

充てんナノファイバーに誘起されたマトリックス高分子結晶の配向 Crystal Orientation of Matrix Polymer Directed by Composite Nanofiber

野田 実希^a, 妹尾 政宣^a, 馬路 哲^b, 小寺 賢^c
Miki Noda^a, Kazunobu Senoo^a, Satoshi Maji^b, Masaru Kotera^c

^a住友ベークライト株式会社, ^b住ベリサーチ株式会社, ^c神戸大学
^aSumitomo Bakelite Co., Ltd., ^bS.B.Research Co., Ltd.,
^cGraduate School of Engineering, Kobe UNIV.

本研究では、代表的な水溶性エンジニアリングプラスチックであるポリエチレングリコール結晶の配向制御を目的とした。その結果、膜厚の減少とともにポリエチレングリコール結晶が配向した。これは、膜厚減少による空間サイズの分子鎖束縛効果によるものと考えられた。さらに、膜厚の効果に加えて、セルロースナノファイバーを少量添加することで、ポリエチレングリコール結晶がより配向することを見出した。

キーワード： ポリエチレングリコール, セルロースナノファイバー, 結晶配向

背景と研究目的：

医療用錠剤を物理的、化学的ダメージから保護するために、医薬品のパッケージは透明性や力学強度など、さまざまな特性が求められている。中でもガスバリア性は医薬品を長期間保存するためには必要な特性である。ガスバリア性を高める手法として、①結晶化度を高める、②結晶を配向させる[1]、③金属や無機材料を蒸着させる方法が挙げられる。現在、高いガスバリア性を付与できる③金属や無機材料を蒸着する技術が注目を集めている。しかし、金属膜を作製した場合、プラスチックの透明性が損なわれ、薬の認知性が低下するという問題がある。一方、無機膜を作製した場合、無機物質の脆性故、医薬品のパッケージ用フィルムの加工時の変形や運搬時の衝撃による、ガスバリア性の低下が問題となる。

そこで本研究では、②結晶を配向させる手法に着目し、成型条件やフィラーによるマトリックス樹脂の結晶配向の制御を目的とした。フィラーとしてナノサイズのものを利用することにより透明性を維持したままガスバリア性を高めることが期待できる。また、包装材は使用後廃棄されるため、生物由来の高分子材料であり、持続可能な資源として注目を集めているセルロースナノファイバー(CSNF)をナノフィラーとして用いた。また、高いアスペクト比を持つナノファイバーをマトリックス樹脂中に分散することで、さまざまな機能を発現させる事が出来ると期待される。マトリックス樹脂として代表的な水溶性エンジニアリングプラスチックであるポリエチレングリコール(PEG)を使用し、CSNF 充てん PEG 薄膜の PEG 結晶の配向性について検討を行った。なお、一般に高分子薄膜の構造および物性は大きな膜厚依存性を有することが知られている。つまり、PEG 結晶の配向性についても充てん量と膜厚の 2 つのパラメーターが考えられる。今回は、試料作製の観点よりパラメーターを大きく変化させることができる膜厚依存性について検討を行った。

実験：

試料は PEG(平均分子量 500,000)水溶液および PEG 水溶液に CSNF 分散液を加えた混合水溶液をシリコンウエハ上にスピコートすることにより作製した。PEG 濃度が異なる 3 種類の PEG 水溶液を同条件でスピコートすることで 3 種類の異なる膜厚の PEG 薄膜を準備した。また、CSNF を 1 wt% 充てんした混合水溶液を用いて、3 種類の異なる膜厚の CSNF 充てん PEG 薄膜を成膜した。

表 1. 薄膜試料の膜厚

それぞれ試料の膜厚は波長 190~1000 nm の各波長での反射率と各物質の光学特性曲線のフィッティングを行うことにより

PEG	53 nm	87 nm	270 nm
CSNF(1 wt%)/PEG	49 nm	85 nm	233 nm

より評価した(n&k Technology 社製 n&k analyzer 1500)。表 1 に作製した薄膜試料の膜厚測定の結果を示した。PEG 結晶の配向性評価はすれすれ入射 X 線回折法(Grazing Incident X-ray Diffraction ;

GIXD)を用いた。GIXD測定はX線エネルギー10 keV, ビームサイズ8 mm(H)×0.1 mm(V)にて行い, BL19B2に設置されているHUBER社製多軸回折計を用いて行った。検出器はシンチレーションカウンタおよび2次元検出器PILATUS(100K)の受光面に広開口ソーラーズリットを取り付けた擬似1次元検出器を用いた。なお, シンチレーションカウンタでの測定条件は発散角0.45°の受光側ソーラーズリットを用い, 入射角0.15°, ステップ数0.1°, 測定範囲 2θ および $2\theta_z=10-25^\circ$ である。広開口ソーラーズリット付のPILATUSでの測定条件は入射角0.3°, ステップ数0.1°, 測定範囲 $2\theta_z=10-20^\circ$ である。配向性の評価には, PILATUSにて測定した2次元画像を用い, PEG結晶(120)面由来の回折円弧のなす角(ψ)にて評価した。円周(Φ)方向に一次元化し(In plane 方向を $\Phi=0^\circ$, Out of plane 方向を $\Phi=90^\circ$ とする), 方位角方向の強度プロファイル(Φ - Intensity プロファイル)のピーク幅を ψ とした。つまり, 回折円弧の長さ(ψ の値)が小さいほどPEG結晶の配向の程度が大きいことを意味する。

結果および考察：

図1にPEG薄膜(膜厚230 nm)をシンチレーションカウンタにて測定した面内, 面外回折プロファイルを示した。PEG結晶は単斜晶に属し, 格子定数として $a=0.805$ nm, $b=1.304$ nm, $c=1.948$ nm(分子鎖軸), $\beta=125.4^\circ$ である[2]。また, $2\theta_z=15.5^\circ$ のピークはPEG結晶(120)面, $2\theta_z=18.7^\circ$ のピークは(032), (112), (004)面など多数の結晶面からの反射である[3]。図中では, (032)面のみ記載した。図1より面内と面外プロファイルに違いがあることから, PEG結晶が配向していることが分かった。図2には同じPEG薄膜試料について, 広開口ソーラーズリットを取り付けたPILATUSの $2\theta_z$ 角で観察された画像データの積分より得られる 2θ 方向の一次元データをつなぎ合わせたものを示した。図2よりPEG結晶の(120)面がin plane 方向, (032)面がおおよそ $\Phi=24^\circ$ に配向していた。 c 軸と(032)面のなす角が約 24° であるため, PEGの分子鎖は基板表面とほぼ垂直に配列していると考えられる。

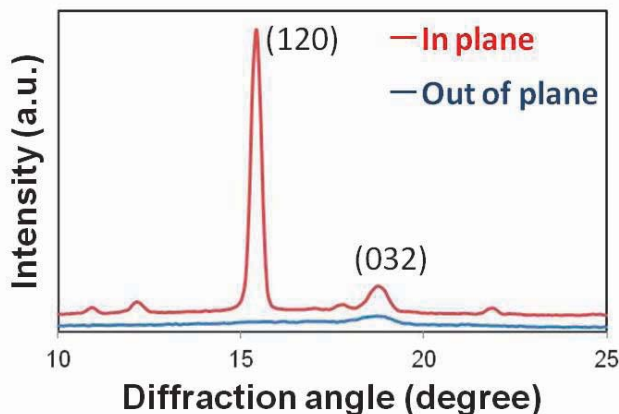


図1. PEG 薄膜(膜厚 230 nm)の面内, 面外回折プロファイル

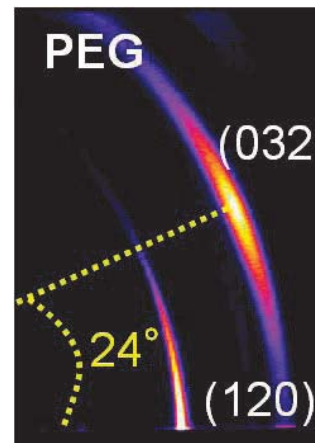


図2. PEG 薄膜(膜厚 230 nm)の広開口ソーラーズリット付のPILATUS 測定画像

図3に, PEG 薄膜およびCSNFを1 wt%充てんしたCSNF/PEG 薄膜の膜厚と配向度の関係を示した。PEG 薄膜の膜厚が薄くなるに伴いPEG結晶の配向の程度が大きくなった。PEG結晶の配向が促進する理由の一つとして, 膜厚減少による空間サイズの分子鎖束縛効果が考えられる。また, この結果は多層膜中での各層膜厚の減少に伴い結晶配向が進むという過去の報告事例[4]とも一致している。

図4に, PILATUSにより得られたPEGおよびCSNF/PEG 薄膜試料の2次元画像を示した。図3, 4より, CSNFを充てんした場合PEG結晶の配向性は, いずれの膜厚においてもPEG単体に比較して結晶がより配向している。つまり, CSNFを1 wt%加えることによりPEG結晶の配向が促進されることを見出した。以上の結果からCSNF添加によりガスの透過を防ぐマトリックス樹脂結晶が並び, ガスの透過通路長が長くなるためにガスバリア性の向上が期待できる。

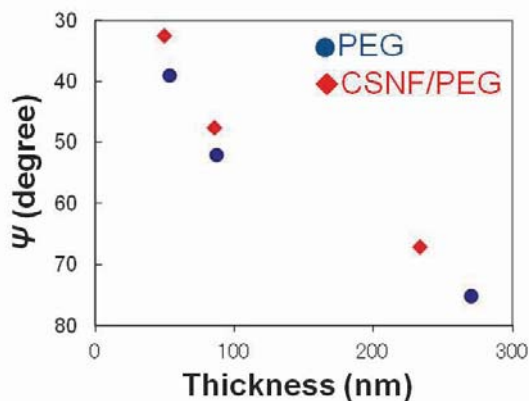


図 3. PEG 薄膜と CSNF 充てん PEG 薄膜の膜厚と配向性の関係

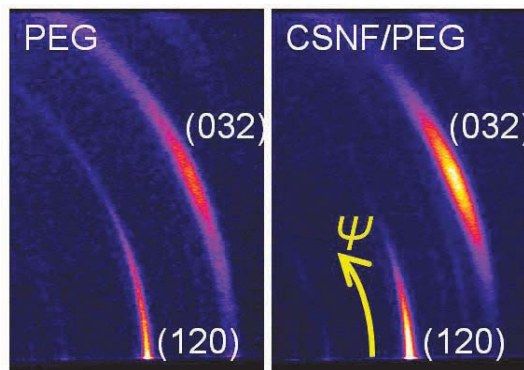


図 4. PEG 薄膜(膜厚 87nm)および CSNF/PEG 薄膜(膜厚 85 nm)の広開口ソーラースリット付の PILATUS 測定画像

今後の課題：

GIXD 法により、PEG 薄膜の結晶配向性について、膜厚及び CSNF の添加による効果について評価した。PEG 薄膜は、膜厚の減少と CSNF の添加により配向性が向上する事がわかった。今後は PEG の結晶配向が向上する原因を解明するため、PEG 薄膜の表面および基板界面の構造を詳細に検討すると共に、CSNF の添加量を変えることにより CSNF の効果についても詳細に検討し、結晶の配向性とバリア性の相関をとる予定である。

参考文献：

- [1] 「ガスバリア性・保香性包装材料の新展開」東レリサーチセンター編，p.9, (1999).
- [2] Y. Takahashi, H. Tadokoro, *Macromolecules*, **6**, 672, (1973).
- [3] H. Tadokoro et al., *Makromol. Chem.*, **73**, 109, (1964).
- [4] H. Wang et al., *Macromolecules*, **42**, 7055, (2009).