

高バリア性を目指し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 analysis of cellulose single nanofibers on biodegradable polyester films

岩田 忠久^{a,b}, 岩本 伸一朗^a, 開 衛華^a, 佐々木 園^c, 増永 啓康^c, 高田 昌樹^b

Tadahisa Iwata^{a,b}, Shin-ichiro Iwamoto^a, Weihua Kai^a, Sono Sasaki^c, Hiroyasu Masunaga^c, Masaki Takada^b

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

^aThe University of Tokyo, ^bRIKEN Institute, ^cJASRI/SPRING-8

ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、セルロースアセテート(TAC)フィルム、あるいは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)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。シリコン基板上のCSNFについては、面配向性を示す回折が得られたが、塗布の方法及び方向に対する回折の変化は得られなかった。また、PETおよびTAC基盤上に塗布したCSNFについては、基盤の回折が強すぎ、CSNFの回折を捉えることが出来なかった。

Crystal orientation of cellulose single nanofibers (CSNF) on silicon wafers, PET and cellulose triacetate (TAC) films was investigated by synchrotron grazing-incidence small-angle and wide-angle X-ray scattering measurements at BL40B2. X-ray diffraction pattern indicating the face crystal orientation was observed from CSNF on Si wafers, while it was quite difficult to find out the reflections of CSNF on TAC on PET films from wide-angle X-ray diffraction diagram.

キーワード：微小角小角・広角X線散乱、セルロースシングルナノファイバー、配向性評価

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(図1)。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、予備実験としてシリコンウェハ、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、セルロースアセテート(TAC)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。

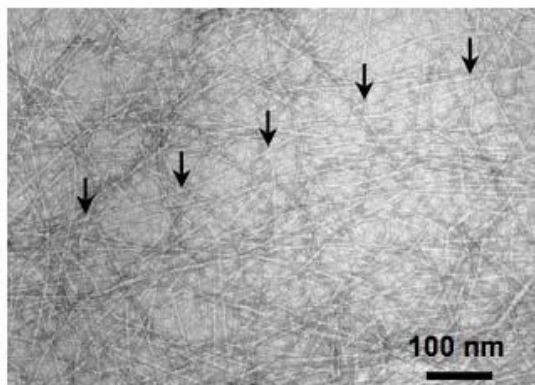


Fig. 1. Transmission electron micrograph of cellulose single nanofibers.

実験：シリコンウェハ、PET フィルム、TAC フィルム上にセルロースシングルナノファイバーを塗布した 3 種類を実験に供した。フィルムを 5mm 角に切断し、シリコン基板の上に貼り付けた。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 を用い、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^{1,2)}。

結果と考察：図 2 にシリコンウェハ上に塗布したセルロースシングルナノファイバーの微小角入射広角 X 線回折パターンを示す。無配向によるリングパターンではなく、面配向を示唆する回折パターンが得られた。図 3 に確認された回折点の指数付けを示す。この回折パターンは、傾斜角を変えても、あるいは回転角を変えてもほとんど変化せず、回折強度のみが若干変化した。

一方、PET フィルム及び TAC フィルム状に塗布したセルロースシングルナノファイバーの場合においては、基盤の回折が強すぎ、目的とするセルロースシングルナノファイバーの回折が得られなかった。さらに、セルロースシングルナノファイバー懸濁液を滴下、手での塗りのぼし、機械を使った塗りのぼし、など様々な塗布方法でフィルム表面への塗布

を行ったが、回折に違いが見られなかった。

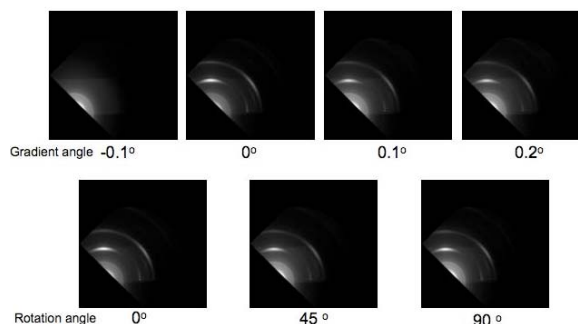


Fig.2. Synchrotron grazing-induced wide angle X-ray diffraction of CSNF on Si wafer.

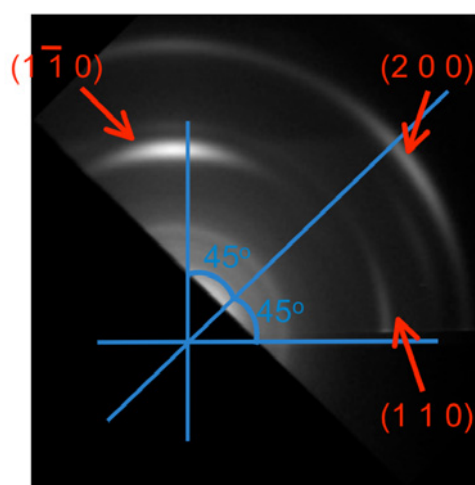


Fig. 3. Assignment of X-ray reflection.

今後の展望：本結果より、塗布方法によっての配向性の違いは認められないという結論になるが、本当に目的としている場所から目的としている回折情報を得られているのか不確かであり、最終的な結論を出すには至っていない。今後、さらに条件を検討し、精査する必要がある。

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).