エラストマーの破壊特性を支配する ヒステリシスエネルギーの役割

深堀 美 英*

1. は じ め に

先の『高分子における破壊力学の功罪』において、実在の高分子で実測される破壊抵抗力(破壊靱性)は、破断面(新しい平面)を形成するのに必要な理論的分子切断力に比べ、 $10^2 \sim 10^3$ も大きいということを見てきた。更に、破壊靱性値の大部分は、変形下で破壊と同時に進行する別の現象、例えばプラスチックにおけるクレイジング、エラストマーでのヒステリシスロス発現に消費されてしまい、残りのわずかな部分を実際の破断面形成(亀裂進展)に費やされることがわかった。

本稿ではエラストマーの場合に絞って、“一体、どのようなメカニズムでヒステリシスエネルギーは系の破壊抵抗力を $10^2 \sim 10^3$ も大きく出来るのか”ということを考えてみたい。周知の通り、ほとんどのエラストマーはカーボンブラックをはじめとする固体微粒子補強により、その破壊強度、破断エネルギー、疲労耐久性、耐摩耗性などが大幅に向上する。そして多くの場合、それらは充てんに伴うヒステリシスエネルギーの増大に起因していると言ってよい。したがって、破壊特性の向上に果たすヒステリシスエネルギーの役割を知ることは、エラストマーの補強を考えるうえでも非常に重要である。なお、本稿と前出の『高分子における破壊力学の功罪』は相補の関係にある。

2. エラストマーにおける破壊抵抗値の実測値と理論値の差異

2.1 破壊靱性値 T_c の定義と T_c の実測値

Rivlin & Thomas¹⁾ は Griffith 理論²⁾ に準拠して、亀裂進展推進力としてのひずみエネルギー解放率(亀裂進展に伴うひずみエネルギー ξ_s の低下量) $T(= -\partial \xi_s / \partial C)$ を定義し、 T がある臨界値 T_c に達した時系は亀裂成長を開始するとして、破壊抵抗力(破壊靱性又は引裂きエネルギー) T_c を定めた。つまりこの臨界値 T_c は、実在のエラストマー系に新たな表面を形成するのに必要な外部から与えられるエネルギーである。

各種のエラストマーについて T_c 値が測定された。図 1³⁾ および図 2³⁾ は各々、加硫 SBR およびカーボンブラック充てん加硫 SBR の T_c 値を温度、速度に対してプロットしたものである。この図で特徴的なことは、 T_c 値は、①特殊条件下を除けば $10^3 \sim 10^5 \text{ Jm}^{-2}$ の値であり、②温度、速度

図1 加硫SBRの T_c の温度、速度依存性³⁾

図2 カーボンブラック充てん加硫SBRの T_c の温度、速度依存性³⁾

* (株) 一条工務店免震住宅推進部 (〒432-8064 浜松市倉松町4040) 主幹, PhD., 昭和45年, 九州大学工学部応用化学科修士卒業。同年, (株) プリヂストン入社, 昭和49~51年, ロンドン大学留学。平成12年, (株) プリヂストン退社, 同年(株) 一条工務店入社, 現在に至る。専門は高分子物性, 日本ゴム協会評議員。

図3 WLF式に基づいて得られた加硫SBRの破断強度 σ_B の合成曲線⁸⁾

依存性が常に大きい、という点である。つまり、 T_c 値はゴムの粘弾性挙動に強く依存していることがわかる。

2.2 分子切断エネルギー T_0 の理論値および実測値

Lake & Thomas⁴⁾ は、架橋高分子鎖において1個のC-C結合が破壊する時、その網目鎖を構成する他の総てのC-C結合もほぼ破壊点まで伸張しているに違いないと考えた。この結果、新たな表面を形成するための分子切断エネルギーは、ゴム弾性論と統計論の考え方を導入することにより、式(1)で与えられることを導いた。

$$T_0 = (1/2) \cdot L N n U_B \quad (1)$$

ここで、 L は未伸張状態での架橋点間距離、 N は単位体積あたりの分子鎖数、 n は架橋点間のモノマー数、 U_B はC-C結合の解離エネルギーである。式(1)から、架橋点間分子鎖長が長いほど1つの分子鎖を切断するのに多くのエネルギーが必要であることがわかる。こうして得られた T_0 の理論値は約 20 Jm^{-2} であった。

一方、 T_0 値を実験的に求めようという試みも行われた。Lake & Lindley⁵⁾ は繰り返し変形を与えた時、亀裂成長が起る最小の T_0 値として約 50 Jm^{-2} の値を得た。Muller & Knauss⁶⁾ は膨潤ウレタンゴムをほとんど平衡条件に近い高温低引裂き速度下で測定し、やはり 50 Jm^{-2} を得た。またAhagon & Gent⁷⁾ も種々の架橋度をもつBRで $40 \sim 80 \text{ Jm}^{-2}$ を得ている。以上を総合すると、 T_0 値はゴム種にあまり関係なく 40 Jm^{-2} 程度と考えてよく、したがって T_0 値は T_c 値の $10^2 \sim 10^3$ も大きいことがわかる。

3. エラストマーの破壊特性を支配する粘弾性因子 (ヒステリシスエネルギー)

3.1 時間-温度換算則の成立

驚くべきことに、微小変形を基本とする線形粘弾性における時間-温度換算則が、架橋エラストマーの多くの破壊現象においても成り立つことが見出されている。図3⁸⁾

図4 加硫SBRの破断エネルギー W_B とヒステリシスエネルギー H_B の関係¹⁰⁾

は加硫SBRを $-67.8 \sim 93.3^\circ\text{C}$ の温度範囲で伸長速度 V の引張破断試験を行ったときの合成曲線である。この曲線の縦軸は各温度で得られた破断応力 σ_B に温度補正(T_s/T)を行った $\log(\sigma_B \cdot T_s/T)$ である。横軸の $\log(1/Var)$ は $\log V$ の曲線を $\log V$ 軸に沿って $\log a_T$ だけ移動させることにより、基準温度 $T_s (= 263\text{K})$ における曲線に重ね合わせて得られたものである。この移動距離 $\log a_T$ と各測定温度 T の間にWLF式が成り立つ。

上に驚くべきことに…と書いたのには2つの意味がある。1つは高分子鎖としては粘弾性挙動が最も抑えられているはずの架橋高分子で、WLF式が成り立つということであり、もう1つは線形粘弾性の取扱いからかけ離れた破断という大変形領域でも、WLF的な換算が成り立つということに対してである。このことは、分子鎖中のほんの所々(100ユニットに1か所程度)にある架橋点は、高分子鎖の動き全体をほとんどじゃましないということを意味している。また高分子鎖のもつ粘弾性的性格は、変形量の大きさととはほとんど関係なく同一の挙動として発現するというのである。

3.2 破壊を支配するヒステリシスエネルギー

高分子材料の破壊現象に材料の粘弾性的特性が大きく関わっているのを最も直接的に表すものとして、強度とヒステリシスエネルギーの関係がGroschら^{9), 10)}によって見出された。図4¹⁰⁾は架橋ゴムの引張伸長における破断エネルギー W_B (破断点までの加荷時の応力-ひずみ曲線下の面積)と破断直前でのヒステリシスエネルギー H_B との関係であり、両者の間に式(2)が成り立つことを示す実験例である。

$$W_B = K H_B^{2/3} = K^3 h_B^2 \quad (2)$$

ただし h_B はヒステリシス比($h_B = H_B/W_B$)である。カーボン充てんSBR加硫ゴムにおいて各カーボン量に応じて $2/3$ 乗則が成り立つことがわかる。

図5 非線形材料におけるLoading曲線とUnloading曲線の模式図

図7 亀裂先端におけるLoading場とUnloading場を示す模式図

4. ヒステリシスエネルギーによる破壊抵抗力増大のメカニズム

4.1 破壊靱性とヒステリシスエネルギー

これまで見てきたように、プラスチックにしろエラストマーにしろ、一般的測定条件下で得られる破壊靱性値 G_c や T_c は理論値 G_0 や T_0 に比べ、けた違いに大きい。特に、エラストマーの破壊現象はその材料のヒステリシスエネルギーと密接に関係する。ところが、このヒステリシスエネルギーがどのような機構で破壊現象に係わっているかは解らないままに放置されていた。例えば、ヒステリシスエネルギーの大きい材料では破壊進行中の応力緩和によって応力の低下することが破壊条件を緩和するという見方もあったが、それは高々数10%程度であって、けた違いの値とは関係ない。

以下に取り扱う Andrews 理論は、実測で得られる T_c 値を理論的に得られる分子切断エネルギー T_0 と亀裂進展に伴って系から散逸されるヒステリシスエネルギーに分離し、 T_c が両者の積の形で与えられることを理論的に導いたものである。こうして初めて、 T_c 、 G_c といった破壊靱性値の物理的意味が明確になった。

4.2 亀裂先端応力場におけるLoading場とUnloading場

Andrews 理論¹¹⁾の基本は亀裂先端付近の応力場をloading場とunloading場に分けて考えた点にある。Griffith 理論や線形破壊力学はもとより、Rivlin & Thomas 理論¹⁾においても、材料に関しては応力-ひずみ関係にヒステリシ

図6 亀裂付近のひずみエネルギー密度の分布図。破線は極大値を結ぶ軌跡¹²⁾

図8 図7における微小量の亀裂進展に伴う極大応力の尾根の移動

スロスが発現しないということを前提にしている。つまり応力が決まればひずみは一義的に決まる(又はその逆)と仮定しており、これは材料が線形弾性体又は非線形弾性体(応力-ひずみ関係は非線形であるが、ヒステリシスロスが発現しない物質)であるときのみ成り立つ。しかし現実の材料の多くはloading(加荷)時とunloading(除荷)時では応力-ひずみ関係が異なり、いわゆるヒステリシスループを描く。つまり実在の非線形材料では、変形が増大するような条件下では、ひずみの増加に伴う応力の増加はloading曲線に従って増加するが、いったん大きくなった変形から逆に変形が小さくなるような条件下では、unloading曲線に従って応力は低下する(図5)。したがって同一ひずみでみると、loading時の応力に比べunloading時の応力はヒステリシスエネルギーの大きさの分だけ低下することになる。ところで亀裂先端の応力場を見ると、例えば図6¹²⁾に見られるように、亀裂先端を頂点とする応力(ひずみエネルギー)分布が発生し、極大応力の尾根(図中の点線)が現れる。図7はこのことを模式的に表したものであり、亀裂先端を通る尾根 M_1 と、 M_1 が亀裂先端から微小距離 Δy だけy軸方向に移動した M_2 が表示されている。ところで図7における曲線 M_1 上の任意の点をbとし、y軸に平行な $\overline{x_1x'_1}$ 上のbより右側の点(亀裂先端より前方)をc、左側の点(亀裂先端より後方)をaとしたときの、a, b, c点における応力の大きさを模式的に表したものが図8のa, b, c

である。さて図7において亀裂が y 軸方向に Δy だけ進展し、極大応力の尾根が M_1 から M_2 に移動したとすると、図8において c 点の応力は尾根が近づくために増加し、一方 a 、 b 点の応力は尾根が遠ざかることによって a' 、 b' へと低下する。つまり亀裂の先端の応力場は図7に見られるように応力極大の尾根(M)を境にしてその前方がloading場、その後方(図中ハッチング部)がunloading場に分割されるのである。したがって亀裂が進展するときloading場にある要素は図5のloading曲線に基づく応力-ひずみ関係に従い、一方unloading場にある要素はunloading曲線に基づいた応力-ひずみ挙動を示すはずである。

4.3 Andrews理論¹¹⁾

Andrews理論では、①まず、亀裂を含んだ物質をある変形状態に置いた時の系全体の応力状態、つまりひずみエネルギー量を求め、②続いて、その亀裂が微小長さ成長したときのひずみエネルギーの解放(低下)量を求める。これは、亀裂の成長に伴って解放されるひずみエネルギーの量は、成長開始時の系のひずみエネルギーが高いほど大きいからである。

まず、亀裂を含む物質を線形弾性体と非線形・不可逆性材料に分けて考える。線形弾性体である限り、応力-ひずみ関係におけるLoading曲線とUnloading曲線は同一なので、応力場をLoading場とUnloading場に分割する必要がない。したがって、系全体のひずみエネルギーはLoading曲線に基づく高いひずみエネルギーとなり、亀裂進展に伴うひずみエネルギー解放量も大きいものとなる。一方、現実の非線形・不可逆性材料の場合、Loading場はLoading曲線による高いひずみエネルギーであるが、Unloading場ではヒステリシス比($h = H/W$)の分だけUnloading曲線が低くなるので、対応するひずみエネルギーも低くなり、結局、合計としての系全体のひずみエネルギーが線形弾性体に比べ低くなる。その結果、亀裂進展に伴うひずみエネルギー解放量も小さくなる。つまり、外力によって同じ変形状態に置かれても、非線形・不可逆性材料ではヒステリシスエネルギーの分だけひずみエネルギー解放率が小さくなり、亀裂進展が小さく(遅く)なる。

以上の考え方に基づいて導かれたAndrews理論の結論として、非線形・不可逆性材料における亀裂進展開始の臨界値 T_c は、分子鎖切断のエネルギー T_0 に、ヒステリシス比 h と正相関の関係にあるロス関数 $\Phi = \Phi(h)$ を乗じたものとして与えられる。

$$T_c = T_0 \Phi \quad (3)$$

つまり、ヒステリシスのある物質では、分子切断エネルギーの Φ 倍ものエネルギーが与えられて初めて亀裂は進展するということであり、エラストマーでは $\Phi = 10^2 \sim 10^3$ である。

4.4 Andrews理論の意味すること

Andrews & Fukahori¹²⁾は、ヒステリシス比の大きく異なる4種類のゴム状粘弾性体(架橋SBR、架橋EPDM、低密度PE、可塑化PVC)を用いてAndrews理論の実験による検証を行い、同理論の正しさを証明した。ここでは実験の詳細は割愛するが、各種の応力レベルに応じて、亀裂付近の応力場全体の応力分布、ひずみエネルギー分布およびヒステリシス比の分布を求めることにより Φ を求めた。この解析はかなり骨の折れる作業であるが、現在なら、コンピュータを用いることによって Φ は比較的簡単に求められるはずである。

さて我々は、実在エラストマーの破壊靱性値 T_c が理論値 T_0 よりけた違いに大きくなるのはなぜかということを探ってきたが、Andrews理論が成り立つということは、エラストマー破壊においてはヒステリシスエネルギーが支配的役割を果たすということ、更に Φ の値が $10^2 \sim 10^3$ であることを考えると、Loading場よりUnloading場のほうが面積(正確には体積)として、けた違いに大きいということを示している。一般に、破壊力学をはじめとする破壊解析では、亀裂進展の推進力としてLoading場のみに着目する。応力場の強さはLoading場の応力状態、つまり応力集中や応力拡大係数 K によって決まるということを考えると当然である。一方、そのような亀裂推進力に対抗する材料の破壊抵抗力が、隣り合わせのUnloading場によってもたらされるというのは、正に不思議な面白さをもっていると言える。

5. 効果的なエラストマーの補強法とは

他の材料と比較した時のエラストマーの弱点は、応力(特に弾性率)が低く、破断強度および破断エネルギーが低い。逆に、破断伸びや破断までの繰り返し変形数は、けた違いに大きい。したがって、効果的なエラストマーの補強とは、①何らかの方法で系の応力を高める、②高くなった応力を支え得る分子構造又は高次構造を系中に形成する、③亀裂進展に伴うひずみエネルギー解放を小さくする、ということである。そこでこれまで述べてきたことも参考にしながら、本稿の終わりとしてこの点を少しまとめてみたい。

5.1 高応力、高強度の発現

系の応力を高めるには大別して2種類あり、マトリックスそのものの弾性率を高くする方法と、マトリックスよりはるかに高弾性の剛体を添加する方法がある。第1の方法としては、エラストマーに硫黄等の架橋剤や反応促進剤を多量に添加することによって系の架橋密度を大きくする方法である。こうすることによって確かに弾性率は高くなるが、マトリックスゴムの強度自体は変化しないので破断強度が増加しない。また、ヒステリシスエネルギーもほとんど

ど増加しないため、破断エネルギーや T_c 値も増加しない。それにしても破断伸びの低下は非常に大きくなる。

第2の方法は、マトリックスより高弾性の連続体(例えば長繊維や網状横造体)又は不連続性の粒子(カーボンブラック、シリカ等)を充てんする方法である。連続体の充てんは高弾性化の効果が最も高いが、一般にはマトリックス中に均一に分散させることが難しく、またマトリックスゴムとの連続体全体にわたる均一な接着が難しい。その結果、その不完全接着部からはく離が起こりやすくなり、破断強度や破断エネルギーの増加が小さい。また、この方法ではヒステリシスエネルギーの増加もほとんどない。

エラストマーで不連続粒子による補強が一般的なのは、低コストであることはもちろん、多量の均一充てんが可能であり、何よりバランスの取れた(見方によっては総て中途半端な)補強が出来るからである。特にカーボンブラック充てんの場合、粒子周りのカーボングル生成が極めて重要であり、カーボングルは応力集中源として働き系の応力を大幅に増加させる。一方、カーボングルはカーボン粒子とマトリックスゴムとの接着にも重要な役割を果たす。この結果、破断強度が大幅に増大する。また、カーボングルの変形は大きなヒステリシスエネルギーを生み出し、破断エネルギーや T_c 値を大幅に増大させる¹³⁾。

5.2 ひずみエネルギー解放率の低減

エラストマーではプラスチックにおけるクレイジングのような局所的な現象は起こらず、どのような大変形下でもほぼ均一な変形状態が保たれている。これはエラストマーのポアソン比が0.5であることと密接に関係しており、外力に対して分子が即座に対応(分子移動と系の変形)出来るため系の体積が一定に保たれ、特殊な局所的現象が起こりにくいからである。したがってエラストマーでは、破壊靱性の増大は系全体にわたるヒステリシスの発現によってもたらされると考えてよい。

エラストマーの破壊靱性の大部分を占めるUnloading場の効果の大きさを決めるのは材料のヒステリシスエネルギーの大きさとUnloading場の広さ(面積)である。カーボンブラック充てんによる破壊靱性の向上はヒステリシスエネルギーの大きさの大幅な増大による。カーボンブラック以外の補強の場合、一般にヒステリシス増大効果の小さいことが弱点になっている。

一方、天然ゴムやある種のカーボンブラック補強では、ノッティーテアー(Knotty Tear)と呼ばれる現象が起こる。これは亀裂が引張り方向と垂直方向に進展しないで方向を変える現象である。もちろんほとんど総ての亀裂は、ミクロ的に見ると常に方向を変えており、それが破断面に独自の破断模様を刻んでいる。しかしノッティーテアーの方向転換ははるかにマクロ的であり、大きい場合、数mmに達する痕跡を破断面に残す。ノッティーテアーが起こると、

見かけの T_c 値は大幅に増大する。これは、破壊が迂回現象を起こすためその行路が長くなるからということではなく、亀裂先端の応力場、特に最大応力集中点の方向を変えるため、結果として亀裂の先端部の曲率(先端の開き)が極端に大きくなるからである¹⁴⁾。なぜこのようなことが起こるかについて現在定説はないが、そのような現象が起これば、確かにLoadingの強さ、広さが縮小し、Unloading場の広さが拡大すると思われる。その結果 T_c 値が増大するとしても全く不思議ではない。

5.3 天然ゴムの伸張結晶化による強度増大

よく知られているように、NRの応力-ひずみ曲線は300~400%ひずみ域で急激な応力の増加(立ち上がり)を示す。一方、IR、BR、SBR等のエラストマーではこのような顕著な現象が見られないので、これはNR特有のもの、特に伸張結晶化によると考えられた。それでは、IRやBRも伸張結晶性を示すにもかかわらず応力の立ち上がりが見られないのはなぜかということも話題になり、それらでは伸張結晶化が起こる前に破断が起こってしまうため伸張結晶化が起こらないのではないかと(事実、IRやBRの破断伸びはNRに比べるとかなり小さい)と考えられた。ところで、NRのどのような特性がこの現象を生み出すかというメカニズムについてはほとんど手のつかないままに、応力の急上昇が、①伸張結晶化によって、周囲の分子鎖が緊張状態になるから、②結晶が充てん剤の役をするから、③亀裂先端に、直交して長く伸びた結晶が立ちふさがり進展を妨げる、等と定性的に推論する程度で放置されてきた。

一方、いち早くこの現象に注目したTreloar¹⁵⁾は、逆Langevin関数を用いる非Gauss鎖理論に従ってゴムの応力-ひずみ挙動を計算しこの立ち上がり現象が結晶化の寄与を考えなくともゴム分子鎖の伸びきを考慮すれば十分説明できることを確認した。一方、Fukahori and Seki¹⁶⁾は、実際のNR加硫物の応力-ひずみ曲線の与える応力値は、大変形域ではむしろ非Gauss鎖理論による計算値より小さくなることを見出した。つまり、立ち上がりによる応力値は結晶化による寄与を必要としないどころか、非Gauss鎖理論値にも達しなくなるということである。彼らは、大変形になって架橋点が非Gauss鎖理論のもたらす巨大な応力を支えきれなくなると、架橋点における分子鎖の滑りが発生するため、応力が理論値以下になると報告した。

そこで、天然ゴムにおける伸長結晶化と応力の立ち上がり現象の関係について少し考えてみることにしたい。元来、結晶化が起こるということはそのことによって系が急速に安定化する方向に向かうこと(結晶の方が非晶より低エネルギー状態である)であり、結晶化は自発的に進むものである。したがって、もし結晶化が引張り方向に起こっているとした場合、結晶化によって伸長時の応力はむしろ低下するはずである。最近、Tokiら¹⁷⁾は伸長結晶化と応力の同

時測定により、このことを確認している。一方、結晶がすでにできあがっている試片を引っ張る場合、そのような構造体は一種の粒子補強系とみなせないこともない。ただし引張試験の時間では結晶化度は高々数%程度にとどまることを考えると応力値を何倍も高める補強効果があるとは思えない。つまり、Treloarが指摘するように、応力-ひずみ曲線の立ち上がりの主原因は配向による分子鎖の伸び切り効果と考えてよい。したがってSBRなどの非結晶ゴムで立ち上がり効果が十分に見られないのは、立ち上がりの前に系が破断してしまうからだと考えたほうがよい。

さて、以下は筆者の独断による独白として読んで頂きたい。元来、ゴムの網目鎖というものを考える時、まず4本の分子鎖が一点に集合した理想網目という概念があり、これに、硫黄や過酸化物による架橋反応点とその理想網目鎖を形成する役割を果たしているという推定が加わったものが、今日のゴムの科学と工業の基本になっている。もちろんそこでは、架橋点は分子鎖の固定点として十分強固であるというのが前提になっている。

筆者は常々、現在の硫黄や過酸化物による架橋点は、ゴムの大変形時の応力(非Gauss鎖理論値)を支える固定点としては不十分ではないかと考えている。つまり、NR以外の加硫物は、破断伸びが小さいというより破断強度がある一定値以上になれないと考えられる。その限界強度もゴム種ごとに異なっていて、つまり、例え同じ架橋剤を用いてもゴム種によって架橋点強度の不十分さが異なっている。我々はその情報の一部に対し架橋効率という言葉を使っているのではないと思われる。ではなぜNRでは、ほとんど理論値に匹敵する応力が発現するかと言えば、伸張によ

って生成された微結晶が理想に近い強固な架橋点の役を果たすのではないかと考える。同様のことが、ポリウレタンやある種のブロック重合エラストマーでも起こっており、またカーボンブラック補強ゴムではカーボングルがその役を果たすのではないかと考える¹³⁾。したがって、もし、少しでも上記の筆者の推論が当たっているとすれば、我々は硫黄中心のゴムの架橋というものをもう一度見直す必要があると思われる。もちろん目下のところ、これらについての実証はない。

参 考 文 献

- 1) Rivlin, R. S., Thomas, A. G. : *J. Polymer Sci.*, **10**, 291 (1953)
- 2) Griffith, A. A. : *Phil. Trans. Roy. Soc., London*, **A221**, 163 (1921)
- 3) Greensmith, H. W., Thomas, A. G. : *J. Polymer Sci.*, **18**, 189 (1955)
- 4) Lake, G. J., Thomas, A. G. : *Proc. Roy. Soc.*, **300**, 108 (1967)
- 5) Lake, G. J., Lindley, P. B. : *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 1233 (1965)
- 6) Muller, H. K., Knauss, W. G. : *Trans. Soc. Rheol.*, **15**, 217 (1971)
- 7) Ahagon, A., Gent, A. N. : *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **13**, 1903 (1975)
- 8) Smith, T. L. : *J. Polymer Sci.*, **32**, 99 (1958)
- 9) Grosch, K. A., et al. : *Inst. Phys. Soc., Conf. Series No. 1*, 144 (1966)
- 10) Harwood, J. A. C., Payne, A. R. : *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 889 (1968)
- 11) Andrews, E. H. : *J. Mater. Sci.*, **9**, 887 (1974)
- 12) Andrews, E. H., Fukahori, Y. : *J. Mater. Sci.*, **12**, 1307 (1977)
- 13) 深堀美英 : 「設計のための高分子の力学」, 技報堂出版 (2000), p.336
- 14) Liu, H., Lee, R. F., Donovan, J. A. : *Rubber Chem. Tech.*, **60**, 893 (1987)
- 15) Treloar, L. R. G. : "The Physics of Rubber Elasticity (3rd ed.), Oxford Univ. Press, Oxford (1975)
- 16) Fukahori, Y., Seki, W. : *Polymer*, **33**, 1058 (1992)
- 17) Toki, S., Fujimaki, T., Okuyama, M. : *Polymer*, **41**, 5423 (2000)

*

*

*

*

*