

一般論文

架橋構造を導入したシリカ/デンプン 有機 - 無機ハイブリッドガスバリア膜の作製

金澤 未祐*、畑 あゆみ*、蔵岡 孝治*

Preparation of Silica/Starch Organic-inorganic Hybrid Gas Barrier Membrane with Cross-linked Structure

Miyu KANAZAWA *, Ayumi HATA * and Koji KURAOKA *

架橋構造を導入したシリカ/デンプン有機-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、クエン酸添加量がデンプン添加量に対して 75wt%の時、最も優れた水蒸気バリア性を示した。また、作製した膜の分子構造を調べるため FT/IR 測定を行った結果より、デンプンとクエン酸がエステル結合していることが明らかとなった。TG/DTA 測定ではクエン酸を添加した膜の方が無添加の膜よりも 600°C付近に現れる発熱ピークが高温側へシフトしたことによりクエン酸によりデンプンに架橋構造が導入されたことが示唆された。

Silica/starch organic-inorganic hybrid gas barrier membranes with cross-linked structures were prepared by sol-gel method using silicon alkoxides, starch, and citric acid as a crosslinking agent. The amount of citric acid was 75wt% by weight to starch was found to be optimum for water vapor barrier property. The result of Fourier transform infrared spectroscopy (FT/IR) showed that partial esterification occurred between starch and citric acid. The peak around 600°C in DTA curve shifted to higher temperature by addition of citric acid. Therefore it was suggested that cross-linked structures were introduced in the hybrid membranes.

キーワード:有機-無機ハイブリッド、ゾル-ゲル法、ガスバリア、シリカ、デンプン、生分解性、架橋

Keywords : organic-inorganic hybrid, sol-gel method, gas barrier, silica, starch, biodegradability, cross-link

1. 諸言

包装材料としてガスバリア膜は酸素・水蒸気を遮断することによって製品を保護すると

いう役割があり、主に現代の生活に欠かせない食品包装に使用されている。しかし、それだけに使用量も多く、材料の観点から考えると、廃棄時に焼却する場合は二酸化炭素が生

* 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)

じ、焼却できない材料はそのままの形で自然界へ残留するため環境問題の一因となっている。また、従来のプラスチック材料は主に石油などの化石資源を原料としているため、資源の枯渇という問題も有している。近年これらの問題を解決するために、バイオプラスチックに注目が集まっている。

バイオプラスチックとは、2つのコンセプトを持つ環境配慮素材の総称であり、廃棄時に微生物の働きにより分解し、最終的には水と二酸化炭素に分解される生分解性と、従来の石油由来のプラスチック材料とは異なり、化石資源によらずに、植物が大気中の二酸化炭素を固定することにより得られる再生可能資源を活用することで廃棄後最終的に二酸化炭素が発生した場合も、大気中濃度の上昇につながらないとする「カーボンニュートラル」の性質を兼ね備えた材料である¹⁾。つまり、生分解性によるプラスチックごみの減量化、循環持続可能なエネルギー資源の利用による化石資源の節約、それに伴う地球温暖化の抑制などの効果が期待されるため、全世界的に注目を浴びている。

このような、生分解性を有し、生物産生で循環可能な資源としてデンプンは様々な穀物から取り出すことができ、豊富で安価な原料であるが、脆さやデンプン分子の膨潤による耐水性の低さなどの理由から生分解性材料として単独では使用することが困難であった。

そこで、これらのデンプンの問題点を解決するために、本研究では、ゾル-ゲル法によって、有機成分にデンプン、無機成分としてシ

リカを分子レベルでハイブリッド化し²⁾、さらにデンプンの膨潤を抑制するため、架橋剤を用いて架橋構造を導入し、水蒸気バリア性に優れた膜の作製を目指した。本報では、架橋剤としてクエン酸を用いて作製した有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の水蒸気バリア性向上効果等の膜特性について報告する。

2. 実験

2.1 実験方法

ゾル-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。蒸留水、触媒として硝酸、デンプン(Starch soluble、和光純薬工業)を混合し、100°Cで25分間加熱攪拌した。その後、室温にて15分間攪拌した3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMOS、 $\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、信越化学工業)、テトラメトキシシラン(TMOS、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、信越化学工業)の混合溶液を添加し100°Cで3時間加熱攪拌を行った。そこへ架橋剤としてクエン酸(CA、和光純薬工業)を添加し、100°Cで1時間加熱攪拌を行った。調製したゾルをPPシリンジフィルター(細孔径0.22 μm)を用いて濾過した後、スピニングコート(ACT-300A、アクティブ)を用いてプラスチックフィルム基材上へスピニングコートし、65°Cで12時間焼成することにより製膜した。なお、この製膜条件では、基材に影響を与えないことを確認している。基材として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 μm 、 ϕ 90mm、ユニチカ)を、酸素透過率測定を行う場合はポリプロ

Table1 The sol composition of the samples (molar ratio)

Sol	Sol compositions (molar ratio)					
	H ₂ O	TMOS	GPTMOS	HNO ₃	Starch	CA
SC0	41	0.5	0.5	0.01	70wt%Alkoxides	0wt%Starch
SC25						25wt%Starch
SC50						50wt%Starch
SC75						75wt%Starch
SC100						100wt%Starch
SC125						125wt%Starch
SC150						150wt%Starch

ピレン(PP)(RX18、膜厚 70 μ m、 ϕ 70mm、東セロ)を用いた。作製したゾルの組成を Table1 に示す。

2.2 物性評価

作製した膜の水蒸気・酸素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(THR050FA、アドバンテック東洋)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-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、ツクバリカセイキ)を用い、温度は 40 $^{\circ}$ C、相対湿度は 0%とした。

作製した膜の分子構造を調べるために、フーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR-4100、日本分光)、1回反射ATR(ATR PRO410-S、日本分光)を用いて、全反射測定法(ATR法)により赤外吸収スペクトル解析を行った。プリズムには ZnSe を使用し、測定条件は、波数

4000-700 cm^{-1} 、分解能 2 cm^{-1} 、積算回数 30 回とした。なお、クエン酸については、KBr 錠剤法にて測定した。

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)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

Table1 に示したように、クエン酸をデンプン添加量に対し 0、25、50、75、100、125、150wt%添加した膜(SC0、SC25、SC50、SC75、SC100、SC125、SC150)を作製し、透湿度測定を行った。Fig.1 に作製した膜のコーティング層の透湿度を示す。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 SC0、SC25、SC50、SC75、SC100、SC125、SC150 の膜厚はそれぞれ、0.9、1.0、0.9、0.8、

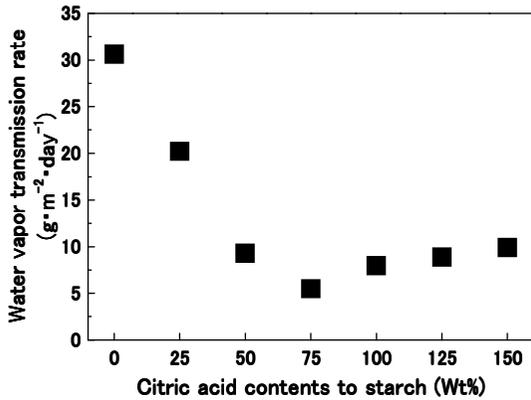


Fig.1 Water vapor transmission rates of the hybrid membranes (SC0, SC25, SC50, SC75, SC100, SC125, SC150)

1.3、1.6、1.5 μm であった。その関係式は、

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

である³⁾。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、比較を行った。Fig.1において、クエン酸の添加量が増加するに従い水蒸気バリア性は向上するが、100wt%以上添加すると水蒸気バリア性は低下した。これは、クエン酸添加量が75wt%の場合は、クエン酸のカルボキシル基がデンプンのヒドロキシル基と共有結合を形成し、デンプン鎖同士がクエン酸を介して架橋され、水分子によるデンプンの膨潤を抑制したためと、この架橋構造導入に伴い、親水基であるクエン酸のカルボキシル基とデンプンのヒドロキシル基の割合が減少したことで、水分子

との親和性が低下したため、水蒸気バリア性が向上したと考えられる。しかし、クエン酸添加量が75wt%より少ない場合は、クエン酸によるデンプンの架橋が不十分であり、水分子によるデンプンの膨潤が抑制されなかったため、水蒸気バリア性は低下したと思われる。一方、クエン酸を100wt%以上添加した場合は、クエン酸1分子中の3つのカルボキシル基の全てが架橋に使用されるわけではなく、架橋に使用されない未反応カルボキシル基の割合が増加することが見込まれる。膜中の親水基の割合が増加したことで水分子との親和性が高くなったためと、過剰添加により残留した未反応のクエン酸がデンプンの分子鎖間に侵入し、デンプン分子鎖間距離を広げるなど可塑剤として働き、その間隙から水蒸気が透過しやすくなったため、デンプンの水蒸気バリア性は低下したと考えられる。

架橋剤が無添加であるSC0、最も水蒸気バリア性に優れたSC75の、膜厚が $25\mu\text{m}$ の時のコーティング層の透湿度と、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、PETの透湿度の比較をFig.2に示す。SC0、SC75の透湿度はそれぞれ 30.6 、 $5.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ であり、SC75の透湿度はSC0に比べおよそ1/6に低下した。また、既存の膜と比較すると、SC75の透湿度 $5.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ はPVDCの文献値の透湿度の値 $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ に⁴⁾及ばないものの同じオーダーの値となっており、高い水蒸気バリア性を示すことが分かった。また、デンプンの透湿度の文献値は、相対湿度84.3%、 25°C において、 $3.0 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であるが

5), 6), SC75 では、相対湿度 90%、40°Cにおいて、 $2.4 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であり、SC75の方が、測定条件が過酷であるにもかかわらず、透湿度はデンプンに比べて 10 分の 1 以下の値となった。このことから、シリカとハイブリッド化し、さらに架橋構造を導入したことでデンプンの膨潤が抑制され、高い水蒸気バリア性を示すことが分かった。

SC0、SC75 のコーティング層の酸素透過係数と、PP、PVDC の酸素透過係数の比較を Fig.3 に示す。コーティング層の酸素透過係数は、水蒸気透過係数を計算した時と同様に(式 1)の関係式を用いて求めた。測定した SC0、SC75 の膜厚は、それぞれ 1.5、1.3 μm であった。求めた酸素透過係数は 2.1×10^{-17} 、 $4.0 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であり、SC75 については PVDC よりも低い値を示し、高い酸素バリア性を有していることがわかった。

3.2 FT/IR 測定

クエン酸が無添加である SC0、最も水蒸気バリア性に優れた SC75、クエン酸の FT/IR

測定結果を Fig.4 に示す。Fig4(A)に波数 4000 cm^{-1} から 700 cm^{-1} までの IR スペクトルを、Fig4(B)に波数 1900 cm^{-1} から 1500 cm^{-1} までの IR スペクトルを示す。

Fig4(B)の波数 1700 cm^{-1} 付近に注目すると、クエン酸には 2 つの吸収ピークが存在する。クエン酸の固体の一部は、カルボキシル基同士で分子間水素結合を形成し、二量体で存在していると考えられている⁷⁾。よってこれらは、二量体の C=O 伸縮振動の吸収ピークが 1702 cm^{-1} に、単量体の C=O 伸縮振動の吸収ピークが 1747 cm^{-1} に現れていると考えられる。クエン酸を含まない SC0 ではそのようなピークは見られず、一方 SC75 では 1718 cm^{-1} にピークが 1 つ見られた。この SC75 の 1718 cm^{-1} のピークは、クエン酸のカルボキシル基とデンプンのヒドロキシル基が反応しエステル化したことによるエステル結合の C=O 伸縮振動の吸収と、クエン酸中の未反応なカルボキシル基の C=O 伸縮振動の吸収によるピークであると考えられる⁸⁾。以上のことからクエン酸を添加した SC75 ではデンプンとクエン

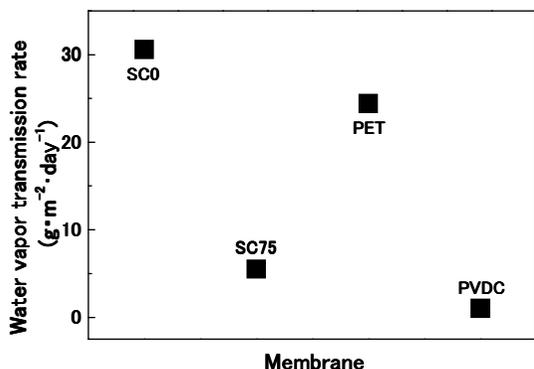


Fig.2 Water vapor transmission rates of the hybrid membranes (SC0, SC75), PET and PVDC

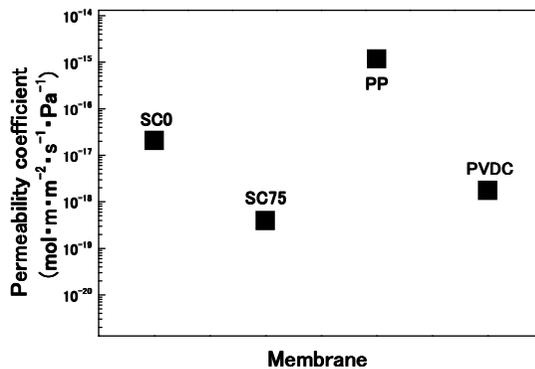


Fig.3 Oxygen permeability coefficient of the hybrid membranes (SC0, SC75), PP and PVDC

酸がエステル結合していることが示唆された。

3.3 TG/DTA 測定

SC0 と SC75、デンプンの DTA 曲線を Fig.5 に示す。Fig5(A)に室温から 800°Cの間の DTA 曲線を、Fig5(B)に 400°C～650°C間の DTA 曲線を示す。

Fig.5(B)の 450°C～650°C間に現れる発熱ピークは、デンプンが燃焼する際に現れる発熱

ピークであると考えられる。Fig.5(B) の DTA 曲線に注目すると、デンプンに比べ SC0、SC75 では発熱ピークの温度が高温側へシフトしていることが分かる。これはデンプンと比較すると SC0 では耐熱性に優れたシリカを導入し、シリカ骨格がデンプンを取り囲むことにより燃焼温度が上昇し、また SC75 では、シリカの導入に加え、クエン酸の添加によりクエン酸のカルボキシル基とデンプンのヒドロキシ

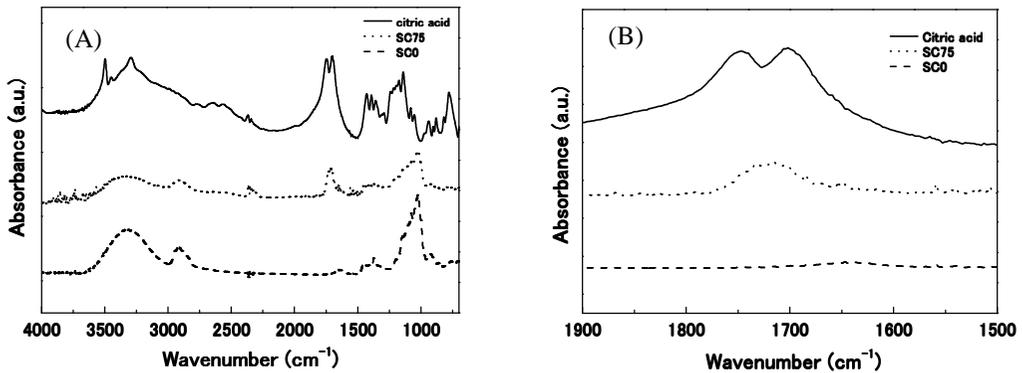


Fig.4 FT/IR spectra of the hybrid membranes (SC0, SC75) and the Citric acid
 (A) FT/IR spectra between 4000cm⁻¹ and 700cm⁻¹,
 (B) FT/IR spectra between 1900cm⁻¹ and 1500cm⁻¹

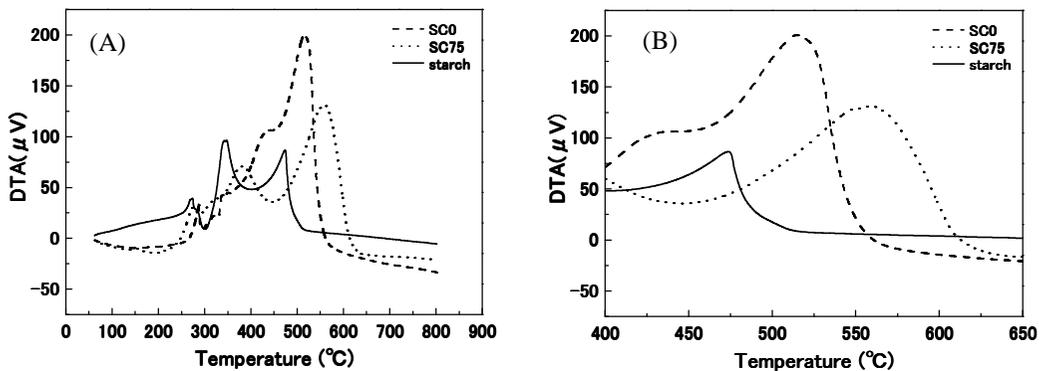


Fig.5 Thermal behaviors of the starch and the hybrid membranes (SC0, SC75)
 (A) DTA curves between ambient temperature and 800°C,
 (B) DTA curves between 400°C and 650°C

ル基の間で脱水縮合により架橋反応がおり、デンプンが高分子化されたため燃焼ピークが高温側へ移動したと考えられる。この結果より、シリカ/デンプンハイブリッド膜中にクエン酸により架橋構造が導入されたことが示唆された⁹⁾。

4. 結論

架橋構造を導入したシリカ/デンプン有機-無機ハイブリッドガスバリア膜をゾル-ゲル法によって作製した。作製した膜は、クエン酸添加量がデンプン添加量に対して 75wt% の時、最も優れた水蒸気バリア性を示した。作製した膜の分子構造を調べるため FT/IR 測定を行った結果より、デンプンとクエン酸がエステル結合していることが明らかとなった。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 付近に現れる発熱ピークが高温側へシフトしたことによりクエン酸によりデンプンに架橋構造が導入されたことが示唆された。

<参考文献>

- 1) 日本バイオプラスチック協会、“バイオプラスチック材料のすべて”、日刊工業新聞社 p1,20 (2008)
- 2) 畑あゆみ、蔵岡孝治、日本包装学会誌、18(6),401-406 (2009)
- 3) 仲川 勤、“包装材料のバリアー性の科学” 日本包装学会、p70(2003)
- 4) 葛良忠彦、“機能性包装入門” 日刊工業新聞社、p44(2002)

- 5) I.Arvanitoyannis,E.Psomiadou,A.Nakayama, Carbohydrate Polymer,31,179-192(1996)
- 6) M.Martin-Polo,C.Mauguin,A.Voille, J.Agric.Food Chem,40,407-412(1992)
- 7) L.C.Bichara, H.E.Lanus, E.G.Ferrer, M.B.Gramajo, S.A.Brandan, Advances in Physical Chemistry, Vol.2011, Article ID 347072, 10(2011)
- 8) R.Shi,Z.Zhang,Q.Liu,Y.Han,L.Zhang,D.Chen, W.Tian, Carbohydrate Polymers, 69, 748-755(2007)
- 9) 木下侑亮、蔵岡孝治、日本包装学会誌、20(6),493-500(2011)

(原稿受付 2012年7月17日)

(審査受理 2012年8月22日)

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