

支承用ゴム材料の耐オゾン性の予測手法の提案

河村 幸伸* 富田 岳宏** 砂田 貴史*** 阿部 靖***
藤田 鈺治**** 熊谷 紳一郎**** 宮川 豊章*****

Evaluation of the Prediction Method on the Ozone Resistance of Rubbery Materials for Laminated Rubber Bearings

by

Takanobu KAWAMURA*, Takehiro TOMITA**, Takashi SUNADA***, Yasushi ABE***,
Koji FUJITA****, Shinichirou KUMAGAI**** and Toyoaki MIYAGAWA*****

The strain dependence of the reaction rate of rubbery materials with ozone was discussed on the basis of the activation energy and the strain energy. The stretched molecular chains of rubbery materials can acquire the strain energy to be excited to the higher energy level than that of unstretched molecular chains, which results in the temporary reduction of the activation energy of the degradation reaction. Our theory predicts the spinodal-like transition will occur for the evaluation behavior of the ozone cracks at the higher strain energy. We observed such transition phenomena on the rubbery materials for laminated rubber bearings. The ozone resistance of the rubber material can be predicted by our theory and the experiment in different strain conditions.

Key words:

Laminated rubber bearings, Ozone resistance, Strain energy, Ozone degradation

1 緒 言

橋梁のゴム支承は、昼夜や季節による温度変化に伴う橋梁上部工の伸縮を吸収し、橋脚との連結を確実なものとするうえで欠かせないものとなっている。また、近年の耐震対策の観点からも、ゴム支承に免震機能を付与することで、東日本大地震クラスの大規模地震に対しても橋梁の損壊を防ぐことが望まれている。

しかし、耐用期間が 100 年以上を目指したコンクリート材料に対して、ゴム材料はその製品寿命が短いことが課題となっている。ゴム材料は大気中のオゾンによって、比較的短時間でクラックを発生させてしまうことが知られている。ゴム材料の製品寿命の一例として、東日本大震災では平成 8 年道路橋示方書に基づく設計の積層ゴム支承において破断が生じていたことをあげることができる (Fig.1)¹⁾。この破断が生じた原因として、震災以前、オゾン劣化により、ゴムにクラックが発生していたと考えられ、それにより破断に至ったと思慮される。

このようにゴムの耐オゾン性能は外観問題としてだけでなく、材料寿命の短命化の問題を引き起こしてきたため、古くからゴム材料の耐オゾン性を推定する試みが研究されてきている²⁾。近年ゴム支承でも活発に研究されて



Fig.1 The photograph of the broken rubber bearing by the Great East Japan Earthquake¹⁾.

おり、一般的なダンベル試験片だけでなく、支承体の状態での評価も行われている³⁾。ゴムのオゾン劣化は、ゴム分子中に存在する炭素二重結合とオゾンの反応により分子鎖の切断が生じることにより進行する⁴⁾。この反応により、高分子網目が部分的に切断されていくことで、最終的に印加ひずみに耐えられず部分的に破断し、クラック発生に至る。したがって、ゴム材料のオゾン劣化速度は、分子鎖中の炭素二重結合とオゾンの反応速度に強く依存する。

これまでもゴム分子とオゾンの反応については多く研究されており、その反応経路や反応速度などは解明され

† 原稿受理 平成27年 5月11日 Received May 11, 2015 ©2016 The Society of Materials Science, Japan

* 住友ゴム工業(株) 材料開発本部 〒651-0071 神戸市中央区筒井町

* Material Research & Development HQ., Sumitomo Rubber Industries, LTD., Chuo-ku, Kobe 651-0071.

** 住友ゴム工業(株) ハイブリッド事業本部 〒675-0011 加古川市野口町

* Hybrid Rubber Products HQ., Sumitomo Rubber Industries, LTD., Noguchi, Kakogawa 675-0011.

*** 電気化学工業(株) 有機材料研究部 〒949-0393 糸魚川市大字青海

* Organic Materials Research Dept. Denki Kagaku KoGyo K.K., Omi, Itoigawa 949-0393.

**** 中日本高速技術マーケティング(株) 〒460-0003 名古屋市中区錦

* NEXCO Technical Marketing Company LTD., Naka-ku, Nagoya 460-0003.

***** 京都大学インフラシステムマネジメント研究拠点ユニット 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂

* Infra-System Management Unit, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8540.

つつあるが, ゴムの耐オゾン性の予測は困難と考えられている⁵⁾. この大きな原因として, ゴム材料とオゾンの反応はオゾン濃度だけでなく, ゴム材料が受ける印加ひずみに強く依存するという点が挙げられる. 一般的にゴム材料にひずみを印加してオゾンに曝露すると, 印加ひずみが高くなるにつれ生成されるクラックは小さくなり数が増加する傾向にある⁶⁾. これらのゴム分子とオゾンの反応に及ぼすひずみの影響については, これまでもオゾン透過性の観点⁷⁾や反応速度論の観点から研究されてきている⁸⁾. また活性化機構に力学的な要素を組み込む取り組みも行われてきており, 例えば, Eyring の反応速度論を改良した経験式である Zhrukov の寿命予測式⁹⁾があげられる.

$$t_0(\sigma) = t_{0,0} \exp\left(\frac{\Delta G - \kappa\sigma}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで $t_0(\sigma)$ は印加応力 σ のときの製品寿命, $t_{0,0}$ は無負荷状態での製品寿命, κ は定数を表す. ただしこの Zhrukov の式は力学的な破壊やクリープ寿命などの予測にはよく使われているものの¹⁰⁾, オゾン劣化に関しては適用例が少ない. 最近, 力学的な破壊に関しては Zhrukov 式に対して量子論的に解釈されてきているが¹¹⁾, 化学反応に関してはその解釈は未だに不明確である.

本報告では, 今一度反応速度論の基礎に立ち返り, ゴム分子とオゾンの反応速度のひずみ依存性を普遍的に表せる理論式を提案する.

2 理論的背景

まずゴム分子の炭素二重結合とオゾンの反応を単純に一次反応で表されると仮定する. なお一般的な反応ではオゾン濃度に対して炭素二重結合の濃度は非常に高く, 炭素二重結合の濃度を定数として扱えるため, 式 (2) の擬一次反応速度式で記述できる¹²⁾.

$$v = k_c [O_3]^a \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで v は反応速度, k_c は速度定数, $[O_3]$ はオゾン濃度, R はガス定数, T は絶対温度, ΔG は反応の活性化エネルギーを表す. またオゾン劣化反応は, 反応機構としては炭素二重結合を開裂させるのに 1 分子のオゾンが反応すると考えられるが, 実際には複数のオゾンが反応に関わっており, ベキ定数 a で補正されることが知られている¹³⁾.

この仮想的な一つの活性化機構に対してひずみの影響を考慮する. まず分子鎖にひずみが印加されても反応後に生成する物質は同じになると考えられる. すなわち切断末端にカルボニル基もしくはカルボキシル基が形成され, 印加ひずみが消滅する. このことは反応後のエネルギー状態に対してひずみの印加は影響しないことを意味している.

続いて反応前の状態について考察する. オゾン自体は印加ひずみの影響は受けない. 一方, ゴム分子は印加ひずみによってひずみエネルギーを蓄えるため無負荷時よりも高いエネルギー状態にあると考えられる.

ゴム弾性分子論ではひずみ印加による分子鎖の自由エネルギー変化は, 式 (3) のように記述される¹⁴⁾.

$$W = \mu RT (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (3)$$

ここで W はひずみエネルギー, μ は架橋密度, λ_i は i 方向の伸長比 ($=1 + \epsilon$: ϵ はひずみ) を表している.

このひずみエネルギーが反応前の分子鎖の保有するエネルギーに加算されると仮定すると, 活性化エネルギーは見かけ上この加算されたエネルギー分だけ低くなり, 式 (2) は式 (4) のように記述される.

$$v = k_c [O_3]^a \exp\left(-\frac{\Delta G - \mu RT (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)}{RT}\right) \quad (4)$$

さらにクラック発生までに必要な反応量が同一であるとすると, 反応速度とクラック発生時間は互いに反比例の関係があるため, 式 (5) が導ける.

$$t_0(\lambda) = t_0(0) \exp\left(\frac{\Delta G - \mu RT (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)}{RT}\right) \quad (5)$$

ここで $t_0(\lambda)$ および $t_0(0)$ は伸長比 λ および無負荷のときのクラック発生時間をあらわす.

Zhrukov 式の応力項は応力と比例定数で構成されており, 応力は活性化機構を加速すると考えられる. 一方, ひずみエネルギーが応力に比例するのは一般的にはひずみが数%以内の極めて限定的な微小変形領域のみである. しかし, ゴムのような超弾性体では高ひずみ領域でも弾性的な振る舞いをするため, Zhrukov 式の応力項ではひずみエネルギーを記述できていない. 式 (5) では Zhrukov 式の応力項に対し, ゴム弾性分子論から導き出されたひずみエネルギーを用いた形式になっており, 比較的高ひずみまで適用領域が拡張されると考えられる. また式 (5) では応力ではなくひずみの関数として記述されており, ゴム分子が外場より印加されたひずみに対して蓄積したエネルギーが反応速度を加速させると考えられる.

さらに活性化エネルギーの項にひずみが負の寄与をもたらしており, 相分離の活性化過程と類似した式になっている. 一般に相分離の活性化エネルギー ΔG_{nu} は, 凝結体の形成される際に放出される凝縮エネルギー Δg と凝結体が形成されたことによって新たに生じる界面自由エネルギー γ とで表され, 以下の式で記載される¹⁶⁾.

$$\Delta G_{nu} = -V\Delta g + A\gamma \quad (6)$$

ここで V は形成された凝結体の体積, A は凝結体の全表面積を表す. 相分離では界面形成が活性化機構であり, 凝縮エネルギー (熱エネルギー) が誘起因子として働き, 凝縮エネルギーが生成される界面自由エネルギーより高くなると核形成機構からスピノーダル機構へ転移する.

オゾン反応においては, 式 (4) の活性化エネルギーの項の中で, 化学反応の活性化エネルギーが相分離における凝縮エネルギーに対応し, ひずみエネルギーが界面自由エネルギーに対応しているとみれば, 相分離の活性化エネルギーを示す式 (6) と類似していることがわかる. 相分離過程との類似性から, 中間体形成が活性化機構であり, ひずみエネルギーが誘起因子として働くと考えられる.

この理論に基づくと, オゾン反応においても相分離と類似した現象が観察される事が予測される. すなわち, ひずみエネルギーが中間体形成のエネルギーよりも高くなると核形成的な反応機構からスピノーダル的な反応機構に転移すると考えられる. この時, ある臨界ひずみを超えたひずみが印加されると, ゴムとオゾンの反応はオゾンが照射されると直ちに反応し, 反応自体を止めることはできなくなる. このスピノーダル的な反応機構では, 核形成の誘導期にあたるクラックが発生しない時間は存在せず, クラックはオゾン照射直後から微細なクラックが前面に発生したのち, クラック同士が合一しながらより大きなクラックへと成長していく過程が起ると考えられる.

この予測は, ゴム材料の使用環境において, 耐オゾン性において最大許容印加ひずみという新しい概念が必要であることを意味している.

3 実験

3.1 試料調製

検証用の実験には, 比較的オゾンに弱いと考えられているスチレン-ブタジエンゴム (SBR) とブタジエンゴム (BR) のブレンド系 (SBR/BR 系) およびゴム支承としてよ

く使われている天然ゴム (NR) とエチレンプロピレンゴム (EPDM) のブレンド系を用いた. SBR/BR 系および NR/EPDM 系は, Table 1 に示す重量比で薬品を配合した.

バンバリー工程では, バンバリー工程に記載の薬品を充填率が 58% になるように (株) 神戸製鋼製の 1.7L バンバリーミキサーに充填し, 80rpm で 140°C に到達するまで混練した. その後, 得られた混合物にさらにロール工程に記載の薬品を二本ロール混練機にて 5 分間混練し, 未加硫ゴムを得た.

得られた未加硫ゴムを 170°C, 20 分の条件でプレス成型し, 厚さ 2mm の加硫ゴムシートにし, 縦 120mm×横 16mm の短冊形状に押し切ることによって測定用試料を得た.

3.2 測定

オゾン曝露試験は, オゾンウェザーメーター (OHM-L, スガ試験機株式会社) を用いて行った. オゾン濃度は SBR/BR 系では 0.10ppm, NR/EPDM 系では 0.50ppm で, 温度はもっとも劣化が進行しやすい夏場を想定し 40°C で試験を行った. 試験片はスガ試験機付属の静的伸長機を用いてひずみ 10-40% を印加した後, 閉暗所で室温において 12 時間応力緩和させたものを用いた. オゾン曝露時間は 0.5-33 時間で, 一定時間暴露後, 試験片を試験槽から取り出し, クラックの状態をビデオマイクログラフ (VHX1000, キーエンス社) を用いて観察した. 50 倍の観察視野で視認できるサイズのクラック個数を数え, 観察視野面積で除し, クラック発生密度を見積もった.

4 結果および考察

4.1 個数密度のオゾン曝露時間依存性

Fig. 2 に SBR/BR 系の個数密度のオゾン曝露時間依存性を示す. 印加ひずみが 20% まではオゾン曝露時間が長くなるとある誘導期を経てからクラック個数が上昇し始め, その後一定値に向かって収束していくような挙動が観察される. このような挙動は一般的な核形成過程でよく観察されるものである. 今回対象としているオゾン劣化のクラックのような 1 次元に成長する場合, 形成される核の個数は式 (7) で表される経験式に従う¹⁵⁾.

$$n(t) = n(\infty)(1 - \exp(-\tau(t - t_c))) \quad (7)$$

ここで t は経過時間, t_c は誘導時間, $n(t)$ は時間 t における核の個数, $n(\infty)$ は最大の核の個数, τ は核生成速度を表す. この式をクラック生成に当てはめると, t_c はクラック発生までに要する時間, τ はクラック発生速度にそれぞれ対応する.

Fig. 2 中の実線は式 (7) をフィットしたものであり実験点をよく記述できている. このことから, ひずみが低い領域では核形成過程に類似した機構で反応が進行していることがわかる. また式 (7) から誘導時間に相当するクラック発生時間 t_c とクラック発生速度 τ を正確に見積もることができる.

Table 1 Recipe of the rubbers.

Process	Reagent	SBR/BR	NR/EPDM
Banbury mixer process	SBR	80	
	BR	20	
	NR		80
	EPDM		20
	Silica (VN3)	85	
	Coupling agent Si69	7	
	CB N220	10	
	CB N330		40
	Process oil	10	8
	ZnO	2.5	4
Stearic acid	1.5	1	
Roll mixer process	Sulfur	1.4	1.5
	Accelerator TBBS	2	
	Accelerator DPG	2	
	Accelerator CBS		2.5

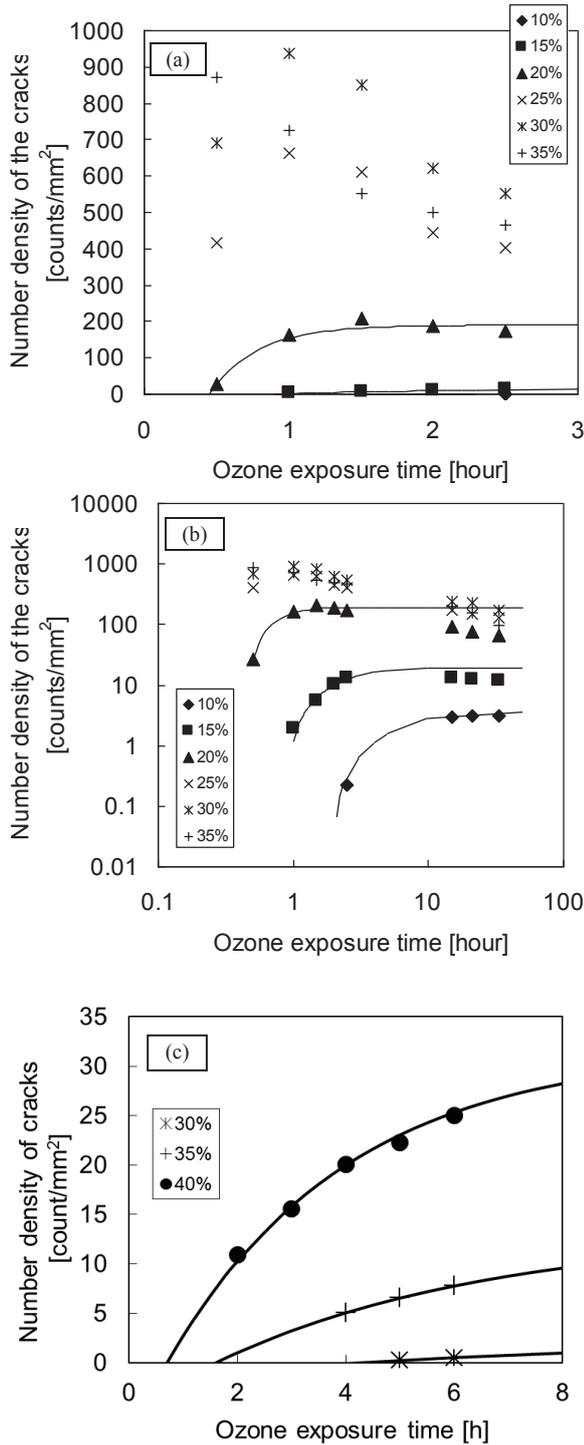


Fig.2 The ozone exposure time dependence of the number density of cracks. The different symbols show the different applied strains.
 a: the normal plot in the short time region for SBR/BR blend sample.
 b: the double logarithmic plot in the whole measured region for SBR/BR sample
 c: the nominal plot for NR/EPDM sample

一方, Fig.2 に示すようにひずみが 25%以上の高い領域では初期に急激にクラックの個数が増加した後, クラックの合一や閉口を経て個数が減少していく現象が見られた. このクラック個数の減少はオゾン曝露時間に対して

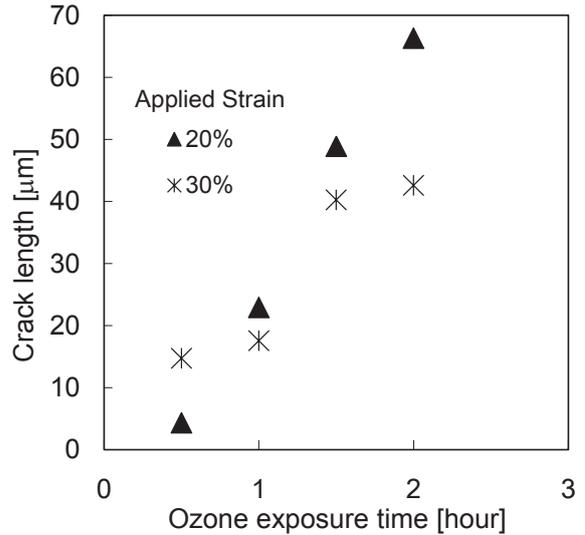


Fig.3 The ozone exposure time dependence of the crack length.

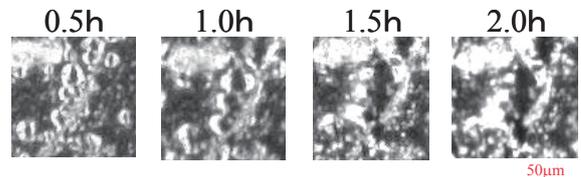


Fig.4 Photographs of the crack grows at $\lambda = 30\%$.

べき乗則で進行しており, その傾きは印加ひずみに依存していない. これらの過程は, スピノーダル分解の後期課程によく見られる現象¹⁶⁾と類似している. これらのことから, ひずみが高い領域ではスピノーダル分解過程と類似した機構で反応が進行していることがわかる.

4. 2 クラックの成長形態

Fig.3 に各領域を代表してひずみ 20%と 30%におけるクラック長の経時変化を示す. 低ひずみ領域に属するひずみ 20%では, 時間と共にクラック長が直線的に長くなっていくことがわかる. このことは, クラックの成長速度が時間に対して一定であることを意味している. これは二次核生成に対応する球晶成長でも見られる現象と類似している.

一方, 高ひずみ領域に属するひずみ 30%の領域では, クラックは時間に対してゆっくりと成長する時間領域と急激に成長する時間領域が混在しているように見える. Fig.4 にひずみ 30%の観察例を示す. Fig.3 に対応するクラックは写真の中央少し上側に存在する大きめのクラックである. クラックがゆっくりと成長する 1.0 時間までと 1.5 時間から 2.0 時間の間では, 低ひずみの際と同様にクラック自体の成長によるが観察される. 一方, クラックが急激に成長する 1.0 時間から 1.5 時間にかけては, 隣接するクラックの合一によって一つのクラックに集約され, 同時にその近辺の微小なクラックが閉口している様子が観察される. これらの現象は, スピノーダル分解の後期課程で見られるドメインの合一過程と類似している. ス

スピノーダル分解の後期課程では、界面自由エネルギーを減少させる方向にドメイン同士が互いに合一しながらより大きなドメインへと成長していく。オゾン反応では界面自由エネルギーに対応するひずみエネルギーが駆動力の役目を担うと考えられる。少しでも大きなクラックがより幅広く開口することで、周辺の微小なクラック周辺に蓄積されているひずみエネルギーがより大きなクラック周辺へと集約されていき、全体のひずみエネルギーを小さくする過程が起きていると推察される。

これらクラックの数および大きさの経時変化の過程は、相分離過程の核形成からスピノーダル分解へと転移する現象と類似しており、先の理論的背景で記述したように、オゾン反応においてもひずみが高くなると核形成的な反応機構からスピノーダ的な反応機構に転移することが示された。

4・3 クラック発生時間の予測

さらに核形成領域に相当する領域に注目する。この領域の t_c が予測できれば対象材料の耐オゾン性を見積もることができる。スピノーダル分解に相当する領域に帰属されるひずみ領域では、ゴム分子がオゾンと触れた瞬間にき裂が発生すると考えられるため、もはや寿命という概念では整理できない。したがって、NR/BR 系では、スピノーダル様のクラック生成・成長が観察されるようになる直前のひずみ 20%がこの材料の最大許容印加ひずみと考えられる。一方、NR/EPDM 系では測定したひずみ 40%以下ではスピノーダル様のクラック生成・成長は観察されず、この材料では、最大許容印加ひずみは 40%以上であると考えられる。一般的なゴム支承の外被ゴムにかかる最大伸長ひずみは 40%以下であるといわれており³⁾、今回の NR/EPDM 系材料は、ゴム支承としての利用には最低限の耐オゾン性は有していると考えられる。

核形成領域では、式 (7) からクラック生成速度 τ とクラック発生時間 t_c が得られる。クラック生成はオゾンによるゴム分子の劣化によって引き起こされるため、その生成速度は反応速度 v に比例すると考えられる。この場合、式 (4) から τ の対数はひずみエネルギーに対して直線的に大きくなると予測される。さらに、クラック発生までに必要な反応量が変わらないとすると、 t_c は反応速度に反比例する。反応速度は式 (4) からひずみエネルギーが高くなるほど指数関数的に速くなることが予測されるため、 t_c はひずみエネルギーに対して指数関数的に短くなると考えられる。

Fig.5 は得られた τ および t_c の対数をひずみエネルギーに対してプロットしたものである。核形成領域に対応する領域での τ および t_c の対数はひずみエネルギーに対して直線的に変化しており、式 (4) および (5) の予測と一致する。このことは式 (4) および (5) の妥当性を示すだけでなく、式 (4) および (5) を用いて実際のゴム材料が使用される状態での最大ひずみまで内挿もしくは外挿

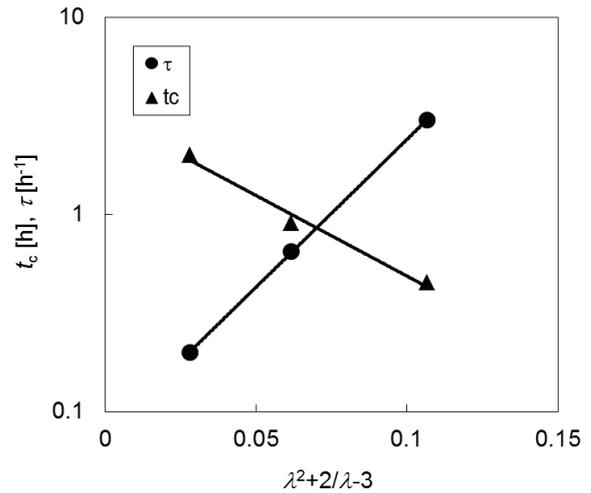


Fig.5 The strain energy dependence of the reaction rate (k : ●) and the initial crack grows time (t_c : ▲) for the SBR/BR rubber.

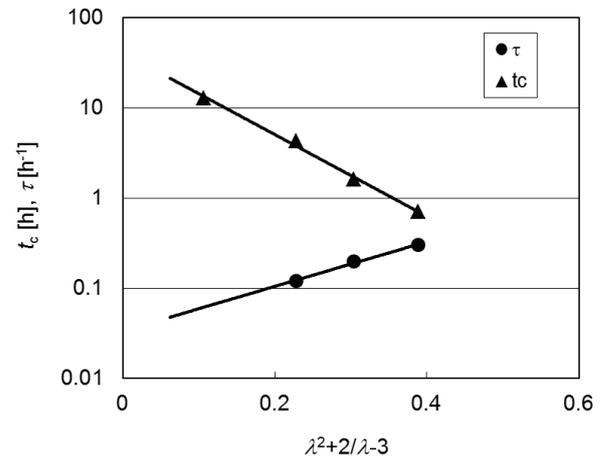


Fig.6 The strain energy dependence of the reaction rate (k : ●) and the initial crack grows time (t_c : ▲) for the NR/EPDM rubber.

することにより、製品の耐オゾン性を推定できることを示している。

また Fig.6 に実際のゴム支承用に用いられる NR/EPDM 系のモデル配合に対する結果を示す。ただし、ひずみ 20%では観測範囲内でクラックの発生個数が 2 つであり、クラック生成速度は見積もれなかった。図より NR/EPDM 系でも SBR/BR 系と同様の結果が得られ、構成するゴム素材が異なる材料でも式 (4) および (5) に基づいて解析ができることがわかる。

以上の結果より、以下の手順を用いることでゴム材料の耐オゾン性を見積もることができると考えられる。2 つ以上の異なるひずみ条件と 2 つ以上の異なる濃度におけるクラック発生個数のオゾン照射時間依存性を評価することで、式 (7) を用いてクラック発生までの時間を見積もる。さらに得られたクラック発生時間を式 (4) に基づいて使用環境のひずみと濃度の条件に内挿またはひずみ

が小さい側に外挿することによって、製品の耐オゾン性を見積もることができる。なお、寿命予測に用いるための印加ひずみは、事前に引張試験を行い、材料が neo-Hookean モデルで記述される領域から選択することが必要である。

5 結言

ゴム材料のオゾン劣化に及ぼすひずみの影響を反応速度論から考察した。オゾン劣化反応はひずみエネルギーに対して指数関数的に速くなることが予測され、実験的に確認できた。さらに相分離過程との類似性から核形成様からスピノーダル様に転移するひずみが存在することが明らかになった。このひずみを実験的に求めることで、材料が耐オゾン性を直ちに失ってしまう最大許容印加ひずみを見積もることができた。

さらに核形成領域での誘導時間に当たるクラック発生時間の対数はひずみエネルギーに対して直線的に減少することが明らかになった。このことは、複数のひずみと濃度においてオゾン劣化をさせ、そのクラック発生時間を実用のひずみと濃度に補外することでゴム材料の寿命推定が可能であることを示唆している。

参 考 文 献

- 1) M. Miyakoshi, T. Abe and T. Sugawara, "Higashinihon daishinsai ni okeru Sendai kanrijimusyo nai no hisaijoukyou to oukyuuhukkyuu ni tsuite", NEXCO Gijutsujouhou, Vol. 15, pp9-14, (2011)
- 2) P.M. Lewis, "Effect of ozone on rubbers: Countermeasures and unsolved problems", Polymer Degradation and Stability, Vol. 15, No. 1, pp33-66 (1986)
- 3) M. Hirota, Y. Itoh and S. Wang, " Crack initiation of base-isolated natural rubber bearing subjected to environmental deterioration factors and strain", Journal of structural engineering. A, Vol.61, pp302-312 (2015)
- 4) R. W. Keller, "Oxidation and Oxonation of rubber", Rubber Chemistry and Technologies, Vol. 58, No. 3, pp637-652 (1985)
- 5) Y. Fukahori, "Koubunshi no jumyou to yosoku", Chap. 5 (2013) Gihodo Shuppan
- 6) K. L. Devriesa, E. R. Simonsona and M. L. Williamsa, "Electron paramagnetic resonance investigation of molecular bond rupture due to ozone in deformed rubber", Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, Vol. 4, No. 3, pp671-685 (1970)
- 7) E. H. Andrews and M. Braden, "The reaction of ozone with surfaces of natural rubber, and its dependence upon strain", Journal of Polymer Science, Vol. 55, No. 162, pp787-798 (1961)
- 8) G.J. Lake, "The determination of threshold strain of rubber in ozone resistance tests", Polymer Testing, Vol. 11, No. 2, pp117-137 (1992)
- 9) S.N. Zhurkov, "Kinetic concept of the strength of solids", International Journal of Fracture, Vol.26, No. 4, pp 295-307 (1984)
- 10) Y. Tajima and H. Ohnuma "Creep Rupture Behavior of Polyacetal", Kobunshi Ronbunshu, Vol. 61, No. 11, pp567-572 (2004)
- 11) K.-h. Nitta and C. Li, "On ductile fracture mechanism under tension in semicrystalline polymers", Nihon Reoroji Gakkaishi, Vol.41, No.3, pp167-172 (2013)
- 12) T. Sakai, T. Kawamura and T. Tada, "Degradation behavior analysis of filled rubbers by the chemiluminescence measurement", Preprints of Seikei-Kakou Autumnal Meeting 2013, pp.183-184 (2013).
- 13) Y. S. Zuev and S. I. Pravednikova, "Influence of Concentration of Ozone upon Cracking of Vulcanized Rubber", Rubber Chemistry and Technology, Vol.35, No. 2, pp411-420 (1962)
- 14) B. Erman and J. E. Mark, "Structures and properties of rubberlike networks", Chap. 2 (1997) Oxford University Press
- 15) G. R. Stroble, "The physics of polymers", Chap.4 (1997) Springer
- 16) G. R. Stroble, "The physics of polymers", Chap.3 (1997) Springer