

Title	ポリエステル化反応に関する研究
Author(s)	須本, 操
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29352
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	須 本 操 す もと みさお
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 990 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 6 月 15 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	ポリエステル化反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 村 橋 俊 介 (副査) 教 授 谷 久 也 教 授 萩 原 信 衛

論 文 内 容 の 要 旨

ポリエステルの合成法として有用なエステル交換反応および直接エステル化反応についての平衡および速度に関する研究を行なった。ポリエステルを合成する場合のエステル交換反応における接触作用については、強酸以外のものについてほとんど研究されていない。エステル交換平衡および速度に関する報告はいくつかあるが、測定値は満足な一致を示さない。直接エステル化に関する研究はほとんど開放系におけるものであるため、詳細な考察をするには適当でない。

従って、ここではエステル交換触媒としてアルカリおよび酢酸塩を用いて接触作用を研究した。エステル交換および直接エステル化における平衡定数および速度定数に関する詳細な研究を、定量の容易な1成分のみを正確に分析することによって行なった。

反応機構の正確な考察を行なうために、ほとんどの反応は、系の誘電的性質の変化の少ない可逆反応系で行なった。また、ポリエステルの合成において重要な意味をもつ副反応についても詳しく研究した。

反応のほとんどは密閉系で行なった。反応度を求めるために、エステル交換反応の研究においては、過ヨウ素酸法または乾燥による重量減法によって遊離に存在するエチレングリコールを定量した。直接エステル化に関する研究では、ほとんどの場合未反応カルボキシル基を定量した。ポリカーボネートのアルコリシスの研究では、遊離したビスフェノール A の定量と粘度低下の測定を行なった。

エステル交換反応における金属の作用について研究し、イオン化傾向の大きいものほど有効であることが分った。酢酸塩においては、それと水酸基とが反応して生じたアルコラートが触媒として有効な成分であるとした。

ポリエチレンイソフタレートグリコリシスを行ない、エステル交換の平衡定数としてほぼ1が得

られた。ビス (β オキシエチル) テレフタレート の自己縮合においてもほぼ 1 が得られた。これらの値は反応温度はほとんど依存しない。フタル酸類ジメチルエステルとエチレングリコールとのエステル交換の平衡定数は 0.2~0.4 (120~160°C) であった。アルカリ触媒を用いると途中で急激に反応速度が低下するが、酸触媒では正常な反応経過を示した。

ポリカーボネートのアルコリシスを行ない、ビスフェノール A をほぼ定量的に得ることができた。その結果の解析から、メタノール等では平衡定数 (分解/縮合) として 100~1000 が得られた。粘度低下の測定によって各試薬による分解の速度定数比を求めた。

直接エステル化における縮合平衡について研究し、テレフタル酸とエチレングリコールの場合の平衡定数としてほぼ 1 が得られた。速度的研究を可逆系で行ない、反応速度は無触媒で 2.5 次、強酸触媒の存在する場合 2 次の速度式によく適合し、開放系での実験結果と異なり、反応初期における動力学的次数の増加は認められなかった。グリコールの分率が増加するにつれて平衡定数、速度定数ともに減少し、エステル交換の場合と逆の傾向になったが、両者とも反応系の誘電的性質に依存するものとして理解された。平衡定数、速度定数ともにグリコールのメチレン基数の増加とともに大きくなることが分った。

エステル交換、直接エステル化の両反応において、速度定数は触媒の濃度の 1 乗に比例した。副反応として、ヒドロキシエチル基が熱分解してカルボキシル基の生じる現象がしばしば認められた。反応熱に関してはエステル交換、直接エステル化の両方の場合とも無視しうる程度の大きさであった。

論文の審査結果の要旨

須本君の論文「ポリエステル化反応に関する研究」は、6 報からなっている。低分子エステル化反応と本質的に異なるものではないが、高分子量の重合体ポリエステルを得る条件は高温で高粘度であり、有害なる副反応が多く発生しやすいために簡単でなく、詳細な研究はこれまでほとんど発表されていない。第 1 報では微量の若干の金属がエステル交換反応、ポリエステル生成反応において触媒作用をなすこと、およびその作用機作に関する研究で金属の作用は、それ自体の表面が関係するのでなく、溶出してきたアルコレートによること、金属のイオン化傾向に対応すること、金属の酢酸塩もまたアルコレートとなって触媒作用となすことをあきらかにした。第 2 報~第 3 報においてはポリエチレンテレフタレートとグリコールエステルとのエステル交換反応およびオルソ、イソ、テレフタル酸のジメチルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を密閉系にて研究し、反応組成の一つ、エチレングリコールを過ヨウ素滴定することにより反応経過を厳密に追跡して、触媒効果、平衡、温度効果、反応速度、オルソ、イソ、テレフタル酸など用いる酸立体障害効果等についても明らかにした。従来のポリエステル化研究が開放系の反応であったのに比較し同君のとった密閉系の反応解析は、多くの長所をもち新知見を与えている。第 4 報においてポリエステルの特殊な型としてポリカーボネートのエステル交換反応をとりあげている。ここではポリエステルをつくらせている一組成はフェノールであり、これまでのグリコールと異なる性状を明瞭にしている。第 5 報はテレフタル酸

とエチレングリコールの直接ポリエステル化反応における縮合平衡について詳細にしたもので、温度 $220^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ において行なわれている。テレフタル酸のほかにイソフタル酸、アジピン酸についても比較検討し、平衡値は 1 前後、反応熱はいずれも $\pm 1\text{Kcal/mol}$ 程度であることを明らかにしている。第 6 報は二塩基酸とグリコール類一般のエステルが反応速度に関するもので、上記と同様に密閉系の反応の解析を行ない、触媒存在下、非存在下における反応速度定数、反応次数を求めている。その他反応系の誘電酸性質の変化、水の存在の影響、エチレングリコールの関係したエステル交換反応、エステル化反応で起る副反応としてヒドロキシエチル基の熱分解によるカルボキシル基の生成、アセトアルデヒドの生成について明らかにし、また考慮が払われている。

以上須本君の論文は、高分子合成にとり重要なポリエステル生成に関し、重要な知見を加えたもので縮合重合反応の知見に寄与するところが大きい。同君の副論文ポリアミドに関する研究など 11 篇があり、論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。