

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05611

研究課題名(和文) 耐熱・難燃性を備え柔軟なエアロゲル繊維の創出とエアロゲル化可能な高分子構造の解明

研究課題名(英文) Preparation of thermal resistant, flame retardant, and flexible aramid aerogel fiber, and investigation of suitable polymer structure to prepare aerogel

研究代表者

廣垣 和正 (Hirogaki, Kazumasa)

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号：00512740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：耐熱・難燃性を備えたパラ系アラミド繊維を原料に柔軟なナノ多孔体であるエアロゲル繊維の調製に成功した。この過程でエアロゲル化に可能な高分子構造として、剛直で直線性が高く、分子間相互作用が強いものが適するが、高品質なエアロゲルを得るには分子間相互作用を調整する必要があること見出した。エアロゲル繊維は、空隙率90%を超え直径20 nm程度のピラーと10 nm程度細孔からなり、3 cN/dtexと衣料用ポリエステル繊維に迫る強度を示した。120 °Cのホットプレート上で繊維を1層(1本の繊維を重ねないように並べて面を形成：厚み約100 μm)介すると氷の融解を抑えられるなど、高い断熱性も有した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、エアロゲル化に適した高分子を設計することができ、従来にない高性能なエアロゲルや、種々の特性・機能を持つエアロゲルの創造に繋がる。一方で、堅く柔軟で耐熱性や難燃性を持つエアロゲル繊維が創出されたことで、従来のエアロゲルでは脆さや易燃性から困難であった用途に使用でき、エアロゲルの特徴を活かした高性能な基礎材料として、科学技術発展に寄与する。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded to prepare a nano-porous flexible aerogel fiber by using a para-aramid fiber with heat resistance and flame retardancy as a raw material. In this process, we have found that a polymer structure suitable for a precursor of aerogel is rigid and linear structure with a strong intermolecular interaction. But it is required to adjust the intermolecular interaction to obtain a high-quality aerogel. The aerogel fiber was constructed from ca. 20 nm of pillars and ca. 10 nm of pores, and its porosity more than 90% and showed a strength reaching a polyester fiber with 3 cN/dtex. It had high heat insulating properties and suppressed to melt ice through one layer of fibers (thickness ca. 100 μm) on a hot plate at 120 degree C.

研究分野：繊維・高分子材料、染色化学、コロイド化学

キーワード：エアロゲル 超臨界乾燥 アラミド 多孔質 柔軟性 断熱性 低密度 湿式紡糸

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能社会実現に向けたエネルギー消費量削減や、宇宙など極限環境開発を支える軽量で優れた断熱材が必要とされており、その候補としてエアロゲルが注目されてきた。エアロゲルはナノサイズのピラーと細孔からなる多孔体で、超低密度 ($< 0.1 \text{ g/cm}^3$) で熱を伝える固体部が少なく (空隙率 $> 90\%$)、細孔が空気の自由工程より小さく対流による熱伝導がないため、非常に優れた断熱性 (熱伝導率 $< 15 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) を示す。しかし、主となるシリカエアロゲルは、固くて脆くわずかな衝撃や歪で砕け散るため、応用されてこなかった。近年になり、高分子を材料とした有機エアロゲルが開発され、ある程度の柔軟性と堅牢性を有するエアロゲルとして盛んに研究されているが、セルロースやキトサンなど限られた高分子からのみ作製されており、どのような高分子がエアロゲルとなり得るのか、未だよく分かっていない。また、これらのエアロゲルは耐熱性が低くて易燃性であり、自由に屈曲できる柔軟性がないため、断熱材としての問題が多い。堅牢性と柔軟性を併せ持ち、耐熱・難燃性のエアロゲルが求められており、その原料となり得る高分子の特性や構造の解明が必要となる。

2. 研究の目的

申請者は、高強度・高弾性で耐熱性が高く難燃性のポリパラフェニレンテレフタルアミド (パラ系アラミド) 繊維に着目し、そのエアロゲルを作製した。堅牢性と柔軟性を併せ持ち、耐熱・難燃性のエアロゲルになると期待されたが、その形成機構は不明であり、柔軟性も一般的な有機エアロゲル程度で十分とは言えず、構造や機械的特性、物性の評価も必要であった。本研究では、分子鎖の屈曲性および、分子間相互作用のしやすさが異なるアラミドを用い、そのエアロゲル化挙動の違いおよび、得られる多孔構造や物性の評価によりエアロゲルの形成機構を解明し、エアロゲルとなり得る高分子の化学構造および、特性を解明する。さらに、アラミドエアロゲルを繊維化し、座屈や破断なしに自由に屈曲できる柔軟性を有し、高い熱伝導率や耐熱性、難燃性を有するエアロゲルを創出する。

3. 研究の方法

アラミドには、直鎖のポリパラフェニレンテレフタルアミド (PPTA) および、PPTA にわずかに曲がりのある分子を共重合したコポリパラフェニレン-3,4'-オキシジフェニレン-テレフタルアミド、ジグザグ状のポリメタフェニレンイソフタルアミドを用いた。また、PPTA にスルホン酸基を導入し分子間相互作用をしにくくしたものの、塩素を導入して分子内水素結合により平面性を向上させ、分子間相互作用をしやすくしたものの計 5 種類を用いた。

1) アラミド分散液からの冷却による湿潤ゲル化条件の検討

アラミド繊維を解繊剤によりフィブリルに開繊した後、その分散液を冷却して分子間の熱運動を低下させると、アラミド分子の会合により分子網が形成され物理ゲル (湿潤ゲル) が得られる。分散液を冷却しながら、回転レオメーターを用いた動的粘弾性測定や、紫外/可視透過スペクトル測定により、ゲル化温度や形成されるゲルの構造、分子鎖の会合形成 (フィブリル伸長) を評価し、冷却条件がゲル化過程に及ぼす影響および、得られるゲルの力学特性を調べた。解繊剤はアラミド分子間の水素結合を阻害するため、溶液組成によりアラミド分子間の相互作用の程度が変化する。またアラミド分子の形状の差異により分子間の相互作用のしやすさが異なる。5 種類のアラミドを用い組成を変えることで、アラミド分散液のゲル化過程に及ぼす分子構造および、分子間相互作用の影響を検討した。

2) アラミド湿潤ゲルの溶媒置換条件の検討

1) の過程で形成した湿潤ゲルは解繊剤を含有しアラミド分子間の水素結合が阻害されており、後の超臨界乾燥過程で構造の変化や破壊に繋がるため、ゲル中の解繊剤を他の溶媒で置換して除去する。ゲルの分子網は環境変化により構造変化を引き起こし、アラミド分子と置換溶媒との親和性に影響を受ける。親和性の違いはアラミドと置換溶媒の溶解度パラメーターから検討し、置換前後で構造を保持できる溶媒を探索した。ゲルの構造保持は、溶媒置換による収縮と透明性および、透過スペクトルのその場観察から評価した。

3) アラミド湿潤ゲルの超臨界乾燥条件の検討

超臨界二酸化炭素 (scCO_2) は、表面張力がなく気体に変化させる際も気液界面を生じない。 scCO_2 で湿潤ゲル内部の液体を置き換え、圧力を下げて気体に戻すと、ゲルに力をかけることなく乾燥でき、湿潤ゲルの構造を保持した乾燥ゲルが得られる。湿潤ゲルを形成する分子網の環境変化の過程が、乾燥後のエアロゲルの構造に影響を及ぼす。分子網の環境変化は、湿潤ゲル中の溶媒を scCO_2 に置換する過程および、置換後に降圧し scCO_2 を気体にする過程で生じる。 scCO_2 の溶媒特性は密度で決まり、温度と圧力により調整できる。乾燥前のゲルの構造を保持できる条件 (温度、昇圧速度 - 到達圧力・保持時間 - 降圧速度) を探索した。窓付き高圧容器を用いてその場観察し、収縮に及ぼす乾燥条件の影響を明確にした。

4) アラミドエアロゲルの構造評価

走査電子顕微鏡 (SEM) を用いたエアロゲルの形態観察や断面の原子間力顕微鏡観察により、

ゲルを形成するフィブリルからなる骨格の太さや長さを測定した。BET 吸着法により、エアロゲルの比表面積および、気孔率、細孔分布、平均細孔径を測定した。アラミドエアロゲルの構造と作製条件の関係および、アラミドの分子構造、分子間相互作用の差異によるエアロゲル化過程の違いからエアロゲル化機構を検討した。

5) アラミドエアロゲル繊維の紡糸法の検討

1)、2)から明らかにしたアラミドエアロゲルの調製条件を基に、エアロゲル繊維の紡糸法を検討した。ゲル繊維の紡糸は、アラミド溶液をシリンジポンプによりシリンジから送り出し、冷却ゾーンを経て繊維状にゲル化させた後、置換溶媒中に押し出して行った。冷却による湿潤ゲル化条件および、溶媒置換条件に加えて、紡糸条件を探索した。ゲル繊維を3)から明らかにした乾燥条件を基に超臨界乾燥して、エアロゲル繊維の構造を評価し、作製条件との関係を検討した。

6) アラミドエアロゲル(バルクゲル)および、エアロゲル繊維の物性評価

万能試験機を用いてバルクゲルの圧縮強度、圧縮弾性率および、エアロゲル繊維の破断強度、引張弾性率を測定した。エアロゲル繊維の耐熱性は熱重量測定により評価した。エアロゲル繊維の断熱性はホットプレートの上にエアロゲル繊維を1層介して氷を置き、その融解挙動から評価した。これらから、バルクゲルおよび、エアロゲル繊維の物性と構造の関係を検討した。

5)、6)より、アラミドの分子構造および、エアロゲルの作製条件と得られる構造・物性との関係から、求める物性を備えたエアロゲル繊維を作り出す構造の設計および、作製条件の指針を見出した。また1)~4)、6)より、分子鎖の直線性および、分子間相互作用がエアロゲル化挙動に及ぼす影響を明らかにし、エアロゲルとなり得る高分子の構造・特性を提案した。

4. 研究成果

アラミド分散液からの冷却による湿潤ゲル化条件の検討を行い、5種類のアラミドを用いフィブリル化剤および、分散液の組成を変えることで、アラミド分散液のゲル化過程に及ぼす分子構造および、分子間相互作用の影響を明らかにした。直線性の高いパラ型のアラミドがエアロゲル化に適しており、アラミド分子は水素結合と π - π 相互作用による強い分間相互作用を示すが、これを阻害する官能基をわずかに導入することで、冷却ゲル化時の急激な分子会合によるフィブリルの伸長不良を抑え、冷却過程の後によりフィブリルのネットワークが発達したゲルが得られた。このゲルの溶媒を置換してフィブリル化剤を取り除くと、結晶化が他のアラミドと比べてより大きく進行し、後の超臨界乾燥時にゲルネットワークの破壊を抑制して、より微細な多孔構造を持つエアロゲルとなることを見出した。

アラミド湿潤ゲルからフィブリル化剤を取り除く溶媒の検討、アラミド湿潤ゲルの超臨界乾燥条件の検討および、アラミドエアロゲルの構造評価を進めると共に、アラミドエアロゲル繊維の紡糸法の検討および、エアロゲル繊維の物性評価を進めた。超臨界乾燥させる際、湿潤ゲルを十分量の溶媒に浸した状態からゲル内の溶媒を超臨界二酸化炭素へ置換した後、超臨界二酸化炭素を大気圧まで減圧して気体にする際、穏やかな密度変化となるようにすると、乾燥によるゲルの収縮を伴う細孔構造の破壊が抑制されることを見出した。パラ系アラミドのフィブリル分散液からゲル繊維を連続的に湿式紡糸する際、剪断速度を大きくすると分子会合を駆動力とするフィブリルネットワークの強化により、後の超臨界乾燥による溶媒除去時のネットワーク構造の保持に有利となり、緻密な多孔構造のエアロゲル繊維を作製できることを見出した。

パラ系アラミドのフィブリル分散液からゲル繊維を連続的に湿式紡糸する際、剪断速度を大きくすると分子会合を駆動力とするフィブリルネットワークの強化により、後の超臨界乾燥による溶媒除去時のネットワーク構造保存に有利となり、緻密な多孔構造のエアロゲル繊維を作製できることを見出した。一方で、湿式紡糸する際に剪断速度を大きくすると、紡糸の不安定性が誘発され、繊維の形態不良による物性低下や、またスキン層の形成による繊維表面の多孔性の消失が大きな課題となった。不安定化の解消による高剪断速度での紡糸とスキン層形成の抑制を目的に、湿式紡糸時の凝固浴温度がエアロゲルの構造に与える影響を調べた。凝固浴温度を高くすることで、ノズルからゲル繊維を吐出する際のフィブリルの伸長に伴う絡み合いを抑制して分散液の粘度を低下させ、また凝固浴の粘度低下による押し出し抵抗の低減により、安定して紡糸可能な剪断速度が向上できることを見出した。高剪断での紡糸により、フィブリルの配向性を向上させた後に、凝固浴内での溶媒置換を伴うフィブリル伸長を促進することで、繊維内に強固なゲルネットワークを形成でき、後の超臨界乾燥による溶媒除去時の繊維の収縮を低減し、緻密な細孔構造の破壊を抑制できた。また、分散液の粘度を低下させて紡糸することで、ノズル壁面との摩擦によるフィブリルが凝集したスキン層の形成を抑止でき、繊維表面にも孔径15nm程度の多孔構造を有するエアロゲル構造を紡糸することに成功した。

得られたエアロゲル繊維が空隙率90%を超え直径ca.20nmのピラーと10nm程度細孔からなるフレキシブルな有機ナノ多孔体であることを明らかにし、空隙率の高い多孔体でありながら3cN/dtexとポリエステル繊維に迫るの強度の繊維を安定的に紡糸できる方法を確認した。エアロゲル繊維の断熱性として、120°Cのホットプレート上で繊維を1層(1本の繊維を重ねないよう)に並べて面を形成(厚みca.100 μ m)介すると氷の融解を抑えられ、180°Cのホットプレート上に1層敷いた繊維を指で触っても火傷しないなど、高い断熱性を有することを確認した。

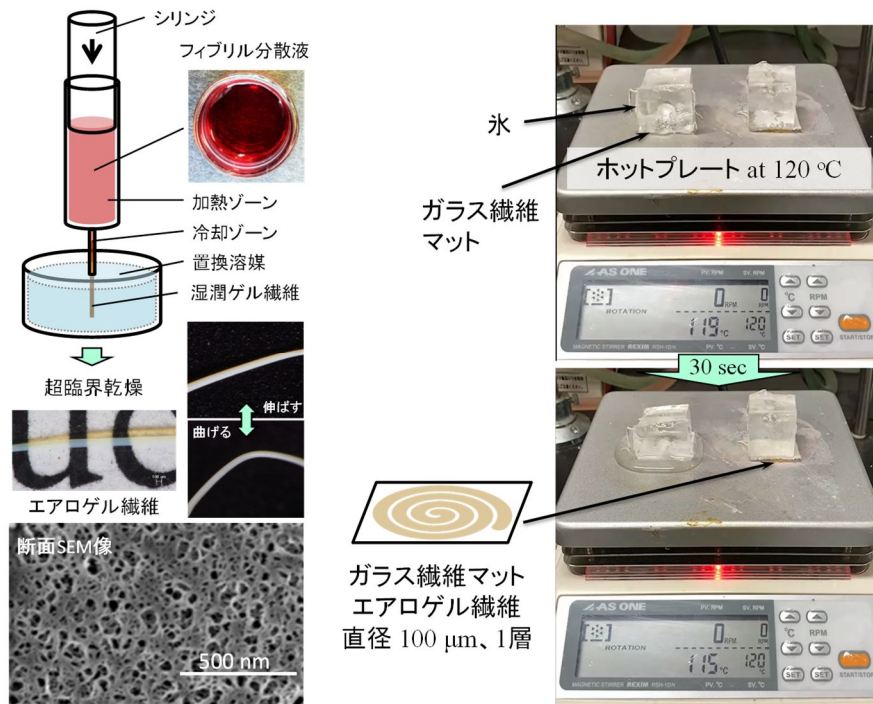


図 1 エアロゲル繊維の形成方法とエアロゲル繊維の断熱性評価

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 Suzuki Yumiko, Uchimura Arata, Tabata Isao, Uematsu Hideyuki, Horii Teruo, Hirogaki Kazumasa | 4. 巻 6 |
| 2. 論文標題 Preparation of para-Aramid Aerogel Fiber through Physical Gelation of Aramid Dispersion Liquid and Supercritical Drying | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 AATCC Journal of Research | 6. 最初と最後の頁 28 ~ 32 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14504/ajr.6.S1.6 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 Nagahama Toshiaki, Hwang Myeong Cheol, Tabata Isao, Kosuge Kazuhiko, Horii Teruo, Nakane Koji, Hirogaki Kazumasa | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Preparation of flexible p-aramid aerogel fiber through supercritical drying of its wet-spun gel fiber | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Proceedings of 15th Asian Textile Conference | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 廣垣和正 | 4. 巻 54 |
| 2. 論文標題 耐熱性・難燃性を兼ね備え柔軟な次世代断熱性繊維創出の試み - パラ系アラミドエアロゲル繊維 - | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 加工技術 | 6. 最初と最後の頁 32 ~ 38 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 廣垣和正 | 4. 巻 70 |
| 2. 論文標題 p-アラミドフィブリル分散液の湿式紡糸による物理ゲル繊維の形成とその超臨界乾燥による柔軟なエアロゲル繊維の調製 | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 日本学術振興会繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告 | 6. 最初と最後の頁 60 ~ 63 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 永濱 寿章, 黄明哲, 田畑功, 堀照夫, 廣垣和正, 小菅一彦 |
| 2. 発表標題 フィブリル分散液の湿式紡糸・超臨界乾燥により得られるパラ系アラミドエアロゲル繊維の構造・物性に及ぼす紡糸速度の影響 |
| 3. 学会等名 2020年度繊維学会年次大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kazumasa Hirogaki, Toshiaki Nagahama, Myeong Cheol Hwang, Isao Tabata, Teruo Hori, Kazuhiko Kosuge |
| 2. 発表標題 Novel Flexible Aerogel Fiber Constructed from P-aramid Nano Fibrils |
| 3. 学会等名 XXV IFATCC International Congress (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 廣垣和正, 永濱寿章, 黄明哲, 田畑功, 堀照夫, 小菅一彦, 柴田剛志, 船津義嗣 |
| 2. 発表標題 パラ系アラミドフィブリル分散液の湿式紡糸・超臨界乾燥により得られるエアロゲル繊維の構造に及ぼす紡糸条件の影響 |
| 3. 学会等名 2021年度繊維学会年次大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 辻泰良, 永濱寿章, 黄明哲, 田畑功, 廣垣和正, 小菅一彦, 柴田剛志, 船津義嗣 |
| 2. 発表標題 パラ系アラミドフィブリル分散液の湿式紡糸・超臨界乾燥によるエアロゲル繊維の調製とその構造に及ぼす紡糸条件の影響 |
| 3. 学会等名 日本繊維機械学会第74回年次大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 廣垣和正 |
| 2. 発表標題 p-アラミド物理ゲル繊維の形成とその超臨界乾燥によるエアロゲル繊維の調製 |
| 3. 学会等名 日本学術振興会第120委員会第154回研究経過報告会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 永濱寿章, 田畑功, 堀照夫, 廣垣和正, Hwang Myeong Cheol, 小菅一彦 |
| 2. 発表標題 パラ系アラミドゲル繊維の形成とその超臨界乾燥によるフレキシブルエアロゲル繊維の調製 |
| 3. 学会等名 日本繊維機械学会第72回年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 廣垣和正, 永濱寿章, 田畑功, 堀照夫, Hwang Myeong Cheol, 小菅一彦 |
| 2. 発表標題 柔軟なp-アラミドエアロゲル繊維の調製 |
| 3. 学会等名 第68回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 吉川悠斗, 田畑功, 堀照夫, 廣垣和正, 黄明哲, 小菅一彦 |
| 2. 発表標題 異なるフィブリル化剤を用いたパラ系アラミド分散液による物理ゲルおよびエアロゲルの形成過程と物性 |
| 3. 学会等名 第56回染色化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 廣垣和正 |
| 2. 発表標題 超臨界流体染色の特徴と実用化の動向 |
| 3. 学会等名 化学工学会超臨界流体部会第18回サマースクール（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 廣垣和正 |
| 2. 発表標題 先進的な繊維加工技術開発と機能性繊維材料創出への取り組みについて 環境調和型染色加工技術の研究開発とその実用化 |
| 3. 学会等名 令和元年度東海・北陸地区国立大学等技術職員合同研修（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 廣垣和正 |
| 2. 発表標題 環境対応素材：無水染色布 - 超臨界流体染色の特徴と実用化の動向 - |
| 3. 学会等名 日本繊維機械学会第26回秋季セミナー（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nagahama Toshiaki, Hwang Myeong Cheol, Tabata Isao, Kosuge Kazuhiko, Hori Teruo, Nakane Koji, Hirogaki Kazumasa |
| 2. 発表標題 Preparation of flexible p-aramid aerogel fiber through supercritical drying of its wet-spun gel fiber |
| 3. 学会等名 15th Asian Textile Conference |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|