高歩留パルプの製造に関する研究 (第 3 報)*

リグニンへの親水性基の導入

東京大学農学部 稲葉政満, 飯塚堯介, 中野準三

Studies on Production of High Yield Pulp (Part III)
Introduction of Hydrophillic Groups into Lignin

Masamitsu Inaba, Gyosuke Meshitsuka and Junzo Nakano

Faculty of Agriculture, University of Tokyo

The introduction of hydrophilic groups into lignin has been investigated with a view to improving high yield pulp. Lignosulfonate (LSA) and thioglignin (TL) were irradiated by γ -ray (5 Mrad) with two vinyl monomers and four lower fatty acids in aqueous media.

The results are summarized as follows :

(1) The combinations of LSA and methacrylic acid or vinylsulfonic acid were observed by the methods of gel-filtration and paper electrophoresis. As a result, the weekly acidic group of LSA increased from 0.16 to 0.41 eq/OMe in the case of LSA-methacrylic acid, and the sulfonic acid group increased from 0.37 to 0.52 eq/OMe in the case of LSA-vinylsulfonic acid.

(2) Weekly acidic group of LSA increased more effectively by acetic acid and propionic acid than by n-butyric acid and isobutyric acid. The tracer experiments showed that propionic acid and n-butyric acid combined with LSA more than acetic acid.

(3) Methacrylic acid combined with TL in a small amount of 0.08 eq/C₆-C₃.

(4) The amounts of [14 C] fatty acids in TL decreases as follows, n-butyric acid > propionic acid > acetic acid.

1. 緒 言

木材成分に対する各種モノマーのグラフト化に関する研究の多くは、含浸モノマーのグラフト化による木材の物理的性質の改善を目的とした、いわゆる WPC に関する研究^{1)~5)}及びセルロースのグラフト化に関する研究である^{6)~9)}。木材に対するグラフト化は主として糖成分において起こり、リグニンはグラフト化に対する阻害物質として作用することが明らかにされている。リグニンに対するグラフト化の困難が、そのフェノール性水酸基に起因することは明らかであり、上述

した木材の改質を目的とする場合においても、また以下に述べるリグニンの改質をはかる上においても、リグニンに対するグラフト化の可能な条件及びグラフト化に用いるモノマーの性状を明らかにすることは極めて重要である。

越島ら^{10)~18)}は単離リグニンの改質による有効利用を目的として、塩酸リグニンのメタクリル酸メチル並びにスチレンによるグラフト化を試み、リグニン中に存在する各種水酸基のグラフト化に対する影響について報告した。また Stannett ら^{19)~21)}は種々のリグニンに対するスチレンのグラフト化に関連して、溶媒組

* 中野準三, 角祐一郎, 永田誠 : IPPTA, **7** (1), 39 (1970) 及び李宗藩, 中野準三 : 紙パ技協誌, **28**, 322 (1974) を本研究の第 1 報及び 2 報とする。

本研究をリグニンの研究第 94 報とする。

成の影響を明らかにし, Simionescu ら²²⁾ は各種単離リグニンに対するアクリロニトリルのグラフト化を報告している。

現在のところ, グラフト化による改質リグニンの利用の途は見い出されていないが, 以上に総括した諸研究によって明らかにされたリグニンの挙動に関する知見は, 高歩留パルプの製造及び紙質を改善する面において, 有効に生かされる可能性がある。すなわち, 高歩留パルプを構成する繊維には多量のリグニンが存在するため, その剛直性によってパルプ品質の低下を来す。従って, 何らかの方法によってリグニン中へ親水性基を導入し, これらの性質を改善する必要がある²³⁾。しかし, 既に述べた WPC 及び単離リグニンの場合と同様に, リグニン含量の高いパルプへのグラフト化は, 従来非常に困難とされてきた²⁴⁾。この点に関連してリグニンのグラフト化に関する基礎的研究が望まれている。

以上述べたように, 木材に対する各種モノマーのグラフト化に関する研究は多数あるけれども, 高歩留パルプの改質を目的としてリグニンへ親水性基の導入を試みた研究は少ない^{24)~27)}。本研究においては高歩留パルプの製造に関する基礎的研究の一環として, スルホメチル化反応を利用した前報²⁸⁾に続き, γ 線照射法による親水性ビニルモノマーであるメタクリル酸, ビニルスルホン酸, 及び数種の低級脂肪酸のリグニンへの導入を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

リグニン: 針葉樹のリグノスルホン酸塩(以下 LSA と略す)及びチオリグニン(以下 TL と略す)は市販品を用い, LSA はゲルろ過法により, また TL はジオキサン・エーテルで精製した。なお, LSA 及び TL のメトキシル基量は 12.1% 及び 14.5% であった。

低級脂肪酸及びビニルモノマー: 酢酸, プロピオン酸, *n*-酪酸, イソ酪酸, メタクリル酸, ビニルスルホン酸の市販品をそのまま使用した。

2.2 試料水溶液の調製

LSA 水溶液 (2%) あるいは TL 水溶液 (0.5%) に所定量の低級脂肪酸あるいはビニルモノマーを溶解し, 試料管 (2×21 cm) に注入したのち, 十分に素置置換して照射用試料とした。なお, TL 水溶液は 1N-NaOH に溶解後, 希塩酸で中和 (pH 7.0) して使用した。

2.3 γ 線照射

γ 線照射は ^{60}Co 線源 (11,000 キュリー) を用い,

室温において 5 Mrad 行なった。線量率は LSA-メタクリル酸で 0.76 Mrad/hr, 他はすべて 0.27 Mrad/hr とした。

2.4 ゲルろ過

各種照射試料について Sephadex G-50 カラム (3×85 cm) によるゲルろ過を行ない, 紫外線吸収 (280 nm) 並びに電気伝導度を用いてゲルろ過分布曲線を求めた。更に, 以下の分析に供するために LSA については上記のカラムを用いてボイドボリュームから 400 ml までを, TL については同様に Sephadex G-50 カラム (5×85 cm) を用い, ボイドボリュームから 800 ml の区分をそれぞれ高分子量区分として分取し, 濃縮乾固した後, 五酸化リン上で減圧乾燥した。

2.5 LSA 高分子量区分中の酸性基の定量

LSA 高分子量区分を秤量して水に溶解し, IR-120 (H^+) でイオン交換したのち, 0.05 N-NaOH 水溶液を用いて電気伝導度滴定した。滴定曲線の第一変曲点までを強酸性基部分 (スルホン酸基), 第二変曲点までを弱酸性基部分とした。

2.6 ロ紙電気泳動

東洋濾紙(株)製のロ紙電気泳動器 C 号を用いた。以下に条件を記す。ロ紙: 東洋濾紙 No. 51, 緩衝液: 0.1 N HCl-0.1 N CH_3COONa , pH 3.5, 16 V/cm, 1.7 mA/cm, 100 分。

LSA の検出は 3,650 Å の蛍光により, また酸性基の検出は BCG 発色によった。

2.7 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルの測定

LSA 高分子量区分の NMR は, 重水中で日本電子(株)製 JNN-MH-100 核磁気共鳴装置を用いて測定した。

2.8 ^{14}C 標識化合物を用いたトレーサー実験

酢酸, プロピオン酸, *n*-酪酸の各カルボキシル基の炭素を ^{14}C でラベルした試料について, 同様に γ 線照射を行なった。前述と同様の条件で照射した試料のゲルろ過を行ない, 各流出区分中に含まれる標識脂肪酸量をシンチレーションカウンターによって測定し, ゲルろ過分布曲線を得た。なお, 試料は LSA 水溶液 (2%, pH 7.0) 及び TL 水溶液 (0.5%, pH 10, 1/80 mol/l- NaHCO_3 -1/80 mol/l- Na_2CO_3 緩衝液) に ^{14}C 標識カルボン酸 (4.5 $\mu\text{Ci}/10\text{ ml}$) 及び各種非放射性カルボン酸 (0.05 mol/l) を溶解して調製した。

3. 結果と考察

3.1 ビニルモノマーのリグノスルホン酸塩への反応

本実験に用いた LSA の Sephadex G-50 によるゲルろ過分布曲線及び γ 線照射 (5 Mrad) による変化を

Fig. 1 Gel-filtration curves of unirradiated aqueous liginosulfonate
Column (Sephadex G-50, 3×85 cm)
— Electric conductivity
..... Absorbance at 280 nm

Fig. 3 Gel-filtration curves of irradiated aqueous liginosulfonate-methacrylic acid ($1/20$ M)
Column (Sephadex G-50, 3×85 cm)
— Electric conductivity
..... Absorbance at 280 nm

Fig. 2 Gel-filtration curves of irradiated aqueous liginosulfonate
Column (Sephadex G-50, 3×85 cm)
— Electric conductivity
..... Absorbance at 280 nm

Fig. 4 Gel-filtration curves of irradiated aqueous methacrylic acid
Concentration of methacrylic acid
 $1/2$ M —
 $1/20$ M
 $1/200$ M —
Column (Sephadex G-50, 3×85 cm)

Fig. 1 及び **2** に示す。両図から明らかなように、280 nm の吸収強度によって示されるリグニンの分布曲線は、未照射試料の流出液量 400 ml 付近に認められたショルダーが照射試料において消滅している以外には、大きな変化は認められなかった²⁹⁾。一方、電気伝導度

の値によって示される酸性基量の分布は、 γ 線照射によって酸性基に富んだ低分子量区分が新たに生成したことを示す。これらの低分子量区分の生成は、流出液

量 400 ml 付近のショルダーの消滅と密接に関連しているかもしれない。

一方、メタクリル酸共存下での r 線照射 LSA 水溶液のゲルろ過分布曲線 (Fig. 3) には、流出液量 350 ml 付近に電気伝導度の極大が新たに現われる。この極大は紫外線吸収の小さな極大に対応しており、さらに LSA 単独及びメタクリル酸単独 (Fig. 4) の r 線照射ではこの領域に極大を示さないことから、このゲルろ過分布曲線の変化は、LSA に対するメタクリル酸の結合に起因すると結論できる。

以上の結果を一層明らかにする目的で、ロ紙電気泳動による各種試料の展開挙動を検討した (Fig. 5)。分別前の照射試料 (C) の場合には、LSA とメタクリル酸のスポットが認められるが、Fig. 3 における流出液量 400 ml までを分取した高分子量区分 (D) にはメタクリル酸あるいはその重合物のスポットはもはや認められず、すべての酸性区分が LSA と一緒に展開している。この事実は先に述べたメタクリル酸と LSA との結合が起こっていることを強く支持している。なお、この高分子量区分中のメタクリル酸側鎖の存在は、重水中での NMR (Fig. 6) に τ 値約 8.1 ppm 及び 8.8 ppm のそれぞれメチレン及びメチルと考えられるブロードのシグナルが新たに現われたことによって定性的に確かめられた。

ビニルスルホン酸を用いた場合においても、 r 線照射によるゲルろ過分布曲線の変化に類似の傾向が認められ (Fig. 7~8)、メタクリル酸の場合と同様に LSA に結合していることが示唆された。

各種 LSA 高分子量区分中の酸性基量を測定した結果を Table 1 に示す。単独照射試料を基準に考えるならば、メタクリル酸共存照射試料中の弱酸性基量は、メトキシ基当り 0.25 個増加して約 2.5 倍量となる。また、ビニルスルホン酸共存照射試料の場合にはメトキシ基当り 0.15 個の強酸性基の増加が認められた。なお、この試料において弱酸性基量が単独照射試料に比較して少ないが、この原因としては以下のことが考えられる。すなわち、 r 線照射による弱酸性基の生成及びビニルスルホン酸の結合の両種の反応は、いずれ

Fig. 5 Paper electrophoresis of irradiated samples

- (A) Lignosulfonate (LSA)
- (B) Methacrylic acid (1/20 M)
- (C) LSA-methacrylic acid (1/20 M)
- (D) High molecular weight fraction of (C)

Buffer : 1/10_NHCl-1/10_NCH₃COONa (pH 3.5),
16 V/cm, 1.7 mA/cm, 100 min.

— BCG

..... Fluorescence (3,650 Å)

Fig. 6 NMR spectra of irradiated lignosulfonates

— Irradiated lignosulfonate (LSA)

..... LSA + methacrylic acid (1/20 M)

Solvent : D₂O

もリグニン中に生成したラジカルに対する、それぞれ酸素及びビニルスルホン酸モノマーの攻撃に起因すると考えられる。本実験の照射条件が酸素が極度に少ない窒素置換下であることを考慮するならば、上述の酸化反応及びビニルモノマーの反応は競争反応の状態にあると考えられる。このことがビニルスルホン酸共存照射試料における低い弱酸性基量の原因となっているといえよう。なお、単独照射によっても未照射試料に比較して若干の弱酸性基量の増加が認められた。この増加は溶存酸素によるリグニンの酸化に基づくものであろう。

3.2 低級脂肪酸のリグノスルホン酸塩への反応

酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸及びイソ酪酸の共存下

Fig. 7 Gel-filtration curves of irradiated aqueous lignosulfonate-vinylsulfonic acid (1/100 M)
Column (Sephadex G-50, 3×85 cm)
— Electric conductivity
..... Absorbance at 280 nm

Fig. 8 Gel-filtration curves of irradiated aqueous vinylsulfonic acid
Concentration of vinylsulfonic acid
1/10 M —
1/20 M
1/100 M —
Column (Sephadex G-50, 3×85 cm)

で γ 線照射した結果、ゲルろ過分布曲線には顕著な変化は認められなかった。**Fig. 9**に酢酸共存照射の場合の結果を示す。そこで、これらの低級脂肪酸の LSA に対する結合の有無を明らかにする目的で、前3者の脂肪酸のカルボキシル基の炭素を ^{14}C でラベルした標識化合物を用い、トレーサー実験を行なった。その結果 LSA のゲルろ過分布曲線の高分子量区分において、放射能の分布曲線が 280 nm の吸収強度によって示される LSA の分布曲線と非常によく一致を示した (**Fig. 10**)。このことは、これらの低級脂肪酸は LSA に結合していると結論できる。

Table 2に各種低級脂肪酸共存照射 LSA の高分子量区分に含まれる弱酸性基を定量した結果を示す。この結果からはプロピオン酸及び酢酸が有効であることになるが、トレーサー実験において標識化合物の LSA 高分子量区分での取り込まれ量から求めた結合脂肪酸量 (**Table 3**) は、酢酸の場合には極めて少なく、プロピオン酸及び n -酪

酸は大きな値を与えた。このことは弱酸性基の増加が脂肪酸の結合のみでなく、既に述べたように酸化反応等にも起因することを示す。酢酸の場合には γ 線でのリグニン排水処理の際にリグニンの分解を促進したことから²⁹⁾、特にそのような副反応の効果が大きいものと考えられる。一方、酪酸の場合は取り込まれた割合に弱酸性基の増加が少ないのは、ビニル系モノマー同様に副反応との競争反応となり、副反応のひとつである酸化反応が抑えられた結果であるとも考えられる。

Table 1 Amount of acidic groups in high molecular weight fraction of irradiated lignosulfonates in the presence of vinyl monomers

Samples	Sulfonic group		Weakly acidic group		
	mmol/g	eq/OMe	mmol/g	eq/OMe	eq/SO ₃ H
Original LSA	1.66	0.39	0.45	0.11	0.27
After irradiation LSA	1.56	0.37	0.67	0.16	0.43
LSA+MA (1/20 M)	1.39	0.37	1.53	0.41	1.10
LSA+VA (1/20 M)	1.70	0.52	0.41	0.13	—

LSA : lignosulfonate, MA : methacrylic acid, VA : vinylsulfonic acid

Fig. 9 Gel-filtration curves of irradiated aqueous liginosulfonate-acetic acid (1/20 M)
Column (Sephadex G-50, 3×85 cm)
— Electric conductivity
..... Absorbance at 280 nm

Fig. 10 Gel-filtration curves of aqueous liginosulfonate [1-¹⁴C] fatty acids after irradiation
Fatty acid
..... [1-¹⁴C] Acetic acid
----- [1-¹⁴C] Propionic acid
—— [1-¹⁴C] n-Butyric acid
Column (Sephadex G-50, 3×85 cm)

これらの低級脂肪酸の取り込みは、酸の側鎖の水素引き抜きによって生じたラジカルとリグニン中のラジカルとの反応によると考えられるが、これら低級脂肪

Table 2 Amount of acidic groups in high molecular weight fraction of various irradiated liginosulfonates

Samples	Sulfonic group	Weakly acidic group	
	mmol/g	mmol/g	eq/SO ₃ H
Original LSA	1.66	0.45	0.27
After irradiation			
LSA	1.56	0.67	0.42
LSA+AA (1/20 M)	1.60	0.78	0.49
LSA+PA (1/10 M)	1.58	0.91	0.57
LSA+n-BA (1/10 M)	1.62	0.61	0.38
LSA+iso-BA (1/10 M)	1.64	0.61	0.37

LSA : liginosulfonate, AA : acetic acid,
PA : propionic acid, n-BA : n-butyric acid,
iso-BA : isobutyric acid

Table 3 Amount of [1-¹⁴C]-fatty acids introduced in high molecular weight fraction of various irradiated liginins

Fatty acid	Lignin	
	L S A	T L
L+acetic acid	0.05	0.06
L+propionic acid	0.24(0.11) ²⁾	0.23
L+n-butyric acid	0.18	0.57

(mmol/g)

L : lignin, LSA : liginosulfonate, TL : thiolignin

1) Original concentration of fatty acids : 1/20 M

2) Middle molecular weight region's peak is excluded

酸の反応性は酪酸が最も高く、以下プロピオン酸、酢酸の順であると予想される。しかし、実際にはプロピオン酸が *n*-酪酸よりも多く取り込まれており、LSA の場合は上記の考え方だけで説明できない。なお、この差はプロピオン酸共存照射試料における 380 ml 付近の極大を加えたために生じたのであり、この部分を除外すると約 0.1 mmol/g となり、上記の考えと一致する。この極大の位置は前述の LSA-メタクリル酸系の電気伝導度の極大とほぼ一致しており、 τ 線による LSA との反応を考える上で興味ある現象であるが、

Fig. 11 Gel-filtration curves of unirradiated aqueous thiolignin
Column (Sephadex G-50, 3×85 cm)
— Electric conductivity
..... Absorbance at 280 nm

Fig. 13 Gel-filtration curves of irradiated aqueous thiolignin-methacrylic acid (1/20 M)
Column (Sephadex G-50, 3×85 cm)
— Electric conductivity
..... Absorbance at 280 nm

Fig. 12 Gel-filtration curves of irradiated aqueous thiolignin
Column (Sephadex G-50, 3×85 cm)
— Electric conductivity
..... Absorbance at 280 nm

Table 4 Elementary analysis of high molecular weight fraction of various irradiated thiolignins, (%)

Samples	C	H	OMe
Original TL	61.87	5.66	14.16
After irradiation			
TL	61.62	5.51	13.83
TL+MA (1/20 M)	61.87	5.67	13.67

TL : thiolignin, MA : methacrylic acid

その理由は不明である。

3.3 メタクリル酸のチオリグニンへの反応

TL の Sephadex G-50 でのゲルろ過分布曲線を **Fig. 11** に示す。γ線照射によるゲルろ過分布曲線の変化はほとんど認められなかった (**Fig. 12**)。これは TL の高いフェノール性 OH 基含量によるラジカルの

安定化¹⁰⁾の寄与によると考えられる。一方 0.05 mol/l のメタクリル酸共存下での照射によって、低分子量区分において紫外線吸収強度が著しく増大し、且つその極大が2つに分裂することが認められた (**Fig. 13**)。この変化は LSA の場合と同様にメタクリル酸の結合によって生じたものと考えられるが、この領域にある TL の性状を検討することは、多量のメタクリル酸の存在によって困難であるため、ホモポリマーの影響が少ない高分子量区分について元素分析を行なった (**Table 4**)。

メトキシ基量をもとのリグニン量の指標とし、未照射の TL とのフェニルプロパン単位当りの炭素数の

Fig. 14 Gel-filtration curves of aqueous thiolignin $[1-^{14}\text{C}]$ fatty acid after irradiation

Fatty acid

..... $[1-^{14}\text{C}]$ Acetic acid

----- $[1-^{14}\text{C}]$ Propionic acid

———— $[1-^{14}\text{C}]$ n-Butyric acid

Column (Sephadex G-50' 3×85 cm)

増加分を求めると 0.32 個であった。この炭素数の増加分をメタクリル酸由来のものと仮定すると、結合したメタクリル単位はフェニルプロパン当り 0.08 個となる。この値は LSA の場合の約 1/4 であるが、これは LSA が親水性であり、水溶液中で分子が十分に拡がっているのに対して、TL は親水性に乏しく水溶液中で十分な拡がりを持っておらず、このような両者のアクセシビリティの差が原因していると考えられる。

3.4 低級脂肪酸のチオリグニンへの反応

先に述べたように、TL の水溶液中における反応性にはアクセシビリティが大きく影響すると考えられる。TL のアクセシビリティは pH の上昇とともに増大すると考えられるので、低級脂肪酸に関する実験では緩衝液を用いて pH 10.0 とし、TL が十分に溶解する条件を用いた。LSA の場合と同様に低級脂肪酸としてカルボキシル基の炭素を ^{14}C でラベルした標識化合物を用い、トレーサー実験によって脂肪酸の TL 中への結合の有無を検討した。

Sephadex G-50 を用いたゲルろ過の結果を Fig. 14 に示す。 ^{14}C の取り込みは LSA の場合と同様に、280 nm の紫外線吸収によって示される TL の分布曲線と良く類似している。すなわち、これらの脂肪酸が TL 中に取り込まれたことは明らかである。 ^{14}C の取

り込まれた量を LSA と同じくボイドボリュームから 400 ml までの部分について計算した結果を Table 3 に示す。酢酸とプロピオン酸の結果は LSA の場合と類似しているが、*n*-酪酸の場合には極めて大きな差を示す。TL の場合に認められた反応性の相違は、脂肪酸の反応性を考慮した場合、非常に理解しやすい結果である。

4. 結 論

高歩留パルプの改質を目的として、リグニンへの親水性基の導入について水溶液系で r 線照射を試み、以下の結果を得た。

(1) LSA へのメタクリル酸又はビニルスルホン酸の結合は、ゲルろ過分布曲線の変化及びピロ紙電気泳動の挙動から確かめられた。前者で弱酸性基が 0.25 eq/OMe, 後者でスルホン酸基が 0.15 eq/OMe 増加した。

(2) 低級脂肪酸存在下での LSA の r 線照射では、弱酸性基の増加はプロピオン酸、酢酸が *n*-酪酸、イソ酪酸よりも有効であった。しかし、 ^{14}C トレーサーによって概算した結合脂肪酸量はプロピオン酸、*n*-酪酸が、酢酸よりも多かった。

(3) メタクリル酸存在下での TL (pH 7) の r 線照射においては、メタクリル酸の結合量は 0.08 コ/C₀-C₃ にすぎなかった。

(4) 低級脂肪酸存在下での TL の r 線照射においては、それらの結合量は酪酸、プロピオン酸、酢酸の順に減少した。

(受理 51.12.22)

謝 辞

本研究を行なうにあたり、 r 線照射をして頂いた理化学研究所・中野和城氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) K.V.Ramalingam, G.N.Werezak, J.W.Hodgins: J. Polym. Sci., Part C **32**(2), 153 (1963)
- 2) D.R.Kenaga, J.P.Fennessey, V.T.Stannett: Forest Prod. J., **12**, 161 (1962)
- 3) V.L.Karpov, Y.M.Malinsky, V.I.Serenkov, R.S.Krivanova, A.S.Freiden: Nucleonics, **18**, (3), 88 (1960)
- 4) L.T.Harmison, J.A.Kents: Nucleonics, **20**, (3), 94 (1962)
- 5) 村山敏博: 木材工業, **18**, (2), 69 (1963)
- 6) R.E.Kesting, V.T.Stannett: Makromol. Chem., **55**, 1 (1962)

- 7) H.A.Krässig : Tappi, **46**, (11), 654 (1963)
- 8) 桜田一郎, 岡田紀夫, 木村藤子 : 繊維学会誌, **18**, (8), 687 (1962)
- 9) H.Kubota, Y.Ogiwara : J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1569 (1969)
- 10) 越島哲夫, 村木永之介 : 木材誌, **10**, 110 (1964)
- 11) 越島哲夫, 村木永之介 : 木材誌, **10**, 116 (1964)
- 12) 越島哲夫 : 木材誌, **12**, 144 (1966)
- 13) 越島哲夫, 村木永之介 : 木材誌, **12**, 139 (1966)
- 14) 越島哲夫, 村木永之介 : J. Polym. Sci. Part A-1, **6**, 1431 (1968)
- 15) 越島哲夫, 村木永之介 : 木材誌, **13**, 355 (1967)
- 16) 越島哲夫, 村木永之介 : 材料, **16**, 834 (1967)
- 17) 越島哲夫, 村木永之介, 内藤一男, 足立公洋 : 木材誌, **14**, 52 (1968)
- 18) 南 正院, 越島哲夫, 満久崇磨, 村木永之介, 田中竜太郎 : 木材研究, **49**, 18 (1970)
- 19) R.B.Phillips, W.Brown, V.T.Stannett : J. Appl. Polym. Sci., **15**, 2929 (1971)
- 20) R.B.Phillips, W.Brown, V.T.Stannett : J. Appl. Polym. Sci., **16**, 1 (1972)
- 21) R.B.Phillips, W.Brown, V.T.Stannett : J. Appl. Polym. Sci., **17**, 443 (1973)
- 22) C.Simionescu, I.Anton : Cellulose Chem. Technol. **3**, 387 (1969)
- 23) 中野準三 : 第3回パルプ・紙シンポジウム講演要旨集, p. 1 (1976.10 東京)
- 24) A.Kobayashi, R.B.Phillips, W.Brown, V.T.Stannett : Tappi, **54**, (2), 215 (1971)
- 25) 森 見二, 山本繁章, 鈴木章次 : 木材誌, **20**, 580 (1974)
- 26) 森 見二, 鈴木章次, 知久 直, 河野運一 : 木材誌, **21**, 29 (1975)
- 27) Th.Krause, M.Gahin, J.Schin, J.Schurz : Das Papier, **29**, V1 (1975)
- 28) 中野準三, 角祐一郎, 永田 誠 : IPPTA, **7**, 39 (1970); 李 宗藩, 中野準三 : 紙パ技協誌, **28**, 332 (1974)
- 29) 飯塚堯介, 中野準三 : Appl. Polym. Symp., **28**, 1321 (1976)