生じていると考えられる。ここでは混練行程における構造形成と構造変化に言及した。多重網目の視点からより複雑な成形加工工程の問題が議論されることを願う。

References

- 1) Satoh, Y.; Fujii, S.; Kawahara, S.; Isono, Y.; Kagami, S.: *e-J. Soft Mater.*, **3**, 29 (2007)
- 2) Kojiya, S.; Kato, A.; Suda, T.; Shimanuki, J.; Ikeda, Y.: *Polymer*, **47**, 3298 (2006)
- 3) Kato, A.; Isono, Y.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 2498 (2013)
- 4) Kramer, E. J.: *J. Mater. Sci.*, **14**, 1381 (1979)
- 5) Isono, Y.: *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **36**, 203 (2008)
- 6) Ferry, J. D.: "Viscoelastic Properties of Polymers (3rd ed.)", John Wiley and Sons, New York (1980)
- 7) Graessley, W. W.: "Polymeric Liquids and Networks: Structures and Properties", Garland Science, New York (2004)
- 8) Isono, Y.: "Mechanical Behavior of Filled Rubbers", Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, P.1210 (2014)
- 9) Maebayashi, M.; Endo, M.; Matsuoka, T.; Koda, S.; Isono, Y.: *e-J. Soft Mater.*, **1**, 26 (2005)
- 10) Geller, M. J.; Huchra, J. P.: *Science*, **246**, 897 (1989)
- 11) <http://www.phy.duke.edu/~bob/>
- 12) Goldhirsch, I.; Zenetti, G.: *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1619 (1993)
- 13) Isono, Y.: "Structures in Filled Rubbers", Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg P.2341 (2014)
- 14) Bernstein, B.; Kearsley, E. A.; Zapas, L. J.: *Trans. Soc. Rheol.*, **8**, 391 (1963)
- 15) Isono, Y.; Ryu, I.: 25th Elastomer Symposium, Abstract, 129 (2013)
- 16) Isono, Y.; Ferry, J. D.: *J. Rheol.*, **29**, 273 (1985)
- 17) Isono, Y.; Itoh, K.; Komiyatani, T.; Fujimoto, T.: *Macromolecules*, **24**, 4429 (1991)
- 18) Toda, H.; Isono, Y.; Hirai, H.; Satoh, Y.; Miyashita, N.; Kagami, S.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **88**, 284 (2015)

日本語表記参考文献

- 5) 五十野善信：日本レオロジー学会誌，**36**，203 (2008)
- 15) 五十野善信，劉翼：第25回エラストマー討論会講演要旨集，129 (2013)
- 18) 戸田裕美，五十野善信，平井秀憲，佐藤有二，宮下直士，加々美茂：日本ゴム協会誌，**88**，284 (2015)