

題目 Development of Organic–inorganic Hybrid Thermal Insulation Materials  
Based-on Polysilsesquioxane  
(ポリシルセスキオキサンを利用した有機–無機ハイブリッド型断熱材料の開発)

氏名 高瀬 咲生乃

断熱材の使用はエネルギー効率改善のための重要な要素であり CO<sub>2</sub> 排出削減に貢献している。従来使用されてきた断熱材には、ロックウールやガラスウールなどの無機材料やポリスチレンやポリウレタンを中心とした有機材料がある。無機系断熱材は通常、耐熱性は高いが、加工性が悪く、断熱性も比較的低い。一方、有機系断熱材は通常、高い断熱性と加工性を示すが、可燃性で溶けやすいため高温での使用はできない。特に、自動車や航空機のエンジン、航空宇宙分野、産業界の発熱機器などでは、熱的に安定した断熱材が必要とされているために、高耐熱性、高断熱性、加工性を兼ね備えた高性能な断熱材の開発が望まれている。新たな断熱材の候補の中で、特にポリシルセスキオキサン (PSQ) は、優れた機械的特性、耐熱性、耐溶剤性を有しているため注目されている。PSQ は一般式  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  で表され、3次元シロキサンネットワークとケイ素原子上にアルキル基やアリアル基など有機基 R を持つ有機–無機ハイブリッド材料である。また PSQ は、トリアルコキシシランの加水分解/重縮合反応 (ゾル–ゲル法) によって調製され、その後の熱処理による架橋反応によって容易にゲルフィルムを形成できる優れた加工性を有している。当研究室では、これまでも PSQ をベースにした断熱材料の研究を行ってきたが、基礎的な構造と断熱性の関係などを系統的に検討できていない。そこで本論文では、PSQ の構造と断熱性能の関係に加えて断熱性と耐熱性を向上させるためのアプローチについて検討した。

Chapter 1 では、まず、研究の背景と意義について述べた。

Chapter 2 では、ゾル–ゲル法により PSQ を調製し、残存アルコキシ基と置換基が PSQ 自立ゲル膜の熱絶縁性に与える影響について検討した。エトキシ基およびイソブトキシ基を有するポリメチルシルセスキオキサン (PSQ-Me (OEt) および PSQ-Me (OBu<sup>t</sup>)) から調製したゲルフィルムの熱拡散率は、それぞれ残存アルコキシ基の量が増加するにつれて増加することが判明した。さらに、PSQ-Me (OEt) と比較して、嵩高いイソブトキシ基を持つ PSQ-Me (OBu<sup>t</sup>) から作製した PSQ ゲルフィルムは低い熱拡散率を示した。陽電子寿命法による空隙サイズの評価結果からも、PSQ ゲルフィルムの断熱性は、アルコキシ基の嵩高さに影響されることが示唆された。PSQ のケイ素原子上の置換基がゲルフィルムの断熱性に及ぼす影響を理解するために、メチル基、フェニル基、フェネチル基を持つ PSQ (PSQ-Me、PSQ-Ph、PSQ-Phe) をそれぞれ合成し、ゲルフィルムを作製した。PSQ-Me ゲルフィルムの熱拡散率と比較して、ケイ素原子上にフェニル基を持つ PSQ-Ph ゲルフィルムの熱拡散率は有意に低いことが明らかになった。また、PSQ-Ph ゲルフィルムは、PSQ-Me および PSQ-Phe よりも優れた熱安定性を示した。PSQ-Phe ゲルフィルムは PSQ-Ph と同様にベンゼン環を有するが、ベンジル基が不安定なため、熱安定性は PSQ-Me および PSQ-Ph よりも低かった。

当研究室のこれまでの研究で有機架橋剤の導入による PSQ の断熱性能の向上は有望なアプローチであることが示されている。しかし、有機架橋剤の導入に伴う耐熱性が低下を改善することは困難であった。そこで Chapter 3 では、ヒドロジメチルシリル置換オリゴメチルシルセスキオキサン (MSQ-SiH)

に熱的に安定なイソシアヌレート環を有するトリアリルイソシアヌレート (TAIC) を架橋剤として用い、カルステッド触媒の存在下でヒドロシリル化反応を行うことで、PSQ ネットワークにイソシアヌレート環を導入した有機-無機ハイブリッドフィルムを作製した。得られた MSQ/TAIC ハイブリッドフィルムは、PSQ ネットワーク中の TAIC 導入量に関わらず無色透明で剛直であった。MSQ/TAIC ハイブリッドフィルムは、モル比 1/0.25-1/1.15 の範囲で TAIC 量の増加とともに熱拡散率が減少することがわかった。また、MSQ/TAIC ハイブリッドフィルムは、MSQ-SiH のカップリング反応により調製した TAIC 非含有 MSQ フィルムよりも熱拡散率が低く PSQ ネットワークに TAIC を導入することで断熱性が向上することが示唆された。さらに、ヒドロシリル化によって作製したハイブリッドフィルムと比較して、メチルシルセスキオキサンとイソシアヌレートの重縮合により作製した PSQ/TESIC フィルムの熱拡散率は増加し、ヒドロシリル化による有効性が示された。陽電子消滅寿命解析の結果、熱拡散率の低下は分子内空隙の形成ではなく、イソシアヌレート環の性質によるものであることが判明した。以前検討したエチレンブリッジ構造のものと比較して、MSQ/TAIC ハイブリッドフィルムは耐熱性、断熱性ともに向上しており、TAIC が優れた架橋剤であることを見出した。

Chapter 4 では、MSQ-SiH とケイ素原子上にフェニル基を有した熱安定性の高いユニットである 2 つのビニル基を持つダブルデッカー型シルセスキオキサン (Vinyl-DDSQ) とのヒドロシリル化反応を行い、凝集のない DDSQ-グラフト PSQ フィルムを作製した。以前検討した 8 個のビニル基を持つかご型シルセスキオキサン (Vinyl-POSS) を用いた例では、導入量を増やすと POSS 分子同士が凝集し、フィルムの濁りや着色、凝集による伝熱パスの形成によって断熱性が低下する結果となった。一方、DDSQ 分子は混和性が高いため、多量の Vinyl-DDSQ を導入することができ、DDSQ 分子の凝集がない無色透明の DDSQ グラフト PSQ フィルムが得られた。DDSQ グラフト PSQ フィルムの熱拡散率は、POSS 含有ハイブリッドフィルムと同様に、DDSQ 量を 5mol% から 25mol% に増加させると減少した。これらの結果は、DDSQ グラフト PSQ 膜の低い熱拡散率は、分子内ボイドスペースの形成に起因するものではなく、DDSQ 構造の導入に伴う架橋密度の低下に起因するものであることを示唆している。さらに、DDSQ グラフト PSQ フィルムは 400 °C 以上の優れた熱安定性を維持していた。これは、Vinyl-POSS の場合、立体障害から 8 箇所のビニル基すべて架橋反応に使用されないため、残存ビニル基が熱安定性を低下させていた一方で、Vinyl-DDSQ はほぼ全てのビニル基が架橋反応に使用され、さらに熱安定性の高いフェニル基を多量に含んでいる効果であると考えられる。

最後に Chapter 5 では、本研究で得られた結果についてまとめた。これらは今後、より高性能な断熱材料の開発における重要な研究指針としての大きな意義を持つと考えられる。