エレクトロスピンニングにおける紡糸条件と変形挙動の関係

角 前 洋 介^{*1}・杉 本 昌 隆^{*1}・谷 口 貴 志^{*1,2}・小 山 清 人^{*1}

Relation between Spinning Conditions and Jet Profile in Electrospinning

Kadomae, Yosuke^{*1}/Sugimoto, Masataka^{*1}/Taniguchi, Takashi^{*1,2}/Koyama, Kiyohito^{*1}

Relationship between electrospun fibers and spinning conditions are investigated from the view point of jet profiles such as diameter distribution, jet velocity, and the evaporation rate of solvent from the surface of jet in solution electrospinning process by changing (i) the applied voltage and (ii) the relative humidity of ambient air. Profiles of jets near the droplet at the tip of needle are measured as functions of the position along the spinning line by using photographs. The measured profiles of jet can be fitted nicely by the analytic expression of spinning profile for a non-evaporating Newtonian fluid, which enables us to calculate the velocity profile of jets and the evaporation rate of solvent from the jet as a function of the position along the spinning line. Changing the applied voltage, it is found that the jet velocity and the evaporation rate in our measured region are decreased and beaded fibers are increased when increasing the applied voltage, on the other hand the total amount of evaporated solvent from a jet in our measured region is too small to affect the profile of jet and to change the viscosity of solution in the jet. Changing the relative humidity, it is found that profiles of jets are almost the same except for the evaporation rate. The evaporation rate in our measured region is increased by decreasing the relative humidity. In the lower humidity region, less than 60% of humidity, beaded fibers are hardly formed, but in the higher humidity region, more than 60%, beaded fibers are increased with increasing humidity. From the results in two conditions (i) and (ii), it is found that the beaded fibers are easily formed as the evaporation rate of solvent becomes smaller.

Key words : Electrospinning/Spinning condition/Nano-fiber/Jet profile/Evaporation rate

1. 緒 言

エレクトロスピンニングは、高分子溶液、又は高分子溶融体に高電圧を印加することによって、超極細繊維による繊維構造体を作製する技術である。この技術によって作製される繊維は、通常の紡糸法である溶融紡糸や溶液紡糸に比べて非常に細い繊維径と、大きな比表面積を持つ。これらの特性は、超高性能フィルターから人工臓器(血管や尿管)まで、様々な分野で応用^{1),2)}が期待されている。これまで、多くの研究者たちによってエレクトロスピンニングにおける

様々な条件について、実験的、理論的に研究がなされ、試料条件(分子量^{3)~5)}や溶液濃度^{6)~8)}、表面張力^{7),9)}、導電率^{7),10)}、分子構造⁸⁾、分子量分布⁵⁾など)と紡糸条件(極板間距離^{6),11)}や印加電圧^{6),12)}、湿度や雰囲気ガスなどの紡糸環境^{6),13)}、試料の吐出流量^{6),10)}、ニードル径¹⁴⁾)などが重要なパラメータであることがわかっている。エレクトロスピンニングでは、ビーズと呼ばれる球状の物体がしばしば発生し、ビーズの発生によって繊維構造体の物性が変化することも報告されている¹⁵⁾。このビーズ発生を制御することにより製品物性の制御が可能となることが期待されるが、特に繊維径を細くしたい場合のビーズ抑制法については詳しく分かっていない。今までの研究によって、低い表面張力や高い溶液濃度・高分子量化によりビーズ発生が抑制できることが分かっている⁷⁾が、いずれの方法も繊維径が太くなるという問題点がある。紡糸条件に着目した場合、印加電圧や湿度を変化させることで、繊維径やビーズ発生の制御ができることが報告¹⁶⁾されており、繊維径が細くかつビーズの無い

^{*1} 山形大学大学院理工学研究科
Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University
米沢市城南 4-3-16 (〒992-8510)
4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan

^{*2} JST, CREST
2008.10.8 受理

繊維を作製した例もある．このように，紡糸条件の相違によって繊維構造が異なるということは，紡糸中の変形挙動が紡糸条件によって変化していることが考えられる．しかし，紡糸条件を変化させたときの紡糸中の変形挙動は，はっきりと分かっておらず，特に溶媒の揮発速度変化は我々の知る限り報告されていない．溶液を用いたエレクトロスピンニングの場合，試料は変形を受けると同時に溶媒が揮発しており，変形速度の変化に伴って揮発速度も刻々と変化していることが予想される．よって，揮発速度の変化や吐出口から任意の位置までの揮発量を見積もることは得られる繊維の繊維径や繊維構造の違いを理解するために非常に重要であると考えられる．

そこで，本研究では，紡糸条件（印加電圧と湿度）を変化させたときの変形挙動や揮発速度変化，揮発量について調べることを目的とした．

2. 実験方法

試料として用いる溶液には，蒸気圧の計算が容易になるように，溶媒に水を用い，溶質に水溶性高分子であるポリビニールアルコール（PVA）を用いた．本実験で用いる溶液濃度を選択するために幾つかの濃度で予備実験を行い，紡糸条件によって繊維構造が変化しやすい濃度であった15 wt%を選択した．エレクトロスピンニングの装置概略図を図1に示す．作製したPVA水溶液をシリンジに充填し，試料を内径500 μm のニードルからシリンジポンプによって一定吐出量 $Q_0=0.2 \text{ ml/hr}$ で押し出し，高圧電源によってニードルに高電圧を印加することで試料を帯電させた．接地した収集板をニードル先端から10 cmの位置に置き，収集板上に液滴が付着しないように水平方向に紡糸を行った．紡糸環境の相対湿度は乾燥空気と湿潤空気とを混合することによって制御した．今回調査した紡糸条件は（1）印加電圧と（2）相対湿度である．印加電圧の影響の調査では，相対湿度を最も制御し易く安定している50%に設定し，9 kV，12 kV，18 kV，24 kVの4つの印加電圧条件で実験を行った．相対湿度の影響の調査では，繊維状の構造が最も得られ易かった印加電圧である9 kVに固定し，相対湿度を20%から70%まで10%ずつ変化させて実験を行った．紡糸中の変形挙動を観察するために，図1に示すように光源とCCDカメラを正対するように設置した．電圧印加によって射出されるジェットはしばらく直進した後，不安定領域に突入り回転運動を行う．回転運動が加わる前後では，ジェットが奥行き方向にも運動するため，カメラの焦点から外れて鮮鋭な画像が撮影できなかった．そのため，比較的焦点を合わせやすいニードル先端付近での試料の変形をCCDカメラで撮影した．印加電圧を変化させたときのニードル先端付近での試料の典型的な変形を図2(a)に示す．得られた画像から図2(b)に示すように，紡糸線方向（ジェットの射出方向）に x 軸を取り， x 軸に垂直方向の試料直径をおよそ4 μm 間隔で計測した．試料が細化する要因は，試料の流速の増加と溶媒の揮発による糸の体積の減少とが考えられる．そのため，画像から得られた直径分布に揮発の影響があるかどうかを明確にする必要がある．そこで，試料がニュートン流体でかつ，試料の粘度が紡糸線上で変化しないと仮定したときに理論的に求

Fig. 1 Scheme of the electrospinning setup.

Fig. 2 (a) Photographs of Taylor cone and jet in electrospinning processes at different voltages, 9 kV, 12 kV, 18 kV and 24 kV. (b) Illustration of jet in an electrospinning process.

められる紡糸の直径分布と，実験により撮影した画像を用いて測定した直径分布とを比較し，揮発が紡糸形状に与える影響を調べた．試料が揮発のないニュートン流体と仮定したときの紡糸の直径分布 $d_N(x)$ [m] は次式(1)によって与えられる．

$$d_N(x) = d_{N0} \left(\frac{v_w}{v_0} \right)^{-\frac{x}{2L}} \quad (1)$$

ここで， x [m] は紡糸線上の位置， L [m] は繊維長， d_{N0} [m] はジェットの初期直径， v_0 [m/s] は初期速度， v_w [m

Fig. 3 (a) Time dependence of jet diameter profiles on each time after initiation of electrospinning, 15 s, 30 s and 50 s at different voltages, 9 kV and 18 kV.
(b) Comparison of measured jet diameter profiles and calculated jet diameter profiles of a non-evaporating Newtonian fluid at different voltages, 9 kV, 12 kV, 18 kV and 24 kV.

/s] は $x=L$ の位置での速度である。図 3(a)に 9 kV と 18 kV で紡糸を行った際の紡糸開始から 15 秒, 30 秒, 50 秒経過したそれぞれの時間に観察された直径分布を示す。基準点 ($x=0$) まではばらつきがあるが、基準点以降の直径分布はそれぞれの電圧でほぼ一致することが分かる。このことから、紡糸が行われているときはジェット直径が時間に依存しないとして解析を行った。式(1)によって求めた紡糸の直径分布と今回の観察範囲内での直径分布を図 3 (b)に示す。図 3(b)から分かるように、実験結果と式(1)の直径分布はほとんど一致することが分かる。このことから、今回の観察可能であった範囲では、揮発の紡糸形状への影響がほとんど無い、つまり、揮発量が糸の体積に比べて十分小さいと結論づけることができる。そこで、紡糸線に垂直な任意の断面を単位時間当たり通過する流量が一定とし、位置 x でのジェットの速度 $v(x)$ [m/s] を次式(2)によって算出した。

$$v(x) = \frac{4Q}{\pi [d(x)]^2} \quad (2)$$

ここで Q [m³/s] は溶液の流量、 $d(x)$ [m] は位置 x でのジェットの直径である。後で示す揮発速度 w (式(4))と液滴の形状から求まるおよその表面積から、液滴の体積と同量だけ紡糸するのに要する時間内に液滴表面から揮発

する水の量と液滴の体積の比 ξ は、

$$\xi = \frac{4\pi r^2 w}{Q_0} \quad (3)$$

で表わされる。ここで、 r は液滴を球と見立てた時のおおよその半径、 Q_0 はシリンジポンプから押し出される溶液の吐出量である。実験値から ξ を見積もると、 $\xi \cong 2 \times 10^{-4}$ と極めて微小であった。吐出量は電圧や時間とともに変化することが予測されるが、実験中の吐出量を求めることが困難であり、今回は求めることが出来なかった。そこで、式(2)の溶液の流量 Q にはシリンジポンプによって押し出される溶液の吐出量 Q_0 を用いた。

今回の測定結果とは別に、過去にトレーサ粒子を用いて測定した速度と(2)式で算出した速度が比較されており、そこでも両者がほぼ一致することが報告¹⁷⁾されている。

溶液からの溶媒の揮発速度は、溶液表面とそれを取り巻く気体との相対速度に依存することが知られている。実際、水の揮発速度 w [g/m²・s] は取り巻く空気の流れが 0.5 m/s 程度までは風速にほとんど依存せず、それ以上の風速になると風速の大きさに比例し¹⁸⁾、次式(4)で与えられることが分かっている。

$$\begin{aligned} w &= K(p_s - p) \quad (v < 0.5 \text{ m/s}) \\ w &= Cv(p_s - p) \quad (v \geq 0.5 \text{ m/s}) \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 K [g/m²・s・hPa] は水蒸気の拡散係数と拡散層の有効厚さから求まる定数で、 C [g/m³・hPa] は水蒸気の拡散係数と空気動粘度の比によって求まる定数であり、 p_s [hPa] は試料表面の蒸気圧、 p [hPa] は紡糸雰囲気中の蒸気圧である。今回の系では、紡糸雰囲気である空気の中をジェットが自由表面を持って飛んでいくため、ジェットの速度を風速に置き換えることができる。以上から、紡糸線上の位置 x での揮発速度 $J_e(x)$ を式(2)により算出したジェットの局所速度と式(4)を用いて算出した。この算出において、試料表面の蒸気圧 p_s は測定した試料温度での飽和蒸気圧を用いて、また、紡糸雰囲気の蒸気圧 p は、紡糸雰囲気の相対湿度から求めた。

実験後得られた繊維は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて繊維構造を確認し、SEM 画像から画像解析ソフトを用いて繊維径分布を求めた。ビーズが発生した場合はビーズの部分を除外し、繊維部分のみを繊維径として計測した。

3. 実験結果と考察

3.1 印加電圧の影響

印加電圧を変化させたときのニードル先端でのコーン形状を図 2(a)に示す。9 kV の場合は、他の電圧の場合に比べてコーン先端から射出されたジェットが細いことが確認できる。また、電圧によってニードル先端からコーン先端までの長さが異なる。エレクトロスピンニングでは、液体表面にある電荷間の静電反発力が表面張力よりも勝りジェットが射出されるので、コーン先端近傍までの挙動は繊維構造や繊維径に無関係であると考えられる。そこで、コーン先端での変形挙動の違いを分かりやすくするために、直径分布の基準点 ($x=0$) をニードル先端ではなく、直径 d が 200 μm になる点に置いて解析した (図 2(b)参照)。図 3

(b)は、各電圧における直径分布と理論式を用いてフィットした結果を示している。図3(b)から分かるように各電圧での直径分布に対してフィットした理論線はほぼ同じ座標で交差し、その座標(x, d_{90})はおおよそ($8\text{ }\mu\text{m}, 160\text{ }\mu\text{m}$)であった。ニュートン流体の紡糸と仮定しての理論線であることから、直径の変化が式(1)と合う始めの点($x=8\text{ }\mu\text{m}$)が紡糸開始点と考えられる。ジェットが不安定化する領域は今回の観察範囲からさらに遠い、 $x=1\sim 2\text{ mm}$ 程度から始まると思われる。(1)式で用いた L は直径が測定可能であった最後の x の値を用いている。また、一般的にコーンからジェットが射出される過程において、直径変化の傾きはコーンからジェット射出までとジェット射出後の2段階に変化することが知られている¹⁷⁾が、今回の測定結果ではほとんどの条件において2段階の変化を示さなかった。この理由は撮影の倍率が低く、分解能が低かったことによると考えている。これらのことから、コーンからジェットが射出されるまでの領域(今回の測定では $x=0$ から $30\sim 120\text{ }\mu\text{m}$ まで)がニュートン流体とみなせると考えられる。9kVで紡糸した時は他のより高い電圧で紡糸した時よりも急激に直径が減少していることがわかる。12kVで紡糸した時は9kVで紡糸した時と比較して直径の減少は緩やかになり、さらに電圧が18kV、24kVと高くなるにつれて直径変化が緩やかになっていくことがわかった。この直径分布の測定結果を基に算出したジェットの速度分布を図4に示す。図4中の実線はニュートン流体と仮定した時の速度分布であり、各電圧における速度分布は実線で示した速度分布とそれぞれ一致していることが分かる。直径の減少が著しかった9kVでは、ジェットの速度分布でも同様に、他の電圧で紡糸した場合よりも急激な速度の上昇が確認できる。12kV以上で紡糸した時も同様に、直径の変化が緩やかになった分、速度変化も緩やかになっている。12kV以上の電圧で紡糸した際、コロナ放電特有のスナップ音やオゾン臭を確認している。このことから、電圧の上昇と共に放電が起き、放電によって紡糸空間中に電荷が存在し、この電荷がジェットの変形を緩やかにしたと考えられる。実際、放電流を測定し放電の開始電圧を確認したところ、10kV程度から放電流が指数関数的に大きく上昇することを確認した。また、各電圧におけるドラフト比(v_w/v_0)は、印加電圧の増加とともに減少する傾向にあった。次に、得られた速度分布より算出した揮発速度分布を図5に示す。9kVで紡糸した時は急激な速度上昇を示すため、揮発速度も早い位置で上昇し始めることが分かる。12kV以上の電圧で紡糸した際は、電圧上昇に伴って揮発速度の上昇する位置が9kVの時と比べて下流側になる。このような電圧が高くなるにつれて変形速度・揮発速度が変化していく傾向はさらに高い濃度(粘度)の試料でも同様となることを確認している。ここで、各電圧で紡糸した際の繊維構造と繊維径分布を図6と図7に示す。9kVの時は均一な繊維構造が観察されたが、それ以外の電圧ではビーズ構造が観察された。加えて、繊維径分布は電圧の増加とともに若干広くなり、平均繊維径も僅かに増加した。これらの結果は過去に報告^{19), 20)}されている傾向と一致している。このことから、電圧が高くなるにつれて放電が発生し、試料の伸長変形が抑制されることが考えられる。今回得ら

Fig. 4 Comparison of jet velocity profiles calculated from jet diameter profiles and calculated jet velocity profiles of a non-evaporating Newtonian fluid at different voltages, 9 kV, 12 kV, 18 kV and 24 kV.

Fig. 5 Evaporation rate calculated from jet velocity as a function of the position x for different voltages, 9 kV, 12 kV, 18 kV and 24 kV.

れたジェットの速度分布と直径分布から、各点間の所要時間、表面積を求め、揮発速度分布を基に、溶媒の揮発量を算出した。その後、初期の高分子濃度と得られた揮発量から溶液濃度の変化を見積もると、濃度変化は0.005 wt%程度と極めて微小な変化であった。つまり、今回の観察範囲では揮発がほとんど起きていないことが分かる。しかし、揮発速度は径が細くなり紡糸線上の速度が速くなることで、さらに上昇していくことが考えられ、単位体積あたりの表面積も径の細化に伴い著しく上昇をすることを考えると、観察範囲より先の下流側での現象を予測する上で、今回の結果は十分に意味のあるものである。

以上の結果をもとに、観察範囲よりも下流側の変形挙動を推測した。今回観察可能であった範囲ではまだ固化は生じないが、9kVで紡糸した時が一番速く溶媒の揮発が進み、下流側での最終的な固化が早いことが考えられる。一方12kV以上の電圧では、電圧が高くなるにつれて固化が遅くなることが考えられる。さらに、揮発速度が速いと溶媒の揮発に伴う溶液濃度上昇、即ち粘度上昇につながり、揮発速度が遅い場合はその逆の傾向になる。本論文では、いずれの場合も観察可能であった範囲では揮発量が十分ではないので粘度の上昇はないが、観察範囲よりも下流側では9kVで紡糸をした時が最も粘度上昇が速く、変形が早

Fig.6 SEM images of electrospun PVA fibers at different voltages, 9 kV, 12 kV, 18 kV and 24 kV.

Fig.7 Fiber diameter distributions at different voltages, 9 kV, 12 kV, 18 kV and 24 kV.

い段階で安定すると考えられる。ビーズの発生はレーリー不安定性によって起こることが報告²¹⁾されており、レーリー不安定性は高粘度や長緩和時間によって抑制できること²²⁾が分かっている。つまり、9 kVで紡糸を行った場合は揮発による粘度上昇が速いため、レーリー不安定性を抑制でき、均一な繊維が作製できたと考えている。逆に、12 kV以上の電圧で紡糸を行った際には揮発による粘度上昇があまり起こらず、レーリー不安定性が成長してビーズになったと考えられる。本実験で観察可能な範囲では、溶媒の揮発がまだほとんど起きていないので、今後は揮発の影響がはっきり分かるような、さらに広い観察範囲で現象の変化を追っていきたいと考えている。

3.2 相対湿度の影響

湿度を変化させた場合の直径分布を図8に示す。どの条件でも電圧を変化させた場合のような顕著な違いは見られず、ほとんど同じ変形をしていることが分かった。得られた直径分布から算出した速度分布を図9に示す。直径分布に大きな差がなかったため、速度分布もほとんど差がなかった。前節と同様な方法を用い速度分布から算出した揮発速度分布を図10に示す。湿度が20%、30%の時は湿度が低いため揮発速度変化も速いことが分かる。揮発速度変化の傾きは湿度の上昇とともに徐々に緩やかになり揮発速度が遅くなっていく。これは式(4)の係数である $(p_s - p)$

Fig.8 Jet diameter profiles at different relative humidity, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% and 70%.

Fig.9 Jet velocity profiles calculated from jet diameter profiles at different relative humidity, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% and 70%.

の値が湿度の上昇につれて小さくなるためである。図11に各湿度で紡糸を行って得られた繊維構造体の繊維構造を示す。湿度が50%以下の低いときは均一な繊維が形成されるのに対して60%以上の湿度では量は少ないがビーズ構造が確認された。また、このときの繊維径分布を図12に示す。湿度が高くなるにつれて繊維径が小さくなることが分かる。これらのことから、初期にほぼ同じ変形を受けていても、湿度が異なることにより揮発速度が変化し、繊維構造や繊維径に影響を与えていることが分かった。湿度が低いときには乾燥が速く進むため、粘度上昇により形状は安定するが、伸長変形し難くなるため繊維径が大きくなる。逆に湿度が高い場合には、揮発し難くなるため粘度上昇が遅くなり繊維径は小さくなるが、形状が不安定になると考えられる。

4. 結 言

本論文では、エレクトロスピニングにおける印加電圧と相対湿度が変形挙動、繊維構造に及ぼす影響について調査した。印加電圧の影響の調査では、印加電圧が高くなるにつれて直径変化、速度変化、揮発速度変化が緩やかになることがわかった。さらに、9 kVで紡糸を行った際、均一で小さい繊維径を持った繊維が確認できた。これは、直径変化が速く、揮発速度変化が速いことに起因すると考えら

Fig. 10 Evaporation rates calculated from jet velocity as a function of the position x for different relative humidity, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% and 70%.

Fig. 11 SEM images of electrospun PVA fibers at different relative humidity, 20%, 40%, 60% and 70%.

れる。相対湿度の影響では、相対湿度を変化させても直径分布、速度分布はほとんど変化なく、同じ変形を受けていると考えられる。一方、揮発速度についてみると、相対湿度が低いほど試料表面と紡糸雰囲気との蒸気圧差が大きくなるため、揮発速度の変化は大きくなり、湿度が高くなるにつれてその変化は緩やかなものになった。このときの繊維構造を確認すると、湿度が低いほど繊維径は大きく、均一な繊維構造ができ、湿度が高くなるにつれて、繊維径が小さく、ビーズ構造を持つことが確認できた。

謝 辞

本研究は科研費、特定領域研究「非平衡ソフトマター物理学の創成：メソスコピック系の構造とダイナミクス」の援助を受けています。

参 考 文 献

- 1) Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S.: *Compos. Sci. Tech.*, **63**, 2223 (2003)
- 2) Dersch, R., Steinhart, M., Boudriot, U., Greiner, A. and Wendorff, J. H.: *Polym. Adv. Technol.*, **16**, 276 (2005)
- 3) Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B.

Fig. 12 Fiber diameter distributions at different relative humidity, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% and 70%.

and Rabolt, J. F.: *Macromolecules*, **37**, 573 (2004)

- 4) Koski, A., Yim, K. and Shivkumar, S.: *Mater. Lett.*, **58**, 493 (2004)
- 5) Jun, Z., Hou, H. Q., Wendorff, J. H. and Greiner, A.: *E-Polymers*, Art. No. 038 (2005)
- 6) Baumgarten, P. K.: *J. Colloid Interf. Sci.*, **36**, 71 (1971)
- 7) Fong, H., Chun, I. and Reneker, D. H.: *Polymer*, **40**, 4585 (1999)
- 8) McKee, M. G., Wilkes, G. L., Colby, R. H. and Long, T. E.: *Macromolecules*, **37**, 1760 (2004)
- 9) Zeng, J., Xu, X. Y., Chen, X. S., Liang, Q. Z., Bian, X. C., Yang, L. X. and Jing, X. B.: *J. Control. Release*, **92**, 227 (2003)
- 10) Zong, X. H., Kim, K., Fang, D. F., Ran, S. F., Hsiao, B. S. and Chu, B.: *Polymer*, **43**, 4403 (2002)
- 11) Yang, Y., Jia, Z. D., Li, Q. and Guan, Z. C.: *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*, **13**, 580 (2006)
- 12) Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. and Tan, N. C. B.: *Polymer*, **42**, 261 (2001)
- 13) Demir, M. M., Yilgor, E. and Erman, B.: *Polymer*, **43**, 3303 (2002)
- 14) Mo, X. M., Xu, C. Y., Kotaki, M. and Ramakrishna, S.: *Biomaterials*, **25**, 1883 (2004)
- 15) Ma, M., Mao, Y., Gupta, M., Gleason, K. K. and Rutledge, G. C.: *Macromolecules*, **38**, 9742 (2005)
- 16) Kadomae, Y., Amagasa, M., Sugimoto, M., Taniguchi, T. and Koyama, K.: *Int. Polym. Proc.*, **23**, 377 (2008)
- 17) Helgeson, M. E., Grammatikos, K. N., Deitzel, J. M. and Wagner, N. J.: *Polymer*, **49**, 2924 (2008)
- 18) 上田政文：湿度と蒸発，**137** (2000)，コロナ社
- 19) Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y. and Sheng, J.: *European Polymer Journal*, **41**, 423 (2005)
- 20) Ki, C. S., Baek, D. H., Gang, K. D., Lee, K. H., Um, I. C. and Park, Y. H.: *Polymer*, **46**, 5094 (2005)
- 21) Zuo, W., Zhu, M., Yang, W., Yu, H., Chen, Y. and Zhang, Y.: *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 704 (2005)
- 22) Bousfield, D. W., Keunings, R., Marrucci, G. and Denn, M. M.: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **21**, 79 (1986)