気相成長炭素繊維含有高分子複合体フィルムの 磁場プロセッシング

Magnetic processing of polymer composite films including vapor-grown carbon fibers

大久保貴啓*, 高橋辰宏**, 栗野 宏*, 米竹孝一郎*, 大石好行**

Takahiro Ookubo*, Tatsuhiko Takahashi**, Hiroshi Awano*, Koichiro Yonetake* and Yoshiyuki Oishi**

Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) have outstanding mechanical, thermal, and electric characteristics, and it has strong anisotropy. To take advantage of the enhanced properties, the orientation control of VGCFs should be important. In recent years, the orientational control of VGCFs by magnetic processing has received considerable attention. We have performed the magnetic processing of polymer composite films including VGCFs by using magnetic processing apparatus with permanent magnets (1 T) and superconductive magnet (10 T). We have studied the orientation of VGCFs along the thickness direction of the film. It was demonstrated that the oriented VGCFs / polymer composite films were successfully produced even by permanent magnets (1 T). The volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$) of the film (vertically oriented VGCFs, 1.0 wt %, 10 μm thickness) showed 3.2×10^{12} and $2.1 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ along surface and thickness direction, respectively. Vertically oriented VGCFs / polymer composite film could be utilized as an alternative material having anisotropic electric conductive property.

KEYWORDS : Vapor-grown carbon fiber, Polymer composite, Magnetic processing, Vertical alignment, Electric resistance

1. 緒 言

気相成長炭素繊維 (Vapor-grown Carbon Fiber, VGCF) は、超多層のグラフェンからなるナノサイズの筒状構造を有する多層カーボンナノチューブ (Multi-walled Carbon nanotube, MWCNT) の一種である^{1), 2)}。機械、熱、電気、磁気的特性に優れ、将来の超微細デバイスを構成する材料として期待が寄せられ、その基礎、応用研究が盛んに行われている。VGCFを有効に使用する方法の1つとして、高分子との複合化があり、高分子にVGCFを微量添加した複合体の強度向上、導電性付与を目的とした研究が活発に行われている³⁾。

VGCF／高分子複合体中のVGCFの分散と配向の制御は、微量添加での複合体の物性において重要である。分散に関しては、 π - π スタッキング相互作用を利用した分散法や⁴⁾、表面化学修飾による分散安定性の向上が検討されている⁵⁾。Moonらは、わずか0.01wt %のMWCNTを導電性高分子であるpoly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) に分散安定化させ、約250 Ω/sq と非常に低抵抗な導電薄膜を作製した⁶⁾。VGCFの良分散化による導電性

向上に関する研究はいくつかの報文にまとめられている⁷⁾⁻¹⁰⁾。

一方、配向に関しては、生成配向法^{11), 12)}、生成したVGCFをマトリックスに分散させ、流動¹³⁾、延伸¹⁴⁾により配向する方法などが検討されている。しかし、生成配向させる場合、基板の制限、残留触媒の除去方法などの問題がある¹⁵⁾。また、流動、延伸による機械的配向は、例えばフィルム厚み方向、傾斜配向などの複雑な配向制御は困難である。そこで、近年では磁場や電場¹⁶⁾を用いた外場によるVGCFの配向制御が検討されている。特にVGCFの反磁性特性に異方性があることを利用した磁場配向は、試料に非接触で複雑な配向制御が可能であるため、特定の方向の機械的強度、電気、熱伝導性を向上させることができる。

Choiらは、エポキシ樹脂に単層カーボンナノチューブ (Single-walled Carbon nanotube, SWCNT) を3wt %分散させ、25Tの高磁場でSWCNTを配向させた厚み0.6mmのフィルムを作製した。その表面抵抗率は、磁場印加により約 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ から、 $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ へと導電性が向上した¹⁷⁾。Agoらは、10Tの高磁場で、配向したMWCNTとポリエステル複合体を作製し、その導電性は、磁場印加方向に平行、垂直方向、それぞれ約 $1.0 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 、

✦ Corresponding Author, E-mail: tatsuhiko@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

* 山形大学工学部機能高分子工学科：〒992-8510 山形県米沢市城南4-3-16

* Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamagata University : 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan

** 岩手大学工学部応用化学科：〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5

** Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University : 4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan

(平成18年1月23日受理, 平成18年4月13日採択)

$1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった¹⁸⁾。

VGCFを磁場配向させた高分子複合体は、パーコレーション構造の形成や破壊と関係するが、多くの場合、配向による導電性、強度の向上が報告されている¹⁶⁾⁻¹⁹⁾。しかし、前述したように、ランダムの場合に比べて配向させても1~2桁向上するくらいであった。筆者らは、複合体試料がVGCFの長さに比べ厚すぎる(バルク状)ため、導電性が1~2桁しか向上しなかったのではないかと考えている。

本研究では、複合体試料の厚みをVGCFの長さに近くさせることに着目し、VGCFの配向を厚み方向に制御することにより、少量の添加量で一方の導電性を効率よく向上させることを目的とした。

VGCFの配向状態を高倍率(~1000倍)光学顕微鏡により観察した。また、磁場印加に永久磁石(1T)と超伝導磁石(10T)を用い、VGCFの配向制御について比較検討した。また、磁場配向が複合体の厚み方向(磁場方向)の導電性にどのように影響するのか検討した。

2. 実験

2.1 試料作製

VGCFとして昭和電工(株)製のVGCF®(平均繊維径150nm, 繊維軸方向の体積抵抗率 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)¹⁾を用いた。VGCF®のSEM像をFig.1 (a)に示す。SEM画像を解析し、VGCF®の平均繊維長を計測⁴⁾したところ、6.0 μm であった(Fig.9 (a))。また、VGCF®の高次構造を解析するため、X線回折を行ったところ、Fig.1 (b)に示すように、(002)面に起因する反射が非常にシャ-

Fig.1 (a) SEM micrograph of VGCFs. (b) XRD pattern of VGCF.

プに現れている。また、その面間隔 $d_{(002)}$ は3.39Åであり、理想的なグラファイトの面間隔(3.35Å)に近い値であった。

荒川化学工業(株)より提供された、エポキシアクリレート系光硬化性オリゴマー(ビームセットAQ-9(粘度 $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$))に、光重合開始剤ベンジルジメチルケタル(Benzyl dimethyl ketal)を4wt%添加し、VGCF®をそれぞれ0.2, 0.6, 1.0, 2.0wt%添加し、VGCF®にダメージを与えない程度の弱い超音波(40kHz)により、VGCF®を均一に分散させた⁵⁾。

2.2 磁場装置

磁場装置として、Fig.2 (a)に示す(株)二六製作所製の永久磁石(ネオジム磁石NK029(表面磁束密度0.5T, 寸法 $5 \times 5 \times 2.5 \text{ cm}$))を厚み3mmの真鍮の容器に内包し、上下に設置した永久磁石装置を用いた。磁場強度を向上させるため $5 \times 5 \times 2.5 \text{ cm}$ の鉄ブロックをネオジム磁石の上下の側面にそれぞれ装着した。さらに、上下の磁石間距離を手動で任意に調節することにより、最大約1T

Fig.2 (a) A schematic picture of permanent magnet apparatus which can adjust the distance between two magnets. (b) Magnetic flux density at the point L and C (marked in (a)) in the permanent magnet machine as a function of distance between surface of two magnets. (c) Magnetic flux density distribution of xy plane in (a). Distance (z-direction: inset (a)) = 21 mm.

まで、調節可能となった。下の真鍮容器表面の中心をL点とし、L点から上の真鍮容器表面に対して垂直な直線上で、上下磁石間の中心点をC点とし、磁石間距離と磁場強度の関係をガウスメータ(株)東洋テクニカにより測定した結果をFig.2 (b) に示す。ただし、ここで測定したときの磁石間距離は厚みが3mmの上下真鍮容器(6mm)を含めた距離(磁石表面間距離)である。また、磁石間距離が21mmのときのL点、C点を中心としたxy平面上の磁場強度分布をFig.2 (c) に示す。

VGCF®の配向状態を永久磁石(1T)による磁場配向と比較するため、ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー(株)製の無冷媒型超伝導マグネット(JMTD-10T100M)(10T)を使用した。

2.3 磁場プロセッシングと配向状態固定化

VGCF®が垂直に配向した複合体フィルムの作製手順をFig.3 に示す。永久磁石装置の場合、調製した分散液を磁石の中心に設置し、1Tを印加した。磁場印加後、上下磁石間の距離を広げ、林時計工業(株)製の紫外線ランプ(LA-310UV)を用い、紫外線を約50mmの距離から照射し、マトリックスを硬化することにより、VGCF®の配向状態を固定した。超伝導磁石の場合、光ファイバーをボア内に直接設置し、10Tを印加しながら紫外線を約25mmの距離から照射しマトリックスを硬化した。作製したフィルムの厚みはいずれの場合も約10, 25, 50 μ mであった。

Fig.3 A schematic procedure of the magnetic processing in this study to make VGCFs/epoxy composite films for vertically aligning VGCFs.

3. 結果と考察

3.1 配向時間予測

液体中に分散した炭素繊維の磁場配向は、液体の熱運動ゆらぎの影響が無視できるほど炭素繊維の体積が大きい場合、炭素繊維の反磁性に異方性を有するため、一般的に次式のような関係が成り立つ²⁰⁾。

$$\tau = \frac{6\eta\mu_0}{\chi_a F(D) B^2} \quad \text{.....(1)}$$

ここで、 τ (s) は配向緩和時間、 η (Pa·s) はマトリックスの粘度、 μ_0 (Wb/mA) は真空の透磁率、 $F(D)$ はアスペクト比の関数 D で表される形状因子、 B (Wb/m² (=T)) は磁束密度である。 χ_a は異方性磁化率で、繊維軸方向の磁化率を $\chi_{//}$ 、繊維軸方向に垂直な方向の磁化率を $\chi_{\perp}$ とすると、 $\chi_a = |\chi_{//} - \chi_{\perp}|$ であり、無次元の単位である。

種々の粘度のシリコンオイル中に、VGCF®をごく微量添加し、永久磁石により磁場を印加しながら、光学顕微鏡によりVGCF®の配向挙動を観察した。磁場印加直前から、磁場方向とVGCF®の繊維軸のなす角が0度になるまでの時間 τ を計測し、(1)式に τ を代入し、計算した結果、VGCF®の χ_a は 3.11×10^{-4} であった。

ここで、永久磁石(1T)、超伝導磁石(10T)を用いた場合の

Fig.4 (a) Prediction of orientation time as a function of aspect ratio under magnetic processing with permanent magnets (1 T) and superconductive magnet (10 T). The prediction was performed based on the calculation by using the equation (1) and the anisotropic diamagnetic susceptibility of VGCF, which was experimentally determined. (b) Optical microscope observation about the rotation of single linear VGCF in epoxy oligomer (viscosity = 1.5 Pa·s) along with time (0, 60, 90 seconds from left to right) under magnetic field (1 T).

Fig.5 Optical micrographs at the film surfaces of VGCFs/epoxy (VGCF = 0.2 wt %) composites : (a) composite film before magnetic treatment, and (b) treated under magnetic field by permanent magnet (1 T) and (c) superconductive magnet (10 T), respectively.

VGCF®の配向時間を、 $\eta = 1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (光硬化オリゴマーの粘度)、 $\chi_a = 3.11 \times 10^{-4}$ (VGCF®)と仮定して求めた。(1)式に任意のアスペクト比を代入し、そのときの配向緩和時間を算出し、プロットしたグラフを**Fig.4** (a)に示す。例えば、VGCF®の繊維長が約 $17 \mu\text{m}$ (アスペクト比が約113)のとき(**Fig.4** (b)), 1Tの場合、配向緩和時間は約31.0秒となる。しかし、この値は配向緩和時間であり、この値に自然対数 e をかけた値を磁場配向に必要な時間とすると、約84.0秒であると予測される。同様に10Tの場合、磁場配向に必要な時間は約8.4秒となる。**Fig.4** (b)に1Tの磁場下における、光硬化溶液中でのVGCF®の経時変化をハイロック製の光学顕微鏡 (パワーハイスコープKH-2700)により撮影した写真を示す。90秒後に磁場に平行に配向していることは、理論式(1)からの予測とほぼ一致していると考えられる。

3.2 永久磁石と超伝導磁石による磁場配向

3.2.1 フィルム表面

Fig.5に、VGCF®を0.2wt%含有した複合体フィルムの表面から撮影した光学顕微鏡写真を示す。磁場無印加の場合(a)、VGCF®がランダムに分散しているが、永久磁石(1T)により磁場印加した場合(b)、磁場印加方向(フィルム厚み方向)にVGCF®が配向しているため、点に見える。超伝導磁石(10T)により磁場印加した場合も、同様に配向が確認できた(c)。また、10Tを印加した複合体フィルムの場合、VGCF®数本が束になっているのが観察された(**Fig.5** (c))。この原因については、現在検討中であるが、VGCF®に何らかの磁気的な作用が働いたのではないかと考えている。Takayamaらは、弱磁性、反磁性物質でも、高磁場下(数T以上)ならば、目に見える大きさで誘起磁気力の作用が現れることを示唆している²¹⁾。

3.2.2 フィルム断面

Fig.6にVGCF®を0.05wt%含有した複合体フィルムの断面から撮影した光学顕微鏡写真を示す。磁場無印加の場合(a)、VGCF®

Fig.6 Optical micrographs at the vertical cross-sections of VGCFs/epoxy (VGCF = 0.05 wt %) composites : (a) composite film before magnetic treatment, and (b) treated under magnetic field (1 T) (inset : a schematic cross-sections image of each films, the arrow is observation direction) .

がランダムに分散しているが、1Tの磁場を45min間印加したVGCF®/エポキシ複合体フィルムは、VGCF®がフィルム厚み方向に配向している(b)。また、VGCF®がフィルム厚みを貫通するような構造も確認できる。このように1本の導電ファイラーがフィルム厚み方向を貫通する導電路ができることは、フィルム厚み方向の導電性に非常に重要である。従来のVGCF/高分子複合体の導電性に関する報告は、VGCFの導電ネットワークの構築により、導電性を高分子に付与するというものであった。しかし、筆者らはVGCF1本1本による導電路の形成により、高分子に導電性を付与する方法により、VGCF/高分子複合体フィルムの導電性を向上させることを考えた。

3.3 配向による電気特性

3.3.1 導電異方性

磁場無印加, 1T, 10Tを印加したVGCF®/エポキシ複合体フィルム(膜厚約 $10 \mu\text{m}$)の面方向と厚み方向の体積抵抗率をそれぞれ測定した。抵抗率の評価方法の概略図を**Fig.7**の挿入図に示す。面方向の抵抗率を測定する場合、ダイヤインスルメンツ(株)製の高抵抗率計(ハイレスタMCP-TESTER, 測定可能範囲; 約 $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$)を用い、二重の円筒状電極により測定した。厚み方向の抵抗を測定する場合、ダイヤインスルメンツ(株)製の低抵抗率計(ロレスタGP MCP-T600, 測定可能範囲; 約 $1.0 \times 10^0 \sim 1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)を用い、電極とフィルムを密着させるため、2枚のグラファイトシートでフィルムを挟み、さらに2枚の電極で挟み、圧力を 1.5 MPa 加え、2枚の電極間の抵抗率を二端子法により測定した。**Fig.7**に示すように、面方向の抵抗率(●, ■, ▲)は、いずれの含有量のフィルムも $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であった。**Fig.7**において、プロットがない部分がいくつか存在する。これは、複合体フィルムの抵抗率が測定範囲外($1.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)であったためである。また、**Fig.7**のグラフ上の点線は、このグラフ上にないプロットがわかりやすいように引いた線である。すなわ

Fig.7 Volume resistivity along surface (●, ▲, ■) and thickness (○, △, □) direction of VGCFs/epoxy (VGCF = 0.2, 0.6, 1.0, 2.0 wt %) composite films, before and after magnetic alignment by using permanent magnets (1 T) and superconductive magnet (10 T). The measurement limitation of volume resistivity was up to $1.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$. Dotted lines mean that the part of plots were over the limitation.

ち、VGCF®の含有量が0.2wt%の複合体フィルムの面方向の抵抗率は、磁場印加、無印加ともに $1.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と、非常に高抵抗であったことがわかる。

一方、厚み方向の抵抗率(○, □, △)は、磁場無印加(0T)の場合でもフィルムの厚みをVGCF®の長さに近くすることにより6~8桁、面内方向より抵抗率が低い。さらに、1Tを印加することにより、磁場無印加と比べ約4桁、厚み方向の抵抗率が低い(VGCF®の含有量が1.0wt%以下)。しかし、VGCF®の含有量が2.0wt%の場合、抵抗率が高くなり、磁場無印加の場合と抵抗率の違いがあまり見られなかった。これは、VGCF®の量が多く、VGCF®同士がぶつかり合い配向を妨げるためであると考えられる。また、10Tを印加した場合、磁場無印加のフィルムよりは抵抗率が低かったが、1Tを印加したフィルムより抵抗率が高かった。これは、Fig.5(c)に示したように、10Tを印加した複合体中のVGCF®は凝集が誘起され、束状の集合体を形成しているのが観察された。このVGCF®の凝集化により、導電路が減少し、抵抗率が高くなったのではないかと考えられる。しかし、VGCF®の含有量が2.0wt%の場合、1Tを印加した場合とは異なり、抵抗率が減少している。これは、10Tの強力な磁場により、凝集しながらも配向しているためではないかと考えられる。このように、VGCF®/高分子複合体フィルムの厚みとVGCF®の長さが近い系でVGCF®を配向させることは、抵抗率を著しく減少させる有効な方法の1つである。また、VGCF®を高分子マトリックス中で均一に分散し配向させることも非常に重要である。

3.3.2 抵抗率の膜厚依存性

Fig.8に、VGCF®/高分子複合体フィルムの膜厚の違いによる体積抵抗率の変化を示す。いずれの含有量のフィルムも膜厚が薄くなるにつれて、抵抗率が減少している。また、Fig.7と同様に、

Fig.8 Relationship between volume resistivity and thickness of VGCFs/epoxy composite films after magnetic processing under 1 T and 10 T with various VGCF contents ; (a) 0.2 wt %, (b) 0.6 wt %, (c) 1.0 wt %, and (d) 2.0 wt %, respectively.

抵抗率が測定範囲外($1.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)であったプロットをわかりやすいように点線で示している。このように、膜厚を制御し、VGCF®の配向を制御することにより抵抗率を飛躍的に減少させることが可能である。

3.3.3 カーボンファイバーとの比較

膜厚と抵抗率の関係をさらに詳細に調べるため、高分子強化ファイラーとして従来から使用されているカーボンファイバー(CF)とVGCF®の比較を行った。CFとして、日本グラファイトファイバー(株)より提供された、メソフェーズピッチ系CF(XN-100-15M(平均繊維径 $10 \mu\text{m}$, 平均繊維長 $60 \mu\text{m}$))を用いた²²⁾。繊維軸方向の体積抵抗率が $1 - 1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、1本の抵抗率は、VGCF®, CFともほぼ同じである。

Fig.9に本研究で用いたVGCF®, CFの繊維長分布を示す。分布の度合いを表すため、数平均繊維長 $\bar{L}_n$ と重量平均繊維長 $\bar{L}_w$ の比、 $\bar{L}_w/\bar{L}_n$ を算出した。 $\bar{L}_n$ と $\bar{L}_w$ は以下の式により求めた。

$$\bar{L}_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot L_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\bar{L}_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot L_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i \cdot L_i} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 N_i は*i*番目の導電ファイラーの本数、 L_i は*i*番目の導電ファイラーの繊維長である。VGCF®, CFの繊維長分布をそれぞれ、 $\bar{L}_w/\bar{L}_n(\text{VGCF})$, $\bar{L}_w/\bar{L}_n(\text{CF})$ とすると、 $\bar{L}_w/\bar{L}_n(\text{VGCF}) = 1.41$, $\bar{L}_w/\bar{L}_n(\text{CF}) = 1.34$ であり、VGCF®の繊維長分布の広がりの方が若干大きい、ほぼ同じであった。

導電ファイラーの繊維長分布は、配向制御したVGCF®, CF/高分子

Fig.9 Length distribution of the (a) VGCFs and (b) CFs. Length distribution index ($\overline{L_w}/\overline{L_n}$) is (a) 1.41 and (b) 1.34, respectively.

複合体フィルムの抵抗率に非常に重要である。例えば、平均繊維長に対して、非常に長い導電フィラーが存在すると仮定する。長い導電フィラーに対して膜厚は薄すぎるため、フィルム上下に接触し、回転することが困難になり、周りの導電フィラーの配向も妨げてしまう。本研究で用いたVGCF®, CFは繊維長分布がほぼ同じであるため、繊維長分布による抵抗率の違いはないと考えられる。

VGCF®を用いた場合、CFを用いた場合のエポキシ複合体フィルムの断面イメージをFig.10の挿入図に示す。VGCF®, CFの平均繊維長とフィルム膜厚の比が、それぞれ約1.4, 1となるように複合体フィルムを作製した。磁場(1T)により、VGCF®, CFがフィルム厚み方向に配向制御されたエポキシ複合体フィルムの、含有する導電フィラーの違いと厚み方向の体積抵抗率の関係をFig.10に示す。いずれのフィルムも非常に少量の添加量で低い抵抗率を有しており、VGCF®あるいはCFの含有量がわずか1wt%で、体積抵抗率が $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。通常、ランダムに添加しただけで、体積抵抗率を $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ まで減少させるためには、VGCF®を約40wt%以上含有しなければならない²³⁾。導電フィラーを添加することにより抵抗率を減少させるためには、複合体の形状を考慮した配向制御が非常に重要である。

また、VGCF®を用いた複合体フィルムの場合、その平均繊維長が6.0μmであり、膜厚を数μmオーダーで制御することが困難で

Fig.10 Comparison of volume resistivity along thickness direction between VGCFs/epoxy film (■) and CFs/epoxy (●) film, after aligning filler along thickness direction of film by permanent magnet (1 T). Ratio averaged filler length to film thickness for VGCFs/epoxy and CFs/epoxy composite films were about 1.4 and 1, respectively. The insets show schematic pictures at the vertical cross-sections of VGCFs or CFs/epoxy composite films.

あったため、本研究では膜厚を10μmとして複合体フィルムを作製した。Fig.10に示すように、VGCF®のほう極微量の添加で抵抗率の急激な減少が見られる。磁場によるVGCF®の配向制御とともに、膜厚を精密に制御することにより、さらに抵抗率を減少させることが可能であることが示唆される。

VGCFを通常の成形加工(流動、延伸)では制御することができないフィルム厚み方向に磁場配向制御し、抵抗率を減少させた複合体フィルムは、透明、柔軟、耐腐食性のある導電膜への応用が期待される。

4. 結 論

微細炭素繊維含有高分子複合体フィルムの磁場配向制御に関する本研究により、

- ・永久磁石のような低磁場(約1T)によるVGCF/高分子複合体材料の磁場配向制御が可能であることを実証した。また、そのプロセス時間は磁場強度(B)とマトリックス粘度(η)によるが、Bが1T、ηが1.5Pa·sでは、約90秒で配向が可能であった。
- ・VGCF®の磁場配向時間は予測式とよい一致を示しており、VGCF®の 3.11×10^{-4} であることを用い、配向時間予測が可能であった。
- ・内部構造(VGCF®の配向状態)を複合体表面、断面からの高倍率の光学顕微鏡観察により配向貫通または凝集構造を明らかにした。
- ・膜厚をVGCF®の繊維長に非常に近くすることに着目した、VGCF®/エポキシ複合体フィルム(膜厚10μm)は、磁場無印加の場合でも厚み方向の抵抗率が $2.1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ (VGCF®=1wt%)ときわめて低抵抗率であった。
- ・永久磁石(1T)を用いた非常に簡便な装置により、磁場配向したVGCF®/エポキシ複合体フィルムの厚み方向の抵抗率は、

VGCF®がフィルム厚み方向に配向, および貫通するため, $2.1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ (VGCF = 1wt %) と, さらに減少した。

- ・ VGCF®が低濃度 (1wt %以下) で膜厚がVGCF®の長さに近い ($\sim 10 \mu\text{m}$) 系では, 磁場を1T印加したほうが, 10T印加した場合より抵抗率が低かった。これは, VGCF®の凝集誘起が10Tで起きているためと考えている。
- ・ 磁場配向したVGCFまたはCFの長さで複合体フィルム厚みの比がほぼ同じところで比較した場合, VGCF系のほうがCF系より抵抗率が急激に減少した。

謝 辞

本研究は, 「日本学術振興会の科学研究費補助金 (基盤研究 (C) 課題番号 16550171, 17560603)」 「文部科学省指定の長野・上田地域知的クラスター創成事業」の支援により実施できました。関係機関ならびに関係各位に感謝いたします。

文 献

- 1) M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita and M. S. Dresselhaus, *Carbon* **39** (2001) 1287-1297.
- 2) S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56-58.
- 3) X. Xie, Y. Mai and X. Zhou, *Mat. Sci. and Eng. R.* **49**, (2005) 89-112.
- 4) E. Sato, T. Natsume, T. Takahashi and K. Koyama, *TANSO* **2003** [No.209] 159-164 [in Japanese].
- 5) J. Liu, A. G. Rinzier, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Science* **280** (1998) 1253-1256.
- 6) J. S. Moon, J. H. Park, T. Y. Lee, Y. W. Kim, J. B. Yoo, C. Y. Park, J. M. Kim and K. W. Jin, *Dia. & Rel. Mat.* **14** (2005) 1882-1887.
- 7) C. Park, Z. Ounaies, K. A. Watson, R. E. Crooks, J. Smith Jr., S. E. Lowther, J. W. Connell, E. J. Siochi, J. S. Harrison and T. L. St. Clair, *Chem. Phys. Lett.* **364** (2002) 303-308.
- 8) D. Guo and H. Li, *J. Solid State Electrochem.* **9** (2005) 445-449.
- 9) M. Zhang, S. F. Anvar, A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson and R. H. Baughman, *Science* **309** (2005) 1215-1219.
- 10) K. A. Watson, S. Ghose, D. M. Delozier, J. G. Smith Jr and J. W. Connell, *Polymer* **46** (2005) 2076-2085.
- 11) J. Han, S. H. Choi, T. Y. Lee, J. Yoo, C. Park, T. Jung, S. Yu, W. Yi, I. T. Han and J. M. Kim, *Dia. and Rel. Mat.* **12** (2003) 878-883.
- 12) J. Ting, C. Chang, S. Chen, D. Lu, C. Kung and F. Huang, *Thin Solid Films* **496** (2006) 299-305.
- 13) B. Vigolo, A. Pe, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier and P. Poulin, *Science* **290** (2000) 1331-1334.
- 14) Y. Bin, M. Kitanaka, D. Zhu and M. Matsuo, *Macromolecules* **36** (2003) 6213-6219.
- 15) 高薄一弘, カーボンナノチューブの合成・評価, 実用化とナノ分散・配合制御技術 (2003) pp.161-238, 技術情報協会.
- 16) P. V. Kamat, K. G. Thomas, S. Barazzouk, G. Girishkumar, K. Vinodgopal and D. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 10757-10762.
- 17) E. S. Choi, J. S. Brooks, D. L. Eaton, M. S. Al-Haik, M. Y. Hussaini, H. Garmestani, D. Li and K. Dahmen, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 6034-6039.
- 18) T. Kimura, H. Ago, M. Tobita, S. Ohshima, M. Kyotani and M. Yumura, *Adv. Mater.* **14** (2002) 1380-1383.
- 19) M. Tobita, *Seikei-Kakou* **15** (2003) 788-793 [in Japanese].
- 20) T. Kimura, M. Yamato, W. Koshimizu, M. Koike and T. Kawai, *Langmuir* **16** (2000) 858-861.
- 21) T. Takayama, Y. Ikezoe, H. Uetake, N. Hirota and K. Kitazawa, *Physica B* **346-347** (2004) 272-276.
- 22) T. Ookubo, H. Awano, Y. Oh, T. Takahashi, K. Yonetake and Y. Oishi, *TANSO* **2005** [No.217] 104-110 [in Japanese].
- 23) K. Enomoto, Dr. Thesis, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 2005.