高温セット乾燥法をモデルとした熱処理の破壊じん性値への影響[†]

暮 沼 侑 士* 村 田 功 二** 中 野 隆 人**

Effect of Thermal Treatment on Fracture Toughness of Wood Specimen Dried by Modeled High-Temperature Setting Method

by

Yuji KURENUMA *, Koji MURATA ** and Takato NAKANO **

The high-temperature setting method may be put to practical use in Japanese sawmills for drying square timbers including pith. In order to prevent splits and cracks, green timber is softened by heating and then rapidly dried at high temperature in low humidity air, so as to generate compression stress on the surface. In this study, we perform wedge splitting tests to obtain the fracture energy, and discuss how thermal treatment affects the timber's fracture toughness.

Spruce specimens were curved to perform the wedge splitting test. The curved air-dried specimens impregnated with sufficient distilled water to imitate green wood. Two sets of timber specimens were used: the first set, to test the degradation caused by the initial heating process, and the second set, to examine the further degradation effects attributable to the so-called drying set process. The wet specimens were heated for 12 hours, at one of four temperatures (105°C, 85°C, 75°C and 65°C) in saturated humidity air. For the drying set process, those specimens initially heated at 85°C were dried for 12 hours in four temperature conditions (120°C, 90°C, 75°C and 55°C) in low humidity air (33% of relative humidity).

As a result, the fracture toughness of almost all specimens was less than that of the control specimen. In particular, that of heated wet specimen was lower with increasing process temperature. This also seems to be based on the thermal decomposition of wet hemicelluloses, since wet hemicelluloses are thought to decompose at 80–90°C. The specimen dried at 55°C displayed the least toughness of all. As this glass transition temperature of wet lignin is approximately 60°C, this specimen was probably insufficiently softened to prevent splits and cracks from occurring on the surface.

Key words: Square timbers, High-temperature setting method, Wedge splitting test, Fracture toughness, Thermal decomposition

1 緒 言

心持ち正角材特有の材面割れを抑えるために、初期蒸煮により材温を上げた後、一気に高温低湿状態で乾燥を進める高温セット乾燥法の実用化が進められている。^{1)~6)}この方法では背割りを入れずに正角材が乾燥でき、乾燥時間も短くすることができる。高温乾燥によって正角材の表層に顕著な引張セット層が形成され、乾燥が終了した材の表層に存在している強い圧縮応力が材面割れを生じにくくしているためと考えられている。^{7)~9)}しかし従来の天然乾燥材に比べると強度低下が見られ、¹⁰⁾中温乾燥材と比較すると中心部に若干の強度低下がみられる。¹¹⁾さらにねばり（ヤンカ比仕事量）が低下するという報告がある。¹²⁾これら物性値の低下は、高温処理による熱劣化が原因と考えられる。

高温セット乾燥法には、木材の軟化を目的とした初期蒸煮と表層での引張セット層形成を目的とした高温低湿乾燥の2つの熱処理がある。これまでの強度に関する研究では後者の高温乾燥過程による影響が検討されてい

た。初期の蒸煮の影響については、表面割れに与える影響⁵⁾や材色変化に与える影響⁶⁾が検討されてきたが、強度に与える影響を調べた例は少ない。そこで本研究では前処理である初期蒸煮と高温低湿乾燥の両方の影響について考察した。木材を熱処理した場合には強度の低下に加えて破壊がぜい性的になるとされ、武田によってねばり（曲げ仕事量）の変化が確認されている。¹²⁾また木材繊維直交方向の破壊挙動は準ぜい性的であるといわれ、我々はそのひずみ軟化挙動に注目してきた。^{13), 14)}くさび型割裂試験は準ぜい性的なひずみ軟化挙動を観察しやすいとされ、熱劣化による破壊挙動の変化の評価に適していると考えられる。そこで本研究ではくさび型割裂試験を行い、熱処理による破壊じん性値の変化を評価した。

2 実験方法

2・1 試験体

実験にはスプルース気乾材 (*Picea* sp.) を使用した。高温セット乾燥が試みられているスギやカラマツの生材を準備すべきであるが、本実験では試験体の形状が特殊

[†] 原稿受理 平成 23 年 7 月 25 日 Received July 25, 2011 ©2012 The Society of Materials Science, Japan

* 京都大学大学院農学研究科（現 特種東海製紙株）〒606-8502 京都市左京区北白川追分町, Grad. School of Agri., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8502

** 正 会 員 京都大学大学院農学研究科 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町, Grad. School of Agri., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8502

であるため、比較的小径である国産材では試験体の切り出しが難しかった。そこで加工を終えたスプルース気乾材試験体を吸水させることで生材を模倣することとした。試験体は Fig. 1 に示すように、120mm (L) × 80mm (R) × 40mm (T) のブロックに NC ルータで U 字型（間口 28mm, 深さ 32mm）の切り込みを彫り込んだ。その後、糸鋸で幅約 1.5mm のスタータノッチ（深さ 18mm）を切り込んだ。

2・2 熱処理方法

加工を終えた試験体に蒸留水を減圧注入し、2 日以上蒸留水中に静置した。初期蒸着を想定した熱処理として、相対湿度 95% の条件下で、105℃, 85℃, 75℃, 65℃ の 4 段階の温度で 12 時間の熱軟化処理（処理 A）を施した。ここで 105℃ の処理は電気蒸し器（T-fal イージースチーム 616070）を使い、それ以外は恒温恒湿機（東京理器機 KCL-2000）を使用した。この処理で使用した試験体の気乾密度は 544 ~ 572kg/m³ で、吸水時の含水率は約 100%、熱軟化処理終了時の含水率は 55% ~ 76% であった。コントロールとしては熱処理を施さない湿潤試験体を準備した。また、セット乾燥過程を想定した処理として、120℃, 90℃, 75℃, 55℃ の 4 段階の温度で低湿度条件（相対湿度 33%）の乾燥処理を施した。まず、湿潤試験体を一定の条件（温度：85℃, 相対湿度：95%）で 12 時間の熱軟化処理（処理 A）を施した後、12 時間の低湿度乾燥処理（処理 B）を施した。ここで 120℃, 90℃ の低湿度乾燥は水の入った容器を置いた定温乾燥機で行い、それ以外は先述の恒温恒湿機を使用した。定温乾燥機での相対湿度は、湿潤ガーゼを被せた熱電対を配置して、湿球温度を確認した。その後、55℃（相対湿度 52%, 処理時間 24 時間）、50℃（相対湿度 77%, 処理時間 24 時間）、47℃（相対湿度 81%, 処理時間 24 時間）、45℃（相対湿度 83%, 処理時間 24 時間）、20℃（相対湿度 65%, 処理時間 2 週間以上）と連続的に変化させ、気乾状態へと穏やかに調整した。コントロール材として 20℃,

相対湿度 65% の条件で、2 週間以上調整した無処理の気乾材を準備した。乾燥後の試験体の密度は 397 ± 7kg/m³ で、含水率は 14 ± 0.6% であり、目視では表面割れは観察されなかった。なおセット乾燥過程を想定した試験体では、スタータノッチは乾燥後に切り込んだ。試験体数は各条件 2 体であった。

2・3 強度試験

破壊じん性値は Stanzl-Tschegg ら¹⁵⁾によって考案されたくさび型割裂試験で測定した (Fig. 1)。くさびの角度は 17° で、ローラーを介して試験体と接するため摩擦力は無視できるとする。試験は万能試験機（島津製作所 AG-I/100kN）で行い、くさびの速度は毎分 0.5mm に設定した。切欠き先端のひずみ分布を測定するために、試験体の両面からデジタルビデオカメラ (Imagine Source DMK41) で測定した。撮影は毎秒 7.5frame で行い、照明にはハロゲン冷光源を使用した。得られた画像は 1280 × 1024pixel であり、撮影範囲は 28 ~ 45mm であった。試験体への荷重は、ローラーにかかる水平分力 (Fig. 1: P_H) とし、開口変位はクロスヘッドの変位から計算した接触部のくさび幅とした。

2・4 解析方法

くさび型割裂試験から得られた水平分力と開口変位の関係から最大荷重 P を求め、さらに破壊じん性値 G を算出した。Stanzl-Tschegg ら¹⁵⁾は荷重と変位の全積分により破壊に要した仕事量として算出した。しかし本実験では、理由は不明だが試験体の材端まで割裂が進展しなかった。そこで Matsumoto and Nairn によって試みられたひずみ分布のシフト量から微小き裂の進展量を求める方法を採用した。¹⁶⁾微小き裂の進展量 Δa と、それに要した仕事量 ΔJ を水平分力と開口変位の関係から求め、式 (1) によってき裂発生 (0) から任意の時点 (a) までき裂進展に要した単位面積当たりの仕事量 G (破壊じん性値) を算出した (Fig. 2)。

$$G = \int_0^a \frac{\Delta J}{B \Delta a} \quad (1)$$

ここで B は試験体厚さ (40mm) である。この解析ではき裂が材端にまで達しなかったため、試験体にはある程度の弾性エネルギーが蓄積された状態である。その影響を排除するため、き裂開始までに要した仕事量を含めないこととした。一般に木材の破壊試験でのき裂開始点を特定す

Fig. 1 Specimen and wedge splitting apparatus.

Fig. 2 Crack progress Δa and work for opening ΔJ .

ることは難しい。そこで剛性低下は微小破壊によって生じると仮定し、開口変位 δ に対する微小破壊割合の関数を $D(\delta)$ と考え、生存関数 (survival function) を式 (2) によって定義する。微小破壊の発生確率がワイブル分布に従うと仮定し、式 (3) の両辺の対数を二度とると式 (4) を得る。このときワイブルパラメータ m は破壊のモードを反映すると考えられ、その変化点からき裂の発生点を定義することができる (Fig. 3)。

$$S(\delta) = \frac{E\{1 - D(\delta)\}}{E} \quad (2)$$

$$S(\delta) = \exp\left\{-\left(\frac{\delta}{\theta}\right)^m\right\} \quad (3)$$

$$\ln\{-\ln S(\delta)\} = m \ln \delta - m \ln \theta \quad (4)$$

ここで $S(\delta)$ は生存関数、 θ はスケールパラメータである。

3 結果と考察

3・1 最大荷重の変化

くさび形割裂試験の開口変位と水平荷重の関係の例を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。軟化処理の結果では、処理温度が高くなると最大荷重が小さくなる傾向にあった (Fig. 4)。また、低湿度環境によるセット処理では、無処理 (Control) に比べて最大荷重が大きくなる傾向があった (Fig. 5)。最大荷重を無処理試験体 (Control) の値で除した変化率を Fig. 6 に示す。Fig. 6 では最大荷重は各条件 2 体の平均値である。初期の熱軟化を施した湿潤試験体 (●) では、処理温度が高くなるにつれ最大荷重が低下していることが分かる。またセット処理を施した気乾試験体 (○)

Fig. 3 Weibull plot of survival function.

Fig. 4 Crack opening and load curves of wet specimens heated initially.

Fig. 5 Crack opening and load curves of kiln-dried specimen dried in low-humidity air.

Fig. 6 Changes of maximum load in wedge splitting test. A indicates initially heating in high-humidity air and B indicates drying-set treatment in low-humidity air. P means maximum load and P_n means that of control specimen. Error bar indicates each experimental value of two specimens.

では最大荷重が増加している。気乾試験体 (○) は、セット処理を施す前に 85°C の熱軟化処理を行っている。湿潤試験体の結果 (●) より、85°C の熱軟化処理によって強度が約 25% 低下している。それにもかかわらず、乾燥後に最大荷重が増加しているのは、試験体表面に形成されたセット層の圧縮応力が原因していると考えられる。木材の横方向の引張破壊では、材縁にひずみが集中し表層からき裂が発生する。¹⁴⁾ この実験でもき裂の発生箇所は最も応力が集中するスターターノッチ先端の試験体表層付近であると予想される。試験体表層に繊維直交方向に圧縮応力が存在していることで、その分だけ最大応力が増加したと考えられる。

3・2 破壊じん性値の変化

デジタル画像相関法で測定したき裂先端付近のひずみ分布の例を Fig. 7 に示す。それぞれの曲線は測定されたひずみ分布を示し、最も左側の曲線がワイブル解析によって求められたき裂発生時点のものである。ひずみ解析はクロスヘッド変位 0.04mm 毎に行った。Fig. 7 の分布からき裂先端付近では引張ひずみが直線的に増加していることがわかる。ひずみの増加割合が比較的安定したひずみの値

Fig. 7 Shift of strain distributions measured by DIC and observed area. Data are of wet specimens heated at 85°C.

(0.04) を基準にし、ひずみ分布のシフト量 Δa を求めた。

試験体の割裂に要した仕事量 ΔJ と、ひずみ分布のシフト量 Δa から式 (1) によりき裂進展に要した単位面積当たりの仕事量 G を求めた。き裂の進展量と得られた仕事量 G の関係を Fig. 8 と Fig. 9 に示す。初期の熱軟化を施した湿潤試験体では、き裂の進展に従い仕事量 G が増加し、10mm を超えたあたりから集束する傾向に集束する傾向にあることが分かる。木材の繊維直交方向の破壊は準ぜい性的であるといわれ、破壊の進行領域である Fracture Process Zone (FPZ) が存在するといわれている。¹⁷⁾ Fig. 8 での仕事量 G の増加は FPZ の成長過程であると考えられる。また熱軟化処理後にセット処理を施した気乾試験体では、初期には大きな仕事量 G が観察され、その後徐々に低下して一定の値に集束する傾向が見られた (Fig. 9)。今回の試験では幅約 1.5mm のスターターノッチは切り込んだものの、その先端にレーザーブレードによるシャープなノッチは作らなかった。そのため理想的なモード I の破壊とはならず、先述の圧縮応力とも合わせて初期には仕事量 G が大きくなったと考えられる。しかし、き裂の進展過程では理想的なモード I 破壊となっており、き裂進展に要する仕事量 G が集束する値を推測することができれば破壊じん性値が得られると考えられる。そこで Fig. 8 および Fig. 9 の測定データに式 (5) をフィッティングすることで集束値 G_{level} を求め、破壊じん性値とした。

$$G = G_{level} \{1 \pm \exp(-\omega a)\} \quad (5)$$

破壊じん性値 G_{level} の熱処理による変化を Fig. 10 に示す。ここでの破壊じん性値は各条件 2 体の平均値であるが、湿潤試験体 (●) の 65°C と 75°C では 1 体で仕事量 G が集束せず、集束値 G_{level} が得られた 1 体のみの値である。熱軟化を施した湿潤試験体 (●) では加熱温度が高く

Fig. 8 Work per unit area, G , for crack progress of wet specimen heated initially.

Fig. 9 Work per unit area, G , for crack progress of kiln-dried specimen dried in low-humidity air.

Fig. 10 Changes of toughness in wedge splitting test. A indicates initially heating in high-humidity air and B indicates drying-set treatment in low-humidity air. G_{level} means toughness and G_n means that of control specimen. Error bar indicates each experimental value of two specimens.

なるにつれ破壊じん性値 G_{level} が低下し、105°C では 1/4 程度になっているのが分かる。湿潤材のヘミセルロースは 80 ~ 90°C で熱分解が始まるとされている。^{18), 19)} ヘミセルロースはセルロースを補強する役割をもっていると考えられている。このヘミセルロースが熱劣化することで急激な破壊じん性値の低下をもたらしたと考えられる。また、軟化処理後 (85°C) にセット処理を施した試験体 (○) では、破壊じん性値の若干の減少はみられるものの

処理温度による差はあまり見られない。しかし 55℃の処理のみ破壊じん性値が非常に低下した。湿潤木材中のリグニンのガラス転移温度^{20), 21)}は 60℃～80℃、ヘミセルロースのガラス転移温度²²⁾は -10℃とされる。木材の人工乾燥では、蒸煮することでリグニンを軟化させ、乾燥中に生じる引張応力に対して柔軟に変形して割れを防ぐとしている。そしてセット処理工程の初期には材表面で引張応力が生じ、乾燥工程後半では表層で圧縮応力、内部で引張応力になるとされている。湿潤リグニンのガラス転移点以下で乾燥した場合には、いったん軟化処理された材も乾燥途中で温度が下がり柔軟性が失われる。その状態で材表面に引張応力が発生した場合には、微細な割れが生じる可能性がある。微細な割れが表層で生じたとしても、乾燥工程後半で表層付近は圧縮応力に転じるため、乾燥終了後では割れの確認は困難である。くさび型割裂試験のき裂はスターターノッチの先端から試験体内部に進展していくが、その経路付近に微細な割れがあった場合にはその割れを選択的に通過し、き裂進展に要するエネルギーは非常に小さくなると思われる。55℃でセット処理を施した試験体の破壊じん性値が小さくなったのは、表層に生じた微細な割れの影響が考えられる。

3・3 割裂試験での破面の生成

準ぜい性的な木材の破壊には、微小破壊 (microcracking) と繊維架橋 (bridging) が関係していると言われ、破壊エネルギーには後者の寄与が大きいとされる。¹⁷⁾ また接線方向に荷重した割裂試験 (TL システム) よりも、半径方向に荷重した割裂試験 (RL システム) の方が破壊エネルギーが大きくなるため、放射組織の影響が指摘されている。Fig. 11 には本試験の一例として無処理の湿潤試験体の試験終了後の破面を示す。試験を通して一般的な複合材料で見られるような繊維架橋は確認できず、放射組織が割裂破壊で特別な役割を果たしている様子も観察することはできなかった。しかし、Fig. 11 にあるような仮道管が剥がれ、その両端がつながったままのものは数多くみられた。気乾試験体でも数は少なくなるが、仮道管の両端がつながった状態のものは確認できた。き裂発生直後では、Fig. 11 にみられる仮道管よりもさらに多くの架橋があると想像される。仮道管はく離し褶曲することで準ぜい性的な破壊挙動が生じ、破壊に至るまでの仕事量を大きくしている可能性はある。また破壊エネ

ルギーが TL システムより RL システムが大きくなる原因として、細胞配列の違いにより仮道管のはく離に要するエネルギーが、木材の放射面と接線面では異なるのではないかと考えられる。

4 結 言

高温セット乾燥法をモデルとして、初期蒸煮と低湿度乾燥時の熱処理が木材試験体の破壊じん性値に与える影響を検討した。飽水試験体を高相対湿度環境下で加熱し、蒸煮処理 (軟化処理) での熱劣化を調べた。また、85℃で軟化処理した湿潤試験体を低相対湿度環境下で乾燥することで、セット乾燥時の熱劣化を評価した。くさび型割裂試験を行って破壊じん性値を求めた結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 高相対湿度環境下での軟化処理において、木材マトリックス成分の化学的变化であると思われる熱劣化の影響が示唆された。ヘミセルロースの熱分解の影響が考えられる。

(2) 低相対湿度環境下でのセット乾燥処理において、試験体表面に形成されたセット層の影響と考えられる最大荷重の増加が観察された。き裂はスターターノッチ先端の表層付近で始まると考えられ、セット層の圧縮応力が最大荷重の増加に寄与したと思われる。

(3) セット乾燥温度が、リグニンのガラス転移温度以下においては、乾燥による表層割れの存在が考えられた。そのため破壊じん性値が小さくなって現れたと思われる。

高温セット乾燥法での熱劣化が強度に与える影響は、主には高温低湿乾燥工程を中心に検討されてきた。しかし、初期の蒸煮による軟化処理でも熱劣化が生じていることが示唆され、過度の軟化処理は人工乾燥材の破壊じん性値を低下させると考えられる。人工乾燥材のねばりを重視する場合には注意が必要である。

参 考 文 献

- 1) T. Yoshida, T. Hashizume and N. Fujimotos, "High-temperature drying characteristics on boxed-heart square timber of Karamatsu and Sugi", Wood Industry, Vol.55, No.8, pp.357-362 (2000).
- 2) T. Yoshida, T. Hashizume, T. Takeda, T. Tokumoto and A. Inde, "Reduction of surface checks by the high-temperature setting method on kiln drying of Sugi boxed-heart timber without back-splitting", Journal of The Society of Materials Science, Japan, Vol.53, No.4, pp.364-369 (2004).
- 3) Y. Katagiri, N. Fujimoto, S. Mameda and H. Kondo, "Effect of the pre-treatment with high temperature low humidity on the qualities of the kiln dried Sugi boxed-heart square timbers", Wood Industry, Vol.56, No.12, pp.617-620 (2011).
- 4) Y. Katagiri, N. Fujimoto and Y. Murase, "The effect of pre-treatment time in a high-temperature and low-humidity condition on the qualities of Sugi dried boxed-heart square timber", Wood Industry, Vol.60, No.6, pp.262-266 (2005).
- 5) K. Aota, H. Shiroy, W. Kawadu and S. Tsushima, "The relationship between early steaming, the high temperature -

Fig. 11 Fracture surface of a control wet specimen.

- low humidity processing time and material quality of Sugi boxed-heart square timber", *Kyushu Journal of Forestry Research*, No.60, pp.33-38 (2007).
- 6) Y. Teranishi and H. Kaimoto, "Effects of steaming process time and high-temperature, low-humidity drying time on color change of Sugi", *Bulletin of the Nara Forest Research Institute*, Vol.37, pp.59-64 (2008).
 - 7) M. Tokumoto, K. Hokari, T. Takeda, K. Yasue and T. Yoshida, "Distributions of drying set in Sugi and Hinoki boxed-heart square timbers dried by the high-temperature setting method", *Journal of The Society of Materials Science, Japan*, Vol.53, No.4, pp.370-375 (2004).
 - 8) M. Tokumoto, T. Takeda and T. Yoshida, "Effect of subsequent kiln-schedule after the high-temperature setting treatment on internal stresses of Sugi boxed-heart timber without back-splittings", *Journal of The Society of Materials Science, Japan*, Vol.54, No.4, pp.365-370 (2005).
 - 9) M. Tokumoto, M. Kitahara, T. Takeda, Y. Hosoo and T. Yoshida, "Internal stress in Sugi square timber dried by the high temperature setting method –differences between indoor and outdoor storage–", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.59, No.4, pp.279-284 (2010).
 - 10) H. Tsuchihashi and A. Nakajima, "Relation between drying conditions and strength of square posts of Karamatsu in high-temperature setting method", *Journal of the Hokkaido Forest Products Research Institute*, Vol.19, No.3, pp.22-26 (2005).
 - 11) T. Takeda, T. Yoshida, A. Inde, Y. Itoh, T. Hashizume and M. Tokumoto, "Bending strength and joint performance of kiln-dried Sugi boxed-heart timber by the high-temperature setting method", *Wood Industry*, Vol.59, No.7, pp.302-309 (2004).
 - 12) T. Takeda, "Static bending toughness of Japanese larch lumber kiln-dried by the high temperature setting method", *Summaries of Technology papers of Annual Meeting Architectural Institute of Japan (C-1)*, pp.25-26 (2007).
 - 13) K. Miyauchi and K. Murata, "Strain-softening behavior of wood under tension perpendicular to the grain", *Journal of wood science*, Vol.53, No.6, pp.463-469 (2007).
 - 14) K. Murata, H. Nagai and T. Nakano, "Estimation of width of fracture process zone in spruce wood by radial tensile test", *Mechanics of Materials*, Vol.43, No.7, pp.389-396 (2011).
 - 15) S. E. Stanzl-Tschegg, D. M. Tan and E. K. Tschegg, "New splitting method for wood fracture characterization", *Wood Science and Technology*, Vol.29, No.1, pp.31-50 (1995).
 - 16) N. Matsumoto and J. A. Nairn, "The fracture toughness of medium density fiberboard (MDF) including the effects of fiber bridging and crack-plane interference", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol.76, No.18, pp.2748-2757 (2009).
 - 17) I. Smith, E. Landis and M. Gong, "Fracture and fatigue in wood" (2003) John Wiley & Sons Ltd.
 - 18) V. Placet, J. Passard and P. Perre, "Viscoelastic properties of wood across the grain measured under water-saturated conditions up to 135°C : evidence of thermal degradation", *Journal of Materials Science*, Vol.43, No.9, pp.3210-3217 (2008).
 - 19) A. Tejada, Y. Okuyama, H. Yamamoto, M. Yoshida, T. Imai and T. Itoh, "Studies on the softening point of wood powder as a basis for understanding the release of residual stresses in logs", *Forest Products Journal*, Vol.48, No.7-8, pp.84-90 (1998).
 - 20) G. M. Irvine, "The glass transition of lignin and its relevance to thermomechanical pulping", *CSIRO Division of Chemical Technology Research Review*, pp.33-43 (1980).
 - 21) L. Salmén, "Viscoelastic properties of in situ lignin under water-saturated conditions", *Journal of Materials Science*, Vol.19, No.9, pp.3090-3096 (1984).
 - 22) S. S. Kelley, T. G. Rials and W. G. Glasser, "Relaxation behaviour of the amorphous behaviour the amorphous components of wood", *Journal of Materials Science*, Vol.22, No.2, pp.617-624 (1987).