

一般論文

シリカ／ポリビニルアルコール有機-無機 ハイブリッドガスバリア膜の作製とその特性

蔵岡孝治*・植田剛士*・橋本有史*・佐藤正昭*

Preparation of silica/poly(vinyl alcohol) organic-inorganic hybrid gas barrier membranes

Koji KURAOKA*, Takeshi UEDA*, Arifumi HASHIMOTO and Masa-aki SATO*

ポリエチレンテレフタレート (PET) 基材上にシリカ／ポリビニルアルコール (PVA) 有機-無機ハイブリッドガスバリア膜をゾル-ゲル法を用いて作製した。作製したハイブリッド膜は、均質・透明であった。その酸素透過係数および水蒸気透過係数は、ガスバリア材料として用いられているポリ塩化ビニリデン (PVDC) と同程度であり、ガスバリア性を有することがわかった。また、鉛筆硬度試験により硬度を測定したところ6H以上と高い硬度を示した。これらの特性は、有機成分であるPVAと無機成分であるシリカが分子レベルで均質に分散しているためであると考えられた。

Silica/poly(vinyl alcohol) organic-inorganic hybrid gas barrier membranes were prepared by sol-gel method using silicon alkoxides and poly(vinyl alcohol) on poly(ethylene terephthalate) (PET) substrates. Oxygen permeability and water vapor permeability of the membranes were measured. Oxygen permeability coefficients and water vapor permeability coefficients of the hybrids were the same order of those of poly(vinylidene chloride). Pencil hardness of the hybrid membranes were more than 6H. From the results, it was found that the organic-inorganic hybrid membranes could be applicable to gas barrier membranes.

キーワード：ガスバリア、有機-無機ハイブリッド、ゾル-ゲル法、シリカ、ポリビニルアルコール

Keywords : gas barrier, organic-inorganic hybrid, sol-gel method, silica, poly(vinyl alcohol).

*神戸大学 海事科学部 (〒658-0022 神戸市東灘区深江南町5-1-1)
Faculty of Maritime Sciences, Kobe University, 5-1-1. fukae minami, higashinada, kobe. 658-0022, Japan

1. 緒言

酸素および水蒸気の透過を妨げるガスバリア膜は、包装用材料用途として高性能な膜が必要とされ国内でも活発に研究がなされている¹⁾。特にこれまでにその高いガスバリア性から使用されてきたポリ塩化ビニリデン (PVDC) が焼却時のダイオキシン発生の環境問題からその使用が敬遠され始めたために、新規のガスバリア膜が切望されている。このような背景の中、塩素を含有しない包装材料の開発が種々の方法で検討されている。例えば、包装材料として用いられているナイロンなどに粘土鉱物をナノメートルサイズで分散させることにより、平板状である粘土鉱物のアスペクト比の大きさを利用し、ガス透過パスを長くしガスバリア性を向上させるものが開発されている^{2), 3)}。また、乾燥状態ではガスバリア材として優れるポリビニルアルコール (PVA) の加湿下でのガスバリア性向上を目的として疎水性であるポリエチレンとの共重合体の開発⁴⁾があり、どちらも既に上市されている。

PVA は、乾燥状態では非常に高いガスバリア性を有することが知られている高分子であるが、水蒸気の透過は非常に大きく水蒸気バリア性の改善が重要な課題となっている。本論文では、この PVA を有機成分として用い、水蒸気バリア性を向上させるために構造が剛直で水蒸気バリア性を有する無機成分としてシリカガラスを導入する。作製手法として低温でガラスを作製可能なゾル-ゲル法を用い、これまでに新規材料としてガス分離膜^{5) - 7)}、ハードコート⁸⁾などの様々な分野で検討されてきた有機-無機ハイブリッド膜を、無

機成分としてシリカ、有機成分としてガスバリア性を有する PVA を用いて作製し、その膜物性、特に酸素バリア性、透湿性について報告する。

2. 実験

2.1 有機-無機ハイブリッドガスバリア膜作製

有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の作製はゾル-ゲル法により行った。ゾルは、市販のテトラエトキシシラン (TEOS、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、関東化学)、3官能のケイ素アルコキシドとしてフェニルトリエトキシシラン (PhTEOS、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、信越シリコン) またはメチルトリエトキシシラン (MeTEOS、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、信越シリコン)、ジメチルスルホキシド (DMSO、 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 、和光純薬工業)、硝酸、蒸留水、PVA (平均重合度約500、けん化度86~90mol%、和光純薬工業) を Table 1 の組成で秤量し攪拌することにより調製した。

調製したゾルをポリエチレンテレフタレート (PET) 基板 (コスモシャイン A4100、膜厚 100 μm 、東洋紡績) 上にスピニング (ACT-300A、アクティブ) を用いてスピニングし、焼成することにより膜を作製した。焼成条件は、100°C 12時間 (昇温速度 0.5°C/分) と 200°C 5分の2通りとした。作製した膜について3官能のケイ素アルコキシドとして MeTEOS を用い 100°C および 200°C

Table 1 The sol compositions of the organic-inorganic hybrid membranes

Sol	Sol composition (molar ratio)						
	TEOS	MeTEOS	PhTEOS	DMSO	H ₂ O	HNO ₃	PVA
Me	0.8	0.2	-	10	4	0.01	5wt% Alkoxide
Ph	0.8	-	0.2	10	4	0.01	5wt% Alkoxide

で焼成した膜をそれぞれ Me100、Me200 とし、PhTEOS を用い 100℃ および 200℃ で焼成した膜をそれぞれ Ph100、Ph200 と略記する。

2.2 膜特性評価

作製した膜の酸素バリア性を食品包装用プラスチックフィルム (JIS-K7126) に準拠した気体透過率測定器 (K-315N-01、ツクバリカセイキ) を用いて 40℃ で測定した。

透湿性については、防湿包装材料の透湿度試験方法 (JIS-Z0208) に準拠し Fig. 1 に示す装置を用いて測定した。温度は 40℃ とし、湿度はデシケータ中に硫酸カリウム飽和水溶液を静置させその飽和水蒸気圧から相対湿度を 96% で一定とした。

ハイブリッド膜の強度を評価するため、鉛筆硬度試験 (JIS-K5401) を行った。

3. 結果と考察

3.1 膜の構造

Fig. 2 に作製したハイブリッドガスバリア膜の表面SEM観察写真を示す。それぞれのサンプル表面においてサンプル調製時に付着したほこりなどが観察されるが、膜自体は非常に平滑でクラック等は観察されなかった。ハ

イブリッド化が行われずに固化した際には、通常、相分離やクラックなどが観察されるため、シリカと PVA が分子オーダーで均質にハイブリッド化されている結果であると考えられる。

Ph200 コーティング膜の断面 SEM 観察結果を Fig. 3 に示す。下部が基材の PET であり、上部が作製したハイブリッド膜となる。SEM 写真からその膜厚は 1μm 程度であることがわかった。他の膜についてもほとんど同様な膜厚であることがわかった。

Fig. 4 に Me100 および Me200 の赤外吸収スペクトルを、Fig. 5 に Ph100 および Ph200

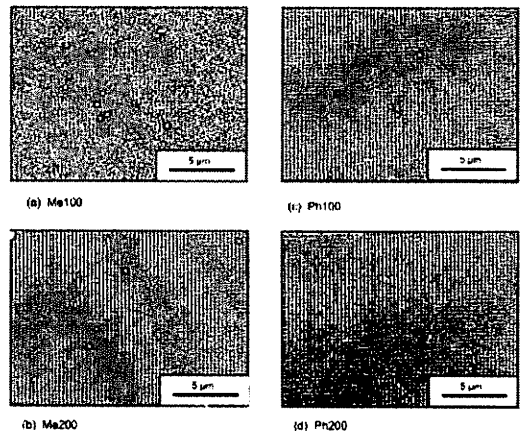


Fig. 2 SEM micrographs showing the surface morphology of (a) Me100, (b) Me200, (c) Ph100, and (d) Ph200.

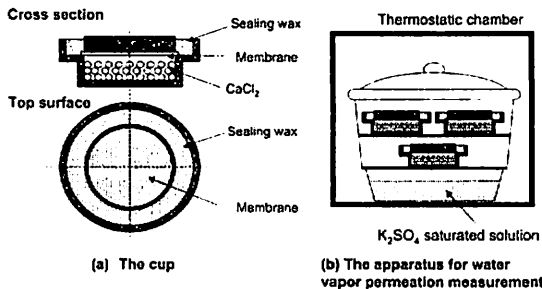


Fig. 1 Schematic diagrams of (a) the cup, and (b) the apparatus used for water vapor permeation measurement.

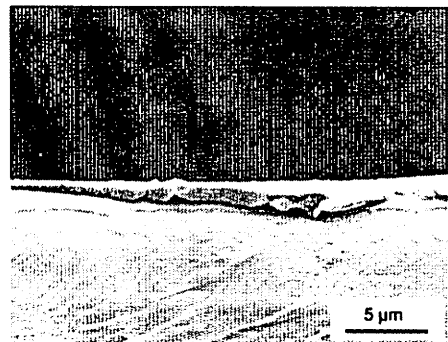


Fig. 3 SEM micrographs of the cross section of Ph200.

の赤外吸収スペクトルを示す。いずれのスペクトルにおいても、特徴的な吸収が見られている。約 1100 cm^{-1} に Si-O-Si の非対称伸縮振動、約 800 cm^{-1} に Si-O-Si の対称伸縮振動に起因する吸収^{9), 10)}が見られ、これらの吸収からシリカネットワークが形成されていることがわかる。約 950 cm^{-1} にはシラノール基 (Si-OH) に起因する吸収、 $3200\text{ cm}^{-1}\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ にはヒドロキシル基 (OH) に起因する吸収¹⁰⁾が見られる。

3400 cm^{-1} のヒドロキシル基に起因する吸収の吸光度 (A_{OH}) と 1080 cm^{-1} の Si-O-Si の

結合に起因する吸収の吸光度 ($A_{\text{Si-O-Si}}$) の比 ($A_{\text{OH}}/A_{\text{Si-O-Si}}$) をサンプル Me100、Me200、Ph100、Ph200 について求めるとそれぞれ 0.63、0.61、0.65、0.63 となる。 100°C に比べて 200°C で焼成することによりこれらの値は小さくなっており、より高温で焼成することによりシラノール基が減少し、シリカネットワークが生成していることがわかる。また、Me100 および Me200 については 1270 cm^{-1} に $\text{CH}_3\text{-Si}$ による吸収が、Ph100 および Ph200 については 1150 cm^{-1} に $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}$ 、 1430 cm^{-1} に $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$ による吸収¹¹⁾が見られる。

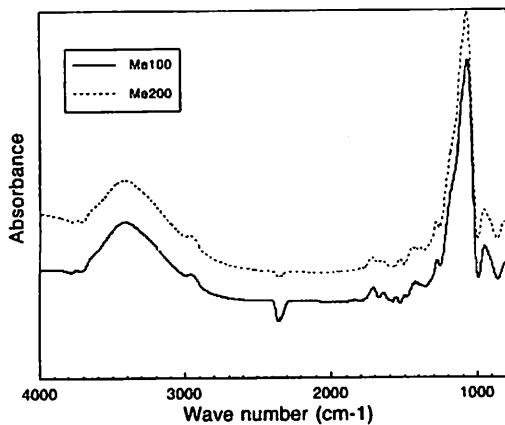


Fig. 4 IR spectra of (a) Me100 and (b) Me200.

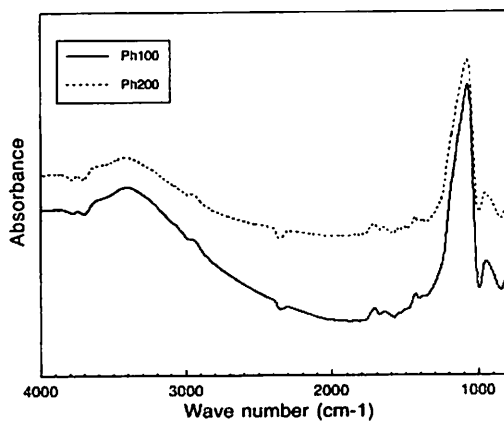


Fig. 5 IR spectra of (a) Ph100 and (b) Ph200.

3.2 酸素バリア性の評価

作製したそれぞれの膜の酸素透過係数を Fig. 6 に示す。酸素透過係数は、ハイブリッド膜、PET の膜厚をそれぞれ $1\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ とし、多層膜全体の酸素透過係数と各々の膜の酸素透過係数の関係式から求めた。その関係式は、

$$\frac{L}{P} = \frac{L_{Hy}}{P_{Hy}} + \frac{L_{PET}}{P_{PET}} \quad (\text{式1})$$

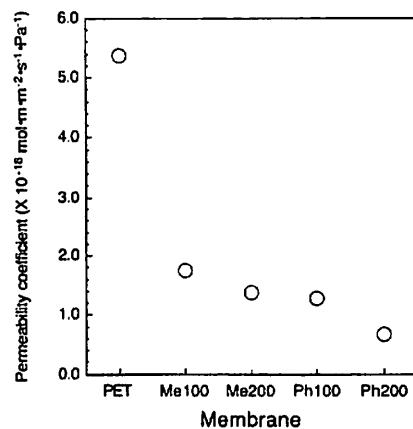


Fig. 6 Oxygen permeability coefficients of the hybrid membranes.

である¹²⁾。ここで、多層膜全体、ハイブリッド膜および PET の酸素透過係数はそれぞれ P 、 P_{Hy} 、 P_{PET} 、多層膜全体、ハイブリッド膜および PET の膜厚はそれぞれ L 、 L_{Hy} 、 L_{PET} である。

求めたハイブリッド膜の酸素透過係数は、 $10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ オーダーであった。この値は乾燥状態での PVA の文献値 1.7×10^{-19} (20°C)¹²⁾ と比べると 1 桁程度の差があるが、ガスバリア材料として用いられている PVDC の文献値 1.7×10^{-18} (25°C)¹²⁾ と同程度であり酸素バリア性を有していると考えられる。ガスバリア性に優れるシリカとのハイブリッド化による酸素バリア性の向上を期待したが、PVA のみの場合に比べて酸素バリア性は低下した。これは、ゾル-ゲル法を用いて低温焼成で作製したシリカはシラノール基を多量に含んでいるため、蒸着法により作製したシリカに比べて Si-O-Si の結合が不十分でシラノール基が欠陥として働き、ガスバリア性が低くなったためと考えられる。また、いずれにおいても 200°C で焼成した膜のガスバリア性が高かったが、これはより高温で焼成することによりゾル-ゲル反応が十分に進みシラノール基が減少しシリカ本来のガスバリア性が発現したためであると考えられる。このことは、 200°C で焼成したサンプルの赤外吸収スペクトルから求めた吸光度比 $A_{OH}/A_{Si-O-Si}$ が 100°C の場合よりも小さいことから示唆される。

3.3 透湿性の評価

Fig. 7 に透湿性としてそれぞれの膜の水蒸気透過係数を示す。水蒸気透過係数は、酸素透過係数と同様に、式 1 を用いて算出した。

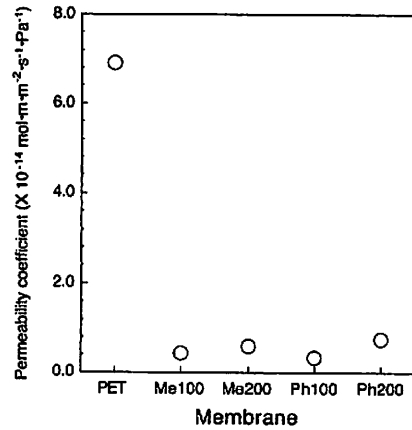


Fig. 7 Water vapor permeability coefficients of the hybrid membranes.

ハイブリッド膜の水蒸気透過係数は、 $10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ オーダーであった。この値は PVDC と同程度であり、PVA の文献値 3.7×10^{-12} (40°C 90%RH)¹³⁾ より 2 桁程度小さく、高い水蒸気バリア性を示すことがわかった。PVA は高湿度下で膨潤し、水蒸気透過係数が高いことが知られているが、シリカとのハイブリッド化により、剛直なシリカ骨格が PVA の膨潤を押さえているためにこのような高い水蒸気バリア性を示すと考えられた。

3.4 硬度の評価

作製したハイブリッドコーティング膜の鉛筆硬度の測定結果を Table 2 に示す。コーティングをしていない PET の値が H であり、コーティングを行うことによりいずれの膜も 2H と硬度の向上が見られた。無機物主体のコーティングであるが硬度の向上は、1 ランク上昇したのみであった。スライドガラスにハイブリッド膜をコーティングして鉛筆硬度を測定したところいずれの膜においても 6H 以上と高い硬度を示した。鉛筆硬度の場合、

Table 2 Pencil hardness of PET and PET with the hybrid membranes

Membrane	PET	Me100	Me200	Ph100	Ph200
Pencil Hardness	H	2H	2H	2H	2H

1 μm 程度と薄い膜厚では、基材膜の硬度の影響を大きく受けるため、PET 基材にコーティングした場合には、柔らかい基材の影響を受け低くなったと考えられる。

4. 結論

ゾル-ゲル法を用いてポリエチレンテレフタレート (PET) 基材上にシリカ/ポリビニルアルコール (PVA) 有機-無機ハイブリッドガスバリア膜を作製した。作製したハイブリッド膜は、均質・透明で、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) と同程度の酸素透過係数および水蒸気透過係数を示し、ガスバリア性を有することがわかった。また、鉛筆硬度試験により硬度は 2H であり、PET 基材に比べて高い硬度を示すことがわかった。これらの特性は、有機成分である PVA と無機成分であるシリカが分子レベルで均質に分散しているためであると考えられた。

<参考文献>

- 1) 葛良忠彦, 工業材料, 53 (12), 18 (2005)
- 2) 野中裕文, 工業材料, 51 (12), 52 (2003)
- 3) A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi and O. Kamigaito, J. Mater. Res. 8 (5), 1179

(1993)

- 4) 猪狩恭一郎, 工業材料, 51 (12), 46 (2003)
- 5) K. Kusakabe, K. Ichiki, J. Hayashi, H. Maeda and S. Morooka, J. Membrane Sci., 115, 65 (1996)
- 6) K. Kuraoka, Y. Chujo and T. Yazawa, Chem. Commun., 24, 2477 (2000)
- 7) C. Su, K. Kuraoka and T. Yazawa, J. Am. Ceram. Soc., 84, 654 (2001)
- 8) K. Kuraoka, T. Ueda, M. Sato, T. Okamoto and T. Yazawa, J. Mater. Sci., 40, 3577 (2005)
- 9) J. Wong and C. A. Angell, Glass structure by spectroscopy, Marcel Dekker Inc., 436 (1976)
- 10) A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi and M. Guglielmi, J. Non-Cryst. Solids, 48, 117 (1982)
- 11) S. Katayama, N. Yamada, Y. Shibata, T. Sakai and S. Satake, J. Ceram. Soc. Japan, 110 (6), 549 (2002)
- 12) 仲川勤, "膜学入門" (中垣正幸編), 喜多見書房, 273 (1985)
- 13) "材料と水分ハンドブック" (高分子学会 高分子と吸湿委員会編), 共立出版, 331 (1968)

(原稿受付2006年9月11日)

(審査受理2007年1月9日)