ユーカリ材黒液の濃縮、燃焼性 第4報 ユーカリ材黒液の熱分解性

東京農工大学農学部 大江 礼三郎, 岡山 隆之

Properties of Eucalyptus Black Liquor at Evaporation and Combustion:

IV. Pyrolysis of Eucalyptus Black Liquor

Raysabro Oye and Takayuki Okayama

Department of Forest Products, Tokyo University of Agriculture and Technology.

It is reported that the burning characteristics of concentrated eucalyptus black liquor is impaired by polyphenolic extractives. In an attempt to assess the burning properties of black liquors from *E. calophylla*, *E. marginata* and *E. diversicolor* of Western Australia, comparing with that from domestic hardwoods, vacuum dried black liquors were pyrolysed by a Shimadzu Pyrolyser PYR-1A at 400°C in helium atmosphere to generate low molecular gases, such as CO₂, CO and methane, which were determined by a TCD gaschromatograph with active carbon columns at 150°C. It was found that eucalyptus black liquors volatilized more CO₂ and less CO and CH₄. However, there was no appreciable difference in gas volatilization between eucalyptus and hardwoods black liquors after removing inorganic components by dialysis.

The thermogravimetric analysis and the differential thermal analysis were carried out on eucalyptus black liquors in nitrogen at temperature rise of 5°C/min. by Agne TGD-1500 differential thermoanalyser. Generally, eucalyptus black liquor showed much less weight loss at pyrolysis above 300°C. A DTA curve of black liquor from *E. calophylla* had a distinct endothermic peak at 160—180°C, which was shifted to lower temperature and diminished by the previously mentioned partial wet combustion and preheating cooking.

Hemicellulose extracted from domestic hardwoods and various phenols, including ellagic acid and kino were added to hardwoods black liquor, which were investigated according to the above mentioned methods.

As a conclusion, it was assumed that the poor burning properties of eucalyptus black liquor were caused by relatively inert thermal degradation with volatilization of comparatively more quantity of incombustible CO₂ and less CH₄ and CO, which are essential to burning, due to polyphenolic extractives.

1. 緒 言

ユーカリ材の抽出成分が多いと、黒液の燃焼性が不良となることについては、かなり以前から報告されている¹⁾²⁾。燃焼性の良否を試験室的に判定するには、乾燥黒液を 400°C の加熱炉に入れ、膨化する体積を測定して黒液指数 (black liquor index) とし、良くふくらむ黒液ほど燃焼し易いと考ええる。この方法は Baklien によって採用され³⁾、Higgins たちも踏襲している³⁾。筆者はこの方法について検討を加え、さら

に加熱減量曲線と着火温度を測定し、ユーカリ材黒液の燃焼性を評価した⁴⁾。しかし、黒液指数は黒液の燃焼性に関係する性質の一つを表わすものであり、また、筆者が報告した加熱減量曲線は必ずしも厳密であるとは言いがたかった。

さて、黒液の熱分解については、回収ボイラで発生する悪臭成分を追跡する見地から若干の研究が行われている⁵⁾⁻¹⁰⁾。黒液中の有機成分は加熱によって吸熱的な分解が起って、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、アセチレンなどを発生する。そこで筆者らは、

TCD ガスクロマトグラフによって、ユーカリ材黒液の熱分解時に発生するガスを測定し、さらに示差熱天秤による熱分析を行なったところ、興味ある試験結果が得られたので報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

西オーストラリア産 *E. calophylla*, *E. marginata*, *E. diversicolor* を対象樹種とし、北海道産雑広葉樹を比較に用いた。活性アルカリ 17%, 硫化度 25%, 最高温度 160°C, 保持時間 120 分によってクラフト蒸解を行って黒液を採取、試料とした。

2.2 熱分解ガスの分析

固形分濃度約 50% まで直火によって加熱濃縮した黒液を、さらに 45°C にて真空乾燥してから粉末化し、つづいて減圧下で無水リン酸上で絶乾とした。この試料約 5 mg を精秤し、島津製作所製熱分解装置 PYR-1A によって熱分解を行い、発生ガスを TCD ガスクロマトグラフに導入した。熱分解条件は温度 400°C, 時間 30 秒、ヘリウム・ガス中で行なった。ガスクロラムは活性炭を用い、カラム温度は 150°C, キャリヤーガスはヘリウムとした。

分解ガスの分析は、一酸化炭素 CO 、二酸化炭素 CO_2 、メタン CH_4 の 3 種について行い、検量曲線の作製には、前二者はシュウ酸を標準物質とし、メタンは標準ガスを用いた。

2.3 示差熱天秤による測定

真空理工製アグネ TGD-1500 示差熱天秤を用い、窒素気流中で、熱分解による減量と示差熱を測定した。試料 40 ± 0.5 mg を精秤し、同量のアルミナと混合し、白金製試料容器に充填した。昇温速度 5°C/分、測定範囲は室温~450°C, 示差熱感度 $\pm 250 \mu\text{V}$ とした。

2.4 試料黒液の種類

2.1 の黒液以外に、国内産雑広葉樹 (L 材) の黒液にフェノール、*o*-、*p*-クレゾール、レゾルシノール、グアヤコール、*p*-ペンゾキノン、プロトカテキユ酸、ガリック酸、エチルガラート、エラグ酸、L 材ヘミセルロースなどを添加、固形分濃度約 50% まで濃縮したもの、70°C 空気酸化、予熱蒸解¹¹⁾、湿式部分酸化¹²⁾を行ったユーカリ材黒液、以上の黒液を Visking セルロース・チューブにて透析して精製したものなど、各種の黒液試料について測定を行った。

ヘミセルロースは、前記 L 材木粉を亜硫酸ナトリウムによって 80°C, 90 分、酢酸酸性にて 2 回処理し、得られたホロセルロースを水洗、乾燥することなく、水酸化カリウム溶液を加え、液濃度 5%, 25°C, 1

時間攪拌してヘミセルロース A を抽出、pH 5 に中和し、遠心分離した。残さをさらに 16% 水酸化カリウム溶液によってヘミセルロース B を抽出し、前と同様に操作した。ヘミセルロース A, B の収率はそれぞれ 9.1%, 3.3% であり、この両者を合せてヘミセルロース試料とした。

また、1% 水酸化ナトリウム溶液によって *E. marginata* の木粉を煮沸、抽出を行い、塩酸にて中和後、真空乾燥したものをキノ試料とした。

L 材黒液にフェノール類、ヘミセルロース、キノを添加する場合、添加量は常に黒液固形分に対し 13% としたが、これは黒液固形分中の有機成分を 65%、蒸解収率を 50% と仮定した場合、元の木材に対し 10% に相当するようにした。

3. 実験結果と考察

3.1 黒液の熱分解ガス発生量

周知のように通常のクラフト黒液は、真空蒸発缶および接触式濃縮装置の併用などによって、固形分濃度約 60% 以上に濃縮され、回収ボイラに噴射され、還元ふん囲気で燃焼される。固形分の約 40% (硫酸塩として) は炭酸ナトリウム、硫化ナトリウム、硫酸ナトリウムを主成分とし、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウムなどを含む無機成分である。有機成分はリグニン、ヘミセルロース、セルロースのアルカリ分解物である。後二者は有機酸塩やラクトン類の形で存在し、リグニンは有機成分の半量を占める。リグニンは球状のマイクロゲルとして黒液中に存在するため、その分散性、粘性への寄与の点で、実用上甚だ都合な性質を与えている¹³⁾。換言すると黒液の高分子的性質はリグニンによってかなり支配されると考えられる。

濃縮黒液が回収ボイラ内に噴射されると、炉内の熱によって細滴状の黒液から水が蒸発し、乾固する。この時、粘ちょうな黒液は発生する水蒸気によって膨化を始める。この黒液粒子は炉内の燃焼空気流にあふられながら落下してゆく。黒液は熱によって可塑化され、つづいて起る熱分解によって分解ガスが発生し、大きく膨張する。通常の黒液は造膜性が良好で、薄い皮膜をもつ多孔性の状態となるため、燃焼が順調に進行し、炉の底部のスメルトに到達するまでに、完全に有機物は燃焼する。膨化の状態を示す黒液指数が、燃焼性の良否と関係があるのはこのためである。ユーカリ材の抽出成分であるポリフェノール系の成分が、リグニンと作用して黒液のリグニンの高分子的性状を変え、黒液の可塑性、造膜性を損えば黒液膨化度は小さくなり、燃焼性は低下しよう。

Fig. 1 Gas chromatograms of volatile gases from eucalyptus black liquors pyrolyzed at 400°C in helium atmosphere.

一般に燃料が燃える場合、加熱によって揮発成分がガス化し、これが燃焼し、その発熱によって燃焼が維持、進行するのが普通である。加熱初期に不燃性ガスの発生、あるいは吸熱反応が起ると燃焼が困難となる。繊維や建材の難燃加工の例を引くまでもあるまい¹⁴⁾。

図1はヘリウム中にて、400°C、30秒熱分解した時、黒液から発生したガスのTCDガスクロマトグラムである。検量曲線による定量値は表1に示した。

一見して明らかなように、L材黒液に比べユーカリ材黒液は二酸化炭素 CO_2 の発生が多く、一酸化炭素 CO 、メタン CH_4 の発生が少い。濃縮黒液の粘度に関しては、*E. marginata* が著しく高い粘度を示し、*E. calophylla* がこれに準じ、*E. diversicolor* はL材と大差がなかったが¹²⁾、発生ガスについては、*E. calophylla* が *E. marginata* よりも良いとは言えない。

発生ガス中の CO_2 、 CO 、 CH_4 の比率をL材黒液のそれを基にして比較したのが表2である。 R_1 、 R_2 の値が高いことは、それぞれ CH_4 、 CO の発生が CO_2 に比べて少いことを意味する。ユーカリ材黒液の R_1 、 R_2 が高い理由の一つが抽出成分によることは明らかで、キノ試料は著しく CO_2 の発生が多いと思われ、

これをL材黒液に添加、濃縮した黒液も高い CO_2 、低い CH_4 、 CO 発生量を示している。

また、異常に高い濃縮後の粘度を示す *E. marginata* の黒液を 70°C にて36時間空気を導入して酸化した黒液は、かなり低い粘度を示すが、分解ガスからみると CO 、 CH_4 の発生量はむしろ減少している。これに反し、予熱蒸解黒液はL材黒液と CO 、 CH_4 の発生比率は殆んど等しくなっている。ただ、熱分解量そのものは少い。

クラフト黒液は普通はアルカリ性であるが、ユーカリ材の場合には抽出成分によってアルカリが余計に消費されるので、黒液の pH は低目となる。黒液が加熱、脱水される場合、当然、炭酸ナトリウムを主体とする無機塩が熱分解にかなり影響すると考えられる。そこで各黒液試料を透析膜を用いて精製し、熱分解に供したのが表3、表4の結果である。これによると精製ユーカリ材黒液の CO_2 発生量はL材に近づいていることが知られる。

測定試料中、特徴的なのは酸化ユーカリ材黒液が未精製、精製試料とも CO_2 の発生が多く、 CH_4 の発生が少いことである。

Table 1 Pyrolysis gases from black liquor solids

	CO ₂		CO		CH ₄	
	mmol/g	ml/g	mmol/g	ml/g	mmol/g	ml/g
Hardwood	1.7	42	1.9	46	0.35	8.3
Jarrah, E. mar.	2.1	50	1.1	27	0.28	6.8
Karri, E. div.	2.1	50	1.6	38	0.32	7.6
Marri, E. cal.	2.1	51	1.1	27	0.24	5.7
Jarrah 36hr. Oxidn.	2.1	50	1.0	24	0.16	4.0
LBL+Phenol	1.1	27	1.2	28	0.24	5.8
" +Gallic acid	1.8	44	1.3	32	0.30	7.2
" +Ethylgallate	1.8	43	1.4	34	0.31	7.5
" +Ellagic acid	1.7	40	1.3	30	0.24	5.7
" +Kino	3.2	77	0.71	17	0.17	4.0
Preheat. EBL	1.2	30	1.2	28	0.27	6.6
Wetcomb. EBL	1.9	46	1.6	38	0.26	6.2

L材黒液に添加したフェノール類の中では、エラグ酸がガス発生量を少くし、ガリック酸、エチルガレート、E. marginata から抽出したキノは CO₂ 発生量を増加させ、CH₄ 発生量を減少させている。また、L材から抽出したヘミセルロースを添加した場合も CO₂ の増加と CH₄ の減少が見られる。

以上をまとめると、ユーカリ材黒液はL材黒液に比べ CO₂ の発生が多く、CO、CH₄ の発生が少い。このような性質は黒液の無機塩の影響によると思われ、透析によって精製した黒液については、このような差はさほど認められない。しかし、長時間空気酸化したユーカリ材黒液は、未精製、精製黒液とも CO₂ の発生が多く、CH₄ の発生が少い。抽出成分を選択的に分解する予熱蒸解の場合には、CH₄ の発生をあまり減少させずに CO₂ の発生を減少させることができる。

3.2 熱分解量と示差熱分析

黒液の熱分解によって CO₂、CO、CH₄ が発生する以外に、たとえばリグニンからはフェノール、クレゾール類、グアヤコール類が生成するのであるが^{15) 16) 17)}、今回は測定の対象としなかった。前述の熱分解装置を用い、ヘルウム中にて各温度で 90 秒熱分解を行った時の減量を求めて得られた熱分解曲線を表 5 に示す。ユーカリ材の黒液が熱分解速度が小さいことはかなり明らかである。

さらに示差熱天秤を用いて測定した熱分解減量曲線 (TGA) を図 2、4、6、8、10 に示す。同時に求めた

Table 2 Generation ratio of pyrolysis gases from black liquor solids

	R ₁	R ₂
Hardwood	1.0	1.0
Jarrah, E. marg.	1.5	2.1
Karri, E. div.	1.3	1.4
Marri, E. cal.	1.5	2.1
Jarrah 36hr. Oxidn.	2.6	2.3
LBL+Phenol	0.9	1.0
" +Gallic acid	1.2	1.6
" +Ethylgallate	1.1	1.4
" +Ellagic acid	1.4	1.4
" +Kino	3.9	5.1
Preheat. EBL	0.9	1.1
Wetcomb. EBL	1.5	1.3

$$R_1 = (\text{CO}_2/\text{CH}_4 \text{ of BL}) / (\text{CO}_2/\text{CH}_4 \text{ of LBL})$$

$$R_2 = (\text{CO}_2/\text{CO of BL}) / (\text{CO}_2/\text{CO of LBL})$$

示差熱曲線 (DTA) を図 3、5、7、9、11 に示した。

図 2 によると、ユーカリ材黒液は 300°C 以上では L材黒液よりも減量が小さいが、200°C 以下ではむしろ減量が大きくなっている。これは抽出成分が 200°C 以下で速やかに分解するためである。酸化ユーカ

Table 3 Pyrolysis gases from refined black liquor solids

	CO ₂		CO		CH ₄	
	mmol/g	ml/g	mmol/g	ml/g	mmol/g	ml/g
Hardwood	1.7	41	1.5	37	0.61	15
Jarrah, E. marg.	1.7	40	1.4	34	0.45	11
Karri, E. div.	1.5	37	1.3	32	0.47	11
Marri, E. cal.	1.6	39	1.5	37	0.57	14
Jarrah 36hr. Oxidn.	2.8	67	0.82	20	0.17	4.2
LBL+Phenol	1.8	44	1.4	33	0.47	11
" +o-Cresol	1.7	41	1.4	35	0.55	13
" +p-Cresol	1.9	46	1.6	39	0.53	13
" +Resorcinol	1.8	42	1.2	28	0.37	9.0
" +Guaiacol	1.6	39	1.3	30	0.43	10
" +p-Benzoquinone	1.9	45	1.1	27	0.32	7.6
" +Protocatechuic acid	1.9	46	1.6	38	0.52	12
" +Gallic acid	2.1	51	1.5	36	0.38	9.2
" +Ethylgallate	2.1	51	1.5	37	0.39	9.4
" +Ellagic acid	1.4	34	0.88	21	0.36	8.6
" +Kino	2.1	51	1.3	32	0.39	9.4
" +Hemicellulose	2.2	52	1.8	43	0.37	8.8

リ材黒液の分解は遅いことが知られる。発生ガスを勘案すると、ユーカリ材黒液は、CO や CH₄ よりも重いCO₂ がより多く発生するのにもかかわらず、熱分解減量が少いのであるから、この3種のガス以外の熱分解物がL材黒液よりも少いことになる。

図3によれば、ユーカリ材黒液の DTA 曲線の中で非常に特徴的であるのは、E. calophylla の場合であって、160~180°C に大きな吸熱ピークが見られる。この吸熱ピークは湿式部分酸化、予熱蒸解によって低温側にシフト、減少している(図5)。これに対応した変化は TGA 曲線の相当温度の点で認められる(図4)。また、同じく未精製黒液の場合、E. marginata と E. diversicolor 黒液の DTA 曲線は、220°C 近傍でL材黒液とかなり異った形をとっている。

透析によって精製した黒液のガス発生量については、ユーカリ材とL材と大差なかったが、同様な傾向が TGA 曲線の上でも認められ(図6)、とくに DTA 曲線は非常に類似していた(図7)。精製によって、L材黒液にみられるような 230~320°C の間の吸熱ピークが、より平たんになり、高温側にシフトしている。

分解ガスの発生と同じく、無機塩による影響であろう。E. calophylla 黒液の DTA 曲線における特徴的な吸熱ピークも極めて小さくなっている。これは以前に報告したように¹²⁾、ユーカリ材黒液のゲル滲過曲線から考えて、透析によって抽出成分が失われたとは考え難いので、これも熱分解時の無機塩の作用がないためであろう。

ユーカリ材の黒液の性質について、ポリフェノール系の抽出成分と黒液中のリグニンあるいは炭水化物との結合の有無を明らかにしたいのであるが、L材の黒液に低分子のフェノール類を添加、濃縮した黒液は、粘度および熱分解発生ガスの面から、必ずしも明確な知見は得られていない。しかし、図8、図9のエラグ酸およびL材黒液にエラグ酸を添加した黒液の DTA 曲線を比べると、無機塩の影響はあっても、後者を単なる黒液とエラグ酸の混合とは考え難い。この点、赤外吸収スペクトル図の結果もこれを支持している。

図10、図11はいずれも精製黒液試料についての測定結果であるが、L材黒液にヘミセルロースを添加した黒液は、TGA 曲線からみると熱分解が著しく、ユ

Table 4 Generation ratio of pyrolysis gases from refined black liquor solids

	R ₁	R ₂
Hardwood	1.0	1.0
Jarrah, E. marg.	1.3	1.1
Karri, E. div.	1.2	1.1
Marri, E. cal.	1.0	1.0
Jarrah 36hr. Oxidn.	5.6	3.2
LBL+Phenol	1.4	1.2
" +o-Cresol	1.1	1.1
" +p-Cresol	1.3	1.1
" +Resorcinol	1.7	1.4
" +Guaiacol	1.3	1.1
" +p-Benzoquinone	2.1	1.5
" +Protocatechuic acid	1.3	1.1
" +Gallic acid	2.0	1.3
" +Ethylgallate	1.9	1.3
" +Ellagic acid	1.4	1.5
" +Kino	1.9	1.5
" +Hemicellulose	2.1	1.1

$$R_1 = (\text{CO}_2/\text{CH}_4 \text{ of BL}) / (\text{CO}_2/\text{CH}_4 \text{ of LBL})$$

$$R_2 = (\text{CO}_2/\text{CO of BL}) / (\text{CO}_2/\text{CO of LBL})$$

Table 5 Decomposition of black liquors in helium atmosphere at various temperatures

	250 °C	400	650	800
Hardwood BL	29 %	31	39	68
Karri BL	21	25	24	52
Jarrah BL	17	29	34	53
Hardwood BL+Kino	23	37	38	52

ユーカリ材黒液と非常に異っている。ヘミセルロース添加黒液は粘度が高く、とくに粘度の温度依存性が大きい点ではユーカリ材黒液に似ている¹⁸⁾。しかし熱分析的にはこの両者は挙動を異にしている。とくにキノのTGA 曲線(図8)が示すように、抽出成分は熱分解初期からかなり急速に減量し、この傾向がユーカリ材

Fig. 2 Thermogravimetric analysis (TGA) of E. calophylla, E. diversicolor, E. marginata and domestic hardwoods black liquor solids and E. marginata BL oxidized by air for 36hrs. Pyrolysis in nitrogen. **Fig. 3** Differential thermal analysis (DTA) of black liquors shown in Fig. 2 in nitrogen

黒液に認められるのであるが、ヘミセルロース添加の場合には 260°C 以上から減量が認められる。これはキシランの熱分解の挙動から容易に類推されることである¹⁹⁾²⁰⁾。

4. 結 論

(1) 抽出成分を含むユーカリ材のクラフト黒液は、熱分解時に L 材黒液に比べ、CO₂ の発生が多く、可燃性の CH₄, CO の発生が少い。CO₂ の発生はキノなどの抽出成分に由来すると思われ、たとえば予熱蒸解によれば抑制される。発生ガスの比率は無機塩の影響を受け、透析によって精製した黒液については、ユーカリ材と L 材黒液の差は小さくなる。

Fig. 4 TGA of *E.calophylla* black liquors from preheating cooking and partial wet combustion. Pyrolysis in nitrogen.

Fig. 7 DTA of black liquors shown in Fig. 6 in nitrogen.

Fig. 5 DTA of black liquors shown in Fig. 4 in nitrogen.

Fig. 6 TGA of *E. cal.*, *E. div.*, *E. mar.* and domestic hardwoods BL and oxidized *E. mar.* BL. refined by dialysis. Pyrolysis in nitrogen.

Fig. 8 TGA of domestic hardwoods black liquor solids added by ellagic acid and kino (alkali extracts from *E. marginata*) of 13% to black liquor solid in nitrogen.

Fig. 9 DTA of black liquors shown in Fig. 8 in nitrogen.

Fig. 10 TGA of hardwoods black liquor solids added by phenol, gallic acid, ethyl gallate and hemicellulose extracted from hardwoods of 13% each to black liquor solid and refined by dialysis. Pyrolysis in nitrogen.

(2) ユーカリ材黒液はL材黒液に比べ、250°C 以上において熱分解による重量減がかなり小さい。しかし、透析によって精製した黒液についてはその差が小さい。

(3) E. calophylla 材黒液の DTA 曲線は 160~180°C に特徴的な吸熱ピークを示すが、これは予熱蒸解によって低温に移行し、小さくなる。一般にユーカリ材黒液の DTA 曲線はL材黒液のそれと異っているが、精製後はその差異が小さくなる。

(4) L材黒液にエラグ酸を添加した黒液は、熱分析的には両者の単なる混合とは考え難いものがあり、L材黒液にヘミセルロースを添加したものは、熱分析的にユーカリ材黒液とは異った挙動をとることが知られた。

本研究に当って、示差熱分析装置の使用に多大の便宜と助言を頂いた、林業試験場阿部房子氏に厚く感謝する。

引用文献

- 1) Baklien, A.; Appita 14, 5 (1960)
- 2) たとえば Hillis, W. E. 編 "Wood Extractives" 第Ⅺ章, Acad. Press, New York (1962)
- 3) Bain, R. B., Balodis, V., Garland, C. P., Higgins, H. G., Phillips, F. H., Rolfe, H., Smeltorius, J. A., Watson, A. J.; C. S. I. R. O., Div. Appl. Chem. Tech. Paper No. 4 (1973)
- 4) 大江礼三郎, 羽藤信弘, 水野忠男; 紙パ技協誌 27, 71 (1973)
- 5) Feuerstein, D. L., Thomas, J. F., Brink, D. L.; Tappi 50, 258 (1967)

Fig. 11 DTA of black liquors shown in Fig. 10 in nitrogen.

- 6) Brink, D. L., Thomas, J. F., Feuerstein, D. L.; Tappi 50, 276 (1967)
- 7) Thomas, J. F., Jones, K. H., Brink, D. L.; Tappi 52, 1873 (1969)
- 8) Brink, D. L., Thomas, J. F., Jones, K. H.; Tappi 53, 837 (1970)
- 9) Feuerstein, D. L.; PH. D. Thesis, Univ. of California (1966) ABIPC 38, 1255
- 10) Jones, K. H.; PH. D. Thesis, Univ. of California (1968) ABIPC 40, 3062
- 11) 大江礼三郎, 羽藤信弘, 水野忠男; 紙パ技協誌 26, 599 (1972)
- 12) 大江礼三郎, 羽藤信弘, 水野忠男; 紙パ技協誌 27, 394 (1973)
- 13) Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H. 編; "Lignins" wileyIntersci., New York (1971) 主として第16章, 第17章
- 14) Miller, B., Gorrie, T. M.; J. Polymer Sci., Part C No. 36, 3 (1971)
- 15) Kratzl, K., Czepel, H., Gratzl, J.; Holz Roh-u. Werkstoff 23, 237 (1965)
- 16) Schweers, W.; Paperi ja Puu 48, 161 (1966)
- 17) Sandermann, W., Augustin, H.; Holz Roh-u. Werkstoff 21, 256 (1963)
- 18) 大江礼三郎, 佐藤和徳, 岡山隆之; 第33回紙パルプ技術協会研究発表会, 昭48.11.16 (1973)
- 19) 阿部房子; 木材誌 14, 98 (1968)
- 20) Shafizadeh, F.; J. Polymer Sci., Part C No. 36, 21 (1971)