

シリカ/キトサン 有機 - 無機ハイブリッドガスバリア膜の作製

山本 梨紗子*、蔵岡 孝治*

Preparation of Silica/Chitosan Organic-inorganic Hybrid Gas Barrier Membrane

Risako YAMAMOTO* and Koji KURAOKA*

ゾル-ゲル法により、シリカ/キトサン有機-無機ハイブリッドガスバリア膜を作製した。作製した膜では TMOS、GPTMOS のモル比が 0.8:0.2 の時、最も優れた酸素バリア性を示した。FT/IR 測定の結果から、キトサンのアミノ基と GPTMOS のグリシドキシ基が開環反応していることが分かった。また、示差熱/熱重量測定では、キトサン特有の発熱ピークがより高温側へシフトしたことから、有機成分であるキトサンと、無機成分であるシリカ成分が分子レベルでハイブリッド化していることが示唆された。

Silica/chitosan organic-inorganic hybrid gas barrier membranes with cross-linked structures were prepared by sol-gel method. Molar ratios of tetramethoxysilane (TMOS): 3-glycidoxypolytrimethoxysilane (GPTMOS) and chitosan contents in the hybrid membrane were investigated. The hybrid membrane prepared with TMOS: GPTMOS=0.8:0.2 (molar ratio) was found to be optimum for oxygen barrier property. The result of Fourier transform infrared spectroscopy showed that ring-opening reaction occurred between amino group of chitosan and glycidoxy group of GPTMOS. The peak of the hybrid membrane in DTA curve shifted to higher temperature than that of chitosan. From the results, it was suggested that the silica ingredient and chitosan were hybridized at the molecular level.

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、キトサン、生分解性

Keywords : organic-inorganic hybrid, sol-gel method, gas barrier, silica, chitosan, biodegradability

1. 緒言

ガスバリア膜とは、酸素や水蒸気を遮断して製品を保護する機能を有した膜のことであ

り、主に包装材料として、食品の保存や医療品の保管などに利用されている。現在汎用されているプラスチック材料には、ポリエチレ

*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)

ン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、およびポリ塩化ビニリデン(PVDC)などが挙げられるが、これらの材料は主に安価な石油を原料としているため、環境における分解速度が遅く、貯留速度が著しく速い¹⁾。したがって、処理を行う際には焼却あるいはリサイクルをする必要があるが、これらの材料は焼却すると温室効果ガスである二酸化炭素を大量に発生し、リサイクル時にはコストやリサイクルに伴う2次的な環境負荷の問題が生じている。

このような背景から、最近では、生分解性材料が注目されている¹⁾。生分解性材料は、自然界に存在する微生物により分解される特性を持つ。その中でも天然高分子を用いた生分解性材料は、バイオマス材料に位置づけられる²⁾。バイオマス材料は、原料が安価で容易に入手しやすく、その安全性から、医学や包装材料など幅広い分野で利用される可能性をもつ。この生分解性材料を用いることで、従来の材料を廃棄する際に、焼却することで生じていた、多くの二酸化炭素の排出を防ぎ、また焼却できない材料がそのままの形で自然界に残り続けるのを防ぐことができる。これらのことから、生分解性材料を用いてガスバリア膜を作製することは環境保全に非常に有用である。

そこで、我々は天然高分子の中でガスバリア性を持ち、さらに抗菌、防臭性をもつキトサンに注目した。キトサンはエビやカニの甲羅を原料として生産される天然高分子である。

エビやカニの甲羅は水産加工場の廃棄物として、集中的かつ大量に放出されているため、資源化には最適²⁾だが、耐湿性や耐久性に問題がある。

このような問題を解決するため、これまで、キトサンにエチルシリケート40を複合化することで機械的特性を向上し、気体の選択透過性について調査した研究³⁾や、キトサンと3官能金属アルコキシドを有するシリカをハイブリッド化させることでキトサンの膨潤性を改善した研究⁴⁾がある。

本論文では、優れた性能を有したガスバリア膜の作製を目的として、ゾル-ゲル法により有機成分にキトサン、無機成分には地殻中に最も多く存在する成分であるシリカを用いた、有機部分は生分解性を示し、無機部分は残存しても地殻構成主成分であるシリカであるために環境影響が少ない有機-無機ハイブリッドガスバリア膜を作製した。本研究では、既報の複合膜³⁾やハイブリッド膜⁴⁾よりもさらに密な構造を形成させるために、シリカ成分として、3官能金属アルコキシドと4官能金属アルコキシドを用いた。ここでは、作製した膜の酸素バリア性や耐熱性など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。蒸留水と、触媒として酢酸を室温にて15分間攪拌し、キトサン(chitosan10、和光純薬工業)を添加し室温

で1時間攪拌、溶解した。その後、室温にて15分間攪拌したテトラメトキシシラン (TMOS、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、信越化学工業)と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)の混合溶液を添加し室温で3時間攪拌を行い、ゾルを調製した。調製後、スピコーター(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コートし、65°Cで12時間焼成することにより製膜した。プラスチックフィルム基材として、ポリプロピレン(PP)(RX18、膜厚 70 μm 、 ϕ 60mm、東セロ)を用いた。作製したゾルの組成を Table1 に示す。このときのキトサン添加量は、金属アルコキシド (TMOS と GPTMOS) の総重量に対する wt%である。

2.2 物性評価

作製した膜の酸素バリア性を評価するため、酸素透過率測定を行った。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

器を用い、温度は 40°C、相対湿度は 0%とした。また、膜の分子構造を明らかにするために、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 4 cm^{-1} 、積算回数 30 回とした。さらに、材料の耐熱性およびその熱分解挙動を評価するために示差熱/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°C、昇温速度 10°C/min とした。

3. 結果と考察

3.1 酸素バリア性

キトサン添加量を 70wt%に固定し、TMOS、GPTMOS のモル比率を Table1 の組成で変化させた膜を作製し、酸素透過率測定を行った。Fig.1 に作製した膜の酸素透過率を示す。作製した膜では TMOS、GPTMOS のモル比が

Table1 The sol composition of the samples (molar ratio)

Sol	Sol compositions (molar ratio)				
	TMOS	GPTMOS	H ₂ O	CH ₃ COOH	Chitosan
G0-70	1.0	0.0	400	0.6	70wt%Alkoxides
G1-70	0.9	0.1			
G2-70	0.8	0.2			
G3-70	0.7	0.3			
G4-70	0.6	0.4			
G5-70	0.5	0.5			

0.8:0.2 である G2-70 が最も優れた酸素バリア性を示した。この組成では、シリカとキトサンの分散性が良好であり間隙が少なく、酸素バリア性が向上したと考察できる。

本論文ではキトサンのアミノ基と、シリカ成分である GPTMOS のグリシドキシ基を開環反応させることでシリカ中にキトサンを分散させる事を行った。ここで、G0-70 はこの開環反応に関わる GPTMOS を含まず、グリシドキシ基を有していないことから、シリカとキトサンのヒドロキシル基による水素結合が存在していると考えられる。また、G1-70 から G5-70 までのサンプルは GPTMOS を含むため、この水素結合に加え、GPTMOS のグリシドキシ基とキトサンのアミノ基による開環反応が加わり、より緻密な膜を形成していると考えられる。一方、G5-70 は G2-70 より GPTMOS の添加割合が高い。GPTMOS は 3 官能金属アルコキシドで長鎖のグリシドキシ基を有するため、4 官能金属アルコキシドである TMOS よりも分子径が大きい。G5-70 の酸素バリア性が低下した一因として、GPTMOS 分子がキトサン分子鎖間距離を広げ、膜構造内における間隙を増大させたことが考えられる。

G2-70、PP、PET とポリ塩化ビニリデン (PVDC) の酸素透過係数を Fig.2 に示す。作製した膜の中で最も優れた酸素バリア性を示した G2-70 の酸素透過係数は $1.0 \times 10^{-18} (\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$ であり、PVDC よりも優れた酸素バリア性を示した。

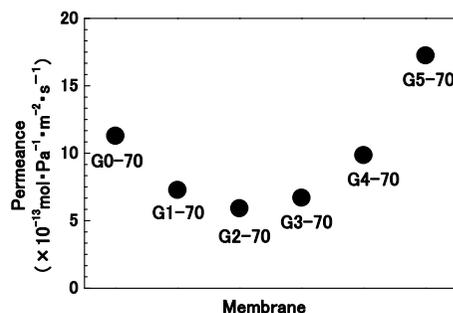


Fig.1 Oxygen permeance of the hybrid Membranes (G0-70,G1-70,G2-70,G3-70,G4-70,G5-70)

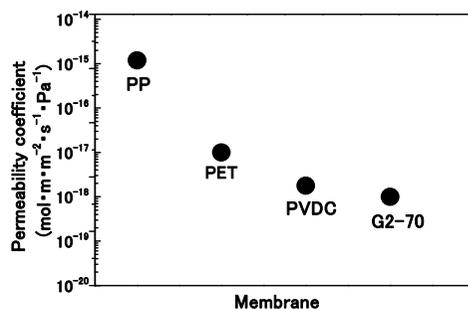


Fig.2 Oxygen permeability coefficient of the hybrid membrane (G2-70),PP,PET and PVDC

3.2 赤外吸収スペクトル(FT/IR)

Fig.3 に波数 $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 、Fig.4 に波数 $1800 \text{ cm}^{-1} \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ における G2-70 とキトサンの赤外吸収スペクトルを示す。Fig.3 に観察される波数 $3600 \text{ cm}^{-1} \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は O-H、N-H の伸縮振動のピークである。また、 2800 cm^{-1} 付近は CH_2 伸縮振動、 1425 cm^{-1} 付近は CH_2 変角振動を示す。特に後者の CH_2 変角振動は主に多糖の立体配座に起因するとされている⁵⁾。Fig.4 に注目すると、波数 $1660 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は一級アミドによる振動⁶⁾ (アミド I 振動) であり、これはキトサン中に残存したキチン由来のピークと考えら

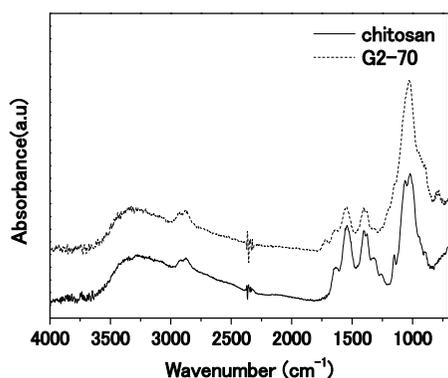


Fig.3 FT/IR spectra between 4000cm⁻¹ and 900cm⁻¹

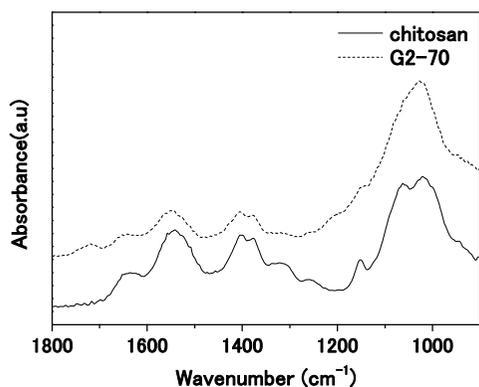


Fig.4 FT/IR spectra between 1800cm⁻¹ and 900cm⁻¹

れる(本研究で用いたキトサンは脱アセチル化度 80%)。また、1550 cm⁻¹ 付近のピークはアミノ基の N-H 変角振動である⁴⁾。

この 1550 cm⁻¹ の N-H 変角振動による吸光度(A_{NH_2})と 1640 cm⁻¹ のアミド I 振動による吸光度($A_{\text{amide I}}$)の比($A_{\text{NH}_2}/A_{\text{amide I}}$)を求めると、キトサンが 1.83、G2-70 が 1.64 であり、G2-70 はキトサンと比較すると吸光度の値は小さくなった。これは G2-70 では、キトサンのアミノ基と GPTMOS のグリシドキシ基が開環反

応し、キトサンのアミノ基が減少したためであると考察できる。

また、1200cm⁻¹~1000 cm⁻¹ はキトサン特有の C-O-C のピークであるが、G2-70 では Si-O-Si の 1150cm⁻¹~1020 cm⁻¹、Si-O-C の 1100cm⁻¹~1000 cm⁻¹ のピーク⁴⁾が C-O-C のピークと重複している⁷⁾と考えられる。

3.3 示差熱/熱重量(TG/DTA)

G2-70 とキトサンの TG 曲線を Fig.5 に、DTA 曲線を Fig.6 に示す。Fig.5 の TG 曲線から、100℃付近でキトサンの重量減少が観察できる。キトサンは吸水性をもつ事が知られているため、この重量減少はキトサンに含まれていた水分の蒸発のためと考えられる。また、キトサンの 250℃~470℃間の急激な重量減少が G2-70 では緩和され、耐熱性の向上が見られた。次に、Fig.6 の DTA 曲線に注目すると、主にキトサンには 2 つの発熱ピークが観察される。300℃付近は、キトサンの主鎖の分解による発熱ピーク、500℃付近は残りの有機物の分解による発熱ピークである⁸⁾とされる。これらのピークは G2-70 ではより高温側へとシフトしており、キトサンの 300℃のピークは G2-70 の 420℃へ、500℃のピークは 550℃へ移動している。これはキトサンと比較すると G2-70 は耐熱性に優れたシリカを導入したことで、燃焼温度が上昇したと考察できる。また、100℃付近で見られるキトサンの吸熱ピークが、G2-70 では観察できないことから、吸水性が改善されたと考えられる。

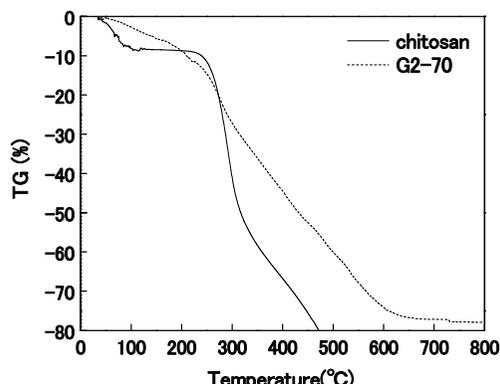


Fig.5 TG curves of G2-70 and chitosan

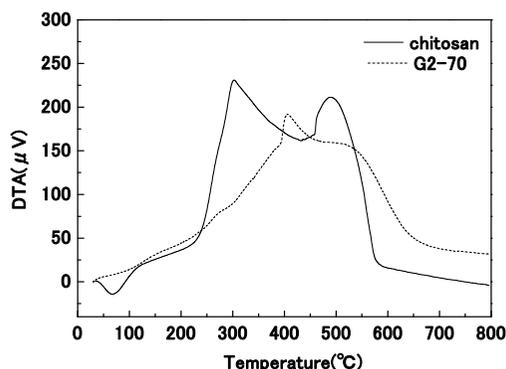


Fig.6 DTA curves of G2-70 and chitosan

以上の結果より、キトサンと比較して G2-70 の耐熱性は向上したと考察できる。また、シリカと有機高分子の分子レベルでのハイブリッド化による耐熱性向上はこれまでも報告されており^{9)~11)}、G2-70 ではキトサンとシリカが分子レベルでハイブリッド化されたことが示唆された。

4. 結論

シリカ/キトサン有機-無機ハイブリッドガスバリア膜を作製した。作製した膜は、TMOS:GPTMOSの比を0.8:0.2とした膜が最も優れた酸素バリア性を示した。FT/IR 測定より、キトサンのアミノ基と GPTMOS のグリシドキシ基が反応していることが明らかになった。TG 曲線では、作製した膜の重量減少が改善したことから、耐熱性が向上し、DTA 曲線では、キトサン特有の発熱ピークがより高温側へシフトしたことから、有機成分であるキトサンと、無機成分であるシリカ成分が分子レベルでハイブリッド化していることが示唆された。

<参考文献>

- 1) 辻秀人、“生分解性高分子材料の科学”、コロナ社、p1-3 (2002)
- 2) 矢吹稔、“キチン、キトサンのはなし” 技報堂出版、p1-3,5(5)(2000)
- 3) Y. Mizushima, Journal of Non-Crystalline Solids, 144, 305-307(1992)
- 4) Y. Liu, Y. Su, J. Lai, Polymer, 45,6831-6837(2004)
- 5) K.V. Harish Prashanth, F.S. Kittur, R.H. Tharanathan, Carbohydrate Polymers, 50, 27-33(2002)
- 6) B. Focher, A. Naggi, G. Torri, A. Cosani& M. Terbojevich, Carbohydrate Polymers, 17,97-102(1992)
- 7) M. Hsiao, T. Tung, C. Hsiao, D. Liu, Carbohydrate Polymers, 89,632-639(2012)

- 8) Y. Wang, Z. Jiang, H. Li, D. Yang,
Chemical Engineering and Processing, 49,
278-285(2010)
- 9) 畑あゆみ、蔵岡孝治、日本包装学会誌、
18(6), 401-406(2009)
- 10) 木下侑亮、蔵岡孝治、日本包装学会誌、
20(6), 493-500(2011)
- 11) 金澤未祐、蔵岡孝治、日本包装学会誌、
21(5), 363-369(2012)
- 12) 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), 135-140(2007)

(原稿受付 2013年12月27日)

(審査受理 2014年3月14日)

シリカ/キトサン有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の作製

