

架橋構造を導入したシリカ/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 Membranes with Cross-linked Structure

Risako YAMAMOTO* and Koji KURAOKA*

架橋構造を導入したシリカ/キトサン有機-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酸素バリア性及び水蒸気バリア性を示したのは、キトサンに対してクエン酸を 100wt% 添加した膜(CA-100)であった。FT/IR 測定により、CA-100 の分子構造の解析を行った。また、示差熱分析曲線では、300°C 付近のキトサンの主鎖の分解による発熱ピークが、クエン酸を添加した膜ではより高温側(570°C 付近)にシフトしたことから、クエン酸によりキトサンに架橋構造が導入されたことが示唆された。

Silica/chitosan organic-inorganic hybrid gas barrier membranes with cross-linked structures were prepared by sol-gel method using silicon alkoxides, chitosan, and citric acid as a crosslinking agent. The amount of citric acid was 100wt% by weight to chitosan was found to be optimum for oxygen and water vapor barrier properties. Fourier transform infrared spectroscopy was used to analyze the structures of the hybrid membrane (CA-100). The peak around 300°C ascribed to the degradation of the chitosan main chain in differential thermal analysis (DTA) curve shifted to higher temperature (570°C) by addition of citric acid. Therefore it was considered 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、キトサン、生分解性、クエン酸、架橋

Keywords : organic-inorganic hybrid, sol-gel method, gas barrier, silica, chitosan, biodegradability, 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、食品や医療分野の包装材料として使用されており、酸素や水蒸気などから製品を保護する機能を有している。現在汎用されているガスバリア膜は主にプラスチック材料であり、石油などの化石資源を原料としているため、資源の枯渇問題や、使用済み包装廃棄物の処理に伴う環境への負荷が懸念されている。このような背景から、微生物により分解される天然高分子を用いたガスバリア膜の開発を行うことは環境保全に非常に有用である。そこで本研究では、天然高分子の中でガスバリア性を持ち、さらに抗菌性、生体適合性を有するキトサンに注目した。キトサンはエビやカニの甲羅から得られる成分であり、これらは水産加工場の廃棄物として大量に排出されているため、資源化には最適¹⁾であるが、耐湿性や耐久性に問題があるため、単独での使用は困難であった。

このような問題を解決するために、これまでに我々は、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、無機成分として耐久性や耐熱性に優れ、地殻中に最も多く存在する成分であるシリカを用いて、分子レベルでハイブリッド化させた膜を作製し、その酸素バリア性や耐熱性などの膜特性について、報告した²⁾。本報では、さらにキトサンの膨潤を抑制するために架橋剤を用いて、分子内に架橋構造を導入することで、優れた水蒸気バリア性を有する膜の作製を目指した。

これまでに、ゼラチン、キトサンのアミノ基

とグルタミン酸、アスパラギン酸のカルボキシル基を結合させることにより、フィルムの引張り強度を向上させた研究³⁾や、キトサンのアミノ基とジカルボン酸(グルタミン酸、コハク酸)のカルボキシル基をアミド結合させ、外傷用医療材料の応用を検討した研究⁴⁾、また毛織物の保護を目的として、キトサンにクエン酸を架橋させた研究⁵⁾などが報告されている。本研究では、トリカルボン酸であり、かつ環境や人体に無害であるクエン酸を架橋剤として用いた有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の作製を行い、そ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、触媒として酢酸を室温にて 15 分間攪拌し、キトサン(LLWP、脱アセチル化度 80%、キミカ)を添加し室温で 1 日攪拌、溶解した。その溶液を、PP シリンジフィルター(細孔径 0.45 μ m)を用いて濾過した後、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)、との混合溶液を添加し室温で 3 時間攪拌を行った。そこへ架橋剤としてクエン酸(CA、和光純薬工業)を添加し、室温で 1 時間攪拌を行い、ゾルを調製した。調製後、スピンコーター(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 750rpm、30 秒間の条件でスピコートし、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、酸素透過測定を行う際にはポリプロピレン (PP)(RX18、膜厚 70 μ m、東セロ)を用い、透湿度測定を行う際にはポリエチレンテレフタレート (PET)(S-25、膜厚 25 μ m、ユニチカ)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%、クエン酸添加量はキトサン添加量の総重量に対する wt%である。

2.2 物性評価

作製した膜の酸素、水蒸気バリア性を評価するため、酸素透過測定、透湿度測定を行った。酸素透過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。

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、温度は 40°C、相対湿度は 90%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。FT/IR 測定、TG/DTA 測定では、調製したゾルをシャーレに移し、コーティング時と同じ温度条件で焼成した材料を測定サンプルとして用いた。

Table1 The sol composition of the samples (molar ratio)

Sol	Sol compositions (molar ratio)					
	TMOS	GPTMOS	H ₂ O	CH ₃ COOH	Chitosan	CA
CA-0	0.8	0.2	400	0.6	70wt%Alkoxides	0wt%Chitosan
CA-80						80wt%Chitosan
CA-90						90wt%Chitosan
CA-100						100wt%Chitosan
CA-110						110wt%Chitosan
CA-120						120wt%Chitosan

* Chitosan は Alkoxides に対する wt%、CA は Chitosan に対する wt%

3. 結果と考察

3.1 酸素バリア性

クエン酸をキトサン添加量の総重量に対して0wt%、80wt%、90wt%、100wt%、110wt%、120wt%と Table1 の組成で変化させた膜を作製し、酸素透過測定を行った。クエン酸添加量が80wt%未満の場合は、クエン酸添加後にゾルが白濁したため成膜していない。この白濁は、pH4.3~7.6 の領域ではクエン酸とキトサンの間に静電引力相互作用が働くこと⁶⁾に起因していると考えられる。Table1 のサンプル CA-0、CA-80、CA-120 のゾル作製後の pH はそれぞれ 5.0、4.0、3.5 であった。

Fig.1 に作製した膜の酸素透過率を示す。作製した膜では、クエン酸添加量が100wt%である CA-100 が最も優れた酸素バリア性を示した。CA-80 から CA-100 まではクエン酸添加量の増加に伴い、酸素バリア性は向上したが、CA-110、CA-120 では酸素バリア性は低下した。

CA-100 に存在するキトサンのアミノ基、ヒ

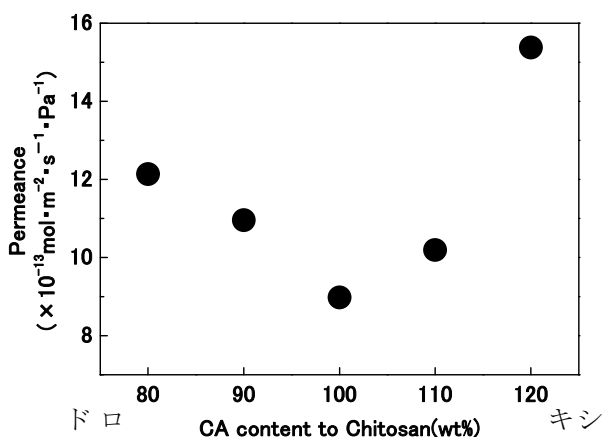


Fig.1 Oxygen permeance of the hybrid membranes (CA-80, CA-90, CA-100, CA-110, CA-120)

ル基を合計した数と、クエン酸のカルボキシル基の官能基の数は計算上ほぼ等しく、理想的に反応が進んだ場合、キトサンのアミノ基、ヒドロキシル基がクエン酸のカルボキシル基を介して共有結合し、架橋による緻密な構造が形成されると考えられる。

CA-110、CA-120 では、クエン酸が過剰に添加されているため、クエン酸1分子に存在するカルボキシル基3つ全てが架橋に使用されるわけではなく、架橋に携わらない未反応のカルボキシル基が存在する。この未反応のカルボキシル基及びクエン酸分子が、キトサンの分子鎖間距離を広げることで、構造内の間隙を増大させ、酸素バリア性が低下したと考えられる。また、基材 PP は疎水性であるため、CA-110、CA-120 のようにコーティング液の親水性が高くなる場合、PP 基材への濡れ性が低下することによる成膜性の悪化も酸素バリア性低下に影響していると考えられる。

Fig.2 にクエン酸添加量0wt%、100wt%のサンプル(CA-0,CA-100)のコーティング層の酸

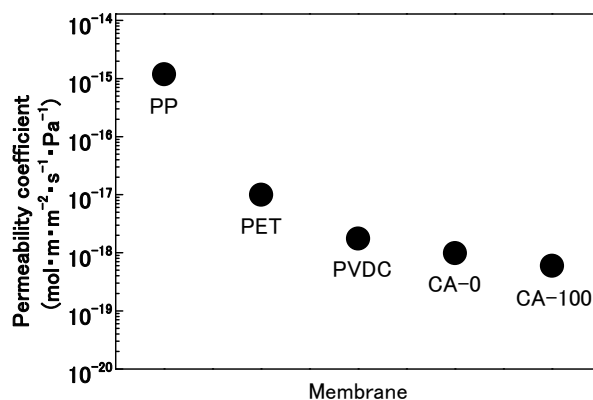


Fig.2 Oxygen permeability coefficient of the hybrid membranes (CA-0, CA-100), PP, PET and PVDC

素透過係数と、PP、PET、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)の酸素透過係数を示す。コーティング層の酸素透過係数は基材である PP と作製した膜の膜厚を測定し、多層膜全体の酸素透過率と作製した膜の酸素透過係数の関係式(式1)を用いて計算した。

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

式1⁷⁾のP、P_{Hy}、P_{PP}はそれぞれ多層膜全体、ハイブリッド膜、PPの酸素透過係数とし、L、L_{Hy}、L_{PP}はそれぞれ多層膜全体、ハイブリッド膜、PPの膜厚とした。CA-0、CA-100のコーティング層の膜厚は共に0.7 μ mであった。

Fig.2より、架橋剤を添加したCA-100は架橋剤無添加の膜CA-0よりも優れた酸素バリア性を有することが分かった。この結果から架橋剤を用い、キトサンに架橋構造を導入することで、より緻密な膜を形成し、酸素バリア性が向上したと考えられる。CA-0、CA-100の酸素透過係数は、それぞれ 1.0×10^{-18} 、 6.0×10^{-19} ($\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)であり、これらは、既存の膜であるPVDCの酸素透過係数の文献値⁸⁾ 1.7×10^{-18} ($\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)(25 $^{\circ}$ C)

よりも優れた酸素バリア性を示した。

3.2 水蒸気バリア性

酸素透過測定と同様に、Table1の組成で膜を作製し、透湿度測定を行った。Fig.3に作製した膜の透湿度を示す。作製した膜では、クエン酸添加量が100wt%の際に最も優れた水蒸気バリア性を示した。これは酸素バリア性において優れていた添加量と同等の値であり、

このときに最も密な分子構造を形成していると考えられる。

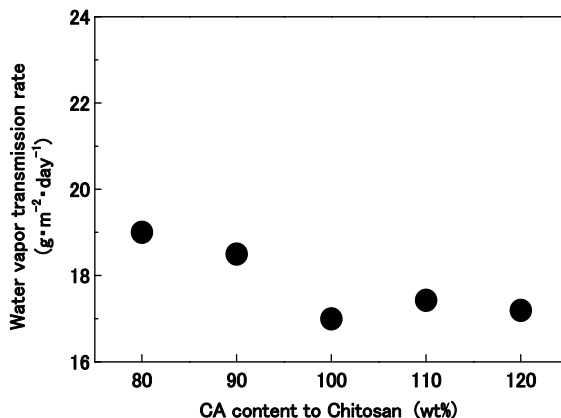


Fig.3 Water vapor transmission rates of the hybrid membranes (CA-80, CA-90, CA-100, CA-110, CA-120)

Fig.4に作製した膜(CA-100)のコーティング層の透湿度(膜厚25 μ m換算)と、PET、PP、PVDCとの比較を示す。コーティング層の透湿度は、基材であるPETと作製した膜の膜厚を測定し、式1と同様に計算を行った。CA-100のコーティング層の膜厚は0.1 μ mであった。このとき、水蒸気透過係数から膜厚が

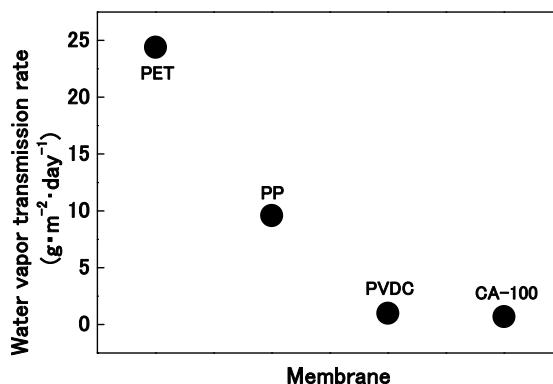


Fig.4 Water vapor transmission rates of the hybrid membranes (CA-100), PP, PET and PVDC

25 μm の時の透湿度を算出した。作製した膜 (CA-100) のコーティング層の透湿度 (膜厚 25 μm 換算) は、 $0.7\text{g}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}^{-1}$ であり、PVDC の透湿度の文献値⁹⁾ $1\text{g}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}^{-1}$ と同程度の優れた水蒸気バリア性を示した。

3.3 赤外吸収スペクトル (FT/IR)

Fig.5 に波数 $4000\text{cm}^{-1}\sim 700\text{cm}^{-1}$ におけるキトサン、CA-0、CA-100 の赤外吸収スペクトル、Fig.6 に波数 $1800\text{cm}^{-1}\sim 900\text{cm}^{-1}$ におけるキトサンと CA-100 の赤外吸収スペクトルの比較を示す。Fig.5 より、波数 $3600\text{cm}^{-1}\sim 3300\text{cm}^{-1}$ の吸収は O-H、N-H の伸縮振動、 1400cm^{-1} 付近は CH_2 変角振動を示す。キトサンにて観察される 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¹⁰⁾。また、CA-100 の 1710cm^{-1} のピークはクエン酸由来の C=O 伸縮振動を示す。Fig.6 における $1660\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の吸収はアミド I 振動¹¹⁾ である。このとき、キトサンの 1634cm^{-1} の吸収は、キトサン中に

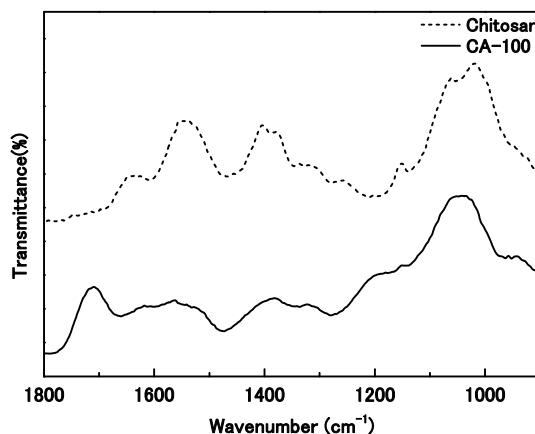


Fig.6 FT/IR spectra between 1800cm^{-1} to 900cm^{-1} (Chitosan and CA-100)

残存したキチン由来のピークであり、主に C=O の伸縮振動と N-H 変角振動、C-N 伸縮振動の合わさったものであると考えられる¹¹⁾。

キトサンの 1550cm^{-1} 付近のピークはアミノ基の N-H 変角振動¹²⁾ であり、CA-100 では、キトサンのアミノ基とクエン酸のカルボキシル基が反応し、このピークは減少したと考えられる。また、CA-0、CA-100 ではシリカによ

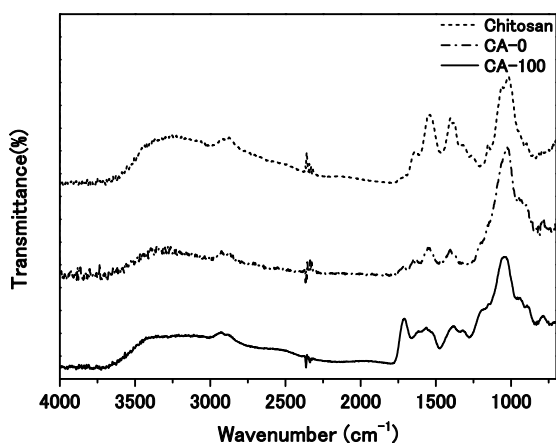


Fig.5 FT/IR spectra between 4000cm^{-1} to 900cm^{-1} (Chitosan, CA-0, CA-100)

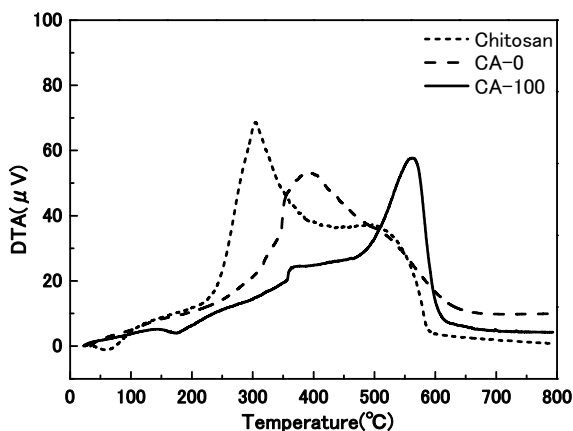


Fig.7 DTA curves of hybrid membranes (Chitosan, CA-0, CA-100)

る網目構造の形成を示す Si-O-Si の 1150 cm^{-1} ~ 1020 cm^{-1} 、Si-O-C の 1100 cm^{-1} ~ 1000 cm^{-1} のピーク¹²⁾がキトサン特有の C-O-C の 1200 cm^{-1} ~ 1000 cm^{-1} のピークと重複している¹³⁾と考察できる。以上のことから、CA-0、CA-100 には無機成分のシリカと有機成分のキトサンが存在していることが明らかになった。

3.4 示差熱分析 (DTA)

キトサン、CA-0、CA-100 の DTA 曲線を Fig.7 に、CA-100 と架橋剤であるクエン酸との DTA 曲線の比較を Fig.8 に示す。

Fig.7 のキトサンの DTA 曲線に注目すると、主に 2 つの発熱ピークが観察できる。300°C 付近は、キトサンの主鎖の分解による発熱ピーク、500°C 付近は残りの有機物の分解による発熱ピークである¹⁴⁾とされる。

まず、CA-0 に注目すると、キトサンにおいて観察される 300°C 付近の発熱ピークは、CA-0 においては 400°C 付近へと高温側に移

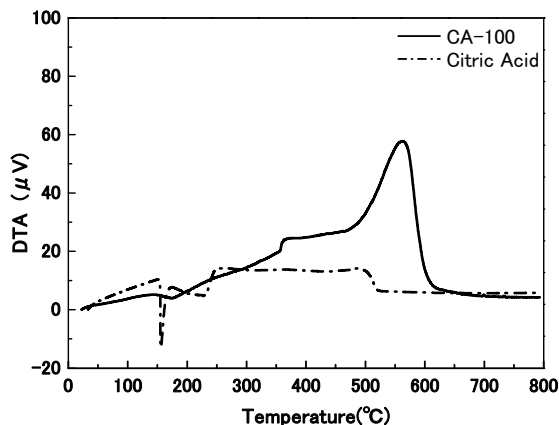


Fig.8 DTA curves of hybrid membranes (CA-100, Citric Acid)

動している。これは、CA-0 は、キトサンに無機成分であるシリカを導入し、シリカネットワーク中にキトサンを分散させたことで、キトサンの耐熱性が向上したためであると考察できる。

次に、CA-100 では 370°C 付近と、570°C 付近に発熱ピークが観察され、370°C 付近の発熱ピークは架橋構造が導入されていないキトサンに起因するものであると考えられる。一方、570°C 付近の発熱ピークはキトサンに架橋構造が導入されることにより耐熱性が向上し、キトサンの 300°C 付近、CA-0 の 400°C 付近のピークよりも、さらに高温側へ移動したと考えられる。これは架橋構造の導入により、キトサン主鎖の分解温度が上昇し、キトサンを高分子量化したためであると考察できる。以上の結果から、有機-無機ハイブリッド膜における架橋構造の導入が示唆された。

参考として、Fig.7 の CA-100 の DTA 曲線では 175°C 付近に吸熱ピークが観察されるが、Fig.8 から、これはクエン酸由来の吸熱ピークであり、また、キトサンの DTA 曲線では 100°C 付近に吸熱ピークが見られるが、これはキトサンが吸水性をもつことが知られているため、水の蒸発によるものであると考えられる。

4. 結論

架橋構造を導入したシリカ/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、クエン酸添加量がキトサン添加量に対して 100wt% 添加した膜が最も優れ

た酸素バリア性及び水蒸気バリア性を示した。赤外吸収スペクトル(FT/IR)測定より、CA-0、CA-100 には有機成分としてキトサンと無機成分としてシリカが存在していることが明らかになった。示差熱分析では、DTA 曲線の結果よりキトサン特有の発熱ピークがより高温側側にシフトしたことから、CA-100 に架橋構造が導入されたことが示唆された。

＜参考文献＞

- 1) 矢吹稔、”キチン、キトサンのはなし”、技報堂出版、p.1-3, 5(5)(2000)
- 2) 山本梨紗子、蔵岡孝治、日本包装学会誌、23(3), 195-201(2014)
- 3) H.Staroszczyk, K.Sztuka, J.Wolska, A.Wojtasz-Pajak, I.Kolodziejaska, *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 707-712(2014)
- 4) C.T.Tsao, C.H.Chang, Y.D.Li, M.F.Wu, C.P.Lin, J.L.Han, S.H.Chen, K.H.Hsieh, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 26(5), 519-536(2011)
- 5) S.H.Hsieh, Z.K.Huang, Z.Z.Huang, Z.S.Tseng, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 1999-2007(2004)
- 6) X.Z.Shu, K.J. Zhu, W.Song, *International Journal of Pharmaceutics*, 212, 19-28(2001)
- 7) 仲川勤、“包装材料のバリアー性の科学” 日本包装学会、p70(2003)
- 8) 仲川勉、中垣正幸編、“膜学入門”喜多見書房、p273(1985)
- 9) 葛良忠彦、“機能性包装入門”日刊工業新聞社、p44(2002)
- 10) K.V. H. Prashanth, F.S. Kittur, R.H. Tharanathan, *Carbohydrate Polymers*, 50, 27-33(2002)
- 11) B.Focher, A.Naggi, G.Torri, A.Cosani, M.Terbojevich, *Carbohydrate Polymers*, 17, 97-102(1992)
- 12) Y.Liu, Y.Su, J.Lai, *Polymer*, 45, 6831-6837(2004)
- 13) M.Hsiao, T.Tung, C.Hsiao, D. Liu, *Carbohydrate Polymers*, 89, 632-639(2012)
- 14) Y. Wang, Z. Jiang, H. Li, D. Yang, *Chemical Engineering and Processing*, 49, 278-285(2010)

(原稿受付 2014年 8月 28日)

(審査受理 2014年 11月 14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