

おから含有ポリウレタンの物性に及ぼす水の影響^{*1}

飯 島 美 夏, 中 村 邦 雄

(大妻女子大学家政学部)

原稿受付平成 11 年 2 月 26 日; 原稿受理平成 11 年 9 月 9 日

Effect of Water on the Physical Properties of Polyurethanes Derived from Bean-Curd Refuse

Mika IJIMA and Kunio NAKAMURA

Faculty of Home Economics, Otsuma Women's University, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8357

From the viewpoint of recycling of bio-based resources and environmentally friendly polymers, polyurethanes (PU) were prepared from diphenylmethane diisocyanate (MDI) and polyethylene glycol (PEG) with bean-curd refuse (BCR) as a polyol. Mechanical and viscoelastic properties of BCR-PU containing various amounts of sorbed water were investigated. Stress at break (σ_b) of BCR-PU decreased as the amount of sorbed water increased, while strain at break (ϵ_b) of BCR-PU increased as the amount of sorbed water increased. Dynamic modulus (E') in the glassy region of BCR-PU increased as the amount of sorbed water increased and E' in the rubbery region decreased as the amount of sorbed water increased. It was found that three dispersion peaks of α , β and γ were observed from high to low temperature in the loss modulus (E'') curve. β dispersion at -30 to -20°C was observed in BCR-PU systems while β' dispersion was not observed in PEG-MDI PU. In the wet state of PU, β' dispersion near -80°C was observed. These results indicated that β and β' dispersions were assigned to the molecular motion of the BCR-PU network and the PU networks with water, respectively.

(Received February 26, 1999; Accepted in revised form September 9, 1999)

Keywords: bean-curd refuse おから, polyurethane ポリウレタン, biodegradable polymer 生分解性高分子, mechanical properties 機械的性質, viscoelastic properties 粘弾性的性質, sorbed water 吸着水

1. 緒 言

未利用天然資源の有効利用と地球環境に優しい高分子材料の開発を目指して、これまでに、リグニン¹⁾²⁾, コーヒー粕³⁾, 廃植物油⁴⁾, 茶滓⁵⁾, セリシン⁶⁾, 小麦デンプン副産物⁷⁾などの未利用天然資源を直接ポリオールの一部に組み込んだポリウレタン (PU) を調製し、物性と生分解性を検討してきた。未利用天然資源組込型 PU の強度およびガラス転移温度はこれらの未利用資源含有量の増加とともに高くなり、これらの天然物は PU 中でハードセグメントとして作用することなどを明らかにしてきた。また、土壌中および活性汚泥中での生分解性試験により、生分解性を有すること

が明らかとなった⁶⁾。

使用される環境中には必ず一定の湿度があり、その中に存在する材料はすべて水の影響を受けていると考えられる。特に PU は水による影響が大きいといわれており、未利用天然資源組込型 PU も当然のこととして水分の影響を受け、物性が変化すると考えられる。しかし、吸湿状態の未利用天然資源組込型 PU の物性に関する研究は行われていない。前報⁸⁾では、未利用天然資源としておからをポリオール成分の一部に組み込んだ PU を調製し、乾燥状態の PU の機械的性質を検討した。その結果、おからはイソシアネートとの間にウレタン結合を形成し、PU 合成のポリオールとして利用可能であり、おから含有 PU の機械的性質は調製条件により目的に応じて制御できることが明らかと

^{*1} 本研究は未利用天然資源組込型生分解性ポリウレタンの調製と物性についての一連の研究の第 2 報である。

なった。本研究ではおから含有 PU の物性に及ぼす吸着水の影響を検討するため、吸湿状態の PU の機械的および粘弾性の性質を測定した。

2. 実 験

(1) PU 試料の調製

おから含有 PU は前報⁸⁾の方法と同様に、ポリオールにおから (BCR, bean-curd refuse) およびポリエチレングリコール (PEG), イソシアネートにジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を用いて調製した。おから含有量は (1) 式で計算した。

$$\text{おから含有量} = \frac{\text{ポリオール中のおからの質量}}{\text{ポリオールの質量}} \quad (\text{g/g}) \quad (1)$$

おから含有 PU はおから含有量 0.3 g/g のものを、また比較試料としておからを組み込まない PEG-MDI PU を調製した。調製した PU を真空乾燥した後、飽和塩水溶液を用いて調湿したデシケータ中に約 1 週間放置し、また蒸留水中に約 3 日間浸漬して試料に飽和量の水を吸着させて、物性測定に供した。

(2) 吸湿試験 (秤量瓶法)

秤量瓶の質量を計測し、その中に厚さ 0.14~0.16 mm の PU フィルムを 0.78~0.79 g 入れ、100℃で 30 分間真空乾燥し、絶乾とみなした。温度 25℃中で、塩化カルシウム (相対湿度 (RH) 29%), 硝酸カルシウム (51%), 亜硝酸ナトリウム (65%), 塩化ナトリウム (75%), 塩化カリウム (84%) の飽和塩水溶液および蒸留水 (100%) を用いて調湿したデシケータ中に約 1 週間放置し、吸着後の質量を計測し、PU の吸着水分量 (W_c) を求めた。 W_c は (2) 式により計算した。

$$W_c = (\text{吸湿後の質量} - \text{絶乾質量}) / \text{絶乾質量} \quad (\text{g/g}) \quad (2)$$

(3) 強伸度特性の測定

PU フィルムは幅 5 mm, 試料長約 150 mm にカットし、吸湿試験と同じ方法で水分を吸着させ試料とした。引張試験機 (テンシロン RTA-500, オリエンテック株, データ処理装置付き) を用い、引張速度 5 mm/min, ゲージ間隔 30 mm で吸着水分量の移動が生じないようにポリエチレン袋中の密閉系で測定を行った。測定はそれぞれ 7 回行い、平均値を計算した。破断点応力 (σ_b), ヤング率 (E), 破断点伸度 (ϵ_b), 破断点エネルギー (A) 等を求めた。

(4) 動的粘弾性測定 (DMA)

PU フィルムは幅 5 mm, 試料長約 40 mm にカット

し、吸湿試験と同じ方法で水分を吸着させ試料とした。動的粘弾性測定装置 (DMA, セイコーインスツルメンツ株, DMS 220) を用いて、試料長 20 mm とし、引張りモードで、昇温速度 1℃/min, 測定温度範囲 -150~250℃, 測定周波数 1, 2, 5, 10, 20 Hz の 5 水準で測定を行った。冷却には液体窒素を用いた。乾燥状態の試料は DMA 中で 110℃ 30 分乾燥後に測定した。

(5) PU 吸着水の示差熱分析 (DSC)

PU フィルムを直径約 4 mm ϕ のポンチで打ち抜き、DSC 用アルミニウム製の簡易密閉パンに約 5 mg 入れ、調湿したデシケータ中に放置して水分を吸着させた。また、簡易密閉パンの中に、PU と蒸留水を入れ、一晚放置し、試料と水をよくなじませたものを試料とした。測定法の詳細は既報^{9)~11)}と同様の方法で行った。試料を密閉し、示差走査熱量計 (DSC, セイコーインスツルメンツ株, EXSTAR 6000) を用いて窒素雰囲気中で、昇降温速度 10℃/min で 40℃から -150℃まで降温測定を行い、続いて -150℃から 70℃まで昇温測定を行った。冷却には液体窒素を用いた。結晶化温度 (T_c) は立上がり温度を、融解温度 (T_m) はピーク温度を読み取り、結晶化エンタルピー (ΔH_c) および融解エンタルピー (ΔH_m) を求めた。試料等の秤量はマイクロ天秤 (ザルトリウス株, 精度 0.1×10^{-6} g) を用いた。不凍水量 (W_{nf}) は (3)~(5) 式で計算した。 ΔH_c および ΔH_m を水の結晶化および融解エンタルピーである 334 J/g, 試料質量 (W_s) で割り、自由水量 (W_f) を求めた。 W_c は (4) 式のように W_f と W_{nf} の和で表せるから、 W_{nf} は (5) 式に従って、 W_c から W_f を引いて計算した。

$$W_f = \Delta H / 334 / W_s \quad (\text{g/g}) \quad (3)$$

$$W_c = W_f + W_{nf} \quad (\text{g/g}) \quad (4)$$

$$W_{nf} = W_c - W_f \quad (\text{g/g}) \quad (5)$$

3. 結果および考察

(1) PU の吸着水分量

Fig. 1 におから含有 PU および PEG-MDI PU の等温吸着曲線を示す。おから含有 PU の吸着水分量 (W_c) は PEG-MDI PU より約 0.003~0.019 g/g 高いことが分かる。相対湿度 65% RH での W_c は、おから含有 PU の場合 0.047 g/g, PEG-MDI PU の場合 0.042 g/g となり、おから含有 PU の W_c の方が約 0.5% 高くなった。ここには示していないが、おから粒子の 65% RH での W_c は 0.092 g/g であるが、PU に組み込むこ

おから含有ポリウレタンの物性に及ぼす水の影響

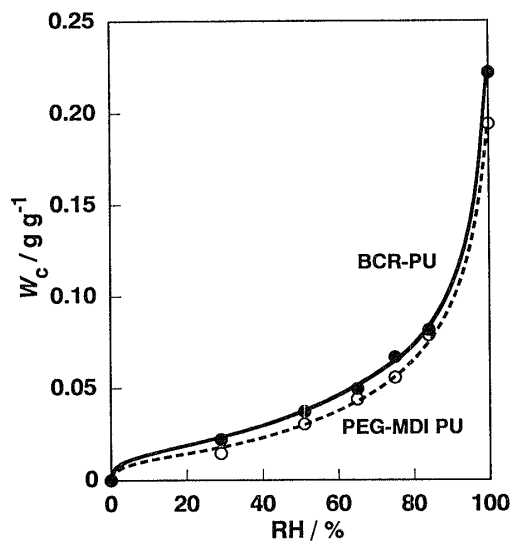


Fig. 1. Adsorption isotherm of PU

とによりヒドロキシル基等⁶⁾の親水基がウレタン結合により消失するため、おから含有 PU と PEG-MDI PU の W_c に大きな差があらわれないと考えられる。

(2) 吸湿状態の PU の強伸度特性

Fig. 2 に RH の異なる雰囲気中で調製した、 W_c の異なる PU の引張試験から得られた S-S カーブを示す。水に浸漬した湿潤状態の PU の結果を wet とした。(a) はおから含有 PU、(b) は PEG-MDI PU の S-S カーブである。PU の強度は W_c の増加とともに低下し、伸度はおから含有 PU の場合増加するが、PEG-MDI PU の場合低下する傾向が認められた。また、降伏点は $W_c=0 \sim 0.067$ g/g のおから含有 PU の S-S カーブには観測され、降伏点伸度は W_c の増加とともに増加したが、 W_c の高いものには認められなかった。

Fig. 3 に PU の S-S カーブから得られた (a) 破断点応力 (σ_b)、(b) ヤング率 (E) および (c) 破断点伸度 (ϵ_b) と W_c の関係を示す。おから含有 PU および PEG-MDI PU の σ_b および E は W_c の増加とともに低下した。これは水分子による PU 分子鎖間の水素結合の切断および可塑化効果によるためと考えられる。 σ_b および E は PEG-MDI PU の場合、 W_c の増加とともに徐々に低下したが、おから含有 PU の場合、 $W_c=0.1$ g/g 付近までは急激に低下し、それ以上では緩やかな低下が観測された。また、 ϵ_b はおから含有 PU の場合、 W_c の増加とともに水の可塑化効果により増加したが、PEG-MDI PU の場合、低下した。一般に PU は水によりウレタン結合部分が加水分解されることが知られている¹²⁾。本実験でも、おから含有 PU および

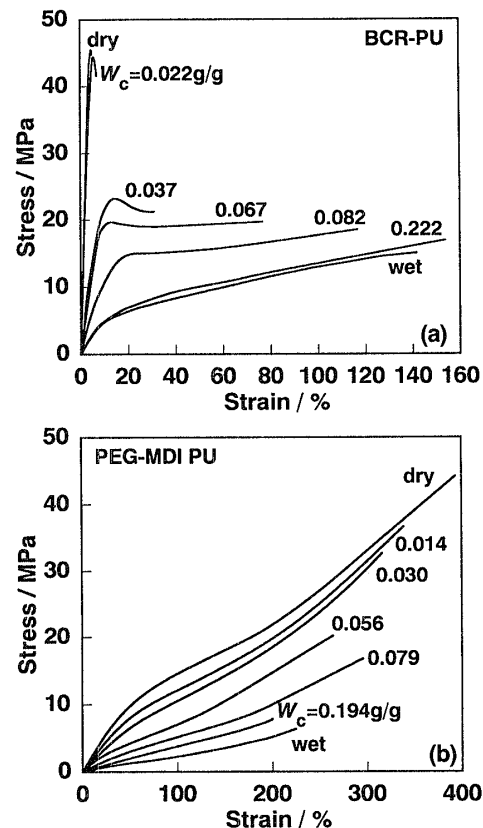


Fig. 2. S-S curves of PU films containing various amounts of sorbed water

(a) BCR-PU, (b) PEG-MDI PU.

PEG-MDI PU に両方の効果があらわれているが、PEG-MDI PU は加水分解により分子鎖の切断の方が強くあらわれ、おから含有 PU は水の可塑化効果の方が強くあらわれたと考えられる。

これらの結果から、PU の強伸度特性は吸着水の影響を受けることが分かった。また、おから含有 PU は PEG-MDI PU に比べ、65%RH でのおからの W_c が 0.092 g/g とおからが吸着水を多く保持するため、加水分解が起こりにくくなり、吸着水は主として可塑化効果を示すと考えられる。

(3) 粘弾性の性質

Fig. 4 に W_c の異なるおから含有 PU の DMA カーブを示す。それぞれ (a) 貯蔵弾性率 (E')、(b) 損失弾性率 (E'')、(c) 損失正接 ($\tan \delta$) の DMA カーブである。吸湿試料の場合、 E' のガラス転移温度付近の急激な減少は W_c の増加とともに低温側から起こり、約 0~100℃にかけて 2 段階に変化する曲線が観測された。 E'' および $\tan \delta$ カーブには、80℃付近に α 分散ピークが現れ、 W_c の増加とともに低温側にすそが広がり、

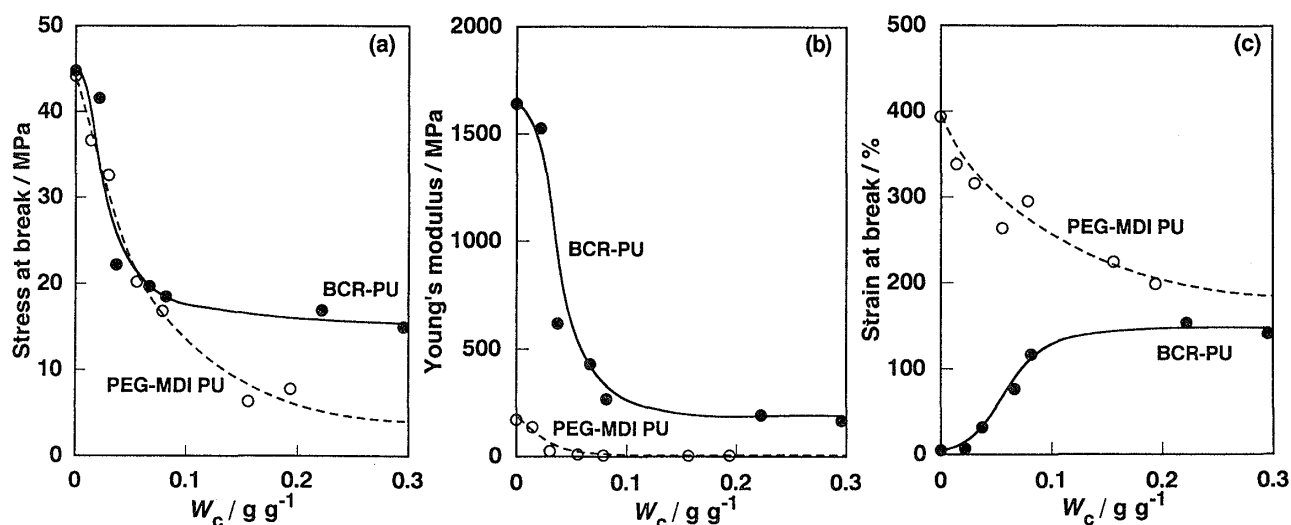


Fig. 3. Relationship between stress at break (σ_b), Young's modulus (E) or strain at break (ϵ_b) of PU and water content (W_c)

(a) σ_b , (b) E , (c) ϵ_b .

幅広いピークになった。これは吸着水の可塑化効果により主鎖の分子運動、すなわちガラス転移が低温側に移動するためと考えられる。また、乾燥状態の試料の場合、 -30°C 付近に β 分散ピークが観測され、吸湿状態の試料の場合、乾燥状態では観測されなかった -80°C 付近の分散が W_c の増加とともに明瞭にあらわれ、分散ピークが大きくなった。 β 分散とはピーク温度が異なり、新たな分散ピーク β' 分散と考えられる。これは吸着水を持つ系でのみ観測され、水とPUの共存した局所的な分子運動と考えられる。このような例は、吸着水を有する毛髪の場合、絶乾状態では観測されない新たな分散ピーク (γ 分散) が -80°C 付近に観測されるという報告¹³⁾があるが、本実験で観測された β' 分散も毛髪の γ 分散と同じ温度付近に観測されたため、水が関与した局所的分子運動であると考えられる。また、 β' 分散は水分率の増加とともに大きくなり、wet試料では γ 分散ピークと重なり、観測されなかった。

Fig. 5に W_c の異なるPEG-MDI PUのDMAカーブを示す。それぞれ(a) E' , (b) E'' , (c) $\tan\delta$ のDMAカーブである。 E' は乾燥試料の場合ガラス転移付近で急激に減少しているが、この減少は W_c の増加とともに低温側に移り、さらに傾斜が急激になっていることが分かる。これは 0°C 付近で観測されることから、吸着水の融解のためと考えられる。また、 E'' および $\tan\delta$ カーブには、高温側から α 分散、 β' 分散、 γ 分散の三つのピークが観測された。乾燥状態のおから含有PUに観測された -30°C 付近の β 分散は、乾燥状態

のPEG-MDI PUには観測されなかった。 α 分散は W_c の増加とともに低温側に移動し、これは水によるPUの可塑化効果^{9)14)~16)}のためと考えられる。また、 $\tan\delta$ ピークは W_c の増加とともに小さくなる。この現象は水の融解が重なって観測されるためと考えられる。 β' 分散はおから含有PUと同様に吸湿試料にのみ観測され、水とPUの共存した分子運動であることが分かる。

Table 1に吸湿試料のDMA測定から得られた E' の値および E'' のピーク温度を示す。おから含有PUの E' は -100°C のガラス状態では $4.95 \times 10^3 \sim 7.46 \times 10^3 \text{ MPa}$ と W_c の増加とともに上昇した。これは吸着水が不凍水領域ではアモルファスアイス、自由水領域では氷を形成するため、PUの E' に氷の値が加わったためと考えられる。ゴム領域の 150°C ではやや低下する傾向が認められた。PEG-MDI PUの E' は、ガラス領域およびゴム領域であまり大きな変化は認められなかった。また、おから含有PUの E'' のピーク温度は α β' および γ 分散のいずれも水の影響を受け、 W_c の増加とともに低温側に移動することが分かる。

Fig. 6に乾燥状態のおから含有PUの $\tan\delta$ ピークの周波数依存性から求めたArrheniusプロットを示す。いずれの分散ピークにも周波数依存性が認められ、ほぼ直線上にのっていることが分かる。また、ここには示していないが吸湿試料の場合も同様であった。Table 2にArrheniusプロットの直線の傾きから求めた活性化エネルギー (ΔE) の結果を示す。 ΔE は α

おから含有ポリウレタンの物性に及ぼす水の影響

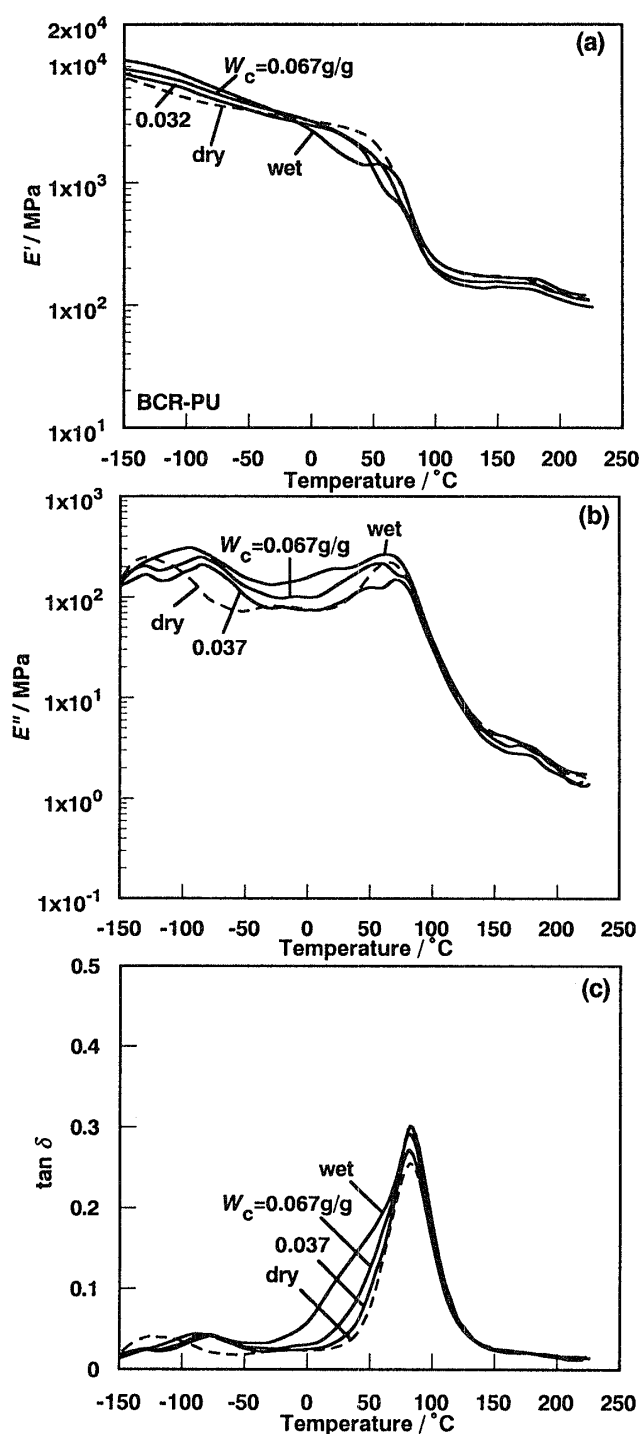


Fig. 4. DMA curves of PU films derived from bean-curd refuse containing various amounts of sorbed water

(a) E' , (b) E'' , (c) $\tan \delta$.

分散 288~389 kJ/mol, 乾燥状態のおから含有 PU にのみ観測された β 分散 102 kJ/mol, β' 分散 32~55 kJ/mol, γ 分散 30~57 kJ/mol となった。

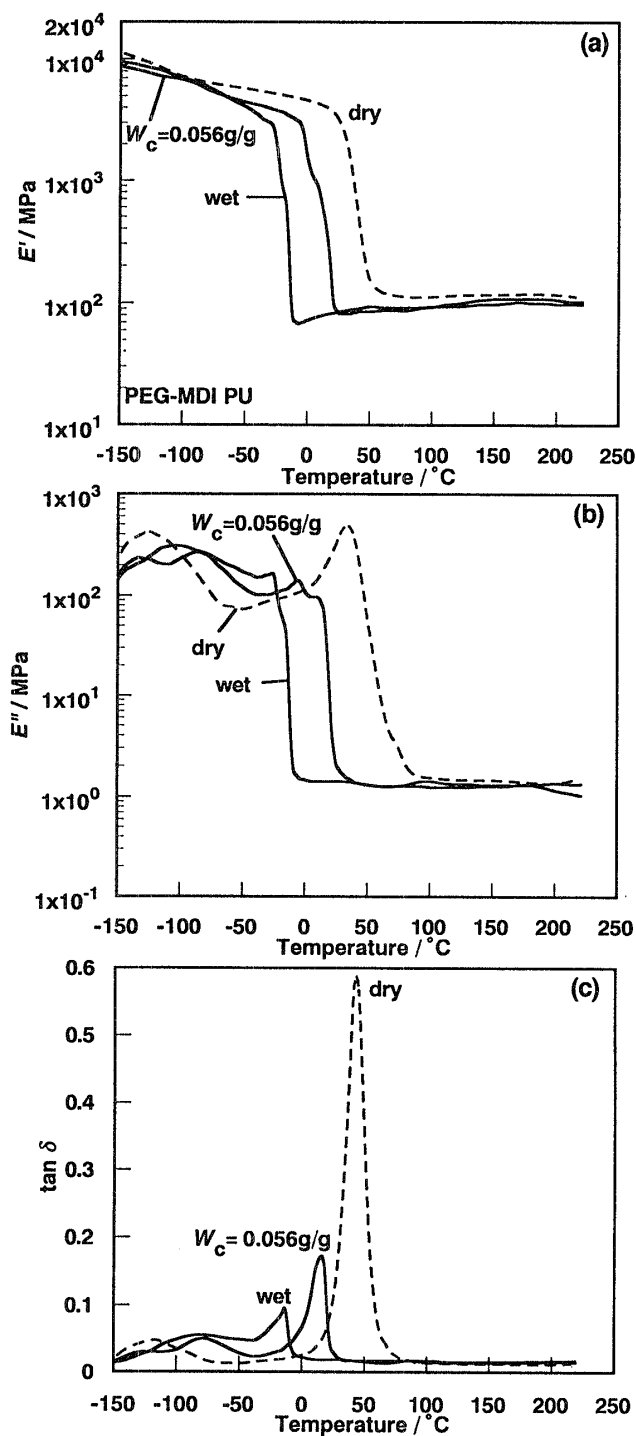


Fig. 5. DMA curves of PEG-MDI PU films containing various amounts of sorbed water

(a) E' , (b) E'' , (c) $\tan \delta$.

Table 1, 2 から分かるように, α 分散および γ 分散はいずれの試料にも観測されたが, β 分散はおからの入った乾燥試料だけに, β' 分散は吸湿試料だけに観測された. このことから, α 分散は PU の主鎖のネ

Table 1. Results of DMA measurment of PU films in wet states

	W_c (g/g)	E' (MPa)		E'' Peak temperature ($^{\circ}\text{C}$)			
		-100°C	150°C	α	β	β'	γ
BCR-PU	dry	4.95×10^3	2.00×10^2	64.7	-31.1	—	-130.2
	0.037	5.87×10^3	1.55×10^2	70.6	—	-83.5	-129.7
	0.067	6.62×10^3	1.39×10^2	61.1	—	-87.7	-129.5
	wet	7.46×10^3	1.69×10^2	60.3	—	-92.4	(-92.4)
PEG-MDI PU	dry	7.00×10^3	1.00×10^2	33.0	—	—	-126.4
	0.056	6.64×10^3	1.04×10^2	-4.1	—	-90.2	-130.1
	wet	7.14×10^3	1.04×10^2	-24.9	—	-108.6	(-108.6)

Table 2. Activation energies (ΔE) of α , β and γ dispersions of PU in wet states

	W_c (g/g)	ΔE (kJ/mol)			
		α	β	β'	γ
BCR-PU	dry	287.5	102.0	—	30.3
	0.037	315.6	—	55.4	54.7
	0.067	317.5	—	50.4	56.9
	wet	312.1	—	42.6	(42.6)
PEG-MDI PU	dry	304.4	—	—	35.4
	0.056	338.0	—	54.2	36.4
	wet	388.7	—	31.5	(31.5)

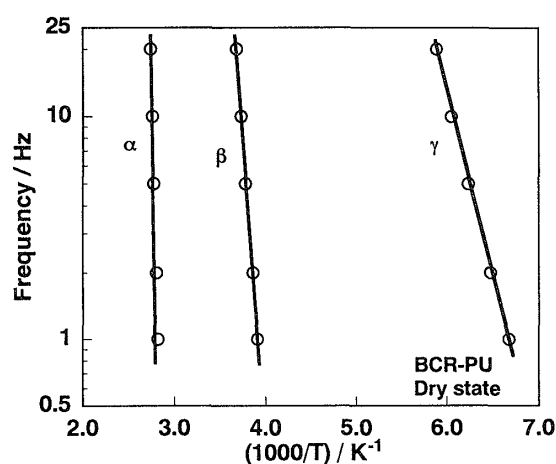


Fig. 6. Arrhenius plots of PU films derived from bean-curd refuse at the dry state

ットワーク全体の分子運動であるガラス転移によると考えられる。 β 分散はおから含有PUにのみ観測され、おから成分とウレタン結合を形成した分子鎖のおから粒子周辺の局所的分子運動であると考えられる。 β' 分散は水の存在によりおこり、水とPUの共存した局

所的な分子運動であると考えられる。 γ 分散はPUの側鎖の分子運動であると考えられる。

(4) PUの不凍水量

PU吸着水の状態を知るためPU-水系のDSC測定を行った。Fig. 7に W_c の異なるPUのDSCカーブを示す。(a)はおから含有PU、(b)はPEG-MDI PUの結果である。 $W_c > 0.15$ g/gでは、降温過程で吸着水の結晶化ピークが $-20 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 付近に、昇温過程で吸着水の融解ピークが 0°C 付近に認められた。しかし W_c が約0.08 g/g以下と少ない場合は、1次の相転移を示さない不凍水となり、 $W_c = 0.1$ g/gを超えると自由水があらわれてくることが分かる。おから含有PUとPEG-MDI PUのDSCカーブを比較すると、おから含有PUよりPEG-MDI PUの方がシャープな融解ピークとなった。Table 3におから含有PU、PEG-MDI PUおよびおからの不凍水量(W_{in})を示す。自由水が出現した時の W_{in} は、おから含有PUの場合0.15 g/g、PEG-MDI PUの場合0.14 g/gとなり、大きな違いは認められなかった。おから粉末の W_{in} は0.28 g/gであるが、おからはPUに組み込まれるとヒドロキシル

おから含有ポリウレタンの物性に及ぼす水の影響

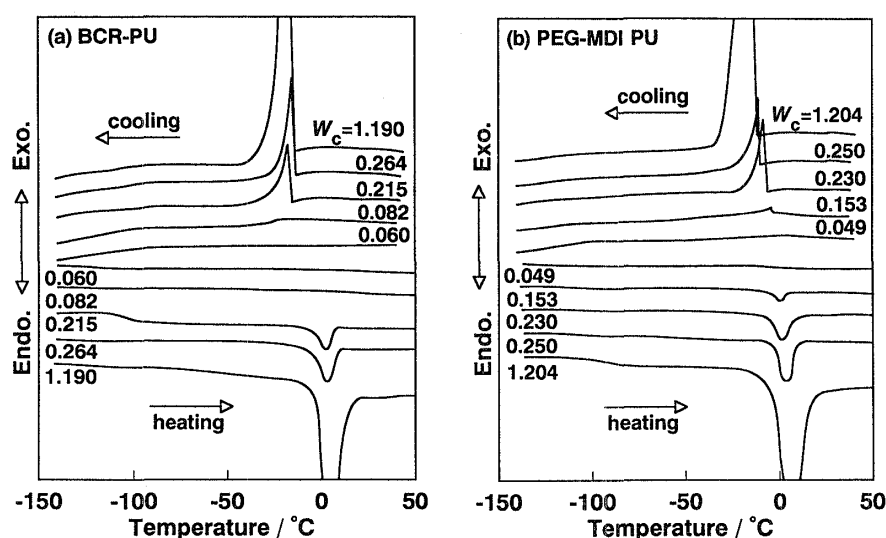


Fig. 7. DSC curves of PU-water systems containing various amounts of sorbed water

(a) BCR-PU, (b) PEG-MDI PU.

Table 3. Results of DSC measurements of PU-water systems

	W_c (g/g)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	W_{fc} (g/g)	W_{fm} (g/g)	W_{nfc} (g/g)	W_{nfm} (g/g)
BCR-PU	0.082	0	0	0	0	0.082	0.082
	0.264	33.0	40.5	0.113	0.121	0.151	0.143
	0.783	162.2	195.4	0.559	0.585	0.225	0.198
	1.190	273.9	322.9	0.929	0.967	0.250	0.223
PEG-MDI PU	0.072	0	0	0	0	0.072	0.072
	0.153	2.0	3.0	0.007	0.009	0.146	0.144
	0.250	13.5	27.0	0.047	0.081	0.204	0.170
	0.566	105.5	135.1	0.363	0.404	0.203	0.161
BCR	0.120	0	4.5	0	0.014	0.120	0.106
	0.387	28.5	55.5	0.099	0.166	0.288	0.221
	0.773	134.4	163.2	0.460	0.489	0.312	0.284
	1.059	211.2	254.7	0.717	0.763	0.334	0.296

基などの親水基がウレタン結合により MDI と反応し、PU 中に組み込まれるため、PU 中のおからは W_w にあまり影響を及ぼさないと考えられる。

強伸度特性の結果で、 σ_b および E は PEG-MDI PU の場合、 W_c の増加とともに徐々に低下したが、おから含有 PU の場合、 $W_c=0.1$ g/g 付近までは急激に低下し、それ以上では緩やかな低下が観測された。すなわち、不凍水領域である $W_c=0.15$ g/g の範囲で大きな物性変化が観測されることが分かった。PEG-MDI PU の強度も不凍水領域で大きな低下が観測されたが、自由水領域でも低下した。

DMA 測定では、おから含有 PU の E' の値はガラス領域では W_c の増加とともに増加した。この増加は不凍水領域で大きく観測された。また、ゴム領域では不凍水領域で W_c の増加とともに低下し、自由水の出現により乾燥状態よりは低くなった。先に述べたように、吸着水は $W_c=0.15$ g/g までは不凍水となる。ガラス状態は不凍水領域であり、吸着水は結晶化しないと考えられる。不凍水は結晶構造を持たない、不定形の非晶の氷となり、この非晶の氷が PU 主鎖を束縛すると考えられる。そのため、 E' は PU の値に氷の値が加味され、増加すると考えられる。吸着水はゴム領域では

蒸発するが、可塑化効果を示し、 E' は低下すると考えられる。PEG-MDI PU の E' に及ぼす不凍水の影響は明瞭には認められなかった。

4. 結 論

(1) おから含有ポリウレタンの破断点応力は、吸着水分量の増加とともに水素結合の切断および可塑化効果が強くなることにより低下し、伸度は増加した。

(2) おから含有ポリウレタンの分子運動として、 -30°C 付近に新たな分散が観測されることが分かった。

(3) 損失弾性率 (E'') は、 -80°C 付近に新たな分散ピーク β' 分散が観測され、水とポリウレタンの共存した局所的分子運動であると考えられる。

(4) おから含有ポリウレタンの強伸度特性および貯蔵弾性率 (E') は、不凍水領域で著しい変化が認められた。

本研究を進めるにあたり有益なご助言をいただいた大妻女子大学教授畠山立子先生に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Nakamura, K., Hatakeyama, T., and Hatakeyama, H.: Thermal Properties of Solvolysis Lignin-Derived Polyurethanes, *Polym. Advanced Technol.*, **3**, 151-155 (1992)
- 2) Nakamura, K., Mörck, R., Reimann, A., Kringstad, K. P., and Hatakeyama, H.: Mechanical Properties of Solvolysis Lignin-Derived Polyurethanes, *Polym. Advanced Technol.*, **2**, 41-47 (1990)
- 3) Nakamura, K., Nishimura, Y., Hatakeyama, T., and Hatakeyama, H.: *The Chemistry and Processing of Wood and Plant Fibrous Materials*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 283-290 (1996)
- 4) 中村邦雄, 西村優子: 廃植物油からのポリウレタンフォームの調製, 高分子論文集, **50**, 881-886 (1993)
- 5) 中村邦雄, 西村優子: 茶滓から調製したポリウレタンの熱的性質, 熱測定, **22**, 114-116 (1995)
- 6) 中村邦雄, 西村優子, 畠山立子, 畠山兵衛: セリシンを分子鎖中に有する生分解性ポリウレタンの熱的および機械的性質, 織学誌, **51**, 111-117 (1995)
- 7) 玉井洋介, 佐々木康人, 中村邦雄: 小麦デンプン副産物 (白粕) のポリウレタンへの利用, 織学誌, **53**, 381-386 (1997)
- 8) 飯島美夏, 中村邦雄: おから含有ポリウレタンの調製と機械的性質, 家政誌, **50**, 581-586 (1999)
- 9) Hatakeyama, H., and Hatakeyama, T.: Interaction between water and hydrophilic polymers, *Thermochimica Acta*, **308**, 3-22 (1998)
- 10) Hatakeyama, T., and Quinn, F. X.: *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 109-113 (1999)
- 11) Hatakeyama, T., Nakamura, K., and Hatakeyama, H.: Determination of Bound Water Content in Polymers by DTA, DSC and TG, *Thermochimica Acta*, **123**, 153-161 (1988)
- 12) 古川陸久, 山外真嗣, 横山哲夫: PMVL 系, PMPA 系ポリウレタンエラストマーの力学物性への水分の影響, ゴム協会誌, **65**, 542-549 (1992)
- 13) 太田裕子, 福増章夫, 西村優子, 中村邦雄: 毛髪の粘弾性的性質に及ぼす水の影響, 織学誌, **52**, 43-48 (1996)
- 14) Nakamura, K., Hatakeyama, T., and Hatakeyama, H.: Relationship between Hydrogen Bonding and Bound Water in Polyhydroxystyrene Derivatives, *Polymer*, **24**, 871-876 (1983)
- 15) Hatakeyama, T., Hirose, S., and Hatakeyama, H.: Differential Scanning Calorimetric Studies on Bound Water in 1,4-Dioxane Acidolysis Lignin, *Makromol. Chem.*, **184**, 1265-1274 (1983)
- 16) 中村邦雄, 畠山立子, 畠山兵衛: スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体の水素結合と束縛水の関係, 高分子論文集, **39**, 53-58 (1982)