

研究論文

カーボンナノチューブを用いた新規導電繊維 の性能評価と製品開発

金山賢治*1、廣瀬繁樹*2、杉本貴紀*2

Functional Evaluation of New Conductive Fiber Coated by Carbon Nano-tubes and Development of the Products.

Kenji KANAYAMA*1, Shigeki HIROSE*2 and Takanori SUGIMOTO*2

Mikawa Textile Research Center, AITEC *1 Owari Textile Research Center, AITEC *2

糸染め企業の技術ニーズとして、糸への染色加工技術を利用した新商品開発がある。このニーズに応えるため、カーボンナノチューブの分散液を糸にコーティングした新規導電性繊維の開発において、コーティング液の粘度、コーティング糸の導電性及び発熱性の評価を行った。その結果、コーティング加工に必要な加工液の粘性、糸の線抵抗、抵抗温度係数、発熱抵抗体としての熱特性等を明らかにした。この結果を糸コーティング加工企業へ反映して、線抵抗が $10E+3 \sim 10E+9 \Omega/cm$ の範囲で可変出来る加工技術確立し、開発導電繊維による帯電防止布帛、複写機除電ブラシ、融雪マット、水タンク凍結防止用ヒーター、発熱膝掛け等の製品開発を行った。

1. はじめに

カーボンナノチューブ（以下「CNT」と記す）は高電流密度耐性、高熱伝導特性、高比表面積など優れた性質があり、電子材料や燃料電池への応用が期待されている。繊維へのCNTの応用例としては、紡糸ポリマー中にCNTを混練した導電性繊維等の特許出願があるが、未だ実用化されていない。また、ナノサイズを有するCNTは凝集し易いため、有機溶媒や種々の分散剤による分散化技術が提案されているが、再凝集し易くCNTの分散技術が技術課題であった。

CNTの分散剤としてベグイン型の両性イオン界面活性剤を使用することで、CNTを水溶液中で長期安定分散させる技術¹⁾及びこの技術を利用してCNTとポリウレタンエマルジョンとの混合液から成るコーティング液（以下「CNT液」と記す）による導電糸（以下「CNTEC」と記す）を製造する技術²⁾が開発された。CNTECの導電性を糸1本の1cm当たりの抵抗率（見掛線抵抗率）で表した時、数 Ω/cm から数ギガ Ω/cm の範囲で制御することで、帯電防止用繊維、発熱繊維などの各種用途への展開を目指している。

本稿では、CNT液の粘度、CNTECの導電性及び発熱性の評価、並びにCNTECを用いた製品開発について報告する。

2. 実験方法

2.1 粘度と加工性との関係

CNT液の粘度と加工性能との関係について調べた。

コーンプレート型回転粘度計（米国ブルックフィールド社製 HBDV-II + Pro CP, スピンドル: CPE-40）を用いて、50~200rpmの回転数でせん断速度と液温度（5~30℃）との関係の評価した。CNT液は、CNTが0.1から4%w/v分散液にポリウレタン（PU）エマルジョンを添加したCNT+PU樹脂分散混合液を試験液とした。

加工前の原糸の質量に対して、試験液を付着した直後（乾燥前）のCNTEC質量（原糸の質量を含む）の百分率をピックアップ率とした。加工前の原糸の質量に対して、原糸に試験液付着後に乾燥したCNT樹脂皮膜質量（原糸質量を除く）の百分率を皮膜質量とした。

2.2 周辺温度変化による導電性

CNTECを低温恒温恒湿器（日立アプライアンス(株)製 EC-85MHPS）内に設置して、-40℃から+100℃まで1℃/minの昇温速度で加熱した時のCNTECの抵抗変化について、微小電流計（株エーディーシー製 8340A）を用い、2端子定電圧印加法³⁾により、サンプリングレート1S/minで印加電圧DC1V時の繊維の抵抗値の変化を調べた。CNTECの他に銀めっき繊維、硫化銅吸着アクリル糸、及び炭素繊維を比較対象試料とした。

2.3 発熱性

*1 三河繊維技術センター 開発技術室 *2 尾張繊維技術センター 加工技術室

2.3.1 コーティング加工斑の可視化

糸のコーティング加工斑を複数本同時に評価するため、プログラマブル電源（株式会社エヌエフ回路設計ブロック製 EC1000S）装置と熱画像装置（株式会社チノー製 CPA-SC620）を用いて、熱画像による加工斑の可視化を検討した。

ベークライト板中空枠の両端に銅箔テープを添付した後、100本のCNTECを10cmの電極間に並列に並べて評価した。電極部と試料との接触抵抗の低減策として、電極銅箔上面の繊維に導電塗料を塗布して接触抵抗を十分小さくした。評価糸束を水平に設置して、印加電圧を変化させた。この時の試験片の発熱状態を熱画像装置にて観測した。

2.3.2 CNTEC 及び CNTEC 織物の発熱温度と抵抗との関係

CNTEC 及び CNTEC 織物に、電源装置の電圧を DC0 ~100V まで 10V 間隔にて 10 分間隔でステップアップして印加した。この時の発熱温度、電圧、電流、抵抗、消費電力を測定した。発熱温度は、繊維表面の放射温度を熱画像装置により測定し、測定面積のうち最高温度を発熱温度とした。

CNTEC は、線抵抗が約 $1 \sim 5 \times 10^3 \Omega/cm$ の物を用いた。前項と同様にベークライト製中空枠に固定された CNTEC の糸束を電極間距離 10cm で、200 本平行に並び、設置面より約 5cm 空間を設けて枠を水平に置いた状態で測定した。

CNTEC 織物は、組織が 1/4 朱子で、緯糸密度が 151 本/10cm 緯糸（CNTEC）、経糸が未加工ポリエステル糸からなるものを用いた。この織物の両端に導電ペーストと銅箔テープにて電極を形成して試験片とした。試験片の大きさは、電極間距離（緯糸方向）29.6cm × 電極幅（経糸方向）31.3cm とした。これを発砲ポリクロロプレンシート上に空間を設けず直接水平に置き、枠等で固定せずに測定した。

2.4 評価値のフィードバックと製品開発

CNT 液の粘性、導電性、及び発熱性に関する評価結果を、CNTEC 加工工程に反映し、各種製品開発に寄与する。

3. 実験結果及び考察

3.1 粘度と導電性との関係

図 1、図 2 に示す様に、CNT 液はニュートン性流体に近く、せん断速度による粘度の影響は少ない。また、温度が上がると粘度は下がる。希釈 CNT 液（0.5%）は 4% よりも低粘度になることが分かった。

CNTEC の線抵抗を可変するためには、①CNT 液中の CNT 濃度、②糸への CNT 液付着量の調整が必要となる。特に CNT 液付着量は、糸の濡れ性、液の表面張力、糸

速度、ローラー速度、温度、液のピックアップ量、液粘度等様々の要因に依存する。実際の加工工程では高速微振動による液温上昇や季節による液温の変動がある。

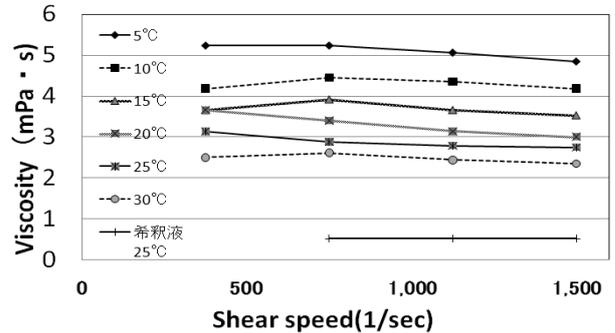


図 1 CNT 液の粘度特性

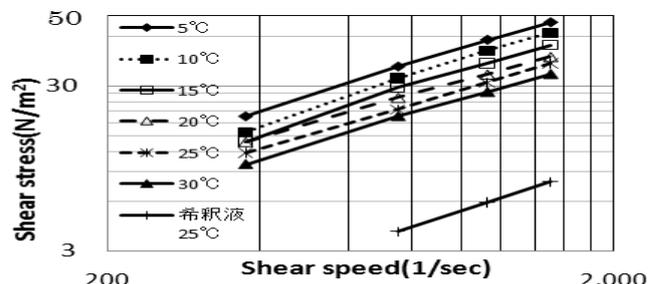


図 2 CNT 液のせん断速度とせん断応力

CNT 液の粘度結果をコーティング加工工程に反映し、CNTEC の線抵抗が $10^3 \sim 10^9 \Omega/cm$ に制御できる加工条件を確立した（表 1）。

表 1 加工条件と導電性

CNTEC 線抵抗 (Ω/cm)	CNT 液の濃度 (% w/v)	ピックアップ率 (%)	皮膜質量 (% w/w)
10×10^3	4.0 + PU	180	20
}	}	}	}
10×10^9	0.1 + PU	150	7

3.2 周辺温度変化による導電性

図 3 に 20°C における糸の線抵抗を 100 とした時の周辺温度変化による抵抗値変化率を示す。

CNTEC は、温度上昇とともに抵抗が減少することが分る。CNTEC の各温度における抵抗温度係数(Temperature Coefficient of Resistance : 以下「TCR」と記す)を計算すると図 4 のとおりである。

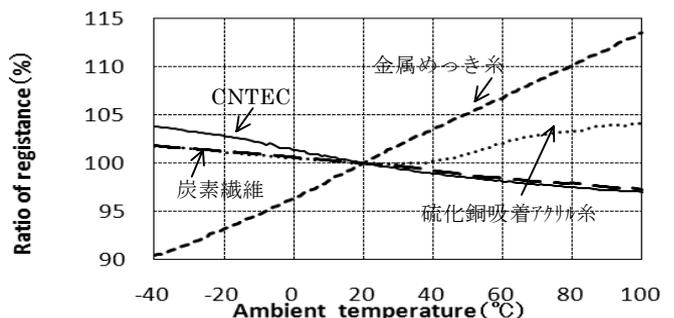


図 3 周辺温度変化による線抵抗の相対比較

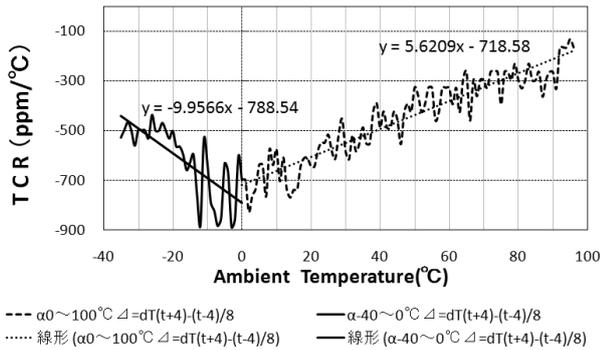


図4 CNTEXの抵抗温度係数の変化

一般に、メッキ繊維等金属の TCR は、温度の上昇に伴って正の温度係数 (Positive temperature coefficient (PTC)) となる。カーボン等の半導体では温度の上昇に伴って伝導帯のキャリアの量が増加するため、負の温度係数 (Negative temperature coefficient (NTC)) となる。

実際 CNTEC のコーティング被膜の比抵抗は約 $10E-1\Omega \cdot cm$ である。比抵抗の値は、金属系繊維 $10E-6\Omega \cdot cm$ や炭素繊維 $10E-3\Omega \cdot cm$ 等の比抵抗 (体積抵抗) と比較すると2桁から5桁程大きい。このことから考察すると、

- ①CNT コーティング被膜の実測の比抵抗の値が半導体領域にあること。
- ②導電素材の CNT が炭素繊維と同様にカーボン系材料であること。

この理由から、CNTEC の TCR が NTC 特性を示すことは理論的にも合致する。

各温度における TCR の値は図4のとおりで、実測値に基づく TCR の線形近似式は下式のとおり計算できる。

- (1) t が $0 \sim 100^\circ C$ の場合 $\alpha_{0 \sim 100^\circ C} = 5.6209t - 718.6$
 - (2) t が $-40 \sim 0^\circ C$ の場合 $\alpha_{-40 \sim 0^\circ C} = -9.9566t - 788.5$
- (但し、 α : 温度係数 (ppm/°C) t : 周辺温度 (°C))

これらの結果から、例えば、 $20^\circ C$ で 200Ω の CNTEC 織物を印加電圧 $100V$ で $100^\circ C$ に発熱した場合の抵抗と消費電力の推定値を表2に示す。

表2 抵抗と消費電力

抵抗温度係数 (ppm/°C)	印加電圧 (V)	電気抵抗 (Ω)	消費電力 (W)
-500	100	192	52.1

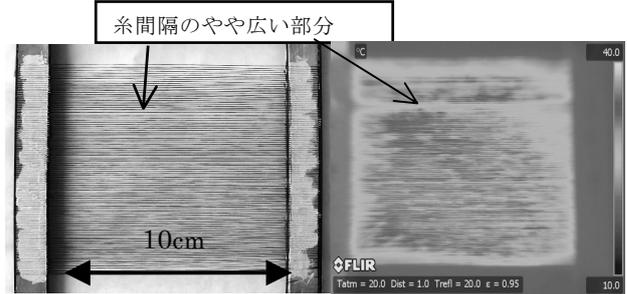
3.3 発熱性評価

3.3.1 コーティング加工斑の発熱による可視化評価

評価用糸束の光学写真と電圧印加後の発熱時の熱画像の結果の一例を図5に示す。

図5から、隣接糸相互の間隔の広い個所が低温状態を示し、糸の加工斑を発熱性による評価で置き換えることは出来なかった。糸束の発熱状態は、マクロ的な糸配列

の粗密、熱画像装置の分解能、周辺温度の影響、試料の設置状態等の影響が大きい。このため、糸加工斑の評価には不適切であることが分かった。



(左側: 光学写真 右側: 熱画像)

図5 コーティング加工斑の可視化例

糸の加工斑の評価法としては、糸1本毎の各線抵抗を評価することが直接的で最も有効と思われる。

しかしながら、糸を試作枠上に並列状態で一定間隔に並べた評価用糸束は、織物の導電性及び発熱特性のマクロ的評価に対しては有効であると考えられる。即ち、製織せずに織物状態の導電性・発熱性をシミュレーション出来るメリットがある。

3.3.2 CNTEC 及び CNTEC 織物の発熱温度と抵抗との関係

CNTEC 織物の電流と電圧 (I-V 特性) との関係、抵抗変化、電圧と発熱温度・消費電力 (P-V 特性) との関係を図6、図7に示す。発熱によって CNTEC 織物の抵抗は下がり、TCR は NTC 特性を示す。

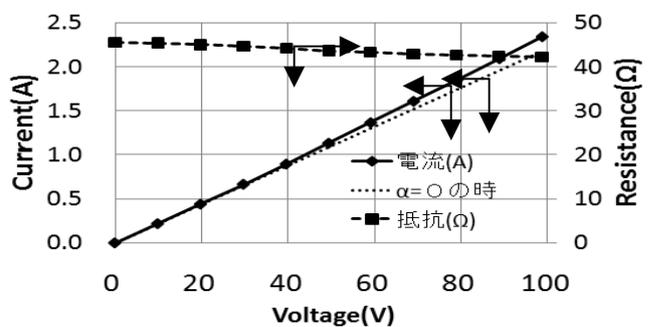


図6 CNTEC 織物の I-V 特性と抵抗

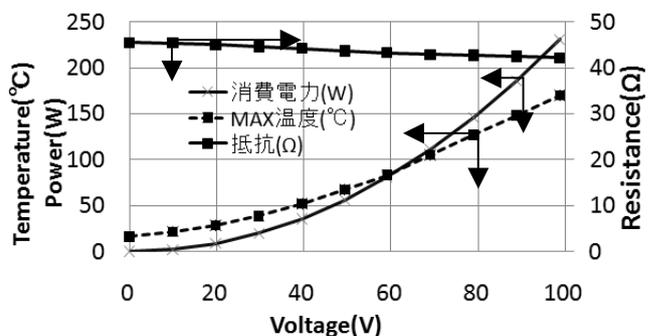


図7 CNTEC 織物の T-P-V 特性と抵抗

MAX 温度は、電圧印加 10min 後に、熱画像で計測した最高温度の値を示す。

CNTEC と CNTEC 織物との抵抗変化率を比較した結果を図 8 に示す。

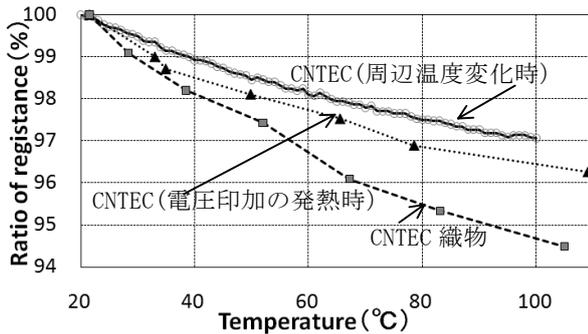


図 8 CNTEC と CNTEC 織物の抵抗値変化率の比較

CNTEC 織物の方が CNTEC よりも抵抗変化率が大きい。また、CNTEC (糸) の場合、周辺温度を変化させた時よりも電圧印加の発熱時の方が、抵抗変化率が大きい。

糸と織物との抵抗変化率の差が生じる要因としては、試験片の熱収縮が起因すると推測される。CNTEC は、ベークライト板等の固定枠にセットされているので、糸収縮を無視できる。一方、織物の場合には枠などに固定されていない。初期印加の発熱時には CNTEC の緯糸方向に最大 10% 近く熱収縮が生じる。このため、電極間距離が熱収縮に伴い狭くなり、抵抗がより低くなると考える。

CNTEC (糸) の場合、周辺温度変化と発熱時との間で差が生じる要因としては、温度の測定法が異なることに起因すると推測される。熱画像による測定温度は実際の繊維内部温度より低い温度となるため、同一温度では印加発熱温度は測定値以上になっていると考える。

抵抗温度係数を比較すると、表 3 のとおりとなる。

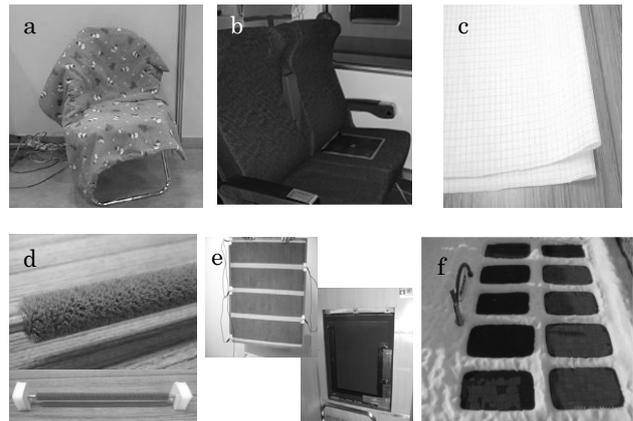
表 3 糸と織物の抵抗温度係数

試料	抵抗 (Ω)		抵抗値変化率 (%)	抵抗温度係数 (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)
	20 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$		
CNTEC(糸)	188.7	182.0	96.4	-360
CNTEC 織物	45.4	42.9	94.6	-660

3.4 評価値のフィードバックと製品開発

上記結果を加工工程にフィードバックした結果、CNTEC の線抵抗を $10\text{E}+3 \sim 10\text{E}+9 \Omega/\text{cm}$ の範囲で可変出来る加工技術を確認し、新規導電性繊維を開発出来た。

そして、用途に応じた線抵抗の CNTEC を用いて各種製品化への検討を共同研究企業とともに行った結果、図 9 に示す製品を開発した。



a 発熱膝掛け、b 着座センサー、c 帯電防止布帛
d 複写機除電ブラシ e 水タンク凍結防止用ヒーター
f 融雪マット

図 9 CNTEC による開発製品例

4. 結び

本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) CNT 液はニュートン性流体に近く、せん断速度による粘度の影響は少ない。
- (2) 線抵抗が $10\text{E}+3 \Omega/\text{cm}$ の CNTEC の $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の平均抵抗温度係数は約 $-500 \text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ である。
- (3) CNTEC 織物を発熱体として利用した時、熱収縮等に起因して CNTEC よりも更に抵抗温度係数は負になり、抵抗は小さくなる。
- (4) 糸のコーティング加工斑の可視化方法として、発熱性に置換えた熱画像での評価は出来なかった。
- (5) 評価結果を加工工程にフィードバックして、最適コーティング加工条件を確立した。
- (6) CNTEC を用いた発熱体、帯電防止製品、センサー等の各種応用製品の試作開発を行った。

付記

本研究は、平成 21 年度の経済産業省委託の「地域イノベーション創出研究開発事業」の「カーボンナノチューブのコーティング技術による新規導電繊維の研究開発」にて、北海道大学大学院地球環境科学研究院古月研究室、クラレリビング(株)、茶久染色(株)、松文産業(株)との共同研究により実施した内容の一部である。

文献

- 1) 特開 2007-39623、特願 2007-225841
- 2) 特開 2007-225966、特開 2008-224821
- 3) American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC), Test Method 84-2005 Electrical Resistance of Yarns