

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 1 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655075

研究課題名（和文）有機導電性繊維によるテキスタイルデバイス創成に関する研究

研究課題名（英文）Fabrication of Textile-based Devices using Organic Conductive Fibers

研究代表者

木村 睦 (KIMURA MUTSUMI)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：60273075

研究成果の概要（和文）：本研究は、機能性繊維を部品として用い接触・感覚・温感等の五感をセンシングできるテキスタイルデバイスの創成を目的とし、無機物を含まない有機導電性繊維および導電性繊維を使ったテキスタイルデバイスの開発を行った。繊維は一次元状の構造体であり、柔らかい・編織により二次元および三次元形状化が可能・風合い・違和感がないなどの特徴をもつ。繊維一本が機能をもち、様々な機能を持つ繊維からテキスタイルを作成し、人体に対して違和感ない多機能ソフトデバイスの創成が可能であることを示すことができた。

研究成果の概要（英文）：We are considering practicability of the cloth device composed of the fiber that is made from electroconductive polymer. However, the tensile strength of pure PEDOT/PSS fiber was low, and it was unsuitable to the devicing. Then, we examined the possibility of coexisting of a highly conductivity and high strength by the composite fiber of the electroconductive polymer and other polymers (polyvinyl alcohol: PVA). By adding PVA, tensile strength increased to twice that consisted only of PEDOT/PSS. In addition, the electric conductivity also increased from twice to three times though decreasing the composition of conductive polymer. As a result of the Raman spectrum, it is thought that it is because PEDOT was changed into the structure with a high linearity of a molecular chain by adding PVA.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	0	2,200,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	270,000	3,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・高分子・繊維材料

キーワード：繊維材料

1. 研究開始当初の背景

- ① 繊維は、繊維の柔らかさ・風合い・編織などの特徴から衣類にとどまらず様々な場所で人体に触れる部材として使われてい

る。繊維の機能としては保温性・吸汗性・ファッション性などがあげられる。近年、これらの機能に加え、消臭・抗菌・撥水性などの機能が付与され機能性繊維として

上市されてきた。本研究では、**人体の五感を補助するテキスタイル**を提案する。これまで繊維およびテキスタイルの機能化は、紡糸段階での機能化剤および機能構造の付与およびテキスタイルへの後加工による機能化剤付与によって行われてきた。本研究では、**役割を持つ機能性繊維を紡糸し、複数の機能性繊維を部品として用い編織による組み立てによるソフトデバイスの創成**について挑戦する。単機能の機能性繊維からなるスマートテキスタイルについては、ヨーロッパを中心に精力的に研究が進められているが、それらは既存のセンサやヒーターをテキスタイル内に入れたものであり違和感のあるデバイスとなっている。本研究では、特に機能性有機物および高分子を用い、電子・磁気・光機能を持つ繊維を紡糸しデバイスと機能させるための設計図に基づく編織によるソフトデバイスを目指す。

2. 研究の目的

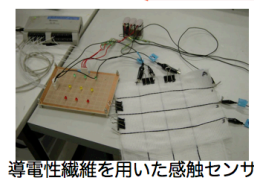
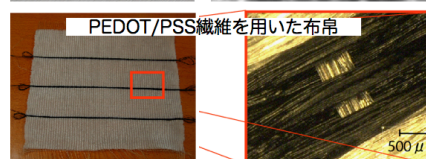
本研究は、**機能性繊維を部品として用い接触・感覚・温感等の五感をセンシングできるテキスタイルデバイスの創成**を目的とする。繊維は一次元状の構造体であり、柔らかい・編織により二次元および三次元形状化が可能・風合い・違和感がないなどの特徴をもつ。繊維一本が機能をもち、様々な機能を持つ繊維からテキスタイルを作ることができれば、**人体に対して違和感ない多機能ソフトデバイス**を創成することができる。機能を持つ繊維・テキスタイル・制御の階層性が可能となれば、人体に最も近い部分で人体とコミュニケーションできるソフトインターフェースになり、QOL (Quality of Life) 向上および身近な危険から守る安全・安心を得ることができるデバイスを創出することができる。

3. 研究の方法

本研究では、**高い導電性を持ち編織プロセスに適応可能な有機ファイバーを用いたソフトテキスタイルデバイスの創成**を目的とする。研究は、下記の3つの課題から構成される。

1. 導電性高分子の繊維化（導電性・繊維強度）
 2. 感触センサおよび湿度センサ機能を持つテキスタイルデバイスの設計
- 設計に基づく編織プロセスによる三次元形態化
ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロー

ルなどの導電性高分子材料は、現在有機 EL や耐電防止などの様々な用途で利用されている。この中でポリエチレンジオキシチオフェンはポリスチレンスルホン酸と複合化 (PEDOT/PSS) させることにより高い導電性をもち、さらに工業的に生産されている。本研究では導電性繊維の材料として PEDOT/PSS に注目し、この高分子の繊維化およびテキスタイル化について検討を行う。テキスタイル



内の繊維組織内での圧力による導電性繊維間の接触による導電性変化および外部環境の湿度変化による導電性変化を追跡することによって、感触および湿度センシング機能を兼ね備えたテキスタイルデバイスの創成を目指す。

以下に、詳細な研究方法を示す。

1. 導電性繊維の紡糸：通常繊維は、高分子の融点を利用した熔融紡糸、溶解性の差を利用し溶液プロセスである湿式紡糸、熱風を用いる乾式紡糸などによって紡糸される。熔融紡糸の場合、高分子を溶解するために高い温度プロセスが必要であり、材料の高い熱安定性が求められる。しかしながら、多くの機能性有機材料は熱によって特性が大きく変わりさらに溶融しないため、工業的には効率の良い熔融紡糸プロセスは用いることはできない。そこで、本研究では湿式紡糸法による導電性繊維紡糸を選択する。湿式紡糸は良溶媒に溶解した高分子を、溶解しない貧溶媒中にノズルから押し出すことによって凝固させ繊維化するプロセスである。溶液プロセスであること、熱プロセスを伴わないことから様々な機能性繊維に適応可能なプロセスである。申請者らは、これまでに

PEDOT/PSS 溶液を用いた湿式紡糸について先行研究を進めてきた。

PEDOT/PSS の繊維化については奥崎らによって先駆的に行われているが、繊維径が細く繊維のテキスタイル化は難しい。湿式紡糸において繊維特性を左右する紡糸原液の濃度（粘度）、凝固浴成分および温度について詳細に検討を行ったところ、これまでに市販の PEDOT/PSS 水溶液から直径 100 マイクロメートル以上の繊維の紡糸に成功した。また、導電性も 100S/cm 程度であり、PEDOT/PSS 本来の導電性を保ったまま繊維化することができた。繊維径の太い繊維を紡糸できたことから、手織りのテキスタイルを試作し二枚の布の接触による感触センサを試作した。このテキスタイルセンサは、接触による導通および加重変化による導電性の変化を示したことから感触センサとしての可能性を示すことができた。しかしながら、得られる繊維強度が低く機械による編織はできないため、繊維強度を高める紡糸プロセスが課題であった。繊維強度が低い理由は、PEDOT/PSS は水溶液中においてコロイド状であり、凝固後も繊維軸方向への高分子の配向およびコロイド間の接着が不足しているためと考えられる。そこで、他の結晶性高分子を混合した溶液を調製し、湿式紡糸法による PEDOT/PSS の繊維化について検討を行う。導電性、繊維強度、繊維紡糸スピードの向上を目的とし、混合高分子の探索・紡糸溶液粘度や凝固浴温度などの紡糸条件の最適化について研究する。

2. テキスタイルデバイスの設計：PEDOT/PSS 繊維を用い、繊維組織内への導電性繊維の導入を行う。繊維組織を形成させるために編みおよび織りプロセスを用いる。二次元および三次元空間内に導電性繊維を配置し、外力による変形および繊維組織外の環境の変化による導電性の変化をモニタするデバイスを設計する。そこで、繊維組織内への導電性繊維の配置についてシミュレーションを進め、外部応力による繊維組織の変化について予測する。

4. 研究成果

溶融紡糸と湿式紡糸法が一般的な化学繊維の紡糸法として使われている。溶融紡糸は高分子の融点以上に加熱し、ノズルから押し出し空気中での冷却によって繊維化させる方法で

ある。PEDOT:PSS の場合、加熱しても溶融しないことから溶融紡糸法による繊維化はできない。湿式紡糸法は、溶融紡糸法に比べ加熱温度も低く、溶媒に溶解すれば様々な高分子を繊維化することができる。しかしながら、連続的かつ安定な紡糸には高分子溶液の粘度・凝固浴中での溶媒の除去速度・凝固過程での高分子の結晶化制御手法が必要となる。さらに、紡糸条件によって得られる PEDOT:PSS 繊維の導電性および機械的強度が大きく変化する。PEDOT:PSS 分散液の繊維化のための紡糸条件設定について検討を行った。

1. 分散液の粘度：市販の PEDOT:PSS 水分散液 (Baytron P, Bayer) は、導電性を担うポリチオフェンとドーピングおよび水への分散性を担うポリスチレンスルホン酸がコロイド化した水溶液である。この分散液内に固形成分は 1.3wt% 程度であり、溶液の粘度は 80 mPa・s 程度である。さらに、水中では直径 85nm 程度の粒子状であり、繊維化するためにはこのコロイド粒子を紡糸過程において接合する必要がある。PEDOT:PSS 水分散液の曳糸性を調べたところ、粘度が低いためほとんど曳糸性を示さない。そこで、加熱によって水分を蒸発させ固形成分濃度上昇による粘度変化を追跡した。水分蒸発とともに粘度は指数関数的に上昇し、固形成分 4wt% を越えると溶液全体がゲル化し流動性を示さずノズルからの押し出しが不可能であった。3-4wt% まで濃縮した分散液は 200-300 mPa・s の粘度を示し、流動性を維持しノズルからの押し出しも可能であった。

2. 凝固浴中での溶媒除去速度：湿式紡糸では、高分子を溶剤に溶解させた溶液を、凝固浴内に押し出すことによって繊維化する。凝固浴として、目的とする高分子が溶解せず高分子溶液内の溶媒を除去できる溶媒を用いる。溶媒が除去される過程において、高分子が相分離し連続的に固体化することによって繊維が形成する。PEDOT:PSS の繊維化について、凝固溶媒としてアセトンやイソプロパノールが使われてきた。これらの溶媒は PEDOT:PSS 分散液中の水を除去し、連続的に繊維を得ることができる。加熱濃縮した PEDOT:PSS 分散液を室温においてアセトン浴中で凝固を行ったところ、糸切れがおこり連続的な紡糸が困難であった。そこで、アセトン浴の温度を -30℃ に設定したところ、連続的かつ機械的強度に優れた PEDOT:PSS 繊維を得ることができた。

これは、凝固浴の温度低下によりノズルから押し出された分散溶液が一端凍結し、凝固浴内で水がゆっくり除去されることにより均一な凝固が可能になったことによる。連続的かつ均質な繊維化のためには、凝固における溶媒除去速度を遅くすることが重要であることがわかった。

上記の2つの検討により、高濃度 PEDOT:PSS 水分散からの低温アセトン浴での湿式紡糸が可能となった。しかしながら、最適化した湿式紡糸における巻き取り速度は 18cm/hr と非常に遅く、紡糸速度の向上が必須であった。そこで、繊維のマトリックス成分としてポリビニルアルコール (PVA) との複合化について検討を行った。

PVA をマトリックスとして複合化することによる紡糸溶液粘度および曳糸性の向上を期待した。ケン化度の異なる2種の PVA 溶液 (重合度 1700、ケン化度 87.0 と 99.9%) を PEDOT:PSS 溶液と混合し混合液の曳糸性を調べた。ケン化度の低い PVA を混合した場合には、曳糸性に乏しくアセトン中で凝固した PEDOT:PSS 繊維はもろく機械的強度が低いものとなった。これに対し、完全ケン化 PVA を混合した場合は、曳糸性がよく伸縮性のある繊維を得ることができた。さらに、分子量の異なる完全ケン化 PVA ($M_w = 1700$ と 3500) を用いた混合液では、分子量の高い PVA を用いた場合良好な曳糸性を示した。このことから、PEDOT:PSS 繊維中のマトリックス成分として、完全ケン化高分子量 PVA が適していることがわかった。

次に、混合液全体の固形分量を一定にし、PEDOT:PSS と PVA の混合比を変え、得られるキャストフィルムの導電率測定を行った。導電性に関与しない PVA の混合により、導電性が低くなることが予想される。予想に反し、PVA 混合フィルム (重量比で 1:1) の方が、PEDOT:PSS のみのフィルムに対し約 3 倍の導電率を示した (PEDOT:PSS のみのフィルム: 8 S/cm、PVA との混合膜 28 S/cm)。PEDOT:PSS 繊維において、エチレングリコールでの処理および 160°C でのアニーリングにより 6-17 倍の導電性を示すことが報告されている。⁴ このエチレングリコール処理による導電性向上は、絶縁性の PSS 成分を繊維表面から除去しているもしくは内部の結晶性が向上していることによってもたらされる。また、DMF、DMSO、THF などの極性溶媒を PEDOT:PSS 分散液に混合した混合液からのキャストフィルムにおいても導電性の向上が得られている。これは、フィルム内に残存した少量の極性溶媒が高分子間の静電相互作用を弱め、高分子主鎖内の電荷

の非局在化を促進したためと考えられている。さらに、水酸基を持つソルビトールを混合した場合にも導電性の向上が得られている。この場合、PEDOT 成分と PSS 成分との相分離を促進し、PEDOT 間の導電性のパス形成が有利になるためと考えられている。PVA を共存させた場合も、PEDOT:PSS コロイドと相互作用する。この相互作用により PEDOT:PSS 内の相分離がおき、フィルム内での三次元的なネットワーク形成が可能となった。PEDOT:PSS:PVA = 4:6、5:5、6:4 と変化させ、キャストフィルムを調製し、得られるフィルムの導電性評価を行った。4:6 と 5:5 を比較すると導電性の向上が見られたが、5:5 と 6:4 の導電性はほぼ同じであった。

重量配合比 PEDOT:PSS:PVA を 10:90~90:10 の範囲で、巻き取り速度を変え、安定した繊維の得られる範囲を検討した。シリンジポンプ (アズワン製、IC3210) から紡糸口金を通し、凝固浴槽に押し出した。凝固浴槽は長さ 1m、深さ 10cm のものを用いた。凝固浴槽の温度制御にはチラー (EYELA 製、CA-1310) を用いた。紡糸原液は紡糸口金 (内径: 0.82mm) を -10°C のアセトン凝固浴槽に 10mm 程度浸した位置から押し出して凝固させ、得られた繊維を 110°C の乾燥装置 (長さ: 3m) に通し、巻き取り装置で巻き取り PEDOT/PSS-PVA ブレンド繊維を作製した。複合化した繊維は PEDOT/PSS と PVA の配合比が 50:50 と 60:40 のとき、巻き取り速度 1.3 m/min. と 1.5 m/min. で紡糸できた。PVA を混合することにより、巻き取り速度を約 500 倍遅くすることが可能となった。

紡糸原液中の PEDOT/PSS の配合比が増加すると、原液の粘度が上昇し紡糸原液の安定した吐出が出来なかった。また、PVA の配合比が増加すると実験に用いた凝固槽中では十分な脱溶媒が出来ず、凝固浴内で糸切れが起き安定な紡糸ができなかった。さらに、巻き取り速度を下げ 1.1 m/min で行なうと、今回用いた装置では吐出された糸が凝固浴槽へ付着し安定した紡糸ができなかった。巻き取り速度を上げた 1.7 m/min 以上でも、脱溶媒が不十分で安定した紡糸ができなかった。得られた繊維の繊維径はいずれも約 130-200 μm だった。表面に多少の凹凸はあるが、空孔の無い均質な安定した繊維になった。PVA との複合化で破断強度がおおよそ 2 倍に向上しただけでなく、導電率もフィルムと同様に PEDOT:PSS のみの繊維と比べ 2~3 倍向上した。

これらの知見をもとに、PEDOT:PSS 繊維を 100g オーダーで紡糸できるパイロットスケール湿式紡糸装置を作製した。PVA を混合し

た PEDOT:PSS 溶液を紡糸液としギアポンプを用い 10 ホールノズルから凝固浴内に押し出すことによって、マルチフィラメント化が可能となり、100g 程度の導電性繊維（フィラメント径：300dtex）を連続的に紡糸することに成功した。

本稿では、PEDOT:PSS 繊維の太径化のための紡糸液組成についての検討結果を概説した。粘度および曳糸性の高い紡糸液を用いることにより、連続的かつ均質な導電性繊維の紡糸が可能であり、導電性、機械的強度、ハンドリング性に優れた導電性繊維を得ることが可能である。また、編織による布帛化も可能であり、導電性繊維を用いた折り畳むことのできる新しいテキスタイルデバイスの創製が期待できる。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 件）

1. 三浦宏明、諸星勝己、岡田 順、林榜佳・木村 睦、繊維学会誌、PVA と PEDOT/PSS の混合湿式紡糸による導電性高分子繊維の強度・導電性評価、2010、280.
2. J. Zhou, T. Fukawa, H. Shirai, M. Kimura, *Macromolecular Materials & Engineering*, Anisotropic Motion of Electroactive Papers coating with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate), 2010, 295, 671-675.
3. J. Zhoh, Q. Gao, T. Fukawa, H. Shirai, and M. Kimura, *Nanotechnology*, Macroporous Conductive Polymer Films Fabricated by Electrospun Nanofiber Templates and Their Electromechanical Properties, 2011, 22, 275501.
4. J. Zhou, T. Fukawa, and M. Kimura, *Polymer J.*, Directional Electromechanical Properties of PEDOT/PSS Films containing Aligned Electrospun Nanofibers, 2011, 43, 849-854.
5. J. Zhoh and M. Kimura, *Sen'i Gakkaishi*, Electromechanical Actuation of Highly Conductive PEDOT/PSS-coated Cellulose Papers, 2011, 67, 125-131.

〔図書〕（計 1 件）

木村 睦、サイエンス&テクノロジー、PEDOT の材料物性とデバイス応用、2012、382

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：導電性高分子繊維、およびその製造方法

発明者：木村 睦、三浦宏明他

権利者：信州大学、日産自動車

種類：特開

番号：2010-196190

出願年月日：2010 年 9 月 21 日

国内外の別：国内

〔その他〕

2012 年 2 月 3 日 日刊工業新聞 22 面に記事掲載

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 睦 (KIMURA MUTSUMI)

研究者番号：60273075