ゴムの不均質構造と高分子ナノテクノロジー
第1回　ゴムの不均質構造に関する研究とその発展

西　　敏　夫

Heterogeneous Structure in Elastomers and Polymer Nanotechnology : Part I. Studies on Heterogeneous Structure in Elastomers and Their Development

Toshio NISHI (Emeritus Professor of The University of Tokyo and Tokyo Institute of Technology)
toshio-nishi@road.ocn.ne.jp

Real polymer materials including filled rubber vulcanizates are typical complex systems. It is necessary to analyze and understand their heterogeneous structure from nano- to large scale and try to correlate their structure and properties. This series of special lecture will be consisted of 5 parts.
Part I. Studies on Heterogeneous Structure in Elastomers and Their Development.
Part II. Studies on Miscibility and Phase Separation in Polymer Alloys & Blends and Their Development.
Part III. Development of Polymer Nanotechnology and Its Future.
Part IV. Polymer Nanotechnology and Megatechnology.
Part V. Studies on Polymer Based Composite Materials and Their Future Hope.

In this lecture as Part I, heterogeneous structure in elastomers are studied from simple to more complex systems and real rubber materials in these steps.

1) Unvulcanized filled rubber systems.
2) Unvulcanized oil extended rubber systems.
3) Pure rubber vulcanizates.
4) Filled rubber vulcanizates and bound rubber.
5) Heterogeneous structure model of filled rubber vulcanizates and their correlation with physical properties.

At each step, typical evidence for the model is shown based on our experimental results including dynamic mechanical measurements, ultra small angle X-ray scattering, pulsed NMR, electron microscopy and so on. In the last, future development in this field is summarized.

(Received on August 20, 2018)

Key Words：Heterogeneous Structure, Unvulcanized Filled Rubber, Unvulcanized Rubber Oil System, Filled Rubber Vulcanizates, Bound Rubber, Dynamic Mechanical Measurement, Ultra Small Angle X-ray Scattering, Pulsed NMR

1. は　じ　め　に

特論講座のテーマとして，筆者が長年携わってきた，「ゴムの不均質構造と高分子ナノテクノロジー」を頂いた．この分野は，典型的な「複雑系の科学技術」で，完成している訳ではなく，過去，現在，未来にわたって発展し続けている．特に，この分野は，実用材料とも密接に関係して

西　敏夫：東京大学・東京工業大学（〒208-0021　東京都武蔵村山市三ツ藤1-44-7）名誉教授．昭和42年，東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻修士修了．同年，ブリヂストンタイヤ㈱入社．昭和55年，東京大学工学部物理工学科講師，助教授，教授を経て，平成15年，東京大学名誉教授．平成15年～平成20年，東京工業大学大学院理工学研究科教授，平成20年，同名誉教授．平成20年～平成24年，東北大学原子分子材料科学高等研究機構教授．平成24年～平成29年，東京工業大学特任教授．専門は，ゴム材料物性，高分子材料物性．日本ゴム協会元会長，同名誉会員，高分子学会元副会長．

いるので，世界中で膨大な研究開発が行われている．そこで今回は，もう少し分野を絞って，以下の5回に分けて，筆者の仕事を中心に，当時の状況を踏まえてまとめた．読者の今後の研究開発の参考にして頂ければ幸いである．

第1回：ゴムの不均質構造に関する研究とその発展
第2回：ポリマーアロイの相溶性と相分離の研究とその発展
第3回：高分子ナノテクノロジーの開拓とその発展
第4回：高分子ナノテクノロジーとメガテクノロジー
第5回：高分子系複合材料の研究と今後の期待

「タイヤ用ゴム材料などのように，カーボンブラック（CB）やその他充填剤で補強した実用ゴム材料の構造について可能な限り研究し，その疲労，熱老化，耐摩耗性，チッピングなどとの関係を調べよ．」という大きな課題を示されたのは，筆者がブリヂストンタイヤ㈱の中央研究所に新入社員として配属された1967年であった．当時は，日本の高度成長期（1954～1973年）の最中で，実質経済成長率が年間で約10%以上であり，今から考えると夢のような時代であった．それに合わせて，主要企業では，1960年代に中央研究所設立ブームが起き，各企業が各分野で応用につながりそうな基礎研究に注力していた．

ゴムや高分子の分野でいえば，当時の代表的な成書として，古い順に紹介すると「ゴムは奇妙な物質である．」から始まる久保亮五の名著である「ゴム弾性」[1]（1947年，増補改訂版1952年）が先ず挙げられるが，殆ど入手不可能であった．むしろ，Treloarのゴム弾性の物理[2]の方が標準とされていた．高分子化学に関しては，1974年にノーベル化学賞を受賞することになった，フローリーの高分子化学[3]がバイブルのように扱われていた．物性分野では，斎藤信彦の「高分子物理学」[4]や高分子学会編集の「高分子の物理学」[5]，さらに焦点を絞った「高分子の粘弾性」[6]，「ゴムの補強」[7]，「ゴムの性質と加工」[8]などが知られていた．しかし，「ゴムの不均質構造」に的を絞ると，あまり参考にはならなかった．但し，論文としては，充填剤補強ゴムの応力～ひずみ曲線に関するマリンス効果[9]や動的粘弾性のひずみ振幅依存性に関するペイン効果[10]などが知られていたが，その原因については解明されていなかった．一方，タイヤトレッドなどに実際に使用されていたゴム材料配合は暗号化されていて関係者以外には秘密とされていた．主な成分だけ教示願うと，用途によって異なるが，ゴムとしては天然ゴム（NR），スチレン・ブタジエン共重合ゴム（SBR），ブタジエンゴム（BR）などが単独，又はブレンドされ，それにCBなどの充填剤，更に加工助剤などとして各種オイル，加硫剤としての硫黄，加硫促進剤，亜鉛華，老化防止剤その他合計で15～20種類位の材料が配合され加硫されているという．これでは不均質構造といっても複雑すぎて手に負えない．大学では，高分子物理を専攻し，ポリアクリロニトリルの誘電分散[11]，結晶性及び非晶性セレンの緩和現象[12]，結晶性と非晶性高分子のグリュナイゼン定数と熱物性[13]などの研究を行っていたが，すべて単一材料で可能な限り純粋な物質を使っていた．セレンに至っては純度99.9999%であった．それに比較するとゴム材料は正反対の複雑系であった．そこで複雑系をできるだけ単純化し，ゴム／充填剤未加硫ゴム，未加硫ゴム／オイル系，純ゴム加硫物，ゴム／充填剤系加硫ゴム，ゴムブレンド系などにモデル化し，夫々の系についてどこまで構造とゴム物性の基になる分子運動性がわかるか解明することにした．さらに解析手法としては当時の最先端手法を活用し，場合によっては目的に応じた新手法の開発まで行うことになった．ある意味では，当時このような複雑系に手を出す研究者が世界的に見ても少なかったので，研究の宝庫であったと考えている．

2.　充填剤系未加硫ゴム[14]

ゴムとしては天然ゴム（RSS#1）を選び，それに補強性の異なる充填剤として，シリカ粉末（SiO_2，平均粒径50 μm），軽微性炭酸カルシウム（$CaCO_3$，平均粒径0.45 μm），カーボンブラック（CB,ISAF（N220），平均粒径24 nm）を選んだ．夫々を体積分率0～0.35まで変化させた試料を主にロールで同一練り条件下で作成した．カーボンブラック系での最大配合量は，ゴム100 gに対してCBは100 g（100 phr）に及んだ．

各試料について，動的粘弾性（東洋測器製VIBRON（DDV-II），110 Hz，振幅1%以下，－75～－2 ℃），DSC測定（パーキンエルマー製DSC-I型，－90～－50 ℃，昇温速度8 ℃ /min），広幅NMR（日本電子製ブリッヂ型JNM-3H-60，60 MHz，室温～130 ℃）を行い，系のガラス転移点T_g，主分散温度T_α，NMR線幅からの分子運動性の比較などを調べた．図1[14]に代表例としてISAFカーボンブラック配合未加硫天然ゴムの力学的損失係数tan δの温度および充填量（phr）依存性を示す．tan δのピーク温度T_αは，CB充填量増加とともに－44 ℃位から－39 ℃位まで上昇し，ピーク値が1.09位から0.25位まで低下することがわかる．SiO_2系や$CaCO_3$系では充填量が増えても，T_αの値は殆ど変化せず，ピーク値の低下もCB系程顕著ではない．DSC測定でT_gを求めると，SiO_2，$CaCO_3$，CB系共に約－73 ℃で一定であった．広幅NMR測定では，吸収線の半値幅がゴム分子鎖の分子運動性に関係し，半値幅が広い程分子運動性が束縛されていることを意味する．室温では，各充填系で線幅はそれ程変化しないが，高温にするとCB系の方がやや線幅が広い状態であった．また吸収スペクトルの面積は，共鳴しているプロトン核の数に比例するが，充填剤量増加に伴う面積の減少は，CBが一番顕著であった．これは，広幅NMRでは観測できない程分子

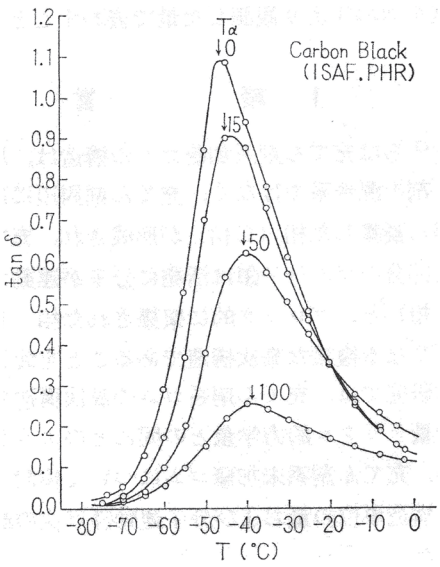


図1　ISAFカーボンブラック配合未加硫天然ゴムの力学的損失係数tanδの温度および充填量（phr）依存性の例[14]

運動性が束縛された広幅のスペクトルが存在していることを示していた．また，図1の高温側ではCBの充填量が多いとtan δが増加し，高温側に別の緩和があることを示している．

以上の実験結果より，充填剤系未加硫ゴムは，単なるゴムと充填剤の混合系ではなく，ゴムと充填剤の界面に強い相互作用があり，そこではゴムの分子運動性が束縛されている（C相と呼ぶ）ことがわかった．充填剤から離れたゴム分子鎖（A相と呼ぶ）の分子運動性は，純ゴムとあまり変わっていないと考えて良い．但し，C相の厚さはCBの比表面積などから推算すると，当時は5 nm位となった．SiO_2，$CaCO_3$系でもゴム分子鎖との相互作用が強ければC相の存在を否定できないが，粒径がCB系よりはるかに大きく，比表面積も極めて小さいので，このような実験からは推算不能であった．

3.　未加硫ゴム／低分子物質（オイル）混合系[15]

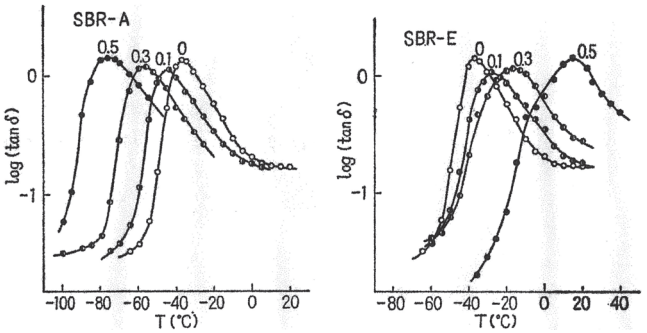
一般に使用されるゴム材料は，充填剤のほかに各種非反応性低分子物質（分子量200～1,000位で分子量分布の広いもの）をかなり多量に混合したゴム～低分子物質～充填剤混合分散系物質である．この低分子物質は通常オイルと呼ばれることが多いが，それらを軟化温度で分類すると，低温側から可塑剤，軟化剤，粘着付与剤になる．ゴムのT_gは，軟化剤近辺にある．

ここでは，ゴムとしてNR（RSS#1）と油展されていないSBR（JSR1502）を使用し，低分子物質としては，数ある候補から代表的な低温用可塑剤A（軟化温度（T_s）－70 ℃以下，数平均分子量（M_n）360），軟化剤B（ナフテン系，T_sは－40 ℃以下，M_nは325），軟化剤C（オリゴマー，T_sは－20 ℃以下，M_nは618），軟化剤D（芳香族系，T_sは0 ℃以下，M_nは622），粘着付与剤E（T_sは100 ℃以下，M_nは633）などを選んだ．低分子物質の体積分率は，0～0.5迄と広範囲に変化させ，主としてロール混合により作成した．低分子物質のキャラクタリゼーションとして，GPC（Waters製200型）による分子量分布測定，VPO（Knauer社製）による$\overline{Mn}$測定等を行った．混合系の相溶性は，位相差顕微鏡（日本光学製干渉位相差型）2,000倍で観察した．また混合系でのゴム／低分子物質の相互作用を知るため，混合系の屈折率（アッベ屈折計）の精密測定（バラツキ±0.0002），密度勾配管による混合系密度測定（バラツキ±0.0002）を行った．また混合系のDSC測定を行い，そのサーモグラムからT_gやガラス転移領域の拡がりを解析し，更に力学分散測定（岩本製作所粘弾性スペクトロメーター，100 Hz，－100～40 ℃，昇温速度1 ℃／分，せん断ひずみで1～3%）も行った．ゴム／低分子物質混合系の研究は当時少なかったので多くの知見が得られた．主な点を列挙すると，

1）軟化温度よりは，T_gを用いた方が現象が理解しやすい．例えば，AのT_gは－105 ℃，EのT_gは40 ℃であった．
2）混合系によっては，屈折率や密度が加成性から外れ，両者に相互作用が存在する場合がある．
3）混合系によっては，両者の相溶性が乏しく，相分離したり，溶解度を考えねばならない系がある．
4）相溶系の場合は，T_gに関して加成性が現れるが単なる加成性から外れ，相互作用を考えねばならない系がある．
5）相溶系の場合でも，力学分散曲線が拡がり，ナノスケールでは不均質構造が存在すると推測される．

などであった．

代表例として，図2にSBR／低分子物質混合系のtan δの温度および低分子物質体積分率依存性を示す．（a）は，SBR～A系ゴム，（b）はSBR～E系ゴムである．（a）では，SBRのtanδピーク温度が－38 ℃からAの添加により－80 ℃まで低下し，（b）では，Eの添加により20 ℃近く



（a）SBR～A系ゴムのtanδの温度依存性　（b）SBR～E系ゴムのtanδの温度依存性

図2　SBR／低分子物質混合系のtanδの温度および低分子物質の体積分率依存性[15]

まで上昇している．これらの系は，相溶性が良い系で，SBRと低分子物質系のT_gの加成性を考えると上手く説明できる．従って，ゴムのT_gを低分子物質添加により，大幅に変化させることが可能である．しかし，図2のtan δピークのかたちをよく見ると，低分子物質添加によりその幅がかなり広がっていることがわかる．これは，相溶性といってもゴムと低分子物質が本当に分子オーダーで均一に混合しているわけではなく，多分ナノスケールでは不均一なことを示している．同様な現象は，混合系のDSCのサーモグラムにも現れ，T_gによるサーモグラムのステップ状の変化が混合系では緩やかになり，変化する温度域も拡大することが見受けられた．実際にどのような不均質構造になっているかは，現在でも不明のようである．

4. 純ゴム加硫物[16)]

通常純ゴム加硫物はその網目密度が等しければほぼ同じと考えられている．しかし，架橋様式が異なるとされている系でも物性が異なることがあり，同じとは考えにくい．そこでわれわれは，天然ゴム（NR，RSS#1）を，基本配合（亜鉛華，ステアリン酸，老化防止剤）は同じで，加硫促進剤がDPG系（ジフェニルグアニジン）＋硫黄系およびTT系（テトラチウラムジスルフィド）の2種を選び，加硫温度は145 ℃とし，網目密度の異なる試料を用意した．DPG系の網目密度は，2.3×10^{-5} mol/gから31.4×10^{-5} mol/g，TT系は，4.1×10^{-5} mol/gから25.1×10^{-5} mol/gまで変化させた．網目密度は，溶媒で膨潤させ，フローリーの式[17)]から算出した．また，ベンゼンで膨潤させた試料は，室温から1 ℃/minで冷却し，ゴム中のベンゼンの氷点降下度を測定し，網目に拘束されたベンゼン微結晶の融点を求め，それから局所膨潤度，自乗平均網目鎖長を計算した[18)]．

不均質構造の有無を探るため，X線小角散乱（シーメンス社製クリスタロフレックスⅣ形，CuKα線（波長1.54 Å），クラトキー形Uスリット系）を測定した．同時に分子運動性やその分布を解析するため，パルス法NMR（NMR Specialities社製PS-60A，プロトンの共鳴周波数55 MHz）で，ソリッドエコーを求めた．温度依存性は，－60 ℃～室温で調べた．ほぼ同一の網目密度のDPG系，TT系純ゴム加硫物を比較するので，大きな違いは現れにくかったが，X線小角散乱には，図3のような差が検出できた．D-11は，網目密度が17.4×10^{-5} mol/gのDPG系，T-5は，17.2×10^{-5} mol/gのTT系である．図3より，Braggの式を用いて長周期を計算すると，T-5で42 Å，D-11で48 Åとなった．これは，架橋点が均一分布でなく，不均一である程度集団的に架橋した部分（B相と呼ぶ）とそうでない部分が存在すると考えると理解できる．更に進んで集団架橋相を球型と仮定した場合，分散構造を形成する場合の容積分率V_B，平均直径R，平均粒子間距離DをHosemannの解析法[19)]で求めた．するとT-5系では，V_B = 26%，R = 38 Å，D = 59 Åに対し，D-11系では，V_B = 30%，R = 43 Å，D = 64 Åとなった．これより，TT系のほうが密でコンパクトな集団架橋構造をもつことが推測できる．ほぼこのモデルに合う実験結果は，膨潤試料の氷点降下実験，パルス法NMR実験からも得られたが，その差は微妙であった．しかし，純ゴム加硫物でも架橋は不均一と考えるのが正しい．当時のX線小角散乱実験には数時間を要したが，最近では，大型放射光（例えばSPring-8）を使えば1秒以下でデータが得られる．

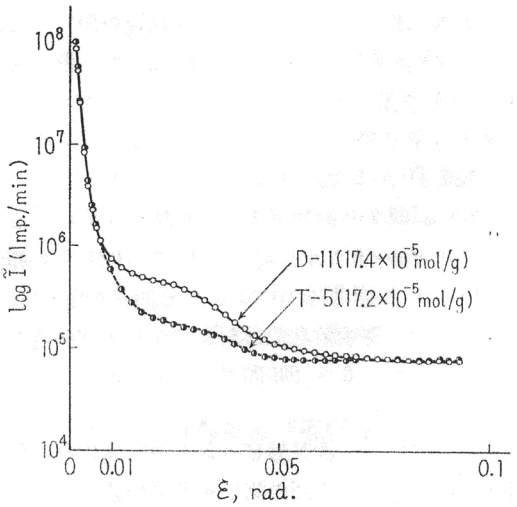


図3　DPG系，TT系加硫物のX線小角散乱強度と散乱角ε，数値は膨潤網目密度[16)]

5. 充填剤系加硫ゴム[20)]とバウンドラバー[21)]

充填剤周辺に形成される稠密構造（C相）の量や分子運動性をパルス法NMRを用い，実際のカーボンブラック充填系加硫ゴムで実測可能かの検討を試みた．C相の量は，充填剤の表面活性により異なるであろうが，ゴム全体に占める割合は少ないと推定された．そこで天然ゴム（NR，RSS#1）純ゴム加硫物（I-0）と，カーボンブラック（ISAF（N220））100 phrを充填加硫した試料I-100を用意した．C相の分子運動性は束縛されているので，スピン－スピン緩和時間T_2にして10 μs前後と推定された．この値は純ゴム加硫物の室温でのT_2が数msであるのに比較すると百分の一以下の短時間である．このように極端にT_2が異なる系のNMR信号（Free Induction Decay, FID）を同時に測定し，各成分の信号強度とT_2を解析するのは容易ではない．特にパルス法NMRを使う場合，90°パルス後のFIDを求めねばならないが，T_2の短い信号を得るには，90°パルス幅をできるだけ短くする必要がある．T_2が10 μs程度とすると，90°パルス幅は少なくとも2 μs以下が必要である．このときは，当時日本に1台しかないという京都産業大学にあったNMR Specialties社のPS-60Aを用いたが，90°パ

ルス幅は約1.5 μsであった．パルス幅が短い磁場を発生させるには，大電流をコイルに流す必要があるため，パルス直後の信号受信系は一時死んでしまう．それをdead time t_dと呼ぶが，この装置ではt_dが約10 μsであったとすると，C相のT_2成分を十分に観測できない．それを克服するための方法として，90°パルス（90° x）からτ秒後に位相の異なる90°パルス（90° y）を照射してエコー（ソリッドエコー）[24]を求めれば良いことがわかった．つまり，90° $x\tau$ 90° yパルスを使う．今回は，$\tau = 15$ μsとすると，ほぼ完全なFIDが求まることがわかった．プロトンの共鳴周波数は，55 MHzであった．こうして得られたI-100のFIDが図4[20]の（a）である．短時間側に急激に減衰するT_2の短い成分があり，その後緩やかに減衰するT_2の長い成分がある．（a）の時間軸を10倍にした（b）では，30 μs位の所で信号に折れ曲がりが見える．一方，純ゴム加硫物であるI-0の（c）には，そのような短いT_2成分は見られない．これが多分充填剤系加硫ゴムのC相からの信号を検出した最初のデータである．図4のデータからI-100でのC相の量は約13%，T_2は15 μs，分子運動性が活発なゴム部分の量は約87%，T_2は530 μsであることがわかった．

次の段階として，C相の性質を調べるために，C相の量を多くした試料を考えた．それは，未加硫ゴム／カーボンブラック系を用意し，カーボンブラックと相互作用していないゴム分子鎖を取り去れば良い．これは，バウンドラバーと呼ばれ，充填剤系未加硫ゴムをゴムの良溶媒に長時間浸し，余分なゴム分子鎖を溶かし出してしまう方法である．

図5は，天然ゴム（NR，RSS#1）に超耐摩耗性のSAF（N110，平均粒子径20～25 nm）を70 phr配合した混合系から作成したバウンドラバー（SAF-70）および同じく中補強性のSRF（N770，平均粒子径70～96 nm）を70 phr配合した混合系から作成したバウンドラバー（SRF-70），天然ゴム単体（PURE NR）についてT_2を測定した結果である．横軸は，バウンドラバーにNMRの測定にかからないゴムの良溶媒であるCCl_4を加えた割合である．まず，バウンドラバー単体では，C相に相当する短いT_2（～15 μs）と，カーボンブラックから離れ自由に分子運動する長いT_2（～1 ms）が求まる．但し，自由といっても，純ゴムのT_2は約2 msなので，バウンドラバーでの分子運動性はやや制限されている．これに対して，良溶媒を加えてゆくと，長いT_2成分のT_2はどんどん長くなり，分子運動が盛んになる．しかし，短いT_2のほうは，良溶媒添加によってもあまり変化しない．これは，C相がしっかりカーボンブラックと相互作用して分子運動しにくいためである．純ゴムの長いT_2は，良溶媒添加によって更に長くなり，分子運動は更に活発化する．ここでは省略するが，C相の量自体は，良溶媒添加の影響を受けず，殆ど一定である[21]．もし，C相が緩ければ良溶媒添加によってその量が減少するはずであるがそうならない程強固と考えて良い．同様な実験は，ベル研究所のグループ[25]によっても追試され，彼らはC相からの短いT_2信号は，110 ℃になっても存在し続けることを確認した．

尚，ソリッドエコーを使って高分子の不均質構造を分子運動面から解析する手法はゴム系だけでなく，結晶性高分子にも適用可能である[26]．図6[23]には，天然ゴム加硫物を

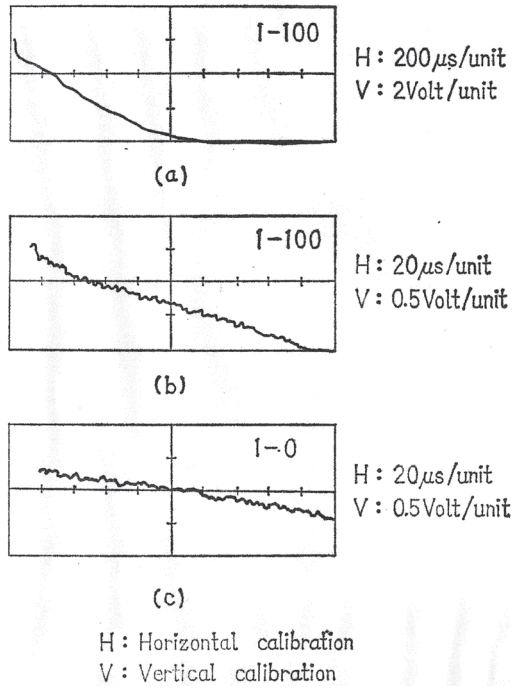


図4　純ゴム系およびカーボンブラック系加硫物のFree induction decay信号[20]

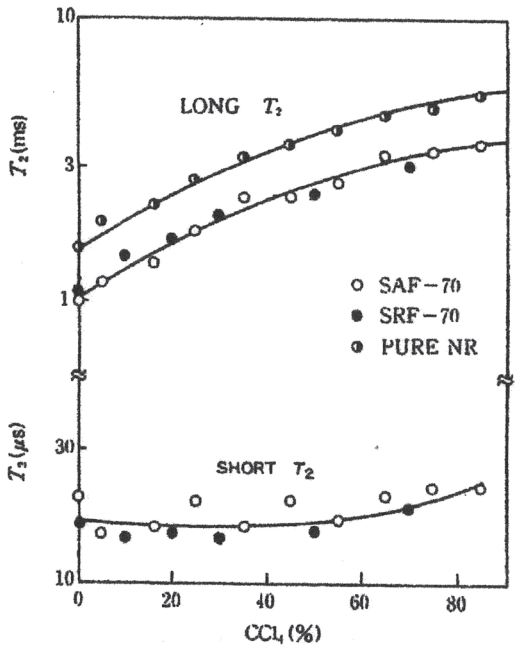


図5　純ゴムおよびバウンドラバーのスピン－スピン緩和時間T_2の溶媒（CCl_4）濃度依存性[20]

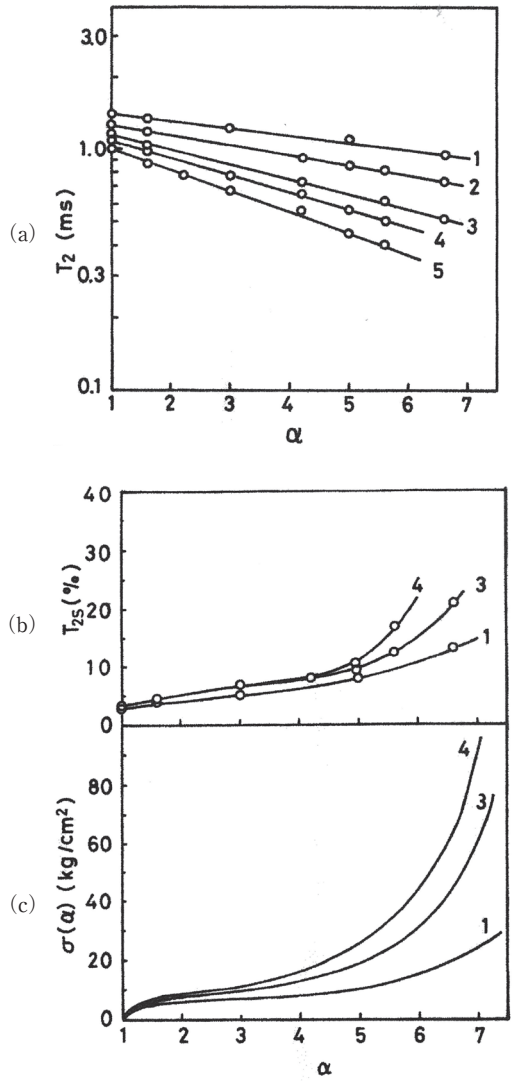


図6　天然ゴム加硫物の伸長比αと，(a) 長いT_2の値，(b) 短いT_{2S}成分量，(c) 応力σ（α）依存性[23] 架橋密度は，1（0.58×10^{-4} mol/cc）～5（1.71×10^{-4} mol/cc）と増加.

伸長した場合の（a）長いT_2の減少，（b）短いT_{2S}成分量の増加，（c）応力σ（α）の増加を示した．図中の番号は，大きい程架橋密度が高い．1では，0.58×10^{-4} mol/cc，5は，1.71×10^{-4} mol/ccである．伸長結晶化により短いT_{2S}成分が増加するが，長いT_2の値も伸長により減少し，分子運動が制限されることがわかる．

6.　充填系加硫ゴムの不均質構造モデル

これまでの実験結果を総合的に考慮し，充填剤系加硫ゴムの不均質構造をモデル化すると，図7[20] のようになった．ここでカーボンブラックは球状としているが，実際には多数の一次粒子が凝集している．カーボンブラック表面付近には，ゴム分子鎖が表面との相互作用で凝集し，準ガラス状態となったC相が存在している．厚さとしては5 nm程度，ゴム部分の架橋は一様ではなく，不均一に架橋されており，それを集団的と呼べば，その大きさは直径（2a）にして，80～120 Å（B相）．これは室温での状態で，C相

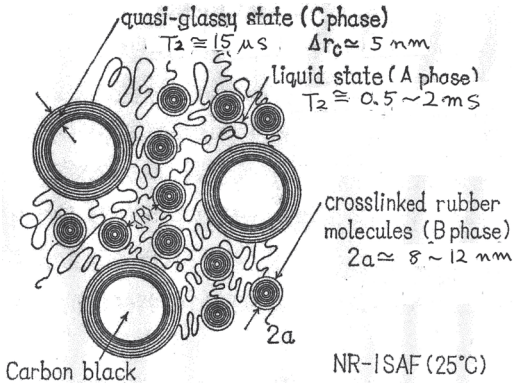


図7　カーボンブラック系加硫ゴムの不均質構造モデル[20]

のT_2は15 μs程度，ゴム部分のT_2は0.5～2 msで分子運動性からいえば，液体状態に近い．図7は，天然ゴム（NR）/ISAF系を想定している．この系で温度を変化させたり，伸長したりすれば分子運動性も大幅に変化するし，伸長結晶化も起きる．オイルを添加すれば，室温でもゴム部分の分子運動性が変化する．また，ゴムブレンドを行えば，各ゴム相で図7のような状況が異なる．

実際に図7のモデルを使って，充填剤系加硫ゴムの熱刺激による構造変化[22] や疲労による構造変化[27] を理解することが可能になった．尚，NRとCB間の相互作用の強さに関して，熱老化研究の中で興味ある結果が得られた．図8は，NRにGPF（汎用，平均粒子径49～60 nm）を体積分率で0.168配合加硫したゴムを室温～140 ℃で24時間老化（老化温度，A.T.）させた試料の各温度での破断（破壊温度，F.T.）面におけるCB出現状況のSEM写真である．これを基に，CBの破断面出現確率P_cを求めると，図9となる．A.T. = 25 ℃に対するP_cがF.T.が高温になるまで高いのは，NRの伸張結晶化によるもので，A.T.が140 ℃になるとP_cが低くなるのは，熱老化によりゴム分子鎖が切れやすくなっているためである．これらから，NRとCB

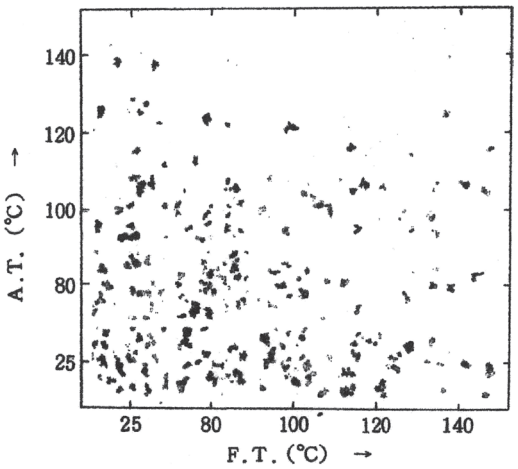


図8　老化試料破断面の電子顕微鏡写真[22]（GPFカーボンブラック配合天然ゴム加硫物）の老化温度（A.T.），破壊温度（F.T.）依存性

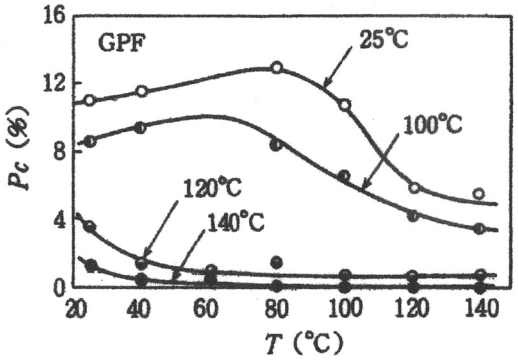


図9　老化させたカーボンブラック充填加硫ゴムの破断面に現れるカーボンブラック出現確率*Pc*の破壊温度，老化温度依存性[22]

間の相互作用は，NRの伸張結晶化下での引張条件より弱いことがわかる．

7. お　わ　り　に

今回は，ゴムの不均質構造を中心に紹介した．この分野は，最近の高分子ナノテクノロジーの発展[28]，大規模計算機シミュレーションの発展[29]，大型放射光施設（SPring-8）の活用[30]などによって新次元の研究展開が行われ，実際に低燃費タイヤ材料開発にも役立っている．しかし，それでも未解明の問題が多く，今後の展開が楽しみである．

尚，当時のゴムと充填剤界面の問題[31, 32]，NMRの応用[33]，ゴム／低分子系の力学物性[34]等の詳細については，参考文献を参照されたい．

References

1）久保亮五 *ゴム弾性*；河出書房：東京，1947，増補改訂版，1952.
2）Treloar, L. R. G. *The Physics of Rubber Elasticity*; Oxford Univ. Press: Oxford, 1958.
3）Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, 1953.
4）斎藤信彦 *高分子物理学*；裳華房：東京，1958.
5）高分子学会編高分子工学講座2，岡小天；中田修；深田榮一；山本三三三編　*高分子の物理学*；地人書館：東京，1963.
6）Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; Wiley: New York, 1961. フェリー（村上謙吉；高橋正夫訳），高分子の粘弾性；東京化学同人：東京，1964.
7）Kraus, G. Ed., *Reinforcement of Elastomers*; Wiley（Interscience）: New York, 1965.
8）高分子学会編高分子工学講座7，占部誠亮；高橋螢；戸原春彦；山崎弁編　*ゴムの性質と加工*；地人書館，1965.
9）Mullins, L. *Rubber Chem. Technol.* **1948**, *21*, 281.
10）Payne, A. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1960**, *3*, 127.
11）Hayakawa, R.; Nishi, T.; Arisawa, K.; Wada, Y. *J. Polym. Sci. A-2* **1967**, *5*, 165.
12）Nishi, T.; Wada, Y. *J. Polym. Sci. A-1* **1968**, *6*, 1597.
13）Wada, Y.; Itani, A.; Nishi, T.; Nagai, S. *J. Polym. Sci. A-2* **1969**, *7*, 201.
14）藤本邦彦；西敏夫 *日本ゴム協会誌* **1970**，*43*，54.
15）藤本邦彦；西敏夫 *日本ゴム協会誌* **1971**，*44*，502.
16）藤本邦彦；西敏夫 *日本ゴム協会誌* **1972**，*45*，828.
17）Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 108.
18）Kuhn, W.; Petri, E.; Majer, H. *Rubber Chem. Technol.* **1960**, *33*, 245.
19）Hosemann, R. *Kolloid* Z. **1950**, *117*, 13.
20）藤本邦彦；西敏夫 *日本ゴム協会誌* **1970**，*43*，465.
21）Nishi, T. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* Ed. **1974**, *12*, 685.
22）藤本邦彦；西敏夫；田中誠 *日本ゴム協会誌* **1971**，*44*，590.
23）Nishi, T.; Chikaraishi, T. *J. Macromol.* Sci., Port B: Phys. **1981**, *19*, 445.
24）Mansfield, P. *Phys. Rev.* **1965**, *137*, A961.
25）O'Brien, J.; Cashell, E.; Wardell, G. E.; McBrierty, V. J. *Macromolecules* **1976**, *9*, 653.
26）Fujimoto, K.; Nishi, T.; Kado, R. *Polym. J.* **1972**, *3*, 448.
27）西敏夫；右田哲彦 *日本ゴム協会誌* **1976**，*49*，733.
28）西敏夫（編集代表）*高分子ナノテクノロジーハンドブック*；NTS：東京，2014.
29）新化学技術推進協会編 *高分子材料シミュレーション～OCTA活用事例集～*；化学工業日報社：東京，2014.
30）フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体ホームページ．http://fsbl.spring8.or.jp/（accessed Aug 20, 2018）
31）西敏夫 *表面* **1982**，*20*，316.
32）西敏夫 *日本ゴム協会誌* **1998**，*71*，541.
33）藤本邦彦；西敏夫 *日本ゴム協会誌* **1972**，*45*，640.
34）藤本邦彦；西敏夫 *日本ゴム協会誌* **1972**，*45*，378.

＊　　＊

＊　　＊　　＊