NMR法による改質天然ゴムの キャラクターゼーション

齊藤 貴之

Characterization of Modified Natural Rubber through NMR Spectroscopy

Takayuki SAITO (Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan 1600 Shimotakano, Sugito-machi, Kitakat-sushika-gun, Saitama 345-0043, Japan)

Characterization of modified natural rubber has been performed through ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. Recently, pulsed-field-gradient (PFG) technique made possible to observe a correlation between ^1H and ^{13}C in good signal to noise ratio in a short time. In fact, 2D NMR measurements with inverse pulse techniques provide a new insight into assignments of signals in NMR spectrum for epoxidized natural rubber, so that the signals are correctly assigned with various pulse sequences. Carbonated natural rubber, which is a novel functional organic material, is characterized through 2D NMR spectroscopy with various pulse techniques, in which no model compound is required for the assignments. Quantitative analysis for a reaction between epoxidized natural rubber and poly (L-lactide) is performed on the basis of the correct assignments of the signals in ^1H NMR spectrum for epoxidized natural rubber. The assignments and related quantitative analysis will play an important role in a molecular design of the modified natural rubber.

Key Words : Natural Rubber, Modified Natural Rubber, Characterization, NMR

1. 緒 言

改質天然ゴムの一次構造は、核磁気共鳴(NMR)法により正確に解析することができる。1940年代にNMRが発見されて以来、パルスフーリエ変換法の開発、超伝導磁石の導入によるシグナル/ノイズ(S/N)比の向上、種々のパルス系列の開発がなされ、NMR法は有機化合物の構造解析には欠かせない測定法として不動の地位を占めてきた¹⁻³⁾。エポキシ化天然ゴム等の改質天然ゴムの構造解析はNMR法により行われ、先達が行ったNMRスペクトルに示されたシグナルの帰属は現在でも研究に用いられている⁴⁻⁶⁾。しかしながら、過去の構造解析では、NMR分光器の磁場の大きさ、使用できるパルス系列の制限および解析するためのコンピュータの処理能力の問題のため、シグナルの帰属はモデル化合物や推定計算から求められた化学シフトの値を用いて行われてきた。この方法では、複数のシグナルが近接する場合、それらを正確に帰属することが困難であり、未帰属のシグナルがあることや、報告された帰属に矛盾が認められることが問題とされてきた。このような問題を解決するためには、過去にシグナルが帰属された試料であっても、再度帰属を見直す必要があると考えられる。

^1H NMR法および ^{13}C NMR法による構造解析は、スペクトルに示されたシグナルの強度比、化学シフトの値およびシグナルの分裂といった情報を複合的に用いることにより行われてきた。現在では、これらの方法に加え、種々のパルス系列を適用できるため、 ^1H および ^{13}C の相関を解析することにより、シグナルはより実証的に帰属される。例えば、炭素に結合した置換基の数は、Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer (INEPT)やDistortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT)等の分極移動を利用するパルステクニックを用いることにより解析できる。また、1次元NMR法では帰属が困難なシグナルは、Correlation Spectroscopy (COSY)測定やHeteronuclear Correlation (HETCOR)測定を用いて、同種核および異種核を相関付けることにより相補的に帰属することが可能である。さらに、最近では、パルス磁場勾配

齊藤 貴之；財団法人化学物質評価研究機構（〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600番地）高分子技術部 技術第三課。工博。平成20年、長岡技術科学大学大学院工学研究科修了。同年、財団法人化学物質評価研究機構入社、現在に至る。専門は、高分子構造解析。

の適用により, Heteronuclear Multiple Quantum Correlation (HMQC)やHeteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC)等のインパース測定も適用可能となり, 炭素の結合様式を短時間で直接観測できる. これらのパルス系列を駆使することにより, 過去にNMRスペクトルに示されたシグナルの帰属が困難であった試料であっても実証的に構造解析を行うことが可能であると考えられる.

そこで本稿では, 改質天然ゴムについて種々のパルス系列を用いて行われたキャラクタリゼーションを紹介する.

2. エポキシ化天然ゴムのキャラクタリゼーション

エポキシ化天然ゴムは, 1920年代に初めて調製されて以来, 現在でも環境調和型タイヤ等の原料として使用される重要な改質天然ゴムの一つである⁷⁾. さらに最近では, エポキシ基の反応性の高さが注目され, エポキシ化天然ゴムは化石資源代替原料としての利用が期待されている⁸⁾.

エポキシ化天然ゴムは, 天然ゴムの *cis*-1,4-イソプレン単位の二重結合部に任意の割合でエポキシ基を導入した構造を有している. エポキシ化天然ゴムの物性は導入されたエポキシ基の含有率に依存するため, エポキシ基含有率を制御して天然ゴムにエポキシ基を導入する必要がある. それ故, ¹³Cおよび¹H NMRスペクトルに示されたすべてのシグナルを正確に帰属し, エポキシ基含有率の算出法を確立する必要がある.

エポキシ化天然ゴムの構造解析は主に¹³C NMR法および¹H NMR法により行われている. Bradburyらは, 部分的にエポキシ化された天然ゴムの¹³C NMR測定およびINEPT測定を行い, Figure 1に示す8種類のトリアド構造に関して, シグナルの帰属を行った⁵⁾. Figure 2およびTable 1にBradburyらが報告した¹³C NMRスペクトルの飽和領域の拡大図およびそれぞれのシグナルの帰属を示す. Bradburyらは, シフト試薬を添加した試料の化学シ

フトの値から, それぞれの帰属の確認を行った. 彼らによる帰属は, Gemmerらがオフレゾナンス法およびシフト試薬を用いて行ったエポキシ化 *cis*-1,4-ポリイソプレンの¹³C NMRスペクトルの帰属とよく一致していたことから, エポキシ化天然ゴムの¹³C NMRスペクトルに示されたシグナルの帰属が正しいことが裏付けられた⁹⁾. Bradburyらは¹³C NMRスペクトルから得られた情報に基づいて, エポキシ化天然ゴムが *cis*-1,4-イソプレン単位とエポキシ化された *cis*-1,4-イソプレン単位からなるランダム共重合体であると結論付けた.

エポキシ化天然ゴムの¹H NMRスペクトルに示されたシグナルの帰属は, 推定計算とモデル化合物の化学シフトの値に基づいて行われている. 2.7 ppm付近のシグナルはエポキシ化された *cis*-1,4-イソプレン単位のメチンプロトン, 5.1 ppm付近のシグナルは *cis*-1,4-イソプレン単位のメ

Figure 2 Expansion of the methyl and methylene region of the ¹³C NMR spectrum of 40% epoxidized natural rubber.

Table 1 Assignment of signals in aliphatic region of ¹³C NMR spectrum for epoxidized natural rubber, reported by Bradbury et al.

Resonance (see Fig.2)	Chemical shift (ppm)	Assignments
C ₁ -1	33.31	C ¹ EC
C ₁ -2	33.21	C ¹ EE
C ₁ -3	32.24	C ¹ CC
C ₁ -4	32.11	C ¹ CE
C ₁ -5	29.73	E ¹ EC, E ¹ EE
C ₁ -6	28.78	E ¹ CC, E ¹ CE
C ₄ -1	27.15	CE ⁴ C
C ₄ -2	27.07	EE ⁴ C
C ₄ -3	26.43	CC ⁴ C
C ₄ -4	26.36	EC ⁴ C
C ₄ -5	24.76	EE ⁴ E, CE ⁴ E
C ₄ -6	23.89	EC ⁴ E, CC ⁴ E
C ₅ -1	23.43	5 _C
C ₅ -2	22.34	5 _E

Figure 1 Triad sequences of epoxidized *cis*-1,4-isoprene unit (E) and *cis*-1,4-isoprene unit (C) in partially epoxidized natural rubber.

チンプロトンに帰属された^{10, 11}). その他の飽和領域のシグナルは、エポキシ化天然ゴムの三次元網目構造のためにシグナルが広幅化したことから、ほとんどの論文では未帰属のまま残されている。¹H NMRスペクトルの飽和領域のシグナルの帰属を報告した例としては、1993年のBhattacharjeeらのグループと1997年のThamesらのグループによる報告がある^{12, 13}). BhattacharjeeらおよびThamesらにより報告された¹H NMRスペクトルをFigure 3およびFigure 4に示す. 両者による帰属は互いに異なっており、1次元NMR測定では帰属を検証することができなかった. それ故、エポキシ化天然ゴムのエポキシ基含有率は、2.7および5.1 ppm付近のシグナルの強度比から、以下の式に従って計算されている.

$$X_{\text{epoxy}} = \frac{I_{2.7}}{I_{2.7} + I_{5.1}} \times 100 \quad (1)$$

しかしながら、化学的環境が異なるメチンプロトンを使用

する上記の方法は、NMR法の原理上、正確なエポキシ基含有率を求めるための好ましい方法と言えるか疑問が残る.¹H NMRスペクトルに示されたすべてのシグナルを正確に帰属し、飽和領域のシグナル強度比からエポキシ基含有率を算出することにより、(1)式により算出されたエポキシ基含有率が正しい値なのか確認する必要があると考えられる.

エポキシ化天然ゴムの¹H NMRスペクトルの飽和領域に示されたシグナルは、¹³Cシグナルが完全に帰属されているため、2次元NMR法により¹³Cシグナルと¹Hシグナルを相関づけることにより帰属できる. Figure 5にエポキシ化天然ゴムのHETCORスペクトルの拡大図を示す¹⁴). HETCORスペクトルに示されたシグナルの相関に基づいて行ったシグナルの帰属の結果をTable 2に示す. これまで未帰属あるいは帰属に矛盾が認められていた1.55 ppm付近のシグナルはエポキシ化された*cis*-1,4-イソプレン単位のメチレンプロトン、1.68 ppm付近のシグナルは*cis*-1,4-

Figure 3 ¹H NMR spectrum for epoxidized natural rubber reported by Bhattacharjee et al.

Figure 5 Expanded HETCOR spectra for epoxidized natural rubber.

Figure 4 ¹H NMR spectrum for epoxidized natural rubber reported by Thames et al.

Table 2 Assignment of signals in ¹³C NMR spectrum and spin coupling appeared in HETCOR spectra for epoxidized natural rubber.

Chemical shift (ppm)	Assignments	δ for spin coupled ¹ H signals in HETCOR spectra (ppm)
22.1	E ⁵	1.29
23.3	C ⁵	1.68
23.7	CC ⁴ E, EC ⁴ E	2.15
24.6	CE ⁴ E, EE ⁴ E	1.68
26.2	CC ⁴ C, EC ⁴ C	2.05
26.9	CE ⁴ C, EE ⁴ C	1.55
28.5	EC ¹ C, EC ¹ E	2.15
29.5	EE ¹ C, EE ¹ E	1.55
32.0	CC ¹ C, CC ¹ E	2.05
33.0	CE ¹ C, CE ¹ E	1.55
60.5	E ²	—
64	E ³	2.7
125	C ³	5.1
135	C ²	—

Figure 6 HMBC spectra for epoxidized natural rubber.

Table 3 Assignments of signals in ^1H NMR spectrum and spin coupling appeared in HMBC spectra for epoxidized natural rubber.

δ for ^1H (ppm)	Assignments	δ for spin coupled ^{13}C in HMBC spectra (ppm)
1.29	E^5	29.5, 33.0, 60.5, 64
1.55	CE^4C , EE^4C , EE^1C , EE^1E , CE^1C , CE^1E	22.1, 23.7, 24.6, 28.5, 60.5, 64, 125, 135
1.68	C^5 , CE^4E , EE^4E	28.5, 29.5, 32.0, 60.5, 64, 125, 135
2.05	CC^4C , EC^4C , CC^1C , CC^1E	23.3, 26.2, 32.0, 125, 135
2.15	CC^4E , EC^4E , EC^1C , EC^1E	23.3, 26.9, 33.0, 60.5, 64, 125, 135
2.7	E^3	22.1, 24.6, 26.9, 28.5, 60.5
5.1	C^3	23.3, 23.7, 26.2, 28.5, 32.0, 33.0

イソプレン単位のメチルおよびエポキシ化された *cis*-1,4-イソプレン単位のメチレンプロトン, 2.05 ppm 付近のシグナルは *cis*-1,4-イソプレン単位のメチレンプロトン, および 2.15 ppm 付近のシグナルはエポキシ化された *cis*-1,4-イソプレン単位の隣の *cis*-1,4-イソプレン単位のメチレンプロトンに帰属された。Figure 6 および Table 3 にエポキシ化天然ゴムの HMBC スペクトルおよびスペクトルに示された相関をそれぞれ示す。それぞれのシグナルを矛盾なく相関付けることができたことから, ^1H NMR スペクトルに示されたシグナルが完全に帰属された。

Figure 7 にエポキシ化天然ゴムの ^1H NMR スペクトルを示す。 ^1H NMR スペクトルの飽和領域のシグナルが帰属されたため, 飽和領域のシグナル強度比から以下の式を用いてエポキシ化天然ゴムのエポキシ基含有率を算出できるようになった。

$$Y_{\text{epoxy}} = \frac{I_{1.29}}{I_{1.29} + I_{2.0-2.2} \times 3/4} \times 100 \quad (2)$$

得られたエポキシ化天然ゴムのエポキシ基含有率は 32% であった。一方, 不飽和領域のシグナル強度比を用いる従来の方法により算出したエポキシ基含有率は 33% であった。Figure 8 に種々のエポキシ化天然ゴムに (2) 式を適用して見積もったエポキシ基含有率と (1) 式を用いて見積もったエポキシ基含有率との相関を示す。(2) 式と (1) 式を用いて見積もられたエポキシ基含有率は同程度であり, 最小

Figure 7 ^1H NMR spectrum for epoxidized natural rubber.

Figure 8 Comparison of epoxy group content calculated by equation (1) and (2).

自乗法により求めた直線の傾きは 1 となった。以上の結果から, 不飽和領域のシグナル強度比を用いる従来の計算法が実用上問題ないことが実証され, さらに, ^1H NMR スペクトルの飽和領域のシグナル強度比からエポキシ基含有率を算出する新たな方法が確立された。

3. カーボネート化天然ゴムのキャラクタリゼーション

カーボネート化天然ゴムは, 天然ゴムの *cis*-1,4-イソプレン単位の二重結合に任意の割合でカーボネート基を導入した構造を有している。カーボネート化天然ゴムの構造は, 赤外吸収スペクトル (IR) 法および NMR 法によって解析することが可能である。NMR ではロングレンジカップリング等を観測することにより構造を実証的に解析できるが, IR 法では天然ゴムのカーボネート化の際の副反応で生じるホルミル基に由来する吸収とカーボネート基に由来する吸収を区別することが困難である。それ故, カーボネート化天然ゴムの構造解析は NMR 法により行われている^{15,16)}。

Figure 9 にカーボネート化天然ゴムの原料として脱蛋白質化天然ゴム (DPNR) から調製された液状エポキシ化 DPNR (LEDPNR), LEDPNR に超臨界二酸化炭素を反応することにより調製されたカーボネート化生成物, およびモデル化合物であるプロピレンカーボネートの ^1H NMR

スペクトルを示す。LEDPNRを超臨界二酸化炭素と反応することにより、4.0 ppm付近に新たなシグナルが示された。このシグナルをモデルであるプロピレンカーボネートを用いて帰属する試みが行われたが、4.0 ppm付近に対応するシグナルが示されなかったため、カーボネート化生成物の4.0 ppm付近のシグナルは帰属されなかった。

Figure 10にLEDPNRおよびカーボネート化生成物の ^{13}C NMRスペクトルをモデル化合物であるプロピレンカーボネートのスペクトルとともに示す。LEDPNRをカー

Figure 9 ^1H NMR spectra for (A) epoxidized natural rubber, (B) carbonated natural rubber, and (C) propylene carbonate.

Figure 10 ^{13}C NMR spectra for (A) epoxidized natural rubber, (B) carbonated natural rubber, and (C) propylene carbonate.

ボネート化することによりエポキシ基に由来する61および64 ppm付近のシグナルが減少し、74, 75および151 ppm付近に複数のシグナルが示された。プロピレンカーボネートの2級、3級および4級炭素に由来するシグナルの化学シフトの値は71, 74および154 ppmであり、カーボネート化生成物の化学シフトの値と異なっていた。このような場合、過去の研究では、より目的物に近い構造を有するモデル化合物を合成し、シグナルの帰属が再度検討された。最近では、2次元NMR法により直接 ^{13}C と ^1H を相関付けることにより、モデル化合物に頼ることなく、実証的にシグナルを帰属できる。

Figure 11にカーボネート化生成物のCOSYスペクトルを示す。4.0 ppm付近のシグナルがメチレンプロトンに由来する1.5 ppm付近のシグナルと相関したことから、4.0 ppm付近のシグナルは、メチレンプロトンに隣接するカーボネート基のメチンプロトンに帰属された。Figure 12にカーボネート化生成物のHETCORスペクトルを示す。カーボネート基のメチンプロトンに帰属された4.0 ppmの ^1H が75 ppmの ^{13}C と相関したことから、75 ppmの ^{13}C シグナルはカーボネート化天然ゴムの3級炭素に帰属された。

Figure 11 COSY spectra for carbonated natural rubber.

Figure 12 HETCOR spectra for carbonated natural rubber.

Figure 13 HMBC spectra for carbonated natural rubber.

Figure 13にカーボネート化天然ゴムのHMBCスペクトルを示す。4.0 ppm付近の ^1H シグナルは、28, 31, 33, 74, および151 ppm付近の ^{13}C シグナルと相関した。したがって、28, 31, 33, 74, および151 ppm付近の ^{13}C シグナルは、1級(-CH₃)、2級(-CH₂-)、2級(-CH₂-)、4級(>C<), および4級(-O-(C=O)-O-)に帰属され、カーボネート化天然ゴムが生成したことが証明された。このように、2次元NMR法を適用することにより、 ^1H NMRおよび ^{13}C NMRスペクトルに示されたシグナルを帰属できることが示された。

4. エポキシ化天然ゴム/ポリ乳酸ブレンドのキャラクタリゼーション

エポキシ化天然ゴム/ポリ乳酸(PLLA)ブレンドは非相溶である。それ故、エポキシ基とエステル反応を利用することにより、海島構造の海相と島相の界面を化学的に結合し、界面を補強する必要がある¹⁷⁻²⁰⁾。エポキシ化天然ゴムとPLLAの反応はPLLAと結合したエポキシ化天然ゴムの量を ^1H NMR法により見積もることにより定量的に解析できると考えられる。例えば、エポキシ化天然ゴムの反応率は、エポキシ化天然ゴム/PLLAブレンドから未反応のエポキシ化天然ゴムを抽出除去した後、残存するエポキシ化天然ゴムの量を求めることにより算出できる。エポキシ化天然ゴムおよびPLLAの ^1H NMRスペクトルに示されたシグナルがすべて帰属されたため、 ^1H NMR法によるエポキシ化天然ゴムとPLLAの反応の定量的な解析が検討された²¹⁾。

Figure 14にエポキシ化天然ゴム/PLLAブレンドの ^1H NMRスペクトルをPLLAのスペクトルとともに示す。各シグナルは、ホモポリマーで報告された帰属に基づいて図中に示すように帰属された。飽和領域に示されたシグナルの強度比から、以下の式に従ってPLLAに対するエポキシ化天然ゴムのモル比が算出された。

Figure 14 ^1H NMR spectra for (A) epoxidized natural rubber/PLLA blend, and (B) PLLA.

$$I_{LEDPNR} = I_e + I_h = I_e + \frac{1 - X_{epoxy}}{X_{epoxy}} \times I_e \quad (3)$$

$$I_{PLLA} = I_a = I_{a,c,h} - I_c - I_h \\ = I_{a,c,h} - \frac{3}{4} I_e - \frac{1 - X_{epoxy}}{X_{epoxy}} \times I_e \quad (4)$$

算出されたモル比を抽出時間に対してプロットした図をFigure 15に示す。36時間の抽出で恒量に達したことから、抽出前後のモル比から以下の式に従ってエポキシ化天然ゴムの反応率が算出された。

$$\text{反応率 (\%)} = \frac{I_{LEDPNR, \text{抽出後}} / I_{PLLA} - I_{LEDPNR, \text{抽出前}} / I_{PLLA}}{I_{LEDPNR, \text{抽出前}} / I_{PLLA}} \times 100 \quad (5)$$

算出されたエポキシ化天然ゴムの反応率は23%であった。

Figure 15 Extraction curve for (●) reacted epoxidized natural rubber/PLLA blend, and (×) unreacted epoxidized natural rubber/PLLA blend.

この結果は、エポキシ化天然ゴムとPLLAの反応を実証するものである。ホモポリマーのスペクトルに示されたシグナルを完全に帰属することにより、高分子-高分子反応を定量的に解析できることが示唆された。

5. お わ り に

改質天然ゴムの構造解析には、古くからNMR法が使用されているが、NMR法が未発達であったためにシグナルの帰属が困難な場合が多かった。最近のNMR法の進歩がより実証的な構造解析を可能にしたことから、種々の改質天然ゴムのNMRスペクトルに示されたシグナルの正確な帰属が可能になった。さらに、最近、固体NMR法においても磁場勾配対応マジック角回転プローブ(FGMASプローブ)が開発され、高分解能¹H NMR測定やHMQC等のインバース測定を行うことが可能となった。架橋ゴムといった溶媒に不溶で構造解析が困難だった試料であっても、FGMASプローブを用いることにより構造が明らかにされていくと思われる。今後、種々のNMR法を用いることにより、改質天然ゴムの構造解析に関する研究がより一層発展することを期待する。

6. 謝 辞

本総説を執筆するにあたり、御指導を賜った長岡技術科学大学の河原成元先生、財団法人化学物質評価研究機構の大武義人博士に深く感謝申し上げます。

References

- 1) Bloch, F.; Hansen, W. W.; Packard, M. E.: *Phys. Rev.*, **69**, 127 (1946)
- 2) Purcell, E. M.; Torrey, H. C.; Pound, R. V.: *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946)
- 3) Arnold, J. T.; Dharmatti, S. S.; Packard, M. E.: *J. Chem. Phys.*, **19**, 507 (1951)
- 4) Gelling, I. R.: *Rubb. Chem. Technol.*, **58**, 86 (1985)
- 5) Bradbury, J. H.; Perera, C. S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3347 (1985)
- 6) Derouet, D.; Cauret, L.; Brosse, J. C.: *Eur. Polym. J.*, **39**, 671 (2003)
- 7) Pummerer, R.; Burkard, P. A.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **55**, 3458 (1922)
- 8) Derouet, D.; Houdayer, S. M.; Brosse, J. C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 39 (2005)
- 9) Gemmer, R. V.; Golub, M. A.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **16**, 2985 (1978)
- 10) Durbetaki, A. J.; Miles, C. M.: *Anal. Chem.*, **37**, 1231 (1965)
- 11) Burfield, D. R.; Lim, K. L.; Law, K. S.; Ng, S.: *Polymer*, **25**, 995 (1984)
- 12) Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. N.: *Polymer*, **34**, 5168 (1993)
- 13) Thames, S. F.; Gupta, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1077 (1997)
- 14) Saito, T.; Klinklai, W.; Kawahara, S.: *Polymer*, **48**, 750 (2007)
- 15) Kawahara, S.; Saito, T.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1561 (2006)
- 16) Saito, T.; Yamamoto, Y.; Kawahara, S.: *Macromolecules*, **40**, 8265 (2007)
- 17) Nishikubo, T.; Iizawa, T.; Saita, S.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **24**, 1685 (1986)
- 18) Nishikubo, T.; Shimokawa, T.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **27**, 2519 (1989)
- 19) Mirkhani, V.; Tangestaninejad, S.; Yadollahi, B.; Alipanah, L.: *Tetrahedron*, **59**, 8213 (2003)
- 20) Nghia, P. T.; Siripitakchai, N.; Klinklai, W.; Saito, T.; Yamamoto, Y.; Kawahara, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 393 (2008)
- 21) Saito, T.; Klinklai, W.; Yamamoto, Y.; Kawahara, S.; Isono, Y.; Ohtake, Y., in printing.

*

*

*

*

*