

PVA 水溶液中への金属酸化物粒子の添加が 粘度と静電紡糸繊維モルフォロジーに及ぼす影響

山形大院理工 ○城田 諒、Tongsai Jammongkan、
Sathish K. Sukumaran、杉本 昌隆、小山 清人

Effect of metal oxide nanoparticles on viscosity and fiber morphology

○R. Shirota, T. Jammongkan, S. K. Sukumaran, M. Sugimoto, and K. Koyama

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

ABSTRACT: We investigated the electrospinning of aqueous PVA solutions with suspended ZnO, SiO₂, CuO, Al₂O₃ and Ag, nanoparticles, in order to produce the fiber mats in wound dressing applications. ZnO nanoparticles of three different diameters (20, 70 and 100 nm) were used in the study. We found that the suspension viscosity depended on the diameter of adding metal nanoparticles. The suspension viscosity increased with a decrease in the diameter of nanoparticles. As a result, the average fiber diameter of the nonwoven mat became thick with decreasing particle diameter. In particular, when adding ZnO (20nm) in PVA aqueous solution, the average fiber diameter increased approximately 18% compared to the PVA aqueous solution without nanoparticles.

1. 緒言

近年、容易にナノファイバーを作製することのできる技術として“エレクトロスピンニング法”が行われ、幅広い分野への応用が見込まれ研究が盛んに行われている。この手法は高分子溶液に高電圧を印加することによって、帯電した溶液をキャピラリー先端から噴射し、高分子溶液を極細化すると同時に溶媒を蒸発させ、捕集することにより、一工程でナノファイバーを得ることができる。

本研究では、ナノファイバーを傷口の被覆材として利用することを目指し、抗菌作用のある金属酸化物を PVA (ポリビニルアルコール) 水溶液中に添加したサスペンションのエレクトロスピンニングを行った。今回は、金属酸化物の添加が PVA 水溶液のレオロジーに及ぼす影響を調査するとともに、この試料の静電紡糸によって得られる繊維モルフォロジーに及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

実験には、ポリビニルアルコール (PVA、SIGMA-ALDRICH、M_w=85,000-124,000、鹼化

度：87~89%) を用いて、濃度が 10wt% の PVA 水溶液を作製した。PVA 水溶液に対し、金属酸化物粒子 (ZnO、SiO₂、CuO、Al₂O₃、Ag) をそれぞれ 0.1 wt% を添加しサスペンションを作製した。Table 1 に今回用いた金属粒子の粒子径を示した。

Table 1 Diameter of each nanoparticles

	ZnO	SiO	CuO	Al	Ag
粒子径 / nm	20, 70, 100	20	50	50	150

2.2 粘度測定

粘度測定には回転型レオメーター (Anton Paar、Physica MCR301) を用いた。測定はクエット治具を使用し、定常せん断下で、せん断速度：1-500 s⁻¹、測定温度：25 °Cにて行った。

2.3 エレクトロスピンニング

紡糸条件は、印加電圧：15 kV、極板間距離 10 cm、吐出量：0.006 ml/min、紡糸時間：10 分間、相対湿度：約 30 %、雰囲気温度：室温で行った。

2.4 モルフォロジー観察

エレクトロスピンニングにより得られた不織布を 24 時間真空乾燥させた後、走査型電子顕微鏡 (KEYENCE、VE-9800) にてモルフォロジーの観察し解析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 金属酸化物の添加がサスペンション粘度に及ぼす影響

PVA 水溶液に添加する金属酸化物粒子の種類を変えてせん断粘度の速度依存性を調査した結果を Fig.1 に示した。この結果より、PVA に ZnO を添加した系の粘度が最も高く、次いで、SiO₂ を添加した系であった。粒子径の等

しい Al_2O_3 、 CuO の両者は、ほぼ等しいせん断粘度であることが見てとれる。つまり金属酸化物の種類よりも、金属粒子の大きさに強く依存し、粒子径が小さくなるほど相互作用が強くなったことが示唆される。またアインシュタインの粘度式から予測される粘度よりも大きな値になることがわかった¹⁾。

3.2 酸化亜鉛の粒子径がサスペンション粘度に及ぼす影響

粒子径の異なる ZnO を添加した PVA 水溶液のせん断速度依存性の結果を Fig.2 に示した。Fig.2 から添加した ZnO の粒子径が小さくなるに従い、せん断粘度の増加が見られる。粒子径が小さい方が粒子間及び PVA との相互作用が大きくなっていることが予想される。

3.3 金属酸化物の添加が繊維モルフォロジーに及ぼす影響

PVA 水溶液に金属酸化物粒子を添加したサスペンションをエレクトロスピニングすることで得られた不織布の平均繊維径を電場強度に対してプロットしたものを Fig.3 に示した。

PVA 水溶液に対し、 ZnO (20nm) を添加した系において、PVA 水溶液の平均繊維径に比べ、最大約18%の増加が見られた。同様に PVA 水溶液に CuO (50nm) を添加した系においては、最大約14%の増加が確認された。

この繊維径の増加は、金属粒子を添加したことにより、粒子を含む凝集体の構造が異なり、無添加の PVA 水溶液に比べ、高粘度になったことが繊維径の増加につながったと考えられる。

4. 結言

PVA 水溶液に金属酸化物粒子を添加したサスペンションをエレクトロスピニングすることで金属粒子を内包した繊維を得ることができた。このとき、金属粒子の粒子径が小さいものを添加したときほどサスペンションの粘度の増加が大きく、得られる不織布の平均繊維径も太くなることがわかった。

参考文献

- 1) T. Jamnongkan, R. Shirota, S. K. Sukumaran, M. Sugimoto, K. Koyama, POLYM ENG SCI, 54, 1969, 2014.

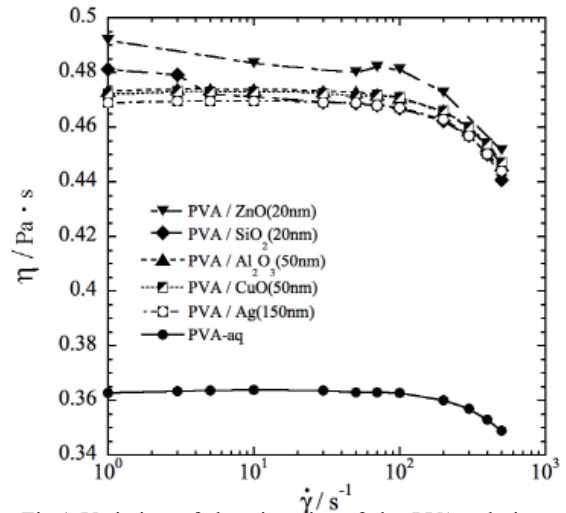


Fig.1 Variation of the viscosity of the PVA solutions with ZnO , SiO_2 , CuO , Al_2O_3 and Ag , nanoparticles with shear rate.

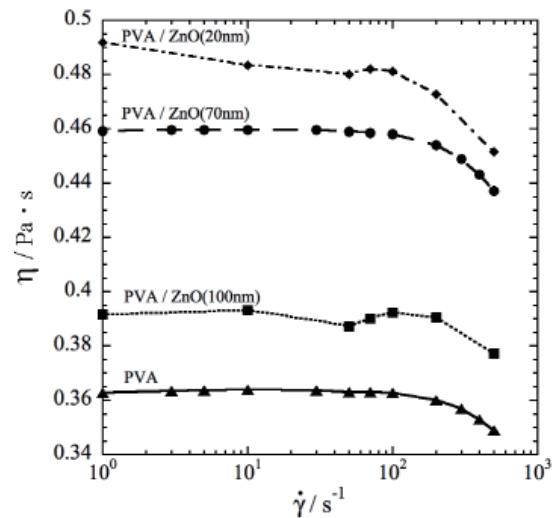


Fig.2 Variation of the viscosity of the PVA solutions with ZnO particles of three different sizes with shear rate.

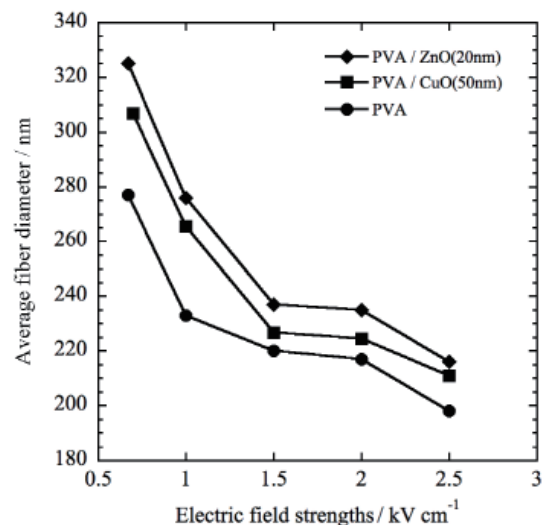


Fig.3 Average diameter of the electro-spun fibers plotted against diameter of the pure PVA and suspended ZnO (20nm) and CuO (50nm) nanoparticles for different electric field strengths.