

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：14602

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26282013

研究課題名(和文)次世代センシング繊維の創成とウェアラブルセンサへの応用

研究課題名(英文)Creation of next generation sensing fiber and application for wearable sensor

研究代表者

黒子 弘道 (KUROSU, Hiromichi)

奈良女子大学・生活環境科学系・教授

研究者番号：20221228

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界二酸化炭素に有機金属錯体を用いて、ナイロン繊維内部に触媒としてのパラジウム原子あるいは白金原子を析出させ、無電解めっき法により安定性の高いニッケルおよび白金を被覆した繊維を作成することができた。さらにこの繊維の触媒化の際のナイロン繊維の構造変化を固体NMR及び量子化学計算を用いて解析を行った結果、パラジウム原子はナイロン繊維のカルボニル炭素近傍に存在することが分かった。導電性繊維を用いた応用についても検討し、導電性繊維を配線に用いることで、布や衣服とデバイスを一体化して使用できる可能性が確かめられた。さらに、人の健康を支援する2種類のウェアラブルコンピュータの試作評価を行った。

研究成果の概要(英文)：An electroless plating method involved Pd or Pt catalyzed in supercritical carbon dioxide (sc-CO<sub>2</sub>) was used for the metallization of nylon 6,6 fiber. <sup>13</sup>C NMR measurements and quantum chemical calculations revealed that Pds are located in the vicinity of the carbonyl carbon by catalyzing in sc-CO<sub>2</sub>. Furthermore, our catalyzed methods using sc-CO<sub>2</sub> could improve interaction between Pd and carbonyl carbon in nylon 6,6. We have considered the applications of conductive fibers and it was confirmed the possibility of using clothes and device as one unit by using conductive fiber for wiring. Furthermore, we performed prototype evaluation of two types of wearable computers which support human health.

研究分野：高分子構造・被服材料

キーワード：ウェアラブルセンサ 金属めっき繊維 被服材料

### 1. 研究開始当初の背景

バルクの有機物に超臨界二酸化炭素を利用することにより高い密着性を持ち、均一にしかも欠陥のない超薄膜金属めっきをする技術が研究分担者の首根らによって開発されてきている。この技術を高分子繊維に応用することにより、創成される新規導電性繊維は繊維と金属めっきとの密着性が高く、有毒物質を使用していないため肌に密着させることも可能であり、また、繊維表面全体ではなく繊維表面にパターン化して密着させることにより繊維物性の低下のほとんど無いものとなると期待される。また同時に金属めっきした表面上にセラミックスをナノレベルで積層できる技術も開発されつつあるため、高度な次世代センシング繊維としての応用が期待される。また、繊維の高次構造(微細構造)は物性を決定する大きな一因であり、固体NMRと量子化学計算による詳細な解析により物性と構造の関係を明らかにできれば更なる機能改良への指針を与えることが可能である。さらに従来の導電性繊維の問題点であった繊維物性の劣化や人体に対する悪影響、高精度計測を妨げるノイズなどを解決し、これまでにない安全で快適な着心地でなおかつ高精度計測が可能なウェアラブルセンサを開発できると考え、本研究課題の着想に至った。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、超臨界二酸化炭素を利用することでポリマーに高い密着性を有する金属薄膜を高分子繊維表面に析出させ、これまでにない優れた特性を持つセンシング繊維を創成し繊維の精密な高次構造解析および織布の風合い測定等とともに安全で快適な着心地を有し、かつ高精度計測が可能なウェアラブルセンサへ応用することを目的とする。

### 3. 研究の方法

ナイロン繊維、ナイロン布への金属めっきの方法を検討・開発し、固体NMR及び量子化学計算によりその高次構造を明らかにすることにより、より良い金属めっき繊維を創成し、その繊維を用いたウェアラブルコンピュータおよびセンシングシステムを試作する。

### 4. 研究成果

#### (1) 金属めっき繊維

ナイロンの超臨界二酸化炭素を用いた触媒担持手法の開発

パラジウムアセチルアセトネートを超臨界二酸化炭素に溶解し、ナイロン6,6の繊維内部にパラジウム原子を触媒担持する技術を研究した。図1にナイロン繊維、通常の塩化パラジウム溶液処理及び超臨界処理したあとの三次元光学顕微鏡イメージを示す。通常の塩化パラジウム溶液処理では、繊維が破壊されていることが分かる。これは酸溶液

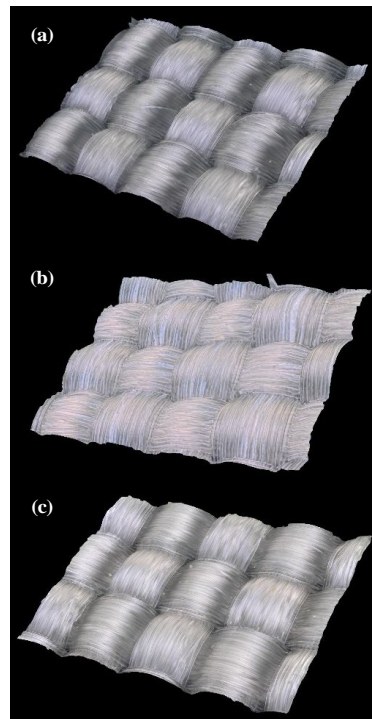


図1 ナイロン6,6繊維

a) を通常の塩化パラジウム溶液処理したもの(b)および超臨界触媒処理(c)した繊維の三次元光学顕微鏡イメージ

にナイロンを浸漬しているため、避けることが難しい変化である。一方、超臨界処理したナイロンでは破壊が少ないことが明らかになった。

繊維への超臨界触媒担持手法による白金めっきの検討

超臨界触媒法が金属触媒の担持手法として優位性があることが明らかになったので、白金無電解めっき処理を行った。この結果を図2に示す。ほとんどの繊維にはがれが見られず、また白金同士との融合も確認されず、極めて良好な繊維の金属被覆が得られた。この結果は、本研究計画の目標を達成したことを意味し、同時に生体適合性の高いナイロンと生体適合性の高い金属である白金のハイブリッドが可能であることを示している。

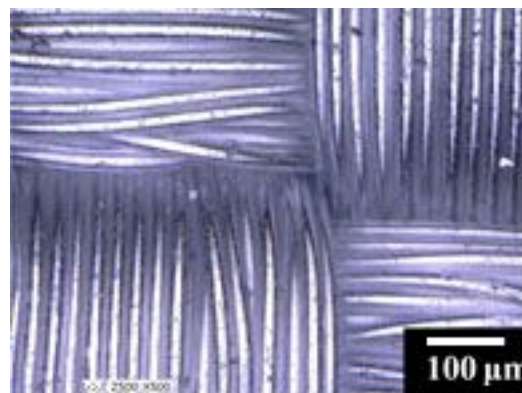


図2 超臨界触媒処理ナイロン繊維に通常白金無電解めっきした光学顕微鏡イメージ

#### (2) 触媒化したナイロンの高次構造解析

固体 NMR 測定および量子化学計算より、触媒化によって Pd 原子が C=O 炭素の近傍に存在する可能性が示唆された。そして、超臨界 CO<sub>2</sub> 触媒においては触媒処理時間を増加すると、C=O 炭素近傍に存在する Pd 原子も増加する可能性があることがわかった。一方で、超臨界 CO<sub>2</sub> 触媒化によってメチレン領域はほとんど影響を受けない可能性が示唆された。さらに、通常の触媒化では非晶領域の分子構造に乱れが生じるが、超臨界 CO<sub>2</sub> を用いた触媒化では構造の乱れも生じにくいことがわかった。

(3) ポリアミド (フィルム) の毒性評価  
導電性繊維の毒性評価に先立ち、基材であるポリアミド (ナイロン) の毒性評価を行った。毒性評価には、ナイロンフィルムを用いた。良溶媒であるヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) のみを用いた溶液では得られたフィルムは白濁してしまうため、5%ジメチルフォルムアミドを加えた HFIP 溶液を用いることで透明なキャストフィルムを作製した。マウスの表皮細胞である MPEK 細胞を用いて WST-1 アッセイによりフィルムへの細胞接着・増殖を評価した結果、初期の接着において、陽性試料のポリスチレンディッシュに比べ 3-6 割程度の接着を示した。日数が経過するとあまりナイロン上での増殖は認められなかった。

(4) 導電性繊維の用途の体系的な分類と、ウェアラブルコンピュータの試作評価

人の健康を支援する 2 種類のウェアラブルコンピュータの研究を行った。1 つ目は、運動支援やマッサージの効果を得ることを目的とした、温度刺激による血流促進の研究である (図 3)。足首に温度刺激を行うことで、



図 3 . 温度刺激による血流促進の研究

下肢の血流を促進しウォーミングアップ効果がもたらされること、また顔の耳前方部の温度刺激では顔の皮膚表面温度の上昇などの効果がもたらされることが示唆された。2 つ目は、健康寿命の延長を目的とした、脚の負担の可視化である (図 4)。足首や腰の加速度を計測・可視化することで、脚の負担を類推できることを確認した。

これら試作評価の研究は、ウェアラブルコンピュータとしての有用性を評価することを目的とし、通常の温度刺激や加速度計測の素子を用いた。これらの素子を本研究課題によ

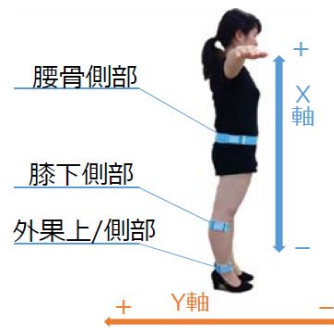


図 4 . 加速度計測による脚の負荷可視化の研究

り開発する導電性繊維に置き換えることで、より快適かつ実用的なウェアラブルコンピュータが実現されると期待する。

(5) 匂いセンシングシステムの開発

匂いセンシング研究の例があまり多くない理由の一つに、視聴覚情報とは異なり匂いの正確な計測が難しく、また匂い自体の種類も非常に多いにも関わらず、市販されている安価で手軽かつ小型高性能な匂いセンシングデバイスが限られている事がある。

一般的にウェアラブルの研究では、身近な情報処理装置としてスマホを用いる例が増加傾向にある。しかし、日常生活で発せられる匂いを計測対象にする場合、スマホをポケットに入れてしまうと正確な計測が難しいという難点がある。

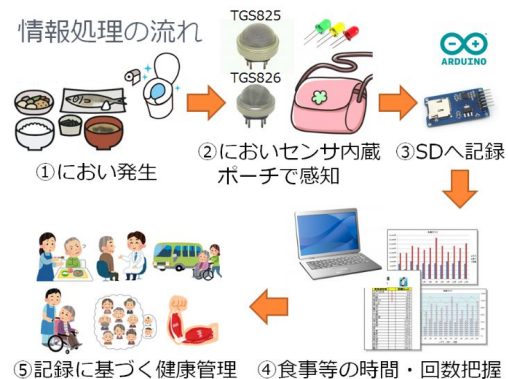


図 5 匂いを日常的に計測するシステムの概要

そこで本研究では、匂いと行動の計測が可能なポシェット型のプロトタイプシステムを開発し (平成 27 年度) 評価実験 (平成 28 年度) を行った。また、こうしてシステムが安定して稼働することを確認したのち、センサ等への配線を導電性繊維に置き換え、衣服化しても問題なく動作することを確認した。具体的には、トイレ (排泄) と食事の匂い計測に特化し、記録されたデータからその回数と時間を分析できるシステムである。その結果は、例えば、食事の時間が短すぎる場合は「ゆっくり食べましょう」や、トイレ (排泄) の時間が長すぎる場合は「繊維の多いもの、水分を取りましょう」などのように、自分で生活習慣をコントロールすることが難しい

認知症患者や子供へのアドバイスに用いたり、介護をしているヘルパーやその家族へ生活リズムをデータとして伝える事で介護者側同士の連絡等の補助も期待できる(図5)

#### 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 6件)

Wan-Ting Chiu, Yuma Tahara, Chun-Yi Chen, Tso-Fu Mark Chang, Tomoko Hashimoto, Hirokichi Kurosu, Masato Sone, Silk-Pt Composite Integration by Supercritical Carbon Dioxide Assisted Electroless Plating for Medical Devices Application, Microelectronics Engineering, 175, 2017, 34-37, 査読有り

<http://doi.org/10.1016/j.mee.2016.12.024>

佐藤 克成, 水口 さやか, 足首への局所的な温度刺激による血流促進と運動支援, 計測自動制御学会論文集, 53, 2017, 244-250, 査読あり

<http://doi.org/10.9746/sicetr.53.244>

柴原 舞, 森 奈津乃, 佐藤 克成, 布製品に必要とされる機能の欲求階層説に着目した推測, 繊維製品消費科学学会, 58, 2017, 189-197, 査読有り

[http://doi.org/10.11419/senshoshi.58.2\\_189](http://doi.org/10.11419/senshoshi.58.2_189)

Mitsuo Sano, Yuma Tahara, Chun-Yi Chen, Tso-Fu Mark Chang, Tomoko Hashimoto, Hirokichi Kurosu, Tatsuo Sato, Masato Sone, Application of Supercritical Carbon Dioxide in Catalyzation and Ni-P Electroless Plating of Nylon 6,6 Textile, Surface & Coating Technology, 302, 2016, 336-343, 査読有り

<http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.037>

Mitsuo Sano, Yuma Tahara, Tso-Fu Mark Chang, Chun-Yi Chen, Tomoko Hashimoto, Hirokichi Kurosu, Masato Sone, Metallization of Textile by Pt Catalyzation in Supercritical Carbon Dioxide and Pt Electroless Plating for Applications in Wearable Device, Microelectronics Engineering, 153, 2016, 92-95, 査読有り

<http://doi.org/10.1016/j.mee.2016.02.027>

曽根正人, 佐野光雄, Tso-Fu Mark Chang, ChiuWan-ting, 黒子弘道, 橋本朋子, 超臨界二酸化炭素を用いた生体適合性貴金属被覆高分子繊維の創成, ミカルエンジニアリング, 61, 2016, 1-8, 査読有り

[学会発表](計 7件)

才脇直樹, 女子大における導電性繊維 / ウェアラブル・プロジェクトの概要, 次世代プリンテッドエレクトロニクスコンソーシアム, 平成 28 年度第 4 回研究会, 2017 年 2 月 14 日, 東京

浅野 春菜, 喜多 萌子, 佐藤 克成, 加速度センサを用いた膝の負担可視化装置の検討, 計測自動制御学会システムインテグレーション部門学術講演会, 2016年12月15日, 札幌

Yuma Tahara, Tomoko Hashimoto, Mitsuo Sano, Tso-Fu Mark Chang, Chun-Yi Chen, Masato Sone and Hirokichi Kurosu, Structural Analysis of Metal-Deposited Nylon 6,6 for the Novel Wearable Device, The 11th SPSJ International Polymer Conference, 2016 年 12 月 14 日, Fukuoka, Japan

Wan-Ting Chiu, Yuma Tahara, Chun-Yi Chen, Tso-Fu Mark Chang, Tomoko Hashimoto, Hirokichi Kurosu, Masato Sone, Metallization on Silk Utilizing Supercritical Carbon Dioxide Assisted Electroless Plating for Wearable Device, The 2016 PRiME Meeting, 2016 年 10 月 5 日, Hawaii, USA

Wan-Ting Chiu, Yuma Tahara, Chun-Yi Chen, Tso-Fu Mark Chang, Tomoko Hashimoto, Hirokichi Kurosu, Masato Sone, Fabrication of Pt Metallization on Silk via Supercritical Carbon Oxide-Assisted Electroless Plating for Wearable Medical Devices, Separation Techniques 2016, 2nd International Conference and Expo on Separation Techniques, 2016 年 9 月 26 日, Valencia, Spain

Wan-Ting Chiu, Yuma Tahara, Chun-Yi Chen, Tso-Fu Mark Chang, Tomoko Hashimoto, Hirokichi Kurosu, Masato Sone, Fabrication of Pt-Silk Composite Material by a Novel Catalyzation in Supercritical Carbon Dioxide for the Application of Medical Devices, MNE2016, 42nd Micro& Nano Engineering, 2016 年 9 月 19 日, Vienna, Austria

Wan-Ting Chiu, Yuma Tahara, Chun-Yi Chen, Tso-Fu Mark Chang, Tomoko Hashimoto, Hirokichi Kurosu, Masato Sone, Platinum Electroless Plating of Silk Utilizing Supercritical Carbon Dioxide, ISE-19th Topical Meeting, 2016年4月17日, Auckland, New Zealand

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

黒子 弘道(KUROSU, Hirokichi)

奈良女子大学・生活環境科学系・教授  
研究者番号: 20221228

##### (2) 研究分担者

曾根 正人(SONE, Masato)  
東京工業大学・精密工学研究所・准教授  
研究者番号: 30323752

才脇 直樹(SAIWAKI, Naoki)  
奈良女子大学・生活環境科学系・教授  
研究者番号: 20252637

佐藤 克成(SATO, Katsunari)  
奈良女子大学・生活環境科学系・講師  
研究者番号: 00708381

橋本 朋子(HASHIMOTO, Tomoko)  
奈良女子大学・生活環境科学系・助教  
研究者番号: 10589930