

氏 名	富 田 耕 右 とみ た こう すけ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 941 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 11 月 24 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	ポリエチレンテレフタレート ^① の生成と分解に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 岡村誠三 教授 東村敏延 教授 伊勢典夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリエチレンテレフタレート（以下 PET と略記）の生成反応と分解反応について主として金属化合物の触媒作用を中心に研究した結果をまとめたもので5編12章よりなっている。

第1編では PET 生成反応の動力学的取り扱いを中心に研究した。すなわち第1章では PET 合成の第1段であるジメチルテレフタレート (DMT) のエチレングリコール (EG) によるエステル交換反応について研究し、従来考慮されていなかった生成メタノールの系外への留出による容積補正を行った濃度項による反応速度式を誘導した。この速度式を用いると反応のほぼ全域にわたって実験値をきわめて満足に説明できる事がわかった。ついで第2章では PET 合成の第2段であるビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート (BHET) の重縮合反応について研究し、従来考慮されていなかった併発しておこる熱分解反応を動力学的取扱いにくり込むことによって次式を誘導した。

$$n = \frac{1}{1+pt} + dt$$

ここで n は生成重合体のモル数、 p は生長反応速度のパラメーター（重縮合反応の速度定数に相当）および d は分解反応速度のパラメーター（熱分解反応の速度定数に相当）である。この式は生長反応を反応物について2次、分解反応を反応物のエステル結合数について1次として誘導された。この式は広い反応領域について実験値とすぐれた一致を示した。

第Ⅱ編では前編で得た反応速度式を適用して PET 生成反応に対する金属化合物の触媒効果について研究した。まず第3章では DMT の EG によるエステル交換反応について各種の金属酢酸塩の触媒効果を調べた。アルカリ金属酢酸塩では反応初期と反応後期で異なる速度定数値を示し、その初期速度定数は金属塩の塩基性に依存することを見出した。また後期速度定数はほぼ一定の値となった。また強塩基性を示さない一般の金属酢酸塩では反応の初期、後期を通じてほぼ一定の速度定数を与えた。本触媒反応の活性中間体としてベンゼン環に直結したカルボニル基が触媒金属に配位した錯体を想定して、本反応の速度定

数とジベンゾイルメタン—金属錯体の安定度定数との比較を試み、両対数で山型の直線関係が見出された。なお山の頂点はジベンゾイルメタン錯体の安定度定数が約10倍に相当する金属種であった。次いで第4章では BHET の重縮合反応に前出の p-d 式を適用して p, d 両値を求め、生長、分解両反応に対する金属酢酸塩の作用を考察した。ここでも p, d 両値に対するジベンゾイルメタン錯体の安定度定数との関係を調べた。この場合にも山型の直線関係が両対数値との間に認められ、重縮合の生長反応並に分解反応に対して金属塩の触媒作用は配位機構によっていることが推察できた。なおジベンゾイルメタン錯体の安定度定数が12程度を示す金属種が生長反応に対し最も活性でありまたその値が11程度のものが分解に対して最も活性であることがわかった。

第Ⅲ編はさらに詳細に金属化合物の触媒機構について種々の方面から調べた結果をまとめたものである。まず第5章ではパラ置換安息香酸メチルのエステル交換反応を各種金属化合物の触媒作用のもとに行い速度定数をハメット式で取り扱った。いずれの金属種についてもハメット式が成立し、 ρ 値は金属種の存在で低下し、ジベンゾイルメタン錯体の安定度定数と逆相関関係にあることを見出した。すなわち触媒金属種は電子吸引性置換基と同様な性格を有しており、ルイス酸として反応物に作用しているものと考えた。ついで第6章ではジベンゾイルメタン錯体の安定度定数が各種金属種のベンゾイルカルボニル基に対するルイス酸強度に相当することを、キサントン錯体の赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の吸収波数のシフト値との関係から裏付けることができた。さらに安息香酸メチルのカルボニル基が金属種に配位したモデルについて分子軌道法の適用を試み反応性の指数として算出した求核攻撃についての Super-delocalizability の値が、前述のジベンゾイルメタン錯体の安定度定数と直線関係にあることを見出した。さらに第7章ではベリリウムを触媒金属種とする場合について研究し、d-値はジベンゾイルメタン錯体の安定度定数からの予想に従うが、p-値はその予想よりもかなり低活性であることを認めた。これはベリリウムが極めて小さい金属種であることに帰因しており、分解反応は反応物の単座配位によって行われるので予想通りの反応性を示すが、生長反応では多座配位で行われるために低活性になると推察している。

第Ⅳ編では金属化合物の触媒活性を制御するための配位子の効果を中心として研究した。まず第8章ではルイス酸強度が強すぎるためにエステル交換反応に対して低活性を示すアルミニウム化合物の場合には、オキシナト基のようなキレート形成性配位子を添加してルイス酸強度の低下をはかることによって触媒活性を向上させることができた。また BHET の重縮合反応でチタン化合物はルイス酸強度の大きいために熱分解反応を促進するので、この場合には反応中に系外に留出し難い配位子としてキナリザリンなどを添加して過激な分解をおさえることができた。第9章では BHET の重縮合反応におけるリン化合物の添加効果を調べ、p, d 値を低下させる効果は最外核に充たされたd電子をもつ最も soft な金属種において著しく、ほぼ金属の softness の順序と一致した。ついで第10章ではアンチモン(V)のような高原子価の金属種を用いて触媒反応を行い、反応の経過につれて活性が上昇し最終的にはアンチモン(Ⅲ)の化合物の活性に近づくことを認めた。この傾向はエステル交換反応よりも重縮合反応でより顕著であった。

第Ⅴ編ではエチレンジベンゾート (EDB) をモデル化合物として熱分解の研究が行われている。まず第11章では EDB の熱分解によって生成する安息香酸の量は EDB の熱分解反応量とは無関係な場合があ

り、生成カルボキシル基の量は PET の熱分解量の目安にならないことを認めた。第12章では PET の生成反応の触媒金属種の存在下に EDB の熱分解実験を行い、金属塩が EDB の分解を加速し、その速度定数値は先に得られた d 値の順序と一致することを見出した。

論文審査の結果の要旨

ポリエチレンテレフタレートは生産量の首位を占める合成繊維の原料として重要であるが、その製造反応の詳細については未だ不明な所が多く残されている。本論文はポリエチレンテレフタレートの生成と分解に関する研究と題し、実際の製造条件を考慮した広範囲な反応解析を行い、主として金属化合物の触媒作用について詳細な吟味を加えたものである。得られた主な結果は次のようにまとめられる。

1. ポリエチレンテレフタレート合成の第1段反応であるジメチルテレフタレートのエチレングリコールによるエステル交換反応について、反応で生成するメタノールの系外への留出による容積補正を施した反応速度式を提出し実験値とのよい一致を見出した。次いで第2段反応であるビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの重縮合反応については従来考慮されていなかった併発する熱分解反応を考慮に入れた動力学式を誘導して実験結果とのよい一致を見出した。この2つの取扱いによって広範囲の反応領域を定量的に吟味する道を開いた。

2. ポリエチレンテレフタレート合成に使用する金属塩触媒の活性中間体が、ベンゼン環に直結したカルボニル基に触媒金属種が配位した錯体の形であることを想定して、ジベンゾイルメタン金属錯体の安定度定数の各種反応の速度定数との比較を試みた。まずエステル交換反応の各種金属酢酸塩の触媒効果を調べ、その反応速度定数の対数とジベンゾイルメタン金属錯体の安定度定数の対数との間に山型の直線関係のあることを見出した。次いで重縮合反応について生長、分解両反応定数に相当する各パラメーターを各種金属酢酸塩について求め、同様なジベンゾイルメタン金属錯体安定度定数との関係を認めた。

3. ポリエチレンテレフタレートの合成触媒について金属塩触媒の探索の手がかりと成るジベンゾイルメタン金属錯体の安定度定数についてさらに詳細な研究を行い、パラ置換安息香酸メチルのエステル交換反応におけるハメットプロットで得られる ρ -値と安定度定数の関係、さらにキサントン錯体の赤外線吸収スペクトルにおけるカルボニル基の吸収波数のシフト値と安定度定数の関係、および分子軌道法の適用による吟味などからジベンゾイルメタン金属錯体の安定度定数の内容、ひいては本合成反応における触媒作用の内容に広い知見が得られた。

4. ポリエチレンテレフタレート合成触媒の活性を制御するための配位子効果として、エステル交換反応におけるアルミニウム触媒の場合のキレート形成性配位子の効果や重縮合反応におけるチタン触媒の場合のキナリザリン添加効果などが見出された。

5. ポリエチレンテレフタレートの熱分解反応が従来行われていたようなカルボキシル基の生成量からは判断できないことを見出し、またモデル化合物としてのエチレンジベンゾエートの熱分解も金属塩触媒で加速されることを認めた。

これを要するに本論文は、ポリエチレンテレフタレートの生成と分解について実際に行われている広い反応条件で定量的に取り扱い得る動力学式を提出し、それによって求められる反応速度定数を用いて各種

の金属塩触媒の作用効果を詳細に吟味したものであって、工業上有益な結果が得られているばかりでなく、学術上も貢献する所が少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。