

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 - トリカルバリル酸の添加効果 -

金澤 未祐*、蔵岡 孝治*

Preparation of Silica/Starch Organic-inorganic Hybrid Gas Barrier Films with Cross-linked Structure -Effect of Addition of Tricarballic Acid-

Miyu KANAZAWA* and Koji KURAOKA *

架橋剤としてトリカルバリル酸を用いて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。作製した膜で最も優れた水蒸気バリア性を示したのは、デンプン添加量に対してトリカルバリル酸を 115wt%添加した膜(ST125)であった。赤外吸収スペクトルよりデンプンとトリカルバリル酸がエステル結合していることが明らかとなった。示差熱分析曲線ではトリカルバリル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から、トリカルバリル酸の添加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。また、架橋剤としてトリカルバリル酸、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少量の添加量で優れた水蒸気バリア性を示した。これはクエン酸の方がデンプンの膨潤を効率良く抑制できるからであると考えられた。

Silica/starch organic-inorganic hybrid gas barrier films with cross-linked structures were prepared by sol-gel method using silicon alkoxides, starch, and tricarballic acid as a crosslinking agent. When the tricarballic acid content was 115wt% to starch, the film showed the lowest water vapor transmission rate value. Infrared (IR) absorption spectra of hybrid films showed that partial esterification occurred between starch and tricarballic acid. The peak around 600°C in differential thermal analysis (DTA) curve shifted to higher temperature by addition of tricarballic acid. Therefore it was considered that cross-linked structures were introduced in the hybrid films. Hybrid films containing citric acid was lower water vapor transmission rate than one containing tricarballic acid. It was considered that the hybrid film containing citric acid was more efficient in suppression of swelling.

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、トリカルバリル酸、クエン酸、架橋

Keywords : organic-inorganic hybrid, sol-gel method, gas barrier, silica, starch, biodegradable, tricarballic acid, citric acid, 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

ガスバリア膜は酸素・水蒸気などから製品を保護するという役割があり、包装分野に使用されている。包装材料として用いられているガスバリア膜は、使用後の廃棄が前提であることに加え使用量が多いことから使用済み包装廃棄物の処理が課題となっている。また、ガスバリア膜は主にプラスチックフィルムであり、原料の化石資源である石油は枯渇の恐れや、温室効果ガスの排出が懸念されている。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、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。このようなバイオプラスチックの原料として、デンプンは様々な穀物から取り出すことができるため豊富で安価であり、その構造から高い酸素バリア性を有することが知られている。しかし、デンプンは水蒸気の下では膨潤し、酸素

バリア性が低下すること、水蒸気バリア性が低いことが実用上問題となっている。このような背景の中、これまでに我々は、水蒸気バリア性低下の原因となっているデンプンの膨潤を抑制するために、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⁾、構造が剛直なシリカ骨格でデンプンを取り囲み、さらに架橋剤としてクエン酸を用いて膜中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報告した³⁾。Fig.1(b)に示すように、クエン酸は分子内にカルボキシル基を3つ、ヒドロキシル基を1つ有しているヒドロキシ酸であり、安価で無害であるため、デンプンの架橋剤として注目されている。これまでも、架橋剤としてクエン酸を用い、デンプンを架橋する研究⁴⁾が報告されている。しかし、デンプンを用いた有機-無機ハイブリッド膜に架橋構造を導入する研究は報告されていない。既報³⁾では、シリカ/デンプン有機-無機ハイブリッド膜に架橋剤としてクエン酸を添加することで、水蒸気バリア性が向上することが明らかとなった。これ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することによるデンプンの架橋によると考えられるが、その際クエン酸のヒドロキシル基が架橋構造の形成に及ぼす効果についてはこれまでに報告されていない。架橋剤分子内のヒドロキシル基の有無による架橋構造の差異を明らかにすることは、今後より良い架橋剤を探索するために有用である。そこで本報では、架橋剤の構造による水蒸気

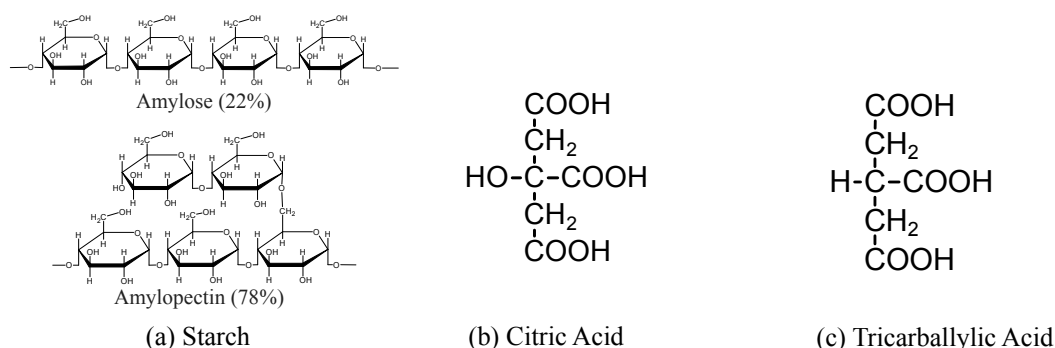


Fig.1 Chemical structure of (a) Starch, (b) Citric Acid and (c) Tricarballic Acid

バリア性への影響として、クエン酸のヒドロキシル基の効果を調べることを目的として、クエン酸と同様に分子内にカルボキシル基を3つ有しているが、ヒドロキシル基を有していないトリカルバリル酸(Fig.1(c))を架橋剤として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、及びクエン酸架橋剤の場合との差異について報告する。

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。その溶液へ架橋剤としてトリカルバリル酸(TA、東京化成

工業)を添加し、さらに100°Cで1時間加熱攪拌を行うことによりゾルを調製した。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、スピノータ(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ノコートし、80°Cで12時間焼成することにより製膜した。透湿度測定を行う場合は、基材として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ピレン(PP)(RX18、膜厚70 μm 、 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°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

Table1 The sol composition of the samples (molar ratio)

Sol	Sol compositions (molar ratio)					
	H ₂ O	TMOS	GPTMOS	HNO ₃	Starch	TA
SS	41	0.5	0.5	0.01	70wt%Alkoxides	0wt%Starch
ST50						46wt%Starch
ST75						69wt%Starch
ST100						92wt%Starch
ST125						115wt%Starch
ST150						137wt%Starch

(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℃、相対湿度は0%とした。作製した膜の膜厚測定には、接触式膜厚計測器(計太郎、セイコーイーエム)を用いた。また、1サンプルにつき、ランダムに決定した合計10箇所の膜厚を測定し、その平均値をサンプルの膜厚とした。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測定を行った。プリズムにはZnSeを使用し、測定条件は、波数4000-700cm⁻¹、分解能2cm⁻¹、積算回数30回とした。なお、トリカルバリル酸については、KBr錠剤法にて測定した。さらに架橋剤添加効果を熱分解挙動から検討するため、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65℃~800℃、昇温速度10℃/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、トリカルバリル酸をデンプン添加量に対し46、69、92、115、137wt%添加した膜(ST50、ST75、ST100、ST125、ST150)を作製し、透湿度測定を行った。ここで、デンプン添加量に対するトリカルバリル酸の添加量(wt%)とサンプル名の数字が異なっているが、これは既報³⁾で作製した、架橋剤としてクエン酸をデンプン添加量に対して50、75、100、125、150wt%添加した膜(SC50、SC75、SC100、SC125、SC150)と膜中に存在するカルボキシル基のモル数がそれぞれ等しくなるように設定したためである。例えば、ST50とSC50では、膜中に存在するカルボキシル基のモル数が等しくなっている。Fig.2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ST50、ST75、ST100、ST125、

ST150 の膜厚はそれぞれ、1.0、1.2、1.2、1.2、1.3 μm であった。

その関係式は、

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

である⁵⁾。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 μm の時の透湿度を算出し、比較を行った。

Fig.2において、トリカルバリル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、ST150のように137wt%以上添加すると水蒸気バリア性は低下した。これは、トリカルバリル酸添加量が適当である115wt%の場合(ST125)は、トリカルバリル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、デンプン鎖同士がトリカルバリル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、水蒸気バリア性は向上したと考えられる。しかし、トリカルバリル酸添加量が115wt%より少ない場合は、トリカルバリル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、架橋剤が過剰な場合(ST150)は、架橋に携わらない架橋剤が増加し、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架橋剤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

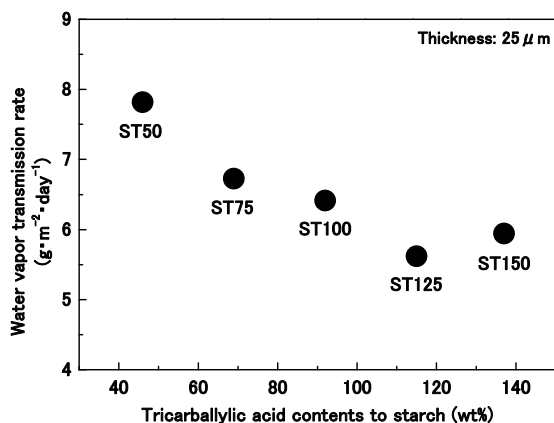


Fig.2 Water vapor transmission rates of the hybrid films (ST50, ST75, ST100, ST125, ST150)

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SS、最も水蒸気バリア性に優れたST125の、コーティング層の透湿度(膜厚25 μm 換算)と、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、PETの透湿度をFig.3に示す。SS、ST125の透湿度はそれぞれ15.7、5.6 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ であり、ST125の透湿度はSSに比べおよそ1/3に低下した。また、既存の膜と比較すると、ST125の透湿度5.6 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ はPVDCの透湿度の文献値⁶⁾1 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ に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 $^{\circ}\text{C}$ 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^{7), 8)}、ST125では、相対湿度90%、40 $^{\circ}\text{C}$ 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、ST125の方が、測定条件が過酷であるにもか

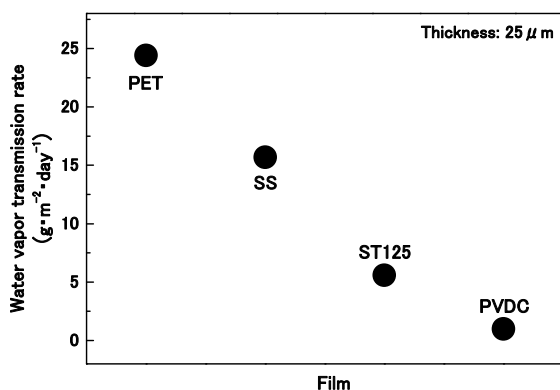


Fig.3 Water vapor transmission rates of the PET, hybrid films (SS, ST125) and PVDC

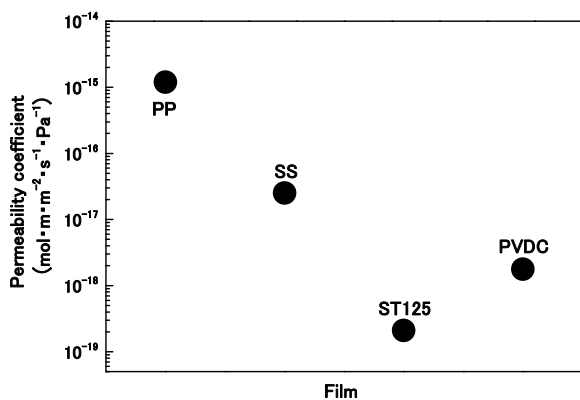


Fig.4 Oxygen permeability coefficients of the PP, hybrid films (SS, ST125) and PVDC

かわらず、透湿度はデンプンに比べて 1/10 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。

SS、ST125 のコーティング層の酸素透過係数と、PP、PVDC の酸素透過係数を Fig.4 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。また、求めた SS、ST125

の酸素透過係数はそれぞれ、 2.5×10^{-17} 、 $2.1\times 10^{-19} \text{ mol}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ であり、ST125 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 赤外吸収スペクトル

トリカルバリル酸無添加の SS、最も水蒸気バリア性に優れた ST125、トリカルバリル酸について、波数 4000cm^{-1} から 700 cm^{-1} までの赤外吸収スペクトルを Fig5(A)に、波数 2100cm^{-1} から 1500 cm^{-1} までの赤外吸収スペクトルを Fig5(B)に示す。

Fig5(B)の波数 1700 cm^{-1} 付近に注目すると、トリカルバリル酸には 1726cm^{-1} 、 1707cm^{-1} に 2 つの吸収ピークが存在し、それぞれ単量体、二量体の C=O 伸縮振動の吸収ピークであると考えられる⁹⁾。トリカルバリル酸を含まない SS ではそのようなピークは見られず、一方 ST125 では 1709cm^{-1} にピークが 1 つ見られた。既報のデンプンをクエン酸により架橋した膜では、本測定と同様に、 1700cm^{-1} 付近にクエン酸単体の場合とは異なる吸収ピークが 1 つ存在し、これは主として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 伸縮振動の吸収であると考えられている^{3), 10)}。クエン酸とトリカルバリル酸の分子構造が類似していることから、この ST125 の 1709 cm^{-1} のピークも、主にトリカルバリル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 伸縮振動の吸収によるピークで

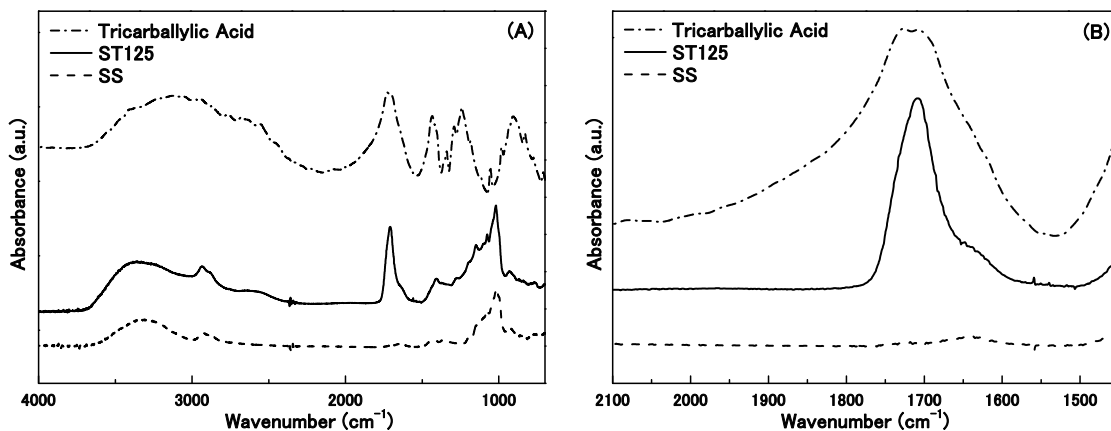


Fig.5 FT/IR spectra of the hybrid films (SS, ST125) and the Tricarballic Acid
 (A) FT/IR spectra between 4000cm⁻¹ and 700cm⁻¹
 (B) FT/IR spectra between 2100cm⁻¹ and 1500cm⁻¹

あると考えられる。以上のことからトリカルバリル酸を添加した ST125 ではデンプンとトリカルバリル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

SS と ST125、デンプンの 65°C から 800°C 間の DTA 曲線を Fig6(A)に、400°C ~ 700°C 間の

DTA 曲線を Fig6(B)に示す。

Fig.6(B)の 450°C ~ 700°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.6(B)の DTA 曲線に注目すると、デンプンに比べ SS、ST125 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 SS では耐熱性に優れたシリカを導入し、

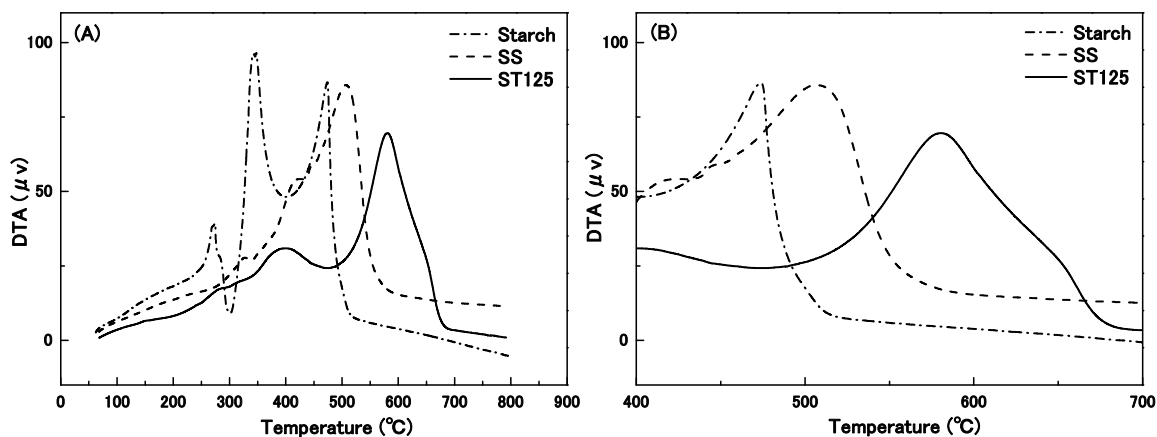


Fig.6 Thermal behaviors of the starch and hybrid films (SS, ST125)
 (A) DTA curves between 65°C and 800°C
 (B) DTA curves between 400°C and 700°C

シリカ骨格がデンブンプンを取り囲むことにより、
 燃焼温度が上昇し、また ST125 ではシリカの
 導入に加え、トリカルバリル酸の添加により
 トリカルバリル酸のカルボキシル基とデンブ
 ンプンのヒドロキシル基の間で脱水縮合により架
 橋反応がおこり、デンブンプンが高分子量化され
 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/デンブンプンハイ
 ブリッド膜中にトリカルバリル酸により架橋
 構造が導入されたことが示唆された¹¹⁾。

3.4 架橋剤の比較

これまでに架橋剤としてクエン酸をデン
 ブンプン添加量に対し 50、75、100、125、150wt%
 添加した膜(SC50、SC75、SC100、SC125、
 SC150)を作製し、その水蒸気バリア性につい
 て報告した。既報³⁾では架橋温度は 65°Cであ
 ったが、本報では架橋温度を 80°Cとした。Fig.7
 にクエン酸を用いて作製した膜のコーティン
 グ層の透湿度を、Fig.8 にトリカルバリル酸を
 用いて作製した膜のコーティング層の透湿度

を示す。クエン酸を用いた膜で、最も優れた
 水蒸気バリア性を示したのは、クエン酸をデ
 ンブンプン添加量に対し 75wt%添加した膜(SC75)
 であり、そのコーティング層の透湿度(膜厚
 25 μ m換算)は、4.9 g \cdot m⁻² \cdot day⁻¹であった。一方、
 トリカルバリル酸を用いた膜で、最も優れた
 水蒸気バリア性を示したのは、トリカルバリ
 ル酸をデンブンプン添加量に対して 115wt%添加
 した膜(ST125)であり、そのコーティング層の
 透湿度(膜厚 25 μ m換算)は 5.6 g \cdot m⁻² \cdot day⁻¹であ
 った。したがって、クエン酸を用いて作製し
 た膜(SC75)の方が、トリカルバリル酸を用い
 て作製した膜(ST125)よりも、少量の添加量で
 優れた水蒸気バリア性を示した。その理由は、
 架橋剤の分子構造の違い、つまり分子内のヒ
 ドロキシル基の有無によると考えられる。ク
 エン酸は分子内にヒドロキシル基を有してお
 り、これは一部のカルボキシル基と共にシリ
 カやデンブンプンと水素結合をする¹²⁾ことで、ク
 エン酸がシリカ、デンブンプン中に均一に分散し、
 架橋反応がおこる確率は高くなると考えられ

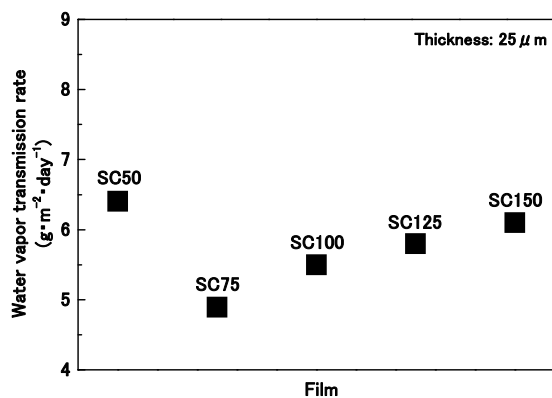


Fig.7 Water vapor transmission rates of the hybrid films (SC50, SC75, SC100, SC125, SC150)

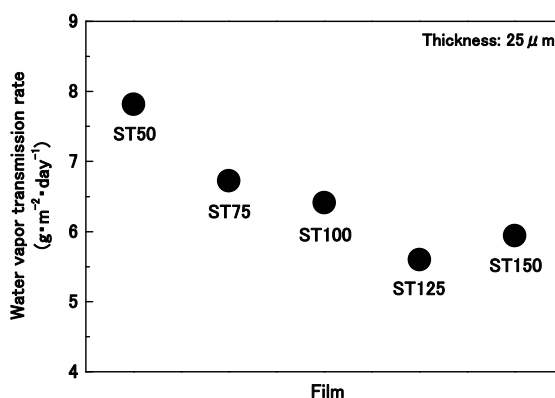


Fig.8 Water vapor transmission rates of the hybrid films (ST50, ST75, ST100, ST125, ST150)

る。一方、トリカルバリル酸は分子内にヒドロキシル基を有しておらず、カルボキシル基がシリカやデンプンと水素結合することで、シリカ、デンプン中に分散すると考えられる。そのため、トリカルバリル酸 1 分子のうち、デンプンと架橋するカルボキシル基の数はクエン酸と比較して減少し、水蒸気バリア性の向上には、クエン酸に比べより多くの添加量が必要であったと考えられる。また、架橋剤 1 分子において抑制できるデンプンの膨潤はクエン酸の方が多いため、透湿度は、SC75の方がST125よりも低くなったと考えられる。

4. 結論

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。架橋剤としてトリカルバリル酸を用いた膜で最も優れた水蒸気バリア性を示したのは、デンプン添加量に対してトリカルバリル酸を115wt%添加した膜(ST125)であった。赤外吸収スペクトルよりデンプンとトリカルバリル酸がエステル結合していることが明らかとなった。示差熱分析曲線では、トリカルバリル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からトリカルバリル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。また、架橋剤としてトリカルバリル酸、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少量の添加量で優れた水蒸気バリア性を示し

た。これは、クエン酸のヒドロキシル基が、クエン酸をシリカ、デンプン中へ分散させることで、デンプンの膨潤を効率良く抑制できるからであると考えられた。以上より、架橋剤中のヒドロキシル基が架橋剤の分散性を向上することが示唆された。

5. 謝辞

本研究の一部は、(独) 科学技術振興機構 研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) フィージビリティスタディ【FS】ステージ 探索タイプによるものである。

<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) 金澤未祐、畑あゆみ、蔵岡孝治、日本包装学会誌、21(5), 363-369(2012)
- 4) B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, A. A. Entezami, *Industrial Crops and Products*, 33, 229-235(2011)
- 5) 仲川 勤、“包装材料のバリアー性の科学” 日本包装学会、p70(2003)
- 6) 葛良忠彦、“機能性包装入門”日刊工業新聞社、p44(2002)
- 7) I.Arvanitoyannis, E.Psomiadou,A. Nakayama, *Carbohydrate Polymers*, 31, 179-192(1996)

- 8) M. Martin-Polo, C. Mauguin, A. Voilley,
J.Agric.Food Chem.40, 407-412(1992)
- 9) Z. Mao, C.Q.Yang, Journal of Applied
Polymer Science, 81, 2142-2150(2001)
- 10) R.Shi,Z.Zhang,Q.Liu,Y.Han,L.Zhang,D.
Chen,W.Tian, Carbohydrate Polymers,
69, 748-755(2007)
- 11) 木下侑亮、芦原宏、橋本有史、蔵岡孝治、
日本包装学会誌、20(6), 493-500(2011)
- 12) Y.Jiugao, W.Ning, M. Xiaofei,
Starch/Stärke, 57, 494-504(2005)

(原稿受付 2013年6月24日)

(審査受理 2013年9月2日)