

Title	注入木材に関する研究：(第2報)チオ尿素樹脂について
Author(s)	西本, 孝一; 小西, 行雄
Citation	木材研究：京都大学木材研究所報告 (1953), 10: 22-32
Issue Date	1953-08
URL	http://hdl.handle.net/2433/52760
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

注入木材に関する研究

(第 2 報) チオ尿素樹脂について

西本孝一・小西行雄

(木材化学第3研究室)

Koichi NISHIMOTO and Yukio KONISHI : Studies on the Impregnating Woods. (II). On the Thiourea-Resins.

緒 言

木材の吸湿性は確かに種々の構造物に用う時問題になる性質の一つである。この性質の結果湿度の色々異つた状態に曝す時容積変化が起る。Forest Products Laboratory 及びその他の研究所で木材の dimensional stability を改良する為、多くの方法が試験されているが、これ等は4種に分けられる。

- 1) 水が木材物質に移行する速度を遅らす為に表面塗装又は孔を封ずる。
- 2) 膨脹状態に保つた木材に不揮発性物質(膨潤剤)を導入する。
- 3) 木材組成を化学的に変更、加熱処理をする。⁽¹⁾
- 4) 膨脹する木材組成単位間に臨時の cross links (例えば formaldehyde) を導入し、これに依つて単位間を結び付ける。

1) の方法は湿度変化が短期間の時のみ有効であつて、塗料や油やワニスの如き塗装は湿度変化が長期間続く時は効果はない。^(2, 3) 一般方法は 2) の方法である。この方法の中、(a) は処理剤の飽和溶液と平衡以上の関係湿度で木材に保持されている過剰の水分と結合して膨潤作用をなす結果、木材を膨潤状態に保つ砂糖^(4, 5)や吸湿性塩⁽⁶⁾の如き水溶性吸湿性物質を利用する。(b) は不溶性物質又は滲透後不溶性になし得る物質^(7, 8)を利用する。溶剤を除去する為乾燥し、そしてもし物質が熱重合性であるならば加熱すると、沈澱或は重合した物質の膨脹作用の為に木材は明らかに膨潤状態になつたままになる。水に依る膨潤容積は処理により変らないので処理材は相応する無処理材より水に浸漬した場合容量変化が小さいのである。

本研究はこの 2) の (b) に属する方法である。所で本方法では処理剤として urea-formaldehyde^(9, 10, 11) 及び phenol-formaldehyde resins^(12, 13) が主として用いられ、その研究も多い。そこで thiourea-formaldehyde resin は未だこの方面に研究応用されたる例を見ず、又その性質も urea resins に比べ遙かに分つていない關係上、以下に述べる実験は木材に注入する処理剤として最適なる樹脂を

得る為に行つたもので、処理した木材が果して膨脹減少効果を有するか否かと云う事である。従つてその実験方法は簡便を旨とし、取扱ふ数字も余り細かな所は問題としなかつた。実験方法・数字の取扱いは簡易を旨としたが、生じて来た事実は軽卒には取扱わなかつた積りである。

尙本研究は試験研究費の一部で行つたもので茲に深謝すると共に、本研究に色々御配慮を賜つた前所長梶田教授並びに農学部井上教授に感謝する次第である。

(昭和28年4月5日日本林学会第63回大会に於て発表)

実験之部

本実験に用いた処理剤としての thiourea-formaldehyde resin は次の如く調製した。即ち、

チオ尿素	CS(NH ₂) ₂	1mol.
フォルムアルデヒド	CHOH	5mol.
炭酸石灰	CaCO ₃	少量.
水	H ₂ O	CH ₂ O1mol. に対し 10cc

の割合で混合したものを湯煎 (93~95°C) 上にて 20 分間加熱する。得た縮合物の一滴を多量の水の中に落し白濁せざれば所期の thiourea-formaldehyde resin とした。かかる縮合物を 5%, 15%, 25%, 35% の濃度となし以下の実験に用いた。

I 樹脂濃度と木材への樹脂附着率との関係

試片としては木口断面 5×5cm, 厚さ 0.5cm のヒノキ心材の cross section を用いた。方法は上記の試片を樹脂溶液に浸漬する時間は 3 時間, 24 時間, 72 時間, 120 時間 とし、樹脂附着率を定めるには標準無処理材の絶乾重量と処理材の絶乾重量とより算定した。即ち 1 group より 5 個の試片を選びこれを標準試片とし、5 個の試片を各濃度の樹脂溶液にて処理し、これ等を夫々絶乾秤量し

$$\text{樹脂附着率} = \frac{(\text{処理材の絶乾重量}) - (\text{標準無処理材の絶乾重量})}{(\text{標準無処理材の絶乾重量})} \times 100$$

として算定した。

所で木材への滲透量と関係ある樹脂の性質として各濃度溶液の密度・粘度・表面張力を測定し、樹脂溶液浸漬直後の試片の重量増加との関係を検討して見たのである。

II Thiourea-formaldehyde resin の性質

(a) 塩化アンモンの添加量と PH 及び縮合反応との関係

縮合促進剤として塩化アンモンを如何程添加すれば目的の樹脂が得られるかを知る為に行つたものである。試片を浸漬する間に縮合が進み過ぎ水に不溶性になつてはならない。

前述の各濃度の thiourea-formaldehyde resin 水溶液 100cc に対し 20% 塩化アンモン 3cc を

基準添加量とし、この量の1倍、3倍、5倍、7倍、9倍を添加量としそれらの液の縮合反応を見ると共に PH の変化を測定した。縮合の程度を見るには、先づ多量の水中に縮合物の一滴を落して見る方法を用いた。PH 測定には“迅速 PH 測定器”と“T.O. pH Test Paper”とを併用して値を測定した。PH 測定の時期は塩化アンモン添加直後と添加後 24 時間を経て同一液につき測定した。

(b) 硬化及び不完全硬化樹脂の吸湿性について

前述の thiourea-formaldehyde resin に硬化剤として塩化アンモンを前実験 (a) の結果に基き基準量添加し、硬化せしめる際の加熱温度を 40°C, 80°C, 105°C, とし完全硬化するに要する時間を測定した。

方法としては、普通のデツキグラスを多数用意しそれにガラス棒で縮合物を一滴附着せしめ、一晚中間乾燥をして所定の温度で恒温器内で加熱し、時間を小刻みにしてデツキグラスを取出し水漬する。水漬一晚後に於ても不透明にならないものを以つて完全硬化したと見做した。

更に完全硬化していない縮合物に吸湿性があるのではないかと思ひ実験を行つて見た。即ち、予め重量の分つている時計皿に縮合物を入れ秤量し、完全硬化しない程度に種々加熱しそれを塩化アンモン飽和溶液を底部に入れた器の中に入れ吸湿せしめた。尙器の蓋には小穴をあけ器に露が生じない様にした。

Ⅲ 二三の処理条件と木材の吸水、膨脹の減少との関係

試片としては I の実験に用いたと同じヒノキ心材の cross section を用いた。先づ硝酸アンモンを入れたデシケータ (R.H. 65%) 中に 7 日間放置した試片より 5 個を取り出し絶乾にした後、直ちに秤量し更に 1/100 精度の読取顕微鏡にて予め試片の放射方向及び切線方向に引いた標線の長さを測定した。この際測定方法は試片を 100°C に保つた恒温器内に入れたままにて外より測定する。かゝる後この試片を室温にて 24時間、96時間 冷水中に浸漬し、後直ちに防水時重量及び湿潤長を測定した。

樹脂処理試片は前述のデシケータ中に放置せる試片を各濃度の樹脂溶液あたり 5 個宛を 72 時間樹脂溶液に浸漬して処理した^{註1)}。取り出した後 1 晩大気中で中間乾燥し、硬化加熱温度による減少効果の差を検する為^{註2)}に 80°C, 105°C とし、加熱時間は 2 時間とした。加熱後無処理試片と全く同様の操作に依り、測定事項を測定した。

かくして無処理試片と処理試片との絶乾・湿潤時の重量並びに標線長を測定して夫々吸水率、膨脹率、耐水効率及び対膨脹効率を算定した。尙ほ、後二者は次式に依り求めた。

註1) この 72 時間と云う時間は実験 I. の結果より決定したものである。

註2) この 2 時間という時間は“木材の枯し⁽¹³⁾”に於ける実験結果から取つたものである。

$$\text{耐水効率} = \frac{(\text{未処理試片の吸水率}) - (\text{処理試片の吸水率})}{(\text{未処理試片の吸水率})} \times 100$$

$$\text{対膨脹効率} = \frac{(\text{未処理試片の膨脹率}) - (\text{処理試片の膨脹率})}{(\text{未処理試片の膨脹率})} \times 100$$

実験結果

以上実験之部に於て述べた材料・方法に依り得たる結果を図表を以つてかかげると共に個々の簡単なる考察を行う。

I. 樹脂濃度と木材への樹脂附着率との関係

Fig. 1. 樹脂附着量と浸漬時間との関係

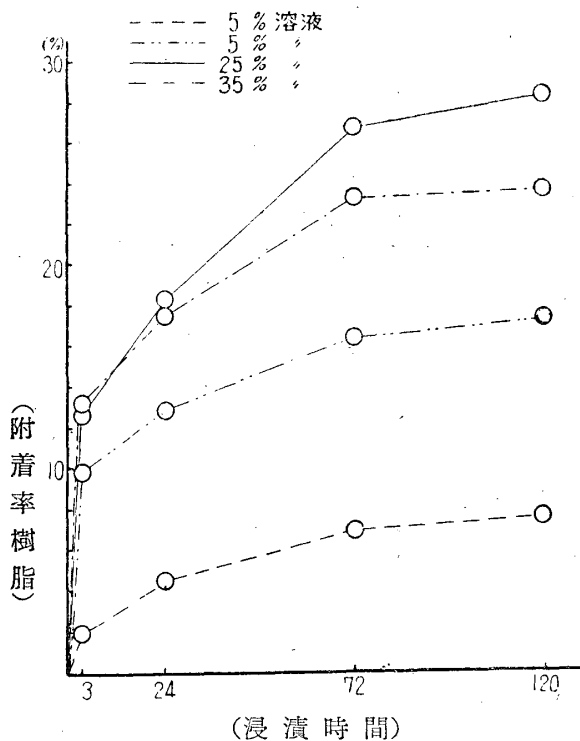


Fig. 2. 樹脂濃度と乾燥前後の重量増加との関係 (浸漬時間 72時間)

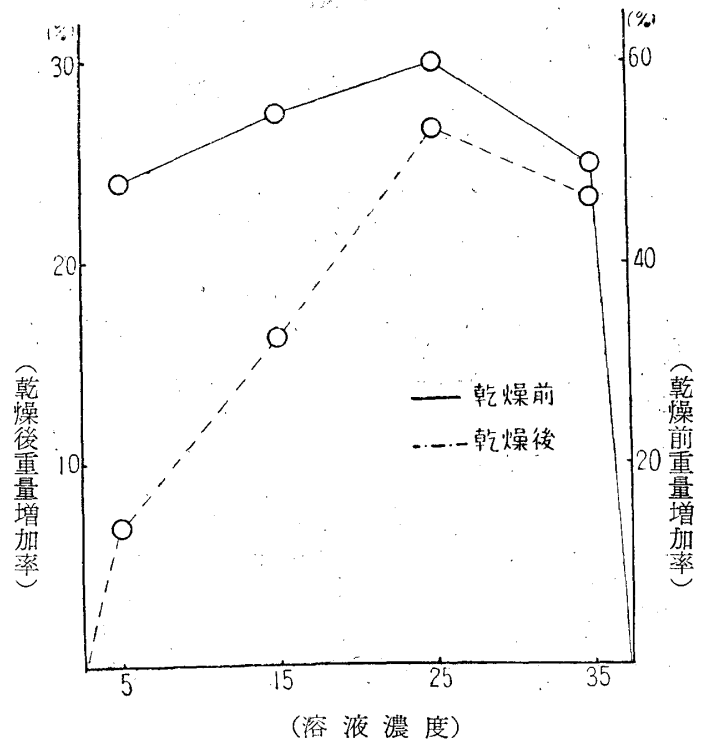


Table 1. The Resin's nature related to impregnation.

濃度(%) (Conc)	密度(gr/cm ³) (Density)	粘度(P.S.) (Viscosity)	表面張力 (dyne/cm ²) (Surface Tension)	表面張力×密度/粘度※
5	1,018	1.30	69.9	5.47
15	1,053	1.67	62.9	3.96
25	1,085	2.30	52.5	2.48
35	1,159	3.47	41.3	1.38

※ この値は滲透能率と言われ単位は T.S./h×10⁻¹ である。

本結果を見るに先づ樹脂附着量は 25%溶液が最高であるが、3時間の如き短時間に於ては 35%

がやゝ多いが重量に依るものなるが故にこの点考慮を要する。

乾燥前後に於ける重量増加率の差は濃度低き程大きいがこれは当然の事と思われる。乾燥前の増加重量に対する乾燥後の樹脂附着量の比率は木材に滲透した樹脂溶液の濃度を表わすものと考へて良いと思う。これを計算した結果は Table 2 の如くであるが、これを見るに明らかに滲透後に濃度が高くなつている。この事は樹脂の CH_2OH (methylol group) と木材中の OH (hydroxyl group) との化学絶合により水より数倍吸着される事を示している。

滲透に関係ある樹脂の性質、即ち密度・粘度・表面張力より計算し得る滲透能率と樹脂溶液に浸漬直後即ち乾燥前の増加重量とは各濃度に応じて比例すると思われたが、結果は必ずしもさうではなく、樹脂の接触角に影響されているものと考へられる。

Table 2. The resin contents after impregnating to wood

	(%)	(%)	(%)	(%)
befor impregnating	5	15	25	35
after impregnating	12	25	38	49

浸漬直後即ち乾燥前の増加重量とは各濃度に応じて比例すると思われたが、結果は必ずしもさうではなく、樹脂の接触角に影響されているものと考へられる。

II. Thiourea - formaldehyde resin の性質

Fig 3~6 は塩化アンモン添加量と PH との関係を示すもので図の如く 25% のみが他とやや異つた D 曲線を描いたが、この原因は不明である。然しこれ等の曲線の傾向が KOLTHOFF ROSENBLUM⁽¹⁵⁾ によつて示された弱塩基への強酸添加量と PH との曲線によく似ている事は注目すべきである。

縮合反応については縮合物の一滴を水中に落して白濁するか否かに依り縮合速度を見たのであるが、塩化アンモン添加3時間後に水中に落して白濁したのは“15%溶液に塩化アンモンを基準量の5倍以上

Fig. 3 (濃度: 5%)

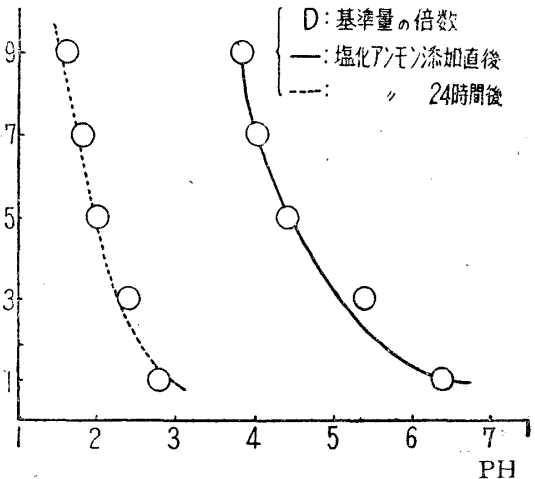


Fig. 4 (濃度: 15%)

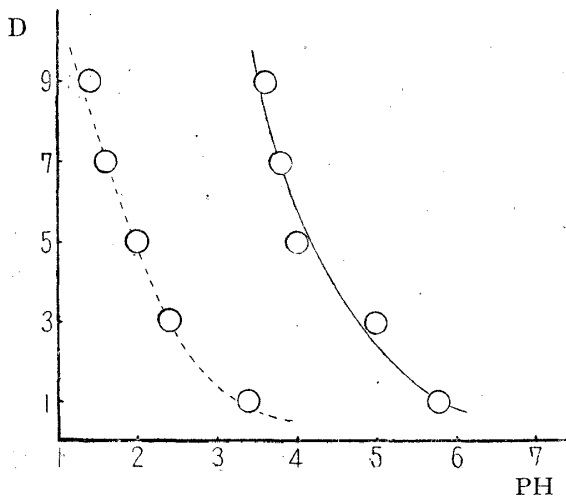
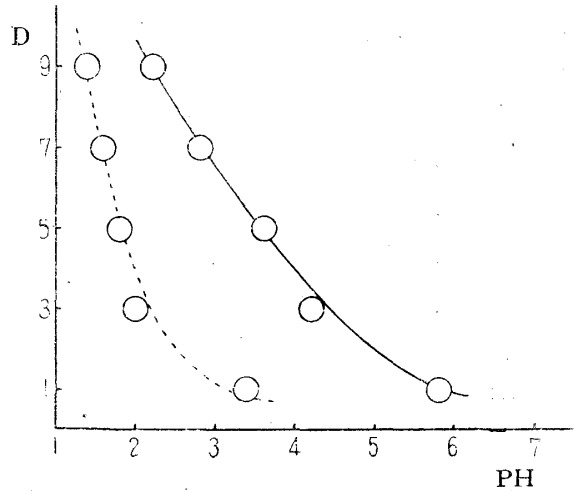
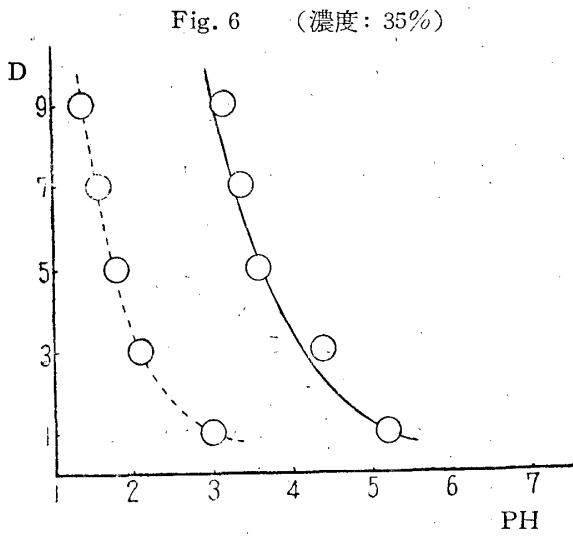


Fig. 5 (濃度: 25%)





添加したもの”であつた。縮合速度は常識的に考えて各濃度とも同一と考えて良いが何故に白濁するものとしなないものがあるかは縮合物中の水の量が大きな因子となつてゐるらしい。

Table 3. The curing time of thiourea-form-aldehyde resin

Resin cont. (%)	curing temp.		
	40°C	80°C	105°C
5	(hrs.) (min.) 71. 0	2.50	.17
15	140. 0	3.10	.23
25	140. 0	7.10	.26
35	140. 0	9. 0	.23

次に硬化時間であるが Table 3 に示す如く 140 時間以上は加熱することは取り止め、加熱直後水漬してその状態を観察したが 15% は一晩後、25% は約 2 時間後、35% は殆んど直ちに夫々白濁したのである。

濃度が低い程且つ硬化温度が高い程、硬化時間が短かいのは当然の結果で、特に温度の影響の大きな事を知つた。又硬化時間等とは関係はないがデツクグラスに塗布した縮合物の 5% 溶液の一晩中間乾燥したもののみは多少不透明になつてゐるが、これは顕微鏡で見ると美しい結晶状のものが見られた。然しチオ尿素樹脂は結晶しないと云う通説があり、且つこれを高温で加熱して見ても結晶状のものは消失しなかつたのでこの結晶はチオ尿素樹脂のそれではなく塩化アンモンの結晶ではないかと思われるがこの点に関しては不詳である。

Resin cont. (%)	Time (hrs.)	Time (hrs.)			
		12	36	60	84
25	0.73	1.00	1.05	0.96	0.93
35	0.71	1.02	1.08	1.04	0.99

尙不完全硬化縮合物の吸湿性を見たが吸湿量は粘度が低くなる割合には 1% 前後で少ない事を知つた。

その結果の一例を挙げて参考とする。但し、本結果は樹脂濃度 25%、

35% 硬化加熱温度及び時間は共に

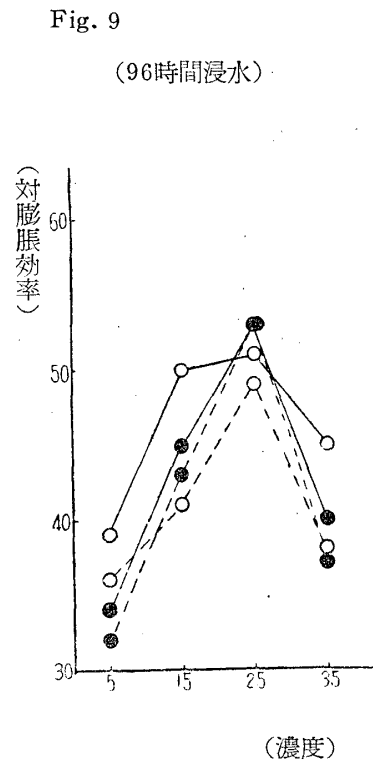
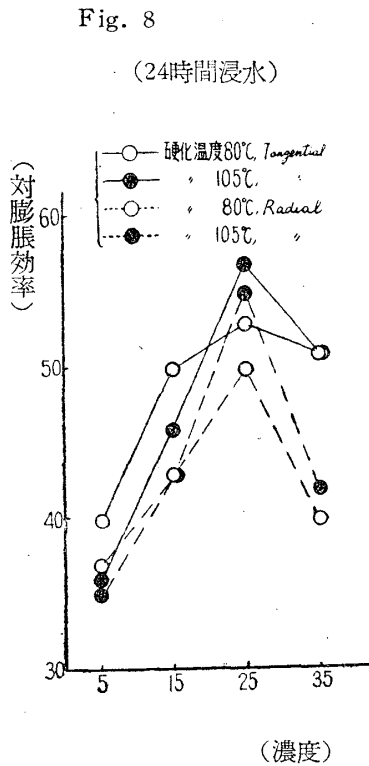
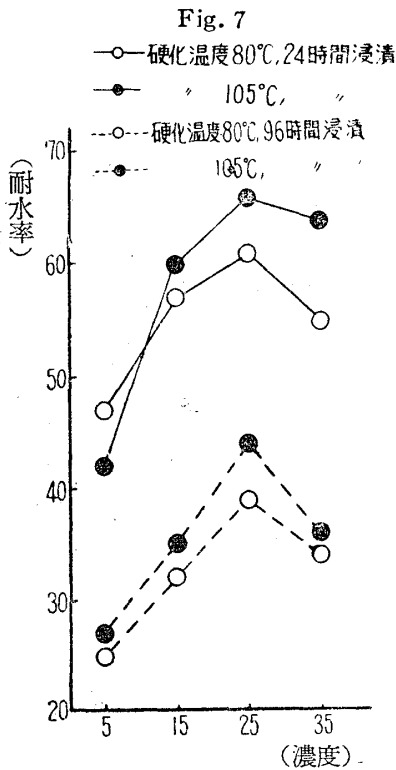
40°C、48 時間である。表中の時間は塩化アンモン飽和溶液の入つた器に入れていた時間である。なお表中の数字は樹脂の吸湿に依る重量増加率で単位は%である。

III. 木材の吸水膨脹の減少効果

Table 4 に示す如く硬化温度に依る差は僅かではあるが認められた。80°C で 2 時間加熱しても

Table 4. Water absorption test

Curing Temp. (°C)	Resin cont. (%)	24hrs. immersed times		96 hrs. immersed times	
		% of water absorption	percentage of water proof	percentage of water absorption	percentage of water proof
80	5	41.4	47	74.2	25
	15	33.4	57	67.9	32
	25	30.3	61	60.1	39
	35	35.1	55	65.8	34
105	5	45.4	42	72.9	27
	15	31.1	60	64.6	35
	25	26.9	66	55.7	44
	35	28.1	64	64.0	36
untreated wood		78.5	—	99.5	—



樹脂の硬化試験の結果からも分る通り未だ完全硬化しているとは考えられないので、当然吸水性が僅かではあるがあると思われる。この為に温度に依る差が生じたものとするのである。木材に最もよく浸透し樹脂性を示した事は当然である。浸水時間による影響はかなり大きく 96時間の場合は 24 時間浸水した場合の約 2 倍の吸水率を示した事はチオ尿素樹脂の吸湿性より考へていさゝか矛盾しているのこの点に関して更に考察すべき余地がある。

未処理材と比較すると5%樹脂溶液で処理する事に依つてすら浸水24時間では約 $\frac{1}{2}$ の吸水率しか示さず処理する事の効果を明白に示している。96時間では5%溶液処理材は他のものに比べかなり見劣りがした。

Table 5. Relations between treating condition and effects of decrease in swelling.

(a) Percentage of swelling

Cureing Temp. (°C)	Resin cont. (%)	24 hrs. immersed times		96 hrs. immersed times	
		Tangential	Radial	Tangential	Radial
80	5	4.37	2.44	4.66	2.48
	15	3.64	2.22	3.79	2.29
	25	3.43	1.93	3.74	1.96
	35	3.57	2.31	4.32	2.38
105	5	4.67	2.50	5.04	2.64
	15	3.93	2.21	4.28	2.21
	25	3.14	1.73	3.57	1.80
	35	3.56	2.23	4.56	2.44
Untreated wood.		7.29	3.85	7.64	3.86

(b) Antiswelling effects

Cureing Temp. (°C)	Resin cont. (%)	24 hrs. immersed time		96 hrs. immersed times	
		Tangential	Radial	Tangential	Radial
80	5	40	37	39	36
	15	50	43	50	41
	25	53	50	51	49
	35	51	40	45	38
105	5	36	35	34	32
	15	46	43	45	43
	25	57	55	53	53
	35	51	42	40	37

Table 5 の (a) (b) を見ると次の事が分る。即ち、硬化温度に依つて効果が異ると云う事は無いと思われる。樹脂溶液濃度による優劣はかなり明確に現われ、吸水試験に於けると同じ様に25%溶液にて処理した材が最も良い結果を示した。この場合には未処理材の約 $\frac{1}{2}$ の膨脹率しか示さず、浸水96時間に至つてもこの割合は変化せずその効果の永続性の証拠を示すものと思う。

Tangential 方向と Radial 方向とに於ける膨脹率の差は未処理材に於て Tangential 方向が約 2 倍の値を示している。この傾向は処理材に於ても変りなく、処理は木材の繊維方向に拘らず均一に施行し得るものと考へられる。但しただ樹脂濃度が 35% になると、Radial 方向の膨脹の割合即ち、対膨脹効率がやや低くなるという結果が認められた。

考 察

以上実験方法・結果及び個々の簡単な考察を述べて来たが、こゝに全体をまとめて総合的考察を行わんとするものである。

さて前述の如くチオ尿素樹脂の硬化剤たる塩化アンモンの添加量に依る PH の変化、縮合程度等が分つたのであるが、樹脂の木材への滲透度及び附着量と浸漬時間との関係を明らかにせんとした実験結果より、添加量は樹脂 100cc に対し塩化アンモン 3cc が最適なる事が分つたのである。そこで膨脹減少効果についての実験では塩化アンモン添加量はこれに準じて 3cc としたのである。この硬化剤添加量に依る効果の差異はなきものと考えてよい故、本実験に於ては行つていないのである。

樹脂濃度と木材への樹脂滲透及び附着との関係は誠に興味ある問題である。

今木材に樹脂溶液を滲透せしめ乾燥していない即ち、浸漬直後の場合を考えてみる。この場合滲透容積と滲透能率とは比例すべき関係がある。所で溶液が木材組織に浸透する高さと言ふものは次式で表わされる。

$$h = \frac{2r \cdot \cos\theta}{d \cdot g \cdot r}$$

この式中 $\frac{r}{d \cdot g \cdot r}$ に滲透能率で θ は接触角である。本研究に於ては滲透能率は濃度が低い程大となつている。これは常識的な事で当然である。 θ は実験設備上測定していないが、樹脂溶液(各濃度)が木材の毛管を完全に湿らすとするならば θ は 0 である故 $\cos\theta$ は 1 となり問題外となる。本実験に用いた樹脂溶液は皆これに相当すると考へ得る。そこで滲透容量は能率に比例する事となる。所で実験的に測定した値は滲透重量なる故、木材に滲透した樹脂溶液も滲透前の溶液と等しき濃度であると假定するとその滲透容量は次表の A の如くなる。又濃度が前述の如く変化する事を取上げると次表の B の如くなる。これ等の値は実測の滲透重量と相応する各濃度の樹脂溶液の比重とより算定したものである。

Resin cont.	5 %	15 %	25 %	35 %
	(cc)			
A	3.46	3.83	3.81	3.00
B	3.42	3.72	3.40	2.79

かくの如く B の場合に於ては明らかに両者は比例するので逆に考へて滲透後樹脂濃度が高くなる事も不当ではないと考へられる。

然し乾燥して滲透樹脂を硬化せしめた場合は、全くこの場合と別個で以上の考へは適用出来ない

事は勿論で、この点まぎらわしいので此処に特に述べておく。

チオ尿素樹脂の性質に関しては、特に木材処理剤としての性質では特筆すべき事はないが、たゞ処理時白濁していない樹脂を用う事が望ましく、この点硬化剤の種類及びその添加量を更に詳しく研究する必要がある。

さて次に樹脂処理に依る木材の膨脹減少試験についてであるが、前述の如く硬化温度引いては時間と減少効果とは余り関係がない様である。即ち完全硬化をなしている時の方がより良き効果があるという事実はなかつたのである。この事は樹脂縮合物の吸湿性に大いに関係がある。不完全硬化樹脂はそれ自体が吸湿性で水が蒸発しないのである。

かくの如く考え、更に生れたる実験結果を見ると、効果の良くなると云う事には二つの場合があると思われるのである。即ち、

”一つは常識的に考えられる事で縮合物が材中に入り材の組織をコンクリートの如く固めてしまい、膨脹する事を阻止する。他の一つは材中の水が蒸発し得ない状態にしてしまう。”

という事である。

所が、樹脂溶液は水より木材をより大きく膨潤せしめると考え得る。というのは本実験に於て滲透後樹脂溶液濃度が上るらしい事、又 STAMM 等が述べている点より考えられるのである。そこで木材の膨潤には当然限界がありこれ以上膨潤しない点があるので、当然予め膨潤せしめた材、即ち樹脂処理材はしからざる材、即ち無処理材よりも膨潤する程度が小なくなる。かかる考え方も成立するのであるが、この考え方はあまり狭ますぎ先述の考え方とこの考え方とを合わせたもの、即ち両者が同時に成立して木材の膨脹が減少すると考えるのが最も無難の様に思われる。

更に樹脂が木材中に入つて減少効果を表わすのであるが、その際樹脂が細胞腔にのみ入るのかそれとも micell 間隙に迄入るのか分らないので断定出来ないが、もし細胞腔にのみ入るとすれば減少効果はチオ尿素樹脂の濃度より計算に依つて出し得るわけである。又 micell 間隙に入るとすれば micell 説に種々あり、又膨脹収縮の機構の不明により一概に云い得ない。思うに実際に於てはこの二つのものが合して減少効果を生ずるのであり、又更に木材自体が複雑な性質を有するので数式で減少効果を計算する事は困難な事ではある。而しもこれが出来れば非常に便利で、この方面の研究に大きな促進力を与へるであろう。

結 論

チオ尿素フォルムアルデヒド縮合物にて処理した木材が本実験の目的即ち、木材の最大の欠点たる膨脹収縮を防止するという目的を如何程満足するかを見る為に行つたものである。

それが為には如何なる状態の樹脂が最適であるかを知らねばならず、更に木材への滲透量大なる状態・濃度をも知らねばならない。かかる見地より本研究はこれ等を明らかにする事に依りチオ尿素フォルムアルデヒド縮合物にて処理する事は木材の膨脹を減少せしめ得るという事を明白にした。而して単に浸漬する場合に依ては 25% 樹脂溶液にて処理せる木材が最も効果が分つた。

Résumé

This research has been studied the relation between the concentration of resin and the resin-adsorption to wood, (I), the character of thiourea-formaldehyde resin, (II), and the relation between the the several treating condition and the decrease of water absorption and swelling of treated wood. (III).

On (I), we have found that 25% resin solution has the greatest resin-adsorption ratio and resins are adsorpted much more than water to wood. The results is showed in Fig.1, 2, and Table 1, 2.

On (II), it has been studied that the relation between ammonia chloride addetion and PH of resins (Fig. 3~6) and cureing test of resin. (Table 3)

On (III), the results showed in Fig 7,8,9, and Table 4, 5, 6, In this case, wood treated with 25 % resin solution shows the most effective water proof. Fig 8, 9 and Table 5, 6 are results of swelling ratio and anti-welling effects of treated and untreated wood. In this case 25% resin solution-treated wood has alro the most effects.

Wood treated with thiourea resin has been researched to increase the water swelling in compresive of untreated wood.

文 献

- (1) A. J. Stamm & L. A. Hansen : Ind. Eng. Chem. 29 : 831 (1937)
- (2) F. L. Browne : Ind. Eng. Chem. 25 835 (1933)
- (3) A. J. Stamm & L. A. Hansen : Ind. Eng. Chem. 27 1480 (1935)
- (4) B. A. Bateson : Chem. Trade. Jour. 105(8)(2724) : 93 (1939)
- (5) A. J. Stamm : Ind. Eng. Chem. 29. 833 (1937)
- (6) A. J. Stamm : Jour. Amer. Chem. Soc. 56 1195 (1934)
- (7) A. J. Stamm & R. M. Seborg : Ind. Eng. Chem. 31. 897 (1939)
- (8) ibid : Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 37. 385 (1941)
- (9) J. F. T. Berliner : Southern Lumberman, 15 140 (1943)
- (10) ibid : Chem. Ind. 54 (5) 680 (1944)
- (11) H. Manchester : Readers Digest, 45 (268) 43 Ang (1944)
- (12) A. J. Stamm & M. A. Millett : F. P. L. Rep. No. R 1703 (1947)
- (13) A. J. Stamm & H. K. Burr : F. P. L. Rep. No. 1384 (1945)
- (14) 真島正市 : 理化学彙報. 13. 3. (1934)
- (15) Kolthoff & Rosenblum : Acid-Base Indicators. P. 26. (1937)
- (16) 桜田一郎 : 高分子の化学. 工化. 附録 22 (昭16)
- (17) A. Frey-Wyssling : Holz als Roh- und Werkstoff (1940)