

論文名：Synthesis and oxygen permselectivity of ladder polysiloxanes (要約)

(ラダーポリシロキサンの合成と酸素選択透過性)

新潟大学大学院自然科学研究科

氏名 徐 双平 (Xu Shuangping)

(以下要約を記入する)

申請者の所属する研究室では、置換アセチレンの合成と重合、および得られる高分子の酸素選択透過膜としての利用を検討してきた。最近、より理想的な分子ふるい膜の実現を目標として、規則的な分子サイズの孔を有する平面状の高分子の合成に取り組んでいる。

一般的に、気体分離膜には、分離性と透過性の間にトレードオフの関係が生じる問題がある。しかしながら、ラダーポリシロキサンはラダー構造をもつ分子において通常の分子サイズの細孔による酸素選択透過性を観測するという初の試みとなり、透過性を犠牲にすることなく分離性のみを向上させることができると期待されている。

本博士論文は5章より構成されている。

第一章イミド結合を有する可溶性新規ラダーポリシロキサン(**poly(Ma)**)から成る膜の高い酸素選択透過性

高い分子量を持ち、イミド結合によってラダー構造を有した柔軟な自立膜となるポリシロキサンの合成に超分子中間体を経て成功した。合成された膜は直鎖上のポリオルガノシロキサンと比較して、優れた酸素選択透過性を示した。これはラダー構造をもつ分子において通常の分子サイズの細孔による酸素選択透過性を観測するという初の試みとなり、ラダー構造の同定に成功したポリマーの示す気体透過性について初の報告となる。

第二章イミド結合を持つ可溶性新規ラダーポリシロキサン(**copoly(poly(Ma) / sin)**)膜の高い酸素選択透過性

poly(Ma)の M_w と製膜性を向上させるために、窒素雰囲気下でジメチルジクロロシランまたは 1,3-ジクロロテトラメチルジシロキサンと **poly(Ma)**を反応させて。ラダー構造を有

するコポリシロキサンである **copoly(poly(Ma) / Si1** と **copoly(poly(Ma) / Si2)**を合成した。得られたふたつのポリマーは **poly(Ma)**と比較してより高い *M_w* と溶解性、製膜性を示し、その膜の酸素透過性と選択性を示した。

第三章 酸素選択透過膜素材としての **copoly(Ma / Sin)**と関連したイミド結合による新規ラダーポリシロキサンの合成

4 官能性のモノマー**Ma** とジメチルジクロロシラン、1,3-ジクロロテトラメチルジシロキサン、ジクロロオクタメチルテトラシロキサンを窒素雰囲気下にてそれぞれ反応させ、3つのコポリシロキサン(**copoly(Ma / Sin)s**, n = 1, 2, 4)を合成した。それらのポリマーは高い分子量と溶解性、製膜性を示したが、²⁹Si NMRにより構造の同定を行った結果、ラダー構造を有していないことがわかった

第四章 酸素選択透過のための Polysilsesquioxane と **poly(Mb)**から成る側鎖にイミドを持つ酸素結合によるラダーポリシロキサン膜の合成

平面性の芳香族であるイミドの π - π スタッキング作用により形成された鑄型超分子中間体と水素結合との作用で酸素によって架橋りされたラダーポリシロキサン(**poly(Mb)**)を合成し、その構造を ¹H NMR, GPC, VOP, IR and XRD により同定した。

第五章 酸素選択透過のためのイミド結合を含む新規コポリシロキサン(**copoly(Ma / Mb)**)膜の合成

4 官能性モノマー**Ma** と 3 官能性モノマー**Mb** より H₂SO₄ を触媒として **copoly(Ma / Mb)** の合成を **Ma** と **Mb** のモル比を変えて行った(**Ma / Mb**: 0.5 / 1, 1 / 1, and 1 / 2)。それらのポリマーは高い分子量と溶解性、製膜性を実現できた。