カーボンナノチューブのコーティングによる導電繊維「CNTEC」の開発と安全性に関する課題

Development and Risk Assessment of Electro-Conductive Fiber “CNTEC” by Carbon Nano-Tubes Coating
秋 庭 英 治

初めに

カーボンナノチューブ(CNT)は、1991年に日本で発見されて以来、その優れた機械的特性、導電性能、帯電防止性能、電磁波・磁気遮蔽性能、熱安定性などの特性を活かすべく、様々な用途や製品への利用が試みられている。しかし、CNTは、カーボンナノチューブ間のファンデルワールス力によって凝集が生じ易く、それに伴ってカーボンナノチューブが集合した“バンドル構造”(結束構造)を形成してしまうため、カーボンナノチューブ本来のナノオーダーのサイズメリットや、上記の優れた機械的特性、電気伝導率、熱安定性などを十分に活かせていないのが実状である。

当社は、茶久染色株式会社および松文産業株式会社と共同で、北海道大学古月文志教授の指導の下にCNT均一水分散技術を応用して、CNTのコーティングによる導電繊維「CNTEC(シーエヌテック)」の開発に成功した。本プロジェクトは、平成20、21年度地域イノベーション創出研究開発事業に採択されており、北海道大学、茶久染色、松文産業、愛知産業技術研究所、クラレリビングの5団体による産官学コンソーシアムとして進めている。本稿では、このCNTネットワーク形成による新規導電繊維「CNTEC」の製造方法、特徴および用途開発、そして安全性に関する課題について紹介する。

1. CNT均一分散技術開発

基本技術は、北海道大学大学院 地球環境科学研究院 総合化学部門環境修復分野の古月文志教授の開発による、CNTの均一水分散技術である^{1,2)}。

CNTは通常、凝集体として存在する。CNTの凝集はその表面原子が配位的に不飽和で有る為、隣接同士に配位して、ファン・デル・ワールス力による安定化エネルギーを獲得する事によって起きる。本製造では分子内に正電荷及

び負電荷を同時に持っている両性界面活性剤を分散剤として用いており、これがCNT凝集体の表面で自己組織化し、両性イオン分子膜を形成する。CNT凝集体を覆う両性イオン分子膜は、双極子間の強い静電的相互作用によって、他のCNT凝集体を覆う両性イオン分子膜と静電的に結合し、この結合力がCNTの凝集に打ち勝つことができる。この方法は汎用のビーズミルで行う事ができ、特殊な装置を必要としないため工業生産に適しているといえる。

このCNT水分散液にバインダーを配合しコーティング用原液とすることができる。この際、この両性界面活性剤は、極性のあるバインダーの使用に対しても安定である為、繊維素材別に接着性・耐久性の良好なバインダーの選択肢も多くなるという利点もある。

2. CNT精密コーティング技術開発

CNTコーティングによる導電糸の開発に際し、この導電繊維を用いた繊維製品の取り扱い性、柔軟性、汎用性を考慮し、ベースとなる繊維素材としてポリエステルマルチフィラメントを採用した。この場合、構成する単糸全てに均一で安定したCNTコーティングが必要となる。

マルチフィラメントへのコーティングにあたり、伝統的な糸染色技術の一つである、糸プリント方式を基本とした技術開発を進めてきた。ただし従来方式のままでは、バインダー入りのCNT分散液は、マルチフィラメントの表面に付着するのみであり、糸束芯部にまで液を浸透させることができなかった。これは、加工液の粘度が高くなるとさらに困難になる。そこで、CNT分散液と糸との接触時に、その部分の糸に特定周波数の微細振動を与える事で、糸束芯部への浸透性が上がり、さらに過剰に付与された分散液が振り落とされる事で、糸表面に均一した塗膜を作成させる手法を確立した。本手法により、剥離強度対策として有効であるものの粘度の高く使用しづらい高強度のバインダーの使用も可能となった。(写真1)

繊維の電気抵抗値は、繊維表面に付着し固化したバインダー中に含まれるCNTの量、つまり単位面積あたりのネットワークを形成するCNTの量に比例する。CNTが高濃度であるほど低い電気抵抗値となり、CNT分散液の濃度の設定によって、これを付与する繊維の電気抵抗値を設定することができる。さらにその電気抵抗値は上記の均一コーティング技術により、バラツキの少ない安定したも

EIJI AKIBA
クラレリビング(株) 研究開発部 部長
〒530-8611 大阪市北区梅田1-12-39
Tel: 06-6348-9365 Fax: 06-6348-9960
〈専門〉溶融紡糸、繊維加工
〈趣味〉山海の散策、グラフィックデザイン

のとすることができる。また、バインダー定着のためには乾燥・熱処理が必要であり、高温炉で一定時間熱を与え定着させる高温キュアリングを行う事で、より強いバインダー固化皮膜を形成し、剥離などの耐摩擦脱落性、洗濯耐久性の向上に繋げることができる³⁴⁾。

写真1 糸プリントによるCNTコーティング糸

3. 新規導電繊維の開発

CNTの均一分散技術およびCNTの精密コーティング技術により、種々の導電糸の開発を行ってきた。その幾つかの事例を紹介する。

3.1 帯電防止布帛用導電繊維

一般的な導電繊維は導電カーボンを用いたものであり、ポリマー練り込みによる溶融複合紡糸手法、あるいはモノフィラメントへのコーティング手法によって生産されている。これらの手法では、導電カーボンはその導電層中に10%を超える高濃度で導入する必要がある、製造上の制約からその単糸繊度は5dtex以上と比較的太いのが現状である。また、導電繊維の電気抵抗値には適正值があり、高すぎる場合には効率的な静電気の分散やコロナ放電を起こしにくく、低すぎる場合には、該導電繊維に蓄積する電荷量が大きくなりすぎ、再放電の際のエネルギー放出量が多く好ましくない。適正な範囲は $10^5 \sim 10^{10} \Omega/\text{cm}$ とされており、特に $10^5 \Omega/\text{cm}$ 台の抵抗値が最適である。

我々は、ソフトな風合いと伸縮性を持つ導電繊維とするために、24dtex-24filの単糸繊度1dtexのポリエステルマ

表1 「CNTEC」導入生地洗濯耐久性

試験項目	原布	100回洗濯後***
表面漏洩抵抗値*(Ω)	7.7×10^5	1.6×10^7
摩擦帯電電荷量**($\mu\text{C}/\text{m}^2$)	3.0	4.4

*JIS L 1094-1997 参考法による **JIS L 1094-1997 による
***JIS L 0217 105 法による

写真2 「CNTEC」単糸表面写真

ルチフィラメント加工糸をベースとして用いた。目標とする $10^5 \Omega/\text{cm}$ 線抵抗値は、安定した特定濃度のCNT分散液を用い、合わせて剥離に強いバインダーを用いることにより高耐久性の導電繊維を開発した。単糸の表面にはCNTを含む導電層が形成されており、糸長方向の安定した導電性から良好なCNTネットワークが形成されていることがわかる。(写真2) 実際にこの導電繊維を167Dtex ポリエステルマルチフィラメント加工糸と交撚し、167Dtex ベースのツイル生地で5mm 間隔でグリッド状に組み込み、生地の洗濯耐久性を評価した。生地は良好な表面抵抗値および摩擦帯電電荷量を示し、100回洗濯後も維持していることが判明した。JISの定める防爆仕様帯電防止布帛の摩擦帯電電荷量の基準は $7.0 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以下であり、100回洗濯後もクリアしている。(表1)

3.2 「ベクトラン」導電繊維

ポリアリレート繊維の一つである、クラレの「ベクトラン」を使用し、我々の開発したCNT精密コーティング技術により導電繊維を開発した。繊維表面にCNTのネットワークが良好に形成されており(写真3)、安定した $10^4 \Omega/\text{cm}$

写真3 CNTコーティングした「ベクトラン」導電糸

表2 CNT コーティングした「ベクトラン」導電糸の物性と摩擦堅牢度

銘柄	「ベクトラン」(HT)		1670T/300f
物 性	破断強度	cN/dtex	24.0
	ヤング率	cN/dtex	485
	破断伸度	%	4.0
導 電 性	線抵抗値	Ω/cm	1.4×10^4
摩 擦 耐 久 性	100 回	Ω/cm	2.3×10^4
	200 回	Ω/cm	2.9×10^4
	300 回	Ω/cm	2.7×10^4

cm 線抵抗値とともに、良好な摩擦耐久性を示している。ポリアリレート繊維の導電繊維は前例がなく、今後の用途開発が期待される。(表2)

3.4 非金属電線

CNT 自体は金属なみの抵抗値を持ち、CNT が本来金属なみの導電性を有することから、当初よりそのネットワークにより金属電線の代替となる非金属電線を目指し、より低い抵抗値を目指してコーティングの検討を行ってきた。現在 $10^3 \Omega/\text{cm}$ のレベルながら、この導電糸を用いて、金属センサー代替としての検討も行っている。武蔵工業大学にて、筋肉埋め込み型慢性筋電電極として評価を行い、従来屈曲により破断しやすかった金属線センサー代替として、微弱な筋電をピックアップすることができることが判明した。今後さらに低抵抗値を目指し、現行の金属電線と比較して、軽量コンパクト、高い耐屈曲疲労性をメリットとする非金属電線の開発を目指す。

3.5 発熱布帛用導電繊維

$10^3 \Omega/\text{cm}$ の線抵抗値を有する CNTEC はこれ自体、通電による発熱挙動を示す。この導電糸を緯糸に配置し、経糸をレギュラーポリエステル加工糸とした織物にて、緯糸に電荷をかけることで生地全面が発熱する面状発熱体を開発することができた。(写真4)到達温度は印加電圧と生地の幅で調整ができ、軽量コンパクト、高い耐屈曲疲労性、全面発熱性を特徴とする⁵⁾。

この生地を用いて、鉄道車両用材料燃焼試験をクリアす

写真4 全面均一発熱する面状発熱体

る面状発熱体を作成し、1月末～3月半ばまでの期間、JR北海道の流水ノロッコ号(知床斜里～網走)にて水タンクに取り付け、凍結防止のモニター評価を実施した。最低気温 -20°C の環境下、良好に凍結防止の効果を発揮することができた。

4. CNT の安全性

最近、CNT が中皮種を引き起こす懸念があると報道され、CNT 原体を扱う研究現場や生産現場でのリスク管理、また CNT を利用した商品のリスク管理が問題となっている。現在、欧米を中心に国際的に急速に進行しており、実際の暴露試験による危険性のデータも蓄積されている。ISO でのナノ素材に関する健康・安全・環境に関する標準化が進んでおり、OECD にても工業ナノ材料に関する作業部会にて各国の情報を集約している。国内でも、ナノ素材に関し、厚生労働省、経済産業省、環境省、内閣府も各々検討会、研究会を発足している。産総研では、ナノ材料の社会受容促進のための情報の利用および伝達のための研究を行っており国内外情報の発信元として機能している。これらの情報に目ざとくあり、CNT の社会受容のレベルを見極めながら、本研究の CNT 繊維製品を提案して行きたい。また、CNT 原体そのものでなく、CNT 付与製品からわずかに脱落する CNT 複合体のリスク評価についても、検査機関による客観的なデータ採取を行って行きたい。

終わりに

CNT の持つ様々な特性はネットワークを形成して初めて発揮され、そのためには CNT を単体均一分散させる技術が必須である。我々は、CNT 均一分散液を利用し、マルチフィラメントの単糸すべての表面への精密コーティングによる CNT ネットワーク形成に成功し、CNT の導電特性を1次元の繊維で再現することができた。今後さらに、CNT 分散技術と精密コーティング技術により、CNT の持つ導電性能を繊維で再現した CNTEC を用いて、各種の素材開発・用途開発を進めてゆく所存である。

参考文献

- 1) 特開 2007-39623 (P2007-39623A) カーボンナノチューブ分散ペースト、カーボンナノチューブ分散溶液およびその製造方法：古月文志

- 2) 「Disassembling Single-walled Carbon Nanotube Bundles by Dipole/Dipole Electrostatic Interactions」
Bunshi Fugetsu, Wenhai Han, Chemistry Letters Vol. 34, No.9, 1218 (2005)
- 3) 特願 2007-225966 カーボンナノチューブを付着した合成繊維、合成繊維糸または繊維構造体およびそれらの製造方法：古月文志、秋庭英治
- 4) 特願 2008-224821 カーボンナノチューブが付着した導電性繊維、導電性糸、繊維構造体およびそれらの製造方法：古月文志、秋庭英治、蜂矢雅明
- 5) Carbon 47 (2009) 527-544 Bunshi Fugetsu, Eiji Akiba, Masaaki Hachiya, Morinobu Endo