

【 251 】

氏 名	大 村 恭 弘 おおむらやすひろ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 125 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 繊 維 化 学 専 攻
学位論文題目	高 分 子 ス ル ホ ン 酸 触 媒 に よ る 高 分 子 の 溶 液 反 応

論文調査委員 (主査) 教授 桜田一郎 教授 岡村誠三 教授 中島章夫

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、高分子スルホン酸触媒による高分子の溶液反応ならびに類似の溶液反応に関する動力学的研究をとりまとめたものであり、8章から成っている。

第1章においては、低分子の直鎖アルキルおよびアルキルベンゼンスルホン酸を触媒に用い部分アセチル化ポリビニルアルコールの加水分解反応が研究せられた。これらのスルホン酸による加水分解速度を、同一規定濃度における塩酸による加水分解速度と比較すると、オクチルスルホン酸までは、その触媒効果は塩酸のそれと大差なかったが、より鎖長の長いアルキルならびにアルキルベンゼンスルホン酸の触媒効果は塩酸のそれより遙かに大きかった。著者は、その原因は、高分子エステルと長鎖アルキル基を含むスルホン酸との間の疎水性結合により、高分子エステルの分子鎖のごく近くのスルホン酸の局所濃度が増大したことに基づくと推論した。

第2章においては、ポリスチレンスルホン酸あるいは部分スルホン化ポリスチレンを触媒に用い部分アセチル化ポリビニルアルコールの加水分解反応が水溶液中で行なわれ、その速度定数 (k_s) が、同一条件下で行なわれた塩酸を触媒とした場合のそれ (k_{HCl}) と比較せられた。見出された $r = k_s/k_{HCl}$ の値は1より遙かに大きく、実験範囲内で最高38.3であった。r値は部分アセチル化ポリビニルアルコールのアセチル化度、分子内のアセチル基の分配、立体構造および濃度に依存するが、重合度の影響はあまり受けなかった。r値はさらに、反応媒体および温度により影響を受けた。著者はr値が1より大きい事実は高分子触媒と、高分子エステルとの疎水性結合により、アセチル化ポリビニルアルコールの分子鎖に沿ったごく近くのスルホン酸基の濃度が上昇することによるものと推論している。

第3章においては、種々の高分子スルホン酸を触媒に用いて前章におけると同様の実験が行なわれた。その結果によれば、一般に疎水性に富む高分子スルホン酸、たとえばスルホン化ポリアセナフチレン、スルホン化ポリ α -メチルスチレンなどのrは大きい、その触媒効果は必ずしも疎水性のみによっては説明されず、分子の立体構造およびそれに伴う立体障害などの構造因子も影響を与えるものと思われる。

第4章においては、高分子エステル構造の影響を知る目的で、分岐ポリビニルアルコール、アリルアルコール、イソプロペニルアルコールなどで改質されたポリビニルアルコールのアセチル化物について r の測定が行なわれたが、その値は普通の直鎖状ポリビニルアルコールのアセチル化物のそれと大差なかった。アセチル化デンプンについても実験が行なわれたが r は比較的小さく2付近であった。

第5章においては、アセチル化ポリビニルアルコールの代わりに、酢酸ビニルと N-ビニルピロリドンの共重合体を用いて、高分子スルホン酸による加水分解反応が検討せられた。それによれば、 r 値は単に1より大きいのみでなく、部分アセチル化ポリビニルアルコールに対する r 値よりもなお大であった。またこの場合には、 r 値に対する基質高分子のアセチル基含有量、触媒スルホン酸の構造および反応媒体の影響はアセチル化ポリビニルアルコールの場合より少なかった。著者はその原因は、この共重合体のスルホン酸に対する結合性がアセチル化ポリビニルアルコールのそれよりも大きいことにあるとしている。

第6章においては、酸アミド基を含み、かつアセチル基が主鎖からかなりはなれて存在している高分子酢酸エステルであるアクリルアミド・N-アセチルメチロールアクリルアミド共重合体のようなポリマーのアセチル基を、スルホン化ポリスチレンのような種々の高分子スルホン酸を用いて水溶液中で加水分解した実験をのべている。上に示した共重合体を用いた実験結果は、本質的にはアセチル化ポリビニルアルコールを用いた時と同様であったが、 r 値は一般にこれに比べて小であり、アセチルメチロール含量あるいは高分子スルホン酸の構造に不鋭敏であった。これらの結果から、このエステルとスルホン酸との結合性はかなり大きい、アセチル基が高分子の主鎖からかなり離れて存在するため、あまり大きい r 値が得られなかったとの推論が導かれた。なおこの共重合体エステルの加水分解の特徴の一つは、ポリビニルスルホン酸が30%アセトン水溶液においても1より大きい r 値を示すことであり、その原因として疎水性相互作用のほかに、極性の相互作用も一部関与しているごとく思われる。

第7章においては、エステルの加水分解以外的高分子反応として、高分子および低分子スルホン酸触媒によるポリビニルアルコールのアセチル化について検討が行なわれた。すなわち、ドデシルスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸のようなスルホン酸を触媒に用い水溶液中で、アセトアルデヒドおよび n-ブチルアルデヒドによるアセチル化反応が行なわれ、同一条件下における塩酸によるアセチル化と比較せられた。これらのスルホン酸は、期待通りアセチル化反応に対しても一般に塩酸よりも有効な触媒であることが認められたが、 r 値はエステルの加水分解の時に比べて小さかった。

第8章においては、外部触媒による高分子反応とは異なり、基質高分子自体に主原子価的に結合されたスルホン酸基を触媒に用いる高分子反応について検討された。とりあげられた反応は、スルホン酸基を有するポリビニルアルコールのアセチル化ならびに、スルホン酸基を有する部分アセチル化ポリビニルアルコールの加水分解反応であった。これらの反応の速度を、外部触媒として塩酸を用いて同一条件下で反応を行なった場合の速度と比較すると、いずれの場合にも内部触媒による反応速度の方が外部触媒として塩酸を用いた場合よりも大きかったが、両速度の比はたかだか4であり、高分子スルホン酸を外部触媒として用いた時より効果は遙かに少なかった。この理由は、内部触媒による反応の場合はスルホン酸基は、基質高分子の特定の位置に固定されており、その近傍の一部の特定の反応基のみが、有効にスルホン酸の

触媒作用を受け得るとどまることによるものと思われる。

論文審査の結果の要旨

著者の所属する研究室において、他の研究者達によりポリスチレンスルホン酸のような高分子スルホン酸を触媒に用い、含水率の高い媒体中で脂肪族カルボン酸エステルのような低分子エステルを加水分解する場合に、その触媒効果は、塩酸のような低分子酸を用いて同一条件下で反応を行なう場合に比べて、一般に遙かに大きいことが見出され、その原因はエステルと高分子スルホン酸の疎水性基の相互作用により、高分子スルホン酸付近のエステル濃度が局所的に高くなることにあることが明らかにされていたが、著者は、長鎖アルキルスルホン酸のような低分子スルホン酸を触媒に用い、アセチル化ポリビニルアルコールのような高分子エステルを加水分解する場合には、上と全く逆の場合として、スルホン酸が、疎水性相互作用により高分子エステルに結合され、高分子付近のスルホン酸濃度が局所的に高くなり、結果としては上の場合と同様に、加水分解速度は大きくなるものとの予想の下に実験を行ない、ドデシルスルホン酸以上の長鎖アルキルスルホン酸あるいはドデシルベンゼンスルホン酸などは予想通りの大きい触媒効果を発揮し、適当な条件の下においては、塩酸の触媒効果の40倍にも及ぶことを明らかにした。

ついで、研究は、高分子スルホン酸を触媒とする高分子酢酸エステルの加水分解を中心として行なわれ、この場合には、触媒と、基質との疎水性相互作用はより顕著なことが認められ、同時に基質および触媒分子の構造が触媒効果に及ぼす影響もより大きいことが明らかにされ、種々の考察が加えられた。

また、疎水性相互作用にもとづく触媒あるいは基質の反応性基の局所的濃度上昇効果は、単にエステルの加水分解反応のような簡単な反応のみでなく、ポリビニルアルコールのアセタール化反応のような場合にも現われることが示された。

最後に著者は、1個の高分子の分子内にアセチル基とスルホン酸基の両者を併有するようなポリマー自己触媒的加水分解反応などについても研究を行ない、上述の著者の見解を補い、支持している。

以上のべたごとく、この論文は合成高分子基質—合成高分子触媒系を中心に動力学的研究を行ない、疎水性相互作用にもとづく基質の反応基あるいは触媒の活性基の局所における濃縮化が重要な役割を演じることを明らかにしたものであり、学術上ならびに工業上貢献するところ多く、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。