

木 材 お よ び セ ル ロ ー ス の 熱 軟 化^{*1}

青木 務^{*2}・白石 信夫^{*3}・棚橋 光彦^{*4}

横田 徳郎^{*3}・山田 正^{*2}

Thermal Softening of Wood and Cellulose^{*1}

Tsutomu AOKI^{*2}, Nobuo SHIRAISHI^{*3}, Mitsuhiko TANAHASHI^{*4},
Tokuo YOKOTA^{*3} and Tadashi YAMADA^{*2}

1 は じ め に

近年、新材料の開発を目的として、木材のプラスチック化に関する研究¹⁾やセルロース誘導体の物性研究²⁾および誘導体とナイロン等の合成高分子とのブレンドに関する研究³⁾が進められている。また、従来から、木材の材質改良等を目的として、木材と合成高分子の複合化の研究⁴⁾も多くなされている。これらの研究における処理木粉、セルロース誘導体および木材、セルロース・合成高分子の複合体を成形加工品として使用する場合、成形時の可塑性や接着性が問題となるため、各試料の熱軟化挙動を観察しておく必要がある。

そこで、本報告では主にエステル化処理木粉およびセルロース・PMMA 複合体の熱軟化挙動を、試料粉体の Collapse 現象を通して観察し、一連の研究の基礎データの集積の意味も含めて、熱軟化に影響を及ぼす因子の検討および複合体中における各構成成分の定量化等より、熱軟化挙動の解釈の確立を試みた。

2 実 験

2.1 化学処理および試料

2.1.1 エステル化処理試料

マカンバ (*Betula Maximowicziana* REGEL), ホオノキ (*Magnolia obovata* THUNB.) およびヒノキ木粉 (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) をアルコール・ベンゼン (1:2) 混液で抽出して乾燥した試料を用い、この試料 3 g に対して、トリフルオル酢酸 (TFAA) 25 ml と脂肪酸 (酢酸 13 ml, プロピオン酸 16 ml, ラウリン酸 43 ml) とを 50°C で約20分間熟成した混液を添加し、温度 50°C で3~5時間反応後、アルコール中に投入して、洗浄、口過後実験に供した。

2.1.2 非晶化処理試料

パラホルムアルデヒド (PF)―ジメチルスルホキシド (DMSO) 系および四酸化二窒素 (N₂O₄)―ジメチルホルムアミド (DMF) 系でセルロースに非晶化処理を施した。PF-DMSO 系処理は、試料 0.2 g に PF 4.0 g, DMSO 20 g 添加し、かくはん2時間放置後、100°C の油槽中に浸漬し、約1時間で120°C まで

*1 本報告は第29回日本木材学会大会 (1979年7月, 北海道) において一部発表した。

*2 木材物理部門 (Division of Wood Physics)

*3 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)

*4 リグニン化学部門 (Research Section of Lignin Chemistry)

温度を上げ、その後 130°C にて残存パラホルムアルデヒドを追い出し、発泡がなくなった後メタノール中に投入、1週間放置後、メタノール、エーテルにて洗浄、乾燥後実験に供した。一方、 N_2O_4 -DMF 系処理は、試料 0.2 g に N_2O_4 1 g, DMF 20 ml 添加し、室温にて3時間かくはん放置後、メタノール中に投入、1週間放置後、アセトン、メタノール、エーテルにて洗浄、乾燥後実験に供した。

2.1.3 セルロース・PMMA 複合体

5 mm 長に切断した市販脱脂綿をアルコール・ベンゼン (1:2) 混液で7時間、次に、アセトンで7時間ソックスレ抽出して乾燥した試料を基質とし、この試料 1 g に対して、常法にて精製したメタクリル酸メチル (MMA) 20 ml, 触媒として $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1%水溶液を 0.5 g, 溶媒としてメタノール 20 ml 添加したものを、温度 60°C で 0~18時間グラフト重合を行ない⁵⁾、セルロース・PMMA 複合体を作製、実験に供した。

2.1.4 リグニン・糖共重合体

ブルーデキストラン 30 mg とペルオキシダーゼ 3 mg をリン酸バッファー (1/30N, pH6.1) 4 ml に溶解し、セロチューブ内に封入、5 ml アセトンに溶解したコニフェリールアルコール 300 mg と 30%過酸化水素水 0.2 ml を含むリン酸バッファー 200 ml 中に浸漬し、室温にて48時間反応させた後、チューブ内の沈殿物をろ過し、洗浄、乾燥後実験に供した。

2.1.5 その他の試料

熱軟化に影響を及ぼす因子を検討するため、上記以外に、 γ 線照射セルロース⁶⁾、竹キシラン、コンニャクマンナン、グルコース、セロビオース、デキストリン、ブルーデキストラン、種々の分子量のポリスチレンおよびポリメチレンメタクリレート等も使用した。

2.2 測定方法および装置

軟化点の測定には真空理工製、熱機械試験機 TM 1500 の装置⁶⁾を使用した。測定は、まず、内径 3 mm, 長さ 35 mm の石英管に試料を 3~5 mm の高さに充填し、金属棒で圧縮後、石英棒を挿入し、荷重 200 g のもと、排気下、1°C/分の昇温速度にて、常温から 400°C まで加熱を続け、試料高さの降下状態を観察することにより行なった。

X線測定は、試料を錠剤に成形し、反射法にて測定した。回析装置は理学電機製 RU-3L を使用した。

3 結果と考察

3.1 軟化点に影響を及ぼす因子

軟化点に影響を及ぼす因子としては、外力、加熱速度、分子量、重合度、結晶化度、化学構造、架橋、共重合、可塑剤等が考えられる⁷⁾。そこで、上記の順に従い、これらの因子と軟化点の関係について考察する。

3.1.1 外力、加熱速度と軟化点

一般に軟化点は、荷重の増加とともに低温側に移動する^{7,8)}。しかし、圧力 0.7~4.0 kg/cm² における木材構成成分の軟化点は、圧力差にあまり影響されない⁸⁾。事実、無処理木粉を用い、荷重を 10 (0.14 kg/cm²) ~200 g (3 kg/cm²) まで変化させても、軟化点にはあまり差異が認められなかった。ただ、荷重が小さいと、試料粉体と石英棒との密着性が悪く、また、試料の熱膨張と熱軟化挙動が複合して解析が複雑となる。そこで、変形が明確に測定し得る条件として、以後、荷重を 200 g と決めた。

しかし、木材のプラスチック化についての研究¹⁾を推し進める上で、荷重と後述する融解点との関係で少し疑問が生じて来た。すなわち、ラウロイル処理木粉の熱的性質を融点測定機で観察する場合、融解する温度は明確には決めがたい。ただ、カバーガラスをピンセットで圧してやると、約 200°C で融解らしき状態が観察され、荷重依存性を示すと考えられる。

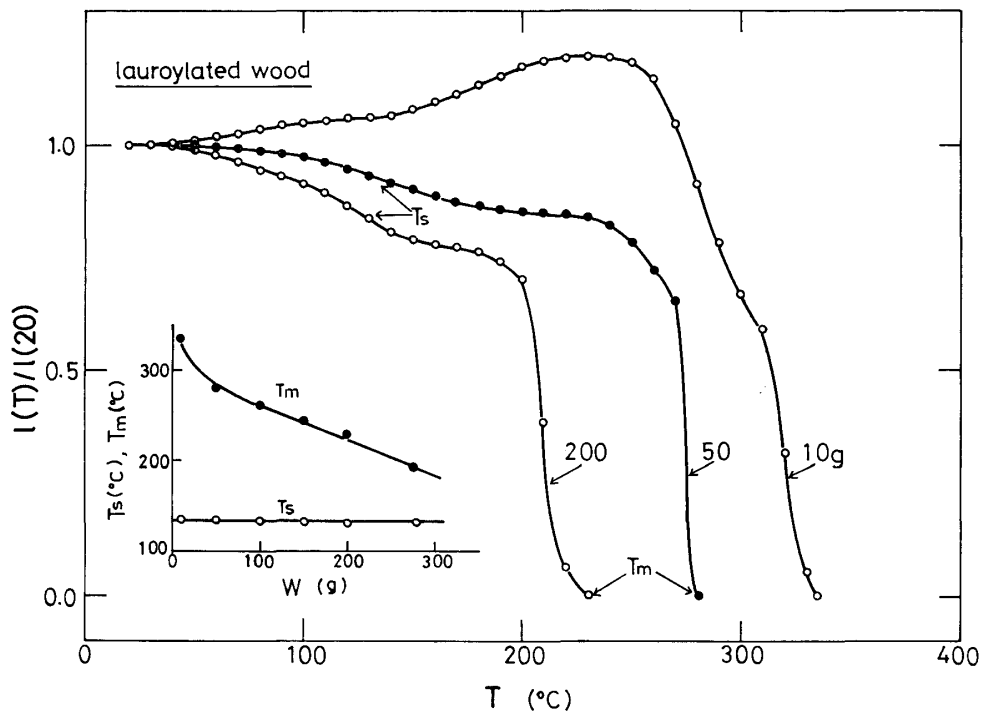


図1 ラウロイル化処理木粉の熱軟化曲線および軟化点 T_s , T_m と荷重 W の関係
 $l(T)$: 温度 T における試料の高さ
 $l(20)$: 20°C における試料の高さ
 T_s : 軟化曲線の変曲点 (本文中参照)
 T_m : $l(T)/l(20)=0$ の温度

そこで、ラウロイル化処理木粉を用い、荷重を 10, 50, 100, 150, 200, 280 g とし、再度熱軟化挙動の荷重依存性について検討した。結果を図1に示す。縦軸 $l(T)/l(20)$ は、各加熱温度 T における試料の高さ $l(T)$ と 20°C における試料の高さ $l(20)$ の比を表わし、値 1.0 は試料高さに変化がないこと、値 0.0 は石英棒が石英管の底についたことを示す。また、図中の T_s は後述するように、 $l(T)/l(20)-T$ 曲線より求めた微分曲線 $\alpha(T)-T$ のピークの位置の温度を、 T_m は石英棒が石英管の底についた時の温度を示す。この図には、 T_s および T_m と荷重 W の関係も示している。図から明らかなように、 T_s は荷重にほとんど依存しない。一方、 T_m は荷重依存性を示し、50 g 以上では、 T_m は荷重の増加とともにほぼ直線的に低下した。また、 $l(T)/l(20)=0$ になった直後炉をはずすと、各試料とも融解状態にあるが、10 g 負荷の試料では、280 g 負荷で融解が認められる 200°C 付近でも無処理木粉とほぼ同じ形態を保っていた。このことは、本測定条件にて融解現象が著しくない試料でも、熱圧することにより成形加工の可能性を示唆するものである。ただ、280 g 負荷試料では、融解していない部分もいくらか含まれており、荷重が大きくなるほど不均一が目立つ。そこで、以後のエステル化処理木粉の測定についても、本測定装置の機能（ほぼ 200 g が限度）を考慮し、試料が均一に融解する条件として、荷重を 200 g と決めた。

次に、軟化点と加熱速度の関係は、一般に、加熱速度が大きくなるとともに軟化点は高温側に移動する^{7,8)}。過ヨウ素酸リグニンの場合、加熱速度が 0.5 と 1.5°C/分ではあまり差異は認められないが、3°C/分になると前者に比べて約 15°C だけ高温側に移動する⁸⁾。

図2は、昇温速度を 0.5, 1, 2, 5, 10 20°C/分にした時のラウロイル化処理木粉の T_s および T_m と昇温速度 V の関係を示す。 T_m は 5°C/分まであまり変化しないが、これを越すと大きく変化する。一方、 T_s は 1°C/分を越すと、 $\log V$ の増加とともに、ほぼ直線的に高温側に移動する。これら T_m と T_s の高温側への移動は、試料の温度が炉の加熱温度に追従できなくなるためと考えられる。そこで、以後の測定は昇温

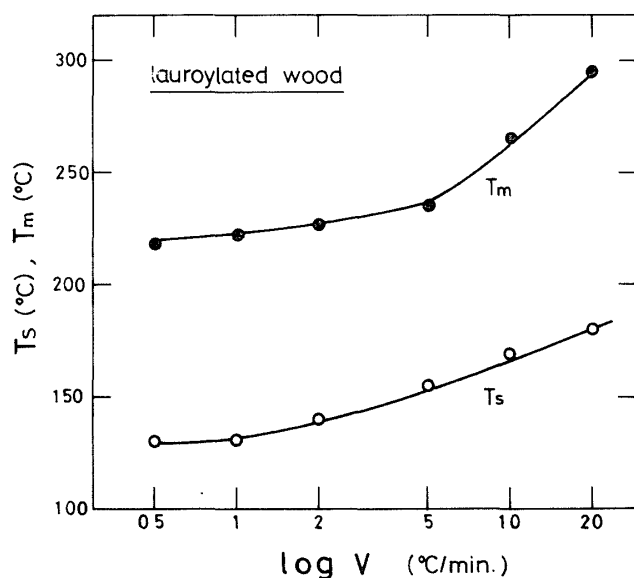


図2 ラウロイル化処理木粉の軟化点 T_s および T_m と昇温速度 V の関係

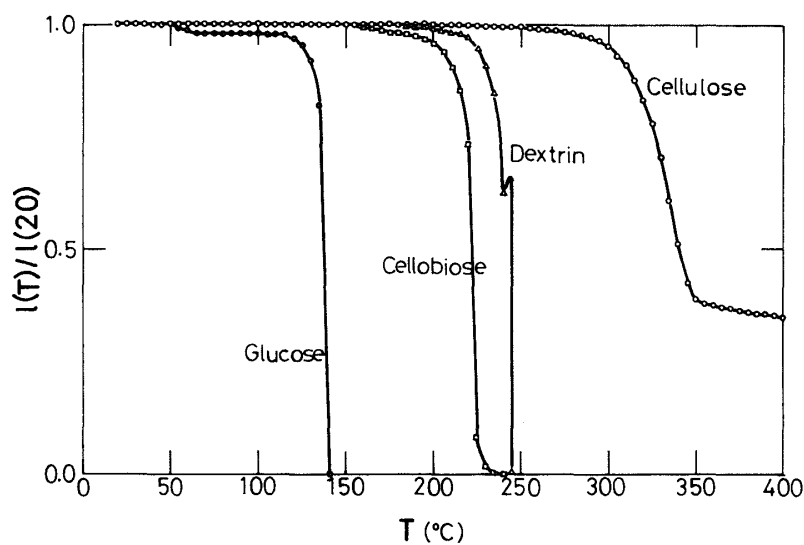


図3 グルコース、セロビオース、デキストリンおよびセルロースの熱軟化曲線

速度を $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ と決めた。

3.1.2 結晶化度、重合度、分子量と軟化点

図3は、セルロース、デキストリン、セロビオースおよびグルコースの熱軟化挙動を示す。セルロースは 250°C 付近から熱軟化を始め、 330°C 付近で急激に変化するが、 350°C を越すとあまり変化しなくなり、融解現象はみられない。一方、デキストリンは 245°C で、セロビオースは 225°C で、グルコースは 140°C で融解し、セロビオースの融点 225°C およびグルコースの融点 $148\sim 150^{\circ}\text{C}^{9)}$ とにそれぞれ一致する。また、ポリエステルの場合、本測定での T_m と融点測定機より求めた融点とが一致し、これらのことから本測定法により融点を決定することが可能であると言える。しかし、前述のように、エステル化処理木粉等、粘度が高い試料についてはさらに検討する必要がある。なお、上記試料の融点は、グルコース、セロビオース等の重合度の差異により明確な差として生じ、また、結晶性高分子のセルロースと非晶性高分子のデキストリ

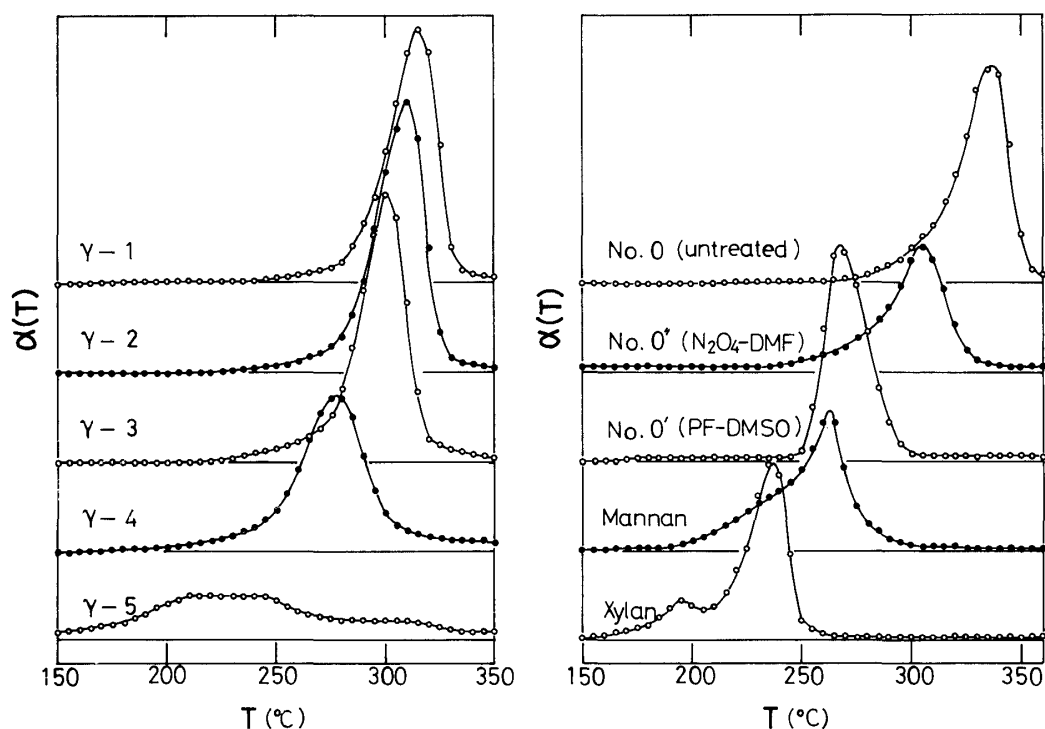


図4 各種処理試料の熱軟化曲線

No. 0: 無処理セルロース, No. 0': PF-DMSO 系非晶化セルロース, No. 0'': N_2O_4 -DMF 系非晶化セルロース

γ -1~ γ -5: 大気中, ^{60}Co 線源を用い, 線量率 3.20 Mrad/hr で1, 3, 10, 30, 100時間 γ 線照射したセルロース

$\alpha(T): l(T)/l(20)-T$ 曲線の各温度における微分値を示す。

ンでも熱軟化挙動に差異が認められ, 融点は結晶化度にも影響されることがわかる。

一般に軟化点は, 結晶化度の増加とともに高温側に移動する。ただ, 生ゴム等では, 軟化点が結晶化度に無関係という報告もある⁷⁾。

図4は, 無処理セルロース, 非晶化セルロース, ヘミセルロースおよび γ 線照射セルロースの熱軟化挙動を示したもので, $l(T)/l(20)-T$ 曲線より求めた微分曲線を表わしている。無処理セルロースでは 335°C 付近に極大値が出現するが, 以後この極大値の位置の温度を便宜上軟化点と呼ぶことにする。 N_2O_4 -DMF 系で非晶化処理を施したセルロースは 305°C 付近に, PF-DMSO 系にて非晶化したセルロースは 270°C 付近に極大値が出現するが, 非晶化処理を受けたセルロースにおいても融解現象は認められない。また, 竹キシラン, コンニャクマンナンでは, 極大値がそれぞれ 265°C および 240°C 付近に生じる。これらのことから, 結晶性の低下にともない, 軟化点が低温側に移動することがわかる。ただ, X線的にみて同じ非晶セルロースでも, 熱軟化挙動に差異が生じることは, 物性面で処理の評価を推察する上で興味深い点と考えられる。

次に, γ 線照射セルロースの場合, γ -1~ γ -3 まで軟化点はあまり変化せず, 少しずつ低温側に移動するのに対して, γ -4 と γ -5 になると軟化点は急激に変化する。重合度と γ 線照射量とは両対数目盛において直線関係を示し, γ -1~ γ -5 まで重合度は一定量づつ減少するのに対し, 結晶化度は γ -1~ γ -3 までは一定で, γ -4 と γ -5 で急激に低下する⁶⁾ ことを考えると, 軟化点の変化は, 結晶化度に大きく影響されるが, 重合度の変化に対しても多少影響を受けることがよくわかる。

一般にガラス転移点 T_g は, 分子量の増加とともに高温側に移動し, ある分子量以上では, 分子量によ

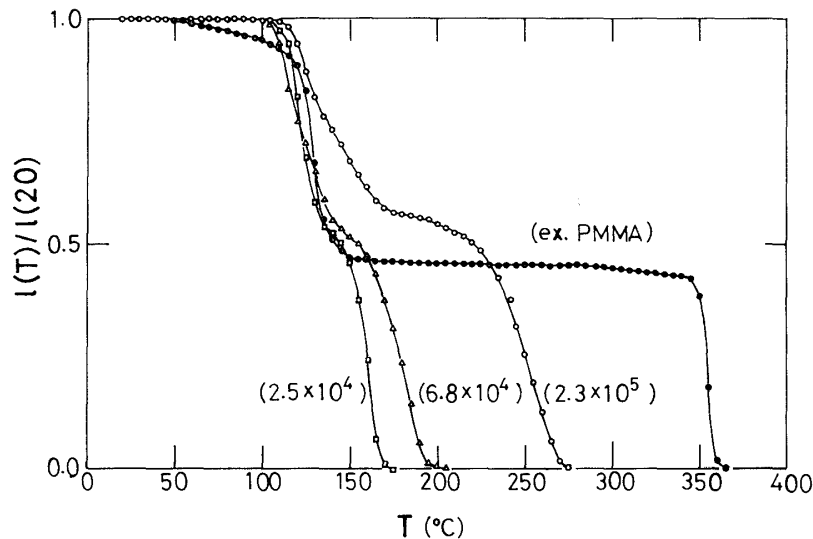


図5 ポリメチレンメタクリレートの熱軟化曲線
() 内の数字は分子量, ex. PMMA は複合体 (2.1.3参照) 試料より抽出した PMMA

らず一定値に収れんする⁷⁾。

図5は、PMMA の熱軟化挙動を示す。○、△、□ は市販の PMMA を、● は後述する セルロース・PMMA 複合体中より、ベンゼンで3日間、アセトンで3日間、室温にて抽出した PMMA を示す。図より明らかなように、軟化点は試料によりあまり差異が認められず、ガラス転移点がほぼ 6×10^4 の分子量以上で一定となるという報告¹⁰⁾と一致する。また、PMMA の化学構造によりガラス転移点は変化し、アイソタクチックで 45°C 、シンジオタクチックで 115°C 、アタクチックで 104°C となる¹¹⁾。本測定方法と類似の方法にて求めたアタクチックの軟化点は 125°C ⁷⁾ であり、図中の $115 \sim 130^\circ\text{C}$ とほぼ一致する。ただ、融点は分子量の増加とともに高温側に移動し、一定値に収れんする傾向はみられない。

図6は、市販および精製ポリスチレンの T_g および T_m と分子量 M の関係を示す。 T_g はこの場合ガラス転移点に相当し、分子量が 10^4 までは直線的に増加し、それを越すと一定値に収れんする。一方、ここでは融点に相当する T_m は、分子量が 10^4 までは T_g と同様の傾向を示すが、それを越すと PMMA と同様に急激に高温側に移動する。このガラス転移点および融点と分子量の関係は、高分子のレオロジー入門書¹²⁾でよくみられる図と一致している。すなわち、 10^3 までは低分子の領域で、物質特有の温度(融点)で溶けて液状となる。 $10^3 \sim 10^5$ は小さな高分子で、ガラス転移点と融点とは明確な差として現われる。 10^5 を越すと巨大高分子の領域となり、ガラス転移点は一定値に収れんする。一方、可塑性があまりない物質の融点は、それほど大きく高温側に移動することはないが、ゴム状や粘り液状の物質の融点は急激に高温側に移動する。なお、簡単に言うと、分子の一部が自由に動きまわる状態(ミクロブラウン運動)になる温度をガラス転移点と、分子全体が完全に動けるようになる温度を融点と言う。

以上の結果より、結晶化度あるいは重合度、分子量を一定にして、軟化点と重合度、分子量あるいは結晶化度の関係を求めておけば、軟化点測定により、上記諸因子の変化を推定することが可能である。事実、この方法により、薬品に溶解しないため分子量の測定が困難であるリグニンのモデル物質 C-DHP の分子量を推定した¹³⁾。また、セルロースとリグニンの超音波照射による切断効果(重合度低下)についても検討した¹⁴⁾。

3.1.3 化学構造、架橋、共重合、可塑剤と軟化点

高分子の軟化点は、分子凝集力とは必ずしも関係がなく、PMMA で述べたように、幾何学的な形態が重

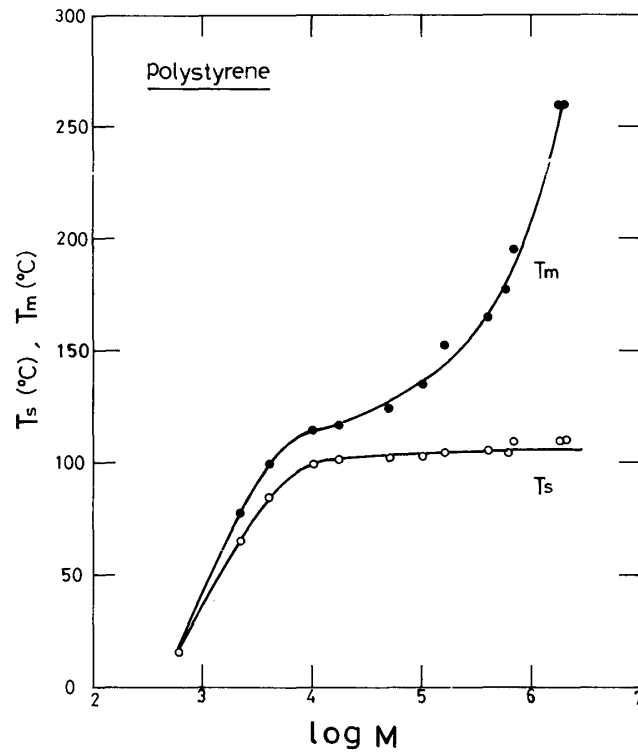


図6 ポリスチレンの軟化点 T_s および T_m と分子量 M の関係

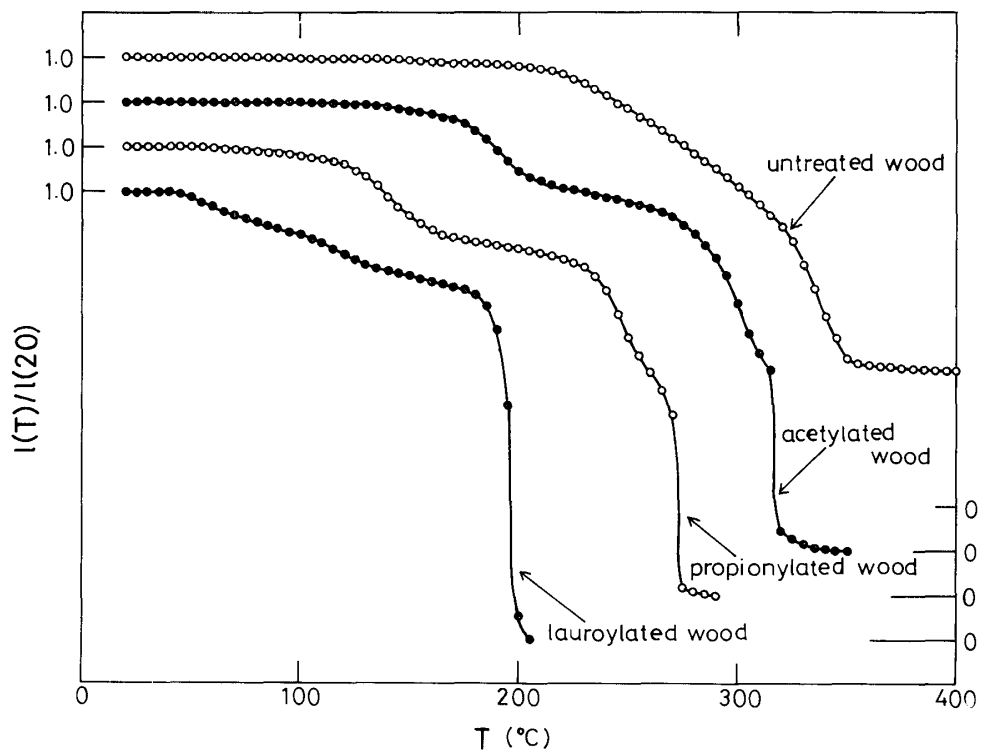


図7 無処理, アセチル化, プロピオニル化, ラウロイル化処理木粉の熱軟化曲線

要な要素となる。例えば、ガラス転移点 T_g と化学構造の関係は、ポリイソブチレンやゴムのように単純な炭化水素からなる高分子では、低い T_g をもつが、極性基の導入により T_g は上昇する。しかし、これとは逆なことも、極性基の置換あるいは、被覆により生じる⁷⁾。ただ、一般則としては、イ) たわみやすい分子鎖のポリマーの T_g は低く、ロ) 側鎖のかさばりが大きいほど T_g は高く、ハ) 立体障害があると T_g は高く、ニ) 置換基の極性が増すと T_g は高くなる¹⁵⁾。

図7は、無処理およびエステル化処理木粉の熱軟化挙動を示す。無処理では出現しない T_m は、エステル化処理により出現し、それらは、アセチル化では約 320°C 、プロピオニル化では約 270°C 、ラウロイル化では約 200°C で生じる。また、 T_s は2個生じ、アセチル化では約 190 と 300°C 、プロピオニル化では 140 と 240°C 、ラウロイル化では 70 と 130°C で出現した。これら2個の T_s のうち、低温側のものはエステル化セルロースの軟化点と、高温側のものはエステル化セルロースの融点と一致する。上述の一般則ロ) とは反対に、これらの軟化点は、側鎖の炭素数が多くなると低温側に移動し、ポリメタクリル酸エステルの軟化点が、アルキル基の長さが増加するほど低温側に移動することと一致する^{7,16)}。

共重合は軟化点を適当に調整する方法としてよく知られているが、架橋は分子の回転等を妨害するため、軟化点が高温側に移動する傾向にある。また、可塑剤の添加により、軟化点は低下する。

図8は、ブルーデキストランとコニフェリールアルコール脱水素重合体 (C-DHP) とよりなるリグニン・糖共重合体、両者を機械的にまぜた混合体およびブルーデキストランの熱軟化挙動を示す。 $I(T)/I(20)-T$ 曲線より、ブルーデキストランのみの場合には 230°C で、また、混合体の場合にも約 240°C で融解するが、共重合体の場合には、融解現象がみられないことがわかる。一方、 $\alpha(T)-T$ 曲線より、混合体の場合には 135°C 付近で極大値が出現するが、共重合体ではこの極大値は消失している。なお、この極大値は、C-DHP

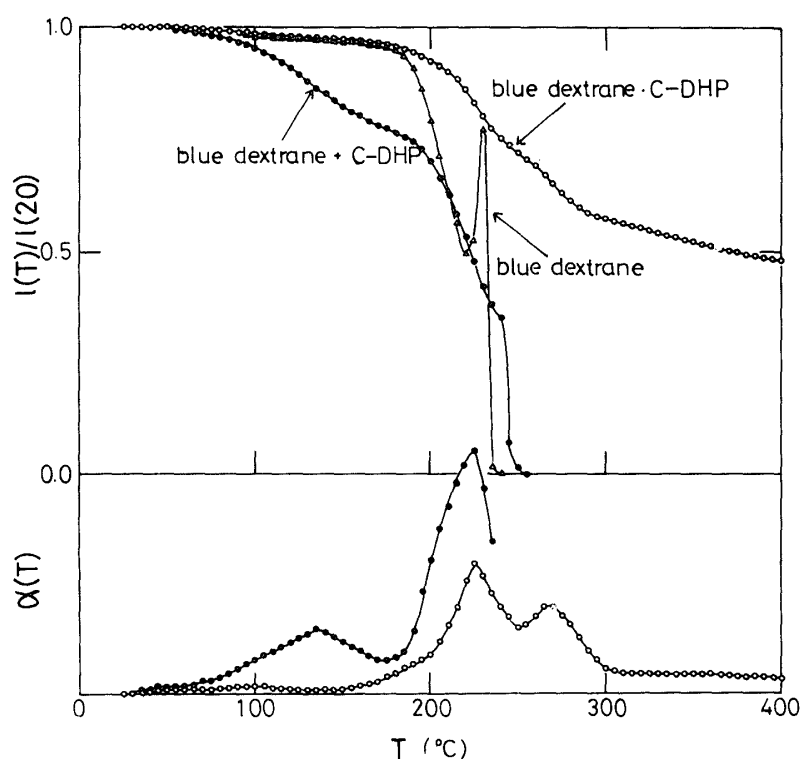


図8 ブルーデキストラン、ブルーデキストランとコニフェリールアルコール脱水素重合体 (C-DHP) との混合体 (+C-DHP) および共重合体 ($\cdot$ C-DHP) の熱軟化曲線

のみの場合にみられる極大値の位置の温度と一致する。また、共重合体の場合、混合体と同様に、ブルーデキストランが融解する温度で極大値が出現するが、それよりも高温側、すなわち、 270°C 付近にも新たな極大値が出現する。重合体間で架橋が生じると、軟化点が高温側に移動することから、これは、明らかに、ブルーデキストランとコニフェリールアルコール脱水素重合体とが化学結合したために生じた変化と考えられる。同様のことは、ペクチン、マンナンと C-DHP 共重合体についても観察された。なお、共重合体を薄い酸で加水分解すると、いままで認められなかった C-DHP に基づく極大値が再び出現し、また、高温側で生じていた極大値が消失して、糖に基づく極大値のみになることから、両者は結合していたことがわかる¹⁷⁾。

図9は、セルロース・PMMA 複合体の熱軟化挙動を示す。なお、図中の番号は、図の説明で示すように反応時間の差異を表わす。複合体では、 130°C および 340°C 付近に明確な極大値が出現し、 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ および 300°C 付近にショルダーあるいは極大値が出現する。木材と合成高分子の複合体に関する研究において、両者の量比により極大値の位置が移動するという報告¹⁸⁾もあるが、本測定では各成分の量比に関係な

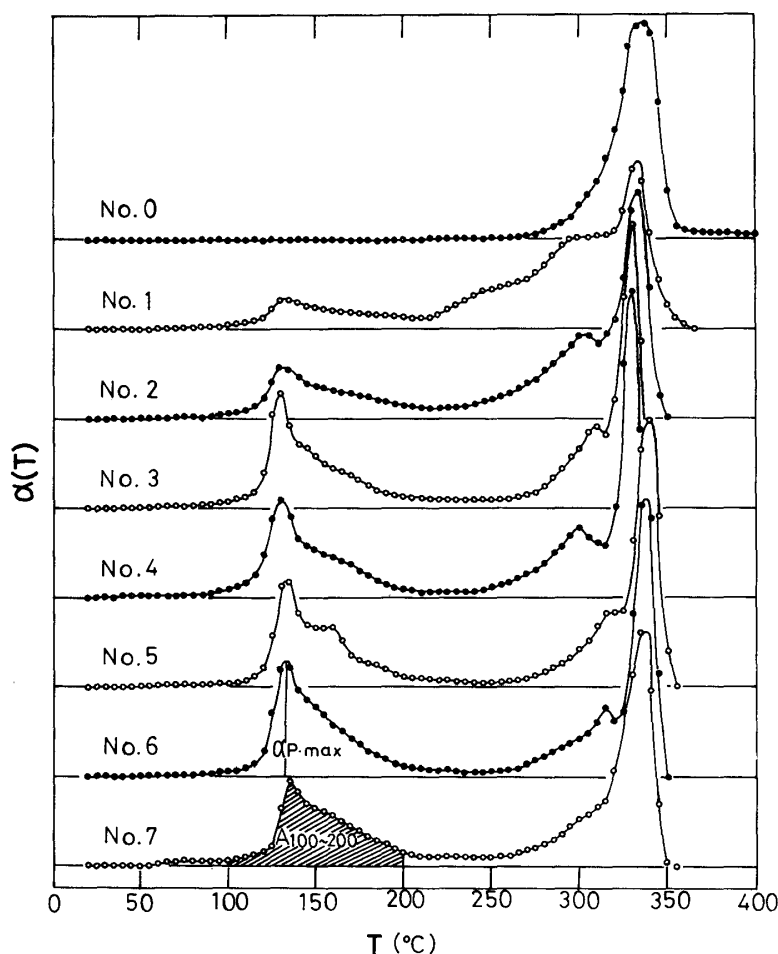


図9 セルロース・PMMA 複合体の熱軟化曲線

No. 0: 無処理, No. 1: 反応時間1時間 (重量増加率 1.25), No. 2: 2 (1.78), No. 3: 3 (3.74), No. 4: 4 (4.13), No. 5: 8 (3.05), No. 6: 12 (3.27), No. 7: 18 (2.42)

$\alpha_{p\text{-max}}$: PMMA に基づく極大値の高さ

$A_{100\sim 200}$: 斜線で示した部分の面積

く、一定の温度位置で軟化が起ることがわかる。図5に示したように、複合体中より抽出した PMMA の軟化点は、 130°C 付近であるため、複合体中における 130°C の極大値は、PMMA そのもののガラス転移点を示すと考えられる。この PMMA に基づく極大値の高さ $\alpha_{p\cdot\max}$ あるいは図9の No.7 に斜線で示した曲線の面積 $A_{100\sim 200}$ は、PMMA の含有量の増加とともに増大することから推察して、PMMA 含有量の定量化の指標になると考えられる。 340°C 付近の極大値は、No.0 の無処理セルロースの熱軟化挙動と比較して、セルロースの熱分解等を含む軟化に起因する。また、 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ 付近のものは、木材と PMMA 複合体の相互作用についての研究^{19~21)}より推察して、セルロースにグラフト重合された PMMA の結合部付近の軟化に基づいて出現すると考えられる。

3.2 複合体中の成分の定量化

木材およびセルロースと合成高分子の複合体の研究を行なう場合、処理過程で両者の量比を測定することが困難となることがある。例えば、両物質の複合効果を研究する場合、複合体を非晶化すれば、より明確な差異が生じるが^{18,22)}、この非晶化処理過程で、複合体中から合成高分子が流出し、真の保有量は不明とな

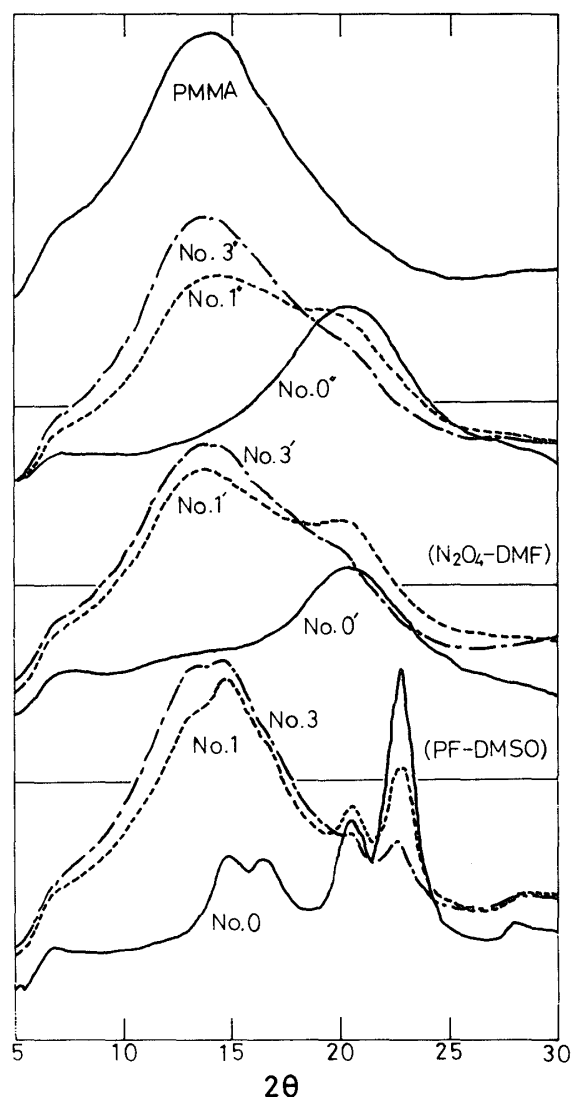


図10 各種処理試料のX線回折図
番号は図9と同じ

る。そこで、これらの処理過程での合成高分子の保有量の簡便な評価法について検討した。

図10は、セルロースおよびセルロース・PMMA 複合体の無処理および非晶化処理試料のX線回析図を示す。No. 0 の無処理セルロースで明確に認められる $2\theta=22.5^\circ$ に出現する (002) 面の干渉ピークは、No. 0' の PF-DMSO 系および No. 0'' の N_2O_4 -DMF 系で非晶化したセルロースでは認められず、両方法による試料とも非晶化されていることがわかる。また、セルロース・PMMA 複合体試料では、 $2\theta=14^\circ$ 付近にピークが出現し、これは抽出 PMMA のピークの位置と一致する。そこで、非晶化処理をうけた複合体中に、PMMA がどのくらい残留しているのかを便宜的に測定する方法として、この干渉ピークの高さを使用することにする。すなわち、PMMA 量は 14° 付近の高さ P_x で表わし、セルロース量は 22.5° の高さ C_x で表わす。なお、セルロースの 22.5° の干渉ピークは非晶化処理により消失するが、セルロース量はもとの状態と同じであると仮定する。この両者の比 P_x/C_x を図11に示す。

図11は、図9で示した熱軟化測定における PMMA に基づく極大値の高さ $\alpha_{p\cdot\max}$ および $100\sim 200^\circ\text{C}$ における微分曲線の面積 $A_{100\sim 200}$ と図9の説明で示した重量法より求めた PMMA とセルロースの重量比 P_w/C_w 、X線測定より求めた両者の比 P_x/C_x の関係を示す。重量法により求めたものは、両者の比が2以上ではほぼ平衡となるが、X線法より求めたものは両者の比の増加とともに直線的に $\alpha_{p\cdot\max}$ と $A_{100\sim 200}$ とが増加し、熱軟化測定で求めた微分曲線より、PMMA 等合成高分子の含有量の定量化が可能であると考えられる。

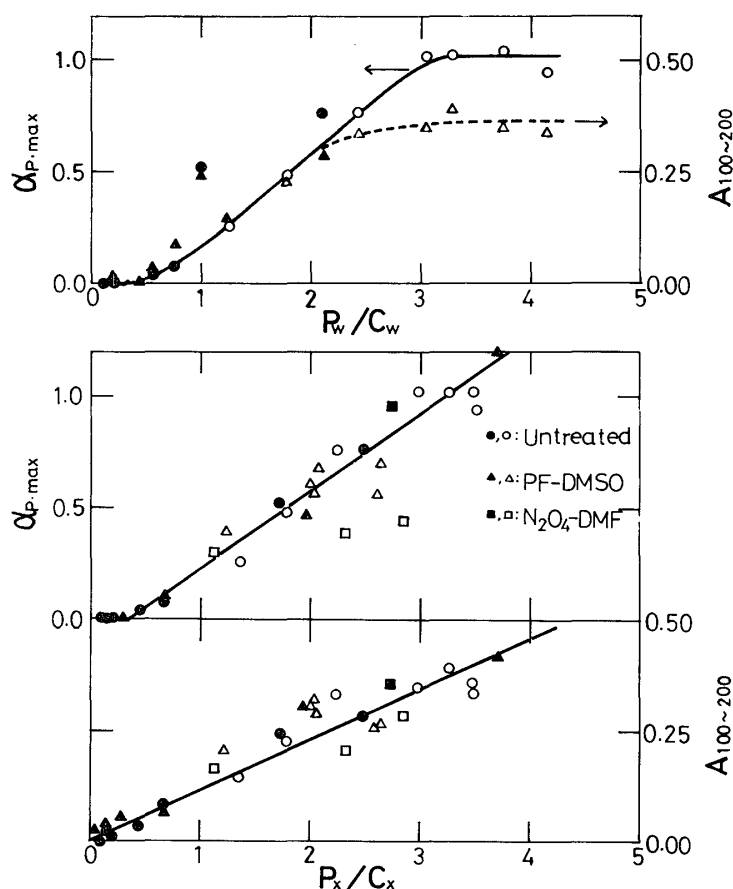


図11 $\alpha_{p\cdot\max}$, $A_{100\sim 200}$ と P_w/C_w および P_x/C_x の関係

$\alpha_{p\cdot\max}$, $A_{100\sim 200}$: 図9 参照

P_w/C_w : 重量法による PMMA とセルロースの量比 (数値は図9 参照)

P_x/C_x : X線法 (本文中参照) による PMMA とセルロースの量比

4 お わ り に

木材のプラスチック化等の研究の基礎の確立を目的とし、主に軟化点に影響を及ぼす因子について検討した。得られた結果は次の通りである。

一般に軟化点は荷重依存性を示さないが、エステル化処理木粉等の融解点は荷重依存性を示すため、測定結果の評価を慎重に行なう必要がある。また、軟化点は昇温速度依存性を示すため、測定には1°C/分以下の速度で行なうことが望ましい。

本実験のように試料 Collapse 法にて、ガラス転移点および融点を簡便に測定することができる。また、これら軟化点は結晶化度、重合度および分子量に依存するため、軟化点を測定することにより、これら因子の変化を推察することができる。

軟化点は化学構造、共重合、架橋、可塑剤等に影響されるため、試料の熱軟化挙動を測定することにより、物質の変化を簡便に観察することが可能である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、貴重な試料を提供してくださいました京都大学農学部林産工学科加工材料講座の舟越日出夫氏（現岩手県林木育種場）および坪内克己氏に厚くお礼申し上げます。また、リグニンにつきまして貴重なアドバイスを与えてくださいました京都大学木材研究所リグニン化学部門の樋口隆昌教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) H. FUNAKOSHI, N. SHIRAISHI, M. NORIMOTO, T. AOKI, S. HAYASHI and T. YOKOTA: *Holzforschung*, **33**, 159 (1979) N. SHIRAISHI, T. MATSUNAGA, T. YOKOTA and Y. HAYASHI: *Appl. Polymer Sci.*, **24**, 2347, 2361 (1979)
- 2) 平林靖, 則元 京, 青木 務, 山田 正, 白石信夫: 第29回日本木材学会大会要旨集, 830 (1979)
- 3) 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, 投稿中
- 4) 例えば, 明石光弘, 安川民雄, 村上謙吉: 工化誌, **73**, 1626 (1970) 以後多数
- 5) 紙谷 清: 京都大学農学部林産工学科修士論文 (1975)
- 6) T. AOKI, M. NORIMOTO and T. YAMADA: *Wood Research*, No.62, 19 (1977)
- 7) 日本化学会編 “実験化学講座8, 高分子化学(下)” 丸善株式会社, 106~115 (1957)
- 8) D. A. I. GORING: *Pulp paper Mag. Canada*, **64**, T-517 (1963)
- 9) 有機合成化学協会編 “有機化学ハンドブック” 技報堂 (1968)
- 10) 金丸 競, 植松市太郎, 豊田 靖: 工化誌, **55**, 610 (1952)
- 11) W. E. GOODE, F. H. OWENS, R. P. FELLMAN, W. H. SNYDER and J. E. MOORE: *J. Polymer Sci.*, **46**, 317 (1960)
- 12) 例えば, 井本立也 “レオロジー入門” 高分子化学刊行会 (1964)
- 13) 棚橋光彦, 樋口隆昌: 第24回リグニン化学討論会要旨集 (1979)
- 14) 青木 務, 平林 靖, 棚橋光彦, 山田 正: 第30回日本木材学会大会要旨集 (1980)
- 15) 廣恵章利, 本吉正信 “プラスチック物性入門” 日刊工業新聞社, 33~36 (1975)
- 16) N. G. McCrum, B. E. READ and G. WILLIAMS: “Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids” John Wiley & Sons Ltd., 238~299 (1967)
- 17) M. TANAHASHI, T. AOKI and T. HIGUCHI: 木材誌, 投稿中
- 18) 川上英夫, 白石信夫, 横田徳郎: 木材誌, **23**, 143 (1977)
- 19) 半田 隆, 吉澤秀二, 池田康久, 斎藤 実: 高分子論文集, **33**, 147 (1976)
- 20) 奥村昌和, 白石信夫, 佐道 健, 横田徳郎: 材料, **26**, 465 (1977)
- 21) 森本 健, 伏谷賢美: 東京農工大演習林報, No. 14, 17 (1978)
- 22) 青木 務, 白石信夫, 横田徳郎, 山田 正: 第29回日本木材学会大会要旨集 (1979)