

高性能スポーツ用ゴム材料設計： ゴム網目制御技術からの挑戦

京都工芸繊維大学 宮地 皓 佑
(共同研究者) 同 池田 裕 子

Design of High-Performance Rubber Materials for Sports: Challenge by Control Technology of Rubber Networks

by

Kosuke Miyaji, Yuko Ikeda
Kyoto Institute of Technology

ABSTRACT

Sulfur cross-linking and filler reinforcing are the most important factors that govern the mechanical properties of rubber vulcanizates. Lots of various studies have been carried out to gain better understanding of the two to produce high performance rubber materials. However, the vulcanization reaction and reinforcing effect of filler filling has not been clarified yet. Therefore, it is now necessary to more deeply research essential natures of the sulfur cross-linking and the reinforcement effect by filler filling in order to achieve a paradigm shift of rubber science and technology. In this study, roles of sulfur cross-linking reagents not only to cross-link rubber chains but also to control the network structure for reinforcing rubber are shown. Zinc oxide was found to play an important role in the formation of inhomogeneous network structure of the vulcanizates, especially the formation of network domains and their continuous structures. The network domain and its continuous phases in the vulcanizates showing a reinforcing effect of the vulcanizates are clarified. This novel insight will be a key for rubber material design in industry for sports.

要 旨

ゴム架橋体の機械的特性を支配する重要な因子として、硫黄架橋とフィラーによる補強がある。高性能スポーツ用ゴム材料の設計において、それらを適切に制御する必要から、今なお多くの研究が行われている。しかしながら、ゴムの加硫反応やフィラー充てんによる補強効果については、未だ十分には明らかとなっていない。従って、高性能スポーツ用ゴム材料の革新技术を確立させるために、ゴム科学技術のパラダイムシフトを実現する必要があり、そこでは、硫黄架橋と補強の本質をより深く研究することが求められる。そこで本研究では、硫黄架橋試薬がゴム鎖を結合するだけでなく、ゴムの補強のための網目構造を制御する重要な役割を担っていることを明らかにするために研究を行った。その結果、酸化亜鉛がゴム架橋体の不均一な網目構造形成、特に、網目ドメインとその連続相の形成に重要な働きを示していることを見出し、ゴムマトリックス中の網目ドメインとその連続相の優れた補強効果を示すことができた。この新たな知見はスポーツ用品製造業界におけるゴム材料設計に役立つ鍵になると期待される。

緒 言

スポーツ用ゴム材料をはじめ、タイヤや免震ゴムなどのゴム材料は、我々の生活に必要不可欠なゴム製品である¹⁻⁷⁾。多くの製品は、三次元網目形成という原料ゴムの架橋反応により優れたゴム弾性を発現する。様々な架橋の中で「加硫」という硫黄架橋は、今なお、世界中で最も広く使用されているゴム製品製造プロセスである。「加硫」は、1839年にGoodyearにより発見されて以来、主に、ゴム製品製造における加工性と得られた加硫物の機械的性質を改善するために、加硫促進剤、促進助剤、活性化剤、遅延剤などのゴム試薬の開発が

活発に行われてきた。多くのゴム製品製造プロセスでこのような多種多様な加硫試薬が使用されるため、形成される網目構造に不均一性が存在することは直感的にも認められてきた。そして、網目構造が力学的性質をはじめとする様々なゴム物性に大きく影響を及ぼすことから、今なお、ゴム網目の構造解析はゴム工業における大きな課題である。そして、ゴム網目構造解析には、先ず、ゴムの架橋の反応機構を理解する必要がある。しかし、ゴム技術のさらなる発展のための最大の問題点が、「加硫の反応機構が未だ明らかではない」ことである。

そのような中、我々の研究グループは膨潤可視化法小角中性子散乱 (SANS) 研究からイソブレンゴムでは図1に示す二相不均一網目構造が形成され、硫黄と加硫促進剤である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 (CBS) との量比を同じにして硫黄を増やして網目鎖密度を大きくしても、酸化亜鉛 (ZnO) とステアリン酸 (StH) の量が同じであるならば、形成されるマトリックスのメッシュサイズ (ξ) は同じであり、架橋点が多く存在する網目ドメインの大きさが硫黄とCBSの量の増加に伴って大きくなることを見出した⁸⁾。また、*In situ* 時分割X線吸収微細構造 (XAFS) 測定によってメッシュ網目形成と網目ド

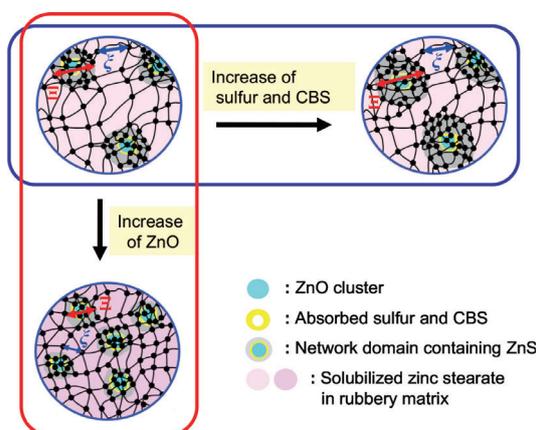


図1 ZnO/ステアリン酸/CBS系加硫における加硫試薬による二相不均一性網目構造形成の概念図⁸⁾

メイン形成の2つがほぼ同時に平行に生じて、系全体の網目形成が進行していることも明らかにした⁹⁾。

メッシュ網目形成に関する研究では、*in situ*時分割亜鉛K殻XAFS測定と*in situ*時分割フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) によって、加硫温度条件下でZnOとStHから、図2に示す活性な反応中間体Iが形成されることを明らかにした¹⁰⁾。驚くべきことに、生成した反応中間体の亜鉛とステアレートとの比は1:2ではなく1:1であり、ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体が生成していることを示した。この中間体構造は、Gaussian09を用いて密度汎関数理論 (DFT) 計算により得た赤外吸収スペクトルの振動数 (理論値) と実測値との比較を行って確認した。さらに近年、生成した反応中間体がどのような反応経路を経て硫黄架橋反応を進行させるのかを、ゴムの加硫条件下における*in situ* FT-IR測定、*in situ* 亜鉛K殻XAFS測定、*in situ* レオロジー測定、DFT計算により明らかにした¹¹⁾。この反応中間体はゴム網目においてメッシュ網目を形成する硫黄架橋反応のみならず、熱安定性や疲労特性等に優れるスルフィド結合様式で形成されていることを硫黄K殻吸収端近傍微細構造測定により見出した。そして、時間領域核磁気共鳴測定と原子間力顕微鏡 (AFM) 測定の組み合わせにより、この新規反応中間体からは、一例

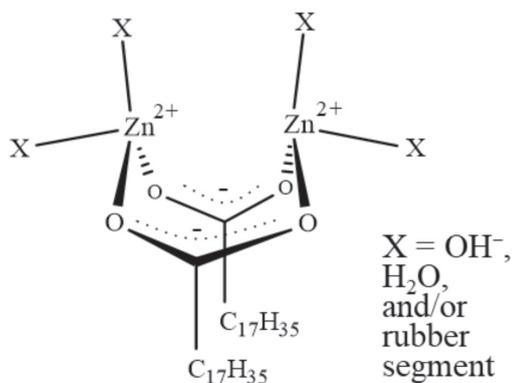


図2 複核ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体¹⁰⁾
XはOH⁻かH₂Oかゴム鎖を示す

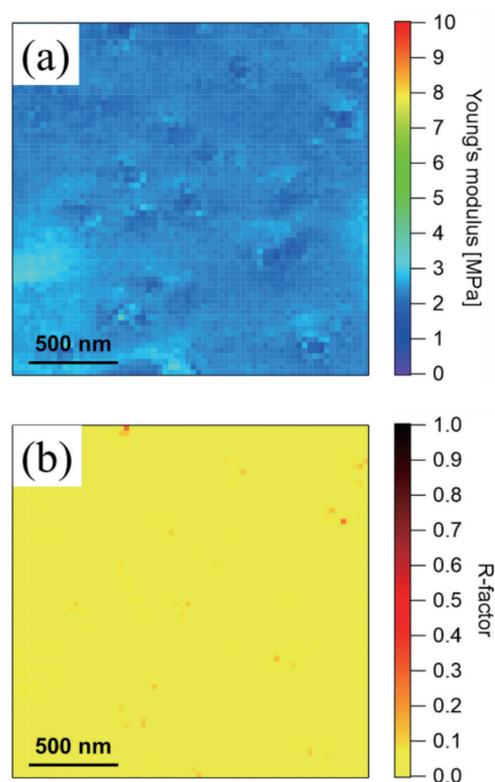


図3 3.88重量部のステアリン酸亜鉛を活性化剤として作製した加硫イソプレンゴムの (a) AFMナノメカニカルマッピング法による (b) ヤング率像とその信頼度因子であるR-factor (AFM) 像¹²⁾

として、図3に示すように、均一性が非常に高い網目を形成する働きがあることも解明した¹²⁾。

本研究では、スポーツ用ゴム材料の性能向上に貢献することを目的として、ZnOを活性化剤とする硫黄架橋に関してその特徴を探究した。特に、CBS系イソプレンゴム架橋体の不均一網目構造の網目ドメイン (図1に示す架橋点が多く存在する領域) による補強効果に関して検討を行った。まず、AFMによる網目ドメインとその連続相 (網目ドメインクラスターや網目ドメインネットワーク) 形成に関する可視化実験を行い、次に、その架橋点が多い相のゴムへの補強効果を機械的特性と相関させて研究した。得られた知見は、高性能スポーツ用ゴム材料設計の鍵として有用となるであろう。

表 1 イソプレングム架橋体の配合表

Sample code	IR ^a	ZnO ^b	CBS ^d	Sulfur
		(phr ^c)	(phr)	(phr)
IR-ZnO (1.0) -CBS (1.0) -S ₈ (1.5)	100	1	1	1.5
IR-ZnO (1.0) -CBS (1.5) -S ₈ (2.25)	100	1	1.5	2.25
IR-ZnO (1.0) -CBS (2.0) -S ₈ (3.0)	100	1	2	3

^aIsoprene rubber. ^bZinc oxide. ^cParts per one hundred rubber by weight.

^d*N*-(1,3-benzothiazol-2-ylsulfanyl) cyclohexanamine.

1. 実験

1. 1 試料作製

イソプレングムは(株)JSR製IR2200を使用した。酸化亜鉛(ZnO)は(株)堺化学工業製微細酸化亜鉛(粒径約290nm)、*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(CBS)は(株)三新科学工業製サンセラーCM-G、硫黄(S₈)は(株)細井化学工業製を使用した。厚さ1mmのイソプレングム架橋体は表1に示す配合に基づいて2本ロールにて混練により得たゴムコンパウンドを144℃で熱プレスすることによって作製した。プレス時間はJSR CURELASTMETER IIIを用いて144℃で測定した加硫度曲線における最大トルク値となる時間とした。

1. 2 膨潤試験

膨潤試験は25℃で48時間、3mm×4mm×1mmの試料片を十分な量のトルエンに浸漬し、平衡膨潤状態に達するまでの体積変化をCCDカメラで追跡し、平衡膨潤体積を求めた。イソプレングム架橋体の網目鎖密度は修正Flory-Rehner式¹³⁾に基づいて算出した。この式におけるFlory-Huggins相互作用パラメータ(χ)は0.427 + 0.112 ϕ_R ²とした^{14, 15)}。 ϕ_R は膨潤試料の体積分率である。

1. 3 原子間力顕微鏡測定

原子間力顕微鏡(AFM)は(株)島津製作所製SPM-9700を使用し、位相イメージング測定はダイナミックモードで行った。カンチレバー

はNCHR(Nano World製、公称値ばね定数42N/m、先端曲率半径8nm以下)を使用した。測定範囲は5 μ m×5 μ mであり、解像度は256pixel×256pixelとした。AFMに供する平滑な測定面は、-80℃に冷却したイソプレングム架橋体をマイクロトームで切削することにより得た。

AFMによるナノメカニカルマッピングはフォースボリューム測定で行った。押し込み力は1.4nNとし、押し込み速度は6720nm/sとした。カンチレバーはOMCL-RC800PSA(OLYMPUS製、公称ばね定数0.76N/m、先端曲率半径15nm)を使用し、測定前にSader's法¹⁶⁾によりばね定数を算出した。荷重変位曲線は2 μ m×2 μ mの範囲で、64pixel×64pixelの解像度で得た。各荷重変位曲線は、以前我々の研究グループが報告した手法¹⁷⁾で荷重変形曲線に変換し、その引き離し過程の荷重変形曲線はJKR接触力学理論¹⁸⁾に基づいて解析した。この時、中島らによって報告された線形Fitting法¹⁹⁾を適用してヤング率を算出した。

なお、定量分析を行うため、AFMナノメカニカルマッピングのFittingの精度は実験と理論の荷重変位曲線¹⁷⁾間の差から評価し、式(1)に示される無次元の誤差パラメータであるR-factor(AFM)として算出した。

$$\text{R-factor}_{(\text{AFM})} = \frac{\sum |A_{\text{Theory}} - A_{\text{Exp}}|}{\sum |A_{\text{Exp}}|} \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 A は接触力学理論に依存する試料変形量(δ)、あるいは力(F)である。JKR接触力学

理論では δ が適用される。R-factor (AFM) の計算範囲は、接触力学に基づく理論荷重変形曲線の範囲に従う。R-factor (AFM) の値は小さいほど実験と理論の荷重変位曲線間の良好な一致を意味する。各測定点におけるR-factor (AFM) の値は二次元像として可視化して示した。

1. 4 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定 (DMA) はUBM (株) 製レオスペクトラー DVE-4 を使用して測定した。イソプレングム架橋体の貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') および損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性は、引張モード、周波数10Hz、 $-130^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲で昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で測定した。試料サイズはおおよそ $20\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ とした。

2. 結果と考察

2. 1 AFM位相イメージング測定によるイソプレングム架橋体の網目不均一性の特性化

AFM位相イメージング測定は物質の表面特性をナノスケールで可視化できる。そのため、ゴム材料のモルフォロジーの特性化に広く使用されてきた。一例として、図4にCBSと S_8 の量を変えて作製したの2種のイソプレングム架橋体のAFM位相画像を示す。青から赤への色の変化は大きな位相角から小さな位相角への変化を表している。この図から、位相角の大きなゴムマトリックス中に位相角の小さな領域が明確に観察された。一般的に、大きな位相角は試料とカンチレバー間のエネルギー吸収が大きな柔らかい部分を示す。従って、これらの試料の表面には不均一な網目構造が存在することが判った。すなわち、各架橋体で柔らかいマトリックス (青色) と硬い相 (赤色) から構成される二相網目構造を観察することができた。IR-ZnO (1.0) -CBS (1.0) - S_8 (1.5) 中の硬い部分の多くは円形であり、柔らかいマトリックス中によく分散していた。一方、IR-ZnO

(1.0) -CBS (1.5) - S_8 (2.25) 中の硬い部分は小さな円形あるいは細長い不規則な形状であった。興味深いことに、それらの不規則で小さな硬い部分は互いに結合して、IR-ZnO (1.0) -CBS (2.0) - S_8 (3.0) では、ネットワークのような特徴的な構造を形成していることが判った。さらに、柔らかいマトリックス中の硬い部分の領域はCBSと S_8 の量を増やすほど多くなることも判った。

これらの結果は我々の研究グループが以前報告した、膨潤可視化法小角中性子散乱の結果⁸⁾ と良い一致を示した。緒言で述べたように、二相不均一網目構造中の網目ドメインサイズはCBSと S_8 の量の増加に伴って大きくなる。これはZnO粒子上にCBSと S_8 が吸着し²⁰⁾、その後各ZnO粒子の周囲で硫黄架橋反応が進行することで説明できた。結果として、ZnO粒子周囲の硫黄架橋反応の程度はCBSと S_8 の量の増加に伴い大きくなり、網目ドメインサイズとその網目鎖密度は大きくなる。それゆえ、IR-ZnO (1.0) -CBS (1.5) - S_8 (2.25) のマトリックス中の硬い相はCBSと S_8 の量の増加により各網目ドメインが重なり合って形成したと考えられる。さらに、IR-ZnO (1.0) -CBS (1.5) - S_8 (2.25) でも青色で示される柔らかい相が明確に現れた。これはCBSと S_8 の量の増加がゴムマトリックス中のZnO粒子の分散に影響していることを示唆している。その結果、網目ドメインからなるクラスターと網目の形成は加速され、柔らかい領域と硬い領域の間で明確な相分離が発生したと考えられる。IR-ZnO (1.0) -CBS (2.0) - S_8 (3.0) においても同様の特徴を観察することができた。これらの考察結果を支持するために、次に、AFMによるナノメカニカルマッピングを行った。

2. 2 AFMナノメカニカルマッピングによるイソプレングム架橋体のナノ力学物性の特性化

各試料の網目構造を定量的に評価するために、AFMナノメカニカルマッピングによるヤング率

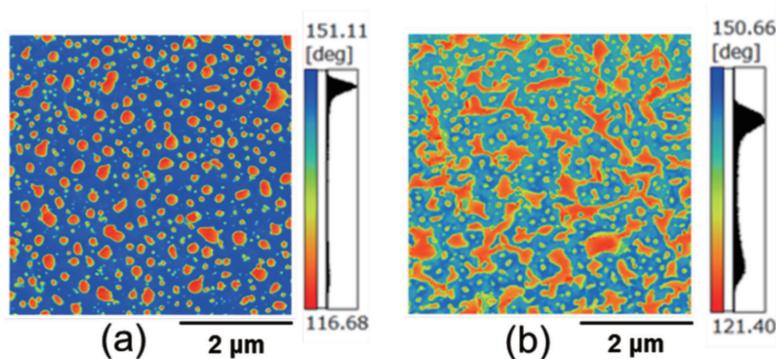


図4 (a) IR-ZnO (1.0)-CBS (1.0)-S₈ (1.5) と (b) IR-ZnO (1.0)-CBS (1.5)-S₈ (2.25) のAFM位相像
走査範囲は5 μm × 5 μmである

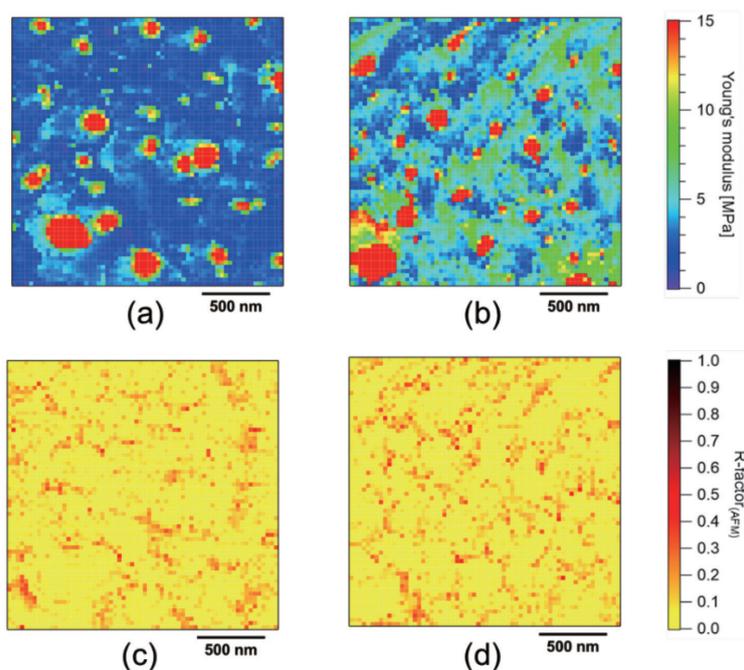


図5 (a) と (c) はIR-ZnO (1.0)-CBS (1.0)-S₈ (1.5), (b) と (d) はIR-ZnO (1.0)-CBS (1.5)-S₈ (2.25) の
それぞれAFMナノメカニカルマッピングによるヤング率像とR-factor (AFM) 像
走査範囲は2 μm × 2 μmである

測定を行った。この分析法は試料間の表面特性を定量的に比較することができる強力な手法である。一例として、図5にIR-ZnO (1.0)-CBS (1.0)-S₈ (1.5) とIR-ZnO (1.0)-CBS (1.5)-S₈ (2.25) のヤング率像とR-factor (AFM) 像を示す。図5c, dのR-factor (AFM) 像における色の変化はヤング率算出時のFittingの確かさを示しており、黄色ほど精度が良く、黒色ほど精度が悪いことを意味する。

このことから、図5c, dの全画像のR-factor (AFM) は十分に小さく、JKR理論に基づく線形Fitting法¹⁹⁾によるヤング率の算出は十分な信頼性があり、試料間の比較に使用できることが判った。

AFMナノメカニカルマッピングにより、全試料で二相網目構造の不均一性が明確に確認でき、おおよそヤング率の低・中・高の3領域に分けることができた。図3に示すステアリン酸亜鉛を活

性化剤として作製した加硫ゴムの網目構造と比較して、本研究の試料では網目不均一性が如実に現れている。図5a, bにおいて、ヤング率が約2 MPa (青色)の低い領域はメッシュ網目のマトリックス領域であり、ヤング率が約15 MPa以上(赤色)の高い領域はZnO粒子やゴムに覆われたZnO粒子であると考えられる。中間領域は、主に柔らかいゴムマトリックスとZnO粒子を含む硬い相の中間領域であると考えられる。各試料のヤング率像のモルフォロジーは、位相イメージング測定によって得られた像(図4)とよく一致した。従って、イソプレンゴム架橋体におけるヤング率の不均一性の要因は、二相網目構造中の網目ドメインの生成とそのクラスターや連続相であることが判った。

2.3 イソプレンゴム中の網目ドメインやその連続相による補強効果

イソプレンゴム架橋体の機械的及び熱特性は網目ドメインやその連続相の補強効果の観点から説明できる。DMA測定の結果を表2に示す。ガラス転移温度(T_g)に対応する損失正接($\tan \delta$)のピーク温度と25℃における貯蔵弾性率(E')はCBSとS₈の量の増加に伴い大きくなった。 $\tan \delta$ ピーク温度の上昇は、イソプレンゴム架橋体の不均一な網目構造中の網目ドメインとその連続相によってゴム鎖の運動性が低下していることを明確に示した。25℃における E' の上昇は、マトリックス相よりも高い網目鎖密度を有する網目ドメインやその連続相の補強効果であると考えられる。図5a, bに示されるように、例えば、IR-ZnO (1.0)

-CBS (1.0) -S₈ (1.5) と IR-ZnO (1.0) -CBS (1.5) -S₈ (2.25) の間のマトリックス相のヤング率は同程度であるが、網目ドメインの割合と形状は異なっている。また、網目ドメインの連続相の形成はCBSとS₈の量が多いため、IR-ZnO (1.0) -CBS (1.0) -S₈ (1.5) よりも IR-ZnO (1.0) -CBS (2.0) -S₈ (3.0) で主に発達した。その結果、IR-ZnO (1.0) -CBS (2.0) -S₈ (3.0) はIR-ZnO (1.0) -CBS (1.0) -S₈ (1.5) よりも残存するZnOの割合が低いにもかかわらず、 T_g と25℃における E' は高くなったと解釈できた。すなわち、ZnO粒子はそれ自体では補強効果を示さないかもしれないが、架橋試薬の量に応じて網目ドメインとその連続相が形成されることから、結果的に酸化亜鉛周りで形成される架橋点が密な領域が補強効果を示したと考えられる。そして、このゴムマトリックスと網目ドメインやその連続相との関係は、ゴムマトリックスに分散した高補強性カーボンブラックフィラーの高次構造形成^{6,7)}に非常に類似しているため、ZnO粒子は補強性充てん剤としての役割を担ったと言える。実際に、CB充てん量の違いによるCB充てんゴム架橋体のモルフォロジーの違いが機械的特性を支配する主要な鍵の1つであることはよく知られている。従って、本研究結果は、優れたゴム材料の創出には、網目鎖密度のみならず網目ドメインのモルフォロジーによる網目不均一性もデザインされるべきであることを明確に提示した。

3. 結論

本研究でZnOがゴム架橋体の網目構造の不均

表2 イソプレンゴム架橋体の機械的及び熱特性

Sample code	$\nu^a \times 10^4$ (mol/cm ³)	DMA	
		E'^b at 25 °C (MPa)	Temperature of $\tan \delta$ peak top (°C)
IR-ZnO (1.0) -CBS (1.0) -S ₈ (1.5)	0.61	0.98	-48
IR-ZnO (1.0) -CBS (1.5) -S ₈ (2.25)	0.94	1.3	-45
IR-ZnO (1.0) -CBS (2.0) -S ₈ (3.0)	1.12	1.4	-43

^aNetwork-chain density. ^bStorage modulus.

一性を制御するための最も重要な鍵の1つであることが明らかとなった。つまり、ZnO粒子は表面にCBSとS₈を吸着することにより、網目ドメインとその連続相を形成すること、従って、ZnOやその他の架橋試薬の量を変えることにより網目不均一性を制御することができることを網目ドメインの可視化を通して明らかにすることができた。そして、網目不均一性の特徴と力学物性との相関により、網目ドメインとその連続相がゴムの補強効果を担うことを明確に示すことができた。これらの知見は、スポーツ用ゴム製品製造のゴム産業において優れたゴム製品を生産するために非常に重要な知見となるであろう。適切な架橋構造なしには、いくら高性能な補強充てん剤を充てんしてもゴム製品は優れた特性を示さない。従って、ゴム材料の補強において最も重要な課題が、依然として「架橋反応」、特に「加硫」であり、その高性能ゴム材料の製造には以下に示す4つのポイントとそれらの全体的な設計が不可欠であるといえる。なお、本研究では、網目ドメインの連続相は、それぞれ、網目ドメインクラスターと網目ドメインネットワークと呼称する。

- (1) ゴム分子鎖の硫黄架橋反応
- (2) 網目ドメインの形成
- (3) 網目ドメインクラスターの形成
- (4) 網目ドメインネットワークの形成

これらの4つのポイントは補強性充てん剤の凝集構造形成の特徴と非常によく類似している。ゴムマトリックス中の充てん剤のモルフォロジーは、充てん剤の一次粒子、一次アグリゲート、及びアグロモレート（フィラーネットワーク）が補強剤充てんによるゴムの補強するための鍵であると認識されているからである。従って、次世代のゴム科学技術の発展のためには、ゴム網目の階層構造と充てん剤の階層構造の両方を制御する必要があることを強調する。近年、スポーツ用ゴム材料として、特にスポーツシューズが注目されてい

る。高性能スポーツ用ゴム材料の材料設計において、本研究で得られた知見を適用することでフィラー充てん量を削減し、さらなる軽量化が達成できるであろう。使用するフィラーの量を削減することは、昨今求められている Sustainable Development Goalsの達成においても重要な役割を担うと考える。今後、時間領域核磁気共鳴測定やその他の機械的特性を組み合わせて検討を加える。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、研究助成を賜りました公益財団法人石本記念デサントスポーツ科学振興財団に厚く御礼申し上げます。また、共に研究を遂行した研究グループの学生に感謝します。また、本研究成果は、The 200th Technical Meeting of the Rubber Division, ACS, Paper# A11, Pittsburgh, PA, Oct. 6, 2021, ISSN: 1547-1977にて発表させていただきました。

文 献

- 1) Mark J.E., Erman B., Eirich F.R., Eds., *The Science and Technology of Rubber*, 2nd ed., Academic Press: San Diego, (1994)
- 2) 池田裕子, 加藤淳, 糊谷信三, 高橋征司, 中島幸雄, ゴム科学-その現代的アプローチ, 朝倉書店 (2016)
- 3) Ikeda Y., Kato A., Kohjiya S., Nakajima Y., *Rubber Science: A Modern Approach*; Springer: Singapore, (2017)
- 4) Kohjiya S., Ikeda Y., Eds., *Chemistry, manufacture and applications of natural rubber*, Woodhead Publishing, ELSEVIER: Oxford, (2014)
- 5) Kohjiya S., Ikeda Y., Eds., *Chemistry, manufacture and applications of natural rubber Second edition*, Woodhead Publishing, ELSEVIER: Duxford, (2021)
- 6) 糊谷信三, 加藤淳, 池田裕子, ゴムの補強-ナノフィラーの可視化による機構解析-, 朝倉書店 (2019)
- 7) Kohjiya S., Kato A., Ikeda Y., *Reinforcement of Rubber Visualization of Nanofiller and the Reinforcing Mechanism*, Springer: Singapore, (2020)

- 8) Ikeda Y., Higashitani N., Hijikata K., Kokubo Y., Morita Y., Shibayama M., Osaka N., Suzuki T., Endo H., Kohjiya S., Vulcanization: New Focus on a Traditional Technology by Small-Angle Neutron Scattering, *Macromolecules*, **42** (7), 2741-2748 (2009)
- 9) Yasuda Y., Minoda S., Ohashi T., Yokohama H., Ikeda Y., Two-Phase Network Formation in Sulfur Crosslinking Reaction of Isoprene Rubber, *Macromol. Chem. Phys.*, **215** (10), 971-977 (2014)
- 10) Ikeda Y., Yasuda Y., Ohashi T., Yokohama H., Minoda S., Kobayashi H., Honma T., Dinuclear Bridging Bidentate Zinc/Stearate Complex in Sulfur Cross-Linking of Rubber, *Macromolecules*, **48** (3), 462-475 (2015)
- 11) Ikeda Y., Sakaki Y., Yasuda Y., Junkong P., Ohashi T., Miyaji K., Kobayashi H., Roles of dinuclear bridging bidentate zinc/stearate complexes in sulfur cross-linking of isoprene rubber, *Organometallics*, **38**, 2363-2380 (2019)
- 12) Miyaji K., Sugiyama T., Ohashi T., Saalwächter K., Ikeda Y., Study on Homogeneity in Sulfur Cross-Linked Network Structures of Isoprene Rubber by TD-NMR and AFM – Zinc Stearate System, *Macromolecules*, **53**, 8438-8449 (2020)
- 13) Froly P.J., Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108-111 (1950)
- 14) Horkay F., McKenna G.B., Deschamps P., Geissler E., Neutron Scattering Properties of Randomly Crosslinked Polyisoprene Gels, *Macromolecules*, **33**, 5215-5220 (2000)
- 15) Valentin J.L., Carretero-Gonzalez J., Mora-Barrantes I., Chasse W., Saalwächter K., Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber, *Macromolecules*, **41**, 4717-4729 (2008)
- 16) Sader J.E., Chon J.W.M., Mulvaney P., Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers, *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 3967-3969 (1999)
- 17) Ohashi T., Sato T., Nakajima T., Junkong P., Ikeda Y., Necessity of two-dimensional visualization of validity in the nanomechanical mapping of atomic force microscopy for sulphur cross-linked rubber, *RSC Adv.*, **8**, 32930-32941 (2018)
- 18) Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D., Surface energy and the contact of elastic solid, *Proc. R. Soc. LondonA*, **324**, 301-313 (1971)
- 19) Fujinami S., Ueda E., Nakajima K., Nishi T., Analytical Methods to Derive the Elastic Modulus of Soft and Adhesive Materials from Atomic Force Microscopy Force Measurements, *Journal of polymer science, part B: polymer physics*, **57**, 1279-1286 (2019)
- 20) Steudel R., Steudel Y., Interaction of Zinc Oxide Clusters with Molecules Related to the Sulfur Vulcanization of Polyolefins Rubber, *Chem. - Eur. J.*, **12** (33), 8589-8602 (2006)