

新しい防・耐火性木質複合材料の開発*

石 原 茂 久**

Recent Developments of Fire Resistive Wood Composites*

SHIGEHISA ISHIHARA**

(平成3年8月1日受理)

1. は じ め に

一般に、複合材料 (composite material) は2種類以上の素材を複合して、物理的にも化学的にも異った相を形成し、それによって何らかの有効な機能を生み出そうとする材料である。

複合材料の各相は複合の素材そのままである必要はない。複合の過程で素材が物理的または化学的な変化をして素材とは異なった状態あるいは違った物質の相を形成することもしばしばある。

木材の複合化や木材の化学加工はその希求目的を追求する余り、木材のもつ超自然的な数々の特性を喪失させているという非りもあるが、ここでは、一応それはおくとし、いま新たな複合材料の開発を試みる場合、機能探求の視点として考えられるのに多くの要素があるが、とくに、複合素材、複合の方法・過程、複合構造、複合効果等が重要である。これはいずれをとってもきわめて多様であって、複合材料の可能性と展開は限りなく大きいと考えられる。

ここでは、複合素材の中心を木材におき、複合材料の機能・効果の主軸をその防・耐火性能付与において、われわれの研究室で実施している2, 3の試みを紹介する。

なお、木材の燃焼とその制御に関しては小論¹⁾を参照されたい。

2. 木 質 複 合 材 料

樹木は地球最大の生物体として、その自重と激烈な条件を与える自然の重圧に耐え得る超自然的な力学的構造をもつ。木材は樹木の生長過程で構築されるフィラメントワインディングの見事な配向構造をもつ細胞によってなり、さらにこれらの理想的な配置、配向によって、現在は勿論、近い将来においても人工的に超えるこのできない見事な複合系をもっている。

このような超自然的な特性は、建築の面では、例えば1300年の自然の脅威に対峙してきた法隆寺南大門の歴史が示しており、工芸的な面では、例えば、仏像において枚挙のいとまもない。また、調度としての重要性は古くには遺跡出土木製品としてわれわれの目をみはらせるものがあり、現在においても他材料の追随を許していない。

* 第46回木研公開講演会 (1991年5月17日, 大阪) において講演した。

** 複合材料研究分野 (Laboratory of Wood Composite)

Keywords: Fire resistance, Wood composite, Carbon composite, Esterification, Sol-gel.

このようなすぐれた特性を有する木材を今更どのように複合化して新しい展開を試みるかは大いに疑問の残るところであるが、人間の希求はしばしばこれを超えることがある。例えば、構造材として用に供する場合、構造機能の格段の向上をはかるため節、目切れ、未成熟部等を欠陥として削除あるいは分散させる必要があり、そのためにいろいろな複合化が試みられた。また、木材の特性を無視した法規制に対応するための複合化があり、工業材料として大量生産、大量消費に対応するそれもある。また、この大量生産、大量消費が招いた資源の枯渇と自然破壊への対応のため木材資源の有効利用や残廃材の活用をはかる複合化等、広範囲で多種多様の対応が迫られている。木材をベースとする複合系である木質材料の種類と複合による欠陥の除去・分散および生産性等についてまとめられたものが表1である²⁾。木質材料学の領域と最近の発展³⁾や木質材料の開発の現状と方向についてはよくまとめられた総説⁴⁻⁶⁾がある。

表1. 木質材料の種類と欠点の除去・分散および生産性等 (佐々木)²⁾

種 類	要素内の欠点除去	構成内の欠点分散	欠点の発現・問題点・生産性など
製 材	木取り	生来のまま	乾燥割れ、反り、狂いが発現、乾燥時間が大、寸法制約あり、非省力的、低歩留まり、製造エネルギー：小
集成材	切除し縦継ぎ (Finger joint 等)	節、Joint 等を分散	ラミナの乾燥時間大、寸法制約なし、非省力的、低歩留まり、製造エネルギー：小
L V L	樹心付近未成熟部を用いない	節は最小断面で分散、Joint (Finger, Scarf, Butt) 分散	単板の裏割れ発生、寸法制約なし (連続プレス)、省力的 (装置産業化可能) 高歩留まり、製造エネルギー：中
合 板	未成熟部用いず、節削除/補修	不充分	単板の裏割れ発生、低耐候性、非省力的、歩留まり：中、製造エネルギー：中、寸法は原木長さにより制約される
W B	篩分けで大型削片のみ使用	良 好	パーティクルの重なり部分に局部的圧壊発生 (膨潤性大)、高比重化 (0.6~0.8)、寸法は製造システムに依存、装置産業化：高、製造エネルギー：中、歩留まり：中
O S B	同上	良 好	同上
P B	細粉は表層に、粗削片は内層に	良 好	同上、但し表面性良好、強度幾分低い、高歩留まり
M D F	必要とせず	良 好	高比重化 (0.6~0.8)、低剛性、寸法安定性優、表面性優、装置産業、高歩留まり
C P B	樹種を選択必要または硬化阻害成分の除去が必要	良 好	高比重 (1.0以上) の割りに低強度、生産性低 (養成時間大)、寸法安定性良好耐火性、耐候性に優れている。
G P B	必要とせず	良 好	高比重 (0.9以上) の割りに低強度、低耐水性、耐火性能は良好

LVL: Laminated Veneer Lumber, WB: Wafer Board, OSB: Oriented Strand Board, PB: Particleboard, MDF: Medium Density Fiberboard, CPB: Cement bonded Particleboard, GPB: Gypsum (-bonded) Particleboard.

3. 物理的燃焼抑性機構に効果を求める複合化

木材及び木質材料の燃焼を物理的に抑制するためには材料への熱エネルギーと酸素供給の遮断、可燃性成分比の低減があり、それを目的とした複合に被覆、積層、含浸、混合の四つに大きく区分できる。

被覆は木材あるいは木質材料の表面を難燃材料や不燃材料で被覆して熱エネルギーと酸素の供給を遮断しようとする複合方法で、しっくい塗りや防火塗装はこの例である。被覆に損傷や亀裂を生ずるとその部分に着火して激しい燃焼をひきおこすので木質素材の難燃化が望ましい。金属箔、金属板、無機質繊維紙などの不燃薄物材料によるオーバーレイもこの範疇に入る。この場合、火炎下において不燃性素材と木質素材の界面剝離を生ずるとそれに伴う層間着火をひきおこし、被覆材の剝落と崩壊を招くことがある。この系の材料は木質素材の難燃化が施されない限り現 (1991年5月現在) 建築基準法の求める準不燃材料 (難燃2級)、不燃材料 (難燃1級) の要求性能を充し得ない。

含浸、積層のうち、いわゆる含浸処理を施して複合化する方法には有機質モノマーを木材中で重合あるいは縮合させる木材-プラスチック複合体 (Wood-plastic composite, WPC) や木材中に不溶不融性無機化合物を生成させる方法がある。前者は難燃プラスチック比が約40%以上で難燃材料 (難燃3級) や防火材料 (JIS A 1322) の要求性能を充す。後者は、後述の混合に類似の方法であるが、ファイバーボードやパーティクルボードを除いて、一般的には困難であってその場合も複合する無機化合物が約80%以上で準不燃材料、40~80%で難燃材料相当の性能を現わす。いずれも高比重となり木材固有の特性の多くを失うことが多い。

積層は上述の被覆の範疇に含まれる部分もあるが、木材や木質材料表面あるいは層間に不燃性材料や難燃性材料を積層して、可燃性部分の不連続化と不燃性部による熱エネルギー、酸素供給の遮断バリアーを施すもので、一般に面材では難燃合板、塩ビ鋼板、亜鉛鉄板、石綿セメント板など強度や剛性にすぐれ、耐燃性、耐熱性が高く、低熱伝導性の積層素材が望まれている。難燃材料の要求性能を充すには木質素材の難燃化が不可欠である。

石膏ボードや石綿ケイ酸カルシウム板に天然突板をオーバーレイした複合板は不燃材料の要求性能を充すが、この種の材料は伝熱性が高いので全厚が不十分であると耐火性に欠け、さらに、素材の結合水の放出によって強度を失うので、実際の火災では急速な損傷崩壊を招く危険がある。また、複合素材の含水率調整を誤ると激しい爆裂を招く。

混合は不燃性成分の構成比を高めて着火と燃焼の持続を抑制するもので、木毛セメント板、木片セメント板、パルプセメント板、石膏ボードなどがこの例である。セメント系木質複合材料のセメント比が約96%以上で不燃材料、約85%以上で準不燃材料の要求性能を充す。石膏ボードは有機質の充填比率0%で不燃材料、0.3%以下で準不燃材料の要求性能を充す。石膏ボードは補強のために紙を貼ってあるが、これは火炎伝播力も小さく、発熱量、発煙量も少ないため難燃性能に影響はない。火炎下では結晶水を放出して結合力を失うので衝撃や載荷で崩壊することがある⁷⁾。このため、石膏ボードは二枚重ねに複合して用に供することが望まれる。最近、常態強度と耐火性能向上のため木質素材の混合比を高めた新しいタイプの木片石膏板、木毛石膏板、パルプ石膏板の開発が進んでいる。

4. 化学的燃焼抑制機構に効果を求める複合化

木材や木質材料に防・耐火処理を施す方法には、添加型、反応型、塗布型の三つがある。

添加型処理は注入・浸透による方法と添加・混合する二つがある。浸透による方法は木材、単板、合板等に対して薬剤溶液を浸透させて、薬剤を木質素材中に混在させるものである。これは、無機系燃焼抑制剤や有機リン系のそれを含浸させる最も一般的なものであるが、近年、いわゆる複合化処理といわれる方法もこの範疇に入る。すなわち、塩化ビニル系モノマーや塩化ビニリデン系モノマーを木材中に注入し、熱処理や

放射線照射によって重合をはかる WPC 化、あるいはカチオン水溶液の木材中への拡散を行なった後、アニオン水溶液を拡散、浸透させて不溶性高融点の化合物を木材中に生成させて複合化することなどがある。

添加・混合の例はファイバーボードやパーティクルボードの製造過程で燃焼抑制剤や不燃性材料を添加・混合する方法である。

反応型の処理は木質素材を化学反応によって改質させるものであるが、ひとつは木材構成成分の構造を変化させるもので、これは化学的改質であって複合化とはいえない。いまひとつはリンを含んだアミン・アミドやイソシアネートのプレポリマーと木質素材のもつ水酸基とこれらの活性基などの反応を惹起するとともに木質素材中で縮合・樹脂化する方法で、強度や寸法安定性の向上など複合化の顕著な効果が認められる。かなりの数の薬剤や処法が実用化されている。アミン・アミドやイソシアネートプレポリマーなどの反応素材を化学修飾した樹脂接着剤はパーティクルボードの耐熱性、耐火性を顕著に向上する⁹⁾。

塗布による処法は材料表面に難燃塗装、耐火塗装を施すもので燃焼の連鎖分枝反応阻止作用をもつ非発泡型と燃焼抑制作用と断熱作用を併せもつ発泡型がある。

防・耐火塗料の最近の試みは、火災時の激しい熱気流による被覆の崩壊・剥落を防止するため、材料表面の防・耐火被覆のみでなく、塗装によって木材表面への燃焼抑制剤の浸透に加えて塗膜成分と木材との強固な結合を求め、火災時に塗料の燃焼阻止効果のみでなく、木材表層での脱水炭化など相乗した燃焼抑制作用を図る処法がある^{9,10)}。

5. 防・耐火性能付与を併せた木質材料複合化の試み

木材資源は公益的に生産され、省エネルギー的に加工され、人間生活の主要な資材として広く役立ち、無公害的に廃棄できるのみならず、再生産の循環系をもつ未来型の理想的資源である。未利用低質材、林地残材、工場廃材等は、現状では理想循環系に適正な配置がなされていないように考えられる。したがって、これらの有効利用はその循環系を健全にするためにもきわめて重要なことである。木材のもつ特性を活かし、新しい機能を付与して、さらに防・耐火性能を与えることのできる木質の複合化は、その複合材料に高い付加価値を与えるのみでなく未利用残材の循環系への適正配置と木材資源の保全につながる。このような理念をもとにわれわれが試みている木質複合材料開発の一端を紹介する。

5.1 残材による炭素材料の調製とその特性を利用した複合材料

一般的に、有機物を酸素に触れないように加熱してゆくと温度が上昇するにつれて次のような経緯をたどる。すなわち、低分子の有機物を 200~400°C に加熱すればタールやアスファルト様のものとなり、溶剤に不溶な黒褐色の重合物となる。これをさらに 500~800°C 程度にすれば木炭（黒炭）や無煙炭のような無定形炭素となり、さらに高温にするとグラファイト（黒鉛）に変る。3,000°C 以上の高温でかつ高圧にすればダイヤモンドができ、逆に高温のまま圧力を低減すればグラファイトにもどる。減圧状態で炭素棒が溶ける程の温度にすれば、白い炭素カルビンができる。

木材を無酸素状態で加熱すると軟化、熔融することなく細胞の空隙構造を保持したままの木炭すなわち無定形の炭素となる。これをさらに加熱するとマクロな空隙構造をもったままグラファイト化する。

このように炭素をベースとする素材は無定形の木炭から結晶構造をもつグラファイトやダイヤモンドに至るまで多種多様である。これらを積層・複合した木質材料が炭素材料のもつ耐熱性、耐火性、耐酸化性などによって高度の耐火性をもつことは当然であるが、複合する炭素材料の特性を活かすことによって多様のしかもすぐれた機能を設計し、発現させるこぞできる。例えば、炭素材料は密度の高低によって物理的特性に顕著な相違をみせるので、これを応用して新しい材料の開発が期待できる。

細胞の空隙構造を保つ低密度の木炭粉末を木質材料にオーバーレイした材料は火災下において木炭のもつ空隙断熱性と耐炎性、耐酸化性にもとづくアブレーション効果によって高度の耐熱性能をと耐火性能を獲得

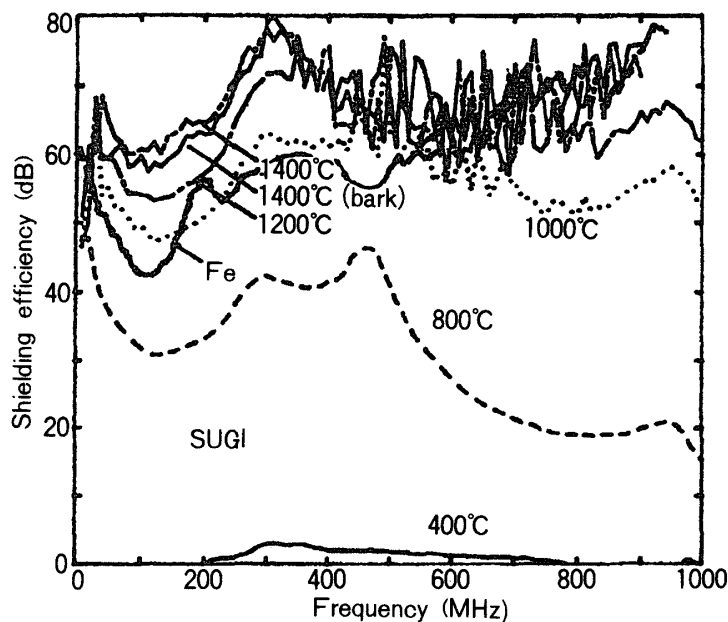


図1. スギ炭の焼成温度と電磁波遮蔽性能の関係

図中数字は焼成温度, Fe は標準試料 (JIS G 3101) の鉄板の電磁波遮蔽性能を示す。試料厚さ 3 mm, 比重0.8~1.1, Fe の厚さ 1.65 mm, 比重7.8, 遮蔽体としての ASTM ES7-83 の要求性能は 30 dB 以上。

でき, さらに, 低密度炭素材料のもつ絶縁性, 断熱保温性, 吸着性, 吸・放湿性, 寸法安定性などの特性を付与することができる。一方, 高密度の炭素材料ではその高い耐酸化性, 高耐熱性, 高耐熱衝撃性や耐炎性によってすぐれた耐火性能の付与が期待でき, 同時にそのすぐれた導電性にもとづく制電性や電磁波遮蔽性の機能を与えることができる。

このような炭素材料を木質材料に対して容易に積層・複合したり, 成型性を高めるために $1\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ の粒径をもつ新しい複合素材, すなわち, グラファイト・フェノール・ホルムアルデヒド自硬性顆粒体 (GPS と略記, 樹脂の選択は任意) を開発した¹¹⁾。GPS は炭素原料, 粒径, 樹脂等の選択や成形条件によって成形材料の機能を特定でき, 自己焼結性を有することから高温焼結によって高純度炭素材料を得ることができる。グラファイト化した炭素素材を成型した材料あるいは高温焼結したその電磁波遮蔽特性は比重0.9~1.6 (体積固有抵抗値: $1.5\times 10^{-2}\sim 5.1\times 10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$) で最大値を示しており, スギ間伐材炭の例を図1に示す。これによると, 焼成温度の上昇とともに遮蔽性能が向上し, $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上で標準 (JIS G 3101) 試料の鉄板のそれより高性能を示す。また, $1,200^{\circ}\text{C}$ 以上の焼成炭の遮蔽性能は天然鱗片状黒鉛によって調製した成形板のそれより高い値を示す。

GPS は易成型性で接着性を有し, 軽量であって, これを木質材料に積層することによって軽量の耐火性電磁波遮蔽材料を製造できる。

GPS を表層において同時成型したパーティクルボード (比重0.6, 厚さ 40 mm, 幅 900 mm, 長さ 1,800 mm, GPS 複合率10%, GPS 厚さ約 1 mm) は, JIS A 1304 に定めた標準加熱による実大燃焼試験において1時間30分以上の耐火性能を示し, ガス気圧 2 kg/cm^2 , 火炎温度 $1,300^{\circ}\text{C}$ の高速火炎気流下において2時間以上の耐火炎貫通性能をもつ。この電磁波遮蔽性能は 60~70 dB であって厳しい米軍規格に容易にクリアする。また, 厚さ 20 mm の GPS 積層パーティクルボード (比重0.6, GPS 複合率10%, GPS 厚さ 0.8 mm) の火炎下においてクリープ破壊に要する時間は準不燃材料の木毛セメント板や不燃材料の石

膏ボードに対してそれぞれ3倍以上と9倍以上となり、無機系建築材料に比べて高い耐火性能や高温耐力性能など高い火災安全性を示す。

GPSは等方性炭素材料の原料として有用であるが、粒径の選択と成型条件によって異方性材料の成型も可能である。また、炭素材料の特徴を活かしたまま面状発熱体としてその用に供することができ、発熱量も樹脂の選択によって任意にコントロールすることができる。これらの材料は上述の特性のほか、化学安定性すぐれ、生物劣化がなく、製造や使用の過程において毒性や有害性が認められない。また、火炎下においても有毒成分の生成もなく、その安全性はきわめて高い。耐火性建築材料としての可能性と機能性材料の複合素材としての展開が期待できる。

5.2 木材の表層反応による木質材料の複合化

従来、木材の難燃化処理の主流は難燃剤溶液を材中に注入・含浸する方法であるが、この方法は、薬剤注入する際に特別な注入装置と多くのエネルギーに必要とし、拡散法では含浸に長時間を必要とする。また、両者ともに注入・含浸後に乾燥工程を必要とし、この工程でも特別な装置と多くの時間、エネルギーを必要とする。

一方、燃焼を抑制するには材表面での着火、発炎燃焼を阻止して放射による燃焼系の発熱量を抑え、木材表面の炭化を促進して炭化断熱層を形成させることによってそれを抑制できる。石原や小林は塗装法によって木材や木質材料の難燃化に効果を上げているが^{9,10)}、ここでは、化学反応によって木材あるいは木質材料表面に耐溶脱性の薬剤処理層を形成させる防・耐火性複合化について紹介する。

木材などセルロース系材料は塩基性窒素化合物とリン酸との塩によって、反応温度 100~200°C、圧力 5~20 kg/cm²、反応時間 1~30分で容易にエステル化する¹²⁾。

従来の木材や木質材料の化学的手法による難燃化は材中全体に薬剤の注入、含浸をはかるものであるが、同様の手法でこのエステル化を行なおうとすれば、反応条件を設定するのは容易ではない。上述のように木材や木質材料の燃焼抑制は材料表面での着火、発炎燃焼を阻止することで可能となるので、木質材料の製造工程のうち最も一般的な熱圧縮によってエステル化に必要な反応条件を設定することができる¹²⁾。

アミン、アミドなど塩基性窒素化合物は上述の反応条件下でエステル化の触媒として作用するとともに熱圧縮の木材表面圧潰時に可塑化作用を発現して材表層に高密度の燃焼抑制バリアーを形成する。この場合、窒素化合物のホルマリン樹脂を用いるかあるいは上述反応温度域においてホルムアルデヒドを生成する化合物を併用すれば材表層の樹脂加工が可能となる^{13,14)}。反応素材である薬剤の添加は木質材料表面への薬剤撤布、塗布、室温において薬剤溶液への材料の浸漬等簡易な薬剤供給でよく、特別な処法や装置は必要としない。

ジシアンジアミド・リン酸系の塩および樹脂を用いて、厚さ 20 mm、全乾比重0.45、含水率9%のトウダイグサ科パースウッド (Euphorbiaceae Endospermum) にこの処理を施し、JIS A 1304 に準拠した燃焼試験では無処理試験体の火炎貫通時間のほぼ2倍のそれを示しており、高度の耐火性能を得ることができる¹⁴⁾。これは、材表層に高濃度の薬剤処理層が形成されていることと圧潰による表層の高密度化が着火、発炎燃焼を抑制していることによっているものと判断される。この処理は同時に材料の抗膨潤能向上にも寄与する^{14,15)}。

熱圧縮下における熱媒体としての過熱蒸気の移動、材表層から内層に向けてのエステル化度の傾斜低減等いくつかの問題の解明は本複合化の展開の鍵を握っている¹⁵⁾。

5.3 金属アルコシドによる無機質と木材の複合化

木材の難燃化に対する無機質の利用の主流は従来より難燃剤としてのそれである。これはそのほとんどが水溶性、吸湿性で経時変化が著しく、被処理材の劣化、難燃性能の低減もある。また、これは燃焼抑制機能は有しているが、複合材料素材としての機能や効果はもっていない。

木材中に安定した形で無機化合物を沈着固定させて、無機質と木材との複合化に成功した例はきわめて少ないが、二液を順次木材に拡散・浸透させて、木材中に不溶、不融の化合物を生成させる方法¹⁶⁾は新しい複合化の方法として注目されている。しかしながら、この拡散法も上で述べたような問題点を包含している。

ここでは、ガラスやセラミックス等の製造に用いられるゾルーゲル法を応用した金属アルコキシドによる木材の無機質複合化について触れる。これについての詳細は木材性能向上技術研究組合の研究成果の総括(1992年)まで待たねばならないが、この処法は、無機質と木材との新しい複合の可能性を示している^{17,18)}。

ゾルーゲル法の特徴は、目的とする無機物を特別装置を必要とせず、常温、常圧下で設定濃度に容易に含浸させ得ることや処理後の特別な装置や大量のエネルギーを必要とせず、また、加水分解や熱分解によって容易に不溶化ができることである^{17,18)}。木材固有の多孔質を維持しながら新しい無機質複合化木質材料の開発が可能^{17,18)}であることも特筆すべきことであろう。例えば、ハロゲンと併用して燃焼抑制作用に顕著な相乗効果を示すアンチモンの酸化物は、従来木材素材中にそれを生成させることはきわめてむづかしいことであったが、これをアルコキシドとして木材中に容易に導入生成し得ること。また、別の例として、難燃剤としてはもとより、防腐、防虫剤として重要なホウ酸は、従来、木材に対して約10%が注入し得る最大量であったが、これも60%以上の高濃度の設定量を常温常圧下で容易に注入できることなどである¹⁸⁾。

このように、ゾルーゲル法による木材と無機質との複合化は難燃性、寸法安定性、対生物劣化性等にすぐれた無機系木質複合材料の開発のみならず、これまで未踏の分野であった無機質とくに金属と木材との複合材料の開発や新しい木質素材開発の可能性を示唆している。

文 献

- 1) 石原茂久, 木材学会誌, **35**, 775-785 (1989)
- 2) 佐々木光: 日本建築学会近畿支部創立40周年記念シンポジウム「21世紀への展望, 木質建築材料の可能性」, 1987, 11-15
- 3) 佐々木光: 木材研究・資料, No. **35**, 22-31 (1987)
- 4) 佐々木光, 川井秀一: 材料, **37**, 1349-1356 (1988)
- 5) 川井秀一, 佐々木光: *ibid*, **37**, 1470-1476 (1988)
- 6) 則元 京, 石原茂久: *ibid*, **38**, 75-81 (1989)
- 7) 石原茂久, 西村 健: 第38回日本木材学会要旨集, 旭川, 1988, p. 45
- 8) 例えば, Kossatz, Wood Based Panels, International, Feb. **1986**, p. 28-29, *ibid.*, May **1986**, p. 4
- 9) S. ISHIHARA: Proc. of International Conf. on Wood Burning, Vysoke Tatry, CSSR, 11-13, May, **1988**, p. 128-138, 特許公報53-6018 (1978)
- 10) N. KOBAYASHI and S. ISHIHARA: Proc. of s5.03-04 Session, The 18th IUFRO World Congress, 7-13, Sept., Ljubljana, Yugoslavia, **1986**, p. 31-38, U.S. Patent 4585703 (Apr. 1986)
- 11) 特願昭61-191083. USP 561645 (1990,8,1), Canada P. 2022548. 3 (1990, 8, 2), ECP 90114671. 2 (1990, 7, 31)
- 12) 石原茂久, 池田純一, 月東秀夫: 第41回日本木材学会大会研究発表要旨, 1991年4月, 松江, p. 395
- 13) 石原茂久, 月東秀夫, 住田厚弘, *ibid*, p. 396
- 14) S. Ishihara, H. GETTO and A. SUMIDA: Proc. of International Symp. on Chemical Modification of Wood, May 17-18, 1991. Kyoto, p. 178-183
- 15) 石原茂久, 月東秀夫, 住田厚弘: 第4回傾斜機能材料シンポジウム (FGM '91) 要旨, 10月, 1991, 川崎, p. 169-171.
- 16) 西本孝一: 科学朝日, **1987** (10), 38-43
- 17) 石井 治, 花輪倉一, 田中 実, 石原茂久: 第41回日本木材学会大会研究発表要旨, 1991年4月, 松江 p. 284
- 18) 田中 実, 花輪倉一, 石井 治, 石原茂久: 第21回, 日本木材学会 木材の化学加工シンポジウム講演要旨, 1991年10月, 塩尻, p. 21-26.