

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：33401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550142

研究課題名(和文) サブナノ空間・親和性制御ポリマーの設計および次世代型高性能気体分離膜の創出

研究課題名(英文) Design of subnanospace/affinity-controlled polymers and development of next-generation high-performance gas-separation membranes

研究代表者

増田 俊夫 (Masuda, Toshio)

福井工業大学・工学部・客員教授(特任)

研究者番号：60026276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：極性基やねじれた置換基を有するポリアセチレンを合成し、気体透過性を検討した。スルホン酸基やイミダゾリウム塩含有ポリマーは二酸化炭素を選択的に溶解させるため、高い二酸化炭素透過選択性を示した。ねじれた置換基を有するポリマーは高い酸素透過性を示した。ポリメチル化インダン部位を有するポリアセチレンの局所運動性を準弾性中性子散乱を用いて検討した。数十ピコ秒の時間スケールの局所運動が大であるほど、気体透過性が増大した。置換ポリアセチレンの気体透過性の経時変化を調べた。非常に高い気体透過性を示すポリマーでは物質吸着および緩和現象により気体透過性が減少した。

研究成果の概要(英文)：Polyacetylenes having polar groups and twisted substituents were synthesized and their gas permeability was investigated. Polymers carrying sulfonic acid and imidazolium salt moieties exhibited high carbon dioxide permselectivity because such polymers dissolved carbon dioxide selectively. Polymers bearing twisted substituents displayed high oxygen permeability. The local mobility of polyacetylenes having polymethylated indan moieties was studied by means of quasi-elastic neutron scattering. As the local mobility in the time scale of several tens of picosecond increased, gas permeability increased proportionally. The time dependence of gas permeability in substituted polyacetylenes was examined. Highly gas permeable polyacetylenes as represented by poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) showed a considerable decrease in gas permeability with time owing to materials absorption and relaxation phenomenon.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成 高分子構造・物性 反応・分離工学 ナノ材料 環境材料 置換ポリアセチレン 気体分離膜

1. 研究開始当初の背景

種々の高分子機能材料の中で、先端的な機能を示す高分子膜は、物質の分離や認識、刺激応答・情報変換などの分野で大きく貢献することが期待され、その基盤研究の発展が強く望まれている。現在分離膜が実社会において大きな役割を担いつつあるが、その主なものは水の精製であり、今後は水だけでなく色々な物質の分離、そして分離だけでなく認識、応答、変換など種々の機能を示す「先端機能膜」と呼ぶべき材料の発展が進むものと考えられる。

高分子物質からなる膜を特定の低分子物質と強く相互作用させるためには、高分子膜に適切な空間と特定物質に対する親和性を持たせることが重要である。高分子物質にサイズと形状の規制されたサブナノ空間（分子スケールポイド）を生み出すためには、高分子の主鎖並びに置換基の種類と形状を適切に選択することが肝要である。一方、高分子に特定物質に対する親和性を持たせるためには、置換基の極性、水素結合能、包接能力などを注意深く選択する必要がある。このように適切な空間さらには特定物質に対する親和性を有する高分子膜の設計により、「次世代分離膜」の構築が可能になることが期待される。

2. 研究の目的

- (1) サブナノ空間制御ポリマーの創成と評価 — 球状の置換基あるいはねじれ構造を有するポリマーを合成し、生成ポリマーのサブナノ空間制御について明らかにし、ポリマーの特性と機能を評価する。
- (2) サブナノ空間・親和性制御ポリマーの創成と評価 — 種々の官能基の導入によりポリマーのサブナノ空間と親和性の同時制御について明らかにし、ポリマーの特性と機能を評価する。
- (3) 高透過機構および高透過膜の特性の解明 — 生成高分子の気体透過特性および分子構造を検討して高透過性の原因を明らかにし、さらに高透過膜の特性、特に透過性の経時変化を明らかにする。

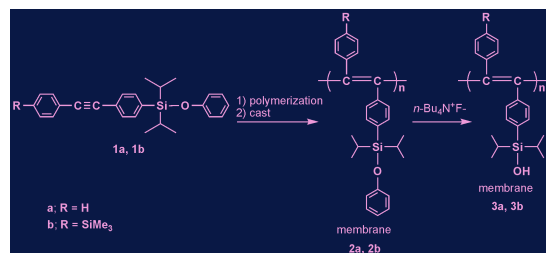
3. 研究の方法

- (1) 新規高気体透過膜/高選択透過膜の合成 — これまでに蓄積してきた置換アセチレンの重合触媒と重合方法に関する知見を駆使して、新規高気体透過性/高選択透過性ポリマーを設計し、合成を試みた。重合条件を詳細に検討して、高重合体を高収率で得る方法を確立した。生成ポリマーの溶解性、成膜性、気体透過性などを明らかにした。
- (2) 高透過機構および高透過膜の特性の解明 — 中性子準弾性散乱を用いたポリマーの局所運動性に関しては専門家と共同研究を行い、気体透過性との関係を明らかにした。また気体透過性の経時変化がどのようなポリマーで見られるかについて検討した。

4. 研究成果

(1) シラノール基含有ポリアセチレンの合成と気体透過性

シリルエーテルを有するジフェニルアセチレン(1a, 1b)を合成し、メタセシス重合によりポリマー(2a, 2b)を得た。ポリマー溶液をキャストすることでポリマー膜(2a, 2b)を調製し、膜状態でテトラブチルアンモニウムフルオリドにより保護基を脱離してシラノールを含むポリマー(3a, 3b)を得た。IRスペクトルから保護基は完全に脱離していたが、反応中に20~30%のシラノール基は縮合し、シロキサン結合になっていることがわかった。本ポリマー膜はシロキサン結合によって一部が架橋しているため、あらゆる溶媒に不溶であった。

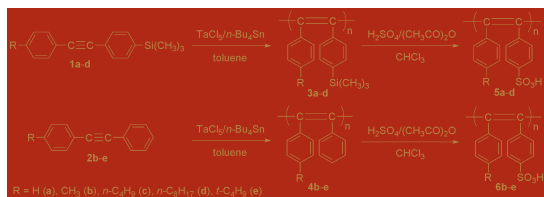


ポリマー2a, 2bの酸素透過係数(P_{O_2})はそれぞれ12, 26 barrerであり、二酸化炭素透過係数(P_{CO_2})はそれぞれ61, 130 barrerであった。一方シラノール基を有するポリマー3a, 3bの P_{O_2} はそれぞれ210, 1300 barrer、 P_{CO_2} はそれぞれ1200, 4300 barrerに上がった。一般に、OH基のような官能基を有するポリマーはOH基同士の水素結合によってポリマー鎖は凝集し、ポリマー膜の気体透過性は低くなる。しかし、本研究のポリマーはシラノールへ変換した後に透過性が増加した。これは脱保護と同時に架橋構造が形成されることによりシラノールの凝集が抑制されたためであると考えられる。本ポリマーは官能基を有するにもかかわらず非常に高い気体透過性を示す興味深いポリマーであると言える。

(2) ポリ(ジフェニルアセチレン)のスルホン化とポリマー膜の二酸化炭素透過性

種々のアルキル基とトリメチルシリル基を有するジフェニルアセチレン(1a-1d)と種々のアルキル基だけを有するジフェニルアセチレン(2b-2e)からメタセシス重合により対応するポリマー(3a-3d, 4b-4e)を合成した。ポリマー(3a-3d, 4b-4e)のクロロホルム溶液に硫酸/無水酢酸を加え、スルホン化ポリマー(5a-5d, 6b-6e)を得た。トリメチルシリル基を有するポリマーの場合は、スルホン基がトリメチルシリル基と置換し、スルホン化ポリマー(5a-5d)にはシリル基は含まれておらず、スルホン基の置換度は繰返し単位当たり約1であることが滴定より明らかとなった。トリメチルシリル基を含まないポリマーの場合は、ベンゼン環へ直接スルホン化し、置換度が1のスルホン化ポリマーが得られた。

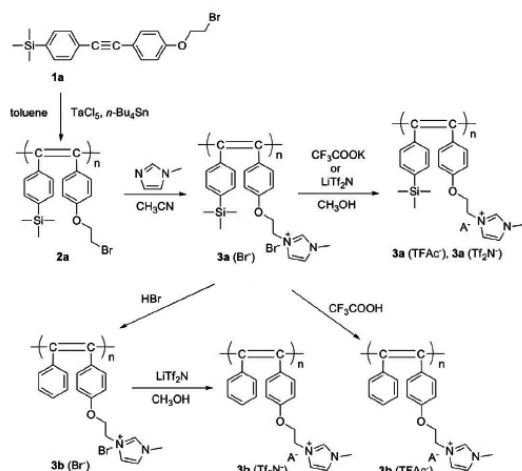
スルホン化前のポリマーはトルエンやクロロホルムなど比較的極性の低い有機溶媒に溶解したが、スルホン化ポリマーはそれらの溶媒には溶けず、メタノールや水に溶解した。



球状のかさ高い置換基を有する場合には高い気体透過性を示し、鎖状置換基を有する場合には気体透過性は低くなる傾向が知られており、本研究のポリマーでもそのような傾向が見られた。例えば、ポリマー膜 **3a**, **3b**, **4e** の二酸化炭素透過係数 (P_{CO_2}) は 6200~6700 barrer と高かったが、*n*-オクチル基を有する **4d** の P_{CO_2} は 41 barrer であった。これらの膜の二酸化炭素と窒素の分離係数 (P_{CO_2}/P_{N_2}) は 7~15 であった。スルホン化ポリマー **5a** の P_{CO_2}/P_{N_2} は 54 であり、スルホン化することで P_{CO_2}/P_{N_2} は劇的に増加することがわかった。また、かさ高い *t*-ブチル基とスルホ基を有するポリマー **6e** は比較的高い透過性 (P_{CO_2} 180 barrer) と選択性 (P_{CO_2}/P_{N_2} 30) を併せ持つポリマーであった。

(3) イミダゾリウム塩含有ポリアセチレンの合成と気体透過性

ブロモエトキシ基を有するジフェニルアセチレン (**1a**) を Ta 触媒により重合してポリマー (**2a**) を得た。ポリマー **2a** は種々の有機溶媒に可溶であり、キャスト法によってポリマー膜を調製した。膜のまま CH_3CN 中で 1-メチルイミダゾールと反応させイミダゾリウム塩を含むポリマー **3a** (Br^-) を合成した。イミダゾールの置換度は 0.96 であり、膜反応であるにもかかわらず定量的に反応が進行していた。イミダゾリウム塩含有ポリマー膜はあらゆる溶媒に不溶であった。ポリマー **3a** (Br^-) の膜を臭化水酸に浸すことによって脱シリル化膜 **3b** (Br^-) を合成した。また、ポ



リマー膜に適切な塩を作用させることで、対アニオンである Br^- をビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン (Tf_2N^-) やトリフルオロ酢酸アニオン (CF_3COO^-) に定量的に変換することが可能であった。

トリメチルシリル基を有する **2a** の二酸化炭素透過係数 (P_{CO_2}) は 250 barrer であり、分離係数 (P_{CO_2}/P_{N_2}) は 16 であった。イミダゾールを置換した **3a** (Br^-) の P_{CO_2} は 11 barrer まで減少したが、 P_{CO_2}/P_{N_2} は 44 と大きく増加した (図 1)。溶解度係数 (S) を求めると溶解度選択性 (S_{CO_2}/S_{N_2}) が 66 と非常に大きく、極性の高いイミダゾリウムイオンが選択的に二酸化炭素を溶解していることが明らかとなった。しかし、高極性官能基であるためポリマー鎖が凝集し、透過係数が減少したものと考えられる。脱シリル化ポリマー **3b** (Br^-) は透過係数が低すぎたため、正確な値を得ることはできなかった。対アニオン交換したポリマーは対アニオンのサイズが大きくなるほど透過係数が増加し、対アニオンが立体障害によってポリマー鎖のパッキングを抑制することがわかった。

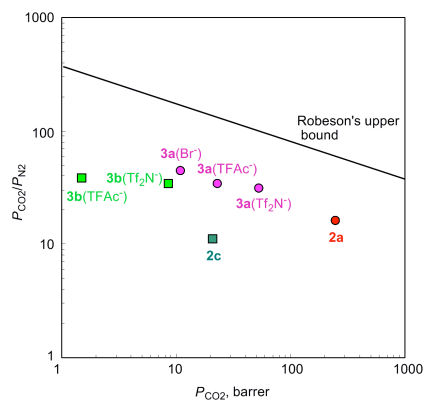
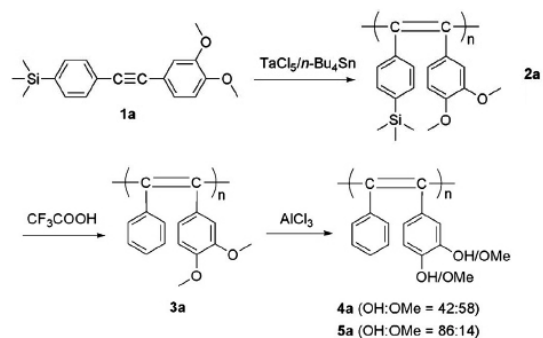


図 1. P_{CO_2} と P_{CO_2}/P_{N_2} との関係

(4) ジメトキシ基を有するポリアセチレンの合成と特性

ジメトキシベンゼンとトリメチルシリル基を有するアセチレン **1a** を重合し、ポリマー **2a** を合成した。さらにトリフルオロ酢酸により脱シリル化し、ポリマー **3a** を得た。ポリマー **2a** および **3a** はトルエン、クロロホルム、THF に溶解し、キャスト法で調製した **3a** 膜に $AlCl_3$ を作用させると条件により反応度の異なるヒドロキシ基含有ポリマー **4a** および **5a**

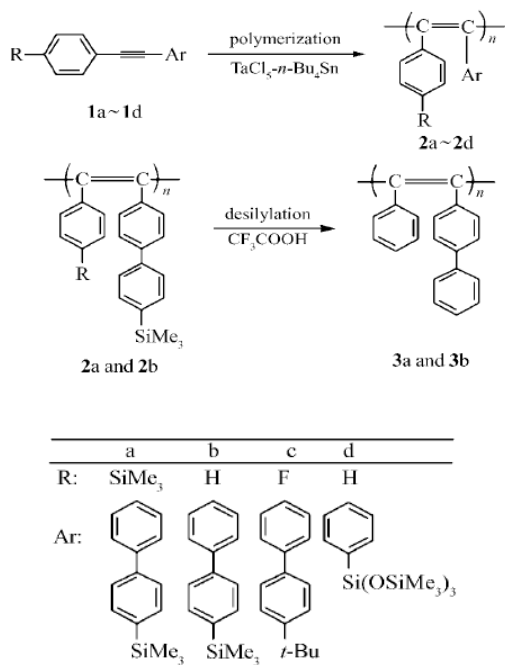


が得られた。しかし、**5a** 膜は非常に脆く気体透過率を測定できなかった。

ポリマー**2a, 3a, 4a** の P_{CO_2} はそれぞれ 1800, 180, 30 barrer であり、極性の増加に伴い透過性は減少する傾向が見られた。一方、分離性 (P_{CO_2}/P_{N_2}) はそれぞれ 15, 28, 39 と増加した。ポリマー**2a** の溶液は少量の金属塩化物の添加によりゲル化し、さらにメタノールを添加すると溶液に戻った。ジメトキシベンゼンを側鎖に有するポリマーは金属イオンを配位し、金属イオンを介して配位結合によって架橋構造をとることがわかった。

(5) ビフェニル基を有するポリアセチレンの合成と気体透過特性

ビフェニル基とシリル基を有するジアリールアセチレンモノマー (**1a-1d**) を合成し、Ta 触媒により重合して相当するポリマー (**2a, 2b, 2d**) を得た。生成ポリマーは通常の有機溶媒に可溶であり、**2a, 2b** はキャスト法により自立膜を与えた。トリフルオロ酢酸による膜 **2a, 2b** の脱シリル化により溶媒不溶性の **3a, 3b** を得た。熱重量分析によれば、空気中での重量損失開始温度はそれぞれ 340, 430 °C で高い熱安定性を有していた。



ポリマー**2a, 2b** の酸素透過係数 (P_{O_2}) はそれぞれ 99, 160 barrer であり、一方脱シリル化後 **3a, 3b** の P_{O_2} はそれぞれ 22, 65 barrer に低下した。これらのポリマーの酸素と窒素の分離係数 (P_{O_2}/P_{N_2}) は 2.4~3.3 であり、 P_{O_2} が増加すると低下する傾向を示した。拡散係数 (D) および溶解度係数 (S) を求めたところ、脱シリル化による気体透過性の低下は主として D の低下によることが分かった。

(6) ポリメチル化インダン部位を有するポリアセチレンの局所運動と気体透過性

ポリメチル化インダン部位を有するポリアセチレンの局所運動を準弾性中性子散乱を用いて検討し、種々のポリ (ジフェニルアセチレン) 誘導体の以前の結果と合わせて考察した。本研究のポリマーは室温でガラス状態であるが、準弾性散乱が観測され、散乱ピークは広幅および狭幅ピークの重ね合わせを仮定したモデル関数に合致した。狭幅成分の緩和速度と分率は酸素透過係数 (P_{O_2}) と正の相関を示した。それに対し、広幅成分の緩和の速度と分率は P_{O_2} とほとんど相関しなかった。

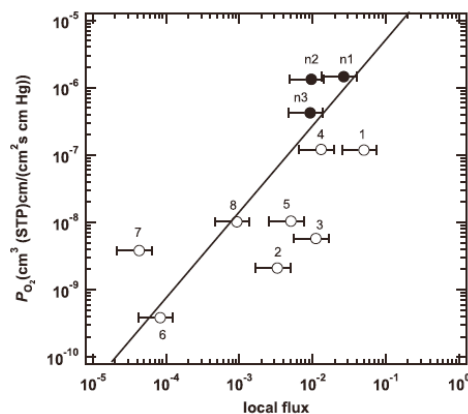
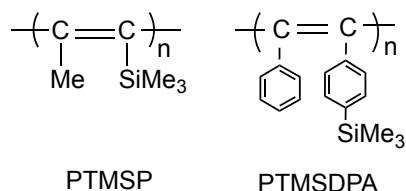


図 2. F と P_{O_2} との関係

さらに、狭幅成分の緩和速度と分率の積として定義される局所フラックス (F) は P_{O_2} に比例することが見いだされた (図 2)。この結果は、狭幅成分のみが気体透過性に関与することを意味している。結論として、数十ピコ秒の時間スケール局所運動がガラス状態にある置換ポリアセチレンの高気体透過性に対して重要な役割を果たしていると言える。

(7) 含ケイ素ポリアセチレンの気体透過性の経時変化

含ケイ素ポリアセチレンであるポリ (1-トリメチルシリル-1-プロピン) (PTMSP) とポリ (1-*p*-トリメチルシリルフェニル-2-フェニルアセチレン) (PTMSDPA) はともに高い気体透過性を示すことでよく知られている。両者の酸素透過係数 (P_{O_2}) はそれぞれ約 10,000 および 2,000 barrer である。PTMSP の気体透過性は時間とともに低下することが以前から示唆されているが詳細なデータは存在しなかった。



PTMSP

PTMSDPA

PTMSP の気体透過性の経時変化について次の結果が得られた:

① ポリエチレンの袋に入れて保存した膜の P_{O_2} は、最初の値と比べて6週間後約75%にまで低下した。この場合外界の空気からシャ断しているため、有機蒸気などの影響は無視できるはずであるが、ある程度低下したという結果は、いわゆる緩和現象によりマイクロボイドが減少したためと考えられる。

② ろ紙にはさんで保存した膜の P_{O_2} は6週間後には約75%に低下した。従って空気中に放置しても有機蒸気の影響は無視できるものと考えられる。

③ 真空乾燥器内で保存した膜の場合、6週間後透過性は約55%にまで低下した。従って、真空乾燥器内で保存した場合、マイクロボイドの減少だけでなく、有機蒸気の吸着による影響も現れていると考えられる。

一方、PTMSDPA の気体透過性の経時変化については、上記①、②の条件で保存した場合、 P_{O_2} の低下は6週間後10~20%であり、PTMSP と比べると明らかに小さかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 25 件)

- (1) R. Inoue, T. Kanaya, Y. Hu, T. Masuda, K. Nishida, O. Yamamuro, Relationship between the local dynamics and gas permeability of polyacetylenes containing polymethylated indan/tetrahydronaphthalene moieties, *Polymer*, 査読有, 55, 2014, 182-186, 10.1016/j.polymer.2013.11.027.
- (2) T. Sakaguchi, T. Tsuzuki, T. Masuda, T. Hashimoto, Synthesis, gas permeability, and metal-induced gelation of poly(diphenylacetylene)s having *p,m*-dimethoxy and *p,m*-dihydroxy groups, *Polymer*, 査読有, 55, 2014, 1977-1983, 10.1016/j.polymer.2014.03.007.
- (3) T. Sakaguchi, F. Katsura, A. Iwase, T. Hashimoto, CO₂-permselective membranes of crosslinked poly(vinyl ether)s bearing oxyethylene chains, *Polymer*, 査読有, 55, 2014, 1459-1466, 10.1016/j.polymer.2014.02.012.
- (4) T. Sakaguchi, T. Hashimoto, Synthesis of poly(diphenylacetylene)s bearing various polar groups and their gas permeability, *Polym. J.*, 査読有, 46, 2014, in press, 10.1038/pj.2014.16.
- (5) Y. Zhang, K. Gao, Z. Zhao, Y. Hu, D. Yue, T. Masuda, Helical poly(phenylacetylene)s containing Schiff-base and Amino groups: Synthesis, secondary structures, and responsiveness to benzoic acid, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 査読有, 51, 2013, 5248-5256, 10.1002/pola.26955.
- (6) X. Yong, W. Wan, M. Su, W. You, X. Lu, Y. Yan, J. Qu, R. Liu, T. Masuda, Thiourea-functionalized poly(phenyleneethynylene): fluorescent chemosensors for anions and cations, *Polym.*

- Chem.*, 査読有, 4, 2013, 4126-4133, 10.1039/c3py00359k.
- (7) T. Sakaguchi, H. Ito, T. Masuda, T. Hashimoto, Highly CO₂-permeable and -permselective poly(diphenylacetylene)s having imidazolium salts: synthesis, characterization, gas permeation properties, and effects of counter anion, *Polymer*, 査読有, 54, 2013, 6709-6715, 10.1016/j.polymer.2013.10.030.
- (8) 増田俊夫, 岡本皇馬, 曾根健史, 阪口壽二, 橋本保, 天谷直之, 実生史郎, ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)の気体透過性の経時変化に関する研究, 福井工業大学研究紀要, 査読有, 43, 2013, 293-302.
- (9) N. Onishi, M. Shiotsuki, T. Masuda, N. Sano, F. Sanda, Polymerization of phenylacetylenes using rhodium catalysts coordinated by norbornadiene linked to a phosphino or amino group, *Organometallics*, 査読有, 32, 2013, 846-853.
- (10) T. Sakaguchi, M. Sato, T. Hashimoto, Synthesis of silyl-disubstituted poly(*p*-phenylenevinylene) membranes and their gas permeability, *Polymer*, 査読有, 54, 2013, 2272-2277, 10.1016/j.polymer.2013.03.07.
- (11) Y. Hu, C. Zhang, Z. Li, X. Zhang, T. Masuda, Effect of aging on the gas permeation properties of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *Yingyong Huaxu*, 査読有, 30, 2013, 138-142.
- (12) R. Inoue, T. Kanaya, T. Masuda, K. Nishida, O. Yamamuro, Relationship between the local dynamics and gas permeability of para-substituted poly(1-chloro-2-phenylacetylenes), *Macromolecules*, 査読有, 45, 2012, 6008-6014, 10.1021/ma301225y.
- (13) T. Sakaguchi, Y. Shinoda, T. Hashimoto, A series of poly(diphenylacetylene)s bearing sulfonic acids: synthesis, characterization, and gas permeability, *Polymer*, 査読有, 53, 2012, 5268-5274, 10.1016/j.polymer.2012.09.017.
- (14) Y. Hu, X. Yuan, Z. Li, T. Masuda, Synthesis and gas permeation properties of polyacetylenes containing biphenyl pendant groups, *Yingyong Huawue*, 査読有, 29, 2012, 617-622.
- (15) 増田俊夫, 矢敷光浩, 阪口壽一, 橋本保, 天谷直之, 実生史郎, 含ケイ素ポリ(ジフェニルアセチレン)の気体透過性の経時変化に関する研究, 福井工業大学研究紀要, 査読有, 42, 2012, 415-423.
- (16) M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, Polymerization of substituted acetylenes and features of the formed polymers, *Polym. Chem. (RSC)*, 査読有, 2, 2011, 1044-1058, 10.1039/c0py00333f.
- (17) T. Sakaguchi, A. Takeda, T. Hashimoto, Highly gas-permeable silanol-functionalized poly(diphenylacetylene)s: synthesis, characterization, and gas permeation property, *Macromolecules*, 査読有, 44, 2011, 6810-6817,

10.1021/ma201280s.

(18) T. Sakaguchi, S. Tominaga, T. Hashimoto, Synthesis and Gas Permeability of ester substituted poly(*p*-phenylene)s, Polymer, 査読有, 52, 2011, 2163-2169, 10.1016/j.polymer.2011.03.036.

〔学会発表〕(計 23 件)

- (1) T. Masuda, Y. Hu, T. Sakaguchi, T. Hashimoto, Synthesis and functions of novel substituted polyacetylenes, IUPAC Macro 2014 Symposium, 2014.07.06-11, Chiang Mai (Thailand).
- (2) T. Masuda, K. Okamoto, T. Sone, M. Yashiki, M. Tabata, T. Sakaguchi, T. Hashimoto, Time dependence of gas permeability of highly permeable, silicon-containing polyacetylenes, The “PPC2013” Symposium, 2013.11.17-22, Kaohsiung (Taiwan).
- (3) T. Masuda, S. Watanabe, M. Yashiki, M. Tabata, A few features of substituted polyacetylenes obtained with transition metal catalysts, The “ISOM20” Symposium, 2013.07.14-19, Nara (Japan).
- (4) K. Okamoto, T. Sone, M. Yashiki, T. Masuda, T. Sakaguchi, T. Hashimoto, N. Amaya, S. Mibae, Studies on the time dependence of gas permeability of silicon-containing polyacetylenes, The “Frontiers in Polymer Science” Symposium, 2013.05.21-23, Sitges (Spain).
- (5) 都築拓也, 阪口壽一, 橋本保, カテコールユニットを有するポリ(ジフェニルアセチレン)類の合成と気体透過性, 第 62 回高分子討論会, 2013.09.11-13, 金沢.
- (6) 伊藤飛生馬, 阪口壽一, 橋本保, 様々な対アニオンを有するイミダゾリウム塩含有ポリ(ジフェニルアセチレン)類の合成およびその気体透過性, 第 62 回高分子討論会, 2013.09.11-13, 金沢.
- (7) 都築拓也, 阪口壽一, 橋本保, カテコールユニットを含むポリ(ジフェニルアセチレン)膜の合成と気体透過性, 第 62 回高分子年次大会, 2013.05.29-31, 京都.
- (8) 伊藤飛生馬, 阪口壽一, 橋本保, イミダゾリウム塩含有ポリ(ジフェニルアセチレン)類の合成およびその気体透過性, 第 62 回高分子年次大会, 2013.05.29-31, 京都.
- (9) 阪口壽一, 篠田祐作, 橋本保, ニトロ基およびアミノ基を有するポリ(ジフェニルアセチレン)の合成と気体透過性, 第 62 回高分子年次大会, 2013.05.29-31, 京都.
- (10) 岡本皇馬, 曾根健史, 矢敷光浩, 増田俊夫, 阪口壽一, 橋本保, 天谷直之, 実生史郎, 含ケイ素ポリアセチレンの気体透過性の経時変化に関する研究, 日本化学会北陸地区講演会と研究発表会, 2012.11.17, 福井.
- (11) 都築拓也, 阪口壽一, 橋本保, カテコールユニットを含む二置換アセチレンポリマーの合成と気体透過性, 第 61 回高分子討

論会, 2012.09.19-21, 名古屋.

- (12) 阪口壽一, 竹田愛子, 橋本保, シリルエーテルを含むポリ(ジフェニルアセチレン)の脱保護反応による極性基含有ポリ(ジフェニルアセチレン)の合成およびポリマー膜の気体透過性, 第 61 回高分子討論会, 2012.09.19-21, 名古屋.
- (13) 都築拓也, 阪口壽一, 橋本保, カテコールユニットを含む二置換アセチレンポリマーの合成およびポリマー膜の気体透過性, 第 61 回高分子年次大会, 2012.05.29-31, 横浜.
- (14) 伊藤飛生馬, 阪口壽一, 橋本保, イミダゾリウム塩含有ポリ(ジフェニルアセチレン)類の合成およびその気体透過性, 第 61 回高分子年次大会, 2013.05.29-31, 横浜.
- (15) 増田俊夫, 置換ポリアセチレンの合成と特性: 最近の進歩, 第 56 回高分子夏季大学(招待講演), 2011.07.14, 福井.
- (16) T. Masuda, M. Shiotsuki, F. Sanda, Y. Hu, Synthesis and gas permeability of novel poly(diphenylacetylene)s, The “Frontiers in Polymer Science” Symposium, 2011.05.30, Lyon (France).
- (17) 阪口壽一, 竹田愛子, 橋本保, 脱保護反応による新規極性基含有ポリ(ジフェニルアセチレン)の合成および気体透過性, 第 60 回高分子討論会, 2011.09.29, 岡山.

〔図書〕(計 2 件)

- (1) F. Sanda, M. Shiotsuki, T. Masuda, Royal Society of Chemistry, Conjugated Polymers: A Practical Guide to Synthesis, 2013, 24.
- (2) F. Sanda, T. Masuda, M. Shiotsuki (K. Matyjaszewski, M. Muller, Eds.), Elsevier BV, Polymer Science: A Comprehensive Reference, Vol. 3, pp 875-954, “Alkyne Polymerization”, 2012, 80.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増田 俊夫 (MASUDA Toshio)
福井工業大学・工学部・客員教授 (特任)
研究者番号: 6 0 0 2 6 2 7 6

(2) 研究分担者

阪口 壽一 (SAKAGUCHI Toshikazu)
福井大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 6 0 4 3 2 1 5 0

(3) 連携研究者

金谷 利治 (KANAYA Toshiji)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号: 2 0 1 5 2 7 8 8

井上 倫太郎 (INOUE Rintaro)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号: 8 0 5 6 3 8 4 0