

## 다가올 木材化學時代

李 鍾 潤\*

산에 나무를 심자는 말은 어디에서나 들을 수 있지만 심어서 키운 나무를 어떻게 할 것인가에 대해서는 그다지 關心이 없는 것 같으며, 나무라면 무엇이든지 심어도 좋다고 생각하는 傾向이 있는 것 같다. 조림도 중요하지만 利用 역시 중요한 것이다.

木材化學이란 生疎한 말 같지만 熱分解에 의한 木炭과 副産物의 製造에는 긴 역사가 있으며 새로운 문제는 아니다. 그리고 學門의 體系는 오래부터 確立되어 왔으며 專門書籍이 나온 것도 벌써 半世紀 以前의 일이다.

종이의 歷史는 B.C 3700年頃에 誕生하여 우리의 生活必需品로 없어서는 안 되게끔 되어 있다. 木材化學에서는 木材를 化學的으로 加工處理를 主로 行하여 木材主成分을 對象으로 하지만 木材를 處理하여 纖維로 分離시킨 다음 物理的으로 利用하는 方法으로 大別할 수 있다. 그러므로 木材를 化學的으로 利用할 때에는 木材의 量은 體積보다 重量(比重)이 重要하다. 例컨대 포플러의 材積生長量이 소나무의 3배였다고 假定하고 그 比重이 1/3이라고 한다면 化學的 加工原料로서는 포플러가 우수하다고만은 할 수 없을 것이다.

지금부터 約 20餘年前 日本에서 高分子學會主權로 工業原料로서의 石油化學製品 (petrochemicals), 石炭化學製品(coalchemicals) 및 木材化學製品(wood chemicals)의 現況과 問題點에 關하여 論議된 일이 있었다. 그후 石油化學製品은 近代産業 發達の 軸으로서 크게 脚光을 받아 왔으나 木材化學製品의 기여도는 비교적 미미하였다. 그러나 最近 石油 cost의 暴騰 및 資源的으로 본 石油의 有限性은 무한한 再生産 資源인 植物 特히 木材로 關心을 集中하지 않을 수 없게 되었다.

1975年 5月 美國의 New York 州立大學에서 第8回 cellulose會議가 開催되어 主題로서 wood chemicals 未來에 의 挑戰이 採用되었다. 이 國際會議에는 19個 國에서 400名 以上이 參加한 從來에 보지 못한 大盛況을 이루었다. 이것은 木材化學製品에의 關心이 世界的으로 높아지고 있다는 生생한 증거라고 할 수 있다. 여기에서는 木材組成의 概要를 간단히 說明한 後 Wood-

chemicals의 現狀을 ligno chemicals (lignin 化學製品) 및 cellulose chemicals (cellulose 化學製品)을 中心으로 論하고 今後의 發展의 方向을 整理코져 한다.

### 1. 木材의 化學的 組成

木材의 主成分은 多糖類의 cellulose, Hemicellulose (polysaccharide) 및 芳香族物質인 Lignin (木質)으로 構成되어 있으며, 副成分으로는 灰分(主로 無機物), 油脂, 樹脂, 精油, tannin, 色素, 含窒素化合物 등을 들 수가 있다. 主成分은 細胞를 組成하는 成分으로 細胞와 細胞를 接着하는 成分이다. 철근 콘크리트가 등과 나무를 比較하여 간단히 설명 할 것 같으면 Cellulose는 철근에 해당하고 Hemicellulose는 철근을 연결하는 가는 철사로 비유할 수 있으며 Lignin은 콘크리트라고 생각한다면 이해하기 쉬운 것이다.

木材의 主組成分은 Cellulose 45~50%, Hemicellulose 15~20%, lignin 20~30% 정도이며 이것의 合計量은 90%에서 90數%에 達하고 있다. 한편 副成分은 細胞壁에 推積하고 있는 것도 있지만 普通 細胞의 內腔이나 特殊組織內에 存在하며, 直接 또는 間接的으로 樹木의 生活作用에 關係하고 있다. 또 副成分量은 樹種에 따라 현저하게 相違하여 特定한 樹種에만 偏在되어 있는 것도 많다. pulp製選과 같이 木材主成分만이 利用될 때에는 原料로서의 優劣은 있지만, 全樹種이 利用可能하다. 그러나 木材副成分이 利用될 때에는 特定한 樹種만이 對象이 된다. 즉 고무나무에서만 천연고무가 생산되는 것과 같은 것이다. 그리고 木材의 成分은 樹種, 採取部位 및 生育場所에 따라 다르다. 즉 강원도산 소나무와 제주도산 소나무의 成分含量이 同一하지 않다는 것이다.

### 2. 木材化學製品의 現狀

木材에서 製造되어지는 化學製品의 全部를 木材化學製品이라고 간주한다면 表 1에 總括되어 있는 것과 같이 많은 種類가 있으며 用途 역시 多方面에 걸쳐 使用되고 있다.

木材化學製品의 將來는 木材의 主要成分인 Cellulose.

\*慶北大學校 農科大學

표 1. 木材化學製品

Cellulose	Rosin
Rayon cellophane	Terpene
Cellulose 誘導體	Tall oil
Lignosulfonate	Tall oil-rosin
Vanillin	Tall oil 脂肪酸
Thiolignin	樹皮成分
Dimethyl sulfide	Hemicellulose
Yeast → Ribo核酸	Furfural
Ethanol	Glucose.

Hemicellulose 및 lignin의 用途가 擴大될 것인가 아닌가에 달려있다. 특히 現在の 추세로 볼때 pulp 및 製紙生産量의 增加는 周知의 사실과 같이 점차적으로 늘어날 것은 누구도 否認할 수 없다. 그리고 pulp 生産量과 GNP, 一人當 종이 消費量과 平均國民所得의 순위가 잘 一致하고 있으므로 pulp 生産量과 종이 消費量만으로도 充分히 國民의 生活水準을 짐작할 수 있는데 까지 도달해 있다. 1976年度 pulp生産量은 美國이 約 4,400萬 ton, 캐나다가 約 1,900萬 ton, 日本이 約 1,000萬 ton이나 우리나라는 約 100萬 ton 정도이며 일

인당 종이 消費量이 各各 267.1kg/year, 195kg/year, 132.5kg/year인데 비하여 우리나라는 24kg/year이다. 그런데 化學 pulp製造과정中 廢液中에 排出되는 lignin 및 糖類의 量은 30%를 超過하고 있지만 이들의 回收利用은 現今에 만족할만한 것이 되지 못하고 있다. 우리나라와 같이 그다지 化學 pulp生産量이 많지 않을경우엔 크게 問題視되지 않고 있지만 日本의 경우에는 公害産業으로 烙印이 찍혀 非難을 받아 왔다. 즉 HED-ORO라는 新語를 만들어 낼 정도로 河川, 運河, 港灣等의 汚染 및 惡臭등의 公害産業으로 등장하였다. 그러나 現在는 技術的으로 이러한 公害問題는 거의 解決이 되었다.

原木의 化學的 利用方法으로 소련에서는 木材 加水分解法에 의한 lignin 및 糖類를 製造하고 있다고 하나 詳細한 것은 發表되지 않아 不明이지만, furfural, 結晶 glucose 및 飼料等を 製造할 것으로 생각되어 진다. 또 先進國에서는 sulfite pulp (亞硫酸製 pulp, SP), kraft pulp (硫酸鹽製 pulp, KP) 製造排液에서 lignin 및 糖製品을 만들고 있다. 간단히 製造過程을 表示하면圖 1과 2와 같다.

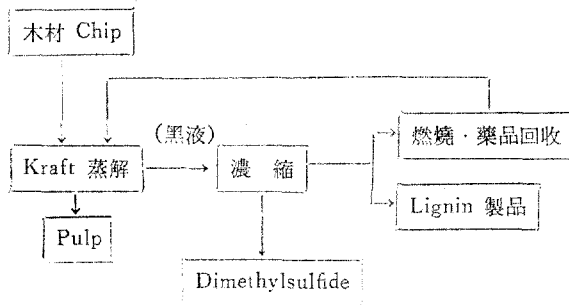


圖 1. Kraft 黑液中的 lignin 製品

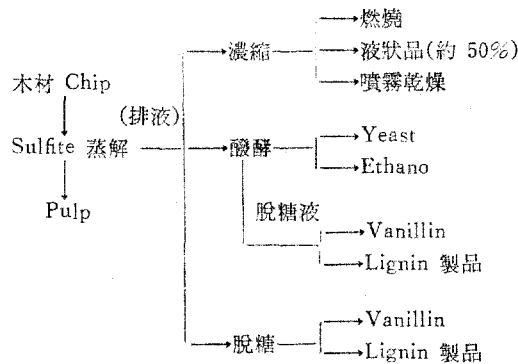


圖 2. Sulfite 排液中的 lignin 및 炭水化物的 利用

### 3. 糖의 利用

木材糖化는 19世紀부터 시작되었지만 cost 때문에 戰時 이외는 그다지 利用되지 않았으며 우리나라에서도 일제시대 때 신의주에서 日本人에 의하여 酒精工場이 稼動된 事實이 있지만 現在로서는 原木를 使用하는 木材糖化는 소련에서만이 行해지고 있다고 한다. 이 理由로서 생각되어지는 것은 시베리아에서 공급되는 木材의 cost가 중동등지에서 輸入해야 할 石油 cost 計算으로 現지에서 공급되는 것이 유리하다는 것과 외화 절약에 의한 방법으로 행해졌다고 할 수 있다.

rayon, cellophane 등의 原料 pulp를 製造하는 溶解用 sulfite pulp工場의 大部分은 廢液中의 糖類를 利用하여 ethanol (針葉樹의 排液에서)이나 酵母(闊葉樹의 排液에서)를 製造하고 있다.

酵母는 주로 家畜飼料로서 利用되어지고 있으며, 또 酵母에서 抽出되어지는 ribo 核酸은 化學調味料, 醫藥品, 植物호르몬 등의 原料로서 使用되며, 今後에 發展이 期待되는 研究分野이기도 하다. 一例로 現在 日本의 酵母 및 ribo核酸의 生産量은 各各 21,000ton/月과 120ton/月이다.

hemicellulose의 xylan을 酸 또는 酵素를 使用하여 加水分解에 의하여 얻어진 單糖(xylose)를 出發物質으로 하여 furfural(48%)의 製造와 還元하여 醫藥用으로 사용할 수도 있다.

### 4. Lignin의 利用

sulfite pulp排液에서 lignin 化學製品的의 生産現況을 正確히 把握하는 것은 困難하지만 지금까지 알려진 製品數는 約 200種類에 達한다고 報告되어져 있다. 表 2에 主要한 sulfite lignin 製品을 表示하였다. 이 중에서 콘크리트 分散劑로서의 用途가 가장 많고 粉鑛造粒劑, 시멘트分散劑의 順序로 되어 있다. 이 밖에도 lignosulfonic acid (lignin sulfonic acid)에서 vanillin을 製造하여 이 vanillin은 食料品의 香料 또는 醫藥品의 原料로서 많이 使用된다.

kraft pulp廢液에서 製造되어지는 lignin을 thiolignin이라 하며, 排液에서 DMS 및 DMO가 製造되어지고 있다. DMS는 kraft pulp 廢液의 濃縮液에 硫酸을 넣어 加熱하면 얻어지고, 이 生成은 lignin中的 methoxyl基에 由來한다. DMS는 容易하게 酸化하여 溶劑, 醫藥品 등에 많은 用途를 가진 DMSO가 된다. 그러나 kraft 黑液에서의 lignin製造에 대해서는 現在 日本에서는 中止하고 있으며 世界的으로도 減産의 傾向에 있다. 이 理由의 하나로 Kroat pulp 製造廢液中의 lignin

은 蒸解藥品을 回收할 때에 熱源으로서 利用되어지고 있으며, 특히 最近과 같이 燃料 cost가 높아져 附加價値가 높은 lignin 利用이 發見되지 않는한 現在로서는 燃料로서 使用되는 것이 가장 좋은 방법이라 할 수 있다.

그리고 觀點을 바꾸어서 lignin 利用上의 問題點을 생각해보면 前述한 것과 같이 現在 많은 種類의 lignin 化學製品이 市販되고 있지만 lignin에서만 生産해 낼수 있는 製品은 예식하게도 lignin 分解物인 vanillin을 除外하고는 보이지 않는다. 이 理由는 한마디로 말해서 lignin의 化學構造에 있다고 할 수 있다. 例를 들면 分散劑로서의 sulfite lignin의 性能은 分子量에 크게 依存한다. 그러나 最適 分子量 範圍로 製品化하여 分散能을 높이는 것은 cost의 理由로 보아 困難하다. 프라스틱 原料로서의 lignin은 自體의 높은 粘度와 暗褐色 때문에 作業性能率을 저하시키며 使用하는 場所가 限定되어진다. 1974年 美國의 化學 pulp 生産量은 3,600萬 ton이며, kraft pulp 3,200萬 ton, sulfite pulp 400萬 ton 이었다. 여기에서 얻어지는 廢水中의 lignin量은 thiolignin이 약 1,600萬 ton ligno sulfonic acid (ligno sulfonate)鹽이 약 200萬 ton이다. 現在 利用되고 있는 量은 극히 적은 一部가 lignin 化學製品으로서 分離利用되고 있을 뿐이다.

今後에 期待되는 lignin利用法으로서 lignin分散劑, 土壤改良劑, lignin 接着劑, lignin 複能樹脂, 補強劑 (Reinforcement agent) 및 附加價値가 높은 分解物 등을 研究 開發하는 것이다. lignin을 分解하여 有用한 低分子 phenol類의 製造는 많은 研究<sup>(13)</sup>가 있었으며 水素添加分解法, alkali 分解法, 熱分解法等 그외 여러가지가 있다. 그 中에서도 過去 20年來 注目되어 온 分解法으로서는 水素添加法이 있지만 分解中間 生成物의 種類가 너무 많고 이들中 多量 生成된 成分이 거의 없는 狀態이므로 特定物質의 單離가 어려운 실정이다. 이점은 水素添加 分解法에 限한 것만이 아니지만, lignin 分解에 있어서 分解物의 種類를 制御함과 同時에 收率을 높여 分解物을 經濟的으로 分離할 수 있는

表 2. 主要한 Sulfite lignin 製品.

콘크리트分散劑	豆·煤炭, 造性炭
粉鑛造粒劑	Carbon black
시멘트分散劑	農藥造粒劑, 分散劑
窯業用粘結劑, 分散劑	油井採掘泥水用分散劑
肥料用造粒劑	石膏 board用添加劑
土壤改良劑	프라스틱用添加劑
染料, 顔料用分散劑	鑄型用粘結劑

方法의 確立이 絶실히 요청된다. 빠른 시일내에 木材 chip나 lignin에서 附加價値가 높은 分解物이 製造될 것을 기대하고 있다.

### 5. 石油를 대신할 原料로서의 木材

1973年 石油危機 以前の 十年은 木材 Cost의 上昇에 對하여 石油化學製品의 cost는 계속 下落하는 傾向이 있었다. 그래서 合成 pulp, 合成 film紙의 cost가 木材 pulp에서 製造한 종이의 cost보다 싸게될 날이 가깝다 고 期待한 일도 있었으며 合成紙 分野의 研究도 많이 行해져 왔었다. 그러나 이러한 期待는 1973年을 한계 로 무너졌다. 最近에는 石油化學製品과 木材化學製品의 cost가 同一할 것이라고 생각하는 사람까지 나오게 되었다.

最近 美國 North Carolina 大學의 Goldstein教授<sup>(1)</sup>는 興味 있는 試算을 하였기에 소개 한다. 1973年 美國 프 라스틱 非 cellulose系纖維 및 合成고무의 生産量은 2,200萬 ton/年으로 이것의 原料 全部를 木材化學製品 으로 充당하여 試算하면 表 3과 같이 된다. 即 cellulose 3,200萬 ton, lignin 1,600萬 ton이 必要하며, 이것은 木材 約 6500萬 ton에 해당하며, 美國에 있어서 pulp 用 原木 使用量과 거의 같은量 이다.

그위에 木材化學製品으로서 要求되는 原料木材의 性 質은 製材用. 合板用木材에 要求되는 性質과 반드시 一 致할 必要는 없다. 때로는 古紙나 草本類 및 農業廢棄 物을 原料로서 使用될 수 있다. 同教授의 試算은 相當 히 樂觀的이라고도 할 수 있지만 最近과 같이 石油cost 의 高騰이 한번더 반복된다면 그만큼 木材化學製品의 登場이 빨라 질 것이다. 그러나 이러한 생각에 悲觀的 인 견해를 가지는 사람들도 있다.<sup>(2)</sup> 그러나 멀지않은 將來에 木材化學製品과 石油化學製品의 경쟁이 可能할 것이며, 이에 대한 研究開發이 重要하다고 생각된다. 그리고 石油化學製品을 木材化學製品으로 製造하는 것 은 技術的으로 대부분 가능하다.

### 6. Cellulose의 利用

cellulose 化學製品은 주로 從來부터 纖維 및 film으 로 利用되어 왔으나 이 외에도 cellulose에서 製造되는 glucos의 化成品 및 cellulose 誘導體 등이 있다. 이들 을 더욱 開發함으로써 cellulose 化學製品의 將來性은 期待할 수 있을 것이다.

cellulose에서 glucose를 製造 할 때에 從來에는 酸加 水分解法이 採用되어 왔지만 그 收率은 約 50%에 지 나지 않았다. 이 收率을 높이기 위하여 酸加水分解法 의 諸條件을 檢討함과 同時에 cellulose 自體의 反應性

을 높일 必要가 있다.

또 cellulose의 微生物分解에 의한 glucose를 製造하는 것도 에너지 절약으로 興味が 있으며 現在 많이 研究 되고 있는 分野이기도 하다.

cellulose는 剛直한 直鎖狀高分子이며, 親水性이면서 水不溶性이며, 結晶部分과 非結晶部分이 存在하며, 人 畜에 無害한 特徵을 가지고 있다. cellulose 自體의 構造는 대단히 精巧하기 때문에 cellulose 誘導體는 今後 研究에 따라 단지 機能을 메꾸어 나가는 것이 아니고 協 奏的으로 새로운 機能(選擇吸着性, 이온交換性, 電導性 生, 生物活性, 醫用活性等)을 가진 cellulose 化學製品 으로서 登場할 것이다. 그리고 cellulose 誘導體開發研究 에 관하여 좋은 總說<sup>(3,4)</sup>도 있다. 그리고 cellulose溶劑 의 研究도 무시할 수 없다. cellulose에 存在하는 非結 晶部分 및 結晶部分 때문에 그대로 多量의 官能基를 均 一하게 導入하기는 困難하다. 그래서 cellulose를 溶劑 에 溶解시켜, 均一反應이 可能하여진다면 이 問題의 解 決은 물론 生成한 機能性 cellulose를 粉末, 纖維 및 film 等 任意의 形態로 單離할 수 있을 것이다. 現在提案되 어지고 있는 cellulose用 有機溶劑로서는 DMSO 및 DMF와 有機 amine類, 無水 chloral, 鹽化 nitrosyl (NoCl), 四級 pyridine鹽, 四酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 등의 混 合溶媒<sup>(5)</sup>, DNSO와 paraformaldehyde의 混合溶媒等<sup>(6)</sup> 이 있다. 世界的으로 보아 cellulose 誘導體의 研究는 今後 점점더 進展할 것은 말 할 必要도 없다.

여기에서는 木材化學製品의 利用狀況 및 問題點을 열거하고 石油 및 木材化學製品의 cost를 相對的으로 比較하는 것은 큰 意味가 없기 때문에 cost的인 考察 은 省略 하였다. 木材에서 現在 프라스틱, 合成纖維및 合成고무의 大部分을 製造하는 것은 技術的으로 가능 하다. 물론 지금 당장의 問題이기도 않고 今後에도 石 油 cost의 인상이 木材 cost보다 高率로 進行한다면 그 만큼 木材化學製品 時代는 빠르게 될 것이며, 또 石油 埋藏量의 有限성과 木材의 無限한 再生産性을 생각해 보면 멀지 않은 장래에 木材化學製品時代가 다가올 것 은 사실이다.

表 3. 프라스틱, 纖維, 고무의 生産量 (1973年美國 및 lignocellulose의 必要量 (×1000 ton)

	生産量	lignoellulose 推定値
plastic	11,940	
Epoxy	110	275 (L)
Polyester	1525	1,320 (L)
Urea	435	
Melamine	85	

Phenol, tur acid	695	1,740 (L)
Polyethylene	4,220	13,250 (C)
Polypropylene	1,080	3,400 (C)
Polystyrene	2,510	6,300 (C)
Polyvinyl Chloride	2,280	3,100 (C)
Synthetic fiber	3,835	
Cellulose	680	
Rayon	450	
Acetate	230	
Non-Cellulose	3,155	
Nylon	1,090	2,700 (L)
Acryl	370	1,160 (C)
Polyester	1,450	3,600 (L)
Olefin	245	700 (C)
Synthetic rubber	2,895	
Styrene-butadiene	1,695	7,500 (C)
Butyl	175	800 (C)
Nitrile	95	300 (C)
Polybutudiene	370	1,670 (C)
Polyisoprene	130	
Ethylene-Propylene	130	410 (C)
Neoprene가타	300	

L; Lignochemicals, C; Cellulose chemicals.

끝으로 現在 木材化學分野에서 가장 큰 관심사는 人間の 衣食住를 해결하자는데 있다. 즉 1) 主食인 穀類를 재배하는 것과 같이 化學的構造上 β-結合한 直鎖狀 高分子인 cellulose를 短期間내에 大量生産할 수 있는 植物을 찾아내는것이며, 2) 木材를 100%以上으로 利用하는 方法의 하나로 木材 pulp性質의 改良 및 收率을 높이기 위한 各種의 處理이며, 3) 微生物을 利用한 木材의 糖化, 飼料化 및 pulp이다. cellulose植物의 短期大量生産의 研究의 一例로 1977年 6月 日本纖維學會에서 興味있는 발표가 있었다. 즉 마닐라삼의 조적배양에 의하여 一年間에 3年生과 같은수확량을 얻을수 있다는 것이었다. 그외에도 低木類의 pulp化法의 論文도 많이 나왔었다. 이것은 조금 異質적인 것이지만 브라질에서는 아마존강 유역의 미개발 木材를 利用하기 위하여 팔프공장이 설치된 100萬 ton 짜리 배를 日本에 주문하여 그 一部가 지난 2月 11日 日本을 떠나는 것을 본적이 있다. 그리고 日本은 브라질과 Eucalyptus를 계약 재배하고 있다. 이 木材는 15年生以上の 것은 抽出成分이 많으므로 pulp用材로서는 不適當하여 진다. 그리고 조림할 묘목을 비닐하우스의 公장에서 집약 육묘한 後에 조림하고 있는것이다.

다음으로 木材 pulp의 性質 및 收率을 높이는 方法으로 放射線에 의한 親水基의 重合 pulp化의 改良 및 새로운 pulp化, 公害問題와 관련하여 산소, 오존 및 有機溶劑等에 의한 化法等이 있다. 有機溶劑 pulp化法中 注目 할만한 것을 열거하면, 各種의 alcohol, 水蒸解法<sup>(7,8)</sup>, triethylene glycol·水·AlCl<sub>3</sub> 蒸解法 methanol·水·NaOH 蒸解法<sup>(11)</sup>, ethanol·水·AlCl<sub>3</sub> 蒸解法 등의 많은 種類가 있다 一例로 美國 New york 州立大學 C, Schuerch 教授는 木材中 lignin의 벤젠核에 水酸基 (107%收率) 같은 親水性基를 導入시켜 pulp 收率의 向上과 性質의 改良을 提案한적이 있다. 물론 이론이나 기술은 미해결인 상태이지만 재미있는 提案 이었다.

끝으로 微生物을 利用한 木材의 糖化, 飼料化 및 pulp 化法이다. 즉 木材에서 단백질이라는 말로 표현되고 있으며 木材를 微生物處理하여 糖化 및 飼料化시켜 그 家畜을 利用하자는 것이다. 그리고 微生物에 의한 pulp 는 現在 어느나라에서나 많이 研究되어지고 있으며, 日本 같은 곳에서는 木材 不足으로 外國에서 chip를 사들이고 있으며, 現在 日本 종이 pulp産業의 原料中 44%가 輸入 chip에 依存하고 있으며 이것을 운반하기 위한 chip 운반전용선은 물론이고 큰공장에서는 자체의 항구까지 보유하고 있다.

그래서 생각되어지는 것으로서 chip 운반전용선에 船積時 chip에 微生物을 撒布하여 運搬期間中 (15~20日) 에 pulp化 시켜 到着時에는 pulp로서 하역하자는 생각이 나올 수 있다. 微生物에 의한 pulp化는 필자가 소속해 있는 研究室에서는 필요한 기초연구를 계속하고 있었다.

또 木材는 pulp化시켜 종이로서 사용하면 일단은 그 사명이 끝난 것으로 생각되어 왔다. 그러나 지금은 이것을 다시 回收 하여 飼料로 利用하기 위한 研究도 行해지고 있다. 現實에 부합되지 않는것 같은 이야기로 들렸을지도 모르지만 앞에 열거한 事實은 물론 보다 유익한 木材化學製品이 出現하여 人間の 衣食住를 포함한 모든 영역의 제품을 생산할수 있는 木材化學時代가 올것을 確信하며 그날을 위하여 木材化學分野에 종사하는 사람들은 研究의 수준과 技術의 수준을 向上시키기 위하여 노력하여야 할 것이다.

\* 이 논문은 1978.7.10 경북대학교에 일부 보도된 바 있다.

### 引用文獻

- 1) I.S. Goldstein ; C & EN, April 21, 13 (1975).

- 2) D.S. Maisel ; Tappi, **61** (1), 51 (1978).
- 3) 大河原信 ; 纖維と工業, **7**, No.6 245 (1974).
- 4) 宇田和夫 ; 纖維と工業, **10**, No.3, 81 (1977).
- 5) 中尾統一 ; 纖維と工業, **4**, 128 (1971).
- 6) D.C. Johnson, M.D. Nicholson, F.C. Haigh; Applied Poly. Symposium, **28**, 931 (1976).
- 7) T.Kleinert, K.Tayenthal ; Z.Angew. Chem, **44**, 788 (1931); U.S. Patent **1**, 856, 567 (1932).
- 8) S.A. Aronovsky, ROSS Aiken Gortner; Ind. Eng. Chem., **28**, 1270 (1936).
- 9) P.L. Grondal, P. Zenczak; Trend in Engineering, **2-3**, 24 (1950).
- 10) G.O. Orth, Jr., R.D.Orth; U.S. Patent **4**, 017, 642.
- 11) 中野準三, 高塚千代子, 大間秀紀 ; 紙<sup>2</sup>技協誌, **30**, 650 (1976).
- 12) 飯塚 堯介, C.F. Wu, K.V. Sarkanen; 第28回 日本木材學會, 1978.
- 13) I.S. Goldstein; Applied Poly, Symposium, **28**, 259 (1975).