

アカマツ材アスプルンドパルプ・メタクリル酸メチルグ
ラフトポリマーより調製した繊維板の性質 (I)*

H₂O₂-Fe²⁺レドックスシステムによるグラフトポリマーの調製

南 正院**・瀧野真二郎**・石原茂久**・満久崇磨***

Properties of Board made from Asplund Pulp-Methyl Methacrylate
Graft Copolymer (I)

Preparation of Graft Copolymer by H₂O₂-Fe²⁺ Initiation System.

Zeong Woun NAM, Shinjiro P. TAKINO,
Shigehisa ISHIHARA and Takamaro MAKU

Abstract

Graft copolymerization of methyl methacrylate onto Asplund pulp (AKAMATSU, *Pinus densiflora*) was investigated and the following results were obtained;

- ① H₂O₂-Fe²⁺ initiation system was very effective for the grafting.
- ② Alcohol-benzene extraction of Asplund pulp gave no effects on the total conversion ratio of MMA in the concentration range of H₂O₂ more than 1.8×10⁻² mole/liter.
- ③ Asplund pulp itself was found to accelerate the rate of polymerization of MMA.
- ④ The weight of PMMA branches grafted onto carbohydrate moieties was much more than the weight of the branches onto lignin, remarkably in the early stage of graft copolymerization.

1. 緒 言

木質繊維と合成高分子の結合による新材料の開発研究は、古くから行われてきており、中でも、近年、グラフト重合法の適用が数多く試みられてきている。筆者らの研究室でも従来のWPC製造の研究と平行して、1968年以来、グラフト重合法をアスプルンドパルプに適用して、優れた寸法安定性と強度的性質を有する繊維板を製造することを試みてきた^{1~4)}。

多数のグラフト重合法を比較検討した結果、重合開始法としては、過酸化水素と第一鉄イオンのレドックス系開始法が最も有効であり、ビニルモノマーとしてはメタクリル酸メチルが最も効率よくグラフト重合した。このレドックス系重合開始法によると、副生するホモポリマー (PMMA) は、木繊維中に均一に分散して存在しており、その均一分散性はる過、水中での攪拌および抄造によっても失われることがない。したがって、これより抄造、圧縮して作られる繊維板中には、ポリマー (ホモポリマーとグラフトポリマー枝) が均一に分布している。このことは、水や木質繊維とは親和性の乏しい粉末状高分子を分散剤の助けをかりず

* 第24回日本木材学会 (1974年4月, 東京) で発表

** 木質材料部門 (Division of Compcsite Wood)

*** 本学名誉教授 (Proffessor Emeritus of Kyoto Univ.)

に木繊維中に均一に分散させることができているという点で、成形上きわめて好都合である。本報では、グラフトポリマーの調製法とその重合特性を述べ、次報でこのグラフトポリマーより製造したハードボードの物理的性質を述べる。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 アスプルンドパルプ (AP)

樹令30年の本州産アカマツ材チップをアスプルンドディファイブレーターによりパルプ化したもので、水で十分に洗い、乾燥して用いた。この一部をエタノール・ベンゼン (1:1) に室温で一週間浸漬し別する操作を4回くりかえし、エタノール・ベンゼン抽出処理 AP 試料とした。

2.1.2 メタクリル酸メチル (MMA)

市販特級試薬を NaHSO₃ 飽和水溶液、5% NaOH、20% NaCl 水溶液の順で各々3回洗った後、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した。これをろ別して、イオウ華を加え精留塔をつけて窒素気流中で減圧蒸留し、42.5~43.5°C (90 mmHg) の留分を用いた。

2.1.3 過酸化水素および硫酸第一鉄

市販特級試薬を、使用直前に pH 4.7 の緩衝液 (酢酸-酢酸ナトリウム) で所定濃度にきしゃく、または溶解して用いた。

2.1.4 過酢酸 (PAA)

市販特級無水酢酸と特級30%過酸化水素の1:1混液を1昼夜室温で放置したものを用いた。

2.2 重 合 法

容量1l(または3l)のセパラブル三口フラスコに、所定量の乾燥アスプルンドパルプをとり、過酸化水素溶液を加えて浸し、室温(20°C)で24時間放置した後、硫酸第一鉄溶液と MMA を加え、30°Cの浴槽中で窒素を通じながらテフロンシールの攪拌棒でかくはんし、所定時間重合させた。

2.3 重合生成物の分離

所定の重合時間を経た後、フラスコの内容物をただちにろ別し、よく水で洗って減圧乾燥した。全収量(ろ過残渣、試料 AP+重合した MMA)を秤量し、坂田らの方法⁵⁾に準じて、Fig. 1の如くホモポリマー、枝ポリマーを分離して次の各値を計算した。

- ① 全収量中のポリメタクリル酸メチル (PMMA) 含有率 (PMMA content) :

$$\begin{aligned} \text{PMMA 含有率 (\%)} &= \frac{\text{重合した全モノマー重量}}{\text{全収量}} \times 100 \\ &= \frac{\text{全収量} - \text{試料 AP}}{\text{全収量}} \times 100 \\ &= \frac{B+C+D}{A} \times 100 \end{aligned}$$

- ② 全重合率 (conversion) :

$$\text{全重合率 (\%)} = \frac{\text{重合した全モノマー重量}}{\text{使用したモノマー重量}} \times 100$$

- ③ グラフト率 (percent grafting) :

$$\begin{aligned} \text{グラフト率 (\%)} &= \frac{\text{グラフトしたモノマー量}}{\text{試料パルプ (AP) 重量}} \times 100 \\ &= \frac{C+D}{A-(B+C+D)} \times 100 \end{aligned}$$

④ グラフト効率 (grafting efficiency) :

$$\begin{aligned} \text{グラフト効率 (\%)} &= \frac{\text{グラフトしたモノマー重量}}{\text{重合した全モノマー重量}} \times 100 \\ &= \frac{C+D}{B+C+D} \times 100 \end{aligned}$$

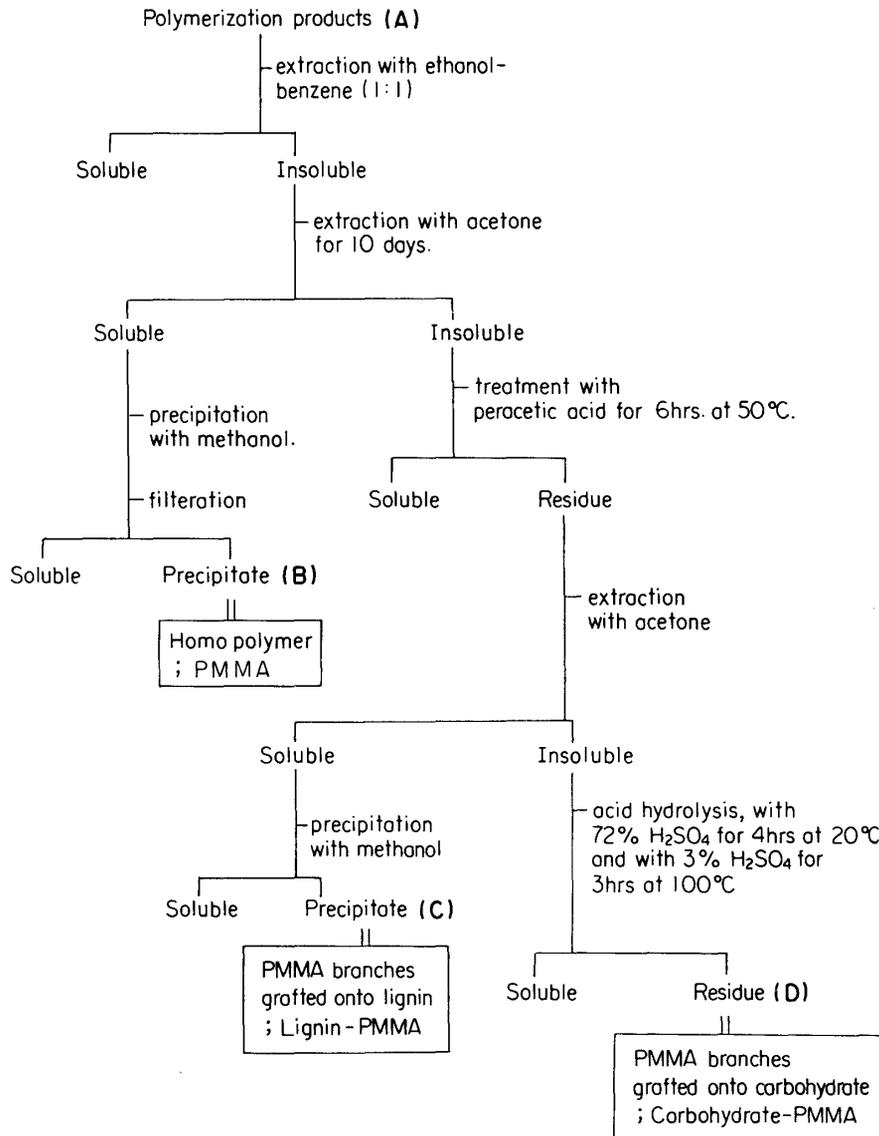


Fig. 1. Isolation of the PMMA (branches) from polymerization products.

なお、重合生成物の分離のさいのろ液に 0.5 g のヒドロキノンを加え減圧乾固するとかっ色固形物が得られた。この固形分の成分は、過酸化水素によるパルプの分解生成物、MMA によるパルプの抽出成分、重合開始剤として用いた硫酸鉄、緩衝液成分 (酢酸ナトリウム)、加えたヒドロキノンなどであると考えられる。前記の PMMA 含有率、全重合率は、正確には、このろ液成分、とくにパルプ成分の損失を考慮して補正せねばならないが、便宜上、無視した。また、パルプスラリーの攪拌速度を一定に保つことが困難であったため、実験値のばらつきを避けることができなかった。

3. 結果と考察

3.1 グラフト重合法の検討

アスプルンドパルプ (AP) にビニルモノマーをグラフト重合させるにあたり、セリウム塩、有機過酸化物、フェントン試薬を用いる3つの方法を比較検討した。

セリウム塩法⁶⁾によるセルロースのグラフト重合については、既に多くの研究があり⁷⁻¹⁶⁾、総説でも数多く紹介されている¹⁷⁻¹⁹⁾。筆者らも、まず、このセリウム塩法を試みたのであるが、APとMMAは常温付近でのグラフト率が低く、全重合率でも10%に達しなかった。久保田ら²⁰⁾は、21.5%のリグニンを含有するパルプについて、45°Cでグラフト率は20%以下であるとしており、森らも冷ソーダパルプ(リグニン20%以上)について、MMAはグラフトが困難であり(高濃度セリウム塩では、溶解パルプに近いグラフト率を得ることができたとしている)²¹⁾、酢酸ビニルモノマーでは45°Cでグラフト率12%程度であったとしている²²⁾。いずれのばあいも、パルプのリグニン含有率が増加するとグラフト率が低下しており、これはパルプの表面(層)にリグニンが存在するためと考えられる。また、本実験におけるばあいには、残存するフェノール成分などの影響も無視できないと考えられる。

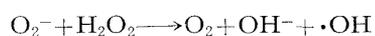
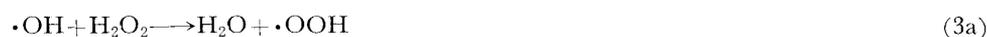
次に、BPO, ABIN等の有機過酸化物による重合開始法では、グラフト効率が低く、しかも、生成するホモポリマーが凝集して塊状となり、AP中に均一に分散させることが困難であった。分散剤(乳化剤)を用いるとグラフト効率はかえって低下し、全重合率も向上しなかった。

結局、フェントン試薬による重合法が最も高い全重合率とグラフト効率をもたらしたので、重合法としてはこのレドックス重合開始法を採用することにした。

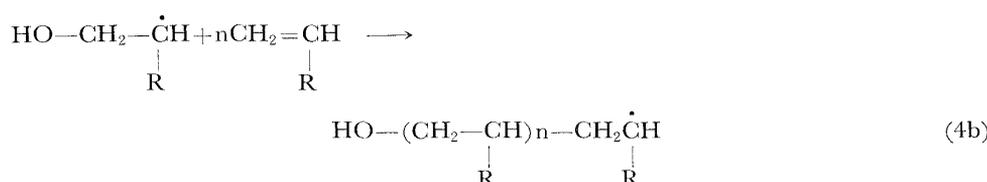
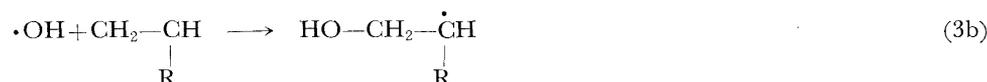
3.2 開始剤(H₂O₂-Fe²⁺)濃度の設定

レドックス重合法では、ラジカルがレドックス対の2物質間の反応によって生成するので、これら2物質の濃度を調節することによってラジカル生成の速度をコントロールすることができる。しかも、低い温度域でもラジカルを生成することができ、室温で容易に重合が進む。

本実験で用いた過酸化水素と鉄イオンのラジカル生成反応は、Haber & Weiss²³⁾により次のように説明されている。



すなわち、(1)式に示すように1モルのH₂O₂と1モルのFe²⁺イオンが反応して1モルのヒドロキシラジカル(·OH)を生成し、さらに(2)、(3a)、(4a)の反応が進行する。しかし、ここでビニルモノマーが充分過剰に存在するときには、(2)、(3a)、(4a)の反応は抑制されて次の(3b)、(4b)の重合反応が進行する²⁴⁾。



モノマー存在下では、(2)式と(3b)式の反応は競合し、1分子の過酸化水素はモノマーの濃度、Fe²⁺イオン濃度、モノマーの反応性等によって1~2モルのFe²⁺イオンを酸化することになる。

さて、本実験のような木繊維(アスプルンドパルプ:AP)とビニルモノマーをグラフト重合させるばあいには、H₂O₂は・OHを生成してビニルモノマーの重合を開始するのみでなく、APに直接作用して消費される部分が存在すると考えられる。そこで、先ずH₂O₂とFe²⁺イオン濃度がビニルモノマーの重合にどのような影響を与えるかを検討した。

Fig. 2. は、FeSO₄の量を一定(6×10⁻³ mole/l)にして、H₂O₂濃度を変えたばあい(6×10⁻³~60×10⁻³

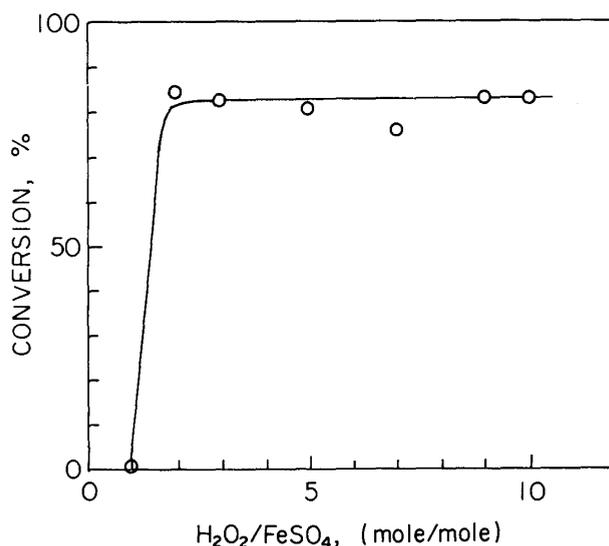


Fig. 2. Relation between H₂O₂/FeSO₄ and conversion of MMA. Asplund pulp 20.0g, MMA 80 ml, FeSO₄ 6×10⁻³ mole/liter (const.), total volume 580 ml., temp. 30°C, time 4 hrs, in an atmosphere of nitrogen.

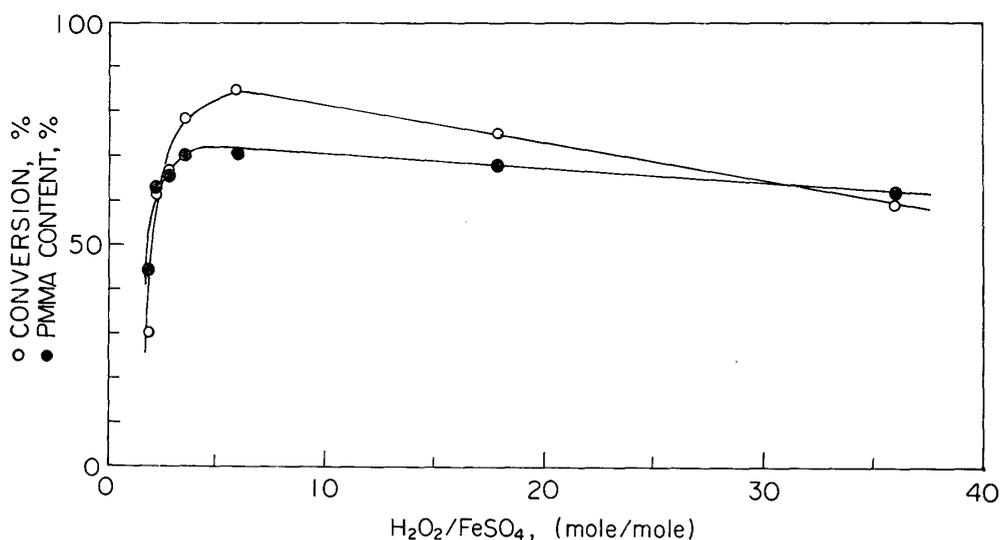


Fig. 3. Conversion of MMA and PMMA content of reaction products. Asplund pulp 20.0 g, MMA 60ml, H₂O₂ 3.6×10⁻² mole/liter (const.), total volume 560 ml, temp. 30°C, time 4 hrs.

mole/l) の全重合率と $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ の関係をプロットしたものである。 H_2O_2 濃度が 6×10^{-3} mole/l とき、すなわち、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4]$ が 1/1 のときは重合は殆ど起っていないが、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ の比が増加すると共に急速に増加していき、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ が 2 以上では一定 (約80%) となる。

Fig. 3. は、 H_2O_2 濃度を一定 (3.6×10^{-2} mole/l) にして、 FeSO_4 の濃度を変えればあいの、全重合率、PMMA 含有率と $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4]$ の関係をプロットしたものである。全重合率は、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4]$ が 6 あたりになるまで増加して最大値 (85%) に達し、それ以上では次第に減少していく。全重合率が最大となる $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4]=6$ は、前述のモノマーのみで重合を行うときの理論比が 1~2 であるのに較べ、かなり大きな値である。このことは、 H_2O_2 が単に Fe^{2+} イオンと反応してヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$) を生成するのみでなく、他の反応、例えば木材成分との反応や Fe^{3+} イオンとの反応^{25,26)}によっても消費されていることを示す。

以上の結果から、重合に必要な充分な開始剤濃度として、 H_2O_2 3.6×10^{-2} mole/l と FeSO_4 6×10^{-3} mole/l, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4]=6$ を設定した。

3.3 重合時間とグラフト効率

前述の $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4]=6$ の条件で重合を行ったばあいの重合時間と全重合率、グラフト効率の関係の 1 例を Fig. 4. に示す。

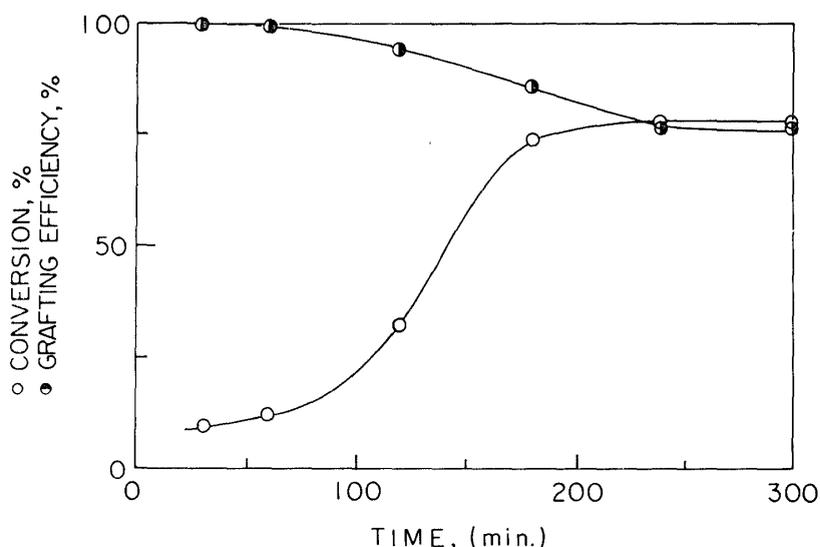


Fig. 4. Relation between polymerization time and conversion.
Asplund pulp 30.0 g, MMA 60 ml, H_2O_2 3.6×10^{-2} mole/liter,
 FeSO_4 6×10^{-3} mole/liter, total volume 810 ml, temp 30°C.

全重合率は、時間と共に増加するが、240分で最高に達し、以後は一定である。グラフト効率の方は、重合初期は100%で重合時間の経過によって低下するが、次第に一定値(75%)に近づき、240分以上では一定である。それ故、以後の実験においては重合時間を240分とした。

3.4 アスプルンドパルプ (AP) のエタノール・ベンゼン抽出処理による MMA の重合率への影響

AP のエタノール・ベンゼン (1:1) 可溶部が MMA の重合に及ぼす影響を調べるために、AP を室温で抽出処理して、無処理 AP のばあいと比較検討した。1 例を Fig. 5 に示す。重合は FeSO_4 濃度 (6×10^{-3} mole/l) を一定にして行った。 H_2O_2 濃度が 0.6×10^{-2} mole/l のばあいには、無処理 AP では殆ど重

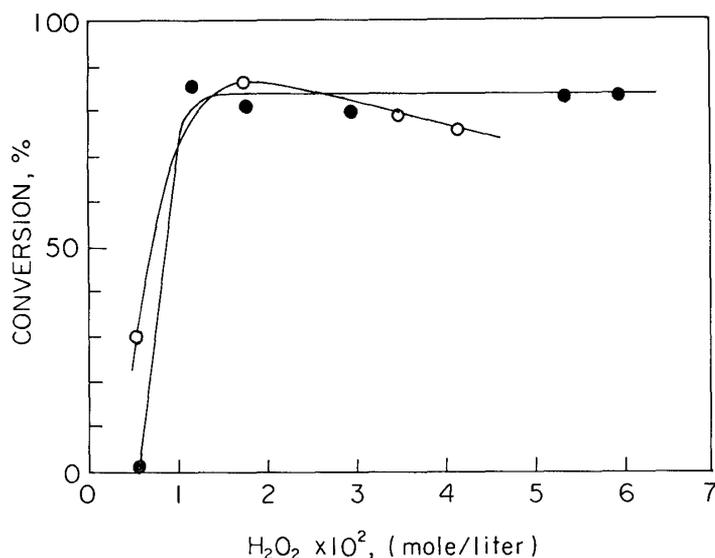


Fig. 5. Effect of extraction treatment of Asplund pulp on conversion.
 Asplund pulp 20.0 g,
 { ○ extracted with ethanol-benzene (1:1)
 ● untreated
 MMA 80 ml, FeSO₄ 6 × 10⁻³ mole/liter, total volume 580 ml,
 temp. 30°C, time 4 hrs.

合が起こらないのに対し、エタノール・ベンゼン抽出処理したものは全重合率30%に達した。しかし、H₂O₂濃度が 1.8 × 10⁻² mole/l 以上では、全重合率はほぼ等しく、抽出処理による差は認められない。つまり、1.8 × 10⁻² mole/l 以下の H₂O₂ 濃度においては、エタノール・ベンゼン可溶部による重合禁止（または抑制）作用が MMA の重合率低下としてあらわれるが、H₂O₂ 濃度 1.8 × 10⁻² mole/l 以上ではかくされてしまっている。各種の抽出成分によるモノマーの重合禁止作用については、多くの報告があるが^{27~29}、H₂O₂-Fe²⁺ レドックス重合開始法によるばあいは、比較的影響が小さい。とくに、先に設定した開始剤濃度、H₂O₂ 36 × 10⁻³ mole/l, [H₂O₂]/[FeSO₄]=6 を用いるばあいには、エタノール・ベンゼン抽出物は重合率に影響を及ぼさないと見なすことができる。なお、種田ら³⁰は、H₂O₂ 濃度 0.5~0.8% でスチレンの木質物へのグラフト重合を行い、種々の抽出処理によるグラフト重合への影響を検討し、グラフト重合は抽出処理によって著しく促進されたと述べている。

3.5 モノマー濃度と重合率の関係

モノマー濃度と重合率の関係を調べるため、パルプ量 (20 g) と開始剤濃度を一定にして、モノマー濃度を変化させて重合率を求めた。Fig. 6 に結果の 1 例を示す。全重合率は、モノマー量の増加とともに 40 ml (全液量 540 ml に対しモノマー 40 ml) あたりまで次第に増加して 90% に達するが、それ以上では減少し、最適モノマー濃度が存在することを示す。一方、PMMA 含有率はモノマー量の増加とともに増加してゆくが、全重合率の減少につれ増加率が低下し、100ml あたりで最大 (約 80%) となる。この現象は、後述するように、重合系のパルプスラリー濃度やモノマーとパルプの混合比と深い関連がある。Fig. 7 は、Fig. 6 に示すものより、パルプ量、H₂O₂ 溶液量、FeSO₄ 溶液量を 3 倍に増やし、モノマー量を 10~210 ml の範囲で変えたばあいの全重合率、グラフト率、グラフト効率を示したものである。全重合率は、モノマー量 120 ml まではモノマー量とともに増加し、以後 200 ml まで一定 (80%) である。PMMA 含有率もモノマー量 120 ml あたりまで直線的に増加し、次第に定値 (75%) に近づく。グラフト率は、全重合率や PMMA 含

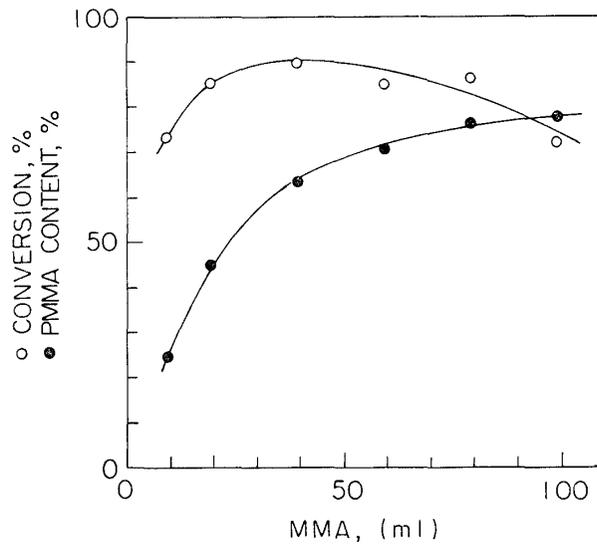


Fig. 6. Relation between MMA concentration and conversion of MMA. Asplund pulp 20.0 g, H_2O_2 3.6×10^{-2} mole/liter, $FeSO_4$ 6×10^{-3} mole/liter, total volume 500~600ml, temp. 30°C, time 4 hrs.

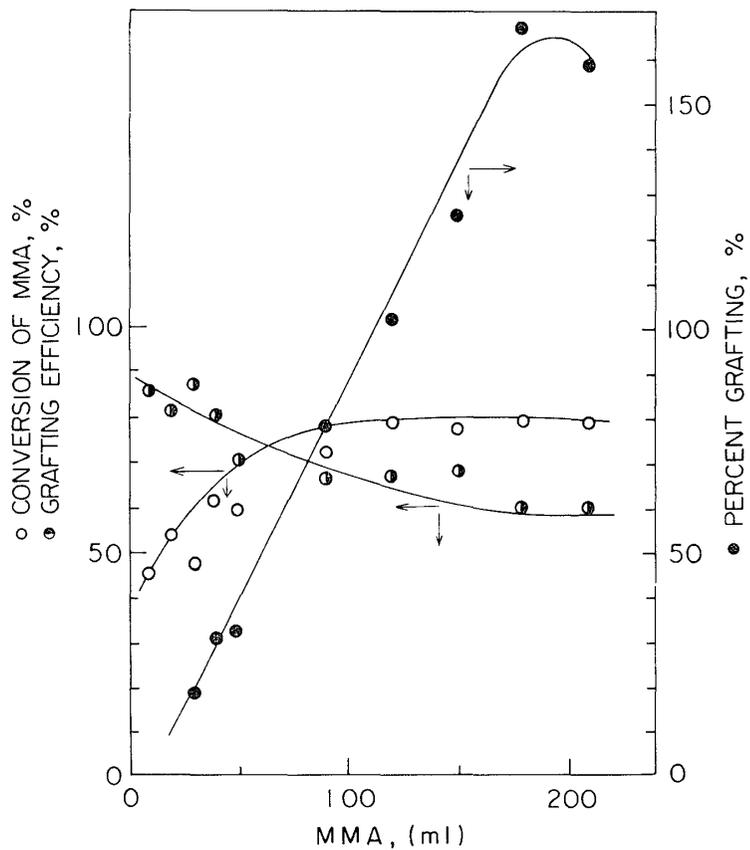


Fig. 7. Relation between monomer concentration and graft copolymerization. Asplund pulp 60.0 g, H_2O_2 3.6×10^{-2} mole/liter, $FeSO_4$ 6×10^{-3} mole/liter, total volume 1510~1710 ml, temp. 30°C, time 4 hrs.

有率と同様にモノマー濃度の増加にともない増加するが200 ml 前後で限界 (160%) に達する。一方, グラ

フト効率はモノマー濃度が増加すると減少し、全重合率やグラフト率とは反対の傾向を示している。つまり、全重合率の増加につれ、枝ポリマーとなる割合が減少している。しかし、本実験のモノマー濃度範囲では、グラフト効率は全て60%以上であり、ここに用いたレドックス重合開始法が有効なグラフト重合法であることを示している。とくに、アスプルンドパルプのような高リグニン木質繊維のばあい、セリウム塩法に較べ²⁰⁾、簡便かつ有利であるといえる。

3.6 パルプスラリー濃度と重合率の関係

Fig. 8 は、全液量と開始剤濃度を一定（全液量 560 ml, MMA 60 ml, H₂O₂ 3.6×10⁻² mole/l, FeSO₄ 6×10⁻³ mole/l）にして、パルプの量を変えたばあいの全重合率と PMMA 含有率を示したものである。パルプ量の増加にともない全重合率、PMMA 含有率共に著しく増加しており、パルプ量 20 g のとき、それぞれ85%, 70%に達している。

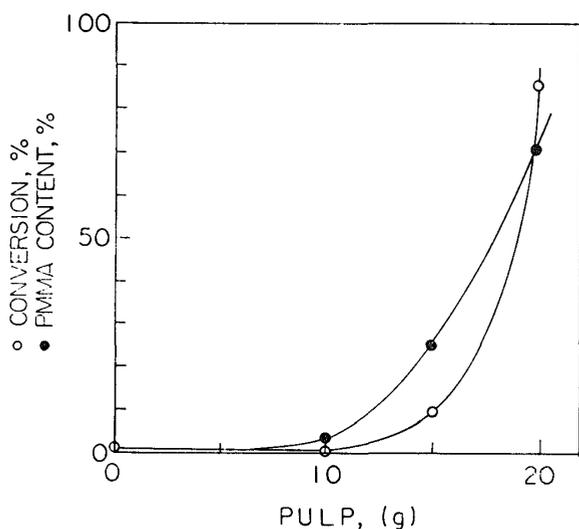


Fig. 8. Effect of Asplund pulp on the polymerization.
MMA 60 ml, H₂O₂ 3.6×10⁻² mole/liter, FeSO₄ 6×10⁻³ mole/liter, total volume 560ml, temp. 30°C, time 4 hrs. in an atmosphere of nitrogen.

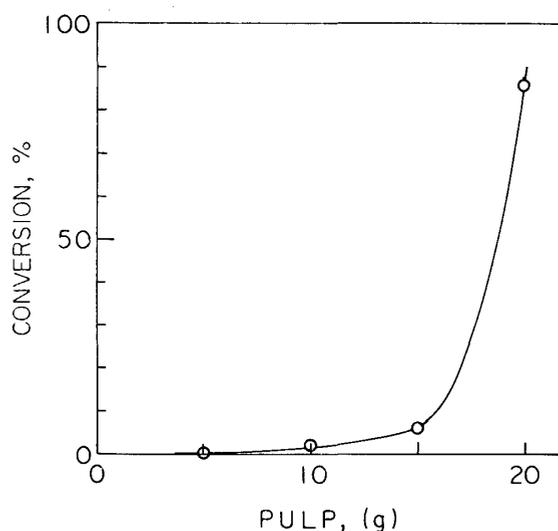


Fig. 9. Effect of Asplund pulp on the polymerization.
Asplund pulp/MMA=1/3 (const. in weight) H₂O₂ 3.6×10⁻² mole/liter, FeSO₄ 6×10⁻³ mole/liter, total volume 515~560 ml, temp. 30°C, time 4hrs.

Fig. 9 は、パルプ量とモノマー量を比例的に増やしたばあいの全重合率、PMMA 含有率を示したものである（パルプ 5~20 g, MMA 15~60 ml）。パルプ量が 5 g のときは、殆ど MMA の重合は起こらず、15g 以上になると急激に重合が進む。つまり、パルプ濃度が高いほど全重合率が高く、Fig. 8 のばあいと同様、アスプルンドパルプの存在によって MMA の重合が促進されている。したがって、MMA の重合率を高くするためには、重合反応器中でのパルプスラリーの濃度を、攪拌が可能な限り、高くするのが良い。先述したように、アスプルンドパルプのエターノール・ベンゼン混液（1:1）可溶成分が MMA の重合に支障にならなかったのみでなく、パルプの存在が MMA の重合を容易ならしめている。以前に、われわれがリグノスルホン酸と MMA のグラフト重合を試みたとき、リグノスルホン酸の存在により MMA の重合が著しく促進された³¹⁻³³⁾こととも関連して、きわめて興味ある事実である。この点につき、種田ら³⁴⁾は、木質繊維による過酸化水素の分解を調べ、多種の成分から構成されている木質繊維が過酸化水素の分解に著しい促進作用をもつことが明らかであるとしている。なお、井本³⁵⁻³⁷⁾や白石ら³⁸⁾は、セルロース(木材)―水―

MMA 系で開始剤を使わなくてもグラフト重合が進むことを報告しているが、本実験条件では、 H_2O_2 の非存在下では重合は進まなかった。

3.7 グラフトポリマーの組成

Table. 1, 2 は、試料アカマツアスプルドパルプと全重合生成物を Fig. 1 に示す手順で処理して求めた成分組成である。

Table 1. Chemical composition of AKAMATSU Asplund pulp*

①	Extracts with ethanol-benzene (1:1)	1.8 %
②	Decomposition part with peracetic acid (\equiv lignin)	35.8 %
③	Decomposition part with 72% H_2SO_4 (\equiv carbohydrate)	62.4 %

* ref. Fig. 1

Table 2. Composition of polymerization products.

Reaction time, min.	Polymerization products.			Graft copolymer				
	Total yields, g.	PMMA content, %	Conversion of MMA %	Percent grafting, %	Grafting efficiency, %	PMMA grafted onto		
						lignin, %, a	carbohydrate %, b	ratio b/a
0	30.0	—	—	—	—	—	—	—
30	35.65	15.8	10.1	18.8	100	19.2	80.8	4.2
60	37.15	19.2	12.7	23.8	100	36.6	63.4	1.7
120	48.30	37.9	32.6	57.4	94	40.3	59.7	1.5
180	71.40	58.0	73.7	119	86	43.8	56.2	1.3
240	74.10	59.5	78.6	118	80	45.2	54.8	1.2
300	73.70	59.3	77.9	118	81	—	—	—

Polymerization conditions;

Asplund pulp 30.0g, MMA 60ml, H_2O_2 3.6×10^{-2} mole/liter, $FeSO_4$ 6×10^{-3} mole/liter, total volume 810ml, temp. 30°C, in an atmosphere of nitrogen.

Table. 2 に見られるように、全重合率とグラフト率は重合時間とともに増加するが、240分で最大（それぞれ、約80%と120%）に達する。グラフト効率は、重合時間が増えると逆に減少するが、すべて80%以上である。リグニンと炭水化物にグラフトした枝ポリマーを重量比で比較すると、重合初期には炭水化物の方がリグニンの4倍であるが、重合時間が長くなると1に近づいてくる。つまり、グラフト枝（PMMA）は、先ず炭水化物上に生成し、ついでリグニン上に生成する。用いた AP 表面の大部分がリグニンであると仮定すると解釈に苦しむ結果であるが、炭水化物部分の方にグラフト活性点が生じやすいものと考えられる。坂田ら³⁹⁾が、過酢酸処理した AP に Fe^{2+} を添加して MMA をグラフト重合させたところ、グラフト率50~200%の範囲で、炭水化物とリグニンにグラフトした枝ポリマーは重量で 1:1、枝ポリマー数でも 1:1 であったとしているのに対し、Table 2 の炭水化物部へのグラフトは相当に大きい。しかし、坂田ら³⁹⁾の結果でも、グラフト率が大きいほどリグニン部へのグラフトが多くなる傾向を示しており、グラフトは先ず炭水化物部で生じ、次いでリグニン部に生ずることを示唆している。

この他、枝ポリマーの分布、分子量、分子量分布に関しては、 H_2O_2 の添加法と濃度、AP スラリー濃度

および MMA 濃度が強く影響しており、別報にまとめて詳述する。

4 要 約

アカマツ材アスプルンドパルプ (AP) にメタクリル酸メチル (MMA) をグラフト重合させることを試み、次のような知見を得た。

- 1) 重合開始法としては、H₂O₂-Fe²⁺ レドックスシステムが高いグラフト効率を与えた。
- 2) AP のエタノール・ベンゼン可溶部は、重合反応に大きな支障とはならなかった。
- 3) 重合系の AP スラリー濃度を高くするほど、全重合率は高くなった。
- 4) AP に生成する枝ポリマー量は、炭水化物部の方がリグニン部よりも多く、重量で1～4倍であり、とくに重合初期に炭水化物部に多く生成するものと考えられた。

お わ り に

アスプルンドディファイブレーターの運転にあたり、御協力いただいた木質材料部門の研究室の皆様には謝意を表します。

文 献

- 1) 瀧野真二郎, 京都大学修士論文 (1972, 2).
- 2) 瀧野真二郎, 南 正院, 満久崇磨, 第24回木材学会要旨集, 189 (1974, 4).
- 3) 南 正院, 小林俊彦, 満久崇磨, 第25回木材学会要旨集, 223 (1975, 4).
- 4) 南 正院, 満久崇磨, 第26回木材学会要旨集, 92 (1976, 4).
- 5) 坂田 功, 宮田奈美子, 千手諒一, 木材誌, **18**, 596 (1972).
- 6) G. MINO and S. KAIZERMAN, *J. Polym. Sci.*, **31**, 242 (1958).
- 7) G. N. RICHARDS, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 539 (1961).
- 8) S. KAIZERMAN, G. MINO and L. F. MIENHOLD, *Text. Res. J.*, **32**, 136 (1962).
- 9) E. SCHWAB and V. STANNET, *Tappi.*, **45**, 390 (1962).
- 10) 井手文雄, 工化誌, **65**, 82 (1962).
- 11) F. K. GUTHRIE, *Tappi.*, **46**, 656 (1963).
- 12) Y. IWAKURA, T. KUROSAKI and Y. IMAI, *J. Polym. Sci.*, A-3, 1185 (1965).
- 13) Y. OGIWARA, Y. OGIWARA and H. KUBOTA, *J. Polym. Sci.*, A-1, **5**, 2791 (1967). **6**, 1489 (1968).
- 14) A. HEBEISH and P. C. MEHTA, *J. Polym. Sci.*, **12**, 1625 (1968). *Text. Res. J.*, **39**, 99 (1969).
- 15) R. Y. M. HUANG and P. CHANDRAMOULI, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2549 (1968). *J. Polym. Sci.*, A-1, **7**, 1393 (1969).
- 16) 石津 敦, 林 瑞麟, 佐渡 篤, 高島藤順, 木材誌, **17**, 237 (1971).
- 17) 松崎 啓, 宮田 徹, 紙パルプ技協誌, **19**, 575 (1965).
- 18) 松崎 啓, 中村茂夫, 紙パルプ技協誌, **27**, 15 (1973).
- 19) N. GAYLORD, *J. Polym. Sci.*, C, No. **37**, 153 (1972).
- 20) H. KUBOTA and Y. OGIWARA, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1569 (1969).
- 21) 森 見二, 鈴木章次, 知久 直, 河野運一, 木材誌, **21**, 29 (1975).
- 22) 森 見二, 山本繁章, 鈴木章次, 木材誌, **20**, 580 (1974).
- 23) F. HARBER and J. WEISS, *Naturwissenschaften*, **20**, 948 (1932). *Proc. Roy. Soc.*, **A147**, 332 (1934).
- 24) J. BAXENDALE, M. EVANS and G. PARK, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 155 (1946).
- 25) F. HARBER and J. WEISS, *Proc. Roy. Soc.*, **A147**, 332 (1934).
- 26) N. URI, *Chem. Rev.*, **50**, 442 (1952).
- 27) 横田徳郎, 木材誌, **18**, 525 (1972).
- 28) 横田徳郎, 野橋健三, 武久文雄, 白石信夫, 木材誌, **20**, 83 (1974).
- 29) 野橋健三, 横田徳郎, 木材誌, **21**, 315 (1975).
- 30) 種田健三, 川上英夫, 木材誌, **17**, 16 (1971).

- 31) 南 正院, 越島哲夫, 満久崇磨, 他, 京都大学木材研究, No. **49**, 18 (1970).
- 32) C. NAM, T. KOSHIJIMA, etc., J. Polym. Sci., A-1, **9**, 855 (1971).
- 33) C. NAM, T. KOSHIJIMA, etc., Cellulose Chem. and Technol., **8**, 263 (1974).
- 34) 種田健三, 川上英夫, 木材誌, **14**, 121 (1968).
- 35) M. IMOTO, M. KONDO and K. TAKEMOTO, Makromol. Chem., **89**, 165 (1965).
- 36) 井本 稔, 近藤 充, 竹本喜一, 工化誌, **68**, 1302 (1965).
- 37) 井本 稔, 竹本喜一, 工化誌, **70**, 1851 (1967).
- 38) 白石信夫, 岡田孝彦, 横田徳郎, 材料, **18**, 938 (1969).
- 39) 坂田 功, 宮田奈美子, 千手諒一, 木材誌, **19**, 275 (1973).