

信州大学審査学位論文

導電性高分子繊維の高強度化
とその応用に関する研究

2015 年 3 月

三 浦 宏 明

目次

緒論

1. 背景	1
2. 目的	4
3. 本論文の構成	4

第一章 導電性高分子繊維の高強度化

1. 1. 緒言	9
1. 2. 実験	10
1. 2. 1 試料	10
1. 2. 2 繊維の紡糸方法と装置	10
1. 2. 3 破断強度と導電率の測定方法	10
1. 3. 結果および考察	11
1. 4. 結論	18
1. 5. 参考文献	19

第二章 導電性高分子繊維を用いた織布による心電図モニタリング

2. 1. 緒言	20
2. 2. 実験	22
2. 2. 1 導電性高分子繊維の試作	22
2. 2. 2 導電性高分子繊維の織布化	22
2. 2. 3 心電図電極としての性能検証	22
2. 3. 結果および考察	24
2. 3. 1 繊維の製布	24
2. 3. 2 心電図電極としての評価	24
2. 4. 結論	28
2. 5. 参考文献	29

第三章 導電性高分子繊維を用いたアクチュエータ機能評価

3. 1. 緒言	30
3. 2. 実験	31
3. 2. 1 導電性高分子繊維の試作	31
3. 2. 2 アクチュエータ性能の評価	32
3. 3. 結果および考察	33

3. 3. 1. PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維の量産化	33
3. 3. 2. PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維の 電気機械的動作	34
3. 4. 結論	41
3. 5. 参考文献	42
第四章 導電性高分子繊維を用いたファブリックヒーター	
4. 1. 緒言	43
4. 2. 実験	44
4. 2. 1. ファブリックヒーターの試作	44
4. 2. 2. ファブリックヒーターの評価	44
4. 3. 結果および考察	44
4. 3. 1. ファブリックの強度性能	46
4. 3. 2. ファブリックヒーターの性能	46
4. 4. 結論	51
4. 5. 参考文献	52
総括	53
特許リスト	54

緒論

1. 背景

日本を始めとする先進諸国が高齢化社会へ進む ([1], Fig.1) 中でも, より健康・長寿を推進する活動は留まるところを知らず, 健康商品, 運動器具, 健康雑誌や講演会等の市場規模は, 国内では既に数兆円規模の産業へと発展している[2].

高齢者人口が増える中, 高齢者が健康に暮らしていくための技術戦略は, 国内では経産省から, 「人間生活技術戦略」の中で様々な施策が示されている[3]. 特に高齢者が安心・安全に暮らすためには, IT を活用した個人の生体情報の取得, 蓄積, 得られたデータをどのように診療・診断に活用するかが, 重要になる.

これらの活動をさらに家庭や移動中にも実現するために, 家や自動車等の車両のキャビン内にセンサーを設置し, 生体情報を取得, 健康・長寿社会の一助とする社会像が, 近年取りまとめられ報告されている([4], Fig.2).

例えば住宅業界では, 高齢者の見守りを想定し, 水道の利用やボットの On/Off 等の生活情報をモニターすることや, プライバシーの問題はあるもののカメラを設置して直接的に動きをモニターする方法等が検討されている.

この他, 寝具への生体情報センサーの設置の提案では, 寝たきり等で動けない場合でも, 利用者が着衣のままシートで覆われたマット上に寝ることで, 心電図がモニターできる例が示されている[5]. 在宅での利用はもちろん医療現場で用いれば, 高齢者のみならず新生児に対しても, 身体にセンサーを貼り付けるだけでも大きなストレスになり肌荒れ等を引き起こしてしまう可能性があるのを低減させたり, 生命維持のために多数のセンサー配線が産まれたばかりの子供に付けられているのを見る母親の心理的負担を緩和できる等の, より大きなメリットがあると期待されている.

次は, 自動車業界の高齢化・長寿・健康への取り組みの例を示す.

トヨタからは, 2003 年の東京モーターショーの際に, 「乗れば乗るほど健康になるクルマ」のコンセプトとして「RiN」が発表された[6]. 健康になるための要素として, シートは直立状態で, 背筋を伸ばして座るものが採用されている. これは背筋を伸ばし「凜」とした姿勢で座ることで心美しく健やかな生き方を提案することを象徴している. また, 運転手はステアリングを握ることにより, ステアリングに内蔵された電極からモニターされた生体情報を解析し, 運転手の心理状態がメーター内に映し出される. この他, 酸素富化膜をエアコンに用いることにより, 酸素濃度を制御することでより意識を覚醒させる効果を狙っている.

フォードでは, 健康管理機能を販売拡大に向けた次の起爆剤と位置付け, 特に 2600 万人が患っている糖尿病に着目をしている. 糖尿病患者が運転する際に, 低血糖による諸症状

（異常な空腹感・脱力感・手指のふるえ・冷汗・動悸など）により運転が困難になるのを未然に防ぐ狙いがある。

血糖値モニタを身体に埋め込んだ患者が運転する際に、車両側のコミュニケーションシステム「SYNC（シンク）」とデータの授受が行われ、患者側から要求があった際に、数値を知らせる機能を持つ。血糖値の検査だけでなく、この他にも、ドライバーの心拍数を調べて心臓発作の切迫を警告することや、ぜんそく患者の呼吸パターンをモニターしたり、アレルギー患者向けに花粉数を監視して治療を勧める機能等の追加も検討されている。

日産では、大きな4つの戦略的技術領域のうちの一つにライフ・オン・ボードと言う「クルマの上での全ての出来事のこと。クルマに乗り込むところから、運転の準備、実際の運転、クルマから降りるまでを含む」領域に取り組んでいる[7]。その中で、「運転しやすいコックピット」、「快適なキャビン」、「インテリアの上質な創り」の3つを提供したい価値として挙げ、特に「快適なキャビン」で示している「Health&Wellbeing コンセプト」では、先述の自動車メーカーの取り組みに近いものが示されている。具体的には、これまでの『負担や疲労を軽減する』という“快適性”の考え方を、『心身を健康でよりよい状態にする』ことを目指し、快適な姿勢と温熱環境により血のめぐりをよくすること、身体により空気を提供すること等により、このコンセプトを実現しようとしている。

さらに自動車業界での大きな課題として、化石エネルギー、燃費競争、代替燃料への転換も急がれている。

そのうち、現在実用化が進んでいる代替手段として、燃料電池車、電気自動車があげられる。

いずれも電気により、モーターを駆動して走行するため、車両で持っている電気エネルギーを走行以外の用途に使用することは、そもそもの自動車の目的である移動距離の低減へと直接つながってしまうため、より効率の良い使い方が求められる。特に顕著なのは空調で、従来の内燃機関を用いた車両であれば、燃料の燃焼により生じる排熱を暖房用途に使えていたが、その熱源がなくなってしまうため、暖めるために従来使用しなかったエネルギーを別途使うことになる。

先に述べた健康のための刺激付与機能へも、電気エネルギーは効率的に活用されるべきで、改めて大きなエネルギーを投入することは避けなければならない。

このように、人の身体の極めて近くで、違和感なく、常時、生体情報を取得できことや、人の近くで機能・刺激を付与することの価値は増す一方であると考える。これらの技術を実現するためには、着衣やベッドのシーツ等、人肌に直接触れる部分がこれらの機能を持つことが望まれる。

このような課題の検討例を見ると、例えば欧州では、スマートファブリックの開発を行うコンソーシアムとして、Cityzen Sciences が設立されている。CEA（the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission）等の協力の基で、スマートファブリックの検討[8]が進められており、これらの中では、Tシャツにセンサーを埋め込むことで、様々な生体デ

ータを取得し、スマートフォンで表示をする、データを蓄積して健康管理に持ちこる等の案が示されている。

このように、本分野への取り組みは、隆盛を極めつつある。

これらの機能を実現するためには、布地で機能を持つことが好ましいと考える。また、布地は繊維から形成されるため、繊維自体に機能を付与することも考えられる。

繊維材料は柔軟で一次元で構成されるが、二次元または三次元の織布、不織布等のネットワークを構成することも可能で、人体に近い位置にある着衣や、車両における表皮材料としての配設に好ましい材料である。このような繊維材料を導電性の材料で構成することで、人に近接した電子機器のプラットフォームを構成することができると我々は、考えている。

一次元の導電性繊維に、微細化された電子デバイスが埋め込まれている場合には、センシング、アクチュエート等の機能を付与することができる[9]。さらに、多機能なウェアラブルシステムとして、織り、編み、および結び等の加工を従来の繊維加工技術により行うことで、織物をプラットフォームとした各機能性繊維を構成要素とした機能性織物デバイスを構成することが可能である。

これらの機能性織物デバイスは、先述のニーズの様な健康状態を監視し、異常がある場合には検知・報知したり、光、振動、熱の刺激を付与したり、はたまた逆にこれらの刺激を変換し、エネルギーを生成することも提案されている[8]。

導電性繊維として、繊維への金属メッキ、金属ナノ粒子やカーボンナノチューブ等の導電性材料をコーティングする方法等、様々な方法が検討されている[10]が、繊維表面上に導電性薄層の積層するには工程が増えるため、紡糸コストが純増になる。また、金属材料は比重が大きく、脆いという欠点を有している。

上述の導電性繊維がこのような課題を抱える中、2000年のノーベル化学賞[11]で一躍有名になった材料である導電性高分子を応用する例が挙げられる。高分子ゆえに、加工性や柔軟性等を持ち合わせ、様々な形態自由度が期待される。

これらの高分子の導電機構として、共役ポリエンによる導電性が古くから物理学者、化学者の間で言われてきていた。

無限長の共役ポリエンとして最初に合成されたのは、1958年に G.Natta らが、ポリエチレンやポリプロピレンの重合触媒として有名なチーグラ・ナッタ触媒で、アセチレンを重合して得たポリアセチレンである[12]。

しかしながら、これらの重合により得られるポリアセチレンは黒色粉末で、溶媒に不要であり、高分子としての特性を欠くものであり、導電率もまだまだ導体と呼べるオーダーのものでは無かった。

1977年にポリアセチレンへのハロゲンの化学ドーピング[13]により、導電性は著しく向上し、導電性を示す道が開けた。さらには、導電性高分子に色や大気中での安定性など、高分子ならではの物性をもたらしことが可能となった。

特に共役鎖を芳香環としたことが、より大きな進歩を生み出した。脂肪族化合物では、

親電子付加反応が起こりやすく、共役系が切断されてしまいドーピング感受性が失われやすかったが、芳香族系ではこの付加反応が起こりにくく、安定性を増すこととなった。

これらの高分子の電子電導性が発見され、安定性が増して以来、有機太陽電池のための構成要素、プリント可能な電子回路、有機発光ダイオード、アクチュエーター、エレクトロクロミズム、スーパーキャパシタ、及びバイオセンサー等、様々な応用案が検討されてきた[14-18]。

これらの導電性高分子の中でも、ポリアニリン (PAn) およびポリ-3, 4 - エチレンジオキシチオフェン: ポリスチレンスルホネート (PEDOT/PSS) などの有機導電性高分子では、繊維化する検討が行われてきている[19-21]。これらの高分子から作られた導電繊維は金属・無機材料を使用しない織物デバイスを実現するために作製されてきており、先述の目的には最適な材料である可能性がある。

ポリアニリンはその導電性を維持するために酸性環境を必要とするが、PEDOT/PSS では PEDOT の骨格が持つ非常に優れた熱・環境に対する安定性や、ポリスチレンスルホン酸 (PSS) を高分子ドーパントとすることで水や有機溶媒への分散性が格段に向上したことにより、その繊維化が容易になったとされる。

それらの検討の中でも奥崎らは、約 10 μ m の直径を有する PEDOT/PSS 繊維をシンプルな湿式紡糸法により連続作製することに成功した[20]。近年、Razal と Wallace らは、PEDOT/PSS とポリエチレンオキシド (PEO) とを混合しワンステップで繊維化する湿式紡糸法を報告した[22]。これらのアプローチでは、PEDOT : PSS の分散媒は水で、コロイド粒子を凝集させるためにアセトンまたはイソプロパノールで脱水を行っており、紡糸工程としては繊維形成/凝固の速度が非常に遅く、得られた PEDOT/PSS 繊維も、内部細孔の形成が見られ、機械的特性が不十分であった。

2. 目的

本研究の目的は、PEDOT/PSS 繊維を導電率を落とさずに高強度化を実現すること、得られたブレンド繊維を織布化し機能性織物デバイスの実現性を検証すること、得られたブレンド繊維のアクチュエート性能を検証し機能性繊維デバイスの実現性を検証すること、車両用シートヒーターとして従来より格段に早く暖まるシートヒーターの実現性を検証すること、その織布が車両用表皮材料としての強度を満たすことを検証すること、にある。

3. 本論文の構成

第一章では、PEDOT/PSS 繊維の導電率を落とさずに高強度化するために、PVA との混合溶液からの安定した紡糸可能範囲を確認し、得られたブレンド繊維の破断強度、導電率の評価を行った。

第二章では、導電率と強度が向上した PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維を織布化し、心電図電極として用い、柔軟な織布電極から心電図の検出が可能なことを検証した。

第三章では、得られた PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維に通電することで、繰り返し変形できるアクチュエータとしての応答性を確認した。

第四章では、PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維を織布化し、車両用のシートヒーターとして応用することにより、従来のシートヒーターの約半分の時間で、目標温度に到達できることを確認した。また、PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維用いた織布が車両用布地としての強度を持つことを JIS L 1096 に準じた試験を行い、検証した。

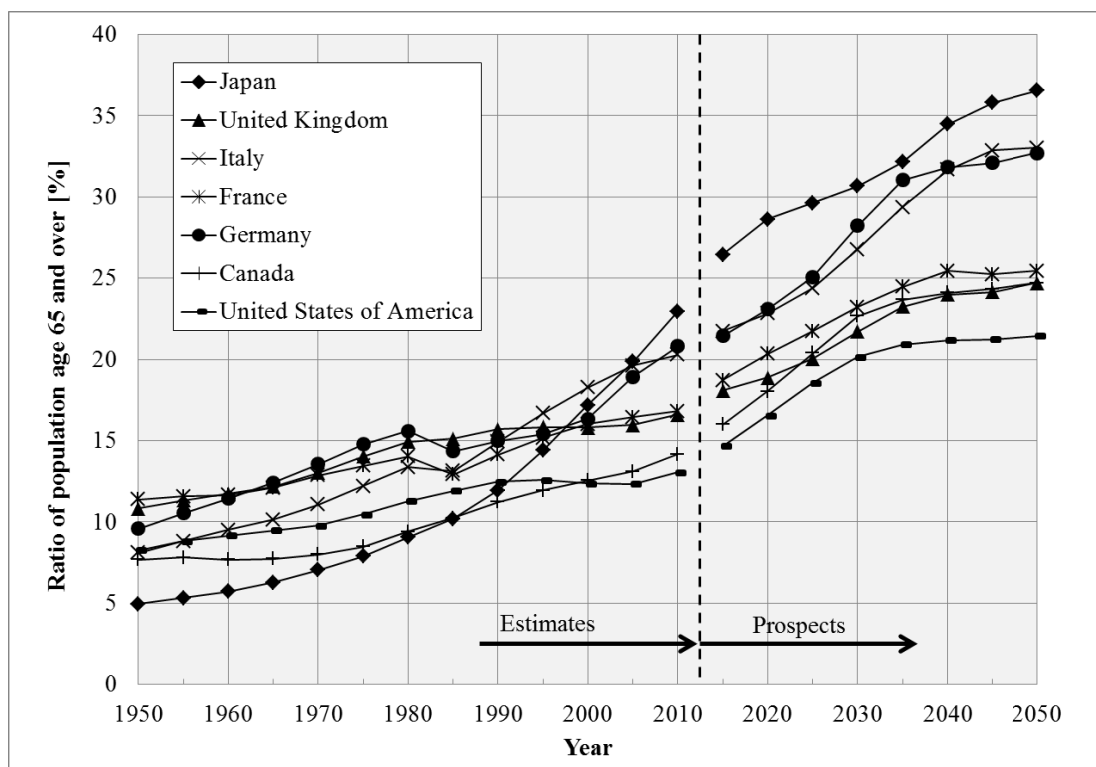


Fig.1 Prospects of World Population age 65 and over

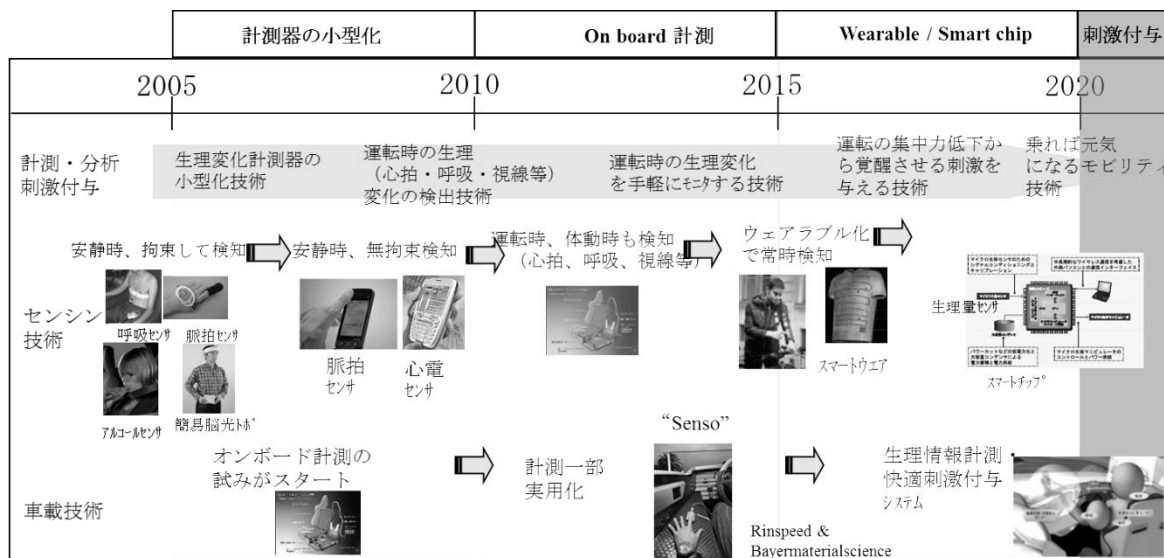


Fig.2 Roadmap of vital sensing ([4]より抜粋, 図を追記)

参考文献

1. United Nations 「World Population Prospects : The 2012 Revision」
<http://esa.un.org/wpp/>
2. 日本総研 「健康医療産業の現状とそのビジネスチャンス」
<http://www.jri.co.jp/service/special/content2/healthbiz/>
3. http://www.meti.go.jp/policy/economy/gijutsu_kakushin/kenkyu_kaihatu/str2010/a4_2.pdf
4. Y. Moronaga, *Jidousya gizyutsu*, **61**, 11-15(2007)
5. A. Ueno, Y. Shigai, Y. Ishiyama, *IEEJ Trans. EIS*, **127**, 1792-1799(2007)
6. トヨタ 「RiN」
http://www.toyota.co.jp/jpn/auto/toyota_design/concept_cars/concept_car_gallery_rin.html
7. <http://www.nissan-global.com/JP/TECHNOLOGY/>
8. <http://www.smartsensing.fr/en>
9. R. F. Service, *Science*, **301**, 909-911(2003)
10. H. Kamata, *Kougyo Zairyo*, **56**, 45-47 (2008)
11. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/
12. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Acad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mater. Nat. Rend.*, **8**, 25(1958)
13. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger, *J Chem. Soc. Chem.Comm*, **16**, 578-580(1977)
14. R. Jalili, J. M. Razal, P. C. Innis, G. G. Wallace, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3363-3370(2011)
15. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **100**, 2537-2574(2000).
16. S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107**, 1324-1338(2007)
17. H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2643-2666(2010).
18. A. Facchetti, *Chem. Mater.*, **23**, 733-758(2011).
19. S. J. Pomfret, P. N. Adams, N. P. Comfort, A. P. Monkman, *Polymer*, **41**, 2265-2269(2000)
20. H. Okuzaki, *Macromol. Rapid Commun*, **24**, 261-264 (2003)
21. T. Takahashi, M. Ishihara, H. Okuzaki, *Synthetic Metals*, **152**, 73-76 (2005)
22. R. Jalili, J. M. Razal, P. C. Innis, G. G. Wallace, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3363-3370(2011)

本論文は、以下の論文等をまとめたものである。

- ① 三浦宏明, 林 榜佳, 木村睦
PVA と PEDOT/PSS の混合湿式紡糸による導電性高分子繊維の機能評価
繊維学会年次大会 (2009.6)
- ② 三浦宏明, 諸星勝己, 岡田順, 林 榜佳, 木村睦
PVA と PEDOT/PSS の混合湿式紡糸による導電性高分子繊維の強度・導電率評価
繊維学会誌 (報文) Vol.66, No.11, pp.280-283 (2010 年 11 月発行に掲載)
- ③ Hiroaki Miura, Akio Ohmori, Junko Takizawa, Mutsumi Kimura
Conductive and Sensing Performance of PVA and PEDOT/PSS Blended Fiber
2012 MRS Fall Meeting, MRSF12-1499-N05-15.R1
- ④ Hiroaki Miura, Akio Ohmori, Junko Takizawa, Mutsumi Kimura
Mechanical and Conductive Performance of PVA and PEDOT/PSS Blended Fiber
IUMRS International Conference on Electronic Materials 2012 (2012.5)
- ⑤ Hiroaki Miura, Yasuhiro Fukuyama, Takashi Sunda, Bangjia Lin, Jian Zhou,
Junko Takizawa, Akio Ohmori, Mutsumi Kimura,
Foldable Textile Electronic Devices Using All-Organic Conductive Fibers,
Advanced Engineering Materials Vol. 16, Issue 5, pp. 550–555, May 2014
- ⑥ 三浦宏明, 南部起可, 中島伸一郎, 寸田剛司, 源中修一, 宮村佳成, 大森昭夫,
滝澤純子, 木村睦
導電性高分子繊維を用いたファブリックヒーター
電気学会 D 13 年次大会 (2013.9)
- ⑦ 三浦宏明, 寸田剛司, 木村睦
導電性高分子繊維を用いたファブリックヒーター
電気学会 論文誌 D (産業応用部門) 2014.12.16 Accept 済, 2015 年 9 月発行に掲載予定

第一章

導電性高分子繊維の高強度化

第一章 導電性高分子繊維の高強度化

1.1. 緒言

家庭や自動車等の車両のキャビン内にセンサーを設置し、生体情報を取得、健康・長寿社会の一助とする社会像が、近年取りまとめられ報告されている[1].

これらを車両で実現するためには、人体に近い位置にある表皮材料で乗員の違和感無く測定することが望ましいと考えており、そのために導電性の繊維で構成された布状のセンシングデバイスを実用化することを我々は検討している.

導電性の繊維として、金属細線、繊維表面に金属蒸着を行なったもの、繊維中に導電性粒子を分散させたもの[2]等が挙げられる. 布状デバイス中に金属細線を用いたものは繰り返し変形による断線、金属蒸着を行なったものは剥離が問題であり、導電性粒子を樹脂に分散させたものは導電率が 1 S/cm 以下でありセンシングデバイスとして用いた際には熱雑音が大きくなり測定誤差を生じる問題がある.

一方、導電性高分子を繊維化する試みが、ポリアニリン(PAn)[3]や、ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン/ポリ-4-スチレンスルホン酸(PEDOT/PSS)で行なわれている[4][5]. しかし、これらの繊維の破断強度は 20 MPa 程度と破断しやすいため、布状のデバイスとするには適さなかった. 高強度化の一方策として、PEDOT/PSS 繊維の太径化について報告されているが[6]、これらの繊維でも 40 MPa 程度と不十分であった.

本研究の目的は、高強度且つ高導電性の繊維を得ることにある. 導電性高分子繊維の高強度化の為、得られた繊維を延伸し、結晶化を促進する方法が挙げられるが、前述の繊維の破断強度では、破断し易く延伸操作には適さない.

そこで本研究では、PEDOT/PSS と他の高分子をブレンド繊維化し、高導電性と高強度の両立の可能性を検討した.

本研究では PEDOT/PSS の水分散液を用いて湿式で紡糸しているため、水溶性かつ高強度化可能で破断強度が 2 GPa のポテンシャルを持つこと[7], 機能性材料とのコンポジット化も可能[8][9][10]であることから PEDOT との組み合わせも可能と考えてポリビニルアルコール(PVA)を選定した.

本研究では、混合溶液からの安定した紡糸可否範囲を確認し、得られたブレンド繊維の破断強度、導電率を評価した. また、得られたブレンド繊維が織布化可能な強度であることの確認のため、織り機による織布化を試みた.

1. 2. 実験

1. 2. 1 試料

PVA（クラレ製，ケン化度 99.9%，重合度 3500）の水溶液（7wt%）に， PEDOT/PSS 水溶液（H. C. Starck 製 CleviosTM P AG， 1.3wt%， mol 比 1 : 2.5）を 3.5wt%に濃縮したものを混合し， 紡糸原液とした．

紡糸後の後処理にエチレングリコール（EG， 関東化学製， 特級 99.5%）を用いた．

1. 2. 2 繊維の紡糸方法と装置

紡糸原液の押出し装置の概略図を Fig. 1.1 に示した．シリンジポンプ（アズワン製，IC3210）から紡糸口金を通し，凝固浴槽に押し出した．凝固浴槽は長さ 1m， 深さ 10cm のものを用いた．凝固浴槽の温度制御にはチラー（EYELA 製， CA-1310）を用いた．

紡糸原液は紡糸口金（内径：0.82mm）を-10℃のアセトン凝固浴槽に 10mm 程度浸した位置から押し出して凝固させ，得られた繊維を 110℃の乾燥装置（長さ：3m）に通し，巻取り装置で巻き取って，PEDOT/PSS-PVA ブレンド繊維を作製した．

重量配合比 PEDOT/PSS:PVA を 10 : 90～90 : 10 の範囲で，巻取り速度は予備実験の結果から 1.3～1.5m/min. の範囲で変え，安定した繊維の得られる範囲を検討した．PVA を含まない PEDOT/PSS のみからなる繊維は，PEDOT/PSS 水溶液を 3.5wt%に濃縮したもののみを紡糸溶液として試作した[6]．

1. 2. 3 破断強度と導電率の測定方法

破断強度の測定は JIS L 1015 に従い，引張り試験機 AG-IS（島津製作所製）を用い，つかみ具間隔 20mm，引張速度 20mm/min.で行なった．

導電率は，電圧電流ソース（KEITHLEY 製 2400）を用い抵抗値を測定，断面積をマイクロ스코プ（キーエンス製 VHX-1000）で観察し，導電率を算出した．

ラマンスペクトルの測定は，顕微レーザーラマン（ブルカー・オプティクス製 SENTERRA），励起波長：532 nm で行なった．

1. 3. 結果および考察

1. 3. 1 繊維の紡糸

今回の実験でブレンド繊維は PEDOT/PSS と PVA の配合比が 50 : 50 と 60 : 40 のとき、巻き取り速度 1.3m/min. と 1.5m/min. で紡糸できた。

紡糸原液中の PEDOT/PSS の配合比が増加すると、原液の粘度が上昇し、紡糸原液の安定した吐出が出来なかった。

また、PVA の配合比が増加すると、今回の実験に用いた凝固槽中では十分な脱溶媒が来ず、糸切れが起き、安定な紡糸が出来なかった。巻き取り速度を下げ、1.1m/min. で行なうと、今回用いた装置では吐出された糸が凝固浴槽へ付着し安定した紡糸が出来なかった。

逆に巻き取り速度を上げた 1.7m/min. 以上でも、脱溶媒が不十分で安定した紡糸が出来なかった。得られた繊維の繊維径はいずれも約 130-200 μ m だった(Fig.1.2)。表面に多少の凹凸はあるが、空孔の無い均質な安定した繊維になった。

PEDOT/PSS のみからなる繊維は、巻き取り速度が 0.003m/min. で紡糸でき、繊維径は 130 μ m であった。

1. 3. 2 破断強度と導電率の評価

試作したブレンド繊維の破断強度と導電率を Table 1 に示す。PVA とのブレンドで破断強度がおよそ 2 倍に向上しただけでなく、導電率も同時に 2~3 倍に向上した。今回の実験範囲では破断強度に対する巻き取り速度による影響は、紡糸可能な条件も狭いため、ほとんど見られなかった。

引張り試験結果(Fig.1.3)からは降伏点後に徐々に強度が向上する傾向が見られたことから、試験中に PVA の配向が進行している可能性があり、二次延伸等の後加工により、更に強度向上できる余地があると考えている。

一方導電率は、PEDOT/PSS と非導電性の PVA とのブレンド化により低下することが懸念されたが向上した。非導電成分とブレンドしても、逆に導電率が向上した理由を次に解析した。

PEDOT/PSS の導電性向上の取り組みは数多くなされ、例えば Kim ら、Wang ら、加賀田らは PEDOT/PSS の水分散液に EG 等の極性溶媒を混合し、スピンコートやキャストイングでフィルムにすることで導電率が向上すると述べている[11][12][13]。奥崎らは、PEDOT/PSS のキャストフィルムを EG に浸漬する後処理を行うことで、PEDOT の周囲を取り囲んでいる PSS 量の減少と PEDOT の結晶化が起こり導電性が向上すると述べている[14]。

本報告でも同様に PEDOT/PSS のみの繊維、ブレンド繊維のそれぞれに対し、常温で EG に 10 分間含浸した後、160 $^{\circ}$ C、1 時間の真空乾燥を行ない、破断強度と導電率を評価した。

その結果を Table 1.2 に示した。破断強度はいずれの繊維でも EG 処理前後でほとんど変化が見られなかった。

導電率は PEDOT/PSS のみの繊維では 10S/cm から 105S/cm へと 95S/cm 向上するのに対して、ブレンド繊維では 32S/cm から 79S/cm へと 47S/cm 向上と半分程度に留まった。ブレンド繊維では PEDOT/PSS の量が半分であることを鑑みると、EG 処理の効果は同程度あると考えられる。

EG等の極性有機溶媒の添加による導電性向上の説明には、極性溶媒の双極子とPEDOTの双極子若しくは電子の相互作用によりPEDOTがbenzoid構造(Fig. 1.4(a))からより電子の非局在性の高く、導電性の高いquinoid構造(Fig. 1.4(b))に変化するとした機構[15]や、PEDOT/PSSの粒子表面からPSS層が除かれPEDOTの結晶化が進むとした機構[14]等が提案されている。

PEDOTの構造変化の解析のためOuyangらは、PEDOT/PSSフィルムへのEG添加効果をラマン分光で調べた結果、benzoid構造からquinoid構造への変化に起因すると考えられるピークシフトを得ている[15]。

本報告でも同様にPVAの極性基がPEDOTの骨格と相互作用し、構造変化していると考え、PEDOT/PSSとPVAのブレンド繊維をラマン分光解析した。

PEDOT/PSSのみの繊維の 1440cm^{-1} 付近にあるPEDOT五員環の対称伸縮振動ピークがブレンド繊維では低波数側へのシフトすることが観測された。これはPEDOT/PSS 繊維のEG処理前後と同傾向であった(Fig. 1.5)。

一方、PSS除去に伴うPEDOTの結晶化は、本報告のブレンド繊維紡糸プロセスにはPSS層を取り除く工程が含まれない為、起こり難く、結晶化に伴う導電性の向上の寄与は小さいと推察している。今後さらに検討が必要である。

以上から PVA の添加によりブレンド繊維で導電性が向上した主要因は、PEDOT の主鎖骨格が Benzoid からより導電性の高い Quinoid へ構造変化したことと考えている。

1. 3. 3 織り機による織布化

上記紡糸により得られたブレンド繊維（径：130 μm ）を緯糸の一部に用い、PVA 繊維（クラレ製、径：66 μm ）を緯糸と経糸に用いて、卓上手織り機（ヒマール製）により、経糸 20 本/cm、緯糸 20 本/cm、となる様、張力を調整し、緯糸を 5 cm のうち 5mm の割合でブレンド繊維を織り込んで、一重・三原組織のうちの平織り布を作製した。得られた布を Fig.1.6 に示した。

経糸は PVA 繊維、緯糸には主に PVA 繊維で構成し、得られたブレンド繊維を織り込むことで、幅 20cm、長さ 20cm の織布を得た。

織布化におけるハンドリングに必要とされる 50MPa 以上の引張力対して、ブレンド繊維は破断することなく、PVA 繊維と共に織布化できた。これまで PEDOT/PSS のみからなる繊維では、織布化時に破断しやすい傾向が見られてきたが、大きく改善されたことを示すも

のだった。三原組織には対応が可能であると考えられる。

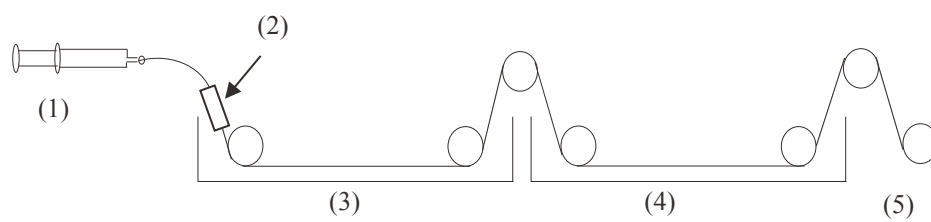


Fig. 1.1 Schematic illustration of apparatus of wet spinning.
 (1) syringe pump, (2) spinneret, (3) coagulation bath,
 (4) drying oven, and (5) winding machine.

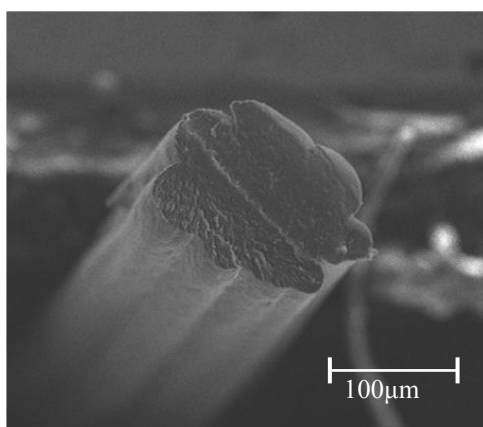


Fig.1.2 SEM image of blend fiber.

Table 1.1 Tensile strength and conductivity of fibers.

	PEDOT /PSS : PVA	Winding speed (m/min.)	Tensile strength (MPa)	Conductivity (S/cm)
PEDOT /PSS	100 : 0	0.003	39	10
PEDOT /PSS +PVA	60 : 40	1.3	81	18
		1.5	80	22
	50 : 50	1.3	82	28
		1.5	84	32

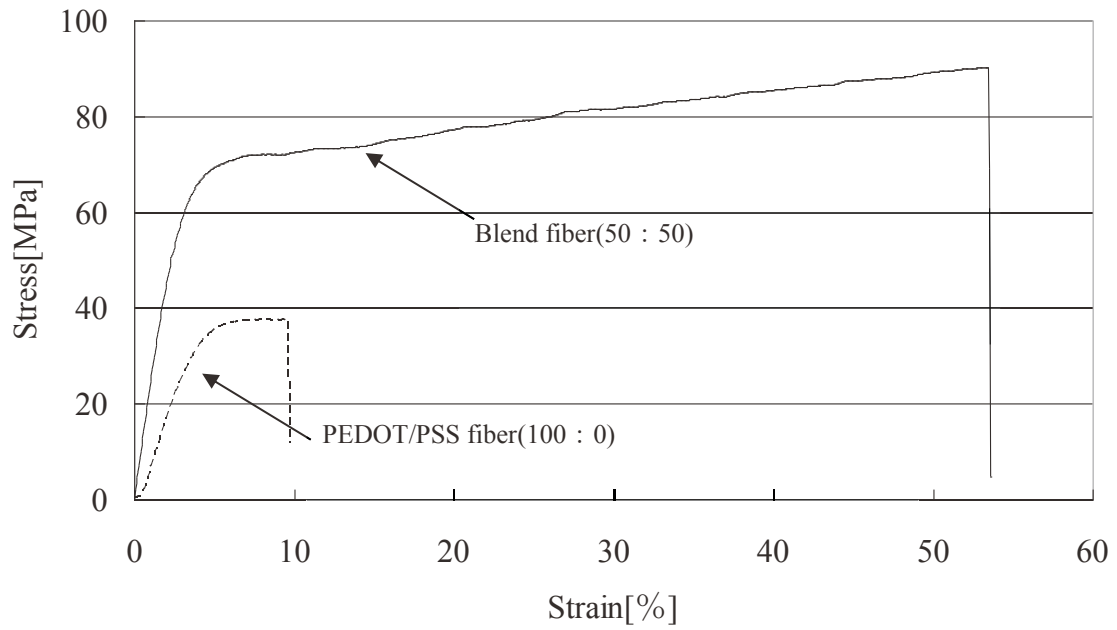
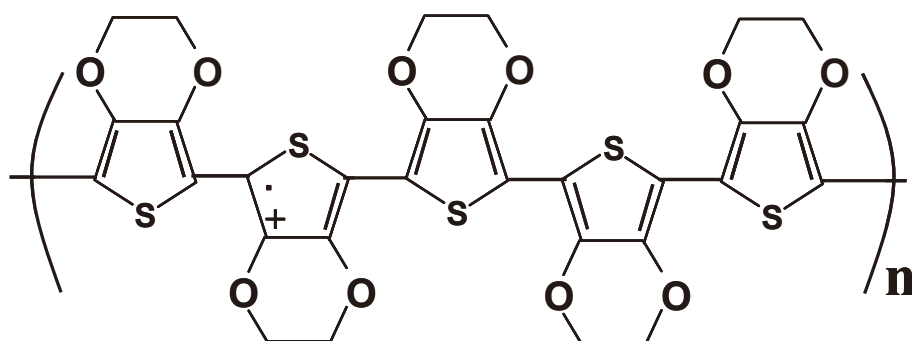


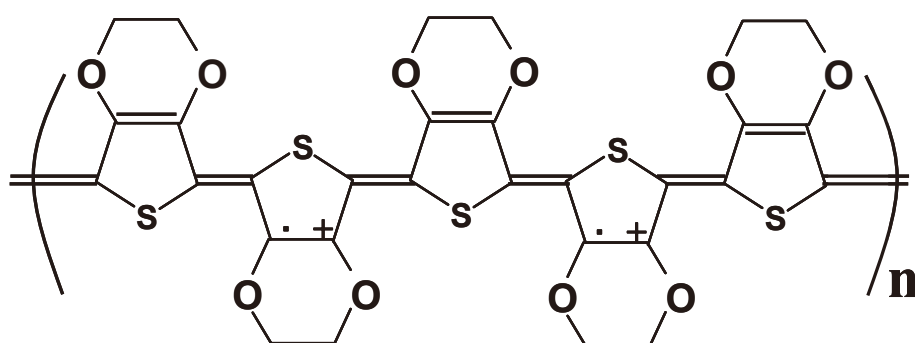
Fig. 1.3 Stress-strain curve of pure PEDOT/PSS fiber and blend fiber.

Table 1.2 Comparison between pristine fiber and treated fiber with EG.

PEDOT/PSS : PVA	Tensile strength (MPa)		Conductivity (S/cm)	
	Pristine	+ EG	Pristine	+ EG
100 : 0	39	40	10	105
50 : 50 (1.5m/min.)	84	80	32	79



(a) Benzoid structure



(b) Quinoid structure

Fig. 1.4 Structure of PEDOT
(\cdot :unpaired electron, $+$: positive charge).

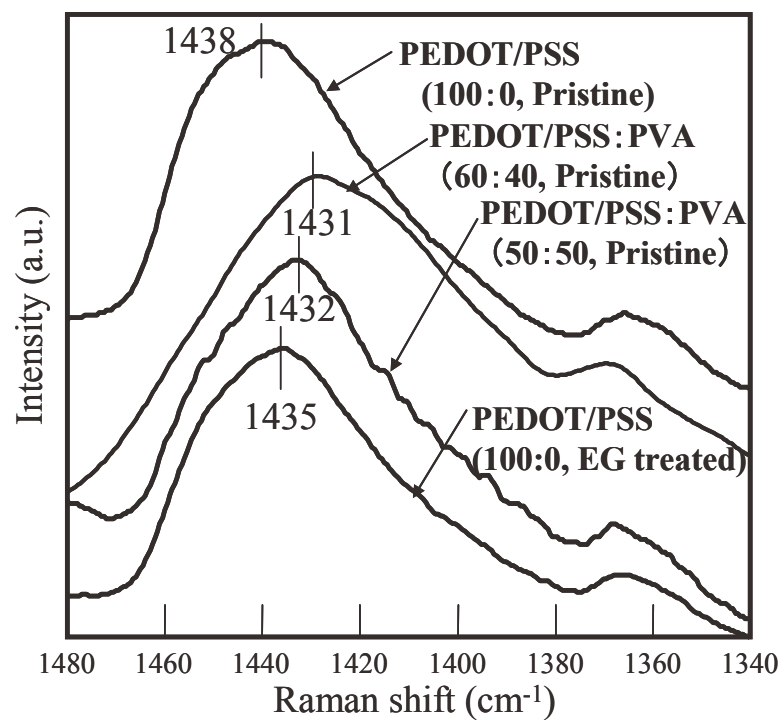


Fig. 1.5 Raman spectrum of fibers.

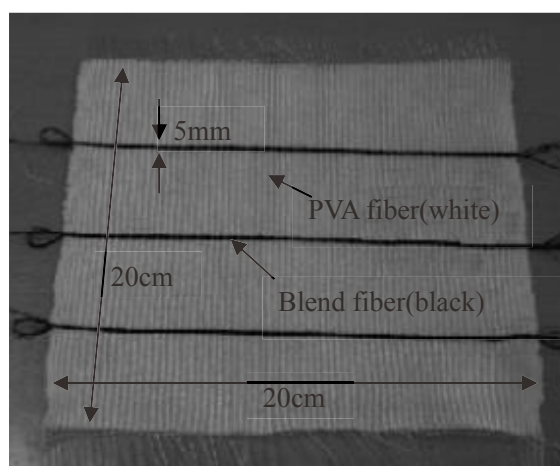


Fig. 1.6 Fabric that made from Blend fiber and PVA fiber.

1. 4. 結論

PEDOT/PSS と PVA との湿式紡糸法により、高導電性と高強度の両立したブレンド繊維が得られた。ブレンド繊維の破断強度は、PEDOT/PSS のみからなる繊維の 2 倍、導電率は 2 ～3 倍向上した。

ラマン分光の結果から、PVA の添加により PVA の極性基が PEDOT の主骨格構造を直線性の高い Quinoid 構造へと変化させたことが導電率向上の要因と考えられた。

このブレンド繊維は手織り機で織布化することが可能なことを確認した。

さらに延伸処理により高強度が図れる可能性がある。

第二章以降では、これらの織布の適用案の検証を進めて行く。

1. 5. 参考文献

1. Y. Moronaga, *Jidousya gizyutsu*, **61**, 11-15(2007).
2. H. Kamata, *Kougyo Zairyo*, **56**, 45-47 (2008).
3. S. J. Pomfret, P. N. Adams, N. P. Comfort, A. P. Monkman, *Polymer*, **41**, 2265-2269(2000).
4. H. Okuzaki, *Macromol. Rapid Commun*, **24**, 261-264 (2003).
5. T. Takahashi, M. Ishihara, H. Okuzaki, *Synthetic Metals*, **152**, 73-76 (2005).
6. B. Lin, M. Kimura, T. Honda, *Sen'i Gakkai Preprints*, 1H03 (2008).
7. I. Sakuragi, *Sen'i Gakkaishi*, **56**, 232-237(2000).
8. K. H. Lee, D. H. Baek, C. S. Ki, Y. H. Park, *International Journal of Biological Macromolecules*, **41**, 168-172(2007).
9. T. Peijs, R. J. M. van Vught, L. E. Govaert, *Composites*, **26**, 83-90(1995).
10. S. Chen, G. Hwang, *Polymer*, **38**, 3333-3346(1997).
11. J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, J. Joo, *Synthetic Metals*, **126**, 311-316(2002).
12. T. Wang, Y. Qi, J. Xu, X. Hu, P. Chen, *Applied Surface Science*, **250**, 188-194(2005).
13. T. Kagata, Y. Mori, Y. Harashina, H. Okuzaki, *Kobunshi Gakkai Preprints*, **56**, 3L07(2007).
14. H. Okuzaki, Y. Harashina, H. Yan, *European Polymer Journal*, **45**, 256-261(2009).
15. J. Ouyang, Q. Xu, C. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, *Polymer*, **45**, 8443-8450(2004).

第二章

導電性高分子繊維を用いた織布による 心電図モニタリング

第二章 導電性高分子繊維を用いた織布による心電図モニタリング

2. 1. 緒言

二次元または一次元繊維のネットワークからなる三次元材料であり、柔軟性も持つ繊維製品は、着用可能な電子機器の適切なプラットフォームである。一次元の導電性繊維中に微細化された電子デバイスが埋め込まれている場合、繊維はセンシングやアクチュエータ等の機能を有することができる[1]。さらに、多機能なウェアラブルシステムとして、織り、編み、および結び等の加工を従来の繊維加工技術により行うことで、織物をプラットフォームとした各機能性繊維を構成要素とした機能性織物デバイスを構成することができる。

これらの機能性織物デバイスは、健康状態を監視し、異常がある場合には検知・報知したり、光、振動、温度差等を変換し、エネルギーを生成することもできる。

導電性繊維として、繊維への金属メッキ、金属ナノ粒子やカーボンナノチューブ等の導電性材料をコーティングする方法等、様々な方法が検討されている[2]が、繊維表面上に導電性薄層の積層するには工程が増えるため、紡糸コストが純増になる。また、金属材料は比重が大きく、脆いという欠点を有している。

有機高分子の電子電導性が発見されて以来、有機太陽電池のための構成要素として、プリント可能な電子回路、有機発光ダイオード、アクチュエーター、エレクトロクロミズム、スーパーキャパシタ、及びバイオセンサーへの応用が検討されてきた[3-7]。

その中でも、ポリアニリン (PAn) およびポリ-3, 4 - エチレンジオキシチオフェン：ポリスチレンスルホネート (PEDOT/PSS) などの有機導電性高分子を繊維化する検討が行われている[8-10]。これらの高分子から作られた導電繊維は金属・無機材料を使用しない織物デバイスを実現するために作製されてきた。

ポリアニリン繊維はその導電性を維持するために酸性環境を必要とするが、PEDOT/PSS 繊維は、良好な熱安定性、および環境安定性を示す。

奥崎らは、約 10 μ m の直径を有する PEDOT/PSS 繊維をシンプルな湿式紡糸法により連続作製することに成功した[9]。近年、Razal と Wallace らは、PEDOT/PSS とポリエチレンオキシド (PEO) とを混合しワンステップで繊維化する湿式紡糸法を報告した[12]。これらのアプローチでは、PEDOT/PSS の分散媒は水で、コロイド粒子を凝集させるためにアセトンまたはイソプロパノールで脱水を行っており、紡糸工程としては繊維形成/凝固の速度が非常に遅く、得られた PEDOT/PSS 繊維も、内部細孔の形成が見られ、機械的特性が不十分で、破断強度は 20MPa と適するものではなかった。

これらの導電性繊維のハンドリング性を向上させるため、繊維径を太くする方法で、高強度化を目指した研究もあるが、100 μ m 程度の PEDOT/PSS 繊維でも、破断強度は約 40MPa であった[3]。

第一章では、PVA とブレンドすることにより、80MPa の破断強度と、80S/cm を両立する導電性高分子繊維が実現できることを示した。

本章では、これらの高強度化された導電性高分子繊維の適用例として、織物を作製し、心電図（ECG）用の電極としての適用性、織物センサーとしての可能性を評価した。

2. 2. 実験

2. 2. 1 導電性高分子繊維の試作

PVA（クラレ製，ケン化度 99.9%，重合度 3500）の水溶液（7wt%）に， PEDOT/PSS 水溶液（H. C. Starck 製 CleviosTM P AG， 1.3wt%， mol 比 1：2.5）を 3.5wt%に濃縮したものを混合し， 紡糸原液とした。

紡糸後の後処理にエチレングリコール（EG， 関東化学製， 特級 99.5%）を用いた。

紡糸原液の押出し装置の概略図を Fig. 2.1 に示した。シリンジポンプ（アズワン製，IC3210）から紡糸口金を通し，凝固浴槽に押し出した。凝固浴槽は長さ 1m， 深さ 10cm のものを用いた。凝固浴槽の温度制御にはチラー（EYELA 製， CA-1310）を用いた。

紡糸原液は紡糸口金（内径：0.82mm）を-10℃のアセトン凝固浴槽に 10mm 程度浸した位置から押し出して凝固させ，得られた繊維を 110℃の乾燥装置（長さ：3m）に通し， 巻取り装置で巻き取って， PEDOT/PSS-PVA ブレンド繊維を作製した。

2. 2. 2 導電性高分子繊維の織布化

導電性布は手織り機（ヒマール， Fig. 2.2 参照）によって作製した。

得られた導電糸（φ150μm， 1.5×10^{-4} dtex）を 5 本束ねて緯糸として織り込み， ピッチは長さ 1cm 当たり 38 本とした。

経糸にはポリエステル製 4000dtex の繊維を用い， ピッチ 3 本/cm で製布した。

出来上がった織布を Fig.2.3 に示した。

2. 2. 3 心電図電極としての性能検証

心電図（ECG）は，電気回路（Fig.2.3 参照）は先行研究の論文[5-7]に従って，2 極から入力し，R 波を検出出来る様に，ハイパスフィルターを 5Hz，ローパスフィルターを 40Hz に設定した。回路は先行研究の論文[5-7]に従って作製した。

電気回路の入力電極（+電極， -電極， GND）にワニ口クリップを用いて，左手用の導電性高分子繊維を用いた織布に+電極を接続し，右手用の同様の織布に-電極と GND を接続し，第 I 誘導で心電図波形を捉えて評価に用いた（Fig. 2.4 参照）。

一般的な医療機器として用いる心電図との比較として，生体アンプ（PolymateAP1000， TEAC 製）を用い，ディスプレイ電極（45352V， GE ヘルスケア製）を左手の甲に 1 枚貼り付け+電極を接続し，右手の甲に 2 枚貼り付け-電極と GND を接続した。

いずれの心電図とも，サンプリング周波数は 1000kHz，増幅率は 1000 倍とし，同時にデータを計測した．

2. 3. 結果および考察

2. 3. 1. 繊維の製布

手織り機を使用して導電布を得た(Fig. 2.3). この導電布は2種類の黒い繊維で構成され, 一方は PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維であり, 他方は, ポリエステル繊維である. 導電性布の1枚の大きさは, 約 20cm×30cm とした.

PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維は高い柔軟性を示し, 織物として形成されたものの中でも違和感は感じられなかった.

2. 3. 2. 心電図電極としての評価

Fig. 2.5 に, 導電性布によって検出された ECG の測定結果を示す. ECG 測定のために, 2枚の布地をそれぞれの手で触れた. これらの布は, ECG を記録するための電気回路の入力端子 (Fig. 2.3 参照) に接続されている. ECG の出力は心拍に応じて発生する電圧変化として得た. ECG として, R 波はスパイク信号のように観察された. 各 R 波は, 心房の収縮に応じて, 1 拍ごとに発生する. 心拍数 (1 分あたりの拍動回数) は R 波の数で直接, 検出できる. また, 生体アンプ (polymate) を用いた心電図計測でも同様に, ピークの数で心拍数を数えることができる. ピークの数は生体アンプによる計測と, 織物電極を用いた計測とで一致し, 身に着け得る織物電極による心拍数検出に成功した.

ECG の R 波以外も捉えることや, S/N 向上には, フィルターの定数変更や, 導電繊維径をより細くする, 織布を滑らかにすることによる接触抵抗のばらつきを低減することが, 改善につながると考える.

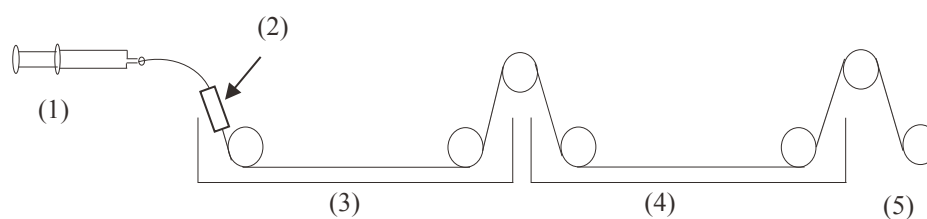


Fig. 2.1 Schematic illustration of apparatus of wet spinning.
 (1) syringe pump, (2) spinneret, (3) coagulation bath,
 (4) drying oven, and (5) winding machine.

Table 2.1 Comparison between pristine fiber and blended fiber

PEDOT/PSS : PVA	Tensile strength (MPa)	Conductivity (S/cm)
100 : 0	39	10
50 : 50	84	32

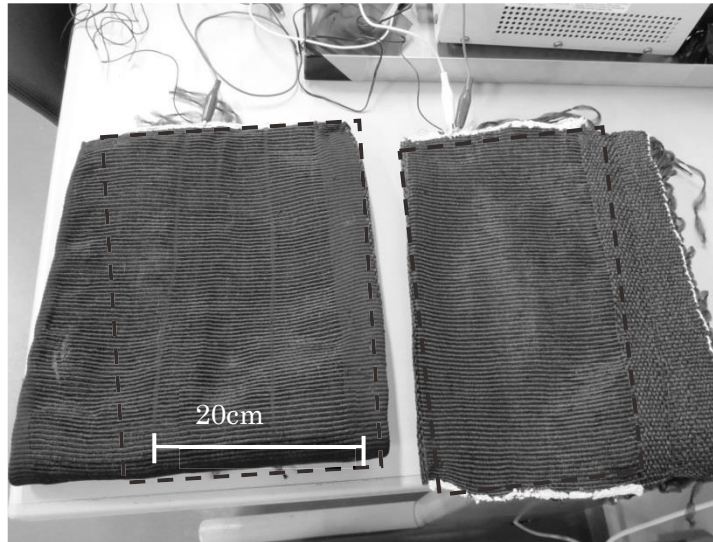


Fig. 2.2 Electrodes made of conductive fiber. Black dotted areas show electrodes composed of PEDOT/PSS composite fibers.

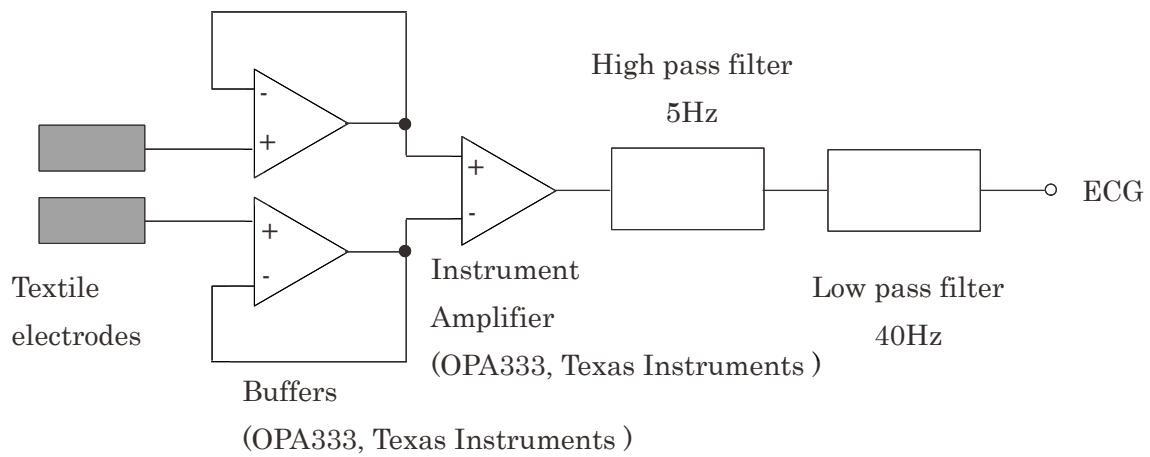


Fig. 2.3 A block diagram of ECG monitor.



Fig. 2.4 The electrodes put anode on the left hand and cathod/GND on the right hand.

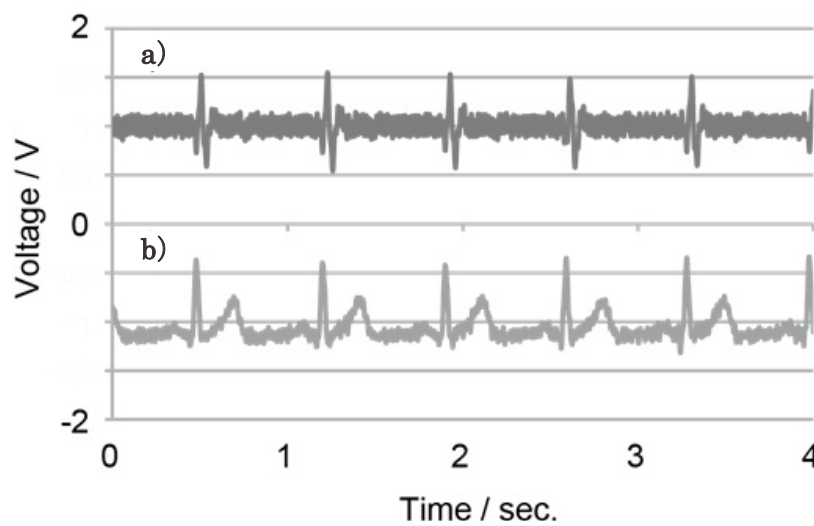


Fig. 2.5 (a) Measured ECG through electrodes made of blended fiber. It showed that R-peaks like spike signals in these pulse. (b) Measured ECG by the ploymate. R-peak were synchronized with R-peaks from fabric electrodes.

4. 結論

本章では、PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維は、高い導電性と良好な機械的特性を示し、そのブレンド繊維は、導電性織物を得るために、手織り機を用い織布化が可能なことを示した。

またその織布は、フレキシブルな心電図用の電極として作用することが確認でき、心拍を検出することが示せた。着衣として身に付けられる生体センサの可能性を示せた。

2. 5. 参考文献

1. R. F. Service, *Science*, **2003**, 301, 909.
2. H. Kamata, *Kogyo Zairyo*, **56**, 45-47 (2008)
3. R. Jalili, J. M. Razal, P. C. Innis, G. G. Wallace, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 3363.
4. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2537.
5. S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1324.
6. H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 2643.
7. A. Facchetti, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 733.
8. S. J. Pomfret, P. N. Adams, N. P. Comfort, A. P. Monkman, *Polymer*, **41**, 2265-2269(2000)
9. H. Okuzaki, *Macromol. Rapid Commun*, **24**, 261-264 (2003)
10. T. Takahashi, M. Ishihara, H. Okuzaki, *Synthetic Metals*, **152**, 73-76 (2005)
11. R. Jalili, J. M. Razal, P. C. Innis, G. G. Wallace, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21, 3363.

第三章

導電性高分子繊維を用いた アクチュエータ機能評価

第三章 導電性高分子繊維を用いたアクチュエータ機能評価

3. 1. 緒言

第一章では, PEDOT/PSS と PVA とブレンドすることにより, 80MPa の破断強度と, 80S/cm を両立する導電性高分子繊維が実現できることを示した.

これらの導電性高分子繊維は, 柔軟性を持ち, 着用時に違和感のないウェアラブル電子機器の適切なプラットフォームとなる可能性を持っている[1].

高分子のアクチュエータとして様々な刺激で伸縮や曲がる特性が知られており, 例えばフィルム内でのイオンの移動のより曲がる動作が起こるもの[2], 液晶エラストマーに光刺激を与えることで曲げ動作が起こるもの[3], 熱刺激で収縮するもの[4], 液相中での溶媒の出入りにより膨潤・収縮するもの[5]等が知られており, 人工筋肉としての用途が期待されている.

特にこれらのアクチュエータを繊維状することで, フィルムやバルクの特性とは異なり, 一次元方向のアクチュエート性能を取り出すことが容易になると考えられる.

一次元で機能を持たせることにより, さらに織り, 編み, および結び等の加工を従来の繊維加工技術により行うことで, より複雑な動きを取り出す織物機能性織物デバイスを構成することができる.

一方, これらの導電性高分子繊維は, 第一章で, PVA とのブレンドにより, 安定に紡糸できる可能性を示したが, まだ布を試作できる規模の収量を得るには, 紡糸速度や溶媒の最適化等の検討が必要になる.

これらの紡糸方法の研究例として, 奥崎らは, 約 10 μ m の直径を有する PEDOT/PSS 繊維をシンプルな湿式紡糸法により連続作製する例[6], Razal と Wallace らによる, PEDOT/PSS とポリエチレンオキシド (PEO) とを混合しワンステップで繊維化する湿式紡糸法の例[7]等が挙げられるが, これらのアプローチでは, PEDOT/PSS の分散媒は水で, コロイド粒子を凝集させるためにアセトンまたはイソプロパノールで脱水を行っており, 紡糸工程としては繊維形成/凝固の速度が非常に遅いものであった.

本章では, これらの高強度化された導電性高分子繊維をより工業的な紡糸速度で得るために, 湿式紡糸法を最適化することでマルチフィラメントとして得る方法を検討し, その適用例として, 繊維アクチュエータとしての性能を評価した.

3. 2. 実験

3. 2. 1. 導電性高分子繊維の量産試作・評価

高強度と高弾性の PVA 繊維は PVA, 冷メタノール凝固浴の DMSO 溶液からゲル紡糸によって製造される[7]. PVA の DMSO 溶液を冷メタノール中に押し出すと, 紡糸原液のゲルは液 - 液相分離 (スピノーダル分解) および PVA の微結晶が形成され, ゲル中で架橋点を形成する. PVA 繊維の機械的特性は, PVA の濃度及びゲル紡糸法の凝固浴の温度に大きく影響される. 本研究では, 我々は, PEDOT/PSS と PVA をブレンドしたの DMSO 溶液からのゲル化紡糸プロセスにより, PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維の機械的特性が改善されることを期待した.

PEDOT/PSS は Orgacon DRY (AGFA 製) を使用した. PVA は, ケン化度 99.9%, 重合度 4000, および 7800 (クラレ製) を用いた. 全ての試薬は分析的グレードであり, さらに精製することなく使用した.

PEDOT/PSS の分散液は, 濃度を 45 mg / ml に調整する. 分散媒にはジメチルスルホキシド (DMSO) を用い, PEDOT/PSS ペレットを 15 分間 9000rpm で均質に分散させた. PVA ペレットは直接 PEDOT/PSS 分散溶液に添加し, 次いで 4 時間攪拌しながら 110°C で加熱しながら添加した. 分散液の粘度測定は, 粘度計 (TVB-10 デジタル粘度計, 東機産業) を用いて行った[8].

PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維は, 特注の湿式紡糸装置を使用して製造された (Fig. 3.1 参照). PEDOT/PSS と PVA との紡糸原液はステンレス原液ポットに注ぎ, 窒素充填した. 溶液は, ギアポンプにより 11.0ml/分で紡糸パックに押し出した. 原液ポット, ギアポンプ, チューブ, 紡糸パックの温度は, 紡糸中 78°C に維持した. 溶液を 0°C の冷メタノール凝固浴に, 口径 0.2mm (長さ対直径比=2.0), 孔数 30 個を有する紡糸口金で紡糸した. 口金端部は, 凝固浴媒中に浸漬され, 押し出された溶液を凝固浴中で繊維を連続形成するために固定した. 2 つの洗浄槽を通過した後, 得られたマルチフィラメントのブレンド繊維は, 100°C 前後の熱風で乾燥させ, 連続的に巻き取りスプールに巻き取った. 得られたマルチフィラメントの PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維の線形質量密度は, 長さ 2m の繊維の平均重量を測定することによって決定した.

機械的特性は 100%/分 (チャック間距離 30mm) の一定歪み速度で引張試験機 (RTC-1250A, A&D 社製) を用いて測定した. 引張試験片は長さ 15cm に調製した. 引張強度は, 応力 - ひずみ曲線から計算し, 少なくとも 10 回の試験の平均値で示した. PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維の導電率は, 繊維の両端に銀ペーストで電極を配設し, その電極の間でソースメーター (model 2400, Keithley 製) により測定された. 誤差を減らすために, 各サンプル 10 回の測定を行った.

3. 2. 2. 導電性高分子繊維のアクチュエータ性能の評価

PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維のアクチュエータ性能は、フォースゲージ(ZP-2N, イマダ社製)で試験した。作動片を 120mm の長さで調製し、湿度制御室に静置した。電極を銀ペーストで繊維に付着し、金ワイヤのペアを介してファンクションジェネレータ(33220A, アジレント社製)を用いて電極間の繊維に通電した。電極間距離は 100mm で (Fig.3.2 参照)であった。電流は、デジタルマルチメータ(U1252A, アジレント社製)によりモニターした。測定室の温度と湿度は、HMI-31 センサー(VAISALA 製)によりモニターした。繊維を垂直に懸架するために、10g の負荷を使用した。

3. 3. 結果および考察

3. 3. 1. PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維の量産化

PEDOT/PSS はポリスチレンスルホン酸 (PSS) の存在下で 3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDT) を重合することによって調製した。EDT と PSS との組み合わせは、良好なフィルム形成特性を有する水溶性の導電性高分子を実現した。商業的に入手可能な PEDOT/PSS は、約 1.3wt% の低い濃度を有する水性分散溶液として供給される。

PEDOT/PSS の溶媒を水から DMSO へ置換することは困難であり、連続的な紡糸には、溶液粘度の最適化を必要とする。これらの PEDOT/PSS 水分散溶液の制限を回避するために、PEDOT/PSS ペレット (ORGACON™ DRY) を、紡糸原液の調製のために使用した。PEDOT/PSS ペレットを、高速ホモジナイザーを用いて DMSO 中に再分散させ、PVA は PEDOT/PSS の DMSO 溶液を 80℃ とし攪拌しながら溶解した。4.0wt% の PEDOT/PSS と 6.0wt% の PVA (重合度 4000, ケン化度 99.7% 以上) 含有する 10.0wt% の紡糸原液の粘度は回転粘度計により測定され、80℃ で 4400cps であった。

紡糸原液中の固形分の濃度を 5.0~10.0wt% と変化させると、10.0wt% 溶液の粘度は、連続紡糸工程に最も適した濃度であることを我々は見出した。

紡糸原液を 0℃ の冷メタノール凝固浴中に孔数 30 の紡糸口金で押し出し紡糸した。紡糸口金の端部は、凝固溶剤に浸漬し、押し出された紡糸溶液を凝固浴中で繊維を連続形成するために固定した。紡糸原液は冷凝固溶媒中でゲルを形成し、ゲルからの抽出プロセスは穏やかに進んだ。2 つのメタノール浴で洗浄した後、得られた繊維は、10.8m/分で回転スプールに巻きつけて熱風乾燥し、回収した。紡糸工程での巻き取り速度は、連続的な延伸とフィラメントのテンションを維持するために徐々に増加した。PEDOT/PSS と PVA をブレンドした 10wt% の紡糸原液は、原液供給の終わりまで連続的に紡糸でき、マルチフィラメントの PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維を得た。

量産性を第一章の紡糸条件と比較すると、吐出口数は 1 孔であったのに対し 30 孔で紡糸出来、また紡糸速度は回転スプールの巻取り速度が 1.5m/分であったのに対して、約 7 倍の速度で巻き取ることが出来た。量産性として、合わせて 200 倍以上の向上が確認できた。

Fig.3.3 には、PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維の SEM 画像を示した。得られた繊維は、平均直径が $60 \pm 5 \mu\text{m}$ の均一な円形を示し、繊維内部に気孔は観察されなかった。繊維の外形が円形を示していることは、表皮層を形成することなく均一な凝固が行われたことを示唆している。PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維のマルチフィラメントの線形質量密度は 1177 デシテックス/30f (Table 3.1 参照) と計測された。延伸していない PVA 繊維は、約 25 倍、初期長さから延伸することができるが、ブレンドされた繊維の延伸倍率は 2 倍未満であった。ブレンドされた繊維の引張強度は、延伸した PVA 繊維よりもはるかに低く、

0.26±0.2/ dtex であった。PEDOT/PSS の PVA マトリックス中への分散が、PVA の結晶化を防いだと思われる。

PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維の両端に、15cm 間隔で二つの電極を銀ペーストにより配設し、電流 - 電圧特性の線形関係を計測したところ、 7 ± 1 S/cm の電子伝導性を有することが確認できた。PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維の導電率は、Chen らにより報告されている PEDOT/PSS と PVA の同一の組成比でブレンドされたキャストフィルムよりも高かった [9]。この導電率の改善は、PEDOT/PSS のポリマー鎖が繊維軸に沿って、整列したことに起因し得る。繊維形態と導電率は、80 °C および 80%RH で一週間放置後も不変のままであったために、PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維は優れた耐久性を持つことが示唆された。

PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維のブレンド比による電子伝導性の依存性を調べるために、PEDOT/PSS を高い組成比でブレンドした繊維を調製した。PEDOT/PSS ペレットが 4.2wt% 以上、DMSO に分散できず、紡糸原液中の固形分の濃度は、PEDOT/PSS と PVA の組成比が 60:40 では 7.0wt% が上限であった。4.2wt% の PEDOT/PSS と 2.8wt% の PVA（重合度 4000）とを含む 7.0wt% の紡糸原液から紡糸は、1400cps の低い溶液粘度によって、不安定であった。より高い分子量の PVA（重合度 7800）を使用した場合、溶液粘度が 3700 cps のに増加した。安定的かつ連続的な紡糸は、高分子量の PVA を含有する紡糸原液を使用することにより実現できた。71±5mm の直径を有する 60:40 のブレンド繊維の導電率は、 20 ± 1 S/cm を示し、ブレンド繊維の組成比の増加とともに導電率も増加したことが示された。

3. 3. 2. PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維の電気機械的動作

π 共役ポリマーは、それらの独特な特性の軽量、低動作電圧により、電気機械式アクチュエータ材料として広く研究されている[10,11]。

電圧印加によるイオンと溶媒分子の可逆的な輸送は、応力発生を誘導する。共役ポリマーは、直接、機械的仕事への化学的または物理的なエネルギーの入力を伝達する。PEDOT : PSS の電気機械的動作もまた、電場に応答して、周囲の大気中の水蒸気収着の平衡を制御することにより発生する[12-15]。

PEDOT : PSS アクチュエータのほとんどの研究は、現在までに 2 次元のフィルムで行われており、一次元の繊維としては広範囲に研究されていない[7]。PEDOT : PSS/PVA ブレンド繊維の電気機械的作動特性を調べた。

25°C、50%RH 環境下におけるブレンド繊維の発生応力、変位、および電子電流の時間プロファイルは、電圧印加に応じ、同時にモニターした (Fig.3.4 参照)。

8 V の直流電流を 100 秒間、100mm の長さでブレンド繊維を印加したところ、ブレンド繊維は、繊維軸に沿って収縮がおこり、収縮変位は 0.12% の歪みに対応する約 120 μ m に達した。ほとんどの発生応力は、変位の変化をトレースし、電圧印加に応じて 11.0MPa に達

した。発生応力は、8 V までは電圧印加に応じ増加し、10V 以上になると減少した (Fig.3.5 a 参照)。発生応力と収縮変位は、印加電圧をオフにした後、元の状態に戻った。ブレンド繊維の発生応力は、この実験の 12000 サイクル後も良好な再現性を示し、ほとんど変化しなかった。8 V を印加することにより、電流は 10mA 流れ、ブレンド繊維の表面温度が 100 秒で 25°C から 40°C に増加した (Fig.3.5b 参照)。ブレンド繊維の表面温度は、ジュール熱により、電圧印加に伴い増加した。測定室内の相対湿度は、電圧を印加することにより、約 2% RH 増加し、ブレンド繊維から水蒸気の脱離を示唆している。作動機構は、PEDOT のフィルムと同様で、電界に応じて、水蒸気吸着の平衡を制御して優れた作動を示した [12]。

矩形波電圧パルスに応じた発生応力の依存性、ファイバーアクチュエータの応答性能を調べた (Fig.3.5c 参照)。ブレンド繊維の発生応力は、周波数が 1.0 Hz のとき、0.5MPa 以下で、0.01Hz の周波数では、11.0MPa を示した。ブレンド繊維の収縮応答は、水蒸気収着のゆっくりとしたプロセスによるため非常に遅かった[16,17]。

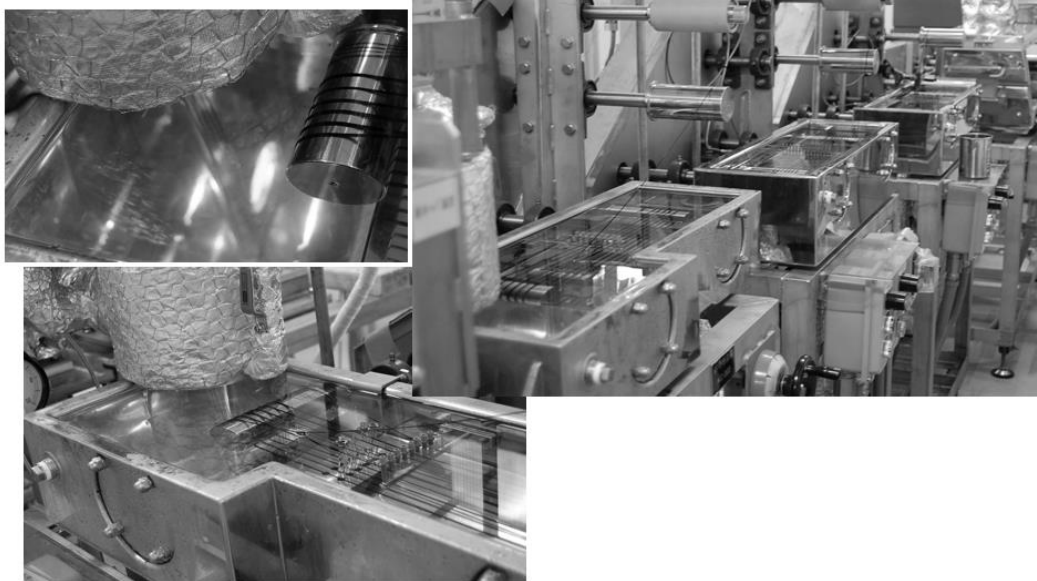


Fig. 3.1 Photographs of custom-built wet-spinning apparatus for PEDOT:PSS/PVA blended multifilament fiber.

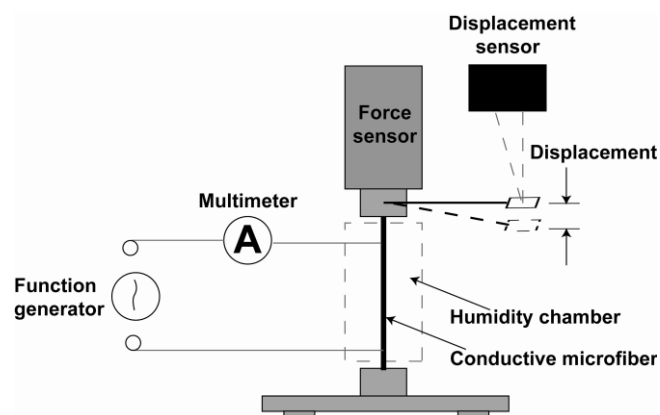


Fig. 3.2 Measurement setup for electromechanical actuation of PEDT:PSS/PVA fibers.

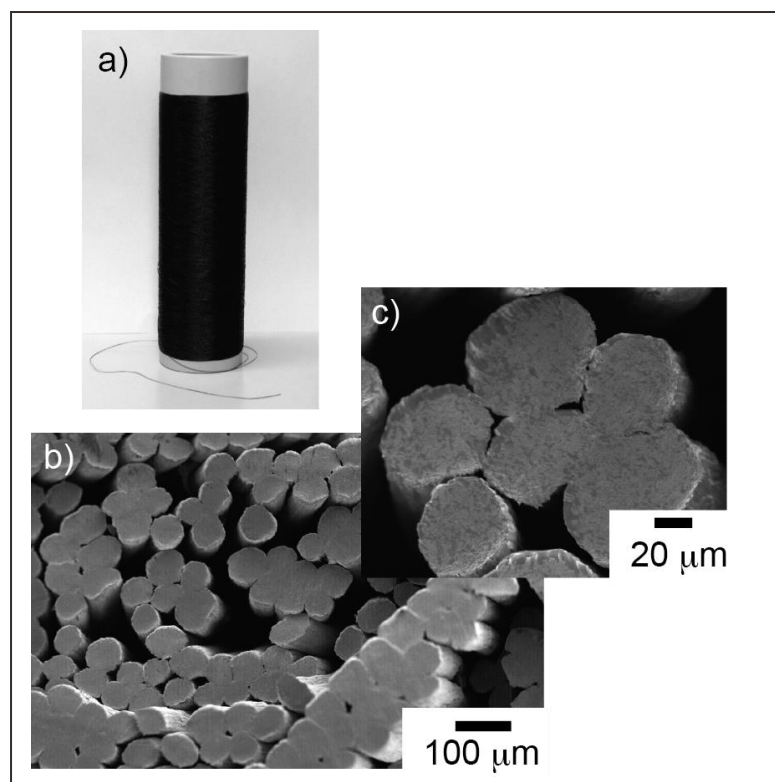


Fig. 3.3 a) Photograph and b, c) SEM images of PEDOT:PSS/PVA blended multifilament fibers.

Table 3.1. Summary of spinning conditions, mechanical and electrical properties of PEDOT:PSS/PVA blended fibers.

1. Spinning dope solution

Fiber	PEDOT:PSS (wt%)	PVA (wt%)	Viscosity (cps) ^a	Spinneret	Feed rate (ml/min)
1	4.0	6.0	4400	30 ^b (0.2-0.4 ^c)	11.0
2	4.2	2.8	3700	10 ^b (0.2-0.4 ^c)	3.0

^a Determined by rotational viscometer at 80°C. ^b Hole number. ^c Hole diameter-length of spinneret channel.

2. Spinning condition

Fiber	Coagulation bath	Spinning speed ^d (m/min)	Dry (°C)	Winding speed ^e (m/min)
1	Methanol (0 °C)	7.6	90	10.8
2	Methanol (3 °C)	2.6	52	3.1

^d Spinning speed in coagulation bath. ^e Winding speed at spool.

3. Mechanical and electrical properties

Fiber	Linear mass density	Tenacity (cN/dtex)	Strain at break (%)	Conductivity (S cm ⁻¹)
1	1177 dtex/30f	0.26± 0.2	134.7± 10	7± 1
2	595 dtex/10f	0.16± 0.2	261.5± 15	20± 1

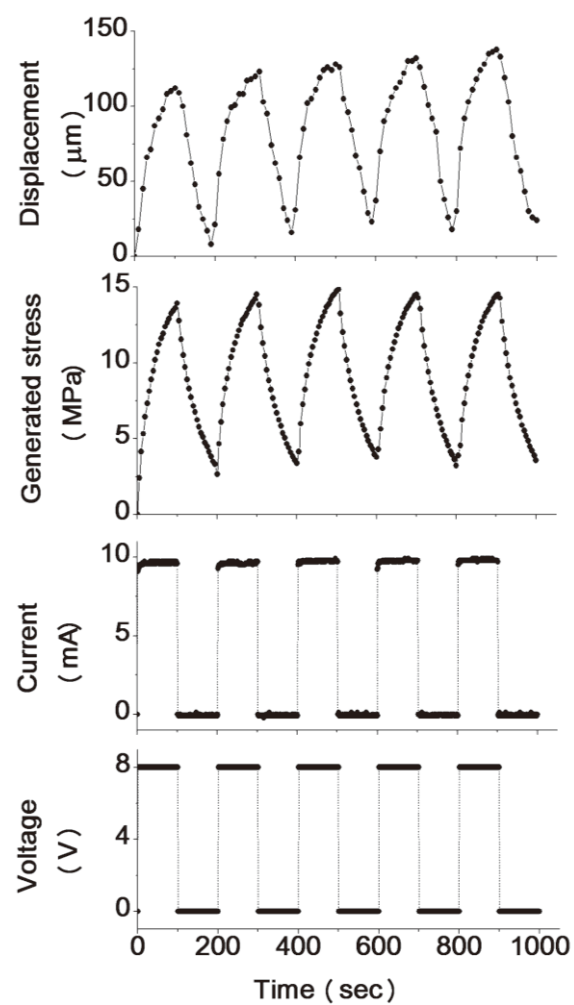


Fig.3.4 Time profiles of the generated stress, displacement, current and voltage of PEDOT/PSS/PVA fiber at 50% RH and 25 °C.

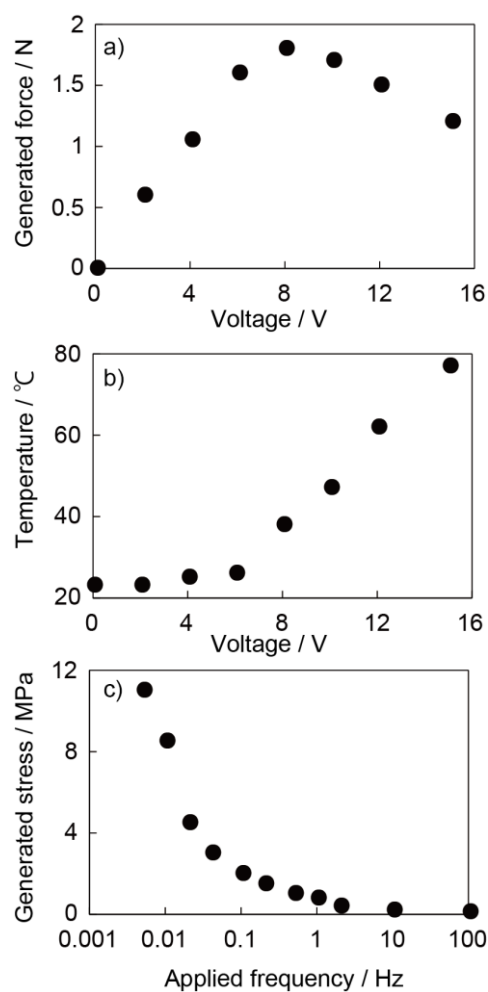


Fig. 3.5 a) Generated force changes and b) surface temperature of PEDOT:PSS/PVA fibers as a function of applied voltage. c) Generated stress changes of PEDOT:PSS/PVA fibers as a function of applied frequency at applied square-wave voltages at 0 and 8 V.

3. 4. 結論

本章では, PEDOT/PSS と PVA とをブレンドしたゲル紡糸法を通して連続的に導電性を持つブレンド繊維をマルチフィラメントとして製造することに成功し, 第一章の紡糸条件との比較では, 吐出口数は 1 孔であったのに対し 30 孔へ, また紡糸速度は回転スプールの巻取り速度が 1.5m/分であったのに対して約 7 倍の速度で巻き取ることが出来た. 量産性として, 合わせて 200 倍以上の向上が確認できた.

本方法で得たブレンド繊維は, 電子伝導性を維持しながら, 織布化の処理のために十分に良好な機械的特性を示した.

本ブレンド繊維は, 0~8 V 間の矩形波電圧を印加することにより空気中の繰り返し可能な収縮運動を示した.

これらの結果から, PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維が, 拡張性の統合されたウェアラブルエレクトロニクスを実現するためのプラットフォームになることが示せた.

今後は, 導電性高分子繊維に機能層を堆積することにより, 発光ダイオード, 太陽電池, センサーなどの光ファイバデバイスの製造を目指し, 織物内への繊維デバイスの統合により, 将来的に新しいライフスタイルを提供することを目指す.

3. 5. 参考文献

1. R. F. Service, *Science*, **301**, 909-911(2003).
2. K. Mallavarapu, D. J. Leo, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **12**, 143-155(2001).
3. M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray, M. Shelley, *Nature Materials*, **3**, 307-310 (2004).
4. P. Xie, R. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2529-2550(2005)
5. <http://www.eamex.co.jp/features/koubunshi/koubunsi/>
6. T. Takahashi, M. Ishihara, H. Okuzaki, *Synth. Met.*, **152**, 73-76(2005).
7. M. Lewin, *Handbook of Fiber Chemistry*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, London, New York, 2007.
8. R. Jalili, J. M. Razal, P. C. Innis, G. G. Wallace, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3363-3370(2011).
9. C. -h. Chen, J. C. LaRue, R. D. nelson, L. Kulinsky, M. J. Madou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 3134-3141(2012).
10. W. Lu, A. G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, M. Forsyth, *Science*, **297**, 983-987(2002).
11. W. Lu, E. Smela, P. Adams, G. Zuccarello, B. R. Mattes, *Chem. Mater.*, **16**, 1615-1621(2004).
12. H. Okuzaki, H. Suzuki, T. Ito, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 11378-11383(2009).
13. J. Zhou, T. Fukawa, H. Shirai, M. Kimura, *Macromol. Mater. Eng.*, **295**, 671-675(2010).
14. J. Zhou, Q. Gao, T. Fukawa, H. Shirai, M. Kimura, *Nanotechnology*, **22**, 275501(2011).
15. K. Ikushima, S. John, A. Ono, S. Nagamitsu, *Synth. Met.*, **160**, 1877-1883(2010).
16. K. Mukai, K. Asaka, T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, N. Terasawa, D. N. Futaba, K. Hara, T. Fukushima, T. Aida, *Adv. Mater.*, **21**, 1582-1585(2009).
17. L. Lu, J. Liu, Y. Hu, T. Zhang, H. Randriamahazaka, W. Chen, *Adv. Mater.*, **24**, 4317-4321(2012).

第四章

導電性高分子繊維を用いた ファブリックヒーター

第四章 導電性高分子繊維を用いたファブリックヒーター

4. 1. 緒言

導電性の繊維として、導電性高分子を繊維化する試みが、ポリアニリン(PAn)[1]や、ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン／ポリ-4-スチレンスルホン酸(PEDOT/PSS)で行なわれている[2][3].

我々は、これらの繊維を実用化に耐える強度にする為、PEDOT/PSS とポリビニルアルコール (PVA) とのブレンドによる高導電性と高強度の両立性を検討してきた[4].

その具体的な応用例として、我々はこれまでに、生体情報計測用の電極への適用[5]や、アクチュエーターとしての応用[6]を報告してきた.

さらに、これらの繊維で自動車のシート表皮材を織り、通電することジュール熱を発生させることにより、シートヒーターとして応用することが考えられる. シート表皮材自体を発熱させれば、表皮材とクッション材の中間層 (ウレタン等) の熱抵抗の影響を受けることが無くなり、従来よりも速く暖まる速暖性の高いシートヒーターを得ることができる (Fig.4.1 参照).

この目的に従来の導電繊維 (Table 4.1 参照) を用いると、静電気防止用等で用いられる導電粒子分散繊維では導電率が低いため、シートヒーターに要求される抵抗値 ($1\sim10\Omega$) にするためには、布が厚くなってしまふ. 一方、従来の導電性高分子繊維は、導電率は要求値を満たすものの、織機にかけられる破断強度 (50MPa 以上) [7]を満たせない. また、導電率、破断強度共に高い繊維として金属蒸着繊維等があるが、金属層の剥離や繰り返しの曲げによる断線が発生する可能性がある.

我々が提案する、PEDOT/PSS とポリビニルアルコール (PVA) とのブレンドによる導電性高分子繊維[4]は、これらの問題を解決し、シートヒーターとして用いるための車両シート表皮用織布としての強度と、発熱量を満たすために必要な導電率 ($>10\text{S/cm}$) とを両立するシート表皮材を構成できると考えられる.

本章では、シートヒーターに必要な導電率と破断強度を満たす PEDOT/PSS とポリビニルアルコール (PVA) とのブレンド繊維を紡糸し、織布を形成してファブリックヒーターを試作し、シートヒーターとしての速暖性と、ファブリックとしての強度性能を検証した.

4. 2. 実験

4. 2. 1. 導電性高分子繊維の試作・評価

PEDOT/PSS は Orgacon DRY (AGFA 製) を使用した。PVA は、ケン化度 99.9%, 重合度 4000, および 7800 (クラレ製) を用いた。全ての試薬は分析的グレードであり、さらに精製することなく使用した。

PEDOT/PSS の分散液は、濃度を 45 mg / ml に調整する。分散媒にはジメチルスルホキシド (DMSO) を用い、PEDOT : PSS ペレットを 15 分間 9000rpm で均質に分散させた。PVA ペレットは直接 PEDOT : PSS 分散溶液に添加し、次いで 4 時間攪拌しながら 110℃ で加熱しながら添加した。

PEDOT/PSS と PVA との紡糸原液はステンレス原液ポットに注ぎ、窒素充填した。溶液は、ギアポンプにより 11.0ml/分で紡糸パックに押し出した。原液ポット、ギアポンプ、チューブ、紡糸パックの温度は、紡糸中 78℃ に維持した。溶液を 0℃ の冷メタノール凝固浴に、口径 0.2mm (長さ対直径比=2.0)、孔数 30 個を有する紡糸口金で紡糸した。口金端部は、凝固溶媒中に浸漬され、押し出された溶液を凝固浴中で繊維を連続形成するために固定した。2 つの洗浄槽を通過した後、得られたマルチフィラメントのブレンド繊維は、100℃ 前後の熱風で乾燥させ、連続的に巻き取りスプールに巻き取った。

導電率は、電圧電流ソース (KEITHLEY 製 2400) を用い抵抗値を測定し、断面積をマイクロスコープ (キーエンス製 VHX-1000) で観察し、算出した。

破断強度の測定は JIS L 1015 に準拠し、引張り試験機 AG-IS (島津製作所製) を用い、つかみ具間隔 20mm、引張速度 20mm/min. で行なった。

表面の剥離有無の確認にも、先述のマイクロスコープを用いた。

4. 2. 2. ファブリックヒーターの試作・評価

シートヒーターとしての発熱量 200W/m^2 を満足するべく、得られた導電性高分子繊維 (単糸発熱量 0.04W/m^2) を 20 本束ねたマルチフィラメントとし、それを 2mm のピッチで横糸として平織り物を織り、長さ 550mm に切り出した (Fig.4.2 参照)。

ここで得られたファブリックの強度試験については JIS L 1096 に準拠し、試作した平織り物を用い、引張強度、引裂強度、縫目強さ、縫目疲労の試験を行い、車両用途として一般的に用いられているファブリック 10 種との強度比較により、適用可否を検証した。

さらにファブリック端部に導電ペースト (藤倉化成製ドータイト) を塗布し、通電電極として用いたファブリックヒーターを得た。

そのファブリックヒーターをシート表皮材の外周部と縫製し、座面メイン部が発熱するシートヒーターとした (Fig.4.3 参照).

速暖性能は、気温 0 度の環境実験室で、熱電対を座面上に配置し、一定電力 (45W) を印加した際の目標温度 (35°C) 到達時間を測定し、従来品との比較評価を行った.

また、サーモビューアー (日本アビオニクス製 TH71) を用いて熱画像を撮影し、発熱の温度ムラを目視で確認した.

4. 3. 結果および考察

4. 3. 1. ファブリックの強度性能

試作したファブリックの強度を一般に用いられているシート表皮用布地と比較した (Fig.4.4 参照). その結果, 今回試作したファブリックは, 各項目とも既存の車両シート表皮用のファブリック (A~J) の強度範囲内に入ることが判り, 車両へ適用し得る強度を持つことが確認できた.

4. 3. 2. ファブリックヒーターの性能

速暖性能の比較評価の結果, 従来のシートヒーターに比較して, 同じ投入電力でも, およそ半分の時間で目標温度に達することが確認できた (Fig.4.5 参照).

また, 熱画像からは, ほぼ均質に発熱する様子が確認できたが, 横糸に用いた導電性高分子繊維のピッチより大きい間隔の低温部がランダムに発生する温度ムラが確認された (Fig.4.6 参照). 電極間の抵抗値を測定したところ, 設計値より高いことが確認された. これは導電性高分子繊維の部分的な断線によるもので, シートカバーへの加工の際に, 縫製針が導電性高分子繊維上を縫ったことによる断線と想定され, 断線を避ける縫製ピッチ・運針強度の最適化等の対策が必要になる.

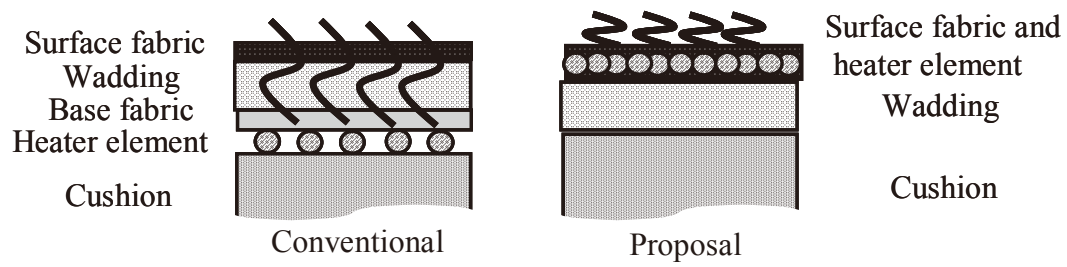


Fig.4.1 Cross sections of a proposed seat heater.

Table 4.1 Properties of conventional conductive fibers ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾ .

Type of conductive fiber	Conductivity (S/cm)	Tensile strength (MPa)	Peeling
Particle dispersed	< 1	> 100	Not observed
Conductivepolymer (Conventional)	1~100	< 50	Not observed
Metalized	> 100	> 100	ovserved
(Requirement)	> 10	> 50	Not observed

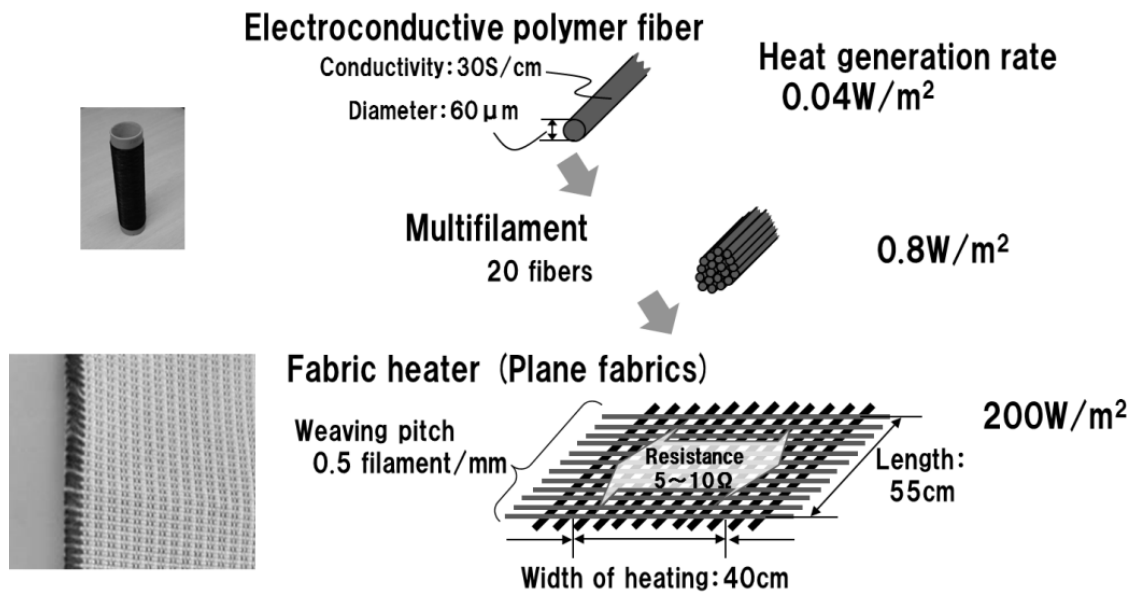


Fig.4.2 Fabric heater made of electroconductive polymer fiber.

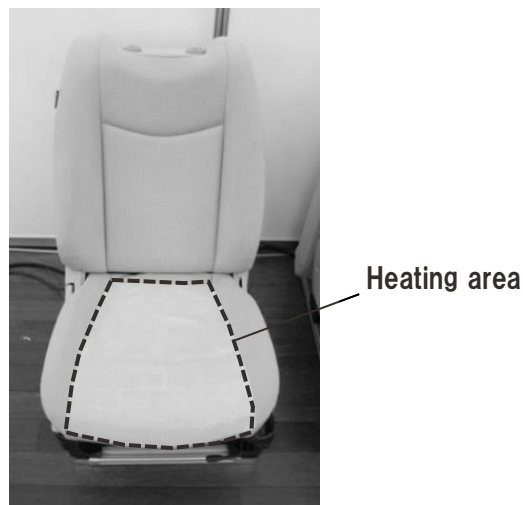


Fig. 4.3 Seat assembly.

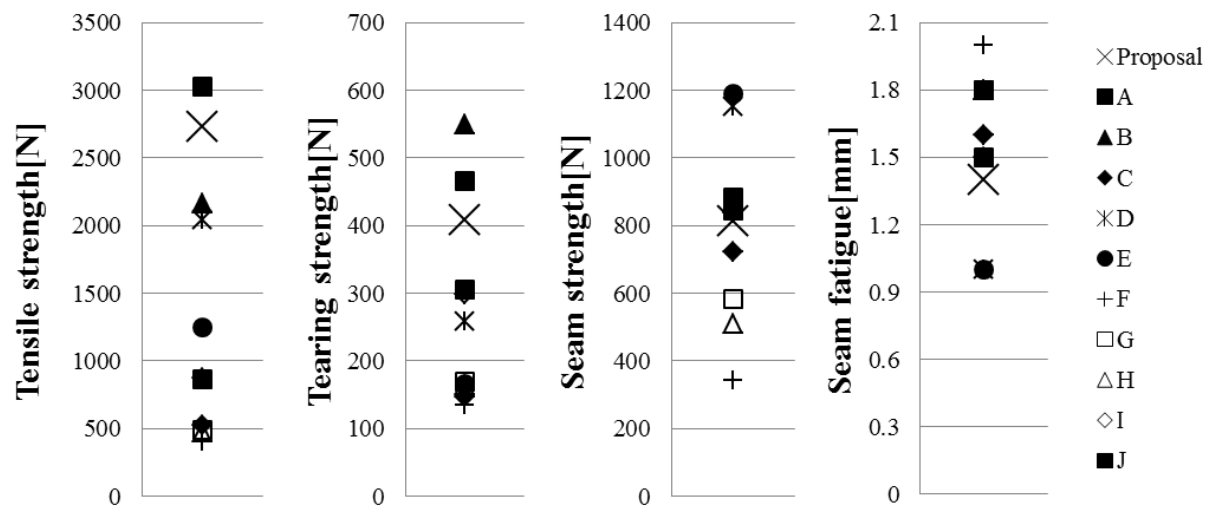


Fig. 4.4 Results of fabric strength tests.

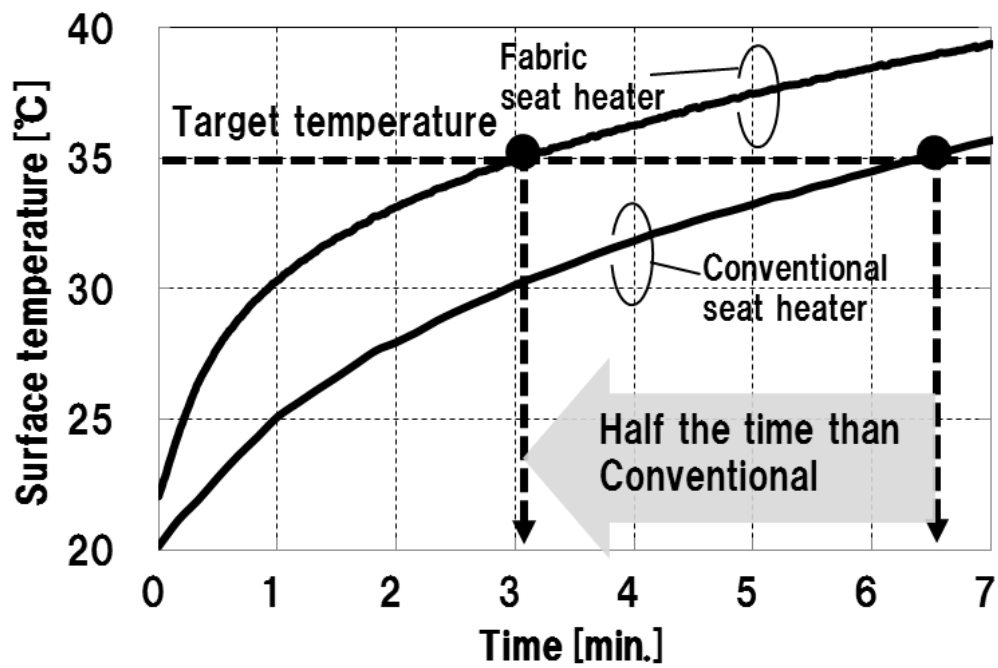


Fig. 4.5 Seat surface temperature change.

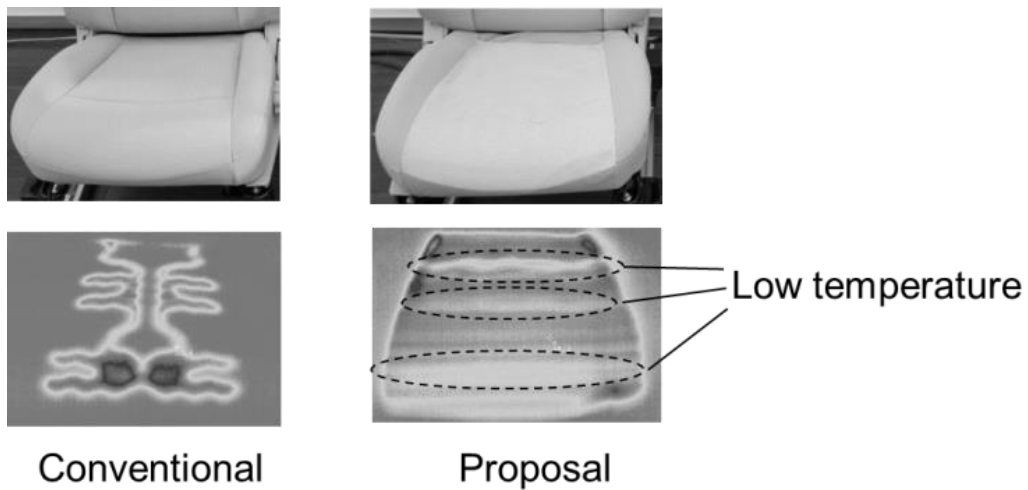


Fig. 4.6 Thermal images.

4. 結論

本章では、PEDOT/PSS と PVA との湿式紡糸法により、高導電性と高強度を両立したブレンド繊維が得られた。このブレンド繊維を織布化したファブリックは車両用途の強度性能を満たせることを確認した。そのファブリックをヒーターとしてシートの最表面に設置することで、従来のシートヒーターの約半分の時間で、目標温度に到達することが確認できた。

一方、温度ムラの発生が確認され、織布化後のシートカバー加工時の断線対策が課題であることがわかった。また、製品化のためには、FMEA(Failure Mode and Effect Analysis)等による不具合事象の予測と対策を確実に行う必要がある。

4. 5. 参考文献

1. S. J. Pomfret, P. N. Adams, N. P. Comfort, and A. P. Monkman, *Polymer*, **41**, 2265-2269(2000).
2. H. Okuzaki, and M. Ishihara, *Macromol. Rapid Commun*, **24**, 261-264 (2003).
3. T. Takahashi, M. Ishihara, and H. Okuzaki, **152**, 73-76 (2005).
4. H. Miura, K. Morohoshi, J. Okada, B. Lin, and M. Kimura, *Sen'i Gakkaishi*, **66**, 280-283(2010).
5. H. Miura, A. Omori, J. Takizawa, and M. Kimura, 2012 MRS Fall Meeting, MRSF12-1499-N05-15.R1
6. H. Miura, Y. Fukuyama, T. Sunda, B. Lin, J. Zhou, J. Takizawa, A. Omori, and M. Kimura, *Advanced Engineering Materials*, **16**, 550-555(2014).
7. N. Hiraishi, R. Niwa, *Mikawa Textile Research Center*, **254**, 1-2 (2003).
8. H. Kamata, *Kogyo Zairyo*, **56**, 45-47(2008).
9. H. Okuzaki, Y. Harashina, and H. Yan, *European Polymer Journal*, **45**, 256-261(2009).
10. K. Orihara, *Bull. Yamagata Univ. (Eng.)*, **29**, 45-54(2007).

総 括

総括

第一章では、PEDOT/PSS 繊維の導電率を落とさずに高強度化するために、PVA との混合溶液からの安定した紡糸可能範囲を確認し、得られたブレンド繊維の破断強度、導電率の評価を行い、手織り機により織布化可能な導電性高分子繊維が得られることを見いだせた。

第二章では、導電率と強度が向上した PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維を織布化し、心電図電極として用い、柔軟な織布電極から心電図の検出が可能なことを検証し、実際に医療機器とシンクロした心電図 R 波を検出できることを示した。

第三章では、得られた PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維に通電することで、繰り返し変形できるアクチュエータとしての応答性を確認し、空気中で電圧に応じて繰り返し作動することを確認できた。

第四章では、PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維を織布化し、車両用のシートヒーターとして応用することにより、従来のシートヒーターの約半分の時間で、目標温度に到達できることを確認した。また、PEDOT/PSS と PVA とのブレンド繊維用いた織布が車両用布地としての強度を持つことを JIS L 1096 に準じた試験を行い、検証した。シートヒーターをして、これまでに市販されているものと比較し、約半分の時間で目標温度に到達できることが確認できた。また、布地としての強度も、従来の車両用シート表皮材と同等の性能を持つことが示せた。

これらのことから、本研究で作製した導電性高分子繊維は、拡張性のある統合されたウェアラブルエレクトロニクスを実現するためのプラットフォームになることが示せたと考える。

今後は、導電性高分子繊維に機能層を堆積することにより、発光ダイオード、太陽電池、センサーなどの光ファイバデバイスの製造を目指し、織物内への繊維デバイスの統合により、将来的に新しいライフスタイルを提供することを目指す。

特許リスト

特許リスト

学位論文に関連する特許

登録 5 件

1. 三浦宏明, 近藤洋一郎, 奥崎秀典
特許第 4756547 号 導電性高分子繊維の製造方法、
およびそれにより得られる導電性高分子繊維
2. 三浦宏明
特許第 4760056 号 繊維アクチュエータ
3. 三浦宏明, 岡田順, 諸星勝己, 木村睦
特許第 5131930 号 導電性高分子繊維、及びその製造方法
4. Hiroaki Miura
7886617 (米国) Cloth for electric device
5. Hiroaki Miura
8501317 (米国) Variable-airflow cloth, sound absorbing material,
and vehicular part

出願 5 件

1. 三浦宏明, 森壮一郎, 寸田剛司
特願 2013-092364 布状ヒーター
2. 三浦宏明, 森壮一郎, 寸田剛司, 木村睦
特願 2013-092386 芯鞘型導電繊維
3. 三浦宏明, 中島伸一郎, 森壮一郎, 寸田剛司
特願 2013-153255 導電性布帛
4. 三浦宏明, 森壮一郎, 寸田剛司
特願 2013-153257 導電性布帛
5. 三浦宏明, 寸田剛司, 森壮一郎
特願 2013-163730 発熱体付シート

学位論文に関連しない特許

登録 国内 : 34 件, 海外 : 26 件

出願 国内 : 131 件, 海外 : 63 件

謝辞

本論文をまとめるにあたり，直接のご指導を賜りました信州大学繊維学部材料化学工学課程 教授 木村睦先生に深く感謝申し上げます．また，論文作成と発表に際しましてお世話になりました同教授 村上泰先生，同感性工学課程 教授 上條正義先生，東京電機大学工学部電気電子工学科 教授 植野彰規先生に深く感謝申し上げます．導電性高分子繊維の研究の緒につきましてお世話になりました山梨大学工学部応用化学科 教授 奥崎秀典先生に感謝申し上げます．

社会人である私に対して，信州大学大学院総合工学研究科博士課程に入学する機会を与えてくださり，査読論文のご指導に加えて終始見守ってくださった日産自動車株式会社総合研究所（アライアンス第二部門）モビリティ・サービス研究所 主管研究員 寸田剛司様，最初の査読論文投稿の機会を創ってくださった同先端材料研究所 シニアリサーチエンジニア 廣田正樹様，査読論文作成にご協力いただいた同所元 シニアリサーチエンジニア 岡田順様，同企画・先行技術開発本部先行車両開発部 主担 諸星勝己様，同プラットフォーム・車両要素技術開発本部 内外装技術開発部 福山康弘様，同総合研究所（アライアンス第二部門）モビリティ・サービス研究所 森壮一郎様，同研究実験試作部 中嶋廣人様，南部起可様，中島伸一郎様他，多数の皆様にご協力いただき心より感謝申しあげます．

また，信州大学大学院在学中におきましては，名誉教授 平井利博先生，特任教授 白井汪芳先生，特任教授 網谷繁俊先生，特任教授 瀬戸保太郎先生，特任教授 大口正勝先生，特任准教授 岩木邦男先生他，多くの皆様にご協力いただいた皆様に感謝を申し上げます．

知的財産につきましては，株式会社信州 TLO 取締役 大澤住夫様，篠塚由紀様に大変お世話になり，深く感謝申し上げます．

今後は会社の中で，先輩研究者として指導育成にあたり，私の後進として学位取得を目指す後輩たちを支援したいと思います．

ここに信州大学繊維学部の諸先生方を始め，学生の皆様他，非常に多くの方々のご支援とご協力に対して，心から感謝の意を表します．どうもありがとうございました．