

# 加硫ゴム中におけるゴム—充填剤の 相互作用

稲垣慎二・岡本 弘・古川淳二

## Interaction between Rubber and Filler in Rubber Vulcanizates

Shinji INAGAKI, Hiroshi OKAMOTO, and Junji FURUKAWA

The stress-strain relation of filler lored rubber vulcanizates was studied by use equations of (1) and (2).

$$f = \nu k T \left\{ \frac{\alpha_m}{2} \ln \frac{1 + \alpha/\alpha_m}{1 - \alpha/\alpha_m} - \frac{1}{\alpha^2} \right\} = \nu k T F(\alpha) \quad (1)$$

$$f = (k T A_0) \{ \nu_e + (\nu_0 - \nu_e) e^{-\bar{k}t} \} e^{-k''t} (\alpha e^{-k''t} - 1) \quad (2)$$

Good applicability of eq.(1) for unfilled and non-active filler filled vulcanizates was confirmed, but the deviation appeared at large deformation for carbon black filled one. Moreover, unfilled and non-active filler filled vulcanizates give a simple exponential curve in  $f/F(\alpha) - \alpha$  plot which may be estimated the effect of addition force, whereas the carbon black filled ones give curves having a steep increase at large deformation. In the filled vulcanizates, the actual elastic force involves various effects, such as the volume effect, the secondary force arising from a rubber-rubber interaction and a rubber-filler one. The volume effect can be eliminated by using a modified elongation  $\alpha'$ . The rubber-rubber interaction can be evaluated from the pseudo-crosslink theory as unfilled rubber. It is assumed that rubber-rubber interaction consists of the pseudo-crosslinks formation between rubber and filler and orientation of chain due to increased tension of rubber molecule. It was recognized experimentally that these factors are proportional to the volume of filler or the total surface area of filler and the elongation ratio.

### 1. 緒言

加硫ゴムの一軸に関する応力—ひずみ曲線を説明するゴム弾性式として多くの理論式や経験式が提出されている。それらの中で網目鎖理論から導かれた、Flory と Kuhn の式(1)<sup>1)~3)</sup>、伸び切り効果を入れたランジュバン鎖理論から得られた、James-Cuth の式(2)<sup>4)5)</sup>、及び、ひずみエネルギー関数を基にして誘導された Mooney-Rivlin の式(3)<sup>6)7)</sup>が有名である。

$$f = \nu K T (\alpha - 1/\alpha^2) \quad (1)$$

$$f = 1/3 \nu K T \alpha_m \{ L^{-1}(\alpha/\alpha_m) - \alpha^{-3/2} L^{-1}(1/\alpha^{1/2} \alpha_m) \} \quad (2)$$

$$f = 2(C_1 + C_2/\alpha) (\alpha - 1/\alpha^2) \quad (3)$$

式(1)~(3)の  $f$  は応力、 $\nu$  は単位体積中の網目鎖数、 $K$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $\alpha$  は伸び倍率、 $\alpha_m$  は最大伸び倍率、 $L^{-1}$  は逆ランジュバン関数、 $C_1$  と  $C_2$  はゴムの種類、加硫方法及び測定条件などによって変化するパラメーターをそれぞれ示している。これらの式を加硫ゴムの応力—ひずみ曲線の解析に適用すると、式(1)は微小変形

領域でしか合わず、式(2)は大変形領域での適合性は認められるものの、小変形領域で問題を残している。又、式(3)は  $\alpha < 3$  の変形領域でしか適合性を示さなくて、さらにパラメーター、 $C_2$  項の分子論的意味がはっきりしていない<sup>8)</sup>。式(1)と(2)は分子鎖の均一ひずみの仮定に基づいて誘導されているが、加硫ゴムの網目分子鎖長には分布があり、大変形でこの比例定理を適用することは不合理であると考えられる。

著者らはこの点を考慮して、網目鎖長に分布をもつ加硫ゴムの各鎖のエネルギー変化は試料と同じ伸び倍率を示す平均鎖のエネルギー変化になるとする、いわゆる均一張力原理に基づいて誘導した式(4)を先報<sup>9)</sup>で提案した。

$$f = \nu_1 K T A \left\{ \frac{\bar{\lambda} m}{2} \ln \frac{1 + \lambda/\bar{\lambda} m}{1 - \lambda/\bar{\lambda} m} - \frac{1}{\lambda^2} \right\} = \nu K T F(\lambda) \quad (4)$$

ここで、 $A$  は断面積、 $\lambda$  は分子鎖の伸び倍率、 $\bar{\lambda} m$  はその最大値を示す。式(4)の  $\lambda$  を試料の伸び倍率、 $\alpha$  に等しいと仮定して、各種の純ゴム加硫物の応力—ひずみ曲線の解析に用いたところ、<sup>10)11)</sup> 大変形領域で極めて良い適合性

を示すことが認められたが、微小変形領域では若干の問題を残している。すなわち、式(4)のプロットは原点を通らず、実験で得られる張力は式(4)から計算される張力よりも少し大きいことが認められた。これらの張力は Mooney-Rivlin 式の  $C_2$  項に関連して、加硫ゴム中の内部粘性抵抗、及び生成と解離が可逆的に起こる疑似網目に基づくものと考えられた<sup>12)</sup>。

本報告では純ゴム加硫系、及び充填剤配合加硫系の応力-ひずみ曲線を式(4)によって解析し、それらの結果に基づいて、ゴム分子鎖間の相互作用、及びゴム-充填剤間の相互作用について分子論的考察を行った。

## 2. 実験

ゴム試料としてスチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム(EPDM)、及びクロロプレンゴム(CR)を用いた。表1に示したこれらのゴム

表1 基準配合(phr)と加硫条件

	SBR	NBR	EPDM	CR
ゴム	100	100	100	100
ステアリン酸	1	1	1	0.5
酸化亜鉛	5	5	5	5
マグネシア	—	—	—	4
加硫促進剤	CBS* <sup>1</sup>	—	—	—
	TMTM* <sup>2</sup>	0.4	—	—
	TMTD* <sup>3</sup>	—	0.5	—
硫黄	1	1.5	—	—
エチレンジオ尿素	—	—	—	0.35
加硫条件	160°C/20min	170°C/10min	160°C/20min	160°C/20min

\*1 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

\*2 テトラメチルチウラムモノスルフィド

\*3 テトラメチルチウラムジスルフィド

の純ゴム配合、及びこれに充填剤を配合し、それぞれのゴムの加硫条件に従って加硫成形をし、加硫ゴム試料を作成した。本研究では補強性充填剤としてカーボンブラック(SRFとISAF)と含水シリカ(ニブシル-VN3)、又、非補強性充填剤として軽質炭酸カルシウムと白艶華CCを使用した。加硫ゴムの応力-ひずみ曲線は東洋ボールドウィン社製のテンシロン UTM-4-100 型引張試験機を用いて測定した。引張速度は10~1000 mm/minとし、測定温度は30°Cから90°Cまで変化させた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 純ゴム配合加硫物

SBRとNBR純ゴム配合加硫物について、そのヒステリシス曲線を式(4)を用いて解析した結果を図1と図2にそれぞれ示した。いずれも応力  $f$  とひずみ項  $F(\alpha)$  との間には直線関係が成立し、式(4)の適合性が認められる。しかし、微小変形領域では直線からはずれ、直線は原点を通らない。したがって実験結果を説明するためにはゴム弾性以外の因子によってもたされる要素で補正する必

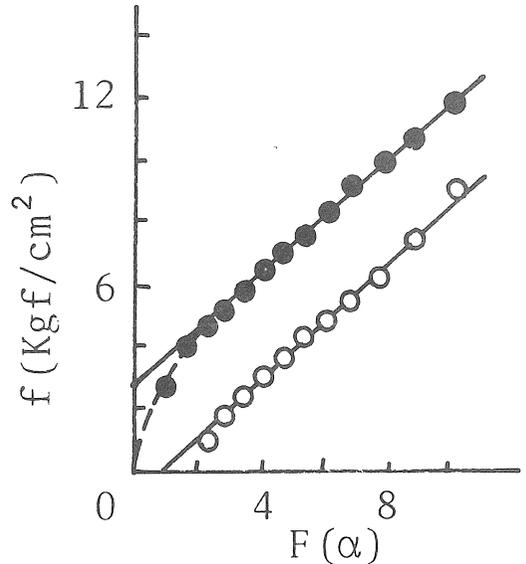


図1 SBR純ゴム加硫物の式(4)のプロット  
●：伸長過程，○：収縮過程  
測定温度：30°C

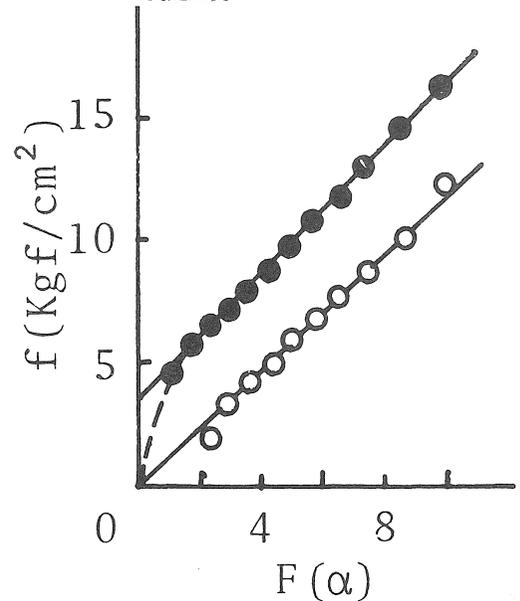


図2 NBR純ゴム加硫物の式(4)のプロット  
●：伸長過程，○：収縮過程  
測定温度：30°C

要があり、これを  $b$  項として式(4)に導入した。

$$f = \nu KTF(\alpha) + b \quad (5)$$

これまでの検討で、 $b$  は Mooney-Rivlin 式の  $C_2$  項に比例するパラメーターであり<sup>10)</sup>、高温下で減少したり<sup>13)</sup>、油又は可塑剤を配合すると減少することや<sup>14)</sup>、膨潤状態下では消滅する<sup>15)</sup>ことが認められている。したがって、 $b$  項は加硫ゴム中の疑似網目鎖、及び流動に関するパラメータ

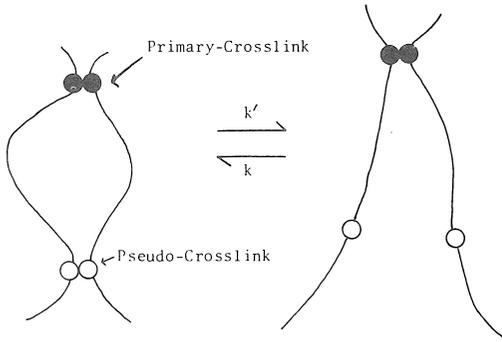


図3 擬似網目鎖モデル

一であると考えられる。加硫ゴム中には化学結合による強い網目と、生成と解離が可逆的である弱い擬似網目が存在するものと考えられる。この擬似網目鎖モデルを図3に示した。今、自然状態における擬似網目鎖数を  $\nu_0$ 、変形下における擬似網目鎖数を  $\nu$ 、平衡擬似網目鎖数を  $\nu_e$ 、全セグメント数を  $N$  とし、擬似網目の生成と解離の速度定数を  $k$  と  $k'$  とすると、伸長下における擬似網目の変化は次式のように表わされる。

$$d\nu/dt = k(N - \nu)^2 - k'\nu = -\bar{k}(\nu - \nu_e) \quad (6)$$

ここで  $k(N - \nu)^2$  は擬似網目の生成速度、 $k'\nu$  は解離速度を示し、 $\bar{k} = k' + 2Nk$  である。したがって、これから式(7)の関係が得られる。

$$\nu = \nu_0 e^{-k't} \quad (7)$$

ここで時間  $t$  は試料の伸び倍率  $\alpha$  と変形速度  $\dot{\alpha}$  との比として次のように表わされる。

$$t = \alpha / \dot{\alpha} \quad (8)$$

$k' > \dot{\alpha}$  の時には式(7)は次のように示され、擬似網目鎖数  $\nu$  は Mooney-Rivlin 式の  $C_2$  項に比例することになる。

$$\nu_0 e^{-k't} = \frac{\nu_0}{e^{k'\alpha/\dot{\alpha}}} = \frac{\nu_0}{1 + (k'/\dot{\alpha})\alpha} = \left(\frac{k'}{\dot{\alpha}}\right) \propto \frac{C_2}{\alpha} \quad (9)$$

擬似網目鎖モデルでもゴム弾性式が成立すると仮定し、断面積  $A$  に働く張力  $f$  を式(10)

$$f = \nu k T A (\lambda - 1) \quad (10)$$

のように記述すると、変形下では初期断面積  $A_0$  は流動によって式(11)のように減少する。

$$A = A_0 e^{-k''t} \quad (11)$$

ここで  $k''$  は流動の速度定数を示す。又、分子鎖の伸び倍率  $\lambda$  も伸長とともに流動によって次のように変化する。

$$\lambda = \alpha e^{-k''t} \quad (12)$$

式(6)の関係から、時間  $t$  における  $\nu$  は式(13)のように近似的に示すことができる。

$$\nu = \nu_e + (\nu_0 - \nu_e) e^{-kt} \quad (13)$$

式(11), (12), 及び(13)を式(10)に代入すると、次の関係式が得ら

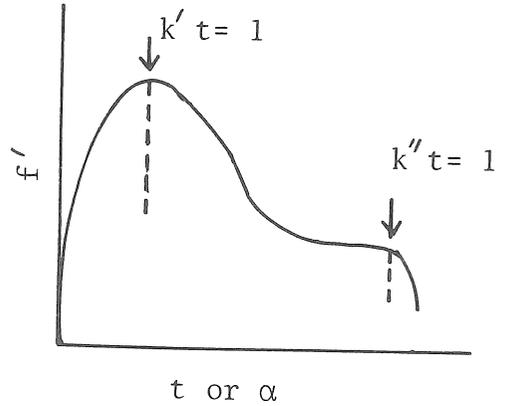


図4 式(14)のプロット

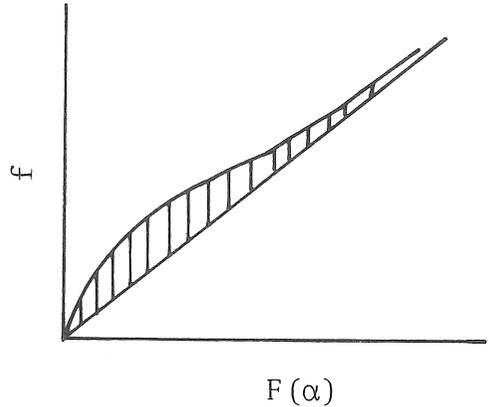


図5 純ゴム加硫物の式(4)のモデルプロット

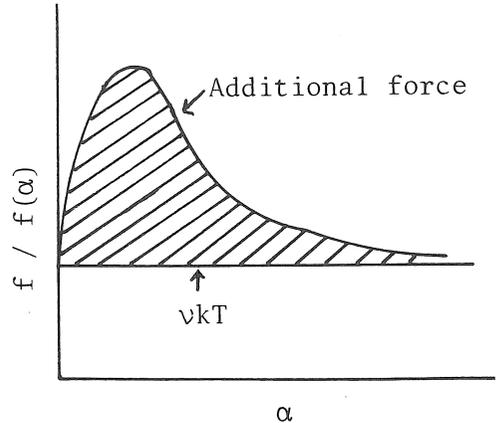


図6 純ゴム加硫物の  $f/F(\alpha') - \alpha$  モデルプロット

れる。

$$f = (k T A_0) \{ \nu_e + (\nu_0 - \nu_e) e^{-k't} \} e^{-k''t} (\alpha e^{-k''t} - 1) \quad (14)$$

式(14)は化学結合による一次網目が存在しない未加硫ゴムの変形下における張力を示し、一定伸長下において  $f$  と  $t$  との関係はモデル的に図4のように示される。 $k > k''$  であるので、伸長の最初には  $kt (= k't)$  による変化が現われ、

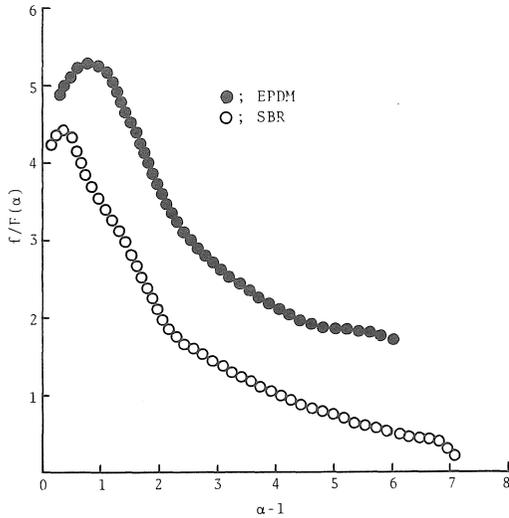


図7 純ゴム配合加硫物の $f/F(\alpha)$ - $\alpha$ プロット

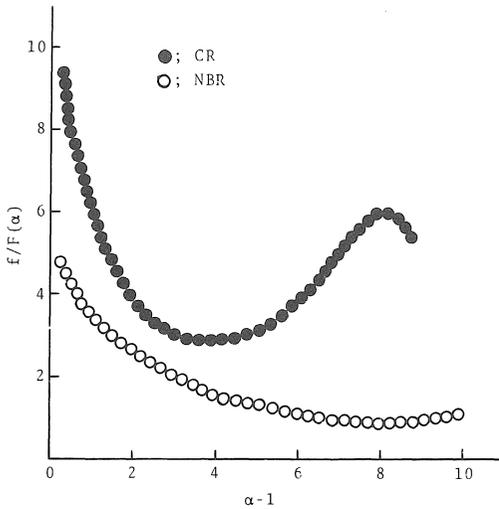


図8 純ゴム配合加硫物の $f/F(\alpha)$ - $\alpha$ プロット

$k''t$ による変化は最後に現われる。モデル図は $t=1/k'$ までは伸長によって $f$ が増加し、 $t=1/k'$ で最大となり、その後、擬似網目の解離によって $f$ が減少し、最後に $t=1/k''$ から流動が起こることを示している。

式(4)で示される張力はゴム弾性論で説明される以外の張力を示し、式(4)に式(4)を加えると図5のような関係が得られる。図5の直線は式(4)のゴム弾性式から得られる張力を示し、斜線部分は式(4)の関係、すなわち、付加的要素、 $b$ を示している。図1と図2は図5と同じ傾向を示し、これらの純ゴム加硫物ではゴム弾性からの張力に対して擬似網目、及び流動から生じる張力で補正すると、その応力-ひずみ曲線を十分に説明することができる。

又、付加的張力は式(4)を用いて $f/F(\alpha)$ と $\alpha$ のプロット

13 から評価することができる。このプロットをモデル的に示すと図6のようになり、横軸との平行線は $u_1kT$ を示し、斜線部分は付加的張力、すなわち $f/F(\alpha)$ を示している。

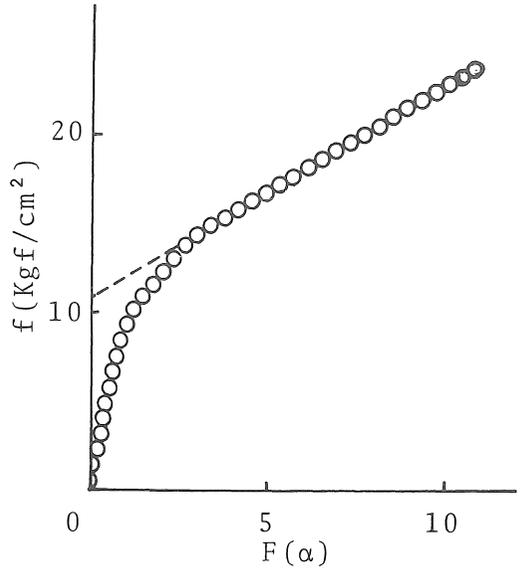


図9 白艶華CC配合EPDMの式(4)のプロット  
配合量：50phr 測定温度：30℃

図7にSBRとEPDM純ゴム配合加硫物の $f/F(\alpha)$ と $\alpha$ のプロットを、又、図8にNBRとCRの結果を示した。SBRとEPDMについては図6のモデルプロットとほとんど同じ傾向を示しているが、NBRとCR、とくにCR

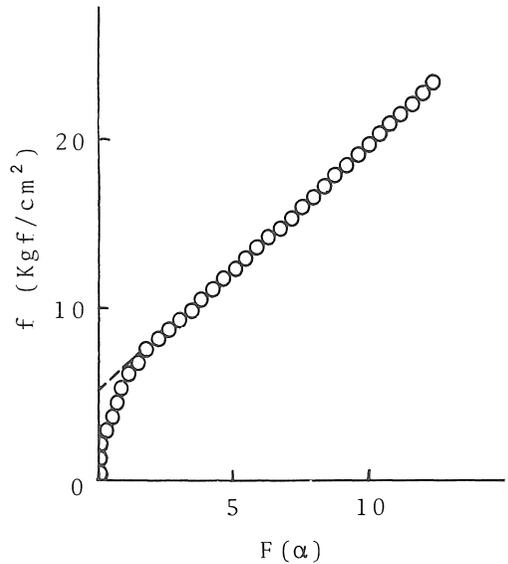


図10 軽質炭酸カルシウム配合SBRの式(4)のプロット  
配合量：50phr 測定温度：30℃

では高伸長下で再び  $f$  の増加が認められる。これは、伸長によって擬似網目鎖が解離したのち、分子鎖上に存在する極性基の相互作用、又は、分子鎖の配向によって新たな張力が大変形下で生じるためと考えられる。

3.2 非補強性充填剤配合加硫ゴム

軽質炭酸カルシウム配合 SBR 加硫物の応力—ひずみ曲

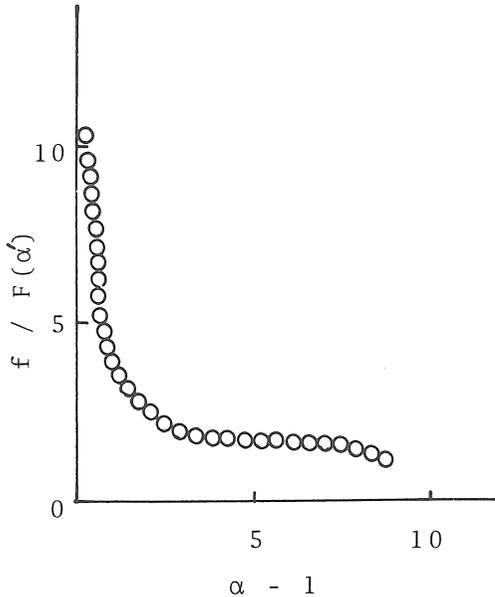


図11 軽質炭酸カルシウム配合SBR加硫物の  $f/F(\alpha')$ - $\alpha$ プロット  
配合量：50phr 測定温度：30℃

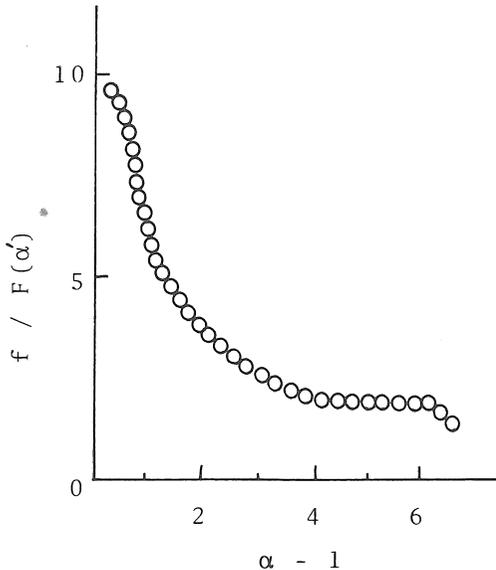


図12 白艶華CC配合EPDM加硫物の  $f/F(\alpha')$ - $\alpha$ プロット  
配合量：50phr 測定温度：30℃

線を式(4)で解析した結果を図9に示した。又、白艶華 CC 配合 EPDM 加硫物に対する解析結果を図10に示した。ここで充填剤配合系の場合、測定される  $\alpha$  は試料の伸び倍率を示しているため、ゴム分の真の伸び倍率  $\alpha'$  は次式によって修正し、解析には修正値を用いた。

$$\alpha' = 1 + \frac{\alpha - 1}{V_r^{1/3}} \quad (15)$$

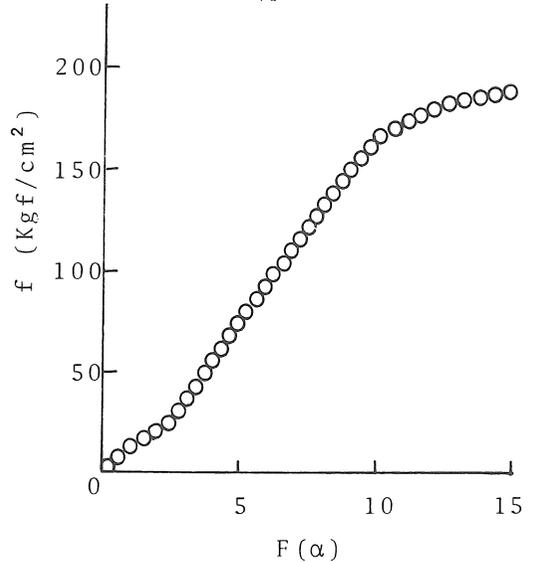


図13 カーボンブラック配合SBR加硫物の式(4)のプロット  
配合量：50phr 温度：30℃

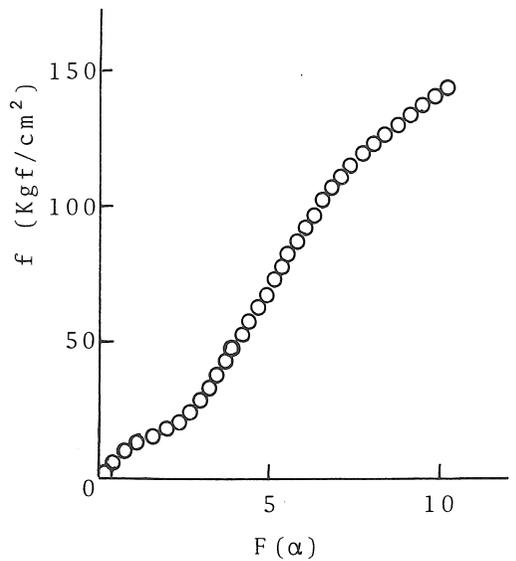


図14 カーボンブラック配合NBR加硫物の式(4)のプロット  
配合量：50phr 温度：30℃

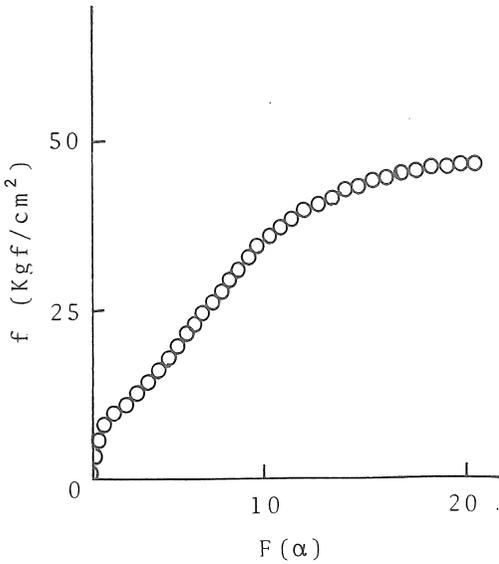


図15 ニピシルVN 3 配合NBR加硫物の式(4)のプロット  
配合量：50phr 温度：30℃

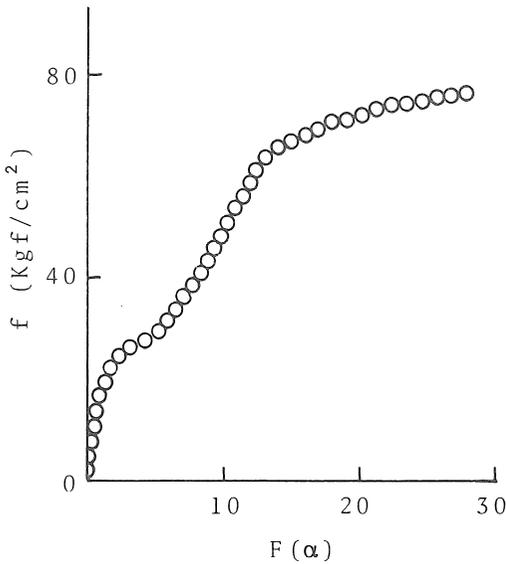


図16 ニピシルVN 3 配合EPDM加硫物の式(4)のプロット  
配合量：50phr 温度：30℃

ここで  $V_r$  はゴムの容積分率を示す。先に述べた付加的張力を調べるために、 $f/F(\alpha')$  と伸び倍率の関係を検討し、図 11 には SBR—軽質炭酸カルシウム系の結果を、又、図 12 には EPDM—白艶華 CC 系の結果を示した。これらのプロットでは、縦軸の  $F(\alpha')$  の伸び倍率は体積補正した値を用い、横軸の伸び倍率は時間  $t$  を表すので、測定値をそのままとった。図 9～図 12 は先の純ゴム加硫物の解析

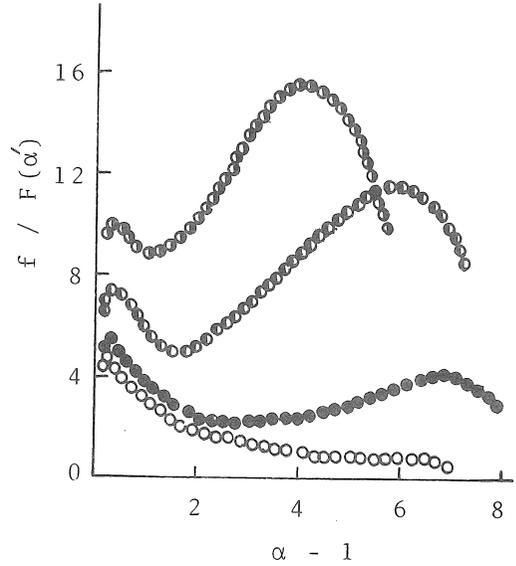


図17 カーボンブラック配合SBR加硫物の  $f/F(\alpha')$ - $\alpha$ プロット  
○：0 phr, ●：10phr, ◐：30phr, ◑：50phr 温度：30℃

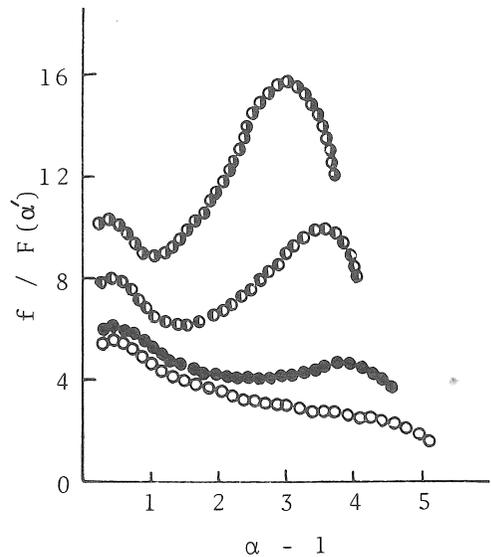


図18 カーボンブラック配合加硫物の  $f/F(\alpha')$ -プロット  
○：0 phr, ●：10phr, ◐：30phr, ◑：50phr 温度：30℃

結果とほとんど同じであり、非結晶性ゴムに非補強性充填剤を配合した場合は、単に体積効果を見積るだけで純ゴム加硫系と同様な取扱いをすることができた。

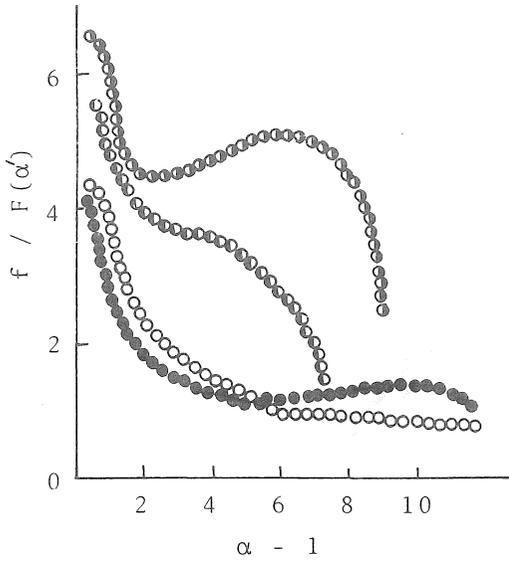


図19 ニシプル-VN 3 配合NBR加硫物の  $f/F(\alpha')$ - $\alpha$ プロット  
○ : 0 phr, ● : 10 phr, ◐ : 30 phr  
◑ : 50 phr 温度 : 30°C

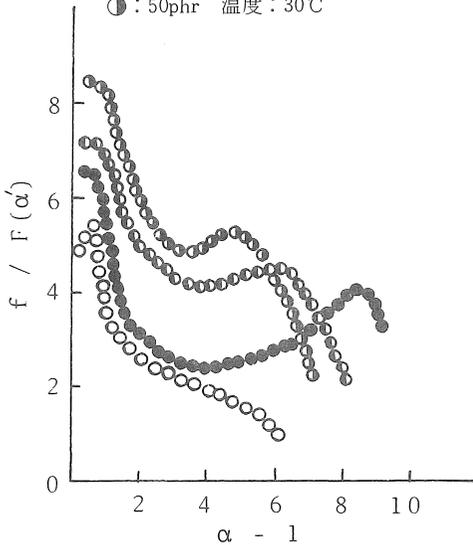


図20 ニシプル-VN 3 配合EPDM加硫物の  $f/F(\alpha')$ - $\alpha$ プロット  
○ : 0 phr, ● : 10 phr, ◐ : 30 phr  
◑ : 50 phr 温度 : 30°C

3.3 補強性充填剤配合加硫ゴム

次に補強性充填剤を配合した加硫ゴムの応力-ひずみ挙動を検討した。図13にSBR-カーボンブラック(SRF)系, 図14にNBR-カーボンブラック(SRF)系, 図15にNBR-ニシプル-VN 3系, 図16にEPDM-ニシプル-VN 3系の式(4)による解析結果を示した。純ゴム系, 及び非補強性充填剤系と比較すると, 図13~図16では低変形領域におけるずれの他に大変形領域においても直線

からのずれの大きいことが認められる。したがって, これらの系では式(4)の網目鎖数  $\nu$  を求めることができず, 又, 付加的張力,  $b$  を単純に評価することができない。したがって,  $f/F(\alpha')$  と  $\alpha$  のプロットから付加的張力の評価を実施した。

補強性充填剤の配合量を 10~50 phr まで変化させた場合の  $f/F(\alpha')$  と  $\alpha$  のプロットを純ゴム系と比較して図17~図20に示した。純ゴム系では低変形領域で  $f/F(\alpha')$  のピークがあり ( $t=1/k'$ ), その後, 指数関数的に減少するのに対して, 補強性充填剤配合系では, 大変形領域において急激な立ち上りが観察された。第2のピークは非補強性充填剤系では観察されていないことから, これはゴム分子鎖と補強性充填剤との相互作用, すなわち, ゴム-充填剤間における擬似網目の生成に起因するものと考えられる。

補強性充填剤系では, 最初伸長によって  $f/F(\alpha')$  が増加し,  $t=1/k'$  で最大値を示し, その後, ゴム分子鎖間の擬似網目が解離し, ある伸び倍率でゴムと充填剤の間で新しく擬似網目が生成することによって  $f/F(\alpha')$  が増加し,  $t=1/k''$  のピーク以降で流動が起きているものと解釈される。これらの関係をモデルで示すと図21のようになり, 先に

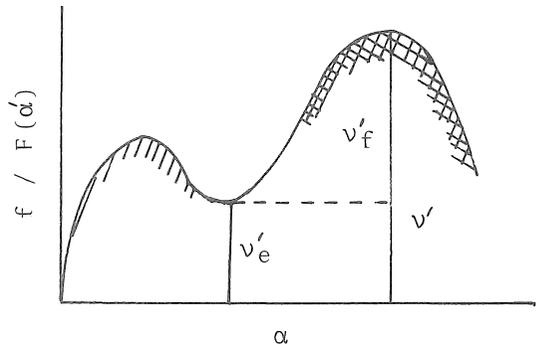


図21 補強性充填剤配合ゴム加硫物の  $f/F(\alpha')$ - $\alpha$ モデルプロット

純ゴム系で考察した擬似網目は補強性充填剤系の大変形領域下では修正する必要がある。すなわち, ゴム-充填剤間の相互作用やゴム分子鎖の配向による影響を考慮しなければならない。したがって, これらによる擬似網目を  $\nu'_f$  とすると, 全体の擬似網目  $\nu'$  は次のように示され,  $\nu'_f$  は充填剤の容積分率  $V_f$ , 及び伸び倍率  $\alpha$  に比例すると考えられる。

$$\nu' = \nu'_e + \nu'_f = \nu'_e + c\alpha V_f \quad (16)$$

ここで  $C$  は定数である。この時, 流動の速度定数  $K''$  は純ゴム系の速度定数を  $k_0''$  とする次式のように示すことができる。

$$k'' = k_0'' B^f = k_0'' B a c^{\nu'} \quad (17)$$

ここで  $B$  は定数,  $f$  は張力,  $a_c$  は一定伸び倍率を示す。

したがって、大変形下におけるピークを生じる時間と流動の速度定数の関係は式(18)のように表わされる。

$$k'' e^{B\alpha_c V_f t} = 1 \quad (18)$$

又、ピークを生じる伸び倍率  $\alpha_{max}$  は次式のように表わすことができる。

$$\alpha_{max} \propto e^{-B\alpha_c V_f} \quad (19)$$

カーボンブラック (SRF) の配合量を変化させ、 $f/F(\alpha')$  と  $\alpha$  のプロットから得られる  $\nu'$ ,  $\nu'_e$ ,  $\nu'_i$ , 及び  $\alpha_{max}$  の値を表2にまとめて示した。カーボンブラック配合量が

表2  $f/F(\alpha)$ - $\alpha$ プロットから得られるパラメーター

ゴム	充填剤の容積分率	$\nu'$	$\nu'_e$	$\nu'_i$	$\alpha_{max}$
SBR	0.197	4.0	2.3	1.7	8.5
	0.330	7.3	3.5	3.8	8.0
	0.425	11.6	4.3	7.3	7.0
	0.496	13.9	6.2	7.7	6.0
	0.552	15.7	9.0	6.7	5.5
NBR	0.197	4.0	3.8	0.2	5.1
	0.330	5.5	5.3	0.2	4.7
	0.425	9.6	6.1	3.5	4.5
	0.496	11.8	7.0	4.8	4.2
	0.552	15.4	9.5	5.9	3.9

増加すると、 $\nu'_e$ ,  $\nu'_i$ , 及び  $\nu'$  は増加することが認められる。逆に  $\alpha_{max}$  は減少し、流動の速度定数  $k''$  は大きくなることを認められる。 $\alpha_{max}$  と  $V_f$  との関係を示す式(19)のプロットを図22に示したが、きれいな直線関係が得られた。

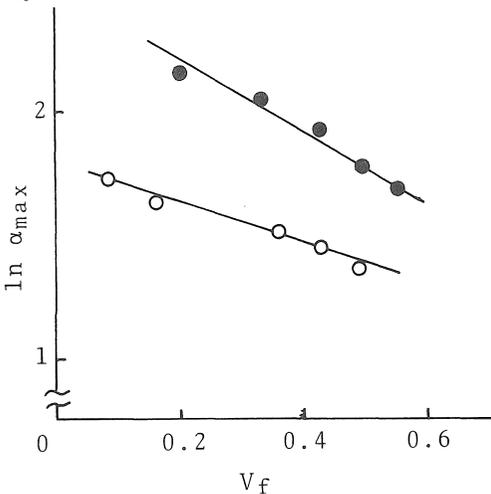


図22 カーボンブラック容積分率  $V_f$  と  $\alpha_{max}$  の関係 ○: NBR ●: SBR

カーボンブラック (ISAF) を 20 phr 配合した SBR 加硫物について、測定温度を 30~90℃ に変化させた場合の  $f/F(\alpha')$  と  $\alpha$  のプロットを図23に示した。測定温度の上昇とともに  $\nu'$  が減少することが認められる。 $\nu'$  は  $\nu'_e$  と  $\nu'_i$  の和で示されるが、 $\nu'_e$  は温度の上昇によってあまり変化しないのに対して、 $\nu'_i$  は急激に減少した。これはゴムと

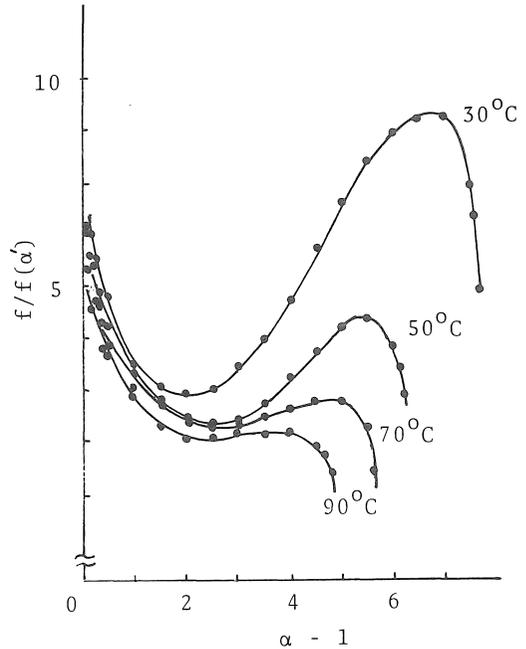


図23 ISAFカーボンブラック配合SBR加硫物の  $f/F(\alpha')$ - $\alpha$ プロット 配合量: 20phr

カーボンブラックの間の結合は強い一次結合ではなくて、先に考察したように解離しやすい擬似結合であることを示唆している。又、温度の上昇とともに  $\alpha_{max}$  は低伸長領域に移りし、 $k''$  が増加することが認められた。

図24にはカーボンブラック配合量が異なる NBR と SBR 加硫物から得られた  $k''$  と測定温度の関係を示した。

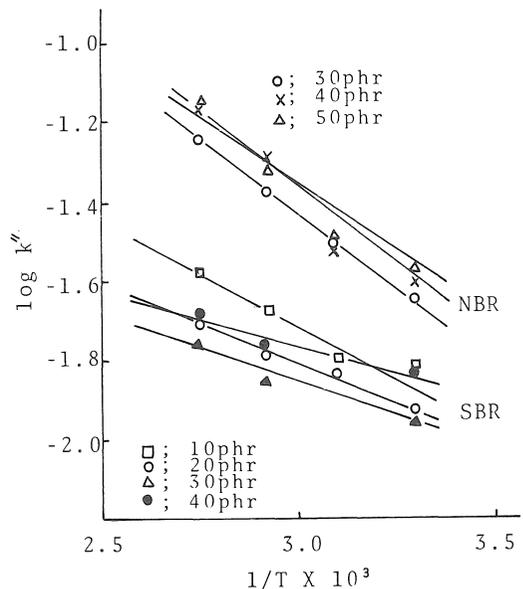


図24 カーボンブラック配合SBR及びNBR加硫物の  $k''$  と測定温度の関係

表3 流動の活性化エネルギー

ゴム	カーボンブラック配合量 (phr)	活性化エネルギー (cal/mole)
SBR	10	2,472
	20	1,830
	35	1,327
	50	1,236
NBR	30	3,478
	40	2,654
	50	2,242

図24の傾きから得られる流動の見かけの活性化エネルギーを表3にまとめて示した。これらの結果から、カーボンブラック配合量が多いほど、流動の活性化エネルギーは小さくて、流動が起こりやすいことが認められた。これは高配合量の場合には不安定な擬似網目の生成量が多く、これが、高温下で流動することに起因しているものと考えられる

#### 4. 結論

純ゴム加硫物、及び充填剤配合加硫ゴムの応力—ひずみ挙動から、加硫ゴム中におけるゴム分子鎖の相互作用を検討した。純ゴム系におけるゴム弾性以外の張力はゴム分子鎖同士の相互作用によって生じる擬似縦目鎖によるものと解釈された。非補強性充填剤配合系ではゴムとゴムの相互作用と体積効果を考慮するだけで純ゴム系と同じ取扱いをすることができた。補強性充填剤の場合には、上記の要素以外にゴムと充填剤の相互作用、及びゴム分子の配合効果があり、これらは擬網目理論と分子鎖の流動現象によって評価することができた。

#### 文献

- 1) W.Kuhn, Kolloid Z., 682(1934). 76, 258 (1936), 87, 3 (1939).
- 2) W. Kuhn, Naturwiss., 24, 346 (1936).
- 3) P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521 (1943).
- 4) H. James, E. Guth, J. Chem. Phys., 11, 455 (1943). 15, 669 (1947).
- 5) M. Mooney, J. Appl. Phys., 11, 582 (1940).
- 7) R. S. Rivlin, A.G.Thomas, Phil. Roy. Soc. (London), A243, 251, 281 (1951).
- 8) 古川淳二, 岡本弘, 稲垣慎二, 日ゴム協誌, 49, 596 (1976).
- 9) J. Furukawa, H. Okamoto, S. Inagaki, Kaut. U. Gummi Kunststoffe, 29, 744 (1976).
- 10) 岡本弘, 稲垣慎二, 古川淳二, 日ゴム協誌, 49, 620, 628, 637, 699 (1976).
- 11) 稲垣慎二, 山田英介, 岡本弘, 古川淳二, 日ゴム協誌, 53, (1980).
- 12) 岡本弘, 稲垣慎二, 古川淳二, 日ゴム協誌, 50, 336 (1977).
- 13) 古川淳二, 岡本弘, 稲垣慎二, 日ゴム協誌, 49, 263 (1976).
- 14) 稲垣慎二, 尾之内千夫, 岡本弘, 古川淳二, 日ゴム協誌, 52, 788 (1979).
- 15) 稲垣慎二, 岡本弘, 古川淳二, Polymer Preprints, Japan, 27, (3), 455 (1978).

(受理 昭和55年1月16日)