第4章 ゴム状弾性の分子論的及び現象論的基礎*

M. Shen**

(訳) ゴム科学技術研究委員会

I はじめに

物質の分類上、エラストマーはきわめて特徴的な力学挙動を示す。1000%近くまで伸び、力を放すと元の長さに戻るような固体は他にない。一方、エラストマーの弾性率は、わずかに 10^7dyn/cm^2 のオーダーで、通常の固体の弾性率に比べて 10^4 分の1程度である。

通常の固体では、一般に原子や分子は互いに平衡安定な場所に位置していると考えられている。すなわち、結晶性固体では規則的な配列、ガラス状固体では準規則格子上の平衡位置である。外力が与えられると、これらの原子や分子はその平衡位置からずれる。物質の剛さは、このずれに対して生じる原子間又は分子間力による抵抗に起因している。このような原子間又は分子間力は、本来近距離相互作用なので、原子間又は分子間距離が増すと急激に減少する。このために通常の固体の弾性限界は非常に低く、1%くらいまでである。それ以上の変形を受けると、この原子間又は分子間エネルギーは、外力をもちや支えることができなくなり破壊してしまう。エラストマーが、これに対し 10^3 倍もの高い弾性限界を持っているということは、上に説明した機構が適用不能であ

ることを意味し、エラストマーの弾性挙動に対しては、別の説明を探さなければならない。

初期にはゴム状弾性の特異な挙動を説明するため、非常に多くの理論が提案^{1),2)}された。Ostwald, Fikentsche, Mark は、天然ゴムの一部だけが溶媒に可溶であることを観察した。彼らは、不溶部分がらせん状の網目構造を持ち、それが弾性復元力のもとになっていると仮定した。可溶部分は、網目中の空間を埋めている液体であると考えたわけである。Mack は、ゴム分子は隣接する水素原子間の力によって折りたたまれた構造をしているとみなした。それを伸長すれば、ゴム分子はほどけて加えた力の向きに配向する。Griffith は、ゴム分子が丁度なわ跳びの綱のように熱運動を行うとし、それによって分子の両端が互いに引き寄せられて弾性復元力が現れると仮定した。Meyer ら³⁾は、今日受け入れられているゴム状弾性の分子論的機構の基本概念を初めて提案した。彼らは、分子鎖方向の分子内力は、分子鎖と直角方向の分子間力よりも、はるかに大きいに違いないことに気付いた。すると、長鎖分子のセグメントの熱運動は、分子間力方向に大きくなり、そのため平行な分子鎖間には“反発力”が生じる。この反発力は、伸長したゴムが“不規則で統計的に決まる分子鎖の配位”になるまでゴムを収縮させることになる。この統計的配位と弾性の関係が、現在のゴム状弾性論の基本となっている。

ゴム弾性の分子機構を理解することは、エラストマー特有の伸縮性を説明する上で重要なばかりでなく、ポリマーの他の多くの物性を明らかにするうえの基本となる意味でも重要である。この章では、まず一本の分子鎖の弾性を議論する。次にそれを分子鎖網目に拡張する。これらの取扱いで、ゴム状弾性の分子論的、熱力学的意義を探究することになる。次に分子論的概念を離れて厳密

† 原著: SCIENCE AND TECHNOLOGY OF RUBBER.

Edited by Frederic R. Eirich, 1978

(© Academic Press, New York)

本稿は、日本ゴム協会が原書の出版元である Academic Press, New York 社の翻訳許可を得て掲載するものである。

* The molecular and phenomenological basis of rubberlike elasticity

** Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley, California

に現象論的立場からゴム弾性を論ずる。そして、これらの理論を化学反応が生じたり、膨潤したり、補強したエラストマーにあてはめ、その弾性挙動を説明する。したがって、ここでの議論は平衡状態の場合に限り、過渡現象である粘弾性効果については、第5章で述べる。また、変形は弾性限界以内とし、エラストマーの破壊現象は第10章で議論する。

II 高分子鎖の統計

A 自由配向ランダム鎖

高分子のモデルとして、長くても柔軟な分子鎖を考える。これは、もし束縛条件がなければ細い糸のように、多数の異なった形態(コンホメーション)を取るであろう。なぜなら、ブラウン運動によって高分子は常に形態を変え続けるからである。ある分子鎖を指定したとき、それが取り得る形態のうち、同程度の内部エネルギーを持った形態の数は非常に多いはずである。したがって、それらの平均的性質を知るために、統計的手法を用いることができる。

鎖を構成する要素の長さが l で、それが n 個連結した高分子鎖を完全に引き延ばすと、その長さは nl である。しかし、このように完全に延びきった状態は、高分子鎖が取り得る無数の形態のうちのただ一つにしか過ぎないので、むしろある特定の両末端間距離に対して、高分子鎖が取り得るコンホメーションの数を考えるほうが意義深い。最も簡単な一次元ランダム鎖では、両末端間距離 x に対するコンホメーションの数^{1),4-8)}は、

$$W(x) = (3/2\pi nl^2)^{1/2} \exp(-3x^2/2nl^2) \quad (1)$$

で表される。式(1)は、有名な Gauss の誤差関数である。式(1)は、別に n 個の単位からなる高分子鎖の両末端間距離が x である確率としても説明できる。しかし、この式は、 x の整数値に対してのみ有効である。 n の大きな長い分子鎖では、この不連続関数を連続関数に置き替えると、 $W(x)dx$ は x が x と $x+dx$ の間に存在する確率となる。

$$W(x)dx = (3/2\pi nl^2)^{1/2} [\exp(-3x^2/2nl^2)] dx \quad (2)$$

式(2)は、Gauss の分布関数である。3次元での分布関数は、

$$W(x, y, z) dx dy dz = (b/\pi^{1/2})^3 [\exp(-b^2 r^2)] \times dx dy dz \quad (3)$$

ここで $b^2 = 3/2nl^2$ であり、 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ である。式(3)は、ランダム鎖の一端を直交座標系の原点に置いたときにもう一方の端が、距離 r だけ離れた体積要素 $dx dy dz$ に存在する確率を与えている(図1)。もし、距離ベクトル

図1 直交座標系でのランダム鎖の模式図

図2 長さ l の要素が2000個からなる Gauss 鎖の両末端間距離の動径分布関数

の代りに自由鎖の一端が原点から r の距離(ここで r はスカラー量)であるどこかに存在する確率を知ろうとすれば、動径分布関数を使って、

$$W(r)dr = (b/\pi^{1/2})^3 [\exp(-b^2 r^2)] 4\pi r^2 dr \quad (4)$$

となる。 $4\pi r^2 dr$ は、原点からの距離が r のところにある厚さ dr の球殻の体積である。図2に、各結合の長さが l の要素を2000個連結した鎖の動径分布関数を示した。

式(4)より、非摂動ランダム鎖の両末端間距離の二乗平均は、

$$\begin{aligned} \langle r_0^2 \rangle &= \int_0^\infty r^2 W(r) dr / \int_0^\infty W(r) dr = (3/2)b^2 = nl^2 \\ b^2 &= (3/2)\langle r_0^2 \rangle \end{aligned} \quad (5)$$

これより、平均両末端間距離は、

$$\langle r_0^2 \rangle^{1/2} = n^{1/2} l \quad (5a)$$

となるが、それを図2に示した。この値は、式(4)を r に関して微分して、0に等しいとして得られる r の最も確からしい値とは異なる。このときは、

$$\frac{dW(r)}{dr} = 8\pi r(b/\pi^{1/2})^3(1-b^2r^2)\exp(-b^2r^2) = 0 \quad (6)$$

の解より、 r の最も確からしい値は、 $1/b$ 又は $(2n^{1/2})^{1/2}$ となる。

ランダム鎖が取り得るコンホメーションの数を知っていれば、分子鎖の弾性を計算することができる。これを行うには、まずエントロピー S がボルツマンの関係式に従って、コンホメーションの数と関連していることを思い出せばよい。

$$S = k \ln W \quad (7)$$

ここで k はボルツマン定数である。熱力学の第1法則は、

$$dU = dQ - dW \quad (8)$$

ここで U は内部エネルギー、 Q は熱量、 W は仕事量である。もし、仕事は鎖の応力-ひずみによるものだけであれば、式(8)は、

$$dU = TdS + fdr \quad (9)$$

で、 f は弾性力である。ヘルムホルツの自由エネルギー A を使うと、 dL を長さの変化として、

$$dA = dU - TdS = -SdT + fdL \quad (10)$$

となり、力は簡単に、

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial r} \right)_T \quad (11)$$

で求められる。

ランダム鎖のモデルでは、内部エネルギーはコンホメーションの変化によらず、ヘルムホルツの自由エネルギーは、エントロピー項のみによって決まる。よって式(4)、(7)より、

$$A = A' + kTb^2r^2 \quad (12)$$

と書くことができ、 A' はコンホメーションによって影響されない自由エネルギー部分である。式(12)を式(11)に従って微分すると、直ちに⁹⁾

$$f = 2kTb^2r \quad (13)$$

となる。式(13)は、分子鎖の弾性力がその分子鎖の両末端間距離に直接比例することを意味している。比例定数は $2kTb^2$ である。この簡単な理論によると、一本のランダム鎖は応力がひずみに比例するというフックの法則に従うことになる。

B 統計的に等価なランダム鎖

II. Aで議論したモデル鎖は、自由配向ランダム鎖であった。この分子鎖のすべての要素は、他の要素に関係

なくどの方向にも配位することができた。また、同一空間内に二つ又はそれ以上の要素が存在できるというように、体積を持たない分子鎖を仮定していた。更に分子鎖の内部エネルギーは、コンホメーションによらないとしていた。明らかに、この“幻のモデル鎖”は、極端に理想化されている。より現実的なモデルにするには、次のような効果を考慮しなければならない^{11,12)}。

1. 排除体積効果：各要素は有限の体積を持ち、ある要素が占めてしまった空間には、他の要素が入ることはできない。
2. 結合角の制限による効果：実際の分子鎖では分子鎖の骨格に沿っての結合は、任意の方向に向くことができずに結合角によって制限される。例えば、炭化水素系の分子鎖で考えると隣接するC—C結合は、正四面体角をなしていなければならない。
3. 束縛回転効果：実在の高分子では、隣接した結合の回転は自由ではなく、立体障害による束縛を受ける。図3は、ポリエチレン鎖(4つの CH_2 要素)の2個のモノマーセグメント間の回転を模式的に示したものである。結合していない隣接原子間には互いに反発力が働くので、原子同士が互いにできるだけ離れた位置にあるときに分子鎖のポテンシャルエネルギーは最小値をとる。(a)の状態では分子鎖はトランス配位をとる。セグメントを 60° 時計方向に回転させると、結合していない原子同士は互いに接近し、(b)のようにポテンシャルエネルギーに極大が現れる。更に 60° 回転させるとゴーシュ配位となるが、このときは結合していない大きな炭素原子どうしが近づくので(c)、エネルギーは(a)のときより低くならない。エネルギーが最大となるコ

図3 4個からなる炭化水素鎖のポテンシャルエネルギーダイアグラム

ンホメーションは(d)で、このときには結合していない炭素原子同士が互いに最も近づいた状態である。

回転異性モデルを使う手法は、高分子鎖のコンホメーションを計算する際に、現実の高分子鎖の細かい分子特性を考慮していく。このモデルの詳細については、本章の目的からはずれるので、興味のある読者は文献^{10)~12)}を参照されたい。ここで述べたい点は、II. Aで議論した“幻のランダム鎖”は非現実的ではあるが、その単純さのため、高分子物性に関する多くの計算に現在も広く使われるということである。しかし、このモデルは、“統計的に等価”なランダム鎖の概念^{9),13)}を使うと正当化することができる。すなわち、もし実際の分子鎖が非常に長いときは、その平均的性質を実際の分子鎖を構成する要素の数とは異なった要素を持つ仮想的なランダム鎖で表すことができるということである。このとき、要素の長さは、次の2つの関係式から決まる。

$$\langle r_0^2 \rangle = \langle r_e^2 \rangle = n_e l_e^2 \quad (14)$$

$$R = R_e = n_e l_e \quad (15)$$

ここで、 R は実際の鎖を完全に引き伸ばしたときの長さで、添字 e は実際の鎖に等価なランダム鎖を意味する。式(14)、(15)を解くと、

$$n_e = R^2 / \langle r_0^2 \rangle, \quad l_e = \langle r_0^2 \rangle / R \quad (16)$$

となる。これは、実際の高分子も充分長ければ、それは Gauss 統計に従うことを意味している。その平均的特性は、要素長 l_e の結合が n_e 個であるランダム鎖と統計的に等価である。例えば高分子量ポリエチレンでは、それに等価なランダム鎖は実際の鎖の要素より約2.5倍長い要素が、実際の要素の数より1/3だけ多く連結したものとなる。

III 高分子網目のゴム状弾性

A ゴム状弾性の Gauss 理論

前節で述べたように、ガラス転移温度以上で高分子鎖はブラウン運動を行っている。しかし、高分子で最も重要な拡散形態は、通常の液体でみられる並進(拡散)、振動という熱運動のほかに、熱によるセグメントの回転運動である。とはいってもエラストマーの多くの性質は、液体のそれとよく似ている。例えば、ゴムの内部圧や凝集エネルギー密度は液体のものと類似している。またゴムの熱膨張係数と体積弾性率は、多くの液体とほぼ同じであり、ゴムの分子間力は液体と同じオーダーであることを示している。未加硫ゴムは液体であるから応力により流れてしまう。しかし、分子量が高いため、粘度は極端に高い。したがって、長時間にわたって弾性を示すた

めには、高分子は架橋されていなければならない。これによって高分子の運動は制限され、高分子同士が互いに流れ去らないようになる。

以上より、ゴム状弾性の計算に用いるモデルは、架橋を介して1点又は複数の点で互いに結ばれた長い分子鎖からなる網目構造である。ゴム状弾性の Gauss 理論は、次の仮定から成り立っている。

1. 網目の内部エネルギーは、変形に依存しない。
2. 網目を構成する個々の分子鎖は、Gauss 統計に従う。
3. 網目の自由エネルギーは、個々の分子鎖の自由エネルギーの和で表される。
4. 架橋点は、距離 r_f だけ離れた平均位置に固定されており、 r_f は変形によりゴム全体と同じに一樣に変位する(アフィン変形)。

まず固体エラストマーの熱力学的状態方程式を、

$$dA = -SdT + fdL - pdV \quad (17)$$

と書く。これは、単一鎖(式(10))の場合と、仕事項 pdV だけ異なっている。もし変形に際し体積変化がないと仮定すれば^{*1},

$$f = (\partial A / \partial L)_{T,V} \quad (18)$$

さて、1.~3.の仮定から、 N 本の分子鎖からなる網目の自由エネルギーは、式(12)より、

$$A_u = A' + kT \sum_{i=1}^N b^2 (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) \quad (19)$$

ここで A_u は未変形網目の自由エネルギーである。変形状態では仮定4を使い、

$$A_d = A' + kT \sum_{i=1}^N b^2 (\alpha_1^2 x_i^2 + \alpha_2^2 y_i^2 + \alpha_3^2 z_i^2) \quad (20)$$

となる。ここで $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ はそれぞれ x, y, z 方向の伸長比である(第1章の λ に相当する)。式(3)の定義より、 i 番目の分子鎖では、

$$r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 \quad (21)$$

で、等方的なランダム鎖ではすべての方向は同確率であるので、

$$x_i^2 = y_i^2 = z_i^2 = r_i^2 / 3 \quad (22)$$

したがって、式(20)を書き替えると、

$$\Delta A = \frac{1}{3} kT \sum_{i=1}^N b^2 r_i^2 (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - 3)$$

*1 一軸伸長でエラストマーの体積は数百分の1%増加することがよく知られている²⁾。ここでは簡単化のために体積不変を仮定する。しかしこの制限は、それほど困難さなしに取り除くことが可能である。

$$= \frac{1}{3} NkT \langle b^2 r^2 \rangle (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - 3) \quad (23)$$

ここで,

$$\langle b^2 r^2 \rangle = \sum_{i=1}^N b^2 r_i^2 / N$$

式(5)と

$$\sum_{i=1}^N r_i^2 / N \equiv \langle r_f^2 \rangle$$

の定義より,

$$\langle b^2 r^2 \rangle = \frac{3}{2} (\langle r_f^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle) \quad (24)$$

を得, 式(23)は, 以下のようになる.

$$\Delta A = \frac{1}{2} NkT \langle \langle r_f^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle \rangle (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - 3) \quad (25)$$

一軸伸長で, 伸長方向を x 軸にとると,

$$\alpha_1 = L/L_0 \equiv \alpha \quad (26)$$

ここで L_0 は試料の初期長, L は伸長後の長さである. 変形に際して試料の体積変化はないと仮定しているので,

$$\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 = 1 \quad (27)$$

式(26), (27)を組み合わせると, 横方向の試料の収縮は,

$$\alpha_2 = \alpha_3 = 1/\alpha^{1/2} \quad (28)$$

で式(25)は,

$$\Delta A = \frac{1}{2} NkT \langle \langle r_f^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle \rangle (\alpha^2 + 2/\alpha - 3) \quad (29)$$

となる.

弾性力は, 式(18)に従って微分を行い,

$$\begin{aligned} f &= \left(\frac{\partial A}{\partial L} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial A}{\partial \alpha} \right)_{T, V} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial L} \right)_{T, V} \\ &= \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial A}{\partial \alpha} \right)_{T, V} \end{aligned} \quad (30)$$

で, ゴム弾性の Gauss 理論による状態方程式^{14)~18)}が得られる.

$$f = \frac{NkT}{L_0} \frac{\langle r_f^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (31)$$

式(31)で, $\langle r_0^2 \rangle / \langle r_f^2 \rangle$ のことをしばしばフロントファクターと呼んでいる.

一軸伸長の際エラストマーの体積は, 数百分の1%増加することをすでに指摘した. これを考慮に入れるには, 式(31)に次の変換を行う.

$$\alpha = \lambda' (V_0/V)^{1/3} \quad (32)$$

ここで, V_0 と V はそれぞれ伸長前後のゴムの体積である. 更に網目中の分子鎖の非摂動の広がりも $(V/V_0)^{2/3}$ だけ増加するはずである. このとき, 式(31)は,

(77)

$$f = GA_0 (\lambda' - V/V_0 \lambda'^2) \quad (33)$$

ここで A_0 は未変形ゴムの断面積で, $N_0 = N/V_0$ であり,

$$G = N_0 kT \langle r_f^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle \quad (34)$$

が, 変形時に体積増加するエラストマーに対する式である^{*2}.

G の意味を明確にするには, 伸長比を,

$$\alpha = 1 + \varepsilon \quad (35)$$

と書き換える. ここで $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$ で伸長ひずみである. 式(35)を式(33)に代入し, 二項定理の一次項までの展開を行うと,

$$f/A_0 = \sigma \cong 3G\varepsilon \quad (36)$$

ここで σ は工学的応力である. 定義から, 伸長弾性率 $E = \sigma/\varepsilon$ である. 体積変化の非常に小さいエラストマーでは, $E = 3G$ と置くことができ, G はゴムのずり弾性率となる.

したがって, Gauss 理論による状態方程式ではゴムの応力は, 式(36)のようにひずみが小さいときひずみに正比例(フック型)することを予測している. しかし, ひずみが大きいとその挙動は式(33)のように非線形になる.

このことをしばしば neo-Hookean 挙動と呼ぶ. どちらの場合も比例定数はずり弾性率である. 式(34)によると, 弾性力は絶対温度に正比例する(式(13)も参照). また, 網目鎖数 N にも正比例している. 理想的には各架橋点では4本の分子鎖が結合し, 各分子鎖には二つの架橋点があるため, 弾性率は架橋度に正比例することとなる. これらの結論は, 実験事実とすべて一致している.

図4は, 実験で得られた応力-ひずみ曲線と式(33)が低ひずみ領域で, 一軸伸長, 圧縮とも非常によく一致していることを示している. しかし理論曲線は, 伸長比が1.3を超すと実験値からはずれ, $\lambda > 4$ での実験値の急上昇を予測することができない. よって, ゴム状弾性に対する Gauss 理論の適用可能範囲は約30%ひずみまでで, それ以上では非 Gauss 理論か, 現象的理論を用いる必要が生じる.

B ゴム状弾性へのエネルギー項の寄与

ゴム状弾性の Gauss 理論を展開する際にエラストマーの内部エネルギーは, 分子鎖のコンホメーションによらないことを仮定した. この仮定 (No. 1) は, 自由エネルギーをコンホメーションによるエントロピーだけで表現するために必要であった. 現実のエラストマーではエネ

*2 式(33)のより厳密な誘導は, Aklonis ら⁸⁾の文献参照.

図4 天然ゴムの一軸伸長と圧縮のデータ(○)と Gauss 理論(—) (式(33))の比較. Treloar²⁾

ルギー項の寄与を完全に無視してしまうことはできない。この効果を検討するために熱力学的状態方程式を

$$dU = +fdL - pdV + TdS \quad (37)$$

と書くか、長さの変化で微分して

$$f = f_e + f_s \quad (38)$$

ここで、

$$f_e = (\partial U / \partial L)_{T, V} \quad (39a)$$

$$f_s = -T(\partial S / \partial L)_{T, V} \quad (39b)$$

f を全体の弾性力とすると、 f_e はエネルギー項、 f_s はエントロピー項である。Maxwell の関係より、熱力学的関係式として、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V, L} \quad (40)$$

が得られる。式(40)、(38)、(39b)を組み合わせて、

$$f_e = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V, L} \quad (41)$$

又は、

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln T} \right)_{V, L} \quad (42)$$

が得られ、全弾性力に対する内部エネルギーの寄与が求まる。しかし実際上一定体積の条件は実現不可能に近い。そこで近似としてゴム状弾性の Gauss 理論による状態方程式(33)を使い、

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln T} \right)_{V, L} = \frac{d \ln G}{d \ln T} + \frac{\beta T}{3} \quad (43)$$

とする。ここで β は等圧熱膨脹率である。式(43)を式(42)に代入^{19), 20)}すると、

$$\frac{f_e}{f} = 1 - \frac{d \ln G}{d \ln T} - \frac{\beta T}{3} \quad (44)$$

となる。式(44)は、エラストマーのずり弾性率の温度依存性と熱膨脹係数が求まれば、ゴム状弾性に対するエネルギー項の寄与が計算できることを示している。天然ゴムでは、 $f_e/f = 0.15$ である。いい換えると天然ゴムの弾性力の15%は、内部エネルギーによって、残りの85%はエントロピー変化によるものである。このような近似は、それほど悪いものではない。

ゴム状弾性への内部エネルギーの寄与が無視できないとしても、式(33)は有用である。式(44)のかたちからこの式が成り立つ範囲では、エネルギー項が全弾性力に占める割合はひずみに依存しないことを示している。そのため、応力-ひずみ曲線の一般的なかたちは影響を受けない。エネルギー効果は無視しても理論曲線は単に一定割合だけ平行移動し、式(38)によるエネルギー項は Gauss 理論による状態方程式の他の面に影響するわけではない。式(33)のずり弾性率 G は、したがって f/A_0 を $(\lambda - 1/\lambda^2)$ に対して、プロットしたときの勾配から求まる。これは、 G を式(34)に現れる量から前もって求めておくことができないためである(現状では、 N_0 もフロントファクターも実験的に求めることはできない)。

内部エネルギーが弾性力に寄与する機構を明らかにするために、式(34)を温度に関して微分すると、

$$\frac{d \ln \langle r_f^2 \rangle}{d \ln T} = 1 - \frac{d \ln G}{d \ln T} - \frac{\beta T}{3} \quad (45)$$

微分に際し、 $N_0 = N/V_0$ 、 $\langle r_0^2 \rangle \propto V_0^{2/3}$ を用いた。式(44)と式(45)の右辺は等しいので、

$$\frac{f_e}{f} = \frac{d \ln \langle r_f^2 \rangle}{d \ln T} \quad (46)$$

式(46)は、ゴム状弾性へのエネルギー項の寄与と非振動鎖のひろがりの温度係数とが関連していることを意味しているが、それは実験でも確認されている。いい換えると網目鎖が、等エネルギー状態にないとする、分子鎖の内部エネルギーは、そのコンホメーションが変化するとともに変わるということである。コンホメーションの変化は、伸長や熱エネルギーの供給変化によっても生じる。

式(46)のもう一つの重要な点は、内部エネルギーの寄与は分子鎖間というよりも分子鎖内の効果に起因するこ

とである。これは、ゴム状弾性の Gauss 理論の仮定 3 にある自由エネルギーの加算性の原理を意味するという意義がある。式(19), (20)を導く際に網目全体の自由エネルギーは、個々の網目鎖の自由エネルギーの和であると仮定している。したがって、これらの網目鎖のコンホメーションは、網目中の隣接鎖の存在によって影響を受けない。すなわち、網目鎖は自由空間でのコンホメーションと同じである。これは、分子鎖間相互作用が無視できるときにのみ可能である。ある種の非常に極性の強いゴムや大変形下では、式(46)はもはや成立しない。

C ゴム状弾性の非 Gauss 理論

Ⅲ. A で論じた統計論は、Gauss 統計に従う網目鎖に基づいている。この分布関数(式(4))が本当に意味を持つのは、かなり小さいひずみまででしかない。すなわち、両末端間距離 r が、 nl よりずっと小さいところまでである。ひずみの大きい $r/nl > 1/3 \sim 1/2$ では、この限界を超えてしまう。このときは、網目鎖の有限伸長性が重要となり、それにふさわしい非 Gauss 統計が必要となる。この分布関数は、Kuhn と Grün²¹⁾ がはじめて導出した。

$$W(r) = C \exp \left\{ -n \left[\frac{r \mathcal{L}^{-1}(r/nl)}{nl} + \ln \frac{\mathcal{L}^{-1}(r/nl)}{\sin h \mathcal{L}^{-1}(r/nl)} \right] \right\} \quad (47)$$

ここで C は規格化定数、 $\mathcal{L}^{-1}$ は逆 Langevin 関数である。 r/nl が小さいとき、式(47)は Gauss 分布の式(4)となる。

ゴム網目のモデルとして、3本の分子鎖がそれぞれ直交座標系の x, y, z 軸方向に平行となっているものを考える。ここで、一軸伸長では体積不変で、アフィン変形を仮定する。Boltzmann の式を使うとエントロピーの表式は、

$$\begin{aligned} S &= S_x + 2S_y \\ &= -kn \left[\frac{r\lambda}{nl} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{r\lambda}{nl} \right) + \ln \frac{\mathcal{L}^{-1}(r\lambda/nl)}{\sin h \mathcal{L}^{-1}(r\lambda/nl)} \right] \\ &\quad - 2kn \left[\frac{r\lambda^{-1/2}}{nl} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{r\lambda^{-1/2}}{nl} \right) + \ln \frac{\mathcal{L}^{-1}(r\lambda^{-1/2}/nl)}{\sin h \mathcal{L}^{-1}(r\lambda^{-1/2}/nl)} \right] \end{aligned} \quad (48)$$

式(48)で全エントロピー S は、3方向の3本の分子鎖のエントロピー(S)の和と考えている。 N_0 本の分子鎖からなるゴムの網目では、単位体積あたりの網目の全エントロピーは、それぞれの S を単純に $N_0/3$ 倍すれば求まる。エネルギー項の寄与を無視すれば、式(38)より、

$$f = \frac{N_0 k T}{3} n^{1/2} \left[\mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda}{n^{1/2}} \right) - \lambda^{-3/2} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{1}{\lambda^{1/2} n^{1/2}} \right) \right] \quad (49)$$

図5 Gauss 理論(---)と非 Gauss 理論(—)による応力-ひずみ関係の予測. Treloar²⁾

となる²⁾。式(49)では、 r のかわりに自由鎖の $(nl^2)^{1/2}$ を使った。この式は、 λ が小さいと Gauss 理論の式となる。図5は、 $n = 25$ のときの応力-ひずみ曲線である。この理論の重要な点は、ひずみが大きいときの応力の立上りを実験(図4)と同じように予測できることである。

式(49)は、エラストマーのS字状の応力-ひずみ曲線を予測しているように見えるが、これがゴム状弾性の定量的表現であるとするわけにはいかない。完全な分子論を展開するには、排除体積効果、分子鎖の絡み合い、エネルギー項の寄与、非アフィン変形、分子鎖の配向などの他の要因も考慮しなければならない。そのような理論は今後の発展にかかっている。これら多くの要因を無視してはいるものの、Gauss 理論は、その簡明さからゴム状弾性の分子論の基本を第1近似で与えるものとして、今後も生き残るであろう。

D 有限変形下の連続体理論

Ⅲ. A とⅢ. C で議論した統計論は、現象の基礎として分子の動力学を考えている。状態方程式は、分子鎖のコンホメーションを考慮して求めている。今度は、高分子の分子機構を考えず、観察できるゴムの挙動のみを考慮した有限変形下の連続体理論について検討する。ここでの最重要問題は、統計論で自由エネルギーを求めたように(式(25))、系内に貯えられる弾性エネルギーをどう表現するかということである。

まず、立方体^{*3}の変形を考える。あるひずみ状態になるまでには、ある量の仕事が必要であり、それは物体中にひずみエネルギーとして貯えられている。

$$\bar{W}(\lambda_i) = \int_{\lambda_1=1} \sigma_1 d\lambda_1 + \int_{\lambda_2=1} \sigma_2 d\lambda_2 + \int_{\lambda_3=1} \sigma_3 d\lambda_3 \quad (50)$$

ここで λ は、式(20)での α に対応する主軸方向の伸長比である。このエネルギーは、ひずみ状態の一価関数で、

*3 第1章の図7も参照。

それがひずみの関数として求まっていれば、物質の弾性的性質は完全に定義できることになる。主軸方向の伸長比で表したひずみエネルギー関数は、分子機構を無視して決めてあるが、等方性固体ではある対称性の条件を満たしていなければならない*4。まず、立方体の鏡映を考えてみる。つまり、 λ のひとつを例えば λ_1 を $-\lambda_1$ に置き換える。これは立方体が何の変形も起こさない剛体運動である。このような操作に対してひずみエネルギー関数は変化してはならない。したがって、 $\bar{W}$ は λ^2 に依存することになる。次に、 λ を3つのどの主軸にあてるかは任意である。例えば一軸伸長では $\lambda(\alpha)$ を式(26)のように決めたが、 λ_2 や λ_3 を λ としていけない理由はない。ひずみエネルギー関数は、そのような座標軸の選び方や交換に対して不変でなければならない。これらの考察から、 $\bar{W}$ をいわゆるひずみ不変量 I で表現^{23, 22)}することになる。

$$\bar{W} = \bar{W}(I_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad (51)$$

ここで、

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (52a)$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \quad (52b)$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \quad (52c)$$

第3のひずみ不変量は明らかに

$$I_3 = (V/V_0)^2 \quad (53)$$

で、非圧縮性物質では1である(式(27)を見よ)。

等方性物質に対するひずみエネルギー関数の最も一般的なかたちは、べき級数表示で、

$$\bar{W} = \sum_{i,j,k=0}^{\infty} C_{ijk} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j (I_3 - 1)^k \quad (54)$$

かつこの量は、ひずみがないときひずみエネルギーが消えるように選んである(式(23)参照)。式(54)のどの項までとるか前もって決めることはできないので、まず最低次の項を検討してみる。 $i = 1, j = 0, k = 0$ では、

$$\bar{W} = C_{100}(I_1 - 3) \quad (55)$$

これは、Gauss 理論に出てくる変形に対する自由エネルギーの式(25)と関数的には同じである。応力-ひずみ関係は、式(50)を微分すれば求まる。一軸伸長では、

$$\lambda_1 = \lambda \quad (56)$$

式(52c)と(53)から、式(28)のかわりに

$$\lambda_2 = \lambda_3 = (V/V_0 \lambda)^{1/2} \quad (57)$$

を得て式(55)は、

$$\bar{W} = C_{100}(\lambda^2 + 2V/V_0 \lambda) \quad (58)$$

$2C_{100} = G$ とおき、応力 $\sigma = f/A_0$ より、

$$\sigma = \frac{\partial \bar{W}}{\partial \lambda} = G(\lambda - V/V_0 \lambda^2) \quad (59)$$

となる。これは、neo-Hookean 式であり、形の上では Gauss 理論の式(33)と同じである。もし $i = 0, j = 1, k = 0$ の項も加えると、

$$\bar{W} = C_{100}(I_1 - 3) + C_{010}(I_2 - 3) \quad (60)$$

となり、一軸伸長では、

$$\sigma = (2C_1 + 2C_2/\lambda)(\lambda - V/V_0 \lambda^2) \quad (61)$$

となる。単純化のために $C_1 = C_{100}, C_2 = C_{010}$ と置いた。

式(61)は、Mooney-Rivlin 式^{22, 23)}として知られている。

Mooney-Rivlin 式は、neo-Hookean 式又は Gauss 理論式と違い、 C_2 項が追加されている。もし、 $V/V_0 = 1$ なら式(59)は $\sigma/(\lambda - 1/\lambda^2)$ が定数 G になることを予測している。一方式(61)は、 $\sigma/(\lambda - 1/\lambda^2)$ が λ^{-1} の関数となっていることを予測している。もし、 $\sigma/(\lambda - 1/\lambda^2)$ を $1/\lambda$ に対して図示すると、式(61)より勾配 $2C_2$ 切片 $2C_1$ の直線が得られるはずである。図4の応力-ひずみ曲線をこのようにして図6に示した。 $1/\lambda > 0.4$ までは実験データが Mooney-Rivlin 式によく一致している。これ以上 ($\lambda > 2.5$) では、Mooney-Rivlin 式からのずれが大きくなってくる。ひずみの大きいところでの応力の立上りを説明するには、式(54)のひずみエネルギー関数にもうひとつの項 C_{200} ^{24)~26)}を加えて、

$$\bar{W} = C_{100}(I_1 - 3) + C_{200}(I_1 - 3)^2 + C_{010}(I_2 - 3) \quad (62)$$

簡単化のため、 $V/V_0 = 1$ では応力 $\sim$ ひずみ関係は、

$$\sigma = (C + C'/\lambda + C''\lambda^2)(\lambda - 1/\lambda^2) \quad (63)$$

ここで $C = 2(C_{100} - 6C_{200})$, $C' = 2(4C_{200} + C_{010})$, $C'' = 4C_{200}$ である。この3定数を使うと、図6のように実験値と更によく一致する式が求まる。

これらの現象論的状態方程式は、応力-ひずみの実験値を記述するように発展してきたものであり、その誘導には分子モデルを一切仮定していないことをもう一度確認しておく必要がある。いくつかの文献では、定数に分

図6 硫黄加硫天然ゴムの Mooney-Rivlin プロット。実線は式(61)、点線は式(63)。Sato²⁶⁾

*4 この理論は、変形したエラストマーが等方性であるという限度内でしか有効でない(100~200%ひずみまで)。

子論的機構をあてはめようとしているが(例えば C_2 項), うまくいっていない. その理由は, これらの定数は分子論的には無意味なひずみエネルギー関数の展開項から任意に選んできたものだからである.

IV ゴム状弾性論の応用

A 膨潤エラストマー

架橋したエラストマーを適当な溶媒に浸せきすると, それは溶解せずに溶媒を網目中に吸収して等方的に膨脹する. したがって, 膨潤は3次元の変形である. 膨潤ゴムの体積に対する乾燥ゴムの体積の比を V_r とすると, 膨潤ゴムの単位体積当たりの neo-Hookean ひずみエネルギー関数を次のように書くことができる.

$$\bar{W}_s = V_r \bar{W}_d = V_r [C_{100}(I_{1d} - 3)] \quad (64)$$

ここで添字の S, d は, それぞれ膨潤及び乾燥試料に対応する. 式(64)中でひずみ不変量 I_{1d} は, 膨潤, 伸長を通じて乾燥ゴムでの λ_d で定義されている.

$$I_{1d} = \lambda_{1d}^2 + \lambda_{2d}^2 + \lambda_{3d}^2 \quad (65)$$

しかし, 膨潤は等方的変形なので, λ_s は3つの主軸に対して丁度 $V_r^{-1/3}$ である. λ_d 群と λ_s 群(膨潤ゴムの伸長による変形のみ)の関係は,

$$\begin{aligned} \lambda_{1d} &= \lambda_{1s} V_r^{-1/3}, \lambda_{2d} = \lambda_{2s} V_r^{-1/3}, \\ \lambda_{3d} &= \lambda_{3s} V_r^{-1/3} \end{aligned} \quad (66)$$

となる. もし膨潤ゴムの伸長したとき体積変化がないとすると, 式(27)と同様に,

$$I_{3s} = \lambda_{1s}^2 \lambda_{2s}^2 \lambda_{3s}^2 \quad (67)$$

一軸伸長では, 式(56), (57)と同様に,

$$\lambda_{1s} = \lambda_s, \lambda_{2s} = \lambda_{3s} = \lambda_s^{-1/2} \quad (68)$$

よって, 膨潤エラストマーの neo-Hookean ひずみエネルギー関数は,

$$\bar{W}_s = G V_r^{1/3} (\lambda_s^2 + 2/\lambda_s - 3) \quad (69)$$

式(59)の方法を使うと, 応力-ひずみ²⁾の関係式は,

$$\sigma_s = G V_r^{1/3} (\lambda_s - 1/\lambda_s^2) \quad (70)$$

式(70)は, 式(59)と $V_r^{1/3}$ だけ異なる. いい換えると, エラストマーのずり弾性率は, 膨潤の増加に伴って $V_r^{1/3}$ に比例して減少する. いま Gauss 理論での G (式(34))を考えると, 膨潤が増加すると単位体積当たりの網目鎖数は $N_0 V_r$ で減少し, 膨潤網目中の分子鎖の二乗平均両末端間距離は $\langle r_0^2 \rangle V_r^{-2/3}$ となる. よって膨潤エラストマーのずり弾性率は,

$$G_s = N_0 k T V_r^{1/3} \frac{\langle r_0^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} = G V_r^{1/3} \quad (71)$$

となり, 実験値や連続体理論の予測とも一致する.

(81)

B 充てん及び半結晶性エラストマー

エラストマーに補強性充てん剤を混入すると, 系の弾性率が増加する. 弾性率の増加を充てん剤容積分率 (ϕ) の関数としてよく使われる式は, Guth-Smallwood²⁷⁾ の式

$$G_f/G = 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2 \quad (72)$$

である. ここで G は未充てんエラストマーのずり弾性率, G_f は充てんエラストマーのずり弾性率である. 式(27)は, ϕ が0.3位まで使える.

充てん剤効果の物理的基本は次のとおりである. 充てん剤の弾性率(例えばカーボンブラック)は, 通常エラストマーであるマトリックスの弾性率よりはるかに高い(約5たけほど高い)ため, 試料に外力を与えても充てん剤自身はほとんど変形しない. このために試料のひずみは全体としてすべてエラストマーにかかることになる.

いい換えれば, 充てん剤が変形しただけゴム相の実際のひずみは試料全体のひずみより大きくなる. 実際のひずみの増大分は, 式(72)の右辺に与えられている. この量を“ひずみ増幅因子”²⁸⁾と呼んでいる. エラストマーマトリックスの実際の伸長比 A は, 加えたひずみ ϵ と,

$$A = 1 + (1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2)\epsilon \quad (73)$$

という関係になる. Mullins と Tobin²⁹⁾は, カーボンブラックを $\phi = 0.138$ まで充てんした天然ゴムについて Mooney-Rivlin プロットを行い, それらが同一曲線上に乗ることを示した. このデータは, 充てん剤のひずみ増幅効果を強く裏付けている.

充てん剤効果の面白い例は, 半結晶性高分子の弾性にも見られる. このような高分子中の微結晶は, 充てん剤や架橋点の働き^{30), 31)}をする. このため ϕ を結晶化度とすれば, 式(72)は半結晶性高分子にも適用可能となる. ずり弾性率は式(34)で定義され, Gauss 理論も使うことができる. Tobolsky は, 結晶化度がそれ程高くないならば, 無定形状態の分子鎖数を,

$$N_0 = (1 - \phi)\rho/\nu m \quad (74)$$

とすれば, 式(33)を半結晶性エラストマーにも適用可能なことを示した. ここで ρ は高分子の密度, ν は分子鎖中の非結晶性連鎖の平均長, m は各要素の分子量である.

C 化学変化しているエラストマー

ここまでは, エラストマーの化学的性質はひずみを加えた状態でも変化しないとして, ゴム状弾性を論じてきた. しかし実際では, 当然化学変化が生じている^{32)~34)}と考えてよい. 例えば, 架橋エラストマーを高温で一定ひずみ状態に置いておき, 力を取り去ると, 完全に初期

長さには戻らない。このような非可逆変形をしばしば永久ひずみ⁹⁾と呼んでいる。

永久ひずみは、分子鎖の切断と架橋反応が同時に起きるために生じる。網目中の分子鎖は、ひずみをかけると化学反応によって徐々に切断されて活性点になる。ひずみのかかった平衡状態下の試料中では、これらの反応グループが架橋して新しい網目が形成される。外力を取り去ると、最初からあった網目は試料をもとの無ひずみ状態にもどそうとするが、新しく形成された第2の網目は、それがもとに戻るのに対して抵抗する。結局試料はこの二つの力が釣り合う長さまでしか収縮できず、永久ひずみが観察されるようになる。

実験的には、分子鎖の切断と架橋が同時に起きる現象を連続及び不連続応力緩和で研究することができる。平衡状態では変形時のエラストマーの弾性力は、多分ゴム状弾性の状態方程式のどれかで表すことができるであろう。しかし、もし分子鎖が切断すると試料を一定長に保っておけば(連続応力緩和)、有効な架橋点が変わるので、応力は時間の関数として減少する。不連続応力緩和実験では、試料にひずみをかけずに連続応力緩和実験と同じ高温にしておく。そして適当な時間をおいて、試料を急いで伸長し、その応力を測定する。その後、次の測定まで試料にはひずみをかけない条件にしておく。もし切断のみが起きていれば、二つの方法は同じ応力緩和曲線を与えるはずである。しかし、架橋反応が同時に起きているとすれば、不連続応力緩和は、連続応力緩和よりもゆるやかに応力が減少するはずである。というのは分子鎖の切断による効果は、無ひずみ状態下の架橋により、もとの網目が“修理”されるために補償されているからである。天然ゴムのデータを図7に示した。

連続及び不連続応力緩和のデータから、ゴム状弾性の

図7 130°C, 50%伸長時の天然ゴムの連続及び不連続応力緩和。Andrews³²⁾ら

状態方程式を使って、永久ひずみを計算することができ。簡単化のためにここではひずみによる体積膨脹を無視するとして、式(31)を使う。永久ひずみの条件は、2種の網目による力が釣り合うということである(これらは、図7中でXとUとしてある)。永久ひずみの定義は、

$$\epsilon_p = \left(\frac{L_s - L_0}{L_x - L_0} \right) \times 100 \quad (75)$$

ここで L_s は、時間 t で永久ひずみが問題となる新しい無ひずみ状態での試料長 L_0 は、もとの試料の無ひずみ状態での試料長、 L_x はひずみを加えたときの試料長である。この試料のもとの試料長での、網目による平衡力は、式(31)より、

$$f_u = \frac{N_u k T}{L_0} \frac{\langle r_f^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \left[\left(\frac{L_s}{L_0} \right) - \left(\frac{L_0}{L_s} \right)^2 \right] \quad (76)$$

これは、時間 t での連続応力緩和曲線から求まる。 N_u は初期長 L_0 での平衡状態時の鎖の総数である。化学反応が起きた後では、試料は最初の試料寸法にはならないので、力を伸長した試料の断面積 A_s 当たりにしたほうがわかりやすい。すると式(76)は、次のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} \frac{A_s}{f_u} &= \frac{N_u k T}{L_0 A_s} \cdot \frac{\langle r_f^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \left[\left(\frac{L_s}{L_0} \right) - \left(\frac{L_0}{L_s} \right)^2 \right] \\ &= \frac{N_u k T}{L_s A_s} \frac{\langle r_f^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \left(\frac{L_s}{L_0} \right) \left[\left(\frac{L_s}{L_0} \right) - \left(\frac{L_0}{L_s} \right)^2 \right] \\ &= \frac{N_u k T}{V_0} \frac{\langle r_f^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \left[\left(\frac{L_s}{L_0} \right)^2 - \left(\frac{L_0}{L_s} \right) \right] \end{aligned} \quad (77)$$

体積変化は起きないと仮定したので、 $L_s A_s = V_0 = L_0 A_0$ 。
・ ずり弾性率(式(34))の定義より、

$$\sigma_u' = \frac{f_u}{A_s} = G \left(\frac{N_u}{N} \right) \left[\left(\frac{L_s}{L_0} \right)^2 - \left(\frac{L_0}{L_s} \right) \right] \quad (78)$$

ここで σ_u' は“真の応力”(伸長試料の断面積当たりの力)である。同様に、後から生成した網目による反力は、

$$\sigma_x' = \frac{f_x}{A_s} = G \left(\frac{N_x}{N} \right) \left[\left(\frac{L_s}{L_x} \right)^2 - \left(\frac{L_x}{L_s} \right) \right] \quad (79)$$

ここで N_x は、伸長試料長で平衡状態にある分子鎖数である。永久ひずみ時の長さで、定義より、

$$\sigma_u' = -\sigma_x' \quad (80)$$

σ_x' のマイナスは、反対方向の力を意味している。 σ_u' と σ_x' の式(78)と式(79)を式(80)に代入すると、

$$\left(\frac{N_u}{N_x} \right) \left[\left(\frac{L_s}{L_0} \right)^2 - \frac{L_0}{L_s} \right] = \left(\frac{L_x}{L_s} \right) - \left(\frac{L_s}{L_x} \right)^2 \quad (81)$$

が得られ、式(81)を整理すると、

$$\frac{L_s}{L_0} = \left[\frac{(L_x/L_0)^3 - 1}{(N_u L_x^2 / N_x L_0^2) - 1} + 1 \right]^{1/3} \quad (82)$$

図8 天然ゴムを130°Cで50%伸長したときの永久ひずみデータと理論式(84)の比較. Andrews³²⁾ら

であり、式(75)の永久ひずみの定義を書き換えると、

$$\varepsilon_p = \frac{(L_x/L_0) - 1}{(L_x/L_0) - 1} \times 100 \quad (83)$$

なので式(82)を式(83)に代入し、整理する³²⁾と、

$$\varepsilon_p = Q_3 \left\{ \left[\frac{Q_1}{Q_2(N_u/N_x) + 1} + 1 \right]^{1/3} - 1 \right\} \quad (84)$$

ここで、

$$Q_1 = (L_x/L_0)^3 - 1$$

$$Q_2 = (L_x/L_0)^2$$

$$Q_3 = 100 / [(L_x/L_0) - 1]$$

である。 N_u/N_x という比は、連続(c)及び不連続(i)応力緩和測定より実験的に求めることができる。

$$\frac{N_u}{N_x} = \frac{[\sigma'(t)/\sigma'(0)]_c}{[\sigma'(t)/\sigma'(0)]_i - [\sigma'(t)/\sigma'(0)]_c} \quad (85)$$

図8に、式(84)と永久ひずみのデータの比較を示した。理論と実験の一致は非常に良い³²⁾。

謝 辞

Teacher-Scholar Grant をいただいた Dreyfus 基金に感謝する。

引用文献

- 1) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry." Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
- 2) L. R. G. Treloar, "Physics of Rubber Elasticity," Oxford Univ. Press, London and New York, 1958.
- 3) K. H. Meyer, G. von Susich and E. Valko: *Kolloid-Z.* **59**, 208 (1932).
- 4) W. Kuhn: *Kolloid-Z.* **68**, 2 (1934).
- 5) E. Guth and H. Mark: *Monatsh. Chem.* **65**, 93 (1934).

- 6) A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers." Wiley, New York, 1960.
- 7) F. Bueche, "Physical Properties of Polymers." Wiley (Interscience), New York, 1962.
- 8) J. J. Aklonis, W. J. MacKnight and M. Shen, "Introduction to Polymer Viscoelasticity." Wiley (Interscience), New York, 1972.
- 9) W. Kuhn: *Kolloid-Z.* **76**, 258 (1936).
- 10) M. V. Volkenstein, "Configurational Statistics of Polymeric Chains." Wiley (Interscience), New York, 1963.
- 11) T. M. Birshtein and O. B. Ptitsyn, "Conformations of Macromolecules." Wiley (Interscience), New York, 1966.
- 12) P. F. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules." Wiley (Interscience), New York, 1969.
- 13) W. Kuhn: *Kolloid-Z.* **87**, 3 (1939).
- 14) H. M. James and E. Guth: *J. Chem. Phys.* **11**, 455 (1934); *J. Polym. Sci.* **4**, 153 (1949).
- 15) P. J. Flory: *Chem. Rev.* **35**, 51 (1944); *J. Am. Chem. Soc.* **18**, 5232 (1956); *Trans. Faraday Soc.* **5**, 829 (1961).
- 16) M. S. Green and A. V. Tobolsky: *J. Chem. Phys.* **14**, 80 (1943); A. V. Tobolsky, D. W. Carlson, and N. Indictor: *J. Polym. Sci.* **54**, 175 (1961).
- 17) F. T. Wall: *J. Chem. Phys.* **10**, 485 (1942); **11**, 527 (1943).
- 18) J. J. Hermans: *Trans. Faraday Soc.* **43**, 491 (1947); *J. Polym. Sci.* **59**, 191 (1962).
- 19) M. Shen: and P. J. Blatz: *J. Appl. Phys.* **39**, 4937 (1968).
- 20) M. Shen: *Macromolecules* **2**, 358 (1969).
- 21) W. Kuhn and F. Grün: *Kolloid-Z.* **101**, 248 (1942).
- 22) R. S. Rivlin, in "Rheology" (F. Eirich, ed.), Vol. 1, p. 351. Academic Press, New York, 1956.
- 23) M. J. Mooney: *J. Appl. Phys.* **11**, 582 (1940).
- 24) A. Signorini: *Ann. Mater. Pura Appl.* **39**, 147 (1955).
- 25) Y. Sato: *Rp. Prog. Polym. Phys. Jpn.* **9**, 369 (1969).
- 26) N. W. Tschoegl: *J. Polym. Sci., Part A-1* **9**, 1959 (1971).
- 27) H. M. Smallwood: *J. Appl. Phys.* **15**, 758 (1944).
- 28) E. Guth: *J. Appl. Phys.* **16**, 20 (1945).
- 29) L. Mullins and N. R. Tobin: *Trans. Inst. Rubber Ind.* **33**, 2 (1956).
- 30) A. V. Tobolsky, *J. Chem. Phys.* **37**, 1139 (1962).
- 31) L. E. Nielsen and F. D. Stockton: *J. Polym. Sci., Part A* **1**, 1955 (1963).
- 32) R. D. Andrews, A. V. Tobolsky and E. E.

Hanson: *J. Appl. Phys.* **16**, 352 (1946).

33) J. P. Berry and W. F. Watson: *J. Polym. Sci.* **18**, 201 (1955).

34) P. Thirion and R. Chasset: *Rubber Chem.*

Technol. **37**, 617 (1964); see also in "Physics of Non-Crystalline Solids" (J. A. Prins, ed.), p. 345, North-Holland Publ., Amsterdam, 1964.

新刊紹介

シール技術十人十話

A 5 判 240ページ ¥1,900

メカニカルシールと私	鷺田 彰	㈱荒井製作所常務
シール工学の確立	井本 立也	日本バルカー工業㈱専務
シールの極限	音馬 峻	ニチアス㈱東京支社長
ラビリンス採集 (故人) 小茂鳥和生		慶応義塾大学工学部教授
シール環境の重要性	近森 徳重	㈱阪上製作所研究部長
トライボロジーとシール	石渡 秀男	日本オイルシール工業㈱専務
精度の重要性とその限界	赤岡 純	玉川大学工学部教授
設備の信頼性向上について	田中 史雄	川崎製鉄㈱設備技術室主査
評価技術と開発研究	川村 敏雄	㈱小松製作所技術研究所
軸受とシールの間	森 美郎	京都大学工学部教授

お申し込みは 〒104 東京都中央区銀座8-15-4

(有) 新 樹 社

03 (542) 9324

研究者、機械メーカー、シールメーカーなどシール技術に関するプロフェッショナルたちが明かす、知見と経験実績の書。

二度のオイルショックを乗り越え、我が国産業界の省エネルギー技術は世界のトップレベルにある。しかし密封技術に限れば、その知識は一部の人のものでしかない。

本書は、そのタイトルのとおり、随筆風の肩の凝らない読みものである。しかし、それぞれの立場でシール研究開発に取り組んできた10人の筆者の話は、単なる思い出話・経験談では終わっていないようだ。

読者はハウツウものからでは決して得ることのできないシールの本質・考え方を、筆者らの体験を通して学びとることができるのではないか。

「フィロソフィーとテクノロジーは車の両輪であって、どちらが欠けても真の発展は望めない。この本は間接的には、テクノロジーと密接なかかわりを持つと同時に、直接的にはフィロソフィーの糧となるエッセンスを提供するものである」(序文より)。