



# リアクティブ3Dプリンタの造形特性

鈴木, 洋  
日出間, るり

---

(Citation)

神戸大学大学院工学研究科・システム情報学研究科紀要, 10:9-12

(Issue Date)

2018

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/81011295>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/81011295>



# リアクティブ 3D プリンタの造形特性

鈴木 洋<sup>1\*</sup>・日出間 るり<sup>1</sup>

<sup>1</sup>工学研究科応用化学専攻

キーワード： 微小液滴反応場，インクジェット，粘弾性流体，ノズル射出，着弾特性

## 1. はじめに

靴は人間の生活において重要なアイテムであるにもかかわらず、個々に足の形や歩き方・走り方が異なるために、フィットする靴の選定は容易ではない。そこで本プロジェクトでは個々にフィットするテーラーメイド型の靴生産を実現する方法について検討している。また個個々の走り方を研究することによって、走り方の矯正やより速く走ることを可能にする靴を作ることも可能となる。その生産アイテムとして 3D プリンティング技術が有望である。

筆者らは靴底（アウターソール）の 3D プリンタ開発に携わった。アウターソールに用いられる素材として、耐磨耗性に優れた、ポリウレタンゴムが候補となったが、ポリウレタンゴムは高粘度でかつ熱可塑性を有しないので、ディスペンサーを用いての直接的な 3D プリンタ造形が難しい。そこで本プロジェクトでは、ポリウレタンの素材であるポリアミンとイソシアネート（プレポリマーと称す）を主剤とした 2 液を別々のノズルによって、インクジェット方式で射出し、基板上で衝突させ、反応させることによって、ポリウレタンを生成させ、3D 造形を行う方法を考案した。これがリアクティブ 3D プリンタである（Fig. 1）。

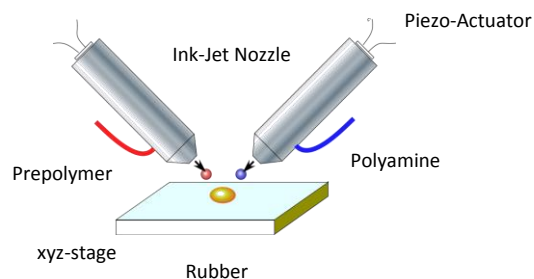


Fig. 1 Reactive 3D Printing

## 2. 微小液滴反応場の反応挙動

Fig. 1 に示すように 2 液は別々のノズルから射出され、基板上的液滴内で混合されて反応するのであるが、液滴のサイズが大きい場合には、2 液混合が効率的に進まず、結果として、未反応物が残留する。一方で液滴が微細であるほど分子拡散によって混合が進行して反応し、より高速な 3D 造形が可能となると予測される。本研究ではまずこの微小液滴反応場における反応特性について実験的に解明した。

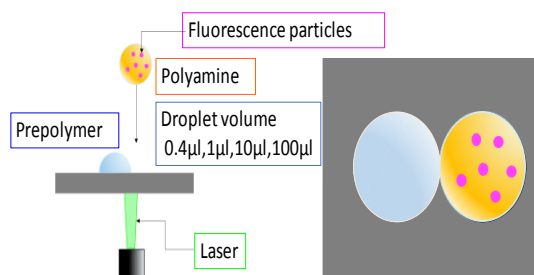


Fig. 2 Reaction experiments of two-droplets

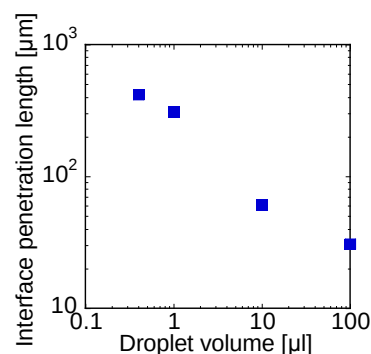


Fig. 3 Reaction length between droplets

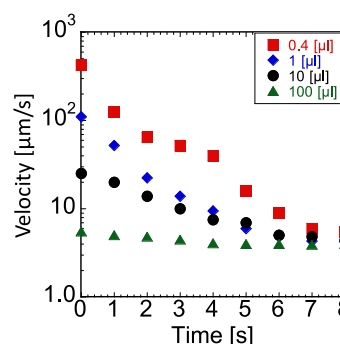


Fig. 4 Maximum velocity on a droplet surface

Fig. 3 に静的に接触させた微細液滴の 5 分後の反応界面の進行距離（すなわち反応領域）を示す。図のように反応領域は、液滴量が少ない（液滴サイズが小さい）ほど大きく、反応が素早く進行することがわかる。

Fig. 4 には液滴内で観察された液滴表面（液滴界面）の最大速度を示す。図より、液滴表面は、接触直後に急激に速度が上昇して、2 液滴接触界面に液体が移動する。これは液滴界面で反応が進行

するにつれて、接触面における反応領域の表面張力と、液滴の表面張力に差異が生じて、液滴表面に流れが生じるためである。その最大速度は、液滴量が小さいほど曲率が大きいの、大きくなる。このため、液滴サイズが小さいほど、2液滴の混合速度が増加し、反応が素早く進行する。

### 3. ノズル射出挙動

ポリウレタンを生成させる2液はともに強い粘弾性を示す流体である。したがって、ノズルから射出されると、液は曳糸現象を生じさせ、液滴背面にフィラメントと呼ばれる余分な液が付随して射出される。さらに、このフィラメントはある条件で分裂して、サテライト液滴と呼ばれる主液滴とは別の液滴を生じさせる。これらのフィラメントおよびサテライト液滴は、3Dプリンティングの精度を著しく低下させる。したがって粘弾性流体におけるフィラメントおよびサテライト液滴の生成条件を把握する必要がある。

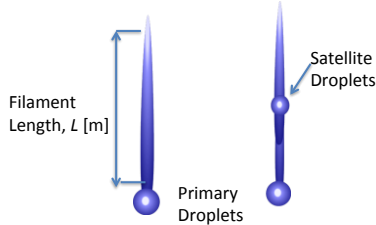


Fig. 5 Filament length and satellite droplets

Newton 流体の場合には、液滴背面に生ずるフィラメント長さ  $L$  [m] (Fig.5) は運動方程式を、Papageorgiou<sup>1)</sup>のフィラメント切断に関する結果を代入し、解析的に解くことによって以下のように記述されることを求めた。

$$\frac{L}{a} = 7.04Ca - 21.1Oh^2 \quad (1)$$

ここで、 $a$  [m] はノズル先端径であり、 $Ca$  [-] および  $Oh$  [-] は以下で定義されるキャピラリー数およびオーネズルゲ数である。

$$Ca = \frac{h_0 V_0}{S}, \quad Oh = \frac{h_0}{\sqrt{r S a}} \quad (2)$$

ここで  $\eta_0$  [Pa·s],  $V_0$  [m·s<sup>-1</sup>],  $\sigma$  [N·m<sup>-1</sup>],  $\rho$  [kg·m<sup>-3</sup>] はそれぞれ液体のゼロせん断粘度、初期射出速度、表面張力および密度である。キャピラリー数は粘性力と表面張力の比であり、フィラメントの伸長を支配する。一方オーネズルゲ数は動粘性と表面張力の比であり、フィラメントを切断するファクターである。

また粘弾性流体に関しては、オーネズルゲ数およびワイセンベルグ数  $Wi$  [-] がフィラメントの伸長と切断に支配的になると考えられ、最小自乗法に

よってその係数を決定して、以下の式に従うとした。

$$\frac{L}{a} = 7.04Ca + 2.65Wi^{0.5} \quad (3)$$

ここで  $Wi$  は以下の定義である。

$$Wi = \eta \frac{2V_0}{a} \quad (4)$$

$\eta$  [s] は粘弾性流体の特性を表す緩和時間である。

Fig. 6 に Newton 流体である水、エチレングリコール(EG)50%水溶液、エタノール(Eth)/エチレングリコール(EG)の 75:25 の混合溶液と粘弾性流体であるポリエチレンオキシド(PEO)、ポリアクリル酸、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC) のそれぞれ 0.001~0.05wt%, 0.06~0.2wt% および 0.1~0.5wt% の各水溶液と、本素材であるプレポリマーおよびポリアミンの結果を上式(1)および(3)と比較した結果を示す。また図には Newton 流体で実験を行った、Jong ら<sup>2)</sup>の結果を同時にしめしているいずれの結果も良好に一致していることがわかる。

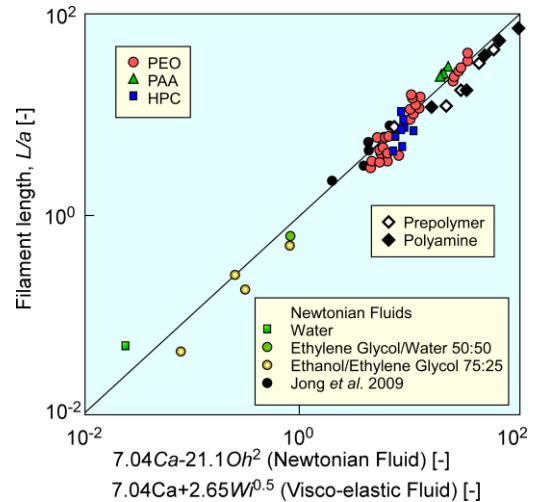


Fig. 6 Filament length

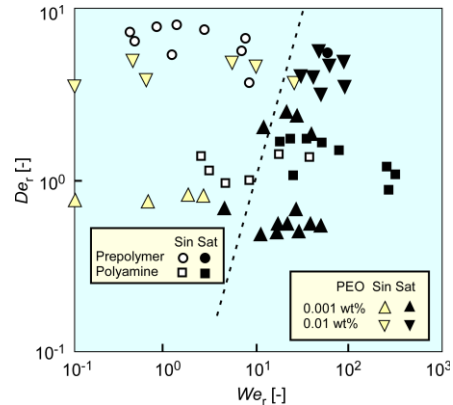


Fig. 7 Satellite generation map

またサテライト液滴生成特性に関しては、実験の結果、以下のウェーバー数  $We_r$ [-]とデボラ数  $De_r$ [-]に支配されることがわかった。

$$We_r = \frac{rV_0^2 a / 2}{s}, \quad De_r = \frac{l}{\sqrt{r s a^3 / 8}} \quad (5)$$

ウェーバー数は慣性力と表面張力の比であり、デボラ数は粘弾性流体の時間スケールと表面張力の時間スケールの比である。Brat ら<sup>3)</sup>が検討したように、ノズル半径を長さスケールとしている。

Fig. 7 にサテライト液滴の生成マップを示す。図中の Sin は単一液滴が生成された条件を、Sat はサテライト液滴が生成された条件を示す。本素材に加えて、ポリエチレンオキシド(PEO)の 0.001wt% および 0.01wt% の水溶液の結果も同時に示した。

図に示すように、各素材とも高  $De_r$  および低  $We_r$  の場合に、サテライト液滴が発生しないことがわかる。本研究ではこのことを踏まえて最適な射出条件を精査し、高精度 3D プリンティングを実現した。

#### 4. 液滴の着弾挙動

液滴は着弾時に基板上に濡れ広がる。この挙動を正確に把握することで、3D 造形速度が向上すると考えられる。

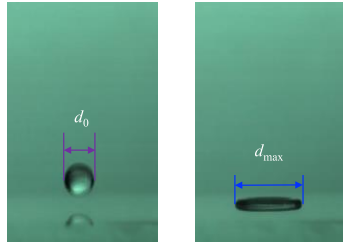


Fig. 8 Impinging droplets

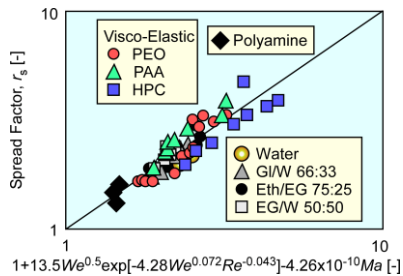


Fig 9. Spread factors of impinging droplets.

Newton 流体に関しては、Toivakka<sup>4)</sup>が以下の式を提案している。

$$r_s = 1 + 13.5We^{0.5} \exp\left(-4.28We^{0.072} / Re^{0.043}\right) \quad (6)$$

ここで、 $r_s$ [-]はスプレッドファクターであり、初期

液滴径に対する最大濡れ広がり径の比( $d_0/d_{max}$ )である。また  $We$ [-]はウェーバー数であり、 $Re$ [-]はレイノルズ数である。それぞれ以下のように定義される。

$$We = \frac{rV_0^2 d_0}{h}, \quad Re = \frac{rV_0 d_0}{h} \quad (7)$$

ここで  $\eta$ [Pa·s]は衝突時の粘度である。また、Arora ら<sup>5)</sup>は粘弾性流体に関しては以下のマッハ数  $Ma$ [-]が支配的であるとした。

$$Ma = \sqrt{WiRe} \quad (8)$$

なお、マッハ数は弾性による圧縮効果を表す。

本研究では、粘弾性の濡れ広がりに対する影響は線形であるとして、以下の式を提案した。

$$r_s = 1 + 13.5We^{0.5} \exp\left(-4.28We^{0.072} / Re^{0.043}\right) - 4.26 \times 10^{-10} Ma \quad (9)$$

Fig. 9 に結果を示す。Newton 流体である水、グリセリン(GI)66%水溶液、エタノール(Eth)/エチレングリコール(EG)75:25 の混合溶液およびエチレングリコール 50%水溶液の結果と、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリアクリル酸(PAA)およびヒドロキシプロピルセルロース(HPC) のそれぞれ 0.001 ~ 0.05wt%, 0.06 ~ 0.2wt% および 0.1 ~ 0.5wt% の水溶液の結果を、ポリアミンの結果と同時にまとめて示してある。なお、Newton 流体ではマッハ数がゼロとなるので、式(9)は式(6)と一致する。

図のように、Newton 流体および粘弾性流体の濡れ広がり、式(9)で良好に表現されることがわかる。この知見をもとに、3D 造形ピッチを設計し、ポリウレタンラバー部の成形速度を 24 時間/足とすることが可能となった。

#### 5. おわりに

本稿では、ポリウレタンラバーを生成させるリアクティブ 3D プリンタにおける微細液滴反応場の反応特性、ノズル射出挙動および液滴着弾挙動に関する成果について概説した。

#### 謝辞

本研究は内閣府戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「リアクティブ 3D プリンタによるテーラーメイドラバー精勤の設計生産と社会経済的な価値共創に関する研究開発」の助成によって行われた。ここに謝意を表す。

#### References

- 1) Papageorgiou, D.T., "On the breakup of viscous liquid threads," Phys Fluid, 7,

1529-1544, (1995).

2) Jang, D., D. Kim, J. Moon, "Influence of fluid physical properties on ink-jet printability," *Langmuir*, 25, 2629-2635, (2009).

3) Bhat, P.P., S. Appathurai, M.T. Harris, M. Pasquali, G.H. McKinley, O.A. Basaran, "Formation of beads-on-a-string structures during break-up of viscoelastic filaments," *Nature Phys.*, 6, 625-631, (2010).

4) Toivakka, M., "Numerical investigation of droplet impact spreading in spray coating of paper," *Proc. TAPPI Adv. Coating Fund. Sym.*, 2003, TAPPI Press, USA.

5) Arora, S., J.-M. Fromental, S. Mora, Ty Phou, L. Ramos, C. Ligoure, Impact of beads and drops on a repellent solid surface: A unified description," *Phy. Rev. Lett.*, 120, (2018), #148003.