

カーボンマイクロコイルを活用した繊維素材の開発

金山賢治^{*1}、吉村 裕^{*1}、加藤一徳^{*2}、大塚秋恵^{*3}、葛谷知洋^{*3}、元島栖二^{*4}、亀井美佳^{*4}

Development of Fiber Material Utilising Carbon Micro Coils

Kenji KANAYAMA^{*1}, Hiroshi YOSHIMURA^{*2}, Kazunori KATOH^{*3}, Akie OHTUKA^{*4},
Tomohiro KUZUYA^{*4}, Seiji MOTOJIMA^{*5} and Mika KAMEI^{*5}

Owari Textile Research Center, AITEC^{*1*2} Research and Development Division, AITEC^{*3} CMC Technology
Development Co, Ltd. ^{*4} Faculty of Engineering, Gifu University^{*5}

気相成長炭素繊維の一種で非晶質 3D-ヘリカル/らせん構造を持つ新規微小炭素材料であるカーボンマイクロコイル(CMC)をポリウレタン繊維中に含有させた触覚伸張センサーの開発を目的に、CMC含有繊維の紡糸技術について検討した。CMCをマトリックス中に分散・配向・形状保持した繊維を紡糸するためには、マトリックスの選定、分散剤、混練方法、紡糸方法、オリフィス、未延伸等の紡糸条件が重要であることが分かった。試作開発したCMC含有弾性繊維は、伸張時に電気インピーダンスが変化し触覚伸張センサーの性能を有することを確認した。

1. はじめに

カーボンマイクロコイル(CMC)は、アセチレンの触媒活性化熱分解法により得られる一種の気相成長炭素繊維(VGCF)である。コイル径がミクロンオーダーの微細で3D-ヘリカル/らせん構造で非晶質という特異的な構造を持っており、特性や応用は直線上のVGCFやナノチューブとは著しく異なる。CMCは1990年岐阜大学の元島らにより世界で初めて再現性良く合成する技術が開発され、新規機能性素材として注目され、電磁波吸収材、触覚センサー、マイクロアンテナ等への利用が期待されている¹⁾。

センサー素子として、元島らは塊状のシリコンゴム中に、CMCのコイル軸をランダムな方向に混入することによって、圧縮時の機械的変形を電気インピーダンスの変化として検出する触覚センサーを提案した。このセンサーは柔軟性に富み、電極配置の自由度が高いため、小型・集積化・弾性を有する新しい触覚センサーとして考えられている。

本研究では、このセンサー機能を応用して、シリコンゴムよりも伸度が格段に大きくストレッチ性を有するポリウレタンをマトリックスとした繊維中に、アモルファスで壊れやすいCMCの形状を保持しながら、CMCがマトリックス内で分散し、コイル軸が一方向に配向化したCMC含有弾性繊維素材の開発を目的とし、この繊維を伸張(回復)した時の触覚センサー素材としての可能性を検討した。

また、この繊維素材を開発するために必要となる

CMCの分散化、配向化、形状保持等の紡糸技術について検討した。

2. 実験方法

2.1 最適CMCの選定

CMCの形態は、繊維径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、コイル径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、コイル長は $10 \mu\text{m} \sim 25 \text{mm}$ である²⁾。CMC含有弾性繊維素材を開発するに当たって、コイル長別にフィルターにて5段階に分類したCMCの中から繊維化に適するものを選定するため、顕微鏡により凝集状態等の形状観察を行った。

2.2 CMCの分散性の検討

CMCの分散性について、4種類の分散剤にて水及びジメチルホルムアミド(DMF)へCMCをドープした時の分散状態を目視で比較した。

2.3 CMC含有繊維の紡糸方法の検討

2.3.1 界面重合法によるCMC含有繊維の紡糸

ヘキサメチレンジアミン(HMDA)又は二塩化アジポイルの何れかの溶液にCMCをドープし、界面重合によりナイロン6-6繊維中にCMCを含有させる実験を行った。

2.3.2 熔融紡糸法によるCMC含有繊維の紡糸

熔融粘度試験機(キャピログラフ)簡易ピストン式紡糸機及びプロトタイプモノフィラメント熔融紡糸機にて、CMC含有繊維の紡糸実験を行い、最適な紡糸条件を検討した(表1)。

2.3.3 乾式紡糸法によるCMC含有繊維の紡糸

CMCを1%混入したポリウレタン原液(35%ジメチルホルムアミド)

^{*}1 尾張繊維技術センター 加工技術室 ^{*}2 尾張繊維技術センター 加工技術室(現基盤技術部) ^{*}3 シーエムシー技術開発(株)

^{*}4 岐阜大学 工学部

トアミド含有)を約100 に加熱して、ピンセットにて引き伸ばした糸を熱風乾燥した。ラボ試験にて乾式紡糸した繊維中の CMC の形状及び配向状態を観察した。

2.4 CMC 含有弾性繊維の開発

上記のポリウレタン原液をマトリックスとしてプロトタイプ乾式紡糸機にて CMC 含有弾性繊維を試紡開発した(表2)。

2.5 CMC 含有弾性繊維の性能評価

2.5.1 形状の観察

繊維内部の CMC の分散状態、形状、配向等を顕微鏡観察した。

2.5.2 物性評価

表3の試料について繊維度(直径)及び強伸度を測定した。

2.5.3 センサーの機能性評価

CMC 含有弾性繊維のセンサー特性として、図1により圧縮(回復)時の機械的変化を電気インピーダンスの変位(LCRパラメータ)にて測定した。試料は表3のAからDについて実験した。

また、図2により、伸張(回復)時の機械的変化を電気インピーダンスの変位(LCRパラメータ)にて測定した。試料は表3のA及びAを10、20、30、40本それぞれ撚糸した糸とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 最適 CMC の選定

コイル長別に5段階に分級した CMC を顕微鏡により凝集状態等の形状観察をした結果は、表4とおりである。

コイル長が150 μ m以上の分級品は写真1のようにコイル相互の物理的交絡により凝集化し、ミリオーダーの集合体となるためフィルターやノズルの目詰まりの可能性があるため繊維化には不適切と考えた。従って以下の実験ではコイル長が最も短い90 μ m以下(一部実験では90~150 μ mを使用)の分級品を使用することとした。

3.2 CMC の分散性の検討

CMC の分散性について、4種類の分散剤にて水及びDMFへCMCをドープした時の分散状態を目視で比較した結果、C18アミノエテル型ノニオン界面活性剤(E0=20)の分散性が他と比較して良かった(表5)。

表1 溶融紡糸による CMC 含有繊維の紡糸条件

糸機	樹脂	混練	紡糸条件	
			押出方式	延伸
溶融紡糸機	ポリウレタン	表面付着にてレットと混合	ピストン式	無
簡易糸機	ポリウレタン	ポリウレタンに粉体又は数mmの繊維状樹脂と混合	ピストン式	
プロトタイプモノフィラメント紡糸機	ポリウレタン	2軸エクストルーダーでレット化	1軸エクストルーダー	有

表2 CMC 含有弾性繊維の紡糸条件

マトリックス	紡糸機	紡糸条件
ポリウレタン (溶媒:DMAc)	メーカ紡糸機	CMC 混練方法: ホモミキサー、ギアポンプ押出2段、フィルター除去、巻取: 未延伸、ノズル: 2径、CMC 混入率: 1%

表3 物性測定試料

記号	マトリックス	混入率
A	ポリウレタン	CMC 1% (90 μ m以下)
B		CMC 1% (90~150 μ m)
C		カーボンブラック 1%
D		Blank (無し)

表4 コイル長別の分散

コイル長 (μ m)	<90	90~150	150~300	300~500	500~1000
状態		○~	×	×	×

○:良好、○:やや良好、○:やや良くない、×:良くない

表5 CMC の分散性

分散剤	C12 アミノエテル型 E0=4	C12 アミノエテル型 E0=12	C18 アミノエテル型 E0=20	ポリウレタン型 リン酸エステル系
極性	ノニオン			アニオン
判定	×		○	×

○:良好 ○:やや良好 ×:良くない

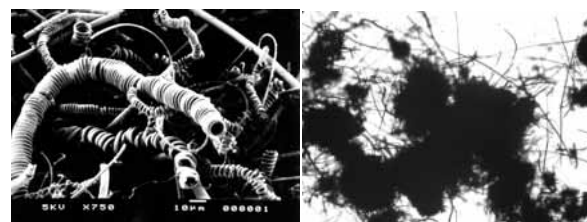


写真1 CMCの交絡状態(左:SEM写真、右:光学顕微鏡、CMCは300~500 μ m分級品)

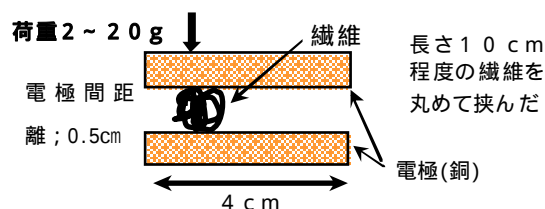


図1 圧縮回復インピーダンスの測定

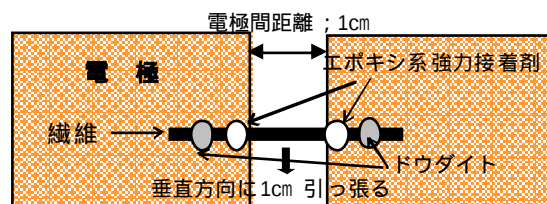


図2 伸張回復インピーダンスの測定

3.3 CMC含有繊維の紡糸方法の検討

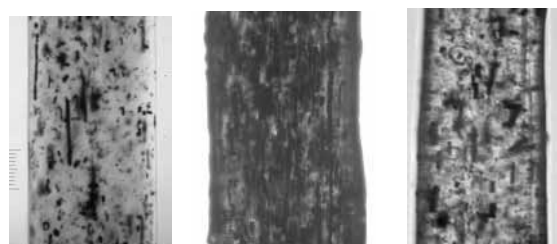
3.3.1 界面重合法による CMC 含有繊維の紡糸

HMDA 及び二塩化アジポイルの何れの溶液も粘度が低く CMC の破損は殆ど無く形状保持には最適であるが、溶液の比重より CMC が重いために溶液中で CMC の沈殿が生じ、繊維中へ CMC が均一分散されず、繊維内では無配向状態となるため、他の紡糸方法を検討することとした。

3.3.2 熔融紡糸法による CMC 含有繊維の紡糸

熔融粘度試験機、簡易ピストン式紡糸機及びプロトタイプ熔融紡糸機の3種類の方法で CMC 含有繊維の紡糸実験を行い、CMC の形状と配向状態を観察し紡糸条件を検討した結果、以下のことが分かった(写真2)。

- 2軸エクスローダの混練及び押出により、CMC は破損する。
 - 紡糸後のメルトテンションにより、CMC は破損する。
 - 紡糸後の延伸工程により、CMC は破損する(写真3)。
 - ホモミキサー等の負荷の少ない混練方法では、CMC の破損は少ない。
 - ピストン方式の押出紡糸方法では、CMC の破損は少ない。
 - 紡糸時のノズルのオリフィスと樹脂の流動特性により、CMC は配向する。
 - 紡糸繊維中の CMC 内部には気泡が入る(写真4)。
- これらのことから、結晶性高分子をマトリックスとした熔融紡糸法では、紡糸時の延伸で樹脂の結晶化・配向が生じ同時に CMC の配向も生じるが、メルトテンションや延伸により CMC の破損が著しいために不適当と



A CMC形状保持・一部破損
PCLをキャピロで熔融紡糸 CMC1%

B CMC形状保持
PUを簡易ピストン式で熔融紡糸 CMC5%

C CMCの破損
PPをエクスローダで混練・押出・延伸で熔融紡糸 CMC1%

写真2 CMCの繊維内での配向と形状状態



写真3 CMCの破損例

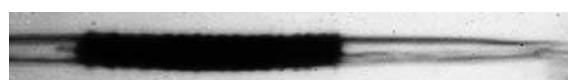


写真4 CMC内の気泡

考えた。CMC 含有繊維の紡糸には、熔融粘度が低く紡糸時に配向構造が発生して延伸が不要な非晶性高分子をマトリックスとし、ピストン式等延伸のかからない押出方法を用いた熔融紡糸法が適すると考えた。

3.3.3 乾式紡糸法による CMC 含有繊維の紡糸

ポリウレタンをマトリックスとして、ラボ試験にて乾式紡糸を行い、繊維中の CMC の形状及び配向状態を観察した結果、写真5の様に破損せずに良好に配向していた。

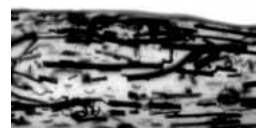


写真5 ラボ乾式紡糸でのポリウレタン繊維内の CMC の配向と形状保持状態

3.4 CMC含有弾性繊維の開発

プロトタイプの乾式紡糸機にてポリウレタンをマトリックスとした CMC 含有弾性繊維を試紡開発した(写真6)。また、このモノフィラメントを原系として10本単位で40本までの撚り糸を作成した(写真7)。



写真6 CMC(1%)含有弾性繊維(ポリウレタン原系:20D)

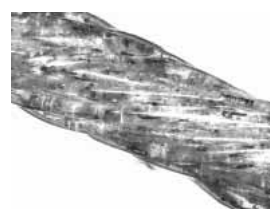


写真7 CMC 含有弾性繊維の20本撚り糸

3.5 CMC含有弾性繊維の性能評価

3.5.1 形状の観察

試紡 CMC 含有弾性繊維内部の CMC の分散状態、配向状態、形状保持を顕微鏡観察した結果、写真6のとおりにどれもほぼ良好な状態であることを確認した。

また、この繊維を伸張した時、CMC の形状変化を顕微鏡観察した結果、繊維と CMC とは同期しながらバネ状に伸張することを確認した。

3.5.2 物性評価

繊維、強伸度を測定した結果を表6に示す。開発繊維(A,B)の繊維度は約22dtex及び30dtex(直径:約50,80μm)で、破断強度はカーボンブラックC、ブランクDと比較して強度は約半減した。強度低下の原因は CMC がアモルファスであること及び CMC 内部の気泡等の影響と考えられる。

表 6 物性

記号	A	B	C	D
繊維(dtex)	22	30	31	22
破断強度(cN/dtex)	0.63	0.51	1.37	1.29
破断伸度(%)	527	619	695	575

3.5.3 センサーの機能性評価

3.5.3.1 圧縮時のセンサー性能

表 3 の試料について、圧縮（回復）時のセンサー性能として、繊維を圧縮（回復）した時の荷重と電気インピーダンスの変化を LCR パラメータの変化として調べた。

L パラメータの測定結果の一覧は図 3 のとおりである。CMC 含有弾性繊維（A,B）は、圧縮荷重の増加と共に L が大きくなり、CMC 含有弾性繊維の圧縮に対するセンサー機能を有していると考えられる。なお、C パラメータも L パラメータと同様の結果となり、R パラメータはノイズが大きく測定できなかった。

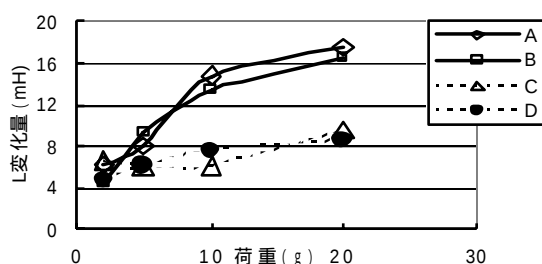


図 3 圧縮時のインピーダンスの測定例

3.5.3.2 伸張時のセンサー性能

表 3 の試料 A について、伸張（回復）時のセンサー性能として、約 2 倍伸張時の LCR パラメータを測定した結果、ノイズが大きくセンサー機能は確認できなかった。繊維が細いこと及び測定部の CMC 絶対量が少ないために S/N 比が大きくなったことが原因として考えられる。

そこで、この繊維（試料 A）を写真 7 の様に 10 本単位で 40 本までの撚り糸を作成して、同様の伸張回復試験を行った。

LCR パラメータの測定結果は表 7 のとおりである。20 本及び 30 本撚り糸の場合には伸張回復の機械的変位に対して LC パラメータが最大変位を示し、伸張回復に対するセンサー機能が測定された（図 4）。

なお、R パラメータはノイズが大きく測定できず、試料と電極間の接触抵抗が大きいたことが原因として考えられる。

これらの結果から、試作開発した CMC 含有弾性繊維

は圧縮（回復）及び伸張（回復）に対するセンサー機能を有しており、触覚伸張センサーとして可能性のある繊維素材であると言える。

表 7 撚り糸の LCR パラメータ

糸本数	L(mH)	C(fF)	R(Ω)
1	×	×	×
10	×	×	×
20	65	20	×
30	60	18	×
40	8	8	×

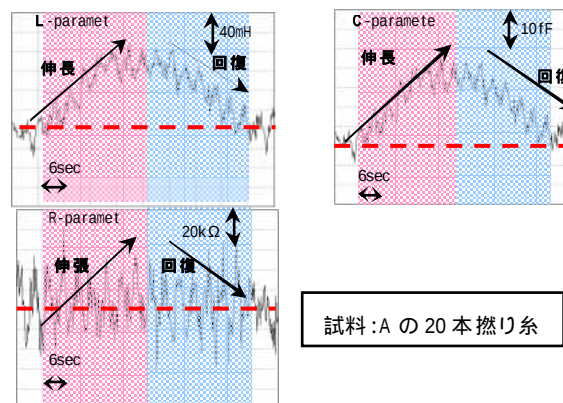


図 4 伸張回復時のインピーダンス変化の測定例

4 . 結び

触覚伸張センサーとして可能性のある CMC 含有弾性繊維（ポリウレタン系）を試作開発した。試作開発した CMC 含有弾性繊維の物性及び繊維方向の伸張回復の変化に対して電気インピーダンス（LC パラメータ）が変化することが分かった。CMC 含有弾性繊維を開発するに当たって、重要な紡糸技術要素を明らかにした。特に繊維中に CMC を形状保持して、分散、配向した繊維の紡糸にあたって、マトリックスの選定、分散剤、混練・押出方式、紡糸方法、オリフィス、未延伸等の紡糸条件が重要であることを確認した。

5 . 謝辞

CMC 含弾性繊維の乾式紡糸に関しては富士紡(株)商品開発研究所スパンデックス分室の宮澤氏、森下氏、並びに界面活性剤及び樹脂サンプル提供メーカーの方々に多大な協力を頂きました。ご協力頂きました方々にお礼申し上げます。

文献

- 1) 元島ら：機能材料,17,7,37 (1997)
- 2) 元島ら：Material Technology,18,1,12 (2000)