

(論文内容の要旨)

本論文は種々の置換基を有する新規ポリ(ジアリアルアセチレン)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、序論および2編7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置換ポリアセチレンの気体透過性に関する研究の背景について記述し、本研究の目的および意義について考察し、さらに研究結果の概要を述べている。

第1編は、ポリメチル化したインダンおよびテトラヒドロナフタレン、並びにシクロヘキサン部位を有するジアリア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、ポリメチル化したインダンおよびテトラヒドロナフタレン部位を有する多数のアセチレンモノマーを合成し、これらのモノマーが TaCl_5 - $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 触媒を用いることにより高分子量のポリマーを生成することを見出している。生成ポリマーの自立膜はソルベントキャスト法により調製し、すべての高分子膜が極めて高い気体透過性を示すことを明らかにしている。かさ高い置換基がないにも拘わらず、テトラメチルインダン含有ポリアセチレンの酸素透過係数は 14 400 barrer であり、これまでに報告されている最もよく気体を透過するポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン) (PTMSP)に匹敵する値である。

第2章では、ポリメチル化インダンとハロゲンまたはメチル基を有する数種のポリアセチレンを TaCl_5 - $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 触媒を用いて合成している。生成ポリマーの自立膜は非常に高い気体透過性を示し、特にフッ素原子とテトラメチルインダン含有ポリマーの酸素透過係数は 17 900 barrer であり、PTMSP よりもさらに気体をよく透過するポリマーであることを見出している。

第3章では、シクロヘキシル基を有する二置換アセチレンモノマーを Ta または Mo 触媒を用いて重合している。Ta 触媒を用いることにより高分子量のポリマーが得られ、そのトルエン溶液をキャストすることにより自立膜の調製に成功している。シロキシ基を有するポリマーをトリフルオロ酢酸で処理することにより水酸基含有ポリマーが得られることを明らかにしている。TGA 測定により生成ポリマーが熱的に高い安定性を有しており、空気中で約 340 °C まで安定であることを見出している。それらの自立膜の酸素透過係数は 17-230 barrer であり、水酸基含有ポリマーでは PCO_2 と $\text{PCO}_2/\text{PCH}_4$ との関係が Robeson の上限線よりも上部に位置していることを見出している。

第2編では、シロキシ基および水酸基を有するポリ(ジアリールアセチレン)の合成、特性、および機能について検討したものである。

第4章では、シロキシ基および $tert$ -ブチル基またはトリアルキルシリル基を有するモノマーを TaCl_5 - $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 触媒を用いて重合することにより高分子量のポリマーを合成している。 $tert$ -ブチル基とシロキシ基を有する高分子膜をトリフルオロ酢酸を用いて脱保護することにより $tert$ -ブチル基と水酸基を有する高分子膜の合成に成功している。シロキシ基を有するポリマーはヘキサンやシクロヘキサン、トルエンなどの無極性溶媒に溶解するが、脱シリル化ポリマーはそれらの溶媒に不溶であり、TGA測定より高い熱安定性を有することを明らかにしている。本研究の全ての高分子膜がかさ高い置換基のない高分子膜に比べ非常に高い気体透過性を示し、かさ高い置換基の存在が気体透過性を増大させることを見出している。

第5章では、シロキシ基およびハロゲン/アルキル基を有するジフェニルアセチレン誘導体の重合について検討している。生成ポリマーは丈夫な自立膜を形成し、それらを膜状態で脱シリル化することにより水酸基およびハロゲン/アルキル基含有ポリ(ジフェニルアセチレン)膜の合成を達成している。これらのほとんどの水酸基含有ポリマーにおいてハロゲン/アルキル基の導入により気体透過性は増大し、小さい球状のハロゲンまたはメチル基が気体透過性を増大させることを明らかにしている。また、ハロゲン原子の導入がメチル基やエチル基に比べ気体透過性を増大させる度合いが高いことを見出している。

第6章では、シロキシ基および二つのハロゲンまたはメチル基を有するポリ(ジフェニルアセチレン)の合成およびその自立膜の脱シリル化反応について検討している。検討した全てのモノマーが TaCl_5 - $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 触媒を用いることにより高収率で高分子量ポリマーを生成することを見出している。自立膜の脱シリル化により水酸基含有ポリ(ジフェニルアセチレン)が得られ、TGA測定によりすべてのポリマーが高い熱安定性($\sim 390^\circ\text{C}$)を有することを明らかにしている。ハロゲン含有高分子膜はメチル基を導入したものに比べ高い気体透過性を有し、脱シリル化膜の二酸化炭素/窒素選択性(PCO_2/PN_2)は14–49とかなり大きいことを見出している。

第7章では、シロキシ基並びにナフチル基、フルオレニル基、ビフェニル基などを有するジアリールアセチレンを TaCl_5 - $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 触媒を用いて重合している。脱シリル化により水酸基を有するポリ(ジアリールアセチレン)膜が得られ、それらの膜は高い二酸化炭素分離能を示すことを見出している。また、 PCO_2 と $\text{PCO}_2/\text{PCH}_4$ との関係がRobesonの上限線よりも上部に位置することを明らかにしている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高気体透過性高分子材料の創製を目的として、種々のアセチレンモノマーの合成、重合、生成ポリマーの溶解性、膜形成能、熱安定性などの諸性質、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以下のとおりである。

1. 種々のジフェニルアセチレン誘導体の 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、成膜性および高い熱安定性を有することを明らかにした。ソルベントキャスト法により自立膜を調製し気体透過性を検討した結果、気体透過性が置換基のかさ高さ、形状、電子密度、および運動性に大きく影響されることを見出した。置換基を選択することにより、酸素富化膜や二酸化炭素分離膜へ利用できる可能性を明らかにした。
2. ポリメチル化したインダンおよびテトラヒドロナフタレン部位を有するポリアセチレンが、かさ高い球状の置換基を有していないにも拘わらず非常に高い気体透過性を示すことを明らかにした。特に、テトラメチルインダン含有ポリマーにフッ素原子を導入することにより、これまでに報告されている最も高気体透過性のポリマー、ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)よりもさらに高い気体透過性を示すことを見出した。
3. シロキシ基並びに他の核置換基を有する高分子量ポリ(ジフェニルアセチレン)を TaCl_5 - $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 触媒を用いた重合により合成し、引き続きトリフルオロ酢酸を用いた生成高分子膜の脱シリル化により水酸基含有高分子膜を合成することに成功した。水酸基が二酸化炭素と高い親和性を有するため、生成高分子膜は混合気体からの二酸化炭素の除去に対して非常に優れた分離性能を示した。また、トリメチルシリル基や $tert$ -ブチル基のような球状置換基およびハロゲン基を導入することにより気体透過性が非常に増大することを見出した。

以上要するに本論文は、シロキシ基、ハロゲン基、ポリメチル化アリール基など種々の置換基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、生成高分子の気体透過性を明らかにしており、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20年8月7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。