

## スピコート法により作製した セルロースナノファイバー積層フィルムの構造解析

(神戸大院工) ○葛木優希、松本拓也、西野 孝

### 【緒言】

持続可能な開発目標(SDGs)が提唱され、持続可能な社会の実現への関心が高まる中、天然高分子でリサイクル性に優れるセルロースが環境調和材料として注目を集めている。なかでも、植物繊維を解繊することで得られるセルロースナノファイバー(CNF)は、優れた力学物性を有するという特徴がある。CNF 一本の繊維方向の引張強度として、2-6 GPa が実測されている。一方で、キャスト法や減圧ろ過法により作製される CNF フィルムの強度はそれよりも大幅に低い。この理由の一つとして、CNF フィルム内で、表面に対して傾斜して配向を乱す CNF の存在や、それに伴う空隙の存在が挙げられる。そこで、これらの欠陥を除去した構造を構築することによって、CNF 本来の力学物性をバルク物性に反映させたフィルムの創出が期待できる。

本研究では、2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl(TEMPO)触媒酸化 CNF(TOCN)について、スピコート法を用いて薄膜を作製し、それらを多層化することで、TOCN 積層フィルムを得た。得られたフィルムについて、実体顕微鏡および微小角入射 X 線回折により配向度を評価した。

### 【実験方法】

精製処理を施したケナフ靱皮繊維に対して、TEMPO 触媒酸化による解繊処理を施すことで、TOCN 水分散液を作製した。基板のシリコンウェハ上にポリビニルアルコールの薄膜を犠牲膜として作製し、続いて、その上に 0.07 wt% の TOCN 水分散液を滴下し、800 rpm で 6 秒、3000 rpm で 300 秒の条件でスピコートを行った。この操作を繰り返し、積層回数を異にする TOCN 積層フィルムを作製した。作製したフィルムについて、実体顕微鏡による観察を行った。得られた顕微鏡画像の 2 次元高速フーリエ変換によるパワースペクトルパターン(PSP)から、Hermans 法により表面の面内方向における TOCN 繊維の配向度( $f_{in}$ )を算出した。また、微小角入射 X 線回折から得られた 200 反射での方位角プロファイルより、フィルム表面と垂直方向に対しての微結晶の配向度( $f_{out}$ )を評価した。

### 【実験結果】

図 1 には、積層回数が 160 回の TOCN 積層フィルムの中心および中心から離れた位置における実体顕微鏡画像と、二値化した PSP 画像、配向度( $f_{in}$ )を示した。顕微鏡画像より、中心と比較して、中心から離れた位置では TOCN 繊維が一方方向に並んでいる状態が観察できた。それぞれの位置での配向度( $f_{in}$ )より、スピコートした際の遠心力によって、TOCN 繊維が面内方向に放射状に配向したことが示された。

図 2 には、TOCN 積層フィルムおよび TOCN キャストフィルムの積層回数に伴う配向度( $f_{out}$ )の変化を示した。TOCN 積層フィルムでは、積層に伴い配向度が増大することが明らかとなった。また、TOCN キャストフィルムと比較して、積層回数が 160、320 回の TOCN 積層フィルムは高い配向度を示した。

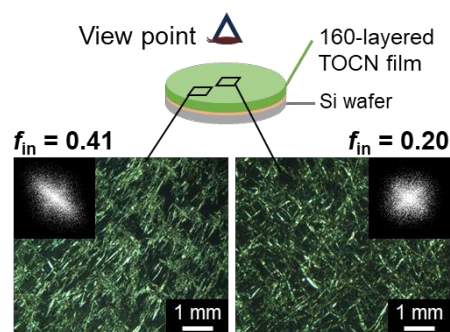


Fig. 1 Stereo microscope in-plane image of 160-layered TOCN film. Insertion: PSP calculated from stereo microscopic images.

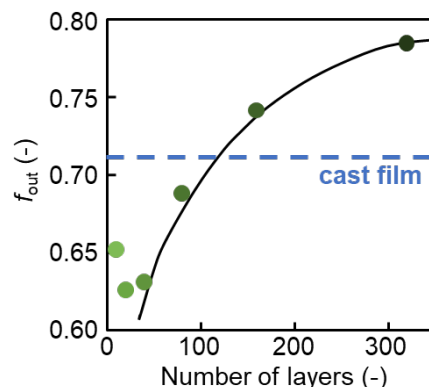


Fig. 2 Relationship between Hermans orientation factor ( $f_{out}$ ) and number of layers of multi-layered TOCN films.