研 究

備長炭および竹炭粉末を含む不飽和ポリエステル樹脂の電磁波吸収特性

三木 雅道, 菊地 丈幸

兵庫県立大学大学院工学研究科, 〒671-2201 姫路市書写 2167.

Electromagnetic Wave Absorption Characteristics of Unsaturated Polyester Containing Bincho-Charcoal and Bamboo Charcoal Powders

Masamichi Miki and Takeyuki Kikuchi

Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji 671-2280.

Received May 23, 2005

SYNOPSIS

Electromagnetic wave absorption characteristics and electrical resistivities of the unsaturated polyester specimens containing 20–60 mass% of Bincho-charcoal and 10–42.5 mass% of bamboo charcoal powders were measured. The specimens containing 33.3–50.0% of Bincho-charcoal powder absorbed remarkably the electromagnetic wave of the frequency range of 2.5–3.5 GHz and the specimens containing 12.1–18.0% of bamboo charcoal powder also absorbed remarkably that of the frequency range of 4.0–15 GHz. The specimens which showed the remarkable absorptions had the electrical resistivities of the range of 10^3 – $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ and therefore these electrical resistivity values seems to have been suitable for converting the energy of the electromagnetic wave at the above frequency range into the energy of heat.

KEY WORDS

unsaturated polyester, charcoal, bamboo charcoal, electromagnetic wave absorption, electrical resistivity

1 緒 言

近年, 情報網の発達により, 携帯電話や無線 LAN (近距離ネットワーク), 高度交通システム (ITS) 等で使用される電磁波の周波数も GHz 帯へと高周波化し, それら電磁波の人体におよぼす影響, 医療機器や航空機器におよぼす悪影響が社会問題化している¹⁾. それ故, そのような GHz 帯の不要電波を吸収できる材料の開発が望まれている²⁾.

一方, 備長炭をはじめとする木炭や, 山野に生育する孟宗竹類を炭化して得られる竹炭の有効利用も急務となっている. 以前筆者らは, うばめ樗や孟宗竹を 600–650°C で炭化して得られた備長炭 (木炭) や竹炭 (いずれも 10^2 – $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗率を示す) が電磁波を顕著に吸収することを明らかにした³⁾. しかしながら, 木炭や竹炭を電磁波吸収材として実用に供するためには, 粉末化してプラスチックやセメント, 紙, 布等の基材に混合して用いる方法が有効と考えられる. 前報⁴⁾において筆者らは, 常温硬化型の不飽和ポリエステル樹脂を基材として選び, その中へ備長炭粉末 (中国浙江省産) を混合した場合の電磁波吸収特性を調べ, 備長炭粉末を 50–60 mass%

混合した場合に, 1–5 GHz 帯の電磁波を顕著に吸収することを明らかにした.

今回は, 日本産の竹炭および備長炭粉末を不飽和ポリエステル樹脂に混合した場合の, 備長炭粉末, 竹炭粉末の混合量と電磁波吸収特性との関係を明らかにすることを目的とした.

2 実験方法

1100°C 付近の温度で炭化された市販の備長炭の粉末 (有紀州真備長炭製, 平均粒子径 $5 \mu\text{m}$, バルク材の電気抵抗率約 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, バルク材の嵩密度 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), および N_2 雰囲気中で 1100°C にて炭化した竹炭の粉末 (平均粒子径 $2.5 \mu\text{m}$, バルク材の電気抵抗率約 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, バルク材の嵩密度 $0.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) を, 200 cm^3 の丸底容器に入れた不飽和ポリエステル溶液中へ 10–60 mass% の範囲の種々の配合比で添加し, さらに樹脂硬化剤, 硬化促進剤を添加後攪拌し均一化した後, 内径 20 mm, 高さ 20 mm の円筒状紙型へ流し込み, 常温で 24 h 放置して硬化させた. これらの試料の配合比を Table 1 に示す. なお, 不飽和ポリエステル樹脂は, 日本合成化学工業 (株) 製のゴーセ

Table 1 Mixing ratios of starting materials (mass%).

No.	Bincho-charcoal	Unsaturated polyester
B1	21.0	79.0
B2	33.3	66.7
B3	42.5	57.5
B4	50.0	50.0
B5	60.0	40.0

No.	Bamboo charcoal	Unsaturated polyester
T1	10.0	90.0
T2	12.1	87.9
T3	14.3	85.7
T4	18.0	82.0
T5	21.0	79.0
T6	26.8	73.2
T7	33.3	66.7
T8	42.5	57.5

ラックK-308を用いた。これらの試料から機械加工によって、外径7mm、内径3mm、高さ5mmの電磁波吸収測定用の試片を作製した。電磁波吸収特性の測定は、Sパラメータ測定装置付きベクトルネットワークアナライザを用いて、同軸管法⁵⁻⁷⁾によって行なった。さらに、4探針法による電気抵抗率の測定(JIS: K7194法)および破面のSEM観察を行なった。

同軸管法による電磁波吸収特性の測定方法の概略をFig.1に示す。ポート1から発射された電磁波が試料に入射後、透過して出てきた波の複素透過パラメータ(S_{21})、および、試料の表面から反射した波と試料へ入射後試料の裏面で反射してポート1側へもどってきた波の総計の複素反射パラメータ(S_{11})をベクトルネットワークアナライザ(アジレントテクノロジー社製のHP8720ES)にて測定し、それらの値から複素比誘電率($\epsilon_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r$)、および複素比透磁率($\mu_r = \mu'_r - j\mu''_r$)を算出した。それらの値を用いて、電磁波吸収体を金属板で裏打ちした場合⁸⁾の各周波数における垂直入射波に対する反射係数(Γ)および吸収量(Return loss, dB)を次式によって求め、吸収曲線を描いた。

$$Z_m = Z_0 \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \cdot \tanh\left(j \left(2\pi d/\lambda_0\right) \sqrt{\epsilon_r \mu_r}\right)$$

$$\Gamma = (Z_m - Z_0)/(Z_m + Z_0)$$

$$\text{Return loss} = -20 \log |\Gamma| \quad (\text{dB})$$

$$\lambda_d = \lambda_0 / \sqrt{\epsilon'_r}$$

ここで、 Z_m 、 Z_0 はそれぞれ吸収体および空気特性インピーダンス、 d は吸収体の厚さ、 λ_0 および λ_d は、それぞれ電磁波の空気中および吸収体中での波長である。なお、今回は、備

Fig.1 Schematic representation of the coaxial cable method for measuring the electromagnetic wave absorption characteristics of the specimen.

Fig.2 Relations between electrical resistivities and charcoal contents for the unsaturated polyester specimens containing Bincho-charcoal and bamboo charcoal powders. The dotted lines shows the previous data⁴⁾.

長炭および竹炭がほとんど磁性成分を含まないことから、複素比透磁率(μ_r)を1として計算した。

3 実験結果と考察

Fig.2は、備長炭および竹炭粉末の混合量の増加に伴う電気抵抗率の変化を示す。備長炭粉末の場合は、混合量が20%から60%に増加するにつれて、約 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ まで徐々に低下した。一方、竹炭粉末の場合は、混合量が10%から42.5%へ増加するにつれて約 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ まで徐々に低下した。図中の破線は、中国製の備長炭を用いて行なった前報⁴⁾の結果を示したが、今回の結果と似かよった傾向を示している。ただ、中国産の備長炭を用いた前回の電気抵抗率が今回の結果より全般的にやや高い値を示し

ているのは、両者の炭化温度の差異と粉末粒径の差異などが影響していると考えられる。

Fig.3は、備長炭粉末および竹炭粉末のみのSEM写真((a)と(c))、およびそれらの粉末を含む不飽和ポリエステル樹脂試料の破断面のSEM写真((b)と(d))を示す。備長炭粉末の平均粒子径は $5\mu\text{m}$ であったが、Fig.3(a)からわかるように、約 $10\mu\text{m}$ から約 $2\mu\text{m}$ の間の粒子が存在している。一方、竹炭粉末は平均粒子径が $3\mu\text{m}$ のものを使用した。Fig.3(c)に示すように約 $10\mu\text{m}$ から約 $1\mu\text{m}$ の範囲の粒子を含んでいることがわかる。Fig.3(b)は、備長炭粉末を42.5%混合した場合の破断面のSEM組織を示す。これらの破断面からは不飽和ポリエステル樹脂マトリックスと備長炭粉末および竹炭粉末とを区別し難いが、Fig.1に示したようにこれらの試料はいずれもかなり良く電気を通す(いずれも抵抗率 $6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$)ことから判断して、備長炭粉末、竹炭粉末は試料全体に均一に分布し、粉末同士は互いに接触しているものと考えられる。

Fig.4は、顕著な吸収を示した備長炭粉末含有試料の複素比誘電率の値((a)(c)(e))と、その吸収特性(最大の吸収を示す周波数と吸収量およびその吸収をおこすために必要な試料厚さ d の値)を示す((b)(d)(f))。B2, B3, B4と混合備長炭粉末量が增加するにつれて、複素比誘電率の実部(ϵ_r')の値も虚部(ϵ_r'')の値も増加する傾向にあり、最大の吸収を示す周波数も2.5 GHzから3.5 GHzへとわずかながら高周波側へ移行した。ただ、最大の吸収量はやや低下する傾向にあった。

Fig.5は、顕著な吸収を示した竹炭粉末含有試料の複素比誘

電率の値((a)(c)(e))と、その吸収特性(最大の吸収を示す周波数、吸収量およびその吸収をおこすに要する試料厚さ d の値)を示す((b)(d)(f))。複素比誘電率の実部(ϵ_r')、虚部(ϵ_r'')共に含有竹炭粉末量の増加につれて増大する傾向にあり、最大の吸収量を示す周波数も約4 GHzから約15 GHzへと高周波側へ移行した。いずれの場合も40 dBという大きな吸収であった。

Fig.6は、Fig.4およびFig.5において、各試料が最大の吸収を示す周波数(ピーク周波数)とそれらの試料の電気抵抗率(Fig.2)との関係を示す。備長炭粉末含有試料、竹炭粉末含有試料のいずれの試料においても、電気抵抗率とピーク周波数との間には相関関係があり、電気抵抗率が増大するにつれてピーク周波数は低下する傾向にあった。同様の傾向は、竹炭や備長炭のバルク材の場合³⁾や、粉末法ウッドセラミックス⁹⁾、ウッドセラミックス/SiC複合材料¹⁰⁾の場合にも観察された。

Fig.7は、備長炭粉末含有量および竹炭粉末含有量とピーク周波数の関係を示している。いずれの試料も炭素粉末量の増加とともにピーク周波数も増大する傾向にあった。

以上の結果を整理すると、これら顕著な吸収を示した試料の電気抵抗率は、備長炭粉末混合の場合も竹炭粉末混合の場合もいずれも、 $10^3 - 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあることがわかった。このことから、これらの試料が顕著な吸収を示すメカニズムは、これら試料の有する電気抵抗率の大きさが2-15 GHzの周波数の入射電磁波のエネルギーを熱エネルギーに変換して減衰させるのに適当な大きさであったと考えられる。

Fig.3 SEM microstructures of the Bincho-charcoal powder (a), the cross section of the unsaturated polyester specimen containing 42.5% of Bincho-charcoal powder (b), the bamboo charcoal powder (c) and the cross section of the unsaturated polyester specimen containing 14.3% of bamboo charcoal powder (d).

Fig.4 Electromagnetic wave absorption characteristics (permittivity and return loss) of the unsaturated polyester specimens containing Bincho-charcoal powder. (a) (b): 33.3% charcoal, (c) (d): 42.5% charcoal and (e) (f): 50.0% charcoal. The values of d denote the specimen thicknesses needed for the peak absorptions.

Fig.5 Electromagnetic wave absorption characteristics (permittivity and return loss) of the unsaturated polyester specimens containing bamboo charcoal powder. (a) (b): 12.1% charcoal, (c) (d): 14.3% charcoal and (e) (f): 18.0% charcoal. The values of d denote the specimen thicknesses needed for the peak absorptions.

Fig.6 Relations between peak frequencies and electrical resistivities for the specimens containing Bincho-charcoal and bamboo charcoal powders. The dotted line denotes the previous data⁴⁾.

Fig.7 Relations between peak frequencies and charcoal powder contents for the specimens containing Bincho-charcoal and bamboo charcoal powders. The dotted line denotes the previous data⁴⁾.

4 結 言

不飽和ポリエステル樹脂液に備長炭粉末および竹炭粉末を混合し、常温で硬化させた後、その電気抵抗率を4探針法で測定するとともに、電磁波吸収特性をベクトルネットワークアナライザを用いて同軸管法にて測定した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 備長炭粉末を混合した場合は、混合量を21%から60%へと増加させるにつれて、その電気抵抗率は約 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ へと徐々に低下した。竹炭粉末の場合は、その混合量を10%から42.5%へと増加させるにつれて、約 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ へと徐々に低下した。
- (2) 備長炭粉末を33.3%から50.0%まで混合した試料は、2.5 GHzから3.5 GHzの電磁波を顕著に(50–30 dB)吸収した。また、竹炭粉末を12.1%から18.0%まで配合した試料は、約4 GHzから15 GHzの電磁波を顕著に(約40 dB)吸収した。
- (3) これら顕著な吸収を示した試料の電気抵抗率は、備長炭粉末混合の場合も竹炭粉末混合の場合もいずれも、 10^3 – $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあった。このことから、これらの試料が顕著な吸収を示すメカニズムは、これら試料の有する電気抵抗率の大きさが2–15 GHzの周波数の入射電磁波のエネルギーを熱エネルギーに変換して減衰させるのに適当であったと考えられる。

謝 辞

竹炭粉末の作製にご協力いただいた滋賀県工業技術総合センター信楽窯業技術試験場中島 孝主査、はじめセンターの皆様方に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) Y.Akao: "Basic Electromagnetic Environmental Engineering",

Denshi Joho Tsushinn Gakkai (EiC), (1993)1.

- 2) O.Hashimoto: "Electromagnetic Absorber for Wireless Age", Kogyo Zairyo, 50(2002)17-65.
- 3) 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(2003)1053-1057.
- 4) M.Miki, T.Kikuchi and M.Nakamura: "Development of Electromagnetic Wave Absorber with White Charcoal", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 29(2004)2443-2446.
- 5) O.Hashimoto: "Recent Technologies for New Wave Absorber and Its Applications", CMC, (1999)49-57.
- 6) A.M.Nicolson and G.F.Ross: "Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques", IEEE Trans. Instrumentation and Measurement, IM-19(1970)377-383.
- 7) J.Baker-Jarvis, E.J.Vanzura and W.A.Kissick: "Improved Technique for Determining Complex Permittivity with the Transmission/Reflection Method", IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques, 38(1990)1096-1103.
- 8) Y.Hashimoto: "Electromagnetic Wave Absorber", J. Soc. Rubber Industry Jpn., 57(1984)218-228.
- 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(2005)124-130.
- 10) M.Miki, T.Kikuchi, M.Nakamura, K.Hatakeyama, T.Nakamura and J.Takada: "Electromagnetic Wave Absorption Characteristics of Woodceramics/SiC Composites", 27(2002) 625-628.