

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	早瀬 元
論文題目	Studies on sol-gel-derived monolithic porous polyorganosiloxanes (ゾルーゲル法によるモノリス型多孔性有機ポリシロキサンに関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>有機-無機ハイブリッド材料である有機ポリシロキサンは、ケイ素-酸素骨格と有機官能基を併せもち、シリコンとして広く利用されてきた物質である。これまでさまざまな研究が行われてきたが、高い疎水性により水溶液系中での相分離制御が難しいことから、ゾルーゲル法による作製はあまり行われてこなかった。本論文では界面活性剤による相分離抑制を利用したモノリス型多孔体の作製法と物性について報告されている。</p> <p>軽量で優れた断熱性と高い可視光透過性をもつエアロゲルは、省エネルギー材料としての期待が高まっているが、骨格構成単位の弱い結合に由来する物理的脆弱性や、高温高压という特殊条件での超臨界乾燥を必要とするなど、実用化に向けての課題も多い。これまでもゲル網目構造の改変や、繊維状・薄膜状添加成分との複合化による強化などが試みられてきたが、熱伝導や可視光透過性を犠牲にしない力学強度の向上は難しく、根本的な解決策が得られていなかった。近年開発されたポリメチルシルセスキオキサン (PMSQ) を骨格とするエアロゲルは高い柔軟性もち、超臨界乾燥を必要としないという特徴がある。本論文ではまず、触媒やカチオン性界面活性剤塩化 <i>n</i>-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムから成る出発組成が PMSQ の物性に及ぼす影響を調べ、可視光透過性と低熱伝導率を両立しうる微細構造の制御指針を明らかにしている。またノニオン性界面活性剤 Pluronic F127 を相分離制御に用いた系では、界面活性剤濃度によって重合誘起スピノーダル分解とゾルーゲル転移のタイミングを変えることにより、細孔径などの微細構造が数百倍の空間スケールにわたって制御できることを示した。この自己相似的な細孔構造に基づいて、エアロゲル多孔体の細孔径と気相熱伝導率に関する理論モデルについて実証実験を行い、平均細孔径と気孔率に基づく解析が PMSQ エアロゲルにも適用可能であることを明らかにした。また出発組成にもとづいて細孔構造を最適化することにより、極めて低い熱伝導率を示す透明エアロゲルが、超臨界乾燥を用いず常温常圧下における蒸発乾燥法によっても得られることを示した。併せて、少量のセルロースナノファイバーを複合させることで機械特性の向上を試み、低密度で曲げ可能なエアロゲルを得ることに成功している。</p> <p>申請者は 3 官能性および 2 官能性ケイ素アルコキシドを前駆体とし、酸-塩基 2 段階ゾルーゲル反応をカチオン性界面活性剤による相分離制御下で行うことで作製した、柔軟多孔体「マッシュマロゲル」についても報告している。この合成系では、出発組成によってゲルの微細構造やシロキサン結合による架橋数の分布を制御し、密度・力学特性を変化させられることが示された。また、骨格構造の凹凸性や重合体自身の疎水性により、モノリス体の表面・切断面が超撥水性となることを示し、水・有機液体の 2 相液体から有機液体相のみを迅速に吸収する分離材としての応用を提唱した。メチルトリメトキシシラン (MTMS) やジメチルジメトキシシラン (DMDMS) 以外の 3 官能性・2 官能性アルコキシドの組み合わせでも同様のゲルが得られることを明らかにした。ケイ素アルコキシド上の置換基の種類を変更することによって、ゲル網目に様々な有機官能基を導入し、撥油性などの機能を付加する手法についても報告している。</p> <p>申請者は界面活性剤を用いて相分離を適切に制御することで、均質な微細構造をもつモノリス型多孔性有機ポリシロキサンを得る基礎的知見から、超臨界乾燥過程を必要としない透明断熱エアロゲルや、水-油分離媒体への応用まで、幅広い研究成果を得た。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

有機-無機ハイブリッドは近年盛んに研究されている物質群であるが、モノリス型多孔体についての報告例は少ない。本論文で報告されているモノリス型多孔性有機ポリシロキサンも他に類例の少ない未開拓の物質である。本研究で扱われている有機ポリシロキサンやゾルーゲル法による材料合成手法は、多孔構造制御の原理に基づいた反応条件の選択により新規な表面・界面構造を作り出す比較的簡便なものであり、科学・工学両面において重要性が高い。

エアロゲルは低熱伝導率などの優れた物性から、断熱材などへの応用を目指して古くから研究されてきた材料であるが、その組成はシリカにほぼ限られていた。PMSQエアロゲルの合成や物性評価の研究例は少なく、圧縮に対する可逆弾性応答をはじめとした力学特性や常圧乾燥可能な作製法などは明らかになっていないものの、合成条件と諸物性の関係の詳細は不明であった。本論文ではエアロゲルの構造制御から、低密度ゲルの作製原理、構造パラメーターと熱伝導率の対応の検討まで、幅広い視野で実験と考察が行われている。PMSQの特異な力学特性を利用して煩雑な超臨界乾燥操作を用いずに作製された断熱パネルの熱伝導率も測定されており、今後実用材料へと展開する可能性も示されている。

圧縮や曲げに対する高い柔軟性という有機的特徴をもつ材料が、水溶液中でのゾルーゲル法により作製できることは従来の当該分野の発想の外にあり、柔軟多孔体マッシュマロゲルに関する報告は、液相合成法によるセラミックスや高分子に関する研究分野において注目度が高い。この材料の作製はPMSQエアロゲルと比べて簡易であり、多様な表面官能基の導入も容易であることから、基礎物性の興味深さとともに工業的利用も鋭意検討されている。申請者は初期に作製していたMTMS-DMDMS系の構造・物性制御に関する基礎的報告のみならず、さまざまな前駆体の組み合わせで同様のゲルが作製できることを明らかにし、当該合成法の汎用性の高さを裏付けている。モノリス型多孔性材料の断面の凹凸形状や表面有機基を利用したユニークな撥液性表面は、界面化学的な新規物性発現に留まらず、セルフクリーニング性能をもつ表面の作製や分離濃縮媒体としての応用に、今後一層の発展が期待できる。

PMSQエアロゲルやマッシュマロゲルといったモノリス型多孔性有機ポリシロキサンの研究報告は、今後の柔軟多孔体研究において基礎・応用両面で意義のある報告であると考えられる。

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26年1月14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。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降