一般報文

(平成4年12月16日受理)

制電性発現に必要な導電繊維の臨界導電性

鐘紡(株) 繊維技術室 松井 雅男
合繊研究所 堤 英伸

The Critical Conductivity of Electro-Conductive Fibers to Obtain a Good Antistatic Performance

Masao Matsui ^{*1} and Hidenobu Tsutsumi ^{*2}

^{*1} Administration of Fiber Technology, Kanebo, Ltd., Dojimahama 1-2-6, Osaka, 530 Japan

^{*2} Research Center for Synthetic fibers, Kanebo, Ltd., Hofu, Yamaguchi, 747 Japan

Abstract: It is well known that there may be a critical conductivity which gives a good antistatic performance to electro-conductive fibers (ECF). However, in the past, this critical point was not clear because there was no accurate evaluation system to measure the antistatic properties. The authors recently developed a new measuring apparatus, (KB-system), which has excellent accuracy and reliability for evaluating the anti-static performance of fabrics. By using the KB system, the critical point has been determined to be $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ for both carbon black-applied ECF and metallic oxide (semiconductor)-applied ECF. This value is one hundred times greater than that of antistatic fibers prepared by using antistatic agents. The results show the existence of essential difference in discharging mechanisms for ECF and antistatic fibers.

(Received December 16, 1992)

1. 緒 言

導電繊維は、周辺に帯電した物体があると電極となってコロナ放電(先端放電)を起し、生じた空気イオンが帯電を中和・除去する。この除電作用により、繊維製品中に導電繊維を少量(0.01~1%程度)混用して、優れた帯電防止(制電)性を与えることが出来る。導電繊維が上記制電作用を示すに必要な、導電性の臨界値が存在することは当然予想される。しかし、従来の制電性の測定法が正確さと信頼性に著しく劣るため、導電繊維の正確な臨界導電性については、ほとんど知られていなかった。

著者等は、制電繊維[1]及び導電繊維[2]及びその応用製品の開発に当り、従来の制電性測定法の不正確さを痛感し、新しい装置「KBシステム」を開発し、その信頼性が従来法よりもはるかに高いことを実証し、また測定値に及ぼす各種要因について詳細に検討し報告[3-8]した。更に著者等は、同装置を用いて、導電繊維の臨界導電性を初めて明らかにした図1を、日本特許[13]及び米

国特許公報[14]に示した。図1は、金属酸化物導電粒子を応用した導電繊維の、延伸倍率とその電気抵抗(体積抵抗率)との関係(曲線C5)、及び延伸倍率と、導電

Fig. 1 Correlation between draw ratio, resistivity and antistatic performance in USP 4, 420, 530 (1983).

繊維を約 6 mm 間隔で交編したナイロン 6 編物の摩擦帯電圧との関係 (曲線 C 6) を示す。曲線 C 6 が示すように、延伸倍率 2.5~3.0 倍の間で摩擦帯電圧が大きく変化し、この領域が導電繊維が制電性を示すか否かの境界 (臨界) である。この臨界領域の電気抵抗は、曲線 C 5 に見るように、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。しかしその後の実験で、図 1 のデータ、特に臨界値に若干の疑問が生じたので、更に信頼性の高いデータを得るために、本実験を計画した。

2. 実 験

2.1 導電繊維

試料導電繊維は、表 1 に示すように、導電粒子としてカーボンブラック (炭素粒子、直径約 50 nm) を応用した A 形 [2, 12] と、金属化合物半導体粒子 (直径約 0.3 μm) [14] を応用した B 形 [2, 12] の 2 種の導電性複合繊維を用いた。導電性複合繊維は、導電粒子を混合したポリマーからなる導電成分と、通常の可紡性ポリマーか

らなる保護成分とが複合 (接着) してなるもので、詳細は文献 [1, 2, 12] を参照されたい。導電成分中の導電粒子の混合率、導電成分/保護成分の複合比率、延伸倍率な

Table 1 Two Types of Electro-Conductive Fibers (ECF) Used for the Experiments

Type	Conductive Particle	Matrix polymer	Protective component	Cross section
A (Black)	Carbon black	PA 12	PA 12
B (White)	Metallic oxide	Polyethylene	PA 6

- Black portion of the cross section shows the conductive component
- Hatched portion of the cross section shows the protective component
- PA 12: Polyamide 12 (Nylon 12), PA 6: Polyamide 6

Table 2 Typical Producing Conditions for ECF, Resistivity of the ECF, and Frictional Static Charge of Knitted Fabrics Made of PA 6 filaments and ECF

Sample	Conc. of Particle (%)	Conjugate ratio	Draw ratio	Thickness (dtex)	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Frictional charge (kV)
Type A						
A1	37.5	1/10	2.37	11.0	4.1×10^0	1.89
A2	37.5	1/10	3.93	9.0	1.4×10^2	1.89
A3	30.0	1/10	2.37	6.8	9.5×10^2	1.90
A4	30.0	1/10	2.93	6.7	4.8×10^4	2.30
A5	27.5	1/2	2.37	7.0	1.8×10^6	2.37
A6	25.0	1/1	2.37	6.7	1.5×10^7	3.09
A7	25.0	1/1	2.37	6.7	5.0×10^8	4.72
A8	25.0	1/1	2.63	6.7	1.2×10^{10}	14.00
Type B						
B1	75.0	1/10	1.00	16.7	9.2×10^2	1.90
B2	75.0	1/10	2.37	7.0	8.1×10^2	1.96
B3	75.0	1/10	2.50	6.7	1.2×10^4	2.00
B4	75.0	1/10	2.70	6.2	1.1×10^4	1.99
B5	75.0	1/10	3.00	5.6	4.6×10^4	2.00
B6	75.0	1/10	2.37	7.0	1.8×10^9	5.50
B7	75.0	1/10	3.00	5.6	7.0×10^{10}	12.00

- PA6: Polyamide 6 (Nylon 6)
- Conjugate ratio: conductive component/protective component (vol.)
- Resistivity: Volume resistivity (specific resistance) of conductive component measured with DC 1 kV
- Frictional charge: Frictional static charge (peak) measured by JIS L 1094 (1988)
- Concentration of particles: % by wt.

どの条件を変えて、表2及び3に示す導電性の異なる各種の導電繊維試料を作製した。

2.2 制電性（摩擦帯電圧）の測定

市販のナイロン6の233デシテックス (dtex)/54フィラメント巻縮糸（仮撚糸）を用い、シリンダー直径85 mmの編機で丸編物（編構造：平編）を製造する。その時10回転毎に1回、上記ナイロン巻縮糸に約22 dtex/3フィラメントの導電繊維1本を合せて編込み、約7 mm間隔で導電繊維が混編（混用率約0.9%）された編物を得る。同様に市販ポリエステル250 dtex/72フィラメントの仮撚糸を用い、導電糸を約7 mm間隔で交編した試料編物を得る。これらの編物をJIS L 1094 (1988) に準じて洗濯、すすぎ、乾燥し、測定室にて24時間調湿した後、著者等が開発したKBシステム[3-8]によって制電性を測定した。

すなわち上記方法で調整した試料編物の試験片を、実験室モデルKBS-1型機[3]の直径7 cmの円孔を有する金属板ホルダーに取付け、木製の摩擦台上で、摩擦布でカバーした黒板ふき状の摩擦子を用い、10回手動摩擦

する。摩擦後すみやかにアームを回転させ試験片を検出器の前に移動し、摩擦帯電圧とその減衰曲線を記録計で記録する。記録された曲線の最大値を摩擦帯電圧とする。摩擦帯電圧（制電性）の測定は、同一試料について1回おこなっただけだが、KBシステムは変動率（CV）が通常5%程度以下で信頼性は充分である。用いたKBシステムは、JIS L 1094 (1988) に参考法「摩擦帯電放電曲線測定法」として記載される一方、特許登録[9]されている。JIS参考法に留ったのは、当時普及率が低かったためである。

摩擦布は、上記JISに準じた綿布及び羊毛布を洗濯・調湿して用い、ナイロン試料編物に綿布を、ポリエステル試料編物には羊毛布を用いた。測定室の温湿度は上記JISの20℃、40%RHとは異なる25℃、33%RHとしたが、この領域では制電性や導電性には両条件に大差はなく、25℃、33%RHの方が、信頼性が高い[6]。

2.3 導電性（電気抵抗）の測定

上記制電性の測定後、試料編物を解編して導電糸を取り出し、切断して両端に導電性接着剤（藤倉化成株）「ドー

Table 3 Typical Producing Conditions for ECF, Resistivity of ECF, and Frictional Static Charge of Knitted Fabrics Made of PET Filaments and ECF

Sample	Conc. of particle (%)	Conjugate ratio	Draw ratio	Thickness (dtex)	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Frictional charge (kV)
Type A						
A9	37.5	1/10	2.98	9.0	1.8×10^1	— 2.45
A10	30.0	1/10	2.37	6.8	1.9×10^3	— 2.59
A11	30.0	1/10	2.63	8.3	1.4×10^4	— 3.00
A12	30.0	1/10	2.93	6.7	1.7×10^5	— 2.77
A13	27.5	1/2	2.37	7.0	7.4×10^6	— 3.25
A14	25.0	1/1	2.37	6.7	2.4×10^7	— 2.83
A15	25.0	1/1	2.63	6.7	1.8×10^9	— 10.50
A16	25.0	1/1	2.70	6.7	3.7×10^9	— 10.13
Type B						
B8	75.0	1/10	1.00	16.7	9.2×10^2	— 2.90
B9	75.0	1/10	2.37	7.0	8.1×10^2	— 2.45
B10	75.0	1/10	2.50	6.7	4.6×10^3	— 2.90
B11	75.0	1/10	2.70	6.2	1.2×10^4	— 2.96
B12	75.0	1/10	2.37	7.0	1.1×10^5	— 5.50
B13	75.0	1/10	3.00	5.6	1.9×10^9	— 7.31

・ PET: Polyethylene terephthalate

・ Conjugate ratio: conductive polymer/protective polymer (vol)

・ Resistivity: Volume resistivity (specific resistance) of conductive component measured with DC 1 kV

・ Concentration of particle: % by wt.

・ Frictional charge: Frictional static charge (peak) measured by JIS L 1094 (1988)

タイト」D550)で金属導線を固定し、高抵抗測定器(横河ヒューレットパッカード(株)製4329A型)を用いて電気抵抗を測定する。試料導電繊維の長さは10 cm、織度は約22 dtex/3フィラメント、印加電圧は直流1 kV、測定室温湿度は25℃、33%RHである。電気抵抗の測定は同一試料について5回繰返し、平均値を算出した。導電繊維の電気抵抗、長さ、及び繊維の長さ・重量・密度・複合比から算出した導電成分の断面積とから、式1によって体積抵抗率 ρ を算出した。

$$\rho = R \frac{S}{L} \quad (1)$$

ここで R :電気抵抗 (Ω)

S :断面積 (cm^2)

L :長さ (cm)

3. 結果及び考察

3.1 導電性と制電性の関係—臨界導電性

製造条件、すなわち導電粒子(カーボンブラック及び金属酸化物)の混合率(濃度)、複合比、延伸倍率などをえて得た各種導電繊維の制電性と導電性を表2及び3に示す。表2は、導電繊維をポリアミド6(ナイロン6)の母体編物に一定(7 mm)間隔で交編したものであり、表3は母体がポリエステル編物の場合である。表の抵抗率は、導電繊維の導電成分の体積抵抗率(比抵抗)であり、摩擦帯電圧は摩擦直後の最大帯電圧である。勿論、摩擦帯電圧が低いほど、その編物に混用された導電繊維の制電性が優れる。

図2及び3に、いくつかの試料の帯電圧とその減衰曲線の例を示す。

表2及び3に示したタイプAの導電繊維16種及びタイプBの導電繊維13種計29種の電気抵抗(体積抵抗率)と、それを7 mm間隔で交編したポリアミド及びポリエステル編物の摩擦帯電圧(最大値)との関係を、図4に示す。図4に明らかのように、1つの例外(B12)を除いたすべてのデータは大略1つのマスターカーブを形成している。導電繊維が優れた制電性を示す体積抵抗率 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の領域では、編物の母体繊維がポリアミド6の場合、摩擦帯電圧は約2 kVの一定値を示し、母体繊維がポリエステルの場合は、同じく約2.8 kVを示す。また導電繊維を混用した編物の摩擦帯電圧の急激な増加が見られるのは、導電繊維の体積抵抗率が $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 付近である。すなわち導電繊維の導電性臨界値は、導電成分の体積抵抗率 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ で、それ以上の抵抗値では導電繊維は制電性を失うのである。なお、制電性が全く認められない領域、すなわち導電繊維の体積抵

Fig. 2 Typical frictional static charge and discharge curves of Nylon 6 fabrics containing A type ECF with various levels of conductivity (volume resistivity, $\Omega \cdot \text{cm}$).

Fig. 3 Typical frictional static charge and discharge curves of Nylon 6 fabrics containing B type ECF with various levels of conductivity (volume resistivity, $\Omega \cdot \text{cm}$).

抗率が $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上では、摩擦帯電圧の測定値にかなりのバラツキが認められるが、これはKBシステムでも一般に認められる傾向である(勿論、従来の測定法に較べるとバラツキは、はるかに小さい。)

上記臨界値は、図1に示した著者等の過去のデータの臨界値 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ より1桁高いが、これは図1のデータが、洗濯及び乾燥などの操作による導電繊維の収縮、その収縮による導電性の変化を考慮しなかった為と思わ

Fig. 4 Correlation between conductivity of ECF and frictional static charge of the fabrics containing ECF.

れる。すなわち図1の実験では、導電繊維の電気抵抗は、編物にする以前に測定した値を用いている。一方今回の実験は、編物の洗濯や乾燥によるその中の導電繊維の導電性の変化の影響を排除するため、編物の制電性を測定した後、その編物から導電繊維を取出して電気抵抗を測ったものである。なお、上記臨界値での導電繊維単糸（約7 dtex）の、1 cm当りの電気抵抗は、約 $1 \times 10^{15} \Omega / \text{cm}$ である。

3.2 制電性繊維と導電繊維の臨界導電性の比較

既に著者等は、制電剤を混合紡糸して製造する練込型制電繊維が、十分な制電性を示すに必要な導電性臨界値（体積抵抗率）として $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を得ている[10]。すなわち導電繊維は、制電繊維の100倍以上の導電性を必要とする。これは、導電繊維の制電機構が、コロナ放電の除電作用によるのに対して、制電繊維の制電機構は電荷の移動、拡散、漏洩（接地）による為である。導電繊維は、周辺に帯電した物体があるとコロナ放電の電極（先鋭な導体）として働き、そこに電気力線が集中して電極の電位が極めて高くなり、その結果電極付近の空気をイオン化するのである。このコロナ放電によって電極から空気中へ電流が流れる。もし電極（導電繊維）の電気抵抗が大きいと、その電流による電位低下が生じ、遂にはコロナ放電に必要な電位が保てなくなる。この限界が臨界値である。

図4に見るように、導電繊維が十分にコロナ放電に基づく制電機能を発揮している時、ナイロン6編物の帯電圧は約2 kV、ポリエステル編物のそれは約2.8 kVである。このことは、これ以上編物が帯電するとコロナ放電が生じることを意味し、この場合のコロナ放電開始電圧は2-2.8 kV（絶対値）と言える。KBシステムでは、試料編物は直径7 cmの金属枠に取付けられるので、金属枠内の導電繊維の見掛けの長さは平均6 cmであるが、平

編構造のため実際の長さはその2倍程度、すなわち平均の長さは12 cm程度である。コロナ放電電流による導電繊維内の電圧損失が1 kV/cm程度以上になれば、金属枠から2-3 cm以上（実質）離れた導電繊維の部分（平均6-8 cm）すなわち導電繊維の約50-70%では、電位低下が2-3 kV以上となるため、コロナ放電は起らぬと推測される。上記臨界抵抗 $10^{15} \Omega / \text{cm}$ で1 kV/cmの電圧低下を起す電流は 10^{-12} A であるから、自然な（弱い）コロナ放電の電流（下限）は、 10^{-12} A 程度と推定される。著者等は、導電繊維に直流電源（-5 kV）を接続してコロナ放電を起させる実験で、コロナ放電電流1-20 μA を観測している[11]。編織物中の導電繊維の自然のコロナ放電電流は、これよりもはるかに小さいようである。

なお一般に導電繊維は、帯電性繊維に0.01-1%程度混用されて十分な制電性が得られる[2,12]が、制電剤練込型の制電繊維は、編織物を構成する繊維の50-100%に用いなければ十分な制電性が得られない[4-8]。制電繊維の性能（電気伝導性）を現状より強めて、導電性繊維に近づけたらどうなるかは、知られていない。勿論、制電繊維をより高性能化すれば、その混用率が50%以下でも十分な制電性が得られるであろう。なお制電繊維に用いる制電剤は、親水性のポリエーテルやスルホン基などの極性基を持つ化合物を導電物質として使っており[1]、導電機構は電離イオンの移動が主と思われる。一方導電繊維（金属又は半導体）の導電機構は電子又は電子欠陥の移動と考えられる。このように、制電繊維と導電繊維は、導電機構、電気伝導度及び制電機構に本質的且つ大きな相違がある。

3.3 臨界値へ影響を及ぼす諸要因について

著者等は、本実験で得た臨界値は、多くの導電繊維に共通する極めて普遍性の高いものと考ええる。導電性及び粒径がかなり異なるカーボンブラックと金属化合物粒子について、図4に示すような共通性の高いマスターカーブが得られたからである。

導電性複合繊維の複合構造は、導電成分が表面に露出している「導電層露出型」と導電成分が露出しない「芯・鞘型」に大別される。一般に、芯・鞘型がコロナ放電による制電性を発揮するには、鞘の絶縁破壊が必要であり、その制電性は導電層露出型より劣る。例えば、6 mm間隔で導電繊維を交編したナイロン6編物の摩擦帯電圧は、芯・鞘型の場合3.3 kVであるが、導電層露出型では1.7 kVで、両者の比は2倍近い[15]。本実験は、導電層露出型を用いたもので、芯・鞘型での臨界値は得ていない。絶縁破壊を必要とする芯・鞘型では、臨界値が本実験より高導電（低抵抗）側へずれる可能性がある。

本実験では、制電性の測定をK Bシステム、KBS-1型で行った。KBS-1型では、試料は接地した金属棒に取付けられる。従って試料中の導電繊維（導電層露出型）は、金属棒と接触し接地されている。導電繊維の制電性は、接地時最も高く、その時帯電圧は周辺の金属等の影響を受けず安定しているが、接地しないで使うと、制電効果がかなり弱まる[7,8]。従って、導電繊維を接地しないで実験すれば、制電性発現には、より高い導電性を必要とし、臨界値が、高導電側へずれる可能性がある。

本実験では、試料編物中の導電繊維の間隔を7 mmとしている。一般に、編織物中での導電繊維の使用間隔は、3-30 mm程度のことが多い。30 mm以上では制電性が不足するからで、実際は間隔5-20 mmが多く使われる。この範囲では、摩擦帯電圧の間隔による変化は、それほど急激ではなく[2]、間隔を変えて実験しても、導電繊維自体の制電能力（コロナ放電能力）が変わる訳ではないから、臨界値は不変と考えられる。もし間隔を極端に大きくすれば、編織物の摩擦帯電圧は非制電品に近づき、臨界値は不明瞭になる可能性が高い。

以上のように、本実験は、制電性の高い構造の導電性複合繊維を、制電性を最も良く発揮させ、しかも実際の使用時に近い条件で臨界値を得たもので、この臨界値は、一つの極限值（抵抗では最大、導電性では最低）又はそれに近いものと思われる。

文 献

1. 高分子学会編, 「高性能ポリマーアロイ」, 丸善, p.270 (1991).
2. 松井雅男, 織学誌, **37**, 100 (1981).
3. 松井雅男, 内藤寛, 岡本種男, 柏村隆光, 織機誌, **40**, p.181 (1987).
4. 松井雅男, 岡本種男, 柏村隆光, 織機誌, **40**, p.425 (1987).
5. 松井雅男, 柏村隆光, 岡本種男, 織機誌, **42**, p.203 (1989).
6. 松井雅男, 柏村隆光, 岡本種男, 織機誌, **42**, p.255 (1989).
7. 松井雅男, 柏村隆光, 岡本種男, 織機誌, **43**, p.533 (1990).
8. 松井雅男, 岡本種男, 柏村隆光, 織機誌, **44**, p.217 (1991).
9. 松井雅男, 岡本種男, 内藤寛 (鐘紡) 特公昭 62-11301.
松井雅男, 柏村隆光 (鐘紡) 特公平 4-57221.
松井雅男, 柏村隆光 (鐘紡) 特公平 4-57222.
10. 松井雅男, 柏村隆光, 織学誌, **45**, 421 (1993).
11. 松井雅男, 第28回国際人造繊維会議 (オーストリア, ドルンビルン市), 講演テキスト 1989.
12. 松井雅男, 堤英伸, 繊維科学, **30**, No.10, p.58 (1988).
13. 松井雅男, 岡本種男, 内藤寛 (鐘紡) 特公昭 61-56334.
14. M. Matsui, H. Naito, and K. Okamoto (Kanedo), USP 4, 420, 534 (1983).
15. 「特殊機能繊維」, (株)シーエムシー, p.132 (1983).