室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

# 導電性複合樹脂膜を利用した発熱合板の開発



| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者:<br>公開日: 2012-07-11<br>キーワード (Ja): 黒鉛, 複合樹脂, 電気伝導率,<br>黒鉛層間化合物, 発熱合板<br>キーワード (En):<br>作成者: 平林, 靖<br>メールアドレス:<br>所属: |
|---|---|
| URL | https://doi.org/10.15118/00005093 |

平成 23 年度

# 博　士　学　位　論　文

## 題　　目

## 導電性複合樹脂膜を利用した発熱合板の開発

## Development of the heating plywood by using the electrically conductive composite films

提出者　室蘭工業大学大学院工学研究科
創成機能科学専攻

平　成　16　年　4　月　入学

氏　名　　平　林　　靖

提出年月日　平成 24 年 3 月

**室 蘭 工 業 大 学 大 学 院**

# 目　　次

## 第 1 章　序論


1.1 研究背景 1
1.2 機能性合板製造に向けた本研究の立場と既往の研究 3
1.2.1 合板の構成材料と特徴 3
1.2.2 発熱合板作成のアイデア 8
1.3 本研究の目的と構成 11
Reference 12


## 第 2 章　発熱合板製造に至るまでの基礎研究


2.1 緒言 17
2.2 南洋材を用いた接着剤の性能試験 17
2.3 発熱特性の予備試験 22
2.3.1 導電性リグニンを用いた発熱合板の製造 23
2.3.2 CB・黒鉛を用いた発熱合板の製造 25
2.3.3 実大サイズによる製造試験 37
2.3.4 電気絶縁を踏まえた発熱合板の製造 41
2.4 結言 46
Reference 47


## 第 3 章　層間剥離法による黒鉛薄片状微粒子の生成と黒鉛-フェノール樹脂複合樹脂膜の導電性評価方法の確立


3.1 緒言 50
3.2 層間剥離法による黒鉛薄片状微粒子の生成 50
3.2.1 実験方法 50
3.2.2 フェノール樹脂膜の作成と抵抗値の測定 53
3.3 結果と考察 53
3.3.1 K-GIC合成の確認 53
3.3.2 粉砕生成物の粒子径と形状の変化 53
3.4 スライドガラスを用いた基礎実験 58
3.4.1 複合樹脂膜の作製法 58
3.4.2 樹脂膜の導電性評価 59
3.4.3 実験結果 59
3.4.4 層間剥離法による黒鉛薄片状複合膜　　の導電性評価 63

3.5 結言 65
Nomenclature 65
References 66

## 第 4 章　黒鉛微粒子-フェノール樹脂複合材の導電性評価と発熱合板への応用

4.1 緒言 68
4.2 発熱合板の試作と測定 68
4.2.1 発熱合板の作製法 68
4.2.2 発熱試験 68
4.3 実験結果 69
4.3.1 合板接着層の導電性 69
4.3.2 合板の発熱特性 70
4.4 結言 72
Nomenclature 73
Reference 73

## 第5章　　本研究の総括

5.1 本研究の成果 74
5.2 本研究の今後の展開 75
Reference 76

【謝辞】 78

# 第１章　序論

## 1.1　研究背景

合板(Plywood)は，接着剤を用いる面状木材製品の中で歴史が最も古い。わが国で最も多量に使われている木質材料であり，建築，家具材料として重要な材料となっている [1)]。しかし，近年の新規住宅着工件数の落ち込みや，安価な外国産材の輸入により，国内の木材産業は大きく衰退している。特に合板工業などの面材料製品の製造は落ち込みが激しく，**Fig. 1-1** に示すように，1990 年以降の国内生産量は漸減し，2000 年代に入っても国内総供給量の半分以下である [2)]。

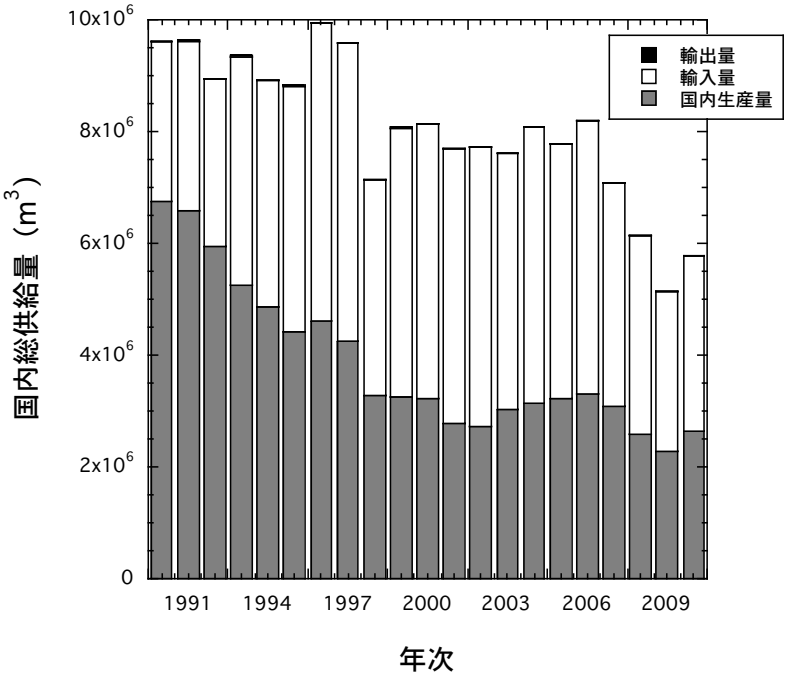



**Fig. 1-1 Transition of the amount of supply of plywood for general use[2)].**

この原因としては，東南アジア諸国による合板用原木の輸出規制，あるいは中国からの合板輸入量の増大などが挙げられ，結果として国内の合板工業を圧迫している。この問題を解決するには，輸入製品に対抗しうる価格の合板を生産するか，高い付加価値を有する製品を開発する必要がある。現実には，人件費の安い中国，東南アジアとの価格競争は厳しいことから，付加価値の高い製品開発の方向を目指さるを得ない。その具体的な方向の一つとして，床暖房，壁暖房などの木質系面材料の開発が挙げられる。東北，北海道などの住宅や福祉施設では，従来の石油ストーブなどによる暖房方法に代わり，床暖房の利用が増えている。床暖房は，室内の垂直温度差，水平温度差が小さく，足下が暖かいなどの利点があり，注目されている暖房方法である。床暖房の市場は**Fig. 1-2**に示すように，床下にパイプを敷設し，その中に温水を循環させる温水式が主流である。温水式床暖房の施工実績は，2009年度の統計によると，2005年をピークに，新設住宅着工数の減少とともに，2008年で400万㎡程度の施工面積となっている[3)]。これに対して，ニクロム線などの電熱線

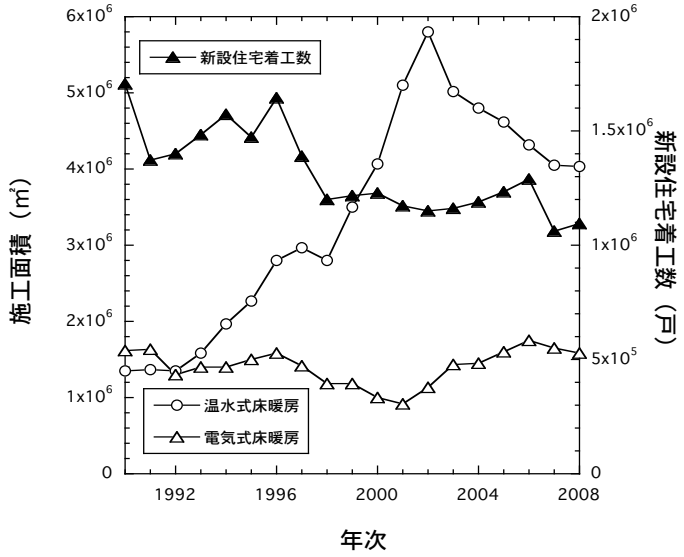



**Fig. 1-2 Transition of construction area of floor heating system in home[2, 3].**

による面状発熱体を利用した電気式床暖房は比較的順調であり，2008年の施工実績は，160万㎡となっている。今後，蓄熱式床暖房や割安な電気料金の設定でさらに需要が広がると考えられる。従来の床暖房は，温水式ではパイプを用い，電気式ではニクロム線などの電熱線を利用していることが多い。つまり，基本的には線状の発熱体を配置するため，床全面を均一に発熱させることは不可能であり，発熱むらが生じるのは避けられない。また，配線，配管等が必要なことから，実際に住宅等に施工するには，別途の経費がかかり，メンテナンスの面でも非常に煩雑になる。床全体を発熱させるものとして，面状発熱体を用いた合板も製造されているが，従来品の多くは，繊維状物質に導電性粒子を付与したもの[4]，合成樹脂中に導電性粒子を付与して成型したもの[5]，あるいは塗料に導電性粒子を混入したもの等[6]である。しかし，広い面積で均質な面状発熱体を製造するのは容易ではなく，製造コストが1㎡ 当たり 2～3万円と非常に高価である[7, 8]。さらに，このような面状発熱体を床暖房用パネルとして利用する場合，それらをフローリングと断熱材の間に挿入するなど，2次加工が必要となり，施工費を合わせると一層のコストアップにつながる。

そこで本研究では，合板および合板を製造する際に用いられる接着剤に，導電性粒子を混入することにより，通常の接着強度を保ちつつ，導電性を接着層に付与することによって，発熱を可能とする合板を製造することを目的とした。

また，新しい製品を開発する上で，その資源循環の設計は重要である。近年は，地域資源の有効利用や地球温暖化対策のため，化石資源を植物資源（バイオマス）に切り替える動きがある[9]。採掘された化石資源は，燃焼により大気中の二酸化炭素濃度は温室効果ガスとして増加するのに対し，植物資源は，燃やしても再び育林することにより，排出された二酸化炭素を植物が吸収し，全体で見ると二酸化炭素を増加させずにエネルギーを使用することができる（カーボンニュートラル）と考えられる[9]。資材としての役目を終え，解体等

により排出される合板も植物資源であることから，その多くがバイオマス燃料として，また一部は別の面材料の原材料として再利用されている[10]。発熱を可能とする合板の開発に際し，既存の合板製造ラインをそのまま利用でき，また，カーボンニュートラルの資源循環から外れることのないよう使用する材料を選定し，製造から廃棄処理まで大幅な投資を必要としない製品の開発を目指した。

## 1.2 機能性合板製造に向けた本研究の立場と既往の研究

### 1.2.1 合板の構成材料と特徴

#### (1) 合板の製造方法

合板は，木材を薄くむいた板，すなわち単板を **Fig. 1-3** に示すように何枚も積み重ね，接着剤で貼り合わせて１枚の板にしたものをいうが，通常は各単板の繊維方向(木目の方向)を１枚ごとに直交させ奇数枚合わせとする。また，単板の組合せ方は，一般に合板の安定性を図るため厚さの中央に対して対称構造をとる。木材は収縮・膨張に関して異方性を示すことがよく知られているが [11]，合板の場合には構成単板が交互に直交するために，単板の自由な収縮・膨張を抑制し合い，合板の面内の収縮・膨張は木材の横方向(半径方向，接線方向)の値に比べて非常に小さい [12] (木材の繊維方向の値に近くなる)。 同時に縦，横方向の収縮・膨張の差も小さくなり，異方性が低い。これは合板の大きな特徴であり，長所である。しかし，接着層には大きな応力が発生するので, その強さ, 耐久性が重要である。合板も他の木質材料と同様に，大気中に長く放置すると，雰囲気の温湿度に応じた一定の含水率に平衡するが，合板の吸湿性，吸水性は接着剤の存在と乾燥工程および熱圧工程で受ける熱のために一般に原料木材より低下している [12]。合板の一般的特徴をまとめると，次のことが挙げられる。

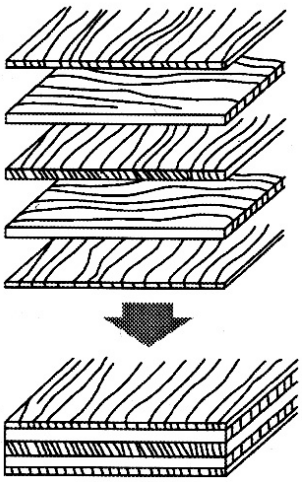



**Fig. 1-3 Vennier composition of plywood.**

・比重のわりに強度が高い(比強度が高い)。
・含水率変化による収縮・膨張が小さく，完全耐水性のものも得られる。
・板面内の異方性が小さい(強度，収縮・膨張など)。
・割れにくい(乾燥，釘打ちなどにより)。
・単板の組合せ(単板構成)を変えることにより，比較的任意に製品の特性をデザインできる。

合板の製造工程を **Fig. 1-4** に示す [13]。国内外で調達された原木は, 合板工場内において，皮むき後，定尺に裁断（玉切り）され，ロータリーレース，あるいはスラーサーを用いて

単板（ベニヤ）に加工される。加工された単板は単板乾燥機（ドライヤー）で乾燥，一定の寸法に調板され，糊塗機（スプレッダー）を用い，単板一枚おきに接着剤を塗布し，堆積，冷圧（コールドプレス），熱圧（ホットプレス）を経て製品となる。原木（樹種）の種類，接着剤の種類，単板の構成により，様々な種類の合板が製造される。

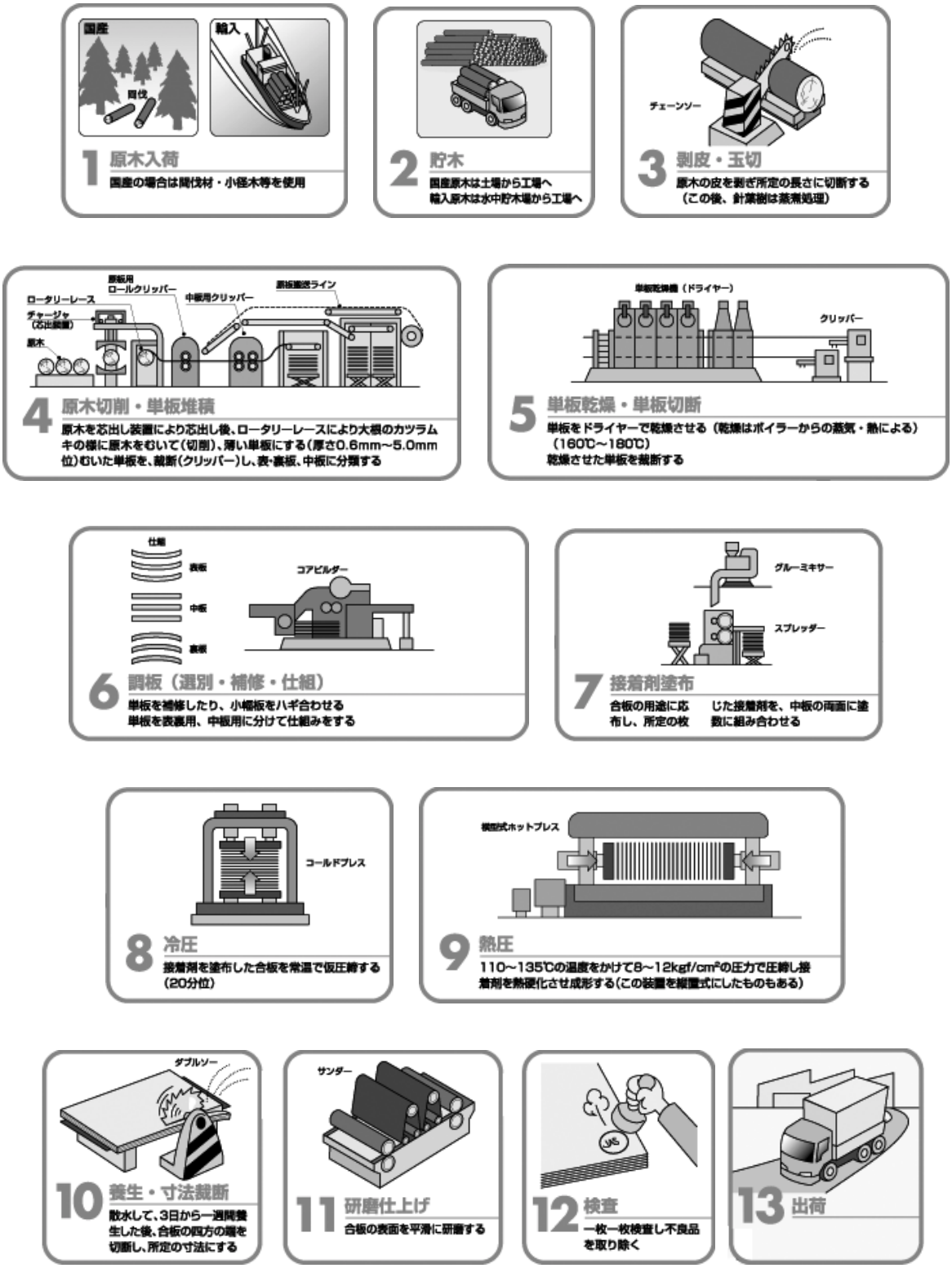



**Fig. 1-4 The manufacturing process of plywood[13].**

### (2) 合板の種類と規格

合板は, 日本農林規格(以下 JAS と略す)によってその品質が規定されている [14]。合板は, 表面に特別な加工が施されていない「普通合板」と各種付加価値付与のため表面加工等を施した「特殊合板」に大きく分類される。合板の分類の中で最も重要になるのが接着性能およびホルマリン放散量であり, これらは合板の品質を左右する重要な因子でもある。JAS では, 合板は接着の程度（耐水性）により特類から２類に分類され, それぞれ使用場所が異なる。

また, ホルムアルデヒドの放散量から, F☆〜F☆☆☆および非ホルムアルデヒドタイプに分類され, 建築基準法により居室の内装材としての使用に制限が設けられている [15]。

現在, 合板の接着に使用される主な接着剤は, ホルムアルデヒド系のユリア樹脂接着剤, メラミン樹脂接着剤, フェノール樹脂接着剤, 使用目的によりこれらを混合した接着剤を用いる。近年では, 新たに非ホルムアルデヒド系接着剤として, 水性高分子–イソシアネート系接着剤（水性ビニルウレタン接着剤）も使用される。各接着剤の耐水性能は, フェノール樹脂木材接着剤＞水性高分子–イソシアネート系接着剤木材接着剤＞メラミン樹脂接着剤＞ユリア樹脂木材接着剤であり [16-36], 合板の使用目的, あるいは使用場所により接着剤を選定し合板を製造する。

合板の類別に, その試験方法, 用いられる接着剤, 使用場所, 耐候性を **Table 1-1** に示す。ホルムアルデヒド放散量による分類を **Table 1-2** に示す。なお, ホルムアルデヒドを含まな

**Table 1-1　Criteria of bonding quality for plywood.**

| 類別 | 試験方法 | 使用場所 | 接着剤 | 耐候性 |
|---|---|---|---|---|
| 特類 | 連続煮沸<br>スチーミング繰返し<br>減圧加圧 | 屋外<br>常時湿潤状態<br>(構造用) | フェノール樹脂<br>メラミン・フェノール樹脂 | 15 年<br>3〜5 年 |
| 1 類 | 煮沸繰返し<br>スチーミング処理 | 屋内(構造用)<br>断続的に湿潤状態 | メラミン・フェノール樹脂<br>メラミン･ユリア共縮合樹脂 | 3〜5 年<br>3〜5 年 |
| 2 類 | 温冷水浸せき | 時々湿潤状態 | ユリア樹脂 | 1 年 |

**Table 1-2 Class of performance by the amount of formaldehyde emission.**

| 等級 | 放散速度(mg/m$^2$h) | デシケーター値(mg/l) | 使用可能面積 |
|---|---|---|---|
| 非ホル表示 | (水性高分子–イソシアネート等使用) | | 無制限 |
| F☆☆☆☆ | 0.005 以下 | 0.3 以下 | 無制限 |
| F☆☆☆ | 0.005〜0.02 | 0.5 以下 | 床面積の約２倍 |
| F☆☆ | 0.02〜0.12 | 1.5 以下 | 床面積の約 0.3 |
| F☆ | 0.12 超 | 5.0 以下 | 使用禁止 |

い接着剤を用いて製造された合板についてはF☆☆☆☆タイプと同様に, 建築基準法の使用制限を受けず，居室の内装材として無制限に使うことができる[14, 15 , 37)]。

**(3) 木材用接着剤の種類と特徴**

接着には，接着の液化，流動，ぬれ，固化という多くの過程があり，接着界面に関する因子，接着剤に関する因子，被着材に関する因子，接着操作に関する因子など多くの因子が関与している。また，接着に関する理論も，機械的接着説，比接着説，静電気説，拡散説など多くの説がそれぞれの立場から提唱されている[16)]。しかし，これらのどの説も，接着の特定の条件で成り立つものであり，一つの理論で全ての接着現象や接着挙動を統一的には説明できない。この中の機械的接着説は，接着剤が被着材表面のマクロまたはミクロな凹凸に浸透してあたかもアンカーあるいはくさびのような働き（投錨効果）をし，接着強さが発現するという説である[17)]。被着材である木材は多孔質の細胞構造を持ち，その表面は多くの孔が開いており，接着剤が細胞内へ，そしてさらに細胞壁孔内に浸潤し硬化することにより接着力が発現すると考えられ，機械的接着力が最も適当な説といえる。ここで，合板の製造に用いられる主な接着剤の特徴について述べる。接着剤の固化様式には，酢酸ビニル樹脂エマルジョン接着剤のように溶媒が揮発することにより固化するタイプ，ユリア樹脂，メラミン樹脂，フェノール樹脂，レゾルシノール樹脂，水性高分子–イソシアネート（水性ビニルウレタン）接着剤のように，主剤に硬化剤，縮合剤を混合し，化学反応によって三次元網目構造を作り固化するタイプがある。また，縮合の様式から，ホルムアルデヒド系接着剤と非ホルムアルデヒド系接着剤に分類され，前者はホルムアルデヒドとの初期縮合生成物を主剤とした接着剤で，触媒，熱などにより固化後は不溶，不融の熱硬化性物質になるものを指す。この種類のものとしてはユリア樹脂接着剤，メラミン樹脂接着剤，フェノール樹脂接着剤，レゾルシノール樹脂接着剤がある。特にユリア樹脂接着剤，メラミン樹脂接着剤は安価であり，合板製造に大量に用いられてきた。後者には 2 液性（主剤と硬化剤）の水性高分子–イソシアネート接着剤があげられる。

i) ユリア（尿素）樹脂木材接着剤[38, 39)]

ユリア樹脂とホルムアルデヒドとの付加縮合物を主成分とする乳白色の熟硬化性樹脂である。常態での接着力に優れ,接着層は無色透明のため木材を汚染しない,水溶性のため作業性が良く，安価であるので，木材用接着剤として大量に使用されている。ユリア樹脂は，硬化の進行にともなう体積収縮が大きく，硬化後は比較的大きな収縮応力を発生する。このため硬化物には微少の亀裂(クラック)が入りやすく，耐老化性に問題がある。ユリア樹脂中のメチロール基は，塩化アンモニウム等の酸性触媒を添加すると，反応をおこして三次元架橋構造を形成し固化する。樹脂中のジメチレンエーテル基(-$CH_20CH_2$-)は酸や熱に不安定で，硬化時にホルムアルデヒドを放散しながらメチレン結合(-$CH_2$-)を形成する。

ii) メラミン樹脂木材接着剤[40, 41)]

メラミン樹脂とホルムアルデヒドの初期縮合物で, 半透明あるいは乳白色の水性 液体で

ある。硬化剤を加え加熱すると，中温，高温で硬化し，ユリア樹脂よりも優れた耐水性， 耐熱性，耐薬品性，耐老化性をもつ。メラミン樹脂単独の接着剤も存在するが，メラミンは比較的高価であること，メラミン樹脂単体は水溶液中で結晶しやすくなり(特に低温)取扱いが困難になることなどの理由から，ユリア樹脂，フェノール樹脂を共縮合して木材用接着剤として使用する場合もある。硬化剤は，一般に塩化アンモニウムを用いる。硬化反応はユリア樹脂と同様であり，硬化時にホルムアルデヒドを放散しながらメチレン結合(-$CH_2$-)を形成する。

iii) フェノール樹脂木材接着剤 [42-45)]

フェノールとホルムアルデヒドの初期縮合物で，褐色～黒色の樹脂である。ユリア樹脂，メラミン樹脂に比較して，はるかに優れた耐水性，耐久性を持ち，構造用面材に使用される。常温接着用と加熱接着用の二つのタイプがあり，アルカリ硬化型の加熱接着タイプは木材への浸透性が高く，合板の製造に用いられる。抽出成分の影響などを受けにくいので，針葉樹などの接着に安定性を示す。 フェノール樹脂の反応性は，pH1～3＞pH8 以上＞pH4～6 の順である。これを応用して，常温接着タイプの樹脂は，硬化剤として酸触媒(パラトルエンスルホン酸，フェノールスルホン酸など)を添加して酸側で硬化させる。加熱接着タイプの樹脂は，アルカリ側で保存し，加熱(130～140℃)することにより硬化する。アルカリ側の硬化では，ホルムアルデヒドはギ酸とメチルアルコールとなって(カニッツアーロ反応)消費されるため，ホルムアルデヒド系接着剤であるが，放散ホルムアルデヒドの問題は少なく，F☆☆☆☆合板の製造が可能である。常温硬化型は，添加された酸による材質劣化などを伴うため現在ほとんど使用されていない。フェノール樹脂接着剤は木材への浸透性が良いため，そのままの使用では汚染する場合があり，これを防ぐために，クルミ粉，ヤシ殻粉などの充てん剤を使用するのが普通である。また，小麦粉などの増量剤を配合することも多い。高い硬化温度を必要とするため合板ではパンクなどの問題点がおきる。これを解決する ためには木材の含水率を 10%程度まで低下させる必要がある。

iv) レゾルシノール樹脂木材接着剤 [46, 47)]

フェノールの m-位にもう一つの水酸基が導入されたレゾルシノールとホルムアルデヒドとの初期縮合物である。フェノール樹脂と同様に褐色～黒色で，フェノールよりホルムアルデヒドとの反応性に富んでおり，常温，中性付近で硬化する。硬化反応はフェノール樹脂と同様であり，酸を使用しないので，木材の損傷が少ない。作業性が良く，耐水性，耐候性，耐熱性(約 200℃程度)はフェノール樹脂と同等であり，現在の木材接着剤の中でもっとも優れた接着耐久性を与えるが，高価格であり合板にはほとんど用いられない。

v) 水性高分子–イソシアネート樹脂木材接着剤 [48, 49)]

酢酸ビニル系，アクリル酸エステル系など水酸基を有する主剤と，ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI) などのイソシアネート系の架橋剤を混合して硬化させる二液型の接着剤である。常温接着が可能で，接着力が強く，作業性に優れており，糊液の pH が中性であるため接着製品の劣化や汚染の心配がなく，フェノール樹脂，レゾルシノール樹脂接

着剤に匹敵する耐水性を持つ。このため，集成材や化粧合板などに急速に使用されるようになった。

vi) 酢酸ビニル樹脂木材接着剤 [50, 51)]

酢酸ビニルを，ポリビニルアルコールなどの乳化剤を溶かした水中で触媒とともに攪拌しながら重合させて得られた白濁色の接着剤で，硬化することにより無色透明となる。硬化に硬化剤や加熱の必要はなく，溶媒である水が揮散して硬化し，接着力が発現する。硬化後，水と接触すると再び酢酸ビニル主鎖が溶動し，接着力が消失するため，耐水性能はあまり高くない。

合板の製造は，前述したように，用途に合わせて接着剤を選定し製造する。その際に，合板本来の性能に加え，二次的な付加価値を持たせた各種の機能性合板が開発されている。生物由来の材料である木材には，燃える，腐る，狂うという欠点があり，これを低減するために各種の処理が行われる。合板製造では，木材の収縮異方性に起因する狂いについて，単板を繊維直角方向に複数枚貼り合わせることにより大幅に改善される。製造された合板に対し，薬剤処理によって難燃 [52, 53)]，防腐・防虫 [54, 55)]，ホルムアルデヒドの放散量低減 [56)] などの機能を持たせた合板を作ることが可能である。また，薬剤処理を合板製造の段階で行う方法として，単板に対して薬剤処理を行う単板処理，単板を接着する接着剤に薬剤を混入する接着剤混入処理なども研究されている。

### 1.2.2 発熱合板製造のアイデア

#### (1) 導電性複合材料に関する既往の研究

絶縁体のポリマーに，黒鉛等の導電性粒子を充填していくと，ある充填量で絶縁体から導電体に転移するパーコレーション現象が観察される。このときの充填量（固体体積分率）はパーコレーション閾値と呼ばれ，導電性粒子がポリマー内でネットワーク構造を形成することに起因する。

黒鉛以外にもカーボンブラック（以下CBと略す），酸化スズ[57)]，チタンブラック[58)]などの粒子を充填した複合材料は，加工性の優れた絶縁ポリマーに導電性を付与した機能性材料として広く知られている。導電性複合材料は，帯電防止，電磁波シールド，発熱体，センサーなどに用いられ，充填する導電性粒子の種類，添加量などにより目的に応じて導電性が制御される。これらの用途ではポリマーの特性を活かすために，可能な限り低充填率で導電性物質がつながった状態（パーコレーション）を形成することが必要となる場合が多い。また，絶縁体から導電体へダイナミックに変化する系は，その材料としての機能だけでなく学問的にも魅力的である。そのため，導電性粒子の特性がポリマー内での粒子分散状態に及ぼす影響を検討した研究事例は数多く報告されている。

ポリマー中での導電性粒子の分散状態は，充填される粒子の粒子径[59)]や形状[60-67)]などの物理的性質や，ポリマーとの濡れ性[68, 69)]により多様に変化する。固体体積分率を一定としたとき，粒子径が小さい微粒子を用いた場合ほど，その粒子個数密度は高くなるため，導電

性の微粒子が樹脂膜内でつながる確率が高くなると考えられる。例えば永田らは，平均粒子径2.1～82.6 μmの黒鉛粒子を低密度ポリエチレンに充填し，その充填量と導電性の関係を調べた[59]。その結果，2.1 μmの黒鉛粒子を用いた場合に最もパーコレーション閾値が小さくなったと報告している。また，充填する黒鉛粒子の平均粒子径が大きくなるにしたがい，パーコレーション閾値は0.135～0.255まで直線的に増加していた。一般に，粒子径分布は均一であることを望む場合が多いが，バイモーダルな粒子径分布を持つ粒子群は緻密な粒子配列層を形成するなど[77, 71]，分布を意図的に調整して目的を達成することもある。

一方，導電性粒子の形状については，粒子のアスペクト比をパラメータとして導電性複合材料のパーコレーション挙動が解析されている[60-67]。これらの研究によると，アスペクト比 1 の球形粒子ではパーコレーション閾値が 0.25 以上になるのに対して，アスペクト比 10 以上では 0.1 以下となり，導電性粒子の形状がポリマー中における分散状態・ネットワーク構造に及ぼす影響は非常に大きい。これは，アスペクト比の大きな粒子の形状効果だけでなく，粒子の分散形態（配向充填の効果）[72]も複合材料の導電性に大きく影響していると考えられている。最近では，カーボンナノチューブ（CNT）とポリマーを用いた複合材料に関する研究が盛んに行われ，2005 年以降は毎年 1000 件以上の論文が発表されている[73]。とくに，CNT のポリマー中における分散プロセスの開発に関する研究が多く[74]，CNT 充填量が 1 mass%以下でも高い導電性（$10^{-2}$ S/cm=$10^{2}$ Ω·cm）を発現している[74-79]。また，産業技術総合研究所などの研究グループは，非常に大きいアスペクト比（～$3\times10^{5}$）を有する単層カーボンナノチューブをポリマー中に分散させる手法を開発し，0.01 mass%程度の極めて少ない充填量で $10^{-3}$ S/cm （$10^{3}$ Ω·cm）の体積導電率（比抵抗）を達成した[80]。

ポリマー中における導電性粒子の分散状態は，上述した粒子の物理的性質（粒子径，形状）の他にも，粒子–ポリマー間の相互作用も重要である。つまり，ポリマーと導電性粒子との濡れ性を制御することで，導電性粒子の自己組織化が可能である。住田らは，気相成長炭素繊維（アスペクト比 50）とポリメタクリル酸メチルとの複合材料に，少量の高密度ポリエチレンを添加すると，その導電性が著しく向上できることを見出した[81]。例えば，1～5 mass%の高密度ポリエチレンの添加によりパーコレーション閾値が 0.074 から 0.015 へ減少した。これは高密度ポリエチレンが炭素繊維の端部に選択的に吸着し，自己組織化した導電ネットワークを生じたためと推測している。

以上のように，少ない導電性粒子の添加で，高い導電性を発現する複合樹脂を作製するための技術は日進月歩である。これらの先進技術を合板製造に応用して，付加価値の高い面状の製品を作るには，できる限り低コストで製造することが求められ，実用的な観点からの検討が必要である。天然黒鉛と市販の合板用接着剤を構成材料として，既存の方法と設備で発熱性能を有する合板を製造できれば，暖房兼内装材などへの利用ができることが大いに期待できる。

**(2) 黒鉛粒子の粉砕に関する既往の研究と薄片化のアイデア**

前節で述べたように，高いアスペクト比を有する導電性粒子（カーボン材料）の導入は，革新的な機能材料創製に重要な役割を果たしている。しかし，このような高アスペクト比の粒子を大量に得るには，特殊な合成装置が必要であり，コスト，設備，製造効率に関する問題が解決されなければならない。そこで，一般的な粉砕装置を用いてアスペクト比の大きい薄片状黒鉛粒子を作製できれば，大きな初期投資を行うことなく，安価に機能性発熱合板を創出できると着想した。

**Fig. 1-5**に示すように天然黒鉛結晶は，$\sigma$結合により形成した炭素六角網平面が，0.335 nmの層間隔で積み重なったシート状二次元構造を有している。$\pi$電子が平面内を自由電子のように運動することで，黒鉛結晶は高い導電性を持つ。この高い導電性，すなわち結晶性を

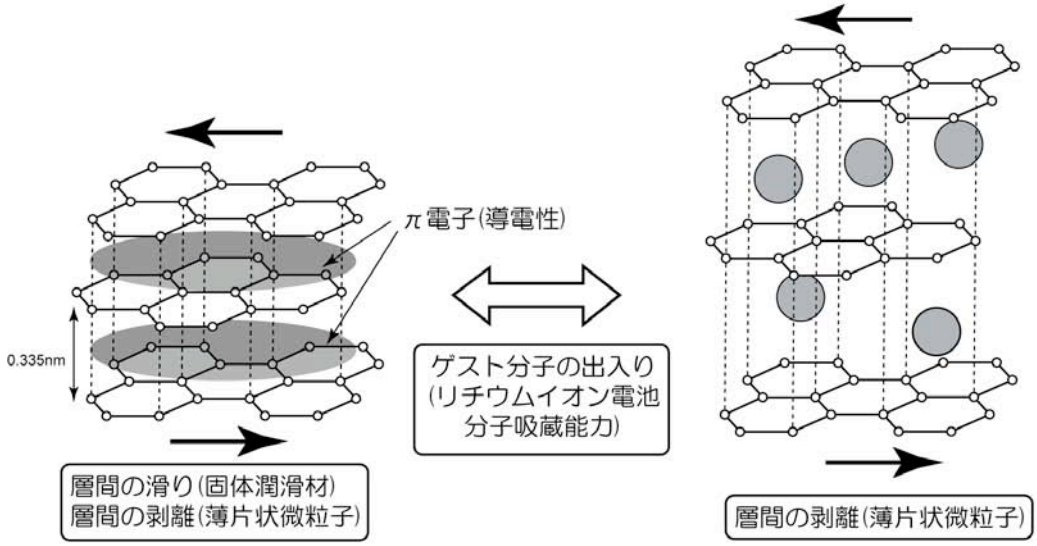



**Fig. 1-5 Character and functionality of graphite.**

維持した薄片状黒鉛を得るために，粉砕法はしばしば利用される。黒鉛は，粉砕雰囲気がその粉砕速度に大きな影響を与える興味深い物質である[82-84]。ボールミル，振動ボールミル，遊星ボールミル中では，ボール間およびボールとミル壁間に働くせん断力やボールの衝撃力が粒子に賦課されることで粉砕が進行するので，黒鉛粒子間の摩擦力が粉砕雰囲気に依存すれば，その粉砕速度も雰囲気の影響を受けることが予測される。Ongら[85]は遊星ボールミルにおいて，剪断力に基づく粉砕に関して，粉砕雰囲気中の酸素が粉砕速度に及ぼす影響を論じている。それによると，酸素雰囲気で粉砕速度が低下する[85]。Kimら[86]は，アトリションミルを用いた，酸素や水蒸気分圧を低下させた減圧場での粉砕により，黒鉛の結晶性を保った微粉砕法を提案している。

一方で黒鉛結晶は，$\pi$電子で結び付いた層状空間に様々なゲスト分子が，黒鉛の二次元構造を損なうことなく入り込むことができる特徴も持つ。この化合物は炭素層間化合物（Graphite Intercalation Compounds，以下GICと称す）と呼ばれ[87]，層間空間を利用して水素

吸蔵材料[88]やリチウムイオン二次電池の負極材料[89]として利用されている。同時に層間に存在できるゲスト分子の種類は1種類に限定されることはなく，2種類以上のゲスト分子が挿入した3元系の層間化合物にもなり得る[87]。したがって，層間距離を本来の0.335 nmからある程度拡げることができ，粉砕操作に伴うせん断エネルギーによって層間剥離しやすくなるものと考えられる（Fig. 1-5）。GICを利用した手法で導電性に優れた薄片状黒鉛を合成できれば，導電性接着剤の構成材料となり得る。

### 1.3 本研究の目的と構成

本研究は，国内における木材産業，合板工業の状況を踏まえ，合板製造に関する研究，導電性に関する研究，黒鉛粒子の粉砕に関する研究等の既往の技術および知見を用いることにより，機能性にすぐれた発熱合板の製造を目的とした。製造にあたっては既存の合板製造ラインを使用するものとして，基本的な製造条件を検討した。まず，発熱性能を有する接着剤と導電性物質の選定を行い，導電性のよい黒鉛粒子を見出し，これを使用する薄片化技術を開発した。つぎにこの技術を応用した導電性接着層の基礎実験を行った。そしてその結果をもとに導電性の局所的な変動が小さくなる条件を推定し，実際に発熱合板を製造して，発熱性能と導電性能を評価した。

第 1 章は序論であり，本研究の着想に至るまでの合板産業の背景，本研究に関連する合板製造，および導電性複合材料に関する既往の研究をまとめ，本論文の目的と構成について述べた。

第 2 章では，発熱合板を作製するための基本的な製造条件について検討した。先ず接着剤と南洋材の接着性能の検証を行った。次いで接着剤に各種の導電性物質を混入して合板を作り，通電して発現する発熱性能と合板の接着性能との関係を調べて，最良の導電性物質として黒鉛粒子を選定した。

第 3 章では，可能な限り少量の黒鉛粒子の添加で高い導電性を得ることを目的として，黒鉛層間化合物(GIC)を利用して湿式粉砕処理を行い，結晶性と導電性の高い薄片状黒鉛粒子を生成した。また，樹脂の特性を活かし，スライドガラス上に GIC 由来の薄片状黒鉛粒子を用いた樹脂複合膜を作成し，抵抗値と比抵抗値に関する基礎実験を行って，その導電性評価方法を確立した。

第 4 章では，前章で得た黒鉛−フェノール樹脂複合膜の導電性評価の結果に基づき，導電性の局所的な変動が小さくなる条件を推定した。そしてこの条件を満たす黒鉛粒子の添加量で発熱合板を試作し，その発熱性能と導電性能を検証した。

第 5 章では本研究を総括し，安定した導電性を持つ黒鉛−フェノール樹脂複合膜の他の機能性合板への応用の可能性について述べた。

**Reference**


1) 渡辺治夫: “合板の製造”, 森北出版, 8-12(1971)

2) 農林水産省大臣官房統計部: “平成 22 年木材統計”, http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/mokuzai/pdf/mokuzai_10.pdf, 4-10(2011)

3) 日本フローリング工業会: “建築物の着工動数”, ゆかmonthly, **52**, 7, 145-147(2009)

4) 株式会社美装: “木質面状発熱体を構造材とした家具”, 特開平 6-300287(1994)

5) 株式会社イーテック: “面状炭素発熱体”, 特開 2001-60489(2001)

6) 中国塗料株式会社: “導電性塗料組成物, 導電性塗料セット, これらを用いた導電性塗膜, 塗膜付き機材および面状発熱体” 特開2001-214091(2001)

7) 積算資料Support編集室: “床暖房・パネルヒーター”, 積算資料Support, **6**, 324(2011)

8) 日本床暖房工業会: “温水床暖房にかかるコスト”, http://www.yukadanbou.gr.jp/index.html

9) 檜山亮: “木質バイオマス研究の今 石油に取って代われるか』 バイオリファイナリーで循環型社会を目指す”, 林産試だより, 12, 3-8(2008)

10) 松本和茂: “リサイクルのための基本技術ー再生利用技術と再利用技術ー”, 林産試だより, 3, 6-9(2000)

11) 杉原彦一: “木材の膨潤収縮”, 基礎木材工学, 65-72(1974)

12) 渡辺治夫: “単板の乾燥”, 合板の製造, 森北出版, 78-103(1971)

13) 日本合板工業組合連合会: “合板のできるまで”, http://www.jpma.jp/index.html

14) (社)日本農林規格協会: “合板の日本農林規格”, 1-98(2003)

15) 河原崎政行: “合板と接着剤とホルムアルデヒドの放散について“, 林産試だより, **4**, 10-14(1999)

16) 秦野恭典: “木材の接着−接着機構”, (社)日本木材加工技術協会, 実業公報社, 2-27(1998)

17) J. W. MacBain, D. G. Hopkins: J. Phys. Chem., **29**. 188(1948)

18) 山岸祥恭: “合板の接着力に関する研究”, 林産試験場研究報告, **46**, 57-61(1966)

19) J. M. Yavorsky, J. H. Cunningham, N. G. H. Hundley: “Survey of factors affecting strength test of glue joints”, F. P. J., **2**, 12(1952)

20) R. F. Blomquist, W. Z. Olson: “Durability of fortified urea - resin glues in plywood joints”, F. P. J., 5, 1(1933)

21) P. L. Northcott: “Bond strength as indicated by wood failure or mechanical test”, F. P. J., **5**, 2 (1933)

22) H. W. Haigh: “A new method for evaluating interior plywood”, F. P. J., **5**, 10(1955)

23) C. C. Booth , J. W. Maxwell: “How long will it last a study of glue line durability”, F. P. J., **7**, 6(1957)

24) O. F. Campbell: “A rapid delamination test for plywood”, F. P. J., 8, 4(1958)

25) C. A. Hart: “Development of highly acceralated test for water - resistance hardwood plywood”, F. P. J., **8**, 4 (1958)
26) B. S. Bryant. J. D. Blanchard, O. F. Campbell: “Industrial uses an automatic machine for glue bond testing”. F. P. J., **9**, 5(1959)
27) P. L. Northcott , H. G. M. Colbeck: “Prediction of plywood bond quality”, F. P. J., **10**, 8 (1960)
28) R. F. Blomquist, W. Z. Olson: “Durability of urea – resin glues at elevated temperatures”, F. P. J., **7**, 8 (1957)
29) R. V. Peterson: “How moisture affects strength case in bonds”, F. P. J., **14**, 2(1964)
30) 嵯峨途利: “合板の浸漬剥離試験法について”, 木材工業, **16**, 177(1961)
31) J. D. Maclean: “Effect of heatingin water on the strength properties of wood”, AWPA, Prods. (1954)
32) J. D. Maclean: “Effect of oven heating and hot pressing on the strength properties of wood “, AWPA, prods. (1955)
33) B. S. 1455 -1963; “Specification for plywood manufactured from tropical hardwoods”
34) NZSS 1211-1954; “New Zealand standard specification for exterior plywoods”
35) IS 710-1957; “Indian standard specification for marine plywood”
36) 平林靖, 中野隆人: “南洋材の接着と塗装性能”, 日本木材学会誌, **43**, 4, 356-363(1997)
37) 伊佐治 信一, 秋津 裕志: “拡散法を用いたホルムアルデヒドの発生”, 林産試験場報, **538**, 11-14(2009)
38) 神和雄, 富田明政: “尿素樹脂接着剤の老化について”, 林業指導書研究報告, **5**, 4-6(1954)
39) (社)日本木材加工技術協会: “木材の接着・接着剤”, 産調出版, **5**, 107-110(1998)
40) 高谷典良, 野崎兼司, 田口崇: “南洋材単板の接着性試験”, 林産試験場月報, **294**, 12-18(1976)
41) (社)日本木材加工技術協会: “木材の接着・接着剤”, 産調出版, **5**, 111-113(1998)
42) 阿部勲, 窪田實: “フェノール樹脂中の遊離ホルムアルドヒドおよびフェノールのガスクロマトグラフィーによる定量”, 林産試験場月報, **13**, 12-16(1964)
43) 瀬戸健一郎, 野崎兼司, “フェノール合板の製造と塗布作業”, 林産試験場月報, **184**, 21-27 (1967)
44) 中村史門: “フェノール樹脂接着剤の硬化について”, 林産試験場月報, **219**, 11-16(1970)
45) (社)日本木材加工技術協会: “木材の接着・接着剤”, 産調出版, **5**, 114-118(1998)

46) 本谷由紀, 中野隆人, 長谷川祐, 平林靖: “同一樹種積層材と異樹種積層材の接着性能の比較”, 林産試験場報, 10, **3**, 9-14(1996)
47) (社)日本木材加工技術協会: “木材の接着・接着剤”, 産調出版, **5**, 120-123(1998)
48) 真田康弘, 窪田純一, 森泉周, 高橋利男: “水性ビニルウレタン樹脂接着剤を用いたカラマツ LVL の製造とその性能”, 林産試験場月報, **404**, 1-4(1985)
49) (社)日本木材加工技術協会: “木材の接着・接着剤”, 産調出版, **5**, 130-136(1998)
50): 沖津 俊直: “酢酸ビニル系木材接着剤の最近の進歩について”, 木材工業 23, 416-418(1968)
51) (社)日本木材加工技術協会: “木材の接着・接着剤”, 産調出版, **5**, 93-102(1998)
52) 布村昭, 伊東英武, 駒沢克己: “タンク式難燃材料防火試験装置の加熱調整試験”, 林産試験場月報, **117**, 7-15(1961)
53) 河原崎政行, 菊地伸一, 平舘亮一, 平林靖: “高度な難燃性能を有する木質系防火材料の開発（第1報）－接着剤に混入する難燃剤の検討－”, 林産試験場報, **526**, 24-30(2004)
54) 斉藤光雄, 伊東英武, 土居修一, 布村昭夫: “接着剤混入方による防腐合板の性能”, 林産試験場月報, **302**, 13-15(1977)
55) 平林靖, 森満範, 古田直之, 宮内輝久, 宮崎淳子, 井上明生: “強制腐朽試験による保存処理合板の接着性能評価”, 第 60 回日本木材学会大会, (2010-03-17, 宮崎)
56) 河原崎政行: “合板と接着剤とホルムアルデヒドの放散について”, 林産試だより, **4**, 4-6(1999)
57) Wakabayashi A., Sasakawa Y., Dobashi T., Yamamoto T., Langmuir, **22**, 9260 (2006)
58) 市村国宏監修, “カラーフィルターのプロセス技術とケミカルス”, シーエムシー出版, 東京 (2010)
59) Nagata, K., Iwabuki, H., Nigo, H.: Composite Interfaces, **6**, 483 (1999)
60) Bigg, D.M.: Polym. Eng. Sci., **19**, 118(1979)
61) Nagata, K., Kodama S., Nigo, H., Kawasaki H., Deki, S., Mizuhata M.: Kobunshi Ronbunshu, **49**, 677 (1992)
62) Wang, Y.S., O'Gurkis, MA., Lindt, T.: Polym. Compos., **7**, 349 (1986)
63) Chen, In-Gann., Johnson, W.B.: J. Mater. Sci., **26**,1565 (1991)
64) Katsura, T., Kamal, MR., Utracki, L.A.: Polym. Compos., **6**, 282 (1985)
65) Katsura, T., Kamal, M.R, Utracki, LA: Adv. Polym. Technol., **6**, 193 (1986)
66) Tibbetts G. G., Lake M. L., Strong K. L., Rice B. P.: Compos. Sci. Technol., **67**, 1709 (2007)
67) Al-Saleh M. H., Sundararaj U.: Carbon, **47**, 2 (2009)
68) G. Wu, T. Miura, S. Asai, M. Sumita: Polymer **42**, 3271-3279 (2001)

69) 住田雅夫, 呉国章:日本ゴム協会誌 **75**, 380 (2002)
70) Suzuki M., H. Kada and M. Hirota: “Effect of Size Distribution on Relation between Coordination Number and Void Fraction of Spheres in Randomly Packed Bed”, *Adv. Powder Technol.*, **10**, 353-365 (1999)
71) Furnas, C. C.: “The relation between specific volume, voids an size composition in systems of broken solids of mixed sizes”, *Dept. of Commerce, Bureau of Mines*, RI 02894 (1928)
72) Nagata, K., Kodama S., Nigo, H., Kawasaki H., Deki, S., Mizuhata M.: Kobunshi Ronbunshu, **49**, 677 (1992)
73) Ma P.-C., N. A. Siddiqui, G. Marom, J.-K. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review”, Composites: Part A, **41**, 1345 (2010)
74) Wolfgang Bauhofer *, Josef Z. Kovacs, “A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites”, Compos. Sci. Technol., **69**, 1486 (2009)
75) Sandler J. K. W., Kirk J. E., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Windle A. H.: “Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites”, Polymer, **44**, 5893 (2003)
76) Wang T., Lei C. H., Dalton A. B., Creton C., Lin Y., Fernando K. A. S., Sun Y. P., Manea M., Asua J. M., Keddie J. L.. “Waterborne, nanocomposite pressure-sensitive adhesives with high tack energy, optical transparency, and electrical conductivity”, Adv. Mater., **18**, 2730 (2006)
77) Hornbostel B., Potschke P., Kotz J., Roth S. “Single-walled carbon nanotubes/polycarbonate composites: basic electrical and mechanical properties”, Phys. Stat. Sol. B, **243**, 3445 (2006)
78) Mierczynska A., Mayne-L'Hermite M., Boiteux G., “Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method”, J. Appl. Polym. Sci., **105**, 158 (2007)
79) Dettlaff-Weghkowska U., Kaempgen M., Hornbostel B., Skakalova V., Wang J. P., Liang J. D., “Conducting and transparent SWNT/polymer composites”, Phys. Stat. Sol. B, **243**, 3440 (2006)
80) 畠賢治, 小橋和文, 阿多誠介, 独立行政法人産業技術総合研究所プレスリリース (2011), http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20111012_3/pr20111012_3.html
81) Wu, G., Asai, S., Sumita, M.: Macromolecules, **32**, 3534 (1999)
82) Shirahige, M, J. Iida, T. Fujimoto, Y. Kuga, M. Kawai, J. Katamura: ”Characteristics and Hydrogen Desorption Property of Nanostructured Grahite Produced by Grinding in Vacuum Atmospheres (in Japanese)”, *J. Soc. Powder Technol.*, **42**, 185-191 (2005)
83) Kuga Y, M. Shirahige, T. Fujimoto, Y. Ohira, A. Ueda: “Production of Natural Graphite Particles with High Electrical Conductivity by Grinding in Alcoholic Vapors”, *Carbon*, **42**, 293–300 (2004)
84) Kuga, Y., M. Shirahige, Y. Ohira and K. Ando: “Production of Finely Ground Natural Graphite Particles with High Electrical Conductivity by Controlling the Grinding Atmosphere”, *Carbon*, **40**, 695–701 (2002)

85) Ong T. S., H. Yang: “Effect of Atmosphere on the Mechanical Milling of Natural Graphite”, *Carbon*, **38**, 2077–2085 (2000)
86) Kim B. G., S. K. Choi, H. S. Chung, J. J. Lee, F. Saito: “Grinding Characteristics of Crystalline Graphite in a Low-Pressure Attrition System”, *Powder Technol.*, **126**, 22–27 (2002)
87) 渡辺信淳 編著: “グラファイト層間化合物”, 近代編集社, 東京 (1986)
88) D. Saeher, A. Herold, Bull. Soc. Chin. Fr., 3130 (1965)
89) 吉野 彰, 大塚 健司, 中島 孝之, 小山 章, 中條 聡: “リチウムイオン二次電池の開発と最近の技術動向”, 日本化学会誌, **2000**, 523-534 (2000)

# 第 2 章　発熱合板製造に至るまでの基礎研究

## 2.1 緒言

環境問題への議論の高まりの中で，森林資源の減少を反映して木材利用に関しても厳しい指摘がなされるようになって久しい。こうした状況の中で，これまで利用されてきた樹種に代わる新たな木材の有効な利用が望まれている。とりわけ，成長が速く短期間に多くの材積が得られる南洋材の利用は，その短い再生期間から期待される木質材料であると考えられる。これまで未利用であった南洋材人工造林木を用い，4 種類の木材接着剤の接着性能の検証を行った。

これらの接着剤の接着特性をふまえ，接着剤に導電性物質を混入し，電圧を印加することにより発熱性能を持つ合板を製造する目的で一連の研究を行った。添加する導電性粒子は，天然由来の物質など環境に負荷をかけないもの，あるいは熱的・化学的に安定かつ安全性の高い物質であり，将来廃棄処理を行う際に障害とならない物質であることが必要となる。この観点から，リグニンと炭素系粒子について検討した。

まず，植物由来の天然物であるリグニンに，電子受容体を混入させた導電性リグニンの使用を検討した。リグニンは木材を構成する 3 種の高分子物質（セルロース，ヘミセルロース，リグニン）の 1 つで，樹種によって多少はあるものの 20～30mass%含まれている成分である。木材細胞（形成層）の成長時にはセルロース，ヘミセルロースが増加し，リグニン形成が完結すると細胞の成長は止まり，木質化することにより木材は肥大成長する[1-3]。製紙工場において，紙の原料となるセルロース，ヘミセルロースを取り出しパルプを精製する際に，リグニンは不要となるため排出され，現状ではほとんど燃料としてしか利用されていない[4-11]。今後，資源としてのリグニン利用は重要な課題である。

本章では，リグニンに加えて，安価で資源の豊富な素材である炭素系の CB や黒鉛粒子[12-18]を用いて，それらの各種接着剤への導入が合板接着性能および，発熱特性に及ぼす影響を調べ，発熱合板の構成材料としての可能性を検討した。

## 2.2 南洋材を用いた接着剤の性能試験

南洋材に関する研究は，すでに森林総合研究所（旧林業試験場）のグループによって数十種類にわたって基礎的性能だけでなく，加工性能，ボード類への適用性，耐久性，接着性，塗装性等々に関して幅広く検討がなされている[19-32]。接着性能に関しては，山岸らも南洋材の混用接着における接着性能を検討するとともに尿素樹脂接着剤の硬化過程への南洋材の抽出成分の影響を検討しており[33, 34]，α-オレフィン系接着剤の接着性能への影響に関しては唐沢の報告がある[35]。また，高周波接着に関する影響については，滝らが[36]，木材抽出成分による硬化阻害については，善本らが検討を加えている[37-41]。

しかし，こうした報告は多くが天然林材についてのものである。近年，南洋材に関しても人工林の造成が試みられており，人工造林木についての諸物性の検討が望まれている。

そこで，人工造林木４樹種に関し，その接着性能について検討を加えた。なお本試験は，国際緑化推進センターから試料の提供を受けた。

### 2.2.1 実験方法

供試材として 4 種の南洋材，アカシア・マンギウム(Acacia mangium，以下アカシア)，モルッカネム(Paraserianthes falcataria Becker)，ユーカリ・デグレプタ(Eucalyptus deglupta BI.，以下ユーカリ)，メリナ(Gmelina arborea L.)を用いた。試験材は挽板の柾目～追柾材を人工乾燥後，20°C･RH65％の恒温恒温室において平衡になるまで調湿し，これを用いた。これらに JIS および JAS に準じた接着性能に関する試験を実施した。

接着剤は，木材接着剤の非ホルムアルデヒド系接着剤から，酢酸ビニル樹脂接着剤（PVAc）および水性高分子−イソシアネート樹脂系接着剤（API）を，ホルムアルデヒド系接着剤から，ユリア樹脂接着剤（UF)，レゾルシノール系接着剤（RF）の計 4 種の接着剤を用いた。接着条件を **Table 2-1** に示す。調製した試片を 20℃，RH65％で平衡状態となるまで調湿した後，各接着剤に関して定められている JIS に基づいたブロックせん断試験と集成材の JAS に基づくはく離試験を施し，接着性能を評価した。ブロックせん断試験の耐水履歴処理（API と RF はフェノール樹脂接着剤に準拠）およびはく離試験の工程を Table 2-1 に示した。

**Table 2-1 Adhesion conditions, adhesive shear strength test in water, and delamination test in water.**

| Conditions / Adhesives | Mixing ratios: Base resins | Mixing ratios: Curing agents | Mixing ratios: Extenders | Spreads (g/m²) | Pressures (kgf/cm²) | Pressing times (hrs) | Adhesive shear strength tests in water | Delamination tests in water |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PVAc | 100 | — | — | 250 | 10 | 24 | Water at 30±1°C for 3 hrs→<br>Water at 20±1°C for 10 min | Water at 20±1°C for 6 hrs→<br>Oven drying at 40±3°C for 18 hrs |
| UF | 100 | 5[a)] | 10[b)] | 250 | 10 | 24 | Water at 60±3°C for 3 hrs→<br>Water at 20±1°C for 10 min | Water at 20±1°C for 6 hrs→<br>Oven drying at 40±3°C for 18 hrs |
| API | 100 | 15 | — | 250 | 10 | 24 | Water at 100°C for 4 hrs→<br>Oven drying at 60±3°C for 20 hrs→<br>Water at 100°C for 4 hrs→<br>Water at 20±1°C for 10 min | Water at 100°C for 5 hrs→<br>Water at 20±1°C for hrs→<br>Oven drying at 60±3°C for 18 hrs |
| RF | 100 | 15 | — | 250 | 10 | 24 | Water at 100°C for 4 hrs→<br>Oven drying at 60±3°C for 20 hrs→<br>Water at 100°C for 4 hrs→<br>Water at 20±1°C for 10 min | Water at 100°C for 5 hrs→<br>Water at 20±1°C for 1 hrs→<br>Oven drying at 60±3°C for 18 hrs |

[a)]20% $NH_4Cl$ solution, [b)]Wheat flour.

試片の含水率変動に伴う狂いによる接着層への影響を調べるため，単位長さ当たりのねじれ角度の変化を測定した。ねじれ角度のと重量の測定は，20°C,RH65％の恒温恒温室で調湿された幅 13 cm,長さ 30cm の試験材を用い，1 回目を 60℃の恒温器で 18h 乾燥後に，2 回目を 60℃で 48h 乾燥後に, 3 回目を全乾後に測定を行い, ねじれ角度と含水率を求めた。

### 2.2.2 結果と考察

#### (1) ブロックせん断試験

常態試験と耐候促進処理を施した後の結果について **Fig. 2-1** と **Fig. 2-2** に示した。常態せん断接着強度はいずれの接着剤も明瞭な比重依存性があり，比重の増大に伴ってせん断接着強度が増大する傾向が認められた。せん断接着強 度は接着剤の種類で異なるが，最も低い

ユーカリの 平均値で約 60～80 kgf/㎠，最も高いアカシアで約 100～130 kgf/㎠ であった。UF，PVAc，RF に関 する結果は，パプアニューギニア材 19 種の挽き材についてすでに検討された接着強度と比重との相関から大きく離れるものではない[25]。

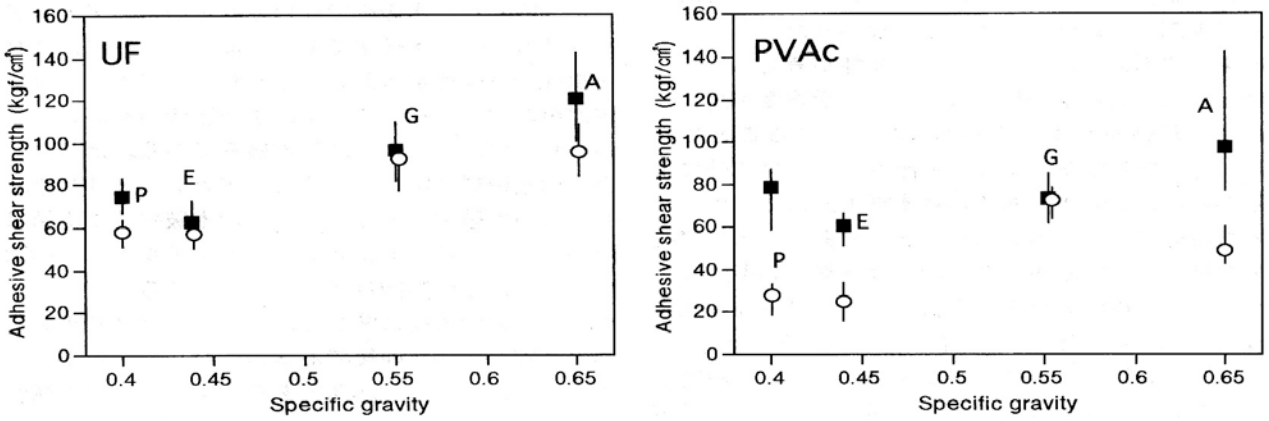



**Fig. 2-1 Relationships between adhesive shear strengths in longitudinal directions and specific gravities in strength tests.**

Legend: UF: Urea resin, PVAc: Polyvinyl acetate emulsion

■: Dry conditions, ○: Wet conditions

P: Paraserianthes falcataria Becker　　E: Eucalyptus deglupta Bl.,

G: Gmelina arborea L.　　A: Acacia mangium

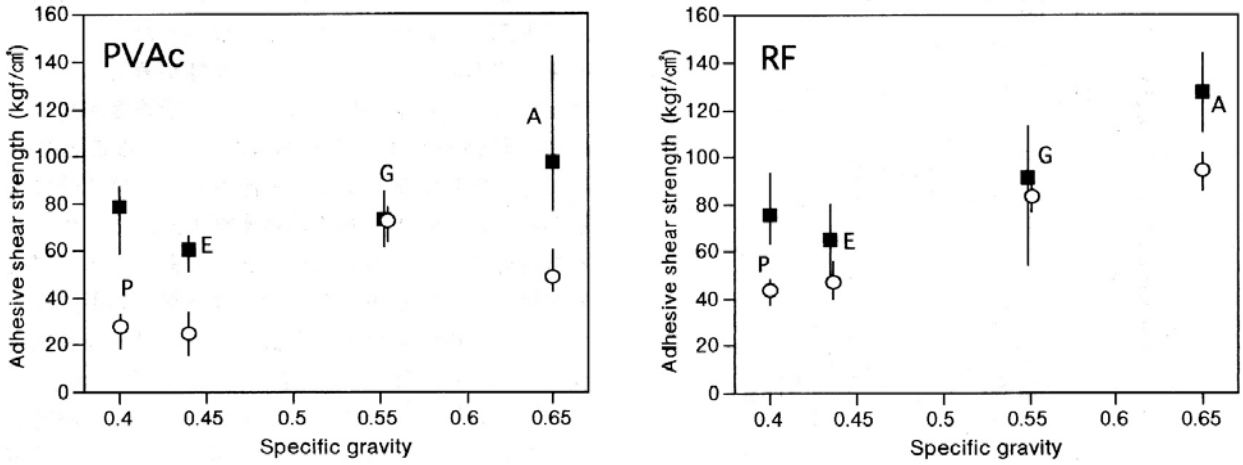



**Fig. 2-2 Relationships between adhesive shear strengths in longitudinal diredions and specific gravities in strength tests.**

Legend: API: Ivater based polymer-isocyanate, RF: Resorcinol

■: Dry conditions, ○: Wet conditions

Note: Other symbols are the same as shown in Fig 2-1.

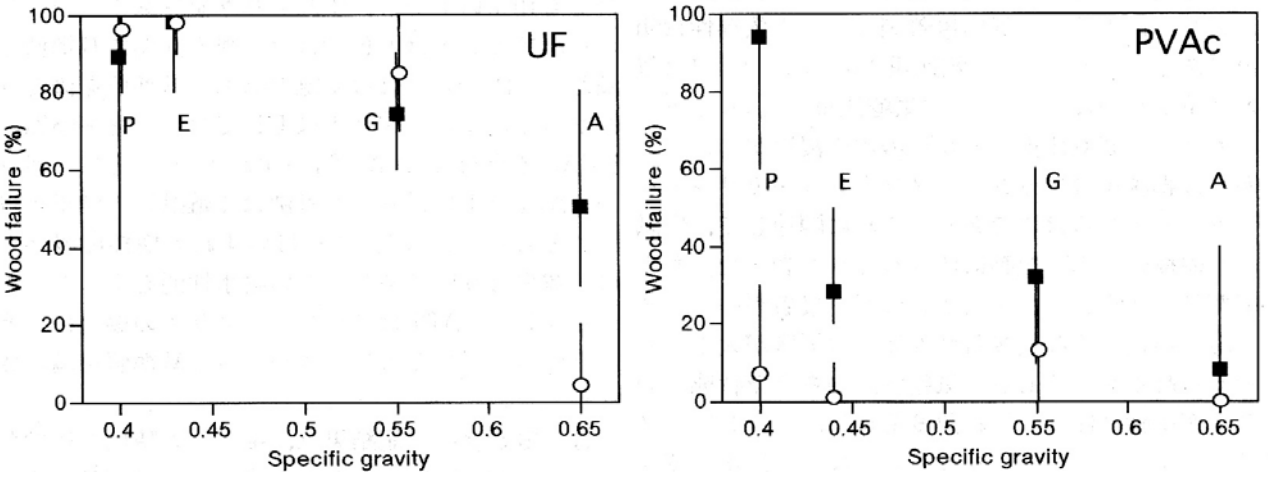



**Fig. 2-3 Relationships between wood failures and specific gravities in adhesive shear strength tests.**

Note: Symbols are the same as shown in Fig. 2-1.

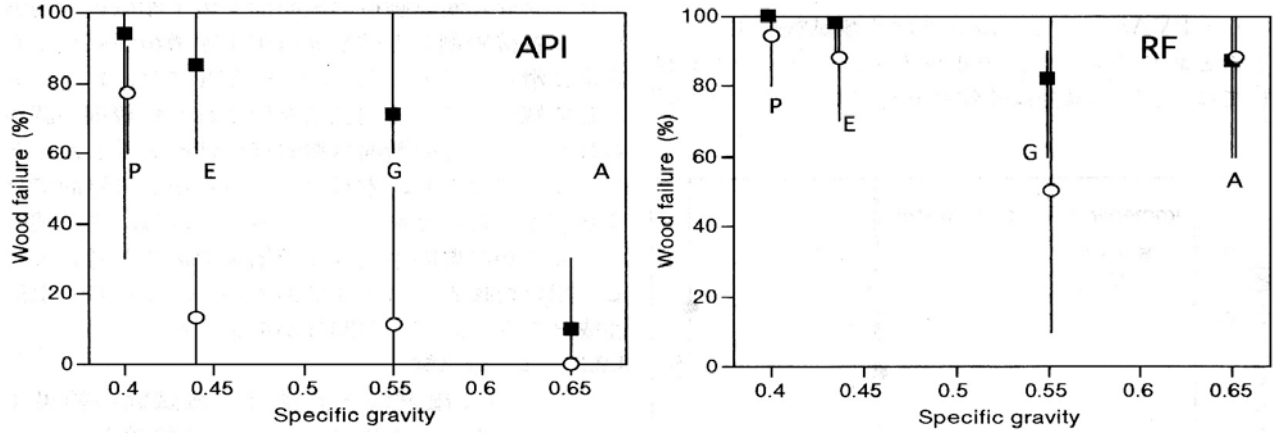



**Fig. 2-4 Relationships between wood failures and specific gravities in adhesive shear strength tests.**

Note: Symbols are the same as shown in Fig. 2-2.

この結果を類似の試験である集成材の JAS のブロックせん断試験の基準値（広葉樹Ｂ−樹種区分５）と比較してみると， せん断接着強度はいずれの樹種も合格の値であっ た。

ブロックせん断試験における木破率と比重の関係 を **Fig. 2-3** と **Fig. 2-4** に示す。

木破率は比重依存性を示し比重の高い樹種ほど木破率が低下する傾向を示しているが, 低下の度合いは接着剤に依存した。常態 せん断接着強度試験での木破率は，RF の場合を除いて高比重の材では低い値であった。モルッカネム は試験に用いた接着剤全てで 89%以上の木破率であったが，これはモルッカネムの気乾比重が 0.40 と低いことから当然の結果であると思われる。これに対し，他の３樹種の木破率は低かった。とりわけ，アカシアの木破率は RF 以外の接着剤では非常に低 く，PVAc 8%，UF 50%，API 10%であった。

ユーカリとメリナでは，PVAc で接着した場合の木破率が低くそれぞれ 28%と 32%であ

った。一般に，比重が高い程木材のせん断接着強度は高いから，接着剤と木材界面の相互作用が同じであれば比重が低いほど木破率は高くなる。また，木材と接着剤間の親和性が高ければ木破率は高くなる。木破率はアカシア，メリア，ユーカリ，モルッカネムの順に大きくなる傾向が認められた。アカシアに関して RF 以外の破断面が極めて滑らかであった。アカシアは前述のように接触角が大きいことから水分浸透性の関与が考えられる。なお API の硬化には水分の十分な除去が必要であることが指摘されており [42]，乾湿繰り返し処理を与えた場合に不十分な水分除去の影響が指摘されている [43, 44]。

次に耐水履歴処理後のせん断接着強度と木破率について述べる(Fig. 2-3 と Fig. 2-4)。接着剤の性能に関する JIS の規格では，接着剤ごとに耐水履歴処理法が定められている。耐水履歴処理を施した後のせん断接着強度は常態せん断接着強度に比べて低下するが，PVAc と API を除いてわずかな低下にとどまった。PVAc と API では，耐水履歴処理によって 50〜60 kgf/㎠程度の強度低下が認められた。API では耐水履歴処理後のせん断接着強度には比重依存性が認められなくなったが，他の接着剤では，耐水履歴処理後もせん断接着強度の比重依存性は失われなかった。PVAc と API は，木破率においても耐水履歴処理の影響が顕著であった。PVAc の木破率は, 耐水履歴処理によって最大値を示すメリナでさえ 15%であった。API の場合には，最も比重の低いモルッカネムを除いて木破率は約 30%以下であった。

以上の結果から，耐水履歴処理後のせん断接着強度は接着剤の特性と比重などの樹種の特性に依存するが，樹種特性よりも接着剤の特性が強く反映され，耐水履歴の加熱温度および処理時間から，RF>API＞UF＞PVAc となるものと考えられる。

**(2) 破断面の顕微鏡観察**

平滑な破断面の様子をより詳細に検討するために，UF，PVAc そして API で接着したアカシアの常態ブロックせん断試験後の破断面を電子顕微鏡で観察した。各接着剤とも破断面は電子顕微鏡的に見ても非常に滑らかであった。UF と API では，レプリカとして残存している内孔に充填された接着剤が認められた。これら破断面は接着前の状態とほとんど変化なく平滑であり，木材実質と接着剤との界面ではく離が生じたことを示している。これは，先に述べたいくつかの要因が関与した結果であると考えられる。用いた 4 種類の接着剤は水性であるから，おそらく水溶性成分の硬化阻害への関与が考えられる。

**(3) はく離試験**

浸せきはく離試験と煮沸はく離試験の結果を **Fig. 2-5** に示す。

造作用に使用される接着剤である UF と PVAc に施した浸せきはく離試験結果は，以下のとおりであった。モルッカネムとユーカリに関しては，UF の場合はく離率 0%でありPVAc の場合でも 10%以下で，いずれも JAS の基準値を満たした。しかし，アカシアは UF でははく離率 0%で基準値を満たし，PVAc でははく離率 64%で JAS の基準値を満たさなかった。また，メリナは UF でははく離率 68%， PVAc でははく離率 45%といずれも JAS の基準値を上回った。

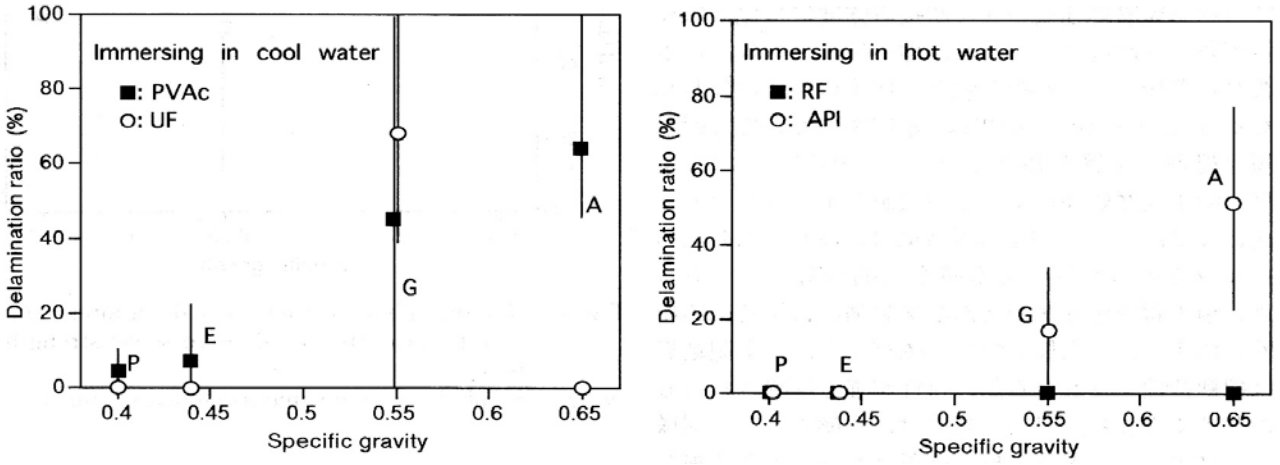



**Fig. 2-5 Relationships between delamination ratios and spedfic gravities in delamination tests in water.**

Note: Other symbols are the same as shown in Fig. 2-1.

API と RF に施した煮沸はく離試験の結果は以下のとおりであった。RF はいずれの樹種の場合もはく離率は 0%であり，高い耐水性能を示した。これに対して，API はアカシアとメリナの場合にはそれぞれ 51%，17%のはく離率を示し JAS の基準値を満たさなかった。はく離試験の上記結果は, 接着剤の特性だけでなく材比重が反映されたためと考えられる。Fig. 2-5 において，耐水性能の低い接着剤ほど，比重依存性は明瞭である。アカシア（気乾比重: 0.65），メリナ（気乾比重: 0.55），ユーカリ（気乾比重: 0.44），モルッカネム（気乾比重: 0.40）の水の浸透が同程度であれば膨潤圧はアカシア＞メリナ＞ユーカリ＞モルッカネムとなるはずである。これに関連して，供試した樹種の合水率変動に伴うねじれ角度を調べた。含水率変動に伴うねじれ角度が大きいほど，接着層へ作用する応力が大きくなり接着性能への影響が大きいと考えられるからである。気乾状態から全乾状態への含水率変動に伴うねじれ角度変化は，アカシア＞メリナ＞ユーカリ＞モルッカネムとなり，比重に依存した結果であった。以上のことから，はく離試験の結果は，比重が反映されたものと考えられた。

### 2.3　発熱特性の予備試験

2.2 では木質系接着剤として，非ホルムアルデヒド系接着剤から，酢酸ビニル樹脂接着剤（PVAc）および水性高分子−イソシアネート樹脂系接着剤（API）を，ホルムアルデヒド系接着剤から，ユリア樹脂接着剤（UF），レゾルシノール系接着剤（RF）を選び，南洋材に対する接着性能を検証した。しかし合板製造では，ホルムアルデヒド系接着剤に属する，メラミン樹脂接着剤やフェノール樹脂接着剤の使用が一般的である。それでこれらの接着剤を用いて，接着剤への導電性物質の混入と電圧印加を行い，発熱性能を有する合板製造の可能性について，一連の製造実験を行った。

発熱性能を測定する合板は, 台板となる合板の上に, 導電性粒子混入の接着剤を塗付し, 単板を接着し，加熱圧締して作製した。発熱させるための接着層は，合板の表層に近い一層分のみで十分検討が可能である。このような合板は，JAS では，特殊合板の複合パネルに分類される。以下この発熱複合パネル（以後，発熱合板と呼ぶ）の発熱性能について検討した。

### 2.3.1 導電性リグニンを用いた発熱合板の製造

#### (1) 導電性リグニンと接着剤の検討

高井ら[45]によれば，リグニンにヨウ素や塩化鉄などの電子受容体を添加すると導電性を示すようになる。これは，ヨウ素や塩化鉄の電子受容体がリグニン中の芳香環に対して作用し電荷移動錯体となるためである。このことを利用し，合板製造用接着剤としてメラミン樹脂木材接着剤およびフェノール樹脂木材接着剤を選定し，導電性リグニンを添加し，その接着性について検討した。

i) 実験方法

リグニンと塩化鉄の系による導電性リグニンを利用した，発熱合板の製造方法について検討した。最も効率的に発熱合板を製造する方法としては，木質系接着剤に導電性リグニンを混合して製造することが考えられる。そのため，導電性リグニンとメラミン樹脂接着剤およびフェノール樹脂接着剤を 混合した場合の樹脂およびその硬化物の特性について検討した。

ii) 供試材料

接着剤: メラミン樹脂接着剤およびフェノール樹脂接着剤

リグニン: 中性リグニン(日本製紙提供)

塩化鉄(III): 試薬特級(キシダ化学製)

iii) 硬化方法

所定割合のリグニンと塩化鉄を交互に少量ずつ所定量の蒸留水中に添加していき，所定量の接着剤とを混合した。その混合物をテフロンシート上に流し，メラミン樹脂接着剤の場合は 120 °C，フェノール樹脂接着剤の場合は130 °Cで10分加熱硬化させて接着剤硬化物を調製した。

iv) 結果と考察

塩化鉄を用いた導電性リグニンとメラミン樹脂接着剤の配合条件および樹脂の硬化特性と電気抵抗（以下抵抗値と略す）の測定結果を**Table 2-2**に示した。粉体状で塩化鉄および中性リグニンの添加は, メラミン樹脂接着剤の硬化が早く進みすぎ，調製は困難であった。両添加物をあらかじめ水に溶かした場合，メラミン樹脂の硬化状況は良好で，導電性もある程度は認められた。メラミン樹脂接着剤を用いての発熱合板製造は可能であると考えられた。なお水中で塩化鉄とリグニンを混合する際に，塩化鉄の量が多いと容易に混練されず，時間をかけて粘稠な溶液になる場合が見られた。

**Table 2-2 Mixing ratio of glue components in the use of melamine resin adhesive, and the measured value of electrical resistance of its cured materials.**

| 試料 | 配合（重量比） | | | | 硬化特性 | 導電性リグニン充填率(mass%) | 抵抗値（MΩ） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 接着剤 | リグニン | 塩化鉄 | 水 | | | |
| A-1* | 100 | 10 | 10 | 0 | 成型不可 | 26.3 | − |
| B-1 | 100 | 10 | 10 | 50 | 成型可 | 26.3 | 0.8 |
| B-2 | 100 | 10 | 10 | 100 | 成型可 | 26.3 | 1.6 |
| B-3 | 100 | 10 | 20 | 100 | 成型可 | 34.9 | 0.4 |
| B-4 | 100 | 20 | 20 | 100 | 成型可 | 41.7 | 6.2 |

＊：リグニン，塩化鉄を粉末状で添加

同様に，フェノール樹脂の場合の配合条件と実験結果を**Table 2-3**に示した。フェノール樹脂の場合，樹脂の変色が見られたが，これはフェノール樹脂と塩化鉄の反応により錯体が生成し変色したと考えられる。導電性を示した配合条件について，予備的に合板を製造したところ, 接着剤は硬化するものの, 接着性能を示さなかった。リグニン溶液のpHは8.4, 塩化鉄溶液の pHは2.4程度であり，フェノール樹脂の効果阻害の原因と考えられた。そのため，導電性リグニンとフェノール樹脂を混合して，接着剤として用いるのは不適当であった。

**Table 2-3 Mixing ratio of glue components in the use of phenol resin adhesive, and electrical resistance of its cured materials.**

| 試料 | 配合（重量比） | | | | | | 硬化特性 | 導電性リグニン充填率 (mass%) | 抵抗値（MΩ） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 接着剤 | リグニン | 塩化鉄 | 炭カル | ソーダ灰 | 水 | | | |
| C-1 | 100 | 20 | 0 | 20 | 2 | 20 | 成型可 | 23.7 | ＞99.9 |
| C-2 | 100 | 20 | 20 | 20 | 2 | 200 | 成型不可 | 38.3 | − |
| C-3* | 100 | 20 | 20 | 0 | 0 | 200 | 成型不可 | 48.5 | − |
| C-4* | 100 | 10 | 10 | 0 | 0 | 100 | 成型可 | 32.0 | 6.3 |

＊：青色に変色

### (2) メラミン樹脂接着剤を用いた発熱合板製造実験

2.3.1の結果より，メラミン樹脂接着剤は，発熱合板製造用の接着剤として使用可能であると考え，さらに配合条件を変え，発熱合板製造試験を行った。

i) 製造方法

メラミン樹脂接着剤，リグニンおよび塩化鉄は2.3.1と同じものを用いた。製造した合板の単板構成は，厚さ1.9mmのシナ単板で3plyとした。圧締条件は，熱板温度 120 ℃，圧締時間4分，圧締圧0.78MPa(8kgf/㎠)とした。一部の試料では塗布量を増やすために不織布を

入れた。不織布は，厚さ0.15mm，0.35mmおよび0.60mmの3種類を用いた。なお，塗布量は，不織布を入れた場合60g/900㎠ (片面塗布)，入れなかった場合30g/900㎠ (片面塗布)とした。

ii) 性能試験方法

導電性リグニンを用いた発熱合板の性能評価は，抵抗値を測定することにより行った。製造した 合板から導電性測定用の試料を長さ 5cm，幅 2.5cmの大きさに切断し，デジタルテスター（HIOKI3256）を用いて測定を行った。

iii) 結果と考察

**Table 2-4**に発熱合板の製造時の配合条件および製造直後の抵抗値を測定した結果を示した。予備試験の結果，粘度調整のための水添加量は，樹脂100部に対して25部程度が適当であり，この条件を用いた。製造直後における抵抗値は測定可能であったが，早いものでは24時間，ほとんどの試料で72時間後に抵抗値は無限大となり，導電性は持続しなかった。このため，導電性リグニンでは，発熱合板を製造するための，実用的な性能が得られないと判断した。

**Table 2-4 Production condition of the heating plywood made with melamine resin adhesive and electrical resistance of the obtained plywood.**

| 試料 | 配合（重量比） | | | | 導電性リグニン充填率 (mass%) | 不織布厚さ(mm) | 製造直後の抵抗値（MΩ） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 接着剤* | リグニン | 塩化鉄 | 水 | | | |
| D-1 | 100 | 20 | 40 | 25 | 52.6 | 0 | ＞99.9 |
| D-2 | 100 | 20 | 40 | 25 | 52.6 | 0.15 | 12.2 |
| D-3 | 100 | 20 | 40 | 25 | 52.6 | 0.15 | 1.47 |
| D-4 | 100 | 20 | 40 | 25 | 52.6 | 0.35 | ＞99.9 |
| D-5 | 100 | 20 | 40 | 25 | 52.6 | 0.35 | 7.70 |
| D-6 | 100 | 20 | 40 | 25 | 52.6 | 0.60 | 15.4 |
| D-7 | 100 | 20 | 60 | 25 | 52.6 | 0 | ＞99.9 |
| D-8 | 100 | 20 | 60 | 25 | 52.6 | 0.15 | 12.6 |
| D-9 | 100 | 20 | 60 | 25 | 52.6 | 0.15 | 3.52 |
| D-10 | 100 | 20 | 60 | 25 | 52.6 | 0.35 | 14.9 |
| D-11 | 100 | 20 | 60 | 25 | 52.6 | 0.35 | 3.99 |
| D-12 | 100 | 20 | 60 | 25 | 52.6 | 0.60 | ＞99.9 |

＊：メラミン樹脂接着剤（固形分54.0 mass%）

### 2.3.2 CB・黒鉛を用いた発熱合板の製造

2.3.1では導電性リグニンを用いた場合の検討を行ったが，接着剤と混合する方法では，製造した合板内の接着層の抵抗値が非常に高く，発熱合板に用いるには実用的ではないと判断した。そこで，より導電性能の高いCBや黒鉛などの炭素系導電性粒子を用いて，発熱

合板の製造を試みた。そして，より導電性能，発熱性能のよい製造条件を求めるため，導電性粒子の配合比，圧締圧，接着剤の種類等の要因および，接着性能について検討した。接着剤は，2.3.1で使用したホルムアルデヒド系のメラミン樹脂接着剤，フェノール樹脂接着剤に加え，同じくホルムアルデヒド系のユリア樹脂接着剤，そして非ホルムアルデヒド系の水性高分子–イソシアネート接着剤を用いた。接着条件は各接着剤メーカーの標準仕様書に従った。

**(1) 供試材料**

・接着剤　　：メラミン樹脂接着剤（N-300，固形分56.0 mass％）
　　フェノール樹脂接着剤（PA-2085，固形分42.5 mass％）
　　ユリア樹脂接着剤（PO-511，固形分55.0 mass％）
　　水性高分子–イソシアネート接着剤（PI-172，H-40，固形分53.0 mass％）
・硬化剤　　：塩化アンモニウム（メラミン樹脂とユリア樹脂に使用）
・台板合板　　：ラワン合板((450×450×9mm)
・表面単板　　：シナ単板(厚さ 1.9mm)
・CB　　：三菱化学製MA-11(粒子径 29nm)
・黒鉛　　：合成黒鉛(UCHIDA G，99 mass%)
・不織布　　：厚さ 0.15mm および 0.35mm

**(2) 試験方法**

i) 発熱試験

製造した発熱合板から，1条件につき測定用試料（44cm × 5cm）6体を切り出した。 **Fig. 2-6**に示すように，両端から3cmと中央の部分にK熱電対を取り付け，1つの試料につき3点，1条件当たり18点の発熱温度を測定した。測定用試料に100Vの電圧を加え(連続測定の場合は50V)，そのときの温度上昇を測定した。なお測定温度が120°Cを超えた時点で測定を中断した。

ii) 接着性能試験

接着性能はJASに規定されている1類浸せきはくり試験に準じて行った。製造した発熱合板から，75mm × 75mmの試料を切り出し，4時間煮沸，60 °Cで20時間乾燥，4時間煮沸，60 °Cで3時間乾燥のスケジュールで処理を行った。

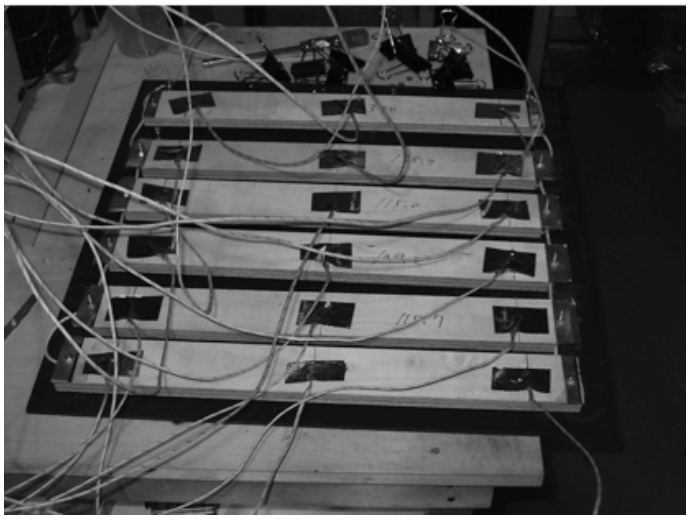


**Fig. 2-6 Measurement of the calorific performance of the heating plywood by use of thermocouple.**

### (3) 配合比の検討結果および考察

メラミン樹脂接着剤100部に対してCBと黒鉛の混合割合を，それぞれ10から30部の割合で変化させ，発熱合板を製造した。導電性粒子の配合割合および製造条件を**Table 2-5**に示した。なお，熱圧温度は120 °C，圧締時間は3分とした。また，発熱試験の温度上昇の結果を**Fig. 2-7**に示した。CBと黒鉛の混合割合が，CB 20 部，黒鉛30部の場合に最も表面温度が上昇した。基本的に黒鉛の方がCBに比べ抵抗値が小さく導電性に優れているので，黒鉛の添加量の多い，E1，E2，E3は発熱性能が高くなったが，変動係数も大きく，接着剤と十分混ざらなかった可能性もある。1類浸せきはくり試験ではすべての試験片において合格した。Table 2-5に示されている配合比の範囲であれば，接着性能に大きな影響は与えないと考えられた。

**Table 2-5 Production condition of the heating plywood with different compounding ratio of the conductive particles** (Melamine resin adhesive is used.)**.**

| 試料 | 配合（重量比） | | | | CB・黒鉛充填率 (mass%) | 圧締圧 (MPa) | 塗布量 (g/900㎠) | 不織布厚さ (mm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 接着剤* | CB | 黒鉛 | 硬化剤 | | | | |
| E-1 | 100 | 10 | 30 | 1 | 42.1 | 0.294 | 25 | 0.35 |
| E-2 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 0.294 | 25 | 0.35 |
| E-3 | 100 | 25 | 25 | 1 | 47.6 | 0.294 | 25 | 0.35 |
| E-4 | 100 | 30 | 20 | 1 | 47.6 | 0.294 | 25 | 0.35 |
| E-5 | 100 | 30 | 10 | 1 | 42.1 | 0.294 | 25 | 0.35 |

＊：メラミン樹脂接着剤（固形分54.0 mass％）

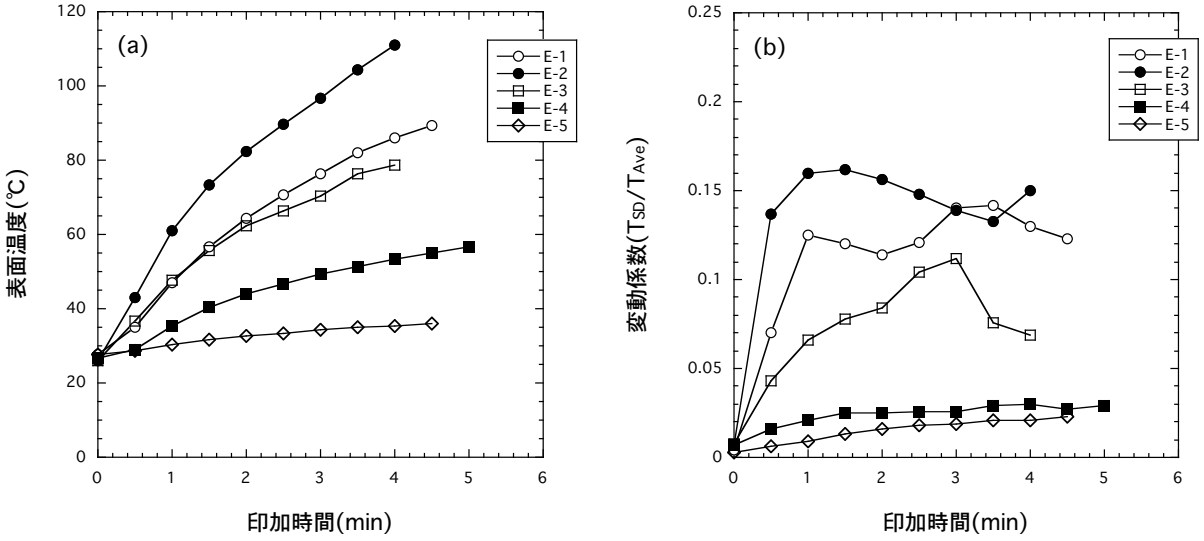



**Fig. 2-7 Relationship between compounding ratio of the conductive particles and calorific performance** (Heating plywood described in Table 2-5 is used.)**.**

(a) Surface temperature measured at 3 points in the plywood sized 44×5 cm.

(b) Standard deviation of surface temperature.

### (4) 圧締圧の検討結果および考察

圧締圧を変えて発熱合板を製造し，発熱性能への影響について試験を行った。製造条件を**Table 2-6**に示した。メラミン樹脂接着剤を用いて熱板温度120 °C，圧締時間3分の条件で

**Table 2-6 Production condition of the heating plywood with different applied pressure**

(Melamine resin adhesive is used.)

| 試料 | 配合（重量比） | | | | CB・黒鉛充填率 (mass%) | 圧締圧 (MPa) | 塗布量 (g/900㎠) | 不織布厚さ (mm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 接着剤* | CB | 黒鉛 | 硬化剤 | | | | |
| F-1 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 0.294 | 25 | 0.35 |
| F-2 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 0.588 | 25 | 0.35 |
| F-3 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 0.981 | 25 | 0.35 |
| F-4 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 1.47 | 25 | 0.35 |
| F-5 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 1.96 | 25 | 0.35 |
| F-6 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 0.981 | 25 | 0.35 |
| F-7 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 1.23 | 25 | 0.35 |
| F-8 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 1.47 | 25 | 0.35 |
| F-9 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 1.72 | 25 | 0.35 |
| F-10 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 1.96 | 25 | 0.35 |

＊：メラミン樹脂接着剤（固形分54.0 mass%）

製造した。なお，配合比は接着剤100部に対してCB 20部，黒鉛30部，硬化剤 1 部とした。また，接着層には厚さ 0.35mmの不織布を挿入した。発熱性能試験の結果を**Fig. 2-8**および**Fig. 2-9**に示した。

圧締圧については大きな影響が見られた。まず，Fig. 2-8に示すように，圧締圧が高くなるにつれて発熱性能が向上し，1.47MPa(15kgf/㎠)の場合が最も発熱性能が良くなった。しかし，それ以上の圧締圧ではあまり発熱温度は高くならなかった。さらに最適の圧締圧を調べるため，細かく圧締圧を変えて発熱合板を製造したところ，Fig. 2-9に示すように0.98MPa(10.0kgf/㎠)～1.47MPa(15kgf/㎠)の発熱温度が高く，この範囲の圧締圧が最適であると判断した。最適の圧締圧が存在するということは次のように考えられる。圧締圧が低いと接着層が厚くなる可能性があり，それが抵抗値の低減につながると考えられるが，接着剤中の導電性物質の接触が少なくなる。逆に圧締圧が高いと接着層が薄くなり，その点で不利になる。この2つの要因のバランスで最適範囲が決定されると考えられる。また，バラツキに関しては，1.47MPa(15kgf/㎠)で圧締したF-4およびF-8が若干優れており，発熱性能の優れているものの変動係数が小さくなる傾向があるように見える。基材となる木質材料は，その強度面から高い圧力では圧壊が起こり，高い圧締圧は不利となるため，発熱性能の安定する0.98MPa(10.0kgf/㎠)付近が最適な圧締圧と考えられる。また，発熱温度とそのバラツキにある程度相関があるということを示唆しており，発熱温度が最も重要な性能評価因子となると考えられた。

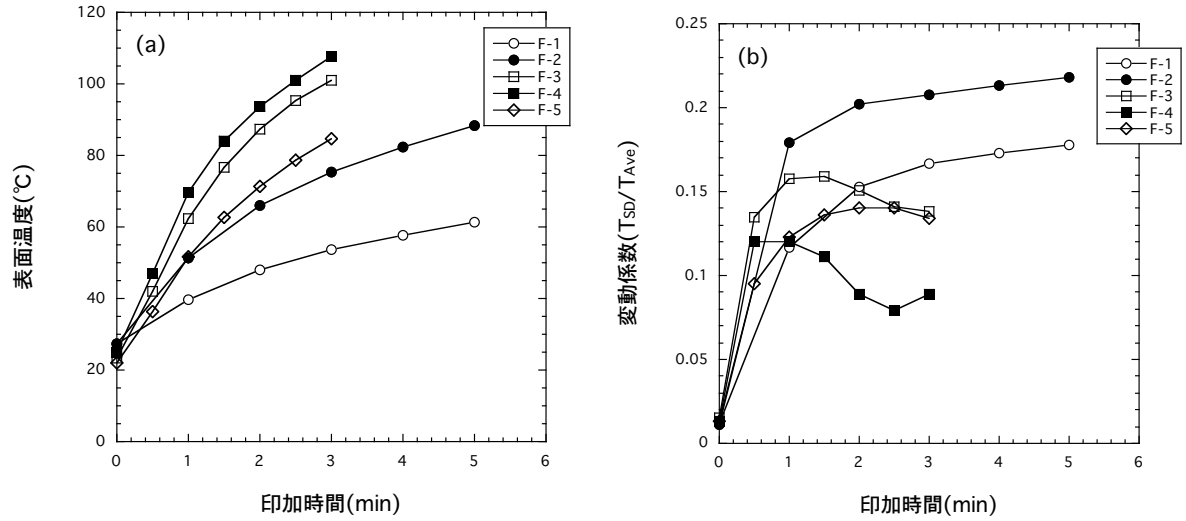



**Fig. 2-8 Relationship between applied pressure and calorific performance of the heating plywood (I).** (Heating plywood described in Table 2-6 is used.)

(a) Surface temperature measured at 3 points in the plywood sized 44×5 cm.

(b) Standard deviation of surface temperature.

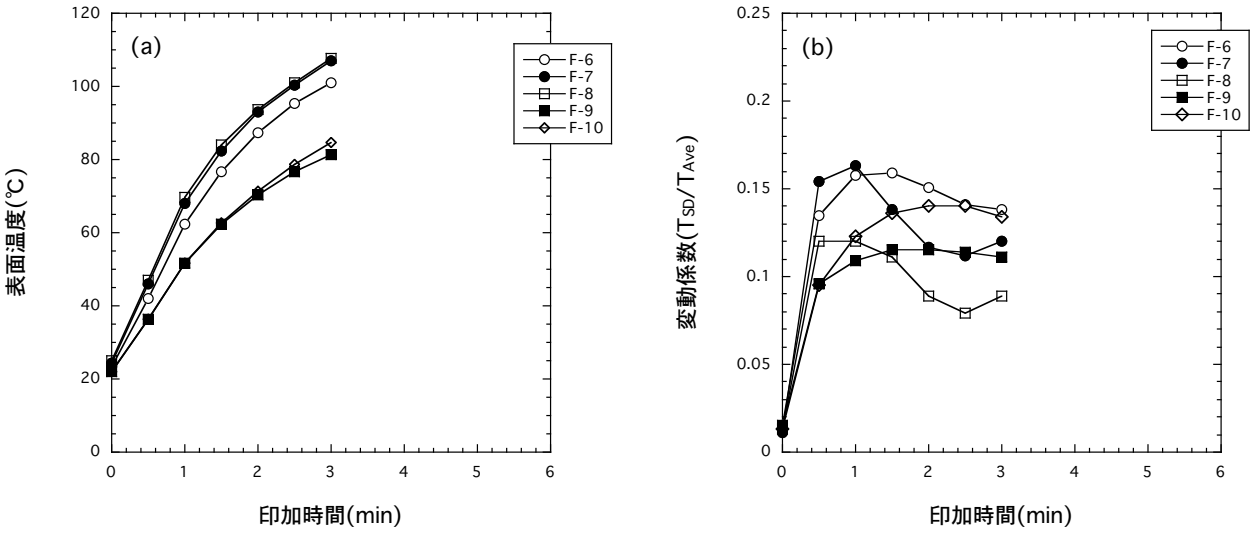



**Fig. 2-9 Relationship between applied pressure and calorific performance of the heating plywood (II).** (Heating plywood described in Table 2-6 is used.)

(a) Surface temperature measured at 3 points in the plywood sized 44×5 cm.

(b) Standard deviation of surface temperature.

### (5) 塗布量の検討結果および考察

塗布量の影響について調べるために，塗布量を変えて発熱合板を製造した。製造条件を**Table 2-7**に示した。接着剤はメラミン樹脂接着剤を用いて，熱板温度120 °C，圧締時間3分の条件で製造した。発熱性能試験の結果を**Fig. 2-10**および**Fig. 2-11**に示した。

**Table 2-7 Production condition of the heating plywood with different spread quantity.**

(Melamine resin adhesive is used.)

| 試料 | 配合（重量比） | | | | CB・黒鉛充填率 (mass%) | 圧締圧 (MPa) | 塗布量 (g/900㎠) | 不織布厚さ (mm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 接着剤* | CB | 黒鉛 | 硬化剤 | | | | |
| G-1 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 0.294 | 25 | 0.35 |
| G-2 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 0.294 | 30 | 0.35 |
| G-3 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 0.294 | 35 | 0.35 |
| G-4 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 0.294 | >50 | 0.35 |
| G-5 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 1.18 | 20 | 0.15 |
| G-6 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 1.18 | 25 | 0.15 |
| G-7 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 1.18 | 30 | 0.15 |

＊：メラミン樹脂接着剤（固形分54.0 mass%）

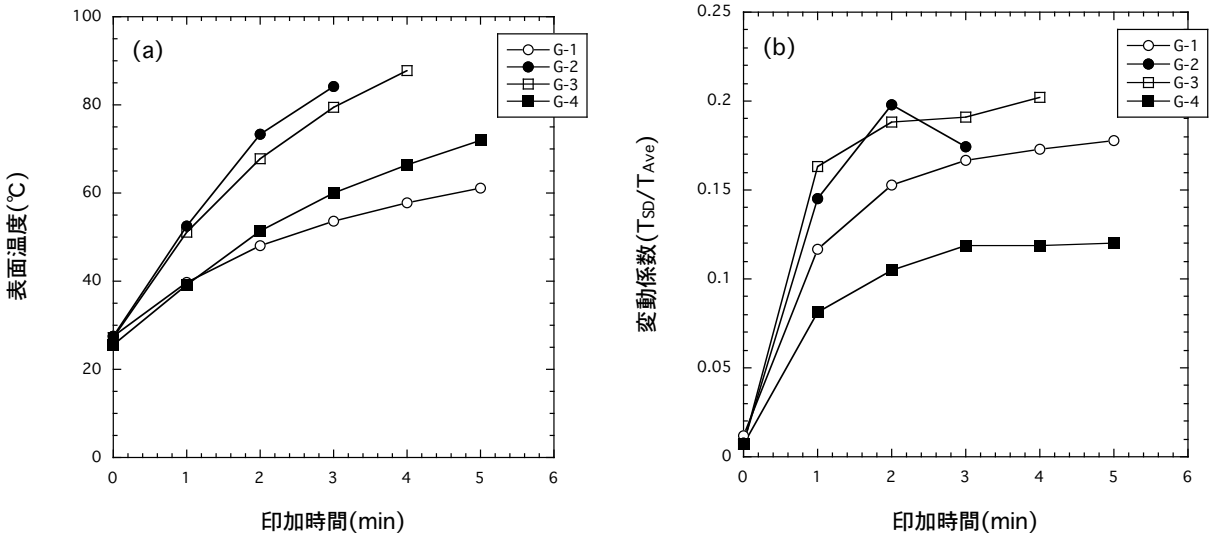



**Fig. 2-10 Relationship between spread quantity and calorific performance of the heating plywood produced at applied pressure 0.29MPa.**

(Heating plywood described in Table 2-7 is used.)

(a) Surface temperature measured at 3 points in the plywood sized 44×5 cm.

(b) Standard deviation of surface temperature.

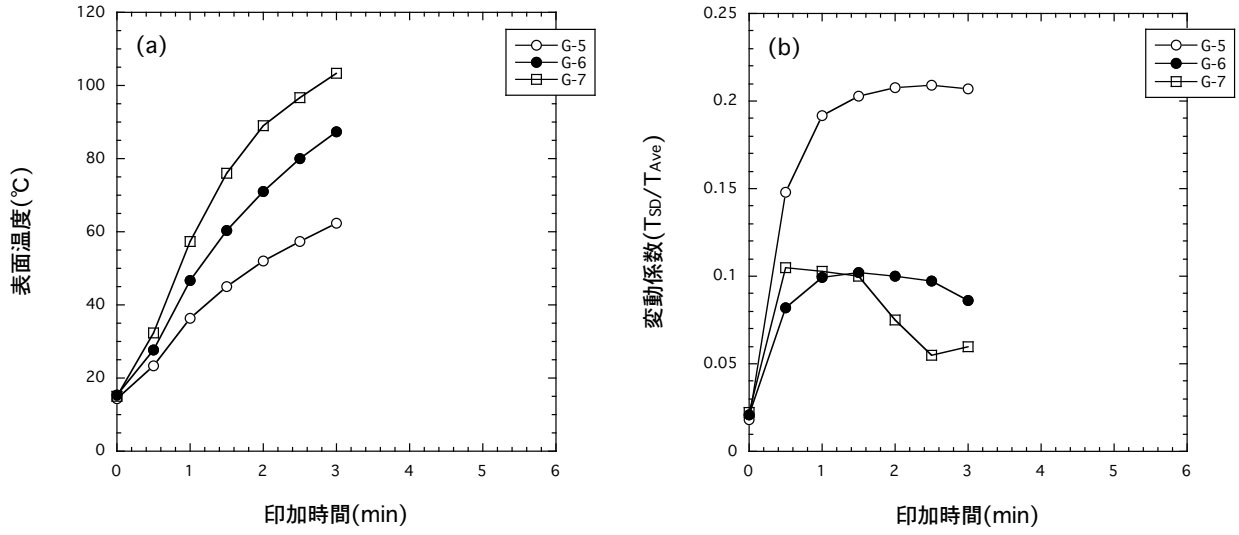



**Fig. 2-11 Relationship between spread quantity and calorific performance of the heating plywood produced at applied pressure 1.18MPa.**

(Heating plywood described in Table 2-7 is used.)

(a) Surface temperature measured at 3 points in the plywood sized 44×5 cm.

(b) Standard deviation of surface temperature.

塗布量に関しては，Fig. 2-10に示すように，塗布量が多くなれば，発熱性能が向上することが確認された。また，Fig. 2-11に示すように，圧締圧が高い場合でも同様に塗布量が多くなれば発熱性能が向上することが認められた。この結果から，塗布量が多いと接着層が厚くなり，接着層に含まれる導電性物質の量が多くなるために接着層内の導電性が向上することが考えられた。ただし，無限に塗布量を多くしても発熱性能が高くならないこと，圧締する際に合板からはみ出すことから，実際に製造する際には，塗布量は20～30g/900㎠程度が望ましいと考えられた。

**(6) 不織布の検討結果および考察**

不織布の挿入効果について調べるため，厚さの異なる不織布および不織布を挿入しない発熱合板を製造した。接着剤はメラミン樹脂接着剤を用いて，熱板温度 120 °C，圧締時間 3 分の条件で製造した。製造条件を**Table 2-8**に，発熱性能試験の結果を**Fig. 2-12**に示した。不織布を挿入することは発熱性能に対して，あまり大きな影響を与えなかったが，不織布を入れない場合，同じ配合条件でも，局所的に加熱され火花等が発生する場合が多く見受けられた。均一な発熱接着層を得るために不織布を挿入する方がよいと考えられる。Fig. 2-12に示すように，不織布を挿入することにより発熱温度は若干低下するが，その度合いは小さく，バラツキの面では薄い不織布を用いた場合，変動係数が小さくなるものも見られた。

**Table 2-8 Production condition of the heating plywood with different thickness of nonwovens.**

(Melamine resin adhesive is used.)

| 試料 | 配合（重量比） | | | | CB・黒鉛充填率 (mass%) | 圧締圧 (MPa) | 塗布量 (g/900㎠) | 不織布厚さ (mm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 接着剤* | CB | 黒鉛 | 硬化剤 | | | | |
| H-1 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 1.18 | 25 | なし |
| H-2 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 1.18 | 25 | 0.15 |
| H-3 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 1.18 | 25 | 0.35 |

＊：メラミン樹脂接着剤（固形分54.0 mass%）

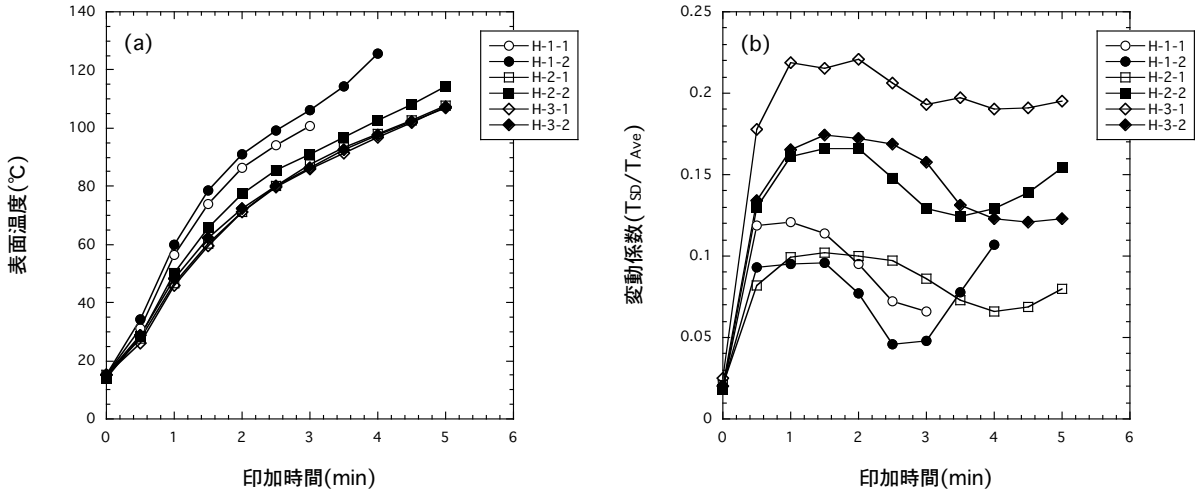



**Fig. 2-12 Relationship between thickness of nonwovens and calorific performance of the heating plywood.** (Heating plywood described in Table 2-8 is used.)

(a) Surface temperature measured at 3 points in the plywood sized 44×5 cm.

(b) Standard deviation of surface temperature.

### (7) 表面処理の検討結果および考察

表面の平滑性の発熱性能への影響について，台板の合板をサンダー研磨したものを用いて検討した。接着剤はメラミン樹脂接着剤を用いて，熱板温度120 °C，圧締時間3分の条件で製造した。**Table 2-9**に製造条件を示した。この場合の発熱性能を**Fig. 2-13**に示したが，サンダー研磨をした方が発熱温度は高くなり，変動係数も小さくなった。これは表面を平滑にすることにより接着層が均一な状態になったためと考えられる。このことから，台板の表面あるいは表面単板の平滑性が重要であることが分かった。

**Table 2-9 Production condition of the heating plywood with different flat surface of based plywood. (Melamine resin adhesive is used.)**

| 試料 | 配合（重量比） | | | | CB・黒鉛充填率 (mass%) | 圧締圧 (MPa) | 塗布量 (g/900㎠) | 不織布厚さ (mm) | サンダー研磨 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 接着剤* | CB | 黒鉛 | 硬化剤 | | | | | |
| I-1 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47. 6 | 1.18 | 25 | 0.15 | なし |
| I-2 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47. 6 | 1.18 | 25 | 0.15 | あり |

＊：メラミン樹脂接着剤（固形分54.0 mass%）

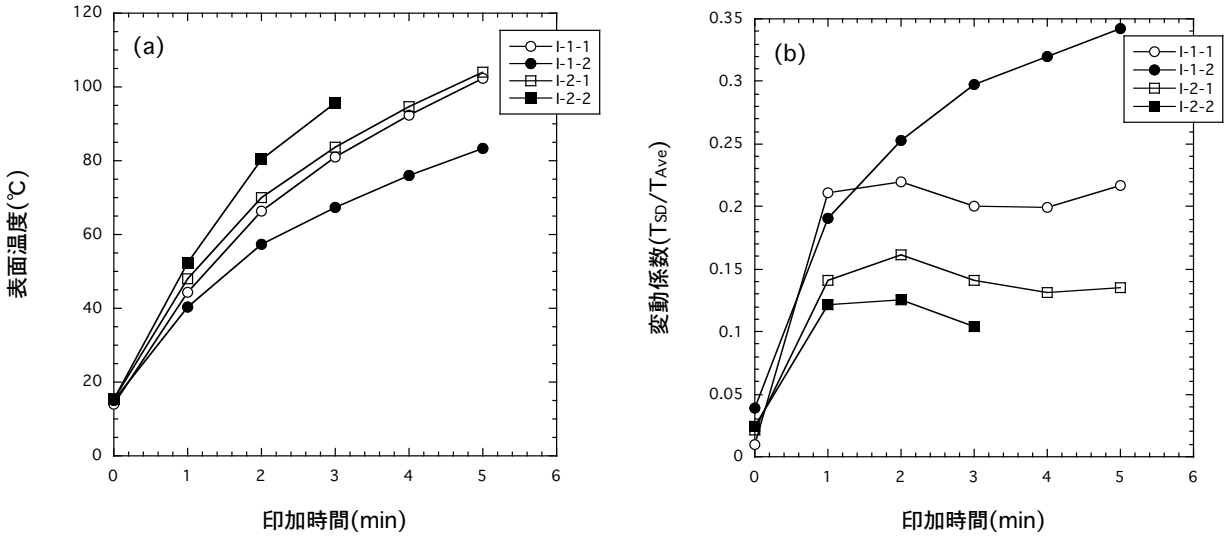



**Fig. 2-13 Relationship between grinding with sanding machine for surface of the based plywood and calorific performance of the heating plywood.**

(Heating plywood described in Table 2-9 is used.)

(a) Surface temperature measured at 3 points in the plywood sized 44×5 cm.

(b) Standard deviation of surface temperature.

### (8) 接着剤塗布装置（スプレッダー）の検討結果および考察

実際の合板製造ラインで用いられる接着剤塗布装置（スプレッダー）を用いて発熱合板を製造し，その発熱特性を調べた。接着剤はメラミン樹脂接着剤を用いて，圧締圧0.29MPa(3kgf/㎠)，熱板温度120 ℃，圧締時間3分の条件で製造した。塗布量は25g/900㎠と

**Table 2-10 Calorific performance of the heating plywood produced by use of glue spreader.**

(Melamine resin adhesive is used.)

| 試料 | 配合（重量比） | | | | CB・黒鉛充填率 (mass%) | 実験結果 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 接着剤* | CB | 黒鉛 | 硬化剤 | | 温度上昇の平均（℃） | 変動係数 |
| K-1 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 84.7 | 0.142 |
| K-2 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 82.1 | 0.053 |
| K-3 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 88.3 | 0.098 |
| K-4 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 92.3 | 0.069 |
| K-5 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 89.6 | 0.159 |
| K-6 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 87.7 | 0.052 |
| K-7 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 78.6 | 0.096 |
| K-8 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 73.2 | 0.271 |
| K-9 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 70.9 | 0.180 |

＊ ：メラミン樹脂接着剤（固形分54.0 mass%）

した。製造条件および発熱性能試験の結果を**Table 2-10**に示した。多少のバラツキがあるものの，接着剤塗布装置（スプレッダー）による接着層の形成に問題はないと考えられた。

### (9) 発熱の安定性の検討結果および考察

連続的に繰り返し測定した場合の発熱性能の安定性を見るため，5分間印加し，温度を測定，その後印加を停止して自然放冷のサイクルを1時間ごとに1日8回繰り返し，発熱温度を測定した。試験に用いた試料は，配合比はメラミン樹脂接着剤100部，CB20部，黒鉛30部，硬化剤1部であり，製造条件は，圧締圧0.98MPa(10kgf/㎠)，塗布量25g/900㎠，不織布厚さ0.35mm，熱板温度120 °C，圧締時間3分とした。測定結果をFig. 2-14に示した。1日の最初測定時はだんだん最高温度が上がっていく傾向が見られた。しかし，繰り返し回数が増えると徐々に変動が小さくなり，15サイクルを過ぎると発熱性能は安定してきた。

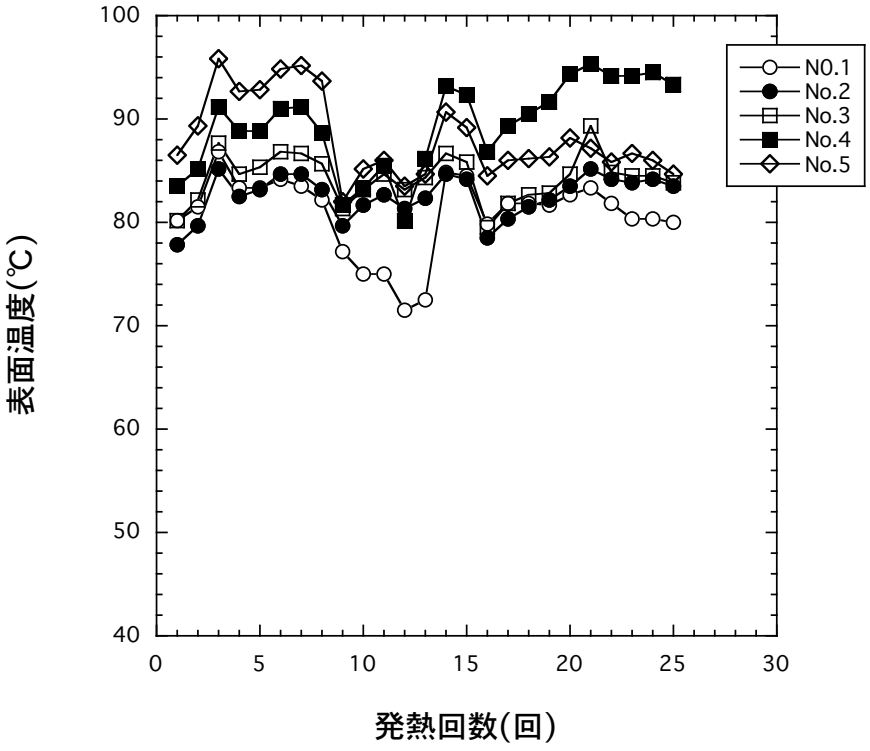



**Fig. 2-14 Change of temperature of the heating plywood in the repetition of a cycle with applying 50V for 5 minutes and natural cooling for 1hour.**

### (10) 接着剤の種類の検討結果および考察

これまでメラミン樹脂接着剤を用いて発熱合板を製造したが，接着剤の種類の影響についても検討しておく必要がある。そこで，フェノール樹脂接着剤，ユリア樹脂接着剤，水性高分子–イソシアネート接着剤を用いて，発熱合板を製造した。それぞれの製造条件を**Table 2-11**に示した。なお，圧締圧力は 1.18MPa(12kgf/㎠)，塗布量は 25g/900㎠とし，厚さ0.15mmの不織布を挿入した。水性高分子–イソシアネート接着剤は，粘度調製のため接着剤に水を20部ほど添加し，塗布量は水分増加量を考慮して計算した。

**Table 2-11 Production condition of the heating plywood with different adhesives.**

| 試料 | 接着剤の種類 | 配合（重量比） | | | | CB・黒鉛充填率 (mass%) | 熱板温度 (℃) | 圧締時間 (分) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 接着剤 | CB | 黒鉛 | 硬化剤 | | | |
| J-1 | メラミン樹脂 | 100 | 20 | 30 | 1 | 47.6 | 120 | 3 |
| J-2 | ユリア樹脂 | 100 | 20 | 30 | 1 | 48.5 | 115 | 3 |
| J-3 | フェノール樹脂 | 100 | 20 | 30 | 0 | 54.1 | 130 | 5 |
| J-4 | 水性高分子–イソシアネート樹脂 | 200 | 20 | 30 | 0 | 32.1 | 冷圧 | 60 |

発熱性能の結果を**Fig. 2-15**に示した。ユリア樹脂接着剤の，発熱性能はメラミン樹脂接着剤と同等であり，フェノール樹脂接着はそれ以上の発熱性能を示した。Fig. 2-15には示していないが，水性高分子–イソシアネート接着剤は接着剤自体の粘度が高く，CB・黒鉛を十分に添加できず，十分な充填率を得られなかった。水で希釈することにより接着剤の塗布，合板の製造は可能なものの，抵抗値は10 ~ 20K Ωと，他の接着剤と比べて100倍以上の抵抗値であった。そのため発熱性もなく，発熱合板用接着剤には不適当と判断した。

今後は，メラミン樹脂接着剤に加え，接着耐久性の高いフェノール樹脂接着剤の検討が必要であると考えた。

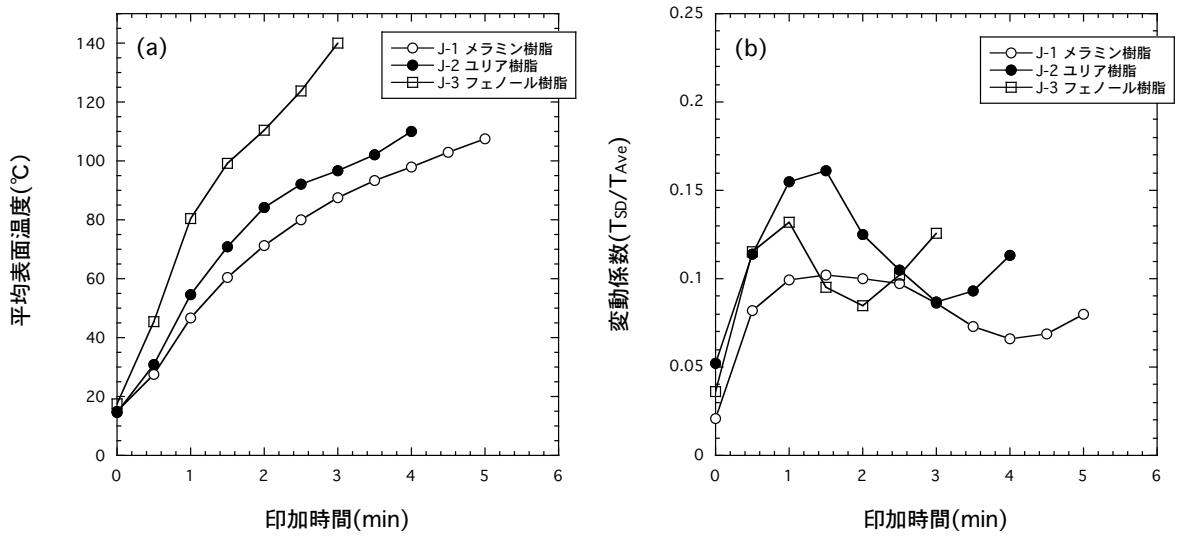



**Fig. 2-15 Relationship between type of adhesives and calorific performance of the heating plywood.** (Heating plywood described in Table 2-11 is used.)

(a) Surface temperature measured at 3 points in the plywood sized 44×5 cm.

(b) Standard deviation of surface temperature.

### 2.3.3 実大サイズによる製造試験

以上の検討から基本的な配合と製造条件がある程度決定できたので，より大きなサイズでの製造試験を行った。まず，45cm×45cm（以下45サイズと呼ぶ）の大きさの発熱合板を製造し，実用化をふまえた電極取付方法や全体のバラツキについて検討した。さらに，90cm×90cm（以下90サイズと呼ぶ）や90cm×180cm（以下3×6サイズと呼ぶ）の発熱合板を製造し発熱試験を行った。

#### (1) 供試材料および製造条件

・接着剤　　：メラミン樹脂接着剤（N-300，固形分56.0 mass％）
・硬化剤　　：塩化アンモニウム
・台板合板　　：ラワン合板(厚さ10~12mm)
・表面単板　　：シナ単板(厚さ1.9mm)
・配合比　　：接着剤100部，CB 20部，黒鉛30部，硬化剤1部
・塗布量　　：25g/900㎠
・不織布　　：厚さ0.15mm
・熱圧条件　　：熱盤温度120度，圧締圧1.18MPa(12kgf/㎠)，圧締時間3分

**(2) 発熱試験方法**

発熱合板の発熱試験の測定結果は，データロガーを用いて記録した。熱電対はK熱電対を用いて行った。45サイズの場合は3×8の24点，90サイズの場合は5×5の25点，3×6サイズの場合は4×7の28点の測定を行った。発熱試験の測定の様子を**Fig. 2-16**に示す。

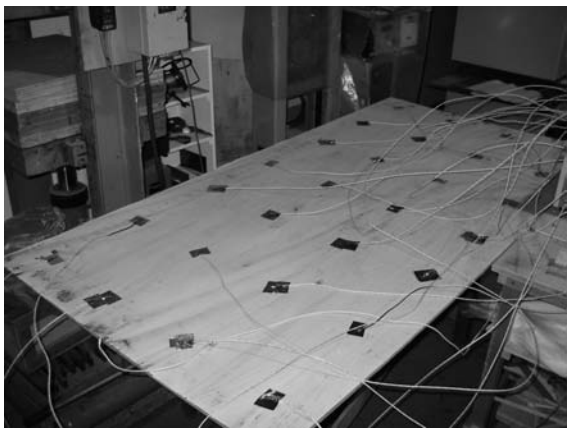


**Fig. 2-16 Calorific performance test of the heating plywood of large size.**

**(3) 電極取付方法**

電極の材料として銅線（φ 1.0mm）および銅板（厚さ0.05mm）を用いて予備的に検討した。銅板をあらかじめ幅3cmに裁断し，さらに台板合板からはみ出る長さに切断し，台板合板の両端に設置した。同様に銅線も台板合板からはみ出る長さに切断し電極とした。3×6サイズの場合，電極間距離が180cmとなる方向に銅線，銅板を挿入した。銅板と不織布の上下関係についても検討した。予備試験の結果を踏まえ， 45サイズ，90サイズ，3×6サイズの大きさの発熱合板を製造した。電極の取付位置および熱電対の測定位置を**Fig. 2-17**に示した。

**(4) 結果と考察**

銅板，銅線の予備試験では，両者に発熱特性の相違は認められなかった。しかし，銅板は木材との接着性能がないため， JASの1類浸せきはくり試験の結果では，一部はく離する場合が見受けられ，接着性能の面で，また取り扱いのしやすさの点からも銅線の方が好ましいと思われた。

銅板と不織布の上下関係も検討したが, 有意差は認められなかった。45サイズの場合は, **Fig. 2-18**に示すように基本的には表面温度は高くなったが，発熱合板の中央部分の表面温度が高く傾向が見られた。しかし，90サイズや3×6サイズの場合では，逆に中央部の表面温度が低くなる傾向が見られた(**Fig. 2-19**，**Fig. 2-20**)。電極間距離が長くなるので抵抗値が大きくなり，表面温度が低下するのは当然であるが，発熱のバラツキの傾向が全く異なる結果となった。また，バラツキの度合いが大きく一様に発熱しない問題があり，今後の検討課題である。

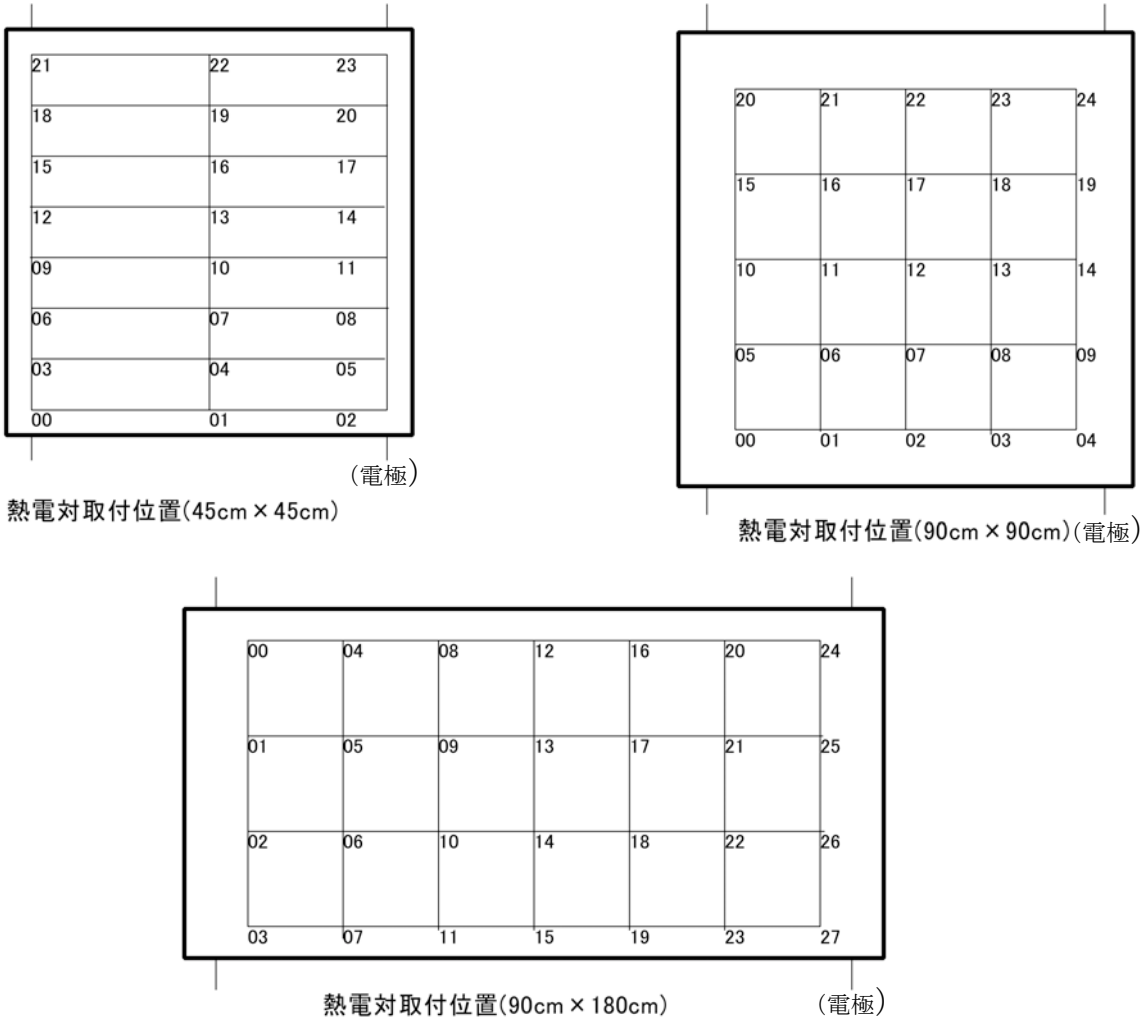



**Fig. 2-17 The attachment position of thermocouples and pairs of electrodes onto the heating plywood.**

Numerals in each figure show the attachment position of thermocouples.

Lines in each figure show the attachment position of pairs of electrodes.

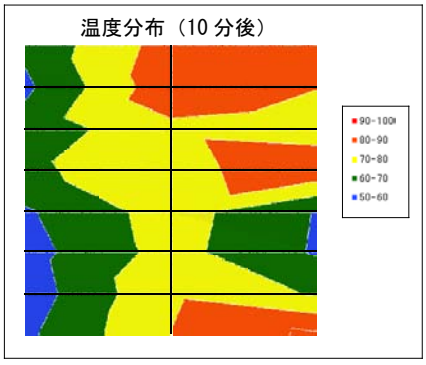



**Fig. 2-18 Temperature distribution of the heating plywood sized 45cm×45cm.**

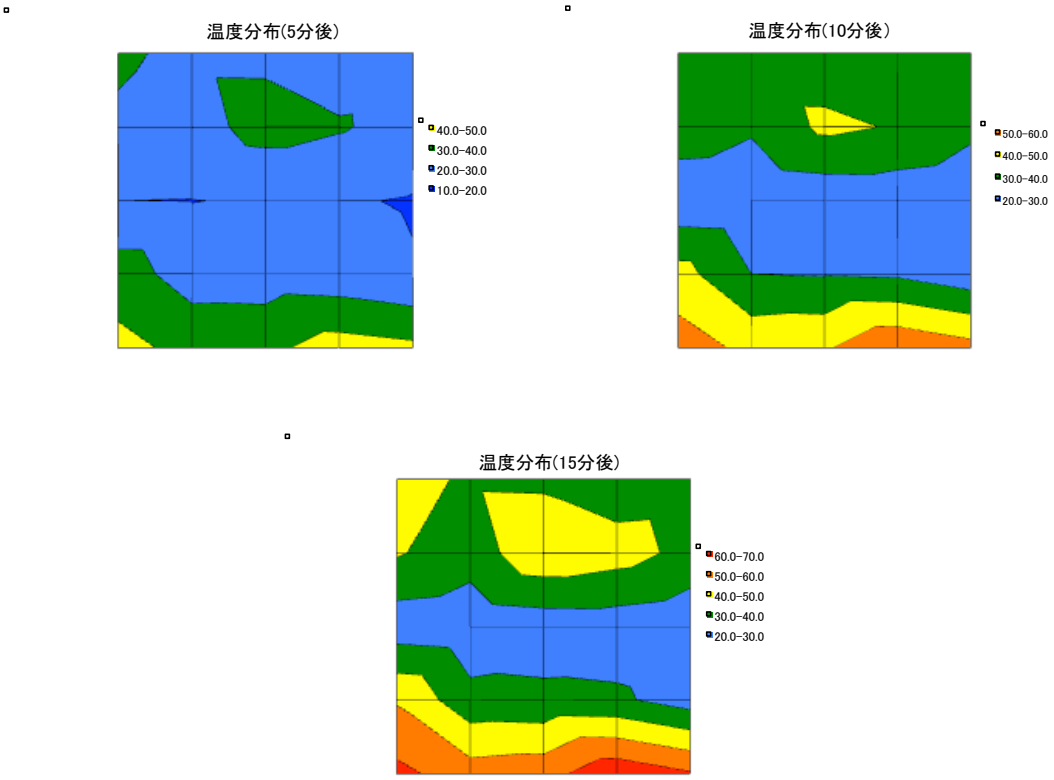



**Fig. 2-19 Temperature distribution of the heating plywood sized 90cm×90cm.**

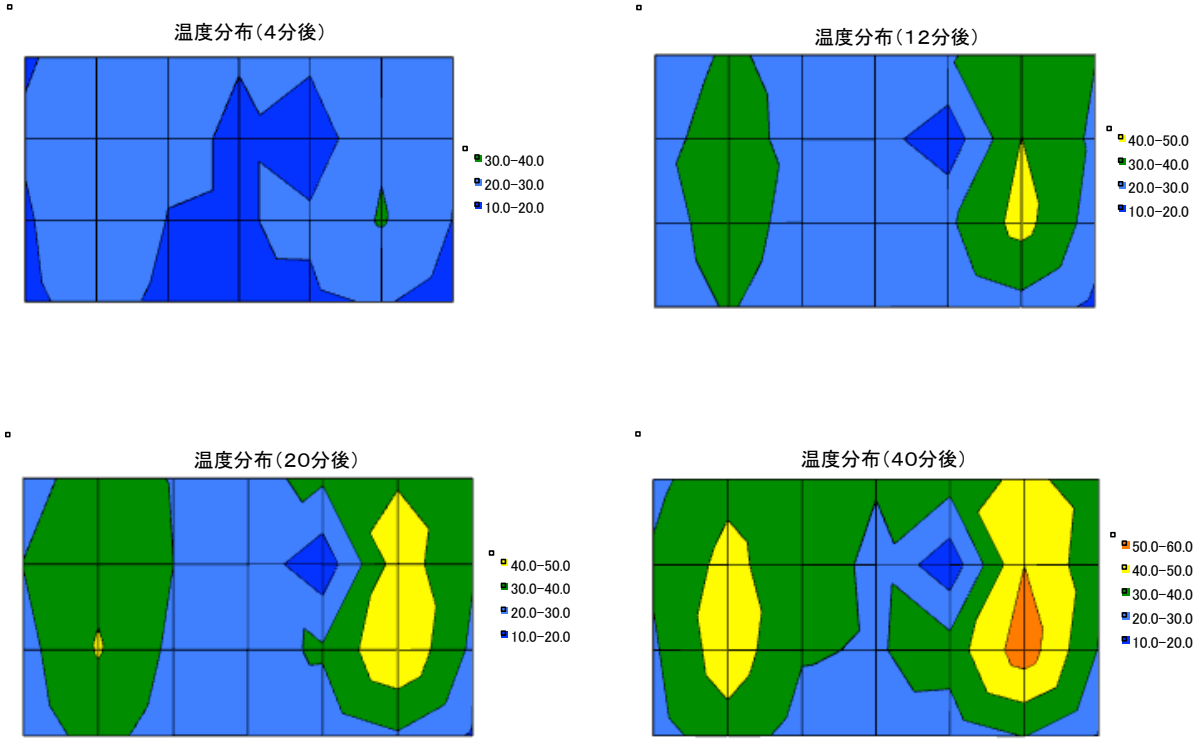



**Fig. 2-20 Temperature distribution of the heating plywood sized 90cm×180cm.**

### 2.3.4 電気絶縁を踏まえた発熱合板の製造

実際に発熱合板を暖房用製品として利用するためには，法律的には電気用品安全法の適用を受ける。特に問題となるのは絶縁方法であり，そのための対策が必要である。方法としては，発熱合板中に絶縁シートを挿入する，使用する電圧を下げて十分な発熱性能を付与する二通りが考えられる。使用電圧が30V以下では電気用品安全法の適用を除外されるため，電気製品としての認定手続きの必要がなくなり，コスト削減にも有効であると考えられる。

#### (1) 絶縁シートを用いた絶縁対策方法

発熱合板に市販の絶縁シートを挿入する際に問題になるのが絶縁シートと発熱合板との接着性能である。そのため，絶縁シート同士および，絶縁シートと合板との接着性能を調べた。絶縁シートとしてメラミン樹脂板（アイカ工業製）および絶縁ワニス（ニッカン工業製#3019，#1091）を用い，メラミン樹脂接着剤を用いてメラミン樹脂板–メラミン樹脂板および絶縁ワニス–絶縁ワニスの接着性を，水性高分子–イソシアネート接着剤を用いて絶縁ワニス–合板の接着性を検討した。

i) 供試材料および製造条件

メラミン樹脂接着剤（三井化学製 N-300）の配合比は，接着剤100部，小麦粉15部，塩化アンモニウム1部とした。塗布量はメラミン樹脂板が0 g/900㎠，10 g/900㎠，20 g/900㎠，30g/900㎠，絶縁ワニスが0 g/900㎠，20g/900㎠とした。熱圧条件は，温度120 °C，圧締時間をメラミン樹脂板で5分，絶縁ワニスで3分とし，圧締圧力を0.98MPa(10kgf/㎠)とした。

ii) 接着力試験方法

つぎに，単板中に絶縁シートを用いることを想定した試験として，絶縁シートとシナ合板（厚さ5.5mm）の接着性を調べた。絶縁シートには絶縁ワニスを用い，接着剤は水性高分子–イソシアネート接着剤（(株)オーシカ製 PI-172(主剤)，硬化剤 H-40）を用いた。配合は主剤100部，硬化剤10部，塗布量を20g/900㎠とした。熱圧条件は，温度120 °C，圧締時間3分，圧締圧力 0.98MPa(10kgf/㎠)とした。接着性能は，JASの2類の浸せきはく離試験により評価した。

iii) 結果と考察

メラミン樹脂接着剤を用いた場合，メラミン樹脂板の接着性能は良好であった。塗布量の差はみられず，塗布量が多い試験体は，接着剤が接着層からはみ出した。接着剤を塗布しない試験体での自己接着は見られなかった。絶縁ワニスは0 g/900㎠，20g/900㎠とも接着不良を起こし，接着しなかった。絶縁シートとしてメラミン樹脂板を用いる場合，メラミン樹脂接着剤で充分使用可能であると考えられた。絶縁ワニスと合板の接着試験では，水性高分子–イソシアネート接着剤を使用したため，JASの2類の浸せき剥離試験の基準を満たした。

**(2) 低電圧仕様発熱合板の作製**

絶縁対策のもう一つの考え方として使用する電圧を下げるという方法がある。そのためにはさらに低い抵抗値の発熱合板を製造する必要があり，そのため配合を再検討した。

i) 供試材料

・台板合板　　：ラワン合板(450×450×10mm)
・表面単板　　：ハンノキ単板(厚さ 1.7mm)
・CB　　：三菱化学製MA-11(粒子径 29nm)
・黒鉛　　：合成黒鉛(UCHIDA G，99wt%)
・不織布　　：ポリプロピレン製不織布(三井石油化学，PS-103，厚さ0.15mm)
・電極　　：銅線φ 1.0mm ，網線(幅リード線1.25mm$^2$)
・　接着剤　　：メラミン樹脂接着剤(三井化学，N-300),
　フェノール樹脂接着剤（DIC，フェノライト PA-2085）
・硬化剤　　：塩化アンモニウム(試薬1級)

ii) 製造方法

・熱圧温度　　：メラミン樹脂接着剤　120 ℃
　フェノール樹脂接着剤　135℃
・圧締圧力　　：メラミン樹脂接着剤　0.98MPa(10kgf/㎠) ，
　フェノール樹脂接着剤　1.18MPa(12kgf/㎠)
・圧締時間　　：メラミン樹脂接着剤　3分
　フェノール樹脂接着剤　5分
・接着剤塗布量：25g/900㎠

台板合板に接着剤を塗布した後，電極用の銅線と不織布を重ね，さらに表面単板を重ねて圧締した。配合と製造条件を**Table 2-12**に示した。

**Table 2-12 Production condition of the heating plywood for applying low voltage.**

| 試料 | 接着剤の種類 | 配合 | | | | | CB･黒鉛充填率 (mass%) | 電極 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 接着剤 | CB | 黒鉛 | 硬化剤 | 水 | | |
| A1 | メラミン樹脂 | 100 | 20 | 30 | 1 | 10 | 46.7 | 銅線 |
| A2 | | 100 | 25 | 37.5 | 1 | 10 | 52.3 | 銅線 |
| A3 | | 100 | 30 | 45 | 1 | 20 | 56.8 | 銅線 |
| A4 | | 100 | 20 | 40 | 1 | 10 | 51.3 | 銅線 |
| M60 | | 100 | 20 | 60 | 1 | 20 | 58.4 | 銅線 |
| D | | 100 | 20 | 30 | 1 | 10 | 46.7 | 網線 |
| P1 | フェノール樹脂 | 100 | 20 | 30 | | 10 | 54.1 | 網線 |
| P2 | | 100 | 30 | 45 | | 20 | 63.8 | 網線 |
| P3 | | 100 | 20 | 40 | | 10 | 58.5 | 網線 |
| P4 | | 100 | 20 | 60 | | 20 | 65.3 | 網線 |

iii) 試験方法

発熱特性は，**Fig. 2-21**に示した位置にクロメル・アルメル熱電対を設置し，温度変化を測定した。測定点数は 24 点とし，電圧を30Vあるいは20Vで10分間通電した。そのときの温度上昇を記録し，温度むらの程度を確認した。

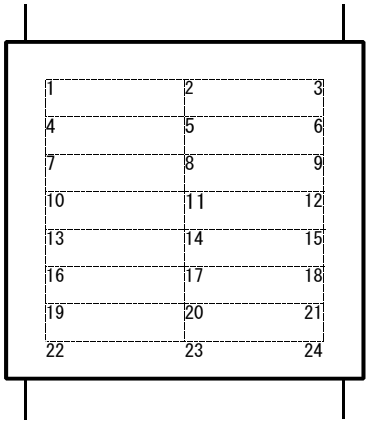



**Fig. 2-21 The attachment position of pairs of electrodes.**

iv) 結果と考察

複合樹脂の粘度および発熱温度の測定結果を**Table 2-13**に示した。両接着剤ともCB・黒鉛の充填率を高めることにより，抵抗値は低くなり，また，CB・黒鉛の比率では，黒鉛の比率が高い条件ほど低い抵抗値を示した。CB・黒鉛の配合比および充填率が同じ場合では，メラミン樹脂接着剤よりも，フェノール樹脂接着剤を用いた方が，大幅に抵抗値が小さくなった。

**Fig. 2-22**に，接着剤にメラミン樹脂接着剤，電極に銅線を用いた発熱合板の発熱性能を示した。黒鉛の比率が高くなるにつれ，抵抗値は小さくなり，温度上昇自体は大きくなったものの，温度むらも大きくなった。これは複合樹脂の粘度上昇の影響により，複合樹脂に導電性能を与えるCB・黒鉛の分散にさらに偏りが生じたものと推察された。

**Fig. 2-23**に，電極に用いた網線と銅線の発熱性能を示した。電極の材質による抵抗値，発熱性能の差は見られなかった。しかし，銅線では電極部の強度が保てないため，網線を用いる方が好ましいと考えられた。

**Fig. 2-24**に，フェノール樹脂を用いた発熱合板の発熱性能を示した。Fig. 2-22の，メラミン樹脂の発熱性能と比較すると，発熱性能は格段にフェノール樹脂の方が高く，これは抵抗値が低いためと考えられた。しかし，両接着剤ともCB・黒鉛の充填率を高めることにより，抵抗値は低くなり，また，CB・黒鉛の比率では，黒鉛の比率が高い条件ほど低い抵抗値を示した。

以上の結果から，発熱合板を製造する場合，フェノール樹脂接着剤を用いて製造した方が優れていると考えられた。しかし，抵抗値は下がったものの，発熱温度むらは，CB・黒鉛の配合比，充填率の多少に関わらず改善は見られなかった。

**Table 2-13 Calorific performance of the heating plywood after applying low voltages for 10 minutes.**

| 試料 | | 接着剤 | 粘度 (poise) | 表面温度(℃) | 標準偏差（℃） | 変動係数 | 抵抗値（Ω） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A1 | 1 | メラミン樹脂 | 58 | 32.1 | 2.488 | 0.077 | 13.6 |
| | 2 | | | 30.8 | 1.737 | 0.056 | 14.7 |
| A2 | 1 | | 220 | 36.6 | 2.863 | 0.078 | 10.9 |
| | 2 | | | 35.6 | 2.689 | 0.081 | 11.3 |
| A3 | 1 | | 320 | 35.6 | 2.683 | 0.075 | 11.0 |
| | 2 | | | 34.1 | 2.119 | 0.062 | 10.9 |
| A4 | 1 | | 200 | 38.0 | 4.498 | 0.118 | 8.7 |
| | 2 | | | 39.6 | 4.256 | 0.107 | 8.3 |
| M60 | 1 | | >500 | 45.0 | 4.062 | 0.090 | 6.0 |
| | 2 | | | 51.9 | 5.092 | 0.098 | 5.6 |
| D | 1 | | >500 | 31.8 | 2.311 | 0.073 | 12.5 |
| | 2 | | | 32.0 | 3.088 | 0.097 | 14.9 |
| P1 | 1 | フェノール樹脂 | 60 | 44.6 | 3.577 | 0.080 | 7.4 |
| | 2 | | | 47.8 | 6.996 | 0.146 | 7.0 |
| P2 | 1 | | 150 | 86.4 | 4.829 | 0.056 | 2.8 |
| | 2 | | | 72.2 | 7.068 | 0.098 | 3.4 |
| P3 | 1 | | 120 | 68.7 | 5.099 | 0.074 | 4.0 |
| | 2 | | | 54.0 | 3.222 | 0.060 | 4.8 |
| P4 | 1 | | 160 | 56.7 | 4.040 | 0.071 | 2.3 |
| | 2 | | | 53.6 | 6.013 | 0.112 | 2.8 |

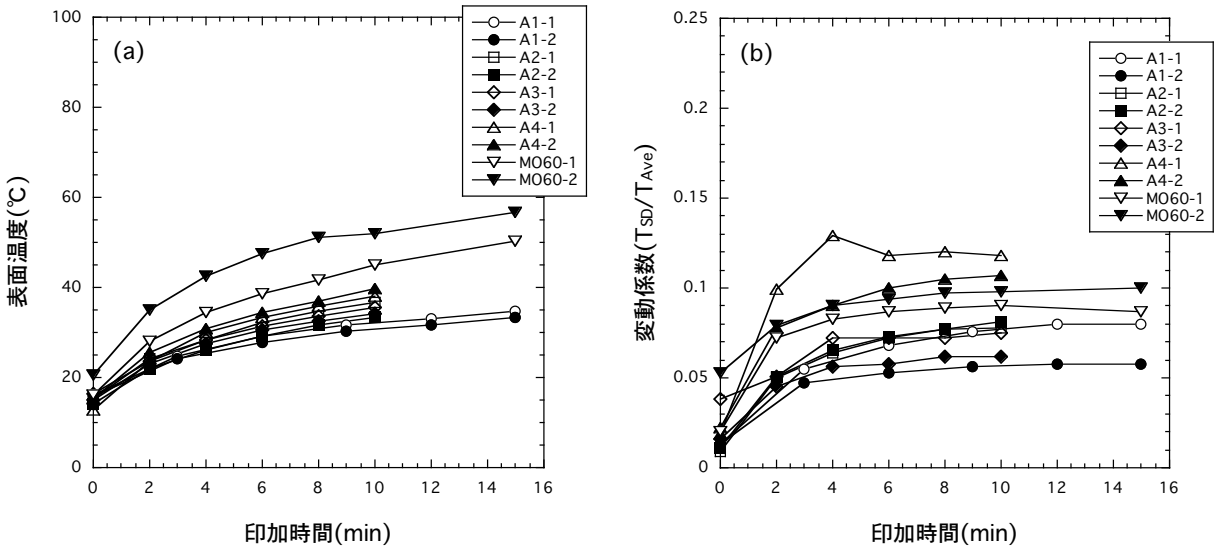



**Fig. 2-22 Calorific performance of the heating plywood bonded with melamine resin adhesives on application of low voltage.**

(a) Surface temperature measured at 24 points in the plywood sized 45×45 cm.

(b) Standard deviation of surface temperature.

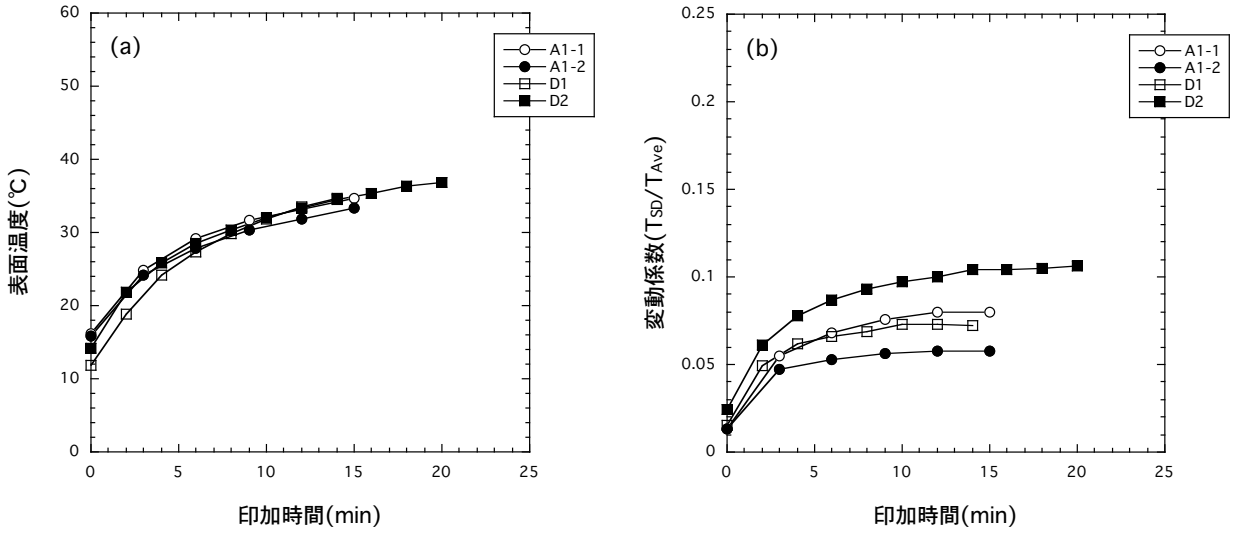



**Fig. 2-23 Calorific performance of the heating plywood made with different electrodes.**

(a) Surface temperature measured at 24 points in the plywood sized 45×45 cm.

(b) Standard deviation of surface temperature.

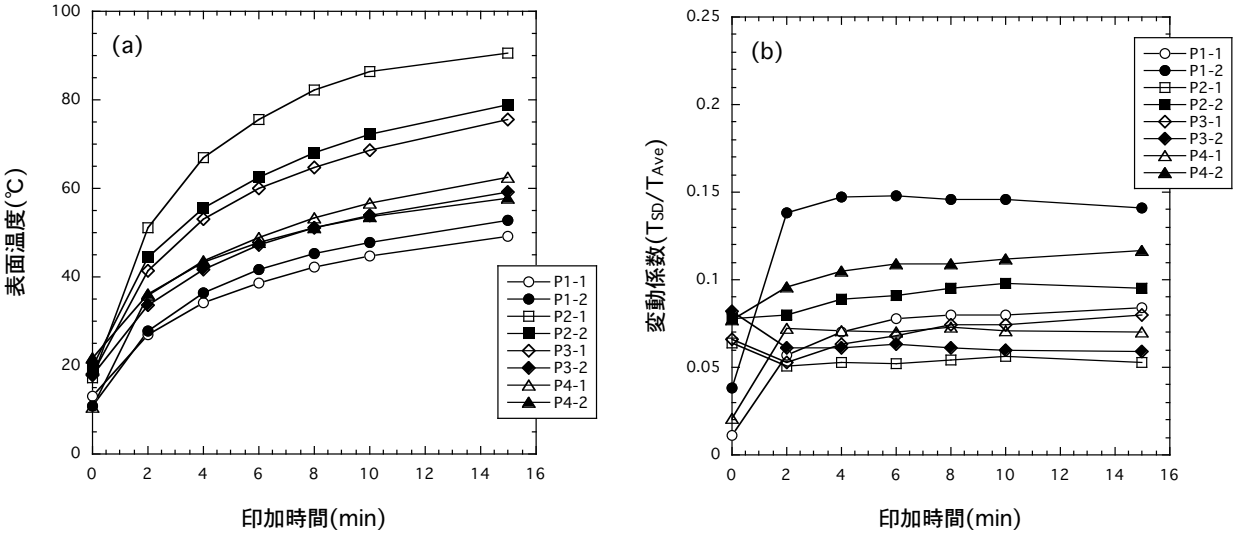



**Fig. 2-24 Calorific performance of the heating plywood bonded with phenol resin adhesives on application of low voltage.**

(a) Surface temperature measured at 24 points in the plywood sized 45×45 cm.

(b) Standard deviation of surface temperature.

## 2.4 結言

発熱合板の製造に南洋材を利用するため，接着性能と発熱性能に優れた接着剤と導電性物質を選定するとともに, 実用に向けた課題を抽出した。得られた結果を取りまとめると，以下のとおりである。

(1) ユリア樹脂接着剤（UF)，酢酸ビニル接着剤（PVAc)，水性高分子イソシアネート樹脂接着剤（API)，レゾルシノール樹脂接着剤（RF）の４種の接着剤を用いて，常態および耐水履歴処理後の接着性能をブロックせん断試験で評価するとともにはく離試験で耐水性能を検討した。接着強度は，木材のせん断接着強度に見られる一般的傾向である比重依存性が認められた。

(2) 耐水履歴処理後のせん断接着強度は JIS のそれぞれの接着剤に規定されている方法に従って行った場合に PVAc と API を用いた場合には 耐水性能が低かったが，これら結果は樹種特性よりも接着剤の特性を反映したものと判断された。しかし，アカシアに関しては破断面の状態から接着剤と木材との親和性を阻害する因子が推察された。また，各樹種に対し，RF が最も高い接着性能を示した。

(3）はく離試験では,PVAc と API で接着したアカシアと PVAc，UF そして API で接着したメリナで JAS の基準値を満たさなかった。これら樹種は，高比重材のために吸湿吸水による膨潤圧が高いため耐水性が低かったものである。

(4）以上の結果は，供試した４樹種の接着性能はこれまで検討されてきた多くの南洋材の一般的傾向から大きく異なるものではなく，接着剤を選定することにより，JAS の性能を満たす接着力を得ることは可能であった。

(5) 導電性リグニンを添加して作成した発熱合板は，抵抗値が高く，良好な発熱性能を得ることができなかった。また, 配合割合によっては, 十分な接着性能も得られなかった。

(6) 導電性粒子として炭素系の CB および黒鉛を用い, 木材用接着剤に混入することにより，発熱性能を有する発熱合板の製造が可能であることを見い出した。

(7) 発熱合板製造時の圧締圧力が高いほど発熱性能は向上した。しかし，木質材料の強度から，発熱性能の安定する圧締圧下限の 9.8MPa(10.0kgf/㎠)が適当と判断した。また，発熱接着層を確保するために塗布量を多くする，不織布を挿入する，表面の平滑性を高めるなどが有効であることが分かった。

(8) 試験体の作成に，合板工場で用いられる接着剤塗布装置（スプレッダー）を使用したところ，接着層の形成に支障は見られなかった。また，発熱，冷却の繰り返しでは 15 サイクルを過ぎると発熱性能の安定がみられ，エージングの必要性が示唆された。

(9) CB・黒鉛を用いた接着剤別の発熱性能では，フェノール樹脂＞メラミン樹脂＞ユリア樹脂＞水性高分子-イソシアネート樹脂の順となり, フェノール樹脂接着剤を用て作成した発熱合板が最も優れた発熱性能を示した。

(10) 90×90cm，90×180cm の実大サイズの発熱合板を製造したところ, 試験サイズ(45×45cm)以上に大きな発熱むらが観察された。

(11) 発熱合板の絶縁対策において，絶縁シートとして用いたメラミン樹脂板は接着性能が得られたが，絶縁ワニスは接着不良を起こし，絶縁性能が得られなかった。

(12) 絶縁対策として作成した低電圧仕様の発熱合板では，黒鉛の添加比率を高めることにより抵抗値を大幅に下げることができたが，複合樹脂の粘度上昇により発熱むらは若干増加した。電極の材質の違いによる発熱性能への影響は見られなかった。黒鉛，CB の添加比率が同じであれば，メラミン樹脂接着剤よりフェノール樹脂接着剤の方が，発熱性能が優れていた。しかし，発熱むらを根本的に抑えることのできる条件を見いだすことはできなかった。

以上から，発熱合板の構成材料には，黒鉛，CB 等の炭素系導電性粒子とフェノール・レゾルシノール樹脂系木材接着剤が適していた。しかし大きな発熱むらの低減が課題である。黒鉛の形状・粒子径などの粒子特性および，黒鉛と CB の混合比率が発熱性能に及ぼす影響を検討することが必要である。

**Reference**


1) 阿部勲: “リグニン系樹脂に関する研究”，林産試験場研究報告, **55**, 3-4(1970)

2) 高分子実験学講座 11, “重縮合と重不可反応”，第 1 章

3) 阿部 勲, 窪田 実: “リグニン化学最近の進歩”，林産試験場月報, **13**, 154, 1-7(1964)

4) 小林晃夫, 菓賀忠昭, 佐藤孝一郎: “チオリグニンに対するフェノールの反応”，日本木材学会誌, **12**, 305-311(1966)

5) 載清華，中野準三，石田伸彦: “リグニンの利用に関する研究”，日本木材学会誌, **14**, 40-47(1968)

6) 小林晃夫, 菓賀忠昭, 佐藤孝一郎: “赤外線吸収スペクトルよりみたフェノール化チオリグニンにおけるフェノールの結合様式について”，日本木材学会誌, **13**, 60-67(1967)

7) 石津敦，老田靖，中野準三，右田仲彦: “リグニンに対するアルカリ蒸解の影響”，日本木材学会誌, **11**, 114-120(1965)

8) 中野準三，佐々木和仁，高塚千代子，右田仲彦: “加水分解リグニンのスルホン化”，日本木材学会誌, **9**, 107-114 (1963)

9) 半井勇三，渡辺俊毅: “水溶性石炭酸樹脂接着剤に関する実験”，日本木材学会誌, **11**, 137-144(1965)

10) 山岸祥恭，本江満，佐藤光秋: “フェノール樹脂 1 類合板の熱圧時間短縮”，林産試験場月報, **14**, 163, 7-14 (1965)

11) 斉藤藤市，穴沢忠，大久保勲，北沢政幸: “フェノールパーティクルボード製造における熱処理の効果”，林産試験場月報, **199**, 5-9(1968)

12) 製品安全性データシート(MSDS): “Carbon”, Furuuchi chemical MSDS, 整理番号 051028-03Ha, (2005)
(http://www.furuchi.co.jp/info/MSDS_pdf/C_1.pdf#search='黒鉛%20廃棄処理')
13) Polly M.H., Boonstra B. B. S. T.: Rubber Chem. Technol., **30,** 170 (1957)
14) 渡辺聡志, 久 英之: 日本ゴム協会誌, 67 [12], 29 (1994)
15) カーボンブラック協会編: “カーボンブラック便覧第三版”, カーボンブラック協会 5-10(1995)
16) 八木聖一: “カーボンブラック”, 日本ゴム協会誌, **82**, 56-60(2009)
17) 炭素材料学会編: “炭素材料実験技術 1”, 科学技術社, 50(1978)
18) 久英之: “導電性カーボンブラックの現状”, 日本印刷学会誌, **44**, 133-143(2007)
19) 未利用樹種研究班: “パプアニューギニア材の加工的性質第1報”, 林業試験場研究報告, **292**, 27-95(1977)
20) 未利用樹種研究班: “パプアニューギニア材の加工的性質第2報”, 林業試験場研究報告, **292**, 97-160(1977)
21) 未利用樹種研究班: “パプアニューギニア材の加工的性質第3報”, 林業試験場研究報告, **294**, 1-49 (1977)
22) 未利用樹種研究班: “パプアニューギニア材の加工的性質第4報”, 林業試験場研究報告, **294**, 1-49 (1977)
23) 未利用樹種研究班: “パプアニューギニア材の加工的性質第5報”, 林業試験場研究報告, **295**, 175-220(1977)
24) 未利用樹種研究班: “パプアニューギニア材の加工的性質第6報”, 林業試験場研究報告, **299**, 23-84(1978)
25) 未利用樹種研究班: “パプアニューギニア材の加工的性質第7報”, 林業試験場研究報告, **299**, 85-104(1978)
26) 未利用樹種研究班: “パプアニューギニア材の加工的性質第8報”, 林業試験場研究報告, **299**, 105-149(1978)
27) 未利用樹種研究班: “パプアニューギニア材の加工的性質第9報”, 林業試験場研究報告, **299**, 151-187(1978)
28) 未利用樹種研究班: “パプアニューギニア材の加工的性質第10報”, 林業試験場研究報告, **312**, 45-55(1980)
29) 熱帯産造林木研究班: “熱帯産造林木の材質第1報”, 林業試験場研究報告, **338**, 17-67(1986)
30) 熱帯産造林-木研究班: “熱帯産造林木の材質第2報”, 林業試験場研究報告, **347**, 105-185(1987)
31) 武藤泰夫: “南洋材の現地事情”, 木材工業, **32**, 477-529(1977)

32) 須藤彰司: “パプアニューギニアにはどのような樹種があるか”, 木材工業, **33**, 468-517(1978)
33) 山岸祥恭, 本間芳博: “南洋材の接着性に関する研究1”, 木材工業, **27**, 542-546(1972)
34) 山岸祥恭, 川合尚孝, 大野進: “南洋材の接着性に関する研究2”, 木材工業, **27**, 588-592(1972)
35) 唐沢仁志: “ユリア樹脂系接着剤の南洋材単板接着性能”, 木材工業, **28**, 206-208(1973)
36) 滝欽二, 原満: “南洋材の高周波接着に関する研究”, 木材工業, **34**, 344-348(1979)
37) 善本知孝, 南淳二: “熱帯材50種のセメント硬化阻害作用”, 木材工業, **30**, 23-26(1975)
38) 堀池清: “南洋材の化学的性質”, 木材工業, **32**, 515-520(1977)
39) 宮崎信: “パプアニューギニア材の化学的性質”, 木材工業, **33**, 491 - 494(1978)
40) 唐沢仁志: “パプアニューギニア材の合板製造適正および塗装性”, 木材工業, **33**, 507-511(1978)
41) 横田徳朗: “木材抽出成分の重合阻害作用”, 木材学会誌, **18**, 525-533(1972)
42) 横田徳朗: “木材抽出成分による重合阻害”, 木材工業, **28**, 553-558(1973)
43) 滝欽二, 水町浩, 山岸祥恭: “水性ビニルウレタン系接着剤の接着性”, 日本木材学会誌, **24**, 237-242 (1978)
44) 本谷由紀, 中野隆人, 長谷川裕, 平林靖: “針葉樹・広葉樹積層材の接着性能”, 日本木材学会誌, **42**, 141-148(1996).
45) 北海道電力(株): “リグニン誘導体および導電性リグニンの製造方法”, 特開 2000 - 348534, (2000)

# 第 3 章　層間剥離法による黒鉛薄片状微粒子の生成と黒鉛−フェノール樹脂複合樹脂膜の導電性評価方法の確立

## 3.1 緒言

第 2 章の発熱合板製造に使用した炭素系導電性粒子の CB，黒鉛の添加量，添加比率等の製造条件では大きな発熱むらが発生した。導電性粒子の添加比率を上げることにより若干の発熱むらの低減はあったものの，根本的な解消には至らなかった。さらに導電性粒子の添加量を増やすことにより導電性能の向上，発熱むらの解消に繋がるかもしれないが，接着剤本来の性能である接着性，作業性なども考慮しなければならず，導電性粒子の添加量には限度がある。そこで，少量の添加で高い導電性を得ることができる黒鉛粒子の生成について検討した。天然黒鉛は層状の結晶構造を有しており，層間の π 電子により導電性を発現する。我々は雰囲気を制御した乾式粉砕により，天然黒鉛の導電性を活かした微粒子の生成を行なってきた [1-3]。近年，加工性の優れた絶縁性ポリマーに黒鉛，CB などの導電性粒子を充填した複合材料が広く用いられている [4]。ここで，高分子材料の特性を活かすためには，できるだけ少量の導電体物質を添加することで，高い導電性を得ることが望ましい。ポリマー中での導電性粒子の分散状態は化学的性質のみならず，粒子サイズや形状などの物理的性質にも依存する。粒子が薄片状であれば複合材料中での導電性が向上することが実験的 [5]にもシミュレーション [6]からも報告されている。そこで，黒鉛層間化合物を合成することにより黒鉛の層間距離を広げ，その後に湿式粉砕を行うことで，層間剥離を促し，生成した薄片状黒鉛微粒子を用い，フェノール樹脂との複合樹脂膜を作成した。

層間剥離方により生成される黒鉛は少量である。複合樹脂膜の導電性能，発熱性能を評価するにあたり，多量に導電性粒子を添加しなければならない発熱合板製造による導電性能，発熱性能評価は適当ではない。そこで，実際に発熱合板を製造しなくても，実験室レベルで簡便，安価，短時間，そして系統的に検証可能で再現性のよい複合樹脂膜の導電性の評価方法の検討をした。そして，ほぼ同等の導電性を有し，粒子径の異なる 5 種類の黒鉛および層間剥離法により得られた黒鉛薄片状微粒子を用いて，黒鉛の粒子径が複合樹脂膜の導電性に及ぼす影響について検討した。

## 3.2 層間剥離法による黒鉛薄片状微粒子の生成

### 3.2.1 実験方法

天然黒鉛は**Fig. 3-1**に示すように，層間隔0.345nmの層状の結晶構造を有しており，層間のπ電子により導電性に優れた性質やゲスト分子を取り込むインターカレーション反応を起こすことができる[7]。本研究ではまず，ゲスト材としてカリウム原子をインターカレートさせ層間距離が拡がったカリウム黒鉛層間化合物(Potassium-Graphite Intercalate Compound : 以下K-GICと略す)を合成する。つぎに有機溶媒中で，より大きな有機分子を層間に挿入することにより，層間距離をさらに拡げ，そのまま湿式で剪断力をかける粉砕を行うことにより

層間剥離を促すため，カリウムと黒鉛層間で共存できる有機溶媒[8)]としてTHF (Tetrahydrofuran)を用いた。

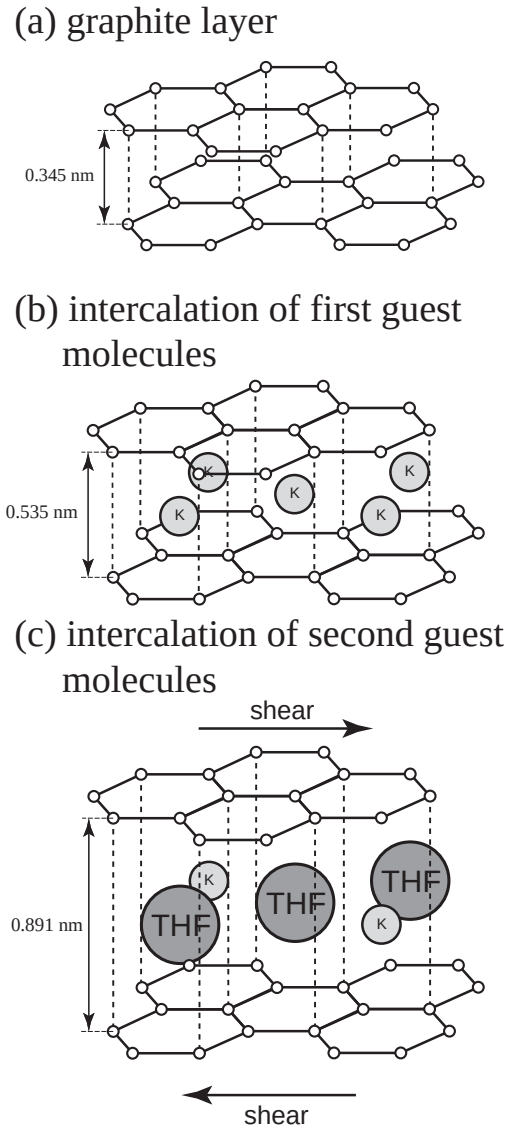



**Fig. 3-1 Schematic depiction of flaky graphite particles via grinding and exfoliation**

**(1) K-THF-GIC の合成と粉砕法**

カリウム黒鉛化合物(K-GIC)の合成は，カリウム金属の蒸気と黒鉛粒子を真空中で反応させるtwo-bulb法[9,10)]によった。反応に用いた黒鉛粒子はブラジル産の天然黒鉛(GP-B16)であり，そのレーザー回折径$X_{50dif}$は21㎜，沈降径$X_{st50は}$13.6㎜である。原料黒鉛10.0gを80℃で24h，オーブン内で前乾燥処理し，試作型の真空バルブ付パイレックスガラス製two-bulb 容器の片側に仕込み，さらに真空ラインを用いて，80℃，24 h 真空乾燥させた。

その後，アルゴン雰囲気(露点で－25℃以下の水蒸気圧)グローブBOX 内で，カリウム4.48gをtwo-bulb容器のもう一方の側に仕込んだ。ここで，カリウム量はK-GICの第1ステージ化合物の量論比$KC_8$の10%増の質量とした。カリウムを10%多めに仕込んだのはカリウム

がグローブボックス中の微量の水蒸気と反応して劣化することを考慮したためである。

カリウムと黒鉛を仕込んだtwo-bulb容器を真空ラインに接続し，50℃で24h真空乾燥した後，two-bulb容器を真空状態で封じ切りした。その後，マントルヒーター内で300℃に保って約4 週間反応を行った。この間，片側に仕込んだ金属カリウムの蒸気が，真空容器内を移動し，徐々に黒鉛の層間にインターカレートする反応が起こっている。

このようにして合成した黒鉛－カリウム層間化合物を，**Table 3-1**に示すように，粉砕用にステンレス製45cm$^3$ポットを用いる場合には，1.50gをAr パージしたグローブボックス中で20ml のTHF中に浸漬し，そこにアントラセン0.02gを添加し，数分放置することで黒鉛－カリウム層間化合物よりもさらに層間の拡がったK-THF-GIC[8)]を合成した。ジルコニア製500ccポットの場合は，合成物14.0gに対して，THF200ml，アントラセン0.10gとした。この溶液をそのまま粉砕原料として，3.0 mm$\phi$または1.0mm$\phi$のジルコニアボール (45cm$^3$ポットでは61.35g, 500cm$^3$ポットでは681.5g)と共にミルポット内に封入した後，グローブボックス内から取り出し，遊星ボールミル(FRITSCH－P-7またはRetsch－PM100)を用いて，THF

**Table 3-1 Synthesis conditions for K-THF-GIC**

| | | | |
|---|---|---|---|
| mill pot volume [cm$^3$] | | 45 | 500 |
| K-GIC | [ g ] | 1.50 | 14.00 |
| THF | [cm$^3$] | 20 | 200 |
| anthracene | [ g ] | 0.02 | 0.10 |

**Table 3-2 Mill configuration and grinding conditions**

| | | Fritsh/P-7 | Retsch/PM100 |
|---|---|---|---|
| pot volume, | [cm$^3$] | 45.0 | 500,0 |
| pot diameter, | [mm] | 40.0 | 100.5 |
| sample weight, | [g] | 1.50 | 14.0 |
| amount of THF | [cm$^3$] | 20 | 200 |
| ball diameter, | [mm] | 1.0, 3.0 | 1.0, 3.0 |
| ball weight, | [mm] | 1.0, 3.0 | 1.0, 3.0 |
| revolution radius | [mm] | 70.0 | 70.5 |
| revolution speed | [rpm] | 400 | 400 |

溶媒中で回転数400 rpmにて4h，湿式粉砕した。ポットの寸法や粉砕条件はまとめて**Table 3-2**に示した。また参照実験として，GIC 化処理を伴わない原料の天然黒鉛粒子をそのまま用いて，同様の粉砕条件で湿式粉砕も行った。

K-GICは空気中に取り出すと，酸素や微量の水蒸気と反応して分解して，強アルカリ性となるため，粉砕終了後にドラフト内で希塩酸を用いて中和した。つぎに，イオン交換水を用いて粉砕生成物を十分に洗浄し，さらにエタノールで洗浄後，自然乾燥させて，粉末状の粉砕生成物を得た。

**(2) 粒子径測定と粒子形状の観察**

粉砕前後の粒子径は，レーザー回折径と沈降径の２種類の測定を行った。レーザー回折径は日機装製のMicrotrac-MT3000EXを用い，沈降法には，島津製のSA-CP3 を用いた。粒子形状は走査型電子顕微鏡（日本電子JEOL6300）を用いて観察した。

### 3.2.2 フェノール樹脂膜の作成と抵抗値の測定

GP-B16 原料粉と粉砕生成物をそれぞれ一定の割合(6.0～50.0 mass%)で，熱硬化性のフェノール樹脂（以下，Ph 樹脂と呼ぶ）1.0g (固形成分44 mass%)と乳鉢を使用して練り合わせた。このペースト状混合物をスライドガラス上に均一に塗布し，80℃で1h乾燥させた後，さらに135℃で5 分間熱硬化させることで黒鉛―Ph樹脂複合膜を作成した。低抵抗率計(三菱油化製Loresta AP)を用いて，この膜の抵抗値R（Ω）を四端子法で測定し，以下の式から比抵抗値 $\rho$((Ωcm)を算出した。なお，測定は作成した膜の10箇所で行い，次式で算出したρの平均値を膜の比抵抗とした。

$$\rho = R \cdot F \cdot t \qquad (1)$$

ここで，Fは端子サイズで決まる補正係数であり，本装置ではF=4.532である。なお，t(cm)は黒鉛膜の厚みであり，製膜前後のスライドガラスの厚さをマイクロメーターで10箇所測定し，その平均値を用いた。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 K-GIC合成の確認

K-GIC の場合，黒鉛の2 層ごとにカリウムが挿入した状態（第2 ステージ，$KC_{12}$）では黒鉛の黒色から濃紺色に変化し，黒鉛の1 層ごとにカリウムが挿入された（第1 ステージ）$KC_8$ になると金色(または赤褐色)に変化することが報告されており[8, 10]，この色の変化から合成を確認した。本研究で用いたGP-B16 の場合は，2 週間で濃紺色に，4 週間で赤褐色に変化した。

### 3.3.2 粉砕生成物の粒子径と形状の変化

**Fig. 3-2** に 45cm$^3$ ポットを用いた場合の，原料の天然黒鉛とその粉砕生成物の(a)レーザー回折径 $X_{dif}$ と(b)遠心沈降径 $X_{st}$ の粒径分布を示す。

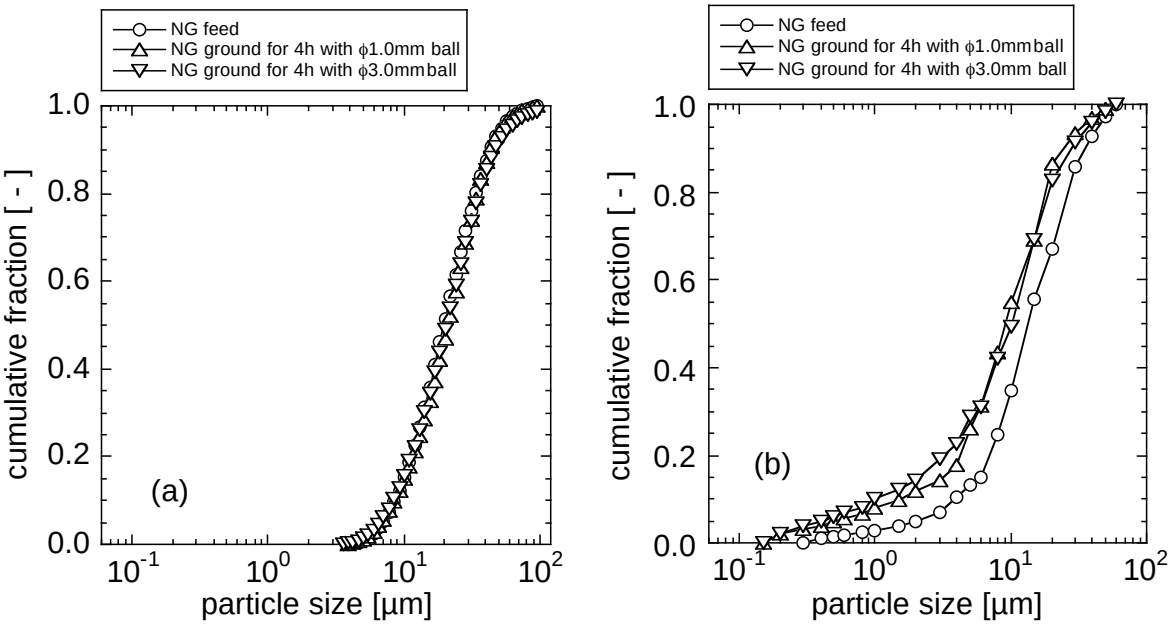



**Fig. 3-2 Particle size distributions of natural graphite ground for 4 h in a 45 cm$^3$ pot.**

(a) laser diffraction diameter

(b) sedimentation diameter

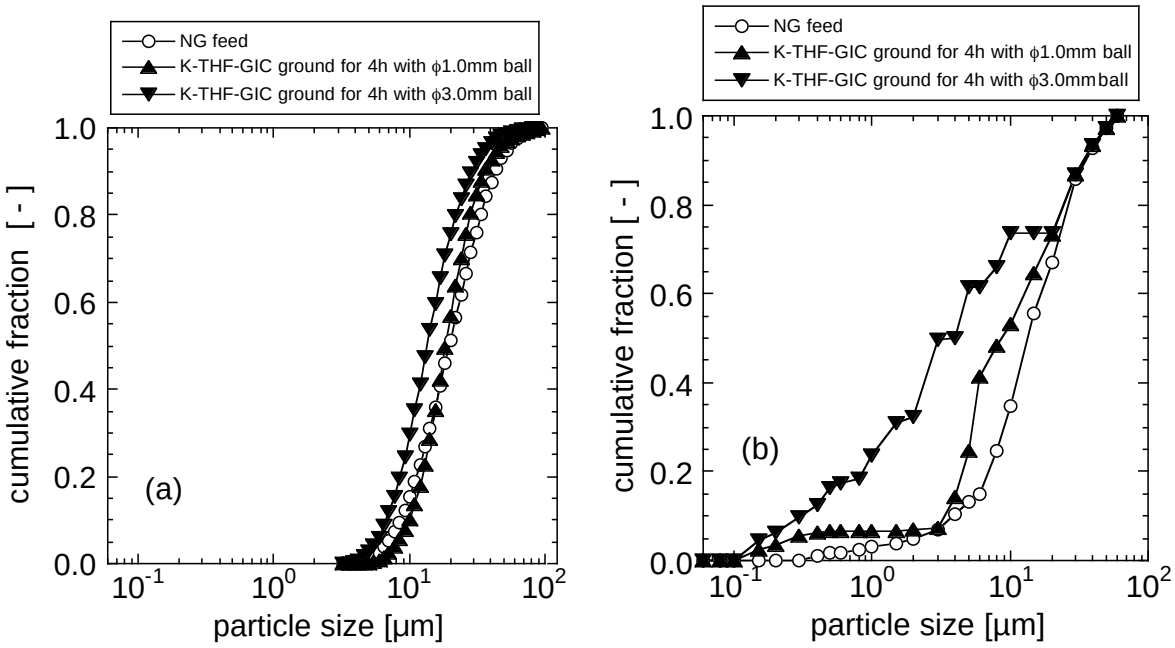



**Fig. 3-3 Particle size distributions of K-THF-GIC ground for 4 h in a 45 cm$^3$ pot.**

(a) laser diffraction diameter

(b) sedimentation diameter

粉砕前後のレーザー回折径は，ほとんど変化がなく $X_{dif50}$=21μm 程度であるのに対して，遠心沈降径(b)の方は原料粉の $X_{st50}$=13.7μm よりもその粉砕生成物($X_{st50}$ =5.9~10.2μm)のほう

が若干小さくなっていることがわかる。一方 **Fig. 3-3** に示すように，K-THF-GIC の粉砕生成物の場合は，レーザー回折径 $X_{dif}$ (Fig. 3-3(a))は $X_{dif50}$=13.6~18.6μm の範囲であり，天然黒鉛の粉砕生成物と同様に，粉砕前後でほとんど粒子径の差異は観測されない。しかし，Fig. 3-3(b)に示すように，遠心沈降径 $X_{st}$ では原料粉よりも粉砕生成物($X_{st50}$ =4.0~8.6μm)の方がはるかに微細化が進んでいることがわかる。

**Fig. 3-4** には 500cm$^3$ ポットを用いた場合の，原料の天然黒鉛とその粉砕生成物の粒径分布を示す。Fig. 3-4(a)に示すように，粉砕生成物のレーザー回折径は $X_{dif50}$ = 14.4 ~ 17.1μm の範囲であり，Fig. 3-4(a)に示した 45cm$^3$ ポットの粉砕生成物のそれよりも若干小さくなっていることがわかる。Fig. 3-4(b)の遠心沈降径では原料粉 $X_{st50}$=13.7μm よりもその粉砕生成物($X_{st50}$ =10.5~12.2μm)のほうが若干小さくなっていることがわかる。ポット内のボールの運動をシミュレーションにより解析し，実験結果と比較した遊星ボールミルのスケールアップに関する H.Mio らの報告[11]によると，ミル内のボールによる衝撃エネルギーの大きさは，ボール径およびボール充填率一定の条件で，ポット径の 3 乗，高さおよびポット公転半径に比例するとしている。Table 3-1 に示した本研究の条件を用いると，500cm$^3$ ポットの原料粉単位仕込み量あたりの衝撃エネルギーは，45cm$^3$ ポットのそれの約 3 倍に相当するため，500cm$^3$ ポットを用いた場合の方が，粉砕が進行したのは妥当な結果と考えられる。

500cm$^3$ ポットを用いた K-THF-GIC 粉砕生成物の場合，レーザー回折径 $X_{dif50}$ は，**Fig. 3-5(a)** に示すように，10.9~15.2μm の範囲であり，45cm$^3$ ポットを用いた場合よりも若干小さくなっているものの，原料粉のそれと大差ないことがわかる。一方，K-THF-GIC 粉砕生成物の沈降径に関しては，$X_{st50}$ =1.0~2.0μm となっており，微細化が明確に進んでいることがわかる。

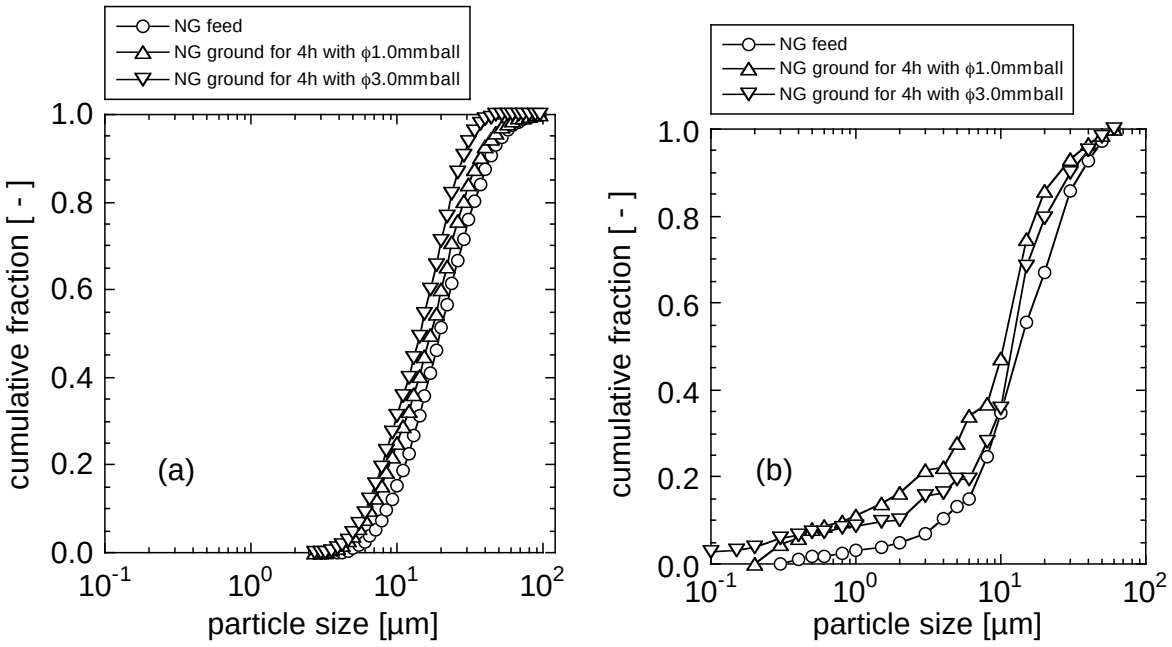



**Fig. 3-4 Particle size distributions of natural graphite ground for 4 h in a 500 cm$^3$ pot**

(a) laser diffraction diameter

(b) sedimentation diameter

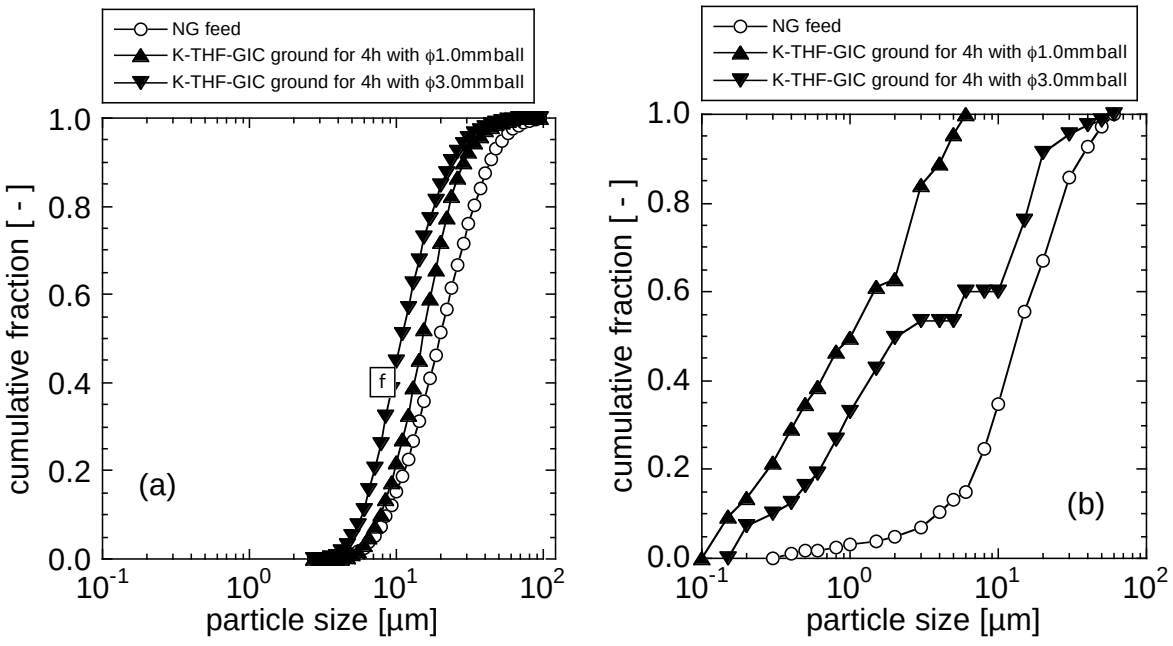



**Fig. 3-5 Particle size distributions of K-THF-GIC ground for 4 h in a 500 cm$^3$ pot.**

(a) laser diffraction diameter

(b) sedimentation diameter

ここで，45cm$^3$ポットと 500 cm$^3$ポット粉砕生成物の粒子径へのボールサイズの影響は，GIC 処理後の沈降径に関して顕著であり，45cm$^3$ポット粉砕生成物では 3mm ボール粉砕の方が(Fig. 3-3(b))，500 cm$^3$ポット粉砕生成物では，1mm ボール粉砕の方が進行している(Fig. 3-5(b))。粉砕条件による粒子径変化の系統的な検討は今後の課題とするが，定性的には以下のように説明できる。45cm$^3$ポットでは，1mm ボールの有する衝撃エネルギーが十分ではなく, 本研究の粉砕条件ではボール充填量は一定に設定しているので 3mm ボール粉砕の方が，個数は少なく粉砕機会は小さくなるが，ボール質量が大きくボール 1 個の衝撃力が大きいことが支配的で粉砕がより進行した。一方，500 cm$^3$ポット粉砕では，先述したように 45 cm$^3$ポット粉砕よりも衝撃エネルギーが大きいので, 1mm ボールでも粉砕に十分な衝撃力が得られ，ボール個数が多く粉砕機会が高いことが効果的に作用し，粉砕が進行したためと考えられる。

以上，Figs. 3-2~3-5 に示したように，層間化合物を経た粉砕生成物ではレーザー回折径は，天然黒鉛の粉砕生成物とほぼ同様に粉砕前後で粒径変化が小さいのに対して，層間化合物を経た粉砕生成物の沈降径は明確に小さくなっている。この結果を粒子の薄片化と関連づけて以下に考察する。

本測定で用いたレーザー回折法による粒子径測定器では，溶媒の水とともに粒子は測定セルに強力な循環ポンプで強制的に送り込まれるため，薄片状粒子は流体抵抗が小さくなる方向に配向する，すなわち薄片状粒子は流線方向に粒子の長軸が揃うように配向すると考えられる。レーザー回折径 $X_{dif}$ は測定部でのレーザー光を遮る粒子の断面積に依存する。したがって流体の流線方向と粒子の長軸方向が一致し，粒子の長軸方向を回転軸としてランダムに配向しているとすると，粒子厚みのみが薄くなった薄片状粒子のレーザー回折径の大きさは，その厚みによってほとんど変化しないと考えられる。一方，粒子の厚みが薄くなるにつれて粒子の沈降速度は小さくなるため, 薄片状粒子の沈降径は小さくなる[2,12,13]。

したがって主に粒子が剥がれるような粉砕が起っていると，レーザー回折径の大きさの変化は小さいが，沈降径は粉砕により小さくなることが予測される。以上のことから，K-THF-GIC 粉砕生成物では，粒子の厚み方向の大きさが小さくなり薄片化が進行していると考えられる。

上記の結果を視覚的に確認するために，**Fig. 3-6** には粉砕生成物の粒子厚み方向のSEM観察画像（5,000倍）を示す。(a)の原料天然黒鉛に比べて，その粉砕生成物(b)では粒子の厚み方向の大きさは，薄くはなっているが明確ではない。それに対して，層間化合物を経た45cm$^3$粉砕生成物(c)は厚み方向への層間の膨張や，剥離が起こっている様子が観察できる。また(d)に示すように，500 cm$^3$ポットを用いた粉砕生成物の場合にも，明確な層間の膨張と剥離が生じていることが観察でき，本研究の狙い通りの膨張とその後の剪断による剥離粉砕を促進できていることを裏付けている。このように粒子形状の観察結果は，上述のFigs. 3-2~3-5のレーザー回折径と沈降径の粒径分布の変化から考察した結果とよく対応している。

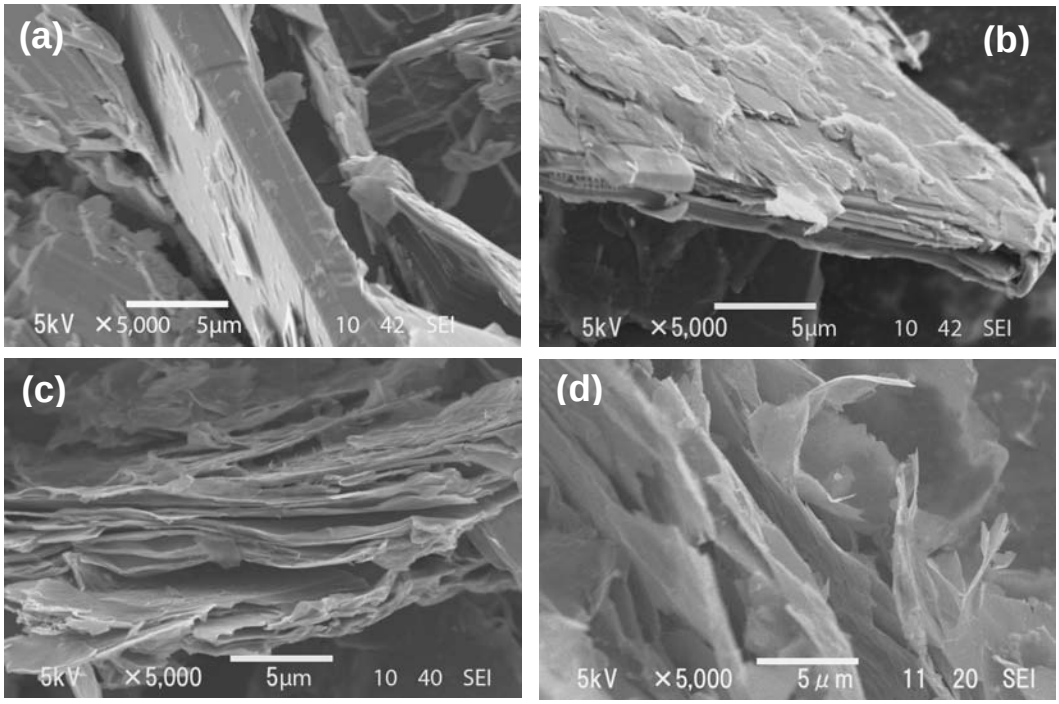



**Fig. 3-6 Typical scanning electron micrograph images of feed graphite particles and their products ground for 4 h.**

(a) feed natural graphite particles (NG)

(b) ground products of NG with $\phi$ 1.0mmballs

(c) ground products of K-THF-GIC with φ1.0mm balls in a 45 $cm^3$ pot

(d) ground products of K-THF-GIC with $\phi$ 1.0mm balls in a 500 $cm^3$ pot

### 3.4 スライドガラスを用いた基礎実験

#### 3.4.1 複合樹脂膜の作製法

導電性複合樹脂膜は，導電性物質である黒鉛微粒子，CB（MA-11，三菱化学製，公称粒子径 29 nm, 以下 CB と略す), および接着剤であるフェノール樹脂(フェノライト HD-2325, DIC 北日本ポリマー製，不揮発分 43%）から成る。黒鉛粒子は，中国産の鱗片状天然黒鉛（GP-C100）と中越黒鉛工業所製の鱗片状天然黒鉛（BF-3AK，BF-8AK，CFW-18AK；いずれも中国産天然黒鉛の粉砕物)，および内田化学製の合成黒鉛（UCHIDA G）である。

内径 5cm のメノウ乳鉢に, 重合前の液体状フェノール樹脂 1.0 g, 黒鉛と CB を所定量(充填率 50 mass%以下の範囲）添加し，メノウ乳棒を用いて 5 分間混練した。厚さ 1mm のスライドガラスを専用治具（スライドガラスと同じサイズで深さ 1.2mm のアルミ製型枠）にセットし，この混合ペーストをスライドガラス上に乗せ，プラスチック製のへらを用いて均一となるように塗布した。型枠からスライドガラスを外し，60°C の電気炉で 1 時間乾燥後，130°C で 5 分間加熱し，黒鉛・CB-フェノール樹脂複合膜を作製した [14)]。この一連の操作により，導電性能の検証が可能で，再現性のよい安定した厚さの複合樹脂膜を効率的に作成することが可能となった。

本章で主に使用した黒鉛は，50%径（レーザー回折径 $X_{dif}$）22.9 μm の導電性に優れた天然鱗片状黒鉛 CFW-18AK であり，その他粒子径の異なる黒鉛を 4 種類用いた。用いた黒鉛の特性を **Table 3-3** に示す。ここで，$X_{dif}$ はレーザー回折径，$X_{St}$ は遠心沈降径を示し体積基準の 50%径である。また粒径比（$X_{dif}/X_{St}$）は，粒子の薄片化度の指標の一つであり，粒径比が大きくなると粒子はより薄片状であると考えてよい [15, 16]。

**Table 3-3 Laser diffraction diameter and Stokes diameter of graphite particles.**

| | $X_{dif}$ ［μm］ | $X_{St}$ ［μm］ | $X_{dif}/X_{St}$ ［-］ |
|---|---|---|---|
| GP-C100 | 52.5 | 26.2 | 2.0 |
| UCHIDA G | 31.1 | 15.9 | 2.0 |
| CFW-18AK | 22.9 | 12.0 | 1.9 |
| BF-8AK | 7.9 | 6.6 | 1.2 |
| BF-3AK | 3.3 | 2.8 | 1.2 |

### 3.4.2 樹脂膜の導電性評価

黒鉛・CB-樹脂複合膜の抵抗値を四探針法による低抵抗率計（Loresta AP，三菱油化製）と二重リングプローブ法による高抵抗率計（Hiresta UP，三菱化学製）を用いて測定した。$10^6$ Ω までは低抵抗率計で, $10^6$ Ω より大きい抵抗の樹脂膜は高抵抗率計を用いて測定した。測定はスライドガラスの 10 箇所で行い, 同時にマイクロメーターでスライドガラスの厚さも 10 箇所測定した。これらの値から，比抵抗値 $\rho$[Wcm]を以下の式を用いて算出し，その平均値，標準偏差，変動係数（標準偏差/平均値）を求めて，複合樹脂膜の導電性を評価した。

$$\rho = R \cdot F \cdot t \qquad (2)$$

ここで $R$ は抵抗値[Ω]，$F$ は補正係数[-]，$t$ は膜厚[cm]である。補正係数 $F$ は，探針間距離で決まる係数であり，低抵抗率計と高抵抗率計でそれぞれ 4.532 と 10.09 である。なお膜厚 $L$ は，製膜前後のスライドガラスの厚さの差から算出した。

### 3.4.3 実験結果

#### (1) CB の添加効果

はじめに比抵抗値が小さい黒鉛 CFW-18AK（$X_{dif}$＝22.9 mm）に，比抵抗値が高い CB を混ぜて作製した複合樹脂膜について，その比抵抗値がどのように変化するかを実験的に検討した。また，粒子径比の大きく異なるマイクロメーターサイズの粒子（黒鉛）とナノ粒

子（CB：粒子径 29 nm）を混ぜ合わせることで，黒鉛の隙間に CB が入り込み [17]，複合膜中で均一に導電性物質を分散させることができれば，複合膜中で安定した導電経路を確立ができるという狙いがある。

$$\phi = \frac{\text{mass of graphite}}{\text{mass of grahite and carbon}} \times 100\% \qquad (3)$$

具体的には，導電性物質（黒鉛+CB）中の黒鉛の質量分率 $f$ をパラメータとして，複合樹脂膜の比抵抗値と複合樹脂膜中の導電性物質の充填率（(黒鉛＋CB）の質量/（黒鉛＋CB＋フェノール樹脂）の質量）をプロットした結果を **Fig. 3-7** に示す。

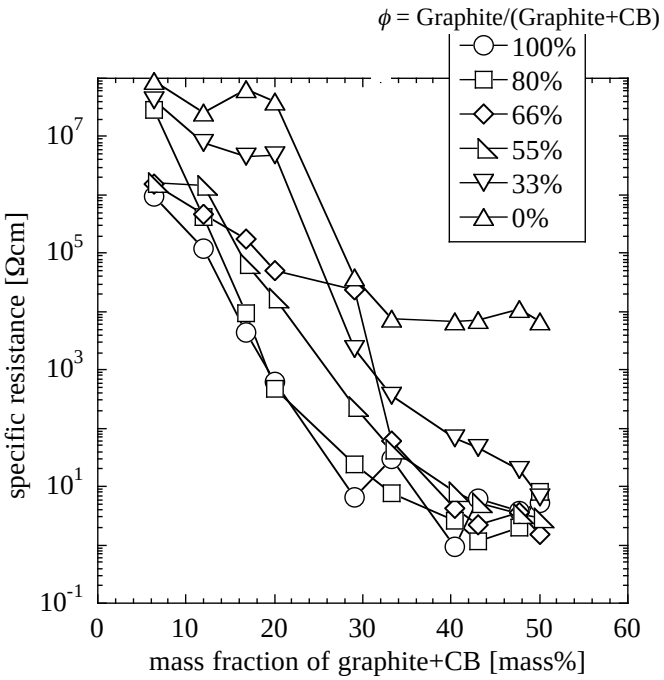



**Fig. 3-7 Specific electrical resistance of the composite resin for various mass fractions of fillers** (CFW-18AK and CB)**.**

導電性物質中の黒鉛の割合が 100%の場合が，最も比抵抗値が小さく，CB の割合が増加するにつれて，すべての領域で比抵抗は大きくなり，CB 100%の値に近づいていくことが分かる。

ここで，実際に発熱合板の発熱特性，とくに発熱むらに直接影響を及ぼすのは，比抵抗値ではなく，膜の塗りむらすなわち膜内での導電性物質の分散むらや厚みむらも入った抵抗値のバラツキと考えられる。そこで **Fig. 3-8** には，1 枚のスライドガラスの測定場所 10 箇所における抵抗値に着目し，これのバラツキの程度を変動係数（標準偏差/平均値）で評価した結果を示す。

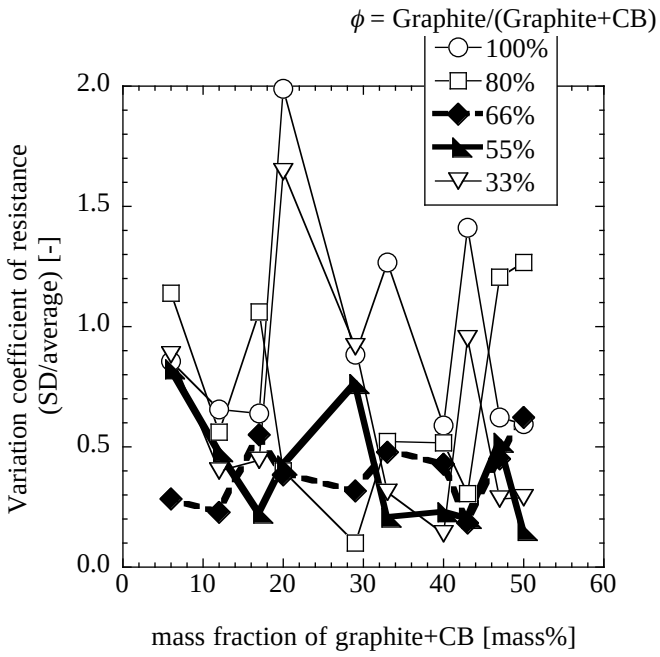



**Fig. 3-8 Variation coefficient of electrical resistance for various mass fractions of fillers** (CFW-18AK and CB)**.**

図は，Fig. 3-7 の比抵抗値を算出するための基礎データである抵抗値の変動係数と充填率との関係を示している。太い実線と点線で示した黒鉛の質量分率 *f* が 55%，66%の場合について，抵抗値の変動係数は，複合樹脂膜中の充填率が 5～50 mass%の範囲で 0.5 程度と安定している。

この結果に基づき後述する発熱合板実験での合板作製の基本条件において，黒鉛の質量分率 *f* は 60%とした。

粉体の集合特性については Furnas によると，大小粒子の粒子径比が十分大きいとき，大きい粒子の体積（質量）分率が 60～80%で空隙率を最小にする [18]。これは乾式の充填構造に関するモデルである。本研究のように，ポリマーマトリックス中での導電性物質の分散・凝集状態は，ポリマー樹脂の粘度，ポリマー樹脂の極性や CB と黒鉛粒子の極性（疎水性）なども影響する [19]。しかしながら定性的には，乾式の場合と同様に，粒子径の大きな黒鉛粒子が体積分率で 50%以上の割合を占めて，そのすき間に小粒子 CB が程良く凝集して繋がった状態になっていると考えられる。導電性物質と樹脂との相互作用も踏まえた考察は今後の課題である。

### (2) 黒鉛の粒子径が複合樹脂膜の導電性へ及ぼす影響

CFW-18AK とほぼ同等の導電性を有する，粒子径の異なる黒鉛を用いて，黒鉛の粒子径が複合樹脂膜の導電性に及ぼす影響を実験的に検討した。

種々の黒鉛 100%，あるいは CB 100%からなる複合樹脂膜の導電性と導電性物質の充填率の関係を **Fig. 3-9** に示す。

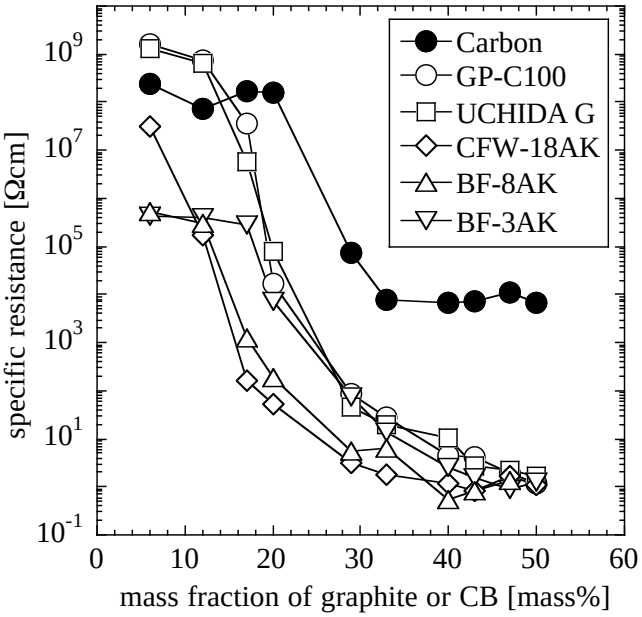



**Fig. 3-9 Relationship between specific resistance of the composite resin and mass fraction of the conducting substance.**

5種類の黒鉛粒子を用いた複合膜では,その粒子径には明確な依存性は確認できないが,充填率 30 mass%以下になると，粒子径 7.9，22.9 mm の黒鉛（BF-8AK，CFW-18AK）を用いた場合に導電性が優れている（比抵抗値が小さい）ことが分かる。

CFW-18AK を用いた場合，Fig. 3-8 で示したように黒鉛の質量分率 $f$ が 55, 66%の条件で複合樹脂膜の抵抗値の変動係数が充填率の広い範囲で小さい値で安定していた。そこで，他の黒鉛類に対してもこの条件下（黒鉛の質量分率 $f$=66%）で，抵抗値の変動係数を測定した。ここで導電性物質の充填率は 33 mass%とした。これは，Fig. 3-9 から分かるように比抵抗値が $10^0$～$10^1$Wcm オーダーと比較的小さいからである。加えて充填率を可能な限り小さくしてフェノール樹脂の特性，すなわち合板の接着強度を保つことが必要となるためである。

この条件下で，各黒鉛粒子を用いたスライドガラス膜をそれぞれ 5 枚作製し，1 枚につき 10 箇所測定して，総計 50 点の抵抗値を測定した。その変動係数を算出した結果を **Fig. 3-10** に示す。

黒鉛の導電性がほぼ同等と見なせる 5 種類の黒鉛粒子を用いた複合膜では，一番粒子径の大きい GP-C100（52.5 mm）の変動係数は大きく，粒子径が小さくなるにつれて，変動係数は小さくなっている。また CFW-18AK（22.9 mm），およびそれ以下の粒子径の黒鉛では，抵抗値の変動係数はほとんど変化していないことが分かる。

このことは，樹脂膜内での黒鉛粒子の分散状態に起因すると考えられる。黒鉛の質量分率 $f$ は一定であるので，粒子径が小さい黒鉛粒子を用いた場合ほど，その粒子個数密度は高くなるため，導電性の黒鉛微粒子が樹脂膜内で均一に分散されることが期待できる。事

実，Nagata らは導電性物質の粒子径が小さくなるにつれて，パーコレーション閾値が低くなると報告している [20]。

一方で，粒子径が極端に小さくなると凝集性も増す [21]。したがって，パーコレーションの起こりやすさと凝集性の兼ね合いにより，抵抗値の変動係数が 22.9 mm の粒子径でほぼ一定になったと考えられる。

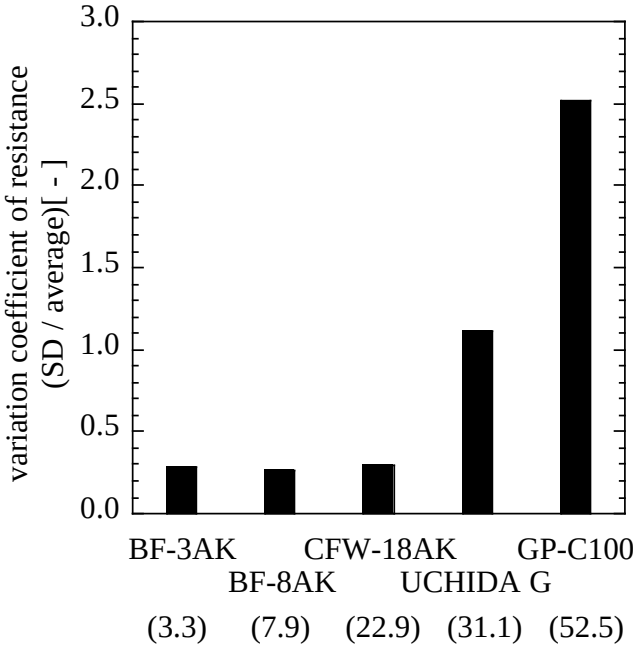



**Fig. 3-10 Influence of particle size on the variation coefficient of resistance. Number in bracket denotes Laser diffraction diameter, $X_{dif}$, of the graphite particles.**

### 3.4.4 層間剥離法による黒鉛薄片状微粒子複合膜の導電性評価

天然黒鉛および 4 時間粉砕生成物（層間剥離処理有りと無し）を用い，3.4.1 と同様の方法で複合樹脂膜を作成した。**Fig. 3-11** に，複合樹脂膜の比抵抗値と粉砕生成物粒子の充填率との関係を示す。(a)は 45cm$^3$ ポットの粉砕生成物を用いた場合であり，図より，原料の天然黒鉛の粉砕生成物からなる樹脂膜の比抵抗値は原料天然黒鉛を用いた樹脂膜のそれとほぼ同様の値かそれよりも高いことがわかる。一方，K-THF-GIC を経由した粉砕生成物からなる膜では，データが 2 点（20.0 と 29.0mass%）のみであるが，原料およびその粉砕生成物からなる膜の比抵抗値と比較して 1/10 以下に明確に比抵抗値が小さくなっている。なおデータが 2 点しかないのは，45 cm$^3$ ポット時には砕料の仕込み量が 1.5g と少なくすべての充填率では複合膜を作成できなかったためである。

Fig.3-11(b)に示すように，500 cm$^3$ ポットでの粉砕生成物を用いた場合は，黒鉛粒子の充填率 6.0～50.0mass%の範囲で複合膜の作成を行い，その比抵抗を測定した。図より，天然黒鉛の粉砕生成物からなる樹脂膜の比抵抗値はすべての充填率の範囲で原料の天然黒鉛を用いた樹脂膜のそれとほぼ同様かそれよりも高いことがわかる。傾向的には，45cm$^3$ ポッ

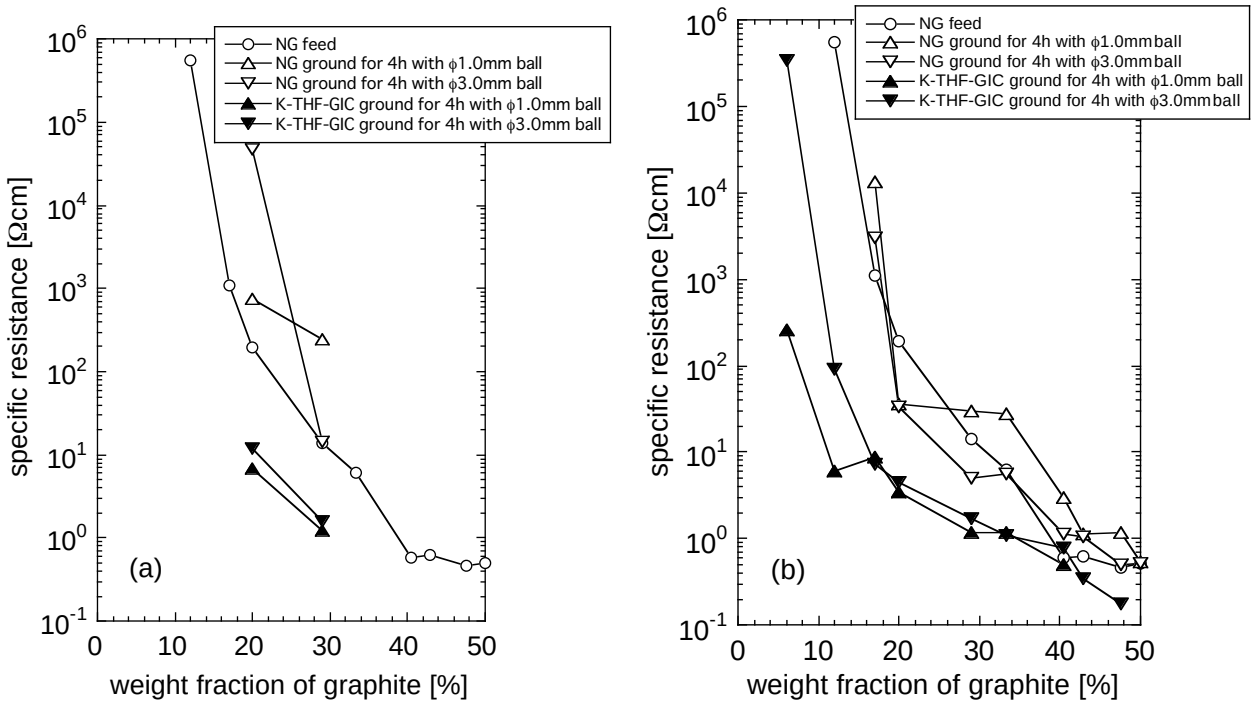



**Fig. 3-11 Relationship between the specific resistance of a composite film and the weight fraction of graphite particles.**

(a) products ground for 4 h in a 45 $cm^3$ pot

(b) products ground for 4 h in a 500 $cm^3$ pot

トを用いた粉砕生成物の場合と同様の結果である。

ここで， Fig. 3-2 と Fig. 3-4 や Fig. 3-6 の SEM 観察からも推測できるように薄片化はある程度進行しているため，複合膜の導電性は向上することが期待される。しかしそれ以上に粉砕により，黒鉛粒子の微細化や結晶構造のアモルファス化が進行しているため，粉砕生成物からなる膜では，粒子個数が増えたことによる接触抵抗の増大や，黒鉛粒子の導電性が原料粉のそれよりも低下する負の効果も大きくなる。これらの効果が相殺され，天然黒鉛を遊星ボールミルで単純に粉砕処理しただけでは粉砕生成物を用いた複合樹脂膜の導電性を向上させることはできなかったと考えられる。

一方 K-THF-GIC 粉砕生成物の Ph 樹脂膜に関しては，6.0～50.0mass%のすべての充填率の条件下で比抵抗値が天然黒鉛樹脂膜のそれよりも 1 桁から 2 桁以上小さい。とりわけ，黒鉛粒子 6～12mass%の充填率の領域では，原料粉を用いた樹脂膜よりも飛躍的に，$10^4$～$10^6$ 倍も導電性が優れていることがわかる。

また，比抵抗値が急激に上昇し始める点（パーコレーション閾値）での導電性粒子の充填率は原料黒鉛からなる樹脂膜では約 30～40mass%であるのに対し，K-THF-GIC の粉砕生成物からなる複合樹脂膜では 10～15mass%と大幅に小さいことがわかる。1.0mm ボールを粉砕媒体とした粉砕生成物を用いて作製した膜については 3.0mm ボール粉砕生成物膜のそ

れよりも低充填率の領域で非常に小さな比抵抗値を有する。このことは，Fig. 3-5 の 500cm$^3$ ポットでの粉砕生成物の粒径分布の結果からわかるように，ジルコニア 1mm ボールを用いた粉砕生成物では粒径比($X_{dif50}/X_{st50}$)が他の粉砕生成物よりも大きい，すなわち，より薄片状の黒鉛粒子を用いた場合に，より低い充填率でパーコレーションが起こりやすくなったためと考えられた。

### 3.5 結言

本章の結果をまとめると以下の通りとなる。

(1) 黒鉛の層間距離の広がった黒鉛層間化合物，K-THF-GIC を合成し，THF 溶液中で湿式粉砕することで層間剥離を促し，薄片状黒鉛微粒子の生成が可能となった。

(2) スライドガラス上に作成した複合樹脂膜を抵抗率計で測定することにより，系統的に再現性よく導電性能評価が可能となった。

(3) 黒鉛の混合比(黒鉛/(黒鉛+CB 資料))は，複合樹脂膜の抵抗値の変動係数が 0.5 以下と安定している 55-66%の範囲が適している。

(4) その際，黒鉛粒子の導電性が同等と見なせる範囲では，複合膜の抵抗値の変動係数を小さく抑えるえるためには，黒鉛粒子サイズが小さい方が望ましい。

(5) 各黒鉛を用いた複合樹脂膜の比抵抗値とその変動係数の結果から，CFW-18AK の導電性能が優れている。

(6) 本章で提案した GIC 化処理を施した粉砕生成物を用いた複合樹脂膜では，処理前の黒鉛粒子を用いた場合よりも，導電性が $10^1$ から $10^2$ 倍以上向上し，とりわけ低充填率では $10^4$〜$10^6$ 倍も膜の導電性が向上した。

(7) 本方法で作成した複合樹脂膜では，導電性が急激に上昇し始めるパーコレーションが起こる際の黒鉛粒子の充填率が低下した。その傾向は粒子形状がより薄片状であるほど顕著であることが示唆された。

以上の結果より，スライドガラスを用いた複合膜の抵抗値に関する基礎実験は，発熱合板の発熱特性を推測する有用な手法であることが示唆された。

### Nomenclature

| | | |
|---|---|---|
| ・F | : correction factor | ( - ) |
| ・R | : electrical resistance | (Ω) |
| ・t | : thickness of the graphite/phenol resin layer | (cm) |
| ・$X_{dif50}$ | : 50mass% laser diffraction diameter | (mm) |
| ・$X_{st50}$ | : 50mass% Stokes diameter | (mm) |
| ・$\rho$ | : specific electrical resistance | (Ωcm) |

**References**


1) Kuga, Y., M. Shirahige, T. Fujimoto, Y. Ohira and A. Ueda: “Production of natural graphite particles with high electrical conductivity by grinding in alcoholic vapor”, *Carbon*, **42**, 293-300(2004)

2) Kuga, Y., M. Shirahige, Y. Ohira and K. Ando: “Production of finely ground natural graphite particles with high electrical conductivity by controlling the grinding atmosphere”, *Carbon*, **40**, 685-701(2002)

3) Shirahige, M., J. Ikeda, T. Fujimoto, Y. Kuga, Y. K. Kawai and J. Katamura: “Characteristics and hydrogen deposition property of nanostructured graphite produced by grinding in vacuum atmospheres”, *J. Soc. Powder Technol. Japan.,* **42**, 185-191(2005)

4) Nagata, K.: “Effects of Size and Shape of Conductive Particle on Percolation Phenomena of Conductive Particle/Polymer Composites”, *J. Soc. Rubber Industry, Japan*, **77**, 54-59(2004)

5) Kitaoka, T., M. Adachi, N.Kitamura and R. Fujii: “A Computer Simulation Study on Electrical Resistancd in Graphite/Resin Composite”, *J. Carbon Soc., Japan*, **146**, 2-7(1991)

6) Kuga, Y.: “Production Method of Electrical Conductive Materials and Electrical Conductive Elastic Composites”, Japanese patent, 2007-91487, (2007)

7) Watanabe, N.: “Graphite Intercalation Compounds”, p2, Kindai Hensyusha(1986)

8) Tanaike, O. and M. Inagaki: “Ternary Intercalation Compounds of Carbon Materials having a Low Graphitization Degree with Alkali Metals”, *Carbon*, **35**, 831-836(1997)

9) Inagaki, M. and Y. Shiwachi: “Simple Synthesis of Potassium-Graphite Intercalation Compound $KC_8$”, *J. Carbon Soc., Japan*, **114**, 124-125(1983)

10) Kuga, Y., S. Endoh, H. Chiyoda, T. and K. Takeuchi: “Production of Fine Flaky Ground Particles of Potassium Graphite Intercalation Compounds and Potassium Exfoliated Graphite”, *Powder Technol.*, **66**, 85-88(1991)

11) Mio, H , J. Kano and F. Saito: “Scale-up Method of Planetary Ball Mill”, *Cemical Engineering Science*, **59**, 5909-5916(2004)

12) Kuga, Y., S. Endoh, H. Chiyoda, T. Oyama and K. Takeuchi: “Effect of exfoliation ratio on the flakiness of fine graphite particles obtained by grinding of exfoliated graphite”, *Carbon*, **35**, 1833-1836(1996)

13) Endoh, S., Y. Kuga, H. Ohya, C. Ikeda and H. Iwata: “Shape Estimation of Anisometric Particles Using Size Measurement Techniques”, *Part. Part. Syst. Charact.*, **15**, 145-149 (1998)

14) Hirabayashi Y., T. Nishino, Y. Fujiwara, T. Fujimoto and Y. Kuga: “Production of Flaky Graphite Particles by the Exfoliation Method and their Application to Electrical Conductive Composite Films”, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **47**, 684-691 (2010)

15) Endoh S, Y. Kuga, C. Ikeda and H. Iwata: “Shape Estimation of Anisometric Particles Using Size Measurement Techniques”, *Part. Part. Syst. Charact.,* **15**, 145-149 (1998)

16) Kuga Y, S. Endoh, T. Oyama, H. Chiyoda and K. Takeuchi: “Effect of Exfoliation Ratio on the Flakiness of Fine Graphite Particles Obtained by Grinding of Exfoliated Graphite”, *Carbon*, **35**, 1833-1836 (1997)

17) Suzuki M., H. Kada and M. Hirota: “Effect of Size Distribution on Relation between Coordination Number and Void Fraction of Spheres in Randomly Packed Bed”, *Adv. Powder Technol.*, **10**, 353-365 (1999)

18) Furnas, C. C.: “The relation between specific volume, voids an size composition in systems of broken solids of mixed sizes”, *Dept. of Commerce, Bureau of Mines*, RI 02894 (1928)

19) Wu G., T. Miura, S. Asai and M Sumita: “Carbon black-loading induced phase fluctuations in PVDF/PMMA miscible blends: dynamic percolation measurements”, *Polymer*, **42**(7), 3271-3279 (2001)

20) Nagata K., H. Iwabuki and H. Nigo, “Effect of Particle Size of Graphites on Electrical Conductivity of Graphite/Polymer Composite”, *Compos. Interface*, **6**, 483–495 (1999)

21) Butt, H. J., K. Graf and M. Kappl: “Physics and Chemistry of Interfaces”, Wiley-VCH, Weinheim (2003)

# 第 4 章　黒鉛微粒子 - フェノール樹脂複合材の導電性評価と発熱合板への応用

## 4.1 緒言

我々がこれまでに試験製造した発熱合板は，場所によって発熱温度の差が大きく，発熱むらが大きいことが課題であった[1–4]。本研究では，発熱量が場所によらず均一な接着層を得ること，すなわち，多少の塗りむらがあっても局所的な抵抗値に影響を及ぼさない導電性接着層の作製を可能とすることである。第 3 章の市販のスライドガラスを用いた黒鉛-フェノール樹脂複合膜の導電性評価から，GIC 化処理を施した粉砕生成物を用いた複合樹脂膜では，処理前の黒鉛粒子を用いた場合よりも，導電性が $10^1$ から $10^2$ 倍以上向上し，低充填率では $10^4$〜$10^6$ 倍も膜の導電性が向上したとの知見を得ている。また，容易に手に入れることができ，ほぼ同等の導電性を有する，粒子径の異なる 5 種類の黒鉛からは，CFW-18AK の導電性能が優れている，黒鉛の混合比(黒鉛/(黒鉛+CB 試料))は， 55-66%の範囲が適しているとの知見を得た。本章では，これらの知見を基に，黒鉛に CFW-18AK を用い，黒鉛の混合比を 60%，導電性物質の充填率が 32 mass%の発熱合板を作成し，その発熱性能と第 3 章で得られているスライドガラス法による導電性能について比較検証した。あわせて，CFW-18AK と同等の導電性能を有する他の 4 種類の黒鉛についても同様に発熱合板を作成し，その発熱性能とスライドガラス法による導電性能を検証した。

## 4.2 発熱合板の試作と測定

### 4.2.1 発熱合板の作製法

液体状フェノール樹脂に，黒鉛質量分率 $f$ が 60%となるように黒鉛と CB を添加した。この割合は，3-4-3 で述べた複合樹脂膜の導電性が最も安定する範囲の CB の添加量である。容積 300mL のディスポカップに重合前の液体状フェノール樹脂 100.0 g を取り，黒鉛と CB を所定量添加した。つづいて，翼径 60mm のプロペラ型撹拌羽を装着した DC ブラシレスモーター（30W）タイプの卓上汎用撹拌機を用いて，1200rpm で 5 分間撹拌した。得られたペースト状複合樹脂を 300×300×0.8 mm の単板（シナノキ）に，電子上皿天秤を用いて塗布量が 25 g となるよう，16cm 幅の転写版用ゴムローラで均一に塗布した。接着層の厚さの均一性を確保するための不織布（PS-103，三井石油化学製）を敷き，28cm 幅に電極（銅リード線）を配した台板合板（ラワン合板，300×300×12 mm）とペースト状複合樹脂を塗布した単板を重ね合わせた。本サンプルを温度 135°C，圧締圧力 9.8 MPa，圧締時間 5 min でプレスし発熱合板を作製した。

### 4.2.2 発熱試験

作製した合板表面を 4×4 の 16 箇所に分け，それぞれの中央部分に熱電対を取り付けた。デジタルテスター（3256-50，HIOKI 製）を用いて抵抗値 $R$ を測定し，以下の式より投入電力 $W$ が一定（約 40 W）となるよう，電圧 $V$ を印加して 600 秒間発熱試験を行った。

$$W = \frac{V^2}{R} \cong 40 \tag{1}$$

ここで $W$ は出力[W]，$V$ は電圧[V]，$R$ は抵抗値[Ω]である。**Table 4-1** に測定条件をまとめて示した。

### 4.3 実験結果

#### 4.3.1 合板接着層の導電性

発熱合板を 10 分割して，各試験片の抵抗値 $R$ を測定した。接着層の厚さは，各試料から 90 点ずつデジタル顕微鏡（DinoLite，エランド製）を用いて測定し，各合板の平均接着層厚 $L_{Ave}$ と標準偏差 $L_{SD}$ を算出した。一般に合板製造に用いられる単板は，木質材料由来の多孔質で不均一な表面性状である。そのため，その接合面は不鮮明なものとなり，接着層厚さを正確に測定することは困難であった。したがって，本研究では接着層厚は参考値として考え，合板の導電性は抵抗値で評価することとした。**Table 4-2** に各黒鉛粒子を用いた発熱合板の接着層厚さ $L$（参考値）と抵抗値 $R$ について，それぞれの平均値 $L_{Ave}$，$R_{Ave}$ と変動係数 $R_{SD}/R_{Ave}$ を示す。

**Table 4-1 Conditions for heating test. Applied voltage to the plywood was calculated from the resistance using equation (3).**

| | Resistance, $R$ [Ω] | Voltage, $V$ [V] | Power, $W$ [W] |
|---|---|---|---|
| GP-C100 | 14.7 | 24.0 | 39.2 |
| UCHIDA G | 118.5 | 69.0 | 40.2 |
| CFW-18AK | 28.1 | 33.0 | 38.8 |
| BF-8AK | 163.6 | 80.7 | 39.8 |
| BF-3AK | 797.6 | 100 | 12.5 |

**Table 4-2 Characteristics of the plywood.**

| | $L_{Ave}$ [$10^{-3}$cm] | $R_{Ave}$ [Ω] | $R_{SD}/R_{Ave}$ [-] |
|---|---|---|---|
| GP-C100 | 9.6 | 140 | 0.47 |
| UCHIDA G | 9.9 | 1503 | 0.51 |
| CFW-18AK | 11.4 | 315 | 0.24 |
| BF-8AK | 12.3 | 2024 | 0.39 |
| BF-3AK | 8.9 | 9927 | 0.40 |

合板の抵抗値 $R_{Ave}$ に着目すると，GP-C100（$X_{dif}$=52.5 mm）と CFW-18AK（$X_{dif}$=22.9 mm）は他の黒鉛と比べて小さい。これらの天然黒鉛は粒子径が比較的大きく結晶性に優れた鱗状黒鉛であり，9.8 MPa の圧力下で配向し[5]，抵抗値が小さくなったと考えられる。一方抵抗値の変動係数 $R_{SD}/R_{Ave}$ は，Fig. 3-4 で示したスライドガラス膜の比抵抗値に関する変動係数の粒子径依存性と同様に，粒子径が 22.9 mm の CFW-18AK で最も小さい。しかし，それより小さな粒子径の黒鉛を用いた場合に，Fig. 3-4 の傾向とは異なっている。すなわち，変動係数は大きくなっている。

### 4.3.2 合板の発熱特性

**Fig. 4-1** には，電圧印加時間 600 秒間の合板表面 16 箇所の測定温度を示す。ここでは一例として，粒子径の最も大きな GP-C100（$X_{dif}$=52.5 mm）と，CFW-18AK（$X_{dif}$=22.9 mm）を用いた結果を示した。いずれの場合も，電圧印加時間が長くなるにつれて温度が上昇している。両者を比較すると，CFW-18AK を用いた合板の方が，発熱温度の測定箇所によるバラつきは明らかに小さいことが分かる。

床暖房器具への実用を考えた時，上記の昇温速度や設定温度への到達時間）よりも，合板表面の温度幅は重要な検討事項となる。床暖房器具の認定基準，性能試験方法は，国土交通省の外郭団体である（財）ベターリビングが定めている[6]。それによると，温度幅については，サーモグラフによる表面温度分布試験を実施し，表面温度の高温部と低温部との平均温度差が，5°C 以内であることが必要である。

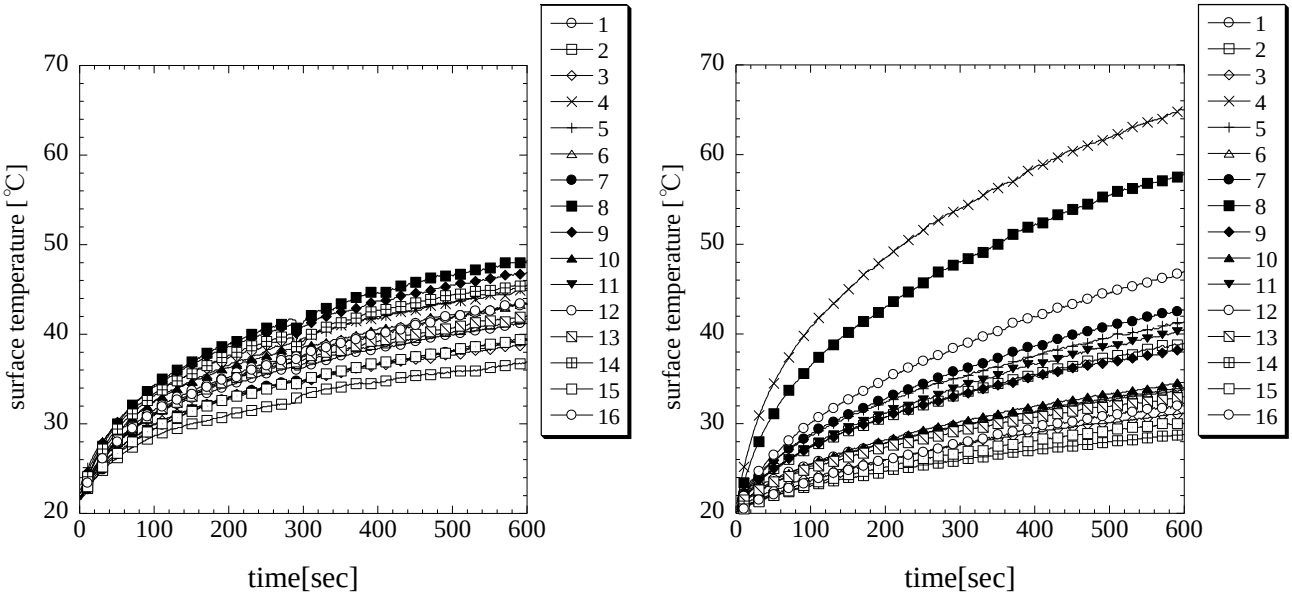



**Fig. 4-1 Surface temperature measured at 16 points in the plywood (30×30 cm) prepared by (a) GP-C100 (52.5 μm) and (b) CFW-18AK (22.9 μm).**

今回の発熱試験では，温度幅がより強調される印加条件で発熱測定を行ったため，上述した試験方法とは異なる。しかし，一般的な床暖房使用温度である 25〜30°C を目標とした場合，最も均一な発熱特性を示した黒鉛粒子 CFW-18AK では，30°C における温度のバラツキは 5°C 以内に収まっている（Fig. 4-1(b)）。

粒子径の異なる黒鉛を用いて作製した合板の発熱特性をまとめた結果を **Table 4-4** に示す。ここで $DT_{Ave}$ は，合板の発熱特性を電圧印加にともない上昇した温度から評価するためのものであり，10 分間の発熱試験後の平均温度 $T_{Ave}$ と初期平均温度 $T_0$ との差（$DT_{Ave}=T_{Ave}-T_0$）である。平均温度 $T_{Ave}$ は，粒子径の最も小さい BF-3AK(3.3 mm)を除き，どの黒鉛を用いた場合でも 38.5〜41.7°C の範囲にあり，ほぼ一定になるように制御できている。なお，BF-3AK を用いた合板を充分に発熱させるためには，100 V 以上（176 V）の電圧を印加する必要があった。これは，黒鉛粒子径が極端に小さくなったことで，凝集により樹脂中での黒鉛粒子の分散性が悪化し，Table 4-3 に示したように合板の抵抗値が高くなったためと考えられる。今回の実験では実用性を考慮して 100 V を上限としたため，平均温度 25.9°C までの発熱に留まった。

また表中に示した 16 箇所の場所に依存する発熱温度の標準偏差 $T_{SD}$ と $DT_{Ave}$ との比，$T_{SD}/DT_{Ave}$ は単位温度上昇幅あたりの温度のばらつきの程度を表しており，その値は，CFW-18AK（$X_{dif}$=22.9 μm）が最も小さく，この粒子径前後で極小値をもつことが分かる。

この傾向は先に述べた Table 4-3 に示した発熱合板の抵抗値に関する変動係数 $R_{SD}/R_{Ave}$ の粒子径依存性とも一致している。これは 3.2 節で述べたように，粒子径が小さくなるにつれて，パーコレーションが起こりやすくなる一方で，微小粒子の凝集性が増すことによると考えられる。このように，$T_{SD}/DT_{Ave}$ で評価した発熱特性の粒子径依存性は極小値をもつため，Fig. 4-4 で示したスライドガラスを用いた基礎実験での抵抗値の変動係数がおおむね CFW-18AK の粒子径以下ではほぼ一定の小さな値となる結果と比べて，小さな粒子径の黒鉛においては傾向が異なる部分もある。このことは発熱合板の実験が，黒鉛粒子の分散方法，複合樹脂の塗布方法，あるいは木質材料表面の性状がスライドガラスの実験条件とは異なるためと考えられるが，詳細な検討は今後の課題である。

**Fig. 4-6** は Table 4-4 のデータから粒子径と 16 箇所の発熱温度の標準偏差との関係を棒グラフにまとめたものである。発熱温度が 25.9°C と十分ではなく，見かけ上温度の標準偏差が小さくなっているにすぎない BF-3AK の結果をのぞくと，他の 4 種類の黒鉛粒子の中では，発熱温度の標準偏差について CFW-18AK（$X_{dif}$=22.9 μm）が最も小さく，GP-C100（$X_{dif}$=52.5 μm）は標準偏差が 8.7°C と最も大きい。この発熱温度の標準偏差の粒子径依存性は，Fig. 4-4 に示したスライドガラスを用いた抵抗値の変動係数の粒子径依存性とおおむね一致しており，スライドガラスを用いた基礎実験から合板の発熱特性を予測できることが示唆される。

以上のことから，本研究で行ったスライドガラス膜の比抵抗値および抵抗値の基礎実験は，合板の発熱特性や，樹脂中での導電性物質の分散状態を簡易的に予測・評価する手法

として有効であることが分かった。

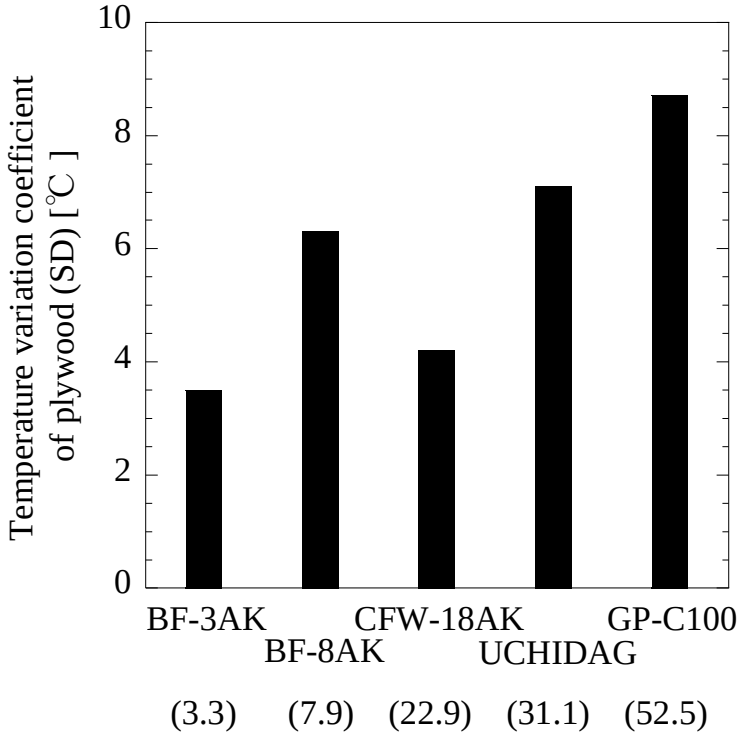



**Fig. 4-6 Standard deviation of surface temperature measured at 16 points in the plywood (30×30 cm). Number in bracket denotes $X_{dif}$ of graphite particles.**

### 4.4 結言

スライドガラスを用いた基礎実験により得られた,

・黒鉛の質量分率（$f$=黒鉛/（黒鉛+CB））は，複合樹脂膜の抵抗値の変動係数が 0.5 程度と安定している 55-66%の範囲が適している。

・黒鉛粒子の導電性が同等と見なせる範囲では，複合膜の抵抗値の変動係数を小さく抑える得るためには，黒鉛粒子径が小さい方が望ましい。

との知見に基づき作成した，発熱合板の発熱特性の評価の結果を以下にまとめる。

(1) 発熱特性の粒子径依存性は，基礎実験の比抵抗値に関する変動係数の粒子径依存性とほぼ一致した。しかし，小さな粒子径の黒鉛においては傾向が異なる部分もあった。

(2) 発熱温度が十分でなかった BF-3AK（$X_{dif}$=3.3 μm）を除くと, 発熱温度の標準偏差は 8.7°C（GP-C100；$X_{dif}$=52.5 μm）から 4.2°C（CFW-18AK；$X_{dif}$=22.9 μm）と小さくなり，発熱むらを改善できた。

(3) 以上の結果より，スライドガラスを用いた複合膜の抵抗値に関する基礎実験は，発熱合板の発熱特性を評価する実験として有効である。

(4) 上記２点に基づき，発熱合板を試作し，発熱特性を評価したところ，発熱特性の粒子径依存性は，基礎実験の抵抗値の変動係数のサイズ依存性と一致した。

**Nomenclature**

| | | |
|---|---|---|
| ・$F$ | : Resistivity correction factor | (–) |
| ・$t$ | : Bonding layer thickness | (cm) |
| ・$R$ | : Electrical resistance | (W) |
| ・$_{SD}$ | : Standard deviation | |
| ・D$T_{Ave}$ | : Difference between $T_{Ave}$ and $T_0$ | (°C) |
| ・$T_{Ave}$ | : Average surface temperature of plywood after 600 seconds applied voltage | (°C) |
| ・$T_0$ | : Average of initial surface temperature of plywood | (°C) |
| ・$V$ | : Applied voltage | (V) |
| ・$W$ | : Power | (W) |
| ・$X_{dif}$ | : 50 mass% laser diffraction diameter | (mm) |
| ・$X_{St}$ | : 50 mass% Stokes diameter | (mm) |
| ・$f$ | : Mass fraction of graphite particles to the total mass of conductive particles (graphite and carbon black) | (%) |
| ・ $r$ | : Specific electrical resistance | (Wcm) |

**Reference**


1) 西宮耕栄, 秋津裕志, 高谷典良, 江野英嗣: “導電性を有する木質系高分子を用いた発熱合板の開発”, 平成 13 年度林産試験場共同研究報告書(2002)

2) 西宮耕栄, 秋津裕志, 高谷典良, 江野英嗣: “導電性物質を用いた発熱合板および発熱複合パネルの開発”, 平成 14 年度林産試験場共同研究報告書(2003)

3) 西宮耕栄: “導電性物質を利用した発熱合板の開発と木質系暖房製品への応用”, 北海道立林産試験場 平成 17 年度年報, p21 (2006)

4) 平林靖, 西宮耕栄, 酒井隆之, 藤本敏行, 空閑良壽, “ 炭素系微粒子を用いた発熱合板の開発” , 化学工学会関東支部大会研究発表講演要旨集, p.11 (2006)

5) Nagata K., S. Kodama, H. Nigo, H. Kawasaki, S. Deki and M. Mizuhata: “Structure and Electrical Conductivity of Composites of Polyethylene and Conductive Powder”, *Kobunshi Ronbunshu*, **49**, 677-685 (1992)

6) The Center for Better Living: Certification Standards for Quality Housing Components(BLE HS/B-b-8:2008), “Heating and Cooling Systems/heating floor unit”, 4(2009).http://www.cbl.or.jp/blsys/blnintei/pdf/ehsbb808EX.pdf

# 第 5 章　本研究の総括

## 5.1 本研究の成果

本論文は第 1 章から第 5 章で構成され，第 1 章では，国内における木材産業，とりわけ合板産業の現状および林産試験場がこれまで取り組んできた合板製造に関する研究から得た知見，また，絶縁体の高分子ポリマーに導電性粒子を添加することにより，導電体に移行する理論や，粒子の大きさや形状とポリマーとの濡れ性により導電性能が変化するとの既往の研究，この二つの既往の研究から，不導体である接着剤に導電性粒子を混入することにより，発熱合板の製造が可能にならないか，導電性粒子の形状，サイズをコントロールすることにより，導電性能の向上に繋がらないかのアイデアに繋がり，本研究のメインテーマである発熱合板の開発への着想についてまとめた。

第 2 章では，発熱合板製造のアイデアを実現するため，前半では，木材用接着剤の接着性能に関する研究について，後半では，導電性粒子を接着剤に添加し，発熱合板を製造するための製造条件についてまとめた。この研究段階では，発熱むらが発生し，その解決が求められることになった。

第 3 章では，第 1 章の既往の研究から，導電性粒子の形状，サイズコントロールとして，層間剥離法による高導電性黒鉛微粒子の開発について検討し，薄片状の黒鉛を生成した。次いで，実際に発熱合板を製造しなくても，実験室レベルで簡便・安価に，そ系統的に短時間で検証可能な，再現性のよい複合樹脂膜の導電性の評価方法を検討し，試行錯誤から，市販のスライドガラスを用い，その上に形成した複合樹脂膜の抵抗値の測定から，導電性の評価方法を確立した。また，その評価方法を用い，層間剥離法により生成した黒鉛，そして，各形状の黒鉛を用いた複合樹脂膜の導電性の評価を行い，導電性能に優れた黒鉛を見い出した。また，層間剥離法により生成した黒鉛を用いた複合膜は，高い導電性能を示した。

第 4 章では，第 3 章の基礎実験で，高い導電性能を示した複合樹脂膜に用いた黒鉛を中心に，黒鉛の種類・サイズ，フェノール樹脂への添加量など範囲を広げ，製造した発熱合の発熱性能について検討し，基礎実験による導電性能と，実際に製造した発熱合板の発熱性能に相関があることを見い出した。そして，基礎実験で導電性が高いと判断された黒鉛粒子を用いることにより，大幅に発熱むらの軽減した発熱合板を作ることができた。

また，その製造コストを試算すると，台板となる 3×6 サイズ構造用合板（900×1800×12mm）は 1 枚当たり 1,000～1,500 円で流通しており [1]，表面材となるシナ単板（900×1800×1.8mm）が 100～200 円，フェノール樹脂接着剤 250 円/kg，CB800 円/kg，黒鉛 800 円/kg とすると，それぞれフェノール樹脂接着剤 135 円，CB110 円，黒鉛 110 円となり，リード線（電極），人件費，諸費用を含めても，発熱合板は 3×6 サイズ 1 枚当たり 2,500 円未満と考えられる。また，今回提案する発熱合板は，通常の合板工場の設備で製造可能であり，初期の設備投資が不要であることを考えると，さらに低いコストで製造可能であると考えられる。この発熱合板にはリード線の結合器具などの加工費は含まれていないが，通常の

面状発熱体の価格が 1m$^2$ 当たり 2～3 万円（施工費は含まず）であることから，その点を考慮しても 1/10 から 1/5 程度のコストと試算された。

本論文の成果をまとめる。黒鉛微粒子を用いて製造した発熱合板に発生した発熱むらを解決するため，黒鉛–フェノール樹脂複合膜の導電性評価方法確立し，黒鉛の種類，添加量から発熱性能の予測が可能となった。そして，得られた最も導電性能の安定した黒鉛粒子の形状，添加量の知見を発熱合板の製造にフィードバックし，発熱むらの少ない合板の製造が可能となった。

## 5.2 本研究の今後の展開

今回の発熱合板の製造に関して得られた知見は，当初の目的であった発熱合板を利用した床暖房システムにとどまらず，腰壁（**Fig. 5-1**）や家具（**Fig. 5-2**），融雪屋根下地（**Fig. 5-3**）など種々の暖房製品への応用が考えられるとともに，電磁波遮蔽性能 [2-15]を持つ合板（**Fig. 5-4**）などの機能性合板に応用できるものと考える。また，将来において廃棄処理が必要となった時に，使用している原材料が木質材料，接着剤および導電性粒子は炭素系の物質であることから，焼却に伴う有害物質の排出は考えられず，電極を取り外すことにより，バイオマス燃料としての循環利用 [16-18]も可能と考える。



**Fig. 5-1　腰壁暖房への応用**



**Fig. 5-2　成型合板を用いた暖房椅子への応用**



**Fig. 5-3　融雪屋根下地への応用**



**Fig. 5-4　電磁波シールド合板への応用**

**Reference**


1) (財)日本木材総合情報センター: “木材価格・需要動向”, http://www.jawic.or.jp/info/siky/

2) Y. Akao: “Basic Electromagnetic Environmental Engineering", Denshi Joho Tsushin Gakkai, (EiC), 1(1993)

3) O. Hashimoto: “Electromagnetic Absorber for Wireless Age”, Industrial Materials, 50, 17-65 (2002)

4) O. Hashimoto: “Recent Technologies for New Wave Absorber and Its Applications”, CMC, 27-33, 77-87(1999)

5) M. Miki, T. Kikuchi, M. Nakamura, K. Hatakeyama and J. Takada: “Electromagnetic Wave Absorption Characteristics of Woodceramics”, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 26, 867-870(2001)

6) M. Miki, T. Kikuchi, M. Nakamura, K. Hatakeyama, T. Nakamura and J. Takada: “Electromagnetic Wave Absorption Characteristics of Woodceramics/SiC Composites”, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 27, 625-628(2002)

7) M. Miki, T. Kikuchi, M. Nakamura, K. Hatakeyama and J. Takada: “Electromagnetic Wave Absorption Characteristics of Bincho-Charcoal and Bamboo Charcoal”, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **28**, 1053-1057(2003)

8) M. Miki, T. Kikuchi and M. Nakamura: “Development of Electromagnetic Wave Absorber with White Charcoal", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **29**, 2443-2446(2004)

9) M. Miki, T. Kikuchi, S. Inada, M. Suzuki and J. Takada: “Electromagnetic Wave Absorption Characteristics, Electrical resistivity and Micro Pore Structure of Woodceramics Prepared by Powder Method”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **52**, 124-130(2005)

10) M. Miki and T. Kikuchi: “Electromagnetic Wave Absorption Characteristics of Unsaturated Polyester Containing Bincho-Charcoal and Bamboo Charcoal Powders”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **52**, 630-634(2005)

11) M. Miki, S. Kohamada, T. Okamuro, T. Kikuchi and K. Hatakeyama: “Electromagnetic Wave Absorption Characteristics of Cement Mortar Boad Containing Bincho-Charcoal Powder”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **52**, 635-639(2005)

12) Y. Higashida and M. Ando: “Measurement of Electromagnetic Wave Absorption by Free-Space Method in High Frequency Range”, Ceramics, **37**, 99-101 (2002)

13) D. K. Ghodgankar, V. V. Varadan and V. K. Varadan: “A Free-Space Method for Measurement of Dielectric Constants and Loss Tangents at Microwave Frequencies”, IEEE Trans. Instrumentation and Measurement, **37**, 789-793(1989)

14) D. K. Ghodgankar, V. V. Varadan and V. K. Varadan: “Free-Space Measurement of Complex Permittivity and Complex Permeability of Magnetic Materials at Microwave Frequencies”, IEEE Trans. Instrumentation and Measurement, **39**, 387-394(1990)

15) 三木雅道, 大林真人, 長谷川剣一, 菊池丈幸, 元山宗之, 廣瀬 佳, 畠山賢一: “炭素粉末を含むセラミックスパネルの電磁波吸収特性”, 粉体および粉末冶金, **53**, 949-954(2006)
16) 製品安全性データシート(MSDS): “Carbon”, Furuuchi chemical MSDS, 整理番号 051028-03Ha, (2005)
(http://www.furuchi.co.jp/info/MSDS_pdf/C_1.pdf#search='黒鉛%20廃棄処理')
17) 檜山亮: “木質バイオマス研究の今　－石油に取って代われるかー”, 林産試だより, 12, 3-8(2008)
18) 松本和茂: “リサイクルのための基本技術－再生利用技術と再利用技術－”, 林産試だより, 3, 6-9(2000)

【謝辞】

本件研究を行うにあたり，終始格別なるご指導，ご教示を賜りました室蘭工業大学 大学院工学研究科 教授 空閑良壽先生ならびに准教授 藤本敏行先生，助教 山中真也先生，そして論文の審査を賜りました教授 菊池愼太郎先生，准教授 張俗喆先生に厚く御礼申し上げます。粉砕実験や粒子径や比抵抗などの物性値測定を実施頂きました室蘭工業大学の学生の皆様，酒井隆之様，片平恵様，西野巴様，今井一吉様，藤原靖典様，原多恵子様，中平翔様に深く感謝いたします。

また，発熱熱合板のアイデアを提案し，初期の発熱合板製造試験に携わり，発熱むら解消の製造実験にご協力頂きました北海道立総合研究機構 森林研究本部 林産試験場 西宮耕栄研究主任に感謝致します。

さらに，フェノール樹脂の選定にあたりまして，有益な御助言を頂きました DIC 北日本ポリマ株式会社 技術部長 玄野修氏に深く感謝致します。

最後に，本論文を作成する機会を与えていただきました旧北海道立林産試験場 技術部長 高谷典良，金森勝義の両氏，ご指導頂きました同じく旧北海道立林産試験場　利用部長峯村伸哉氏に御礼申し上げます。

2012 年 3 月 平林　靖