

# 層状複水酸化物を用いた有機一無機 ナノコンポジット独立膜の作製と膜特性評価

金子 和樹\*・池田 真吾\*\*

## Preparation and Characterization of Organic-Inorganic Nanocomposites Self-Sustained Membranes Using Layered Double Hydroxide

Kazuki Kaneko\*, Shingo Ikeda\*\*

### Abstract

Organic-Inorganic Nanocomposites Self-Sustained Membranes was prepare using nanocomposite method of Layered Double Hydroxide (LDH) and poly N-isopropylacrylamide. Various anions and sizes of LDH were studied. Water vapor barrier properties of nanocomposite films were improved by using large LDH. Anion exchange improves LDH dispersibility and improves barrier properties. Conclusion, we have gained knowledge on improving barrier properties of nanocomposite films using LDH.

### 1. 緒言

粘土鉱物は合成が容易であり耐熱性、難燃性、耐サージ性、ガスバリア性などの特徴を持つ<sup>[1]</sup>。これらの特徴を活かした利用法としてガスバリア材料がある。現在、産業技術総合研究所がクレーストというバリア性の高い材料を発表している<sup>[2]</sup>。クレーストは、スメクタイトが利用された自立可能な膜である。なお、スメクタイトは基本層が3層であり中間層に陽イオンを持つ粘土鉱物である。また、クレーストにおいてバリア性を発揮するために迷路効果が利用されている。迷路効果とは気体の透過経路を粘土の基本層により迷路上に形成することでバリア性を高める効果のことである<sup>[3]</sup>。迷路効果は、気体の透過経路を長くすることで高めることができるために、薄くて大きい材料が効果的である。ところで粘土鉱物には、基本層が1層であり中間層に陰イオンを持つ層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide: LDH) が存在する<sup>[4]</sup>。そこで基本層が3層

からなるスメクタイトを使用せず、1層からなるLDHにてガスバリア膜を作製することでより高いバリア性を発揮できると考えた。また、より高く迷路効果を発揮させるため大型結晶のLDHを作製するべく尿素法によりCo-Al型LDHを作製した<sup>[5]</sup>。図1に両者の簡易的な構造、図2にLDHによるバリア性向上のメカニズムを示す。

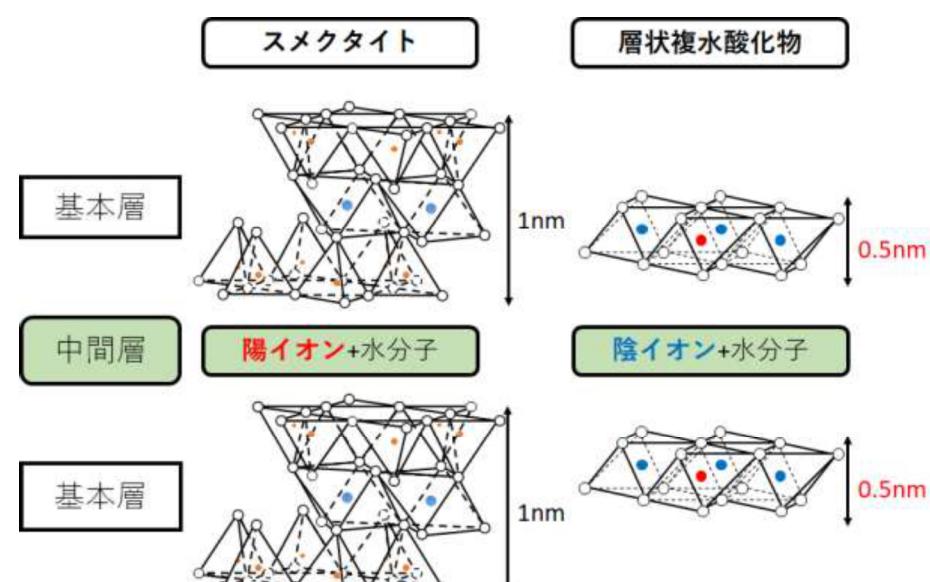


図1 スメクタイトとLDHの構造と厚さ

\*専攻科海上輸送システム工学専攻

\*\*商船学科

令和元年11月29日 受理

# 層状複酸化物を用いた有機一無機 ナノコンポジット独立膜の作製と膜特性評価

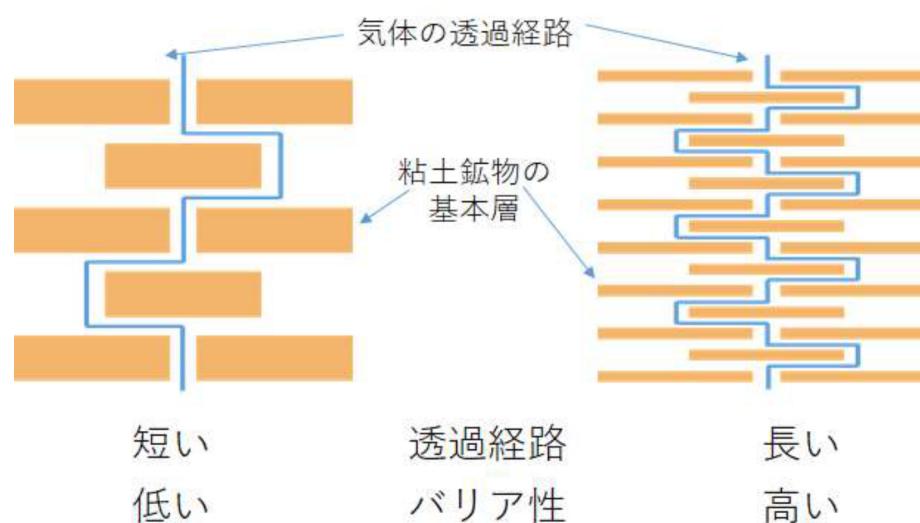


図2 バリア性向上メカニズム

LDH をガスバリア材料として利用する試みがいくつか存在している。このとき LDH を利用するためには溶媒中に LDH をよく分散させる必要がある。しかし、その画一的な方法がまだない。そこで、LDH の層間イオンを再構築法により変更することで、LDH の分散を試みた。

本研究では、LDH とナノコンポジットすることで知られるポリ (N-イソプロピルアクリラミド) (PNIPA) を高分子としてナノコンポジット膜を作製した<sup>[6]</sup>。これにより柔軟性や加工性、耐久性、耐熱性に優れたバリア膜を作製することを試みた。成膜方法としてコーティング基材を用いない製膜による独立膜を用いた。独立膜では基材部分もバリア材として形成することができるため高いバリア性が実現できると考えた。図3にコーティング膜と独立膜の迷路効果の違いを示す。

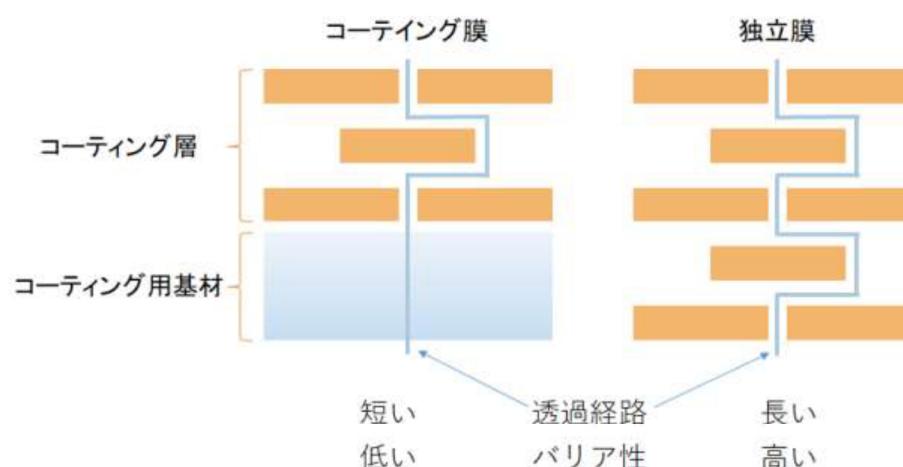


図3 コーティング膜と独立膜の差

## 2. 実験

### 2. 1 実験方法

Co-Al 型 LDH を尿素法により作製した。蒸留水 200mL に塩化コバルト六水和物 10mM、塩化アルミニウム六水和物 5mM、尿素 35mM を使用し 100°C にて 48 時間攪拌した。得られた生成物を蒸留水及びエタノールにて洗浄を行い、濾過後乾燥させて得た粉体を LDH 試料とした。

分散性の向上のため LDH の層間イオンを再構築法により交換した<sup>[4]</sup>。LDH 試料を 500°C にて 2 時間焼成し、その後窒素雰囲気において 0.2M のイオン水溶液に 16 時間浸漬したものを洗净、濾過、乾燥させイオン交換済 LDH とした。なお、層間に取り込ませるイオンとして酢酸イオン、硝酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオンの 3 種類を使用した。

コーティング膜は以下の手順で作製した<sup>[6]</sup>。蒸留水にイオン交換済 LDH を 0.1wt% を分散させ遠心分離により沈殿物を除去した水溶液に、NIPA を高分子として 1M 加え 1 時間攪拌し、氷浴中にて反応促進剤 N' N' N' N-テトラメチルエチレンジアミン (TEMED) 5.3mM を加え 1 時間攪拌し、最後に反応開始剤ペルオキソ二硫酸カリウム (KPS) 3.7mM を加え攪拌したものを成膜液とした。成膜液の組成を表1に示す。

表1 成膜液の組成

サンプル名	層間イオン	H <sub>2</sub> O [mL]	LDH [wt%]	NIPA [M]	TEMID [mM]	KPS [mM]
#1	市販酢酸Mg型LDH	30	0.1	1	5.3	3.7
#2						
#3						
#4						

作製した成膜液を、スピンドルコートを用いてポリエチレンテレフタラート (PET) フィルム上へ 2500rpm、30 秒間の条件でスピンドルコートし、電子冷熱低温恒温器内にて 20°C で 24 時間保持したのち得られたものをナノコンポジット膜とした。

独立膜は上記の成膜液を使用し、ポリカーボネート板に 2mm のスペーサを挟み作製した成膜容器に流し込んだものをインキュベータ内にて 20°C で 24 時間保持することで得た。

### 2. 2 評価方法

作製した LDH 結晶の大きさを走査型電子顕微鏡 (SEM) により撮影し評価した。ガスバリア性の評価として、水蒸気に対するバリア性計測するためコーティング膜についてカップ法を用いた透湿度試験を行った。また、前年計測した酢酸 Mg 型 LDH によるコーティング膜と透湿度を比較した<sup>[7]</sup>。溶媒への分散を、レーザーpointerによるミー散乱現象によって確認した。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 LDH の作製

尿素法により作製した Co-Al 型 LDH 結晶の大きさを計測するため SEM を用いて画像を撮影した。撮影した画像を図4に示す。粒径は 4~5 μm 程度であった。

一般的に利用される直径 0.3~0.5  $\mu\text{m}$  程度の LDH と比較して、大きな結晶を持つ LDH を作製できた。

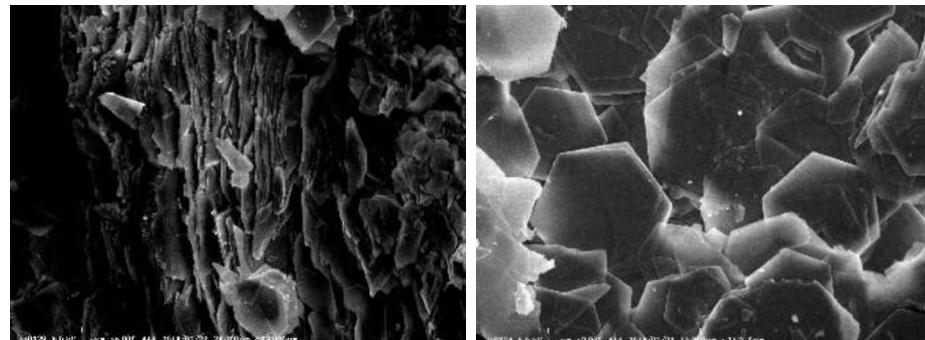


図4 作製した LDH の SEM 画像

### 3. 2 コーティング膜の水蒸気バリア性（透湿度）

作製したコーティング膜の水蒸気バリア性は、透湿度をカップ法により計測することで評価した。図5に酢酸Mg型LDHを使用したコーティング膜の透湿度と、本実験で成膜したコーティング膜の透湿度計測結果の比較を示す。これにより、酢酸Mg型LDHと本研究で作製したLDHの比較によりLDHの粒径がバリア性へ影響を与えることを確認した。また、透湿度は層間イオンにより異なる値を示した。

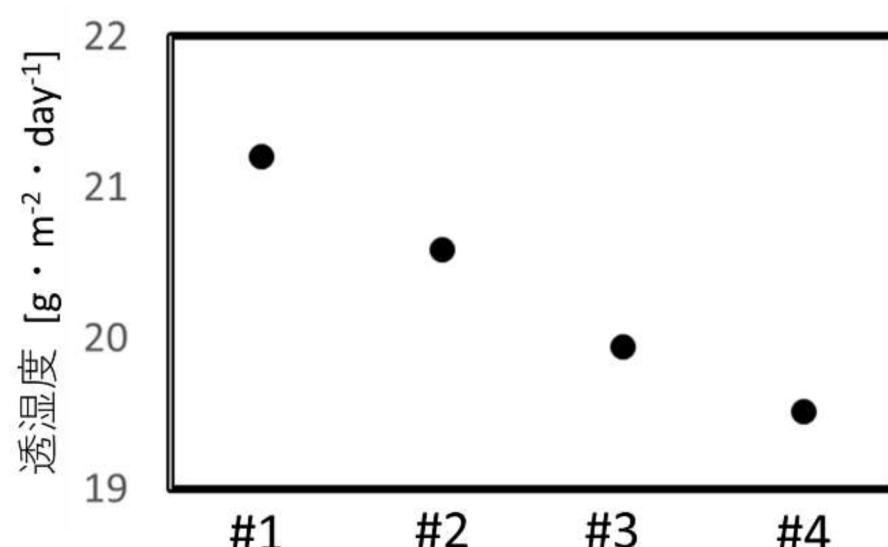


図5 作製したコーティング膜の水蒸気バリア性

### 3. 3 LDH の溶媒への分散

LDHを分散させた溶液中を通るレーザーポインタの散乱光を確認することで分散の良否について評価した。図6に溶液中をレーザーポインタが通る様子を示す。散乱光の強さに違いがあることが確認できた。この傾向は透湿度が低くなるに従い散乱光が強かった。従ってLDHの分散性がバリア性に影響を与えたことが考えられる。分散性に差が生じた要因として散乱光が強いものほどイオンが大きいことから、層間イオンの大きさが分散性に影響を与えたと考えられる。表2に層間イオンと分散の良否を示す。また、分散性が良好であるほど高いバリア性を示した。これは膜内部のLDHナノシート量が多いものほどガスの透過経路を長くできたためだと考えた。分散量とバリア性の関係を図7に示す。溶媒へ分散したLDHの計量法については現在模索中である。



図6 レーザー光散乱の様子

表2 層間イオンと分散の良否

層間イオン	酢酸イオン (#2)	硝酸イオン (#3)	ドデシルベンゼン スルホン酸イオン (#4)
化学式 [構造]	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ 	$\text{NO}_3^-$ 	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3^-$ 
分散の良否	△	○	◎

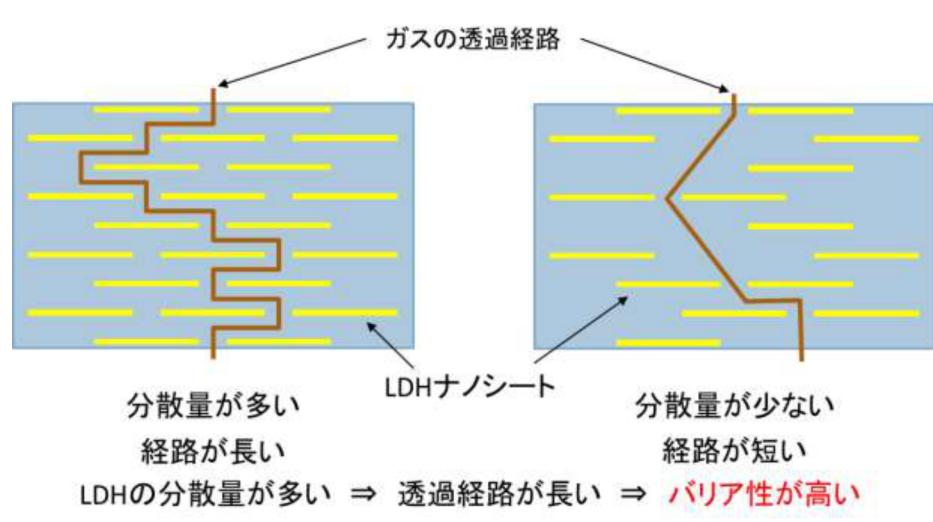


図7 分散量とバリア性

### 3. 4 独立膜の作製

独立膜については膜を作製することができなかった。失敗の要因として、反応促進剤であるTEMEDのアミン基と、LDHのOH基が結び付はずだったところ、成膜容器のポリカーボネートに存在するエステル結合がアミン基と反応したため、アミン基が不足し、ナノコンポジットが十分に行われなかつたためだと考えた。

### 4. 結論

粒径の大きいLDHを用いた有機-無機ナノコンポジットガスバリア膜を作製した。LDHを尿素法により作製することで、一般的に利用されている約10倍の粒径を持つ試料を作製できた。作製したLDHを用いて成膜したナノコンポジットコーティング膜は、一般的な粒径を持つ酢酸Mg型LDHを使用したコーティング膜と比較して高いバリア性を示した。LDHの分散性

を向上させるため、LDH の層間陰イオンを再構築法により置換した。分散性は層間に挿入する陰イオンが大きいほど高まる傾向を示した。また、分散性が高まつた LDH を用いたナノコンポジット膜ほど高いバリア性を示した。基材を利用しない成膜方法として独立膜の作製を試みたが、成膜容器と反応促進剤の反応によりナノコンポジットが進まず成膜を確認できなかった。

### 参考文献

- [1] 佐藤努:粘土化学(第41巻 第1号)、26-33 、  
(2001)
- [2] 蝦名武雄:機能紙研究会誌(第47巻)、63-69 、  
(2008)
- [3] Taiichi, S.; Nobuhiro, O. : Journal of Photopolymer Science and Technology (Vol.19, No.2) 、197-202 、(2006)
- [4] 成田榮一:粘土化学(第46巻 第4号)、207-218 、(2007)
- [5] Liu, Z.; Ma, R.; Osada, M. ;Iyi, N. ;Ebina, Y. ;Takada, K. ;Sasaki, T. : (Vol.128, No.14) 、4872-4880 、(2006)
- [6] Kazutoshi, H.; Huan-Jun, L.; Kaori, M.; Taru, T.; Eric, E. : (Vol.38) 、3482-3490 、(2005)
- [7] 木内宏治、田口絢都:弓削商船高等専門学校平成29年度商船学科卒業論文、(2017)