

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	清水 太陽
論文題目	Studies on Transparent, Highly Porous Materials Based on Organopolysiloxanes (有機ポリシロキサン系透明高気孔率材料に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>多量の溶媒を含む湿潤ゲルから、超臨界乾燥法を用いることによって溶媒を取り除いて作製される高気孔率多孔体は一般に、エアロゲルと呼称される。代表的なシリカエアロゲルは固体骨格が 10 nm、細孔が 50 nm 程度のサイズスケールであり、このような微細な細孔構造は、多孔体として特異な物性である高い可視光透過性や、固体中で最も低い熱伝導率など、優れた物性を実現している。しかしながらこの細孔構造は同時に、高い脆性といった機械的強度の低さにも寄与している。</p> <p>申請者は、有機置換基を有するアルコキシシランのみから形成される有機ポリシロキサン系に着目した。このようなオルガノアルコキシシランのみを用いる系としては近年、ポリメチルシルセスキオキサン (PMSQ) 系において透明・低密度なエアロゲルの作製が報告されている。PMSQエアロゲルはシリカ系と比較して、圧縮変形に対し柔軟かつ可逆的に変形できるといった、優れた機械的特性を示すものであった。本研究ではこのような微細な細孔構造からなる透明高気孔率材料において、その分子レベルのネットワークが巨視的な物性に与える影響について考察することを目的とした。</p> <p>第 1 章においては、透明・低密度なポリエチルシルセスキオキサン (PESQ) およびポリビニルシルセスキオキサン (PVSQ) エアロゲルを作製し、その物性についての評価を行っている。強酸を加水分解反応の、強塩基を重縮合反応の触媒として、また液体界面活性剤を主たる溶媒として用いる反応系を設計することによって初めて、可視光透過性を示すエアロゲルを両系において作製することが可能となった。両系ともに圧縮に対し柔軟に変形することが可能であったほか、PVSQ系においてはゲル形成後にラジカル重合反応を用いることによって、より弾力的な振る舞いをしめすエアロゲルを得ることが可能であった。その他、陽電子消滅寿命測定法によってネットワークのパッキングの程度の違いについて考察を行った。</p> <p>続く第 2 章では、第 1 章で取り扱ったPVSQゲルについて、用いた新規合成法におけるパラメーターが得られるエアロゲルの物性に与える影響について考察した。エアロゲルの可視光透過性に関して塩基触媒の種類および濃度が強く影響することが判明した。また、1 章で示されたビニル基の反応性に関して、付加反応による化学修飾も利用可能であることが、チオール-エン反応などを用いることによって示された。</p> <p>第 3 章においては、エチレン架橋部を有する前駆体より、シロキサンネットワーク内部に有機架橋部の導入されたポリメチルシロキサン系において、透明・低密度なエアロゲルを作製した。この系は、PMSQと類似したネットワークを形成するため、その機械的特性における類似点および相違点について考察を行い、曲げ変形に対してより粘弾性的な挙動を示すことが確認された。</p> <p>第 4 章では、エテニレン架橋部を有するポリメチルシロキサン系を取り扱っている。同程度の光透過率・バルク密度を示すエアロゲルにおいても、3 章のエチレン架橋系よりも変形に対しより剛直な振る舞いを示すことが分かった。またエテニレン架橋部に対し、Diels-Alder反応による付加反応を利用できることが分かった。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

シリカエアロゲルをはじめとする透明高気孔率材料は、細孔構造に由来する極めて低い熱伝導率から、断熱材、特に透光性断熱窓などといった省エネルギー材料としての実用化が期待されている。それに際し、種々の変形モードに破壊することなく形状を維持できるといった機械的特性を有することは、極めて重要である。シリカのもつ脆さを軽減するために、表面へのポリマーを用いた修飾やコンポジット化などが数多く研究されてきた。圧縮や曲げといった変形に対する強度は実際に増加するが、この方法では同時に、透明性や断熱性の低下が生じるといった難点が存在した。

申請者は、オルガノアルコキシシランを用いることによって、ポリシロキサン系における分子レベルの架橋ネットワークの柔軟性を向上させ、高い気孔率・透明性を保ったまま、種々の変形に耐えられる多孔体を作製するアプローチを採用している。この方策における課題としては、ゲル合成の段階における疎水的な重合体と溶媒との相分離傾向の抑制がある。相分離抑制が達成でき、透明高気孔率材料が得られているのはポリメチルシルセスキオキサンのみに限られていたが、申請者は強酸・強塩基触媒および液体界面活性剤を利用することによってこれを拡張することに成功した。液体界面活性剤により溶媒系全体の極性をコントロールし、また強塩基性条件とすることによりシロキサン結合の形成および開裂が同時に起こるような条件とすることで、より疎水的な置換基を有する系において相分離の抑制を達成した。

得られた結果として特に興味深い点としてはポリビニルシルセスキオキサン系におけるビニル基のラジカル重合反応である。この反応は細孔構造にほぼ影響を与えないため、同等の細孔構造を有する系において分子レベルでの違いが存在する透明高気孔率材料を作製できた初めての例である。重合が進むにつれ圧縮変形挙動に対しより弾性的にふるまうこと、サブナノメートル領域においてはよりネットワークがタイトになっていることが確認できるといった、興味深い結果が得られている。

その他、シロキサンネットワーク側鎖では無く、内部にエチレンやエテニレンといった有機架橋部が存在する場合の影響について考察している点も特筆できる。透明高気孔率材料同士を比較することによって、エチレン架橋系ではより粘弾性的な、エテニレン架橋系ではより弾性的な変形挙動を示す材料となることを示唆する結果が得られ、これは望ましい機械的特性を透明高気孔率材料において実現するために、注目すべき成果である。

このように、申請者は新たな透明高気孔率材料の合成手法を設計し、得られた試料の物性を比較することによって、特に分子レベルの架橋ネットワークが巨視的な物性に与える影響について、一定の傾向を見出した。こうした比較検討を透明高気孔率材料において行った例は知られておらず、この分野における新たな方面への発展の足掛かりとして、高い学術的価値を有するものである。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 2017年 6月 23日以降