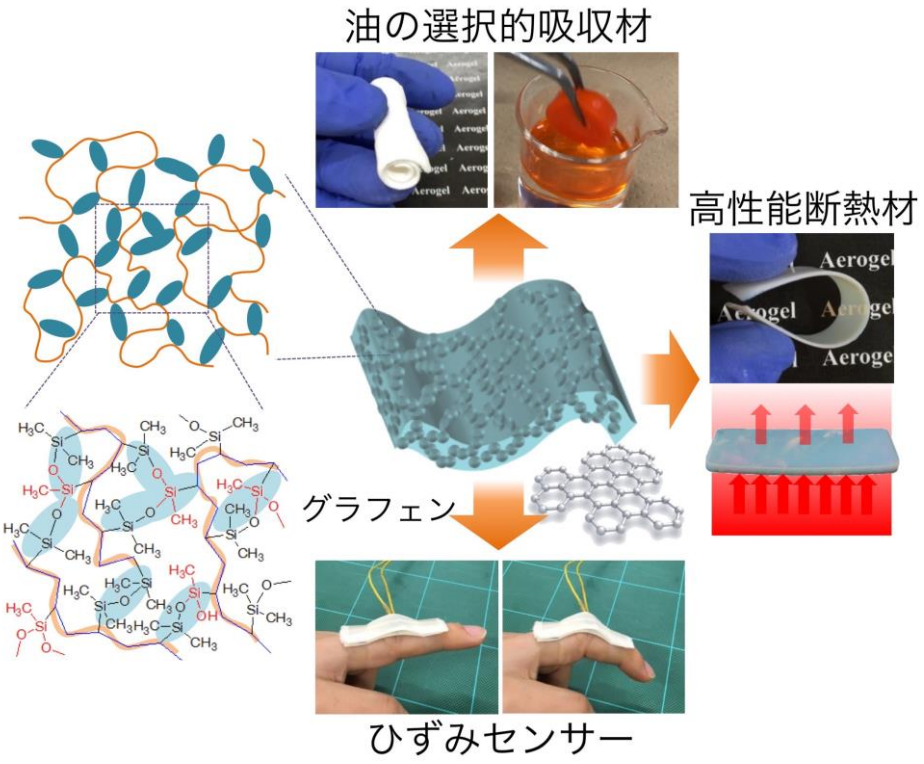
超柔軟性エアロゲルの開発

―有機ポリマーと無機ポリマーの精緻な架橋構造がもたらす可能性―

概要

エアロゲルという低密度の多孔体は、固体として最も高い断熱性能を示すため、現代の省エネルギー社会にとってますます重要な材料となってきています。しかしながら、従来のエアロゲルは非常に脆く、わずかな力で壊れてしまうことが問題でした。今回、京都大学大学院理学研究科　中西和樹准教授、金森主祥 同助教、祖国慶 同博士研究員らのグループでは、互いに架橋した有機ポリマー部位と無機ポリマー部位からなる分子レベルのネットワーク構造を精密に制御することで、圧縮や曲げの大変形に対する柔軟性が極めて高いエアロゲルを作製することに成功しました。前駆体分子の種類や反応条件を変えることで密度や光透過性、材料の「硬さ」などエアロゲルの諸物性を幅広く変化させることが可能となり、高圧の超臨界乾燥を用いない容易な乾燥法で得られるため、製造コストや生産性が大幅に改善されることが期待できます。このようなエアロゲルは高性能な断熱材として利用可能であるほか、疎水性を利用した油吸収材や、導電性物質を導入したエアロゲルを利用したひずみセンサーなど幅広い応用が見込まれ、社会的なインパクトの大きい材料となる可能性があります。

本成果は、2018 年 6 月 30 日にドイツの国際学術誌「Angewandte Chemie International Edition」にオンライン掲載されました。



１．背景

エアロゲルと呼ばれる低密度の多孔体は、固体として最も高い断熱性能をもつため、現代の省エネルギー社会にとってますます重要な材料となっています。このため、世界的にも大学を含む研究機関や企業等において活発な研究・開発が行われていますが、非常に脆くわずかな力で壊れてしまうという問題がありました。私たち（金森・中西ら）は、小さな有機基であるメチル基－CH_3を導入した無機シリカ骨格からなるエアロゲルが大圧縮変形に対して壊れずに変形回復することを 2007 年に発表し（Adv. Mater.誌）、それまで必要であった高圧での超臨界乾燥法を用いずにエアロゲルを得る方法（常圧乾燥法）を確立しました。ところがこのエアロゲルにおいても、圧縮以外の曲げなどの変形に対してはまだ脆弱であり、それを改善する努力を続けてきました。

本研究に先立って 2018 年 1 月には、分子レベルの構造をさらに発展させ、それぞれ高分子状の有機部位と無機部位が互いに架橋した構造からなるエアロゲルを作製することに成功し、このエアロゲルが圧縮のみならず曲げ変形に対しても非常に高い強度と変形回復性を示すことを見出しました（祖・金森・中西ら、ACS Nano）。また同年 4 月には、同様のネットワーク構造が異なる前駆体からも得られることを明らかにしました（同、Chem. Mater.）。本研究では、このようなネットワーク構造における無機ポリマー部位の設計自由度をさらに拡張させ、より柔軟で低密度のエアロゲルが得られることを見出し、高性能断熱材をはじめ油吸収材やひずみセンサーとしても応用可能であることを示しました。

２．研究手法・成果

私達のこれまでの研究で、低分子状の有機部位と高分子状の無機部位が分子レベルで複合化した架橋構造がエアロゲルの柔軟性を高めることが明らかとなっていました。今回の一連の研究では特に、有機部位も高分子化することでゲルの柔軟性をさらに高めることを目指しました。具体的には、ラジカル重合が可能なビニル基をもつビニルメチルジメトキシシラン（VMDMS）やビニルジメチルメトキシシラン（VDMMS）のようなアルコキシシラン化合物をラジカル重合させて有機高分子状とし、その後ゾル－ゲル法を用いて無機部分の高分子化を行い、ゲルを得ました（**図 1**）。得られたゲルは溶媒蒸発による単純な常圧乾燥によって、低密度で撥水性と光透過性を示すエアロゲルとなることを確認しました。このエアロゲルは極端な圧縮や曲げ変形が加わっても壊れずに変形回復する高い柔軟性を示し（**図 2**）、数百回の繰り返し変形に対しても安定であることが分かりました。このような非常に優れた機械的な柔軟性を示すことから、

・常圧乾燥過程を大幅に簡略化できた
・エアロゲルのハンドリング性が改善された
・刃物による切削や任意形状への切断が可能となった
・細孔内に液体が侵入しても従来材料のような破壊を起こさなくなった

といった、これまでのエアロゲルにはみられない非常にユニークかつ有用な特性を発現することが分かりました。さらに、有機部位・無機部位それぞれの架橋構造や重合度を任意に制御することにより、エアロゲルの「硬さ」も任意に変えることが可能となり、さらに柔らかくしたエアロゲルでは断熱材以外にも応用の可能性があることを、2 点の実例とともに示しました（**図 3**）。まず 1 つは、灯油などの油状物質を選択的に吸収し絞り出すことが可能な油吸収材です。これは機械的な柔軟性のほかに、ネットワーク自身の疎水性と高い気孔率を利用したものです。2 つめは、機械的なひずみを電気的に感知するひずみセンサーです。これは、ゲルの作製時に導電性のグラフェンナノプレートを含ませることによって導電性のエアロゲルとし、そのゲルに変形を与えたときに電気抵抗が変化することを利用したものです。

このような柔軟性を示す多孔体はさまざまな機能性を示す可能性があり、単一の化学的設計指針によって利用価値の高い多様な材料として展開できることを明らかにした点は、学術的にも工業的にも価値の高いものと考えます。特に、環境・省エネ材料やスマートマテリアルのような現代社会生活にとってますます重要となる材料として広く応用されていくことを期待しています。

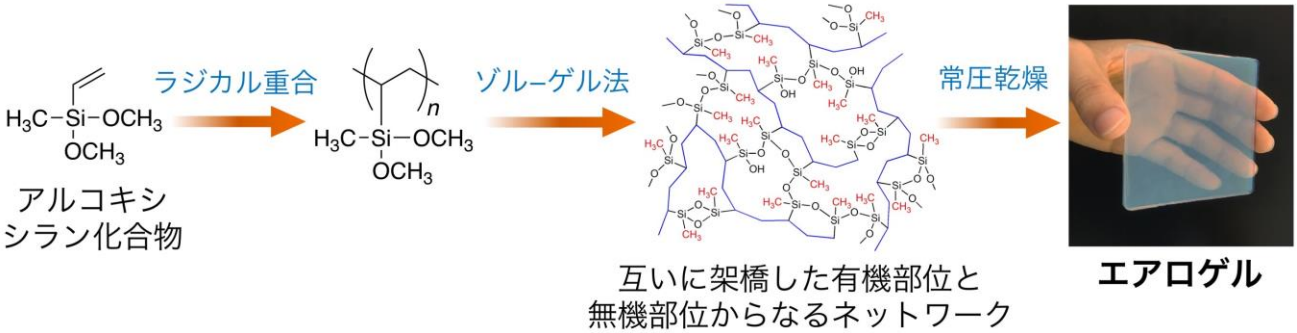


図 1 前駆体であるアルコキシシラン（この場合は VMDMS）をラジカル重合することで高分子状とし、その後ゾル－ゲル法によって作製されるネットワークおよび乾燥ゲル（エアロゲル）。

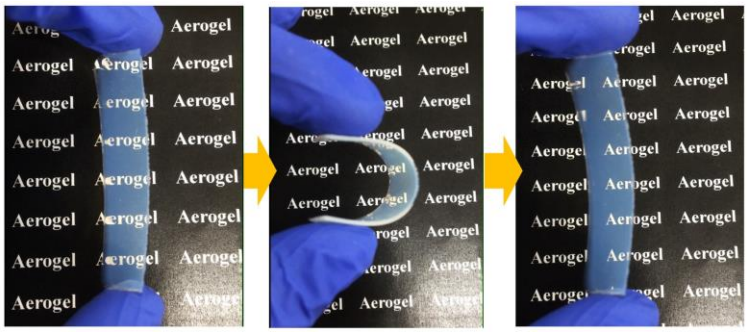


図 2 本研究で得られたエアロゲルが示す、大きな曲げ変形に対する柔軟性。

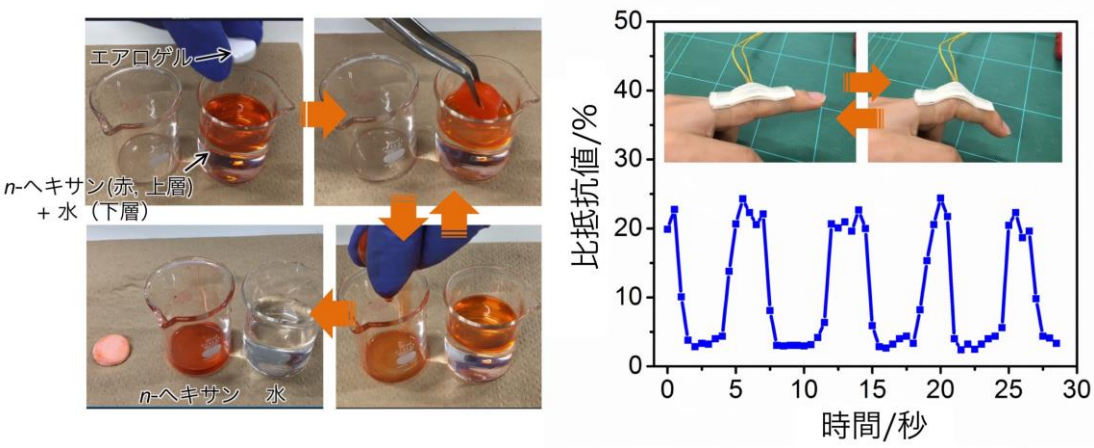


図 3（左）得られたエアロゲルを用いて、水の上に浮かばせた油（この場合は赤色に着色した *n*-ヘキサン）を選択的に取り除く様子。（右）グラフェンナノプレートを導入して作製した導電性エアロゲルをひずみセンサーとして応用した例。指の伸縮運動に対応して抵抗値が変化する様子が分かる。

３．波及効果、今後の予定

住宅やビル、工場、車両などの熱効率を高め、化石燃料の使用量を削減することで環境保全や省エネルギー化を進めていくためには、断熱材の高性能化とその普及は世界的に喫緊の課題です。本研究の成果により、世界最高レベルの性能をもつ断熱材をより簡便に低コストで製造することが可能となり、広く普及できるようになると見込まれます。

さらに、幅広い物性を示す柔軟性多孔体を設計するための統一的な指針を示したことにより、上に例示したものを含むさまざまな用途に利用できる材料プラットフォームとして今後の発展が期待できます。

４．研究プロジェクトについて

本研究は、京都大学インキュベーションプログラムおよび JST 先端的低炭素化技術開発（ALCA）の資金援助を受けて実施されました。

＜用語解説＞

エアロゲル・・・低密度・高気孔率の多孔体で、典型的にはゾル－ゲル法と超臨界乾燥（いずれも下記の用語解説を参照）を用いて作られる。

超臨界乾燥法・・・臨界点以上の高温・高圧下における物質の超臨界状態を利用する乾燥手法。超臨界状態では表面張力が発生しないため、乾燥時の収縮やひび割れを防ぐことができるが、耐圧容器中で乾燥を行う必要があり、高コストで生産性も低い。

常圧乾燥法・・・超臨界乾燥法に対し、ゲルに含まれる溶媒を大気圧付近で蒸発除去する乾燥法。特別な器具や装置は必要でないため、低コスト化・大面積化が可能である。

アルコキシシラン化合物・・・ゾル－ゲル法（下記）における重要な前駆体で、これを加水分解・重縮合反応させることで無機ネットワークを作製することができる。

ゾル－ゲル法・・・水溶液中でアルコキシシラン化合物を反応させることによりシリカゲルなどの物質を得るための合成法。かつてはシリカガラスを低温で得るための手法として活発に研究されたが、近年は多孔体の合成法としても重要である。

スマートマテリアル・・・外部の環境変化に応答してその性質を変える材料。本研究では、外部からの機械的な変形に応答して導電性（電気抵抗）が変化することを利用した応用を提案している。

＜論文タイトルと著者＞

タイトル：Superflexible Multifunctional Polyvinylpolydimethylsiloxane-Based Aerogels as Efficient Absorbents, Thermal Superinsulators, and Strain Sensors（油吸収材・断熱材・ひずみセンサーとして利用可能な超柔軟ポリビニルポリジメチルシロキサン系エアロゲル）

著者：祖国慶・金森主祥・前野綾香・梶弘典・中西和樹

掲載誌：Angewandte Chemie International Edition　DOI：10.1002/anie.201804559