

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

その他（別言語等） のタイトル	Characterization of Conductivity of Graphite-phenolic Resin Composite and its Application to Heating Plywood
著者	平林 靖, 中平 翔, 山中 真也, 藤本 敏行, 空閑 良壽
雑誌名	粉体工学会誌
巻	49
号	3
ページ	164-170
発行年	2011-03-10
URL	http://hdl.handle.net/10258/00009890

doi: info:doi/10.4164/sptj.49.164

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

Characterization of conductivity of graphite-phenolic
resin composite and its application to heating plywood

平林 靖^{a, b}, 中平 翔^a, 山中 真也^a,
藤本 敏行^a, 空閑 良壽^{a*}

Yasushi Hirabayashi, Sho Nakahira, Shinya Yamanaka,
Toshiyuki Fujimoto, Yoshikazu Kuga

^a 室蘭工業大学 応用理化学系学科

Department of Applied Sciences, Muroran Institute of
Technology

Mizumoto-cho 27-1, Muroran 050-8585

^b 北海道立総合研究機構 林産試験場

Hokkaido Research Organization, Forest Products
Research Institute

Nishikagura 1-10, Asahikawa 071-0198

Abstract

Functional plywood can produce constant heat by applying a voltage to the conductive bonding layer between wood sheets. Herein functional plywood was prepared by filling various microsized graphite particles (3.3–52.5 μm in diameter) and nanosized carbon black (CB; 29 nm) into a phenolic resin. To investigate the electrical conductivity, the resulting composite resin was coated onto a commercial glass slide. The effects of particle size, mass fraction of the conductive fillers (graphite and CB), and the weight ratio of graphite to the fillers ($\phi = \text{graphite} / (\text{graphite} + \text{CB})$) on the conductive properties of the composite resin, particularly the specific resistance and its variation coefficient, were estimated. A composite resin, which included at least 30 mass% of filler, yielded a relatively low variation coefficient for the specific resistance. Additionally, the composition of the resin had superior conductivity when the weight ratio was 55–66 mass% and the graphite particles were 22.9 μm or less in diameter.

The above experiment indicated heating plywood was produced. Consequently, its surface temperature was measured. With respect to particle size, the standard

deviation in the surface temperature of the plywood corresponded to that of the conductive properties on the glass slide. Hence, the method proposed herein using a glass slide is suitable for conductive characterization to determine the appropriate conditions to prepare heating plywood.

Keywords: graphite particle, composite resin, electrical conductivity, heating plywood

1. 緒言

北海道の合板工業は地域経済に大きな影響力を有するが、近年の低価格で輸入される合板に押され苦境に立たされている。この状況を打破するためには、優れた機能を備えた付加価値の高い合板を製造することが必要である。合板自体を発熱させることができれば、暖房兼内装材としての利用の可能性はある。例えばパネルヒーター、床暖房などの木質系住宅暖房システム、屋根融雪用住宅用屋根下地材などへの応用の可能性が考えられる。我々は合板の発熱方法として、合板製造時に用いる接着剤に黒鉛などの導電性物質を充填し、その接着層に通電する方法を提案してきた¹⁻³⁾。この方法を利用すれば、簡単な方法で発熱性能を有する合板が製造可能となる¹⁾。

しかし、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、発熱ムラが大きいことが課題であった^{2, 3)}。そこで本研究では、発熱量が場所によらず均一な接着層を得ることを目的とする。すなわち、多少の塗りムラ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にある。

本研究でははじめに、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抵抗値、比抵抗値に関する基礎実験を行った。つづいて、その基礎実験で得られた結果に基づき、抵

抗値の局所的なばらつきが小さくなる条件を求め、発熱合板を試作した。

2. スライドガラスを用いた基礎実験

2-1. 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、カーボンブラック(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碎物), 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⁴⁾。

本研究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 1** に示す。ここで, X_{dif} はレーザー一回折径、 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^{5,6)}。

2-2. 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。 $10^6 \Omega$ までは低抵抗率計で, $10^6 \Omega$ 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 ρ [Ωcm] 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。

$$\rho = R \cdot F \cdot L \quad (1)$$

ここで R は抵抗値 [Ω], F は補正係数 [-], L 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. 実験結果

3-1. カーボンブラックの添加効果

はじめに比抵抗値が小さい黒鉛 CFW-18AK ($X_{\text{dif}} = 22.9 \mu\text{m}$) に、比抵抗値が高いカーボンブラック (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トルサイズの粒子 (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⁷⁾、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。

具体的には、導電性物質 (黒鉛 + CB) 中の黒鉛の質量分率 ϕ

$$\phi = \frac{\text{mass of graphite}}{\text{mass of graphite and carbon}} \times 100\% \quad (2)$$

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. 1** に示す。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，とくに発熱ムラに直接影響を及ぼすのは，比抵抗値ではなく，膜の塗りムラすなわち膜内での導電性物質の分散ムラや厚みムラも入った抵抗値のバラツキと考えられる。そこで **Fig. 2** 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。図は，**Fig. 1** 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 ϕ 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 ϕ は 60% とした。

粉体の集合特性については Furnas⁸⁾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⁸⁾。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カーボンブラックと黒鉛粒子の極性（疎水性）なども影響する⁹⁾。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。

3-2. 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** に示す。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 μm 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. 2** で示したように黒鉛の質量分率 ϕ 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 $\phi=66\%$) 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** から分かるように比抵抗値が $10^0 \sim 10^1 \Omega\text{cm}$ 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

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. 4** 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 μm) 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 μm)、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 ϕ 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¹⁰⁾。

一方で、粒子径が極端に小さくなると凝集性も増す¹¹⁾。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 μm の粒子径でほぼ一定になったと考えられる。

以上の基礎実験の結果に基づき、導電性物質の充填率が 33 mass% 近傍 (実際には 32 mass%) の発熱合板を作製して、その発熱特性を検討した。

4. 発熱合板の試作と測定

4-1. 発熱合板の作製法

液体状フェノールに、黒鉛質量分率 ϕ が 60% となるように黒鉛と CB を添加した。この割合は、3-1 節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 300 mL 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、黒鉛とカーボンブラックを所定量添加した。つづいて、翼径 60 mm のプロペラ型攪拌羽を装着した DC ブラシレスモーター (30 W) タイプの卓上汎用攪拌機を用いて、1200 rpm で 5 分間攪拌した。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、16 cm 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、28 cm 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, 圧縮圧力 9.8 MPa, 圧縮時間 5 min でプレスし発熱合板を作製した。

4-2. 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。

$$W = \frac{V^2}{R} \cong 40 \quad (3)$$

ここで W は出力 [W], V は電圧 [V], R は抵抗値 [Ω]である。

Table 2 に測定条件をまとめて示した。

5. 実験結果

5-1. 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 3** 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。

合板の抵抗値 R_{Ave} に着目すると、GP-C100 ($X_{dif}=52.5$

μm)とCFW-18AK($X_{\text{dif}}=22.9\ \mu\text{m}$)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¹²⁾、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 $R_{\text{SD}}/R_{\text{Ave}}$ は、Fig. 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 μm 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. 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。

5-2. 合板の発熱特性

Fig. 5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($X_{\text{dif}}=52.5\ \mu\text{m}$)と、CFW-18AK($X_{\text{dif}}=22.9\ \mu\text{m}$)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¹³⁾。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。

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 $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ 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. 5(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** に示す。ここで ΔT_{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 ($\Delta T_{\text{Ave}} = T_{\text{Ave}} - T_0$) である。平均温度 T_{Ave} は、粒子径の最も小さい BF-3AK ($3.3\ \mu\text{m}$) を除き、どの黒鉛を用いた場合でも $38.5\sim 41.7^{\circ}\text{C}$ 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 を用いた合板を十分に発熱させるためには、 $100\ \text{V}$ 以上 ($176\ \text{V}$) 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 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 $100\ \text{V}$ 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

標準偏差 T_{SD} と ΔT_{Ave} との比, $T_{SD}/\Delta T_{Ave}$ 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 ($X_{dif}=22.9 \mu\text{m}$) 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 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, $T_{SD}/\Delta T_{Ave}$ 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 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. 6 は Table 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 ($X_{dif}=22.9 \mu\text{m}$) が最も小さく、GP-C100 ($X_{dif}=52.5 \mu\text{m}$) 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 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。

6. 結言

スライドガラスを用いた基礎実験と発熱合板実験により、以下のことを明らかにした。

(1) 黒鉛の質量分率 ($\phi = \text{黒鉛} / (\text{黒鉛} + \text{CB})$) 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。

(2) 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ためには、黒鉛粒子径が小さい方が望ましい。

(3) 上記 2 点に基づき、発熱合板を作製し、発熱特性を評価した。その結果、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。

(4)発熱温度が十分でなかったBF-3AK($X_{dif}=3.3 \mu m$)を除くと、発熱温度の標準偏差は $8.7^{\circ}C$ (GP-C100; $X_{dif}=52.5 \mu m$)から $4.2^{\circ}C$ (CFW-18AK; $X_{dif}=22.9 \mu m$)と小さくなり、発熱ムラを改善できた。

(5)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。

【謝辞】

本研究を遂行するにあたり、北海道立総合研究機構 林産試験場 西宮耕栄氏には合板製造についてご助言いただいた。ここに記して謝意を表する。

Nomenclature

F	: Resistivity correction factor	(-)
L	: Bonding layer thickness	(cm)
R	: Electrical resistance	(Ω)
s_D	: Standard deviation	
ΔT_{Ave}	: Difference between T_{Ave} and T_0	($^{\circ}C$)
T_{Ave}	Average surface temperature of plywood after 600 seconds applied voltage	($^{\circ}C$)
T_0	Average of initial surface temperature of plywood	($^{\circ}C$)
V	: Applied voltage	(V)
W	: Power	(W)
X_{dif}	: 50 mass% laser diffraction diameter	(μm)
X_{St}	: 50 mass% Stokes diameter	(μm)
ϕ	: Mass fraction of graphite particles to the total mass of conductive particles (graphite and carbon black)	(%)
ρ	: Specific electrical resistance	(Ωcm)

参考文献

- 1) Nishimiya, K., N. Takaya and T. Taguchi: “Development of heating plywood using conductive materials and application to wooden heating products (in Japanese)”, *Annual report of Hokkaido Forest Products Research Institute 2005-2006*, 21 (2006)
- 2) Nishimiya, K., H. Akitsu, T. Takaya and H. Eno: “Development of heating plywood using conductive polymer from woody materials (in Japanese)”, *Report of the joint research 2000-2001, Hokkaido Forest Products Research Institute*, 1-24 (2001)
- 3) Nishimiya, K., H. Akitsu, N. Furuta, N. Takaya, H. Eno and M. Hasegawa: “Development of heating plywood and heating composite panels using conductive materials (in Japanese)”, *Report of the joint research 2001-2002, Hokkaido Forest Products Research Institute*, 1-18 (2002)
- 4) 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)
- 5) 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)

6) 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)

7) 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)

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

9) 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)

10) 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)

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

12) 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)

13) 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>

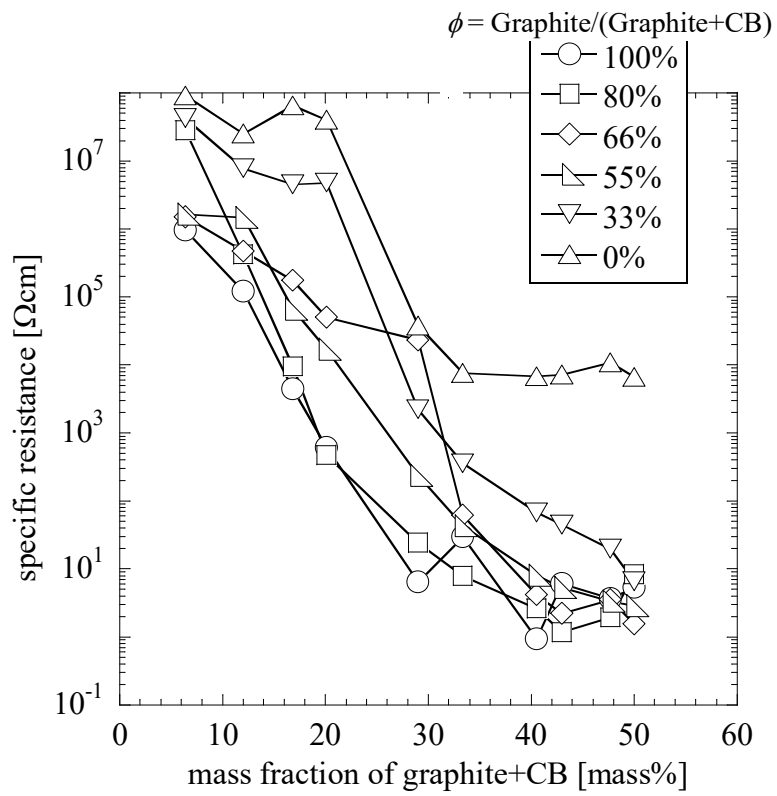


Fig. 1. Specific electrical resistance of the composite resin for various mass fractions of fillers (CFW-18AK and CB).

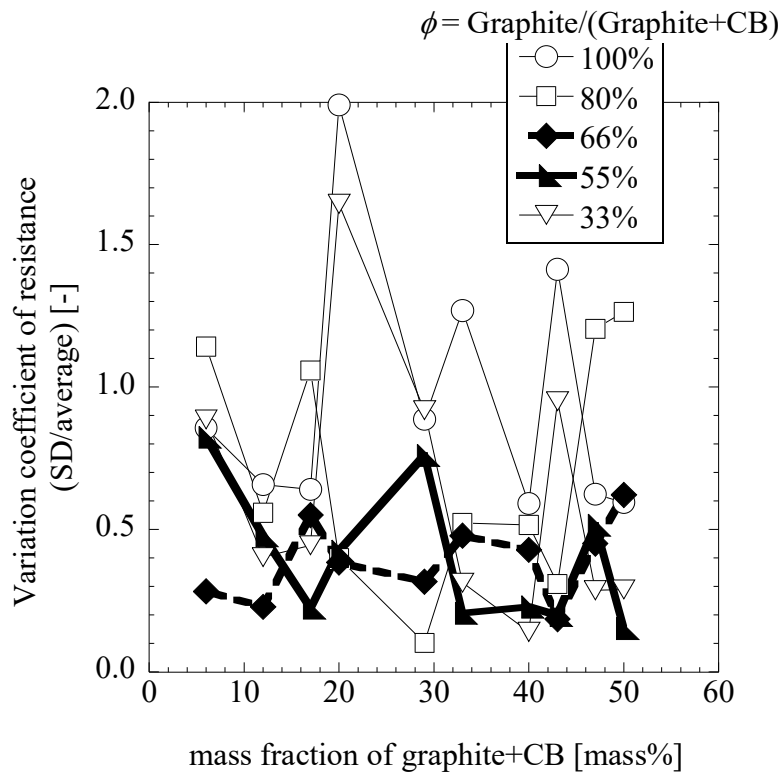


Fig. 2. Variation coefficient of electrical resistance for various mass fractions of fillers (CFW-18AK and CB).

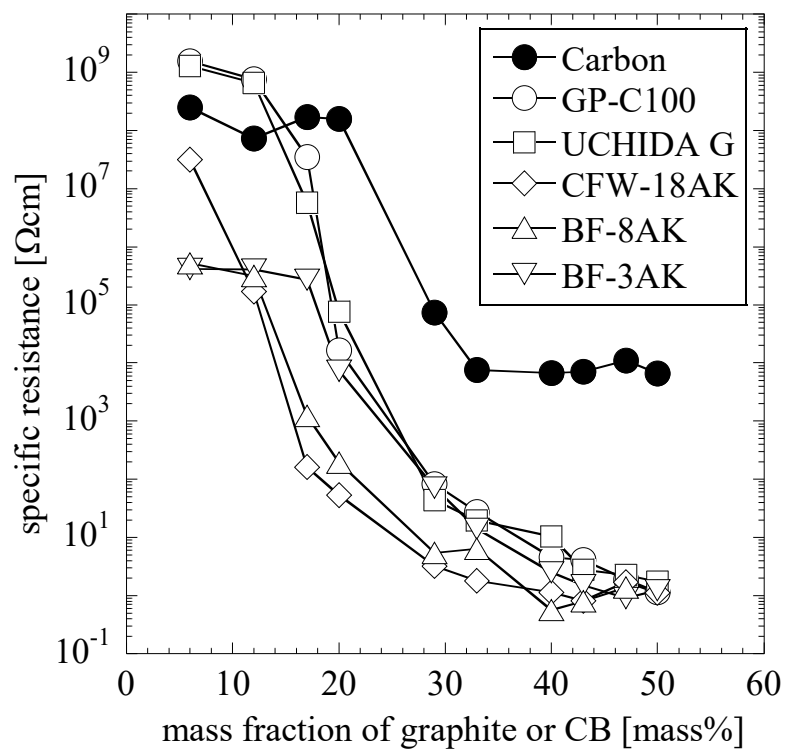


Fig. 3. Relationship between specific resistance of the composite resin and mass fraction of the conducting substance.

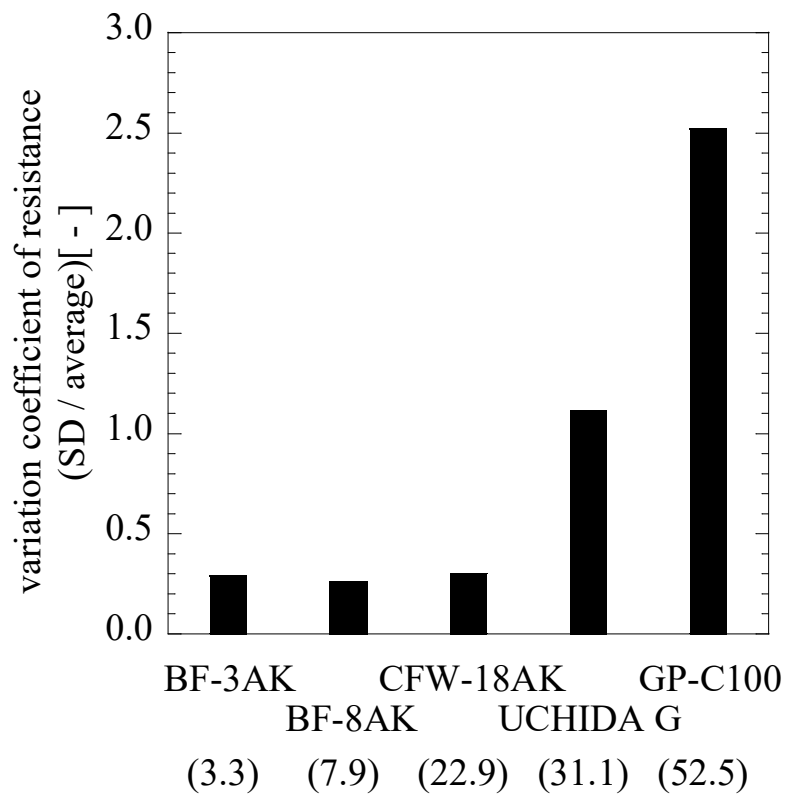


Fig. 4. Influence of particle size on the variation coefficient of resistance. Number in bracket denotes Laser diffraction diameter, X_{dif} , of the graphite particles.

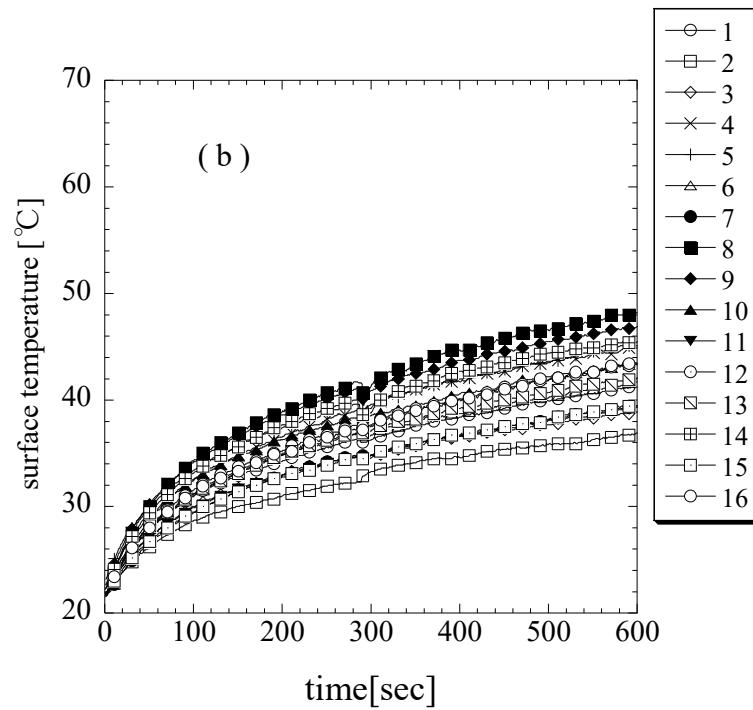
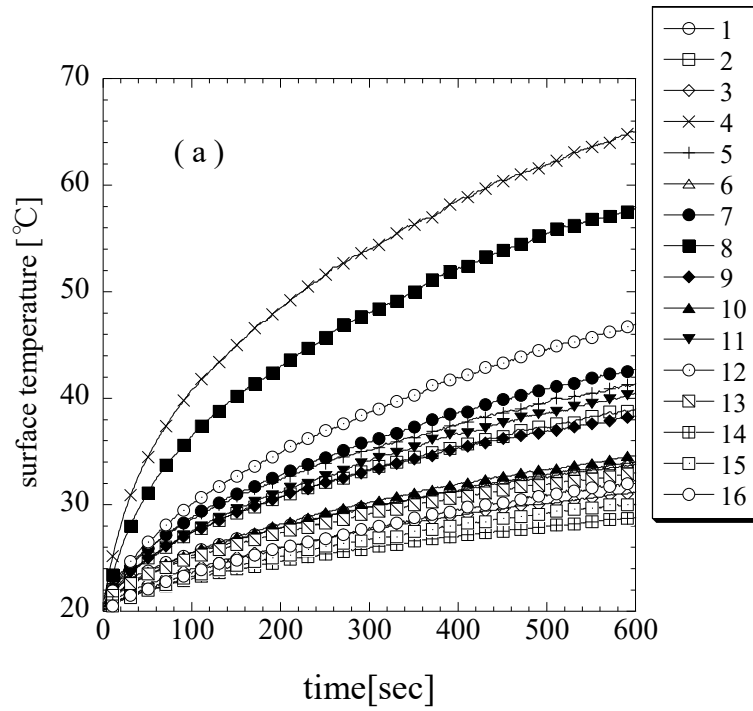


Fig. 5. Surface temperature measured at 16 points in the plywood (30×30 cm) prepared by (a) GP-C100 (52.5 μm) and (b) CFW-18AK (22.9 μm).

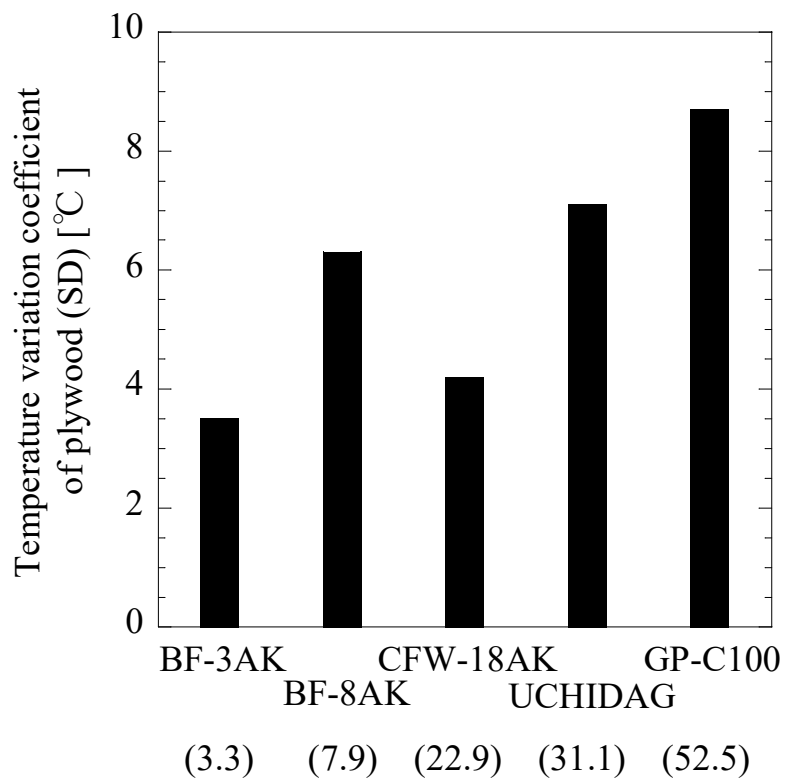


Fig. 6. Standard deviation of surface temperature measured at 16 points in the plywood (30×30 cm). Number in bracket denotes X_{dif} of graphite particles.

Table 1. Laser diffraction diameter and Stokes diameter of graphite particles.

	X_{dif}	X_{St}	X_{dif}/X_{St}
	[μm]	[μm]	[-]
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

Table 2. Conditions for heating test. Applied voltage to the plywood was calculated from the resistance using equation (3).

	Resistance,	Voltage,	Power,
	R	V	W
	[Ω]	[V]	[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 3. Characteristics of the plywood.

	L_{Ave}	R_{Ave}	R_{SD}/R_{Ave}
	[10^{-3} cm]	[Ω]	[ve]
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

Table 4. Heating property of the plywood (mass fraction of fillers was set to 32 mass%).

	T_{Ave}	T_{SD}	$T_{SD}/\Delta T_{Ave}$
	[$^{\circ} \text{ C}$]	[$^{\circ} \text{ C}$]	[-]
GP-C100	38.5	8.7	0.50
UCHIDA G	41.7	7.1	0.34
CFW-18AK	40.1	4.2	0.20
BF-8AK	41.5	6.3	0.27
BF-3AK	25.9	3.5	0.43