

カプリル化木材とポリエチレン, ナイロンおよび  
ポリエステルとのブレンド物の混和性\*

師 岡 淳 郎\*\*・則 元 京\*\*  
山 田 正\*\*・白 石 信 夫\*\*\*

Compatibility of Polymer Blends of Caprated Wood  
with Polyethylene, Nylon or Polyester

Toshiro MOROOKA\*\*, Misato NORIMOTO\*\*,  
Tadashi YAMADA\*\* and Nobuo SHIRAISHI\*\*\*

Mechanical relaxation processes occurring in caprated wood were assigned and compatibility of caprated wood with a few synthetic polymers was investigated.

Three types of relaxation process were observed in loss tangent versus temperature curve for caprated wood film. These processes were labelled  $\alpha_{cw}$ ,  $\beta_{cw}$  and  $\gamma_{cw}$  in order of decreasing temperature at which they occurred. These  $\alpha_{cw}$  to  $\gamma_{cw}$  processes were, respectively, attributed to; micro-Brownian motion of main chain ( $\alpha_{cw}$ ), motion of side chain ( $\beta_{cw}$ ) and motion initiated by three or more methylene groups ( $\gamma_{cw}$ ). The caprated wood film underwent a high degree of elongation of 90% prior to failure in tensile test at room temperature.

Blends of caprated wood with polyethylene, nylon or polyester showed two-phase systems. In such a case, however, some differences in compatibility among these blends were recognized. The ultimate elongation of the film was the best criterion for detecting the differences in compatibility. Blends of caprated wood with polyester were the best of the three.

概 要

カプリル化木材の力学緩和機構を明らかにし, さらに, それと2・3の合成高分子とのブレンド物の混和性の程度を検討した。

カプリル化木材フィルムに関する動的粘弾性測定の結果, 3種の緩和過程を見出し, それらを高温側から  $\alpha_{cw}$ ,  $\beta_{cw}$  および  $\gamma_{cw}$  と名付けた。  $\alpha_{cw}$  はカプリル化した木材主成分分子鎖のミクロブラウン運動に,  $\beta_{cw}$  は側鎖カプリル基の運動に,  $\gamma_{cw}$  は直鎖メチレン単位を少なくとも3個程度含む運動に, それぞれ基づ

\* 本研究は第31回日本木材学会大会 (1981年4月, 東京) において発表した。

\*\* 木材物理部門 (Research Section of Wood Physics)

\*\*\* 京都大学農学部, 京都市左京区北白川 (Faculty of Agriculture, Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto 606)

くと考えられた。また、応力一伸び測定の結果、カプリル化木材フィルム of 破断時伸びは90%に達した。

カプリル化木材とポリエチレン、ナイロン、あるいはポリエステルとのブレンド物の混和性を検討した結果、いずれも二相混合系を形成することが明らかとなった。その際、用いた合成高分子の種類によって混合の程度に差が認められ、差の判定には破断時伸びが最も適当な指標であった。この結果、カプリル化木材との混合状態が最もすぐれているものはポリエステルで、ポリエチレンが最も悪いことが明らかとなった。

## 1. 緒 言

アシル化あるいはエーテル化すると、木材はプラスチック材料に変換し得る。プラスチック性を付与した木材は新規の材料であるにもかかわらず、それらの物性に関する研究は未だ少ない<sup>1-3)</sup>。

本研究では第一に、プラスチック化木材としてカプリル化木材を用い、これと無処理木材との物性の相異点を力学緩和あるいは応力一伸び挙動に着目して明らかにした。第二にカプリル化木材に広汎な物性を付与方法として汎用合成高分子とのブレンドを考え、ブレンド物の混和性の程度を検討した。このために動的粘弾性測定、応力一伸び測定および光学顕微鏡観察を行った。

## 2. 実 験

### 2.1 カプリル化木材の調製

アルコール・ベンゼン抽出乾燥ポプラ木粉 3 g に、トリフルオロ酢酸 (TFAA) 25 ml とカプリン酸 43 ml の混液を 50°C で約 20 分間熟成後添加し、50°C で 5 時間反応させた。その後アルコール中に投入して洗浄・口過を繰り返し、カプリル化木材を調製した。

### 2.2 合成高分子

東レ(株)製の低密度ポリエチレン、低融点ナイロン (ナイロン 6 / ナイロン 66 / ナイロン 6-10 / ナイロン 12 のランダム共重合体) および低融点ポリエステル (ポリブチレンテレフタート / ポリエチレンイソフタレート / ポリテトラメチレングリコールのランダム共重合体) を用いた。

### 2.3 ブレンドの方法

4 種の重量比 (100 / 0, 70 / 30, 30 / 70, 0 / 100) でカプリル化木材と合成高分子を 180°C で数分間溶解混練し、それらをプレスを用いて約 0.2 mm 厚のフィルムに成形した。

### 2.4 測定方法

寸法約 2 × 0.2 × 40 (スパン) mm のフィルム状試料を用いて、非共振強制振動法 (東洋ポールドウイン社製, RHEOVIBRON DDV-II-C) によって、温度 -180°C ~ 150°C にわたり、周波数 11 Hz で動的弾性率  $E'$  および損失正接  $\tan \delta$  を測定した。また、同様の試料について顕微鏡観察を行った。ついで、寸法約 0.2 × 2 × 20 (スパン) mm の試料を用いて、静的引張試験 (新興通信社製, TOM-5000 X) によって、20°C, 65% R.H., 引張速度 10 mm/min の条件でのヤング率、破断時伸びおよび強度を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 カプリル化木材の粘弾性

プラスチック性を付与したカプリル化木材は、無処理材 (素材) と比べて各種の物性が異なり、とくに粘弾性にそれが端的にあらわれる。

図 1 にカプリル化木材および素材 (ベイヒ繊維方向) の  $E'$  および  $\tan \delta$  の温度変化を示す。素材の  $E'$  値は温度 -180 ~ 246°C の範囲でわずかにしか変化せず、 $7.0 \times 10^{10} \sim 3.4 \times 10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup> の程度である。気乾状態の素材は樹種によらず、ほぼ同様の傾向を示す<sup>4)</sup>。また、 $\tan \delta$ -温度曲線では 100 ~ 240°C の間で立

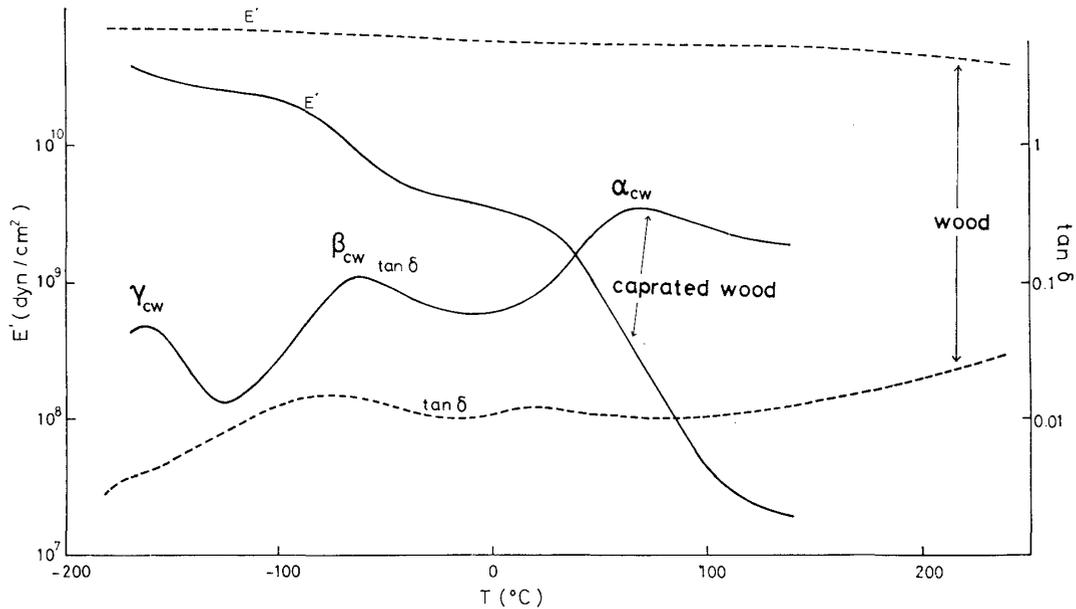


図1 カプリル化木材および素材の  $E'$ ,  $\tan \delta$  —温度曲線

ち上がりが見られるほか、 $20^{\circ}\text{C}$  および  $-75^{\circ}\text{C}$  にピークが認められる。 $-75^{\circ}\text{C}$  のピークおよび  $20^{\circ}\text{C}$  のピークは、粘弾性の測定のほかに誘電特性の測定でも検出されていて、前者は木材中のメチロール基の運動に基づき、後者は木材構成成分分子の local mode に水が関与して現われる過程と考えられている<sup>5-7)</sup>。

一方、カプリル化木材の  $E'$  値は  $-170^{\circ}\text{C}$  で  $3.8 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$  であり素材のそれに近いが、温度の上昇に伴って減少し、 $-90^{\circ}\text{C}$  から  $-40^{\circ}\text{C}$  の間で著しい変化を示す。つづいて、一たん、やや平坦部分を経て  $30^{\circ}\text{C}$  から  $100^{\circ}\text{C}$  の間で、ほぼ2桁に及ぶ変化を示す。この結果、 $E'$  値は  $140^{\circ}\text{C}$  で  $1.9 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$  となり、素材のそれと比べて3桁以上異なる。

$\tan \delta$  —温度曲線には3つのピークが観測され、ピーク温度は高温側から70、 $-60$  および  $-160^{\circ}\text{C}$  であった。これらの緩和過程をそれぞれ  $\alpha_{cw}$ ,  $\beta_{cw}$  および  $\gamma_{cw}$  過程と名付ける。

$\alpha_{cw}$  過程での  $\tan \delta$  の形状は非対称で、高温測がふくらんでいて、この点がカプリン酸セルロースのそれと著しく異なっている<sup>8)</sup>。これを除くと、各過程でのピークの形状、大きさ、およびその温度位置はいずれもほとんど同じである。

先に、カプリン酸セルロースに関してなされた帰属結果を参照すると<sup>8)</sup>、 $\alpha_{cw}$  にはカプリン酸セルロース分子鎖のミクロブラウン運動に基づく過程が含まれるが、 $\tan \delta$  曲線の高温部のふくらみから推定するとそれ以外の成分分子のミクロブラウン運動も関与していると思われる。

$\beta_{cw}$  はカプリン酸セルロースについて考察したことを参考にすると<sup>8)</sup>、木材に導入された  $\text{OCOC}_9\text{H}_{19}$  側鎖全体の運動に基づく過程と考えられる。 $\beta_{cw}$  は副分散にもかかわらず、この領域での  $E'$  値の変化が非常に大きいことが、カプリル化木材の特徴である。これは、IR スペクトルの結果から、OH 基のほとんどすべてが長い側鎖によって置換されていて、これらの長い側鎖の凍結が解放されると凝集力が大きく低下することに基づく。

$\gamma_{cw}$  はカルボニル基に隣接する直鎖メチレン基3個程度の運動に基づく過程と考えられる。それは、これと同様の過程がセルロースアセテートあるいはプロピオネートでは観測されず、ブチレート以上の長い直鎖メチレン基を持つセルロースアシレートですべて観測され<sup>9)</sup>、さらに、セルロースオリゴオキシメチレンエーテルアシレート系列に関して、ブチレート以上の長い側鎖を持つ場合に初めて観測されることによ

る<sup>10)</sup>。

### 3.2 ブレンド物の混和性

カプリル化木材と合成高分子 3 種あるいはカプリン酸セルロースとのブレンドを試み、そのブレンド物について混和性の程度を、動的粘弾性測定および光学顕微鏡観察によって調べた。

#### 3.2.1 動的粘弾性

図 2 に低密度ポリエチレン (PE), カプリル化木材 (CW) および両者とのブレンド物についての  $E'$  および  $\tan \delta$  の温度変化を示す。PE 単体 (100/0) では、3 つの緩和過程が検出されるが、これらを高温側から  $\alpha_{PE}$ ,  $\beta_{PE}$  および  $\gamma_{PE}$  過程と名付ける。 $\alpha_{PE}$  のピーク位置は 70°C 付近である。 $\beta_{PE}$  は 50~20°C にわたる領域でショルダーとなっている。また、 $\gamma_{PE}$  のピーク位置は -125°C である。

$\alpha_{PE}$  は  $-CH_2-$  単位の結晶内での振動あるいは再配向に、 $\beta_{PE}$  は側鎖メチル基を含む過程に基づくもの

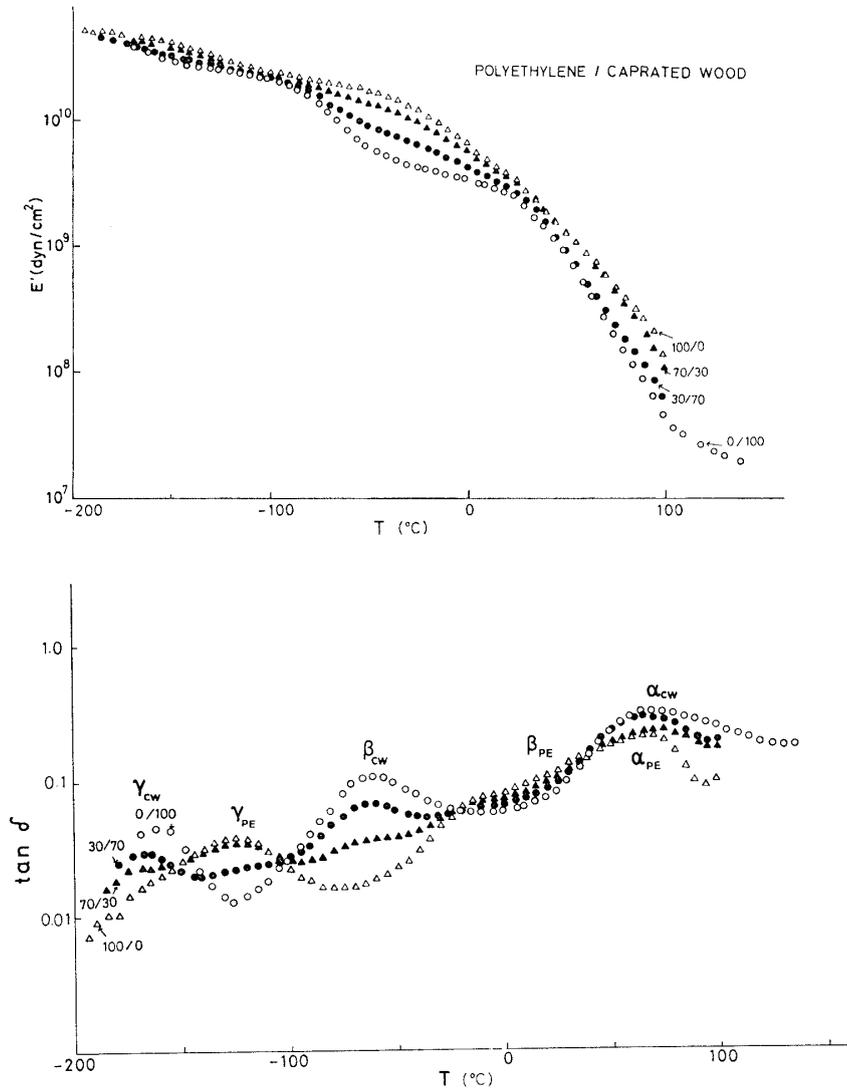


図 2 ポリエチレン/カプリル化木材ブレンド物の  $E'$ ,  $\tan \delta$  - 温度曲線

と考えられている<sup>11)</sup>。また、 $\gamma_{PE}$  は非晶域での  $-\text{CH}_2-$  基繰り返し単位の運動に関係し、ガラス転移性の過程とされている<sup>11)</sup>。しかし、一般に直鎖メチレン単位を 3 個程度以上含むすべての高分子で低温域 ( $-200 \sim 100^\circ\text{C}$ ) に緩和過程が検出されていることから<sup>10)</sup>、 $\gamma_{PE}$  は非晶域での  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  部分の運動に基づく過程と考えることができる。

なお、PE 単体の  $E'$ —温度曲線は  $5 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$  ( $-190^\circ\text{C}$ ) から  $1.4 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  ( $100^\circ\text{C}$ ) まで比較的ゆるやかに変化し、各温度での  $E'$  値は Flocke<sup>12)</sup> の得た動的剛性率  $G'$  と  $E' \approx 3G'$  の関係にある。

ブレンド物 (PE/CW=30/70, 70/30) の  $\tan \delta$ —温度曲線を見ると、カプリル化木材およびポリエチレンの混合重量比に応じた大きさの  $\beta_{CW}$  と  $\beta_{PE}$  が、それぞれ観察される。とくに、 $\beta_{CW}$  に基づくピークの位置は混合重量比によって変化していない。

$\beta_{CW}$  過程は  $E'$  値の 1 桁にもわたる大きな低下を伴うことから側鎖全体の運動に基づくと考えられる。なお、この過程では、側鎖が非常に長いために主鎖とは独立にミクロブラウン運動が生じているものとする

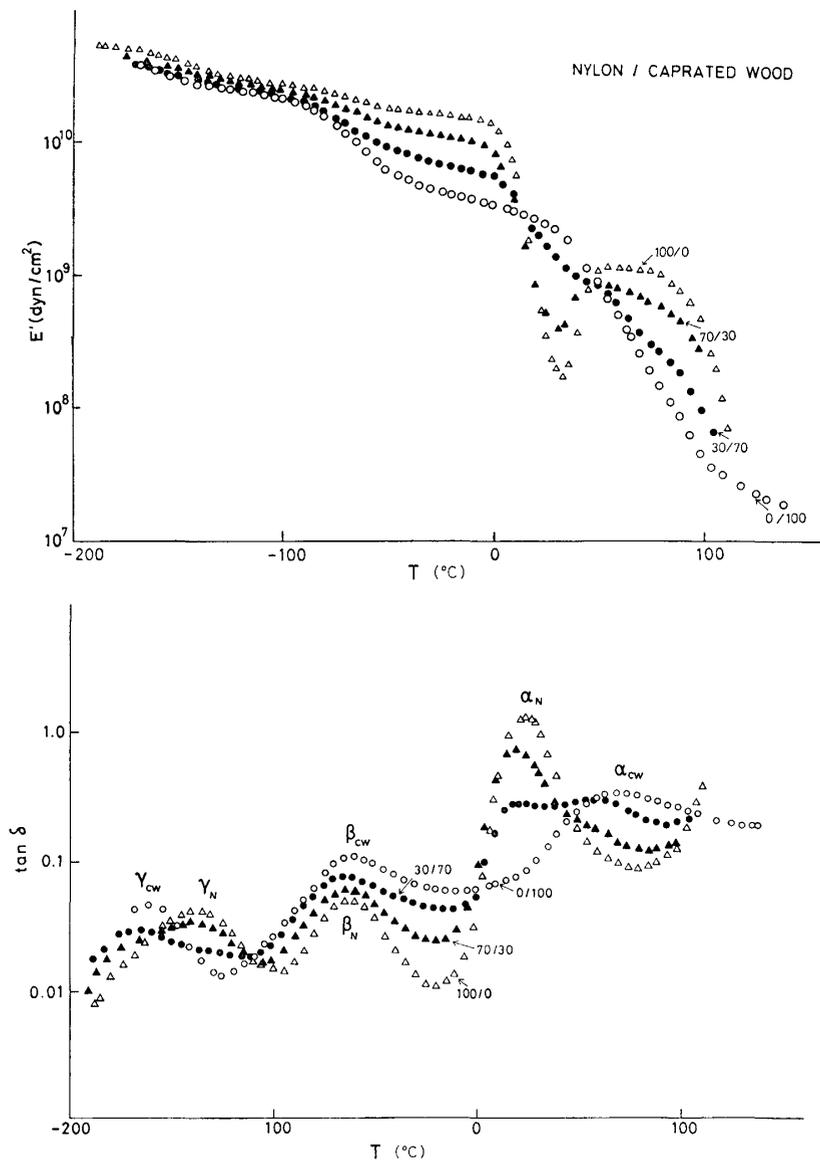


図3 ナイロン/カプリル化木材ブレンド物の  $E'$ ,  $\tan \delta$ —温度曲線

べきである<sup>9)</sup>。このガラス転移性のピークの位置が不変であることは、ブレンド物が二相混合系であることを示し、PE 相と CW 相との間の分子鎖相互拡散は生じていないと思われる。

$\gamma_{PE}$  と  $\gamma_{CW}$  過程は、ともに  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  部分の運動に基づくと考えられるが、一般にそのような過程でのピークの温度一周波数位置は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  部分を取り巻く環境に大きく依存する。ブレンド物については、重量比に応じて各単体のピーク位置と同じ位置にそれぞれ独立にピークが観察され、ブレンドによって各単体の  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  部分の環境に変化があらわれていないことがわかる。このことから、二相間の分子鎖相互拡散は生じていないと考えることができる。

図3に低融点ナイロン(N)、CW および両者のブレンド物の  $E'$  および  $\tan \delta$  の温度変化を示す。ナイロンでは一般に3種の過程が知られており<sup>11)</sup>、Nに関しても3つの過程があらわれる。それらを高温側から  $\alpha_N$ 、 $\beta_N$  および  $\gamma_N$  と名付ける。 $\alpha_N$  過程は25°C付近にピークを示し、その大きさは1を越える。これに対応して  $E'$  値は0~33°Cの範囲で  $1.5 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$  から  $1.7 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  まで著しく低下する。従って、 $\alpha_N$  過程は主過程と考えられる。温度域33~50°Cで  $E'$  値は一たん上昇するが、これは主転移より上の

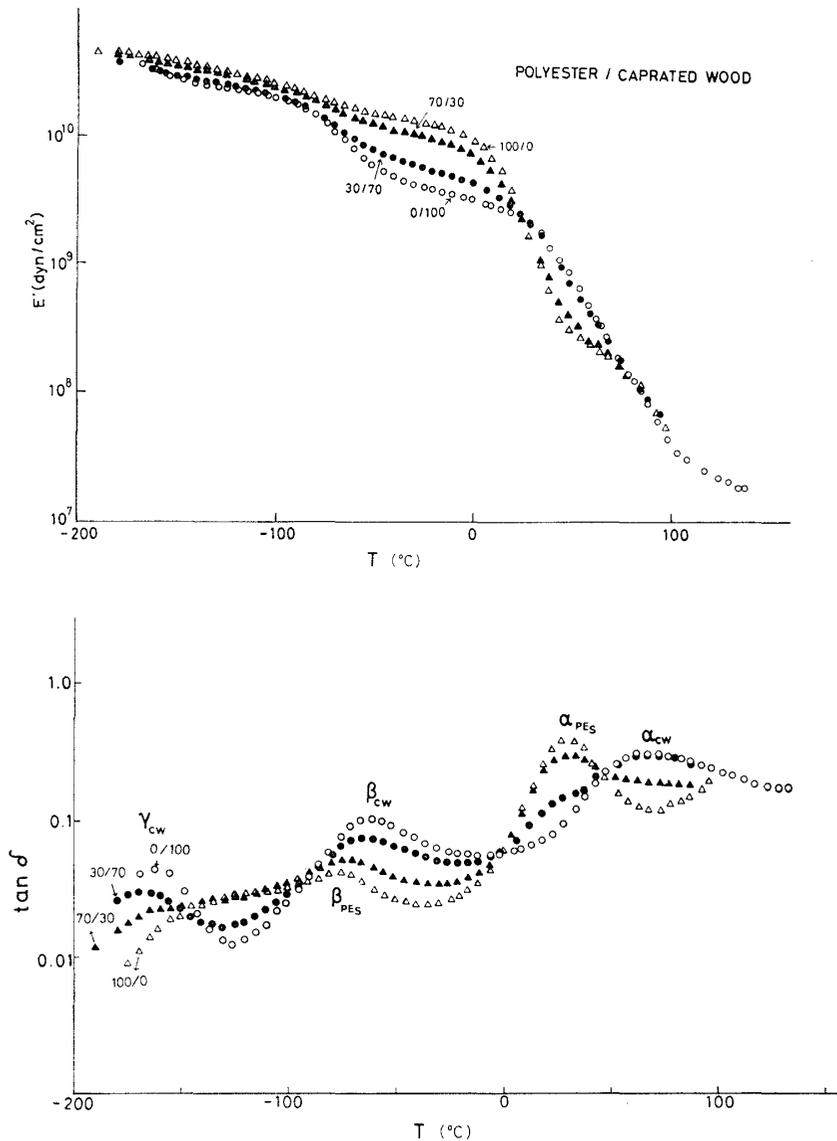


図4 ポリエステル/カプリル化木材ブレンド物の  $E'$ ,  $\tan \delta$  —温度曲線

温度で結晶の再配列が生じるためとされている<sup>11)</sup>。また、 $-63^{\circ}\text{C}$  にピークを示す  $\beta_N$  過程は水-ポリマー複合系の運動に、 $-137^{\circ}\text{C}$  にピークを示す  $\gamma_N$  過程は  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  部分の運動に基づくものとされている。

ブレンド物 (N/CW=30/70, 70/30) については、各単体の主過程に関する  $\tan \delta$  のピーク位置にピークあるいはショルダーが観察される。これは二相混合系に典型的である。 $E'$  - 温度曲線を見ると、30/70ブレンド物では、Nのガラス転移点とCWのそれとの2ヶ所で、それぞれの転移に伴う  $E'$  の変化を示す。また、70/30ブレンド物では温度上昇に伴う  $E'$  の上昇現象がみられ、結晶化に伴う分子鎖の再配列が生じている。Nに固有のこの現象が、ブレンド物の中で保存されていることから、N相がCW相と独立に存在することがわかる。 $\beta_N$  と  $\beta_{CW}$  過程は同じ温度でピークを示すので、ブレンド物では単一ピークとなる。しかし、その形状や強度は重量比に応じて変化する、30/70ブレンド物では  $\beta_{CW}$  の特徴に近く、70/30ブレンド物では  $\beta_N$  のそれに近い。従って、ブレンド物に見られる単一ピークは、見掛け上、単一のピークとして観測されているにすぎない。

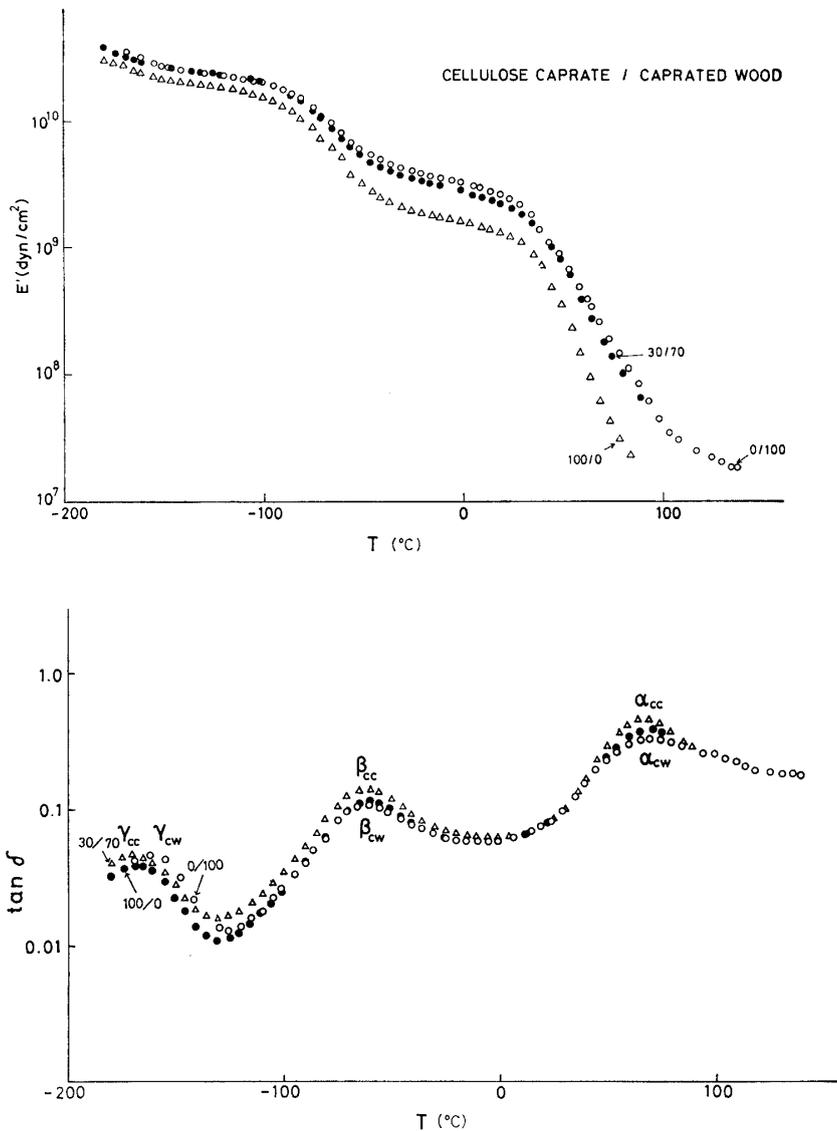
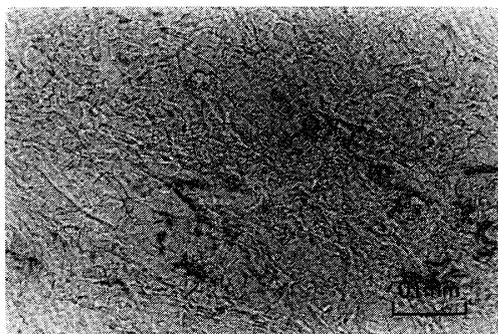


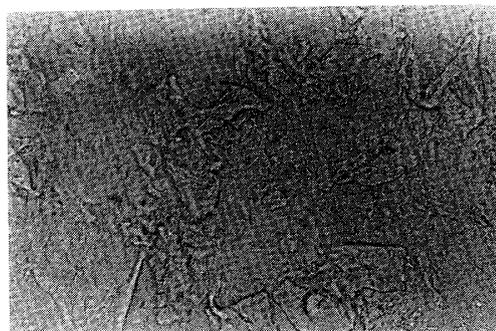
図5 カプリル酸セルロース/カプリル化木材ブレンド物の  $E'$ ,  $\tan \delta$  - 温度曲線

図4に低融点ポリエステル (PEs) と CW および両者のブレンド物の  $E'$  および  $\tan \delta$  の温度変化を示す。ポリエステルの力学緩和に関しては既に多くの研究がなされており、一般に2つの過程が知られている<sup>11)</sup>。PEs に関しても2つのピークを観察し、これらのピークに伴う過程を高温側から  $\alpha_{PEs}$  および  $\beta_{PEs}$  過程と名付ける。32°C にピークを示す  $\alpha_{PEs}$  過程は、非晶相での主鎖のミクロブラウン運動に、また、

POLYETHYLENE/CAPRATED WOOD



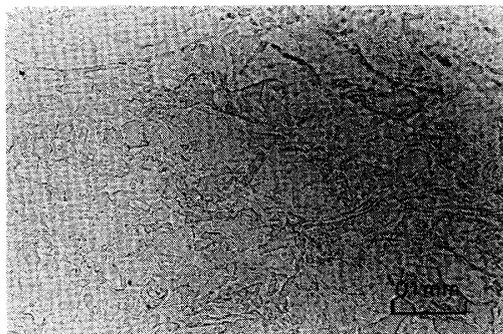
30/70



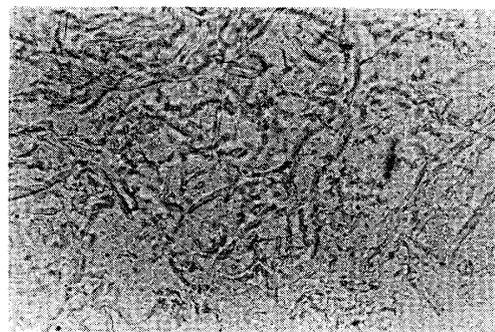
70/30

写真1 ポリエチレン/カプリル化木材ブレンド物の光学顕微鏡写真

NYLON/CAPRATED WOOD



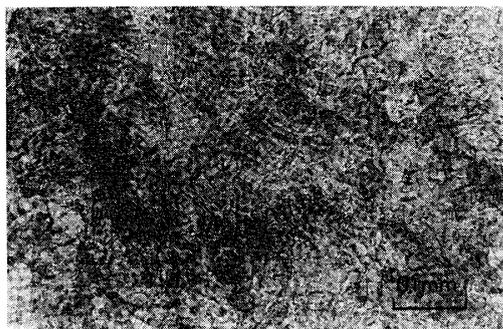
30/70



70/30

写真2 ナイロン/カプリル化木材ブレンド物の光学顕微鏡写真

POLYESTER/CAPRATED WOOD



30/70



70/30

写真3 ポリエステル/カプリル化木材ブレンド物の光学顕微鏡写真

CAPRATED WOOD

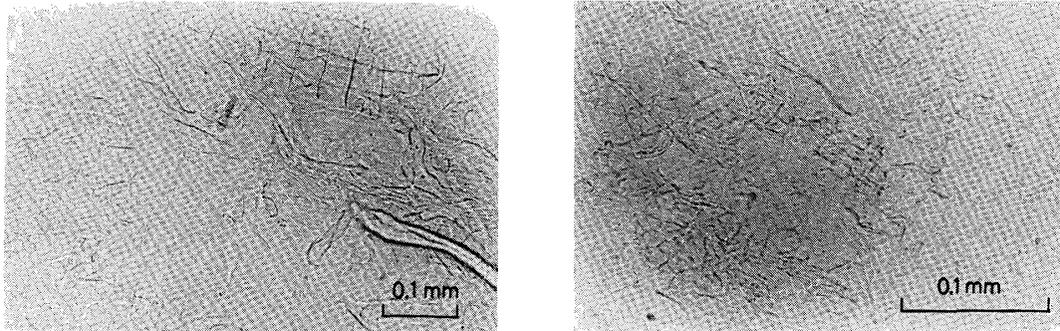


写真4 カプリル化木材の光学顕微鏡写真

CELLULOSE CAPRATE/CAPRATED WOOD

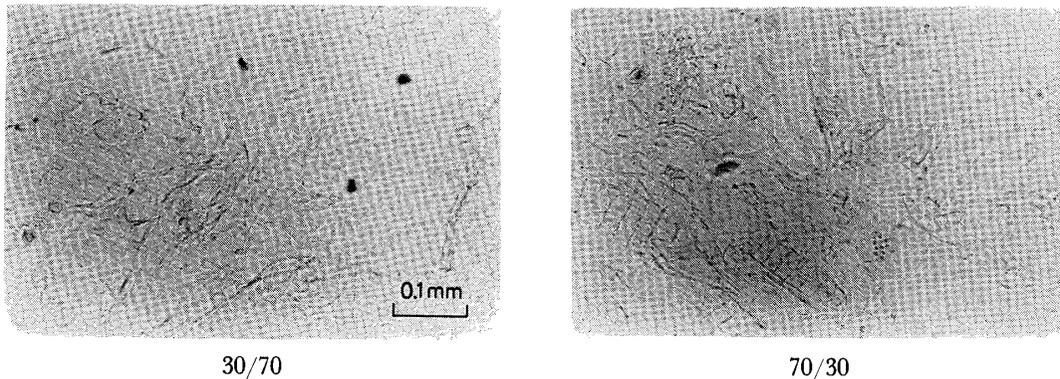


写真5 カプリン酸セルロース/カプリル化木材ブレンド材の光学顕微鏡写真

-75℃ にピークを示す  $\beta_{\text{PES}}$  過程は、COO 基に水の関与した運動と理解されている<sup>11)</sup>。

ブレンド物 (PEs/CW) では、N/CW ブレンド物の場合と同じく、主過程に伴うピークが2つ観察され、これらは2相混合系であることを示している。一方、ブレンド物で  $\beta_{\text{CW}}$  と  $\beta_{\text{PES}}$  過程が関与するピークは、それぞれ独立したピークとしてあらわれず単一ピークとなり、重量比に応じてピークの位置は移動している。このことから、CW相の長い側鎖の運動と PEs 相の分子の局所運動との相互作用、即ち、2相の分子鎖の相界面を通じての相互拡散が存在しているものと思われる。

図5にカプリン酸セルロース (CC) とCWおよび両者のブレンド物についての  $E'$  および  $\tan \delta$  の温度曲線を示す。CC の  $E'$  温度曲線はCWのそれと比べて全温度域にわたって、やや  $E'$  が低いものであるが、その変化の様子はほぼ同じである。 $\tan \delta$  温度曲線についても両者はほぼ同様であるが、 $\gamma_{\text{CW}}$  位置が -161℃、 $\gamma_{\text{CC}}$  位置が -172℃ であり、両者にわずかの差が認められることは、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  部分の環境にわずかの差が存在しているためと思われる。なお、ブレンド物では -167℃ にピークが現われ、各単体での温度の間に位置している。このことから、両者の混和性は良好であることが想像される。

### 3.2.2 光学顕微鏡観察

写真1～5に、ブレンド物の光学顕微鏡写真を示す。PE/CW ブレンド物では二相分離は明瞭であり(写真1)、 $\tan \delta$  挙動から推定した結果に一致している。N/CW ブレンド物でも二相分離を指摘したが、写真から判断して70/30の場合は混合状態がわずかに良いようである(写真2)。PEs/CW ブレンド物(写真3)では、30/70の場合に特に細かい混合状態が観察される。70/30の場合、二相の境界域が不鮮明であ

り、相界面での相互作用の存在を裏づける。写真5に CC/CW ブレンド物での結果を示すが、CC 単体の場合(写真4)と比べて差がみられない。従って、CC/CW ブレンド物は相溶系をなしていると考えられる。

### 3.3 ブレンド物の応力-伸び曲線

ブレンド物の相溶性の程度を検討した結果、用いた合成高分子とのブレンド物は、いずれも二相混合系をつくることを明らかにした。その際、用いた合成高分子の種類によって混合の程度に差異が認められる。このことは、二相間の界面凝集エネルギーが異っていることを意味する。混合状態による界面凝集エネルギーのちがいは、無限小変形に対する応答に関係した  $E'$ 、 $\tan \delta$  という量よりも、材料の破断に関する量

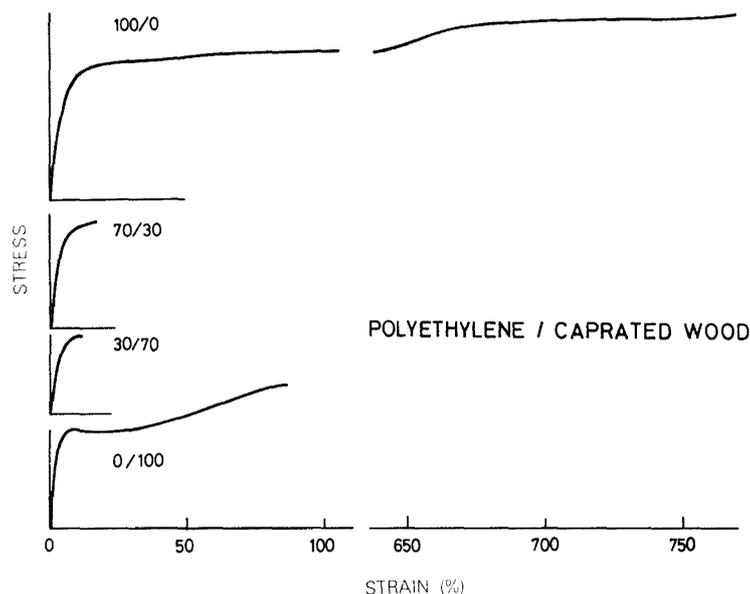


図6 ポリエチレン/カプリル化木材ブレンド物の応力-伸び曲線

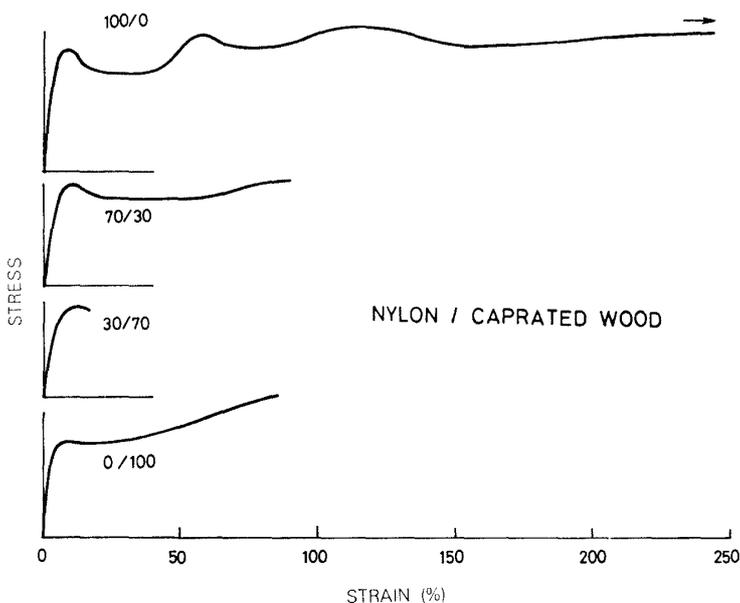


図7 ナイロン/カプリル化木材ブレンド物の応力-伸び曲線

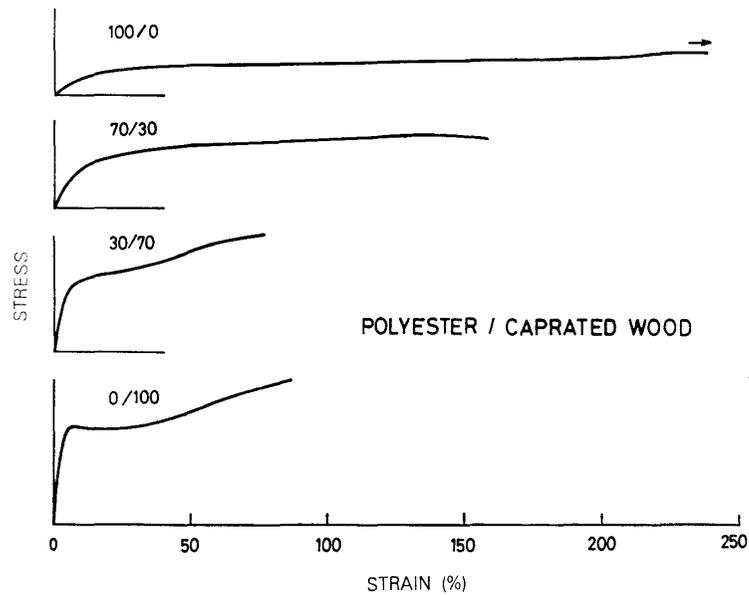


図8 ポリエステル/カプリル化木材ブレンド物の応力-伸び曲線

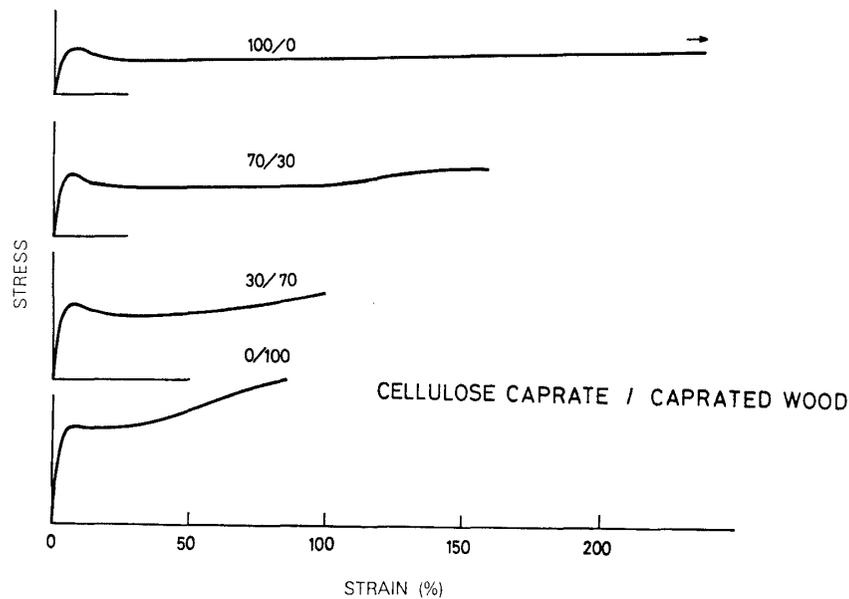


図9 カプリン酸セルロース/カプリル化木材ブレンド物の応力-伸び曲線

に、より反映されるであろう。ここではブレンド物についての静的引張試験の結果から、混合の程度との関係を検討する。

図6～9にCW, PE, N, PE<sub>s</sub> およびCCそれぞれ単体とCW, PE, N, PE<sub>s</sub> およびCCのブレンド物の応力-伸び曲線を示す。各図の最下段にCW単体の応力-伸び曲線を示してあるが、その形状は比較的硬い延性高分子の特徴を示し、伸び7%付近に降伏値を持つ。破断時伸び $\epsilon$ は90%に達し、素材のそれがわずかに1～2%程度であることと比べて際だった差異を示している。また、ヤング率Eは $1.91 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>、強度 $\sigma$ は $9.8 \times 10^7$  dyn/cm<sup>2</sup>であった。

PE/CW ブレンド物は、PE あるいは CW 単体と比べてほとんど伸びを示さず、直ちに破断にいたる (図6)。相間凝集力は  $\tan \delta$  挙動から推定されたように極めて小さい。N/CW ブレンド物 (図7) では、30/70 の場合は PE/CW ブレンド物と同様であるが、70/30 ブレンド物ではNに似た降伏現象を示し、 $\epsilon$  は CW のそれと同じ程度である。これらの結果は、顕微鏡観察で見いだされた30/70と70/30ブレンド物のちがいを反映している。70/30ブレンド物では相間凝集力は比較的大きいが、ナイロンを多く含んでいるにもかかわらずN相は連続相をつくり得ず、CW相の破断に伴って全体が破断したと考えられる。PE/CW、N/CW のいずれにおいても30/70ブレンド物の引張性能は不良であったが、顕微鏡観察の結果から  $PE_s/CW$  に関しては、30/70ブレンド物でとくに細かい混合状態が観察された。これに対応して  $\epsilon$  や  $\sigma$  は CW のそれらに匹敵する値を示している (図8)。この場合も CW 相での破断が全体の破断の原因と思われる。70/30ブレンド物では PE 単体に近い形状を示し、 $\epsilon$  は150%以上であって CW 相のそれを越えている。これらのことから、 $PE_s/CW$  ブレンド物での相間凝集力は十分大きく、 $\tan \delta$  や顕微鏡観察から推定された相界面を通じての分子鎖の相互拡散が生じていると思われる。CC/CW ブレンド物は相溶系をなすことを示したが、30/70、70/30のいずれについても  $\epsilon$  は CW 相のそれを越えている (図9)。

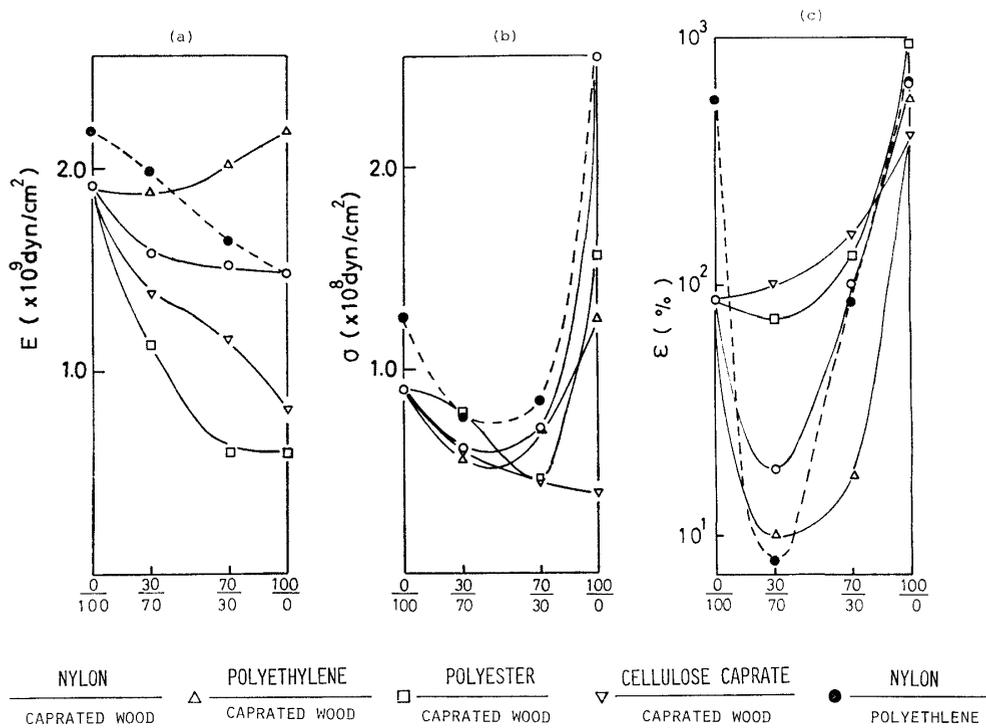


図10 ヤング率E、強度 $\sigma$ および破断時伸び $\epsilon$ とブレンド物の混合割合との関係

以上の結果をE、 $\sigma$  および  $\epsilon$  の別に図10(a)~(c)にそれぞれ示している。それぞれの図に混和性のとくに不良な N/PE ブレンド物に関する結果も合わせて示している。E' 値はいずれも各単体の間の値をとり、相間凝集力の大小に関する知見は得られない。この結果は E' - 温度曲線で観察された結果に一致する。 $\sigma$  に関しては CC/CW 相溶系以外はすべてCWに関する値より低下している。相間凝集力の大小は  $\epsilon$  に最も敏感に反映されており、このことは  $\tan \delta$  測定や顕微鏡観察から推定された傾向によく一致している。従って二相混合系に関して相間凝集エネルギーを示す指標としては、 $\epsilon$  を用いることが適当と考えられる。また、調製したブレンド物のうちで N/CW=70/30、 $PE_s/CW=30/70$ 、70/30は実用上、十分な機械的性能

を持つことが明らかである。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、御指導、御協力をいただいた本学林産工学教室、横田徳郎教授、神戸大学教育学部、青木 務講師および東レ㈱、田中三千彦氏に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) H. FUNAKOSHI, N. SHIRAISHI, M. NORIMOTO, T. AOKI, S. HAYASHI and T. YOKOTA: *Holzforschung*, **33**, 159 (1979)
- 2) 青木 務：第11回日本木材学会・木材の化学加工研究会シンポジウム要旨 (1981)
- 3) 則元 京，青木 務：第32回日本木材学会大会要旨集 p. 328 (1982)
- 4) C. C. GERHARDS: *Wood and Fiber*, **14**, 4 (1982)
- 5) M. NORIMOTO and T. YAMADA: *Wood Research*, No. 50, 36 (1970)
- 6) 北原龍土，松本 勲：木材学会誌，**20**, 349 (1974)
- 7) 吉澤秀二，半田 隆，福田正芳，佐藤裕喜，河本和昌：第31回日本木材学会大会要旨集，p. 1 (1981)
- 8) 師岡淳郎，則元 京，白石信夫，横田徳郎，田中三千彦：日本レオロジー学会誌，**9**, 49 (1981)
- 9) T. MOROOKA, M. NORIMOTO, T. YAMADA and N. SHIRAISHI: *Wood Reserch* No. 69, 61 (1983)
- 10) T. MOROOKA, M. NORIMOTO, T. YAMADA and N. SHIRAISHI: *J. Appl. Polymer Sci.* **27**, 4409 (1982)
- 11) N. G. McCrum, B. E. READ and G. WILLIAMS, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, John Wiley and Sons (1967), New York
- 12) H. A. FLOKE: *Kolloid Z.*, **180**, 118 (1962)