ゴムの摩耗の化学的側面

阿波根 朝 浩*

Chemical Aspect of Rubber Abrasion

Asahiro AHAGON (R & D Center, The Yokohama Rubber Co., Ltd. 2-1 Oiwake, Hiratsuka, Kanagawa 254-8601, Japan)

The phenomena in rubber abrasion reported in the literature are reviewed from chemical aspect, as suggested by the formation of oily and roll-shaped debris, the variations of the effects of antioxidant with frictional force and the oxygen content in the environment, the high oxygen absorption by wear debris, etc. The phenomena can be consistently explained in terms of mechanochemical degradation taking place in the surface layer under frictional force. Although the mechanochemical feature is most apparent at lower frictional forces where wear is slow, it appears to exist latently even at larger frictional forces where wear is fast. The bimodal size distribution of wear debris is considered as the indication such that the larger debris are formed by the fracture in the depths and the smaller ones are formed by the detachment of the mechanochemically degraded layer from the surface. Nevertheless, the wear rate is determined by fracture or crack growth at larger frictional forces, and by mechanochemical degradation at lower frictional forces. It is considered important to select a proper condition to reflect the major mechanism, which would be operative for the products, when simulation of wear in the field is to be made in the laboratory.

Key Words : Abrasion, Mechanochemical Reaction, Debris, Abrasion Pattern.

1. は じ め に

耐摩耗性が良いと評価したゴムが、製品では必ずしもそうでないことがよくある。耐摩耗性は多くの因子の影響を受けるため¹⁾、実験室での評価に製品の使用条件が正しく反映されていないことが原因であると考えられる。

現象的に摩耗には破壊に代表される物理的側面と、酸化に代表される化学的側面がある。過去の研究の主体は物理的側面を取扱ったもので、粘弾性や破壊が摩耗に関わるメカニズム、特にアブレーションパターンが現れる摩耗についてクラック成長の観点から精力的に研究されてきた²⁻⁷⁾。このような摩耗は負荷が大きい条件での摩耗の特徴である⁸⁾。しかし、製品の摩耗にはアブレーションパターンが現れない場合も多い。このような摩耗は、負荷が小さいため摩耗速度も遅く化学的側面が現れるとされている^{3, 8, 9)}。この側面の報告例は比較的少なく、報告の多くは酸化や分解といった現象の記述に止まっている^{3, 8-11)}。その中において、Pulfordらから結合の切断で発生するフリーラジカルの反応(メカノケミカル反応)が関わっているという興味深い指摘がされている^{8, 9)}。ただ、メカノケミカル反応の理解は概念的で、その重要度を判断する上での定量的な情報が不足している。

本稿では、報告されている摩耗の化学的側面をレビューし、ゴムのメカノケミカル反応に関する最近のモデル実験の定量結果をもとに、摩耗における化学的側面の重要性について考察を試みる。

2. 摩耗現象の多様性

摩擦力が変化すると、摩耗速度だけでなく摩耗形態も大きく変化する。Figure 1にタイヤトレッド配合NRの車輪型試験片の1回転あたりの摩耗量 A と摩擦係数 F の関係⁸⁾と摩耗面および摩耗滓の形状⁹⁾を合せて示す。摩擦係数が大きいほど摩耗速度は速い。高摩擦係数域では粉状、中間域で丸まったロール状、低摩擦係数域ではオイル状の摩耗滓が観察される。滓が粉状やロール状の場合には、摩耗面にアブレーションパターンが現れ、オイル状滓の場合にはパターンは観察されない。パターンが現れる領域と、現れない領

*横浜ゴム株式会社研究本部(〒254-8601)嘱託。Ph D. 1975年、オハイオ州立アクロン大学高分子科学科博士課程修了。同年、横浜ゴム株式会社入社。2001年、同社定年退職後嘱託として現在に至る。専門は、ゴム物性。日本ゴム協会誌編集委員。

域とでは曲線の曲率が異なっている．前者ではAとFの関係は傾きが約2の直線で近似でき、クラック成長説^{4, 12)}に近い関係が得られている．一方、後者での近似直線の傾きは約1で、クラック成長説では説明できない．Figure 1には老化防止剤有無の違いも示されている．高摩擦力域では老化防止剤有無の違いは見られないが、低摩擦力域では老化防止剤があると明らかに摩耗速度は遅くなっている．前者の領域では物理的側面(クラック成長)が強調され、後者の領域では化学的側面が強調されており、負荷レベルで主たる摩耗機構が変化することが分かる．

3. 摩擦・摩耗によるゴムの材質変化

ロール状やオイル状の摩耗滓は、摩擦によって弾性体であるゴムが塑性体に変化することを示している．また、摩耗面にも材質変化が起こり、表層にバルクと異なる誘電体が生成されることが報告されている⁶⁾．表層での酸化が示

唆されるが、酸化は摩耗性に影響をおよぼす^{10, 11)}．Table 1に各種ゴムを酸素濃度の異なる雰囲気で(空気、窒素およびアルゴン)摩耗させた時の摩耗率¹⁰⁾を示す．一部例外を除き摩耗率は空気中が一番大きく、不活性ガスでも酸素濃度が低くなると小さくなり、酸化による変質が摩耗に大きな影響を与えることが分かる．

材質の変化は摩耗の進行中だけに止まらない．Figure 2に室内試験で発生したタイヤの摩耗滓の酸素吸収量の経時変化¹³⁾を示す．対比に元のトレッドゴムの酸素吸収も示してある．摩耗滓の酸素吸収は元のゴムよりかなり速く、摩耗することでゴムは著しく酸化されやすくなっている．

4. メカノケミカル反応

上述のように、酸化は摩耗性を大きく左右し、摩擦することは酸化を促進する．ここで酸化の反応過程に着目してみる．文献^{15, 16)}に見る酸化反応の代表的な流れをFigure

Figure 1. Variations of wear rate, appearances of worn surface and wear debris with frictional force. (data from ref. 8 and 9).

Table 1. Abradabilities of rubbers in different atmospheric environments(abrader: metal plate)

Type of rubber	Energy index of abrasion (cm ³ /kWh)			in air vs. in inert gas		Note**
	in air	in nitrogen*	in argon†	K _N	K _{Ar}	
SKB	204	118	88	1.73	2.32	vinyl-BR, Tg = -52℃
SKS-30ARM	121	64	55	1.9	2.19	Emulsion SBR (oil extended)
NR	163	70	60	2.32	2.72	NR
Butyl	120	123	119	0.98	1.01	Buty rubber
Nairit	111	76	66	1.46	1.7	CR
SKS-30-1	23	17	15	1.35	2.53	Emulsion SBR
SKS-25-MVP-5	16	11	9	1.45	1.78	Styrene/butadiene/methyl vinylpyridine
SKM-26	8	6	5	1.33	1.6	
Urethane (SKU-2)‡	78	77	71	1.01	1.1	Urethane rubber

* Oxygen content 0.5 vol. %

† Oxygen content 0.05 vol. %

‡ Vulcanizate contains 20 parts of channel black

** O. B. リトピン(貞政訳編)：ゴムの合成，幸書房，1969.

3にまとめ、その素反応の活性化エネルギー¹⁴⁾を付記した。酸素がゴム分子を攻撃してゴム分子上に酸素ラジカルを生成させることで酸化は開始する。生成した酸素ラジカルは近隣の分子から水素を引抜き、引抜かれた分子に炭素ラジカルを発生させる。炭素ラジカルは酸素と反応しやすく、この反応の活性化エネルギーはゼロとされており¹⁴⁾、両者が出会えば瞬時に反応することになる。酸素と反応した炭素ラジカルはペルオキシラジカルとなり近隣の分子から水素を引抜き、引抜かれた部位に炭素ラジカルを発生させる。水素を引抜いたペルオキシラジカルはヒドロペルオキシドとなり安定化するが、時間の経過で分解してヒドロキシラジカルやアルコキシラジカルを生成する。これらは当然酸化の連鎖反応に加わることになる。この反応の流れはラジカル同士がカップリングしたり、分解等で非ラジカル原子団を生成する停止反応が起こるまで進行する。このようなラジカルを介した一連の反応の活性化エネルギーは0~10 kJ/molで、一般の化学反応に比べてはるかに起こりやすい反応である。一方、酸素がゴムを攻撃する開始反応から、停止反応で架橋に至る全過程の活性化エネルギー

は約一桁高いレベルにある¹⁷⁻¹⁹⁾。このことは、ラジカルを発生させる開始反応が酸化の律速であり、ラジカルさえ発生すれば酸化は容易に進行することを示している。

摩擦すればゴム表面は変形する。変形は垂直荷重によらずアブレーションパターンの付近で約700 %、パターン間の斜面部で約100 %と観測されており²⁰⁾、摩擦によりゴム表面は大変形をしているといえる。ゴムの網目鎖長には分布があり、平均鎖長より短いものから長いものまである。分子鎖にはその架橋間重合度に応じた最大伸びがあり、短い分子鎖は低いひずみで伸びきり状態になり、更に変形させようとするとは切断してしまう。また、イオウ加硫ゴムには、ジ-あるいはポリスルフィド架橋のように結合エネルギーの低い結合が存在し、分子鎖のひずみエネルギーが結合エネルギーを超えると切断する。ゴム中には変形すると局所的に切断する可能性を持つ結合が存在することになる。共有結合の切断はラジカルを伴う。化学的にエネルギー障壁の高い開始反応を経ずに、機械的にラジカルが発生すれば酸化の連鎖反応が始まり、酸化が促進されることが推定できる。しかし、最近までそのことが定量的に検証されておらず、その重要性は実感し難かった。

共有結合の切断やその後の架橋反応は架橋密度の変化で定量でき、切断に伴うラジカル発生はESR(electron spin resonance)で定量できる。変形により切断が起ることでラジカルが発生し、引続き架橋反応が起ることを示した最近の事例²¹⁾を以下に紹介する。

Figure 4に、HAF配合の加硫NRを1回だけ伸張した時の架橋密度の低下($-\Delta \nu$)とESRのシグナル強度増加(ΔI)をひずみに対してプロットした。ひずみが増すと $-\Delta \nu$ および ΔI が増大する。二つの曲線の類似性から、変形により切断が生じラジカルが発生することが分かる。ひずみが大きいほど切断量は多くラジカル発生量も多い。このゴムを0~100 %の間で繰返し伸張した時の ΔI と、変形終了

Figure 2. Oxygen absorption by wear debris of passenger car tire tread generated during indoor wheel test.

Figure 3. An illustration of the flow of oxidative chain reactions and the activation energies of the reactions.

後酸素雰囲気下室温で5時間放置した後の変形前からの架橋密度増加量 $\Delta\nu$ の関係を Figure 5に示す。ラジカル発生量が多くなるにつれ放置後の架橋密度は直線的に増加する。直線の切片は、変形せずにこの雰囲気中に5時間放置し

Figure 4. Crosslink density reduction $-\Delta\nu$ and ESR intensity increase ΔI in an NR vulcanizate filled with 50 phr HAF upon simple extension to varying strains.

Figure 5. The relation between ESR intensity increase ΔI upon repeated extension up to 300 cycles from zero to 100 % at 0.5 Hz and crosslink density increase $\Delta\nu$ during resting in an oxygen rich environment for 5 h after extension for an NR vulcanizate filled with 50 phr HAF.

た時の架橋密度増加と考えることができる。動的変形において酸化による架橋密度増加は、変形しない時に比べ最大4倍強にもなっており、変形履歴が酸化による架橋を顕著に促進していることが分かる。摩耗がゴムの酸素吸収を促進する現象 (Figure 2) は、メカノケミカル反応によるものと考えられる。

5. 摩耗とメカノケミカル反応

メカノケミカル反応によってゴムの劣化が加速され、劣化物が表層から脱落していく状況は想像に難くない。このような現象が顕著に示された例²²⁾を Figure 6に示す。純ゴムBRの摩耗速度と摩擦回数との関係を示してある。室温では摩擦回数が増しても摩擦速度の変化は小さい。しかし、100℃では摩擦回数とともに周期的に摩耗速度が速くなったり遅くなったりしながら平均的には速くなっている。摩擦回数が増すとメカノケミカル反応により表面層の劣化が進み摩耗速度が増していくが、摩擦面が劣化の進んでいない部分に達すると摩耗速度は低下する。この間に、劣化も進行するので再び摩耗速度が増加する。これを繰り返すことで摩耗速度が周期的に変動すると解釈されている。

メカノケミカル反応による架橋について議論を進めた。酸化劣化において分解反応も起こることが知られている²³⁾。Figure 1に示したオイル状摩耗滓はメカノケミカル反応によるゴムの分解生成物なのだろうか？通常の酸化による分解の活性化エネルギーは、Figure 3に示すように開始→架橋の包括的活性化エネルギー(80 kJ/mol)の2倍以上である¹⁹⁾。分解反応もラジカルを介した反応で、開始反応は架橋の場合と同じである²³⁾。活性化エネルギーが架橋の包括的活性化エネルギーより大きいことは、分解反応自体の活性化エネルギーが大きいことを意味する。分解反応は一般にはかなり高温にならないと起こらない。Figure 7に示すように摩擦熱で温度は上昇するが²⁴⁾、かなり高速で摩擦しないと顕著な温度上昇は起らない。したがっ

Figure 6. Variation of wear rate during wear test for a BR pure gum vulcanizate with a blade abrader operating at 10 rpm.

で、通常の摩耗試験で用いられる摩擦速度範囲でゴム表面の分解が起るほどの高温となるとは考えにくく、オイル状摩耗がメカノケミカル酸化による分解の可能性は低いであろう。

メカノケミカル反応による架橋と繰返し強制変形が、オイル状摩耗を引き起こす可能性は充分考えられる。ゴム表面を摩擦し強制的に変形させると、ポリスルフィドのような弱い結合や短い網目鎖のC-C結合が切断しラジカルが発生する。ラジカルが発生で酸化の連鎖反応が進行しつつ架橋が起る。架橋は分子鎖の滑りに対する拘束を再生させ、分子末端が増える割には切れやすい結合の数は減少しない。このように切断が介在する変形と架橋のサイクルを繰返すうちに、ゴムは多くの末端鎖を持つマイクロなゲルに変

化する。これがオイル状摩耗滓生成の姿であろうと考えられる。オイル状摩耗滓は放置し数日たつと固化し流動性を失う。これは残存ラジカルによる架橋反応でマイクロなゲルがつなぎ合わされるためであろう。塑性を示す摩耗滓のパルスNMRによる T_2 値は、内部ゴムのその1/10程度で分子鎖はかなり拘束された状態にある²⁵⁾。柔らかいにもかかわらず、異常に架橋が進んだゲルであることが示唆される。

高摩擦力下では配向パターンが現れ、摩耗は疲労破壊で進行する。摩擦力が低い条件ではパターンなしのメカノケミカル反応による表層の劣化で摩耗は進行する。しかし、アブレーションパターンが現れる摩耗でも、摩耗性が雰囲気酸素濃度に依存することや、表層に誘電体が生成することは、高摩擦力域でもメカノケミカル反応が起こっていることを示唆している。ただ、高摩擦力域では大きな力が深部までおよぶため破壊が際立ち、メカノケミカル反応が顕在化しないだけと考えられる。一方、低摩擦力域ではクラック成長速度が遅く摩耗滓が脱落し難い。そのため表層での変形回数が多くなり、メカノケミカル劣化が顕在化するのであろう。

摩耗時のゴムの表層は内部より変形が大きく酸素濃度も高いため、表層の方が摩擦1回あたりのメカノケミカル劣化の度合いは大きいであろう。こう考えると、大きな摩擦力が作用し内部で破壊が起り大きな摩耗滓は脱落するが、表層の劣化が進んだ部分は脱落しないというのも不自然である。この点に関して、摩耗滓は二山のサイズ分布をもつという報告^{9, 26)}は興味深い。Figure 8は摩擦力を変えて摩耗させたときの摩耗滓のサイズを測定した例⁹⁾で、一桁以上異なる二つの平均サイズの摩耗滓が観測されている。摩擦力が増すにつれ大きな摩耗滓のサイズは増大する一方、小さな摩耗滓のサイズは一定レベルを維持している。小さな摩耗滓の発生原因については、相手面と接着したゴムに繰返し剥離力が作用することでクラックが成長し千切れたゴム片とする説²⁷⁾、摩擦による三次元引張り応力による表層でのブローアウトによるとする説²⁸⁾、アブレーションパターンの前駆体であるマイクロクラックが千切れたものとする説⁷⁾等がある。いずれにせよ、ゴム表層の浅い所(～10 μm)で起る現象と考えられ、表層のゴムの劣化と無関係ではないだろう。摩耗滓サイズの二山分布は、メカノケミカル劣化で弱くなった表層からの小さな摩耗滓の脱落と、摩擦力が大きいため深部で破壊した大きな摩耗滓の脱落が同時に起っていることを示唆しているようである。

6. タイヤを事例としたゴム製品の摩耗

低摩擦力域では、摩耗は主体的にメカノケミカル反応で進行し、老化防止剤の配合で摩耗速度がかなり抑えられる

Figure 7. Velocity dependence of coefficient of friction and temperature rise observed with a thermocouple sliding on a rubber.

Figure 8. Average size variation of wear debris of a pure gum BR with frictional energy.
●, larger debris; ○, smaller debris.

Table 2. Effect of antioxidant content on wear under different were conditions.

Antioxidant content phr	Wear rating or index	
	Test trailer at 1° slip	Car
0	100	100
0.4	106	111
0.8	—	124
1.6	129	120

Note Testing road: Smooth concrete pavement polished with years of traffic.

(Figure 1). 摩擦力が大きくなると摩耗はクラック成長で進行するようになり、最終的には老化防止剤有無の違いはなくなる。摩耗現象の本質は製品の実走行でも同じで、製品の摩耗でも配合効果の摩擦力依存性が現れる。事例として乗用車用ラジアルタイヤの摩耗を次に紹介する。

老化防止剤の配合効果への摩擦力の影響例²⁹⁾をTable 2に示す。トレーラーにスリップ角1°で取付けた場合と、乗用車に取付けた時の耐摩耗性を示してある。老化防止剤の配合量が少ない時は、乗用車(摩擦力小)の方がトレーラー(摩擦力大)より老化防止剤の効果が大きくFigure 1の傾向と一致している。短期の老化試験では老化防止剤の増量による酸化防止効果はある限量以下で見られ、それを超えると増量の効果は見られない。最大配合量1.6 phrでトレーラーと乗用車で効果に違いが認められないのはそのためであろう。

イオウ架橋の形態を変えたSBRおよびNRトレッドのトレーラー試験で、スリップ角を1°(低摩擦力)と2°(高摩擦力)とした時の、耐摩耗性へのモノスルフィド架橋割合の影響を報告した例²⁹⁾をFigure 9に示す。両トレッドともスリップ角が1°(低摩擦力)ではモノスルフィド架橋の

割合が増すと耐摩耗性が良くなっているが、スリップ角が2°(高摩擦力)になるとその優位性は失われる。イオウの結合強度は主鎖ポリマーのC-C結合より低く、イオウの架橋は力を負担する結合として切れやすい結合である。イオウ架橋の中ではモノスルフィドが一番強度が高く³⁰⁾、その割合が増せば切れ難い結合が増すことになり、変形に伴うラジカル発生量が少なくなりメカノケミカル劣化が抑えられると解釈できる。

古い文献²⁴⁾にはアブレーションパターンがついたタイヤが紹介されている。しかし、昨今のタイヤの摩耗面は普通アブレーションパターンは現れず、特徴の無い表面形態となる。仮に周長2 mのタイヤが1 cm摩耗するまでに4万 km走行するとすれば、タイヤ1回転あたりの摩耗量は0.5 nm/revとなる。この摩耗速度をFigure 1に当てはめると、オイル状摩耗領域の下限以下の低摩擦条件になる。摩耗面の形態からも市場での摩耗条件はかなりマイルドであることは間違いない。マイルドな条件では摩耗進行の主役はメカノケミカル劣化で、破壊やクラック成長ではない。摩耗滓はオイル状となるであろうが、実際には路上の塵芥を巻込んで脱落するため検知できない。マイルドな条件下での摩耗試験は、メカノケミカル劣化が顕在化するような加速条件を設定することが重要である。

7. ま と め

ゴムの摩耗には、摩擦に伴うメカノケミカル劣化と、機械的なクラック成長が関わっており、両者の相対速度によっていずれかの特徴が強く現れると考えられる。摩擦力が大きい場合にはクラック成長の特徴が強く現れ、摩耗速度は速く摩耗面にアブレーションパターンが現れ、摩耗滓は粉状あるいはロール状となる。摩擦力が小さい場合はメカノケミカル劣化の特徴が現れ、摩耗速度は遅く摩耗面にパターンは現れず摩耗滓はオイル状となる。クラック成長抑制には効果がなくても、メカノケミカル劣化抑制に有効な配合があることに留意する必要がある。

実験室での摩耗試験は実走行に近い条件を用いることが重要であり、アブレーションパターンの有無や、摩耗滓の形態は条件設定の上で有用な情報である。

References

- 1) James, D. I., Ed: "Abrasion of Rubber," Maclaren, London, 1967
- 2) Schallamach, A.: *Trans. I. R. I.*, **28**, 256 (1952)
- 3) Evstratov, V. F., Reznikovskii, M. M., Smirnova, L. A., Sakhnovskii, N. L.: "The Mechanism of Wear of Tread Rubbers" in "Abrasion of Rubber," James, D. I., Ed, Maclaren, London, p. 45 (1967)
- 4) Southern, E., Thomas, A. G.: *Plast. Rubber: Mater. Appl.*, **3**, 133 (1978)
- 5) Muhr, A. H., Pond, T. J., Thomas, A. G.: *J. Chimie Physique*, **84**, 331 (1987)
- 6) Schallamach, A.: *Wear*, **1**, 384 (1957/58)

Figure 9. Effect of sulfur crosslink type on trailer wear on smooth concrete road with different slip angles.

- 7) Fukahori, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **68**, 156 (1995)
8) Pulford, C. T. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 709 (1983)
9) Gent, A. N., Pulford, C. T. R.: *ibid.*, **28**, 943 (1983)
10) Brodskii, G. I., Reznikovskii, M. M.: "Investigation of the Role of Certain Non-mechanical Factors in the Abrasion of Rubbers" in "Abrasion of Rubber," James, D. I., Ed., Maclaren, London, p. 81 (1967)
11) Schallamach, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 281 (1968)
12) Lake, G. J., Lindley, P. B.: *ibid.*, **8**, 707 (1964)
13) Williams, R. L., Cadle, S. H.: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 7 (1978)
14) Uri, N.: "Physico-chemical Aspects of Autoxidation" in "Autoxidation and Antioxidants," vol. 1, Lundberg, W. O., Ed., Interscience, New York, Chap. 2 (1961)
15) Barnard, D., Bateman, L., Cunneen, J. I., Smith, J. F.: "Oxidation of olefins and sulphides" in "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances," Bateman, L., Ed., John Wiley & Sons, N. Y., Chap. 17 (1963)
16) Barnard, D., Lewis, P. M.: "Oxidative aging" in "Natural Rubber Science and Technology," Roberts, A. D., Ed., Oxford University Press, Oxford, Chap. 13 (1988)
17) Ahagon, A.: *Kauch. Gummi Kunstst.*, **38**, 505 (1985)
18) Ahagon, A., Kida, M., Kaidou, H.: *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 683 (1990).
19) Kaidou, H., Ahagon, A.: *ibid.*, **63**, 698 (1990)
20) Iwai, T., Uchiyama, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **74**, 85 (2001)
21) Kawakubo, M., Tsunoda, K., Yajima, H., Ishii, T., Kaidou, H., Ahagon, A.: *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 659 (2005)
22) Gent, A. N., Nah, C.: *ibid.*, **69**, 819 (1996)
23) Shelton, J. R.: *ibid.*, **45**, 359 (1972)
24) Schallamach, A.: "Abrasion and Tyre Wear" in "The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances," Bateman, L., Ed., Wiley, New York, Chap. 13 (1963)
25) Udagawa, Y., Kawakami, S., Sakamaki, Y.: presented at the annual meeting of Nippon Gomu Kyokai (1998)
26) Cadle, S. H., Williams, R. L.: *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 146 (1979)
27) Roberts, A. D.: *Nat. Rubber Res.*, **3**, 239 (1988)
28) Gent, A. N.: *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 750 (1989)
29) Veith, A. G.: *ibid.*, **46**, 821 (1973)
30) Hofmann, W.: "Vulcanization and Vulcanizing Agent," Maclaren & Sons, London, p.21 (1967)

日本語表記参考文献

- 7) 深堀美英, 日本ゴム協会誌 **68**, 156 (1995)
20) 岩井智昭, 内山吉隆: 日本ゴム協会誌 **74**, 85 (2001)
25) 宇田川好隆, 河上伸二, 酒巻美昭: 日本ゴム協会年次大会研究発表会 (1998)

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

ゴム工業便覧

(第四版)

B 5 版 1350 頁

(1994.1 発行)

定 価 36,750 円 (税込)

会員価格 33,075 円 (税込)

送 料 (当方負担)

〔 ゴムの物性から製造, 加工, 製品, 測定, 分析に至るまでを, 現在第一線で活躍中の斯界の権威者 150 余名の執筆陣により, 最も新しいゴムの科学・技術を提供いたします。 〕

* お申込の場合は, 必要事項(送付先住所, 勤務先, 氏名, 電話番号など)をご記入のうえ, FAX して下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて

FAX 03 (3401) 4143