木材-PMMA 複合体の粘弾性挙動の温度依存性*

奥村 昌和** 白石 信夫***
佐道 健*** 横田 徳郎***

Temperature Dependence of Viscoelastic Behavior of Wood-PMMA Composites

by

Masakazu OKUMURA

(Faculty of Agriculture, Iwate University, Morioka)

Nobuo SHIRAIISHI, Takeshi SADOH and Tokuo YOKOTA

(Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kyoto)

The temperature dependence of viscoelastic properties of wood (Makanba)-polymethyl methacrylate (PMMA) composites prepared by various methods was investigated to elucidate the interaction between wood and polymer.

The following results were obtained by using a vibrating reed method over the temperature range of 30~200°C.

(1) The dispersion due to the micro-Brownian movement of PMMA formed in the cell wall of wood appears at a higher temperature than that of PMMA deposited on the permanent internal surface of wood.

(2) The wood-polymer composites prepared by polymerizing methyl methacrylate (MMA) in the cell wall of wood show a new dispersion above 150°C due to wood itself.

(3) A new dispersion appears around 120°C in the composites with MMA polymerized in decrystallized as well as originally amorphous regions of wood, but it does not appear in the composites prepared by the polymerization of MMA only in amorphous regions.

(4) When compared with the result of Handa *et al.*¹⁾, the above results 1 and 3 show that the form or the state of existence (coagulation) of polymer as well as the location of polymer within wood significantly affects the viscoelastic feature of wood-polymer composites.

(Received Sep. 25, 1976)

1 緒 言

従来、木材の寸法安定性や力学的諸性質の改良を目的として、放射線重合等の方法による木材-合成高分子複合体調製についての研究が数多くなされている。しかし、それらの物性については、強度、寸法安定性等、実用的な性質の測定がなされているのみで、木材-合成高分子系の相互作用を粘弾性的に検討している例はごく少い。

水町らは、ポリマーを溶液として木材に注入することにより調製した複合体について、ポリマーの主分散が、ポリマー自体のそれに比べて高温側へ移動することから、木材細胞壁に接したポリマーは、木材-ポリマー相互作用によって、そのミクロブラウン運動を拘束されていると結論している。また、田所らは、主ビ

ークの高温側への移動のほかに、木材膨潤性溶媒を用いてポリマーを注入した場合に、さらに強く分子運動を制限された部分が存在することを報告している。

木材細胞壁内にポリマーが形成された場合、ポリマーは、木材との接触界面が大きいであろうことなどから考えて、木材との間により強い相互作用をもつことが推定される。重合によって調製した複合体の粘弾性⁶⁾についての研究には、Bernier⁷⁾ら、明石⁸⁾ら、半田⁹⁾らのものがあるが、半田⁹⁾らが、木材中のヘミセルロースの熱分解と構造変化に起因する分散が、重合によって低温側へ移動することを報告しているのは興味深い。

本研究では、木材-合成高分子相互作用の一検討として、ポリマーの木材中での存在場所および、存在形態に注目し、その相違によって、木材-Polymethyl methacrylate (PMMA) 複合体中の PMMA および木材の性質がいかに変化するかを、複合体の粘弾性の温度依存性を測定することによって検討した。木材中で

* 原稿受理 昭和51年9月25日

** 岩手大学農学部 盛岡市上田

*** 正会員 京都大学農学部 京都市左京区北白川追分町

のポリマーの存在場所としては, 次の3種を想定した。
(i)永久内部表面(細胞内腔面などの先在的内部表面)
(ii)非晶領域に形成された一時毛管内、(iii)永久非晶
化処理によって形成された一時毛管内。(i)は, 木材を
膨潤させないベンゼンに PMMA を溶解して注入する
ことにより、(ii)は, 木材-MMA-水系で木材を膨潤さ
せた状態で重合を行うことにより、(iii)は, 前報の手法
を用いて, 永久非晶化木材-MMA 系で重合すること
により, それぞれの複合体調製が可能であると考えた。

2 実験方法

2・1 試料

供試試片は, 1(L)×4(T)×75(R)mm のマカンバ
(*Betula maximowicziana* REGEL) 心材で, エタノール-
ベンゼン (1:2), アセトンでそれぞれ48時間抽出
した後用いた。

注入に用いた PMMA は, 木材-MMA-水系の重合
で得たホモポリマー ($\bar{M}=2.2 \times 10^6$), および市販品
($\bar{M}=6.6 \times 10^4$) の2種であり, アセトン-メタノール
で再沈でん, 精製した後, 供試した。なお, PMMA
の分子量は, GPC カーブのピーク位置を単分散ポリ
スチレンで検量した値を, 見掛けの平均分子量 ($\bar{M}$)
として評価した。

2・2 木材-PMMA 複合体の調製

2・2・1 木材-MMA-水系での重合 減圧下で蒸
留水中に浸せきし, 充分膨潤させた木材試片(全乾重
量 0.7 g)-MMA(10 ml)-蒸留水 (10 ml) の無触媒系
によって脱気封管後, 85℃で熱重合した。重合後, 一
部(試料 P-3)を除いて, アセトンで48時間抽出し,
ホモポリマーを除去した。(試料 P-1, 2)

2・2・2 木材-MMA-過酸化ベンゾイル (BPO) 系
での重合 木材試片 (0.7 g)-MMA(15 ml)-BPO (M
MA に対するモル比 0.001) の系で, 50℃で重合を行
った。これは, 膨潤状態にある木材での重合と比較す
るため行ったものである。(試料 P-4)

2・2・3 永久非晶化木材-MMA 系での重合 永
久非晶化木材 (0.7 g)-MMA (7 ml)-FeSO₄(2×10^{-5}
mole/ml, 4 ml)-H₂O₂(2×10^{-4} mole/ml, 4ml)-メタノ
ール (4 ml) のレッドックス系によって脱気封管後50℃
で重合を行った。なお, この永久非晶化木材は前報に
準じて, 木材-N₂O₄-DMF-無水プロピオン酸によるエ
ステル化によって調製した。また, 永久非晶化木材-
MMA-水系では, 反応は進行しなかった。重合後,
PMMA をけん化しないと報告されている⁹⁾ 0.05N Na-
OH のメタノール溶液によって試片をけん化し, アニ
ル基をはずした後, 水浸せきし, 再結晶化を行った。
(試料 P-5)

2・2・4 注入による複合体調製 所定濃度の PM
MA のベンゼンおよび, N, N-dimethylformamide

Table I. Wood-PMMA composite samples for
vibrating reed measurement.

Samples	Weight increase (%)	$\bar{M}$ of PMMA	Density (g/cm ³)
Untreated	0		0.60
Polymerized			
P-1: wood-MMA-water	11	2.2×10^6	0.62
P-2: wood-MMA-water	54	2.2×10^6	0.78
P-3: wood-MMA-water, unextracted	11	2.2×10^6	0.62
P-4: wood-MMA-BPO, unextracted	35	2.2×10^6	0.73
P-5: decrystallized wood-MMA	44	1.9×10^6	0.80
Impregnated			
I-1: with benzene soln	8	2.2×10^6	0.64
I-2: with benzene soln.	15	2.2×10^6	0.68
I-3: with benzene soln	14	6.6×10^4	0.67
I-4: with DMF soln.	7	2.2×10^6	0.63

(DMF) 溶液を, 減圧-常圧法で木材試片に注入した。
(試料 I-1~4)

調製した各複合体の概要を Table I に示した。

2・3 ポリマー含有量

複合体に含まれる PMMA の量は, 木材の全乾重量
を基準として, 次式を用いて重量増加率 (WI) で表
した。

$$WI = \frac{W_c - W_0}{W_0} \times 100 (\%)$$

ここで, W_c , W_0 はそれぞれ, 複合体重量, 全乾木
材重量である。

2・4 見掛けのグラフトポリマーの分離

アセトン抽出によっても除去されない木材中のポリ
マーは, 坂田らの方法によって分離し, GPC による
分子量測定に供した。

2・5 粘弾性挙動の温度依存性の測定

振動リード型粘弾性測定装置(応用電気研究所製
R-D-2B型)を使用し, 複合体の貯蔵弾性率 (E') お
よび $\tan \delta$ を測定した。測定は, 真空中 (10^{-1} mmHg
程度) で 30~200℃で行った。共振周波数は約30~60
Hz である。測定に際し, 試片は50℃で24時間以上真
空乾燥した。PMMA の粘弾性は, 粘弾性スペクトロ
メータ(岩本製作所製)を用いて, 35 Hz で測定した。
なお, 測定は, 一条件あたり3個体以上について行い,
それらの平均を測定値とした。

3 結果と考察

3・1 複合体中での PMMA の存在場所

木材-MMA-水系の重合で調製した複合体(P-1, 2)
は, ホモポリマーを抽出除去してあること, 重量増加
11%, 54%でそれぞれ約8%, 20%の体積増加を示し
ていることから, PMMA は一時毛管内にのみ存在す

Fig. 1. Equatorial X-ray diffractograms of wood treated with various systems.

ると考えられる。また、Fig.1 に示すように、そのX線回折パターンは、 $2\theta = 13^\circ$ 付近に極大をもつPMMAの非晶質ハローが重畳したセルロースⅠ構造を示している。これより、PMMAが木材の非晶領域にのみ存在することを、既報¹¹⁾に基づいて確かめた。

一方、永久非晶化木材-MMA系の重合で得た試料のけん化・再結晶化の場合(P-5)、永久非晶化木材をそのまま再結晶化処理するとほぼ完全にセルロースⅠ構造に復帰するのに対し、(002)回折ピークのひろがりや低角度側への移動を示しており、セルロースⅠへの復帰が充分にはなされておらず、元結晶領域をなしていたところにも、PMMAが形成されていることが知られる。なお、木材に導入したアシル基が再結晶化処理によって完全にけん化されていること、PMMAがけん化されていないことを、IRによって確認した。

木材-MMA-BPO系での重合(P-4)は、木材非膨潤系であるため、PMMAは永久内部表面上にのみ形成されていると考えられる。ちなみに、アセトン抽出を行った場合、PMMAはほぼ完全に抽出され、全ポリマーの数パーセントが木材中に残存するにすぎない。

ベンゼンを用いて注入した複合体(I-1, 2, 3)では、PMMAは永久内部表面上にのみ存在すると考えられるが、DMFを用いたもの(I-4)では、DMFの膨潤比が1.4と大きいことから、ポリマーの一部分が一時毛管内に浸入している可能性がある。しかし、注入量が少いためか、試片の体積増加は、測定誤差範囲内であった。

3・2 PMMAの粘弾性挙動の温度依存性

分子量の異なる2種のPMMAの $\tan \delta$ の温度依存性をFig.2に示す。 $\bar{M} = 2.2 \times 10^6$ のものでは、約104℃、 $\bar{M} = 6.6 \times 10^4$ のものでは、約95℃に $\tan \delta$ の

Fig. 2. Temperature dependence of $\tan \delta$ for PMMA.

極大、すなわち $(\tan \delta)_{\max}$ をもつ主分散を示す。なお、木材-MMA-水系で重合した複合体より分離した見掛けのグラフトポリマーは、非常に広い分子量分布をもつものであったが、そのGPC曲線におけるピークおよび最低分子量域が、 $\bar{M} = 2.2 \times 10^6$ 、 6.6×10^4 に相当する。

3・3 注入によって調製した複合体の粘弾性の温度依存性

ベンゼン溶液としてPMMAを注入することによって調製した複合体の E' 、 $\tan \delta$ の温度依存性を、未処理のものと併せて、Fig.3に示す。

Fig. 3. Temperature dependence of E' and $\tan \delta$ for wood-PMMA composites prepared by impregnation.

未処理材には、測定の温度、周波数範囲には分散は存在しない。

$\bar{M} = 2.2 \times 10^6$ のPMMAをベンゼンによって注入した複合体(I-1, 2)では、 E' は70~150℃で急激な低下を示し、 $\tan \delta$ にはその範囲に二つのピークが認められ、その分離は、 WT が大きい方が明りょうである。 $(\tan \delta)_{\max}$ は、約106℃、135℃に存在する。これらの分散は、PMMAに起因するものであると考えられるが、PMMAの主分散の $(\tan \delta)_{\max}$ が104℃に

存在したことを考えると、複合体に現れる分散は、低温側のものが細胞壁の影響を受けていないバルクに近い性質をもつ PMMA の主分散、高温側のものは、細胞壁の影響を受け、ミクロブラウン運動をいく分制限されている部分の主分散であると推定できる。このように、固体表面より影響を受ける部分と受けない部分¹²⁾が、温度分散によって分離して現れることは、Yim らによってポリマーに silica を充てんした系について報告されている。

$\bar{M}=6.6 \times 10^4$ の PMMA を注入した複合体 (I-3) では、 $(\tan \delta)_{\max}$ を約 101℃, 119℃ にもつ二つの分散を示している。

したがって、木材細胞壁に接することによって、 $\bar{M}=2.2 \times 10^6$ の PMMA では約 31℃, $\bar{M}=6.6 \times 10^4$ のものでは約 24℃, 主分散の $(\tan \delta)_{\max}$ が高温側に移動したことになる。細胞壁に接した PMMA は、水素結合等の 2 次結合によって吸着され、また、壁面で一種の配向形態をとっていることにより、そのミクロブラウン運動を制限され、主分散が高温側に移動したと考えられる。

Fig. 4 は、 $\bar{M}=2.2 \times 10^6$ の PMMA を DMF によって注入した複合体 (I-4) における E' , $\tan \delta$ の温度依存性を示したものである。 $(\tan \delta)_{\max}$ は約 140℃ に存在し、125~130℃ にショルダーが存在する。主ピークは、ベンゼンで注入したものに比べ、さらに約 5℃ 高温側に移動しており、PMMA 鎖はより強く運動を制限されていると考えられる。

Fig. 4. Temperature dependence of E' and $\tan \delta$ for I-4.

田所らは、ヒノキにポリ酢酸ビニルをメタノール溶液として注入することにより調製した複合体において、損失弾性率の主ピークの高温側への移動の他に、さらに高温側にショルダーを見だし、これを分子の一部が細胞壁中に浸入し、分子運動の強く制限されたポリマーに起因する分散であると推定している。DMF は、メタノールに比べ木材膨潤力が強く、DMF で PMMA を注入した場合、ポリマー分子の一部が一時毛管内に

浸入していることが充分考えられ、永久内部表面上に存在するセグメントに比べ、さらに強く運動を拘束されていることが推定できる。

3・4 木材-MMA-水系の重合によって調製した複合体の粘弾性挙動の温度依存性

重合によって調製した複合体の E' , $\tan \delta$ の温度依存性を Fig. 5 に示した。

重合後抽出を行っていない複合体 (P-3) では、 $\tan \delta$ は約 145℃ に $(\tan \delta)_{\max}$ をもつ主ピークの他に、130℃ 付近にショルダーを示す。このショルダーは、抽出によって消失しており (P-1), アセトンによって抽出されるポリマーの主分散であると考えられ、ベンゼンで注入したものと同様の形態で永久内部表面上に存在する PMMA に起因すると思われる。

Fig. 5. Temperature dependence of E' and $\tan \delta$ for wood-PMMA composites prepared by polymerization of MMA in wood.

ホモポリマーを抽出除去した複合体は、 $WI=11\%$ のもの (P-1) で 145℃, $WI=54\%$ のもの (P-2) で 150℃ に $(\tan \delta)_{\max}$ をもつ分散を示す。これは、木材細胞壁中に存在する PMMA の主分散であると考えられるが、ベンゼンで注入した $\bar{M}=2.2 \times 10^6$ の PMMA (I-1, 2) に比べて、さらに $(\tan \delta)_{\max}$ は 10~15℃ 高温側へ移動している。

半田らは、膨潤木材系で電子線照射することにより調製した木材-PMMA 複合体の動的粘弾性測定を行い、木材実質部分に形成された PMMA は、木材実質との強い相互作用のために、ポリマー自体の性質を示さず、110~140℃ の温度範囲での複合体の E'' に対する寄与が殆んど認められないことを見だしている。この事実と、より高温 (230℃ 付近) での木材実質部分の可塑化の寄与が大きいことから、MMA は木材実質中で非晶部分のセルロースおよびヘミセルロースに近接してマトリックス重合的に反応し、生成した枝ポリマーは木材実質中で非凝集状態で存在すると結論している。この結果は用いた重合手法の反映であるといえ

る。モノマー含浸木材試料に対する電子線同時照射重合は重合時間も数十秒のオーダーで著しく短く、分子量も小さくなり、かつ重合過程で外部溶液よりのモノマーの拡散侵入の因子は無視され、木材実質中でのポリマー生成状態は重合時のモノマー含浸状態により定まる。そのモノマー含浸状態は含浸前の木材の含水率に支配され、しかも MMA は常温で水に数%溶解するにすぎず、水膨潤木材を MMA 中に投入浸せきする際に、木材中の水が 100%モノマーで置き換えられるものでもない。

しかし、本研究で用いた木材-MMA-水系の無触媒重合は試料をモノマーを含む反応液に浸せきした状態での重合であり、かつ反応時間も数時間のオーダーで長い。その際、木材細胞壁は一種の半透膜として作用し、モノマーは木材実質中に入りうるが、内部でポリマーになると外部へ出ることができないと考えられる。ポリマー生成量の増加と共に、浸透圧現象からモノマーはますます中に入りやすくなる。すなわち、重合過程で外部溶液からモノマーが供給され、しかもそれはモノマーのポリマーへの溶解・収着の形で進むので、反応の進行と共に加速される。また、生成 PMMA は水に不溶であり、モノマーを含む水媒体中で重合と共に析出することになる。このゲル効果によって本系での重合は加速され、生成ポリマーの重合度は大きくされる。これらの因子により、形成されるポリマーは木材中でより凝集した形、あるいはより塊状になるはずである。木材-MMA-水系の重合で調製した複合体に現れる $(\tan \delta)_{\max}$ を 150℃近傍にもつ分散は、木材細胞壁中での凝集性が高く、ポリマー独自の相を形成するような生成状態で存在する PMMA の主分散であり、木材細胞壁を開いたことによる抗力等によって永久内部表面上に存在するポリマーよりもさらに強く、その熱運動が拘束されていると考えられる。

したがって、木材細胞壁中に存在するポリマーの物性は、その凝集状態に大きく影響されと考えられる。

注入によって調製した複合体と、重合によるそれとのさらに大きく異なる点は、後者ではポリマーの主分散を与える温度より高い温度にも、分散が存在することである。すなわち、 E' は、ポリマーの主分散域をすぎた後も、200℃まで急激な低下を続け、 $\tan \delta$ も 200℃まで分散が継続していることを示している。

Fig. 5 には、参考のため、細胞壁内ではほとんど複合体を形成しない木材-MMA-BPO 系で調製した複合体 (P-4) の結果を併示してあるが、104℃、127℃に $(\tan \delta)_{\max}$ をもつ二つの分散を示すのみで、150℃以上には分散は存在しない。これは、ベンゼンで注入したもの (I-1, 2) とほとんど同様の結果である。

Fig. 6 は、試片の膨潤の効果を補正するため、高温

Fig. 6. Temperature dependence of E'/v_w for wood-PMMA composites. (v_w : volume fraction of wood substance)

域での各複合体の E' を、その複合体中の木材実質の体積分率 (v_w) で割った値の温度依存性を示したものである。高温域においては、複合体中の PMMA の E' は、木材のそれに比較してきわめて小さく、 E'/v_w は、木材実質の E' を評価していると考えられる。各複合体とも、 E'/v_w は温度上昇に伴って低下するが、未処理木材、注入あるいは木材-MMA-BPO 系で調製した複合体では、各温度においてほぼばらつきの範囲内で一致し、また低下の割合も等しい。一方、木材-MMA-水系の重合で得た複合体では、低下の割合が大で、 $WI=54\%$ のものにおいては、200℃で未処理の約半分まで低下している。

したがって、150℃以上の温度に存在する分散は、木材細胞壁内に複合体が形成されたことによって現れた、木材自体に起因した分散であると考えられるが、その機構として次の二つを推定した。

(i) PMMA は、木材成分分子間の水素結合等の 2 次結合を切断して木材の非晶部分に浸入しているが、PMMA が固い状態で存在する場合には、木材成分分子との間の 2 次結合等の効果で PMMA が接着剤的作用を果し、木材成分分子間の 2 次結合切断の影響が出現しない状態にある。そこで PMMA が軟化、流動を起すと、2 次結合切断による弛緩の影響が現れて、木材成分分子間にずれが起り、分散として現れる。

(ii) セルロースのガラス転移温度 (T_g) が 220~230℃、ヘミセルロース、リグニンの T_g がそれより少し低温域に存在するとする報告が多くなされている¹³⁾⁻¹⁵⁾。PMMA は軟化流動を起すと、その表面張力が木材主要成分であるセルロースのそれより小さく、PMMA はセルロースを良くぬらそうとする関係にある。それは PMMA と木材構成成分との接触面積を増加せしめるといふ方向に働き、両者の分子鎖オーダーでの混合を助長するはずである。これは、PMMA 分子と木材成

分子とが絡み合い、部分的にでも相溶した状態が生じることと結びつき、PMMA が高分子可塑剤の役割を果たすことにより、木材成分分子の T_g が低下することが考えられる。

3・5 永久非晶化木材-MMA 系の重合によって調整した複合体の粘弾性の温度依存性

関連する E' , $\tan \delta$ の温度依存性を Fig. 7 に示した。 E' は 100~150℃で急激に低下するが、 $\tan \delta$ はその間に二つのピークを示し、 $(\tan \delta)_{\max}$ は 120℃, 145℃に存在する。 E' の低下が100~150℃で最も激しいこと、および $(\tan \delta)_{\max}$ を120℃にもつ新たな分散の存在することが、木材-MMA-水系のものと大きく異なっている。

E'/v_w の温度依存性を Fig. 8 に示したが、重合操作のみを除いて P-5 と同じ処理を行った木材 (Recrystallized) が、未処理木材とほぼ一致した傾向を示すのに対し、重合を行ったもの (P-5) では、 E'/v_w が著しく小さく、またその傾向は木材-MMA-水系の複合体に比べ小さくなっている。

$(\tan \delta)_{\max}$ を 145℃にもつ分散は、木材-MMA-水系での重合によるものと同様に、木材細胞壁内で独自

Fig. 7. Temperature dependence of E' and $\tan \delta$ for P-5.

Fig. 8. Temperature dependence of E'/v_w for wood-PMMA composites and recrystallized wood.

の相を形成している PMMA の主分散であると考えられる。

木材が永久非晶化されることにより、重合の反応の場が拡大され、また、結晶領域が壊されることにより、細胞壁内に形成されたポリマーが細胞壁から受ける抗力も小さくなっていることが推定できる。したがって、低温側に現れる分散は、比較的拘束力が弱く、バルクポリマーに近い状態で細胞壁内に存在する PMMA の主分散であると考えられる。しかしながら、木材-MMA-水系の複合体に、150℃以上に現れた分散が、非晶化によって移動したことも考えられないではない。これらについては、今後さらに検討する必要がある。

4 総 括

Table II に、各複合体の粘弾性測定に現れた $(\tan \delta)_{\max}$ の温度を要約した。

木材細胞壁に接して存在するポリマーは、木材との相互作用のために、その分子運動を制限されることがすでに報告されているが、木材-ポリマー相互作用は、ポリマーの木材中での存在場所によって異なり、とくに、木材細胞壁中での重合によって形成されたポリマーは、木材との間に強い相互作用をもつことが明らかになった。

Table II. Temperature of $(\tan \delta)_{\max}$ for various wood-PMMA composites.

Samples	Temperature of $(\tan \delta)_{\max}$ (°C)		
PMMA ($\bar{M}=2.2 \times 10^6$)	104	—	—
PMMA ($\bar{M}=6.6 \times 10^4$)	95	—	—
P-1	—	—	145
P-2	—	—	150
P-4	104	127	—
P-5	—	120	145
I-2	106	135	—
I-3	101	119	—
I-4	—	—	140

木材細胞壁内で形成されたポリマーは、その重合方法によって凝集状態を異にすると考えられるが、木材細胞壁内でのポリマーの凝集状態は、木材-ポリマー相互作用、ひいては、木材-ポリマー複合体の物性に大きく影響することが判明した。すなわち、木材成分分子中に分子分散的な凝集状態で存在するポリマーは、木材との間に非常に強い相互作用をもち、そのポリマーの性質をほとんど現さないばかりでなく、木材の物性をも変化させる。一方、木材細胞壁中で、ポリマー単独相を形成するような凝集状態も存在し、比較的木材との相互作用は小さく、ポリマー独自の性質を複合

体の粘弾性に反映する。

したがって、ポリマーの木材中での凝集状態を重合方法を検討することによって調整し、種々の物性をもつ木材-ポリマー複合体を調整することが可能となることが期待できる。

謝辞 本実験実施にあたり、粘弾性測定装置の使用にご便宜をいただいた、京都大学木材工学研究室中戸莞二教授に深謝いたします。

(昭和51年4月4日 第26回日本木材学会大会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 半田 隆, 吉澤秀二, 池田康久, 斎藤 実, 高分子論文集, **33**, 147 (1976).
- 2) 水町 浩, 日本接着協会誌, **7**, 74 (1971).
- 3) Mizumachi, H., and M. Fujino, *Holzforschung*, **26**, 164 (1972).
- 4) 水町 浩, 原 満, 木材学会誌, **18**, 549 (1972).
- 5) 田所賢一, 佐道 健, 中戸莞二, 木材学会誌, **22**, 309 (1976).
- 6) Bernier, G. A., and D. E. Kline, *For. Prod. J.*, **18**, 79 (1971).
- 7) 明石光弘, 安川民男, 村上謙吉, 工化誌, **73**, 1626 (1970).
- 8) 白石信夫, 奥村昌和, 横田徳郎, 木材学会誌, **22**, 232 (1976).
- 9) 坂口康義, 船矢昭二, 高分子化学, **15**, 677 (1958).
- 10) 坂田 功, 宮田奈美子, 千手諒一, 木材学会誌, **18**, 593 (1972).
- 11) 白石信夫, 村田 守, 横田徳郎, 木材学会誌, **18**, 299 (1972).
- 12) Yim, A., R. S. Chanal, and L. E. St. Pierre, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 583 (1973).
- 13) Goring, D. A. I., *Pulp Paper Mag. Can.*, **64**, T-514 (1963).
- 14) Naimark, N. I., *Polymer Sci. USSR*, **15**, 2661 (1973).
- 15) Chow, S. -Z., and K. J. Pickles, *Wood and Fiber*, **3**, 166 (1972).