

周期分析を用いた電界紡糸装置の最適化

機械材料科 繊維高分子材料スタッフ 針幸達也*

The Optimization of Electro Spinning Device by Periodic Analysis

Tatsuya Harikou

Recently, the electrospinning attracts attention of researchers who study nanomaterials. The electrospinning is the best way to make nanofiber. We developed new electrospinning apparatus, which can cover a wide area. But this apparatus is not stable. In this paper new electrospinning apparatus was optimized using periodic analysis, which was based on quality engineering. This periodic analysis can evaluate a long-period change and short-period change by one scale at the same time. An electric current in electrospinning was stabilized by periodic analysis, which was based on quality engineering. So nanofiber was produced stably.

1. 緒言

電界紡糸はポリマー溶液の入ったシリンジと板状のターゲット間に電圧をかけポリマーを噴射することで繊維化する方法である。システムの概略を図1に示す。

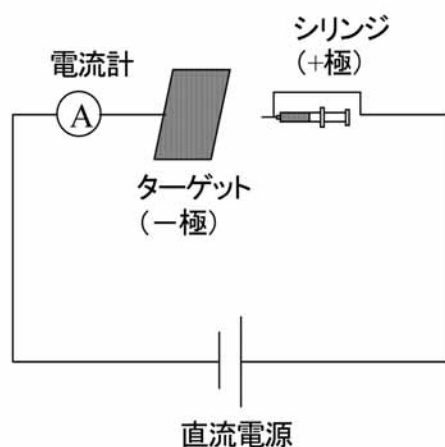


図1 電界紡糸システム概略図

シリンジの針先に送られたポリマー溶液は針先で液滴になるが、電圧を上げ電気的な反発力が表面張力を上回ると液滴を維持できずに分裂し、ターゲッ

トに向かいポリマー溶液の噴射が始まる。ターゲットにたどり着くまでポリマー溶液は分裂を繰り返し、引き延ばされ繊維化されながら、ターゲットにナノファイバーとして積層される。この間、表面積の莫大な増加に伴い溶媒は蒸発し、ターゲット上に乾燥したナノファイバー不織布が得られる。電界紡糸に必要なのは直流電源装置、シリンジ、ターゲット電極、シリンジポンプのみで簡単に安価に装置を作ることができる。そのため電界紡糸はナノファイバーを作製するための最も効率的で有効な方法として注目されている。

電界紡糸は1971年に発表された技術¹⁾であるが、長い間注目されていなかった。しかし近年ナノテクノロジーが注目されることで脚光を浴び始めた。電界紡糸によって得られる不織布は繊維径がナノメートルオーダーであるため表面積の大きな集合体となり高機能な材料となる。そのため用途は電池のセパレータ、電磁波シールド材から人工血管、人工皮膚、人工透析と多岐にわたっている²⁾³⁾。

現在電界紡糸装置は実験室スケールの装置しかなく大量に広範囲に紡糸することができない。

*) 現 機械科

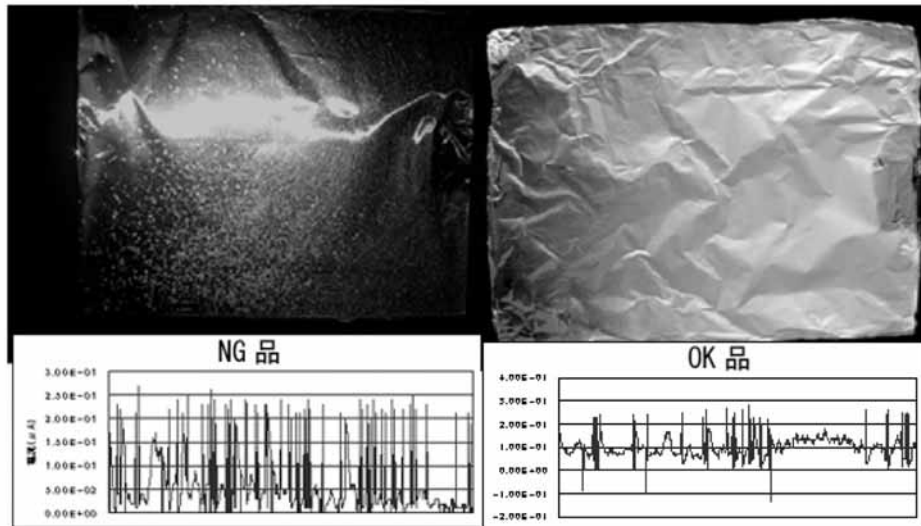


図2 OK品とNG品の紡糸中の電流プロファイル (縦軸は電流 (μA))

そこでわれわれは新しい紡糸装置を開発した。しかし紡糸が安定せずまだ問題が多い。

紡糸状態を調べるためにはシリンジの針先からターゲットまでの空間での高分子溶液の挙動が重要であると考えられるが、分裂しながら空間を飛行する高分子溶液の液滴を測定することは困難である。今回ターゲットの直後に電流計を配置し電流を計測できるようにした。高分子溶液はシリンジの針先で電荷を受け取りターゲットに向かい分裂し引き延ばされながらターゲットに飛んでゆく。ターゲットにたどり着いた高分子はターゲットに電荷を受け渡し、その電荷が回路内を移動する。その電荷を電流計が計測しているので、電流値は繊維化しターゲットにたどり着いた高分子の量と比例し、電流値のバラツキは紡糸量のバラツキを表していると考えられる。実際に電流のプロファイルが乱れている紡糸条件では図2の様に均一に紡糸されていない。これまでの経験から小さい周期の電流の変動は紡糸状態に影響を及ぼし、大きな周期の電流の変動は紡糸量に影響を及ぼすことが分かっている。そこで今回は紡糸中の電流値を計測しその電流の周期をそろえることで紡糸状態と紡糸量の安定化を図ることを目的とした。

2. 解析方法

工程変動のデータ管理方法に分散分析の方法を用いて最適な校正周期の決定が可能であることが知られている。本テーマにおいてはこの校正周期の決定

法を適用して、紡糸中に測定した電流プロファイルを適切なピッチでn個選び周期分析を行うこととした。この方法では細かい周期も大きな周期も同様に解析できるため紡糸状態も紡糸量も最適化することができる。

分散分析による周期分析の方法はデータを $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ とし、nを2のべき乗とすれば y_1 と y_2, y_3 と y_4, \dots, y_{n-1} と y_n のように2データずつのグループに分けることができる。

グループ化されたデータはさらに2データずつのグループに分けることができる。このグループ化を繰り返し、異なる周期でグループ化されたデータについて分析を行う。例えば表1のようなデータがあったとする。元データは16=24個なので4つの周期に分けられる。16個のデータに対して変動の分解を行う。修正項 S_0 (周期1の2乗の効果の大きさ) は

$$S_0 = \frac{8.09^2}{16} = 4.09050625 \quad (f = 1)$$

であり、これは総平均の効果の大きさを表している。次に A_1 の2乗の効果の大きさ $S_1(A_1)$ は

$$S_1(A_1) = \frac{3.94^2 + 4.15^2}{8} = 4.09326 \quad (f = 2)$$

同様にして

$$S_2(A_2) = \frac{1.92^2 + \dots + 2.10^2}{4} = 4.094825 \quad (f = 4)$$

【報告】

$$S_3(A_3) = \frac{0.94^2 + \dots + 1.06^2}{4} = 4.09545 \quad (f = 8)$$

さらに全二乗和 S_T は

$$S_T = 0.47^2 + 0.47^2 + 0.49^2 + \dots + 0.52^2 + 0.53^2 + 0.53^2 = 4.0955 \quad (f=16)$$

A1の場合の誤差を $Se(A1)$ とすると

$$S_e(A_1) = S_1(A_1) - S_0 = 4.0933 - 4.0905 = 0.00275625 \quad (f=1)$$

以下同様に各周期の誤差を求めると

$$S_e(A_2) = S_2(A_2) - S_1(A_1) = 0.0015625 \quad (f=2)$$

$$S_e(A_3) = S_3(A_3) - S_2(A_2) = 0.000625 \quad (f=4)$$

最終の誤差の大きさ Se は

$$S_e = S_T - S_3(A_3) = 0.00005 \quad (f=8)$$

よって各周期の分散は以下のとおりとなる。

$$V_0 = \frac{0.00275625}{1} = 0.00275625$$

$$V_2 = \frac{0.0015625}{2} = 0.000781$$

$$V_3 = \frac{0.000625}{4} = 0.00015625$$

$$V_e = \frac{0.00005}{4} = 0.000001953125$$

ここで各周期のばらつきの度合いを調べるためにSN比 η を求める

$$\eta_1 = -10 \log V_0 = 25.59681393 \text{ (db)}$$

$$\eta_2 = -10 \log V_2 = 31.0720997 \text{ (db)}$$

$$\eta_3 = -10 \log V_3 = 38.06179974 \text{ (db)}$$

$$\eta_e = -10 \log V_e = 67.09269961 \text{ (db)}$$

表1 元データと各周期に分けたデータ

元データ	周期1(A1)	周期2(A2)	周期3(A3)	周期4(A4)
0.47	0.94	1.92	3.94	8.09
0.47				
0.49	0.98	2.02	4.15	
0.49				
0.50	1.00	2.05	4.15	
0.50				
0.51	1.02	2.10	4.15	
0.51				
0.51	1.02	2.10	4.15	
0.51				
0.51	1.03	2.10	4.15	
0.51				
0.52	1.04	2.10	4.15	
0.52				
0.52	1.04	2.10	4.15	
0.52				
0.53	1.06	2.10	4.15	
0.53				

今回、5分間紡糸し512 = 2⁹個の電流値を解析に用いた。各周期毎にループ化されたデータの平均値をプロットすれば図3のように各周期毎の電流プロファイルの特性が視覚的に把握できる。次にグループ化されたデータの平均値から次の周期（より大きな周期）のデータを引く。これは各周期におけるデータのバラツキを表している⁴⁾。これをプロットしたものを図4に示す。このデータに対して前述のように分散分析を行うことで各周期のSN比（望小特性）を求める。

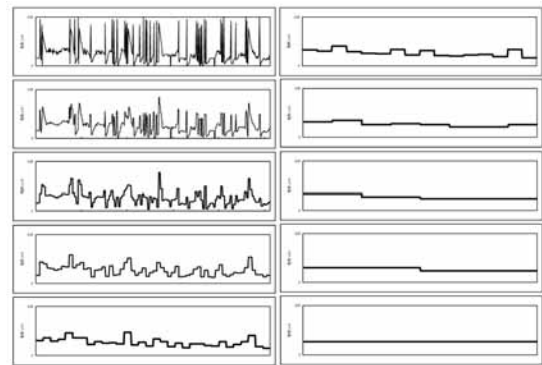


図3 グループ化されたデータの平均

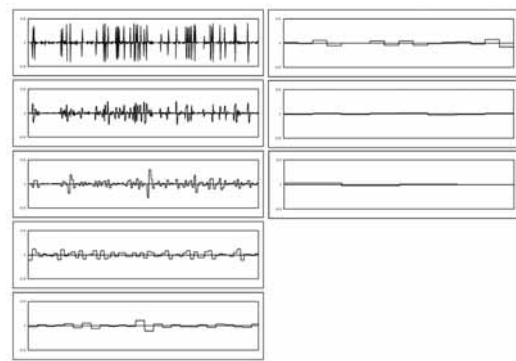


図4 周期ごとのデータの変動

3. 実験

今回の実験では7つの制御因子を採用した。制御因子を表2に示す。A,E,Fは高分子溶液吐出部に関する因子でDは今回新たに付け加えられた装置に関する因子である。2重に囲ってある水準は現行条件である。実際の生産ではターゲットの前面にナノファイバーを付ける基材が配される。そこで誤差因子をターゲットの前に基材を置いた条件と置かなかった条件の2水準採用した。

これらの条件をL18直行表に割り付け36通りの実験（誤差条件が2条件あるので18×2回）を行った。電圧は20KVで5分間紡糸を行った。今回の周期分析では周期のそろった理想的な状態では各周期のSN比がそれぞれ大きくなるはずなので、各周期のSN比を望大特性で評価した。

子が効いていない可能性が考えられる。

表2 制御因子

	水準		
	小	大	
A	小	大	
-	-	-	-
液流量	3ml/h	5ml/h	7ml/h
D	小	中	大
E	小	中	大
F	小	中	大
濃度	10wt%	12wt%	14wt%
距離	30cm	40cm	50cm

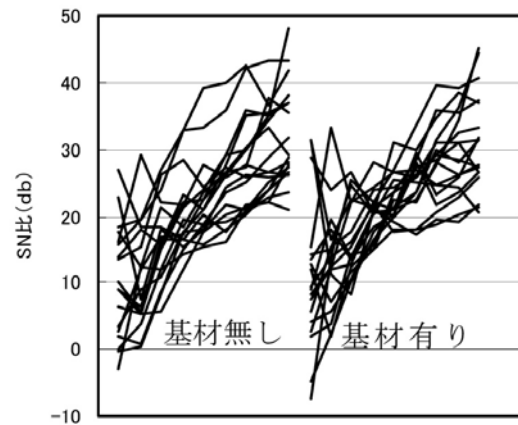


図5 各周期のSN比

表3 分散分析表

	f	S	V
A	1	113.5989	113.5989
E	2	414.7572	207.3786
濃度	2	498.9118	249.4559
e	12	622.8606	51.905
T	17	1650.128	

4. 結果

周期分析によって求められた各周期のSN比を図5に示す。このデータを解析した。

表3の分散分析表より高分子溶液の濃度の寄与が大きいことが分かった。

要因効果図を図6に示す。溶液流量は第1水準の3ml/hが最適であったが、溶液流量が大きいほうが紡糸量が多くなるので、最適条件には第2水準の5ml/hを採用した。最適条件の推定SN比は29.23db、最悪条件の推定SN比は8.55dbとなりゲインは20.68dbであった。

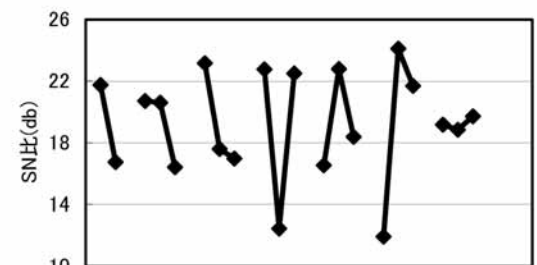


図6 要因効果図

次に実際に最適条件と最悪条件で紡糸を行いゲインが再現するか確認実験を行った。結果を表4に示す。その結果実最適条件のSN比は21.82db、最悪条件のSN比は5.98dbでゲインは15.84dbとなり76.59%の再現性（推定値と実測値の比）を得た。最適条件と最悪条件での電流のプロファイルを図7、最適条件で紡糸したサンプルの写真を図8に示す。

表4 再現性の確認 (単位: db)

	推定	確認
最適	29.23	21.81853
最悪	8.55	5.979746
ゲイン	20.68	15.83879
		77%

そのときの各周期のSN比をプロットしたものを図9に示す。最悪条件に比べ最適条件では電流が安定化している。しかし誤差因子間の差が無く誤差因

【報告】

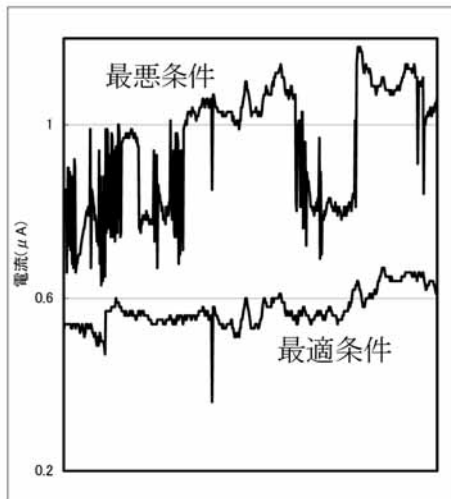


図7 最適条件と最悪条件の電流プロフィール



図8 最適条件で紡糸したサンプル

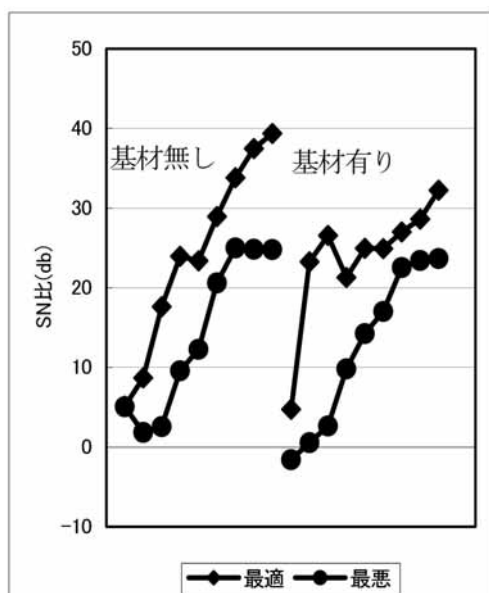


図9 最適条件と最悪条件の各周期のSN比

5. まとめ

- 1) 紡糸中の電流を計測することで新しい紡糸装置の最適化を図った。
- 2) 電流の評価には周期分析を用いた。これにより紡糸状態と紡糸量を安定化することができた。
- 3) 制御因子Eは他の制御因子との間に交互作用が考えられるので制御因子の再検討が必要と考えられる。
- 4) 誤差因子間の差が小さいので誤差条件が効いていない可能性がある。

謝辞

本実験を進めるにあたって、様々なアドバイスをいただいた浜松品質工学研究会の皆様には感謝いたします。

参考文献

- 1) P.K.Baumgarten: J.of Colloid and Interface Sci.,36,71-79(1971)
- 2) 山下義裕: 加工技術,40,(3),167-171(2005)
- 3) 山下義裕: 加工技術,40,(4),273-275(2005)
- 4) 鴨下隆志: 品質工学, 6 ,(1),22-30(1998)