「ゴムの不均質構造と高分子ナノテクノロジー」 第3回 高分子ナノテクノロジーの開拓とその発展

西 敏 夫

Heterogeneous Structure in Elastomers and Polymer Nanotechnology : Part III. Pioneering of Polymer Nanotechnologies and Their Development

Toshio NISHI (Emeritus Professor of The University of Tokyo and Tokyo Institute of Technology)
toshio-nishi@road.ocn.ne.jp

Some of the pioneering works on polymer nanotechnology by our group have been illustrated with basic concepts and several experimental evidences. They are developments of;

- 1) Real time pulsed NMR system using personal computer and software for analysis to calculate spin-spin relaxation time, spin-lattice relaxation time, and spin-lattice relaxation time in the rotating frame. At the same time signal intensity for multiple relaxation time component can be analyzed. The system has been applied to study crystallization of crystalline polymers, phase separation process of polymer blends, gelation process, and so on.
- 2) Digital image analysis system using video-recorder, personal computer, large scale computer center and optical microscope or electron microscope to analyze images from polymeric materials quantitatively. Some examples are 2 dimensional Fourier transformation and its power spectrum calculation during phase separation and so on.
- 3) Polymer material oriented energy filtered three dimensional transmission electron microscope using computer tomography. By this system, we can analyze microphase separated block copolymers, nano-composites, polymer alloys and so on in three dimension.
- 4) Nano-mechanical property evaluation system based on atomic force microscopy. By this system, we can do nano-mechanical mapping of multiphase polymers and even nano-fishing of a single polymer chain.

The future developments in this field is also described in this paper.

(Received on February 18, 2019)

Key Words : Real Time Pulsed NMR, Digital Image Analysis, Transmission Electron Microscope, Nano-mechanical Mapping, Nano-fishing, Polymer Nanotechnology, Polymer Alloys, Blends, and Composites

1. は じ め に

最近では、「ナノテクノロジー」、「高分子ナノテクノロジー」という言葉は、極く普通に使われている。これらの用語が普及したきっかけは、前者に関しては、2000年1月21日に米国のクリントン大統領が、カリフォルニア工科大学で行ったナノテクノロジーに関する科学技術政策演説とされている。要は、1) 物質を原子、分子レベルで操作できるようなナノテクノロジーに関する国家先導型研究

(National Nanotechnology Initiative (NNI)) を立ち上げる。2) 研究目標の達成には、ものによっては20年以上か

西 敏夫：東京大学・東京工業大学（〒208-0021 東京都武蔵村山市三ツ藤1-44-7）名誉教授。昭和42年、東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻修士修了。同年、ブリヂストンタイヤ㈱入社。昭和55年、東京大学工学部物理工学科講師、助教授、教授を経て、平成15年、東京大学名誉教授。平成15年～平成20年、東京工業大学大学院理工学研究科教授。平成20年、同名誉教授。平成20年～平成24年、東北大学原子分子材料科学高等研究機構教授。平成24年～平成29年、東京工業大学特任教授。専門は、ゴム材料物性、高分子材料物性。日本ゴム協会元会長、同名誉会員、高分子学会元副会長。

かるかもしれない。しかし、だからこそ連邦政府の重要な役割であった。

日本もこれに即応して、内閣府の総合科学技術会議が今後の科学技術分野の重点戦略として、ライフサイエンス、情報通信、環境、ナノテクノロジー・材料の4分野を取り上げた。われわれに身近なところでは、文部科学省の科学研究費補助金の複合新領域分野に、ナノ・マイクロ科学分野が2003年度から新設された。一方、経済産業省は2001年度から材料ナノテクノロジープログラムとして、金属、ガラス、高分子などについて国家プロジェクトを立ち上げた。高分子関係は、高分子学会が全面協力し、「精密高分子プロジェクト」(2001～2007年度)と呼ばれた。英文名は、「Project on Nanostructured Polymeric Materials」で、「ナノ構造ポリマープロジェクト」になる。プロジェクトリーダー(PL)は、東工大の中濱精一教授で筆者は、「材料評価・解析グループ」を任された¹⁾。

高分子材料は、表1²⁾に示すようにサブnmから巨視的な大きさまで多種多様な構造をもっていて、それを制御しなければ使える材料にならない。特に、表1でnm～数μmの構造が重要でまさにナノテクノロジーが必要である。例えば、ポリマーアロイ、ブレンド、コンポジット(ABC)の研究開発には欠かせない。

そこで1992年から発足していた高分子学会の高分子ABC研究会を2002年から高分子ナノテクノロジー研究会に改組拡充してこれらの動きに対応できるようにした。それは、丁度2001年1月1日に、「ポリマーABCハンドブック」³⁾を発行した高分子ABC研究会の節目にも当たっていた。また、民間組織として、NPOナノ構造ポリマー研究協会も伊澤博士らが2002年7月から発足させさまざまな活動を開始した⁴⁾。

高分子ナノテクノロジーはその後順調に発展し、いくつかの成書^{5,6)}やハンドブック⁷⁾まで刊行されるようになり、実用化される製品も出てきた。高分子ナノテクノロジー全体は広大なもので、本講座では筆者らがオリジナルと考えられるテクノロジーの一部を紹介する。特に、今になって振り返ると、高分子ナノテクノロジーと呼ばれる以前からこの

分野をわれわれは開拓していたことになる。基本は、高分子のナノ構造の、

- 1) 生成過程の実時間解析。
 - 2) 複雑な構造の画像解析。
 - 3) 三次元イメージングによる評価と解析。
 - 4) 高分子の原子、分子像と分子鎖一本の物性。
 - 5) ナノスケールでの物性マッピング。
- などである。

2. 実時間パルス法NMR測定システム(RTPNMR)の開発

パルス法NMRを高分子材料に適用し、スピンスピン緩和時間 T_2 、スピナー格子緩和時間 $T_{1\rho}$ 、回転系でのスピナー格子緩和時間 $T_{1\rho}$ などを測定すると、系内の核スピン(多くは、プロトン核)の分子運動性が求まることや、その信号強度からポリマーABCなどでは、各成分の量と分子運動性まで求まることが知られていた。具体的には、カーボンブラック補強ゴムのカーボンブラック周辺の分子鎖の状態⁸⁾、結晶性高分子の結晶、非晶、中間相の量と分子運動性⁹⁾、ミクロ相分離したブロック共重合体のハード相、ソフト相、界面の量と分子運動性¹⁰⁾、ポリマーブレンドの相溶性と相分離¹¹⁾などである。更に各相間のスピン拡散を測定すると、その相の大きさまで推定可能であった¹²⁾。そこで、当時普及が始まったばかりのパーソナルコンピューター(PC)を活用し、パルス法NMR装置と組合せ、専用のソフトウェア、解析プログラムを開発し、図1¹³⁾のようなシステムを作った。これを用いて、NMR試料管内で高分子の結晶化^{13,14)}、ゲル化¹⁵⁾、熱硬化性ポリマーの硬化過程¹⁶⁾などを実時間測定することに成功した。図2は、ポリε-カプロラクトン(PCL)を熔融状態から45℃に急冷し、その結晶化過程を追跡した例である¹³⁾。(a)は、ソリッドエコーの結晶化時間依存性である。プロトン核の共鳴周波数は20 MHzである。上から600, 780, 900, 1,020, 1,200, 1,320, 1,500, 1,800, 2,400, 13,200秒後である。各信号で減衰時間が短い順に、 T_2 の短い結晶成分、中間相成分、非晶成分からの信号による。(b)は、各 T_2 成分強度の結晶化時間依存性で、非晶成分(●)、結晶成分(▲)、中間相成分(■)の時間変化がわかる。特に中間相成分は、結晶化初期に現れ、結晶化が進むと減少することがわ

表1 広義の高分子材料に関連した構造の大きさ²⁾

図1 実時間パルス法NMR測定システムのブロック図¹³⁾

図2 PCLの結晶化実時間解析（結晶化温度45℃）¹³⁾

- (a) ソリッドエコーの結晶化時間依存性，上から600, 780, 900, 1,020, 1,200, 1,320, 1,500, 1,800, 2,400, 13,200秒後
(b) 各 T_2 成分強度の結晶化時間依存性

かる。

現在でもこの手法は，エポキシ樹脂の硬化過程の解析，不均一硬化の解析などにも活用されている。

3. デジタル画像解析（DIA）システムの開発

画像のなかには，膨大な量の情報が含まれている。しかし，画像として得られてしまうと，それを更に定量的に解析することは少なく，そのままにされてきた感がある。そこで当時急速に普及してきたPCや大型計算機，ビデオ装置，情報科学の進展などを総合したDIAシステムを開発した。図3¹⁷⁾は，光学顕微鏡を対象とした場合で，加熱ステージを備え，位相差顕微鏡や偏光顕微鏡を用い，ポリマーブレンドの相分離過程や結晶性高分子の結晶化過程などを実時間で記録し，その画像をデジタル化する。簡単な解析はマイクロコンピュータやPCで行い，大量の計算が必要な場合は計算機センターの大型計算機で処理できるようにしたシステムである。光学顕微鏡を各種の電子顕微鏡に置き換えることも可能である。現在では普通であるが，開発当時は殆ど前例が無く，何をやっても論文とする

図3 デジタル画像処理（DIA）システムの略図¹⁷⁾

表2 ゴム系材料と画像解析の適用可能性¹⁸⁾

対象	手法	A	B	C	D	E	F	G
架橋構造		○				○		
ミクロ相分離		◎	◎		◎			
充てん剤の分散		○	◎		◎			
IPN構造		○	○			○		
ブレンドの相分離		◎	◎	○	◎	○		○
破断面		○		○			○	
補強材の配列，分散		○	◎	○	○			
発泡体の構造		○	○	○	○		○	
摩耗パターン		○		○				
ラテックス		○	◎		○			
複合材料の構造		○	○	○	○			
ブルーミング状況		○	○		○	○		
表面パターン		○		○			○	
タイヤパターン		○	○	○			○	○
etc								

- A：二次元フーリエ変換（パワースペクトル，相関関数etc.）
B：境界線抽出（外形の解析，面積分布，周長分布，円弧度解析etc.）
C：断面処理（直線，円等に沿っての周期性解析etc.）
D：分散状態の解析（ポロノイ多角形，ドロネ三角形etc.）
E：濃淡分析解析
F：画像の三次元表示
G：画像の相互相関

ことができた。

高分子材料やゴム系材料を対象とした場合の画像解析の対象と画像解析の手法をマトリックス表示すると，表2¹⁸⁾のようになる。ここで◎は特に有効な成果が得られる場合である。例えば，ポリマーブレンドの相分離のうち相図をもつ系では，相分離開始初期に各相が共連続構造を示すスピノーダル分解（SD）が起きることがある。その位相差顕微鏡像を見ただけでは，その複雑な構造を定量的に表現することは困難である。しかし，その画像の二次元フーリエ変換（2DFT）を行い，パワースペクトルを計算すると，ある一定の波数をもった等方的なリング状構造が現われ，定量的解析が可能になる¹⁹⁾。図4¹⁷⁾は，SDの様子をCahnの線形化理論でシミュレーション（a）し，その2DFTを行い，パワースペクトルを求め，それを三次元表示した結

図4 (a) Cahnの線形化理論によるSDのシミュレーション
(b) (a) の2DFTのパワースペクトルの三次元表示¹⁷⁾

果である (b). 実際のポリマーブレンド系では, 図4 (b) に対応するリング状構造が経時変化して小さくなり, 共連続構造が自己相似的に粗大化してゆく様子が定量的に解析できる¹⁹⁾.

結晶性高分子では, 多くの場合, メルト状から結晶化させると球晶が現われるが, その形態, 大きさ, 分散状態などは表2のB, C, Dなどの手法を使って定量的に解析可能である. 例えば, 図5¹⁷⁾ は, ポリフッ化ビニリデン (PVF₂) の直交ニコル下での偏光顕微鏡写真 (a) である. これは156 °Cで球晶が成長しつつある段階で, いわゆるマルテゼクロスがはっきり現われ, その外側は, PVF₂の融液である. 写真の白線は, 20 μm であり, 図中の黒い線の円は, 表2のC (縁に沿っての周期性解析) 操作のための目印である. (b) は, (a) の2DFTのパワースペクトルであり, 白線は2,000 cm^{-1} に対応している. この場合, 実空間での画像 (a) は単純に見えるが, 波数空間での像 (b) の方はかえって複雑になる. これは, (a) の画像には複雑な周期性が含まれているからである. しかし, このDIAは当時としては最先端の手法で, (b) の一見面白いパターンが評価され, 1988年8月1~6日に京都国際会議場で大規模に開催されたIUPAC (国際純正化学及び応用化学連合) の高分子国際会議1988 (MACRO88) のシンボルマークに採用された (c). この図案は, 参加者全員のネクタイピンにも使われて研究室全員で喜んだのを憶えている.

DIAはその後, ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の解析¹⁷⁾, 微粒子複合系の分散状態の解析²⁰⁾, ゲルの相転

図5 (a) ポリフッ化ビニリデン (PVF₂) 球晶の偏光顕微鏡写真,
(b) その2DFTのパワースペクトルと (c) IUPAC MACRO 88のシンボルマーク¹⁷⁾

移で現れる表面のしわの解析²¹⁾ その他に使われた. また, 「先端材料と標準に関するヴェルサイユプロジェクト (VAMAS, 参加国はカナダ, EC, ドイツ, フランス, イタリア, 日本, 英国, 米国)」の「多相系高分子」作業部会のテーマのひとつとして「多相系高分子のモルフォロジー定量化」が取り上げられ, 筆者が議長となって, 国際共同研究が進められた. 6ヶ国 (ベルギー, カナダ, フランス, ドイツ, 日本, 英国) から産官学の11グループが参加した. 具体的には, ドイツのBASFから提供されたポリマーアロイ (ULTRANYL KR-4520, ポリフェニレンエーテル (PPE) とポリアミド (PA) のアロイで相溶化剤

を含む)を日本の物材研(NIMS)でいろいろな条件で押し出し成型し、その透過型電顕(TEM)像(PAをリン酸タンゲステンで染色)を参加グループに配布し、それぞれのDIAシステムで解析し、その結果を比較検討した(この場合の画像は、海(PA)／島(PPE)相であった)。膨大なデータが筆者の元に集い、分厚い報告書²²⁾を作成したが、最重要点は以下の2点であった。

- ・DIAに当たっては、画像の2値化を行うことが多いが、その2値化画像と2値化の方法を明記することが必須である。
- ・粒子の空間分布の解析に関しての標準は無い。この場合も2値化データを示し、分布を表現するパラメーターや関数の定義をしっかりと説明すること。

極く当然なことであるが、各国、各グループの結果の違いは、上記2点を考慮するとほぼ解決可能であった。

最近のDIAは、材料だけでなく、顔認識など多くの分野で利用され、それとAIを組み合わせることで更に発展している。しかし、時々DIAの基本に戻った検討をしっかりと行わないと、とんでもない間違いを起こすのでは無いかと危惧している。

4. 元素識別型3次元電子顕微鏡の開発

前述の「精密高分子プロジェクト」の開始に当たり、高分子ナノテクノロジーに必要な評価・解析技術に関して産学官からアンケートを取り、討議したところ、3次元ナノ計測、ナノ物性評価、ナノスペクトロスコーピーの開発が強く要望されていることがわかった²³⁾。そこで特に要望が多かった、透過型電子線トモグラフィ(TEM)と、損失エネルギー分光法(EELS)を組み合わせた元素識別型3次元電子顕微鏡(TEM・EELS)で、高分子材料に向けたシステムを開発することになった。これは、通称3次元(3D)電子顕微鏡とも呼ばれているが、原理は透過型電子顕微鏡(TEM)内部で資料を±70°位まで傾斜させながら多数のTEM像を求め、それをベースにして計算機トモグラフィ(CT)を適用して3次元像を再構成するものである。更に、試料を透過した電子線のエネルギーを分析することにより、元素識別も可能となる^{24, 25)}。

3D-TEMの原理はわかっているが、実際上高分子材料、ゴム材料に合ったシステムを開発するのは容易ではなかった。しかし、当時若手だった陣内浩司(京都工芸繊維大学)講師、日本電子(株)らの協力で実用化が可能となった²⁵⁾。具体例としては、ブロック共重合体のマイクロ相分離^{25, 26)}、ナノコンポジットのフィラーの分散状態^{27, 28)}、ポリマーアロイの海島構造や共連続構造²⁹⁾、結晶性高分子の球晶内ラメラの配列状態³⁰⁾などの3次元構造可視化が行われている。3D-TEMの特徴のひとつは、構造の3次元データがコンピュータ内に存在しているので、適当なプログラムを用い

図6 ポリスチレン-ポリイソプレンブロック共重合体のTEM像²⁵⁾(270×270×210 nm)。ポリスチレンの体積分率は32%。

ば、あたかもナノ構造内にわれわれが立ち入って細部を探索できることである。図6²⁵⁾はその一例で、ポリスチレン-ポリイソプレンブロック共重合体(PS-PI)のTEM像である。図では、270×270×210 nm立体でポリスチレンの体積分率は32%である。この系は、ダブルジャイロイド構造をもっていて、ポリスチレン相が見えるようになっている。ポリスチレン相は、共連続で、三分岐している。動画にすれば図6の内部に潜入し、各分岐の様子や、三分岐になっていない欠陥まで調べることができる。

ブロック共重合体のマイクロ相分離の研究では、ダブルジャイロイドのように複雑な共連続構造の帰属、解析は通常のTEM像、X線小角散乱等によると困難を極めたが、3D-TEMによると一気に解決することができる。また、カーボンブラックやシリカのようなナノ粒子複合系では、各ナノ粒子の空間的分散状態、各粒子間の距離などが明瞭化する²⁷⁾。また、これらの情報をデジタル画像解析(DIA)すれば、定量化も可能である。特にナノ粒子複合系の通常のTEM像では、粒子どうしの像が重なってしまい、定量的解析は不可能であった。したがって、3D-TEMは、高分子ナノテクノロジーのキーテクノロジーになると考えている³¹⁾。近年では、収束イオンビーム(FIB)加工³²⁾と走査型電顕(SEM)を組み合わせることでより簡便に3次元像を得る手法も開発されている。

5. ナノ力学物性評価システムの開発

ナノ物性評価の基本には、ナノメートルオーダーの不均一が存在する系で、各部分の物性を評価したいという要求がある。通常の物性評価では、試料の大きさは数mm以上であり、その力学物性、レオロジー物性などは全体の平均値でしかない。したがって、ナノメートル領域でのナノレオロジー、ナノトライボロジーなどは重要な意義をもつはずである。しかし、それに特化した評価・解析装置がある

わけでもなかったもので、開発も行おうということになった。

当時は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) が発明³³⁾ され、原子オーダーの分解能が得られたり、更に発展した原子間力顕微鏡 (AFM) が開発³⁴⁾ され半導体や金属だけでなく、セラミックスのような絶縁体の表面構造までわかり始めた状態であった。実際われわれは、STMを高分子にも応用して、ポリイミド単分子膜³⁵⁾、ポリアニリン鎖³⁶⁾、ジェランガムの架橋点³⁷⁾、ポリマクロモノマーの分岐状態³⁸⁾などの観察に成功していた。しかし、STMではトンネル電流を使うので基本的には絶縁体である高分子への適用には限界を感じ、絶縁体にも応用可能なAFMの方に研究の重点を移すことになった。その際、高分子材料は他の材料に比較して弾性率がケタ違いに低くてやわらかいのでそれに合ったAFMを試作した³⁹⁾。そして、探針を試料に押し込んで戻したりして、フォース・ディスタンスカーブを求め、さらに場所を少しずつずらしながら続ける (フォース・ボリューム測定) と試料の表面の凹凸像 (トポグラフィ) だけでなく、測定時の変形量、弾性率像、粘着力像が求まることに気づいた。更に押し込み速度、押し込み時の振動周波数などを変化させれば、粘弾性像まで得られることがわかった。この手法は大いに発展し、ナノ力学物性マッピング^{40), 41)} などと呼ばれ、ポリマー ABC の分野などで大活躍している。詳細は最近の総説⁶⁾などを参照願いたいだが、ここではいくつかの具体例を紹介したい。

図7⁴²⁾は、天然ゴム加硫物を伸長した場合の表面凹凸パターンのAFM像である。伸長していない状態では表面凹凸はないが、図のように伸長比 α を2, 3, 4, 7と増加させると不均一な凹凸が現れる。伸長方向は、図7で上下方向である。特に $\alpha=3$ 以上では一種のストライプ状の構造が現れ、各ストライプ中で高いところと低いところが交互に並ぶ。図では、暗い所が低い部分に相当する。これは、試料に一樣な伸長を加えても、数百nmオーダーでは不均一に変形していることを示している。多分、架橋に不均一性があり、架橋密度が低い部分が大きく変形し、それが凹凸像を生じさせているのであろう。ゴム弾性の理論では、巨視的変形と微視的変形は同じというアフィン変形を仮定⁴³⁾するが、そうでは無いことがわかった。このような結果は更に多くの系で追試、確認する必要がある。

一方、フォース・ディスタンスカーブをいろいろな高分子系で求めると、探針を試料から離す過程で探針により、高分子鎖が引き出されている場合があることが認められた。そこで、高分子鎖の両末端にチオール基を付け、基板と探針を金でコートすれば分子鎖一本の応力-ひずみ曲線が得られるのではないかと考えた。図8⁴⁴⁾はその一例で、両末端チオール基置換ポリスチレンのシクロヘキサン中の応力-ひずみ曲線である。図では、約250 nm伸び、450

図7 伸長下天然ゴム加硫物の表面凹凸パターンのAFM像⁴²⁾

pNで破断している。図中の実線は、分子鎖一本の応力-ひずみ曲線の理論値であり、実測値とよく対応している。但し、金基板に少数の高分子鎖を吸着させ、しかもその他端が溶媒中に出ていて金コート探針と反応させなければならぬので、実験成功の確率は百分の一程度しかない。そこで分子鎖を魚にたとえ、ナノフィッシングと呼ぶことになった。高分子鎖の分子量、溶媒の種類、温度などを変えると大変興味深い結果⁴⁵⁾が得られる。

6. お わ り に

ここでは、われわれが開拓した高分子ナノテクノロジーのいくつかを紹介した。このうち、3D-TEM、ナノ力学物性マッピングは特に進展が著しく、実用材料の開発にも重要な役割を演じるようになった。また、ここでは触れなかったSpring-8などの大型放射光を使いナノ構造を実時間で解析する手法、京のようなスーパーコンピュータを使った大規模コンピュータシミュレーションもナノ構造高分子の研究開発に使われるようになった。その典型例は、2014～18年度に行われた内閣府ImPACT (革新的研究開発推進プログラム, <http://www.jst.go.jp/impact/>) の内の、伊藤耕三東大教授をプログラム・マネージャー (PM) とする「超薄膜化・強靱化 (しなやかなタフポリマー) の実現」プログラムである。実際にこれで開発された高分子材料を使ったコンセプトカー (ItoP) まで制作されている。これからも、高分子ナノテクノロジーの発展は続くであらう。

図8 両末端チオール基置換ポリスチレンのナノフィッシングの結果
(シクロヘキサン中)⁴⁴⁾

う。

尚、本講座で述べた高分子ナノテクノロジー開拓の頃は、ベドノルツとミュラー（IBMのチューリヒ研究所）によるいわゆる高温超伝導体の発見（1986年）と翌年のノーベル物理学賞受賞で高温超伝導フィーバーが起きた。そのため、われわれソフトマテリアルや高分子系の研究者にとっては極めて逆風であったのは忘れられない。その状態が改善され始めたのは、1991年の高分子、液晶などのソフトマター物理でド・ジャンがノーベル物理学賞を受賞し、2000年に白川博士が導電性高分子の研究でノーベル化学賞を受賞されてからであった。

参考文献

- 1) 中濱精一監修：精密高分子の基礎と実用化技術；シーエムシー：東京、2008、普及版、2014.
- 2) 長谷川正木；西敏夫：高分子基礎科学；昭晃堂：東京、1991.
- 3) ポリマー ABCハンドブック，高分子学会高分子ABC研究会編（西敏夫，伊澤横一，秋山三郎編集幹事）；NTS：東京、2001.
- 4) <http://ransp.org/index.html>
- 5) 西敏夫；中嶋健：高分子ナノ材料，高分子学会編高分子先端材料One Point 4：共立出版，2005.
- 6) 田中敬二；中嶋健：物性Ⅱ：高分子ナノ物性，高分子学会編高分子基礎科学One Point 10：共立出版，2017.
- 7) 高分子ナノテクノロジーハンドブック，西敏夫（編集代表）：NTS：東京，2014.
- 8) Nishi, T. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, 12, 685.
- 9) Fujimoto, K.; Nishi, T.; Kado, R. Polymer J., 1972, 3, 448.
- 10) Tanaka, H.; Nishi, T. J. Chem. Phys., 1985, 82, 4326.
- 11) Kwei, T. K.; Nishi, T.; Roberts, R.F. Macromolecules, 1974, 7, 667.
- 12) Tanaka, H.; Nishi, T. Phys. Rev., 1986, B33, 32.
- 13) Tanaka, H.; Nishi, T. J. Appl. Phys., 1986, 60, 1306.
- 14) Tanaka, H.; Nishi, T. J. Chem. Phys., 1986, 85, 6197.

- 15) Tanaka, H.; Fukumori, K.; Nishi, T. J. Chem. Phys., 1988, 89, 3363.
- 16) Hayashi, T.; Yamamura, H.; Nakamura, N.; Nishi, T. Rept. Prog. Polymer Phys., Japan, 1990, 33, 495.
- 17) Tanaka, H.; Hayashi, T.; Nishi, T. J. Appl. Phys., 1986, 59, 3627.
- 18) 西敏夫 日本ゴム協会誌, 1987, 60, 659.
- 19) Tanaka, H.; Nishi, T. Phys. Rev. Lett., 1987, 59, 692.
- 20) Tanaka, H.; Hayashi, T.; Nishi, T. J. Appl. Phys., 1989, 65, 4480.
- 21) Tanaka, H.; Tomita, A.; Takasu, A.; Hayashi, T.; Nishi, T. Phys. Rev. Lett., 1992, 68, 2794.
- 22) Nishi, T.; Ikehara, T. VAMAS Report No.26, 1997, ISSN 1016-2186.
- 23) 西敏夫 機能材料, 2002, No.10, 7.
- 24) 西敏夫 日本接着協会誌, 2002, 38, 193.
- 25) 西川幸宏；陣内浩司；古河弘光；成瀬幹夫 機能材料, 2002, No.10, 11.
- 26) Sugimori, H.; Nishi, T.; Jinnai, H. Macromolecules, 2005, 38, 10226.
- 27) Jinnai, H.; Shinbori, Y.; Kitaoka, T.; Akutagawa, K.; Mashita, N.; Nishi, T. Macromolecules, 2007, 40, 6758.
- 28) Nishioka, H.; Niihara, K.; Kaneko, T.; Yamanaka, J.; Inoue, T.; Nishi, T.; Jinnai, H. Composite Interfaces, 2006, 13, 589.
- 29) 陣内浩司；西川幸宏；西敏夫 高分子論文集, 2005, 62, 488.
- 30) Ikehara, T.; Jinnai, H.; Kaneko, T.; Nishioka, H.; Nishi, T. J. Polymer Sci., Part B, Polymer Phys., 2007, 45, 1122.
- 31) Jinnai, H.; Spontak, R.J.; Nishi, T. Macromolecules, 2010, 43, 1675.
- 32) Niihara, K.; Kaneko, T.; Suzuki, T.; Sato, Y.; Nishioka, H.; Nishikawa, Y.; Nishi, T.; Jinnai, H. Macromolecules, 2005, 38, 3048.
- 33) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E. Phys. Rev. Lett., 1982, 49, 57.
- 34) Binnig, G.; Quate, C.F.; Gerber, Ch. Phys. Rev. Lett., 1986, 56, 930.
- 35) Hayashi, T.; Yamamura, H.; Nishi, T.; Kakimoto, M. Polymer, 1992, 33, 3751.
- 36) Nakajima, K.; Ikehara, T.; Nishi, T. Trans. Mat. Res. Soc., Jpn., 1994, 15A, 235.
- 37) Nakajima, K.; Ikehara, T.; Nishi, T. Carbohydrate Polymers, 1996, 30, 77.
- 38) Unayama, S.; Nakajima, K.; Ikehara, T.; Nishi, T.; Tsukahara, Y. Jpn. J. Appl. Phys., 1996, 35, 2280.
- 39) Nakajima, K.; Yamaguchi, H.; Lee, J.C.; Kageshima, M.; Ikehara, T.; Nishi, T. Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36, 3850.
- 40) Terada, Y.; Harada, M.; Ikehara, T.; Nishi, T. J. Appl. Phys., 2000, 87, 2803.
- 41) 中嶋健；藤波想；額賀英幸；渡部浩行；北野宏樹；大野直人；遠藤克佳；金子美枝；西敏夫 高分子論文集, 2005, 62, 476.
- 42) Watabe, H.; Komura, M.; Nakajima, K.; Nishi, T. Jpn. J. Appl. Phys., 2005, 44, 5393.
- 43) Treloar, L.R.G. The Physics of Rubber Elasticity, Oxford Univ. Press, 1958.
- 44) Nakajima, K.; Watabe, H.; Nishi, T. Polymer, 2006, 47, 2505.
- 45) 中嶋健；大野直人；渡辺謙治；西敏夫 高分子論文集, 2007, 64, 441.