

# 層状複水酸化物を用いた感温性ガスバリア膜の作製と特性評価

池田 真吾\*・村上 知弘\*・蔵岡 孝治\*\*

## Preparation and properties of Thermosensitive gas barrier membranes using Layered Double Hydroxide

Shingo IKEDA\*・Tomohiro MURAKAMI\*・Koji KURAOKA\*\*

### Abstract

The temperature sensitive nanocomposite film using Layered Double Hydroxide (LDH) and thermosensitive polymer were produced by in-situ polymerization by synthesized Co-Al large crystal LDH and poly (N- isopropylacrylamide) (PNIPA). The Co-Al large crystal LDH was made by urea method that diameter 3 - 5  $\mu$  m. Thermosensitive membranes was measured water vapor transmittance at 40°C and 20°C. The water vapor barrier property of nanocomposite membranes showed temperature response. Nanocomposite membrane observed SEM showed flat surface and uniform structure. In conclusion, LDH/PNIPA nanocomposite membrane has possibilities temperature responsive water vapor barrier membrane.

### 1. 緒言

包装材料は物品の輸送や陳列に深く関わる要素として、産業や工業の多くに関わっている。包装材料に求められる特性として、中身の保護性、易開封性、透明性などがあり、今日まで多くの材料研究がなされてきた。包装材料に求められる性能は多種多様であり、現在は複数の包装材料を組み合わせることでニーズに合わせた性能を低コストで実現している。このため、複数の機能を有する材料の研究よりも、ある機能に特化した材料を開発することが重要視されてきた<sup>1)</sup>。しかし、複数の機能を高次元で発揮する包装材料が実現できれば未知のニーズを開発できる可能性がある。

例えば、海上輸送における包装材料を考える。海上輸送は一度に大量の荷物を目的地へ運ぶことができ、現在も広く行われている輸送形態である。特に日本は島国であり、原材料の輸入や製品の輸出に海上輸送は欠かせない<sup>2)</sup>。海上輸送には陸上で行われ

ている輸送と異なり、長期間にわたって様々な環境下で製品を運ぶ特徴がある。この際、特に水分によって積み荷が損傷し、甚大な被害を及ぼす場合がある<sup>3,4)</sup>。特に電子機器の場合、パッケージ内の僅かな水分が周辺気温の変化によって液化し、製品を損傷する場合もある。このように特殊な環境下で性能を発揮する包装材料には検討の余地がある。例えば、温度変化に対応して包装内部の水蒸気を外部に放出し、結露を防ぐ包装材料などが考えられる。しかし、このような機能性を持った材料の包装分野への応用は報告されていない。

そこで、当研究室では機能性の一つとして、温度に応じて特性が変化する温度応答性に注目して研究を続けてきた。前説のとおり、汗濡れ損が周辺温度の変化によって発生することに着目し、外気温変化に対応して包装内部の水分を外部に放出し、包装内部の結露を抑えることができるのではないかと考えた。また、このような材料は包装材料として前例がなく、機能性を付与した後に膜構造等を解析するこ

\*商船学科

\*\*神戸大学大学院 海事科学研究科

とで、刺激応答性包装材料のモデルケースとなる可能性がある。このような観点から、温度応答性とガスバリア性を両立した包装材料の研究に取り組んできた。

前年の報告では、温度変化によって特性が変化する材料の一つとして、ポリ N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA) ゲル<sup>6)</sup>を用いてガスバリア材料を作製することで、温度応答性を持ったガスバリア材料を作製し、特性を評価した。その際、ガスバリア性を担保するため、優れたガスバリア特性と環境低負荷性を併せ持つ無機粘土鉱物 (クレイ) と名のコンポジット化してガスバリア材料を作製した。作製したガスバリア膜は温度によってバリア特性を変化させる温度応答性を示し、さらに低温時には現行のガスバリア材料に迫る水蒸気バリア性を見せた。また、TG/DTA による構造解析により、膜内で NIPA が重合してポリマーとなり、粘土層間に入り込んだ構造をとっている可能性が示唆された。<sup>7)</sup>

本報告ではこのテーマを発展させ、粘土鉱物として層状複水酸化物 (LDH) を用いて感温性ガスバリア膜を作製し、特性評価を行った。LDH の構造概略図を図1に示す。LDH は粘土鉱物の一種で、前年度の報告で用いたモンモリロナイトの一種であるラポナイトと比較して構造が薄く、薄膜で柔軟なガスバリア材料が作製できる可能性がある。

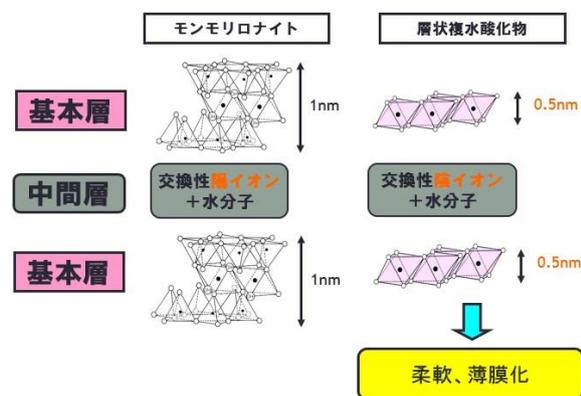
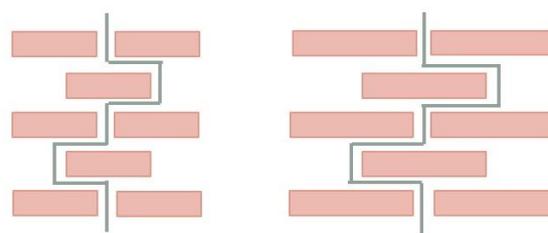


図1 LDH とモンモリロナイトの構造比較

加えて、大型の結晶を持つ LDH の合成を試み、それを用いて感温性ガスバリア膜を作製した。大型の結晶をもつ LDH を用いることで、膜内を透過する気体の透過経路が長くなり、より高いガスバリア特性が得られることが期待できる。ガス透過経路によるガスバリア性の概略図を図2に示す。



(a) 粒径が小 (b) 粒径が大

図2 気体の透過経路によるガスバリア性

本研究では、前述した大型結晶を持つ LDH の作成を試みた。また、作製した LDH を用いて PNIPA とのナノコンポジット膜を作製し、水蒸気バリア性を測定することで膜の温度応答特性を評価した。

### 1.1. 実験方法

LDH は尿素法を用いて合成した。塩化コバルト6水和物と塩化アルミニウム6水和物および尿素を二口フラスコに秤量し、蒸留水を 200ml になるように添加して温度 100 度で 48 時間還流を行った。還流後、得られた生成物をろ過によって取り出し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した。その後再度ろ過して生成物を取り出し、大気中で十分に乾燥させて LDH 試料とした。

LDH / PNIPA ナノコンポジット膜は以下のとおり作製した。溶媒としてホルムアミドをスクリー管瓶に計量し、窒素ガスにより 10 分間バブリングして溶存酸素を除去した。そこにクレイとして作製した LDH 試料を 0.1wt% 添加し、48 時間攪拌して均一に分散させた。その後、NIPA 0.1wt% を秤量して加え、24 時間攪拌した。最後に、氷浴にて反応促進剤 N', N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (TEMED、東京化成工業) 0.7 mol% を加えて 1 時間攪拌し、さらに反応開始剤としてペルオキシ二硫酸カリウム (KPS、関東化学) 0.4 mol% を加えて 30 分攪拌しコーティング溶液とした。なお、クレイおよび NIPA は溶媒に対する wt%、TEMED および KPS の添加量は NIPA に対する mol% である。

作製したコーティング溶液を、スピコータ (ACT-300A、アクティブ) を用いてポリエチレンテレフタレート (PET) 基材上へスピコートし、電子冷熱低温恒温器 (THS020DB、ADVANTEC 東洋) において 20°C で 24 時間保持し、ナノコンポジット膜の完成とした。

### 1.2. 物性評価

作製した材料の水蒸気バリア性を評価するため、防湿包装材料の透湿度試験方法(JIS Z0208)を参考に透湿度測定を行った。測定には恒温恒湿槽(AE-215, ADVANTEC 東洋)を用いた。ナノコンポジット膜の温度応答性を調査するため、測定条件は40℃、相対湿度90%および20℃、相対湿度100%の2条件とした。

膜の構造解析の一環として、高倍率光学顕微鏡による膜の表面観察を行った。

## 2. 結果と考察

### 2.1. 大型の結晶を持つ LDH の作製

尿素法によって合成した Co-Al LDH をホルムアミド中に分散、剥離させ、遠心分離によって見剥離の LDH を取り除いたのちに走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-5900、日本電子(株))によって画像を撮影した。撮影した画像を図3に示す。作製した LDH は3~5  $\mu\text{m}$  の直径を持つ六角形の結晶を有していた。現在、工業的に利用されている LDH は直径が200~300nm 程度のものであるため、十分に大型の LDH 結晶を作製することができた。

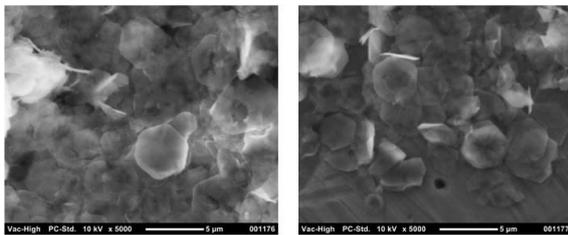


図3 作製した LDH の SEM 写真

### 2.2. LDH/PNIPA ナノコンポジット膜の特性評価

作製した LDH を用いて、ナノコンポジット膜(NC 膜)を作製し、水蒸気バリア性を評価した。計測した水蒸気バリア性のグラフを図4に示す。

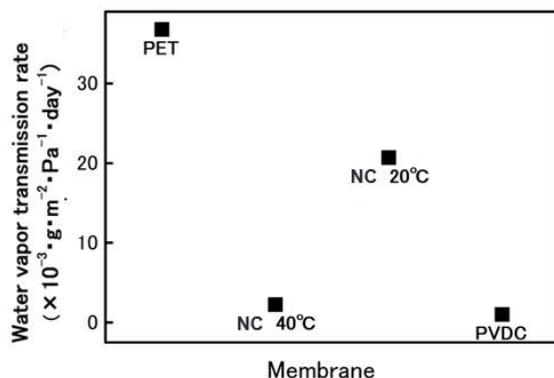
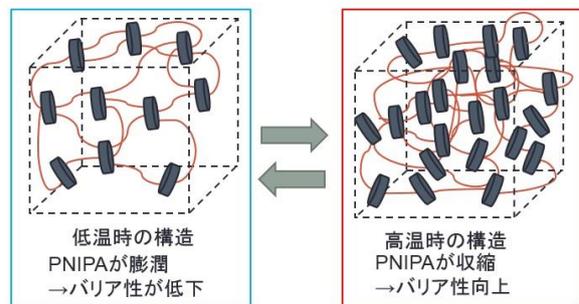


図4 ナノコンポジット膜の水蒸気バリア性

実験結果より、作製したナノコンポジット膜は高温時にはポリ塩化ビニリデン (PVDC) と近い水蒸気バリア性を示した。これは現在工業的に広く利用されている高ガスバリア材料であり、作製した NC 膜が高い水蒸気バリア性を持っていることがわかった。また、低温時の結果では水蒸気バリア性が低下しており、温度に応じて NC 膜のバリア特性が変化することがわかった。これは膜中の PNIPA が周辺の水分をとりこんで膨潤し、膜構造が変化することで透過率が上昇したものと考えられる。加えて、どちらのサンプルも基材である PET よりも水蒸気バリア性が優れていることがわかった。

これらの結果は前年度報告のラポナイト/PNIPA ナノコンポジット膜の結果と酷似している。すなわち、高温時には膜中の PNIPA 鎖が水分を排出して膜全体の構造が密となり、水蒸気バリア性が向上したと考えられる。また、低温時には PNIPA 鎖が周辺の水分を取り込み、膜中のクレイ層間が広がって構造が疎となったことで、水蒸気を透過しやすくなったと考えられる。高温時および低温時に予想される構造模式図を図5に示す。



低温時

高温時

図5 NC膜の温度応答性の模式図

図6に前年度報告したラポナイト/PNIPA ナノコンポジット膜の水蒸気バリア性を示す。前年度の結果と比較すると、今回の NC 膜は粘土鉱物と PNIPA を1:1で投入したにも関わらず、低温時のガスバリア性が基材の PET よりも悪化することがなかった。ラポナイトの結晶粒径は25nm と非常に小さく、このため低温時に気体の透過経路が非常に短くなってしまうことが予想される。一方で今回合成した LDH は粒径が非常に大きく、低温時にも気体の透過経路が長くなり、ガスバリア性が発揮されたと考えられる。

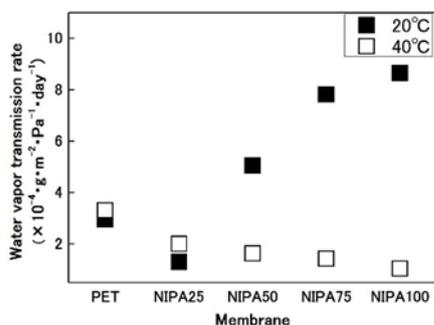


図6 前年度の実験結果 7

### 2.3. 高倍率光学顕微鏡による表面観察

作製したナノコンポジット膜の構造解析として、高倍率の光学顕微鏡を用いた表面観察を行った。撮影した膜表面の写真を図7に示す。画像では非常に平滑な表面が確認された。このことから、ナノコンポジット膜が平滑な表面構造を持っていることが分かった。また、全域にわたって成分の凝集が見られなかったことから、今回作製したナノコンポジット膜は全体にわたって均一な構造をとっていることが示唆された。

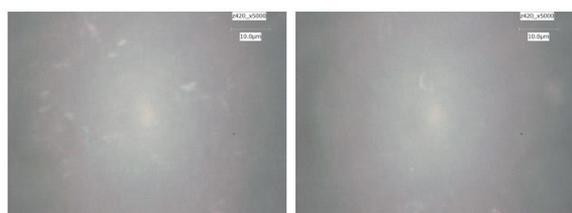


図7 NC膜の表面観察

### 3. 結論

温度応答性をもったガスバリア材料として、大型血漿を持つ LDH と PNIPA のナノコンポジット膜を作製した。LDH は尿素法を用いて作製し、現行品の 10 倍程度の大きさの結晶を持つ LDH の作製に成功した。作製した LDH を用いて PNIPA とのナノコンポジット膜を作製し、水蒸気バリア性を測定した。測定結果より、作製したナノコンポジット膜は 40°C と 20°C で水蒸気バリア性が変化する温度応答性を示した。また、高温時には PVDC と同等の高い水蒸気バリア性を持っていた。さらに、低温時に

も基材である PET の水蒸気バリア性よりも優れたバリア性を示した。これは LDH の結晶が大きく、気体の透過経路が長くなったためだと考えられた。加えて、膜の特性評価として SEM による表面観察を行った結果、ナノコンポジット膜は平滑で、全体にわたって均一な構造を持つことが示唆された。

### 参考文献

- 1) 21 世紀包装研究協会：機能性包装入門, p6, (2002)
- 2) 日本船主協会：日本海運の現状, p1, (2011)
- 3) 今枝, 木村：日本航海学会論文集, 62, p97, (1980)
- 4) 今枝, 木村：日本航海学会論文集, 64, p97, (1980)
- 5) 今枝, 木村, 久保：日本航海学会論文集, 67, p51 (1982)
- 6) K. Haraguchi, T. Takehisa : *Adv. Mater.*, 14, p1120 (2002)
- 7) 池田, 蔵岡：弓削商船高等専門学校紀要第 39 号, p6, (2016)