

一般論文

温度応答性高分子を利用したクレイナノコンポジット膜 の作製と膜特性評価

池田 真吾*, **, 村上 知弘*, 蔵岡 孝治**

Preparation and Properties of Clay Nanocomposite Membranes Using Thermoresponsive Polymer

Shingo IKEDA^{***}, Tomohiro MURAKAMI^{*} and Koji KURAOKA^{**}

粘土鉱物である合成ヘクトライトと温度応答性高分子であるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)を用いて、感温性ナノコンポジットガスバリア膜を作製した。ナノコンポジット膜の組成を種々検討し、重合促進剤および重合開始剤の添加量を調整することで均一なナノコンポジット膜を作製した。作製したナノコンポジット膜は温度によって水蒸気バリア性が変化する温度応答性を示した。TG/DTA 測定では、ナノコンポジット膜の DTA 曲線からはクレイ層間水による 100°C前後の吸熱ピークが見られなくなっており、PNIPA の主鎖による発熱ピークが見られた。これにより、ナノコンポジット膜はクレイ層間に PNIPA が重合している構造であることが示唆された。これらの結果から、ナノコンポジット膜の温度応答性はクレイ層間に重合した PNIPA に由来するものであり、NIPA の添加量によって制御可能であると考えられた。

The temperature sensitive nanocomposite membranes using clay and thermosensitive polymer were produced by in-situ polymerization by synthesized hectorite (Laponite XLS) and poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPA). The composition of the nanocomposite was optimized, and it was successfully prepared uniform membranes to adjust the amount of catalyst and initiator. The water vapor barrier property of nanocomposite membranes showed temperature response and it was possible to adjust by NIPA concentration. DTA analysis confirmed that the endothermic peak due to the clay dehydration were disappeared to after the nanocomposite. Moreover, the DTA curve of nanocomposite membrane was observed exothermic peak due to the PNIPA chains. Thus, the nanocomposite membrane structure was suggested to polymerize PNIPA between clay layers. In conclusion, the temperature responsive properties of nanocomposite membrane proceed by PNIPA that was polymerized between clay layers and that property was controlled by the concentration of NIPA.

キーワード: ナノコンポジット、クレイ、ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド)、温度応答性、水蒸気バリア性、重合

Keywords: nanocomposite, clay, poly(N-isopropylacrylamide), temperature responsibility, water vapor barrier, polymerized

* 弓削商船高等専門学校 〒764-2506 愛媛県越智郡上島町弓削下弓削 1000

National Institute of Technology, Yuge College,

1000, Yuge Shimoyuge, Kamijima-cho Ochi-gun, Ehime, 794-2506, Japan, Email: s_ikeda@ship.yuge.ac.jp

** 神戸大学大学院海事研究科, Kobe University

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¹⁾。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²⁾。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³⁻⁵⁾。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、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、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だ。

温度変化によって特性が変化する材料の一つとして、高分子ゲルが挙げられる。中でもポリ N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA) ゲルは純水中において温度に応じて溶媒を吸排出する体積相転移現象が知られており、ドラッグデリバリーシステム等の分野で応用が進んでいる⁶⁾。この PNIPA 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が作製できると考えた。しかし、PNIPA は分子内に親水基を持っており、水蒸気によって膨潤しガスバリア性が悪化することが懸念された。そこで、無機粘土鉱物 (クレイ) に着目した。クレイはガスバリア性が高く、難燃性であり、ガスバリア材料への適性を持つ。このクレイと PNIPA の複合材料として、クレイと PNIPA をナノメートルオーダーで混合したナノコンポジットゲル (NC ゲル) が知られている⁷⁾が、この材料のガスバリア材料としての特性評価はなされていない。本研究ではナノコンポジット膜の包装材料への機能性付与と応用を視野に入れ、ガスバリア性に優れるクレイを主体としたクレイ/ポリマーナノコンポジット膜を作製し、機能性とバリア性を両立したガスバリア膜の作製を試みた。

2. 実験

2.1. 実験方法

ナノコンポジット膜は以下のとおり作製した。蒸留水 18g をスクリュウ管瓶に計量し、窒素により 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ラポナイト XLS (XLS, Rockwood) を 2g 添加し、24 時間攪拌して均一に分散させた。その後、N-イソプロピルアクリルアミド(NIPA、和光純薬)を秤量して加え、24 時間攪拌した後に、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) 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ソ二硫酸カリウム (KPS、関東化学) を加えて 30 分攪拌しコーティング溶液とした。TEMED および KPS の添加量は種々検討した。

作製したコーティング溶液を、スピンコータ (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 3000rpm、30 秒間の条件でスピンコートし、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。

2.2. 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)を参考にして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°C、相対湿度 100%および 20°C、相対湿度 100%の 2 条件とした。ナノコンポジット膜の構造と温度応答性の関連を検証するため、示差熱(DTA)測定を行った。測定には示差熱/熱重量測定装置 (TG/DTA6300、セイコーインスツルメンツ)を用い、測定範囲は室温~800°C、昇温速度 10°C/min の条件で計測した。作製した膜の表面形状および形態分析のため、走査型電子顕微鏡(JCM-5000、日本電子)を用い、加圧電圧は 10 kV とし膜表面観察を行った。

3. 結果と考察

3.1. クレイ/PNIPA ナノコンポジット膜の作製

クレイ/PNIPA ナノコンポジット膜のコーティングについて、種々の条件を検討し製膜を試みた。Table1 に検討したコーティング溶液の組成を示す。表内の TEMED および KPS は NIPA に対する mol 比、NIPA はクレイに対する wt%、クレイは溶媒に対する wt%である。ナノコンポジット膜の組成検討にあたって、既存の粘土/PNIPA 複合材料の研究⁸⁾を参考に組成を決定したが、ナノコンポ

Table1 The sol compositions of the nanocomposite membrane

Sol	Sol composition [molar ratio]				result
	NIPA[wt%XLS]	XLS[wt%water]	TEMED	KPS	
TE100-KP100	100	11	0.07	0.04	×
TE100-KP50			0.07	0.02	×
TE100-KP1			0.07	0.0004	×
TE1-KP1			0.0007	0.0004	○

ジット膜を得ることはできなかった。これはコーティング後に NIPA が急激に重合し、均一な膜が得られなかったためであると考えた。そこで、重合に影響を与える TEMED および KPS の添加量を変化させ、均一なナノコンポジット膜の作製に取り組んだ。検討の結果、TEMED を 0.0007mol、KPS を 0.0004mol (いずれも NIPA に対する mol 比) としたサンプルにおいて、均一なコーティング膜を得ることができた。

3.2. NIPA 添加量と温度応答性

NIPA 添加量によりナノコンポジット膜の水蒸気バリア性及び温度応答性にどのような影響が出るか調べるため、NIPA 添加量を変化させて膜を作製し、透湿度を測定した。検討した組成を Table2、計測した透湿度を Fig.1 に示す。NIPA の添加量はクレイ重量に対する割合で 100wt%まで検討した。また、計測した透湿度はコーティング膜単体の膜厚 25 μ m に換算して比較した。

実験結果より、高温時には NIPA 添加量に従い水蒸気バリア性が向上し、低温時には NIPA 添加量に従って水蒸気バリア性が低下することがわかった。最も優れた水蒸気バリア性を示した NIPA100 の透湿度は、

高温時において $1.2 \times 10^{-4} \cdot \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ であった。また、NIPA100 においては、高温時と低温時で 8 倍程度水蒸気バリア性に差が出ることがわかった。さらに、NIPA50 以上では高温時のほうが水蒸気バリア性は高くなった。

溶液中の高分子モノマー濃度が低い場合、重合した高分子の鎖長が短くなることが報告されている⁹⁾ことから、NIPA 添加量が少ない NIPA25 においては、Fig.2 のようにクレイ層間をつなぐだけの高分子鎖長とならず、クレイ層同士を引き寄せ密な構造をとることができなかったため、温度応答性が発現しなかったと考えられる。Fig.3 に NIPA50 および NIPA100 の膜構造模式図を示す。高分子モノマー濃度が高くなるにつれて、クレイ層間をつなぐ高分子鎖長は長くなると考えられる。また、PNIPA は体積相転移現象により、高温時に高分子鎖が収縮して内部の水分を排出し、低温時に高分子鎖間に水分を取り込んで膨張する特性がある⁶⁾。この現象は既存の PNIPA-クレイ複合材料についても知られている⁷⁾。このため、高分子過多の場合、Fig.3(a) のように低温ではクレイ層間が広がり、これによって水蒸気バリア性が著しく低下すると考えられる。一方で高温時には、Fig.3(b)の

Table2 The sol compositions of the nanocomposite membrane

Sol	Sol composition [molar ratio]			
	NIPA [wt%XLS]	XLS[wt%water]	TEMED	KPS
NIPA100	100	11	0.0007	0.0004
NIPA75	75			
NIPA50	50			
NIPA25	25			

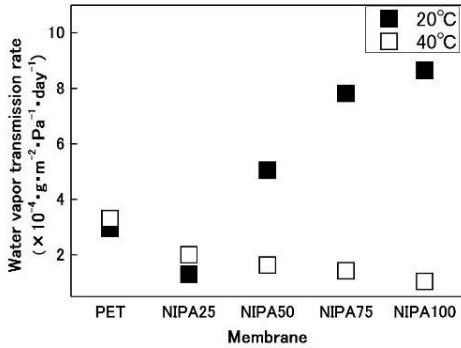


Fig.1 water vapor transmission rate through the nanocomposite membranes at 40°C and 20°C (PET, NIPA25, NIPA50, NIPA75, NIPA100)

ように高分子鎖が凝集するため、NIPA 添加量が高いほど水蒸気バリア性が向上すると考えられる。以上の結果より、ナノコンポジット膜の温度応答性は NIPA 添加量によって制御可能であることがわかった。

3.3. 示差熱測定

作製したナノコンポジット膜のうち、最も温度による特性変化が大きかった NIPA100 について、DTA 測定を行い、膜

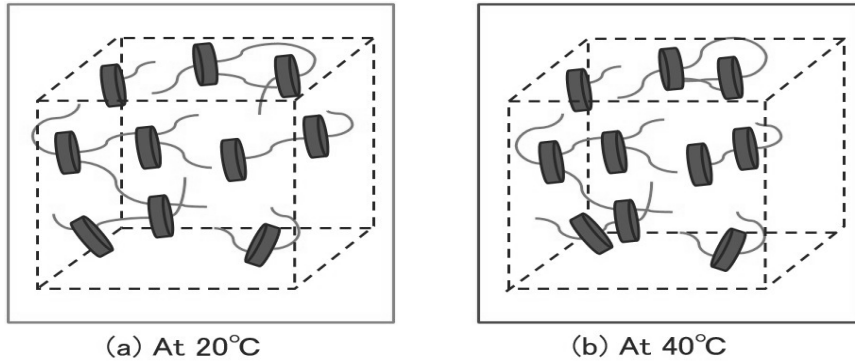


Fig.2 Membrane structure of NIPA25

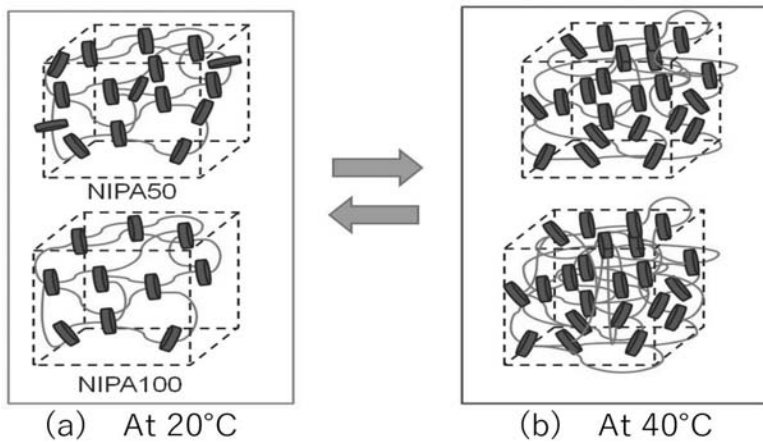


Fig.3 Membrane structure of NIPA50 and NIPA100
(a) At low temperature (b) At high temperature

の熱特性を調べた。Fig.4 に試料 NIPA100 と XLS の DTA 曲線を示す。図中の破線が試料 NIPA100、実線がクレイ XLS の DTA 曲線(μV)である。XLS に存在する 100°C 前後の吸熱ピークは XLS 層間水の蒸発に伴うピークと考えられる¹⁰⁾が、NIPA100 においては見られなくなっている。これはクレイが分散して PNIPA がクレイ層間をつなぐ構造をとっており、試料を乾燥させる際に PNIPA が層間の水を排出したためであると考えられる。また、NIPA100 に存在する 400°C 前後の発熱ピークは PNIPA がもつ炭素鎖に由来するものであり、ナノコンポジット膜内において NIPA モノマーが重合していることを示している。以上のことから、クレイ層間で NIPA が重合した構造となっていることが示唆された。

3.4. 表面観察

作製した NIPA25、NIPA50、NIPA75、NIPA100 の各ナノコンポジット膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察、撮影した。撮影した膜表面を Fig.5 に示す。各サンプルとも膜表面が平滑であり、均一なナノコンポジット膜が成膜されていることがわかる。示差熱分析の結果と合わせて、クレイと PNIPA が均一に分散されナノコンポジット化されていることが示唆された。

4. 結論

温度応答性をもったガスバリア材料として、クレイ/PNIPA ナノコンポジット膜を作製した。ナノコンポジット膜の組成を種々検討した結果、重合開始剤と重合促進剤を低減させ反応を抑制することでナノコンポジット膜を

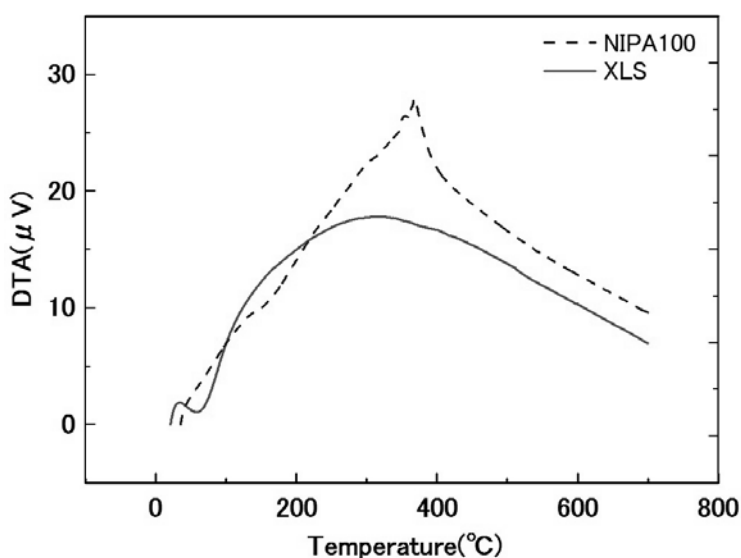


Fig4. Thermal behaviors of the nanocomposite membranes (NIPA100 and Laponite XLS)

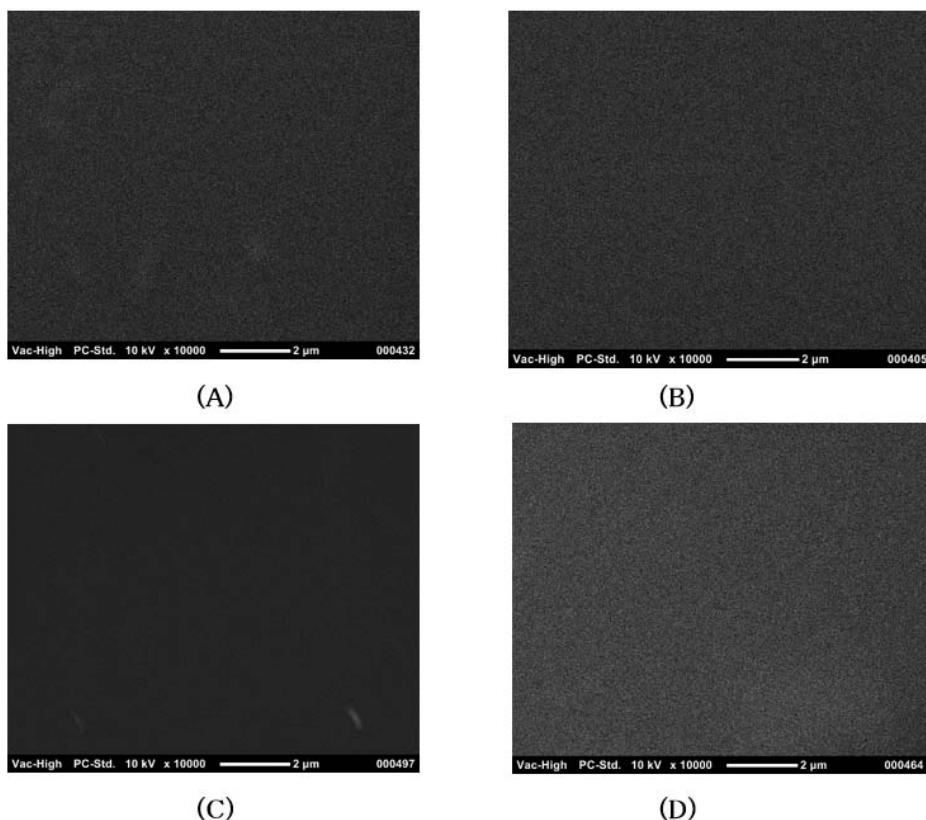


Fig.5 SEM picture of the nanocomposite membranes
(A) NIPA25 (B) NIPA50 (C) NIPA75 (D) NIPA100

作製できた。NIPA 添加量を変化させた試料を作製し、透湿度を測定した結果、作製したナノコンポジット膜は温度によって透湿度が変化する温度応答性を見せた。この温度応答特性は NIPA 添加量によって変化した。また、TG/DTA 測定により、ナノコンポジット膜はクレイ層間に PNIPA が重合している構造をもつことが示唆された。以上の結果より、ナノコンポジット膜の温度応答性はクレイ層間に重合した PNIPA に由来するものであり、NIPA の添加量によって制御可能であると考えられた。

<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) 長田 義仁, 梶原 莞爾, “普及版ゲルハンドブック”, エヌ・ティー・エス, p221(2003)
- 7) K. Haraguchi, *Colloid Polym Sci.*, 289, p455(2011)
- 8) K. Haraguchi, T. Takehisa, *Adv. Mater.*, 14 p1120(2002)
- 9) 大屋 章二, 中山 泰秀, 松田 武久, 人工臓器 29(2), p446(2000)
- 10) 日本粘土学会, “粘土ハンドブック”, 技報堂出版, p73(2009)

(原稿受付 2016年 10月 3日)

(審査受理 2017年 3月 8日)