ノート

天然繊維の有機導電加工と活用

添田 $心^{*1}$ 古田 博一 *1 池田 善光 *2

Organic conductive processing and use of natural fibers

Shin Soeda*1), Hirokazu Furuta*1), Yoshimitsu Ikeda*2)

キーワード: 導電, 繊維, 有機導電体, 導電加工, 絹, 綿, ポリアニリン

Keywords: Conductivity, Fiber, Organic conducting materials, Conductive processing, Silk, Cotton, Polyaniline

1. はじめに

従来, 導電性繊維は電磁波遮蔽(吸収)や帯電防止(制電)などに幅広く利用されており,金属を繊維表面にコーティングしたものや,カーボンや金属細線を使用した繊維などが利用されてきた⁽¹⁾。これらの繊維は,疎水性であり硬いことから,生体用電極などのバイオインターフェイスとして課題があった。

一方,近年では、ポリチオフェン系導電性高分子 (PEDOT/PSS:ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルフォン酸))を繊維素材の内外に固定化させた複合素材が提案されている⁽²⁾。しかし、PEDOT/PSS は高価であり、絶縁体のバインダーを必要とするため、導電率が低下する傾向にある。

そこで、安価なアニリンを使用し、親水性である天然繊維にバインダーを使用せずに導電性ポリアニリンを付加する加工法を検討し、酸化重合によって天然繊維に直接ポリアニリンを付加させる方法を見出した。さらに、作製した導電性複合繊維を手袋に編成し心電計の生体用電極として活用を試みたので報告する。

2. 実験

2. 1 試料および装置 導電性複合繊維を作製する繊維素材として、絹(変わり一越ちりめん)と綿(カナキン 3 号)を湯洗いし試料とした。有機導電加工には、アニリン塩酸塩(和光純薬工業㈱)と n-ドデシルベンゼンスルフォン酸(関東化学㈱)、酸化剤としてペルオキソ過硫酸カリウム(関東化学㈱)を使用した。pH調整として塩酸(関東化学㈱)を用いた。合成装置は、ラウンダーメーター(大栄精器製作所㈱)および冷却装置(アズワン㈱)を用いた。合成は酸性サイドで行うため、反応容器はテフロンコートを施したステンレスポットを用いた。

2. 2 有機導電加工 加工に用いた反応溶液は,アニリン塩酸塩と n-ドデシルベンゼンスルフォン酸をモル濃度比が 1:1 となるように調整し,ペルオキソ過硫酸カリウムは,アニリン塩酸塩と同モル使用した。合成の pH を 1.5 程度とし,浴比は 1:85 とした。反応後の天然繊維/ポリアニリン複合繊維は,湯洗(50°C)およびトルエンによるソックスレー洗浄後,繊維へのポリアニリン固着を確認し,反応前後の絶乾重量よりポリアニリン固着率を算出した。導電率は,抵抗率計(ロレスタGP:三菱化学㈱)を用いて四端針法にて測定した。加工は,下記 3 通りの方法にて実施した。

- (1) 一般法 アニリン塩酸塩、n-ドデシルベンゼンスルフォン酸、酸化剤等と繊維素材を一度に投入し5^{\circ}С以下の下で、24 時間反応させた。
- (2)2段階処理合成法(絹) 温度を変化させ段階的に合成を進める加工手法を検討した。1段階は低濃度のアニリン塩酸塩で30℃,2時間反応させ,水洗し,2段階目は新たな浴を調整し5℃以下,22時間反応させた。
- (3)逐次投入合成法(綿) 試薬の投入タイミングを調整し合成を進める加工手法を検討した。アニリン塩酸塩,綿繊維および開始剤等を投入し5℃以下,24時間反応させた。合成開始1時間後に,n-ドデシルベンゼンスルフォン酸を投入した。
- 2.3 二ット手袋の試作と評価 作製した綿/ポリアニリン複合繊維を用いて、編機 (SWG091N(株)島精機製作所)によりニット手袋を製作した。この手袋を生体用電極として心電(心拍)計測を行った。心電(心拍)計測装置は携帯型心電計リードマイハート Plus ((株)トライテック)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 有機導電加工

(1) 絹の加工方法(2段階処理合成法)

一般法では、アニリン塩酸塩濃度にかかわらず、固着率が 7~8 %o.w.f.であった。2 段階処理合成法では、アニリン塩

事業名 平成 26, 27 年度基盤研究

^{*1)} 生活技術開発セクター

^{*2)} 複合素材開発セクター

酸塩濃度の増加に伴い、繊維上で合成されたポリアニリン 固着率が増大する傾向が確認され、固着率が約 30% o.w.f.に 到達した(図 1)。また、アニリン固着率の増加に伴い導電性の向上が見られ、 10^{22} S/cm オーダーを示した(図 2)。

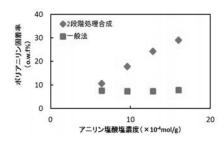


図1. 絹の有機導電加工結果(ポリアニリン固着率)

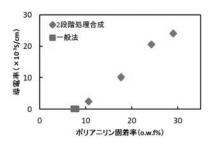


図 2. 絹の有機導電加工結果(導電率)

(2) 綿の加工手法(逐次投入合成法)

一般法では、アニリン塩酸塩濃度にかかわらず、固着率が 1%o.w.f.程度であった。逐次投入合成法では、アニリン塩酸塩濃度の増加に伴い、繊維上で合成されたポリアニリン固着率が増大する傾向が確認され、固着率が約 20%o.w.f.に到達した(図 3)。また、アニリン固着率の増加に伴い導電性の向上が見られ、 10^{-2} S/cm オーダーを示した(図 4)。

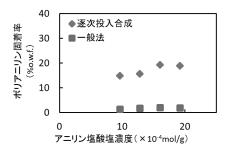


図3. 綿の有機導電加工結果 (ポリアニリン固着率)

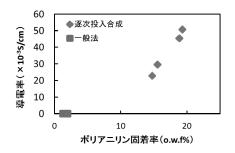


図 4. 綿繊維の有機導電加工結果(導電率)

一般法による加工では繊維素材に関わらず、ポリアニリンの固着率が増加しなかった。一般法は、液相で酸化重合によりポリアニリンを合成する方法であるため、固相である繊維素材に固着することが困難であったと推測する。本研究の2段階処理合成法や逐次投入合成法は、固相である繊維素材に重合反応を促すことが可能となり、ポリアニリンの固着率が向上したと考えられる。

以上のことから,2段階処理合成法や逐次投入合成法により天然繊維に直接ポリアニリンを付加することが可能となった。

3.2 ニット手袋の試作と評価 ニット手袋を着用し、ワニグチクリップで結線して心電計測を実施した(図 5)。 その結果、心電計が正常に動作し、心電および心拍の計測が可能であった。 開発した繊維素材が柔軟で伸縮性に優れ指先の凹凸にフィットし、 10⁻² S/cm オーダーの導電性能の電極として機能することが確認できた。これにより、生体情報をモニタリングするスマートテキスタイル製品への応用の可能性を見出した。

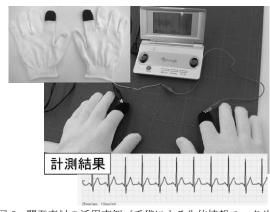


図 5. 開発素材の活用事例 (手袋による生体情報モニタリング) (左上) 手袋型スマートテキスタイル (人差し指先端部に開発素材を使用)

4. まとめ

本研究では、絹または綿/ポリアニリン複合繊維の合成を検討し、新たな導電性繊維素材を開発した。また、この繊維素材を手袋に利用することで、これまで心電の計測に必要となっていた導電性ゲルを用いずとも、生体情報のモニタリングが可能となった。

なお,本件は特許出願中(特願 2016-068938)である。 (平成 28 年 7 月 5 日受付,平成 28 年 8 月 5 日再受付)

文 献

- (1) 日本化学繊維協会編集:「先端繊維素材総覧」, pp.2-3 (2013)
- (2) 塚田信吾, 導電性高分子繊維,導電性高分子の製造方法,生体電極,生体信号測定装置,体内埋め込み型電極,および生体信号測定装置,特許 WO2013073673A1