化学加工による木材改質の現状と関連の研究の動向[†]

白石 信夫* 横田 徳郎*

Present Aspects of Commercial Chemical Modifications
of Wood and the Related Studies

by

Nobuo SHIRAISHI* and Tokuo YOKOTA*

1 はじめに

木材は、建築用材料や道具・生活用品の原材料、あるいは燃料として、古くから使われてきた。そして、その間に、木材を原料とし、これに新しい性能を付与した木質材料、すなわち改良木材が発達してきた。

改良木材とは、木材に物理的、あるいは化学的处理を施して、それぞれの使用目的に適するように、その性質、材質を改良して得られる材料の総称である。物理的加工による改質木材としては、合板、集成材、パーティクルボード、ファイバーボード、LVL（単板積層材）、配向性パーティクルボードなどが含まれ、また、現在の木材物理加工分野の話題としては、軽量パーティクルボード、人工木理化単板、マイクロ波成形木材、マイクロ波乾燥、マイクロ波接着、超音波およびマイクロ波探傷、X線断層検査法などX線探傷、自動木取り、振動切削、レーザ加工、アコースティックエミッションなどがある。これらの物理的加工による木質材料および加工法に関しては、佐道⁸⁷⁾の優れた総説がある。そこで本稿では、化学的处理、すなわち、化学加工によって得られる木質材料および関連の加工法の現状と、この分野の最近の研究動向について、以下、述べることにする。

2 木質資源と化学加工

木質資源は再生産可能資源であるとされているが、その保続生産性を維持するためには、今後多くの努力が必要である。現在においても、木材資源の枯渇化が、世界的な規模ではすでに、問題となってきている。木材の使用量は、増加の一途をたどっており、森林面積は減少しつつある。

したがって、森林資源の保続生産性の維持は、すでに今日的な課題となっており、需要と供給の調整が世界的なレベルで必要になってきている。その対策として、森林の整備・育成をはかると同時に、利用面で、生産地における残廃材や工場廃材の有効利用、および

間伐材や未利用材の用途開発を推進し、さらに、使用上のあらゆる意味における耐久性の向上を図って、耐用年数を高めるといったことがなされねばならない。

この利用面での合理化、そのための技術開発が、林産関係技術者および研究者の目標となっているが、化学加工の分野も役割を担っており、将来的に重要なものとなってきている。たとえば、木材・プラスチック複合材料(WPC)は研究期間を経て、工業的にも成功した高付加価値木質材料の一つであり、木質材料の耐久性、耐用年数の向上に資すると共に、材質向上、場合によっては低級材の高級化という側面をもっている。また、最近、ペグマーでの加工など樹脂加工により、建材の干割れ、くるい、変退色の発生を抑えるといったことが、実際にも行われるようになったが、これも化学加工による木材の耐久性向上の例であろう。

他方、残廃材や工場廃材の有効利用、および間伐材や未利用材の用途開発のためにも、化学加工は一翼を担いつつある。その代表的なものは、木粉・合成高分子系成形木材であろう。これは、現在利用法に問題のある間伐材などの利用という意図も含んで⁹³⁾、工業化が進んでいる材料であるが、本来繊維性を失った廃材の利用という意義もあるものである。

また、現在はまだ、研究段階にあり、経済性など問題点は多いものではあるが、アセチル化による木材の高耐久化も注目される。現在一般的な薬品注入処理による木材の耐久化が、環境汚染を引き起しがちであるという問題点をもつものに対して、この種の化学修飾による方法は、一つの解決策につながる可能性をもつものである。

以上のいくつかの例は、これまでの化学加工の役割を示すと共に、今後、さらに高い付加価値の木質材料を作りだしたり、未利用材を含めた木材の合理的利用を進めるために、化学加工の面からの寄与も、大いに期待しうることを予期させるものである。

[†] 原稿受理 昭和59年11月5日 Received Nov. 5, 1984

* 正会員 京都大学農学部 京都市左京区北白川追分町, Faculty of Agriculture, Kyoto University, Oiwake-cho, Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto

3 工業化された化学加工木材

3・1 積層強化木

合成樹脂を木材(ブナ, カバなど)単板に加圧法, 減圧法などによって注入・含浸し, これを何枚も重ね合せて, 高圧のもとに, 加熱圧縮し, 同時に樹脂化も行つて, 調製する積層強化木が, かなり以前より工業化されている。

このうち, フェノール樹脂初期縮合物を単板に含浸し, 積層して, 高圧(100~200 kg/cm²), 高温(130~150℃)の下で硬化させて得られるものを compreg(硬化積層材)といい, 最も一般的なものである。これは硬化時の圧縮の効果によって, 極めて高比重, 高強度の材となる。

積層強化木材の材質改良効果としては, 寸法安定性, 電気絶縁性, 力学的性質, 耐久性, 耐候性などの向上があげられる。したがって, 建築部材としても, プッシュプレート, ドア・ハンドル, ドア・ノブなどとして使われている。しかし, 家具部材, 装飾品, 工芸品, 機械部材としての用途の方が多い。積層強化木は, あまり目立たないが, 一定の需要があり, 我が国でも数社が製造, 販売している。

3・2 ポリエチレングリコール (PEG) 処理木材

PEG は, 一般式 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される水溶性のポリマーで, この薬剤を木材細胞壁に入れると, 木材が膨潤状態に保たれて収縮しないため, 良好な寸法安定効果が得られる。したがって, PEG は, 木材の乾燥収縮による割れや狂いを防ぐ効果がある。PEG 処理木材を建材として用いる場合には, PEG 処理後, 木材よりの PEG の溶出を妨げ, 細胞壁への含浸の効果を保つため, ポリウレタン樹脂塗装など, 仕上げ塗装が併用される。

他方, PEG の一端をメタクリル酸とエステル結合させて, polyethylene glycol monomethacrylate (PEGMA) として, 木材処理に用いる場合がある。これは, 一般にペグマーと呼ばれており, 細胞壁に透入ののち, 重合させることができ, 細胞壁よりの溶出を抑えうる点に特徴がある。最近, ペグマーの工業化が行われ, 建材処理剤として, かなり使われようとしているという。その主成分は, 重合度 7~9 の PEG を導入したメタクリル酸エステルで, 硬化剤と共に用いられる。その使用により, 木材の干割れが防止され, 寸法の安定化, 狂いの防止が図れると共に, 屋内外における木材の変退色が防止され, 木造家屋新築時の木目の美しさを, 長く保てるという。

3・3 木材・プラスチック複合体 (WPC)

木材にビニル系モノマー, オリゴマー, プレポリマーなどを注入したのち, 外部から, 放射線照射または触媒を用いての加熱など, エネルギーを与えて重合固着

させて得る材料を, Wood Plastic (Polymer) Combination (Composite), 略して WPC という。

このようにして調製される WPC 製品は, 素材に比べて, 寸法安定性に富み, 各種強度, とくに耐摩耗性が 4~5 倍大きくなるなど, 向上すると共に, 外観的に美しい新しい材料となる。建材として用いる場合には, とくに, 使用時のメンテナンスが容易なものとなり, 耐久性に優れた材料になる。

これらの特徴を生かして, WPC は, まず建築用材, とくに床板として使われている。¹¹²⁾ 我が国の WPC 床板は, Skinpreg の考え方, すなわち, 0.5~3mm 程度の表面層のみを WPC 化するという考え方で作られている。この方法では, モノマーやオリゴマーを, あらかじめ表面層材面のみに含浸させておき, 化学触媒法により, 台板合板に熱圧接着と同時に重合せしめるか, あるいは, 圧縮後電子線照射により重合せしめるかといった方法で行われている。すなわち, 製品は特殊加工化粧複合床板の一種ということになる。

それに対し, 欧米では, 主として γ 線照射法により, 厚さ 8mm 程度のパーケット型の WPC の床板, すなわち, WPC 化された単層床板として調製されている。

日本と欧米の WPC 床板は用いる樹種においても著しく違っている。欧米では, 住宅内でも靴が使用されるため, 主として, ナラ, カバ, トネリコなどの硬く, 摩耗に強い広葉樹が当初より用いられてきた。我が国の場合は, それらの広葉樹も用いるが, むしろ, 日本人好みのヒノキ, マツなどの針葉樹材が用いられている。¹¹²⁾

本来, 針葉樹材は広葉樹材に比べて軟質であり, とくに早材部は細胞径が大きく, 細胞壁の薄い構造で, 外力によって破壊しやすいものである。しかし, 一方で WPC 化に際しては, 樹脂が注入されやすく, 硬化による物性強化の効果は大きく, 耐久性の高い建築用材として用いうるものとなる。¹¹²⁾ 事実, 屋内の廊下などで用いる場合には, 1mm 前後の厚さの WPC 化表面層をもつ複合床板で十分である。3mm 前後の厚さの WPC 化表面層を有する複合床板は, デパートでの床板など, 土足用の床板として用いられている。

一方で, WPC は, 床板のみでなく, 運動用具, 工芸品, 工業用具, さらには家具, 楽器などの部品として利用されている。それらも, γ 線照射法や化学触媒法などで各様に製造されているが, 含浸と重合を同一の反応缶内で行うクロウズドシステムを用いる方法も, 工業的に実施されている。¹³⁾

3・4 パラフィン注入木材

木材の合理的利用の面から指向されている高耐久性木材製品開発の一つとして, 検討が進められ, 昭和56

年ごろより建築および家具用材として市販の始まったものに、パラフィンワックスと低毒性木材防腐剤を注入した木材がある。その製造の際、特殊専用プラントを使用し、5～6%のパラフィンと2～3%のナフテン酸金属塩を有機溶剤に溶解した溶液を150～200 kg/m³程度木材中に加圧注入し、ついで、溶剤を回収するもので、防腐剤およびパラフィンは材中深くまで、浸透されるという。その際、溶剤回収処理のみで、製品は十分乾燥され、再乾燥の必要はなく、材の変形や寸法変化もかなり改善された製品となっている。原理は簡単であるが、夏期にも表面がべたつかないなど、優れた改質木材となっており、野外使用木製品（ベンチ、遊具、案内板など）として需要がかなり多い。

3・5 木粉・合成高分子系成形材料

木材の化学加工の分野に入りうるもう一つの工業化製品が、最近、世の中に出てきた。木粉・熱可塑性合成高分子混合系の成形木材がそれである。木粉を30～60%、場合によってはさらに多くを混合し、成形製品の熱収縮膨張性を抑制し、木質感を与えようとしているところに、従来の充てん剤としての木粉を合成高分子と混合した材料との差がある。その際には、可塑性、滑材などを加えるなど、混合系の組成を工夫して、木粉とのなじみを良くし、流動性を高め、さらに場合によっては、熱圧成形時の木粉の熱劣化を抑えるといった配慮がなされている。もちろん古くより、フェノール樹脂に木粉を約50%も混合して、成形材料として用いてきたという類似の例はあるが、これは初期縮合物への混合であり、成形時に縮合が進み、形をもち、製品となるという熱硬化性樹脂の場合である。

木粉・合成高分子混合系成形木材で、木粉と組み合わせる合成高分子としては、オレフィン系樹脂（ポリプロピレン（PP）など）、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS樹脂）などであり、製造会社により異なっている。

それらの中では、PPと木粉系の成形木材が最初に試みられ、合成樹脂を変えて、多種のものが追隨しているといわれている。そのPP・木粉系は、ペレットからの射出成形も可能で、衝撃強度もかなり高いなど物性の優れた成形物を与える。したがって、付加価値の高い製品とすることが可能で、漆器、スピーカーボックスなどの音響機器関係、自動車内装部品、工業部材など、さらには建材にも需要を拡大中である。

以上、工業化されている改質木材で、化学加工の手法を用いているものの例を示したが、これらの例からみても、より高付加価値の改質木材を得るために、化学加工を含む手法による技術開発が、今後より重要となることが、予期される。また、これらの例より、多少高価になっても、品質に優れ、材料として魅力的な

機能が付与されたものとなれば、木材工業製品として、十分市場を開拓しうるものとなることも知られる。

なお、本節で述べた以外に木材工業で実際に用いられている化学加工としては、漂白、染色、着色、目出し、変色防止といった調色技術；染色も一部利用した人工木理化粧単板の調製；固形の新木質燃料の調製などがあるが、ここでは紙面の都合で省略する。

4 木材の化学加工の最近の研究

最近、木材に化学的加工を施して優れた新しい材料を得ようとする試みが¹⁵⁾³⁶⁾多くなされ、それらの成果は著書としても現れているが、以下に化学反応を伴う加工について主として最近10年間の研究を概観する。

筆者らは、化学修飾による木材のプラスチック化について、この数年検討している。その内容について、まず、相対的にやや多くの紙面を費やして、概要を紹介したのち、化学加工の代表的な項目ごとに、研究例を簡単に示すこととする。

4・1 木材のプラスチック化⁹⁶⁾

木材とプラスチックは材料として異なっており、前者が不溶不融の材料であるのに対し、後者は、溶解もし、溶解もする材料である。

その木材が、比較的簡単な化学修飾を受けることにより、プラスチック類似の挙動をする材料となることが、最近見いだされた。当初、高級脂肪酸エステル化やベンジル化など大きな置換基を導入する反応によって、直ちに熱流動性を示すような材料に木材を変えうることが知られた。次の時点で、アセチル化やカルボキシメチル化など、小さな置換基を導入することによっても、木材をプラスチック材料に変えうるかが、問題となった。数種の化学修飾種での検討の結果、熱流動性、フィルム成形性付与までの熱可塑性という観点からみれば、一般にこのような小さな置換基の導入によって、それを達成することは困難であるが、これらの場合でも、たとえば、適切な高分子または低分子可塑剤との混練など、外部可塑性をさらに加えるだけで、透明なフィルムへの熱圧成形も可能となることが知られた。

以上の知見を総合すると、導入置換基の大きさを問わず、何らかの化学修飾を行って内部可塑性化し、必要であれば、引続いて、適切な可塑剤とのブレンドという外部可塑性で補うならば、木材を熱流動性の材料に変えうると原則的に言えるようである。なお、木材中のリグニン分子内結合⁴⁰⁾の部分的解裂とか、リグニン芳香核へのハロゲンの置換などが、化学修飾木材の熱流動性を著しく高めることも知られている。

他方でこれらの化学修飾木材が、種類に応じて、水溶液、有機溶媒・溶液を含む多様な溶剤に溶解し、溶液となることも知られた。

木材のプラスチック化の検討は、これまで基礎的に進められているが、それらの応用面が見いだされれば、より望ましいことである。その観点からの検討をあえて挙げれば、曲面成形能を有する繊維板の調製、表面層高密度などを意図した木材の表面プラスチック化、溶液よりの木材成分分別、各種の性質の改良されたパーティクルボードの製造、化学修飾木材がフェノール類に溶解する性質を利用した溶液状接着剤の調製などの試みがある。最後の接着剤は、たとえば、化学修飾木材をフェノールに等重量以上の重量比で溶解させるところに、一つのポイントがあり、木材成分の部分的フェノリシスを併起させる溶解処理により、これを実現させている。ついで、適切な条件でのホルムアルデヒド樹脂化と、必要に応じて架橋剤など反応剤を添加することにより、耐水性、接着性も備えた接着剤へと導いている。なお、化学修飾木材およびその各種ブレンド系が熱流動するという性質を利用した、ホットメルト接着剤も検討されている。いずれにしても、木材のプラスチック化の試みはまだ研究段階にあり、今後の進展が望まれる。

4・2 寸法安定化

4・2・1 ホルマル化・エステル化 Minato³⁷⁾らは

水の無い条件下で気体のホルムアルデヒドを用いて木材をホルマル化した結果に対し、統計的に最もよく適合する反応速度式を検討した。溶質排除法による繊維飽和点は耐膨張効果(AE)の増大とともに減少した。同じく湊³⁸⁾らは、紙での無触媒ホルマル化が、低いホルムアルデヒド結合量(2~4%)の範囲で、吸湿性をあまり変えずに、吸水性の減少、すなわち耐水性の改善に著しい効果があることを知った。これはセルロースの分子間よりも、その集合体である繊維間での架橋が優先して起ることを示すものである。他方、Stevens¹⁰⁰⁾らは木材をホルムアルデヒド蒸気および酸触媒としての塩化水素または二酸化硫黄で処理し、電顕で観察した結果、ホルムアルデヒドは細胞壁に吸着されて膨潤を起すこと、壁成分は酸触媒はもちろんのこと、吸着されたホルムアルデヒドによっても加水分解を受ける可能性のあることを明らかにした。

Rowell⁷⁸⁾は無水酢酸-キシレンの混液中でアセチル化した木材の容積変化、寸法安定性、アセチル基の分布を測定した。約20%の重量増加で60~70%の抗収縮能(ASE)が得られたが、セルロース中のアセチル基を測定した結果から、リグニンが高度に置換されても寸法安定性に大きく寄与せず、ホロセルロースを置換するほうが材質の改良には有効であると結論した。Singh⁹⁹⁾らは気相でチオ酢酸によるアセチル化を行い、ASEを測定した。アセチル含量約12%で、48%のASE¹⁾が得られた。Arora¹⁾らはパーティクルをビリジ

ン-無水酢酸でアセチル化したのち、フェノール樹脂を用いて成形し、寸法安定性の高いボードを得た。

一方、松田²⁹⁾らはジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド中で無水マレイン酸などの二塩基酸無水物および二塩基酸類によりエステル化を行い、特に前者よりカルボキシル基をもつエステル化木材を得た。その吸湿性は無処理材の14%に対し6~9%に減少している。関連のより簡単なエステル化法が、同じ研究グループの上田¹¹⁵⁾らの特許にみられる。すなわち、上記の溶媒を用いずに、無水マレイン酸などジカルボン酸無水物を、場合によっては炭酸ソーダの存在下で加熱し、木材をエステル化するもので、実用化の可能性のある経済的な方法である。この方法が、たとえば前出の木材プラスチック化などと結びついて、どのような機能、性能を有する化学加工木材へと展開していくか、興味深い。

4・2・2 エポキシドとの反応 Rowell⁷²⁾らがプロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド(BO)、またはエピクロロヒドリンをそれぞれ反応させて得た修飾木材は、約25%の重量増加で良好な寸法安定性を示した。その際、重量増加22~33%で60~70%のASEが得られ、33%以上では重量増加と共にASEが減少することが知られた。後者について、走査電顕観察で原因を調べたところ、細胞壁の破壊により、生材以上の膨潤が起きていることが認められた。⁷³⁾ Rowell⁷⁹⁾らは木材をトリメチルアミン存在下POで、メタクリル酸メチル(MMA)で、あるいはPOに続いてMMAでそれぞれ処理し3者の効果を比較した。PO-トリメチルアミン系では木材成分のOH基とよく反応し、結合した分だけ細胞壁の容積を増加するが、MMAは内こうで重合するのみである。したがって、ASEはエポキシドを用いる処理では43~60%となったが、MMA処理物では0であった。

4・2・3 イソシアナートとの反応 脇田¹¹³⁾らは木粉および木材試片と2,4-トリレンジイソシアナート(TDI)の気相反応を研究した結果、生成したウレタンは木材成分と反応しており、ビリジンで前膨潤を施すと反応は増大することを明らかにした。処理材の窒素量の増加に伴い、吸湿性、膨潤性が改善された。小野⁶⁹⁾らは吸湿性を保持し、かつ寸法安定性のある木材を得るために、材内で4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートとエチレングリコールをジオキサン溶液として反応させた。この処理が木材に寸法安定性を付与すると共に吸湿性を保持させる効果があることが示された。

Rowell⁷⁷⁾らによれば、メチル・エチル・プロピル・ブチルエステルとしてのイソシアナート類は乾燥木材と反応して、細胞壁成分のOH基を置換し、高い寸

法安定性を与えるが、置換度が上ると細胞壁が破壊してエポキシドと同様に生材以上の膨潤を起すようになる。また同氏はエポキシドおよびイソシアナートと木材との反応は、含水率5%程度でも影響を受け、反応を高めるには、乾燥した小さな試料に十分薬剤を散布して浸透させ、高温、高压で処理する必要があることを明らかにした。

4・2・4 ポリマーとの複合化 木材の寸法安定化はポリマーとの複合化によってもその複合法などに依存するものの、かなり達せられる。ただし、この場合、寸法安定化以外の性質を木材に付与することを目的にすることが多く、また工業的重要性が増したこともあり、多くの研究が行われている。そこで、項目を改めて、研究動向を述べることにする。

なお、寸法安定化に関する総説的な記述が、後藤⁸¹⁾、Rowell⁸⁴⁾によってなされており、寸法安定性の改善に用いられる薬剤、反応に必要な条件、化学結合の証拠、結合基の分布、実用上の問題点などが詳述されている。

4・3 高耐久化

4・3・1 耐朽性の向上 Peterson⁷⁰⁾らは、無水酢酸のキシレン溶液でアセチル化した試片が、腐朽菌に対し抵抗性を示すことを電顕および化学的研究で明らかにした。Rowell⁷⁸⁾はアセチル化された試片が腐朽菌に対し高い抵抗性を示すこと、Arora¹⁾らはアセチル化したパーティクルで成型したボードは耐菌性が向上することを知った。

Rowell⁷²⁾らはまた、トリエチルアミンを触媒として、PO、BO、またはエピクロロヒドリンを反応させた木材は良好な耐朽性を示すことを見いだした。同じく、Rowell⁷⁴⁾が材にPOあるいはBOを反応させて得た修飾材は表面部分も内部も地中のシロアリに対して抵抗性を示した。また、Nilsson⁵⁴⁾らはBOで修飾した材を6週間土壌中で腐朽試験を行ったが、重量増加23.7%の材では腐朽が起きなかった。

Rowell^{75/77/80)}によると、メチルイソシアナートを木材と反応させる場合、重量増加19%以上の材は褐色腐朽菌に対して耐朽性を示す。耐朽性の向上にはホロセルロースの置換度を高くすることが重要であると考えられた。またKainis¹⁸⁾の調製したメチルイソシアナートおよびアリルイソシアナートによる化学修飾木材は腐朽菌に対して高い抵抗性を示した。

Rowell⁸²⁾は耐朽性のある修飾材を得るために、生理活性のあるモノマーの重合により内こうを充てんすることを試みた。pentachlorophenol acrylate, tri-n-butyltin methacrylate (TBTOM)などを合成し、これにMMAを加えて材に注入し重合を行った。ソイルブロックテストによれば、MMA-TBTOMが顕著な効果を示した以外はMMA処理と差異がなかった。

海水テストでは、MMAのみの処理は僅かな効果しかなかったが、それ以外はすべて有効であった。Lutomski²⁸⁾は総説で、WPCの耐朽性、耐蟻性向上の原因はポリマーの毒性ではなく、空げきが充てんされたために微生物や水分の侵入が阻害されているためであるとした。

Rowell⁷¹⁾は木材防腐の手段として考えられる化学修飾の方法とその性質を概説し、薬剤の長所・短所を論じ、木材の化学修飾剤として薬剤に要求される条件を挙げ、化学加工の意義を明確にした。

4・3・2 耐熱性の向上 Siau⁹⁸⁾らは材とMMAでWPCを調製する際に添加した難燃剤の効果を検討した。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を含有する木材は火炎伝ばと煙の発生が減少するが、他方でWPC化により増大する消炎時間は難燃剤の添加により減少することが知られた。川瀬²⁵⁾らがMMAを用いてマイクロ波、 γ 線により調製したWPCの熱分解開始温度は木材よりも高く、TDIの添加によりさらに高くなる。Rowell⁸³⁾らによれば、エポキシド、無水酢酸、あるいはメチルイソシアナートを反応させて得た化学修飾材の熱安定性は、エポキシドによりやや増加し、アセチルでは変わらず、イソシアナートではやや減少した。エポキシドはヘミセルロースの分解温度をセルロースの分解温度まで高めるようである。

4・4 WPC

4・4・1 反応法、モノマー類 往西⁶³⁾らは木粉に鉄、銅、銀のイオンを吸着させ、MMAを加えて水銀ランプ照射下での光重合を行った。Fe³⁺、Fe²⁺には増感効果が認められ高いグラフト率が得られ、また、塩化第二鉄を用いて得たグラフト率54%の複合体より寸法安定性、物性の良好なボードが調製された。

他方、筆者らは、木粉-MMA-水系での無触媒重合が、効果的に進み、とくに適量の四塩化炭素の存在で、みかけのグラフト重合率が増大し、100%を超す値をもとりうることを知った。それに対し、往西⁶⁵⁾らはオゾン処理木粉-MMA-水系における無触媒重合を試み、重合率90%、グラフト効率60%という結果を得た。それらの際、水の存在は重合にとって非常に重要で、抽出成分は重合を阻害する。また坂田⁹²⁾らは、コロナ放電前処理を利用する重合について詳細に検討し、新しいタイプのセルロース系物質へのグラフト重合法を見いだしている。他方、平林¹²⁾らは、木材中に導入されたザンテート基が、レドックス開始系の一成分となり、真のグラフトの確率を大きくするザンテートグラフト重合法について検討している。Moustafa⁴⁶⁾らは亜硫酸水素ナトリウムを開始剤として、MMAを水、木粉と共に重合したが、重合率は木粉の量比、温度と共に増加した。

川上¹⁹⁾らは MMA-MMA プレポリマー, スチレン-不飽和ポリエステル (UP) などの比較的高粘度の樹脂液を注入した後, 材表面をあらかじめ硬化させてから PEG 浴で加熱するという重合法を試みた。

筆者らは, 非水系セルロース溶剤を用いる木材の非晶化と木材セルロース結晶内を含む WPC 化について検討すると共に, その延長で同じセルロース溶液に溶解したセルロースの均一相グラフト重合について検討した。¹¹⁰⁾ 後者により, セルロース鎖あたり導入されるポリマー鎖の数が10.6本にも達するグラフトセルロースが得られ, それらが, 熱流動をも示すものとなることが知られた。

他方, Schaudy⁹¹⁾らは材に各種のイソシアナートモノマー類, MMA, アクリロニトリル, アクリル酸エステル類, 無水マレイン酸, あるいは, 合成で調製したアクリル基を含むイソシアナートを含浸させ, γ 線照射で多種類の WPC を調製した。その結果, 寸法安定性, 強じんさ, 硬度, 力学的性質, 美観などがすべて優れている WPC を得ることができたとされた。川瀬²⁴⁾らは MMA 他8種のモノマーを用い, マイクロ波照射, γ 線照射で WPC を調製し, モノマーの転化率に対する重合条件の影響を調べた。マイクロ波では空气中で十分重合が起きる。

Rowell⁷⁹⁾らが調製した PO 処理材では, 曲げ弾性率, 曲げ強さ, 比例限度, 最大圧縮強さ, 硬さは減少したが, MMA 処理では増加した。一方水の拡散係数は PO では増加し, MMA では減少した。両処理を併用すると一般に性質は双方のほぼ平均の値となる。

他方, 現在利用上問題のある低級材の有効利用の観点から, WPC 化によりそれらの物性を高めようとする研究がある。Munz-Escalona⁴⁷⁾らは, 低比重材をはん用モノマーにより WPC 化し, その物性を評価し, 利用法を考究している。岩田¹⁶⁾らは, WPC によるラミンなど低級材の強度性能の向上と家具材料などへの応用について検討している。野橋⁵⁶⁾も, この観点からの研究を行っている。

他方, WPC の検討の延長線上で, コンクリートや石こうとプラスチックの複合体も検討された。^{12a)}

また, WPC と組み合わせた形での木材表面の強化法が西⁶⁸⁾らにより試みられている。すなわち, 木材表面層の薄い部分を, 熱ロール圧縮により高密度化させると同時にオレフィン樹脂で WPC 化し, 表層 WPC 化表面強化木材を調製している。

なお, Nobashi¹¹⁵⁾らはフェノール類, キノン類などの木材抽出物がビニルモノマーの重合に及ぼす阻害作用を詳細に研究し, 三林^{34)~36)}らはそれらの阻害作用が, トリエチルアルミニウム, アルミニウムイソプロポキシドの添加により消失することを見いだした。

4・4・2 オリゴマーの使用 中野⁴⁹⁾らは WPC の製造にあたり少量の樹脂で高い改質効果を挙げ, また製造時のモノマーの蒸発を避けるために, メタクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (HPAA) などの官能性の異なる3種のアクリル酸エステルオリゴマーのエマルジョンを注入して加熱重合した (低樹脂含浸法)。注入性は乳化剤の粒子径の小さい方が高く, 重合性は OH 基をもつ HPAA オリゴマーの使用により低下する。さらに, 中野⁵²⁾らは上記のオリゴマーにアセトン, 過酸化ベンゾイル (BPO) を加えて材に注入し, 溶媒を除去後重合を行った。細胞壁内重合量は一般にオリゴマー濃度の増加とともに減少する。軟X線でポリマーの分布状態を調べた結果では, 溶液濃度が高いほどポリマーは材表層部に限定されて分布し, 低濃度ではポリマーの分布は均一となり, したがって濃度の調節によりポリマーの材内分布をコントロールすることが可能である。

4・4・3 共重合, 橋かけ剤・薬剤類の併用 川瀬²⁵⁾らが MMA にビニルピリジンを添加して得た WPC は元の木材以上の膨潤を示した。同氏がマイクロ波・ γ 線で得た WPC の衝撃強度は木材に比べて小さいが, 曲げ強さ, 表面硬度は著しく上昇し, 特に, TDI を添加した γ 線法の WPC が優れた値を示した。Moustafa⁴⁵⁾らはモノマーとして MMA, 多官能性モノマーとして ethylen glycol dimethacrylate など, これに膨潤性溶媒を加え, γ 線または BPO で WPC を調製して, 硬度と圧縮強さを測定し, 後者に対する最適線量を明らかにした。

Schaudy⁸⁹⁾らは, 34種の針広葉樹材にアクリロニトリル, MMA, 無水マレイン酸, エタノジオールジメタクリル酸エステル混合物を注入して γ 線照射により WPC を調製し, 密度, モノマー吸収量と硬度・衝撃曲げ強さ・容積膨潤量・吸水量の関係, ならびに WPC の美観・耐候性をも調べた。Siau⁸⁷⁾らは22種の広葉樹材に MMA を注入し, アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤, trimethylol propane trimethacrylate を橋かけ剤として WPC を調製したが, その際におけるモノマーおよびポリマーによる材の空げき充てん率は, 材の軸方向における透過性, 組織構造と相関関係があり, 散孔材は処理が容易であるが, ホワイトオークなどは注入が困難で, WPC の製造には適さないと考えた。

一方, 川上²⁰⁾²¹⁾らは複合効果によるより大きな性能の向上を期待して, メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル (HEMA) のような官能性モノマーあるいはオリゴマー類を疎水性モノマー類に添加して用いる試みを行っている。これら極性モノマーなどの添加により力学的性質などの物性が向上すると共に寸法安定性がある

程度増加することが知られた。また、MMA、あるいは MMA と橋かけ性、極性をもつモノマーで調製した WPC について、内こうにおけるポリマーの分布、細胞壁とポリマーの界面の状態を走査電顕で観察した結果、MMA 単独、あるいはジメタクリル酸エチレンなどの非極性の橋かけ性モノマーと MMA との共重合においては、細胞壁とポリマーの間に間隙が見られるが、HEMA、メタクリル酸 グルシジル (GMA) などの極性モノマーとの共重合の場合には、壁とポリマー間の密着性は極めて良好であることを知った。²¹⁾ 往西ら⁶⁶⁾も吸湿性保持のため、HEMA と MMA の木材中における共重合を検討した。中野ら⁵³⁾は、また、アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (HEPA) のオリゴマーを溶媒に溶解して、木材に注入し、加熱重合した。

往西ら⁶⁷⁾、野橋ら⁵⁷⁾も、吸湿性オリゴマー PEGMA と疎水性モノマー MMA、およびスチレンを共重合させて WPC を得ている。

谷口らは不飽和ポリエステル樹脂 (UPR)、MMA およびスチレンを共重合させて WPC を製造しているが、その際、重合促進剤の併用により加熱温度を下げ、材中心部の温度を 90℃ 以下に押えうることを示した。

なお、MMA-スチレン-UPR の木材中での γ 線照射重合について Czvikovsky⁴⁾は重合速度式を提案している。同氏⁵⁾はさらに、同様な系で、 γ 線照射法によりパイロットスケールで WPC を製造する試みについても検討している。その木材中での反応速度は全体として見ると、開始速度の平方根に比例し、得られた複合体は好ましい性質をもち、かつ所要線量も少なかった。Schaudy³⁰⁾らによれば樹脂とモノマーを含浸し電子線を照射して調製したパーティクルボードおよびファイバーボードの硬度は、UPR、アクリルモノマーで変性したメラミン樹脂あるいはエポキシ樹脂により向上する。またこれらの樹脂の電子線によるゲル化に及ぼす、線量・硬化促進剤の影響が調べられた。

4.4.4 構造・物性 Furuno¹⁰⁾らはスチレン-メタノール系を用い、触媒加熱法で WPC を調製したが、スチレン濃度が 80% の場合、細胞壁中のポリマー濃度が最大となること、また p-ブロモスチレンを用いて WPC 化し、X 線マイクロアナライザーにより壁中のポリマーの分布を測定した結果、メタノール濃度が増加するとともに壁中のポリマー濃度は細胞間層から二次壁に向かって増加することを明らかにした。奥村ら⁶⁰⁾は木材-ポリメタクリル酸 (PMA) 複合体の細胞壁中に生成したポリマーを、セシウム塩に代えてその分布を X 線マイクロアナライザー分析により検討し、さらに複合体中の PMA を鉛塩にして電顕で観察した結果、膨潤溶剤、重合方法の相違により、壁中に生ずるポ

リマーの分布、凝集状態に違いがあることを確かめた。

高見¹⁰⁵⁾は触媒加熱法で調製した MMA の WPC (重量増加率 45~67%) は素材と比較して、圧縮強さと硬さ (特に板目と柃目面) に改良が見られるが、曲げ強さは向上せず、せん断強さは若干向上し、直交異方向性は圧縮・硬度ともかなり改良されることを知った。Lala²⁷⁾は γ 線照射で MMA の WPC を調製し、その力学的強さを未処理材、照射のみを施した材と比較した。WPC は諸強度を増すが、照射材は線量の増加とともに強度が減少する。Furuno⁹⁾らが MMA-メタノールを材に注入し触媒加熱法で調製した WPC の引張強さは、細胞壁中のポリマー量が増えると共に低下した。また、内こう中のポリマーの存在状態を電顕で観察し、それが引張強さに与える影響を論じた。野橋ら⁵⁵⁾が MMA を用いて調製した間伐材の WPC は、無処理材に比べて強度・寸法安定性に改善が見られた。

鈴木ら¹⁰¹⁾は 12 種の木材試片にスチレン、MMA、PEG、橋かけ剤、および開始剤を注入後加熱して得た WPC は、モノマー含有率が 10% 以下では PEG の膨潤効果により耐摩耗性が未処理以下となった。ポリマーの木材内層における分布は不均一で、その量の少ないところは耐摩耗性も劣る。

水町らは WPC の動的弾性率 (E') の測定から、木材中で重合したポリマーが木材成分と相互作用して、その 2 次転移温度 T_g を数度~20℃ 高温にシフトさせることを初めて明らかにした。奥村ら⁵⁹⁾が木材-PMMA 複合体の粘弾性測定を行った結果によれば、木材成分間に分子分散的に存在するポリマーは木材との間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。また同氏らが自由振動式ねじり減衰法により WPC の粘弾性の温度依存性を測定した結果からも、細胞壁中でモノマーの重合が行われた場合には、相互作用のために木材およびポリマー自体の粘弾性挙動が変化することが示された。Moore⁴²⁾らはビスフェノール-A のジグリシジルエーテルを基剤とするエポキシ樹脂と m-フェニレンジアミンの混合物を注入して熱処理し、 E' 、および内部摩擦を温度の関数として測定した。樹脂注入材の内部摩擦は混合則の予測値よりはるかに低く、ひずみエネルギーの効果を考慮に入れて得た修正式によく合致した。一方、 E' は混合則の予測値を越えたが、その理由は界面における相互作用によると考えられた。森本ら⁴³⁾は MMA-BPO で WPC を調製するに際し、種々の溶媒を用いて、木材内で存在部位の異なる WPC を得、応力緩和および動的粘弾性の温度依存性を測定した結果、細胞壁中で重合した PMMA は他の部分に存在する PMMA に比べて複合体の E' 、および損失弾性率 (E'') に対する寄与は少ないと考えた。

なお, WPC については, 川上²²⁾²³⁾, Mehl³¹⁾, Meyer³²⁾³³⁾, 谷口¹⁰⁸⁾¹⁰⁹⁾, 種田¹⁰⁶⁾による総説がある。

4・5 表面性の改善

4・5・1 表面劣化の防止 Feist⁸⁾ら, Hon¹⁴⁾, 善本¹¹⁶⁾

は総説において, 木材の風化の主な原因として太陽光線中の紫外線, 水分, 酸素を挙げ, 木材中への光線の侵入と劣化, 風化により材中に発生するフリーラジカル, その生成と安定性に対する水分の影響, 風化反応における一重項酸素の関与, 風化材の明度と色の変化, 材表面の光劣化とその保護, 劣化表面の化学分析などについて既往の研究を述べた。

太陽光, 水, 酸素などのうち紫外線がリグニンを酸化分解し, 最も大きな被害を与える。紫外線は木材内部へは僅か $75\mu\text{m}$ しか侵入しないので, Williams¹¹⁴⁾は有機の紫外線安定化剤を木材表面に結合し, これに透明塗装を施せば永続的に劣化を防ぐことができると考え, エポキシ基をもつ安定化剤 2-hydroxy-4-(2, 3-epoxypropoxy) benzophenone で木材を化学修飾した。この修飾材では侵食量が減り, 透明塗装の寿命が伸び, かつ塗装の有無にかかわらず材色の保持が向上した。

峯村³⁹⁾らはセミカルバジド溶液の塗布により多くの木材は初期の光変色が抑制されることを知った。また PEG を塗布した材は光照射により白色になるが, その理由は PEG が過酸化物を形成し材の着色構造を分解するのではないかと考えた。大賀⁵⁸⁾らの研究も単板の光による変色は PEG の塗布によって防止でき, かつ PEG の分子量が大きいほど効果は大であることを示している。

Feist⁷⁾らおよび Rowell⁷⁶⁾によれば, 内こうを充てんした MMA の重合により得られた材は, 耐候性試験における表面劣化の程度がコントロールに比べて半分以下に減少した。BO あるいはメチルイソシアネート処理と MMA 重合処理を併用した材は表面の分解を起さず, 紫外線・水による分解を減少するのに効果があった。川上²³⁾らは MMA と HEMA, GMA などのアクリル酸エステルオリゴマー, あるいは UPR で調製した WPC にポリウレタン塗装を施し, 屋外暴露試験に供し, 耐候性を調べた。暴露 6 か月後の表面割れは未塗装面でも著しく減少し, 塗装面ではほとんど発生しなかった。2 年後には塗装面も劣化が起きたが HEMA 系の塗膜が最も安定していた。中野⁵⁰⁾⁵¹⁾らは 4・4・2 項に述べたオリゴマーのエマルジョンで調製した WPC を塗装して屋外暴露を行っている。

他方, 木材表面に, 1 分間スチーミングを施した後, クロム酸を塗ると, アルキドまたはオイルタイプの塗料の夏材に対する付着が改善されて, カビの発生が防がれ, 塗装材は 9 年間の暴露に耐えるようになることを Black²⁾らは示した。Feist⁶⁾ら, Chang³⁾らも木材表

面をクロム酸および塩化第二鉄の水溶液で処理すると光劣化が防がれることを知り, その機構を考察した。

峯村⁴⁰⁾の総説は, 光変色の防止, 加熱および酵素によって起きる変色の防止, 鉄・酸・アルカリ汚染の防止のための手法をまとめている。

4・5・2 染色・漂白材 井沢¹⁷⁾らは 8 種の木材を水酸化アルカリとその塩, 金属塩化物, 無機酸, 有機酸, ビタミン, アミノ酸など 58 種の薬剤で着色し, 発色を分類した。アルカリ汚染の原因となる構造としてカルボニル基の α 炭素に結合する水素原子や活性メチレンなどを挙げた。

基太村²⁶⁾の総説は, 木材内部への染料の浸透と染色について, 樹種・染料の影響, 木材と溶媒の相互作用, 染料の選択的吸着, 木材成分・組織の染色性, 材色の測定法, 単板染色の実際などについて述べ, 高橋¹⁰²⁾¹⁰⁴⁾は, 漂白剤と助剤, 鉄・酸・アルカリ汚染, ブルー・オレンジステイン, 偽心・フケ汚染などの漂白による除去, 不良材色 (スギ黒心, ベイスギ, カラマツ, 銘木) の漂白による改良, 漂白材の耐光性とその改良について述べたほか, 今後の問題にも触れ, 新しい漂白剤としての可能性をもつ物質に, 過酸化ベンゾイルなどの有機過氧化物, ヒドラジンなどの還元性窒素化合物, アスコルビン酸などの還元剤を挙げている。また, 松山³⁰⁾は, とくに, スギ黒心の脱色, 調色法について, 詳細に報告している。

5 あとがき

以上の外に, 木材の化学修飾による新しい木質材料および機能性材料の開発, 廃木材などよりの液体ないし気体燃料の開発, 木材の化学加工による材料開発の省エネルギーに関する検討なども精力的に行われつつあるが, ここでは紙面の都合で省略した。また, 新しい木材接着法として, 化学加工により木材表面に活性基を与え, 接着を行おうとする研究も最近盛んになった。この点に関しては, 中神⁴⁸⁾が総説をまとめたので, ここでは割愛する。

参 考 文 献

- 1) M. Arora, M. S. Rajawat and R. C. Gupta, Holzforsch. u. Holzverwert., **33**, 8 (1981).
- 2) J. M. Black and E. A. Mraz, USDA For. Serv., FPL 271 (1976).
- 3) S.-T. Chang, D. N.-S. Hon and W. C. Feist, Wood and Fiber, **14**, 104 (1982).
- 4) T. Czvikovsky, Angew. Makromol. Chem., **96**, 167 (1981).
- 5) T. Czvikovsky, Angew. Makromol. Chem., **96**, 179 (1981).
- 6) W. C. Feist and W. D. Ellis, Wood Sci., **11**, No. 2, 76 (1978).

- 7) W. C. Feist and R. M. Rowell, ACS Symp. Ser., **187**, D. N.-S. Hon, (ed.), p. 349, Amer. Chem. Soc. (1982).
- 8) W. C. Feist and D. N.-S. Hon, "The Chemistry of Solid Wood", R. M. Rowell (Ed.), Chapter 6, Am. Chem. Soc., Advance in Chemistry Series 207, p. 401 (1984).
- 9) T. Furuno, W. Nagadomi and T. Goto, Mokuzai Gakkaishi, **23**, 89 (1977).
- 10) T. Furuno and T. Goto, Mokuzai Gakkaishi, **25**, 488 (1979).
- 11) 後藤輝男, "木材利用の化学", 今村博之他編, p. 256 (1983) 共立出版.
- 12) 平林靖彦, 村山敏博, 第9回木材の化学加工研究会シンポジウム講演集, p. 37 (1979).
- 12a) 村山敏博, 例えば12).
- 13) 広瀬六郎, 木材工業, **35** (3), 105 (1980).
- 14) D. N.-S. Hon, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., **37**, 845 (1983).
- 15) 今村博之, 岡本 一, 後藤輝男, 安江保民, 横田徳郎, 善本知孝編, "木材利用の化学" (1983) 共立出版.
- 16) 岩田磨治, 阪井茂美, 徳島工試研報, **1980**, 33.
- 17) 井沢利運治, 中島 俊, 木材工業, **37**, 595 (1982).
- 18) M. A. Kalnis, Wood Sci., **15**, 81 (1982).
- 19) 川上英夫, 種田健造, 木材工業, **31**, 1 (1976).
- 20) 川上英夫, 山科 創, 種田健造, 北林産試月報, No. 306, 10 (1977).
- 21) 川上英夫, 種田健造, 石田茂雄, 大谷 諄, 木材学会誌, **27**, 197 (1981).
- 22) 川上英夫, 木材の研究と普及, No. 33, 1 (1981).
- 23) 川上英夫, 山科 創, 中野隆人, 北林産試月報, No. 353, 12 (1981).
- 24) 川瀬 薫, 早川 浄, 木材工業, **29**, 12 (1974).
- 25) 川瀬 薫, 早川 浄, 木材工業, **29**, 536 (1974).
- 26) 基太村洋子, 色材, **52**, 389 (1979).
- 27) M. K. Lala, H. K. Bali and R. C. Gupta, Holzforsch. u. Holzverwert., **32**, 125 (1980).
- 28) K. Lutowski and M. Lawniczak, Holz als Roh- und Werk., **35**, 63 (1977).
- 29) 松田鎮明, 上田 実, 原 正憲, 木材学会誌, **30**, 735 (1984).
- 30) 松山将壮, ニューランバーマン, 48号, 1 (1983).
- 31) W. Mehl, Holz als Roh- und Werk., **35**, 431 (1977).
- 32) J. A. Meyer, For. Prod. Jour., **32**, 24 (1982).
- 33) J. A. Meyer, "The Chemistry of Solid Wood", R. M. Rowell (Ed.), Chapter 6, Am. Chem. Soc. Advance in Chemistry Series **207**, p. 257 (1984).
- 34) 三林 進, 河合正夫, 岸野保彦, 横田徳郎, 木材学会誌, **28**, 795 (1982).
- 35) 三林 進, 渡辺隆司, 横田徳郎, 木材学会誌, **29**, 695 (1983).
- 36) 三林 進, 横田徳郎, 木材学会誌, **30**, 55 (1984).
- 37) K. Minato and F. Mizukami, Mokuzai Gakkaishi, **28**, 346 (1982).
- 38) 湊 和也, 則元 京, 第34回日本木材学会大会講演要旨集, p. 141 (1984).
- 39) 峯村伸哉, 梅原勝雄, 北林産試報, 第68号, 92 (1979).
- 40) 峯村伸哉, "木材利用の化学", 今村博之他編, p. 215 (1983) 共立出版.
- 41) 例えば, 水町 浩, 原 満, 木材学会誌, **18**, 549 (1972).
- 42) G. R. Moore, D. E. Kline and P. R. Blankenhorn, Wood and Fiber Sci., **15**, 358 (1983).
- 43) 森本 健, 伏谷賢美, 東京農工大演報, 第14号, 17 (1978).
- 44) 森田光博, 松岡 統, 坂田 功, 第34回日本木材学会大会研究発表要旨集, 143 (1984).
- 45) A. B. Moustafa, E. E. Kandil, B. A. Hady and N. A. Ghanem, Angew. Makromol. Chem., **65**, 121 (1977).
- 46) A. B. Moustafa, B. A. Hady and N. A. Ghanem, Angew. Makromol. Chem., **85**, 91 (1980).
- 47) A. Munoz-Escalona, P. Bolsaitis and J. E. Viela, J. Mater. Sci., **11**, 1711 (1976).
- 48) 中神照太, 木材工業, **40** (1), 3 (1985).
- 49) 中野隆人, 山科 創, 川上英夫, 北林産試月報, No. 336, 2 (1980).
- 50) 中野隆人, 山科 創, 川上英夫, 北林産試月報, No. 338, 1 (1980).
- 51) 中野隆人, 山科 創, 川上英夫, 北林産試月報, No. 346, 14 (1980).
- 52) 中野隆人, 山科 創, 川上英夫, 北林産試月報, No. 351, 5 (1981).
- 53) 中野隆人, 川上英夫, 山科 創, 中村史門, 北林産試月報, No. 372, 1 (1983).
- 54) T. Nilsson and R. M. Rowell, The International Research Group on Wood Preservation, Working Group III, Preservatives and methods of treatment, April (1982).
- 55) 野橋健三, 藤田修身, 原不二雄, 河原崎広次郎, 森 学, 金沢 宏, 静岡工試報, 第25号, 1 (1981).
- 56) 野橋健三, 第11回木材の化学加工研究会シンポジウム講演集, p. 13 (1981).
- 57) 野橋健三, 大石件次, 伊藤久志, 神長邦雄, 静岡工試報, 第26号, 23 (1982).
- 58) 大賀雅司, 作野友康, 古川郁夫, 岸本 潤, 鳥取大演報, 第14号, 137 (1984).
- 59) 奥村昌和, 白石信夫, 佐道 健, 横田徳郎, 材料, **26**, 465 (1977).
- 60) 奥村昌和, 安蘇国猛, 木材学会誌, **26**, 6 (1980).
- 61) 奥村昌和, 谷村一郎, 安蘇国猛, 木材学会誌, **26**, 191 (1980).
- 62) M. Okumura, K. Aso, N. Shiraishi and T. Yokota,

- Holzforsch., **34**, 23 (1980).
- 63) 往西弘次, 城代 進, 後藤輝男, 島根大農研報, 8号, 65 (1974).
 - 64) 往西弘次, 城代 進, 後藤輝男, 島根大農研報, 9号, 68 (1975).
 - 65) 往西弘次, 城代 進, 後藤輝男, 高浜典令, 島根大農研報, 10号, 125 (1976).
 - 66) 往西弘次, 城代 進, 後藤輝男, 材料, **28**, 659 (1979).
 - 67) 往西弘次, 後藤輝男, 材料, **32**, 909 (1983).
 - 68) 往西弘次, 後藤輝男, 第13回木材の化学加工研究会シンポジウム講演集, p.27 (1983).
 - 69) 小野嘉和, 往西弘次, 城代 進, 後藤輝男, 材料, **28**, 653 (1979).
 - 70) M.D. Peterson and R.J. Thomas, Wood and Fiber, **10**, 149 (1978).
 - 71) R.M. Rowell, American Wood-Preservers' Association, Annual Meeting (1975).
 - 72) R.M. Rowell and D.I. Gutzmer, Wood Sci., **7**, 240 (1975).
 - 73) R.M. Rowell, D.I. Gutzmer, I.B. Sachs and R.E. Kinney, Wood Sci., **9**, 51 (1976).
 - 74) R.M. Rowell, S.V. Hart and G.R. Esenther, Wood Sci., **11**, 271 (1979).
 - 75) R.M. Rowell, Wood Sci., **13**, 102 (1980).
 - 76) R.M. Rowell, W.C. Feist and W.D. Ellis, Wood Sci., **13**, 203 (1981).
 - 77) R.M. Rowell and W.D. Ellis, "Urethane Chemistry and Applications", K.N. Edward (ed.), Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., **172**, p.263 (1981).
 - 78) R.M. Rowell, Wood Sci., **15**, 172 (1982).
 - 79) R.M. Rowell, R. Moisuk and J.A. Meyer, Wood Sci., **15**, 90 (1982).
 - 80) R.M. Rowell, Chemical Aspects of Wood Technology, Swedish Forest Products Research Laboratory STFI Series A, No.772, p.32, Stockholm (1982).
 - 81) R.M. Rowell, Forest Products Abstracts, Review Article, **6** (12), 363 (1983).
 - 82) R.M. Rowell, "Controlled release delivery systems", T.J. Roseman, S.Z. Mansdorf (eds.), Marcel Dekkar Inc., p.347 (1983).
 - 83) R.M. Rowell, R.A. Susott, W.F. DeGroot and F. Shafizadeh, Wood and Fiber Sci., **16**(2), 214 (1984).
 - 84) R.M. Rowell (ed.), "The Chemistry of Solid Wood", Advances in Chemistry Series **207**, Chapter 4, Amer. Chem. Soc., (1984).
 - 85) R.M. Rowell and W.D. Ellis, Wood and Fiber Sci., **16**, 257 (1984).
 - 86) R.M. Rowell (ed.), "The Chemistry of Solid Wood", Advances in Chemistry Series **207**, Amer. Chem. Soc. (1984).
 - 87) 佐道 健, "材料学の最近の進歩", 日本材料学会, p.94 (1982).
 - 88) 佐々木光, 木材研究・資料, No.14, 27 (1979).
 - 89) R. Schaudy and E. Proksch, Holzforsch u. Holzverwert., **32**, 25 (1980).
 - 90) R. Schaudy and E. Proksch, Holzforsch., **34**, 104 (1980).
 - 91) R. Schaudy, J. Wendrinsky and E. Proksch, Holzforsch., **36**, 197 (1982).
 - 92) 紫田 攻, 坂田 功, 第27回日本木材学会大会研究発表要旨集, p.116 (1977).
 - 93) 志村 寛, ポリマーダイジェスト, **1983** (3), 101.
 - 94) 白石信夫, 村田 守, 横田徳郎, 木材学会誌, **18**, 299 (1972).
 - 95) N. Shiraishi, S. Sato and T. Yokota, Mokuzai Gakkaishi, **21**, 297 (1975).
 - 96) 白石信夫, 繊維と工業, **39** (3), 95 (1983); 遺伝, **38** (9), 45 (1984).
 - 97) J.F. Siau, W.J.B. Smith and J.A. Meyer, Wood Sci., **10**, 158 (1978).
 - 98) J.F. Siau, G.S. Campos and J.A. Meyer, Wood Sci., **8**, 375 (1975).
 - 99) S.P. Singh, I. Dev and S. Kumar, Wood Sci., **11**, 268 (1979).
 - 100) M. Stevens and N. Parameswaran, Wood Sci. Technol., **15**, 287 (1981).
 - 101) 鈴木正治, 林試研報, 第282号, 1 (1976).
 - 102) 高橋正男, 色材, **52**, 380 (1979).
 - 103) 高橋正男, 木材工業, **39**, 391 (1984).
 - 104) 高橋正男, "木材利用の化学", 今村博之他編, p.228, (1983) 共立出版.
 - 105) 高見 勇, 岐阜大農研報, 第38号, 115 (1975).
 - 106) 種田健造, "複合材料技術集成", 牧 広, 島村昭治編, p.30 (1976) 産業技術センター.
 - 107) 谷口 実, 古谷 剛, 林試研報, 第282号, 65 (1976).
 - 108) 谷口 隼, 中戸莞二, 木材工業, **34**, 146, 166 (1982).
 - 109) 谷口 隼, 中戸莞二, ポリマーダイジェスト, **34**(10), 2 (1982).
 - 110) M. Tsuzuki, I. Hagiwara, N. Shiraishi and T. Yokota, J. Appl. Polym. Sci., **25**, 2721; 2909 (1980).
 - 111) 上田 実, 松田鎮明, 原 正憲, 村上幸一, 特許, 昭59-33133.
 - 112) 馬屋原隆, 第12回木材の化学加工研究会シンポジウム講演要旨集, p.17 (1982).
 - 113) 脇田裕行, 往西弘次, 城代 進, 後藤輝男, 材料, **26**, 460 (1977).
 - 114) R.S. Williams, J. Appl. Polym. Sci., **28**, 2093 (1983).
 - 115) 横田徳郎, "木材利用の化学", 今村博之他編, p.161 (1983) 共立出版.
 - 116) 善本知孝, "木材利用の化学", 今村博之他編, p.204 (1983) 共立出版.