

一般論文

# 架橋構造を導入したシリカ/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 —マレイン酸の効果—

木下 侑亮\*、芦原 宏\*、橋本 有史\*、蔵岡 孝治\*

## Preparation of Silica/poly(Vinyl alcohol) Hybrid Gas Barrier Membrane with Cross-linked Structure—Effect of Addition of Maleic Acid—

Yusuke KINOSHITA \*, Hiroshi ASHIHARA \*, Arifumi HASHIMOTO \* and Koji KURAOKA \*

架橋構造を導入したシリカ/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をゾルゲル法により作製した。作製した膜は、架橋温度が 60℃、マレイン酸添加量が PVA に対して 45wt% の時、最も高い水蒸気バリア性を示した。TG/DTA 測定では、マレイン酸添加量の増加に伴って 600℃ 付近の発熱ピークの高温側へのシフトが観察されており、作製した膜に架橋構造が導入されていることが分かった。また、有機-無機ハイブリッドにおける有機成分の分散状態の評価を行うために窒素吸着測定を行ったが、作製した膜は有機成分除去後に半径 1~2nm の細孔が存在しており、有機成分と無機成分が分子レベルで分散し、ハイブリッド化していると考えられた。

Silica/poly(vinyl alcohol) organic-inorganic hybrid gas barrier membranes with cross-linked structures were prepared by sol-gel method using silicon alkoxides, poly(vinyl alcohol) and maleic acid. The amount of maleic acid was 45wt% by weight to PVA and cured temperature at 60°C was found to be optimum for water vapor barrier property. The peak around 600°C in DTA curve shifted to higher temperature as maleic acid content increased. Therefore cross-linked structures were introduced in the hybrid membranes. Nitrogen adsorption measurement was done to evaluate dispersion of organic segments. It was found there were meso pores (pore radius: 1~2nm) in the membrane, the result which suggested that inorganic segments and organic ones were dispersed at molecular level.

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

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

---

\* 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, Japan  
著者連絡先 (e-mail:kuraoka@maritime.kobe-u.ac.jp)

## 1. 緒言

包装材は様々な外的要因から製品を保護するために用いられており、必要な性質として、物理的保護性、化学的保護性、環境保護性などが挙げられる。その中の化学的保護性に属する酸素バリア性、水蒸気バリア性とは食品の保存のための包装材や、車や船舶などの塗料の酸化防止用薄膜など様々な用途に必要な要素である。ガスバリア性をもった包装材は年々使用量が増しており、近年ではより高いバリア性をもった材料が必要とされている<sup>1)</sup>。このようなことから酸素バリア性、水蒸気バリア性の高い包装材を作製することは非常に有用であるといえる。

酸素バリア性、水蒸気バリア性の高い材料としてポリ塩化ビニリデン(PVDC)が幅広く用いられてきたが、焼却時にダイオキシン類等の有害物質が発生することが懸念されており、現在それに代わる材料の開発が行われている。その代替物の1つとして高い酸素バリア性をもつポリビニルアルコール(PVA)が挙げられるが、水蒸気バリア性に問題があるため、水蒸気バリア性を改良するための研究が進められている<sup>2)</sup>。このような背景の中、これまでに新規な材料として透明でガスバリア性の高いシリカ/PVA 有機-無機ハイブリッドガスバリア膜が報告されている<sup>3)</sup>。既報の膜の酸素バリア性は実用上十分であるが、水蒸気バリア性は不十分であり、さらなる向上が課題となっている。本研究では、当該有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の

水蒸気バリア性低下の原因となっているPVAを架橋させることにより膨潤を抑制し、酸素バリア性だけでなく、水蒸気バリア性が高い膜の作製を目指した。

ここでは架橋剤としてマレイン酸を用いた有機-無機ハイブリッドガスバリア膜を作製し、膜特性について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 実験方法

有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の作製はゾル-ゲル法にて行った。精製水、触媒として硝酸、ポリビニルアルコール(PVA、平均重合度約500、けん化度86~90mol%、和光純薬工業(株))を混合し、3時間所定の温度で還流を行った後、室温にて1時間攪拌した。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))、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))、メタノール( $\text{CH}_3\text{OH}$ )の混合溶液を室温にて1時間攪拌した。その後2つの溶液を混合、1時間攪拌しマレイン酸(MA)(和光純薬工業(株))を加え一晚攪拌してゾルを調製した。スピコータ(ACT-300A、アクティブ(株))を用いて基材へスピコーティングを行い、所定の温度(架橋温度)により2時間焼成し、その後マイクロ波を500Wにて、10分間照射することにより成膜した。基材として、酸素透過率測定を行う場合はポリプロピレン(PP)(RX18、膜厚70 $\mu\text{m}$ 、 $\phi$ 70mm、東セロ(株))に、透湿度測定を行う場合はポリエチレンテレフタレート(PET)(S-25、膜厚25 $\mu\text{m}$ 、 $\phi$ 90mm、

ユニチカ(株))を用いた。作製したゾルの組成を Table1 に示す。また、架橋温度はサンプル名のハイフンの後に表記する。

## 2.2 物性評価

作製した材料の酸素、水蒸気バリア性を評価するため、酸素透過率測定、透湿度測定を行った。酸素透過率測定は、食品包装用プラスチックフィルム(JIS-K7126-01)に準拠した気体透過率測定器(K-315N、ツクバリカセイキ(株))を用いて 40°C で測定した。透湿度測定については、防湿包装材料の透湿度試験方法(JIS Z0208)に準拠し試験を行った。測定には恒温恒湿槽(AE-215、アドバンテック東洋(株))を用い、40°C、相対湿度 90%とした。

さらに架橋剤添加効果を熱挙動から比較、検討するため、示差熱/熱重量(TG/DTA)測定装置 (TG/DTA6300、セイコーインスツルメンツ(株))による測定を行った。測定範囲は室温～800°C、昇温速度 10°C/min とした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 架橋温度のバリア性への影響

50、60、70、80°Cの架橋温度で成膜したそ

れぞれの膜 (TMM45-50、TMM45-60、TMM45-70、TMM45-80)に対して酸素透過率測定、透湿度測定を行った。作製した膜の酸素透過率を Fig.1 に、透湿度を Fig.2 に示す。

検討した架橋温度範囲では、60°Cが最も高い水蒸気バリア性を示した。架橋温度が低いと架橋反応が不十分で、膜内に架橋構造が十分に導入されないため、PVA の膨潤が抑制されずに水蒸気バリア性が向上せず、逆に架橋温度が高い場合は、溶媒の蒸発速度が早く十分シリカ骨格を形成する前に溶媒が蒸発することによって密な構造になりにくいため、水蒸気バリア性が低くなったと考えられる。また、Fig.1 と Fig.2 を比較すると、水蒸気バリア性の高い材料は酸素バリア性が低く、水蒸気バリア性の低い材料は酸素バリア性が高いことが分かる。マレイン酸による架橋の結果、共有結合により PVA の膨潤は抑制され水蒸気バリア性は向上するが、架橋反応が起こるほど PVA 間の水素結合が消失するため PVA の密度が疎になり、そのため酸素バリア性は低下したと考えられる。

TMM45-50、TMM45-60、TMM45-70、TMM45-80 の膜厚は、PP 基材にコーティング

Table1 The sol compositions (molar ratio) of the organic-inorganic hybrid membranes

Sol	Sol compositions (molar ratio)						
	TEOS	MeTEOS	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	MeOH	PVA	MA
TM	0.75	0.25	28	0.01	2	40wt%Alkoxides	-
TMM15							15wt%PVA
TMM30							30wt%PVA
TMM45							45wt%PVA
TMM55							55wt%PVA

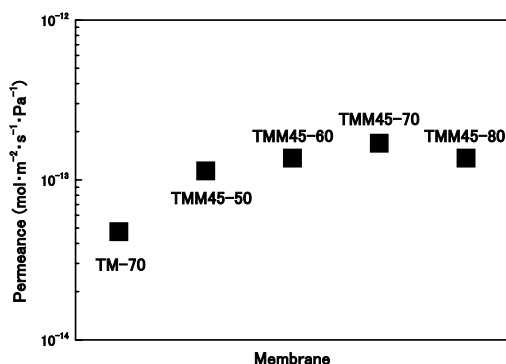


Fig.1 Oxygen permeances through the hybrid films (TM-70, TMM45-50, TMM45-60, TMM45-70 and TMM45-80)

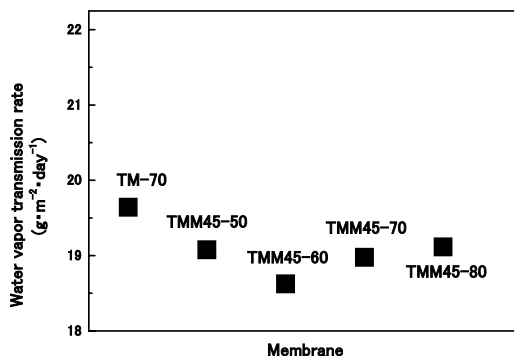


Fig.2 Water vapor transmission rates through the hybrid films (TM-70, TMM45-50, TMM45-60, TMM45-70 and TMM45-80)

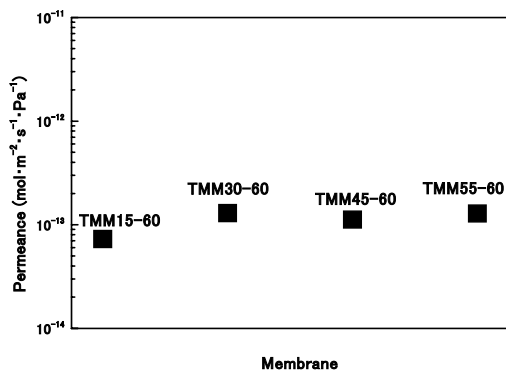


Fig.3 Oxygen permeances through the hybrid films (TMM15-60, TMM30-60, TMM45-60 and TMM55-60)

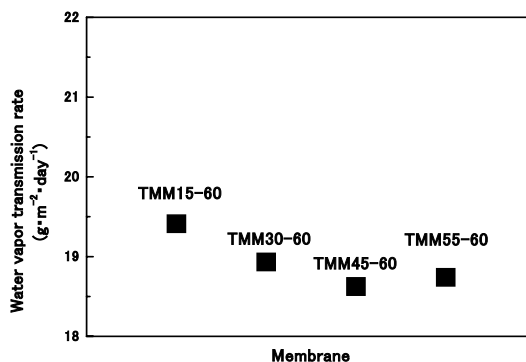


Fig.4 Water vapor transmission rates through the hybrid films (TMM15-60, TMM30-60, TMM45-60 and TMM55-60)

した場合にはいずれも 3 μm 程度であった。また、PET 基材にコーティングした場合にはいずれも 2 μm 程度であり、焼成温度の膜厚への影響は確認できなかった。

### 3.2 マレイン酸添加量のバリア性への影響

マレイン酸を PVA に対して 15、30、45、55wt%を添加した膜(TMM15-60、TMM30-60、TMM45-60、TMM55-60)を作製した後に、酸素透過率測定、透湿度測定を行った。架橋温

度は最も水蒸気バリア性の高かった 60℃とした。Fig.3 は作製した膜の酸素透過率、Fig.4 は透湿度を示す。Fig.4 よりマレイン酸添加量が増加すると、水蒸気バリア性は向上することが分かる。しかし 55wt%以上添加すると水蒸気バリア性は低下している。酸素透過率測定結果(Fig.3)でもマレイン酸を 55wt%添加すると酸素バリア性が低下している。これは、マレイン酸を過剰に添加することで架橋反応に携わらないマレイン酸が増加し、膜内に未

反応のマレイン酸が存在するために PVA の膨潤が抑制されにくくなるためであると考えられる。

TMM15-60、TMM30-60、TMM45-60、TMM55-60 の膜厚は、PP 基材にコーティングした場合にはいずれも  $3\mu\text{m}$  程度であった。また、PET 基材にコーティングした場合にはいずれも  $2\mu\text{m}$  程度であり、マレイン酸添加量の膜厚への影響は確認できなかった。

### 3.3 マレイン酸添加量の耐熱性への影響

TMM15-60、TMM30-60、TMM45-60、TMM55-60 について TG/DTA 測定を行った (Fig.5A)。また  $550\sim 700^\circ\text{C}$  間の DTA 曲線を Fig.5B に示す。Fig.5B の発熱ピークは、有機成分が燃焼する際に現れる発熱ピークであると考えられる。このピークはマレイン酸添加量が増加するにつれ、より高温側に現れることが分かる。マレイン酸添加量が増えるほど架橋反応が多く起こり、有機成分の分子量が

大きくなり燃焼温度が上昇したためであると考えられる。これまでに  $70^\circ\text{C}$  でも PVA とマレイン酸は架橋することが報告されているが<sup>4)</sup>、本実験から、シリカ/PVA のハイブリッド膜でもマレイン酸によって架橋反応が起こり、PVA の膨潤が抑えられることが分かった。

### 3.4 有機-無機ハイブリッドにおける有機成分の分散状態の評価

最も水蒸気バリア性に優れる TMM45-60 について、有機-無機ハイブリッドにおける有機成分の分散状態の評価を行うために窒素吸着試験を行った。窒素吸着試験には自動比表面積/細孔分布測定装置(BELSORP-mini II、日本ベル(株))を用いた。本測定結果と有機成分の分散状態の評価を行った既報<sup>5)</sup>の測定結果を比較するために既報<sup>5)</sup>と同様の条件で焼成 ( $600^\circ\text{C}$  24 時間)し、有機成分を燃焼、除去し試験を行った。Fig.6 に TMM45-60 の  $-196^\circ\text{C}$  における窒素の吸脱着等温線を示す。測定した吸

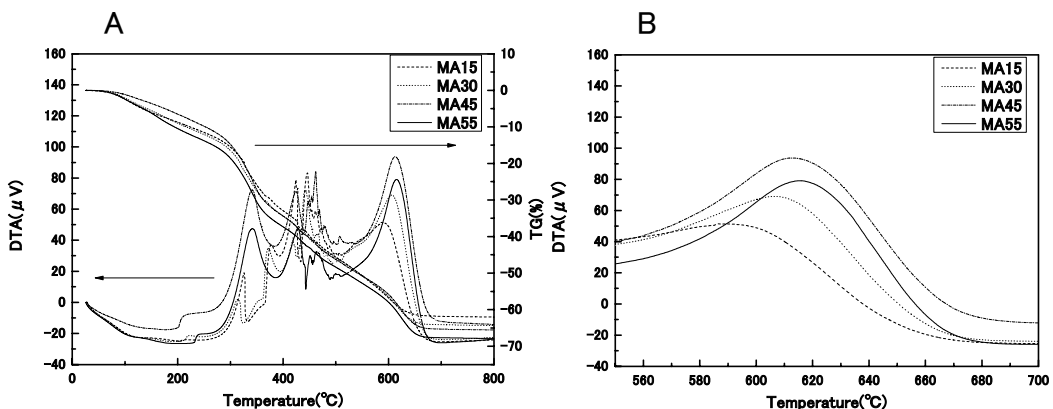


Fig.5 Thermal behaviors of the hybrid films (TMM15-60, TMM30-60, TMM45-60 and TMM55-60)  
(A) TG/DTA curves between  $0^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$  (B) DTA curves between  $550^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$

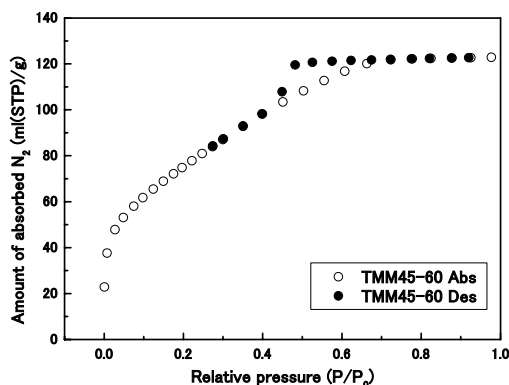


Fig.6 Adsorption-desorption isotherm of the hybrid film (TMM45-60); open symbols: adsorption, solid symbols: desorption

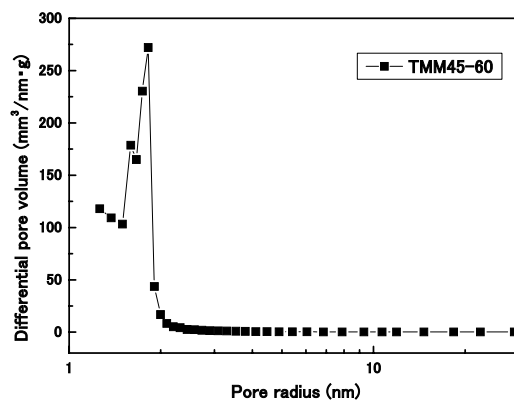


Fig.7 Pore size distribution of the hybrid film (TMM45-60)

脱着等温線は、BDDT 分類のIV型であった<sup>6)</sup>。この型の吸脱着等温線を示す物質は、メソ孔を有することが知られており、Fig.7 のBJH 法<sup>7)</sup>により解析した細孔径分布に示すように、半径 1~2nm の細孔が存在していることが分かる。報告されているようにポリエチレングリコール(PEG)と SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 多孔質ガラスからなる材料は、有機成分が折れ曲がることなく SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> マトリックス中に取り込まれていると考えられており、本測定結果と同様に半径 1~2nm の細孔が形成されている<sup>5)</sup>。細孔径がほぼ同じことから類推すると、シリカと PVA とマレイン酸の系であっても、PVA とマレイン酸はシリカ中に均一に分散していると考えられる。

#### 4. 結論

ゾルーゲル法を用いて、架橋構造を導入したシリカ/PVA 有機-無機ハイブリッドガス

バリア膜を作製した。架橋温度を 60℃にした膜が最も高い水蒸気バリア性を示した。添加量を変化させると、PVA に対してマレイン酸を 45wt%加えたものが最も高い水蒸気バリア性を示した。マレイン酸添加量の増加に伴い、DTA 曲線における 600℃付近の発熱ピークはより高温側へシフトしていた。この結果より、マレイン酸は PVA と架橋していると考えられた。また、窒素吸着試験により半径 1~2nm の細孔が存在していることが分かり、既報の論文と比較した結果、シリカと PVA、マレイン酸は分子レベルで分散していると考えられた。

#### <参考文献>

- 1) 葛良忠彦, 工業材料, 53(12), 18(2005)
- 2) 猪狩恭一郎, 工業材料, 51(12), 46(2003)
- 3) K. Kuraoka, A. Hashimoto, H. Ashihara, Desalination and Water Treatment, 17, 66-71(2010)

- 4) S. Majumdar, B. Adhikari, Sensors and Actuators, B.114, 747-755(2006)
- 5) 矢沢哲夫, 三宅明子, 田中博史, 「日本セラミックス協会学術論文誌」 99(11), 1094-1097(1991),
- 6) 新藤精一, 石川達雄, 阿部郁夫, “吸着の科学” 丸善株式会社, p.28(2001)
- 7) E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda, Journal of American Chemical Society, 73, 373-380(1951)

(原稿受付 2010年10月13日)

(審査受理 2010年12月20日)