スクロースおよびクエン酸を混合した スギ粉末の熱流動に及ぼす粒子サイズの影響†

梶川 翔平* 曹 基宇* 久保木 孝*
田中 聡一** 梅村 研二** 金山 公三**

Effect of Particle Size on Thermal Flow of Japanese Cedar Powder Combined with Sucrose and Citric Acid

by

Shohei KAJIKAWA*, Kiu CHO*, Takashi KUBOKI*,
Soichi TANAKA**, Kenji UMEMURA** and Kozo KANAYAMA**

This paper proposed molding of wood powder with natural binder, which is composed of sucrose and citric acid, for effectively fabricating wood product without synthetic resins. In the proposed method, optimization of particle size is important for improving the thermal fluidity during the molding and reducing the milling cost. Thermal flow testing of wood powder with natural binder was carried out in order to investigate the effect of particle size on thermal flow of wood powder with natural binder. When binder content was 30~40 wt%, the thermal flow pressure changed depending on the particle size, and the optimum one was the particles, which passed 2.8 mm mesh sieve and be on 2.0 mm mesh sieve, for decreasing the flow pressure. In a case that the particle size was smaller than the optimum size, the flow pressure increased because the slipping plane propagation was prevented. In the case that the particle size was larger than the optimum size, the flow pressure also increased due to an increase in the force for crashing the particles. Based on the results of thermal flow testing, molding testing was carried out. When the particle size was optimum, products were fabricated successfully in a wide range of binder content, which was 30~50 wt%, because the flow pressure was low.

Key words:

Molding, Thermal flow, Wood, Powder, Japanese cedar, Natural binder, Sucrose, Citric acid

1 緒 言

プラスチックごみの大量廃棄にともなう海洋汚染が問題となっている。欧州を中心に、使い捨てプラスチック削減のための政策が打ち出されており、2018年には食卓食器類、マドラーおよびストローなどの使い捨てプラスチックの禁止が提案されている¹⁾。そのため、既存のプラスチックを代替する低環境負荷材料に関する技術開発は急務である。低環境負荷材料の1つとして、木質系材料が提案されている。特に、木質系材料は、計画的な植林および伐採によって、持続的な利用が可能である上、カーボンニュートラル²⁾な特性を持つ。

木質系材料をプラスチックの代替材料として利用するためには、製造技術の効率化が必要である。プラスチック材料はプレス成形、射出成形および押出し成形などによって様々な形状に加工できるため、大量生産が可能である³⁾。これに対し、木質系材料は個体差が大きく、異方性も有するため、プラスチックと比べて加工が難しい。混練型木質・プラスチック複合材(混練型WPC)など、プラスチックと同様の手法で成形加工できる手法も開発され

ているが、成形時において木質系粉末を流動および接着させるバインダとして、ポリプロピレンやポリエチレンなどの石油由来の熱可塑性樹脂を多く使用する⁴⁾。

木質系粉末のみを用いて、成形加工する手法も研究が進められている。適切な水分・温度状態下にて加熱処理された木質系粉末は、熱流動性や自己接着性を示し、成形加工が可能であることが明らかになっている^{5)~8)}。しかしながら、成形時における木質系粉末の熱流動性が乏しく、安定的に製品を得ることが難しい。一方、木質系粉末の熱流動性は、構成成分の加水分解によって生成された糖類によって、もたらされる⁹⁾。したがって、バインダとして糖類を木質系粉末に添加すると、木質系粉末の熱流動性が向上し、成形不良の抑制、ならびに成形品の物性向上につながると考えられる。

著者らは、これまでに代表的な糖であるスクロースや、スクロースに対してクエン酸を混合したものをそれぞれ天然系のバインダとして用い、木質系粉末を成形加工する手法を提案した^{10), 11)}。本手法にて用いる天然系バインダは、加熱によって、溶融および分解反応が生じる。過度

† 原稿受理 令和元年 11月 11日 Received Nov. 11, 2019 ©2020 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 電気通信大学 大学院情報理工学研究所 機械知能システム学専攻 〒182-8585 調布市調布ヶ丘
Dept. of Mechanical and Intelligent Systems Engineering, The University of Electro-Communications, Chofu Gaoka, Chofu 182-8585.

** 京都大学 生存圏研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄
Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University, Gokasho, Uji 611-0011.

に分解反応が進むと成分の揮発が生じるため、成形に悪影響を及ぼす。このため、熔融時に分解反応をとまなわないう一般的熱可塑性樹脂と比べ、温度調整が極めて重要である。これまでに、適切に温度を調整することによって、木粉が良好に流動し、高い強度・耐水性を有する成形品を得られることを確認した。特に、スクロース・クエン酸混合物をバインダとして用いた場合、クエン酸によって糖類が加水分解され低分子化することによって¹²⁾、高い熱流動性が発現する。さらに、糖類とクエン酸がエステル結合することによって、成形品に強度および耐水性をもたらす^{13),14)}。このため、本手法は有効であり、成形品は既存のプラスチックの代替として利用できる可能性がある。

一方、提案手法における適切な木粉の粒子サイズは、明らかになっていない。既往の調査^{10),11)}では、混練型 WPC の場合と同様に、微粉碎した木粉を使用してきたが、木粉の微粉碎にはコストがかかる。粒子が大きい場合、木材が元々有している繊維構造がある程度残存するため、繊維強化によって、成形品の強度が向上する可能性もある。

本研究では、木粉の粒子サイズが熱流動性に及ぼす影響を調査した。様々な粒子サイズの木粉に対して、スクロースおよびクエン酸から構成されるバインダを混合し、ノズルを用いた流動試験を実施することによって、熱流動性が高まる粒子サイズを明らかにした。また、試験結果を考察するため、流動時の試料の断面を観察した。さらに、成形試験を実施し、板状の成形品を作製することによって、熱流動試験結果の妥当性を検証した。

2 供 試 材 料

木質系素材として、(株) 島田小割製材所にて作製されたスギチップ（東京産・樹皮なし）を使用した。辺材や心材の区別はされていない。粉碎機（大阪ケミカル（株）製 ワンダーブレンダー D3V-10）を用いてチップを粉碎した後に、目開きが異なる 6 種類のふるいを用いてふるい分けした木粉を実験に使用した。Table 1 に、木粉粒子のサイズを示す。本実験では、木粉の粒子サイズ d を、粒子が残したふるいの目開き d_1 、および通過したふるいの目開き d_2 を用いて、以下の式にて定義した。

$$d = \frac{d_2 + d_1}{2} \quad (1)$$

Fig. 1 (a)~(c)に代表的な木粉外観を示す。粒子を拡大して観察すると、Fig. 1 (d) に示すように、繊維状の仮道管から構成されていた。粒子の表面も繊維方向と一致しており、粉碎時に仮道管に沿って割れたことがわかる。

バインダとして、スクロースとクエン酸（無水）の混合物を使用した。なお、スクロースおよびクエン酸はいずれもナカライテスク（株）にて製造されたものを使用し、混合比は 1:1 とした。

木粉とバインダの混合方法について説明する。まず、材料の含水状態を一定とするため、80℃の送風乾燥器（ヤマト科学（株）製、送風定温乾燥器 DK340S）にて 24 時間、

Table 1 Particle size of wood powder.

Particle size d [mm]	Sieve opening [mm]	
	Mesh on d_1	Mesh pass d_2
0.25	0 (None)	0.5
0.75	0.5	1.0
1.5	1.0	2.0
2.4	2.0	2.8
3.4	2.8	4.0
4.8	4.0	5.6

Fig. 1 Appearances of powder.

木粉およびバインダを乾燥した。その後、所定の濃度になるようバインダを溶かした水溶液に、木粉を投入し、攪拌することによって、木粉とバインダを混合した。攪拌後、再び 80℃の送風乾燥器にて 48 時間乾燥することによって試料を得た。試料のバインダ含有率 B を 20, 30, 40 および 50 wt%にするため、混合時におけるバインダ水溶液の濃度は、3.8, 5.7, 7.4 および 9.1 wt%に調製した。

3 熱 流 動 試 験

3・1 熱流動試験方法

熱流動試験には、当研究室にて作製した装置を使用した。Fig. 2 に装置の概略を示す。パンチおよびノズルには、合金工具鋼 (SKD11)、それ以外の部品については機械構造用炭素鋼 (S45C) を用いた。試料を Fig. 2 (a) に示すノズルから押し出し、その際の荷重の変化を測定することによって、試料の熱流動性を評価した。

試験手順としては、まず試料をコンテナに投入し、所定時間 t_h 予熱した。予熱後、パンチを一定速度 v_p にて押し込むことによって、試料をノズルから押し出した。試料が流出する際におけるパンチ面圧挙動の概略を Fig. 2 (b) に示す。まず、パンチの押し込みによって、試料はノズルから押し出されることなく圧縮され、それとともなってパンチ面圧は上昇する。所定の面圧まで上昇すると、試料はノズルから流出し始める。この時、面圧の急激な上昇がストップし、その後は面圧が上下しながら推移する。本実験では、流出開始時のパンチストローク s を 0 mm とした上で、 $s=5\sim15$ mm の区間 (Fig. 2 (b)) における平均面圧 P_a を

Fig. 2 Schematic diagram of thermal flow test.

Table 2 Thermal flow test conditions.

Container inner diameter d_c [mm]	30
Nozzle diameter d_n [mm]	2, 4
Nozzle length l_n [mm]	10
Punch velocity v_p [mm/s]	0.1
Temperature T [°C]	180
Pre-heating time t_h [min]	5
Mass of sample m [g]	30
Particle size of wood d [mm]	0.25, 0.75, 1.5, 2.4, 3.4, 4.8
Binder content B [wt%]	30, 40, 50
Maximum pressure P_{max} [MPa]	200

求め、熱流動性を評価した。 P_a が低いほど、試料の熱流動性が高いと考えた。最大面圧 P_{max} を加えても、試料が流出しない場合は、流出不可とした。

Table 2 に熱流動試験の条件を示す。試験温度 T は既往の調査¹¹⁾に基づき、試料が最も良好に流動する 180°C とした。パラメータとして、木粉の粒子サイズ d およびバインダ含有率 B を変化させた。

3・2 試料の断面観察方法

流動時における粒子の状態を調査するため、試験を途中で中断し、コンテナ部およびノズル部に残存した試料の断面観察を行った。観察用試料を装置から容易に取り出すため、Fig. 2 (c) (i) に示すようなノズル径 $d_n=4\text{mm}$ の割型ノズルを使用した。試料を取り出した後に、ノズル部が割れないようにエポキシ樹脂（日産レジン（株）製、クリスタルレジン）に埋めた状態で試料を半分に切断した（Fig. 2 (c)）。切断面を粒度 P60, P400 および P800 の研磨紙にて研磨後、マイクロスコプ（（株）キーエンス製、VHX900F）にて観察した。

3・3 流動時のパンチ面圧に及ぼす粒子サイズの影響

ノズル径 $d_n=2\text{mm}$ の場合において、粒子サイズ d がバ

Fig. 3 Effect of particle size d on thermal flow curve

($T=180^\circ\text{C}$, $d_n=2\text{mm}$).

Fig. 4 Effect of particle size d on average flow pressure

($T=180^\circ\text{C}$, $d_n=2\text{mm}$).

インダ含有率 $B=50\text{wt\%}$ の場合、いずれの d においても良好に流動した。 d の影響はほとんど見られず、試料流出時における P はおよそ一定にて推移した。特に、ノズル径 d_n よりも大きい d においても良好に流動した。これは、試料がノズルに流入する際に、粒子が破碎したためだと考えられる。 $B=30\text{wt\%}$ の場合も、全ての d において試料はノズルから流出した。一方、流出時の P は激しく上下し、なおかつ d によってその大きさは変化した。

Fig. 4 に粒子サイズ d が試料流出時の平均面圧 P_a に及ぼす影響を示す。バインダ含有率 B が多い場合 ($B=50\text{wt\%}$)、 d が P_a に及ぼす影響は小さい。一方、 B が 30~40 wt% まで少なくなると、 d が小さい条件にて P_a が高くなり、特に $d=0.75\text{mm}$ にてピークを示した。 d がさらに大きくなると P_a は低下し、 $d=2.4\text{mm}$ 近傍にて最小となる。 $d=2.4\text{mm}$ 以上になると、 P_a はゆるやかに増加するものの、 $d=0.25$ および 0.75mm の場合よりも低い値となった。上記の結果を踏まえると、本実験におけるノズル径 $d_n=2.0\text{mm}$ の条件において、試料の熱流動性が最も高まる粒子サイズ d は 2.4mm である。

3・4 流動時における試料断面の状態

Fig. 5 に、内径 $d_n=4.0$ mm の割型ノズルを用いて、試験を実施した際の試料断面を示す。試験を中断するまでのパンチ面圧 P は、 $d_n=2.0$ mm のノズルを用いた際と同様に粒子サイズ $d=0.25\sim 0.75$ mm といった細かい粒子の場合に大きくなり、 d が大きくなるにつれて P が低下する傾向を示した。Fig. 5 を見ると、いずれの粒子サイズ d においても、ノズル部に向かう流線が確認された。また、 d が大きい場合、Fig. 5 (c) に示すように、粒子が折れ曲がりながらノズルへ流入し、繊維構造がある程度維持されたままノズル内を流動していく様子が確認された。ノズルへの流入部近傍の断面に着目すると、粒子サイズ d が大きいと (Fig. 5 (b) $d=2.4$ および (c) $d=4.8$ mm)、長く連続したクラックが多く見られた。これに対し、Fig. 5 (a) $d=0.75$ の場合、クラックは微小かつ断続的であった。

Fig. 5 Cross section of powder flowing ($d_n=4$ mm).

Fig. 6 Appearance of cracks ($d_n=4$ mm).

Fig. 6 にクラック近傍を拡大した観察像を示す。(a) $d=0.75$ および (b) $d=4.8$ mm のいずれにおいても、クラックは粒子界面に沿って生じていた。木粉の流動は、粉碎によって得られた元々の粒子界面、もしくは、仮道管などの繊維界面が滑ることによって、粒子の破碎をともないながら生じると考えられる。弱部にて滑りは生じるため、除荷時に作用する外力、或いは、内力の影響によって主な滑り面が、開口部として現れたと考えられる。Fig. 6 (a) に示すように、 $d=0.75$ mm の場合、元々の粒子が小さいため、クラックが他の粒子にぶつくと折れ曲がっている。これに対し、 $d=4.8$ mm の場合、Fig. 6 (b) に示すように、元々の粒子が大きいと、粒子に沿ったクラックが長く連続している。すなわち、長く連続した滑り面が生じやすい d が大きな条件で高い熱流動性が発現したと考えられる。

上記を踏まえ、粒子サイズ d が熱流動性に及ぼす影響 (Fig. 4) を考察する。最も熱流動性が高まる $d=2.4$ mm を基準に考えると、 d が 2.4 mm より小さいと、流動時に長く連続した滑り面が生じにくくなるため、 d の減少にともない熱流動性は低下する。一方、 d が 0.75 mm より小さくなると、熱流動性はやや向上する。これは、木粉の粒子が微細になっていることから、木粉とバインダの混合時において、両者がなじみやすくなったためと考えられる。 d が 2.4 mm より大きいと、長く連続した滑り面が生じやすくなる一方、ノズル流入時における粒子の破碎に必要な力が大きくなる。このため、 d の増加にともない、熱流動性は徐々に低下する。

4 成形試験

4・1 成形試験方法

成形試験には、熱流動試験と同様に、当研究室にて作製した装置を使用した。Fig. 7 に装置の概略を示す。パンチおよびノズルには、合金工具鋼 (SKD11)、それ以外の部品については機械構造用炭素鋼 (S45C) を用いた。Fig. 7 に示すように、コンテナ内の試料をパンチにてプレスすると、試料がノズルを通してキャビティ内へと流動する。キャビティに試料が完全充填すると、 $l_c \times w_c \times h_c$ のプレートが得られる。試験手順としては、まず試料をコンテナに投入し、所定時間 t_h 予熱した。予熱後、パンチを一定速度 v_p にて押し込み、試料をキャビティへと流動させた。パンチ面圧 P が P_{max} (200 MPa) に達したら、パンチをストップし、金型を冷却した。金型温度が 80°C を下回るまで冷却した後、成形品を金型から取り出した。Table 3 に成形

Fig. 7 Schematic diagram of molding test.

Table 3 Molding test conditions.

Container inner diameter d_c [mm]	30
Nozzle diameter d_n [mm]	10
Nozzle length l_n [mm]	25
Length of cavity l_c [mm]	90
Width of cavity w_c [mm]	50
Height of cavity h_c [mm]	4
Punch velocity v_p [mm/s]	0.1
Temperature T [°C]	180
Pre-heating time t_h [min]	5
Quantity of sample m [g]	30
Particle size of wood d [mm]	0.25, 2.4, 3.4
Binder content B [wt%]	20, 30, 40, 50
Maximum pressure $P_{\max}$ [MPa]	200

Fig. 8 Appearances of molded plates (Particle size $d=2.4$ mm).

条件を示す。粒子サイズ d およびバインダ含有率 B が成形性に及ぼす影響を調査した。

4・2 成形性に及ぼす粒子サイズの影響

Fig. 8 に、 $d=2.4$ mm の場合における代表的な成形品の外観を示す。バインダ含有率 $B=20\sim50$ wt% の範囲で成形品を得ることが可能であった。 $B=40$ および 50 wt% では、金型に完全充填しており、色ムラの少ない均一な成形品が得られた。 $B=30$ wt% では、キャビティに完全充填しているものの、所々に色の薄い箇所や、凹凸が見られた。成形品の色の变化は、加熱によるバインダの反応や、バインダ・密度の偏りによって生じる。金型内において大きな温度分布がない本実験においては、バインダの反応は場所によらず均一であったと考えられるため、色の变化は主にバインダや密度の偏りによるものと考えられる。 $B=20$ wt% になると、試料の充填不足によって全体的に色が薄くなり、端部には欠けが生じた。

Table 4 に粒子サイズ d が成形性に及ぼす影響を示す。成形性は、完全充填 (S)、端部未充填 (D) およびキャビティ内の流動不可 (F) にて評価した。 $d=2.4$ および 3.4 mm では、 $B=30\sim50$ wt% の範囲で完全充填した成形品が得られた。しかしながら、 $d=0.25$ mm の場合、完全充填が可能な

Table 4 Effect of particle size d on moldability.

Binder content B [wt%]	Particle size d [mm]		
	0.25	2.4	3.4
20	F	D	D
30	D	S	S
40	S	S	S
50	S	S	S

S: Success (Completely filling in cavity)
D: With defect (No filling at edge portion)
F: Failure (No flowing into cavity)

Fig. 9 Effect of particle size d on pressure variation during molding ($B=30$ wt%).

B の範囲は $40\sim50$ wt% に縮小し、 $B=20$ wt% では成形が不可能であった。

Fig. 9 にバインダ含有率 $B=30$ wt% の場合における成形時のパンチ面圧 P の変化を示す。いずれの粒子サイズ d の場合においても、2回の面圧の折れ曲がり（ピーク）が確認された。木粉の成形加工において、Fig. 3 でもみられたように、ノズルから試料が押し出される際や、流動方向が変わる際に圧力のピークが発生する⁸⁾。本実験では、1回目のピークは試料が流動してノズルから押し出された点 (Fig. 9(ii))、2回目のピークはキャビティ底部に試料が到達し、流動方向が変化した点 (Fig. 9(iii)) と推測できる。

1回目のピークを本実験における流動開始点と仮定し、ストロークに対するパンチ面圧挙動について考察する。粒子サイズ $d=2.4$ および 3.4 mm の場合と比べ、 $d=0.25$ mm では成形時におけるパンチ面圧 P が全体的に高い傾向を示した。また、最大面圧である 200 MPa に達した際のストローク s は、 $d=0.25$ mm の場合が最も小さい。これは、試料をキャビティ端部にまで流し込む前に、 P が $P_{\max}$ (200 MPa) に達し、成形を終了したためである。粒子サイズが小さい $d=0.25$ mm にて面圧が高くなる傾向は、流動試験にて見られた傾向と一致しており、流動試験結果は妥当であると言える。

本結果を踏まえると、試料の熱流動性を高めることによって成形性を改善するためには、粒子サイズ $d=0.25$ mm まで微粉碎する必要はなく、 $d=2.4$ や 3.4 mm といった比

較的大きな粒子が望ましいと考えられる。成形性の改善は成形品の物性向上につながる一方で、 d が大きい場合、成形品に対して Fig. 5 および 6 で見られたような長く連続したクラックが入りやすい可能性が考えられる。今後は良好な成形性を示した粒子サイズの範囲で、粒子サイズが成形品の物性に及ぼす影響を検討する必要がある。

5 結 言

天然系バインダであるスクロースおよびクエン酸を混合したスギ粉末の成形において、粉碎コスト低減および粒子サイズ適正化を目的として、粒子サイズが熱流動性に及ぼす影響を調査した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 粒子サイズ d が 0.25 mm (0.5 mm メッシュパス) から 4.8 mm (4.0 mm メッシュパス, 5.6 mm メッシュオン) に至るまで、様々な試料の熱流動試験を行った結果、いずれの d においても直径 $d_n=2$ mm のノズルから試料を流出させることが可能であった。
- (2) 粒子サイズ d が熱流動に及ぼす影響は、バインダ含有率が少ないほど顕著に現れ、直径 $d_n=2$ mm のノズルを用いた場合、 $d=2.4$ mm (2.0 mm メッシュオン, 2.8 mm メッシュパス) の際に流動時の圧力が最小となった。また、 d が小さい場合よりも、大きい場合の方が全体的に低い流動圧力を示した。
- (3) 流動物の断面を観察したところ、粒子サイズ d が大きい場合ほど、流動時における滑り面に起因して発生したと考えられる長いクラックが確認された。連続的な長い滑り面の発生が、熱流動性の向上に寄与すると考えられる。
- (4) 粒子サイズ d が異なる木粉を用いて成形試験を試みた結果、 d が小さい木粉 ($d=0.25$ mm) よりも、大きい木粉 ($d=2.4$ mm や、3.4 mm (2.8 mm メッシュオン, 4.0 mm メッシュパス)) の方が型への充填性が良好であった。これは、 d が大きい木粉の方が、成形時における試料の流動圧力が低いためである。
- (5) 成形時における試料の熱流動性を高めることによって、型への充填性を高めるためには、必要以上に素材を微粉碎する必要はなく、適正な粒子サイズが存在する。

本研究は JSPS 科研費 16K18265, および京都大学生存圏研究所 2016 年度生存圏ミッション研究としての助成を受け、実施したものである。ここに記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) H. Yamakawa, "Policies against single-use plastics: overview of EU and other countries", *Material Cycles and Waste Management Research*, Vol.29, Issue 4, pp. 294-303 (2018).
- 2) Y. Yuyama, "Carbon neutral", *Journal of the Agricultural Engineering Society, Japan*, Vol.71, Issue 8, p.762 (2003).
- 3) T. Takayama, "Introduction", *Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity*, Vol.56, Issue 657,

- pp.882-884 (2015).
- 4) K. Kojiro and Y. Furuta, "Wood plastic composite and its trend in standardization", *Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity*, Vol.55, Issue 637, pp.98-102 (2014).
- 5) O. V. Startsev, B. N. Salin, Yu. G. Skunridin, R. M. Utemesov and A. D. Nasonov, "Physical properties and molecular mobility of the new wood composite plastic "thermobalite"", *Wood Science and Technology*, Vol.33, pp.73-83 (1999).
- 6) I. Takahashi, Y. Tomita, T. Sugimoto, Y. Kikata and Y. Sasaki, "Thermoplastic flow behavior of steamed wood flour under heat and compression", *Wood Science and Technology*, Vol.44, pp.607-619 (2010).
- 7) S. Okada, T. Iizuka, K. Yamaishi, M. Mitani, T. Miki and N. Takakura, "Examination of injection molding properties of nozzle and attempt of product filling into mold in injection molding of only steamed bamboo powder", *Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity*, Vol.53, Issue 620, pp.821-825 (2012).
- 8) S. Kajikawa and T. Iizuka, "Injection molding using only 200 °C steamed bamboo powder by controlling metal mold temperature", *Procedia Engineering*, Vol.81, pp.1186-1191 (2014).
- 9) S. Kajikawa and T. Iizuka, "Effect of water-soluble components mass on the fluidity of the steam-treated bamboo powder caused by heating and compression", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.64, Issue 5, pp.381-386 (2015).
- 10) S. Kajikawa, M. Horikoshi, S. Tanaka, K. Umemura and K. Kanayama, "Molding of wood powder with a natural binder", *Procedia Engineering*, Vol.207, pp.113-118 (2017).
- 11) S. Kajikawa, M. Horikoshi, T. Kuboki, S. Tanaka, K. Umemura and K. Kanayama, "Fabrication of naturally derived wood products by thermal flow molding of wood powder with sucrose and citric acid", *BioResources*, Vol.15, Issue 1, 1702-1715 (2020).
- 12) P. S. Bailey and C. A. Bailey, "Organic chemistry - A brief survey of concepts and applications-", Fourth Edition, Chapter 10 (1989) Allyn and Bacon.
- 13) K. Umemura, O. Sugihara and S. Kawai, "Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard", *Journal of Wood Science*, Vol.59, pp.203-208 (2013).
- 14) K. Umemura, O. Sugihara and S. Kawai, "Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard II: effects of board density and pressing temperature", *Journal of Wood Science*, Vol.61, pp.40-44 (2015).