

氏名	さか 阪	ぐち 口	とし 壽	かず 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)			
学位記番号	工 博 第 2615 号			
学位授与の日付	平成 18 年 3 月 23 日			
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当			
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻			
学位論文題目	SYNTHESIS, PROPERTIES, AND GAS PERMEABILITY OF NOVEL POLY (DIARYLACETYLENES) (新規ポリ(ジアリールアセチレン)の合成, 特性, および気体透過性)			
論文調査委員	(主査) 教授 増田俊夫 教授 中條善樹 教授 伊藤紳三郎			

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、種々の置換基を有するポリ(ジアリールアセチレン)の合成, 特性, および気体透過性について検討したものであり, 序章および3編9章からなっている。

序論では置換アセチレンの重合およびアセチレンポリマーの気体透過性を検討する目的, 意義などについて考察し, 本研究の概要を述べている。

第1編は, シリル基を有するジアリールアセチレン類の重合と生成ポリマーの性質についての検討結果をまとめたものである。

第1章では様々なシリル基を有するポリ(ジフェニルアセチレン)を合成し, 得られたポリマー膜の脱シリル化により不溶性ポリ(ジフェニルアセチレン)膜を調製している。完全に脱シリル化したポリマー膜はいずれも同じ化学構造であるにもかかわらず, 脱離するシリル基により異なる気体透過性を示すということを見出している。

第2章ではトリメチルシリル基, ジメチル-*t*-ブチルシリル基, ジメチルピナニルシリル基を有するポリ(1- $\beta$ -ナフチル-2-フェニルアセチレン)を合成している。これらの二置換アセチレンはシクロヘキサン溶媒中, TaCl<sub>5</sub>触媒を用いて重合することにより高分子量のポリマーが得られることを見出している。ポリマー膜は熱的に非常に安定であり, 非常に高い気体透過性を示すことを明らかにしている。

第3章では二置換アセチレンモノマーとして, 一方にトリメチルシリルフェニル基, もう一方に様々なアリール基を有するモノマーを合成し, 重合性を検討している。ジアリールアセチレン類の重合性は, 立体障害の影響を大きく受けることを明らかにしている。得られたポリ(ジアリールアセチレン)はいずれも非常に高い熱安定性を有しており, それらの膜は高い気体透過性を示すことを見出している。

第2編はハロゲン含有ポリ(ジフェニルアセチレン)の合成と生成ポリマーの特性について検討したものである。

第4章では一方のフェニル基にフッ素を有するポリ(ジフェニルアセチレン)を合成し, その気体透過性をはじめとする特性について調べたものである。フッ素含有ポリ(ジフェニルアセチレン)の気体透過性は非常に高く, その透過係数はフッ素を含有しないポリ(ジフェニルアセチレン)の2倍以上の値を示すことを見出している。

第5章ではハロゲンまたはメチル基含有のポリ(ジフェニルアセチレン)を合成し, その気体透過性について検討している。いずれのポリマーも有機溶媒に可溶であり, 高い熱安定性を示し, 塩素および臭素含有ポリマー膜の自由体積率や気体透過性はメチル基含有ポリマーのそれに比べて明らかに大きく, 特に塩素含有ポリ(ジフェニルアセチレン)膜の気体透過性は非常に高いことを見出している。

第6章ではフッ素およびシロキシ基を有するポリ(ジフェニルアセチレン)膜を調製し, さらに酸処理によってフッ素および水酸基を有するポリ(ジフェニルアセチレン)膜を調製している。これらのポリマー膜は水酸基を有することから, 二酸化炭素透過選択性が非常に高く, フッ素の導入により透過性も比較的高い値を示すことを見出している。

第3編ではポリ(ジフェニルアセチレン)類およびその他の二置換アセチレンポリマーの機能について検討し、機能とポリマー構造との関連について論じている。

第7章ではパラ位に様々な置換基を有する1-クロロ-2-フェニルアセチレンを合成し、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 触媒による重合を検討している。これらのポリマーにおいて、適当なサイズの置換基(例えばトリフルオロメチル基、トリメチルシリル基)の存在が透過性の増加に重要であることを明らかにしている。

第8章では準弾性中性子散乱実験により、様々な置換ポリアセチレンのガラス状態における置換基の運動性を評価している。その結果、非多孔質膜ガラス状ポリマーの気体透過性において、ポリマーの側鎖が気体を透過するときのゲートの役割をしているという考えを提案している。

第9章ではポリ(ジフェニルアセチレン)およびポリ(1- $\beta$ -ナフチル-2-フェニルアセチレン)膜を用いてエタノール/水、ベンゼン/シクロヘキサン混合溶液の浸透気化分離実験を検討している。エタノール/水系においてこれらの膜はより大きな分子であるエタノールを選択的に透過するという珍しい結果を示している。ベンゼン/シクロヘキサン系ではベンゼン選択透過性であり、透過量が極めて高いことを見出している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、種々のシリル基および他の置換基を有するポリ(ジアリールアセチレン)類ならびにそれらの脱シリル化ポリマーの合成を行い、ポリマーの性質および気体透過性について検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 種々のシリル基を有するジフェニルアセチレンの  $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$  触媒を用いた重合により収率よく高重合体を得ることに成功し、いずれのポリマーも有機溶媒に可溶で成膜性を有していた。含ケイ素ポリ(ジフェニルアセチレン)膜をトリフルオロ酢酸を用いて脱シリル化することにより不溶性のポリ(ジフェニルアセチレン)膜を調製することに成功した。これらのポリマー膜は非常に高い酸素透過性を示した。
2. ナフタレンやフェナントレンなどの非常にかさ高いアリール基を有する二置換アセチレンをシクロヘキサン溶媒中で  $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$  触媒により重合することで、高分子量ポリマーが得られることを見出した。生成ポリマー膜の気体透過性は非常に高く、熱安定性も高いことがわかった。
3. 高分子量のハロゲン(フッ素、塩素、臭素)含有ポリ(ジフェニルアセチレン)を  $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$  触媒を用いた重合により合成することに成功した。生成ポリマーは種々の有機溶媒に可溶であり、高い熱安定性と成膜性を有していた。ハロゲン含有ポリ(ジフェニルアセチレン)膜は非常に高い気体透過性を示すことを見出し、例えばフッ素含有ポリ(ジフェニルアセチレン)はフッ素を含まないポリ(ジフェニルアセチレン)に比べて2倍以上の酸素透過係数を有していた。
4. 様々な置換基を有するポリアセチレン類の準弾性中性子散乱実験を行い、置換基の運動性と酸素透過性との相関について検討し、置換基の運動性が高いときにポリマー膜中での酸素拡散性が高く、その結果、高い酸素透過性を示すということを明らかにした。

以上要するに本論文は、種々のシリル基、アリール基、フルオロ基などを有する二置換アセチレンからの高重合体の合成を達成し、それらの諸性質および気体分離機能などの特性を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年1月23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。