

[木材学会誌 Vol.29, No.2, p.145~152 (1983) (論文)]

水性ビニルウレタン系接着剤に関する研究(第3報)[†]

イソシアネート基の反応メカニズムについて^{*1}

滝 欽二^{*2}, 富田文一郎^{*3}, 水町 浩^{*3}

Studies on Aqueous Vinyl Polymer Solution-Isocyanate Adhesives III[†]

Reaction mechanism of the isocyanate group^{*1}

Kinji TAKI^{*2}, Bun-ichiro TOMITA^{*3} and Hiroshi MIZUMACHI^{*3}

Reactions of isocyanate (NCO) in aqueous vinyl polymer solution-isocyanate adhesives were studied at room temperature. The reaction mechanisms of isocyanate with water were investigated by determining the amounts of residual NCO groups and measuring the volume of carbon dioxide evolved from both a H₂O-NCO (MDI) system in dioxane and a practical adhesive system using AE (cross-linking agent) as NCO compounds. The physical properties of cured adhesives and derivatives obtained from the reaction of isocyanate with water were measured by a dynamic viscoelastometer and a torsional braid analyzer.

1) Twofold or threefold amounts of the NCO groups which were consumed to liberate carbon dioxide were dissipated in other reactions by the H₂O-NCO system in dioxane.

2) The reaction mechanisms of isocyanate with water on practical adhesive systems seemed to be similar to those of the system described in (1) above.

3) In the adhesives, isocyanate-derivatives such as urea, biuret, and carbamic acid anhydride seemed to form in addition to the urethane bond derived from the reaction of NCO groups and poly (vinyl alcohol). These derivatives increased the storage modulus of cured adhesives as fillers.

4) The rate of reaction of isocyanate with water varied by the amounts of water. About forty percent of the initial NCO groups remained unreactive in the practical adhesive films after curing for three weeks at room temperature.

水性ビニルウレタン系接着剤の反応メカニズムを研究するため、ジオキササン溶液における水-イソシアネート(NCO)系および実際の接着系を取り上げ、放出炭酸ガスや残存NCO基を経時的に定量した。また、水とNCOによって生成する誘導体が接着剤の物性におよぼす影響を検討した。

(1) ジオキササン溶液中のNCO-水系反応では、脱CO₂に関与するNCO量の2~3倍のNCO量が他の反応に消費される。このことにより、脱CO₂によってカルバミン酸から生成するアミンは瞬時にNCOと反応してユリア残基、ビウレット残基などを生成すると考えられる。

(2) 実際の接着剤系でも消費NCO量と脱CO₂量を比較すると、(1)と同様な結果であった。すなわち、接着剤系には多量のユリア残基、ビウレット残基が生成している。

(3) イソシアネートと水により生成する誘導体はかなり硬い物質であり、ラテックスと物理的に混合した場合、弾性率を上昇させる効果をもつ。

(4) NCOと水の反応は水の存在量によって影響されるが、接着剤の皮膜となった場合には1~3週間は初期NCO量の約40%が未反応のまま残存する。

[†] Report II: This Journal, 28, 150-155 (1982)

^{*1} Received August 20, 1982. 本報告の一部は第23回日本木材学会大会(1982年4月, 福岡)で発表した。

^{*2} 静岡大学農学部 Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka 422

^{*3} 東京大学農学部 Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

1. 緒 言

我々はこれまでジイソシアネート化合物を水系で適用する接着剤である水性ビニルウレタン系接着剤 (Aqueous Vinyl polymer Solution-Isocyanate Adhesives)¹⁾ について、その物性と接着性に関する研究^{2)~6)}を報告してきた。この系の接着剤は主剤の種類、配合および架橋剤であるジイソシアネート化合物の添加量を変えることによって、例えば感圧性接着剤、紙用接着剤等から木質構造用接着剤等まで種々のタイプの接着に応用でき、実際に多種類の接着剤がすでに市販されている。しかし、これらの接着剤の反応機構等に関する報告は全くみられない。

一般に、イソシアネート基 (NCO) は非常に反応性に富み、求核試薬のアミン、フェノール、アルコール、水、カルボン酸などと反応する⁷⁾。

水性ビニルウレタン系接着剤は主剤の一つであるポリビニルアルコール (PVA) の水酸基間をイソシアネート化合物により架橋させる接着剤⁸⁾であり、イソシアネート基と水の反応を抑制するためにイソシアネート化合物を油中に分散して用いられる。しかし、実際にはイソシアネート基は上述のように水と反応することが十分考えられる。

そこで、水性ビニルウレタン系接着剤の反応メカニズムを研究するため、まずジオキサン溶液における水-イソシアネート系を取り上げて検討した。すなわち、水とイソシアネート基の反応によって放出される炭酸ガス (CO₂)、および残存イソシアネート基を経時的に定量した。次いで、実際の接着剤系についても同様に検討した。さらに、イソシアネート基と水との反応によって生成するイソシアネート誘導体の物性への影響も併せて研究した。

2. 実験方法

2.1 ジオキサン溶液における H₂O-MDI の反応

2.1.1 放出炭酸ガス定量

ガス発生装置を用い、水とイソシアネート基の反応によって放出される CO₂ をガスビュレット (水銀を使用) によって定量した。供試イソシアネート化合物は 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) である。

反応フラスコ (三口, 50 ml 容) に無水ジオキサンと MDI の混合液を予め入れておき、一方、ジオキサンと混合した水を滴下ロートに入れる。攪はんモーターでフラスコ内を攪はんしながら素早くロー

トを開き、放出 CO₂ 量を経時的に測定した。初期 NCO 基量は 0.02 M とした。また、NCO/H₂O (モル比) は 1/1, 1/5 とした。反応はすべて室温で行なった。

2.1.2 残存イソシアネート基の定量

別の攪はん装置 (反応フラスコ 300 ml 容) を用い、放出 CO₂ 量測定用と同じ濃度 (供試量は 5 倍) となるように MDI, H₂O および無水ジオキサンを準備した。CO₂ 測定と同時に反応を開始し、経時的に反応容器から数グラムのサンプルを取り出して残存 NCO 基を定量とした。

NCO 基定量はジブチルアミン-塩酸法⁹⁾ によったが、溶媒にはトルエンまたはジメチルホルムアミド (DMF) を用いた。

2.2 接着剤系の放出 CO₂ 定量および NCO 定量

2 個の反応フラスコ (300 ml 容) に、それぞれ水性ビニルウレタン系接着剤のベースポリマーであるポリビニルアルコール (15% 水溶液) とスチレン・ブタジエン共重合体 (固形分約 50%) の混合エマルジョン (PVA-SBR エマルジョン, 固形分混合比 50/50) を 100 g 入れ、これにイソシアネート化合物 (光洋産業 K.K., AE 剤, 以下 AE と略す) を 10-20 phr 添加した。そして、一方では放出 CO₂ 量を、他方では残存 NCO 基を 2.1 と同様にして定量した。

2.3 接着剤皮膜の残存 NCO 基の定量

上記と同じ PVA-SBR エマルジョンに AE を 10, 20 phr 添加し、混合してアルミ箔上に皮膜を作り、室温で放置した。アルミ箔とともに DMF 中に入れ、膨潤させて、その皮膜の残存 NCO 基を経時的に定量した。

2.4 ねじりの自由振動法 (TBA) による動的粘弾性の測定¹⁰⁾

AE (40 ml) と水 (8 ml) を混合し、十分攪はんした後、生成したイソシアネート誘導体を、その流動性がなくなる直前 (攪はん後約 3 時間経過) にガラスブレイドに約 0.4 g 含浸させた。そのまま室温 (20°C) で 8 日間硬化のもの、およびさらに 120°C, 5 時間加熱処理したものを試料とした。ねじり自由振動型粘弾性測定装置 RD-I 型 (レスカ社製) を使用し、-80°C ~ 180°C の範囲で相対剛性率 ($G' = P_0^2 / P_t^2$) と対数減衰率 (λ) の温度依存性を調べた。ここで P_0 は基準温度 (-80°C または 20°C) における減衰振動の周期、 P_t は温度 t における減衰振動の周期を表わす。炉内は減圧状態とし、昇温速度は約 1.5°C/min で行なった。

2.5 動的粘弾性測定

上記と同様に AE と水を混合し、室温で3日後の反応物をボールミルで微粉末化し、さらに DMF 溶媒に1日浸漬処理後室温で減圧乾燥した。このイソシアネート誘導体粉末を PVA・SBR エマルジョンに 0-40 部添加し、接着剤フィルムを既報²⁾と同様にして作製した。これらのフィルムの動的粘弾性を、Vibron DDV-II 型(東洋ボールドウィン社製)を使用し、平均昇温速度約 1°C/min、周波数 110 Hz で測定した。

3. 結果および考察

3.1 水-イソシアネートの反応メカニズム

NCO 基の定量には従来のトルエン溶媒とともに、既報²⁾の接着剤フィルム溶出試験に使用した DMF 溶媒を用いた。その結果、後述する接着剤系の残存 NCO 基の定量には、トルエン溶媒よりも膨潤能の高い DMF 溶媒の方が優れていることが判明した。

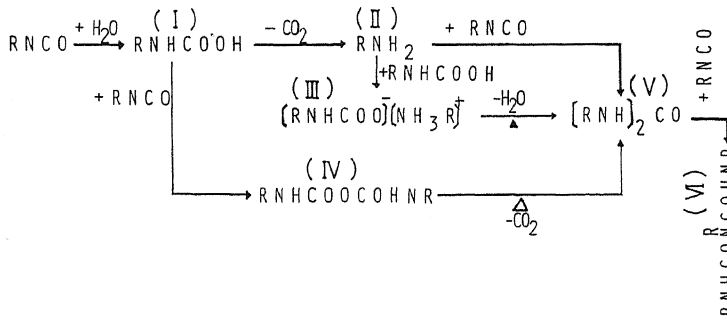


Fig. 1. Mechanism of isocyanate-water reaction. (I) Carbamic acid, (II) Amine, (III) Ammonium carbamate, (IV) Carbamic acid anhydride, (V) Urea formation, (VI) Biuret formation.

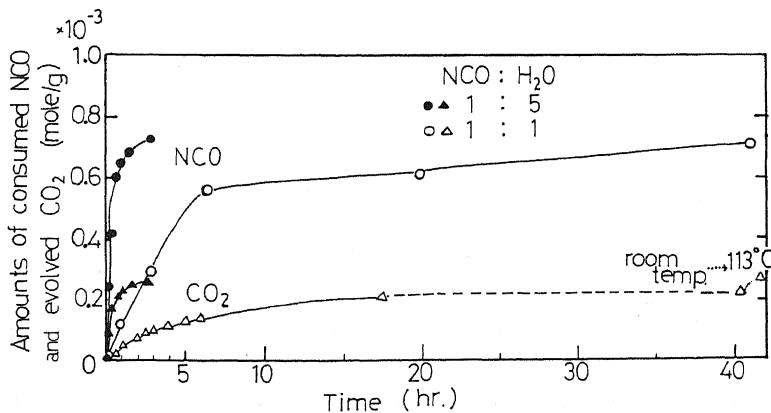


Fig. 2. Amounts of isocyanate consumption and carbon dioxide evolved in isocyanate-water reaction system in dioxane at room temperature (initial NCO group concentration: 1.0×10^{-3} mole/g).

すなわち、トルエンでは接着剤が凝集してしまい、分散しないが、DMF のときは十分に分散する。とくに接着剤皮膜では膨潤効果が大きかった。したがって、以下の実験にはすべて DMF を用いた。

NCO 基と水は Fig. 1 に示したメカニズムで反応するといわれている¹⁰⁾。Fig. 2 は室温におけるジオキサン溶液中での H₂O-MDI 系における放出 CO₂ 量および残存 NCO 基から換算した消費 NCO 基量の経時変化を示す。ただし、縦軸は全反応系当りの NCO 量として mol/g で表示した。初期 NCO 基量は 1.0×10^{-3} mol/g である。

NCO/H₂O=1/1 (モル比) の場合には反応開始後 5 時間程度までは NCO 基の消費が激しいが、その後は時間が経過しても余り増加しない。そして、約 40 時間後で初期 NCO 基量の約 70% が消費された。すなわち、この時間では未だ 30% 程度の NCO 基が消費されないで残っていることになる。これに対し、NCO/H₂O=1/5 の場合は反応開始直後から NCO 基は急速に消費されるが、平衡に達する NCO 消費量は前者と同様に、初期 NCO 基量の約 70% であった。

一方、水と NCO 基が反応してアミン(Fig.1 の (I)→(II) の反応)を生成するときに放出する CO₂ 量の全消費 NCO 基量に対する割合の経時変化は、NCO/H₂O のモル比にかかわらずほぼ一定であり、いずれの反応時間のときも、その時点での消費 NCO 基量の 1/3~1/4 程度の NCO 基量が CO₂ 放出に寄与している。つまり、この脱炭酸量に匹敵するアミン(II)が理論的に生成していることになるが、一方では脱炭酸に関与しない NCO 基が 2/3~3/4 消費されることになる。これは、カルバミン酸(I)は不安定であり残存し難いことを考えると、カルバミン酸無水物(IV)や(III)の生成にイソシアネートが消費されると同時に、生成したアミン(II)が瞬時にイソシアネート基と反応し、ユリアやビウレットを多量に生成することを裏づける。

さて、NCO/H₂O=1/1 の場合

に、反応時間約 40 hr 後にフラスコ内から生成物を取り出し、ジメチルスルホキシドで洗浄処理後、減圧乾燥して固形物を得た。この固形物は室温では安定であった。これを約 1 g 取り、トリエチルアミン(ジオキサン混合液)と混合し、ガス発生装置を使用して $113^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ で約 1 時間加熱するとさらに CO_2 放出が認められた。このことはこの固形物にカルバミン酸無水物 (Fig. 1 の (IV)) が存在していたことを示す¹⁰⁾。この放出 CO_2 量を定量し、粉体の収量と実験量から換算して Fig. 2 にプロットした (Δ 印)。この加熱によって放出された CO_2 量と、前述のカルバミン酸 (I) からアミン (II) を生成する際に放出される CO_2 量、および消費 NCO 量との割合からイソシアネート誘導体の各生成割合を推定しうる。NCO が加水分解されて出来たカルバミン酸 (I) から CO_2 を放出してアミン (II) となるが、このアミンは残存する NCO 基とすぐに二次的な反応を起こしてユリア化合物 (V) を生成する。このユリア 1 mole を生成するには NCO 基は合計 2 mole 消費されることになる。したがって、これに伴う放出 CO_2 量の 2 倍の mol/g 数の NCO 基量がユリアを生成するために消費されている。また、トリエチルアミンを加えて加熱脱炭酸したときにユリア (V) になるカルバミン酸無水物 (IV) の生成には、この際放出される CO_2 量の 2 倍の mol/g 数の NCO 基量が消費されていることになる。

すなわち、この $\text{H}_2\text{O-MDI}$ 系 ($\text{NCO}/\text{H}_2\text{O}=1/1$) では脱炭酸によるアミンが残存していないと仮定すると、ユリアの生成には全消費 NCO 基量の約 62%、カルバミン酸無水物の生成には約 11%、合計すると約 73% が関与していることになる。したがって、残る 27% はカルバミン酸アンモニウム塩 (III) か、ピウレットの生成に関与していることになる。カルバミン酸アンモニウム塩の生成量は一般に低いとされている¹¹⁾ ので、一旦生成したユリアからピウレット生成に関与するイソシアネート基量はかなり多いと推定される。Shkapenko らは触媒にトリエチルアミンを用いて $\text{H}_2\text{O-O-tolyl isocyanate}$ 系 ($\text{NCO}/\text{H}_2\text{O}=1/0.5$) の 80°C での実験において、生成物の割合を全放出 CO_2

量から計算している¹²⁾。その結果、全脱炭酸量に対する割合はカルバミン酸からアミンの生成が 48~52%、カルバミン酸無水物の分解が 30~35% であり、中間媒体のカルバミン酸アンモニウム塩からが 4~5% であると報告している。

3.2 接着剤系における反応メカニズム

Fig. 3 は PVA・SBR エマルジョン (水分約 75% 含有) に AE を 10, 20 phr 添加した場合の攪はん初期における放出 CO_2 の経時変化を示す。使用した AE の NCO 基量は $5.50 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である。

$\text{H}_2\text{O}(75 \text{ g})-\text{AE}(18 \text{ g})$ 系では攪はんを 35 分間しても CO_2 はほとんど放出されない。すなわち、イソシアネート基と水による反応は生じなく、使用した AE には明らかにイソシアネート基のマスキング効果があることが認められる。

接着剤系の場合になると PVA や SBR ラテックスの成分が分散作用をするためか攪はん 5 分間を過ぎると、水と NCO が反応しはじめ CO_2 が放出されてくる。また、AE 添加量が多いほど CO_2 放出量も多くなる。

Fig. 4 は接着剤系の反応メカニズムを検討するため、前節と同様に、放出 CO_2 量と消費 NCO 基量 (mol/g) の経時変化を求めた結果である。AE 添加量は 15 phr とした。このときの NCO の初期濃度は $0.6 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるが、この値は $\text{H}_2\text{O-MDI}$ 系の場合の NCO 基濃度の約 6 割である。この図によると、接着剤系の場合も消費される NCO 基量の経時変化は前述の $\text{H}_2\text{O-MDI}$ 系と類似した傾向を示す。反応開始後、数時間までは NCO 基の消費は多いが、その後、消費傾向はゆるやかになり、50 時間経過後

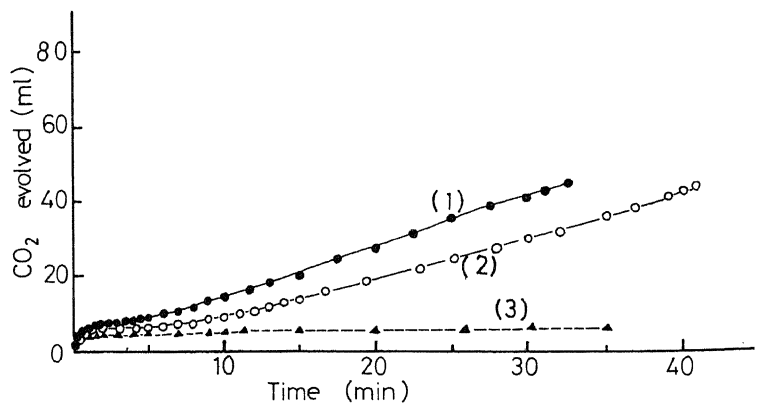


Fig. 3. Carbon dioxide evolved from (1) PVA・SBR emulsion + AE 20 phr (NCO 0.12 mole), (2) PVA・SBR emulsion + AE 10 phr (NCO 0.06 mole) and water-isocyanate system, (3) water + AE 20 phr (NCO 0.12 mole).

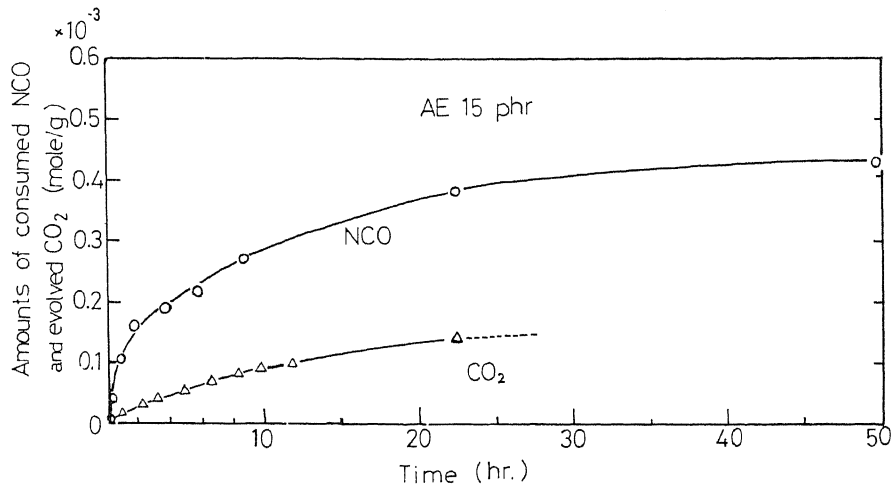


Fig. 4. Amounts of isocyanate consumption and carbon dioxide evolved in the aqueous vinyl polymer solution-isocyanate adhesive system (initial NCO group concentration: 0.6×10^{-3} mole/g).

ではほぼ平衡に達している。

また、 CO_2 放出曲線も H_2O -MDI 系と同様な傾向を示し、いずれの反応時間の場合も消費 NCO 基量のうちの $1/3 \sim 1/4$ の NCO 基量が CO_2 の放出に寄与している。3.2 節で述べた H_2O -MDI 系の種々の素反応は接着剤系でも同様に生ずると考えられるが、両系において消費 NCO 基量に対する脱炭酸量の割合が同一であることから誘導体の生成比率もほぼ同一と考えられる。したがって、接着剤中には多量のイソシアネート誘導体（ユリア、ビウレットあるいはカルバミン酸無水物）が生成していることが示唆される。勿論、NCO 基と PVA の水酸基による架橋反応（ウレタン結合生成）も起っていると考えられるが、前述のように脱炭酸量の 2~3 倍のイソシアネート基がほぼ同時に消費されるとの推定が正しいとすれば、このウレタン結合の生成は主反応とは思われない。

しかし、実際に接着剤として使用する際は反応時間は長く、その過程で水分も脱却する。したがって、NCO 基消費速度は遅く、多量の NCO 基が接着剤中に長期にわたって残存すると考えられる。

3.3 接着剤皮膜中の残存イソシアネート

この接着剤は前述のように、水分が消失されない密封状態では反応が非常にゆるやかである。実際には接着剤を塗付したあと皮膜化する際には水分の逸散がともなうので、反応速度は異なる。そこで、ここでは接着剤皮膜となった場合に残存している NCO 基量を定量した。ただし、サンプルはアルミ箔上で

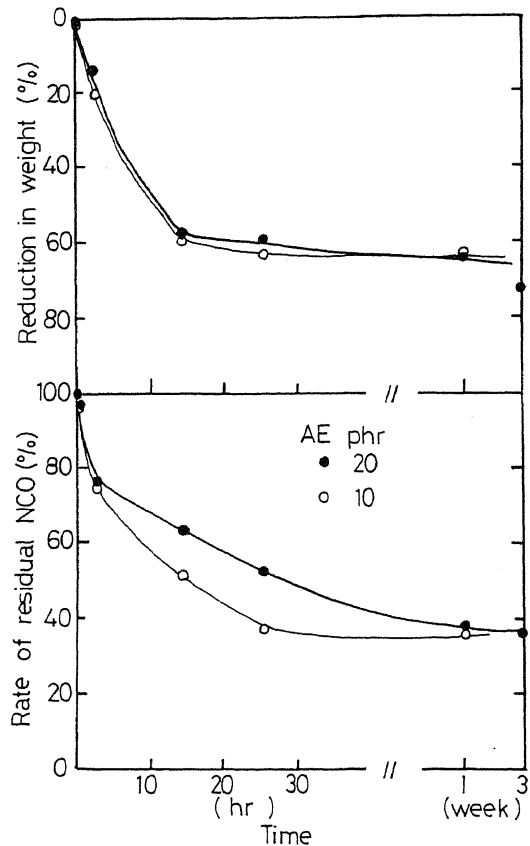


Fig. 5. Rate of residual isocyanate groups and the reduction in weight for aqueous vinyl polymer solution-isocyanate adhesive films.

皮膜 (4~5 g, 0.5~1.0 mm 厚) を作製して室温放置した。

Fig. 5は接着剤皮膜のNCO基量の残存率と接着剤の重量減少率を示す。AEは10, 20 phrである。接着剤塗付後2~3時間では、いずれのAE添加量の場合も初期NCO基量の80%程度が残存しているが、その後はゆるやかにNCO基は消費され、1週間後でもまだ40%のNCO基が残存している。一方、水分の逸散などによる接着剤の重量減少(溶媒なども一部含まれる)は10数時間でほとんど平衡に達する。この重量減少はAE添加量にかかわらず同傾向を示す。また、NCO残存率はAE添加が多い方がやや大きいが、1~3週間経過するとはほぼ同程度(約40%)になる。

3.4 イソシアネート誘導体の粘弾性

AEと水を混合して生成したイソシアネート誘導体は硬化しても皮膜化しない。そこで、この誘導体の相対剛性率の温度依存性をTBA法によって求めた。結果をFig. 6に示す。常温硬化の誘導体(1)の相対剛性率 G' は -80°C の低温域から 80°C 付近まではほとんど変化しない。しかし、 100°C 以上になると G' が低下しはじめ、 130°C 付近に減衰率(λ)のピークが認められる。一方、加熱処理を施した誘導体(2)は(1)に比較し、 G' の低下しはじめる温度がやや高温側にシフトする。すなわち、加熱処理によって誘導体はさらに硬化が進行したと考えられる。

室温硬化の誘導体に含まれている残存イソシアネート基やカルバミン酸無水物などがTBA測定中の

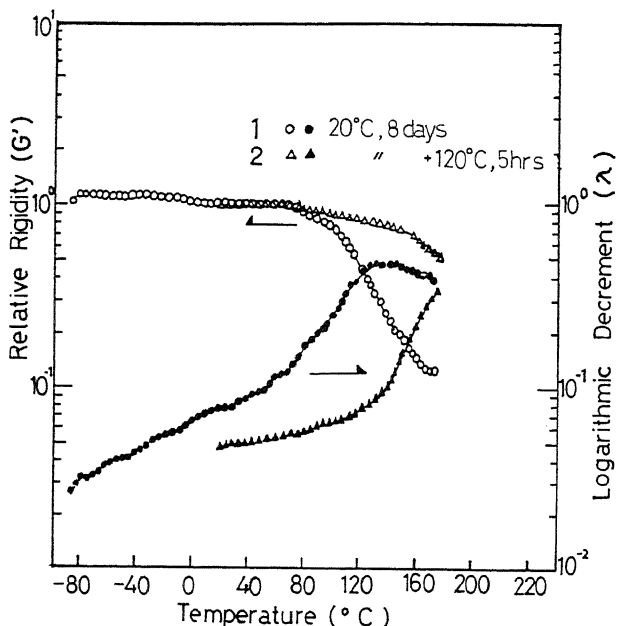


Fig. 6. Torsional braid analysis of isocyanate-derivatives.

高温域(100°C 以上)で反応あるいは熱解離はじめ、これが G' に影響をおよぼしていると推察されるが、いずれにしてもNCO基が水と反応、あるいは自己縮合してできる誘導体は低温から 100°C 程度までは粘弾性があまり変化しない三次元化した物質と考えられる。

3.5 イソシアネート誘導体を物理的に混合した接着剤の動的粘弾性

AE-水によって生成したイソシアネート誘導体をボールミルで微粉末化し、DMFで1日浸漬処理後IR分析を行なったところ、NCO基の存在は認められなかった⁴⁾。この処理粉末をPVA・SBRエマルジョンに0-40部(重量比)添加してフィルムを既報²⁾のようにして作製した。そのフィルムの動的粘弾性測定結果をFig. 7に示す。接着剤系(●印)の動的粘弾性は、従来から述べているように^{2), 3), 6)}、 200°C 付近以上の高温域におけるゴム弾性域で貯蔵弾性率 E' の増加がみられ、架橋構造を有していることが認められる。充てん高分子材料と未充てん高分子材料との相対剛性率はKernerの式¹³⁾により、充てん剤の体積分率に依存し、それが増加するほど相対剛性率が增大するといわれる。図では25 wt-parts以下の場合では無添加系に比較し弾性率はそれほど変化しないが、40 wt-parts添加になると、充てん高分子材料と同様に E' 上昇に大きく影響している。とくに、 80°C 以上における E' 低下の傾向は添加量が多い系

の方がゆるやかになり、 180°C においても E' 値は約 $5 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ とかなり保持されている。Seefriedらはポリオールとイソシアネートとの反応に水を混合して成型したウレタンポリマーは水の添加量が多いほどゴム状領域における貯蔵弾性率が高いことを認めている¹⁴⁾。

このように物理的に誘導体を混合した場合の相構造はPVA・SBRが連続相になり、誘導体粒子は分散相となると思われる。一方、すでに粘弾性挙動の解析に基づいて報告³⁾したように、実際の接着剤系では水溶化しているPVAとこれら誘導体は連続相を形成し、SBRは分散相になると思われる。系の貯蔵弾性率は連続相のそれに強く支配され分散相の効果が少ないことを考えると、今回の物理的混合で見られた誘導体の弾性率上昇効果よりも、実際の接着剤系ではさ

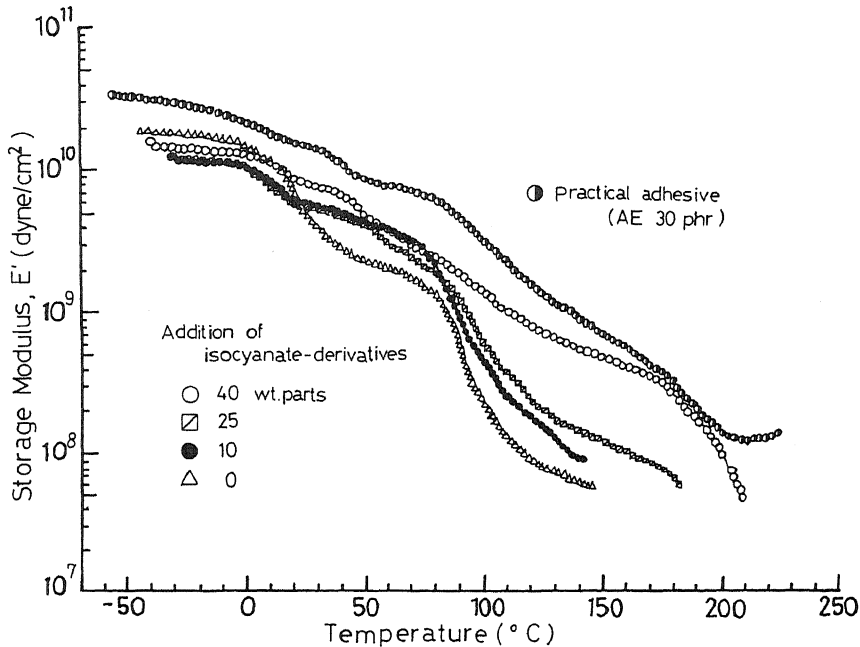


Fig. 7. Dynamic storage moduli of PVA-SBR films blended mechanically with isocyanate-derivatives in various ratios.

らに強い効果が予測できる。

しかし、誘導体粉末を混合した系では接着剤系でみられたような高温域におけるゴム状平坦部は現われず、 E' は再び低下する。このことは実際系での架橋剤によるPVAの架橋を裏づけるものである。

3.6 結論

水性ビニルウレタン系接着剤の架橋剤であるイソシアネート基の反応メカニズムについて、 H_2O -MDI系や実際の接着剤系における残存イソシアネート基(NCO)と放出炭酸ガスを経時的に定量した。また、水とNCO基によって生成するイソシアネート誘導体等の粘弾性への影響を検討した結果、次のことを得た。

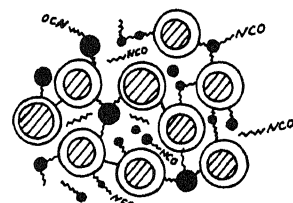
(1) NCO-水の反応における消費NCO量と脱 CO_2 量を検討したところ、脱 CO_2 に関与するNCO量の2~3倍のNCO量が他の反応に消費される。このことから、脱 CO_2 によってカルバミン酸から生成するアミンは瞬時にイソシアネートと反応して、ユリアやビウレットなどの生成に関与していることがわかる。

(2) 接着剤系でも消費NCO量と脱 CO_2 量を比較すると(1)と同じような結果であった。このことから、接着剤系には多量のユリア残基やビウレット残基が生成していると思われる。MDIはジイソシアネート(二官能性)であるので、ユリア結合生成の自

己縮合だけでは高分子化しても線状高分子となるが、ビウレット結合を生成すれば三次元化する。

(3) イソシアネートと水だけから得られる誘導体固型物の物性を検討すると(2)で述べたように三次元化していることが確かめられた。これはかなり硬い物質であり、ラテックスと物理的に混合した場合、弾性率を上昇させる効果をもつ。しかし、高温域でのゴム弾性に基づく E' 平坦部が認められたが、これはPVAの架橋による効果と考えられた。

(4) 以上のことから、接着剤の相構造を検討したモデル図をFig. 8に示す。すなわち、ユリア、ビウレット残基など多量の誘導体が生成され、PVAを直接MDIで架橋したもの、充てん物となっているものなど複雑な化学結合が共存していることが考えら



- Poly(vinyl alcohol)
- ◐ Poly(styrene-co-butadiene)
- Cross-linked isocyanate-derivatives
- ~ Linear isocyanate-derivatives

Fig. 8. Model network structure of aqueous vinyl polymer solution-isocyanate adhesives.

れる。なお、この系の接着剤の相構造については、現在電子顕微鏡により検討を行なっている。

文 献

- 1) 日本接着剤工業会規格 JAI-9-1981, 水性ビニルウレタン系木材接着剤
- 2) 滝 欽二, 水町 浩, 山岸祥恭: 木材誌, **24**, 4, 237-242 (1978)
- 3) 滝 欽二, 水町 浩, 山岸祥恭: 木材誌, **25**, 3, 216-224 (1979)
- 4) 滝 欽二, 八木繁和, 山岸祥恭: 木材誌, **26**, 2, 81-86 (1980)
- 5) 滝 欽二, 富田文一郎, 水町 浩: 木材誌, **28**, 3, 143-149 (1982)
- 6) 滝 欽二, 富田文一郎, 水町 浩: 木材誌, **28**, 3, 150-155 (1982)
- 7) 岩田敬治: 「ポリウレタン樹脂」, p.9, 日刊工業新聞社 (1978)
- 8) 日本特許公報: 昭 51-30576, 昭 51-30577
- 9) 高分子学会編: 「単量体 II」, p.199, 共立出版 (1977)
- 10) 中村茂夫: Torsional Braid Analysis, 高分子, **16**, 833-841 (1967)
- 11) Naegeli, C., Tyabji, A., Conrad, L., Litwan, F.: *Helv. Chim. Acta.*, **21**, 1100-1126 (1938)
- 12) Shkapenko, G., Gmitter, G.T., Gruber, E.E.: *Ind. and Eng. Chem.*, **52**, 7, 605-608 (1960)
- 13) Nielsen, L.E., (小野木重治訳): 「高分子と複合材料の力学的性質」, p.239, 化学同人 (1978)
- 14) Seefried, Jr.C.G., Whitman, R.D.: *J. Cellul. Plastics*, **10**, 171-179 (1974)