

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—クエン酸の効果—

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 Citric Acid—

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

ゾルゲル法により、架橋構造を導入したシリカ/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。検討した中で最も高い水蒸気バリア性を示した膜は、架橋温度が 60°C、クエン酸の添加量が PVA に対して 50wt%の条件で作製した膜であった。TG/DTA 測定では、クエン酸を添加した膜の方がクエン酸を添加していない膜よりも、600°C付近に現れる DTA 曲線の発熱ピークが高温側へシフトしたことから、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、作製した膜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 5nm 以下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。また、架橋剤としてマレイン酸、クエン酸をそれぞれ添加して作製した膜を比較した結果、クエン酸を用いて作製した膜の方が透過度は低かったが、これはクエン酸の方が PVA の膨潤を効率よく抑制できるからであると考えられた。

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 citric acid. For the highest barrier against water vapor, the amount of citric acid and the cured temperature were 50wt% to PVA and 60°C, respectively. The peak around 600°C in DTA curve shifted to higher temperature as citric acid content increased. Therefore cross-linked structures were introduced in the hybrid membranes. Nitrogen adsorption measurement was done to evaluate dispersion of organic segments in the membranes. It was found that there were meso-pores (with radius less than 5nm) in the membrane, and it was suggested that inorganic segments and organic ones were dispersed at molecular level. It was observed that hybrid membrane containing citric acid was lower water vapor transmission rate than one containing maleic acid because the hybrid membrane containing citric acid was more efficient in suppression of swelling.

\* 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)

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

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

## 1. 緒言

高い水蒸気・酸素バリア性を有する膜は食品包装材として必要とされており、現在も、さらに高性能な膜を開発するために研究が行われている。特に、これまでに高い水蒸気・酸素バリア性を有するために使用されてきたポリ塩化ビニリデン(PVDC)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新規の水蒸気・酸素バリア性の高い膜の登場が期待されている。そこで、構造内に塩素を含有せず、生分解性を持ち、高い酸素バリア性を有することで知られるポリビニルアルコール(PVA)に注目が集まっている。しかし、PVAは湿度の上昇と共にガスバリア性が低下することが大きな問題であり、これまで加湿下でのガスバリア性向上を目的としてポリエチレンとの共重合体<sup>1)</sup>の開発等が行われてきた。このような背景の中、これまでに当研究室ではシリカ/PVA有機-無機ハイブリッドガスバリア膜を作製しており、シリカとPVAをハイブリッド化することで水蒸気バリア性が向上することを確認している<sup>2) 3) 4)</sup>。しかし、さらなる水蒸気バリア性の高い膜が求められており、我々は当該有機-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の膨

潤を抑制するため、マレイン酸を用いてシリカ/PVA有機-無機ハイブリッドガスバリア膜に架橋構造を導入した膜を作製し、その水蒸気バリア性向上効果について確認した<sup>5)</sup>。本報では、架橋剤としてクエン酸を用いて有機-無機ハイブリッドガスバリア膜を作製し、その膜特性について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 実験方法

ゾルーゲル法にて、有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の作製を行った。ゾルは、精製水、メタノール(CH<sub>3</sub>OH)、触媒として硝酸、そして有機成分として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))、無機成分としてテトラエトキシシラン(TEOS、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、関東化学(株))、メチルトリエトキシシラン(MeTEOS、CH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、信越化学工業(株))、また架橋剤としてクエン酸(CA)(和光純薬工業(株))をTable1の組成で秤量し、攪拌することにより調製した。Table1には作製したサンプル名を共に記載する。サンプル名のハイフンの後に表記している数字は架橋温度である。調製したゾルを、スピンコート(ACT-300A、アクティブ(株))を用いてプラスチックフィルム基材上へスピンコートし、所定の温度(架橋

Table.1 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	CA
TM	0.75	0.25	28	0.01	2	40wt%Alkoxides	-
TMC16							16wt%PVA
TMC34							34wt%PVA
TMC50							50wt%PVA
TMC60							60wt%PVA

温度)により 2 時間焼成後、マイクロ波を 500W にて、10 分間照射することにより製膜した。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 $\mu$ m、 $\phi$ 70mm、東セロ(株))を、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 $\mu$ m、 $\phi$ 90mm、ユニチカ(株))を用いた。

## 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、透湿度測定、酸素透過率測定を行った。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 $^{\circ}$ C、相対湿度 90%とした。酸素透過率測定は、プラスチックフィルム及びシートーガス透過度試験方法 (JIS-K7126-01)に準拠した気体透過率測定器(K-315N、ツクバラカセイキ(株))を用い、温度は 40 $^{\circ}$ C、相対湿度は 0%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 $^{\circ}$ C、昇温速度 10 $^{\circ}$ C/min とした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 水蒸気バリア性に対する架橋温度の影響

50、60、70、80 $^{\circ}$ Cの架橋温度で作製したそれぞれの膜(TMC50-50、TMC50-60、TMC50-70、TMC50-80)に対して透湿度測定を行った。作製した膜の透湿度を Fig.1 に示す。検討した架橋温度範囲では、架橋温度を 60 $^{\circ}$ Cにした時が

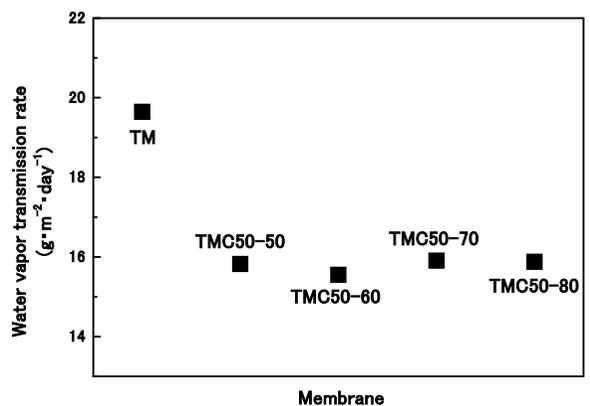


Fig.1 Water vapor transmission rates of the hybrid membranes(TM, TMC50-50, TMC50-60, TMC50-70 and TMC50-80)

最も高い水蒸気バリア性を示した。これは架橋温度が低いと架橋反応が不十分なため、PVAの膨潤が抑制されず、逆に架橋温度が高い場合は、溶媒の蒸発速度が大きく、十分な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いため、水蒸気バリア性が低下したと考えられる。

### 3.2 水蒸気バリア性に対するクエン酸添加量の影響

クエン酸をPVAに対して16、34、50、60wt%を添加した膜(TMC16-60、TMC34-60、TMC50-60、TMC60-60)を作製し、透湿度測定を行った。架橋温度は3.1で検討した膜の中で、最も水蒸気バリア性の高かった60°Cとした。Fig.2に作製した膜の透湿度を示す。Fig.2よりクエン酸添加量が増加するにつれて、水蒸気バリア性が向上しているが、60wt%以上

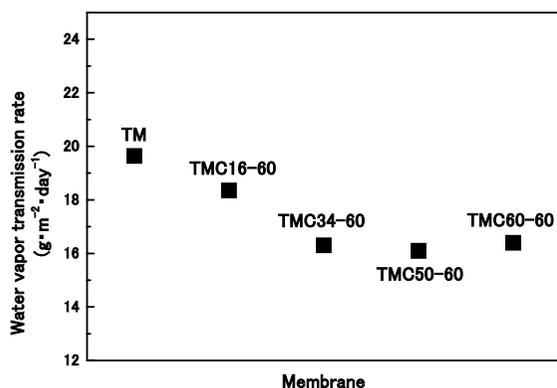


Fig.2 Water vapor transmission rates of the hybrid membranes (TM, TMC16-60, TMC34-60, TMC50-60 and TMC60-60)

添加すると水蒸気バリア性は低下していることが分かる。これは膜中のクエン酸濃度が増加することで、クエン酸1分子当たりのカルボキシル基の反応率が減少し、未反応のカルボキシル基を持つクエン酸が増加するために架橋構造が導入されづらくなり、PVAの膨潤が抑制されにくくなった結果、透湿度が低下しなかったと考えられる。

架橋剤を添加していないゾルを用いて作製したTM、最も水蒸気バリア性の高かったTMC50-60のコーティング層の透湿度をPET、PVDCの文献値と共にFig.3に示す。コーティング層の透湿度は、基材であるPET、作製後の膜の膜厚を測定し、多層膜全体の透湿度と各々の膜の透湿度の関係式を用いて計算した。測定したTM、TMC50-60の膜厚は、それぞれ2.5 μm、2.1 μmであった。その関係式は、

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

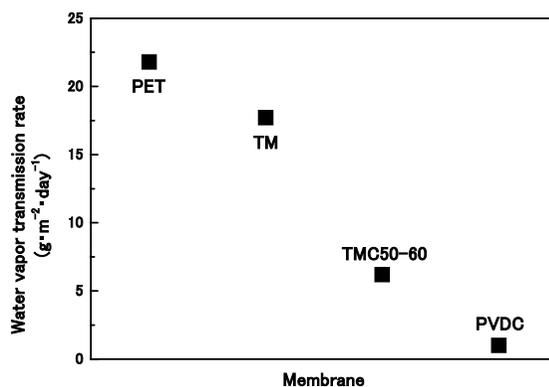


Fig.3 Water vapor transmission rates of the hybrid membranes (PET, TM, TMC50-60 and PVDC)

である<sup>6)</sup>。ここで、多層膜全体、ハイブリッド膜および PET の水蒸気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。それぞれの水蒸気透過係数から膜厚が  $25\ \mu\text{m}$  の時の透湿度を算出し、既存の膜と比較を行った。TM、TMC50-60 の透湿度はそれぞれ  $17.7$ 、 $6.2\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  であり、TMC50-60 の透湿度は TM と比べおよそ  $1/3$  に低下した。また、既存の膜と比較すると、PVDC の文献値の透湿度は  $1\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ <sup>7)</sup> であり、今回作製した膜の中で最も透湿度の低かった TMC50-60 でも透湿度は 6 倍程度に達するが、PVA の文献値の透湿度は  $306$ (膜厚  $100\ \mu\text{m}$ ) $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  であり<sup>8)</sup>、シリカとハイブリッド化し、さらに架橋構造を導入することで PVA の膨潤が抑制され、高い水蒸気バリア性を示すことが分かった。

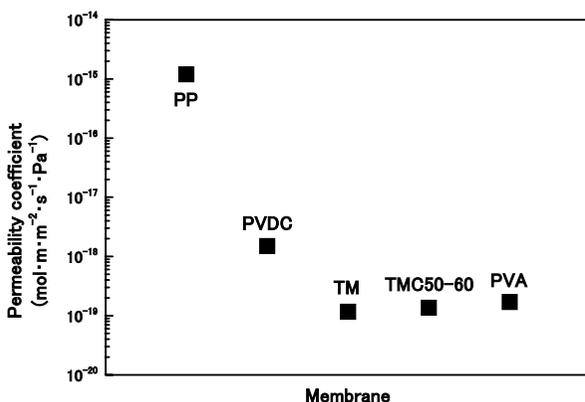


Fig.4 Oxygen Permeability coefficient of the hybrid membranes (PP, PVDC, TM, TMC50-60 and PVA)

TM、TMC50-60 の酸素透過係数、及び PP、PVDC、PVA の文献値を Fig.4 に示す。酸素透過係数は、 $3.2$  で水蒸気透過係数を計算した時と同様に、(式 1)の関係式を用いてコーティング層の酸素透過係数を求めた。測定した TM、TMC50-60 の膜厚は、それぞれ  $2.5\ \mu\text{m}$ 、 $2.1\ \mu\text{m}$  であった。また、求めた TM 及び TMC50-60 の酸素透過係数はそれぞれ  $1.2\times 10^{-19}$ 、 $1.4\times 10^{-19}\ \text{mol}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$  であった。TMC50-60 の酸素透過係数は乾燥状態での PVA の文献値  $1.7\times 10^{-19}$  ( $20^\circ\text{C}$ )<sup>9)</sup> と同程度となっており、酸素バリア性についても高い性能を有していることが分かった。

### 3.4 クエン酸添加量の耐熱性への影響

Fig.5 に TM、TMC50-60 の TG/DTA 測定結果を示す。Fig.5A に室温から  $800^\circ\text{C}$  の間の TG/DTA 曲線を、Fig.5B には  $550\sim 700^\circ\text{C}$  間の DTA 曲線を示す。Fig.5B の発熱ピークに注目すると、TM より TMC50-60 の方が高温側に現れているが、この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。これは膜内で、クエン酸と PVA が脱水縮合し、架橋反応が起こることによって高分子化したため、燃焼温度が上昇したものと考えられる。この結果から、クエン酸によってシリカ/PVA のハイブリッド膜中に架橋構造が導入されていることが示唆された。

### 3.5 膜中の有機成分の分散状態

作製した膜中の有機成分の分散状態を評価するため、最も水蒸気バリア性に優れた

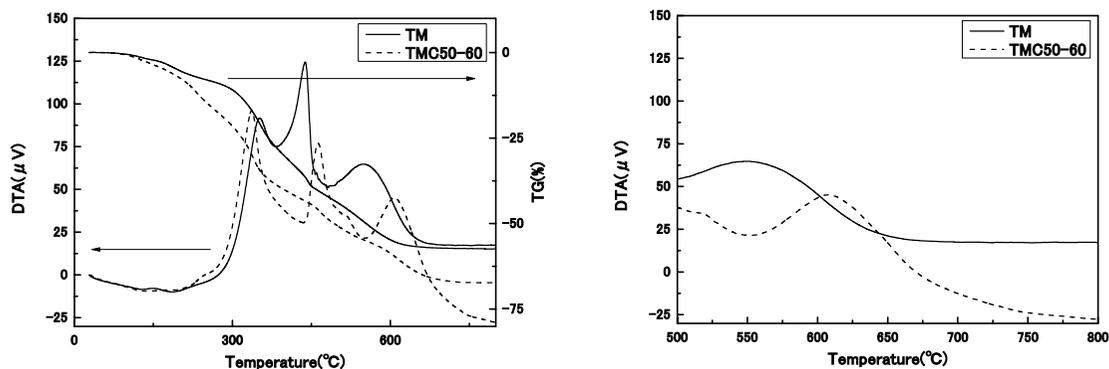


Fig.5 Thermal behaviors of the hybrid membranes (TM and TMC50-60)  
 (A) TG/DTA curves between ambient temperature and 800°C  
 (B) DTA curves between 500°C and 800°C

TMC50-60 について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。有機成分の分散状態の評価を行った既報<sup>10), 11)</sup>と同様の条件で焼成(600°C24時間)し、有機成分を除去した後に試験を行った。Fig.6

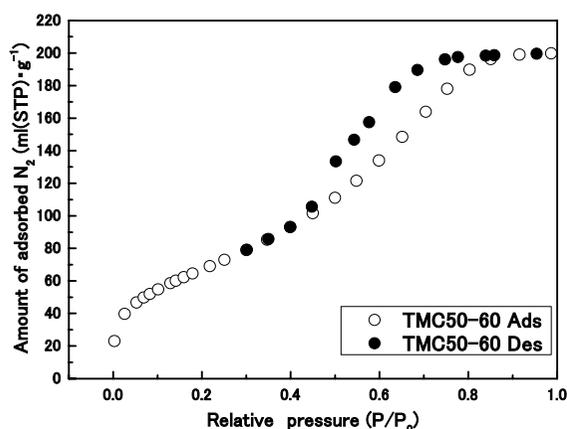


Fig.6 Adsorption-desorption isotherm of the hybrid membrane (TMC50-60); open symbols: adsorption, solid symbols: desorption

に-196°Cにおける TMC50-60 の窒素の吸脱着等温線を示す。測定した吸脱着等温線は、BDDT 分類のIV型であった<sup>12)</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>13)</sup>により解析した細孔径分布に示すように、半径 5nm 以下の細孔が存在していることが分かった。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では、本測定結果と同様に半径 5nm 以下の細孔が形成されており<sup>10)</sup>、有機成分の PEG が折れ曲がることなく SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> マトリックス中に分散していると考えられている。PVA と PEG の分子構造が類似しており、細孔径もほぼ同じことから類推すると、PVA とクエン酸はシリカ中に均一に分散していると考えられる。

### 3.6 架橋剤の比較

既報<sup>5)</sup>の中で最も透湿度の低かったのは、

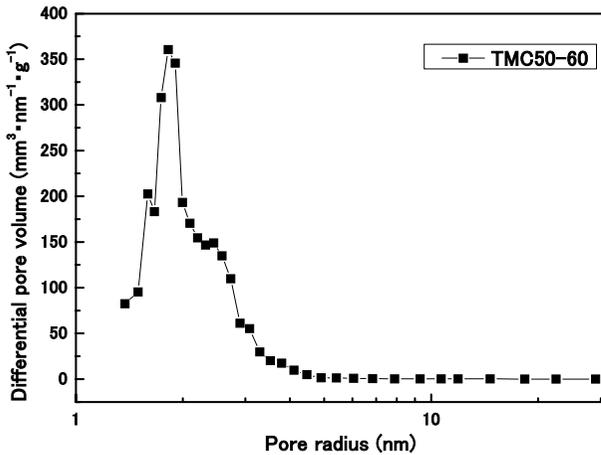


Fig.7 Pore size distribution of the hybrid membrane (TMC50-60)

架橋温度 60°C、マレイン酸を PVA に対して 45wt% 添加したゾルで作製した膜 (TMM45-60)であり、その透湿度は  $9.3\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  であった。一方、本論文で最も透湿度の低い TMC50-60 の透湿度は  $6.2\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  で

あった。それら二者間では、マレイン酸とクエン酸の添加量が異なっているが、これは架橋剤それぞれのカルボキシル基の膜中濃度を等しくさせたためである。したがって、TMC50-60 の方が、TMM45-60 よりも透湿度が低かった原因は架橋構造の違いにあると考えられる。Fig.8 は架橋剤のカルボキシル基が全て異なる PVA と反応した時の模式図である。Fig.8A に示すように、マレイン酸は 1 分子に対し 1 対の PVA 間の膨潤を抑制する。しかし、クエン酸は 1 分子に対し 3 対の PVA 間の膨潤を抑制する可能性がある(Fig.8B)。このように、クエン酸の方が効率よく PVA の膨潤を抑制できるため、透湿度は TMC50-60 の方が TMM45-60 よりも低くなったと考えられる。

#### 4. 結論

架橋構造を導入したシリカ/PVA 有機-無

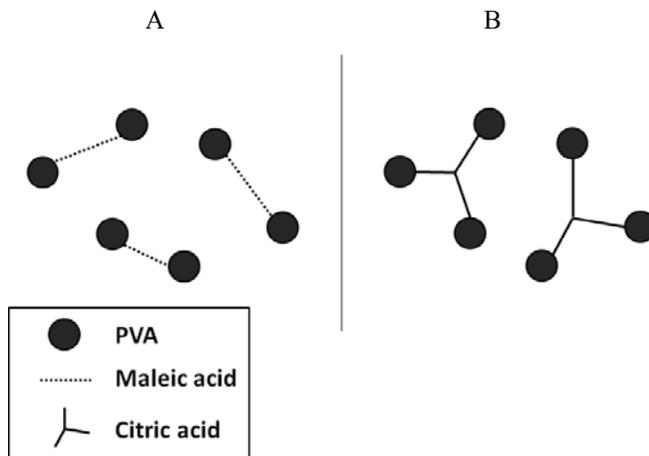


Fig.8 Schematic representations of of cross-linked structure in the membrane  
 (A) Cross-linked structure with PVA and maleic acid  
 (B) Cross-linked structure with PVA and citric acid

機ハイブリッドガスバリア膜を、ゾルーゲル法により作製した。最も高い水蒸気バリア性を示した膜は、架橋温度を 60℃とし、PVA に対してクエン酸を 50wt%加えた膜であった。TG/DTA 測定の結果、TM より TMC50-60 の方が 600℃付近の発熱ピークはより高温側に現れた。この結果より、クエン酸は PVA と架橋していると考えられた。また、所定の時間焼成した膜に対して窒素吸着試験を行った結果、半径 5nm 以下の細孔の存在しており、既報の論文と比較した結果、シリカと PVA、クエン酸は分子レベルで分散していると考えられた。また、架橋剤としてマレイン酸、クエン酸をそれぞれ添加して作製した膜を比較した結果、クエン酸を用いて作製した膜の方が透湿度は低かったが、これはクエン酸の方が PVA の膨潤を効率よく抑制できるからであると考えられた。

#### <参考文献>

- 1) 猪狩恭一郎, 工業材料, 51(12), 46(2003)
- 2) K. Kuraoka, A. Hashimoto, H. Ashihara, Desalination and Water Treatment, 17, 66-71(2010)
- 3) 蔵岡孝治, 芦原宏, 橋本有史, 日本包装学会誌, 18(2), 141-148(2009)
- 4) K. Kuraoka and A. Hashimoto, J. Ceram. Soc. Japan, 116(7), 832(2008)
- 5) 木下侑亮, 芦原宏, 橋本有史, 蔵岡孝治, 日本包装学会誌, 20(1), 35-41(2011)
- 6) 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), 日刊工業新聞社, p.46(2002)
- 7) 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), 日刊工業新聞社, p.43(2002)
- 8) 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)
- 9) 仲川 勤, “膜学入門” 喜多見書房, p.273(1985)
- 10) 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)
- 11) 畑あゆみ, 蔵岡孝治, 日本包装学会誌, 19(6), 475-481(2010)
- 12) 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)
- 13) E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda, Journal of American Chemical Society, 73, 373-380(1951)

(原稿受付 2011 年 7 月 27 日)

(審査受理 2011 年 9 月 20 日)