

生分解性ポリエステルフィルム表面に塗布した  
セルロースシングルナノファイバーの配向性評価  
**Orientation of cellulose single nanofibers  
on biodegradable polyester films**

岩田 忠久<sup>a,b</sup>, 岩本 伸一郎<sup>a</sup>, 開 衛華<sup>a</sup>, 佐々木 園<sup>c</sup>, 増永 啓康<sup>c</sup>, 高田 昌樹<sup>b</sup>  
Tadahisa Iwata<sup>a,b</sup>, Shin-ichiro Iwamoto<sup>a</sup>, Weihua Kai<sup>a</sup>, Sono Sasaki<sup>c</sup>, Hiroyasu Masunaga<sup>c</sup>, Masaki Takada<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京大学, <sup>b</sup>理化学研究所, <sup>c</sup>高輝度光科学研究センター/SPring-8

<sup>a</sup>The University of Tokyo, <sup>b</sup>RIKEN Institute, <sup>c</sup>JASRI/SPring-8

ポリヒドロキシブチレート(PHB)の一軸配向フィルム、シリコン基板上に塗布したセルロースシングルナノファイバー(SCNF)、PET フィルム上に塗布した CSNF の配向性を評価するために、微小角入射小角&広角 X線散乱を行った。PHB およびシリコン基板上の CSNF については、配向性を示す回折が得られた。しかし、PET 基盤上に塗布した CSNF については、PET の回折が強すぎ、CSNF の回折を捉えることが出来なかった。

Crystal orientation of PHB uni-axially oriented film and cellulose single nanofibers (CSNF) on silicon wafers or PET films was investigated by synchrotron grazing-incidence small-angle and wide-angle X-ray scattering measurements at BL40B2. Well-defined X-ray reflections were observed from PHB oriented film and CSNF on Si wafers, while it was quite difficult to find out the reflections of SCNF from wide-angle X-ray diffraction diagram for CSNF on PET films.

キーワード：微小角小角・広角 X線散乱、ポリヒドロキシブチレート、セルロースシングルナノファイバー、結晶配向

**緒言：**実験代表者はこれまで、自然環境中で分解する生分解性ポリエステルであるポリ乳酸(PLLA)やポリヒドロキシブチレート(PHB)を用いて、構造、物性および生分解性に関する研究に従事してきた。生分解性ポリエステルの課題の一つとして、水蒸気透過性や酸素透過性をいかにしてコントロールするかが挙げられる。

最近共同研究者である東京大学の磯貝らは、木材パルプを TEMPO 酸化することにより直径数ナノメートルのセルロースシングルナノファイバー(CSNF)を作製することに成功した。このセルロースシングルナノファイバーは水に分散し、それ自身でも非常に透明性の高いフィルムになるだけでなく、生分解性ポリエステルフィルム上に非常に薄く塗布することが可能である。我々は、このセルロースシングルナノファイバーを生分解性ポリエステル上に塗布し、様々な塗布の方法により水蒸気透過性や酸素透過性を制御した、高バリア性を有する生分解性包装フィルムを開発するこ

とを目的としている。

本研究では、生分解性プラスチックの一つであるポリ乳酸(PLLA)および汎用プラスチックのポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に塗布されたセルロースシングルナノファイバーのフィルム表面における配向性を、大型放射光の微小角入射小角&広角 X線散乱により明らかにすることを目的とする。今回、我々は初めて実験を行うことから、生分解性ポリエステルの一つである PHB 一軸延伸フィルムの微小角入射小角&広角 X線散乱を最初に行い、回折現象の様子を掴むこととした。

**実験：**PHB 一軸配向フィルム、PET フィルム、セルロースシングルナノファイバーを塗布した PET フィルム(PET+CSNF)、PLLA フィルム、セルロースシングルナノファイバーを塗布した PLLA フィルム(PLLA+CSNF)、シリコン基板上に塗布したセルロースシングルナノファイバー(CSNF フィルム)の6種類を実験に供した。フィルムを 5mm 角に切断し、シリコン基板

上に貼り付けた。サンプルを試料ステージの中心に置き、カプトンでカバーし、窒素置換を行った。BL40B2にて、波長 1.5 Å を使い、広角は Flat Plate、小角は CCD にて撮影を行った。撮影は、試料を X 線入射方向に対して、0、45、90 の角度で回転させ、それぞれの角度で、入射角は -0.1、0、0.05、0.1、0.2 の 5 つの角度を測定した<sup>1, 2)</sup>。

**結果と考察：**図 1 に一軸配向 PHB フィルムの広角回折図を示す。延伸方向に平行（角度 0 度）では回折はリングパターンを示しており、結晶が *c* 軸を中心に回転している様子を示している。一方、延伸方向に垂直（角度 90 度）では、通常の X 線繊維図に相当する回折パターンが得られている。従って、微小角入射広角 X 線回折で結晶の配向性をきちんと評価できることを確認した。

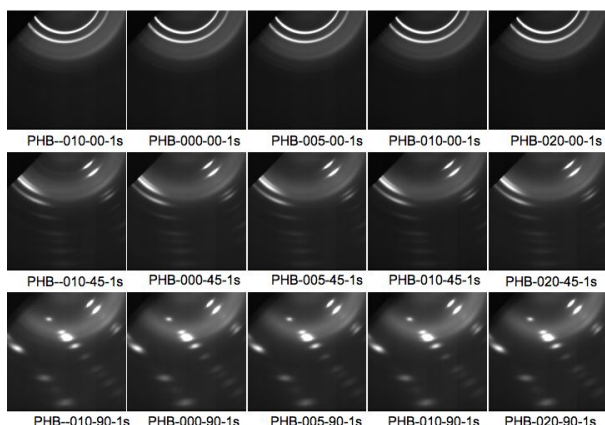


Fig. 1. Synchrotron grazing-induced wide-angle X-ray diffraction of PHB uni-axially oriented film.

図 2 に Si 基盤上の CSNF の広角回折図を示す。非常に薄い積層膜からでも回折がきれいに得られていることがわかる。さらに、回折がリングではなく、アーク状に収束していることから、面配向が起こっていることがわかった。

図 3 に PET フィルム表面に CSNF を塗布した PET+CSNF フィルムの広角回折図を示す。全ての回折は PET に由来する回折であり、CSNF に由来する回折を確認することが出来なかった。これは、PET と CSNF の回折距離が非常に近いことが一つの原因である。さらに、CSNF の厚みがほとんど無いため、回折強度が非常に弱く、ほとんど検出されていないことも考えられる。

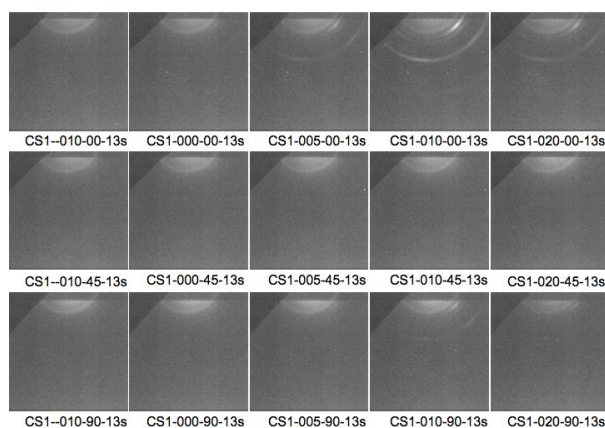
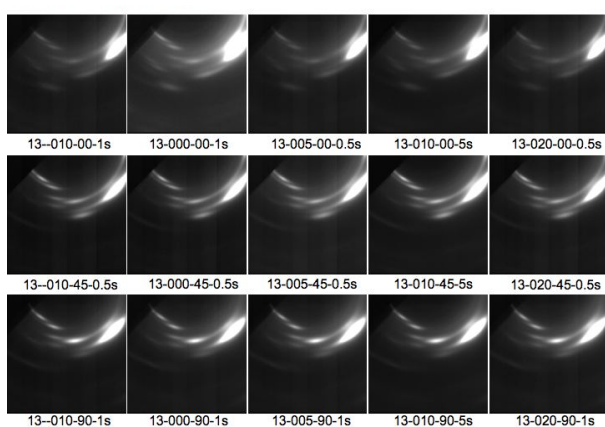


Fig. 2. Synchrotron grazing-induced wide-angle



X-ray diffraction of CSNF on PET films.

Fig. 3. Synchrotron grazing-induced wide-angle X-ray diffraction of CSNF on PET films.

**今後の展望：**今回、全てのサンプルから回折を撮影することは出来たが、入射角に対する変化が見られなかった。すなわち、表面だけを捉えることが出来ておらず、CSNF 部分に加え、常に基盤の PET フィルム領域まで X 線が浸透していることが考えられる。従って、次回は塗布表面をより平滑にし、CSNF 部分だけから回折を取り出す、真の微小角入射 X 線回折を行うことが必要である。また、結晶配向性 PET を用いずに、非晶質 PET に CSNF を塗布して回折を撮ることが必要である。

#### 参考文献

- 1) S. Sasaki *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **40**, s642-s644 (2007).
- 2) S. Sasaki *et al.*, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**(1), 193-197 (2007).