

新しいモノを作ること

京都大学大学院理学研究科化学専攻

金森 主祥

Thoughts on tailoring new matters

Kazuyoshi Kanamori

Institute for Chemical Research, Kyoto University

若手研究者の研究紹介、夢や抱負などについて自由に書いて欲しいとのご依頼を頂いた。少々難しいテーマではあるが、現在考えていることを取留めなく書き残しておけるチャンスを頂いたということで、物語風に書いてみようと思う。

私は1996年に京都大学工学部工業化学科に入学した。学部学生時代の私は、小さい分子が結合していき、蛇のように長い分子が生成する高分子化学、とりわけ重合法に興味を持っていて、その多様で美しい重合過程や出来上がる物質の不思議さに心を奪われつつあった。一方で、学生実験で行ったゾル-ゲル法によるシリカゲル作製の実験では、これまで高分子といえれば有機物という固定観念を持っていた私に衝撃が走った。金属アルコキッドを出発原料とするゾル-ゲル法を用いると、金属酸化物のゲルが常温の液体から生成し、これを熱処理することによってガラスやセラミックスになるという、

重合反応によって無機物（あるいは有機-無機ハイブリッドという不思議な物質）が得られるという事実そのものに感動した。この事実を学生実験で実習するまで知らなかったのは私の不勉強かもしれないが、この時に心を奪われるほどの興味を持てたことは今考えても幸せなことであったと思う。その後1999年に京都大学大学院工学研究科材料化学専攻の平尾一之研究室に配属され、そこでの研究テーマとして、当時助教であった中西和樹先生が進められていた、相分離を利用したゾル-ゲル法による多孔質シリカゲルの合成というテーマを迷わず選択した。興味はすぐに有機-無機ハイブリッド体に移り、メチルトリメトキシシラン (MTMS) を出発原料とする有機-無機ハイブリッド系の、微小空間での相分離挙動の変化を三次元的に追う研究にシフトした。共焦点レーザー顕微鏡を利用した新しい解析法を試みたため、これには大変苦労したが、その甲斐あって無事学位を取得することができた。

博士課程在学中のある日、とある企業の依頼を受けた中西先生から、次のような提案をされた。「なあ金森君、MTMSから透明なエアロゲ

〒606-8502 京都市左京区北白川追分町
TEL 075-753-7673
FAX 075-753-7673
E-mail: kanamori@kuchem.kyoto-u.ac.jp

ルってできるかなあ…？」エアロゲルとは、非常に高い気孔率 (>90%) と小さい細孔径 (~数十 nm) を持ち、それによって可視光を散乱しないがために透明に見える多孔体のことである。その当時博士論文の研究で作製していた、気孔率の低いマクロ多孔性 (~十数 μm) ゲルとは似ても似つかないものである。聞けば、透明なエアロゲルを作製したいが、「普通の」純シリカ系エアロゲルは極端に脆く、工業的応用は難しいとのこと。そこで、脆性の高い純シリカを有機-無機ハイブリッドにすることによって、大きな弾性変形が可能なエアロゲルにしよう、というのが中西先生のご提案であった。しかも、このように大変脆い性質を持つエアロゲルは、通常、超臨界乾燥という表面張力のほとんど発生しない特別な乾燥法によって作製されるが、これを通常の蒸発乾燥で作製しようという。MTMS は、ケイ素原子に直結したメチル基を持ち、非常に疎水性の高い重合体を作る物質である。ゾル-ゲル法には水が必要であるため、大抵極性の高い溶媒中で重合が行われる。MTMS の場合は重合中に非常に疎水性の高い重合体が生成するため、均一にゲル化する以前に相分離を引き起こしてしまい、適切に条件を制御しないと疎水性の沈殿が得られるのみである。このことを中途半端に理解していた当時の私は、瞬間的に「無理だ」と思ったが、先生には「やってみます」とだけ申し上げ、博士論文の研究の合間に、足取り重く実験を開始したことを記憶している。

恐らくゾル-ゲル法に深く携わっておられない方なら、簡単にできそうな印象を持たれるかもしれない。だが、自分の行っている研究対象を深く追求すればするほど、何が可能で何が可能でないかの境界線が自分の中で勝手にできてしまい、その虚像を実像と勘違いして思考が虚像の範囲内にしか及ばなくなることがある。この時「無理だ」と思った私はまさにそのような状態であったが、何もせずにあきらめるのは嫌だったので、まずは手始めに気孔率の低いマク

ロ多孔性のゲルの組成に手を加えるところから始めた。しばらくして、細孔径の小さそうな、半透明なゲルはできることが分かったが、超臨界乾燥してみると、気孔率が低くエアロゲルとは程遠いものが得られた。気孔率を上げるには溶媒を増やす必要がある。が、この組成は酸性触媒を使用していたため、溶媒を増やすと重合速度が大きく低下し、またどんな低極性溶媒を用いても相分離傾向が劇的に増大した。金属アルコキシドの重合様式は酸性触媒と塩基性触媒で大きく異なる。酸性触媒の場合は、重合度の小さい分子ほど反応性が高いため、枝分かれの少ない、質量フラクタル的な広がった形状の重合体が生成し、塩基性触媒の場合は逆に、重合度の大きい分子ほど反応性が高く、したがってゲル化速度が速く、密なコロイド粒子凝集体のゲルとなる。このため、系が相分離を起こし透明性を失う前にゲル化させることができる可能性がある。そこで、一段階目に酸で加水分解を行い、二段階目で塩基性触媒による重合を行う、いわゆる 2-step 法を試すこととした。常法では、加水分解の終わった溶液に対して、二段階目にアンモニア水などを加えるが、少し工夫をした。出発溶液にあらかじめ尿素を入れておくと、加水分解が終わった溶液を 60 度程度に保持すれば尿素が加水分解されてアンモニアが発生し、塩基性条件となる。この方法は、均一沈殿法と似たものであるが、pH の上昇が空間的、時間的に均一に起こり、反応は二段階であるが作業自体は一段階で済むので、非常に効率的であり、再現性も向上すると考えられる。これにより、溶媒を増やしても短時間でゲル化させることができ、密度の低いゲルができた。だが、溶媒をどう工夫しても透明にはならなかった。これは、相分離がある程度進行してしまっており、細孔径が可視光の波長よりも大きくなっているためである。そこで、成分が増えるためある意味嫌々であったが、界面活性剤を投入し、相分離を抑えることにした。これも様々なものを試した結果、臭化セチルトリメチルア



図1 MTMSのみから作製した新規透明エアロゲル。左は界面活性剤としてF127, 真ん中はCTABを用いて作製したもの。右はCTABを用いて作製したもので, 光透過率が大きくなるように出発組成を最適化したものである。

ンモニウム (CTAB) と, エチレンオキシド (EO) とプロピレンオキシド (PO) のトリブロック重合体である F127 ($\text{EO}_{108}\text{PO}_{70}\text{EO}_{108}$) が最適であることが分かった。このようにして, まずは超臨界乾燥によって MTMS のみから透明エアロゲルを作製した (図1)。

得られたエアロゲルは曲げ応力に対しては弱いものの, 指でつまんでみると柔らかく, 少しの力で変形して, 力を取り除くとスポンジのように跳ね返ってきた。これは面白いと思い, 早速一軸圧縮試験を行った。すると, 図2のように80%もの線形圧縮変形と, 応力を取り除くとほぼもとの大きさまで回復するという, これまでに例を見ない規模での「スプリングバック

現象」が観察された。このことは, MTMS よりもさらに架橋密度の低いPDMSエラストマーの側から見れば予想できないことではないかもしれないが, 純シリカ系の延長として見ると, 驚くべき挙動であった。最近インドのグループが, MTMSのみから作製した不透明なエアロゲルに対しても同様の挙動を報告しており (彼らのゲルは曲げにも強い!), 今後このような特異な力学的性質をもつエアロゲルに興味が集まることが期待される。

さて, エアロゲルを圧縮しても元に戻るということは, 溶媒の蒸発時に発生する毛管力によってゲルにかかる圧縮応力に対しても同じ挙動を示す可能性がある。つまり, 溶媒の蒸発中は圧縮応力がかかるためゲルは収縮するが, 溶媒の蒸発が終了すると元の大きさまで戻り, 結果的に「無理だ」と思っていた常温, 常圧における蒸発乾燥ができる可能性があるのではないか。このような予想から, いよいよ常圧乾燥に踏み切ったのである。かかる圧縮応力をなるべく小さくするため, 表面張力の小さい溶媒を用い, 湿潤ゲルを注意深く乾燥したところ, 限られた組成ではあるが図3に示すような, エアロゲルと同等の細孔特性をもつキセロゲル (超臨界乾燥によって作製したエアロゲルに対して溶媒の蒸発乾燥によって作製したゲルをキセロゲルと呼ぶ) が得られることが分かった。電子顕微鏡や窒素吸着測定, 小角X線散乱測定によって両者を比較してみても, そのナノメートル

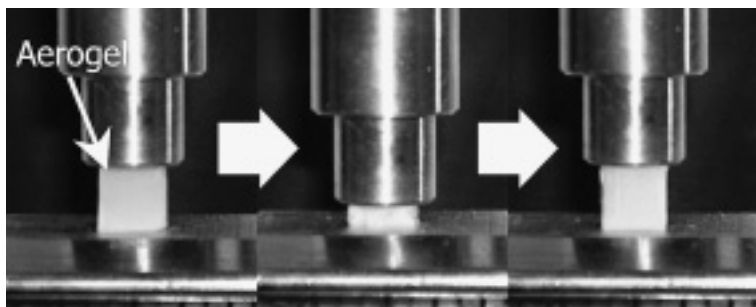


図2 得られたエアロゲルの一軸圧縮試験の様子。ゲルは最大80%まで線形圧縮変形し, 応力を取り除くと, ほぼ100%変形回復した。

スケールの構造にほとんど違いがないことが分かった。現在はこの方法によって得られるエアロゲルの微細構造の、従来のエアロゲルと同じ点や異なる点、特異な力学的性質に寄与する構造を分子レベルからマクロスケールに渡って、様々な測定法を用いて調べている。

しかしこのように文字にしてみると分かることだが、筆者はまだ非常に狭い領域での研究を行っているに過ぎず、思考やアイデアの及ぶ範囲も極めて限られている。実験をやっている最中は、自分ですごいと思ったどんな発見も、今振り返ってみるとあまりに些細で、少し幼稚な気さえする。しかしこれは裏を返せば、少しずつ成長している証拠かもしれないし、自然からの素直なレスポンスを感じられるからこそ化学はエキサイティングなのだと思う。一つの研究分野を開拓するほどの研究を行っている諸大家方は、検出範囲が広く、ダイナミックレンジも大きい検出器を持っておられるのであろう。私には少々限界があるかもしれないが、徐々に検出器の性能を上げ、広く深く物事を見る力を養いたいと思っている。それによって科学技



図3 左はMTMS-F 127系で作製した超臨界乾燥エアロゲル、右は常温・常圧下における溶媒の蒸発乾燥によって得られたキセロゲル。

術の発展や科学教育において少しでも貢献ができれば、この上ない幸せを感じることができるであろう。

最後に、このような駄文を最後まで読んでいただいた読者の皆様に感謝申し上げたい。文中で紹介したエアロゲルに関して興味を持っていた方には、「K. Kanamori et al. Adv. Mater. 19, 1589, 2007」を参照いただければ幸いである。