

ページ	章・節・タイトル	執筆者
4	INDEX	
5	はじめに	蛸名 武雄
	〈第1章〉粘土および無機ナノ素材	
9	第1節 日本の粘土鉱床	高木 哲一
15	第2節 粘土の合成	山田 裕久・田村 堅志・森本 和也
21	第3節 粘土鉱物の包接反応を利用した機能付与	小川 誠
29	第4節 流通法によるナノ粒子製造	林 拓道
35	第5節 製膜用天然モンモリロナイト	伊藤 弘志・窪田 宗弘
39	第6節 ナトリウムフリー合成粘土	横田 弘
43	第7節 モンモリロナイトの工業への応用	志々目 正高
47	第8節 精製・有機ベントナイト製品の紹介	皆瀬 慎
49	第9節 膨潤性合成マイカの特徴	太田 俊一
51	第10節 精製天然スメクタイトスラリーの製法と物性	阿部 潔・長井 雄希
55	第11節 低結晶性粘土の合成と応用	鈴木 正哉
	〈第2章〉製膜	
65	第1節 粘土の成膜性に影響を与える因子	南 炫貞(ナム ヒョンジョン)
71	第2節 粘土の粒系増大による成膜性改善	石井 亮
75	第3節 製膜用の合成粘土	南 炫貞(ナム ヒョンジョン)
79	第4節 クレースト簡易製膜器	横田光司
	〈第3章〉評価	
85	第1節 粘土膜上へのチタニア多孔質構造の形成と表面分析	南條 弘・蛸名 武雄
89	第2節 フィルムのバリア性測定	平田 雄一
105	第3節 MOCON法による水蒸気バリア測定	鯨井 勝
113	第4節 API-MSを用いた高感度水蒸気透過度測定	行嶋 史郎
117	第5節 差圧法による水蒸気バリア性測定	井口 恵進
	〈第4章〉特性	
125	第1節 粘土膜のドライガスバリア性	石井 亮
129	第2節 粘土膜の水蒸気バリア性	手島 暢彦
133	第3節 透明性の高温化での維持	川崎 加瑞範・茂木 克己
139	第4節 ガス放出特性	佐々木 巖・小熊 清典・浜尾 聡和
143	第5節 粘土鉱物自立膜の耐水性	在間 弘朗・荘所 大策
147	第6節 粘土膜のイオン伝導性と分子ふるい効果	鈴木 覚
	〈第5章〉応用	
153	第1節 粘土を主成分とするガスバリア材料の開発	蛸名 武雄
161	第2節 水素遮蔽材	茂木 克己
165	第3節 クレーストを用いた炭素繊維強化プラスチック製水素タンク	米本 浩一
175	第4節 太陽電池用バックシートへの展開	和田 一仁・福井 祥文
179	第5節 凍結乾燥法を用いた粘土フィルターとその応用	河崎 英治
185	第6節 耐熱シール材	中村 雄三・藤原 広治
193	第7節 ITO透明導電膜加工	星 靖
199	第8節 粘土膜を用いた色素増感太陽電池	小野澤 伸子・佐山 和弘
203	第9節 Preparation and characterization of ITO and TiO ₂ thin films for flexible dye sensitized solar cell applications	S. Venkatachalam
209	第10節 セラミックス/高分子間の相互作用とその計測	佐藤 公泰
213	第11節 ラジカル捕集膜	川崎加瑞範・梅原和久
217	第12節 ゲルシート	手島 暢彦
	〈第6章〉特許	
223	第1節 クレーストに関する先行特許調査	富樫 哲
231	第2節 粘土膜関係特許分析	富樫 哲
	〈第7章〉粘土膜の開発展開	
241	第1節 粘土膜の開発展開	蛸名 武雄
	Appendix	
247	Appendix-1 Clayteam趣旨と活動内容	蛸名 武雄
249	Appendix-2 粘土ライブラリ・無機粒子の成膜性試験方法	庄司 絵梨子
253	Appendix-3 Clayteam運営会則	庄司 絵梨子
257	Appendix-4 クレースト連絡会活動記録	庄司 絵梨子

ページ	章・節・タイトル	執筆者
	INDEX	
	PREFACE	蛸名 武雄
	〈第1章〉スメクタイトの特性と応用	
1	第1節 スメクタイトの特性と応用	鈴木 啓三
	〈第2章〉粘土膜用合成粘土の開発	
25	第1節 粘土膜用合成粘土の開発	篠木 進
	〈第3章〉先進ハイブリッド材料	
33	第1節 粘土を用いたガスバリアフィルムと自己修復機能	蛸名 武雄・山田 潤二
39	第2節 不燃フィルム「タフクレスト®」	坂東 誠二
49	第3節 新しい粘土分散技術を用いたガスバリア膜	田中 秀康
61	第4節 光硬化性有機無機ハイブリッド材料	松川 公洋
71	第5節 Antimicrobial P L A Biocomposites Containing Silver-Based Active Nanoclays	M.A.Busolo・P.Fernandez and J.M.Lagaron
79	第6節 粘土膜を表面に塗工した透明難燃材料	伊藤 佑輝・蛸名 武雄
	〈第4章〉アプリケーション	
89	第1節 プリントブルエレクトロニクス	吉田 学
105	第2節 有機半導体を用いたフレキシブル電子デバイス	熊木 大介・水上 誠・時任 静士
111	第3節 スメクタイト系多孔体触媒の調製と利用	白井 誠之
117	第4節 生理活性機能をもつ粘土鉱物系複合材料	阿部 久雄・田栗 利紹・大橋 文彦・上田 成一
	〈第5章〉粘土膜関係特許	
127	第1節 粘土膜関係特許	富樫 哲
	〈第6章〉粘土膜の開発と今後の展望	
139	第1節 粘土膜の開発と今後の展望	蛸名 武雄
	Appendix	
145	Appendix- 1 Clayteam 次世代材料探索ワーキンググループ活動報告	中村 考志
153	Appendix- 2 Clayteam 活動記録	西川 房子
	投稿論文 Peer Reviewed Articles	
161	Studies on Transparent Flexible Clay Films for OLED and HyLED Applications	S. Venkatachalam・H. Hayashi T. Ebina・T. Nakamura・H. Nanjo
173	粘土分散液の誘電特性-電磁波乾燥プロセス構築の為の基礎検討-	中村 考志・蛸名 武雄・長畑 律子・竹内 和彦
181	Analysis of distinct hydrated waters on smectites by thermogravimetry under humid condition	Takashi Nakamura・Takeo Ebina Rwaichi J.A. Minja・Takaaki Hanaoka
187	リチウム交換天然スメクタイトと親水性ポリアミドを用いた配向膜の調製と層構造	蛸名 武雄・鈴木 麻実

第2節 粘土膜の水蒸気バリア性

手島暢彦

(独) 産業技術総合研究所 コンパクト化学システム研究センター

1. はじめに

現在、粘土を主成分とし、少量の有機化合物を添加したフィルムの開発が行われている。それらの多くは、粘土を水へ分散させ、水溶性の有機化合物を添加し製膜されている。そのためこれらの膜は、水や水蒸気に対して弱く、加湿条件下での使用は困難であった。

粘土膜は、粘土の層間イオンをLiイオンに交換し、それを加熱によって粘土結晶の八面体層へ移動させること（Hofmann-Klemen Effect）により、耐水化することができる。

2. 耐水化のメカニズム

製膜をする際に用いられる多くの粘土は、結晶層間に交換性のイオンを含んでいる。その交換性イオンが水和することで、膨潤し水へ分散する。この現象は可逆的であり、乾燥により層間イオンに水和している水を取り除いても、再び水の存在下に置くと復水して膨潤する。

層状ケイ酸塩鉱物は、金属イオンに O^{2-} またはOHが配位してできている八面体シート、ケイ素イオンに O^{2-} が配位してできている四面体シートから構成されている。2:1型鉱物では2枚の四面体シートが1枚の八面体シートを挟み込んだ構造をとっている。多くの2:1型鉱物は、配位する O^{2-} およびOHの個数是不変のまま、四面体および八面体の陽イオンが他の価数の異なる陽イオンで置換されている。この結果、2:1型鉱物の骨格には、正または負の電荷が生じている。そこで、この骨格構造の中に層間イオンを移動させることで、水和するイオンを無くし、また粘土結晶層表面の電荷をなくすことで耐水化を行う。

モンモリロナイトの層間イオンは、通常NaやCaなどが含まれている。これらのイオンは、イオン半径が八面体シートの空隙に対して大きく、その空隙への移動は困難である。空隙に移動可能なイオンとしてLiが挙げられる。Liを吸着させた2八面体粘土を加熱処理することで、Liイオンが八面体シートの空隙に移動し、電荷を中和することが報告されている²⁾。この模式図を図1に示す。層間にあるLiイオンが加熱により八面体シートの空隙へ移動し、電荷を中和する。

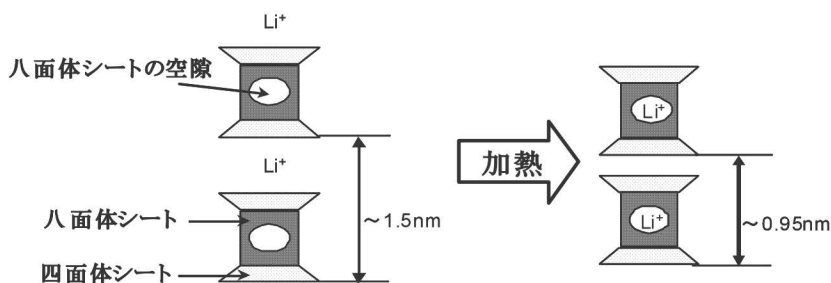


図1 耐水化の模式図

3. 層間イオンのLi化

層間イオンをLi化する方法の一例および、その結果を図2示す。この方法は、粘土を分散させる際に、目的となるLiイオンをあらかじめ溶解しておき、そこへ粘土を投入して攪拌する方法である。あらかじめポリ瓶に 0.5mol/dm^3 の硝酸リチウム水溶液を入れ、そこへ5wt%となるように精製ベントナイト（クニミネ工業 クニピアG）を加える。これを30分から1時間程度激しく振盪し、遠心分離によって固液分離を行う。そこへ再度 0.5mol/dm^3 リチウム水溶液を加え振盪、固液分離を行う。この操作を3回繰り返した後、純水を加えて、同様に振盪、固液分離を行う。なお、この洗浄が不十分であると、成膜性の低下や加熱処理時のボイドの発生の原因になるので、十分に行わなければならない。例えば硝酸リチウムを用いた場合、図2に示すようにTG-DTA測定を行うと、硝酸リチウムの融解による吸熱ピークが観察される。その後、粘土を乾燥粉碎し、Li化精製ベントナイトを調製した。

バッチ式で交換した場合、加えるリチウム塩の濃度を変えることで、交換率が変化する。交換率は、層間の溶出イオンを 1mol/dm^3 の酢酸アンモニウム水溶液にて抽出後、ICP発光分光分析装置にて適宜希釈した抽出液を測定し、Naが定量限界以下の場合を100%とした。リチウム濃度が 0.5mol/dm^3 以上である場合、交換率はほぼ95%となる。リチウム濃度が高いほど、交換率がほぼ100%となるが、余剰の塩を洗浄する回数が増え、それに伴い得られる粘土の収率が低下するので、 0.5mol/dm^3 程度が最適であると考えられる。

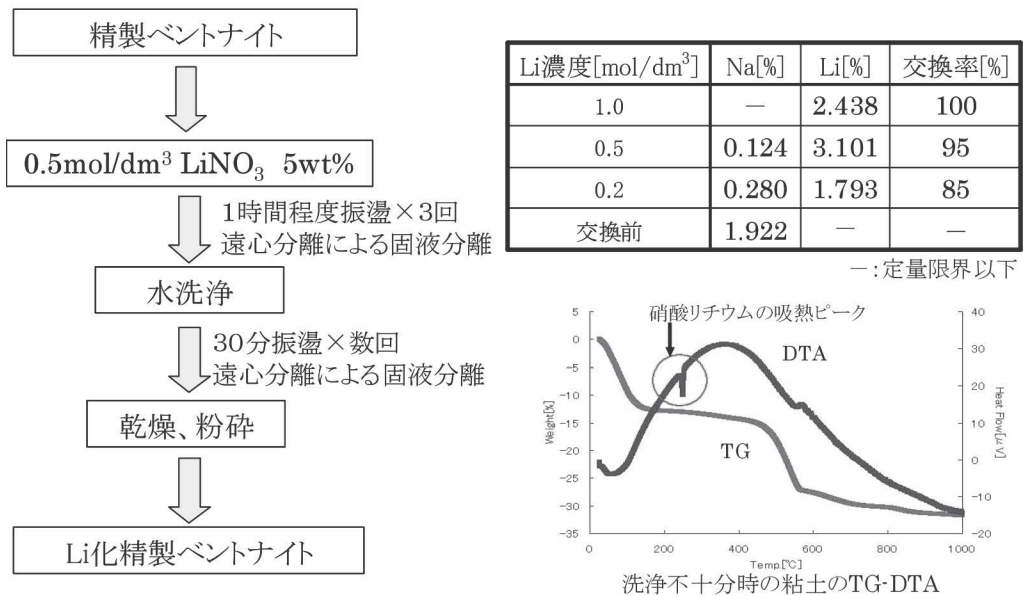


図2 粘土のLi化方法と結果

4. 水蒸気バリア膜の作製

Li型の精製ベントナイトを用いて、水蒸気バリア膜を作製する。粘土100%の場合、マイクロクラックの発生などにより、バリア性が低下する恐れがあるため、通常の粘土膜と同様に20wt%程度添加物を加える。この時、Liを結晶内部へ移動させるための熱処理温度に耐えること、および添加物そのものが加熱処理によって耐水性を発現することが望ましい。また、粘土との混和性を考慮して、比較的

誘電率の高い溶剤に分散しているポリマーが好適である。これより、添加物としてポリイミド（宇部興産製 ワニスA）および水溶性ナイロン（ナガセケムテックス製トレジンFS-350）を選択した。

製膜方法を図3に示す。Li化精製ベントナイト10gに対し純水を40～90g 加え混合し、プレゲルを調製する。このプレゲルを、ポリイミドと混合する場合はジメチルアセトアミド350g、水溶性ナイロンと混合する場合はエタノール250g 中へ分散させる。粘土プレゲルと各種溶剤を十分に混合した後、添加物を加える。この時、全固形分全体に対して20%となるように、例えば粘土10g に対し添加物の固形分が2.5g となるように加える。この分散液を脱気し、PTFEやPPシート上に展開し、40～60℃にて溶剤を乾燥させる。乾燥後、基材から膜を剥離し、これを加熱処理して耐水化する。耐水化の方法は、なるべく高温で長時間が望ましいが、350℃、24時間以上の熱処理を推奨する。加熱後のXRDチャートを図4に示す。Liが加熱により八面体シートに移動したため、層間距離が小さくなっていることが確認できる。

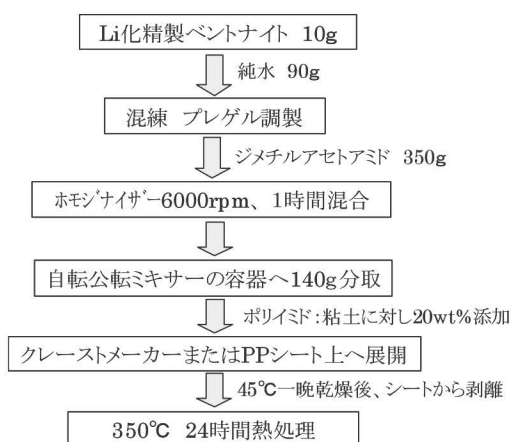


図3 膜の調製方法

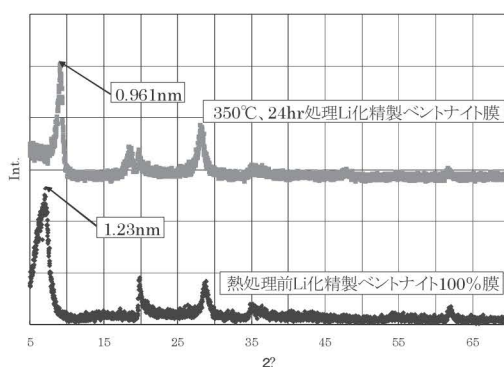


図4 Li交換ベントナイトのXRD

5. 水蒸気バリア膜のバリア性

各種、耐水性粘土膜のドライ酸素ガスバリア性および水蒸気バリア性を表1に示す。また、各種有機フィルムとの比較の様子を図4に示す。表1よりドライ酸素ガスバリア性は粘土を用いた場合、粘土100%膜を除き0.00[cc/m²・day・atm]（GTRテック社 GTR-10XASS）未満となり、高いバリア性が確認された。粘土100%膜は、マイクロクラックの発生などにより、添加物を加えた場合に比べバリア性が低い傾向が見られた。水蒸気バリア性に関しては、ポリイミドを添加した場合、0.00[g/m²・day]（GTRテック社 GTR-30XA1BD）未満となった。水溶性ナイロンを添加した場合は、0.7[g/m²・day]となり、粘土100%膜ではおよそ1[g/m²・day]であった。粘土100%膜はマイクロクラックの発生などによりガスバリア性が悪いと考えられる。水溶性ナイロンとポリイミドを添加した膜に関して、水溶性ナイロン添加膜の水蒸気バリア性がポリイミド添加に比べ低い値を示した。これは、ナイロン分子中のカルボキシル基が親水性であり、この部分へ水が水和することで、バリア性が低減したと予想される。

ポリイミドそのものは、ドライガスバリア性および水蒸気バリア性は高くないものの、粘土とのコンポジット化により高いバリア性を発現した。粘土大過剰の状態でコンポジット化することで、粘土100%膜で起こっていると考えられるマイクロクラックの発生を抑止し、また添加量そのものの少ないので、高い水蒸気バリア性が発現したと考えられる。40℃、90%RHに24時間おいた場合の吸湿率は、

第4章 特 性

0.2%であり寸法の変化はほとんどみられなかった。また、40℃の水に72時間浸漬放置した際の吸水率は、1.5%であった。マンドレル曲げ試験（ISO1519）を行ったところ、膜厚15 μ mにおいて2mmの曲げを行っても、亀裂などの発生は確認できなかった。

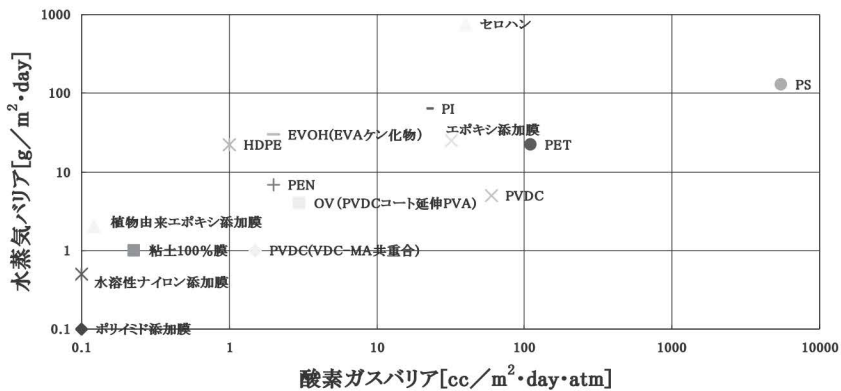


図4 各種フィルムとの比較

表1 粘土耐水膜の特性

添加物	酸素ガスバリア	水蒸気バリア	最小曲げ直径	吸水率[%]	吸湿率[%]
なし	0.01未満	1.1	5mm	3.89	3.44
植物性エポキシ	0.73	2.0	5mm	データ無	データ無
水溶性ナイロン	0.01未満	1.0	3mm	3.21	1.22
ポリイミド	0.01未満	0.0未満	2mm	1.50	0.20

酸素ガスバリア[cc/m²·day·atm]

水蒸気バリア[g/m²·day]

参考文献

- 1) Greene-Kelly, R., *J. Soil Sci.*, **4**, 233(1953).
- 2) Hoffmann, U. and Klemen, R. *Z. Anorg. Chem.*, **262**, 95-99(1950)
- 3) McEwan and Wilson, *Crystal Structures Of Clay Minerals*, 249-303 (1980)
- 4) Russel and Farmer, *Clay Miner. Bull.*, **5**, 443-464 (1964)
- 5) 粘土ハンドブック 第3版