

エレクトロスプレー法を用いたポリエステル糸への導電性付与技術の開発

神谷 淳* 守田啓輔**

スマートテキスタイル等に用いる導電糸の開発を目的とし、従来の無電解めっきではなく、エレクトロスプレー法による糸への導電性付与を検討した。エレクトロスプレーによりクエン酸銀(I)を含む加工液をポリエステル糸に噴霧し、さらに乾燥する工程を繰り返す加工を行った。その結果、糸の電気抵抗値は徐々に減少し、加工5回後で1k Ω /m以下、10回後には人体のバイタルセンシングが可能な目安である200 Ω /mを下回る177 Ω /mの導電性ポリエステル糸が得られた。走査電子顕微鏡による観察やエネルギー分散型X線分光法による元素分析から、糸周囲には銀を含む被膜が形成され、加工10回後には膜厚が約1 μ mになっていることを確認した。

キーワード: スマートテキスタイル, 導電糸, エレクトロスプレー, 無電解めっき

Development of a Technique for Adding Electrical Conductivity to Polyester Fibers using the Electro spray Method

Jun KAMITANI and Keisuke MORITA

In order to develop conductive yarns for smart textiles and other applications, we investigated the use of the electro spray method to add conductivity to yarns, instead of the conventional electroless plating. The polyester yarns were sprayed with a processing solution containing silver citrate (I) using electro spray, and the drying process was repeated. As a result, the electrical resistance of the yarn gradually decreased to less than 1 k Ω /m after repeating the process five times, and to 177 Ω /m (which is less than the standard value for vital sensing of the human body (200 Ω /m)) after repeating 10 times. Scanning electron microscopy and elemental analysis using energy dispersive X-ray spectroscopy confirmed that a silver-containing film had formed around the yarn and that the thickness of the film was about 1 μ m after 10 processing cycles.

Keywords: smart textile, conductive yarn, electro spray, electroless plating

1. 緒 言

健康・医療市場をはじめ、土木・建築やスポーツ等幅広い分野でスマートテキスタイルが注目を集めている。国内のスマートテキスタイル市場は2020年の5億円弱から2025年には50億円、2030年には220億を超えると予測されており¹⁾、これに伴い導電糸のニーズが急速に高まっている。導電糸としては金属の細線や、導電性物質の練り込みまたは導電性高分子をコーティングした繊維の利用等が提案されている^{2),3)}。中でも人体のバイタルセンシング用として、銀を無電解めっき加工した糸の利用がすでに始まっている⁴⁾。しかし、従来の無電解めっきは、多量の廃液が発生することや、量産に対応した糸の連続処理ができない等の理由から、

新たな加工方法の開発が望まれている。そこで今回、我々はエレクトロスプレー⁵⁾と呼ばれる、液体の入った細管に高電圧を印加することで、帯電・微細化した液体を噴射する手法に着目した。噴射された液体は周囲に飛散することなく、電位差のある対象物に効率良く収束する。エレクトロスプレー法の原型は18世紀にまで遡ることができ、現在では電着塗装や、ナノファイバー製造、質量分析⁶⁾にも利用されている歴史ある技術であるが、近年(国研)産業技術総合研究所が中心となり、本手法が綿への染色加工や抗菌加工に有効であり、廃液と乾燥エネルギーを削減し、環境負荷を低減できることを報告している^{7),8)}。そこで本技術を応用し、加工廃液がほとんど発生しないポリエステル糸への連続導電加工法を検討したので報告する。

*繊維生活部 **企画指導部

2. 実 験

2. 1 導電加工剤の検討

本研究で検討した銀を含む導電加工剤を表1に示す。銀ナノ粒子分散液は噴霧後の乾燥で、容易に糸から脱落した。硝酸銀(I)は還元剤であるアスコルビン酸水溶液をあらかじめ浸漬した糸に対して噴霧、乾燥したところ、導電性をほとんど示さなかった。一方でシュウ酸銀(I)、クエン酸銀(I)、酢酸銀(I)をそれぞれアンモニア性水溶液として噴霧、乾燥したところ、いずれも導電性を示した。中でも得られる被膜の耐水性の高さから、本研究ではクエン酸銀(I)を加工剤として選択した。

表1 実験に用いた導電加工剤

導電加工剤	試薬の形態
銀ナノ粒子	分散液
硝酸銀(I)	固体
シュウ酸銀(I)	固体
クエン酸銀(I)	固体
酢酸銀(I)	固体

2. 2 エレクトロスプレーによる導電加工

3gのクエン酸銀(I)(三津和化学薬品(株), $\text{Ag}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$)を28%アンモニア水溶液(4.83g)に溶解後、水(6.65g)とエタノール(15.52g)で希釈し、銀含有加工液([クエン酸銀(I)]=10wt%, [Ag]=6.3wt%)として用いた。

試作したエレクトロスプレー連続加工装置を図1に示す。銀含有加工液をポリプロピレン製注射器(テルモ(株), SS-10LZ)に充填し、外径0.26mm、内径0.13mmの交換針(ジーエルサイエンス(株), N731)を先端に取り付け、糸道に沿って4個設置した。エレクトロスプレーの際には、各注射器に4.9Nの荷重を加え、さらに針へ10kV印加することで、加工液を微細化し噴霧した。試料は、ポリエステル仮撚り加工糸(83dtex/24f, Z100T/m)を用いた。糸は1回目の加工では脱脂の目的で50%アセトン水溶液、2回目以降の加工では水中を通過させた後、-3kVを印加しながら加工した。糸速度は0.5m/minとし、加工液の噴霧後は180°Cで連続的に1分間乾燥した。電圧を印加するための高電圧アンプとして、エレクトロスプレー部にはHEOPS-10B2、糸にはHJPM-3R5(共に松定プレジジョン(株))を用いた。糸を巻き取った後、固着に不十分な銀やクエン酸等を除去する目的で、加工した糸を水中で1分間超音波処理し、さらに180°Cで熱処理した。

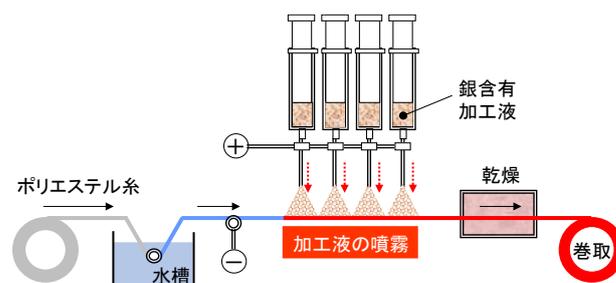


図1 エレクトロスプレー連続加工装置の概略図

加工後の糸は走査電子顕微鏡(日本電子(株), JSM-6510LA)を用い、加速電圧15kVで拡大観察および元素分析を行った。銀の酸化状態は、X線光電子分光分析装置(アルバック・ファイ(株), PHI5000 VersaProbe)を用いて確認した。糸の電気抵抗測定にはデジタルマルチメータ(横河インスツルメンツ(株), 7532 01)を用い、糸5cm間の測定値を1m当りに換算した。織度は0.2m分の糸の重量を測定し、dtexに換算した。強伸度は、つかみ間隔100mm、引張速度100mm/minとし、万能試験機(インストロン, 5565A)を使用して測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 加熱条件の検討

クエン酸存在下では、加熱により一価の銀は金属銀へ還元され⁹⁾、導電性を示すようになる。そこで、クエン酸銀(I)含有加工液をアルミホイル上に滴下し、自然乾燥後に180°Cで加熱することによる銀の酸化状態の変化をX線光電子分光法(XPS)により評価した。結果を図2に示す。1130eV近傍に現れる銀のオーজে電子ピークは、加熱時間が長くなるに従い低エネルギー側にシフトした。加熱10分以降では金属銀の文献値(1128eV)¹⁰⁾とほぼ一致したことから、還元が進行していることが示唆された。

次に、ポリエステル糸に対してエレクトロスプレー連続加工装置を用いた導電性付与加工を検討した。銀含有加工液を糸に噴霧後、加熱時間を変化させた時の電気抵抗値の変化を図3に示す。加熱時間が長くなるに従い、電気抵抗値は $10^8 \Omega/\text{m}$ から徐々に減少し、加熱10分以降は $10^4 \Omega/\text{m}$ 前後でほぼ一定になり、先のXPS測定の結果と一致した。そこで以降の実験では、加熱による銀の還元反応を十分に進行させるため、処理時間をさらに延長し15分とした。

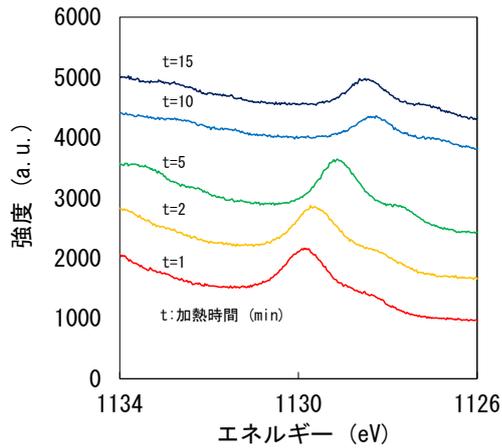


図2 XPS測定におけるAgのオーজে電子ピーク

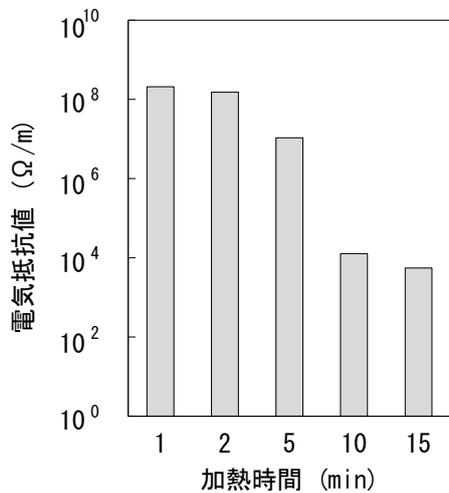


図3 エレクトロスプレー加工後の加熱時間と電気抵抗値の関係

3. 2 物性評価

糸の電子顕微鏡写真を図4に示す。加工することで糸表面に被膜が形成された。加工1回では繊維の一部が露出している状態であったが、加工を繰り返すことで、被膜は繊維全体に達した。膜厚は加工10回後には約1 μ mになった。また、加工を繰り返した後でも繊維同士は互いに固着せず、分離可能な状態であった。

加工10回後の糸断面における各元素の分布状態を図5に示す。エネルギー分散型X線分光法(EDS)による簡易定量では、繊維に形成された被膜に含まれる銀は80-90 wt%程度であることを確認した。わずかに存在する炭素と酸素は、クエン酸由来の有機物の残存と一部酸化銀を生じている可能性を示している。

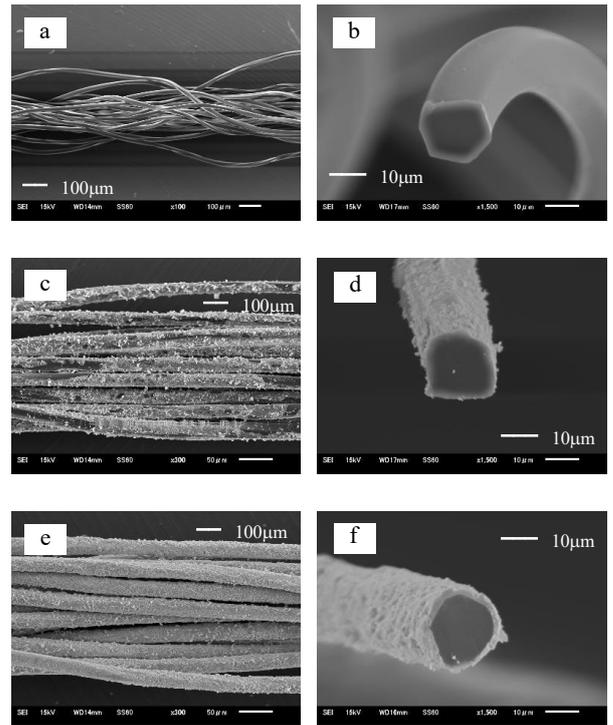


図4 糸の電子顕微鏡写真
(a, b:加工前, c, d:加工1回後, e, f:加工10回後)

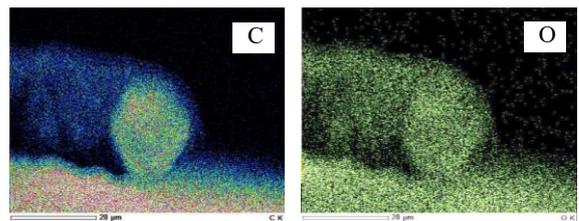
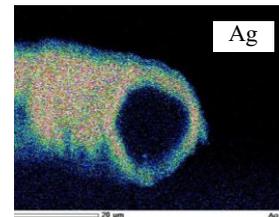


図5 加工10回後の糸断面における各元素の分布状態

図6に加工回数に対する糸の電気抵抗値及び繊維増加量を示す。繊維度は加工1回毎に約20dtexずつほぼ直線的に増加し、加工10回後には268dtexとなり、原糸の84dtexと比較して184dtex分増加した。一方、糸の電気抵抗値は徐々に減少し、加工5回後で1k Ω /m以下、10回後にはスマートテキスタイルにおけるバイタルセンシングの目安である200 Ω /mを下回る、177 Ω /mまで減少した。

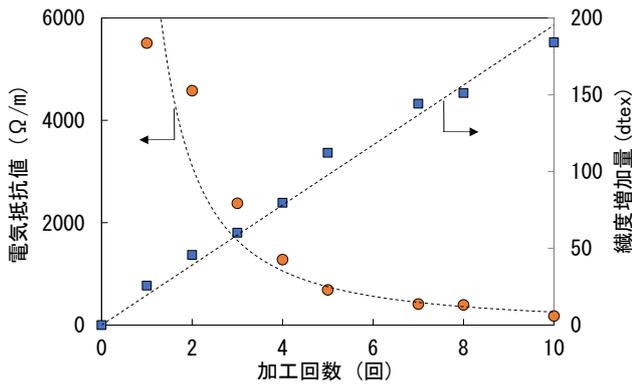


図6 加工回数に対する糸の電気抵抗値及び織度増加量

また、加工10回後の糸(24f)を2本(48f)または3本(72f)に合糸することで、電気抵抗値が約1/2から1/3に低減できることを確認した(図7)。このことは、糸を適宜合わせることで必要な導電性能を調整することができることを示している。

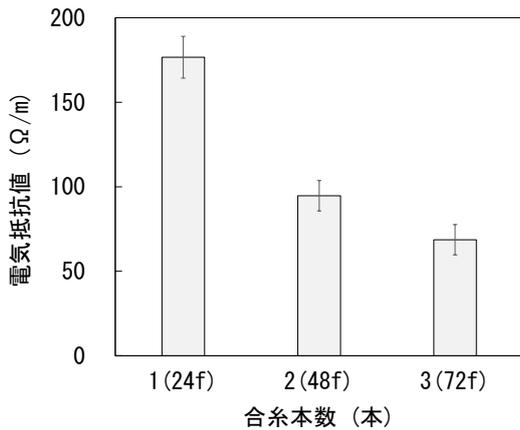


図7 加工10回後の糸の電気抵抗値 (n=3の平均値±標準偏差)

さらに、加工による糸物性への影響を検討するため強伸度を測定したところ、原糸と比較して加工1回で強度、伸度共に約20%低下したものの、その後加工10回までは低下はほぼ見られなかったことから、物性への影響は限定的であると考えられる(図8)。

以上のことから、クエン酸銀(I)を含む銀含有加工液を、エレクトロスプレーによりポリエステル糸へ噴霧し乾燥することで、スマートテキスタイルにおけるバイタルセンシングへの利用が十分可能な導電性を付与できることを見出した。

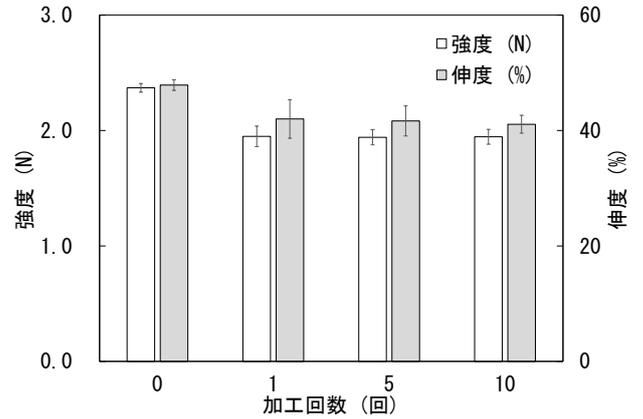


図8 加工回数と糸の強伸度 (n=3の平均値±標準偏差)

4. 結 言

スマートテキスタイルに用いる導電糸の開発を目的とし、エレクトロスプレー法による糸への導電性付与を検討した。

- (1) ポリエステル糸へクエン酸銀(I)溶液をエレクトロスプレー法で噴霧することにより、導電性を付与できた。
- (2) 加工を10回繰り返すことで、バイタルセンシングに用いる電気抵抗値の目安である200 Ω/m以下の糸が得られた。

以上の結果より、エレクトロスプレー法によるポリエステル糸への導電性付与が可能であることを示した。今後は耐久性等の検討を行い、実用化を目指す予定である。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、適切なお助言を頂いた(国研)産業技術総合研究所 環境創生研究部門 脇坂昭弘氏に感謝します。

参考文献

- 1) “スマートテキスタイル国内市場規模推移・予測”. (株)矢野経済研究所.
https://www.yano.co.jp/press-release/show/press_id/2501, (参照2021-08-02).
- 2) “導電繊維”. 日本化学繊維協会.
https://www.jcfa.gr.jp/about_kasen/katsuyaku/36.html, (参照2021-08-02).
- 3) 堀照夫. スマートテキスタイルの研究開発動向. 日本家政

学会誌. 2018, vol. 69, no. 1, p. 78-82.

- 4) “ウェアラブルIoTソリューション Hamon”. (株)ミツフジ.
<https://www.mitsufuji.co.jp/service/>, (参照 2021-08-02).
- 5) 谷岡明彦. 未来を拓くエレクトロスプレー. 膜. 2010, vol. 35, no. 3, p. 100-104.
- 6) 山垣亮. LC/MSのためのエレクトロスプレーイオン化法. J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 2017, vol. 65, no. 1, p. 11-16.
- 7) 脇坂昭弘, 小原ひとみ, 兵藤豊, 坂本勝, 新谷智吉, 小平琢磨, 檜垣誠司, 瀬川克己, 仲川亮平, 和田潤. エレクト

ロスプレー抗菌・染色加工技術の開発. 機能紙研究会誌
2013, vol. 52, p. 33-38.

- 8) (国研)産業技術総合研究所, カトーテック(株), 愛媛県. 繊維材料への塗料の塗着方法, 繊維材料の製造方法, 及び繊維材料加工装置. 特許6583629号.
- 9) 後藤康夫, 鉄本卓也. 銀ナノ粒子. 日本接着学会誌. 2008, vol. 44, no. 11, p. 414-419.
- 10) John F. Moulder et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1995, 261 p.