

氏 名	つち はら けん じ 土 原 健 治
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1230 号
学位授与の日付	平 成 4 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	Polymerization and Polymer Properties of Silicon- and Fluorine-Containing Acetylenes (ケイ素, フッ素を含有するアセチレンの重合と生成ポリマーの性質)
論文調査委員	(主 査) 教 授 東 村 敏 延 教 授 今 西 幸 男 教 授 山 岡 仁 史

論 文 内 容 の 要 旨

置換ポリアセチレンは、交互二重結合からなる主鎖に種々の置換基を持ち、特異な性質を示す新規ポリマーである。しかしヘテロ原子を含有する置換アセチレンの重合についてはほとんど検討されていなかった。本研究は、生成ポリマーの特異な性質が期待できるケイ素やフッ素を含有するアセチレンの重合を検討し、生成ポリマーの構造と性質を明らかにしたものであって、緒論および3編9章からなっている。

緒論では、ポリアセチレン類の合成と特性について考察し、本研究の意義および結果の概要を述べている。

第一編は、ケイ素を含む二置換アセチレンからの新規ポリマーの合成、置換基の種類と重合反応性との関係および生成ポリマーの特性、特に高気体透過性について検討したものである。第一章では、パラ位あるいはメタ位にトリメチルシリル基を有するジフェニルアセチレンの重合を試みた。TaCl₅-共触媒系を用いることにより、高い収率で分子量100万以上の高重合体が生成することを見出した。ポリ(ジフェニルアセチレン)が不溶性であるのに対し、生成ポリマーはトリメチルシリル基の存在により可溶性となることを明らかにした。

第2章では、種々のシリル基を有するジフェニルアセチレンの重合を検討し、シリル基の種類と生成ポリマーの収率、分子量、溶解性などとの関係を明らかにした。パラ置換体とメタ置換体ではポリマーの収率や溶解性に違いがあることを見出した。

第3章では、メタ位にトリメチルシリル基を有する1-フェニル-1-プロピンの重合について検討し、高重合体の合成法を確立した。置換アセチレンの重合中に進行する生成ポリマーの分解がシリル基の存在により抑制できること、ジフェニルアセチレンの場合とは異なり、NbCl₅系触媒も有効であることを明らかにした。

第4章は、本論文で合成した種々の含ケイ素ポリアセチレンの気体透過性について検討したものである。

トリメチルシリル基を有するポリ（ジフェニルアセチレン）は従来高い気体透過性を有するとされていたポリ（ジメチルシロキサン）の約2倍という非常に高い酸素透過性を示すことを見出した。

第2編では、ケイ素を含有する一置換アセチレンの重合および生成ポリマーの構造と性質について検討した。第5章では、オルト位にトリメチルシリル基を有するフェニルアセチレンの重合を試みた。 WCl_6 および $MoCl_5$ 系の触媒を用いることにより、分子量100万以上の高重合体を高い収率で合成することに成功した。オルト位のかさ高い置換基の存在により、ポリ（フェニルアセチレン）に比べポリマーの分子量が大幅に増大した。生成ポリマーの紫外可視スペクトルの吸収は、ポリ（フェニルアセチレン）のそれと比べて著しく長波長シフトするという興味深い挙動を見出した。

第6章および第7章では、それぞれフェニルアセチレンのオルト位および1-ヘキシンの3位にかさ高いシリル基を有するモノマーの重合を検討したものであり、いずれのモノマーからも高重合体を合成する方法を明らかにした。これらの芳香族および脂肪族ポリマーの間では、熱安定性などに違いの見えることを示した。

第3編は、従来僅かな例しか知られていない含フッ素ポリアセチレンの合成と生成ポリマーの性質について論じたものである。第8章では、2位と4位にトリフルオロメチル基を有するフェニルアセチレンが、 W 、 Mo および Nb 系などの触媒により高収率でポリマーを生成すること、生成ポリマーは特定の含フッ素溶媒にのみ可溶であることを示した。

第9章では、含フッ素脂肪族アセチレンである n -パーフルオロアルキルアセチレンから WCl_6 系触媒を用いて新規ポリマーを合成し、重合条件と分子量との関係などを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

置換ポリアセチレンは、主鎖が交互二重結合で種々の置換基を有するポリマーであって、特異な性質や機能を示すことが期待されるが、ヘテロ原子を含有する置換アセチレンの高重合体の合成は困難であった。本論文は、ヘテロ原子としてケイ素およびフッ素を含有する置換アセチレンの重合と生成ポリマーの性質を検討したものであって、主な成果を要約すると以下の通りである。

1. ジフェニルアセチレンの一方のフェニル基のパラ位またはメタ位にトリメチルシリル基を導入したモノマーから、 $TaCl_5$ 系触媒を用いると、高収率で有機溶媒に可溶性の高重合体が合成できることを見出した。ケイ素を含み高分子量で可溶性の置換アセチレンのポリマーが得られることは極めて重要である。
2. トリメチルシリル基のみでなく、よりかさ高い種々のシリル基を持つジフェニルアセチレンからも、触媒および共触媒を選ぶことにより高重合体が生成することを明らかにした。
3. オルト位にトリメチルシリル基を有するフェニルアセチレンから、 Mo 系触媒を用いることにより、分子量100万以上の高重合体を合成することに成功した。
4. 本研究で合成した種々のケイ素を含むポリマーの気体透過性を検討し、トリメチルシリル基を有するジフェニルアセチレンのポリマーが、高気体透過性ポリマーとして知られるポリ（ジメチルシロキサン）の約2倍の高い酸素透過性を示すことを見出した。
5. n -パーフルオロアルキル基など多くのフッ素原子を持つ置換アセチレンから、高収率で高分子量

のポリマーを合成する触媒および反応条件を明らかにした。

以上要するに本論文は、ケイ素およびフッ素を含有する多数の新しい置換ポリアセチレンを合成する方法を開発し、生成ポリマーの特性、特に高い気体透過性を明らかにしたものである。従って学術上はもとより工業上にも寄与するところが少なくない。よって本論文は京都大学博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また平成4年2月19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。