生分解誘引剤を添加した低密度ポリエチレンの 長期土壌埋設13年間による生分解挙動[†]

渡邊 智子^{*1, 5}・大武 義人^{*1}・浅部 仁志^{*2}
小山 文夫^{*3}・村上 信直^{*4}・古川 睦久^{*5}

Biodegradability of Low Density Polyethylene Containing Biodegradation-inducing Agents. Biodegradation in Soil for 13 Years

Tomoko WATANABE^{*1, 5}, Yoshito OHTAKE^{*1}, Hitoshi ASABE^{*2}, Fumio KOYAMA^{*3}, Nobunao MURAKAMI^{*4}, Mutsumisa FURUKAWA^{*5} (^{*1}; Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, 1600 Shimotakano, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama, 345-0043, Japan, ^{*2}; Hagihara Industries, Inc., 1-4 Mizushima Nakadori, Kurashiki, Okayama, 712-8072, Japan, ^{*3}; ITOCHU Co., 2-5-1 Kita-Aoyama, Minato-ku, Tokyo, 107-0061, Japan, ^{*4}; Takenaka Co., 1-5-1 Otsuka, Inzai, Chiba, 270-1395, Japan, ^{*5}; Graduate School of Science and Technology, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki, 852-8521, Japan)

Biodegradation of low density polyethylene (LDPE) containing biodegradation-inducing agents was carried out in soil for 13 years. When LDPE containing biodegradation-inducing agents composed of starch, vegetable oil, calcium oxide, metal compounds, and oxidized wax were buried in soil for 13 years, biodegradation proceeded to some extent. The progress of degradation was monitored by the remaining weight, SEM, GPC and FT-IR measurement of the specimen. Differed from the ordinary oxidative degradation, formation of carbon-carbon double bond and hydroxy group together with carbonyl function was confirmed in the sample used in this study. Though the rate of biodegradation was still slow, the significant acceleration was observed by using the biodegradation-inducing agents compared with that of LDPE alone.

(Received on January 22, 2008)

(Accepted on April 12, 2008)

Key Words : Low Density Polyethylene (LDPE), Soil, Biodegradation, Oxidative Degradation, Biodegradation - inducing Agents

1. 緒 言

ポリエチレンはこれまで、低分子量成分を除き微生物分解を受けないといわれてきた。しかし、30年間以上微生物活性な土壌中に浅く埋設していた低密度ポリエチレン(LDPE)フィルムは、明らかに通常の酸化劣化とは異なる特異的な酸化現象をとまなう分解を示していることを報告した¹⁻³⁾。さらにこの分解途上のLDPEマルチフィルムおよび、周囲の土壌からLDPEを特異的に分解する能力を有する微生物を集積振とう培養法により単離・同定を行った結果、*Bacillus circulans*, *Bacillus brevis*, *Bacillus sphaeri-*

*cus*の3種類を同定した⁴⁾。また、土壌埋設によるLDPEの酸化劣化部には、土壌中のFe, Alなどの元素の集中が生じることを確認しており、これら金属化合物は、ポリマーの劣化初期に発生するヒドロペルオキシドをレドックス反応により接触分解し、フリーラジカルの生成を促進化していると考察した¹⁾。しかし、この微生物分解は一旦、酸化劣化したLDPEが分解に相応しい環境下に入ることによって、ゆっくりと進行するものの、その時間は他の生分解プラスチックと比べて非常に遅い。

そこで我々は、LDPEの生分解を促進化するために、シランカップリング処理でんぷん、酸化植物油などの生分解誘引剤を開発し、LDPEに添加したフィルムを作製し、土壌埋設試験を実施した。その結果、短期間でありながら、部分的ではあるものの微生物分解することを見だし¹⁾、実用的な速度でLDPEを微生物分解させるためには、分解促進効果をもつ添加剤の配合が不可欠であることを提唱した。

[†] 本報を「LDPEの生分解性(第12報)」とする。

^{*1} 財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)

^{*2} 萩原工業(〒712-8072 倉敷市水島中通1-4)

^{*3} 伊藤忠商事(〒107-0061 東京都港区北青山2-5-1)

^{*4} 株竹中工務店(〒270-1395 印西市大塚1-5-1)技術研究所 副所長

^{*5} 長崎大学大学院生産科学研究科(〒852-8521 長崎市文教町1-14)

これ以後多くの研究者が研究に取り組み、ポリ乳酸⁵⁾、ポリカプロラクトン、エチレン-アクリル酸共重合体⁶⁾、バナナデンプン⁷⁾、ポリ(β -ヒドロキシブチレート)⁸⁾等を分解誘引剤として報告している。Jakubowiczらは、酸化促進剤としてステアリン酸マンガンを含む熱酸化劣化ポリエチレンフィルムの好氣的生分解度を求めるために、コンポスト条件下で処理し、二酸化炭素発生量で評価している⁹⁾。また、Khabbazらは、分解可能マルチフィルムを設計するために、LDPEへ酸化促進剤としてステアリン酸マンガンを、スチレン-ブタジエンゴムあるいは天然ゴムを添加して酸化劣化度を評価している¹⁰⁾。

上述したように多くの生分解誘引剤が研究されているが、長期土壌埋設試験についての報告は皆無である。

本研究では、生分解誘引剤マスターバッチ配合LDPE¹⁾を1993年から土壌埋設試験を行っている試験片について、土壌埋設3年及び13年間の長期にわたる生分解進行状態を調べ、生分解挙動を明らかにした。

2. 実 験

2.1 長期土壌埋設用フィルムの作成

結晶性の低いポリマーほど微生物によるダメージを受けやすいため^{11, 12)}、ベースポリマーには結晶性の低いLDPEを選択した。具体的には、生分解誘引剤によるポリマーの酸化劣化の進行を早めるために酸化防止剤を含まず、かつ、ポリマー鎖末端からのexogeneousな微生物分解反応¹³⁾を進行させるためにメルトインデックス(MI)が比較的高い低密度ポリエチレン(日本石油化学株式会社製LDPE-F31N; MI=2; 重量平均分子量88,000)を用いた。これに生分解誘引剤マスターバッチを20wt%添加し、厚さ30 μ mのブロー成形フィルムを調製した。Table 1に生分解誘引剤添加フィルムの組成を示す。

2.2 埋設土壌および埋設期間

調製したフィルムを、土壌の組成(Table 2)、微生物の種類と量(Table 3, 4)が把握されている微生物活性な堆肥土壌¹¹⁾に1993年4月から1996年5月までの3年間および、2006年4月までの13年間埋設した。また、比較試料として生分解誘引剤無添加LDPEフィルムを同様に埋設し

た。試料の詳細が分かるようにフィルムの一辺をアルミニウムテープで覆い、試料名を記入し、更に切り込みを入れて採取時に判別できるようにした。LDPEを分解する好気性菌が多く分布している深さ10 cmから20 cmの比較的浅い位置に埋設し、また*Bacillus*菌が多く付着し、なおかつ地表面の乾燥を防ぐために無農薬にて栽培した稲ワラを埋設土壌に被せた。

2.3 生分解状況の評価

2.3.1 目視、デジタルマイクロスコープおよび走査型電子顕微鏡(SEM)による外観観察

生分解状況の外観観察は、目視、デジタルマイクロスコープで行った。さらに、フッ化水素酸に48時間浸漬後、蒸留水で洗浄し、室温で真空乾燥させた試料を用いてSEM(日本電子製JSM-5610LV、加速電圧10 kV、高真空モードにて倍率150~10,000倍)観察により、分解状況や酵素分解跡、すなわち微生物による酵素分解の際に微生物の体内に保有されている酵素が細胞壁を通して体外に代謝され、菌体形状をフィルム表面に写し出すボディーマークの有無を確認した。

2.3.2 重量測定による分解度の算出

測定試料には、付着した土壌成分を除去するために、蒸留水中で超音波照射後、1/10希釈のフッ化水素酸に48時間浸漬処理、再び蒸留水洗浄、室温で48時間真空乾燥後、シリカゲルを入れたデシケータ中に保管して用いた。土壌埋設期間13年の厚さ30 μ mの生分解誘引剤添加フィルムが破片状であったため直径10mmの円形に打ち抜いた試料を、単位面積当たりの重量測定による分解度の算出に使用した。比較試料には土壌埋設期間13年の厚さ30 μ mの無

Table 2 Chemical analysis of compost soil

Active pH (pH)	7.4
Substitutive pH (pH)	6.3
Moisture content (%)	157.2
Water content (%)	61.0
Organic matter (%)	13.9
Inorganic matter (%)	25.1

Indicated in % per fresh soil.

Table 3 The number of microorganisms in compost soil

Viable cell /g	8.4×10^7
Unaerobes /g	1.0×10^6
Clostridia /g	1.8×10^5
Mold /g	2.0×10^4

Indicated in numbers per fresh soil.

Table 4 Identification of microorganisms in compost soil

<i>Clostridium</i> sp.
<i>Proteus</i> .sp
<i>Bacillus</i> sp.
<i>Penicillium</i> sp.

Table 1 Composition of biodegradation-inducing agents-added LDPE

Compounding agents	Weight %
LDPE F31N* (Base polymer)	84.6
Starch (Induction of microbes)	8.6
Vegetable oil (Accelerator of oxidative degradation)	1.2
Calcium oxide (Agent of soak up water)	1.6
Metal compounds (Accelerator of oxidative degradation)	3.0
Oxidized wax (Accelerator of oxidative degradation)	1.0

*produced by NIPPON Petrochemicals co., Ltd. (Melt index=2, $M_w=8.8 \times 10^4$)

添加LDPEフィルムを用いた。測定はそれぞれ3か所ずつ行った。

2.3.3 高温ゲルパーメーションクロマトグラフィー (GPC)による分子量および分子量分布測定

高温GPCにはウォータース社製 Alliance GPCV-2000を用いて検出器RI, カラムTSKgel GMH6-HT(内径7.8 mm, 長さ30 cm) 4本, 溶離液*o*-ジクロロベンゼン, 流速1.0 mL/分, カラム温度135 °Cの条件で、校正試料として単分散ポリスチレンを使用し測定した。重量測定と同様にフッ化水素酸浸漬処理を行い、蒸留水洗浄, 室温で48時間真空乾燥した試料を*o*-ジクロロベンゼン(0.5 mg/mL)に135 °Cで溶解し1 μ m ガラスフィルターで高温ろ過後, 測定に供した。

2.3.4 顕微フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)による官能基の同定

バイオ・ラッドラボラトリーズ社製DIGILAB FTS-6000と付属の赤外顕微鏡UMA-500を用いて顕微ATR法(ATRプリズムにはゲルマニウム結晶を使用), 分解能8.0 cm^{-1} , スキャン回数256回で分析し, 主鎖中の炭素-炭素二重結合(1640 cm^{-1}), 通常の酸化劣化で生じる1720 cm^{-1} 付近のカルボニル基(ケトンおよびカルボン酸), アルコール由来の-OH変角振動(1080 cm^{-1}), 通常の-OH伸縮振動(3400 cm^{-1})の吸収^{2, 14)}を確認した。

顕微FT-IR分析用試料には, 重量測定と同様にフッ化水素酸浸漬処理で土壌成分を除去後, 分解途上のフィルム

に付着している微生物から代謝された酵素等を除去するため, Lysis Buffer(4% (w/v) CHAPS [3-(3-cholamidopropyl) dimethylammonio-1-propanesulfonate], 2 M チオウレア, 8 M ウレア, 10 mM トリス-塩酸緩衝液 pH 8.8)に18時間室温浸漬, 超音波照射後, 蒸留水で洗浄, 更にタンパク質分解酵素溶液(トリプシン1.0 mg + 50 mM 炭酸アンモニウム10 mL)に37 °C, 48時間浸漬, 蒸留水で洗浄, 室温で48時間真空乾燥後の試料を用いた。

3. 結 果

3.1 土壌埋設試料の外観

Figure 1に3年間埋設生分解誘引剤添加フィルムの外観とデジタルマイクロスコープによる写真を示す。形状は, ほぼ初期のままでありながらも表面は, 生分解の進行により白色化した部分と分解が全く進行せずに透明な状態を保った部分が認められる。Figure 2に13年間埋設した生分解誘引剤添加フィルムの外観を示す。出土したのは埋設当初のフィルム的一部分のみであり, 多くの部分が分解消失していた。Figure 2に見られるように全体が白色を呈し, 多数の微細な空孔と, 脆弱化が認められ一部は破片化し, 埋設時の形状を保っていない。一方, アルミニウムテープに覆われて土壌に接触していなかった部分は, 初期の形状を保っていた。残存部分は, 分解菌の分布等の状況差異のために分解進行が遅かった部分と考えられる。

これらの結果は, 生分解誘引剤添加がLDPEの生分解に

Figure 1 Appearance of biodegradation-inducing agents-added LDPE film buried in soil for 3 years.

- (a) Appearance of film buried in soil for 3 years.
- (b) Observation of whitened part using digital microscope.
- (c) Observation of clear part using digital microscope.

Figure 2 Appearance of biodegradation-inducing agents-added LDPE film buried in soil for 13 years.

- (a) Appearance of film and aluminum tape buried in soil for 13 years.
 (b) Observation of the surface uncontacted with soil using digital microscope.
 (c) Observation of the surface buried in soil using digital microscope.

Figure 3 SEM images of biodegradation-inducing agents-added LDPE film surface.

- (a) Untreated
 (b), (c) Buried in soil for 3 years.

非常に有効であることを如実に示している。

3.2 SEMによる表面および断面の観察

生分解誘引剤添加未処理のフィルムの表面観察写真をFigure 3(a)に、3年間埋設フィルムの白色部の表面観察写真をFigure 3(b), (c)に示す。生分解誘引剤添加未処理のフィルムの表面観察写真(Figure 3(a))には所々に粒状の凹凸が見られる。3年間埋設生分解誘引剤添加フィルムの白色部表面(Figure 3(b), (c))には糸状菌が付着し、表面の荒れや多数の空孔が認められる。3年間埋設試料の透明部および白色部の断面写真をFigure 4(a), (b)にそれぞれ示す。断面は、透明部でほとんどダメージが認められないのに対して、白色部では添加剤が一部消失してフィルム内部まで分解が進行している。13年間埋設生分解誘引

剤添加フィルムを洗浄せずに観察すると、Figure 5(a)に見られるようにフィルム表面の分解途上の部位において、その形状から *Bacillus* 属と考えられるコロニーが多数観察され、更にフッ化水素酸浸漬処理および蒸留水洗浄後に再度観察すると、微生物の体型をフィルム表面に写し出すポデーマークがFigure 5(b)に見られるように明瞭に認められ、分解途上の状況が観察された。Figure 6に埋設前と13年間埋設後の生分解誘引剤添加フィルムの表面、断面および試料ステージを30°傾け観察した状態を示す。添加した生分解誘引剤を起点として、その周囲に分解が拡大され、部分的に欠損も見られる。以上のSEM観察結果より、分解初期においては、生分解誘引剤、特にでんぷんの存在部分を中心に糸状菌が繁殖し、生分解誘引剤消失により空

隙が生じ、フィルム表面積が拡大する。添加された酸化植物油等の働きでLDPEの劣化がすでに進行しているために、更に酵素分解が加速される。フィルム全体が一様に分解せずに、不均一に進行していることから、添加剤の有無、

フィルムと土壌の接触状況や接触土壌の成分、微生物の分布状況によるコロニーの有無などにより分解の進行速度が影響されることが明らかとなった。

3.3 重量変化と分解度

Table 5に重量変化と分解度を示す。生分解誘引剤添加フィルムの13年間土壌埋設による重量減少率は約43%であることから、単純算出では100%分解するには約30年かかることになる。一方、無添加フィルムの13年間土壌埋設による重量減少率は約5%であることから、100%分解するには約260年かかる計算になる。この分解度の算出は、土壌埋設試験後に残存していた限定された部位に基づいており、フィルム表面の脆弱化による物理的な消失も一部含まれるが、LDPEに生分解誘引剤を添加することにより生分解が促進され、劣化・分解速度が著しく増すことが明らかになった。更には、分解の進行とともにフィルム表面の荒れが生じ、これら凹凸の生成により表面積が増大することから分解は加速的に進行するものと考えられる。

3.4 分子量および分子量分布の変化

測定試料には13年間埋設生分解誘引剤添加フィルムの、アルミニウムテープに覆われて土壌に接触していなかった部分と土壌に接触していた部分(Figure 2(b), (c))を用いた。分子量分布曲線をFigure 7に、数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 、分子量分布幅の指標である分散指数 Q 値をTable 6に示す。土壌接触部が非接触部に比べてFigure 7に示す分子量分布曲線は特に低分子量側にシフトし

Figure 4 SEM images of biodegradation-inducing agents-added LDPE film cross-section buried in soil for 3 years.
(a) Clear part
(b) Whitened part

Figure 5 SEM images of biodegradation-inducing agents-added LDPE film surface buried in soil for 13 years($\times 10,000$).
(a) LDPE compound film surface. The colonies of *Bacillus* genus.
(b) The LDPE compound film surface washed by HF-aqueous solution. The body marks of *Bacillus* genus on film surface.

Figure 6 SEM images of biodegradation-inducing agents-added LDPE film surface and film cross-section and edge part of the film.

- (a) LDPE film surface (untreated).
- (b) LDPE film surface buried in soil for 13 years.
- (c) LDPE film cross-section (untreated).
- (d) LDPE film cross-section buried in soil for 13 years.
- (e) Edge part of the film (untreated)*.
- (f) Edge part of the film buried in soil for 13 years*.

* Sample stage was tilt 30 degree so that the surface and cross-section could be observed simultaneously.

Table 5 Comparison of the dry weight between untreated and buried in compost soil

Samples	No.1 mg	No.2 mg	No.3 mg	Average mg	Weight loss rate %
Additive-free LDPE / untreated	1.71	1.70	1.67	1.69	0
Additive-free LDPE buried in soil for 13 years	1.61	1.59	1.62	1.61	5
Biodegradation inducing agents added LDPE / Untreated	3.91	3.89	3.9	3.9	0
Buried in soil for 3 years / clear part	3.90	3.88	3.89	3.89	0
Buried in soil for 3 years / whitened part	3.76	3.77	3.66	3.73	4
Buried in soil for 13 years	2.20	2.26	2.21	2.22	43

Table 6 Molecular weight of biodegradation-inducing agents-added LDPE buried in soil for 13 years

Samples	Number averaged M_n	Weight averaged M_w	Q value M_w/M_n
Uncontacted with soil	1.77×10^4	7.96×10^4	4.5
Contacted with soil	1.54×10^4	7.78×10^4	5.0

ている。土壌接触部では M_n , M_w ともに低下し、 Q 値が増加し分子量分布幅が広がっていることを示している。これは、LDPEの屋外暴露などの通常の酸化劣化において、分子切断による低分子化現象と架橋反応による高分子化現象⁸⁾を同時に示すこととは異なる分子量変化の挙動である。我々は既に30年間以上土壌に埋没していたLDPE製マヨネーズ容器の高温GPC測定で、高分子量のポリエチレンの微生物存在下の劣化で直接、分子量の低下を観測した初めての例を報告した^{11, 12)}が、この結果からも生分解誘引剤添加高分子量LDPEフィルムが微生物の関与した劣化・分解によって13年間という比較的短期間で分子量が低下することが明らかである。

3.5 顕微FT-IRによる官能基の同定

生分解誘引剤添加フィルムの埋設前および3年間土壌埋設により白色化した部分の顕微FT-IRスペクトルをFigure 8に示す。添加された酸化植物油のエステルのカルボニル基に起因する 1745cm^{-1} 付近の吸収は、土壌中で分解もしくはフィルム表面より揮散するため、土壌埋設処理3か月までに減少し、その後ポリマーの酸化劣化に伴うカルボニル基の増加による吸収が顕著になる¹⁾。

3年間の埋設により、通常の酸化劣化で生じる 1720cm^{-1} 付近のカルボニル基(ケトンおよびカルボン酸)の生成と同時に主鎖中の -C=C- (1640cm^{-1})、アルコール由来の -OH 変角振動(1080cm^{-1})、 -OH 伸縮振動(3400cm^{-1})の顕著な増加が認められた。Figure 9に13年間土壌埋設生分解誘引剤添加フィルムの土壌接触部と非接触部における顕微FT-IRスペクトルを示す。測定試料は、GPC測定に用いた同じものである。13年間埋設土壌接触部では、3年間埋設試料で検出された各官能基が更に顕著に検出されたのに対して、土壌非接触部では酸化植物油で通常の酸

Figure 7 GPC chromatograms of samples buried in soil for 13 years.

- (a) Contacted with soil
- (b) Uncontacted with soil

Figure 8 Microscope FT-IR spectra of film surface.
(a) Buried in soil for 3 years / whitened part
(b) Untreated

化劣化が加速化されているためにカルボニル基(1720cm^{-1})の生成のみが顕著に現れている。これらの結果より、生分解誘引剤添加LDPEフィルムは、土壌に接触していた部分と接触していない部分では、酸化劣化の機構に明白な差があることが明らかである。土壌に接触していた部分は、30年間以上微生物活性な土壌に埋没していたLDPEフィルム

と同様の劣化・分解挙動²⁾をたどることが明らかになった。即ち、土壌に接触していない部分では通常の酸化劣化が生じるのに対して、土壌に接触している部分では、劣化・分解が酸化劣化と微生物分解との複合機構で進行する。

4. 結 論

生分解誘引剤添加LDPEフィルムは13年間の土壌埋設では、微生物分解が進行し、フィルム全体が著しい白化現象を生じて微細な空孔が生成し、破片化する。採取された試料は埋設当初の一部のみであり、多くの部分が消失していたことから、残存していたフィルムは、土壌との接触状況、菌相の分布の違いなどにより分解の進行が比較的遅かった部分であると考えられる。

フィルム断面のSEM観察から、生分解誘引剤の存在部分を中心に分解が進行して、13年間で土壌接触部における数平均分子量が非接触部と比べると約13%低下するとともに、通常の酸化劣化で生じるカルボニル基(ケトンおよびカルボン酸)の生成と同時に主鎖中の $-C=C-$ 、アルコール由来の $-OH$ の顕著な増加が認められる。一方、土壌非接触部では添加した酸化植物油による通常の劣化現象のカルボニル基の生成のみが顕著に出現している。すなわち、土壌に接触している部分と非接触部分では、酸化劣化の機構に明白な差異がある。このことから、30年間以上微生物活性な土壌に埋設していたLDPEフィルム²⁾と同様の劣化・分解挙動をたどることが判明した。

生分解誘引剤を添加したLDPEは他の生分解プラスチックと比べ、その分解スピードは遅いものの、分解が著しく促進され、条件さえ整えば十分に分解することが明らかとなった。

References

- Ohtake, Y.; Kobayashi, T.; Itoh, S.; Asabe, H.; Yabuki, M.; Murakami, N.; Ono, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **67**, 698 (1994)
- Ohtake, Y.; Kobayashi, T.; Itoh, S.; Asabe, H.; Yabuki, M.; Ono, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **66**, 504 (1993)
- Ohtake, Y.; Kobayashi, T.; Asabe, H.; Yabuki, M.; Murakami, N.; Ono, K.: *Nippon Kagakuishi*, **4**, 325 (1996)
- Watanabe, T.; Ohtake, Y.; Asabe, H.; Murakami, N.; Koyama, F.; Ohmura, H.; Furukawa, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **80**, 409 (2007)
- Machado, A.V.; Moura, I.; Duarte, F.M.; Botelho, G.; Nogueira, R.; Brito, A.G.: *Int. Polym. Process.*, **22**, 512 (2007)
- Nath, M.; Shenoy, M.A.; Kale, D.D.: *J. Polym. Mater.*, **24**, 163 (2007)

Figure 9 Microscope FT-IR spectra of film surface buried in soil for 13 years.

- (a) Contacted with soil
(b) Uncontacted with soil

- Tarres, A.V.; Zamudio-Flares, P. B.; Salgado- Delgado, R.; Bello-Perez, L. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3994 (2007)
- Rosa, D. S.; Gaboardi, F.; Duedes, C. G. F.; Calil, M. R.: *J. Mater. Scie.*, **42**, 8093 (2007)
- Jakubowicz, I.: *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 39 (2003)
- Khabbaz, F.; Albertsson, A.C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2309 (2001)
- Ohtake, Y.; Gomi, Y.; Kobayashi, T.; Itoh, S.; Hyakutake, K.; Yabuki, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **64**, 677 (1991)
- Ohtake, Y.; Kobayashi, T.; Gomi, Y.; Itoh, S.; Hyakutake, K.; Yabuki, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **64**, 688 (1991)
- Ohtake, Y.; Kobayashi, T.; Itoh, S.; Asabe, H.; Yabuki, M.; Murakami, N.; Ono, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **67**, 636 (1994)
- Ohtake, Y.; Kobayashi, T.; Asabe, H.; Murakami, N.; Ono, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1789 (1995)
- Ohtake, Y.; Kobayashi, T.; Itoh, S.; Asabe, H.; Yabuki, M.; Ono, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **66**, 756 (1993)
- Ohtake, Y.; Kobayashi, T.; Asabe, H.; Murakami, N.; Ono, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1643 (1998)

日本語表記参考文献

- 大武義人, 小林智子, 伊藤茂樹, 浅部仁志, 矢吹増男, 村上信直, 小野勝道: 日本ゴム協会誌, **67**, 698 (1994)
- 大武義人, 小林智子, 伊藤茂樹, 浅部仁志, 矢吹増男, 小野勝道: 日本ゴム協会誌, **66**, 504 (1993)
- 大武義人, 小林智子, 浅部仁志, 矢吹増男, 村上信直, 小野勝道: 日本化学会誌, **4**, 325 (1996)
- 渡邊智子, 大武義人, 浅部仁志, 村上信直, 小山文夫, 大村浩, 古川睦久: 日本ゴム協会誌, **80**, 409 (2007)
- 大武義人, 五味洋子, 小林智子, 伊藤茂樹, 百武健一郎, 矢吹増男: 日本ゴム協会誌, **64**, 677 (1991)
- 大武義人, 小林智子, 五味洋子, 伊藤茂樹, 百武健一郎, 矢吹増男: 日本ゴム協会誌, **64**, 688 (1991)
- 大武義人, 小林智子, 伊藤茂樹, 浅部仁志, 矢吹増男, 村上信直, 小野勝道: 日本ゴム協会誌, **67**, 636 (1994)
- 大武義人, 小林智子, 伊藤茂樹, 浅部仁志, 矢吹増男, 小野勝道: 日本ゴム協会誌, **66**, 756 (1993)

*

*

*

*

*