

一般論文

シリカ/ポリヒドロキシウレタン 有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の作製とその膜特性

鶴見 達明^{*}、蔵岡 孝治^{*,**}、辻本 智雄^{***}、福岡 弘直^{***}

Preparation of Silica/Polyhydroxyurethane Organic-inorganic Hybrid Gas Barrier Membranes and its properties

Tatsuaki TSURUMI^{*}, Koji KURAOKA^{*,**}, Tomoo TSUJIMOTO^{***} and Hironao FUKUOKA^{***}

ゾルーゲル法を用いてシリカ/ポリヒドロキシウレタン有機-無機ハイブリッドガスバリア膜を作製した。作製した膜のうち最も優れた水蒸気バリア性を示したのは、ポリヒドロキシウレタンをアルコキシド総重量に対して 60wt% 添加した膜(P60)であった。示差熱分析曲線において、ポリヒドロキシウレタンより、作製した膜は発熱ピークがより高温側(400°C)で観察されることから、有機成分であるポリヒドロキシウレタンと無機成分であるシリカが分子レベルで均質に分散し、ハイブリッド化しているためであると考えられた。

In this study, organic-inorganic gas barrier membranes were prepared from silicon alkoxides with different molecular weights of polyhydroxyurethane (PHU) via sol-gel method. The membrane containing 60wt% PHU to silicon alkoxides showed the lowest water vapor transmission rate (WVTR). The peaks around 400°C of the hybrid membrane in differential thermal analysis (DTA) curve shifted to higher temperature than that of PHU. From the results, it was considered that the hybrid membrane was well dispersion of PHU and silica at the molecular level.

キーワード: 有機-無機ハイブリッド、ゾルーゲル法、ガスバリア、シリカ、ポリヒドロキシウレタン

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

^{*}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)

^{**}神戸大学先端膜工学センター

^{***}三菱ガス化学株式会社

1. 緒言

酸素、水蒸気などのガスの透過を妨げるガスバリア膜は、製品の性能・品質を維持する目的から、主に食品包装、医療品包装などの包装分野で用いられている。近年では、太陽電池や有機 EL をはじめとする電子機器など、食品包装分野で求められるバリア性よりも数桁厳しいとされているハイバリア性を有する材料が求められており¹⁾、国内外で活発に研究がなされている²⁾。ガスバリア膜として主に用いられているのは、プラスチックフィルムである。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おり、資源の枯渇の恐れや、二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスの排出が懸念されている。また、包装材料として使用されているので、一般生活に身近で、廃棄量も多いことから、使用済み包装廃棄物の処理も問題となっている。このような背景の中、環境低負荷であり、優れたガスバリア性を有する材料の開発が求められている。

そこで本研究では、二酸化炭素を原料として使用可能なポリヒドロキシウレタン (PHU) に注目した。主に有毒なホスゲンを用いて合成されるイソシアネートを使わず、ポリウレタンを合成することができるという利点があり、人体・環境に優しく³⁾、また、地球温暖化の原因の一つとされている二酸化炭素を原料として用いることは、地球環境の面から見ても有用であると考えられる。この方法を用いて合成されるポリウレタンは、側鎖にヒドロキシル基を持った構造となるため、水素結合により、耐薬品性、耐熱性が期待される^{4),5)}。また、ガスバリア性に関しては、ヒドロキシル基を有しているため乾燥環境においては、水素結合により緻密な膜となると考えられるので期待できる。しかし、通常の使用環境においては、存在する水蒸気によって膨潤し、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課題となっている。本研究室により、シリカとハイブリッド化することによって、ガスバリア性や耐熱性の向上が報告

Table 1 The sol composition of the sample (molar ratio)

Sol	Sol composition (molar ratio)					PHU
	TMOS	MIMS	H ₂ O	HNO ₃	MeOH	
P10						10wt% Alk oxides
P20						20wt% Alk oxides
P30						30wt% Alk oxides
P40						40wt% Alk oxides
P50	0.75	0.25	4	0.05	10	50wt% Alk oxides
P60						60wt% Alk oxides
P70						70wt% Alk oxides
P80						80wt% Alk oxides
P90						90wt% Alk oxides
P100						100wt% Alk oxides

されている^{7,8)}ことから、ガスバリア性の低下の原因となっている PHU の膨潤を抑制するために、ゾルーゲル法を用いて PHU を有機成分、シリカを無機成分として分子レベルでハイブリッド化した膜を作製した。既報⁶⁾では、テトラメトキシシラン(TMOS)とメチルトリメトキシシラン(MTMS)を最適な割合で添加することで、酸素バリア性及び水蒸気バリア性が共に向上することが明らかとなった。本報では、TMOS と MTMS の添加割合を一定に保ち、PHU 添加割合を変化させたときの水蒸気バリア性と酸素バリア性への影響について報告する。

2. 実験

2.1 実験方法

ゾルーゲル法を用いて、有機-無機ハイブリッドガスバリア膜の作製を行った。まず、ポリヒドロキシウレタン(PHU、三菱ガス化学)、メタノール、蒸留水、触媒として硝酸を混合し 30 分間攪拌した。あらかじめ室温にて 15 分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)とメチルトリメトキシシラン(MTMS、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、信越化学工業)の混合溶液を添加し、更に室温で 4 時間攪拌を行いゾルの完成とした。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、スピコータ(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コートし、80°Cで 12 時間焼成することにより製膜した。なお酸素透過率測定を行う場合は基材としてポリプロピレン

(PP)(RX18、膜厚 70 μm 、 ϕ 70mm、東セロ)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 μm 、 ϕ 90mm、ユニチカ)を用いた。作製したゾルの組成を Table 1 に示す。なお、TMOS、MTMS の添加割合は既報⁶⁾で最も優れた酸素バリア性を示した割合である、モル比で 0.75、0.25 とした。

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(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°C、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。また、作製した膜を熱分解挙動から検討するために、示差熱/熱重量(TG/DTA)測定装置(TG/DTA6300、セイコーインスツル)による測定を行った。測定範囲は 80°C~800°C、昇温速度 10°C/min とした。

3. 結果と考察

3.1 水蒸気バリア性および酸素バリア性の評価

Table 1 に示したように、PHU 添加割合をアルコキシド総重量に対して 10~100wt%とした膜 (P10~P100) を作製し、透湿度測定及び酸素透過率測定を行った。Fig. 1 に作製した膜のコーティング層の透湿度、Fig. 2 に酸素透過係数を示す。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。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。作製した膜は、基材として PET を使用し、膜厚を測定した。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。また、作製した膜のコーティング層の酸素透過係数は、水蒸気透過係数を算出した時と同様に(式 1)の関係式を用いてそれぞれ求めた。測定した P10~P100 の膜厚はそれぞれ、PET 基材の場合(透湿度測定時)は 1.0、1.0、1.1、1.1、1.3、1.3、1.4、1.7、1.9、2.1 μm であり、PP 基材の場合(酸素透過率測定時)は 1.2、1.2、1.2、1.3、1.3、1.3、1.4、1.3、1.5、1.6 μm であり、PHU のみの膜である PHU100 は 5.0 μm であった。

Fig. 1 より作製した膜において、PHU 添加量が増加するに従い、水蒸気バリア性は向上

した。PHU 添加量がアルコキシド総重量に対して 60wt%の時に最も優れた水蒸気バリア性を示し、更に PHU 添加量が増加すると、水蒸気バリア性は低下していく傾向を示した。PHU 添加量が P60 と比べて少ない P10~P50 の膜においては、有機成分の増加に伴い、膜が緻密となり、透湿度が低下したと考えられる。一方、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) においても親水性を示すビニルアルコールの割合が増加することによって透湿度が低下すること^{9), 10)}と同様に、PHU 添加量が過剰な場合は、ヒドロキシル基が増加することによって親水性となり、水蒸気により膨潤しやすくなったため、水蒸気バリア性は低下したと考えられる。

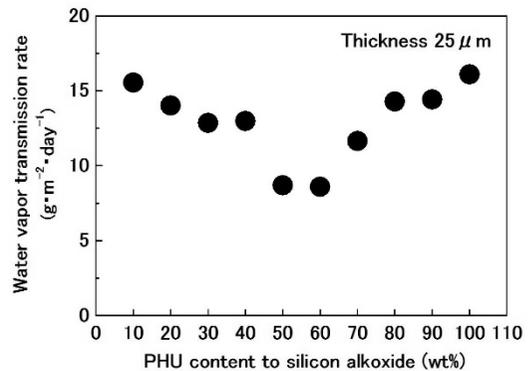


Fig.1 Water vapor transmission rate of the membranes (P10~P100)

Fig. 2 に作製した膜の酸素透過係数を示す。PHU 添加量の増加に伴い、酸素バリア性は向上し、作製した膜のうち、PHU 添加量がアルコキシド総重量に対して 100wt%のとき、最も優れた酸素バリア性を示した。酸素透過測定を行っている湿度 0%の条件においては、PHU

添加量が増加すると水素結合により緻密な膜となる。このため酸素の拡散が抑制され、酸素透過係数が低くなったと考えられる。

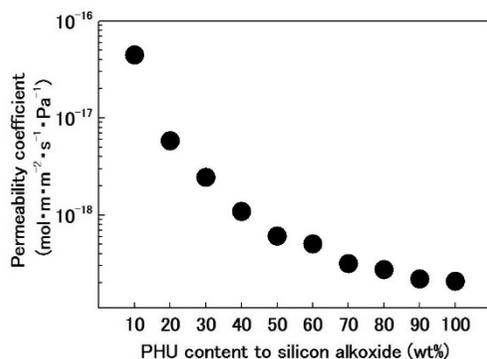


Fig.2 Oxygen permeability coefficient of the membranes (P10~P100)

作製した膜のうち、Fig. 3に最も水蒸気バリア性に優れた P60 のコーティング層の透湿度(膜厚 25 μ m 換算)と、PET、PVDC の透湿度を示す。既存の高分子と比較すると、P60 の透湿度 8.6g·m²·day⁻¹は PVDC の透湿度の文献値 1g·m²·day⁻¹¹²⁾と同じオーダーの値となった。ハイブリッド化していない PHU100 の膜では透湿度は 90 g·m²·day⁻¹であったので大幅に水蒸気バリア性は向上した。

また、最も酸素バリア性に優れた P100 の酸素透過係数と PP、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、ポリビニルアルコール (PVA) の酸素透過係数を Fig. 4 に示す。P100 の酸素透過係数は、2.1×10⁻¹⁹ mol·m·m²·s⁻¹·Pa⁻¹であり、PVDC の酸素透過係数の文献値 1.7×10⁻¹⁸ mol·m·m²·s⁻¹·Pa⁻¹(25℃)¹¹⁾よりも優れた値を示し、乾燥状態での PVA の酸素透過係数の文献

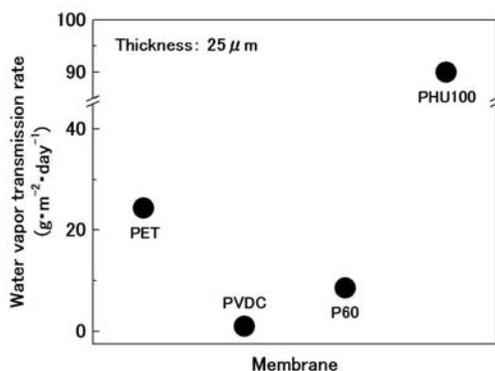


Fig.3 Water vapor transmission rate of the membranes (PET, PVDC, P60, PHU100)

値 1.7×10⁻¹⁹ mol·m·m²·s⁻¹·Pa⁻¹(20℃)⁹⁾と同じオーダーの値となっており、高い酸素バリア性を有していることがわかった。また、PHU100 は、親水性が高く、基材が疎水性の PP の時には作製することができなかったため、酸素透過係数は得られていない。

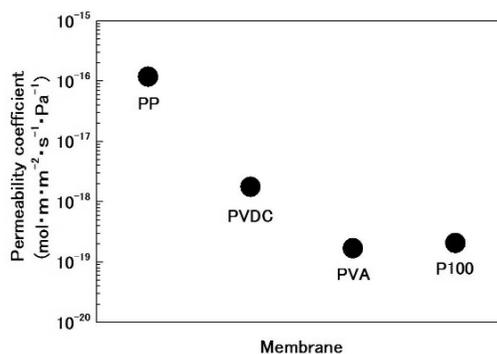


Fig.4 Oxygen permeability coefficient of the membranes (PP, PVDC, PVA, P100)

3.2 示差熱(DTA)測定

PHU のみの膜 (PHU100) と P60 の膜の 80~800℃の間の DTA 曲線を Fig.5 に示す。Fig.5 の P60 に注目すると、主に 2 つのピークが観察

される。400°C付近はウレタン結合などの分解の発熱ピークを、600°C付近はアルキル鎖などの分解の発熱ピークを表していると推測される^{13), 14)}。PHU100 と比べ、P60 では、高分子分解の発熱ピークがより高温側で観察されることから、耐熱性に優れたシリカを導入することにより、燃焼温度が上昇したと考えられる。この結果より、シリカに PHU が分散し、ハイブリッド化したことが示唆された。

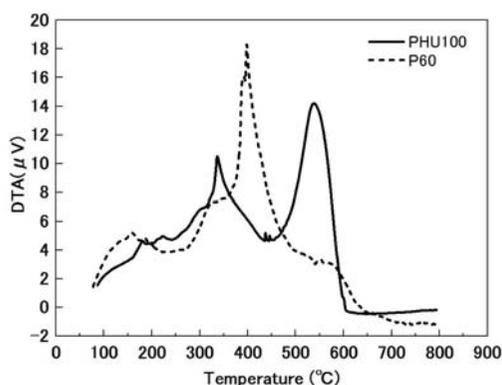


Fig.5 DTA curves of the PHU (PHU100) and the hybrid membrane (P60)

4. 結論

ポリヒドロキシウレタンを用いた有機-無機ハイブリッドガスバリア膜をゾルーゲル法を用いて作製した。作製した膜のうち、最も水蒸気バリア性に優れていたのは PHU 添加量が 60wt% の P60 の時で、また、最も酸素バリア性に優れていた膜は PHU 添加量が 100wt% の P100 の時であった。透湿度は $8.6\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ であり、PVDC の透湿度の文献値 $1\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ と同じオーダーの値となった。

PHU のみの膜 (PHU100) は、 $90\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ であり、大幅な水蒸気バリア性の向上が見られた。これは、有機成分である PHU と無機成分であるシリカが分子レベルで均質に分散し、ハイブリッド化しているためであると考えられた。また、P100 の酸素透過係数は $2.1\times 10^{-19}\text{mol}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ であり、PVDC の酸素透過係数の文献値 $1.7\times 10^{-18}\text{mol}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ (25°C) の約 1/10 の値となり優れた酸素バリア性を示し、PVA の文献値と同じオーダーの値となった。尚、本論文中で、酸素透過率は 40°C、相対湿度 0% の条件で測定を行っているため、実際に使用する環境 (加湿環境下) での酸素透過率について検証することが今後の課題として挙げられる。

<参考文献>

- 1) 永井一清、黒田俊也、山田泰美、狩野賢志、宮嶋秀樹、“最新バリア技術” シーエムシー、p.239 (2011)
- 2) 永井一清、“気体分離膜・透過膜・バリア膜の最新技術” シーエムシー、p.189 (2007)
- 3) O. Figovsky, L. Shapovalov, A. Leykin, O. Birukova, R. Potashnikova, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 3, 52-66 (2012)
- 4) J. Guan, Y. Song, Y. Lin, X. Yin, M. Zuo, Y. Zhao, X. Tao, Q. Zheng, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 6517-6527 (2011)
- 5) V. Besse, R. Auvergne, S. Carlotti, G.

- Boutevin, B. Otazaghine, S. Caillol, J. Pascault, B. Boutevin, *Reactive & Functional Polymers*, 73, 588-594 (2013)
- 6) 鶴見達明、蔵岡孝治、辻本智雄、福岡弘直、日本包装学会誌、24(4), p.209-215(2015)
 - 7) 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)、p.135-140 (2007)
 - 8) 山本梨紗子、蔵岡孝治、日本包装学会誌、23(3)、p.195-201(2014)
 - 9) S. E.M. Selke, J. D. Culter, R. J. Hernandez, “Plastic Packaging”, Hanser Publishers, p.116 (2004)
 - 10) K. K. Mokwena, J. Tang, *Food Science and Nutrition*, 52, 640-650 (2012)
 - 11) 仲川勤、中垣正幸編、“膜学入門”喜多見書房、p.273(1985)
 - 12) 葛良忠彦、“機能性包装入門”日刊工業新聞社、p.44(2002)
 - 13) Z. T. Mazraeh-shahi, A. M. Shoushtari, A. R. Bahramian, M. Abdouss, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 797-804 (2015)
 - 14) B. Ates, S. Koytepe, M. G. Karaaslan, S. Balcioglu, S. Gulgen, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 49 90-96 (2014)

(原稿受付 2015年11月4日)

(審査受理 2016年4月14日)

