

令和 4 年 4 月 6 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15637

研究課題名（和文）合成・量子化学計算・データ科学的手法によるゾル-ゲル反応の解析

研究課題名（英文）Analysis of sol-gel reactions by synthetic, theoretical calculation, and data scientific methods

研究代表者

塚田 学 (Tsukada, Satoru)

千葉大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：60632578

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、トリアルコキシシランのゾル-ゲル反応をデータ科学的手法により解析し、モノマーのミクロ物性と材料のマクロ物性の相関関係を明らかにすることを目的とした。架橋型アルコキシシランのゾル-ゲル反応により得られたゾルから、優れた断熱性と耐熱性を有する自立膜の調製に成功した。また、この際の実験データと理論化学計算より算出した原料の物性から、機械学習の手法を用いることで未知化合物と仮定した架橋型アルコキシシランのゾル-ゲル反応の結果を予測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゾル-ゲル反応を用いた材料開発では、成形加工性の高いゾルの形で取り出すことが望まれるが、原料アルコキシシランの有機基の種類や水の添加量など僅かな条件の違いでゲル化する。未知材料開発において、モノマーの構造からゾルとして得られる分子量およびゲル化点の予測は極めて重要である。しかし、現状の分子量予測は、モノマー中の有機基の種類や反応条件に基づいて、合成化学者の勘と経験により行われている。本研究の成果は、ゾル-ゲル反応を行ったことがない研究者でも、簡便に分子量の傾向を予測できるようになる手法の一つを示すことに成功したことであり、今後の材料開発の新しい手法となることが期待される。

研究成果の概要（英文）：This work aimed to clarify the correlation between the micro physical properties of the monomer and macro physical properties of the material obtained from the sol-gel reaction of trialkoxysilane by the data scientific method. We successfully prepared free-standing films with good thermal insulation and heat resistance properties from sol obtained by the sol-gel reaction of bridged alkoxy silanes. We also succeeded in predicting the results of the sol-gel reaction of bridged alkoxy silanes, which were assumed to be unknown compounds, from the experimental data and the properties of the raw materials calculated from theoretical calculations by using machine learning techniques.

研究分野：高分子化学、有機-無機ハイブリッド材料、有機化学、錯体化学

キーワード：ゾル-ゲル反応 シロキサン シルセスキオキサン アルコキシシラン 架橋型アルコキシシラン 自立膜 熱伝導率

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ケイ素上に1つの有機置換基と3つの酸素原子を有するシルセスキオキサンは、シロキサン(Si-O-Si)結合由来の熱的・力学的・化学的安定性などの無機化合物の特徴に加え、有機置換基による有機化合物としての特徴も合わせ持つため、有機-無機ハイブリッド材料分野を中心に活発に研究されている。シルセスキオキサン化合物の合成手法の一つに、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)がある(図1)。ゾル-ゲル反応を用いた材料開発では、トリアルコキシシランから粘性液体である中分子量体のゾルを調製後成型し、さらには加熱することで高分子量のゲル(固体)とすることが一般的である。つまり、成型加工性の高いゾルの形で取り出すことが望まれる。この反応では、有機基の種類や水の添加量など僅かな条件の違いでゲル化する。つまり、未知材料開発において、モノマーの構造からゾルとして得られる分子量およびゲル化点の予測は極めて重要である。しかし、現状の分子量予測は、モノマー中の有機基の種類や反応条件に基づいて、合成化学者の勘と経験により行われている。ゾル-ゲル反応は様々な金属アルコキシドで行われてきたが、ゾル-ゲル反応における「ゾルの分子量やゲル化点はモノマーのどのような物性と相関関係があるのか?」という根本的な問いに対する答えは、未だに得られていない。

ゾル-ゲル反応：有機無機ハイブリッド材料の主要な合成法の1つ

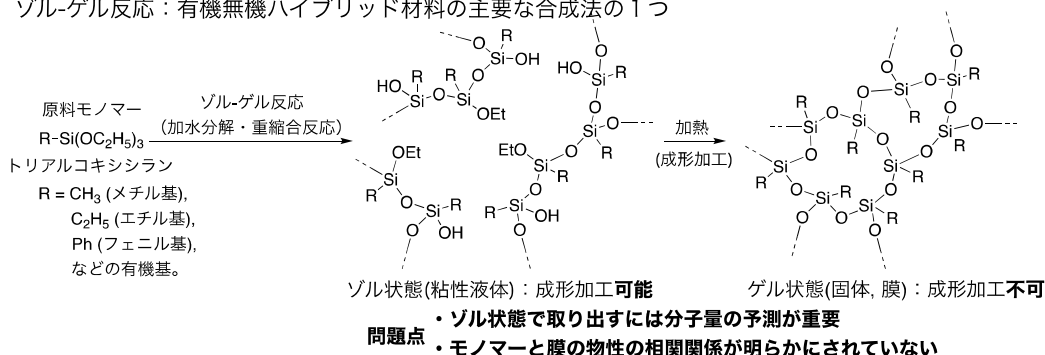


図1 ゾル-ゲル反応における状態変化。

2. 研究の目的

これまで合成化学者の経験と勘に頼っていたトリアルコキシシランのゾル-ゲル反応をデータ科学的手法により解析し、モノマーのマイクロ物性と材料のマクロ物性の相関関係を明らかにすることを目的とした。研究期間内に、以下の内容を行うことにした。

- ① 「トリアルコキシシランモノマーのマイクロ物性」と「ゾル-ゲル反応後のポリシルセスキオキサンゾルの分子量」および「ゾルのゲル化点」との相関関係を明らかにし、未知のトリアルコキシシランのゾル-ゲル反応における分子量を予測できるようにする。
- ② 「モノマーのマイクロ物性」と「膜の熱物性」の相関関係を明らかにする。

3. 研究の方法

研究計画およびその方法の概念図を図2に示す。本研究では、まずポリシルセスキオキサンを用いた断熱膜の開発を行い、膜物性を明らかにした。次に、断熱膜開発の過程で蓄積した架橋型アルコキシシランのゾル-ゲル反応の結果と理論計算から算出した物性を用いて、未知化合物と仮定した架橋型アルコキシシランの分子量を機械学習により予測した。

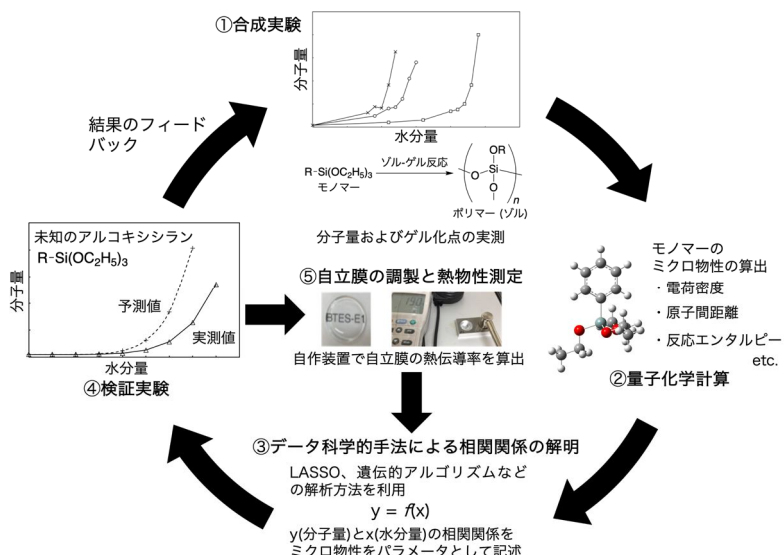


図2 研究計画および方法の概略図。

4. 研究成果

(1) 架橋型ポリシルセスキオキサンを用いた断熱膜の開発

材料の断熱特性には、材料中の空孔の存在が重要であることが知られている。そこで、架橋型アルコキシシランに注目した。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を用いてポリマーを合成すれば、架橋基周辺に

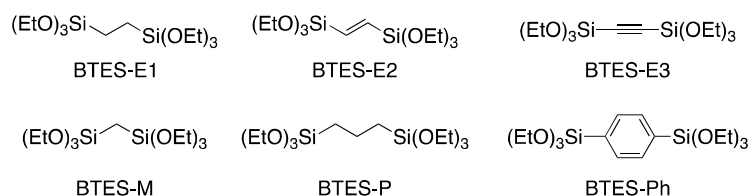


図3 本研究で用いた架橋型アルコキシシランの構造。

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、かつ架橋部位の種類により膜物性を制御できると考えた。図3に本研究課題で用いた架橋型アルコキシシランの構造を示した。断熱膜の開発においては、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について検討した。塩酸を触媒としたゾル-ゲル反応により、架橋型ポリシルセスキオキサンゾルをそれぞれ調製した。このゾルをテトラヒドロフランの20 wt%溶液とし、PFAバイアルに所定量入れた後、200 °C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、透明な自立膜が得られた。一方、



図4 架橋型ポリシルセスキオキサン自立膜の写真。

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4)。そこで、BTES-E2の系に柔軟性を高めることを目的としてジエトキシジメチルシラン(DEDMS)を混ぜて共重合体(モル比で9:1)としたところ、亀裂は生じず透明な自立膜が得られた。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 °C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。ブランクの試験台表面温度と比べると、どの膜も表面温度が5 °C程度低く、少なくとも10分間は断熱特性を維持できることがわかった。

(2) 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の開発

上記で述べた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として、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。BTES-E1ポリマーとHSPs(10 wt%)を混合してゾルを調製した。このゾルは、80 °C付近では粘土のように形を維持できる程度の粘性を持ち成形加工可能であり、室温付近では流動性がなくなり固くなった。この性質は可逆的であった。BTES-E1の単独ポリマーゾルでは、室温でも流動性が高く、溶媒への溶解性も高い。そのため、塗布法などによっても成膜できる利点がある。しかし、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 °Cで加熱することで白色の硬い自立膜を得た。走査型電子顕微鏡により断面観察を行ったところ、BTES-E1ポリマー膜中にHSPsが積層し、均一に分布していた。単独膜の場合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 °C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ていることがわかった。また、TG-DTA測定よりBTES-E1単独膜の $T_d^{5\%}$ が258 °Cであるのに対し、BTES-E1/HSPsハイブリッド膜は275 °Cであり耐熱性が20 °C程度向上していた。以上のことから、BTES-E1とHSPsをハイブリッド化することで、断熱性能のみならず耐熱性が向上するという興味深い現象を見出した。

(3) 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ゾル-ゲル反応により得ら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、反応制御を適切に行わないと、高分子量で架橋構造が発達したゲルが生成してしまう。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重要である。しかし、原料ごとに性質が異なるため、同じ反応条件では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い。そのため、どの原料においても反応前にゾルが得られる反応条件を見いだせば、ポリシルセスキオキサン研究の大きな助けになると期待できる。

我々は、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、材料モデルベース開発(MBD)を深化させた手法で、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ものである。今回は、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ついて検討した。具体的には、まず前述の断熱材研究で用いたBTES-E1、-E2および-Mに加えて、架橋部位が異なるBTES-E3(図3)を含めた4種類の架橋型アルコキシシランにおけるゾル-ゲル反応の結果をまとめた。

次に、この実験結果と別途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2種類の架橋型アルコキシシラン BTES-P および-Ph (図3) 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。

初めに、BTES-E1、-E2、-E3 および-M のゾル-ゲル反応の結果から、水の添加量と生成物の分子量の関係をグラフ化した。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を用いて算出した。制御因子は、原料アルコキシシランの炭素や水素の数、表面積、体積、HOMO および LUMO のエネルギーレベル、構成原子の電荷など 16 項目を用いた。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 は下記のように説明できることが示唆された。

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

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

これらの選択された制御因子を用いることで、各モノマーに対するモデル式の精度を確認した。モデル式より得られた各架橋型アルコキシシランの回帰曲線と実際の実験値を図 5a に示した。

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ることで予測分子量曲線を算出した。各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結果が得られた (図 5b)。柔軟な炭素-炭素単結合で架橋した BTES-P、-M および-E1 においては、水分量が増えても分子量があまり増加しない傾向が見られた。一方、剛直な架橋部位を有する BTES-Ph では、少ない水分量でも分子量が急激に増加し、同じく剛直な架橋部位を持つ BTES-E2 や-E3 と同様の傾向であった。

以上のことから、モデル式を用いた分子量予測では、架橋部位の特性によって異なる傾向を再現することができた。実験値と予測値の分子量が完全に一致したわけではないものの、これまで実験者の勘に頼ってきた反応条件の設定に比べると、ゾル-ゲル反応を行ったことがない研究者でも、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と考えている。

本手法を用いれば、架橋型以外の様々なアルコキシシランの分子量やゲル化する分子量なども予測できるようになると期待できる。上記の架橋型アルコキシシランの系においては、今後、学習の元となる実験データを増やすことで、さらに正確な水分量と分子量の関係を予測できるようになると考えられる。

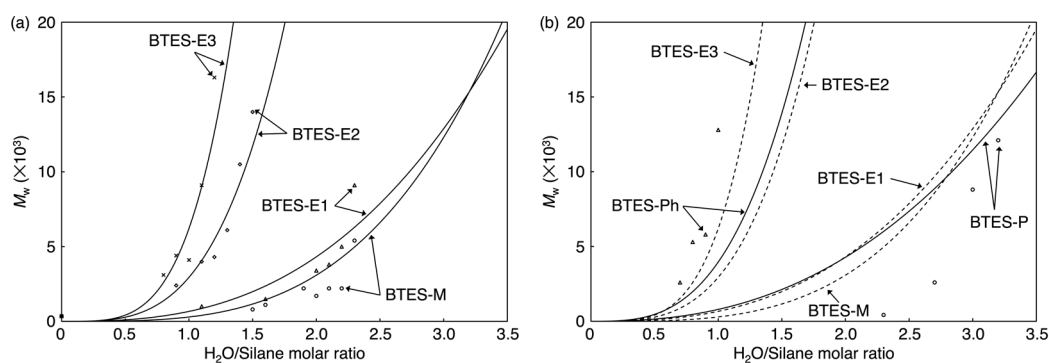


図5 (a) LASSO 法で得られた BTES-E1, -E2, -E3 および-M の回帰曲線。(b) BTES-P および-Ph の分子量予測曲線 (実線)。グラフ中の破線は (a) に示した BTES-E1, -E2, -E3 および-M の回帰曲線である。両グラフのプロットは、それぞれのモノマーの実際の実験結果を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 塚田 学、濱田 崇	4. 巻 57
2. 論文標題 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	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 70-73
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 オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Tsukada Satoru, Nakanishi Yuki, Hamada Takashi, Okada Kenta, Mineoi Susumu, Ohshita Joji	4. 巻 11
2. 論文標題 Ethylene-bridged polysilsesquioxane/hollow silica particle hybrid film for thermal insulation material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 24968 ~ 24975
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1ra04301c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Hamada Takashi, Nakanishi Yuki, Okada Kenta, Tsukada Satoru, Uedono Akira, Ohshita Joji	4. 巻 3
2. 論文標題 Thermal Insulating Property of Silsesquioxane Hybrid Film Induced by Intramolecular Void Spaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 3383 ~ 3391
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.1c00344	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 Ishimoto Takayoshi, Tsukada Satoru, Wakitani Shin, Sato Kenji, Saito Daiki, Nakanishi Yuki, Takase Sakino, Hamada Takashi, Ohshita Joji, Kai Hiroyuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Model-based research toward design of innovative materials: molecular weight prediction of bridged polysilsesquioxanes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 28595 ~ 28602
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0ra02909b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Tsukada Satoru, Ogawa Takuya, Susami Yuma, Yamamoto Kazuki, Gunji Takahiro	4. 巻 196
2. 論文標題 Easy and environmentally friendly synthesis method for T8 H (HSi03/2)8	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements	6. 最初と最後の頁 316 ~ 320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/10426507.2020.1833332	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 Maeda Tetsuya, Hamada Takashi, Tsukada Satoru, Katsura Daiji, Okada Kenta, Ohshita Joji	4. 巻 -
2. 論文標題 Antifogging Hybrid Materials Based on Amino-Functionalized Polysilsesquioxanes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	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) 10.1021/acsapm.1c00155	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 GUNJI Takahiro, SUZUKI Yudai, MATSUMOTO Ayako, KATO Go, MURAKAMI Tomonori, HAYAMI Ryohei, YAMAMOTO Kazuki, TSUKADA Satoru	4. 巻 92
2. 論文標題 Preparation of Polysilsesquioxanes via Hydrolysis-Condensation Using Formic Acid and their Application to Organic-Inorganic Hybrid Coating Films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Colour Material	6. 最初と最後の頁 262 ~ 267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4011/shikizai.92.262	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 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 塚田学
2. 発表標題 架橋型ポリシルセスキオキサン合成における分子量予測
3. 学会等名 フォトポリマー懇話会第245回講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田哲爾, 濱田崇, 塚田学, 桂大詞, 岡田健太, 大下浄治
2. 発表標題 シロキサン骨格を活用した防曇材料の開発
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 郡司天博, 速水良平, 西川いづみ, 中島宏明, 塚田学, 山本一樹
2. 発表標題 ポリジメチルシロキサン/ポリエトキシシロキサン共重合体の合成と性質
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 塚田学, 中西佑樹, 岡田健太, 安達洋平, 大下浄治
2. 発表標題 架橋型ポリシルセスキオキサンをベースとした断熱材
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 シラン系塗料組成物の製造方法及び積層体の製造方法	発明者 大下浄治, 塚田学, 濱田崇, 前田哲爾, 桂大詞	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-063949	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------