ケイ素化合物の反応制御と結合特性を利用する機能材料開発 2. ケイ素-酸素結合を有する化合物を用いる機能材料設計

川 上 雄 資*

Reactions of Silicon Compounds and Development of Functional Materials Based on the Characteristic Properties of Compounds with Silicon-containing Bonds 2. Design of Functional Materials using Siloxane-containing Compounds

Yusuke KAWAKAMI (School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan)

Design of gas permeable membrane, liquid crystalline, surface-active, and holographic grating materials are described. The designs are based on the characteristic reactions and properties of the siloxane-containing compounds.

Key Words : Siloxane, Relaxation, Gas Permeability, Graft Polymers, Surface Accumulation, Liquid Crystalline Compound, Sol-gel Reaction, Holography

1. は じ め に

前稿では、ケイ素化合物の反応性や反応の立体化学について広く述べた。本稿では、構造と特性の相関に注意を払いながら、シロキサン結合の形成反応や特性をもちいるポリマーの機能設計例について述べる。

2. ケイ素-酸素結合の特性と機能材料

2.1 ポリシロキサン, ポリシロキサンマクロモノマー

図1に示すように、リチウムトリメチルシリノレート¹⁾の生成、精製法を確立し、構造の明確な反応性シロキサンオリゴマーやマクロモノマーを合成する方法を確立した¹⁾。

例えば、ブタジエニルリチウムをヘキサメチルシクロト

図1 反応性シロキサンオリゴマー, マクロモノマーの合成

図2 ブタジエン型ポリジメチルシロキサンマクロモノマー

リシロキサン²⁾のアニオン重合開始剤として用いると、図2に示すように、ブタジエン末端を有するポリ(ジメチルシロキサン)マクロモノマーが得られる²⁾。

低分子量のコモノマーとの共重合によりグラフト共重合体を得るマクロモノマー法は枝の長さの制御されたグラフト共重合体の合成に適した方法である(図3)。

図3 マクロモノマー法による枝の長さの制御されたグラフト共重合体の合成

*北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科(〒923-1292 能美市旭台1-1)教授。昭和48年3月、東京大学大学院工学系研究科博士課程合成化学専攻 工学博士。名古屋大学助手、講師、助教授を経て、平成4年4月より現職。Polymer International Executive Editor. Macromolecular Research. International Advisory Board. 昭和57年度倉田奨励金 受賞。平成15年度 高分子学会三菱化学賞 受賞。専門は高分子化学、特にケイ素系機能高分子。

図4 疎水性の枝を持つグラフト共重合体の表面析出による表面疎水性制御
疎水性の枝が空気との界面に濃縮し疎水性表面を形成する

図5 ポリシロキサン鎖を枝とするグラフト共重合体添加による表面改質

R' : エポキシポリマー

図6 かご型ポリシロキサンへの官能基の導入, その反応によるポリマーの高性能化

グラフト共重合体はポリマーブレンドより表面濃縮し, 表面修飾に有効である(図4)。

疎水性表面特性への改良には, ポリ(シロキサン)マクロモノマーより合成されたグラフト共重合体が多い。図5に示すように, 0.5重量%以下の添加で表面がほぼポリジメチルシロキサンと同様の表面に改質される。

この際, 2価イオンに対するカルボキシル基の凝集による接着機能とポリシロキサンの分子量に依存するはく離機能のバランスを設計し, 分子量1万程度のポリシロキサンを成分に用いた商品名ポストイット™に代表される再はく離可能な付せん紙用粘着剤が開発されている³⁾。

McGrathらは, ポリジメチルシロキサンマクロモノマーを用いて得られたグラフト共重合体のバルクおよび表面の性質を検討し, グラフト鎖の分子量が大きくなるにつれてドメインのサイズが増加することを示している⁴⁾。

メチルメタクリレートとの共重合より得たポリメチルメタクリレート-graft-ポリジメチルシロキサン, およびポリメチルメタクリレート-graft-ポリ(トリフルオロプロピ

ルメチルシロキサン)の疎水性表面が, 水との接触により即座に親水性表面に再配列することも示されている⁵⁾。

芳香族ポリ(イミド)の溶解性を高める目的で, 側鎖にポリジメチルシロキサンを導入した。側鎖ポリジメチルシロキサンの鎖長が長くなるほど, 相溶性が高くなることが報告されている。DSC測定の結果, 350℃まで融点は観測されず, この温度以上で, 側鎖の分解が始まった⁶⁾。側鎖にポリジメチルシロキサンを有するポリ(アミック酸)フィルムを熱処理を施して得た, ポリジメチルシロキサンを50 wt%含むポリ(イミド)膜の酸素気体透過係数は, $>10^{-8} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ であった。メタンガスの気体透過係数はポリ(イミド)そのものに比べ顕著に増加した。パーバーレーション法によるエタノール, アセトン, アセトニトリル, THFの分離に成功している⁷⁾。

図6に示す, 末端にシルセスキオキサンを含むマクロモノマーから得たポリマーは, シルセスキオキサン含有量が高いほど系の粘度が増加し, ガラス転移温度も上昇することが見いだされている⁸⁾。

Chauhanらは, ポリシロキサン存在下で, 還元反応により金属を析出させると, ナノワイヤーが形成される場合があることを示した⁹⁾。新規な使い方として興味深い。

2.2 液晶性ポリマー

ポリシロキサンは, 側鎖型高分子液晶系の主要な主鎖で

図7 ジシロキサンをスペーサー中に含むポリブタジエン型液晶性高分子

ある¹⁰⁾。合成は、Si-Hをもつポリシロキサンにヒドロシリル化反応を用いてメソゲンを導入する方法がほとんどである。最近では、シロキサン構造の液晶性発現への影響の解明^{11a-g)}、架橋系の弾性^{11h)}や、コレステリック相の色変化センサーなどに興味を持たれ、新しいポリマーの合成や¹¹ⁱ⁾、メモリーの作製^{11j,k)}、アクチュエーター^{11l-n)}やセンサーへの展開が注目されている^{11o-r)}。シロキサン主鎖の役割は、柔軟でメソゲンに十分な運動性を与えることと考えられていたが、骨格に特異な形と剛直なシロキサンからなるシルセスキオキサンを用いても、スペーサーやテイルを十分に長くすると液晶性を示すことが報告されている¹²⁾。

我々は、シロキサンがスペーサー成分としても有効であり、転移温度を数十度下げる効果があることを示した¹³⁾。

2.3 コンタクトレンズ材料

ポリマー中の側鎖オリゴシロキサンの局所的な運動性を²⁹Si, ¹H NMR, 熱分析により解析した。

図8に示すように、ポリスチレンの*p*-位の置換基にジシロキサン結合を導入すると、ガラス転移温度が100℃も低下し、側鎖に運動性を与えるために非常に有効であることを見出した。主鎖から離れたケイ素原子ほど運動性が増すことが分かる。

表1に示すように、側鎖のオリゴシロキサンの枝分かれ

図8 分岐状オリゴシロキサン側鎖を有する各ケイ素原子のスピン-格子緩和時間

表1 ジシロキサンを側鎖にもつポリスチレンの酸素透過係数

ポリマーの構造	T_g (K)	T_1 (s)		PO_2	α	DO_2	SO_2
		Si ¹	Si ²				
	409	24	—	14	3.4	—	—
	309	29	28	40	3.0	18	2.2
	325	39	33	71	2.8	32	2.3

ガラス転移温度 T_g

酸素透過係数 $PO_2: 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$

酸素拡散係数 $DO_2: 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{s}$

酸素溶解度係数 $SO_2: 10^{-3} (\text{STP}) / \text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$

酸素透過選択性 α

スピン-格子緩和時間 T_1 (s): 固体²⁹Si NMR at 20℃.

図9 実用化されたコンタクトレンズ材料の設計概念

シロキサン結合の特性と、フルオロアルキル基の特性が高酸素透過性に生かされている。

構造が多いほど酸素透過性が向上した。高い気体透過選択性を示すためには、気体透過機能が側鎖の局所的運動性に基づく気体の拡散によること、枝分れシロキサン結合の多い構造がよいことを明確にし、コンタクトレンズ材料として実用化した¹⁴⁾。

図9にデザインの基本的考え方を示した。

2.4 ホログラフィングレーティング材料

ホログラフィの原理は、情報を、光を照射した際に光が当たって反応が起こったところと光が当たらずに反応が起こらなかったところの間に生じる屈折率差として記録することである。例えば、基材ポリマーに異なるビニルモノマーを混合して、同一光源から二つに分けた光をその行路に差がある状態で照射すると、光が干渉により強めあった部分では重合反応が進行し、弱めあう部分では重合が進行しないために、ポリマー系を現像すると、基材ポリマーと新たに重合したポリマーからなる部分と、基材ポリマーのみからなる部分が生じ屈折率差が生じる。このように光の情報を材料の屈折率差として記録するのである。重合性モノマーと液晶の組み合わせ、重合速度の異なる二つのモノマーの組み合わせなど、光重合により相分離が進行し、屈折率差が生じる系ならどんな系でも良い。

ホログラフィは三次元、高容量記録が可能であり、また、ディスプレイ材料としても使い得ることより興味もたれている。現実には解像度その他の多くの解決すべき問題が

図10 シロキサンをスペーサーとする開環重合型エポキシモノマーの例

図11 シロキサンスペーサーをもつ開環重合型エポキシモノマーを用いて作製したグレーティングの回折効率の向上

(a)

(b)

図12 スペーサー部分に (a)シロキサン結合を有する (b)有しない液晶化合物を用いて作製したホログラフィグレーティングの原子間力顕微鏡像

あり、ホログラフィ記録の根幹をなすグレーティングを如何に精密、かつ安定に作製できるかが、今後のホログラフィの可能性を決定付けるといってもよい。重合時の体積収縮を小さくし、相分離を明確にするために、図10に示す、重合時の体積収縮が小さいと考えられるシロキサン成分を有する開環重合型エポキシモノマーを設計し、多官能性ビニルモノマーと組み合わせてコントラストの高い光ポリマー系のグレーティングの作製に成功した¹⁵⁾。

この場合には、多官能性ビニルモノマーの重合速度が速く、エポキシドモノマーの重合は遅い。光照射により、まずビニル重合が進行する。重合速度の遅いシロキサンを含むモノマーは、粘度が低く、光重合してマトリックスとなる多官能性ビニルモノマーの重合系から拡散により相分離する。反応の後半では、エポキシドの開環重合が起こり、相分離構造が固定される。シロキサンの存在に基づく容易な拡散、また、そのマトリックスとの非相溶性も明確な相分離構造形成に寄与する。図11にシロキサン化合物による回折効率向上効果を示した。スペーサー中にシロキサン結合を導入することにより回折効率が大きく向上した。ビスフェノール A の誘導体と比較すると、容易な拡散が重要であることが理解できる。

このようなシロキサンの働きは、高分子分散液晶型グレーティングの形成にも応用できる。また、液晶化合物にシロ

図14 シロキサン含有エポキシドを用いて作製したグレーティングの走査型電子顕微鏡像と実際のねじのホログラフィック回折像

キサンを導入し、グレーティング界面のシャープさの向上にも成功した。

図12に、このようにして作成したグレーティングの原子間力顕微鏡像を示した。

重合時の体積収縮を小さくするだけでなく、長期安定性を確保することも重要である。グレーティングの安定性には相分離を構成する成分の性質、架橋密度、架橋反応の際の体積変化などが複雑に絡む。多官能性アクリレートとの組み合わせにおいて、図13に示す、シロキサンスペーサーを持ち、重合の際、体積が膨張するオルソスピロエステルを官能基として用い、グレーティングの体積収縮を半分以下にすることができた¹⁶⁾。

図15 ゴールゲル反応型ビニルモノマー

このような工夫を行った材料を用いて、実際にねじのホログラム像を形成した結果を図14に示す。

このような材料は、従来の材料と異なり、ケイ素系ポリマーの物性や特長が生かされたデザインとなっており、性能の一層の向上が期待される。

図15に示す、トリアルコキシシランの加水分解によるゴールゲル反応と多官能性ビニルモノマーの重合の組み合わせを用いると、寸法安定性の良いグレーティングが形成できた¹⁷⁾。

2.5 耐熱性ポリ(アリーレンシロキサン)の合成と層間絶縁膜材料

シルアリーレン-シロキサン共重合体は、耐熱性が注目されるポリマーである。多くの研究があるが、そのシーケンスの制御に努力が払われている。シラン官能基(SiH)は、アルコールなどの水酸基と加熱条件下で反応することは知られていたが、シランが接触的に加水分解して生成するシラノールがシラン官能基と再び触媒的に脱水素縮合し、シロキサン結合を生成する反応が、温和な条件下、高効率で進行することを発見し、この反応を用いて、図16に示すように、ビスヒドロシランと水からの触媒的な脱水素反応による高重合度のポリ(アリーレンジシロキサン)の合成法を開発した¹⁸⁾。

このポリマーは結晶性である。反応を種々の組成の異性体や化学構造を変化させたビスシラン化合物の系に適用すると、ランダムな組成をもつ共重合体が生成し、ポリマーの結晶性を変化させることができる。

ビスフェノールフルオレンなどのカルド(ラテン語でループの意、主鎖にフルオレン環がループのように結合した構造を与える)型モノマーを用いると、熱膨張係数がポリイミドよりも小さい非晶性材料($9.1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)となった¹⁹⁾。また、ビニル基を導入すると、熱架橋による高耐熱性($\sim 600^{\circ}\text{C}$)材料となった²⁰⁾。ポリ(アリーレンジシロキサン)は、一般に耐熱性に優れ、シリコン基板との密着性も良い

図16 水を出発原料とし、水素ガスのみを副生する、シルアリーレン-シロキサンポリマー合成

材料である。種々の官能基の導入により、静電破壊電圧の高い、新規な誘電率の低い、溶媒可溶性、塗布型高性能層間絶縁膜材料の開発ができると思われる。

基板の熱膨張、収縮に追従するためには適度な弾性が必要である。エポキシド官能基などを導入すると架橋系に展開できる。導入するエポキシドのスペーサー構造を変えて、適正化を図っている。

この反応をさらに、ジシロキサジオールや水を二官能性の一成分、トリヒドロシランを三官能性の成分とする三次元化反応に展開し、新規なポリシルセスキオキサシランを開発した。この材料は条件を選ぶと溶媒可溶にすることができ、塗布膜材料として期待される²¹⁾。光学活性ジシロキサンを用いてポリシルセスキオキサシランを合成すると、ゲル骨格そのものが光学活性であるばかりでなく、シリカゲルの特徴とポリシロキサンの特徴を併せもつ新規材料を開発できる。触媒担体など界面が重要な材料への展開が期待できる。

3. お わ り に

従来、ポリマーの機能や性能は、バルクで考えられてきた。今後は、たとえバルクであっても、もっと動的に、また、もっとミクロな、あるいはナノサイズの機能、構造制御を考えていく必要がある。ケイ素は、炭素とは異なる電子構造を有し、ケイ素を含むポリマーは、ケイ素化合物の反応性、立体化学を含む構造上の特徴を反映し、炭素系ポリマーとは大きく異なる特性を示す。例えば、コンタクトレンズの設計では、シロキサン結合の動的特性の制御という概念が重要であった。また、はく離剤の設計では、ポリシロキサンの疎水的特性の考慮とともに、分子量の制御が重要であった。さらに、グレーティングの精密形成においては、含ケイ素ポリマーの柔軟な結合特性、必要分子量、架橋度、相分離特性などを十分に考慮した、ミクロ、あるいはナノサイズ構造の制御が重要である。液晶分散型グレーティング界面の制御には、液晶相の均一な分散を実現することが重要であり、界面での単分散ポリマーの果たす役割が大きいであろう。これら特性の制御は、基本的には、ポリマーの1次構造の制御によって達成できることを考えると、将来にわたって、含ケイ素ポリマーの精密構造制御の重要性は変わらない。

今回は、籠状や2階建て構造など、特異な構造を持つポリシルセスキオキサシランの生成反応、その応用について述べる。

References

- 1) (a) Kawakami, Y.; Miki, Y.; Tsuda, T.; Murthy, R. A. N.; Yamashita, Y.: *Polym. J.*, **14**, 913 (1982); (b) Kawakami, Y.; Aoki, T.; Yamashita, Y.: *Macromolecules*, **18**, 580 (1985); (c) Kawakami, Y.; Imae, I.: *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1245 (1999) and refer-

- ences cited therein.
- 2) Kawakami, Y.; Ajima, K.; Nomura, M.; Hishida, T.; Mori, A.: *Polym. J.*, **29**, 95 (1997)
 - 3) (a) Kawakami, Y.; Murthy, R. A. N.; Yamashita, Y.: *Makromol. Chem.*, **185**, 9 (1984); (b) Kawakami, Y.; Aoki, T.; Yamashita, Y.: *Macromolecules*, **18**, 580 (1985)
 - 4) Smith, S. D.; DeSimone, J. M.; Huang, H.; York, G.; Dwight, D. W.; Wilkes, G. L.; McGrath, J. E.: *Macromolecules*, **25**, 2575 (1992)
 - 5) Mera, A. E.; Goodwin, M.; Pike, J. K.; Wynne, K. J.: *Polymer*, **40**, 419 (1999)
 - 6) Itoh, M.; Mita, I.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1581 (1994)
 - 7) Nagase, Y.; Mori, S.; Egawa, M.; Matsui, K.: *Makromol. Chem.*, **191**, 2413 (1990)
 - 8) Lee, A.; Lichtenhan, J. D.: *Macromolecules*, **31**, 4970 (1998)
 - 9) (a) Chauhan, B. P. S.; Rathore, J.; Sardar, R.; Latif, P. U. J.: *Organometal. Chem.*, **686**, 24 (2003); (b) Chauhan, B. P. S.; Sardar, R.: *Macromolecules*, **37**, 5136 (2004); (c) Chauhan, B. P. S.; Rathore, J.; Bando, T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8493 (2004)
 - 10) (a) Finkelmann, H.; Ringsdorf, H.; Wendorf, J. H.: *Makromol. Chem.*, **179**, 273 (1978); (b) Finkelmann, H.; Kock, H. J.; Rehage, G.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2**, 317 (1981)
 - 11) (a) Zhang, Q.; Xue, Q.; Yang, K.: *Polym. Adv. Tech.*, **7**, 135 (1996); (b) Hempenius, M. A.; Lammertink, R. G.; Vancso, J.: *Macromolecules*, **30**, 266 (1997); (c) Hu, J. S.; Zhang, B. Y.; Lin, Z. J.; Zang, B. L.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2670 (2002); (d) Hu, J. S.; Zhang, B. Y.; Jia, Y. G.; Chen, S.: *Macromolecules*, **36**, 2670 (2002); (e) Zhang, B. Y.; Jia, Y. G.; Hu, J. S.; Meng, F. B.: *Liq. Cryst.*, **31**, 387 (2004); (f) Zhang, B. Y.; Jia, Y. G.; Hu, J. S.; Meng, F. B.: *Liq. Cryst.*, **31**, 387 (2004); (g) Sołtysiak, J. T.; Czupryński, K.; Drzewiński, W.: *Polym. Int.*, **55**, 273 (2006); (h) de Gennes, P.; Hebert, M.; Kant, R.: *Macromol. Symp.*, **113**, 39 (1999); (i) Liu, L. M.; Zhang, B. Y.; Cheng, C. S.; Zhang, Y. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 773 (2004); (j) Hikmet, R.; Kemperman, H.: *Nature*, **392**, 476 (1998); (k) Rousseau, I. A.; Mather, P. T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15300 (2003); (l) Thomsen, III; D. L.; Keller, P.; Naciri, J.; Pink, R.; Jeong, H.; Shenoy, D.; Ratna, B. R.: *Macromolecules*, **34**, 5868 (2001); (m) Tajbakhsh, A. R.; Terentjev, E. M.: *Eur. Phys. J. E.*, **6**, 181 (2001); (n) Naciri, J.; Srinivasan, A.; Jeong, H.; Nikolov, M.; Keller, P.; Ratna, B. R.: *Macromolecules*, **36**, 8499 (2003); (o) Schadt, M.; Gerber, P.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **65**, 241 (1981); (p) Yang, D. K.; Chien, L.; Doane, J. W.: *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3102 (1992); (q) Tamaoki, N.: *Adv. Mater.*, **13**, 1135 (2001); (r) Cituna, P.; Tajbakhsh, A. R.; Terentjev, E. M.: *Phys. Rev.*, **70**, 011703 (2004)
 - 12) (a) Mehl, G. H.; Goodby, J. W.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 2641 (1996); (b) Mehl, G. H.; Saez, I. M.: *Appl. Organometal. Chem.*, **13**, 261 (1999); (c) Elsässer, R.; Mehl, G. H.; Goodby, J. W.; Photinos, D. J.: *Chem. Commun.*, 851 (2000); (d) Saez, I. M.; Goodby, J. W.: *J. Mater. Chem.*, **11**, 2845 (2001); (e) Makarova, N. N.; Petrova, I. M.; Petrovskii, P. V.; Kaznacheev, A. V.; Volkova, L. M.; Scherbina, M. A.; Bessonova, N. P.; Vhavalun, S. N.; Godovskii, Yu. K.: *Russ. Chem. Bull.*, **53**, 1983 (2004)
 - 13) (a) Kawakami, Y.; Toida, K.: *Macromolecules*, **28**, 816 (1995); (b) Kawakami, Y.; Ichitani, M.; Kunisada, H.; Yuki, Y.: *Polym. J.*, **28**, 513 (1996); (c) Kawakami, Y.; Inoue, H.; Kishimoto, N.; Mori, A.: *Polym. Bull.*, **36**, 653 (1996); (d) Kawakami, Y.; Suzuki, M.; Kato, Y.; Mori, A.: *Polym. J.*, **28**, 845 (1996); (e) Kawakami, Y.; Baba, M.; Murate, Y.; Kunisada, H.; Yuki, Y.: *Polym. J.*, **28**, 1006 (1996)
 - 14) (a) Kawakami, Y.; Aoki, T.; Hisada, H.; Yamamura, Y.; Yamashita, Y.: *Polym. Commun.*, **26**, 133 (1985); (b) Kawakami, Y.; Karasawa, H.; Kamiya, H.; Aoki, T.; Yamashita, Y.: *Polym. J.*, **18**, 237 (1986)
 - 15) (a) Cho, Y. H.; He, M.; Kim, B. K.; Kawakami, Y.: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **5**, 319 (2004); (b) Cho, Y. H.; Kim, N.; Kawakami, Y.: *Proc. SPIE*, **5676**, 475 (2004); (c) He, M.; Cho, Y. H.; Kim, N.; Kawakami, Y.: *Design. Monom. Polym.*, **8**, 473 (2005); (d) Cho, Y. H.; Kawade, R.; Kubota, T.; Kawakami, Y.: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **6**, 435 (2005); (e) Cho, Y. H.; Shin, W.; Kim, N.; Kim, B. K.; Kawakami, Y.: *Chem. Mater.*, **17**, 6263 (2005); (f) Kawakami, Y.; Cho, Y. H.; He, M.; Xue, L.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **447**, 189 (2006)
 - 16) Li, Z.; Cho, Y. H.; Kawakami, Y.: *Polym. Int.*, in press
 - 17) Cho, Y. H.; Kawakami, Y.: *Silicon Chem.*, in press
 - 18) (a) Li, Y.; Kawakami, Y.: *Macromolecules*, **32**, 3540 (1999); (b) Kawakami, Y.; Li, Y.; Liu, Y.; Seino, M.; Pakjamsai, C.; Oishi, M.; Cho, Y. H.; Imae, I.: *Macromol. Res.*, **12**, 156 (2004) and references cited therein.
 - 19) Kawakita, T.; Oh, H.-S.; Moon, J.-Y.; Liu, Y.; Imae, I.; Kawakami, Y.: *Polym. Int.*, **50**, 1346 (2001)
 - 20) (a) Liu, Y.; Imae, I.; Makishima, A.; Kawakami, Y.: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **4**, 27 (2003); (b) Liu, Y.; Imae, I.; Kawakami, Y.: *Polym. Int.*, **53** (9), 1259 (2004); (c) Xue, L.; Kawakami, Y.: *Polym. J.*, in press
 - 21) Seino, M.; Imae, I.; Kawakami, Y.: *Polym. J.*, **35**, 197 (2003)

本会発行出版物ご案内

ゴム工業便覧

(第四版)

B 5 版 1350 頁

(1994.1 発行)

定 価 36,750 円 (税込)

会員価格 33,075 円 (税込)

送 料 (当方負担)

〔 ゴムの物性から製造, 加工, 製品, 測定, 分析に至るまでを, 現在第一線で活躍中の斯界の権威者 150 余名の執筆陣により, 最も新しいゴムの科学・技術を提供いたします。 〕

* お申込の場合は, 必要事項(送付先住所, 勤務先, 氏名, 電話番号など)をご記入のうえ, FAX して下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて

FAX 03 (3401) 4143