

一般論文

シリカ / 変性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膜特性

蔵岡 孝治*、芦原 宏*、橋本 有史*

Preparation and Properties of Silica/Modified Poly(Vinyl Alcohol) Organic-inorganic Hybrid Gas Barrier Films

Koji KURAOKA *, Hiroshi ASHIHARA * and Arifumi HASHIMOTO*

ポリプロピレン (CPP) 基材上にシリカ / 変性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。その酸素透過係数は、ポリ塩化ビニリデンに比べて約一桁小さく、透湿度は同程度であり、高い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、全てのコーティング膜において 4B 以上と CPP 基材 (硬度 : 6B) 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、有機成分である変性 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/modified poly(vinyl alcohol) (PVA) organic-inorganic hybrid gas barrier films were prepared by sol-gel method using silicon alkoxides and modified PVA on polypropylene (CPP) substrates. Oxygen permeances through the films were measured by a variable-pressure method. Oxygen permeability coefficient of the hybrid was one order lower than those of poly(vinylidene chloride) (PVDC) and water vapor transmission rate of the hybrid was the same order of PVDC. Pencil hardnesses of the CPP with the hybrid films were more than 4B. These values were higher than that of CPP (6B). These properties were thought to be due to well dispersion of inorganic segments (silica) and organic segments (modified PVA) at molecular level in the hybrid.

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、変性ポリビニルアルコール

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

1. 緒言

酸素及び水蒸気バリア膜は、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・開発がなされている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がその構造に塩素を含有していることからその使用が敬遠され始めたために、構造内に塩素を含有しない透明な新規のガスバリア膜が切望されている。この

* 神戸大学大学院海事科学研究科 〒658-0022 神戸市東灘区深江南町 5-1-1 TEL:078-431-6332
Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University, 5-1-1, Fukae-minami, Higashi-Nada, Kobe, 658-0022
著者連絡先 (e-mail:kuraoka@maritime.kobe-u.ac.jp)

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、高分子中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、粘土鉱物を構成しているケイ酸塩層のガスバリア性を利用し、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、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、相対湿度の上昇と共にそのガスバリア性が急激に低下する。我々は既報⁵⁾においてこ

のPVAを有機成分として用い、構造が剛直な無機成分としてシリカガラスを導入することにより、水蒸気バリア性を向上させたシリカ/PVA有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の作製とその酸素及び水蒸気バリア性について報告した。本論文では、有機成分としてPVAの代わりに有機官能基を導入した変性PVAを用いてゾル-ゲル法により有機-無機ハイブリッドガスバリア膜を作製し、変性PVA含有量に対する膜物性、特に酸素バリア性について報告する。

2. 実験

2.1 ガスバリアコーティング膜作製

Table 1 The sol compositions of the organic-inorganic hybrids (F10, F15, F20, F30, F40 and F50)

サンプル名	ゾル組成 (モル比)				
	TEOS	MeTEOS	H ₂ O	HNO ₃	ゴーセファイマー
F10	0.75	0.25	9.33	0.01	10wt%
F15	0.75	0.25	14.00	0.01	15wt%
F20	0.75	0.25	18.67	0.01	20wt%
F30	0.75	0.25	28.00	0.01	30wt%
F40	0.75	0.25	37.33	0.01	40wt%
F50	0.75	0.25	46.67	0.01	50wt%

(ゴーセファイマーは金属アルコキッド総重量のwt%)

Table 2 The sol compositions of the organic-inorganic hybrids (N10, N15, N20, N30, N40 and N50)

サンプル名	ゾル組成 (モル比)				
	TEOS	MeTEOS	H ₂ O	HNO ₃	ゴーセナール
N10	0.75	0.25	14.0	0.01	10wt%
N15	0.75	0.25	21.0	0.01	15wt%
N20	0.75	0.25	28.0	0.01	20wt%
N30	0.75	0.25	42.0	0.01	30wt%
N40	0.75	0.25	56.0	0.01	40wt%
N50	0.75	0.25	70.0	0.01	50wt%

(ゴーセナールは金属アルコキッド総重量のwt%)

ガスバリアコーティング膜の作製はゾル-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(株))、3官能のケイ素アルコキシドとしてメチルトリエトキシシラン (MeTEOS、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、信越化学工業(株))、変性PVAとしてアセトアセチル基変性PVA (ゴーセフアイマーZ100、日本合成化学工業(株))(Z100) または、カルボキシル基変性PVA (ゴーセナルT215、日本合成化学工業(株))(T215)、硝酸、蒸留水をTable 1及びTable 2の組成で秤量し攪拌することにより調製した。Table 1、2

には作製したサンプル名をとともに記載する。調製したゾルをポリプロピレン (CPP) 基板 (RXC18、膜厚70 μm 、東セロ(株)) 上にスピンコータ (ACT-300A、(株)アクティブ) を用いてスピンコーティングし、マイクロ波照射 (500W、10分) することにより膜を作製した。

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 (ツクバリカセイキ製、

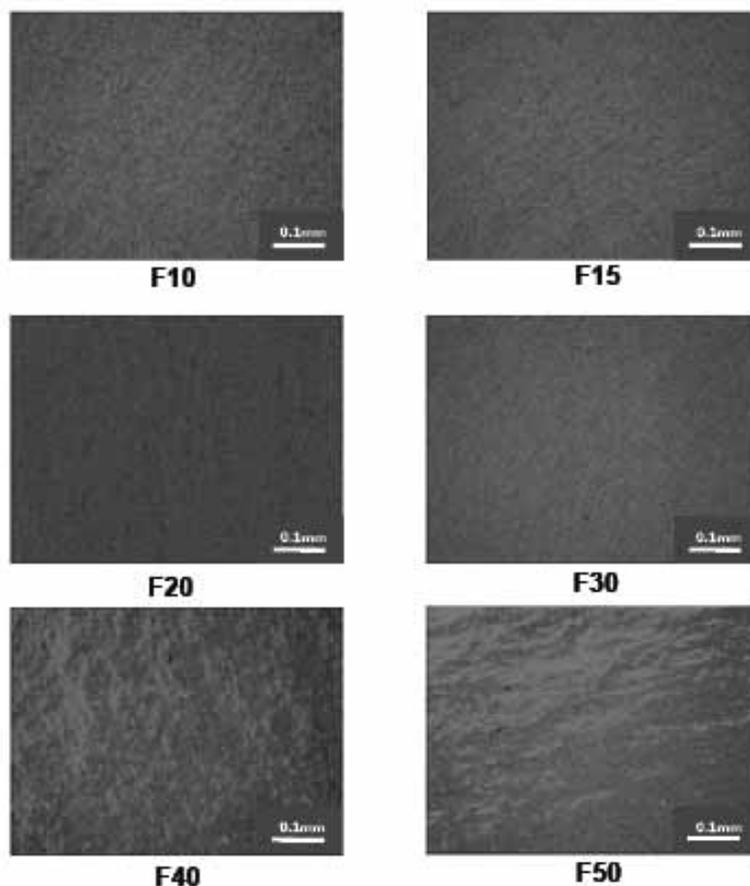


Fig. 1 Photographs showing surface morphologies of F10, F15, F20, F30, F40 and F50.

K-315N-01)を用いて測定した。測定手法としては差圧法を用い、測定温度は40℃とした。

ガスバリアコーティング膜の強度を評価するために鉛筆硬度試験(JIS-K5401)を行った。この試験では通常1kgのおもりを用いるが、このおもりを用いた場合、フィルムが破断するため、50gのおもりを用いて評価した。

3. 結果と考察

3.1 膜の構造

Fig. 1及びFig. 2に作製したハイブリッドガスバリアコーティング膜のマイクロスコープ

による表面観察写真を示す。変性PVAの含有量が少ない際には、コーティング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。しかし、変性PVAの含有量が多くなるに従い膜内に気泡が見られ、特に含有量の多いF40、F50、N50においては、そのゾルの親水性から疎水性フィルムであるCPPへの密着性が低下するため、表面に荒れがみられた。

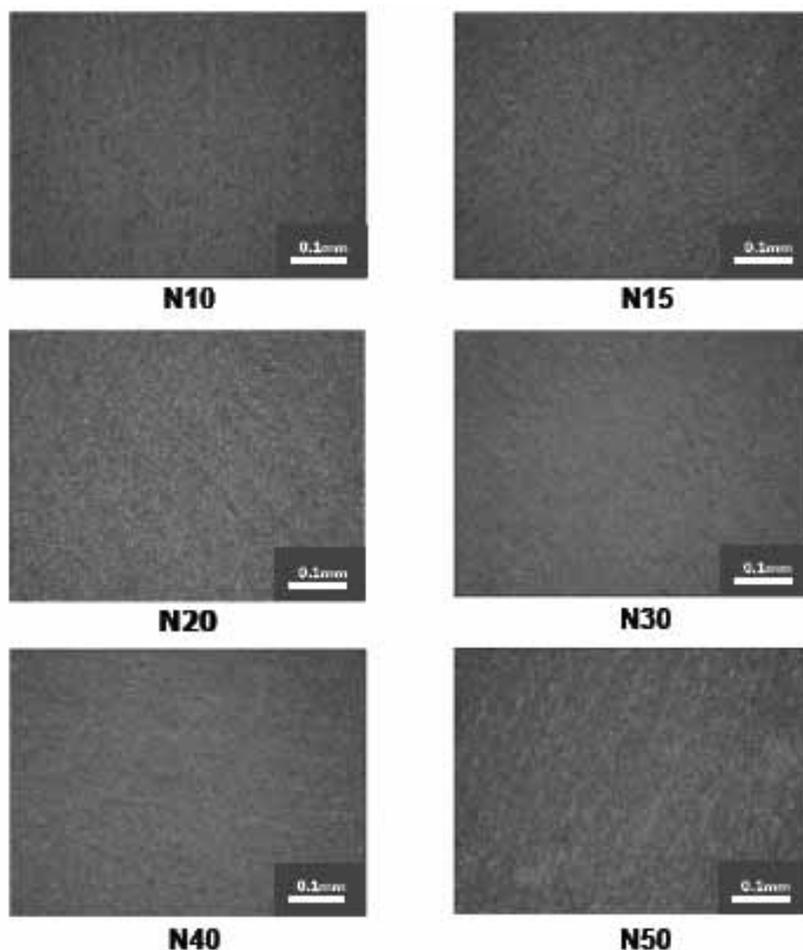


Fig. 2 Photographs showing surface morphologies of N10, N15, N20, N30, N40 and N50.

この気泡及び表面の荒れは、変性PVA含有量増加に伴う粘度の上昇及び親水性の向上に起因すると考えられる。

Fig. 3にゴーセファイマー-Z100およびF30の赤外吸収スペクトルを、Fig. 4にゴーセナルT215およびN40の赤外吸収スペクトル示す。

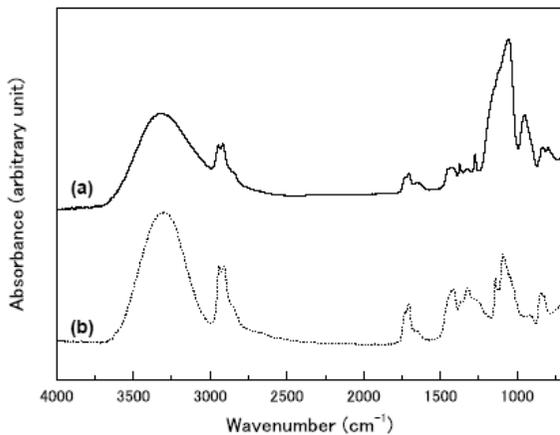


Fig. 3 IR spectra of (a)F30 and (b)Z100.

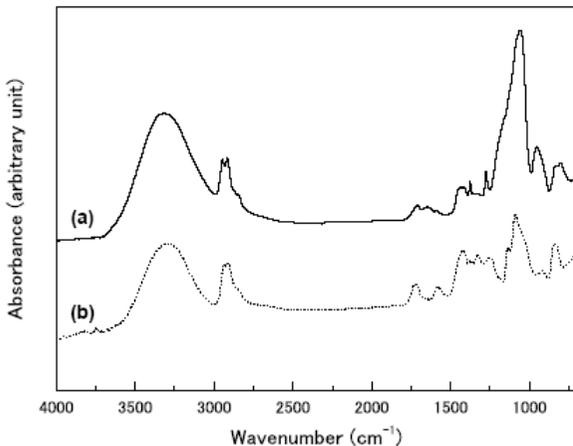


Fig. 4 IR spectra of (a)N40 and (b)T215.

F30及びN40のスペクトルにおいて、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^{6,7)}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 cm⁻¹ ~ 3800 cm⁻¹には水酸基 (OH) に起因する吸収⁷⁾、1270cm⁻¹にCH₃-Siによる吸収⁸⁾が見られる。Fig. 3のいずれのスペクトルにも1700 ~ 1730 cm⁻¹にアセトアセチル基のC=O伸縮振動に起因する吸収⁹⁾が、Fig. 4についてはいずれのスペクトルにもカルボキシル基のC=O伸縮振動に起因する吸収⁹⁾が1710 ~ 1730 cm⁻¹に見られる。これらの結果より、これまでに報告¹⁰⁾されているようにマイクロ波照射によりゾル-ゲル反応は進行し、従来の加熱と同様にシリカネットワークが形成され、導入した変性PVAはマイクロ波照射により消失しておらずシリカとともに膜中に存在していることがわかる。

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率をFig. 5及びFig. 6に示す。いずれの膜も変性PVAの添加量の増加とともにガスバリア性の向上が見られ、過剰添加により低下が見られる。この

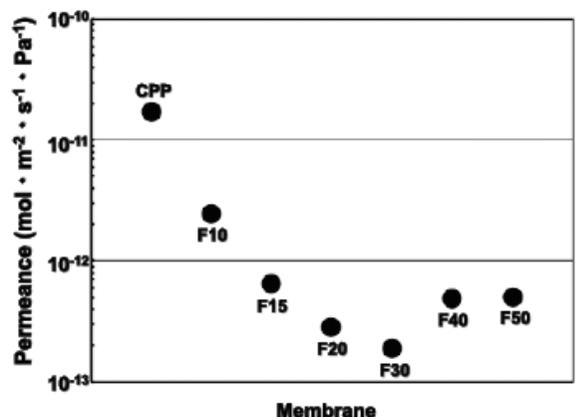


Fig. 5 Oxygen permeances through CPP and the hybrid films (F10, F15, F20, F30, F40 and F50).

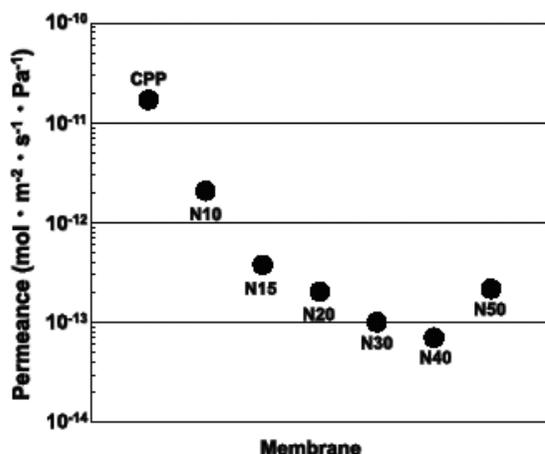


Fig. 6 Oxygen permeances through CPP and the hybrid films (N10, N15, N20, N30, N40 and N50).

ガスバリア性の低下は、3.1で述べたように膜表面のあれと相関があり、ゾルの親水性増加に伴う成膜性の低下による欠陥の導入に起因していると考えられる。それぞれの変性PVAにおいて最もガスバリア性の高いのは、F30、N40であり、それぞれ基材に用いたCPPに対して約1/90、約1/240の酸素透過率であった。

F30及びN40の酸素透過係数は、ハイブリッド膜、CPPの膜厚を測定し、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。測定したハイブリッド膜の膜厚は、それぞれ2.3と2.2 μm である。その関係式は、

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

である¹¹⁾。ここで、多層膜全体、ハイブリッド膜およびCPPの酸素透過係数はそれぞれP、 P_{Hy} 、 P_{CPP} 、多層膜全体、ハイブリッド膜およびCPPの膜厚はそれぞれL、 L_{Hy} 、 L_{CPP} である。求めたハイブリッド膜の酸素透過係数及び

CPP、PVDC、PVAの文献値をFig. 7に示す。F30及びN40の値は、それぞれ 4.4×10^{-19} 、 $1.6 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であり、乾燥状態でのPVAの文献値 1.7×10^{-19} (20)¹¹⁾と同程度となっており、高いガスバリア性を示すことがわかる。

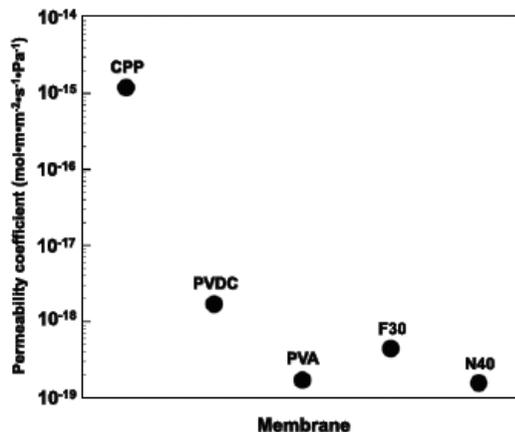


Fig. 7 Oxygen permeability coefficients of CPP, PVDC, PVA, F30 and N40.

3.3 水蒸気バリア性の評価

最も酸素バリア性の高かったN40についてその透湿度を防湿包装材料の透湿度試験方法(JIS-Z0208)に準拠し、温度40、相対湿度90%で測定した。

Fig. 8にN40の透湿度($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$)をCPP、PVDCの文献値¹²⁾とともに示す。透湿度は、膜厚を25 μm に規格化した値を用いている。ハイブリッド膜の透湿度は、 $3.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ でありPVDCの文献値 $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ¹²⁾と同程度となっており、高い水蒸気バリア性を示すことがわかった。PVAは、高湿度下で膨潤するため、その透湿度の文献値は $306 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ (膜厚100 μm)¹³⁾と非常に大きい値を示しているが、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

ハイブリッド膜では、非常に低い透湿度すなわち高い水蒸気バリア性を示すと考えられた。

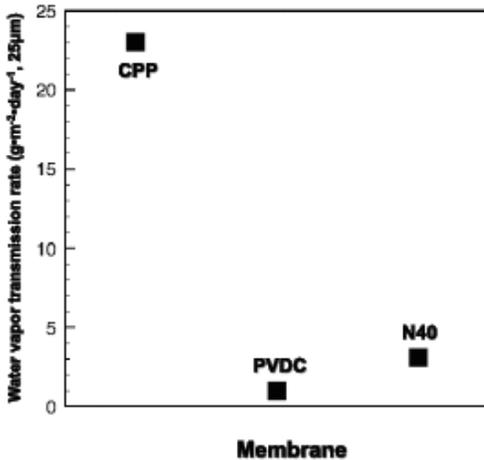


Fig. 8 Water vapor transmission rates of CPP, PVDC and N40.

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 3及びTable 4に示す。コーティングをしていないCPPの値が6Bであり、コーティングを行うことによりいずれの

膜も4B以上と硬度の向上が見られた。無機化合物であるシリカを導入したコーティングであるが、PVA含有量が高くなると硬度はわずかに向上したのみであった。鉛筆硬度の場合、数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、CPP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CPP基材上にシリカ/変性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を10~50wt%の変性PVA含有量で作製した。作製したハイブリッド膜は、均質・透明で、基材に用いたCPPに比べて約1/4~1/240の酸素透過率を示した。得られた結果より計算したF30、N40の酸素透過係数は、それぞれ 4.4×10^{-19} 、 1.6×10^{-19} mol·m·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹、N40の透湿度(膜厚25μm換算)は $3.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 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

Table 3 Pencil hardness of CPP and CPP with the hybrids (F10, F15, F20, F30, F40 and F50)

Membrane	CPP	F10	F15	F20	F30	F40	F50
Pencil Hardness	6B	2B	3B	3B	3B	4B	4B

Table 4 Pencil hardness of CPP and CPP with the hybrids (N10, N15, N20, N30, N40 and N50)

Membrane	CPP	N10	N15	N20	N30	N40	N50
Pencil Hardness	6B	2B	2B	3B	3B	4B	4B

により4B以上とCPP基材（鉛筆硬度6B）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、有機成分である変性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。

業新聞社, p.43(2002)

- 13) 高分子学会高分子と吸湿委員会, "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, p.331(1968)

<参考文献>

(原稿受付 2008年10月20日)

(審査受理 2009年1月16日)

- 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) 蔵岡孝治, 植田剛士, 橋本有史, 佐藤正昭, 日本包装学会誌, 16(2), 135(2007)
- 6) J. Wong and C. A. Angell, "Glass structure by spectroscopy", Marcel Dekker, Inc., p.436(1976)
- 7) A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi and M. Guglielmi, J. Non-Cryst. Solids, 48, 117(1982)
- 8) S. Katayama, N. Yamada, Y. Shibata, T. Sakai and S. Satake, J. Ceram. Soc. Japan, 110(6), 549(2002)
- 9) R. M. Silverstein and F. X. Webster (荒木峻, 益子洋一郎, 山本修, 鎌田利紘訳), "有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMRの併用—" 東京化学同人, p.73(1999)
- 10) K. Kuraoka and A. Hashimoto, J. Ceram. Soc. Japan, 116(7), 832(2008)
- 11) 仲川勤, "膜学入門" (中垣正幸編), 喜多見書房, p.273(1985)
- 12) 葛良忠彦, "機能性包装入門" (新田茂夫 [監修], 21世紀包装研究協会編), 日刊工