ゴムのカーボンブラック補強 その8 (最終回). エラストマーの弱さと補強の原点

深堀 美 英*

Carbon Black Reinforcement of Rubbers No.8 (Final): The Origin of Weakness and Reinforcement of Elastomers

Yoshihide FUKAHORI (Polymer Engineering Design)

The author proposes the universal model for the cross-linked structure of real rubber vulcanizates, characterized by the heterogeneous networks of a densely cross-linked and a non-cross-linked phase, the volume fraction being 75 ~ 80% in the former and 20 ~ 25% in the latter. Fundamentally, the densely cross-linked phase is discontinuously structured in the system, surrounded by the continuous non-cross-linked phase.

If we will accept the above concept, we should carefully reconsider the applicability of the rubber elasticity theory (Gaussian or non-Gaussian) based on the assumption of homogeneous cross-linking to real rubber vulcanizates, concerning the affine deformation, the stress-strain relation, the visco-elasticity and the fracture of rubbers.

In this final report, we would like to summarize the origin of the strength and weakness of rubbers, spreading rubber species to thermoplastic and thermosetting elastomers and polyurethane.

Key Words : Heterogeneously cross-linked network, Rubber elasticity theory, Thermoplastic elastomer, Thermosetting elastomer, Polyurethane.

1. は じ め に

これまで7回にわたってゴムの補強について述べてきた。すでに読者のお気づきの通り、これまで筆者が述べてきた展開には、従来の解釈とはかなりかけ離れた仮説やモデル、理論が登場し、しかもそれらの多くは未だ実験的に証明されていない状況にある。正に、筆者の独断と偏見と言われても弁明出来ないものを含んでいる。案の定、賛否両論が出されており、筆者の友人の1人はこのような論理展開を支持しないと言ひ、別の所では、今までの解釈でわからなかったことがこれで解るようになったと言ってくれている。

それにも係わらず、筆者が敢えてこの不完全な段階で本稿をお届けする理由は、長年ゴムに触れてきた実感として、実際の研究現場で観察される様々な現象は、従来の“ゴムの科学”という常識論では解釈出来ない部分が多くあり、何らかの新しい切り口が必要と感じるからである。一方、読者にとっても、“従来総説”の繰り返しよりは新しい提案の方が、少なくとも頭の体操にはなると信じるからである。ただしそうすると、このようなものが日ゴム協誌の特論講座としてふさわしいかどうかが問題になるが、幸い、

編集委員会の英断(蛮勇?)により無事最終回を迎えることになった。筆者が提供した“素材”をどう料理するかはもはやすべてを読者にお任せしたい。さて本最終稿では材料をその他の各種エラストマーまで拡大し、ゴム材料の弱さと補強の原点をまとめることにしたい。

2. “ゴムの科学”に新に問われること

2.1 実在架橋ゴムの架橋構造に関する新たな提案

前報(その7)¹⁾でも触れたように、“実在架橋ゴムは均質な架橋構造体ではなく、架橋相と非架橋相からなる不均質構造体(系の75~80%程度が架橋相、20~25%程度が非架橋相)であり、架橋相は不連続なブロックを形成し非架橋相は架橋相ブロックの隙間を埋めるような連続相を形

*ポリマーエンジニアリングデザイン(〒193-0832 八王子市散田町2-9-7)代表, Ph. D, ロンドン大学客員教授. 昭和45年, 九州大学工学部応用化学科修士卒業. 同年, (株)ブリヂストン入社, 昭和49~51年, ロンドン大学留学. 平成12年, (株)ブリヂストン退社, 同年(株)一条工務店入社. 平成15年(株)一条工務店退社, 同年ポリマーエンジニアリングデザイン設立, 現在に至る. 専門は高分子物性, 免震, 日本ゴム協会評議員.

図1 架橋相と非架橋相からなる実在架橋ゴムの不均質構造モデル； L_x , L_y は非架橋相の一部

成している”というのが筆者の提案する基本モデル(図1)である。ただし、体積分率が非常に多く、かつ非架橋相にくらべ弾性率が10倍以上も大きい架橋相ブロックでは、変形時にブロック相互間にせん断力が働き力学的な(力の伝達上の)連続性も部分的には発生すると考えられる。このモデルは“ゲルボール”モデル²⁾の延長上にあり、ゲル化理論や実在架橋ゴムに関する従来の実験結果を総合したものである(その7参照)。

2.2 ゴム弾性論と実在架橋ゴムの不一致性

さて、もし『実在架橋ゴムは図1のような不均質架橋構造体である』と仮定するなら、従来行われてきたゴム弾性論による架橋ゴムの物性解釈にはかなりの注意が必要になる。

周知の通りゴム弾性論では、長い分子鎖の伸張に伴うエントロピー減少が応力を生み出すと考えるが、ゴムは最も丸まった状態と伸び切った状態では理論上100倍くらい伸びることになり、10倍や15倍伸張しても分子鎖の伸びきりは起こらないので、伸張比の非常に小さい部分を除けば応力はほぼ伸張比に比例して増加する(ガウス鎖理論)。一方、架橋ゴムの取り扱いで分子鎖の運動する単位を架橋点間鎖長とした場合、架橋点間鎖長は1本の分子鎖長に比べ格段に短くなり、その伸び切り効果が顕著になる。この結果、伸長に伴い応力の急激な増加(応力立ち上がり)を起こすと考えるのが非ガウス鎖理論である。特にTreloar³⁾は、架橋NRの応力～ひずみ曲線を非ガウス鎖理論のみで説明したが、架橋NRにおける応力立ち上がりを伸張結晶化によると考える本論では、この計算を意味のないものと見な

さざるを得ない(その7参照)。一方、伸張結晶化の起こらない架橋ゴムの応力～ひずみ曲線はほぼガウス鎖曲線に沿って伸びるが、伸張比が5, 6で破断する(破断応力は2, 3 MPa)ため、それ以上の伸張に対する応力～ひずみ挙動はわかっていない。

こうなると、一体理想ゴム(架橋相)の応力～ひずみ曲線はどのようなものかということになるが、実在の架橋ゴムの応力～ひずみ曲線では、大部分の変形が非架橋相で起こるとすれば、架橋相そのものの応力～ひずみ曲線を想像することは難しい。一方、その6(図9)⁴⁾で示した非ガウス鎖の応力～ひずみ曲線は、理論的には架橋間セグメント数 n がわかれば描くことが出来るはずであるが、実際には1つのセグメントにいくつのモノマー単位を当てるべきかは明確でなく、したがって架橋点間鎖長がわかってもその n 値は理論的には定まらない。もっともそれ以前の問題として、架橋ゴムが不均質架橋構造であれば変形や膨潤が非架橋相に集中するため、均質架橋構造を前提とする現在の弾性率や膨潤法による網目密度測定では、架橋相の架橋点間鎖長を求めたことにはならないのである。

架橋ゴムが不均質構造であるなら、当然、アフィン変形(マクロ的な変形とミクロ的な変形の相似性)は成り立たないし、アフィン変形を前提とするゴム弾性論を実在の架橋ゴムに適用するには注意が必要である。ただしアフィン変形成立の有無は、対象となる現象が取り扱う構造上の大きさに関係しており、例えば地震工学などでは岩石が存在しても均一系と見なせるし、分子論ではnmの不均質が問題になる。ゴムの破壊では μm オーダーが問題になるので、例えばカーボン充てんゴムも均一系としてアフィン変形が成り立つとみなせる。

架橋ゴムはポアソン比がほぼ0.5であり、変形による体積変化はない。これは外力に対し、架橋ゴム中の分子鎖が液体分子と同様に瞬時に位置を変えることによって、空隙を作ることなく系の変形を可能にすることを意味している。この説明として、“架橋があっても(また大変形下でさえも)分子鎖の運動は拘束されない”というのが従来解釈であるが、架橋ゴムでは、架橋相の分子鎖ではなく架橋相を取り巻く非架橋相の分子鎖が潤滑油的に自由に動き回ることが体積一定を可能にすると考えるほうが、より合理的ではないだろうか。

2.3 架橋ゴムの強さと弱さ

なぜ非伸張結晶性ゴム(SBR, NBRや高温でのNR, BR等)の破断特性が、破断強度として2, 3 MPa, 破断伸びが400～500%程度なのかということは昔から議論されてきたことであり、漠然とではあるが分子内ループ、末端鎖やミクロな不均一網目が強度上の欠陥になると考えられてきた。しかしそれにしても、カーボン補強や伸張結晶化によってゴムは30MPaになりうることを考えると、架橋純

図2 アイオネンエラストマーの応力～ひずみ曲線⁵⁾

ゴムの強度がその1/10以下になるというのは、マイクロ欠陥の存在だけでは説明が難しい。ちなみに、ゴムの強度を1/10に落とすには試験片の側面に断面積の1/4程度のノッチを入れる必要がある。この問題に対する回答として、図1に示すような非架橋相の存在を考えることは非常に有効である。例えば系が300%伸張しているとき、架橋相と非架橋相の弾性率比を10/1、体積分率比を10/2として単純な直列モデルで考えると、図1の架橋相部は約100%であるのに対し、 L_y 部は約1000%も伸張していることになる。これを見ればいかに非架橋相が系の破断特性を支配しているかがわかる。その点、架橋反応を伴わない熱可塑性エラストマーの方がこの問題(不均一架橋反応)を内包しない有利さをもっている。

図2は池田ら⁵⁾が取り扱っているアイオネンエラストマー(IP)の応力～ひずみ曲線である。これは末端部がイオンセグメントであるポリテトラメチレンオキシド(PTMO)アイオネンの、イオンセグメント部が凝集してドメインを形成する熱可塑性エラストマーである。このIPの特徴は、1000%程度までは応力はほぼ一定であるのに、1000%付近で急激な応力の立ち上がりが起こり、破断強度30MPa、破断伸び1500%に達する。これまで述べてきたカーボン充てんゴムや次節で取り扱うポリウレタンエラストマーでは、系中に存在する粒子またはハードセグメントの充てん効果により低ひずみ域でも弾性率が高くなる。したがってIPで低ひずみ域の弾性率が低いということは、IPの凝集部はハードセグメント(ドメイン)としての粒子充てん効果ではなく、ゴム内の強い架橋点としての効果をもつということであろう。つまり、架橋反応を伴わないIPは非架橋相を含まないときの架橋ゴム(均質架橋構造体)の特性に近く、もしSBR等の非伸張結晶性架橋ゴムに非架橋相が含まれない場合、IPと同じくらいの破断特性を示す可能性があるということであろう。

ところで、架橋剤を過剰に加えると弾性率はどんどん増加するが、破断強度はいったん少しは増加するが(SBRで最大5 MPa程度)、それ以上の架橋剤添加では再び極端に低い値(すべての架橋ゴムは1 MPa程度)になる。これは架橋剤を増加しても、架橋剤はほとんど非架橋相には入ら

ない(非架橋相を弱点として残したまま)で架橋相のみを架橋するため、架橋相と非架橋相の弾性率差がさらに大きくなり、この結果、非架橋相の欠陥効果(応力集中)がますます大きくなるからであろう。もしそうでなければ、高濃度硫黄架橋ゴムではエポキシ樹脂並みの強度(50MPa)が期待できると思われる。

2.4 架橋ゴムの粘弾性

SBRのような非伸張結晶性架橋ゴムでも、大変形時のヒステリシス比 h (=ヒステリシスエネルギー/入力エネルギー)は0.2に達する。当然、ゴム弾性論で取り扱う理想網目であれば $h=0$ であり、昔から不思議に思われた現象の1つである。しかし、系中に非架橋相が図1のような形で存在するとすれば、これは当然の帰結であろう。さらに、架橋ゴムでも摩擦係数⁶⁾、破断強度と破断伸び(破損曲線)⁷⁾および引き裂きエネルギー⁸⁾等がWLF式に従って整理できるというのは周知の通りである。分子鎖の長距離運動が拘束されている架橋ゴムがなぜこのような挙動をするかという問いに対し、“架橋点は分子鎖の自由な運動を妨げない”というのが従来の解釈であるが、架橋による T_g の大幅上昇、高温での分子鎖の非流動性等の現象を考えると、この解釈にもかなり無理があるように思われる(前述の2.1)。これも図1のような非架橋相を考えればより納得しやすと思われる。

2.5 架橋ゴムの補強

これまで述べてきたように、カーボン充てんであれ伸張結晶化による自己補強であれ、架橋ゴムの高補強のためには、①分子鎖を束ねる粒子による強い拘束点(巨大架橋点)の存在と、②巨大架橋点間を結ぶ分子鎖の伸び切り効果の発現が必要であり、そのためにも③巨大架橋点間分子鎖がほぼ非架橋状態であることが重要である。こうして大変形下では、伸び切り分子鎖からなるストランドが微粒子を連結するネットワークを形成し、マトリックスである架橋ゴム部から独立した連続相として、系の大応力を支えることになる(その5、図2参照)。

架橋ゴム補強におけるストランドネットワークの必要性は、①架橋ゴム自体は高強度にはなりえないということに加え、②均質構造より不均質複合構造のほうが補強に適しているということに起因している。特に、カーボン充てんゴムやNRの引き裂き強度、引き裂きエネルギーが非常に大きい理由として、伸張方向に配向したストランドネットワークがクラックの進展を妨げるということが指摘されてきた(その6⁴⁾参照)。つまり、 σ_0 の応力状態にある均一体に長さ c のクラックが入ると、クラック成長推進力 $[\sigma_0\sqrt{\pi c}]$ によってクラックは加速度的に成長するが、このクラックの進路を異方性ストッパー(ストランド)がさえぎると、応力集中点はその個所でいったん解消されるか、方向を変えられてしまうために、クラック進展が大幅に阻害

図3 ノッチ(長さc)とスリット(S_1 , S_2 , S_3)を刻んだ短冊状試験片で、cとスリット間隔 δ を変化させた時の応力～ひずみ曲線の変化; HAFカーボン50phr充てんSBR使用

されるからである。

このことを連想させる1つの例を示したい。図3は短冊状試験片の側面に長さcのノッチを入れ、同時にノッチの成長方向前方に、ノッチと直交する長さの異なる3本のスリット(S_1 , S_2 , S_3)を入れる(cとスリット S_1 および各スリット間隔は δ)ことによって、ノッチ(マクロクラック)の成長がどのように阻害されるかを見たものである。ノッチ単独の場合(①および④)よりスリットがある場合(②、③および⑤、⑥)のほうが、破断強度も破断エネルギー(応力～ひずみ曲線下の面積)も大きくなるのがわかる。したがって、スリット(切断線)でなくストランドの場合、このような効果はさらに大きくなると考えられる。

3. 凝集性ブロック共重合熱可塑性エラストマーの自己補強

熱可塑エラストマーを構造的に見ると、ブロック的な凝集構造や微結晶が存在するが、架橋反応による架橋構造をもたないのが特徴である。言い換えれば、巨大架橋点が存在し、欠陥としての非架橋相を含まず、分子鎖の伸び切りが起こりやすいという、高補強性ゴムとなる必要条件を十分満たしていると考えてよい。したがって、凝集相や微結晶の大きさや量とともに、巨大架橋点としての分子鎖拘束力の強さが系の力学特性に大きく影響する。

一般的な特性として、凝集性ブロック構造をもつ系の場合、大変形時に凝集構造内の分子鎖滑りやブロック破壊が起こりやすく、大きなクリープ、残留変形やヒステリシロスを生み出す。また高温での応力や強度低下も大きい。図4には、これまでに登場した架橋純ゴムやカーボン補強ゴム以外にも各種エラストマーの応力～ひずみ曲線が示されている。その内、KRATON⁹⁾はスチレンブロックをも

図4 各種の架橋ゴムおよびエラストマーの応力～ひずみ曲線

つSBS系熱可塑性ゴムである。これは図2に示したアイオネンエラストマー(IP)と似て、低ひずみ域での応力増加はほとんどないが600%程度から急に応力が立ち上がる。つまりKRATONにおけるスチレン凝集部はIPのイオンブロックと同じで、粒子的な補強性より架橋点としての効果が大きいと考えてよい。ただし、IPより架橋点密度が高いのか、より低ひずみで応力立ち上がりが起っている。

4. ポリウレタンエラストマーの自己補強

ポリウレタンエラストマー(PU)は両末端に反応基(—NCO)をもつ主鎖とジアミン(—NH)などとの反応によって得られる結晶性ブロック共重合体であり、主鎖部がソフトセグメント(SS)、反応結合部が結晶性ハードセグメント(HS)の相分離構造を形成している。図4中に示され

図5 レプリカ法によるPUのTEM写真¹⁷⁾ 図6 図5における球晶付近の拡大写真¹⁷⁾ 図7 図5におけるその他の部分の拡大写真¹⁷⁾ 図8 図5のOsO₄染色によるTEM写真¹⁷⁾

ているPUは、PTMG(ポリテトラメチレングリコール)を主鎖としてMOCA(メチレンビスオルトクロロアニリン)と反応させて得られたものであり、低ひずみ域での高応力(高弾性)と大変形での急激な応力立ち上がりによる高破断強度(50MPa)が特徴的である。PUの高次構造解析は、Cooper & Tobolsky¹⁰⁾ がPUはHSとSSでできたブロック

図9 PUの高次構造モデル¹⁷⁾

構造であることを見出した後、Bonart¹¹⁾ が小角X線解析を行って、HSが水素結合でできた2.5nm厚さの結晶構造であることを解明するとともに、大伸張下ではSSが配向して応力増大をもたらすと推定したことに始まる。さらにKimuraら¹²⁾ はHSの厚さが9 nmであり、伸張に伴いSSの配向度が直線的に増加することを確認した。最近のSakuraiら¹³⁾ の測定ではHSの厚さが約4 nm、SSの厚さが約5 nmとなっている。一方モルフォロジー的には、Cooperら¹⁴⁾ がヨウ素染色によってHSとSSがスピノーダル分解初期と類似の共連続構造であることを見出し(HS, SS共に厚さは5~10nm)、最近ではHSはラメラ構造であろうとの見方が多い¹⁵⁾。さらに古川ら¹⁶⁾ により、偏光顕微鏡下で球晶構造が観察されている(球晶径は数μm~50 μm)。

筆者¹⁷⁾ の行ったレプリカ法によるポリブタジエン(PB)-MOCA系PUの破断表面写真が図5であり、直径数μmの球晶が分散している様子を示している。図6は球晶周辺の拡大図であるが、球晶表面を含めマトリックス全体がスピノーダル分解初期と類似構造になっており、厚さ3~4 nmの白い板状物(HS)と板状物間を埋める黒い部分(SS)の存在を示している。ただしよく見ると、HSの厚さは3~4 nmで一定であるのに対し、SSは3~4 nmの所(HS密相)と15~20nmの所(HS粗相)が各々ブロックを作って相分離しており、球晶の表面(図6)でもその他の部分(図7)でも、それらの相分離構造に対応すると思われる表面凹凸が形成されている。そこで、同試料を樹脂で若干抱埋させた後、OsO₄で染色したTEM写真が図8である。図中では白い部分と黒い部分が相分離しており、白い部分が“HS密相”のブロック、黒い部分が“HS粗相”のブロックを表わしている(図中の球状体は球晶)。そこで以上を総合したPUの高次構造モデルを図9に示す。基本構造としては厚さ3~4 nm、幅50~100nmのHSがSSと交互に積層した共連続相を形成しているが、さらにそれらの高次構造として、SSの厚さの違いによって“HS密相(直径約100nm) [A]”と“HS粗相 [B]”に相分離(両者は共連

図10 PUの応力～ひずみ曲線とひずみ増加に伴う広角X線散乱強度の変化¹⁶⁾

図11 DVBEの OsO_4 染色によるTEM写真¹⁸⁾; SS(黒部), HS(白部)

図12 DVBEおよびP-DVBEにおける弾性率 E とHSの体積分率 Ψ_H の関係¹⁸⁾

続)し、系としては二重のネットワークが存在することを示すものである。

さて再び、図4中に示すPUの応力～ひずみ挙動に戻ることにする。伸張結晶性NRやカーボン充てんゴムと比べたとき、PUは低ひずみ域での応力(弾性率)が非常に高く、これは上記いずれかのHS連続相の寄与と考えられる。一方、300%以上の大変形域における応力の立ち上がりは、カーボン充てんゴムや(伸張結晶化が現れる500%以上の)NRに類似していることを考えると、HS間にトラップされたSSの伸び切りと伸張結晶化によるものと考えてよい。事実、これを裏付けるデータとして、伸張の増加に伴

ってSSの配向度が直線的に増加し¹²⁾、また応力の立ち上がりに先立ち、SSの結晶化を示す広角X線回折強度が増加する(図10¹⁶⁾)。一方、図4のPUの応力～ひずみ曲線においてHS連続相による低ひずみでの高弾性がひずみ増加に伴い徐々に消失し、300%以上になるとカーボン充てんゴムにほぼ一致するという事は、変形の増加に伴いHS内分子鎖が滑りを起こすか破壊することを示している。また図10に示すPU系では400%までは応力がほとんど増加しないのは、HSの粒子充てん効果や連続相形成が少ないことを示している。いずれにしろ、HSの厚さが3～4 nmと薄いことがPUの力学的不安定さをもたらしていると思われる。

5. 反応硬化性エラストマーの自己補強

ポリウレタンエラストマーよりさらに高弾性のゴムを作るために、ある種のモノマーをゴムと混合、反応させ、明確なハードドメインを形成させる方法が行われている。

5.1 ジビニルベンゼンによる反応硬化性エラストマー

まず、筆者らの結果¹⁸⁾を示したい。図4中に示すDVB補強エラストマー(DVBE)は、未架橋イソプレンゴムをジビニルベンゼン(DVB, 体積分率 $\Psi_H = 0.36$)に膨潤させ、これにジクミルパーオキサイド(DCPO)を加え高温で反応させて得られたものである。低ひずみから高ひずみまで非常に高弾性であり、プラスチック的な応力～ひずみ挙動を示す。これはHS連続相が破断に至るまでの全変形過程で系の応力を支えることを示している。この系のモルフォロジーを図11に示す。ここでも試料を OsO_4 で染色しているため、黒い部分がIR相(SS)、白い部分がDVB相(HS)であり、PUで見られたのと類似の径100nm程度の“HS密相”と“HS粗相”が共連続構造を形成していることがわかる。

図12はDVBEにおける弾性率 E の Ψ_H 依存性をプロットしたものである。ただし比較のために、あらかじめDVBとDCPOの反応で得られたポリDVBの微粉末(直径1～10 μm)をIRに混合、反応させて得られたP-DVBEの Ψ_H 依存性も示している。図12より、DVBEの系では Ψ_H の増加に伴い弾性率が急激に増加するが、これをHSが不連続である直列モデルや連続である並列モデルと比較した場合、 Ψ_H が小さい時は直列モデルに、大きくなると並列モデルに近づくことがわかる。そこで全DVBのうち、連続相を形成する分率を k として、 k 値を Ψ_H に対してプロットしたのが図13であり、反応させたDVB(HS)のうち分率 k だけが実質的な連続相を形成することを示している。こうして、 Ψ_H の増加に伴いDVBE系では連続性HSが急激に増加するが、当然、P-DVBE系では連続性HSがほとんど増加しないことがわかる。ちなみに、図4と図11に示されているDVBEの場合 $\Psi_H = 0.36$ であるが、 k 値

図13 図12における連続相分率 k と ϕ_H の関係¹⁸⁾ 図14 HNBR-ZDMAの OsO_4 染色によるTEM写真¹⁸⁾; HS(黒部), SS(白部)

としては0.15(連続相は15%)にすぎない。

5.2 メタクリル酸亜鉛による反応硬化性エラストマー

佐藤¹⁹⁾によると、水添NBR(HNBR)とメタクリル酸亜鉛(ZDMA)にパーオキサイドを加えて高温反応させると非常に高強度の補強ゴム(HNBR-ZDMA)が得られ、図4にその応力～ひずみ曲線を示している。この曲線を見る限りポリウレタンと似ており、大変形時の応力立ち上がりは分子鎖の伸び切り効果によると考えてよい。ただし小変形下の応力が低いということはHSの連続性が小さいことを示している。またSSの長さが短いためか、PUより低ひずみで応力立ち上がりが起こっている。この系の場合ZDMAの凝集体が20nm程度のHSを形成しており、図14に示す400%伸張時のTEM写真では大変形下でSS(白い部分)が伸張方向に伸張、配向している様子がわかる。

6. 最 後 に

ゴム材料というのは短所もあるが、変性、混合や充てん等が可能な“インテリゼントソフトマテリアル”であり、

他に類を見ないほど様々な物性を示す工業材料である。もちろん、理学、工学の研究対象としても多くの興味深い現象を示しており、研究すべき課題は今なお多く残されている。本シリーズでは力学的補強という面からゴムに光を当ててみたが、本拙文がこの分野の研究、開発を志す技術者に、ほんの少しでも何らかのヒントを提供できたとすれば、望外の喜びである。長期間のご愛読を感謝したい。

謝辞

本稿を書くに当たり、池田裕子(京都工繊大)、佐藤隆(日本ゼオン)、前田光明(ブリヂストン)の各氏(敬称略)には情報提供と議論、コメントをお願いした。厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Fukahori, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **77**, 420(2004)
- 2) Labana, S. S., et al.: "Polymer Networks, Structure and Properties", Plenum Press (1971), p.468
- 3) Treloar, L. R. G.: "The Physics of Rubber Elasticity (3rd Ed.)", Clarendon Press, Oxford (1975), p.101
- 4) Fukahori, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **77**, 397(2004)
- 5) Ikeda, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **75**, 55(2002)
- 6) Grosch, K. A.: *Proc. Roy. Soc.*, **A274**, 21(1963)
- 7) Smith, T. L.: *J. Polym. Sci.*, **32**, 99(1958)
- 8) Mullins, L.: *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **35**, 213(1959)
- 9) Gent, A. N., Kim, H. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 35(1978)
- 10) Cooper, S. L., Tobolsky, A. V.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837(1966)
- 11) Bonart, R.: *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B2**, 115(1968); **B3**, 337(1969)
- 12) Kimura, I., Ishihara, H., Ono, H., Yoshihara, N., Nomura, S., Kawai, H.: *Macromolecules*, **7**, 355(1974)
- 13) Sakurai, S., Okamoto, Y., Sakaue, H., Nakamura, T., Banda, L., Nomura, S.: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **38**, 1716(2000)
- 14) Koutsky, J. A., Hien, N. V., Cooper, S. L.: *Polym. Lett.*, **8**, 353(1970)
- 15) Li, C., Goodman, S., Albrecht, R., Cooper, S. L.: *Macromolecules*, **21**, 2367(1988)
- 16) Furukawa, M., Shirasaka, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **75**, 454(2002)
- 17) Fukahori, Y.: Research Report in Bridgestone, Sec. 440, 71-54(1971)
- 18) Fukahori, Y., Oosaki, T.: Research Report in Bridgestone, Sec. 370, 74-1(1974)
- 19) Satou, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **75**, 162(2002)

日本語表記参考文献

- 1) 深堀美英: 日ゴム協誌, **77**, 420(2004)
- 4) 深堀美英: 日ゴム協誌, **77**, 397(2004)
- 5) 池田裕子: 日ゴム協誌, **75**, 55(2002)
- 16) 古川睦久, 白坂仁: 日ゴム協誌, **75**, 454(2002)
- 17) 深堀美英: ブリヂストン社内研究報告, 440研71-54(1971)
- 18) 深堀美英, 大崎俊行: ブリヂストン社内研究報告, 370研74-1(1974)
- 19) 佐藤隆: 日ゴム協誌, **75**, 162(2002)

*

*

*

*

*