

氏 名	松 為 周 信
	まつ い かね のぶ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 300 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 44 年 9 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	POLYETHYLENE TEREPHTHALATE BY THE DIRECT ESTERIFICATION PROCESS
	(ポリエチレンテレフタレートの直接重合に関する研究)

論文調査委員	(主 査)
	教授 小田良平 教授 古川淳二 教授 堀尾正雄 教授 岡村誠三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は直接エステル化法によるポリエチレンテレフタレートの製造に関する研究であって、6章、22節からなっている。第一章は緒論であり、第6章結論である。

ポリエチレンテレフタレートは我国ではテトロンと呼ばれる合成繊維であり、その当初においてはテレフタル酸をそのジメチルエステルとして精製し、次いでエチレングリコールとのポリ縮合によって製造されたものであるが、その後テレフタル酸とエチレングリコールとの直接縮合反応によって製造されるようになってきた。

本研究はテレフタル酸の一つの合成法であるヘンケル法を一酸化炭素の加圧下に行なってその収率を向上させることに成功した改良ヘンケル法によって得たテレフタル酸を出発原料に用いている。直接法によるテトロン製造の第一の要点は純粋なテレフタル酸を使用することであって、テレフタル酸は如何なる方法で合成しても若干の不純物を含み、その不純物が最後の製品の品質を著しく低下させるものである。

第二章において著者は改良ヘンケル法で製造されたテレフタル酸中に含まれている不純物の分析、ならびにそれらの除去、精製について詳しい研究を行なっている。分析手段は吸収スペクトルクロマトグラフィーを用いているが、不純物の種類はカルボニル基を含むもの、フェノール性化合物、キノン構造を持つ化合物、フタレイン系化合物など今までに認められていなかった多種類の不純物を検出している。そしてこれらの不純物はテレフタル酸中に混在すると着色した製品を生ずるものになることを認めている。次にこれらの不純物をテレフタル酸中から除去する方法をいろいろと研究し、まず尿素を用いてよく精製し得る新しい方法を開発している。即ち、粗テレフタル酸に過剰の尿素を混合しこれを融解させ、冷却するとテレフタル酸と尿素との1:1コンプレックスが結晶化し、これを適量の水で洗うことによって過剰分の尿素ならびに不純物と尿素との結合物が水溶性となって除去され、テレフタル酸と尿素とのコンプレックスから多量の水で尿素を除くことによって最後の製品として着色傾向のないテレフタル酸が得られことを認めている。また、テレフタル酸のカリウム塩の水溶液を塩化カリによって塩析する手段も直接エステル

化法に適するテレフタル酸を得るよい方法であることを認めている。

第三章はエチレングリコールの分析、ならびにテレフタル酸とエステル化させてポリマーを作るとき使用する触媒によってエチレングリコールの分解に関する研究であって、テトロン[®]の第二の成分であるエチレングリコールの品位検定は簡単なことであるが、今までにあまり詳しく検討されていなかったものである。著者は種々のグレードのエチレングリコールを精密分析し、アセタルデヒド、グリコールアルデヒド、ジェチレングリコールがその主な不純物であることを見出し、これらの不純物を含むエチレングリコールをそのままテレフタル酸と縮合させると、着色した粗悪な製品しか得られないことを認め、テレフタル酸と同様にエチレングリコールも十分精製した品を用いて始めて良質の製品が得られることを指摘している。

次に、この両者の縮合によってポリエステルを製造するときにエステル化反応を促進させるためにいろいろの触媒が用いられるものであるが、著者はこの触媒の種類によっては精製したエチレングリコールが分解されてその結果、原料を精製しておいても触媒が適当でないために着色した製品が得られることがあることを見出している。この点は著者の詳しい研究の結果、始めて明らかになったことである。エステル化反応を促進させるための触媒として今までにいろいろの金属の塩、または酸化物が提唱されているが、著者はこれらの触媒を精製したエチレングリコール中に加え、これを240°Cに加熱して分解の起こる様子を定量的に追求している。触媒の種類によってはエチレングリコールからアセタルデヒドとジェチレングリコールを生成させる傾向のものと、グリコールアルデヒドを生成させるものとがあって、著者は金属塩の金属イオン半径、イオン化ポテンシャル、求電子性などとの特性や、金属酸化物ではその酸素における部分電荷などの特性と、これらがエチレングリコールを分解させる傾向との関連を詳しく研究しているが、その結果は極めて複雑で、一定した結論を引き出すことは困難であるが、著者の行なった数多くの実験結果から良い製品を得るためには如何なる触媒を選択すべきかが判然としている。例えば触媒そのものは著者が始めて見出したものではないが、Mg, Zn, Sbの酸化物が触媒としてよいと言う結果を示している。

第四章はテレフタル酸とエチレングリコールとからまずベータ・ヒドロキシエチル テレフタレート[®]を合成する反応を、第五章はさらにこのベータ・ヒドロキシエチル テレフタレートから最後のポリエステルに至るエステル化の反応を反応条件をいろいろ変化させて、反応を平衡反応として理論的に取り扱いながら、あるいは動力学的に解析しながら研究したものである。この両反応共にエチレングリコールの沸点以上の200~260°の高温で、従って密閉器中で行なうために反応の進行状態や、平衡点を求める手段がむづかしいものである。かつ、高温の密閉器中での反応であるために、反応容器の空間スペースの大きさが反応に深い関係を持つようになり、カルボン酸とアルコールとの低温エステル化反応のように簡単にその反応速度、反応の平衡定数を求めることはできない。著者はテレフタル酸とエチレングリコールのモ比を1:1から1:10に変化させ、また反応容器の空間スペースの容積も一定にししながら変化させ、さらに反応温度を200°~260°Cの間に变化させながら、エチレングリコールとテレフタル酸からベータ・ヒドロキシエチル テレフタレート生成反応の平衡定数を求め、諸条件の変化による平衡定数の変化を吟味している。即ち一定温度では一定の平衡定数が得られると言う簡単なものではなく、いろいろの因子に平衡定数が左右されることを示し、實際上ポリエステルを合成する上に役立つ多くの実験結果を得ている。ま

た、ポリエステル化反応の進行状況を追跡する手段に、加圧不高温でも精密作動する示差熱分析器を試作して使用し、反応の進行につれての熱的解析をも行なっている。

論文審査の結果の要旨

テトロンと呼ばれる合成繊維にテレフタル酸とエチレングリコールとの直接エステル化法によって製造されるようになっているが、この直接エステル化法によって良質の目的物を得るためには、出発原料を十分に精製して使用すること、最適の触媒を選んで使用すること、ならびに高分子量のポリエステルを得るための縮合条件の選定などの事柄が重要な点である。

本論文はまずテレフタル酸として、ヘンケル法を一酸化炭素の加圧下に行なってその収率を向上させることに成功した方法によるテレフタル酸中に含まれている不純物の分析を行ない、多種類の不純物が混在することを見出し、これを除去、精製する方法を研究し、テレフタル酸が尿素と1:1のコンプレックスを形成して結晶となること、不純物は尿素と結合して水溶性となり水洗によって除去し得ると言う新しい方法を開拓している。また、テレフタル酸のジカリウム塩の水溶液からこれを塩析する手段も良い精製手段となることを認めている。

次にテトロンのもう一つの成分であるエチレングリコールについての純度分析を行ない、この中に微量に含まれていてアセタルデヒド、グリコール アルデヒドおよびジエチレングリコールもこれを除去しないと良質の目的物が得られないことを認めている。さらにテレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化させてポリマーを作るときに、エステル化反応を促進させるために触媒を用いるものであって、この触媒にはいろいろの金属の塩または酸化物が提唱されているが、著者はこれらの触媒を精製したエチレングリコール中に少量加えてエステル化反応条件で加熱するとき、エステル化は促進されても、エチレングリコールがアセタルデヒド、グリコール アルデヒド、ジエチルグリコールに分解することを促進する触媒が多いため、これらの不良の触媒を用いると良質の合成繊維が得られないことを指摘している。さらに触媒に用いられる金属塩や酸化物の物理的ないしは物理化学的特性とこれらがエチレングリコールを分解させる傾向との関連性を理論的に求めるための努力を払っているが、その結果は複雑で一定の結論を得ることはむづかしいが、著者が行なった数多くの実験結果は實際上如何なる触媒を選定して使用すべきかと言う上に役立つものである。

次にテレフタル酸とエチレングリコールとからまずベータ・ヒドロキシエチル テレフタレートを合成する反応、さらにこのもののポリ縮合反応によってポリエステルを製造する反応について、反応条件をいろいろ変化させて、この反応を平衡反応として理論的に取り扱い、あるいはこの両反応を動力学的に解析し、実さい上役立つ多くの実験結果を得ている。特にこの反応はエチレングリコールの沸点以上の高温で、密閉器中で行なうために、簡単な普通のエステル化反応のように取り扱いができないことを示し、反応条件に応じていろいろの因子を理論的に導入して解析する必要のあることを示しており、この種の化学反応の学術的解明に役立つ結果を多く得ている。

以上、これを要するに本論文はテレフタル酸とエチレングリコールを原料として合成繊維を製造する反応において、粗テレフタル酸の精製に尿素法とも称すべき新しい方法を開発し、さらにはエステル化反応

を促進させる触媒の種類によっては却ってこれがエチレングリコールを分解させる作用を呈するものがあることを指摘し、触媒の選定に實際上役立つ結果を得ている。さらにエステル、ポリエステル化反応を多くの反応条件を変化させた条件下で、平衡論的に、また動学的に解析していて、本論文の結果は学術上ならびに實際上貢献するところが少なくない。よってこの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。