

〔背景〕

エレクトロスピンニングにおいて、ノズルから吐出した帯電ポリマーは定常的な直進運動から不安定化し、ホイッピングと呼ばれる3次元的な屈曲運動に遷移する。花王で開発しているダイレクト・エレクトロスピンニングでは、およそ50～100 mmの紡糸距離でポリマーを細径化し、狙った部位に成膜する必要がある。その適切な制御のために、ポリマー運動と細径化の理解が望まれる。

〔方法と結果〕

帯電ポリマーはノズル近傍の非常に強い外部電場でノズルから引き出される。そこでまず、ノズル近傍でのポリマーの直進運動をFengの1D連続モデル¹⁾を用いて解いた。図1はノズルからの位置 z に対するプロットで、計算条件として外部電場(印加電圧10 kVを想定してCOMSOLで計算した静電場を近似)、計算結果としてポリマーの速度と直径である。なお、物性にはポリマー溶液の典型値を使用し、想定した主な条件はノズル径300 μm 、吐出量0.1 g/min、電流50 nAである。ノズル近傍の大きな外部電場でポリマーは急加速されるが、 $z=25$ mmで速度はおよそ20 m/sにすぎず、直径は10 μm 程度である。

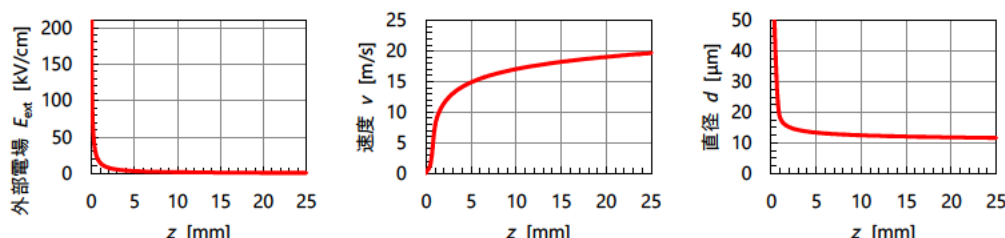


図1 条件としての外部電場と1D連続モデルで計算したポリマー速度/直径(空気抵抗なし)

実は直進運動で多くの場合、ポリマー径がオーダーとして10 μm 程度までしか細くならないことは一般に知られている。逆にポリマー径が仮に1 μm になるとして、直進運動を前提にポリマー速度を質量保存から算出すると、あり得ないことに得てして音速を上回ってしまう。細くなるためには速度とは別に何らかの不安定現象が起きているはずで、エレクトロスピンニングでは特に屈曲不安定性が主として発現している。そこでRenekerらのモデル²⁾を元に空気抵抗も考慮して、ホイッピングを解析するための3D離散モデルを定式化した($m_i, q_i, a_i, \mathbf{v}_i, k_i$: 離散点 i の質量, 電荷, 半径, 速度, 曲率, $\mathbf{r}_{ij}$: 離散点 i, j の相対位置, σ : セグメントの応力, γ : 表面張力, $\mathbf{c}_i$: 曲率中心方向の単位ベクトル, など)。

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = q_i \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} \mathbf{r}_{ij} + q_i \mathbf{E}_{\text{ext}} + m_i \mathbf{g} - \pi a_{i-1/2}^2 \sigma_{i-1/2} \frac{\mathbf{r}_{i,i-1}}{r_{i,i-1}} + \pi a_{i+1/2}^2 \sigma_{i+1/2} \frac{\mathbf{r}_{i+1,i}}{r_{i+1,i}} \\ + \gamma k_i \pi a_i^2 \mathbf{c}_i - 2\pi a_i l_i \cdot \frac{1}{2} C_f \rho_{\text{air}} |\mathbf{v}_{i,t}| \mathbf{v}_{i,t} - 2a_i l_i \cdot \frac{1}{2} C_p \rho_{\text{air}} |\mathbf{v}_{i,n}| \mathbf{v}_{i,n} \quad (1)$$

図2は紡糸距離100 mmに対して式(1)を計算した例で、主な条件は1D連続モデルと同じである。空気抵抗の導入はもっともらしいホイッピングの様子を与えるとともに、ポリマー径の予測値にも関わる。なお直進運動の部分に限ると、3D離散モデルと1D連続モデルが同等の結果を与えることも確認済みである。

解析により運動の自由度が1次元(直進運動)から3次元(ホイッピング)になると、速度は遅くとも屈曲変形による延伸で細径化が進むことが分かった。このことは質量保存と矛盾しない。一方で屈曲変形は繊維径のばらつきの原因でもある。

〔参考文献〕

- 1) J. J. Feng, *Phys. Fluids* **14** (11), 3912-3926 (2002).
- 2) D. H. Reneker, A. L. Yarin, *Polymer* **49**, 2387-2425 (2008).

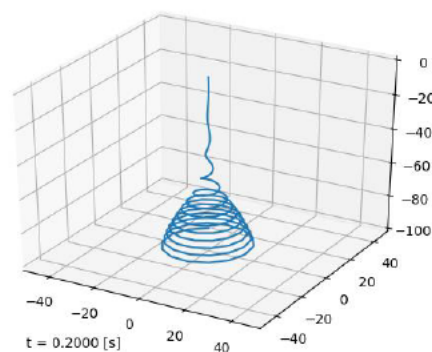


図2 3D離散モデルによる計算例