天然ゴムの化学変性

山 本 祥 正

Chemical Modification of Natural Rubber

Yoshimasa YAMAMOTO (Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomioka, Nagaoka 940-2188, Japan)

The present review describes chemical modification of natural rubber, consisting of *cis*-1,4-polyisoprene, to introduce functional group. Natural rubber was first purified with urea in latex stage to remove proteins which inhibit precision control of the chemical modification. The resulting purified natural rubber was subjected to radical and ionic chemical reaction. Introduction of hydroxyl group, carbonyl group or functional polymer at allylic position of *cis*-1,4 isoprene unit was achieved with radical initiator to prepare liquid natural rubber and graft-copolymer, while it was reacted with hydrogen, peroxydicarboxylic acid, carbon dioxide, water and polylactide to introduce hydrogen, epoxide, carbonate, hydroxy group and tetrahydrofuran, and ester at olefinic position, respectively.

Key Words : Natural Rubber, Chemical Modification, Deproteinized Natural Rubber

1. 緒 言

天然ゴムは、リグニンやセルロース等の天然物とは異なり、官能基選択性や位置選択性等を考慮することなく簡単な化学反応により様々な官能基を導入することが可能である。天然ゴムは、*cis*-1,4-ポリイソプレンを主成分とし、非ゴム成分としてタンパク質、脂質、灰分を約6%含んでいる。したがって、非ゴム成分を除去できれば、天然ゴムの反応点は、*cis*-1,4-イソプレン単位の二重結合部位とアリル位の2箇所のみに限定できる。例えば、HBrや有機過酸

等とのイオンの反応では二重結合部位への求電子攻撃により反応が進行し^{1,2)}、ラジカル開始剤を用いたグラフト共重合や解重合では、アリル位に炭素ラジカルが発生することで反応が開始される³⁾。このように、目的に応じて反応活性種を選択することで、様々な官能基を所望の位置に導入することが可能である (Figure 1)。

天然ゴムの化学変性は、改質を目的として古くから行われてきた。しかしながら、天然ゴムに含まれているタンパク質に水が吸着しており、さらに、タンパク質がラジカル捕そく剤となるため、高効率に官能基を導入することが困難であった⁴⁾。例えば、ラジカル開始剤を用いた天然ゴムへのビニルモノマーのグラフト共重合は1950年代から行われているが、当初はタンパク質が含まれている天然ゴムを使用していたため、グラフト鎖の分子量はわずかに2000程度であり、十分なものではなかった⁵⁾。したがって、天然ゴムの反応を精密に制御するためにはタンパク質の除去が必須であると考えられる。

Figure 1 Chemical modification of natural rubber.

山本 祥正；長岡技術科学大学工学部 (〒940-2188 長岡市上富岡町1603-1) 助教。工博。平成16年，長岡技術科学大学大学院工学研究科材料工学専攻博士後期課程修了。平成16年，長岡技術科学大学COE博士研究員，平成17年，日本学術振興会特別研究員，平成18年，長岡技術科学大学工学部助手。平成19年，同助教，現在に至る。専門は，高分子化学，有機合成化学。

天然ゴムラテックスの脱タンパク質化は、1930年代から主にタンパク質分解酵素および界面活性剤を用いて行われてきた。この場合、天然ゴムラテックスに含まれるタンパク質を加水分解するために、厳密な温度管理下で長時間(24~72時間)のインキュベーションを行う必要があった^{6,7)}。これに対して、タンパク質変性剤として尿素が効果的であることが2004年に発表され、室温で10分間のインキュベーションにより、窒素含有率(天然ゴム中のタンパク質量に比例)が0.02 wt%まで低下することが示された⁸⁻¹⁰⁾。この値は、タンパク質分解酵素を用いて長時間インキュベーションすることにより得られた脱タンパク質化天然ゴム(DPNR)と同程度であったことから、DPNRラテックスを大量生産する基礎が築かれた。これに伴い、天然ゴムの化学変性による改質に大きな期待が寄せられている。

本稿では、DPNRの化学変性による高効率の官能基導入について、最近の結果を中心に述べる。

2. ラジカル反応による化学変性

2.1 天然ゴムの解重合

分子量が約100万の天然ゴムの解重合により得られる液状天然ゴムは、接着剤、粘着剤、シーリング剤等の原料

として有用である。通常、天然ゴムの解重合はラジカル種によって開始されるが、切断点は反応条件により異なる。例えば、光触媒である二酸化チタン存在下でDPNRラテックスに紫外線照射を行うことで、1位と4位の間の炭素-炭素結合でホモリシスが起こり、アリルラジカルが発生する(Figure 2)³⁾。これらのラジカルは非局在化しており、より安定なラジカルがOHラジカルで捕そくされることで末端に水酸基を有する3種類の構造が形成される。Figure 3に二酸化チタン存在下で紫外線を照射することにより得られた天然ゴムの固有粘度の反応時間依存性を示す。全ての条件で、反応開始3時間後に低分子量化が起こった。しかしながら、過酸化水素水を用いない場合には4時間後に分子量が増加することが示された。これは、ホモリシスにより発生した炭素ラジカル同士のカップリングにより再結合が進行したことを示唆している。再結合を抑制するためには、過酸化水素水を添加して炭素ラジカルを優先的にOHラジカルで捕そくすることが効果的であり、その分子量が約1万まで低下することが示された。

一方、過硫酸カリウムおよび酸素により解重合を行えば、二重結合部位での主鎖切断が起こり、末端にカルボニル基が導入された構造が形成される(Figure 4)¹¹⁾。同様の反応は低分子アルケンでも進行することが知られており^{12,13)}、これらを勘案すると、ラジカル種が天然ゴムの二重結合部

Figure 2 Degradation of natural rubber with TiO_2 .

Figure 3 Relationship between intrinsic viscosity and reaction time for degradation of natural rubber with TiO_2 .

Figure 4 Proposed reaction mechanism for oxidative degradation of natural rubber with $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and propionaldehyde.

Figure 5 Effect of carbonyl compounds, in the presence of 1 phr of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, on intrinsic viscosity of resulting product. (A) no addition, (B) 2% formaldehyde, (C) 2% acetone, (D) 8% acetone, and (E) 2% propionaldehyde.

位へ付加することにより解重合が開始していると考えられる。Figure 5に天然ゴムの固有粘度の反応時間依存性を示す。過硫酸カリウムおよび酸素のみで解重合を行った場合、二酸化チタンを用いた場合と同様に、分子量が一旦低下した後、増加することが示された。これは、解重合により導入されたカルボニル基同士のアルドール縮合に起因するものである。再結合を抑制するためには、低分子量カルボニル化合物を添加することが効果的である。特に、プロピオンアルデヒドを添加した時に解重合が高効率に進行し、その分子量が約1万まで低下することが示された。

2.2 天然ゴムへのグラフト共重合

天然ゴムへのビニルモノマーのグラフト共重合により、様々な機能を天然ゴムに付与することが可能となる。Figure 6に、DPNRラテックスを用いた天然ゴム粒子表面へのスチレンのグラフト共重合におけるスチレン反応率およびスチレン含有量のスチレン供給量依存性を示す^{14, 15)}。スチレン供給量が1.5 mol/kg-rubberの時、スチレンの反応率が90%以上であった。また、この時のグラフト効率も90%以上であることから、グラフト共重合に使用したスチレンのはほぼ全てが天然ゴムに結合していることが示された。

グラフト共重合体におけるグラフト鎖の分子量測定は、天然ゴムの主鎖をオゾン分解することで得られるグラフト鎖のサイズ排除クロマトグラフィーにより見積もることができる。中間体として生成するオゾニドは、高反応性の環

Figure 6 Conversion and content of styrene for DPNR-St.

Figure 7 Ozonolysis of DPNR-St.

Table 1 M_n , M_w and M_w/M_n for polystyrene linking up to DPNR

Specimen	Feed of styrene (mol/kg-rubber)	$M_n/10^3$	$M_w/10^3$	M_w/M_n
DPNR-St1	0.5	8.4	11.9	1.4
DPNR-St2	1.0	10.8	15.4	1.4
DPNR-St3	1.5	15.3	24.7	1.6
DPNR-St4	2.0	9.7	14.8	1.5

Figure 8 Quantity of ungrafted NR (free NR) at various molar ratios of NR to MMA for graft-copolymerization with high ammonia natural rubber (HA) latex and DPNR latex.

状過氧化物であるため、亜鉛等の弱い還元剤でも分解することが可能である。しかしながら、この場合では分解末端でケトンおよびアルデヒドが形成されるため、前節で述べたようにアルドール縮合による再結合が進行する。したがって、水素化リチウムアルミニウムを用いた還元分解により、分解末端を水酸基に変換する必要がある (Figure 7)。Table 1にグラフト共重合体をオゾン分解することで得られたポリスチレンの分子量を示す。いずれのスチレン供給量でもグラフト鎖であるポリスチレンの分子量は1万程度以上であった。特に1.5 mol/kg-rubberのスチレンを用いた場合では、その重量平均分子量が約25,000であることが示された。これは、1950年代に行われていたグラフト共重合におけるグラフト鎖の分子量の10倍以上であり、高効率に天然ゴムの化学変性が達成されたことを示唆している。

また、天然ゴム粒子表面へのビニルモノマーのグラフト共重合により、天然ゴムの優れた物性を保持したまま様々な機能が付与される新規相分離構造として、ナノマトリックス構造が2003年に提唱された^{14, 16)}。これに伴い、グラフト共重合による天然ゴムの化学変性は世界中の研究者に注目されるようになった。グラフト共重合において、グラフト鎖が結合していない天然ゴム量のメタクリル酸メチル (MMA) 濃度依存性を Figure 8 に示す¹⁷⁾。MMA 濃度が増加することにより、ほとんど全ての天然ゴムに MMA がグラフト共重合することが示された。特に、DPNR を原料とすることで高効率にグラフト共重合が進行し、ナノマトリックス構造が形成されることが示された¹⁸⁾。

一方、疎水性の開始剤であるクメンヒドロペルオキシドを用いた場合では、天然ゴム粒子の内部でグラフト共重合が進行する。この場合では、天然ゴム粒子表面に存在するタンパク質に影響されることなくグラフト共重合が進行することが示されている¹⁹⁾。

3. イオン的な反応による化学変性

3.1 天然ゴムのエポキシ化

エポキシ化天然ゴムは、古くから最もよく知られた改質天然ゴムであり、ホースやタイヤ等の用途のみならず高反応性エポキシ基を利用した様々な機能性材料の中間体としても注目されている。天然ゴムのエポキシ化は、過酢酸²⁰⁾、過ギ酸²¹⁾、*m*-クロロ過安息香酸²²⁾などの有機過酸を使用することで効率よく進行する。この時、有機過酸の酸素原子が天然ゴムの二重結合に求電子的に攻撃することで環状の遷移状態をとりエポキシ基が導入される (Figure 9)。また、有機過酸は水中でも比較的安定に存在するため、ラテックスの状態でもエポキシ化を行うことができ、その使用量を調整することで容易にエポキシ基含有率が制御される。最近では、リチウムイオン二次電池用高分子電解質として有用であることが示されている²³⁻²⁵⁾。

3.2 天然ゴムの水素化

天然ゴムの化学変性は、その繰返し単位に含まれている二重結合があるからこそ、簡単な化学反応で実現されるが、それ故に天然ゴムはラジカルで促進される耐劣化性に劣るという欠点も有している。この問題点は、天然ゴムの二重結合を水素化することで解決される。天然ゴムの水素化は、金属触媒および水素ガスを用いる手法とジイミドを用いる手法とに大別される。前者は水素加圧下、トルエンやクロロベンゼン溶媒中でOs系触媒やPd系触媒などを用いて行われているが、加圧条件に耐えうる特殊な反応器が必要と

Figure 9 Epoxidation of natural rubber with peroxycarboxylic acid.

Figure 10 Hydrogenation of natural rubber with diimide generated from *p*-toluenesulfonyl hydrazide.

なる²⁶⁻²⁸⁾。後者はヒドラジンの酸化もしくは

-トルエンスルホニルヒドラジドの熱分解により *in situ* でジイミドを発生させ、水素がシス付加することで立体特異的に反応が進行する (Figure 10)²⁹⁻³¹⁾。この場合、一般的な反応器を使用することができるが、ヒドラジンを使用する場合には、その毒性に注意が必要である。反応操作の簡便性や安全性を勘案すると、*p*-トルエンスルホニルヒドラジドを用いた水素化が最も優位であると言える。

Table 2に

-キシレン溶媒中、*p*-トルエンスルホニルヒドラジドを用いてDPNRおよびエポキシ化DPNR (EDPNR)の水素化を行った結果を示す³²⁾。いずれの場合においても、6時間の反応で95%以上の二重結合が水素化されることが示された。また、EDPNRでは、エポキシ基の水素化により水酸基が形成されることが示された。これらの試料のDSCサーモグラムをFigure 11に示す。DPNRの水素化を6時間行うことにより得られた水素化DPNRのDSC曲線では、結晶の融解に対応する吸熱ピークが130℃付近に示された。しかしながら、EDPNRでは、同程度の水素化効率であるにもかかわらず吸熱ピークは示されなかった。この結果は、EDPNRの水素化により導入された水酸基が規則性を乱すことにより、結晶化を阻害することを示唆している。

最近では、塩化パラジウムやヒドラジンを用いた天然ゴムの水素化がラテックスの状態で行進することが発表された^{33, 34)}。これらの手法は、高価な触媒や有毒な試薬を必要とすること、触媒の除去が煩雑であること、水素化効率

Figure 11 DSC thermograms of hydrogenated EDPNR prepared for (A) 6 h, (B) 12 h and hydrogenated DPNR for (C) 4 h, (D) 6 h.

Table 2 Hydrogenation of deproteinized natural rubber (DPNR) and epoxidized DPNR (EDPNR)

Specimen	Hydrogenation time (h)	Epoxy group content (mol%)	Double bond content (mol%)	Hydroxy group content (mol%)
DPNR	0	—	100.0	—
DPNR	4	—	4.0	—
DPNR	6	—	3.0	—
EDPNR	0	8.8	91.2	—
EDPNR	6	0	2.0	3.8
EDPNR	12	0	0.5	2.0

が低いことなど、改善すべき余地が残されているが、有機溶媒を必要としない点で優れている。

3.3 エポキシ化天然ゴムの加水分解

エポキシ化天然ゴムのエポキシ基は、加水分解することでテトラヒドロフラン環と水酸基に変換される。また、水酸基含有量を変化させることにより、生成物の気体透過性が制御されると考えられる。エポキシ基の開環反応は酸性もしくはアルカリ性条件下で促進されるが、エポキシ化天然ゴムは有機過酸を用いて調製されることを勘案すると、酸性条件下での反応の方が有利である。エポキシ基の加水分解では、エポキシ基の酸素原子がプロトン化されることによりオキソニウム中間体が形成される。この中間体への隣のエポキシ基の酸素原子の求核攻撃により、テトラヒドロフラン環が形成される。また、 OH^- の求核攻撃により水酸基が形成される (Figure 12)。通常、オキソニウム中間体への求核攻撃は $\text{S}_{\text{N}}1$ 型に近い $\text{S}_{\text{N}}2$ 型で起こるので、2位の炭素上で新たな炭素-酸素結合が形成される。

Figure 13に、天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、硫酸で加水分解することにより得られた生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す³⁵⁾。エポキシ化天然ゴムの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルには、天然ゴムの二重結合に由来する5.1 ppmのシグナルが全て消失し、新たにエポキシ化天然ゴムのエポキシ環に由来するシグナルが2.7 ppmに示された。また、エポキシ

Figure 12 Proposed reaction mechanism for hydrolysis of epoxidized natural rubber under acidic condition.

Figure 13 ^1H NMR spectra for (A) DPNR, (B) EDPNR, and (C) hydrolyzed EDPNR.

化天然ゴムの加水分解後の生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルには、エポキシ環に由来する2.7 ppmのシグナルが全て消失し、テトラヒドロフラン環と水酸基に由来するシグナルが、3.9と3.4 ppmに示された。3.9および3.4 ppmのシグナル強度比より、テトラヒドロフラン環と水酸基の存在比がそれぞれ83.4%と16.6%であることが示された。今後、水酸基の存在比が制御可能な反応条件の確立が期待される。

3.4 エポキシ化天然ゴムと二酸化炭素の反応

環状カーボネート化天然ゴムは、二酸化炭素を原料として調製される合成グリーンポリマーであり、天然ゴムの柔軟性とカーボネート基の高い極性をあわせ持つカーボンニュートラルな機能性有機材料としての応用が期待される。環状カーボネート化天然ゴムは、天然ゴムをエポキシ化してから超臨界二酸化炭素と反応させることにより調製される³⁶⁾。この反応では、触媒として使用されるLiBrの Li^+ がルイス酸としてエポキシ基の酸素原子に配位することでエポキシ基を活性化した後、エポキシ基の炭素原子への Br^- の $\text{S}_{\text{N}}2$ 型の求核攻撃により中間体Aが形成される。中間体Aと二酸化炭素の反応により中間体Bが形成され、脱プロモ化を伴った閉環反応により環状カーボネートが形成される (Figure 14)。エポキシ基への Br^- の求核攻撃が律速段階であることを勘案すると、LiBrとエポキシ基の相互作用が重要となる。しかしながら、未処理の天然ゴムに含まれているタンパク質は水を吸着しており、LiBrが水と相互作用することでエポキシ化天然ゴムとの相互作用を阻害すると考えられる。したがって、天然ゴムを原料として環状カーボネート化天然ゴムを調製するためには天然ゴムからタンパク質を除去することが必須となる。

DPNRを原料として調製した液状化エポキシ化天然ゴム (エポキシ化率33%)にLiBrを混合した後、超臨界二酸化炭素と反応させることにより得られた生成物におけるカーボネート化率のLiBr添加量依存性をFigure 15に示す³⁷⁾。カーボネート化率はLiBr濃度が0.1および0.2で最大となり、それ以上LiBr濃度を増加させた場合でもカーボネート化率の向上は見られなかった。Figure 16に示した顕微鏡写真より、LiBr濃度が0.1および0.2では均一なフィルムであることが示されたが、さらにLiBr濃度を増加することにより液滴が現れることが示された。これらの結果より、LiBrが高濃度の時ではLiBrが析出するため、カーボネート化率が向上しなかったと考えられる。したがって、LiBrのエポキシ化天然ゴムに対する相溶性が非常に重要

Figure 14 Proposed reaction mechanism for carbonation of epoxidized natural rubber with carbon dioxide.

Figure 15 Conversion (●) and carbonate unit content (○) versus LiBr concentration for carbonated DPNR.

Figure 16 Photomicrographs for LEDPNR/LiBr at Li/O= (A) 0.1, (B) 0.2, (C) 0.4, and (D) 0.6.

であり、本反応におけるLiBrの最適濃度は0.1から0.2であることが示された。

3.5 エポキシ化天然ゴムとポリ乳酸の反応

エポキシ化天然ゴム/ポリ乳酸ブレンドは、エポキシ化天然ゴムからなるソフトドメインとポリ乳酸からなるハードドメインの界面が化学結合しているために界面でクラックが生じにくい。そのため、耐衝撃性に優れたカーボンニュートラルなハイブリッド材料としての応用が期待される。これまで、ポリ乳酸にエポキシ化天然ゴムをブレンドすることにより、ポリ乳酸のIzod衝撃強度が約4倍に向上することが示されてきた³⁸⁾。しかしながら、ここでは脱タンパク質化処理を行っていないエポキシ化天然ゴムを使用していたため、ポリ乳酸との反応について検討されてこなかった。エポキシ化天然ゴムとポリ乳酸の反応は、両者をブレンドしてから加熱することで進行すると考えられる。この

Figure 17 Chemical reaction of epoxidized natural rubber with polylactide.

Table 3 Conversion of epoxidized natural rubber

	Unheated LEDPNR/PLLA	Heated LEDPNR/PLLA	Heated LENR/PLLA
Conversion (%)	3.5	23.4	5.8

反応はエポキシ基へのポリ乳酸の S_N2 型の求核攻撃により進行するため、酸性条件下での反応とは異なり、3位の炭素上で新たな炭素-酸素結合が形成される (Figure 17)³⁹⁾。しかしながら、タンパク質に吸着している水が存在すると、ポリ乳酸の加水分解等の副反応が進行する可能性がある。したがって、エポキシ化天然ゴムとポリ乳酸の反応を高効率に行うためには脱タンパク質化が重要となる。

Table 3にDPNRから調製した液状化エポキシ化天然ゴム (LEDPNR, エポキシ化率43%)をポリ乳酸と混合してから、200℃で20分間反応を行った際の反応率を示す⁴⁰⁾。反応は、加熱することで効率的に進行した。しかしながら、脱タンパク質化処理を行っていないエポキシ化天然ゴム (LENR)を用いた場合では、その反応率は著しく低いことが示された。この結果は、タンパク質に吸着している水が副反応を促進していることを示唆しており、脱タンパク質化処理を行うことでエポキシ化天然ゴムとポリ乳酸の反応が高効率に起こることが示された。

4. お わ り に

天然ゴムの化学変性は、ラジカル反応とイオニックな反応に分類でき、目的に応じた反応条件を選択することにより、様々な官能基が簡単な化学反応で効率的に導入されることが示された。また、天然ゴムラテックスの脱タンパク質化技術の発展に伴い、精密に制御可能な化学変性の適用範囲が飛躍的に広がった。今後も多種多様な天然ゴムの化学変性が開発されることを期待する。

5. 謝 辞

本稿は、長岡技術科学大学 河原成元先生のご指導のもとで執筆された。ここに深く御礼申し上げます。

References

- 1) Bradbury, J. H.; Elix, J. A.; Perera, C. S.; *Polymer*, **28**, 1098 (1987)
- 2) Hashim, A. S.; Kohjiya, S.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **46**, 208 (1996)
- 3) Sakdapipanch, J. T.; Suksawad, P.; Insom, K.; Kawahara, S.; Tanaka, Y.; *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 597 (2005)
- 4) Tuampoemsab, S.; Sakdapipanch, J.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **57**,

- 678 (2007)
- 5) Bloomfield, G. F.; Merrett, F. M.: *Rubber World*, **131**, 358 (1954)
- 6) Kawahara, S.; Isono, Y.; Sakdapipanich, J. T.; Tanaka, Y.; Aik-Hwee, E.: *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 739 (2002)
- 7) Tangpakdee, J.; Tanaka, Y.: *J. Nat. Rubb. Res.*, **12**, 112 (1997)
- 8) Klinklai, W.; Saito, T.; Kawahara, S.; Tashiro, K.; Suzuki, Y.; Sakdapipanich, J. T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 555 (2004)
- 9) Kawahara, S.; Klinklai, W.; Kuroda, H.; Isono, Y.: *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 181 (2004)
- 10) Yamamoto, Y.; Nghia, P. T.; Klinklai, W.; Saito, T.; Kawahara, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2329 (2008)
- 11) Tangpakdee, J.; Mizokoshi, M.; Endo, A.; Tanaka, Y.: *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 759 (1998)
- 12) Baucherel, X.; Uziel, J.; Jugé, S.: *J. Org. Chem.*, **66**, 4504 (2001)
- 13) Hayashi, Y.; Takeda, M.; Miyamoto, Y.; Shoji, M.: *Chem. Lett.*, 414 (2002)
- 14) Kawahara, S.; Kawazura, T.; Sawada, T.; Isono, Y.: *Polymer*, **44**, 4527 (2003)
- 15) Pukkate, N.; Kitai, T.; Yamamoto, Y.; Kawazura, T.; Sakdapipanich, J.; Kawahara, S.: *Eur. Polym. J.*, **43**, 3208 (2007)
- 16) Kawahara, S.; Yamamoto, Y.; Fujii, S.; Isono, Y.; Niihara, K.; Jin-nai, H.; Nishioka, H.; Takaoka, A.: *Macromolecules*, **41**, 4510 (2008)
- 17) Nakason, C.; Kaesaman, A.; Yimwan, N.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 68 (2003)
- 18) Yusof, N. H.; Kawahara, S.; Said, M. M.: *J. Rubb. Res.*, **11**, 97 (2008)
- 19) Arayaprane, W.; Rempel, G. L.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 2475 (2008)
- 20) Saito, T.; Klinklai, W.; Kawahara, S.: *Polymer*, **48**, 750 (2007)
- 21) Gnecco, S.; Pooley, A.; Krause, M.: *Polym. Bull.*, **37**, 609 (1996)
- 22) Bradbury, J. H.; Perepa, M. C. S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3347 (1985)
- 23) Klinklai, W.; Kawahara, S.; Mizumo, T.; Yoshizawa, M.; Sakdapipanich, J. T.; Isono, Y.; Ohno, H.: *Eur. Polym. J.*, **39**, 1707 (2003)
- 24) Klinklai, W.; Kawahara, S.; Mizumo, T.; Yoshizawa, M.; Isono, Y.; Ohno, H.: *Solid State Ionics*, **168**, 131 (2004)
- 25) Klinklai, W.; Kawahara, S.; Marwanta, E.; Mizumo, T.; Isono, Y.; Ohno, H.: *Solid State Ionics*, **177**, 3251 (2006)
- 26) Hinchiranan, N.; Saelao, W.; Chittapanyapong, O.; Prasassarakich, P.; Rempel, G. L.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **58**, 246 (2008)
- 27) Mahittikul, A.; Prasassarakich, P.; Rempel, G. L.: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **297**, 135 (2009)
- 28) Staudinger, H.; Fritsch, J.: *Helv. Chim. Acta*, **5**, 785 (1922)
- 29) Shahab, Y. A.; Basheer, R. A.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **17**, 919 (1979)
- 30) Santin, C. K.; Jacobi, M. M.; Schuster, R. H.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **57**, 331 (2007)
- 31) Smith, M. B.; March, J.: "March's Advanced Organic Chemistry (5th ed.)", John Wiley & Sons, New York, p.1007 (2001)
- 32) Nghia, P. T.; Onoe, H.; Yamamoto, Y.; Kawahara, S.: *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 993 (2008)
- 33) Imoto, Y.; Ichikawa, N.; Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2008-308601 (2008)
- 34) Mahittikul, A.; Prasassarakich, P.; Rempel, G. L.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1188 (2007)
- 35) Yamamoto, Y.; Saito, T.; Watanabe, K.; Akabori, K.; Kawahara, S.: *Nippon Gomu Kyokai Nenjitaikai Youshisyu*, 3 (2009)
- 36) Kawahara, S.; Saito, T.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1561 (2006)
- 37) Saito, T.; Yamamoto, Y.; Kawahara, S.: *Macromolecules*, **40**, 8265 (2007)
- 38) Okamoto, H.; Nakano, M.; Ouchi, M.; Usuki, A.: *Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2005-29758* (2005)
- 39) Nghia, P. T.; Siripitakchai, N.; Klinklai, W.; Saito, T.; Yamamoto, Y.; Kawahara, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 393 (2008)
- 40) Saito, T.; Klinklai, W.; Yamamoto, Y.; Isono, Y.; Ohtake, Y.: *J. Appl. Polym. Sci.*, in press

日本語表記参考文献

- 33) 井本洋二, 市川直哉: 特開2008-308601 (2008)
- 35) 山本祥正, 斉藤貴之, 渡邊和哉, 赤堀敬一, 河原成元: 日本ゴム協会年次大会要旨集, 3 (2009)
- 38) 岡本浩孝, 中野充, 大内誠, 白杵有光: 特開2005-29758 (2005)

*

*

*

*

*