Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-08-10

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

鶴見，達明
蔵岡，孝治
辻本，智雄
福岡，弘直

(Citation)
日本包装学会誌,24(4):209-215

(Issue Date)
2015

(Resource Type)
journal article

(Version)
Version of Record

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/90004009

KOBE UNIVERSITY

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

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

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酸素バリア性に優れていたのは、モル比で TMOS：MTMS＝0.75：0.25 のときであり、その酸素透過係数はガスバリア材料として用いられているポリ塩化ビニリデン（PVDC）と同程度の値となり、高い酸素バリア性を示した。また鉛筆硬度試験において硬度は HB であり、PET 基材に比べて高い硬度を示すことがわかった。これらの特性は、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。

Silica/Polyhydroxyurethane organic-inorganic hybrid gas barrier films were prepared by sol-gel method using silicon alkoxides. Oxygen permeability of the films were measured. When the molar ratios of tetramethoxysilane(TMOS):methyltrimethoxysilane(MTMS) content was 0.75:0.25, the film showed the highest oxygen barrier property. Oxygen permeability coefficient of the hybrids were the same order of those of polyvinylidenechloride. Pencil hardness of the hybrid films were HB. These properties were thought to be due to well dispersion of PHU and silica at the molecular level in the hybrid.

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)
**三菱ガス化学株式会社

1. 緒言

現在、製品を酸素や水蒸気から保護するガスバリア材料は食品包装、医療品包装、太陽電池や液晶ディスプレイを始めとする電子機器等、様々な場所で利用されている。金属缶、ガラス瓶、アルミ箔は酸素、水蒸気など気体のバリア性に優れる一方、内容物が見えない、重い、壊れやすい、生産コストが高い、また資源に限りがあるなどそれぞれに問題点が存在するのでプラスチック包装材料に置き換えられてきている [1]。プラスチックフィルムは現代の包装に不可欠であり、一般生活に身近な存在である。しかしそれだけに使用量が多く、使用後の廃棄が前提である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、プラスチックフィルムの原料である化石資源の石油は、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、排出量が増加している二酸化炭素が原因のひとつとされている地球温暖化現象は世界的な問題となっており、二酸化炭素の排出量を抑えることが課題となっている。この様な背景の中、できるだけ環境に悪影響を及ぼさない材料の開発が求められている。

本研究では、二酸化炭素を用いて合成することのでき、様々な研究開発が行われているポリヒドロキシウレタン [2] に注目した。二酸化炭素は安価で豊富に存在するので、これを利用することで環境への負荷を低減することができると考えられる。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、通常のポリウレタンであるポリオールとイソシアネートの重合により合成されるものより機械的特性に劣るといった欠点がある一方で、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る。またヒドロキシル基を有しているため乾燥環境下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ガスバリア性に期待できる。その一方で、湿潤環境においては、膨潤し、ガスバリア性が低下するといった問題点が存在する。そこで、ポリヒドロキシウレタンを有機成分とし、優れた機械的特性を有し、地殻中に多く存在するシリカを無機成分としてゾルゲル法を用いてハイブリッド化することによって、有機成分の分子振動をシリカ骨格によって制限することで膨潤を抑制し、優れたガスバリア性を有する膜を作製した。その膜特性、特に酸素バリア性について報告する。

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 分間撹拌した。あらかじめ室温にて 15 分撹拌したテトラメトキシシシラン(TMOS、$Si(OCH_3)_4$、信越化学工業)とメチルトリメトキシシシラン(MTMS、$CH_3Si(CH_3O)_3$、信越化学工業)の混合溶液を添加し、更に室温で 4 時間撹

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 0.22μm)を用いて濾過した後、スピンコータ(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ンコートし、80℃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 70μm、φ70mm、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 25μm、φ90mm、ユニチカ)を用いた。作製したゾルの組成を Table1 に示す。このときポリドロキシウレタンの添加量は、金属アルコキシド総重量に対して 50wt%とした。

2.2 物性評価

作製した膜の酸素バリア性を測定するために、酸素透過率測定、透湿度測定を行った。酸素透過率測定については、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℃、相対湿度は 0%として測定を行った。ま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(ACT-300A、アクティブ)を用い、40℃相対湿度 90%とした。なお、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。ひとつのサンプルにつき、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)を用いて、ATR 法により赤外吸収スペクトル測定を行った。赤外吸収スペクトル測定の測定条件は、波数 4000-700cm^{-1}、分解能 2cm^{-1}、積算回数 30 回とした。また、ハイブリッド膜の硬度を評価するため、鉛筆硬度試験(JIS-K5401)に準拠して行った。

3. 結果と考察

3.1 酸素バリア性および水蒸気バリア性の評価

Table1 に示したように、MTMS の添加割合が 0.10、0.20、0.25、0.30、0.40、0.50 である膜(MT10、MT20、MT25、MT30、MT40、MT50)を作製し、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酸素透過係数、

Table1 The Sol compositions of the organic−inorganic hybrid membranes

Sol	Sol composition (molar ratio)					PHU
	TMOS	MTMS	H_2O	HNO_3	MeOH	
MT10	0.90	0.10	4	0.05	10	50wt%Alkoxides
MT20	0.80	0.20				
MT25	0.75	0.25				
MT30	0.70	0.30				
MT40	0.60	0.40				
MT50	0.50	0.50				

Fig. 2 に透湿度を示す。コーティング層の酸素透過係数は、PP 基材を用いて、作製後の膜の膜厚を測定し、多層膜全体の酸素透過係数と各々の膜の酸素透過係数の関係式を用いて算出した。その関係式は、

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

である。ここで、多層膜全体、ハイブリッド膜および PP の酸素透過係数はそれぞれ P、P_{Hy}、P_{PP}、多層膜全体、ハイブリッド膜および PP の膜厚はそれぞれ L、L_{Hy}、L_{PP} である。

また、作製した膜のコーティング層の透湿度は、酸素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の水蒸気透過係数および膜厚から膜厚が 25μm の時の透湿度を算出した。測定した MT10、MT20、MT25、MT30、MT40、MT50 の膜厚はそれぞれ、PP 基材の場合(酸素透過率測定時)は 1.3、1.4、1.3、1.4、1.4、1.4μm であり、PET 基材の場合(透湿度測定時)は 1.3、1.4、1.4、1.5、1.6、1.6μm であり、PHU のみの膜である PHU100 は 5.0μm であった。

Fig. 1 より MTMS の添加割合が増加するに従い、酸素バリア性が向上し、TMOS : MTMS のモル比が 0.75 : 0.25 の時(MT25)に最も優れた酸素バリア性を示した。

TMOS は最大で 4 つの結合を行うことができ、4 つ全てが結合を行った場合、分子振動が制限を受けるので硬くなり、クラックなどの欠陥ができやすくなると予想される。一方、TMOS の 1 つのメトキシ基がメチル基である MTMS では、メチル基の部分は結合に寄与しないため、TMOS の場合と比べて、柔軟になり欠陥の生成が抑制されると考えられる。つまり、MTMS 添加割合の増加に伴い、導入されるメチル基も増加し、比較的柔軟な構造となり欠陥の生成が抑制されるので、酸素バリア性が向上し、MT25 で最も優れた酸素バリア性を示した。更に添加割合が増加することで、過剰なメチル基が膜内で間隙となり酸素が透過しやすくなったため、酸素バリア性は低下していったと考えられる。

最も酸素透過係数の優れた膜である MT25 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. 2 に

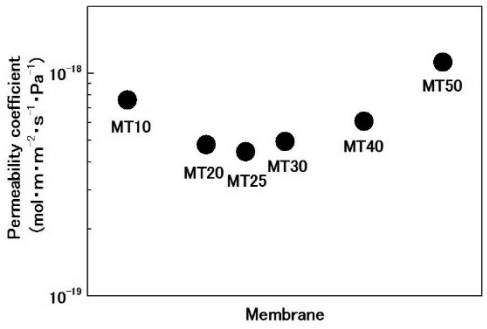

Fig. 1 Oxygen permeability coefficient of the membranes (MT10, MT20, MT25, MT30, MT40, MT50)

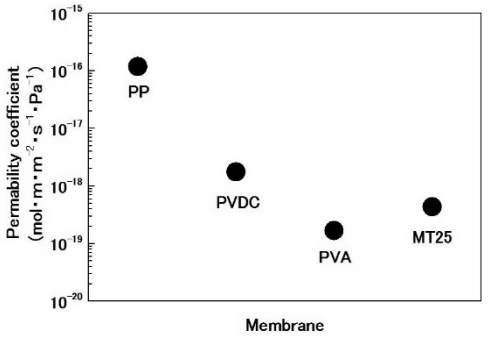

Fig. 2 Oxygen permeability coefficient of the membranes (PP, PVDC, PVA, MT25)

示す。MT25 の酸素透過係数は 4.4×10^{-19} mol•m•m^{-2}•s^{-1}•Pa^{-1} であり、PVDC の酸素透過係数の文献値 [3] 1.7×10^{-18} mol•m•m^{-2}•s^{-1}•Pa^{-1}(25℃)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値 [3] 1.7×10^{-19} mol•m•m^{-2}•s^{-1}•Pa^{-1}(20℃)に及ばないものの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、最も優れた酸素バリア性を示した膜(MT25)については透湿度測定を行い、PET、PVDC との透湿度の比較を行ったものを Fig. 3 に示す。MT25 の透湿度の値は 8.7g・m^{-2}・day^{-1} であり、PVDC の透湿度の文献値 [4] 1 g・m^{-2}・day^{-1} と同じオーダーの値となった。

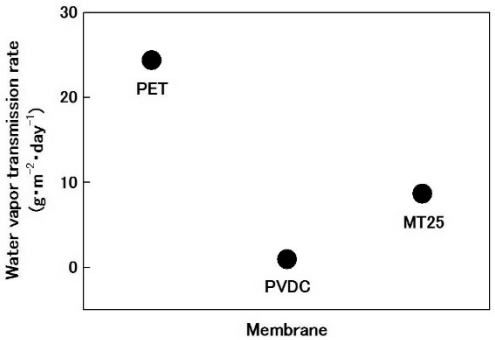

Fig. 3 Water vapor transmission rates of the membranes (PET, PVDC, MT25)

3.2 赤外吸収スペクトル

ポリヒドロキシウレタン(PHU)のみの PHU100、最も酸素バリア性に優れた MT25 について、波数 4000cm^{-1} から 700cm^{-1} までの赤外吸収スペクトル測定結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 に観察される PHU をみると 3400cm^{-1} 付近にウレタン結合のフリーNH 伸縮振動及び 3300 cm-^{1} 付近に存在するウレタン結合の水素結合性の NH 伸縮振動 [5), 6)]、更にヒドロキシル基 [7)] のピークが重複した吸収を示していると考えられる。1730～1690 cm^{-1} のカルボニル伸縮振動、1575～1530 cm^{-1} 付近の NH 変角振動と CN 伸縮振動、1250 cm^{-1}、あるいは 1220 cm^{-1} に C－O 伸縮振動 [5), 6)]を表していると考えられる。MT25 においては 1050cm^{-1} 付近に Si－O－Si の結合 [6)]のピークが見られ、ゾル―ゲル反応が進んだことを示唆された。

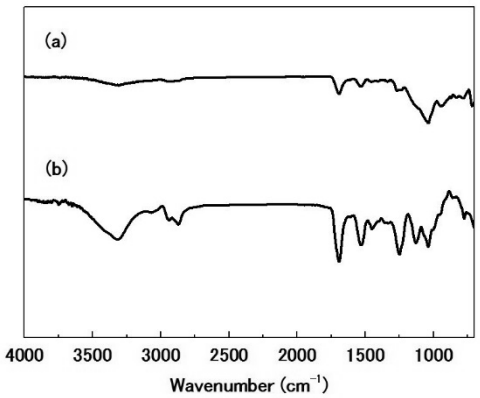

Fig. 4 FT/IR spectra of (a) the hybrid membranes (MT25) and (b) PHU (PHU100)

3.3 膜表面観察

Fig. 5 に作製したハイブリッドガスバリア膜のうち、最も優れた酸素バリア性を有した膜 (MT25)についての走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察写真を示す。コーティング膜は非常に平滑でクラック等は観察されなかった。ハイブリッド化が行われずに固化した際には通常、相分離やクラック等が観察されるため、PHU とシリカが均質にハイブリッド化されている結果であると考えられる。

Table2 Pencil hardness of PET and PET with the hybrid membranes

Film	PET	PHU100	MT10	MT20	MT25	MT30	MT40	MT50
Pencil Hardness	B	6B	HB	HB	HB	HB	HB	HB

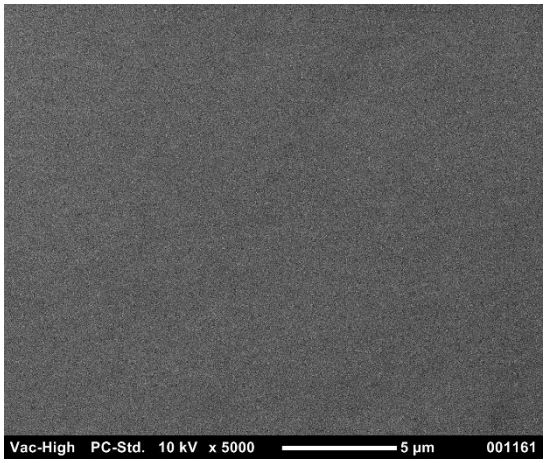

Fig. 5 SEM micrograph of the surface morphology for the membrane (MT25)

3.4 鉛筆硬度試験

作製した膜の表面硬度を明らかにするために鉛筆硬度試験を行った。今回の試験では、1kg の重りを用いた。試験結果を Table2 に示す。なお PHU100 は PHU のみをコーティングしたものである。PHU100 は 6B であった。基材である PET の値は B であり、作製したいずれのハイブリッド膜も HB と硬度の向上が見られた。これは、無機物であるシリカとハイブリッド化したために硬度が上昇したと考えられる。また、スライドガラスにコーティングを行い、試験を行うといずれも 4H という硬度を示した。1μm 程度と薄い膜厚では、基材の硬度の影響を大きく受けるため、柔らかい基材である PET による影響を受け低くなったと考えられる。

4．結論

ソ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酸素バリア性に優れているのは、モル比で TMOS： MTMS＝0.75：0.25 のときであり、その酸素透過係数はポリ塩化ビニリデンと同程度の値、透湿度は同じオーダーの値となり、高い酸素バリア性および水蒸気バリア性を示した。また鉛筆硬度試験において硬度は HB であり、PET 基材に比べて高い硬度を示すことがわかった。これらの特性は、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。

＜参考文献＞

1） 石谷　孝佑監修、“機能性食品包装材料”シーエムシー、p.19(2005)

2） O. Figovsky, L. Shapovalov, A. Leykin, O. Birukova, R. Potashnikova, PU MAGAZINE, 10(4), 1-4(2013)

3） 仲川　勤、中垣正幸編、“膜学入門”喜多見書房、p. 273(1985)

4） 葛良　忠彦、“機能性包装入門”日刊工業新聞社、p. 44(2002)

5)　松永　勝治監修、“ポリウレタンの化学と最新応用技術” シーエムシー、p. 79(2011)

6)　K. K Jena, S. Sahoo, R. Narayan, T. M Aminabhavic and K. Raju, Polymer International, 1504–1513(2011)

7)　X. Sheng, G. Ren, Y. Qin, X. Chen, X. Wang and F. Wang Green Chemistry, 373-379(2014)

（原稿受付　2015 年 3 月 9 日）
（審査受理　2015 年 7 月 1 日）