ポリシルセスキオキサン系断熱膜の開発およびモデルベースリサーチによる分子量予測

Development of Polysilsesquioxane Thermal Insulation Materials and Molecular Weight Prediction by Model-Based Research

Key-words：Polysilsesquioxane, Hybrid material, Model-based research（MBR）

塚田　学・濱田　崇

Satoru TSUKADA[*1] and Takashi HAMADA[*2]

（[*1]Chiba University, [*2]Hiroshima University）

1. はじめに

断熱材は，住宅，冷蔵庫，自動車など我々の身の回りのさまざまなところで使われており，快適な生活を営む上で重要なだけでなく，二酸化炭素など温室効果ガスの削減につながることから，サステイナブルな社会を実現するために必要不可欠な材料である．既存の断熱材にはグラスウールなどに代表される無機系材料とウレタンフォームなどの有機系材料があるが，前者は成形加工性が乏しい，後者は耐熱性が低いなどそれぞれに欠点を抱えている．そのため，これらに替わる次世代断熱材料が求められている。最近では，エアロゲルが次世代断熱材として活発に研究されているが，脆く，作製には超臨界乾燥が必要などの課題がある．

例えば，自動車に目を向けてみると，車体のさまざまな部分で断熱材が使われているが，利用される箇所により求められる特性，つまり形，厚み，断熱性，耐熱性などが異なる．これらの多様な特性を一つの物質群で作り分けることができれば，開発も生産もより簡便になるのではないかと考えられる．そこで筆者らは，有機－無機ハイブリッド材料であるポリシルセスキオキサンに注目した．有機物と無機物の両方の特徴を組み込めるポリシルセスキオキサンを用いれば，既存の有機および無機系断熱材が抱えるそれぞれの欠点を克服し，成形加工性や耐熱性，断熱性に優れた次世代型の断熱材が開発できると考えた．本原稿では，ポリシルセスキオキサンを用いた断熱膜の開発[1)~3)]について述べるとともに，現在取り組んでいるモデルベースリサーチによる材料開発の一例として，機械学習を用いた未知（化合物と仮定した）アルコキシシランの加水分解・重縮合反応における生成物（ポリシルセスキオキサン）の分子量予測[4)]の検討に関して紹介する．

2. 架橋型ポリシルセスキオキサンを用いた断熱膜

一般的に，断熱性を高めるには，材料中の空孔の存在が重要になる．そこで，ケイ素とケイ素の間が有機基で架橋された架橋型アルコキシシランに着目した．有機基の長さや剛直性が異なる架橋型アルコキシシランからポリマーを合成することで，架橋基周辺に分子内空孔が形成したポリシルセスキオキサン膜を創出できると考えた．柔軟な架橋部位を有するBTES-E1および-M，剛直な炭素－炭素二重結合で架橋されたBTES-E2のポリマーを用いて断熱特性を有する自立膜の作製を試みた（図1）．塩酸を触媒とした加水分解・重縮合反応[5),6)]の手法を用いて，架橋型ポリシルセスキオキサンゾルをそれぞれ得た．得られたゾルをテトラヒドロフランの20 wt%溶液とし，フッ素樹脂のバイアル中で200 ℃まで加熱することで自立膜を調製した．BTES-E1と-Mのポリマーでは，透明な自立膜が調製できたが，剛直な架橋部位を有するBTES-E2ポリマーでは，亀裂が生じた（図2）．そこで，BTES-E2とジエトキシジメチルシラン（DEDMS）の共重合体（モル比で9：1）としたところ，亀裂の発生を抑制でき透明な自立膜が得られた．厚さ10 mmのジュラルミン板に深さ8 mmの穴を2つ開けた簡易的な試験台の片方に自立膜を作製し，ホットプレート上で100 ℃に加熱した際の表面温度を比較することで，各自立膜の断熱特性を調べた．ブランクのジュラルミン板表面に対して，どの膜も表面温度が

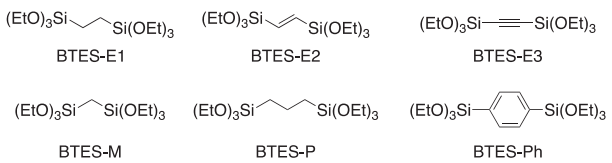

図1　本研究で用いた架橋型アルコキシシランの構造

図2　架橋型ポリシルセスキオキサン自立膜の写真

© 日本セラミックス協会

5 ℃程度低く，少なくとも 10 分は断熱特性を維持できることを明らかにした．

3. 架橋型ポリシルセスキオキサン／中空シリカ粒子ハイブリッド型断熱膜

架橋型ポリシルセスキオキサン膜の断熱性能のさらなる向上を目的に，BTES-E1 ポリマーと 18-65 μm の中空シリカ粒子（HSPs）とのハイブリッド型断熱膜の開発を行った[2]．BTES-E1 ポリマーと HSPs（10 wt%）を混合して得られたゾルは，80 ℃付近では粘土のように形を維持できるほどの粘性で成形加工可能であるが，室温では流動性がなくなった．BTES-E1 単独ポリマーゾルは，室温でも流動性が高く，溶媒への溶解性も高いため，塗布法などでも成膜できる利点があるが，形の整った自立膜を調製するにはバイアルなどの容器内で加熱成形する必要がある．一方，BTES-E1/HSPs ハイブリッドポリマーゾルは，冷却と加熱により可逆的に成形加工を繰り返すことができ，容器などを用いなくとも成形できるという利点がある．成形後に 200 ℃で加熱することで白色の硬い自立膜が得られた．走査型電子顕微鏡を用いたハイブリッド膜の断面観察から，BTES-E1 ポリマー膜中に中空シリカ粒子が積層し，均一に分布していることを確認した．単独膜の際と同様に簡易的な試験台で断熱特性を調べたところ，ブランクに対して BTES-E1/HSPs ハイブリッド膜は表面温度が 10 ℃程度抑えられており，BTES-E1 単独膜よりも高い断熱性能を有した．また，TG-DTA 測定より BTES-E1 単独膜の T_d^5 が 258 ℃であるのに対し，BTES-E1/HSPs ハイブリッド膜は 275 ℃と耐熱性が 20 ℃程度向上していた．BTES-E1 と HSPs のハイブリッド化により，断熱性能のみならず耐熱性が向上する興味深い現象が見られた．

4. ヒドロシリル化反応による架橋型ポリシルセスキオキサン膜の調製

BTES-E1 から合成したポリマー側鎖には，未反応のシラノール基やエトキシ基が多数存在するため，自立膜を調製する際の硬化収縮が激しく，耐熱性低下の原因でもあった．そこで，大過剰の水と塩酸を用いてトリエトキシメチルシランからエトキシ基フリーのオリゴメチルシルセスキオキサンを合成し，引き続くクロロジメチルシランおよびクロロジメチルビニルシランによるキャッピング反応により側鎖にヒドロシリル基とビニル基を有するオリゴメチルシルセスキオキサンをそれぞれ合成した[3]．カルステッド触媒を用いたヒドロシリル化反応によりケイ素－ケイ素間がエチレン基で架橋された構造を有するポリシルセスキオキサン膜を合成した（図 3a）．エトキシ基フリーのオリゴメチルシルセスキオキサンから重縮合反応により調製した膜の熱拡散率が 1.36×10^{-7} m^2/s であるのに対して，ヒドロシリル化反応により膜中でエチレン基を形成させた膜は 1.13×10^{-7} m^2/s となり熱拡散率の低下，すなわち断熱性能が向上することを見出した．また，ヒドロシリル化反応により合成した膜の密度も低下していることから分子内空孔の形成が示唆された．

さらなる断熱性能向上を目指し，かご型シルセスキオキサン（POSS）に着目した．POSS はシリカの立方体構造と各頂点に有機基を持つ構造で，POSS 周囲にエチレンブリッジ構造を形成させれば，さらなる断熱性能の向上が期待できる．そこで，ヒドロシリル基を有するオリゴメチルシルセスキオキサンとオクタビニルかご型シルセスキオキサンのヒドロシリル化反応によりハイブリッド膜を作製した（図 3b）[1]．5 wt% の POSS を導入したハイブリッド膜の熱拡散率が 1.21×10^{-7} m^2/s であるのに対して，カルステッド触媒を加えずに作製したコンポジット膜の熱拡散率は 1.58×10^{-7} m^2/s となった．ヒドロシリル化反応により

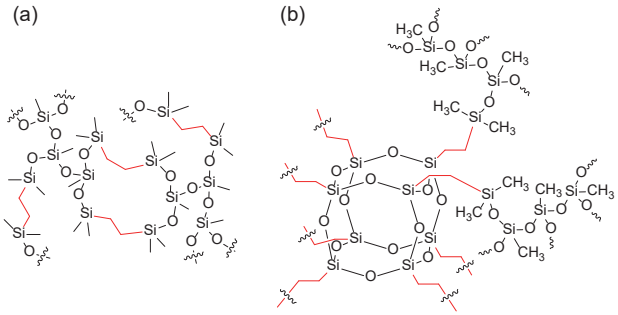

図 3　ヒドロシリル化反応でポリシルセスキオキサン膜中に形成させるエチレンブリッジ構造

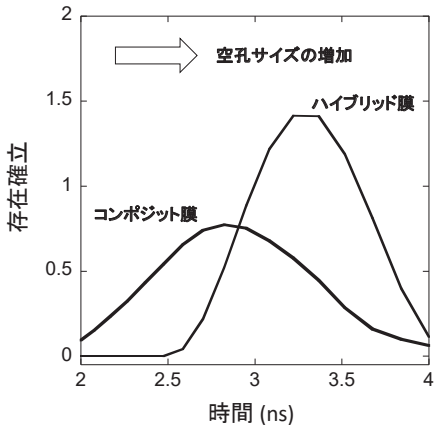

図 4　陽電子消滅法で算出したハイブリッド膜とコンポジット膜のポジトロニウムの寿命分布

POSS 周囲にエチレンブリッジ構造が形成され，断熱性能が向上する結果となった．分子内空孔の形成を確認するため，陽電子消滅法によりハイブリッド膜の空孔サイズを見積もったところ，コンポジット膜やオリゴメチルシルセスキオキサンから調製した膜よりも空孔サイズが大きいことを確認した（**図 4**）．以上，ポリシルセスキオキサン膜中での分子内空孔の形成技術を確立し，分子内空孔の形成により断熱性能が向上することを見出した．

5．モデルベースリサーチ（MBR）による架橋型ポリシルセスキオキサンの分子量予測

トリアルコキシシランの加水分解・重縮合反応（ゾル－ゲル反応）で合成されるポリシルセスキオキサンは多分岐構造を有するため，適切に反応制御しなければ，高分子量で架橋構造が発達したゲルが生成する．溶解性や加工性に優れたゾルを得るには，適切な反応条件の設定が必要となる．しかし，同じ反応条件を用いても，原料が変わると得られるポリシルセスキオキサンの分子量や形態が変わってしまうことが多く，ポリシルセスキオキサンの研究における一つの問題である．

一方，著者らは革新的材料の新しい開発指針として「材料モデルベース研究（MBR）」という概念を提案している．これは，これまでの材料モデルベース開発（MBD）を深化させた手法であり，材料に求められる物性を原子・分子レベルまでバックキャストして材料研究を行う手法である．MBR の一つとして機械学習を用いたポリシルセスキオキサンの分子量予測に挑戦した[4]．具体的には，前述の断熱材研究で用いた BTES-E1 に加えて，架橋部位が異なる BTES-E2，-E3，-M の 4 種類の架橋型アルコキシシラン（図 1）におけるゾル－ゲル反応の結果と理論計算から算出したそれぞれの物性を用いて，未知化合物と仮定した BTES-P および -Ph のゾル－ゲル反応を行った際に得られるポリシルセスキオキサンの分子量を機械学習により予測した．

まず，BTES-E1，-E2，-E3 および -M のゾル－ゲル反応を行い，水の添加量と生成物の分子量の関係をデータ化した．数学的な知見から $y = ax^n$ をモデル式として，水の添加量と分子量の関係性を再現する目的変数 a と n を最小二乗法により算出した．この際，R^2 値が 0.8 以上になるようにした．次に，これらの目的変数を説明する制御因子候補を理論計算および分子動力学計算により算出した．制御因子として，原料アルコキシシランの炭素数，HOMO や LUMO のエネルギーレベル，ケイ素原子の電荷など 16 項目を選出した．これらの説明変数のうち目的変数 a および n と相関性が高いものを LASSO 法による機械学習により求めた．その結果，a と n は次のように説明できることがわかった．

$$a = 45.64(\text{atomic charge of O}) - 4.40(\text{atomic charge of Si}) - 2.00(\text{H/C}) + 37.13$$

$$n = -2.38(\text{LUMO}) - 0.24(\text{number of hydrogen atoms}) - 0.01(\text{volume}) + 5.23$$

これらの選択された制御因子を用いて，各モノマーに対するモデル式の精度を確認した（**図 5a**）．次に，未知化合物と仮定した BTES-P および -Ph に関して a と n の説明パラメーターを計算し，この結果とモデル式を用いて予測分子量曲線を算出した（図 5b）．それぞれのアルコキシシランにおいて，予測値と実験値で傾向が比較的一致しているように見られる．柔軟な炭素－炭素単結合で架橋した BTES-P や -M および -E1 では，水分量が増えてもあまり分子量が増加しない傾向にある．柔軟な架橋部位を有する架橋型アルコキシシランの加水分解・重縮合反応では，分子内環化

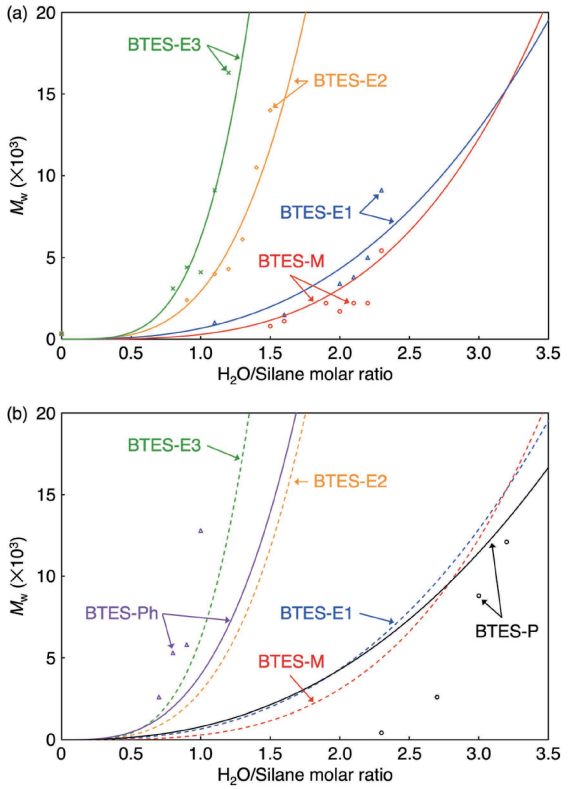

図 5　(a)LASSO 法で得られた BTES-M，-E1，-E2 および -E3 の回帰曲線．(b)BTES-P および -Ph の分子量予想曲線（実線）．破線は，(a)に示した BTES-M，-E1，-E2 および -E3 の回帰曲線である．なお，両グラフにはそれぞれのモノマーにおける実際の実験結果もプロットしてある．

反応が進行し，環状ジシロキサンが生成することが知られており，このため分子量があまり大きくならないと考えられる[6)~8)]．一方，剛直な架橋部位を有するBTES-Phでは，少ない水分量でも急激に分子量が増加しており，これは同じく剛直な架橋部位を持つBTES-E2や-E3と同様の傾向である．モデル式を用いた分子量予測においては，実験値と同様に架橋部位の特性によって異なる傾向を再現できた．実験値と予測値の分子量が完全に一致しているわけではないが，これまで実験者の勘に頼ってきた手法に比べると，誰にでも簡便に分子量の傾向を予測できるのは大きな利点である．

6. まとめ

本稿では，薄くかつ高い断熱性と耐熱性を併せ持つポリシルセスキオキサン系断熱材について紹介した．架橋部位やかご型構造，あるいは中空粒子を用いて膜中に空孔をもたらすことが，断熱特性を向上させるのに有用であることが示唆された．また，機械学習を用いることで架橋型アルコキシシランの加水分解・重縮合反応における生成物（架橋型ポリシルセスキオキサン）の分子量予測に成功した．

本手法を用いれば，架橋型以外のアルコキシシランの分子量やゲル化する分子量などさまざまなものが予測できるようになると筆者らは期待している．今回の架橋型アルコキシシランの系においては，今後，学習の元となるデータを増やすことで，より正確な水分量と分子量の関係やゲル化する分子量の予測が行えるようになると考えられる．

筆者らは本稿の内容以外にも，ポリシルセスキオキサンと導電性高分子を用いた遮熱膜[9)]やアミノ基含有ポリシルセスキオキサンを用いた防曇膜[10)]の開発を行っている．興味がある方は参照されたい．

謝　辞　本稿で紹介した成果は，広島大学大学院先進理工系科学研究科次世代自動車技術共同研究講座先端材料研究室，マツダ株式会社の共同で創出されたものです．本研究を遂行する上でご指導いただいた広島大学大学院大下浄治教授をはじめ，共同研究を進めるにあたってお世話になった方々に，この場を借りて深く御礼申し上げます．本研究の一部は，JSPS科研費19K15637，A-STEPトライアウト JPMJTM20G3，日本科学協会笹川科学研究助成による助成を受けたものです．

文　献

1) T. Hamada, Y. Nakanishi, K. Okada, S. Tsukada, A. Uedono and J. Ohshita, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **3**, 3383-3391（2021）.
2) S. Tsukada, Y. Nakanishi, T. Hamada, K. Okada, S. Mineoi and J. Ohshita, *RSC Adv.*, **11**, 24968-24975（2021）.
3) T. Hamada, Y. Nakanishi, K. Okada and J. Ohshita, *ACS Omega*, **6**, 8430-8437（2021）.
4) T. Ishimoto, S. Tsukada, S. Wakitani, K. Sato, D. Saito, Y. Nakanishi, S. Takase, T. Hamada, J. Ohshita and H. Kai, *RSC Adv.*, **10**, 28595-28602（2021）.
5) Y. Abe, R. Shimano, K. Arimitsu and T. Gunji, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2250-2255（2003）.
6) K. Yamamoto, J. Ohshita, T. Mizumo and T. Tsuru, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **71**, 24-30（2014）.
7) D. A. Loy, J. P. Carpenter, S. A. Myers, R. A. Assink, J. H. Small, J. Greaves and K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8501-8502（1996）.
8) D. A. Loy, J. P. Carpenter, T. M. Alam, R. Shaltout, P. K. Dorhout, J. Greaves, J. H. Small and K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5413-5425（1999）.
9) S. Tsukada, Y. Nakanishi, H. Kai, T. Ishimoto, K. Okada, Y. Adachi, I. Imae and J. Ohshita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 48367（2020）.
10) T. Maeda, T. Hamada, S. Tsukada, D. Katsura, K. Okada and J. Ohshita, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **3**, 2568-2575（2021）.

筆 者 紹 介

塚田　学（つかだ　さとる）
千葉大学大学院工学研究院　助教．2012年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了．博士（理学）．2010年日本学術振興会特別研究員，2012年東京理科大学理工学部工業化学科　助教，2017年広島大学大学院工学研究院次世代自動車技術共同研究講座　共同研究講座助教を経て，2019年より現職．専門：有機－無機ハイブリッド材料，高分子化学，錯体化学，有機化学．趣味：サッカー，登山（最近はお休み中）．
［連絡先］〒263-8522　千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33　千葉大学
E-mail：tsukada@chiba-u.jp

濱田　崇（はまだ　たかし）
広島大学大学院先進理工系科学研究科　講師．2006年東京大学大学院工学研究科博士課程単位取得退学．博士（工学）．2006年科学技術振興機構雇用研究員，ノースダコタ州立大学　客員研究員，日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所（現・量子科学技術研究開発機構）などを経て，2019年より現職．専門：有機合成・高分子合成，材料化学，放射線化学，有機－無機ハイブリッド．趣味：食べ歩き．
［連絡先］〒739-8527　広島県東広島市鏡山1-4-1　広島大学
E-mail：hama@hiroshima-u.ac.jp