木材プラスチック複合体 (WPC) 研究の展望*

種 田 健 造**

Review of Research in Wood-Plastic Composite

by

Kenzo TANEDA

(Hokkaido Forest Products Research Institute, Asahikawa)

アメリカ原子力委員会 (USAEC) が、同国のウェストバージニア大学等に対し、木材へのプラスチックモノマーの注入と放射線照射による重合によって製造される WPC (Wood-Plastic Composite) の研究に支援を始めたのが1959年ごろであるが、その後約10年間で企業化への努力を含めた一連のプログラムには一応の終止符が打たれている。WPC 関係文献を通覧すると、1960年代前半の報告は大部分がアメリカにおけるものであったが、後半に至り、これが多数の国に波及し、1967年ごろよりアメリカ以外の国の研究が多くみられるようになって¹⁾いる。WPC は現在、その研究段階を一応終えたところであるが、新しい材料として研究面に登場してきた当初の数年間におけるはなばなしさから考えると、その企業化への試みは、やや少なくなりつつあるように見受けられる。しかし複合材料である繊維強化プラスチック (FRP) が、その研究から開発への展開を始めた時期は WPC の10~20年前であることを考えると、WPC が多彩な技術的展開をみせるには、なお多少の年月を要し、現在は徐々に一般への浸透が進みつつある時期である²⁾と考える。

WPC については、本誌では後藤²⁰⁾が木材の化学加工全般にわたる解説のなかで比較的簡単に触れているほか、わが国における関連の解説も多数に^{21)~27)}のぼっている。著者²⁸⁾は、1969年当時、手もとにあった海外各国における WPC の文献について、すでにその概要を解説した。しかし、その後も新しい研究ならびに技術が多く発表されているので、ここでは、さきの解説で触れていない比較的最近の海外文献を取りまとめることにした。紙数の都合で、特許および国内の関係文献の紹介は割愛したが、これらについても取りまとめる機会を得た

いと思っている。とくに1968年以降の日本の WPC 関係文献数は、他のいずれの国よりも多く、その内容も多岐にわたっている。

1 1967年までの研究

USAEC から各機関に支援した WPC 研究が、一応の見通しを得た段階で、一般への普及を目的とした解説が1962年ごろよりみられるようになった^{29)~35)}。これらには、放射線法について、化学工業への意義、新材料のもつ魅力、予想される用途、原料、技術、経済性、将来性などが論じられているが、その大要はわが国における WPC の解説と異なるところは少ない。しかし、アメリカのこのように豊富な調査費を使った大規模で組織的なデータが基礎となっている報告は日本にはみられない。

ダウケミカルの Kenaga³⁶⁾はスチレン-溶媒-水系における重合において、ポリマー生成量はエタノールが最もよく、ついでジオキサン、アセトンであり、寸度安定化はアセトン、ジオキサン、エタノールの順に低くなった、また電子線照射は γ 線よりも寸度安定効果が大きい³⁷⁾が、引張強度、摩擦係数への影響は小さい等の結論を得ている。1963年には USAEC 年報に Kent³⁷⁾らの報告がみられる。1964年に行なわれた USAEC 支援の研究者による第4次契約者会議において、Kent³⁸⁾はメタクリル酸(MA)とメタクリル酸メチル(MMA)の逐次二段注入法が WPC の寸度安定化に好影響を与えること、酸素の影響を除くと注入された MMA は 2 Mrad でほぼ完全に重合し、酢酸ビニル(VAc)は sugar maple, birch 中で 0.6 Mrad でほぼ完全に重合するが、空気中ではこれより多量の放射線を必要とし、とくに white pine 中の VAc は 10 Mrad でも重合しないと報告した³⁹⁾。

1965年、Feibush³⁹⁾は耐圧容器中での塩化ビニル(VC)の注入、重合、-78℃での常圧処理法を報告し、寸度安定性、各種の物性のほか、化学抵抗性、耐火性

* 本報を「海外各国における木材プラスチック研究概況(第3報)」(Outlines of Research on Wood-Plastic Composite in Foreign Countries, III)とする。

原稿受理 昭和48年5月18日

** 北海道立林産試験場 旭川市緑町

図1 重合完結に必要な総線量への線量率の影響

能の測定を行なっている。1966年 Kent⁴⁰⁾ は木材中での各種モノマーの重合に必要な線量を検討し図1に示すように poplar, maple, birch では、線量率 0.1 Mrad/hr でその線量は MMA 1.0 Mrad, スチレン 60-アクリロニトリル40モノマー (SAN 60-40) 2.7 Mrad であり、線量率が10倍になれば必要線量が約2倍となり、また難燃剤 Phosgard の添加により必要線量はやや小さくなり、white pine 中ではやや線量を多く必要とするとの結果を得ている。また Roberts⁴¹⁾ はアクリル化合物、改良スチレンおよびビニル化合物による41樹種の放射線法 WPC 8000 ポンド以上を USAEC が選定した78企業に送り、いろいろな製品の試作を行なって、その材質および経済面の評価を68社から受け取り、これを表Iのように取りまとめている。

表I WPC の特性評価

特 性	企業よりの回答数			
	良 好	部分的に良	不 良	不 明
被 削 性				
の こ ひ き	27	2	0	39
平 削 り	21	1	0	46
研 削	31	0	2	35
丸削り、彫刻等	25	6	2	35
き り も み	11	4	3	50
接 着 剤 接 合				
接 着 性	12	0	2	54
仮 接 着 性	9	0	7	52
重 量 増 加	3	12	14	39
吸湿性と寸度安定性	15	6	3	44
ポリマー分布均一性	0	0	10	57
そ り	3	0	8	57
汚 染 抵 抗	3	0	8	57
コ ス ト	5	6	16	41

被削性をはじめ、接着性、吸湿性、寸度安定性に対する評価は高いが、マイナス面としては、重量増加がその労賃や輸送費の上昇を招くこと、強酸、強塩基の汚染には比較的弱いことなどのほか、さらに単板におけるそり、ねじれ、もろさ、ポリマー分布の不均一および接着などの面から WPC 化技術の立ちおくれが指摘されている。コストは WPC の材質の向上から期待で

きる市場の将来性を考慮しても、これを受け入れうる価格であるとする回答は全体の 1/4 を下まわり、問題を投じている。そのほか、WPC から製作した63種の試作品のうち、材質および価格の両面から有望と認められたものは、オフィス用家具、刃物類の柄、物差し、標識(野外彫刻)、成形用単板など5種に過ぎなく、きびしい評価がなされている。

1967年、Kent⁴²⁾ らは8種のモノマーの選択、橋かけ剤、可塑剤の添加について検討した。まず最も一般的に使われる MMA および SAN60-40 のほか優れた注入液を見いだすことに目標がおかれた。その結果、表IIの組合せが推奨されたが、なお機械的、物理的テストが必要としている。また可塑剤については、

表II 良好なコポリマー系

モノマー組成	必要線量	ポリマー特性	原料コスト
スチレン 85	2.2 Mrad	硬く強じん	0.18\$/lb
ビニリデンクロライド 5			
TPTM 10	0.8 Mrad	硬く強じん	0.16\$/lb
ビニリデンクロライド 85			
MMA 10			
TPTA 5	1.0 Mrad	硬く強じん	0.16\$/lb
ビニリデンクロライド 50			
MMA 50	1.0 Mrad	ゴ ム 状	0.23\$/lb
エチルアクリレート 90			
ビニリデンクロライド 10	1.0 Mrad	ゴ ム 状	0.18\$/lb
エチルアクリレート 50			
ビニリデンクロライド 50	1.0 Mrad	ゴ ム 状	0.21\$/lb
エチルアクリレート 50			
アクリロニトリル 50	1.0 Mrad	ゴ ム 状	0.23\$/lb
エチルアクリレート 80			
アクリロニトリル 20	1.0 Mrad	ゴ ム 状	0.23\$/lb
エチルアクリレート 80			

TPTM: Trimethylol propane trimethacrylate (橋かけ剤)

TPTA: Trimethylol propane triacrylate (橋かけ剤)

MMA には Saniticer 630 と Aroclor 5460 (ともにモンサント社製) が適しており、前者は可撓性に富み後者はもろい、Saniticer 141 は MMA および SAN 60-40 に添加して耐火性を与える、スチレン添加用可塑剤としては Aroclor 5460 が重合時の必要線量を低下させるなどを明らかにした。アメリカンマシンアンドファンダリー社の Golas⁴³⁾ らは、シラキウス大学 Meyer 教授らの指導による同社の触媒加熱法を紹介し、この方法が放射線法よりも製造コストの面で優れていることを報じた。イギリスの Laidlaw⁴⁴⁾ は一般科学技術者向けの WPC との解説を行ない、WPC は

その材質と製造コストから考えて、建材または荷重支持材料としては十分な適応性がなく、その適用範囲は寸度安定性、深みある仕上り、表面の美しさなどが重要な要因となる分野にとどまると推論している。スウェーデンの Aagaard⁴⁵⁾ は3か年間の pine-MMA 系の研究成果を発表し、重合に要する線量（これは USAEC⁴⁰⁾の結果とほとんど一致）を求め、心材および放射組織以外の組織への浸透は良好なこと、硬度、寸度安定の向上などを認めた。しかしその他の物性の向上は重量増加率から当然な結果であり、グラフト重合は線量、試片の形態、溶媒ならびに木材の膨潤に依存し、処理材中の水分の吸収量は終局的には未処理材と大きな差はないが、拡散速度が変化し、平衡に達するまでに要する時間が長くなることを明らかにしている。

2 1968年以降の研究

2・1 アメリカ

1968年西バージニア大の Loos⁴⁶⁾ は WPC の吸水に伴う寸度変化を調べ、その ASE（抗膨潤能）は SAN 60-40 処理材が MMA 処理材よりも大きい、ポリマー添加率50%程度の WPC がポリマー添加率のより高い処理材よりも大きい、広葉樹の方が針葉樹の処理材よりもやや大きい等を明らかにし、これらはすべて処理中の木材の膨潤によるバルキング効果のためで、ポリマー添加率の高い場合は処理後期に重合収縮が起こるためとしている。シラキウス大の Siau⁴⁷⁾ らは WPC の強度、動的弾性係数、誘電率、交流比抵抗などの物性を測定し、一つのモデルの想定のもとに理論式を導き比較検討を加えた。

1969年には Ellwood⁴⁹⁾ らは WPC の物理および機械的性質を取り扱い、4 樹種 4 系統のモノマー（MMA、MMA88-Phosgard 12、SAN60-40、エチルアクリレート 80-AN 20）を用い⁶⁰Co からの γ 線によって重合、統計的解析を行なってポリマー添加率による機械的性質の向上を明らかにし、側面かたさ11倍、摩耗抵抗7倍、横圧縮強度6倍等の高い向上を得るものの、横引張強度(34%)など向上率の低い場合もあることを示した。ASE の測定は吸湿で行ない、SAN 60-40 の処理材が良好であったが、Loos⁴⁶⁾ の場合（吸水）のようになかほどのポリマー添加率に極大を示すことはなく、その添加率の上昇とともに向上する傾向がみられた。ついで Meyer⁵⁰⁾ らの研究であるが、WPC に使う新しいモノマーとして t-Butyl styrene および Heiman-Gulf epoxy monomer をあげ、これらは蒸気圧が低いので加熱重合中のモノマー損失が少なく、重合による収縮が小さいので空隙充てん率の高い WPC を製造でき、かたさおよび曲げ強度の上昇は MMA の場合よりも大きいとしている。また southern pine の各種改質処理を解説した報文のなかで、WPC 処理につ

いてとくに詳細な比較検討を行ない⁵¹⁾、細胞壁への浸透の重要性を述べている。Daavettila⁵²⁾ は CCl_4 を使った MMA およびスチレンの WPC について研究し、かたさ、曲げ強度、圧縮強度および耐水性が上昇、衝撃強度は50~70%減少する結果を得た。

1970年には Meyer 一派の Timmons⁵³⁾ による WPC の物理的特性についての論文があるが、筆者はまだこれ入手していない。Kenaga⁵⁴⁾ は高沸点のスチレン型モノマーの触媒加熱重合について、多彩な内容の研究を行なっている。すなわち Vinyltoluene、t-Butylstyrene (TBS) および Monochlorostyrene を使うと包覆なしで重合を遂行でき、数種の橋かけ剤をTBSに加えると重合時間が短縮され、モノマーロスが減少する、Dimethyl fumarate とのコモノマーは耐摩耗性が向上する、エポキシ樹脂によるこれら WPC の接着は polyethylene imine 前処理によって向上する、防火剤としては Tris (2, 3 dibromo propyl) phosphate が最も効果があり、強度の低下も少ない、合板パネル製作において単板中のモノマー重合と接着を同時に行なうことは他に得がたい利点があるなどをその内容としている。

1971年 Timmons⁵⁵⁾ は WPC における細胞膜中のポリマー分布に関して、オートラジオグラフィおよび電子線分析法を用いて測定し、乾燥試片に直接モノマーを拡散させるよりも溶媒交換によって細胞膜へのモノマーの拡散が容易となり、約19%のポリマーが沈着、なかでも複合細胞間層中でポリマー濃度が最も高くなっていることを示した。Boyle⁵⁶⁾ らは VC などビニルモノマー類の木材中での放射線重合と WPC の物性について検討を行なっている。

1972年 Ellwood⁵⁷⁾ らは4種のビニルモノマーによる木材処理の寸度安定効果について検討し、SAN 60-40 が最もよく、MMA、エチルアクリレート (EA) の効果はやや小さい、防火剤の Phosgard の添加でさらに低下する、一般に乾燥試片の1000時間水中浸せきによる ASE は30% RH 平衡から85% RH 平衡にいたる ASE にほぼ一致する、SAN 60-40 を十分に添加した WPC はポリエチレングリコール(PEG)やフェノール樹脂を30~40%添加したものとほぼ同一の ASE でビニルモノマーの含浸率が低い範囲では細胞内腔への分布状態が良くないため ASE が比較的低い値にとどまるとしている。また Siau⁵⁸⁾ らは数種のモノマーを使った WPC の火管法試験を行ない、Phosgard C-22-R の効果を検討している。スチレン型モノマー処理材は濃煙を発するが、MMA 系では本質的に無煙であること、燃焼速度は可燃材料の質量に反比例すること、Phosgard による耐火性の向上は大きくはないが、通常の防火性塩類よりは有効であることなどが確認されている。

2・2 ソ連

ソ連では WPC よりも強化木 (フェノール-アルデヒド系樹脂圧縮処理) に関する研究がより多くみられたが、ここではビニル系樹脂処理に限って紹介する。Lebedev, Karpov⁵⁹⁾ 一派の研究が多い。

1969年, Ivanov は未処理材と WPC について, 乾湿繰返しによる膨潤圧の減少および乾湿両状態における機械的強度を測定し, WPC 処理の改質効果を評価するための最少限のプログラムを提案している。Khrulev⁶⁰⁾ は WPC 接着の問題を取りあげ, pine と birch のブロック状試片のスチレン注入加熱重合材をフェノール樹脂およびレゾルシノール樹脂接着剤で接着したところ, 前者では浸せきによるはがれが多く, 未処理材に比べて接着強度が低下し, 接着剤自体も弾性変化を示したが, 後者では未処理材よりも接着力が高く, 耐水性も大きいことを報告している。Glukhov⁶¹⁾ らは birch 中のスチレンと MMA の放射線重合動力学およびその物理・機械的性質を研究した。スチレンは, 30~35 Mrad, MMA は 1~2 Mrad でそれぞれほぼ重合を完結する, birch では γ 線照射 (35 Mrad) によって曲げ強度, 衝撃曲げ強度, せん断強度がそれぞれ 1360→767 kg/cm², 0.53→0.05 kg·m/cm², 142→106 kg/cm² に減少し, 5 Mrad 以上の照射は好ましくないことを認め, また MMA 処理による曲げ強度, 衝撃曲げ強度, せん断強度の増加は, 重量増加 27% および 75% でそれぞれ 47%, 3%, 9% および 75%, 45%, 37% となる, 吸水後の曲げ強度の減少は未処理 53% に対し処理材は 27% と少ない, などの結果を得ている。腐朽のこくずの処理に関する Tyutikov⁶²⁾ らの研究は興味深い。すなわち乾腐菌によって部分的に腐朽させたのこくずを使用し, プラスチックと混和させて加圧し, 新鮮なのこくずを使用した場合よりも強いボードを製造しうるが, これは菌が木材のセルロース-リグニン間の結合の加水分解開裂を起こし, つぎの圧縮過程で単離したリグニンがバインダーとしての働きをなし, 通常のパインダーを用いて調製されるボードとは著しく異なった性質を与え, これは 1~2 年間野外に貯えたのこくずの利用開発の可能性を示すものとしている。

1970年, Vikhreva¹²⁹⁾ らはのこくずに過酸化ベンゾイル (BPO) を添加したスチレンおよび無水マレイン酸の混合物を含浸させ, 加圧, 加熱重合し, 3 次元のコポリマーを形成したことを報じた。加圧成形材料はベンゼン抽出によってポリスチレン, 続いてアセトン抽出によりスチレン-無水マレイン酸コポリマー (Stiromal) を与え, さらに抽出残渣を 72% 硫酸によって加水分解すると, アセトン抽出により単離された Stiromal が得られた。成形材料の赤外線吸収スペクトルは,

木材の OH 基が無水マレイン酸と反応していること, Stiromal の遊離 OH 基の存在していることを示し, またこの材料のパネルが湿気に強い抵抗を示すことを明らかにしている。

1971年, Lebedev⁶³⁾⁶⁴⁾ らは木材中でのビニルモノマーの重合に有機燐化合物および遷移金属塩化物の有効なことを報じている。すなわち, 10~30% の (RO)₃PO (I), (RO)₃P (II) または (RO)₂P(OH) (III) (R-は methyl, ethyl, butyl, phenyl または cresyl の各基) を MMA に添加すると, 放射線重合が促進され, 重合完結に必要な線量を低くすることができ, その促進活性の順位は Me>Et>Bu, I>II>III であるという。またスチレンおよび SAN 60-40 に ZnCl₂, NiCl₂ または CrCl₃ (CCl₄ 溶液として) などを添加し, aspen に注入すると放射線重合速度が 10~15 倍に増加し, その活性度はスチレンで CrCl₃>NiCl₂>ZnCl₂, SAN 60-40 で CrCl₃, ZnCl₂>NiCl₂ の順となった。この塩類の効果について一つの理論が提案されている。Vikhreva⁶⁵⁾ はさきのスチレンと無水マレイン酸ののこくずへの含浸に加えて無水コハク酸を添加して浸透重合させると, セルロースやリグニンの OH 基がエステル化され, これらが木材成分と化学結合をもつことを示唆した。Zoldners⁶⁶⁾ らはスチレンを用いて含水率による birch への注入, 重合についての影響を検討し, 乾燥材よりも湿潤材の方が注入量多く, その重合速度も含水率が 0.4% から 20% に増加すると 5.7 倍に増大することを示した。Karpov⁶⁷⁾ らは birch と aspen を用いて木材中のビニルモノマーの重合完結に必要な線量を調べ, MMA の場合, 必要線量は線量率とともに増加し, 物理, 機械的性質は線量率に関係なく改善されるとした。MGF-9 または PN-1 で処理した WPC はフェノールまたはエポキシ樹脂接着剤でよく接合し, 高品質のラミネートを与えるという。

1972年, Lebedev⁴⁸⁾⁶³⁾ らは前述の報告に引き続いて有機燐化合物の効果に関する論文を発表した。すなわち, MMA と種々の有機燐化合物の 9:1~7:1 の混合液を birch に注入し, γ 線照射重合する場合, dibutyl-, diethyl-, dimethyl-, tributyl-, triphenyl-, tricresyl- の各燐化合物 または triphenyl- 亜燐酸化合物等は重合を促進するのみならず, WPC に防火性を与え, その引張り, 曲げ強度等は Tributylphosphate 使用の場合 10% 添加で最も大きく増加することを報告している。

2・3 西欧

(1) 西ドイツ——1970年, Reinsch⁶⁹⁾ は木材への水の吸収について論じ, プラスチックの注入と塗布によって与えられる耐水性について述べている。1971年, Burmester⁷⁰⁾ は WPC に適した木材として beech,

maple, birch, pine などの辺材, モノマーとして MMA, スチレン, VC, ユリア, フェノールなどをあげ, 重合法は放射線法と触媒加熱法両者に大差なしとし, 注入には WAN 法つまり水-アルコール-非極性有機溶媒-モノマーの順に置換する膨潤注入について解説を加えている。1972年, Burmester⁷¹⁾ はまた pine および beech について種々の寸度安定化処理による膨潤, 収縮の測定を行ない, PEG, HCHO, タンニン酸-HCHO, 無水酢酸, 加熱処理 (250℃) などによる処理材は寸度安定化を示したが, フェノール樹脂および MMA による処理材はその効果がきわめて小さいことを示した。この報告で WPC の ASE が低いという結果が得られたのは, この試験が水蒸気の吸収速度を問題とせず, 平衡状態における膨潤のみを取りあげているためと考えられる。Orth⁷²⁾ はスチレン注入材の照射によって WPC を得, その構造は一種のスチレン-木材 グラフトコポリマーであると述べている。

(2) フランス——1969年, Guillemain⁷³⁾ らは放射線法で得られた WPC におけるポリマー・木材の結合について論じている。すなわちスチレン, ジオキサン, アセトンおよびエタノールまたは水の 4 成分注入液で beech を処理し, 放射線によりリグノセルロース成分に化学的な結合および橋かけ結合を行ない, 寸度安定性の優れた WPC を得た。この方法は細胞膜構造の変化を伴うものであったが, 純モノマー, モノマーの水エマルジョンまたは溶剤との混合モノマーなどを注入液とした WPC は寸度安定性が低いという。しかし Laizier⁷⁴⁾ らは MMA, SAN 60-40, 不飽和ポリエステル, MMA とアクリルアミド, N-ビニルピリジンおよび N-ビニルカルバゾールなどとのモノマーならびにスチレン, MMA などのモノマー・溶剤・水系の注入液を用いて放射線法 WPC の研究を行ない, 注入液および処理条件の選択により, 種々の物性をもつ WPC の調製が可能であり, これらの処理法のうちスチレン, MMA などの基本的モノマーに, AN, N-ビニルカルバゾールをそれぞれ混合した注入液を用いた場合は, 比較的小さなポリマー添加率で高い寸度安定性が得られるとしている。

(3) イギリス——1969年に Hills⁷⁵⁾ らおよび Dalton⁷⁸⁾ らの放射線法 WPC のイギリスでの発展に関する総説がみられる。普通材のモノマー注入, 重合並びに WPC の物性, 潜在的な用途について解説が加えられ, 刃物の柄をはじめ, ブラシ背板, 楽器用材, スポーツ用品, 標的などに適する WPC の製造条件が検討され, SAN 60-40 を sycamore に注入するプロセスが推奨され, また比較的安全な ash を用いた WPC も sycamore を用いたものに匹敵する物性をもっているとし, 軟材を WPC 用に用いるにはなお検討を必要と

することなどを述べている。ついで同国林産試験場における開発研究として, WPC の将来の商業的発展性についての Laidlaw⁷⁶⁾ の展望がみられる。開発へ向けた各工業分野間の協力, 潜在的な応用面, 放射線法と触媒加熱法における注入, 重合, 加工などの技術面を述べている。さらに Hills⁷⁷⁾ は WPC の製造, 性質および用途について, 特にフローリングに的をしぼった解説を行ない, ワックスまたはラッカーを用いないで, 耐久力のある光沢を出し, 温度や湿度の変化する環境におけるその大きい安定性, セントラルヒーティングのふん囲気に適し, 湿気の大きい湿ったコンクリート上にさえも施工の可能なことが述べられ, Wantage には γ 線照射プラントが設置され, 注入装置も近くに併設されて, 民間の利用に供されるようになっていたことを伝えている。1971年, Hills⁷⁹⁾ らは木材をはじめファイバーボード, コンクリートなど多孔材料の注入法, 注入液の選択, 複合体の製造法およびプラスチックと組み合わせた複合体の物性について検討を加えている。1972年, Hills⁸⁰⁾ は放射線法 WPC を侵食性の環境で使用するための新しい材料とし, これを Curifax と命名し, これが新式の電解法塩素プラントにおいて48個の塩素発生セルの間を結ぶ通路に使用されていることを報じ, これは Harwell における WPC の最初の大規模な応用であるとしている。そのプロジェクトプログラムについての解説のほかゴルフクラブヘッド, 刃物の柄などの実用例を紹介している。

(4) スイス——1972年 Garratt⁸¹⁾ らは高度に分岐したモノカルボン酸を合成し, そのビニルエステル (Veova 10 と Veova 911) を VA に添加したモノマーを注入液として WPC を試作した。このモノマーは安価であり, 重合完結に要する線量が少ない (MMA の約 1/2) 利点をもち, gaboon の WPC の物性は摩耗抵抗が MMA, SAN 60-40 よりも優れ, かたさと吸湿量は MMA と SAN 60-40 の中間, 寸度安定性は MMA よりやや低いと報告した。この WPC はコスト安で, 触媒加熱法でも活用可能であり, 工業化に有利であるとのべている。

2・4 北欧およびカナダ

(1) フィンランド——1969年, Miettinen⁸²⁾⁸³⁾ らはスチレンに不飽和ポリマーを添加した混合物でファイバーボード表面を処理する提案を行ない, 触媒硬化と線型加速器での電子線硬化による各種処理ボードの3~8か月にわたる天然暴露試験による比較を行ない, 触媒硬化塗膜には期間中にモザイク模様が現われるなど日光による後硬化現象がみられ, この防止のため10%の軟かなゴム状樹脂を添加することが検討された。しかし電子線硬化塗膜にはそのような変化は現われず, 硬く良好であり, ボードを塗膜面を外側にして曲げた場

合、触媒硬化では塗膜に、電子線硬化では基材にそれぞれ破壊が起こるといふ。Rotkirch⁸⁴⁾ はファイバーボード塗装における放射線、触媒両法の経済性について検討し、加速器法がその塗膜の優秀性による市場効果を配慮しなくても充分に有利であり、この種の多面⁸⁵⁾の製造工業に利用しようと結論している。Stromberg⁸⁵⁾ らは、この国の材による WPC 試験で、その市場性、強度および均一注入性から birch が最も一般的に用いられる材であるが、重合でひずみの発生が比較的大きいので、強い年輪成長組織をもつ関係でひずみの発生の少ない pine に目をつけたが、その心材は一般に注入性が良好でないことから、辺材の多い熱帯産の pine (訳注 Mexican pine) へのポリエステル、スチレン系注入と ⁶⁰Co 放射線により WPC 化を試み、その圧縮、曲げおよびせん断強度ならびにかたさを測定し、かたさは板目面および柃目面で約 7 倍、木口面で約 4 倍となったが、せん断強度の増加は小さく (40%)、Scotch pine と比較するとかたさのみにおいて勝るが、これは熱帯産の pine へのモノマー浸透量が大きく材内に広く均一に注入されるためで、熱帯産の pine が WPC 製造用に適した木材であるとしている。Tammela⁸⁶⁾ はネステ社の開発した WPC の触媒法について解説している。同社法の特長は注入液がスチレンを主体とするもので、重合時の高温障害をさけるため重合抑制剤としてブタジエンの低分子量プレポリマーおよびそのコポリマーを添加していることで、このため実用的な重合時間でしかもピーク温度が 80℃ を越えることがないように重合させることが可能としている。Birch と alder が最適樹種で、かたさおよび摩擦抵抗に優れること、水蒸気の吸収速度が小さくなり、屋内での吸湿によるトラブルは起こらないが、長期にわたる浸水または屋外での日光、雨雪への暴露に対しては、乾燥時にしばしばクラックが生ずるため WPC は屋内用のみにすすめうるものとし、またネステ社の研究センター、ヘルシンキ空港および種々の工場通路などでの WPC フロアの実用テスト例が紹介されている。Autio⁸⁷⁾ らはその 4 か年の研究のまとめとして WPC の工業的な原料として最適なのは birch であり、alder は結果は良いが生産量が充分でなく不適とし、不飽和ポリエステル、スチレン系が MMA より安く、物性が良好で注入液として適しており、さらに WPC パッケージフロア一年間の酷使状況およびスキー裏板として使用した結果の報告を行なっている。

(2) カナダ——1969年に Davies⁸⁸⁾ らの WPC 放射線法重合に関する動力学的な研究がみられる。Pine と birch 中で種々の注入率の MMA の重合を線量率を変えて調べ、重合速度は反応中増加し、モノマー注入率の高い方が大きい、重合完結に要する線量は注入

率により減少する、birch 中での重合で線量率を 1/10 にすると最高温度は 25℃ 低下し、重合線量の線量率係数は注入率 43% および 83% でそれぞれ 0.45 および 0.38 となることなどを述べている。ついで Desai^{89,90)} らは yellow birch と white pine ならびに MMA と SAN 60-40 を用いた触媒加熱法 WPC の耐候性を Xenon アーク Weather Ometer を用い、1000 時間 ASTM サイクルに準拠した方法によりテストした。WPC は未処理材より表面割れに抵抗を示し、一般に SAN 60-40 の WPC が MMA よりも、また birch が pine よりも WPC 素材として優れているとしており、しかし WPC はコスト高であるから、その利用は、コストの高いことが問題とならないほどの高級な用途に限定されるもので、この試験で得た程度の耐候性は現在コストの低い多くの市販表面処理製品にて得られており、WPC は屋外用としては適していないとしている。

(3) デンマーク——1969年、Singer⁹¹⁾ は beech および pine に MMA, VA および SAN 60-40 を注入した放射線法 WPC について加工性、接着性、曲げ強度、かたさ、吸水および寸度安定性ならびに密度と大型試片におけるポリマー分布などの技術的諸問題を検討した。MMA では曲げ強度とかたさおよび寸度安定性を改善するが、加工性および接着性が低下する、SAN 60-40 では曲げ強度の向上は小さいものの、かたさの向上が大きく、寸度安定性を大きく改善し、しかも加工性と接着性に大きな困難をもたらさない、VA は特筆すべき改善を示さない等を結論している。1971年、Dalager^{92,93)} および Singer⁹⁴⁾ らは WPC の電子線重合について報じている。すなわち oak と maple の 4 mm 厚単板試片、不飽和アクリルプレポリマーと MMA の混液に線量節約のため tri-methylol propane, tri-methacrylate を少量添加した注入液を用い、条件を適当に選択して、注入単板を単一パルスにおける線量率 10⁶ Mrad/min での 10 MeV 電子線により約 3 Mrad 照射して硬化することができ、かつこの線量では木材の劣化は非常に少なく、電子線照射による WPC 製造は経済的にも有望としている。またアクリルおよびポリエステル塗料ならびに maple および oak のアクリル注入パッケージフローリングの電子線硬化がコンクリートおよび圧縮セメント (砂, モルタル, 石膏) に注入したビニル化合物の γ 線照射とともに検討されている。

(4) ノルウェー——1970年 Lunde⁹⁴⁾ はモノマーの注入と重合による構造材料としての木材の物性の改良に関して、⁶⁰Co による γ 線と電子線照射による方法を主体として説明し、また触媒加熱法にも触れている。ここでは WPC 処理に適するモノマー種類およびノルウ

エー材について解説を行なっている。

2・5 東欧

(1) オーストリア——1969年, Proksch⁹⁵⁾ は copper, beech と MMA, MMA プレポリマー, その CCl_4 , メタノール溶液を注入液として, γ 線照射により WPC を調製検討している。材の注入性はよく, ポリマー添加率は70%にまで上昇し, これは完全注入に相当し, 重合完結には 2~4 Mrad 必要で, 最適条件で調製した WPC はかたさ 3~4 倍, 圧縮強度と曲げ強度は1.7倍, 膨潤は0.6倍となる, 純 MMA 注入の WPC が最もよく, プレポリマーは末端の蒸発ロスを減少させるが, 寸度安定性が低くなるとした。同氏はまた, オーストリアにおける放射線硬化 WPC の研究 (1968~1969) を解説し, spruce, beech および ash を MMA または SAN 60-40 で注入し, spruce では夏材部分の多いほど良好な注入性を示すこと, ash には若干の注入抵抗のみられること, 純 MMA の WPC が最良の機械的性質を与え, CCl_4 または Phosgard C-22-R の添加により WPC の発炎性が低下し, 寸度安定性は SAN 60-40 での WPC が優れていることを示した。1971年同氏⁹⁷⁾ はさらに, 寸度安定性を保つ WPC が, AN 70%以下, MMA 30%以上からなる混合モノマーに少量の橋かけ剤, たとえば無水マレイン酸またはエチレンジメタクリレートを添加して注入することによって得られ, MMA をそのプレポリマーと置き換えても良好な結果を与えることを示した。Arledter⁹⁸⁾ は MMA その他のモノマーで WPC を調製し, その物理化学的性質の検討を行なっている。

(2) チェコ——1969年, Pesek⁹⁹⁾ は pine, fir, poplar および beech の各材に MMA を注入し, pine には 1.5~2 Mrad, 他材には 2~2.5 Mrad で重合を完結して WPC を得, この際木材中の水分は重合を促進させ, また Br, Cl 含有量の大きい有機ハロゲン化合物 (たとえば $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$) を添加しても重合は同様に促進され, 殺虫能を与え, 材の発炎性を低くさせるとしている。同氏¹⁰⁰⁾ はまた, ポリエステル, スチレン系の放射線法 WPC について, 線量を一定に定めて照射した場合, ポリエステルのみの場合よりも硬化が速く, 高温で行なった場合には線量がより少なくてすむとし, さらに VC およびその木材中での放射線重合について, 20℃では VC の重合転化率は線量と直線関係を示し, beech 中ではその転化速度がいくぶん低く, 木材中 VC に 85~90%の転化率を達成するには 0.75~1.75 Mrad の線量を必要とし, 100%転化は不可能であり, VC に10%程度の MMA, スチレンまたは VA を添加して VC の WPC の欠点を改良することを試みたが, この重合は VA を除き阻害されたと報じている。¹⁰²⁾¹⁰³⁾ 1970年には Pesek は beech を用い, 不飽和ポリエス

テル・スチレン系注入液の放射線硬化に関するスチレン量, 線量率, 硬化速度によるかたさへの影響を調べ, スチレン含量は硬化に必要な線量には影響しないことを認めた。続いて放射線重合する際の温度効果を調べ, 温度上昇により硬化線量を少なくでき, たとえば70%のスチレンを含むポリエステル樹脂の硬化は80℃で1 Mrad 以下である, 木材に注入されるといづれの樹脂も硬化はおくれ, 1:2 Cr 複合体染料はアゾ, アンスラキノン系染料よりも禁止作用は小さい, わずかな線量の照射でも80℃で後硬化するか BPO を添加して照射するなどにより WPC を調製できることを示した。¹⁰⁴⁾

(3) ポーランド——1970年 Czajnik¹⁰⁵⁾ らは種々の木材腐朽菌による pine 腐朽材および oak 腐朽材にポリ VA, MMA, エポキシ樹脂およびユリアホルムアルデヒド樹脂を注入し, 圧縮強度, 比重を増加, 吸湿, 吸水性を減少させた。最良の結果はエポキシおよびユリアホルムアルデヒド樹脂で得られ, 他はやや劣るとしている。1971年, Lipovszky¹⁰⁶⁾ らは linden, 純ポリ MMA および触媒加熱重合の linden-MMA-WPC のクリープと応力緩和の比較研究を行ない, WPC ではクリープひずみが天然木材の35~55%, 純ポリマーの10~22%に減少, 応力緩和抵抗を改良することを示した。天然木材を基準にして, 応力緩和に対する抵抗の増加は WPC で 85~204%, 純ポリマーで 140~445%である。Lawniczak¹⁰⁷⁾ は beech にラウロイルパーオキシサイド (LPO) を触媒として MMA またはスチレンを注入, 加熱して WPC を得た。その形状の変形率変化はポリマー添加率の上昇によって次第に減少する, 急速なクリープが起こる限界温度はポリマー添加率とともに高くなり, この WPC に横方向圧力をかけた場合には, 温度80℃まで天然材より高い抵抗を示すことを報告した。Helinska¹⁰⁸⁾ らは birch と beech に MMA:メタノール:水:LPO=75:20:3:1の液を注入し, 75℃に24時間加熱重合し, 機械的性質を改良したが, 老化サイクル処理 (水中浸せき, 凍結, 融解, 80℃への加熱) によりその機械的性質は未処理材より速く低下していくものの, 18サイクル後でもなお WPC の方が未処理材よりも高いことを示した。1972年 Lawniczak¹⁰⁹⁾ は MMA, スチレンまたは VA を注入, 照射または触媒加熱法にて WPC を調製, この際, 照射強度が高いと機械的性質が低下し, 人体危険度も高くなる, ガス系触媒はモノマーロスをもたらすので液相重合が推奨され, WPC 注入液として高粘度 barisol M-10 の BPO, LPO, AIBN 添加液, 1.5% BPO または1% LPO 添加のスチレンがよく, これよりも触媒濃度が高いと結果は不良となるとした。また同氏はスチレン, VA を注入した材を溶融パラフィン中で加熱重合し, この浴がモノマーの蒸発を防止し, その90%以上をポ

リマーに転化することを示した。

(4) ハンガリー——1968年 Czvikovszky¹¹⁰⁾ は、木材への放射線効果、セルロースの放射線グラフト重合、木材中の放射線重合、放射線重合による表面塗装、WPC 製造と物性、単一モノマー、2成分モノマーおよびポリマー・モノマー系からの WPC、化学法WPCおよび WPCの経済性とその用途が論じている。また Dobo¹¹¹⁾ らは beech と ironwood にスチレン、ポリエステル系液を注入、 γ 線またはシクロヘキサジペロオキサイドによる40~80℃での加熱重合を行なった。照射中の熱放散は均一で、むら、クラックのない WPC が得られ、ポリエチレンは電子線によって橋かけされ、¹¹²⁾ 熱抵抗を増加することを認めた。さらに Kolosváry¹¹²⁾ らはビニルモノマーの注入とその後の放射線硬化によって得られる木材改質の可能性について詳細な評論を行ない、VA、スチレン、VC、MA、オレフィンアクリルニトリル、これらの混合物およびポリエステルなどを使った WPC について記述している。1972年 Hedvig¹¹³⁾ らは WPC の誘電分光的研究を行ない、その誘電スペクトルが一定の振動数では種々の硬化段階にて温度の関数として、また一定温度では硬化時間の関数としてそれぞれ記録され、段階的な後処理プロセスの存在が示されること、誘電率の変化は WPC 処理により大きくなり、-50℃における可逆的転移と60~80℃における不可逆転移が観察されることを発表した。

(5) 東ドイツ——1972年にプラスチックと木材に関する三つの文献が続けて公表されている。Kusian¹¹⁵⁾ らはプラスチックによる木材代替化の進行について述べ、Uhler¹¹⁶⁾ は木質材料の進展と材料代替化について記し、WPC にも触れている。また Kiosseff¹¹⁷⁾ はソ連のプラスチックによる木材改質に関する研究成果を翻訳し、木材は金属に比べ異方性がある、強度が小さい、吸湿性があるなどのため機械構造材料として使用されていないが、プラスチック化による密度上昇、化学薬品、プラスチック含浸と放射線照射による木材の強化により機械構造材料として使うことが検討されてこようとし、WPC について、その膨潤率の低下、強度の上昇を報告している。

(6) ルーマニア——1970年、Boiciuc¹¹⁴⁾ らは beech のスチレン注入、加熱重合で得た WPC が寸度安定性の向上、吸水率の減少をもたらし、そのスチレン添加量は 320 kg/m³ であったと報じている。

2・6 アジアその他

(1) インド——1968年 Rao¹¹⁸⁾ らは vellapine, silver oak, teak, haldu および tendoo にスチレン (10% CCl₄ 含有)、MMA, VA, SAN 60-40、ジビニルベンゼンまたはジビニルアジペートで橋かけされた VA を減圧法で注入、⁶⁰Co γ 線を照射して WPC を得、

物理的性質を測定、VA 以外のモノマー系で寸度安定性以外の物性 (曲げ強度、衝撃強度、かたさ、耐磨耗性、耐水性) に著しい改良がみられ、vellapine, silver oak, の MMA, SAN 60-40 および橋かけ VA 処理の WPC が優れた物性を示し、さらに silver oak と vellapine に AN, MA, EA および AN の MA, EA, スチレンとの混合物さらにこれらに橋かけ剤としてジビニルベンゼンとジアリルアジペートを用いた注入液を加えて γ 線法 WPC を調製したところ、AN-MA で最良の WPC が得られ、vellapine では混合比 7:3, silver oak では 4:1 で最高の物性となったこと、また SAN 60-40 は必要線量もスチレン-CCl₄ 系より少なく、vellapine で圧縮強度とのかたさの改良されたことを報じている。1970年、Jain¹²⁰⁾ らはジオキサンと水を含む MMA を mango または Andaman padank に注入、 γ 線 2~6 Mrad により WPC を調製、弾性率、曲げ強度、圧縮強度、せん断強度を 4~19%改良している。また Adur¹²¹⁾ らは木材および硫酸カルシウムとポルトランドセメント 80:20 の混合物にスチレン・ポリエステル混合物 50:50~75:25 を注入し、1~2 Mrad で重合、比重、強度、かたさを増加し、WPC は吸水性が減少し、CaSO₄-セメントタイルは酸蝕、吸水性が減少したことを報じた。1972年、Narayanamurti¹²²⁾ は種々のインド材からスチレン、SAN 60-40, VA, ポリエステル・スチレンといった注入液を用いて触媒加熱法で WPC を調製、吸水と圧縮強度を測定、文献値との比較を行なっている。

(2) 韓国——1969年、李¹²³⁾ は WPC の調製法、機械的性質、木材のモノマー注入、重合、その用途などについて17文献を参考にして解説している。また Korean pine と lauan に MMA を注入、BPO で WPC を製し、pine は82%、lauan は 44 %の重量増加を示したが、lauan のポリマー分布は pine に比べて均一であることのほか、WPC の比重、耐水性、かたさ、曲げ強度、圧縮強度等の増加を報告した。さらに 1972年 Pyun¹²⁵⁾ は木材中でのモノマーの γ 線による重合速度は VA>MMA>スチレンの順でしかも southern yellow pine および Japanese red pine 中で最も大きい、ドロノキ属の木材は注入性が最高である、ポリ VA は照射する前の注入材には適切な塗膜を形成したが、ゼラチンは不均一な膜を与える等を明らかにした。

(3) 台湾——1970年 Tsai¹²⁶⁾ はチロース、抽出物を除いた浸透性の辺材と心材中で VA を BPO によって重合し WPC を得たことを報じている。

(4) パキスタン——1971年 Ahmad¹²⁷⁾ らは木材、ジュート、農産廃物 (麦わら、稲わら) およびセルロースにスチレン、MMA および AN を注入、 γ 線重合し、はっ水性、抗菌性および寸度安定性をもった製品を得、

また水、過酸化水素、 HCl 、 HClO および CCl_4 中でのセルロースへの照射効果の測定を行ない、ジュート・ポリマー複合体は強度の低下をみたが、EA を使った複合体は摩耗抵抗の増加が認められた。¹²⁸⁾

(5) 南アフリカ連邦——1971年 Basson は南アの潜在的高級材とみられている pine、ユーカリ属の木材から種々にモノマーの WPC を調製、注入条件を検討、モノマー分布を塗料や放射デンストメータによって測定し、また顕微鏡により細部構造も検討し、モノマー純度、木材中の禁止剤、酸素含量、染料濃度および線量率と転化率との関係について報告を行なっている。また機械的性質および耐候試験では WPC の改質効果の確認を行なっている。

3 結 び

以上海外各国の WPC の研究概況を紹介したが、まず USAEC の γ 線放射に関する豊富な研究成果のほか、USAEC が放射線法に固執してその技術の完成を急いでいる間に、触媒加熱法を提案し、コスト面からの有利性を主張したシラキウス大 Meyer⁴³⁾ らの研究が高く評価できよう。数多い USAEC レポート⁴¹⁾ のなかで、Roberts⁴¹⁾ らが78の企業を対象として行なった研究は、WPC の実用性に関するテストからその経済的評価を遂行した点で注目される。ソ連の乾腐菌による腐朽のこくずとプラスチックを混和させたボードの製造⁶²⁾は廃材利用の面で活用の局面を開く可能性をもつものと考えられる。また Lebedev^{43), 63), 99)} らの MMA に種々の有機燐化合物または有機ハロゲン化合物を添加することによって、線量の節減、強度増加、防火性などを同時に与えることを報じた研究も注目に値しよう。イギリスにおいては WPC が新しい電解式塩素工場での通路用床板として使用されており、その成果に興味深い関心がひかれる。またフィンランドの電子線による硬化塗膜が物性および経済性両面からその優秀性が認められた報告⁸²⁾とスチレンを主体とする注入液の重合熱による材への障害を避けるための重合抑制剤の添加、AN-MMA に無水マレイン酸を橋かけ剤として加えた注入液⁹⁷⁾、AN-MA の 7:3~4:1 のモノマー注入液¹¹⁹⁾などからの WPC に良好な物性を期待できる等は重要な発見といえよう。VA はその価格が安いものの、それを注入液とした WPC にみるべき優れた物性が現われないため、VA に適当な橋かけ剤たとえば高度に分岐したモノカルボン酸エステルまたはジビニルアジペート⁸¹⁾を加えて WPC を製造すると、材質的には MMA、ポリエステル・スチレンなどの注入液にならびうる WPC が得られ、かつ必要線量の節減などコスト安の面が少なくないとの報告も見逃せなからう。

しかしながら、ここで WPC のみへの視線から放れて広く材料界に眼をむけると、現時、複合材料の主流

はプラスチックをマトリックスとするもので“繊維強化材料”は構造用として最も有力な未来材料とみなされている。その本質は配向性をもったファイバーや結晶性の高いホィスカーを強固に硬化し固定する点に基礎をおいているといえよう。この種の最初の製品は前述の FRP (ガラス繊維強化プラスチック) であり、ついで有望視されているのが CFRP (炭素繊維強化プラスチック) である。このほか開発されている複合材料として MFRP (金属繊維強化プラスチック)、WRP (ホィスカー強化プラスチック) などがある。これらの金属を用いたすばらしい複合材料は、現在なお航空宇宙方面のみに用いられ、FRP 以外は経済的に成り立たないものが多いといわれるが、今後の発展と秘めた可能性は限りなく大きいものがあるといえよう。

WPC は方向性をもった素材として上記の繊維の代わりに木材が用いられているものであり、やはりこれら“繊維強化材料”と同種の複合材料をみなすことができよう。しかし木材はセルロースという配向性をもった繊維がすでにリグニンを主体とするいわばマトリックスによってすでに固定されている材料であり、その空隙を単に埋めてしまうだけでは、上記の繊維強化プラスチックと比べてメリットは小さいとみることができよう。したがって、プラスチックが木材よりも高価であることを考え、WPC の材質を飛躍させうるアイデアをその製造技術のなかに導入させることが必要と考える——たとえば、木材中でモノマーが重合する際に、セルロースとはほぼ同じ方向に配向したポリマーが形成されるような技術は案出し得ないものであろうか？ 読者諸覧の御教示を受けることができれば幸甚である。

参 考 考 献

- 1) Mott, W. E., and V. T. Stannett, *Isotopes and Radiation Technology*, **6**, 323 (1969).
- 2) 村山敏博, 木材工業, **18**, 262(1963); **19**, 538(1964); **20**, 516 (1965).
- 3) 山村敏博, 放射線化学, **4**, 206 (1969).
- 4) 村山敏博, 化学工業, **16**, 445 (1965).
- 5) 村山敏博, 山林, (981), 44 (1966).
- 6) 村山敏博, 日本化学工業, **11**, (117), 81 (1963).
- 7) 古谷 剛, 化学工業, **20**, 508 (1969).
- 8) 古谷 剛, 高分子, **22**, 92 (1973).
- 9) 中村 章, 北方林業, **21**, 196 (1969).
- 10) 後藤田正夫, 木材工業, **23**, 306 (1968).
- 11) 長田幸民, 木材工業, **23**, 313 (1968).
- 12) 長田幸民, 鳥越 靖, 別冊化学工業, **15**-No. 4, 169 (1972).
- 13) 半井勇三, グリーンエージ, **19**, No. 12, 51 (1969).
- 14) 福元次夫, 原子力工業, **17**, No. 7, 68 (1971).

- 16) 堀岡邦典, 別冊化学工業, 15-No.4, 152 (1972).
- 17) 竹内阪蔵, 化学経済, **19**, No.6, 66 (1972).
- 18) 後藤輝男, 木材工業, **23**, 294 (1968).
- 19) 堀岡邦典, 家具産業, No.1, 193 (1973).
- 20) 後藤輝男, MOL, **6**, No.11, 16 (1968).
- 21) 後藤輝男, 材料, **16**, 809 (1967).
- 22) 中山雄二郎, 木材工業, **27**, 224 (1972).
- 23) 中山雄二郎, 岩本威生, 工業材料, **19**, No.9, 65(1971).
- 24) 川瀬 薫, 工業技術, **12**, No.3, 34 (1971).
- 25) 種田健造, 北林産試月報, No.7, 7 (1971).
- 26) 種田健造, 林業技術研究発表大会論文集, No.18, 179 (1969).
- 27) 種田健造, 木材工業, **25**, 254 (1970).
- 28) 種田健造, 林, No.9, 1 (1972).
- 29) 種田健造, 川上英夫, 北林産試月報, No.9, 1; No.10, 1 (1969).
- 30) Nucleonics, **20**, No.3, 94 (1962).
- 31) Ind. Eng. Chem., **56**, No.3, 11 (1964).
- 32) Chem. Week, 117, Aug. 14 (1965).
- 33) Chem. Eng., **72**, No.17, 64 (1965).
- 34) Modern Plastics, **44**, No.7, 96 (1967).
- 35) For. Prod. J., **17**, No.2, 19 (1967).
- 36) Modern Castings, **52**, No.4, 98 (1967).
- 37) Kenaga, D.L., J.P. Fennessey, and V.T. Stannett, For. Prod. J., **12**, No.4, 161 (1962).
- 38) Kent, J. A., A. Winston, and W. Boyle, USAEC Report TID-18907 (1963).
- 39) Kent, J. A., Process Radiation Development Program Summaries, Fourth Annual Contractor Meeting, 37, June 18-9 (1964).
- 40) Feibush, A. M., USAEC Report NYO-3334 (1965).
- 41) Kent, J. A., G.B. Taylor, W.R. Boyle, and A.W. Winston, USAEC Report ORO-2945-8 (1966).
- 42) Roberts, P. J., W. L. Bridges, and A.O. Burford, USAEC Report ORO-3415-1 (1966).
- 43) Kent, J. A., A. Winston, W. R. Boyle, and G. B. Taylor, USAEC Report ORO-2945-7 (1967).
- 44) Golas, C., and D. Schneider, Woodworking Digest, June, 42 (1967).
- 45) Laidlaw, R. A., New Scientist, **30**, 551 (1967).
- 46) Aagaard, P., Svensk Kemisk Tidskrift, **79**, 501 (1967).
- 47) Loos, W.E., Wood Sci. and Technol., **2**, 308 (1968).
- 48) Siau, J.F., R.W. Davidson, J. A. Meyer, and C. Skaar, Wood Sci., **1**, 116 (1968).
- 49) Lebedev, V. T., S. I. Suminov, G. V. Shiryayeva, V.L. Karpov, and V. Ya. Novikov, Vysokomol. Soedin., Ser. A14, 422 (1972).
- 50) Ellwood, E., R. Gilmore, J.A. Merrill, and W.K. Poole, USAEC Report ORO-638 (1969).
- 51) Langwig, J.E., J.A. Meyer, and R. W. Davidson, For. Prod. J., **19**, No.11, 57 (1969).
- 52) Meyer, J.A., and W. E. Loos, For. Prod. J., **19**, No.12, 32 (1969).
- 53) Daavettilla, D. A., and B. A. Haataja, FPRS 23 rd Annual Meeting, Session 23-Chemical Conversion, San Francisco (July 10, 1969).
- 54) Timmons, T.K., "Physical Characterization of the Wood-Polymer Composite", (1970) Report of Coll. For., State Univ. New York, Syracuse
- 55) Kenaga, D.L., Wood and Fiber, **2**, No.1, 40 (1970).
- 56) Timmons, T. K., J. A. Meyer, and W. A. Côté, Wood Sci., **4**, No 1, 13 (1971).
- 57) Boyle, W.R., A. Winston, and W.E. Loos, USAEC Report ORO-2945-10 (1971).
- 58) Ellwood, E. L., R. C. Gilmore, and A.J. Stamm, Wood Sci., **4**, 137 (1972).
- 59) Siau, J. F., J. A. Meyer, and R. S. Kulik, For. Prod. J., **22**, No.7, 31 (1972).
- 60) Ivanov, Y.M., Holztechnologie, **10**, No.1, 12 (1969).
- 61) Khrulev, V. M., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Les. Zh., **12**, No.2, 79 (1969).
- 62) Glukhov, V.I., V.A. Zaivii, G.V. Shiryayeva, and V.L. Karpov, Plast. Massy, No.7, 12 (1969).
- 63) Tyutikov, S.S., and V.N. Petri, Tr. Ural, Lesotekh. Inst., No.20, 79 (1969).
- 64) Lebedev, V.T., S.I. Suminov, G.V. Shiryayeva, and V. L. Karpov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **197**, 601 (1971).
- 65) Lebedev, V.T., and A.I. Kurilenko, Vestsi Akad. Navuk Belarus. SSR. Ser. Khim. Navuk, No.3, 111 (1971).
- 66) Vikhreva, V.N., L.N. Natkina, and N.Y. Solechnik, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Les. Zh., **14**, No.2, 99 (1971).
- 67) Zoldners, J., A. Cinite, J. Surna, and R. Rasina, Khim. Drev., No.9, 39 (1971).
- 68) Zoldners, J., J. Surna, I. Vandana, and A. Edolfa, Khim. Drev., No.9, 45 (1971).
- 69) Karpov, V. L., Y. M. Ivanov, G. V. Shiryayeva, A.S. Fridin, V.P. Markaryants, V.A. Zaivii, and V.I. Glukhov, Khim. Drev., No.10, 39 (1971).
- 70) Reinsch, H.H., Farben-Chem., **72**, No.5, 18(1970).
- 71) Burmester, A., Holzbearbeitung, No.4, 34 (1971).
- 72) Burmester, A., Materialprüfung, **14**, No.4, 122 (1972).
- 73) Orth, H., Angew. Makromol. Chem., **23**, 83(1972).
- 74) Guillemain, J., J. Laizier, J. Marchand, and J.C. Roland, Proc. Symp. Util. Large Radiat. Sources Accel. Ind. Processes, 417 (1969).
- 75) Laizier, J., R. Laroche, and J. Marchand, Proc. Symp. Util. Large Radiat. Sources Accel. Ind. Processes, 435 (1969).
- 76) Hills, P. R., R. L. Barrett, and R. J. Pateman, UKAEA Report, AERE-R 6090 (1969).
- 77) Timber Trades J., **269**, No.4840, 39 (1969).
- 78) Hills, P.R., UKAEA Memo., AERE-M2269 (1969).

- 78) Dalton, F. L., and P. R. Hills, Proc. Symp. Util. Large Radiat. Sources Accel. Ind. Processes, 475 (1969).
- 79) Hills, P. R., and D. J. McGahan, Atom, No. 176, 146 (1971).
- 80) Hills, P. R., Composites, No. 9, 211 (1972).
- 81) Garratt, P. G., J. Hoigne, J. G. Heetman, and W. Hess, Holzforschung, **26**, 96 (1972).
- 82) Miettinen, T. K., and T. Autio, IAEA, Symposium of Utilization of Large Radiation Sources and Accelerators in Industrial Processes, Munich 18-22, Aug. (1969).
- 83) 川上英夫, 北林産試月報, No. 8, 26 (1970).
- 84) Rotkirch, E., IAEA, Symposium on Utilization of Large Radiation Sources and Accelerators in Industrial Processing, Munich, 18-22, Aug. (1969).
- 85) Strömberg, J., and J. K. Miettinen, Paperi ja Puu, **51**, 785 (1969).
- 86) Tammela, V., Kemian Teollisuus, **26**, 9 (1969).
- 87) Autio, T., and J. K. Miettinen, Abstract of a Paper for the Chemical Conversion Session at the For. Prod. Research Sci. Meeting in San Francisco, July 6-11 (1969).
- 88) Davies, A. G., B. H. Asbury, and C. G. Smith, Wood Sci., **2**, 91 (1969).
- 89) Desai, R. L., and S. C. Juneja, For. Prod. J., **22**, No. 9, 100 (1972).
- 90) 北林産試月報, No. 2, 26 (1973).
- 91) Singer, K., A. Vinther, and Th. Thomassen, Danish AEC Research Establishment Risø Report No. 211 (Dec., 1969); U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., PB Rep. No. 191762 (1969).
- 92) Dalager, P., and K. Singer, Paper Presented at the Third Symposium on Radiation Chemistry, Tihany, Hungary (10-15 May 1971).
- 93) Singer, K., A. Vinther, P. W. Batsberg, and P. Dalager, Report, A/CONF. 49/P-647 (1971).
- 94) Lunde, G., Kjem, **30**, No. 8, 20 (1970).
- 95) Proksch, E., Holzforschung, **23**, 93 (1969).
- 96) Proksch, E., Proc. Symp. Util. Large Radiat. Sources Accel. Ind. Processes, 467 (1969).
- 97) Proksch, E., Allg. Prakt. Chem., **22** (7-8) 190 (1971).
- 98) Arledter, H. F., and M. Holweg, Mitt. Deut. Ges. Holzforsch., No. 57, 105 (1971).
- 99) Pesek, M., J. Jarkovsky, and F. Pultar, Chem. Prum., **19**, 503 (1969).
- 100) Pesek, M., J. Jarkovsky, and F. Pultar, Radioisotopy, **10**, 383 (1969).
- 101) Pesek, M., J. Jarkovsky, and F. Pultar, Radioisotopy, **10**, 509 (1969).
- 102) Pesek, M., J. Jarkovsky, and F. Pultar, Jad. Energ., **16**, 228 (1970).
- 103) Pesek, M., F. Pultar, and J. Jarkovsky, Jad. Energ., **16**, 261 (1970).
- 104) Czajnik, M., Zesz. Nauk. Szk. Gl. Gospod. Wiejsk. Warszawie, Les., No. **14**, 191 (1970).
- 105) Lipovszky, G., and J. Raczkowski, Holzforsch. Holzverwert., **23**, 27 (1971).
- 106) Lawniczak, M., Holzforsch. Holzverwert., **23**, 107 (1971).
- 107) Helinska-Raczowska, L., and G. Lipovszky, Rocz. Wysz. Szk. Roln. Poznaniu, **51**, 71 (1971).
- 108) Lawniczak, M., Ind. Lemnului, **23**, 141 (1972).
- 109) Lawniczak, M., Holzforsch. Holzverwert., **24**, 51 (1972).
- 110) Czvikovszky, T., At. Energy Rev., **6**, No. 3, 3-99 (1968).
- 111) Dobo, J., T. Czvikovszky, I. Kalman, and A. Somogyi, Atomtech. Tajek., **11**, 641 (1968).
- 112) Kolosváry, G., und T. Czvikovszky, Holztechnologie, **10**, No. 1, 44 (1969).
- 113) Hedvig, P., and T. Czvikovszky, Angew. Makromol. Chem., **21**, 79 (1972).
- 114) Boiciue, M., and C. Petrican, Ind. Lemnului, **21**, No. 1, 12 (1970).
- 115) Kusian, R., und J. Wünsch, Holzindustrie, **25**, 5 (1972).
- 116) Uhlir, A., Holzindustrie, **25**, 42 (1972).
- 117) Kiosseff, H., Holzindustrie, **25**, 79 (1972).
- 118) Rao, K. N., C. Gopinathan, P. N. Moorthy, M. H. Rao, and Vijaykumar, India AEC, Bhabha At. Res. Centre, BARC-331 (1968).
- 119) Rao, K. N., P. N. Moorthy, M. H. Rao, Vijaykumar, and C. Gopinathan, India AEC, Bhabha At. Res. Cent., BARC-369 (1968).
- 120) Jain, N. C., M. K. Lala, K. K. Sharma, and P. P. Gupta, Paintindia, **20**, No. 12, 29 (1970); Pop. Plast., **15**, No. 12, 23 (1970).
- 121) Adur, A. M., A. B. Majali, and R. C. Thacker, Proc. Chem. Symp., 2nd, 2, 31 (1970, Pub. 1971).
- 122) Narayanamurti, D., Holztechnologie, **13**, 118 (1972).
- 123) Lee, T. J., Hwahak Kwa Kongop Ui Chinbo, **9**, 220 (1969).
- 124) Lee, D. C., and H. J. Cho, Kungnip Kongop Yonguso Pogo, **19**, 33 (1969).
- 125) Pyun, H. C., J. R. Kim, and K. H. Lee, J. Korean Nuclear Sci., **4**, 23 (1972).
- 126) Tsai, C. Y., and H. Y. Lin, Kuo Li Tai-Wan Ta Hsueh Nung Hsueh Yuan Shih Yen Lin, Yen Chiu Pao Kao, No. 82 (1970).
- 127) Ahmad, A., A. Husain, A. Rashid, and Farhataziz, Report, A/CONF. 49/P-829 (1971); Peaceful Uses of Atomic Energy, **14**, 383 (1972).
- 128) Basson, R. A., Report, A/CONF. 49/P-668 (1971).
- 129) Vikhreva, V. N., L. N. Natkina, and N. Ya. Solechnik, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Les. Zh., **13**, No. 1, 137 (1970).