

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	固体酸触媒によるエステルポリマーの合成
Title(English)	Synthesis of ester polymer by solid acid catalyst
著者(和文)	沖裕延
Author(English)	Hironobu Oki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9407号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:原 亨和,長井 圭治,柘植 丈治,北野 政明,野村 淳子
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9407号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名		沖 裕延	
		氏 名	職 名		氏 名	職 名
論文審査 審査員	主査 審査員	原 亨和	教授	審査員	柘植 丈治	准教授
		野村 淳子	准教授			
		北野 政明	准教授			
		長井 圭治	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Synthesis of ester polymer by solid acid catalyst (固体酸触媒によるエステルポリマーの合成)」と題し、固体酸触媒であるモリブデン酸ジルコニア ($\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$)、およびスルホン化炭素固体酸 (CSA) の触媒機能に着目したエステルポリマー合成に関する研究を記述しており、全4章で構成されている。

第1章ではエステルポリマー合成における研究背景と現行の均一系触媒の問題点、固体酸触媒への転換の意義、ポリエステルポリオール、多分岐型エステルアクリレート的重要性が体系的にまとめられている。

第2章では、 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ を用いた1,4-ブタンジオールとアジピン酸とのフィッシャーエステル化反応によるポリエステルポリオール合成に関する研究が記述されている。本章では、この反応に対して $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ は副反応を伴わず、かつ工業的に常用されているチタン系有機金属触媒や、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、ゼオライト、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ などの既存の固体酸よりも高い触媒活性を示すことを見出している。 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ はポリエステル化反応に対して適した酸強度を有し、かつ原料アルコール中での酸量の低下が殆ど無く、反応中で失活が起こり難いため有効に作用すると考察している。本章ではさらに焼成温度、 Mo/Zr 比の異なる $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ を合成し、その構造と触媒活性、およびこれら触媒を用いて合成されたポリエステルポリオールの性状について検討されている。 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ は、Incipient Wetness法により水酸化ジルコニウムにモリブデン酸アンモニウムを担持した後、焼成して得られるが、その触媒活性は焼成温度、モリブデン酸アンモニウムの担持量に大きく依存することを明らかとしている。1073 Kで高温焼成された $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ は、973 K以下で焼成された $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ よりも高い触媒活性を示す。この高温焼成による構造の変化は、 ZrO_2 担体の結晶構造の変化であり、単斜晶系 ZrO_2 に担持された MoO_3 は、本反応に適した酸強度を発現し、有効に機能したと考察している。また、 Mo/Zr 比は0.1で概ね最適化されることを見出している。さらに、 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ の成型と固定床循環式反応装置とを組み合わせることにより、触媒の簡便な分離と、生成物中に残留する触媒成分 (Mo 種、 Zr 種) をICP測定にて検出限界以下 (検出限界1ppm) にすることに成功している。回収された $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 成型体は、活性の低下を殆ど伴わず、再使用可能であることを明らかとしている。以上の結果から、 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ は均一系有機金属触媒代替の固体酸触媒としてポリエステルポリオール合成反応に対して、実用的にも利用が大いに期待できる触媒であると結論している。

第3章では、CSAを用いた多分岐ポリエーテルポリオールとアクリル酸とのアクリロイル化反応による多分岐型多官能アクリレート合成について記述されている。CSAは、当該アクリレート合成において高い活性を示すが、強酸性イオン交換樹脂はスルホ基を多く有しているにも関わらずほとんど活性を示さないことを明らかとしている。疎水性が高いアルコールに対してCSAは吸着力を示すが、イオン交換樹脂は殆ど吸着力を示さない。この吸着力の違いはCSAの官能基に起因する水素結合性によるものであり、この吸着力の違いが活性発現に影響したと考察している。これらの結果から、CSAは硫酸等の均一系酸触媒代替の固体酸触媒として多分岐ポリエーテルポリオールを出発原料としたエステルアクリレート合成反応に対しての利用が大いに期待できる触媒であると結論している。さらに本章ではCSAで合成されたエステルアクリレートの性状についても記述されている。CSAで合成されたエステルアクリレートは、既存の均一系酸触媒を用いた場合と比較して分子量がやや大きくなることを見出している。生成物のアクリル濃度、水酸基量、分子量分布の分析、およびアクリレートモノマーを用いたモデル反応にて副生した生成物の同定により、この分子量の増加の原因が、CSAの吸着力に起因する若干の重合の進行によるものと結論している。

第4章では本論文を総括され、今後の展望について記してある。

以上、本論文では、固体酸触媒によるエステルポリマーの合成に関する研究成果が述べられている。本研究の成果は特定の固体酸触媒がエステルポリマー合成に適用できたことであり、これは、当該反応において従来では困難であったグリーン化学合成プロセスや、新たな素材開発への展開、実用化に大きな可能性を与える。またこれらの結果は学術的にも重要な知見であり、既に学術雑誌に論文として掲載されている。よって、本博士論文は博士 (理学) 取得のための学位論文として認められると判断する。