

ポリエステル生成過程の解析

Studies on Reactions during Polyester Formation



技術研究所
第1部
川村力
Chikara
KAWAMURA

Summary

The polycondensation steps of 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (CHDA), isophthalic acid (iPA), 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) and 1,5-pentanediol (PD) without catalyst were studied. Four expected reactions (alcoholysis, acidlysis, polycondensation under the presence of polyesters, and transesterification) during the polycondensation steps were evaluated by quantitative analysis of ester group species with ^1H NMR and qualitative analysis of PD centered triads with ^{13}C NMR. And the following results were obtained.

- 1) Alcoholysis of the polyester with the glycol occurred at low temperature without catalyst.
- 2) In the reaction between dibasic acids and the polyester without catalyst, esterifications between the dibasic acids and hydroxyl groups in the polyester are predominant though the acidlysis reaction occurs slightly.
- 3) Polycondensation between the dibasic acids and the glycols in the presence of the polyester without catalyst, gave a polyester with almost random monomer sequence. The reason was presumed that the polyester underwent alcoholysis by the fed glycols and hydrolysis by condensed water.
- 4) Transesterification between the polyester doesn't occur without catalyst (at the temperature below 230 °C).

From the results described above, it was presumed that alcoholysis and hydrolysis during the polycondensation process without catalyst led to a polyester with almost random monomer sequence.

要 旨

1,4-シクロヘキサジカルボン酸(CHDA)、イソフタル酸(iPA)、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、1,5-ペンタンジオール(PD)の無触媒下での重縮合を解析した。重縮合を4つの反応(アルコールシス、アシドリシス、ポリエステル存在下での重縮合、エステル交換反応)に分解し、各反応を ^1H NMRによるエステル結合種の定量的評価および ^{13}C NMRによるPDを中心とするモノマー3連鎖の定性的評価より解析を行い、以下の知見を得た。

- 1) グリコールとポリエステルとの無触媒下でのアルコールシス反応は低温より進行する。
- 2) 二塩基酸とポリエステルとの無触媒下での反応では、アシドリシス反応は認められるがその割合は低く、二塩基酸と系中の水酸基とのエステル化反応が支配的である。
- 3) ポリエステル存在下、無触媒での重縮合は、系中の全モノマーがランダムに分布したポリエステルを生成する。これはポリエステルがグリコールによるアルコールシス、縮合水による加水分解を受けるためだと推定する。
- 4) エステル交換反応は無触媒下では進行しない(反応温度230 °C以下)。

以上の結果より、無触媒下、重縮合により得られたポリエステルのモノマー連鎖分布がランダムに近いのは、形成されたエステル結合が反応途中でアルコールシス、加水分解反応等を受けるためだと推定する。

1. 緒 言

ポリエステルは塗料の主要な材料で、自動車やPCM塗料用樹脂として広く使用されている。

これは種々の多価アルコールと多塩基酸との組み合わせにより、多様な性質、性能を有する樹脂が合成できることによる。さらに、モノマー組成だけでなく、分子量、分岐構造、

モノマー連鎖構造、末端官能基である水酸基や酸のタイプも塗料の硬化性および形成される塗膜の加工性、耐食性、耐候性等の性能に影響を与えられている。

核磁気共鳴スペクトル(NMR)分析は、これらのポリエステル構造に関して詳細な知見が得られる分析手法であり、ポリエステルの構造解析に適用された例は多い^{1,2)}。

著者らも先報³⁾で、NMRにより1,4-シクロヘキサジカルボン酸(CHDA)、イソフタル酸(iPA)、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、1,5-ペンタンジオール(PD)の4成分より合成したポリエステルのエステル結合種、末端水酸基種、モノマー3連鎖の解析および無触媒下での重縮合反応の追跡を行い、以下のことを報告した。

1) 二塩基酸CHDAは重合初期よりグリコールと反応してエステル結合を生成するが、iPAが重合初期グリコールと反応してエステル結合を生成する速度は遅い。

2) 最終的に合成されたポリエステルのモノマー連鎖分布はランダムに近い。

本報では、先報³⁾で報告した無触媒下での重縮合を以下の4つの反応に分解して解析を行った。

- 1) グリコールによるポリエステルの分解反応(アルコールシス反応)
- 2) 二塩基酸によるポリエステルの分解反応(アシドリシス反応)
- 3) ポリエステル存在下でのグリコールと二塩基酸との重縮合反応
- 4) ポリエステルとポリエステルとのエステル交換反応

2. 実験

2.1 ポリエステルの合成

図1に合成に使用したグリコール、二塩基酸の構造式を、表1に合成したポリエステルの組成を示す。ポリエステル-1から-6は先報³⁾と同様グリコールと二塩基酸とを無触媒下、140から230 まで3時間で昇温し、その後230 で縮合水を除去しながら酸価4.0まで縮合して合成した。

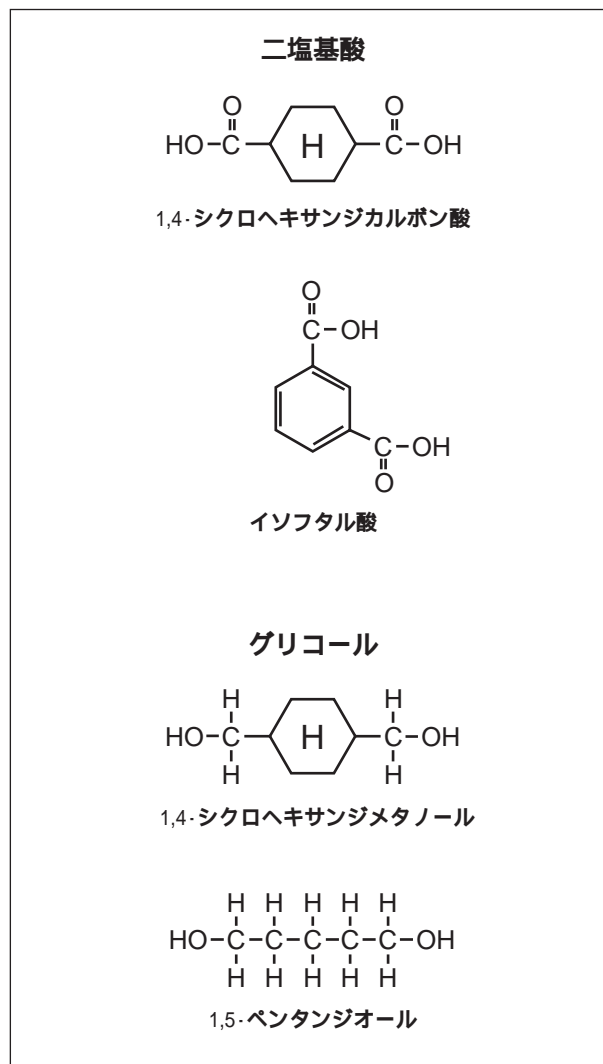


図1 ポリエステル原料の構造式

2.2 NMRの測定

先報³⁾と同様、¹H NMR測定は試料を重水素化クロロホルムまたは重水素化ジメチルスルホキシドで3%に溶解して行い、シグナルの標準としてテトラメチルシラン(TMS)のシグナルを利用した。¹³C NMR測定は試料を重水素化クロロホルムで20%に溶解して行い、シグナルの標準として重水素化クロロホルムのシグナルを利用した。

表1 合成したポリエステルのモノマー組成

	モノマー組成 (モル)			
	CHDA	iPA	CHDM	PD
ポリエステル - 1	0.44	0.44	0.60	0.40
ポリエステル - 2	0.40	0.40	- - -	1.00
ポリエステル - 3	0.80	- - -	- - -	1.00
ポリエステル - 4	- - -	0.80	1.00	- - -
ポリエステル - 5	0.80	- - -	1.00	- - -
ポリエステル - 6	- - -	0.80	- - -	1.00

2.3 GPCの測定

ポリエステル-1の分子量、分子量分布は検出器に示差屈折(RI)検出器を具備した東ソー(株)製HLC-8020型ゲルパーミュレーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した。分子量は標準ポリスチレンより作成した検量線より求めた。

3. 結果及び考察

3.1 NMRによるポリエステルの構造解析

各反応の解析は、系中の各エステル結合(CHDA-CHDM、CHDA-PD、iPA-CHDM、iPA-PD)の経時変化より行った。ポリエステル骨格中のエステル結合の定量的な解析は先報³⁾と同様¹H NMRの3.0から5.0ppm領域のエステル結合に隣接したメチレンプロトンに帰属されるシグナルより

行った。図2にポリエステル-1のこの領域のシグナルを帰属した結果を示す。シグナルの帰属は、単一のエステル結合のみ含有するポリエステル-3から-6の同領域のシグナルに基づいて行った。

ポリエステル骨格中のモノマー連鎖分布の評価は骨格中のPDを中心とするモノマー3連鎖(CHDA-PD-CHDA、CHDA-PD-iPA、iPA-PD-iPA)の割合より行った。ポリエステル骨格中のPDを中心とするモノマー3連鎖の定性的な解析は先報³⁾と同様¹³C NMRの21.25から22.75ppm領域のPDのエステル結合(水酸基)に対し1位のメチレン炭素に帰属されるシグナルより行った。図3にポリエステル-2のこの領域のシグナルを、¹H NMRの場合と同様ポリエステル-3と-6の同領域のシグナルに基づいて帰属した結果を示す。

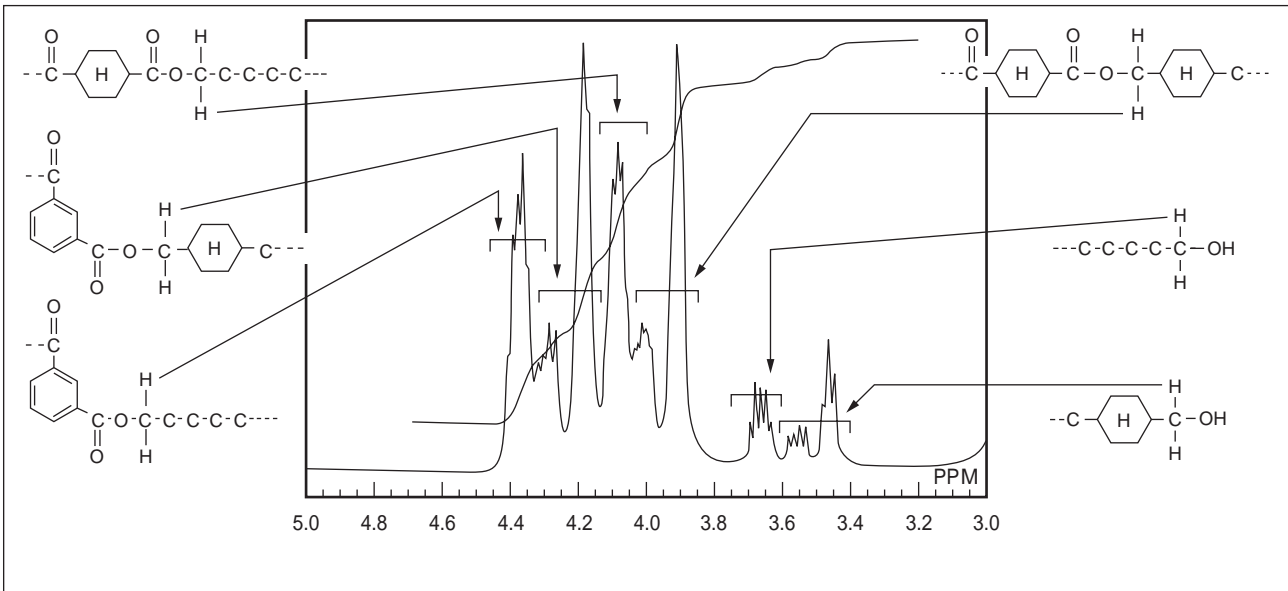


図2 ポリエステル-1の¹H NMRスペクトル

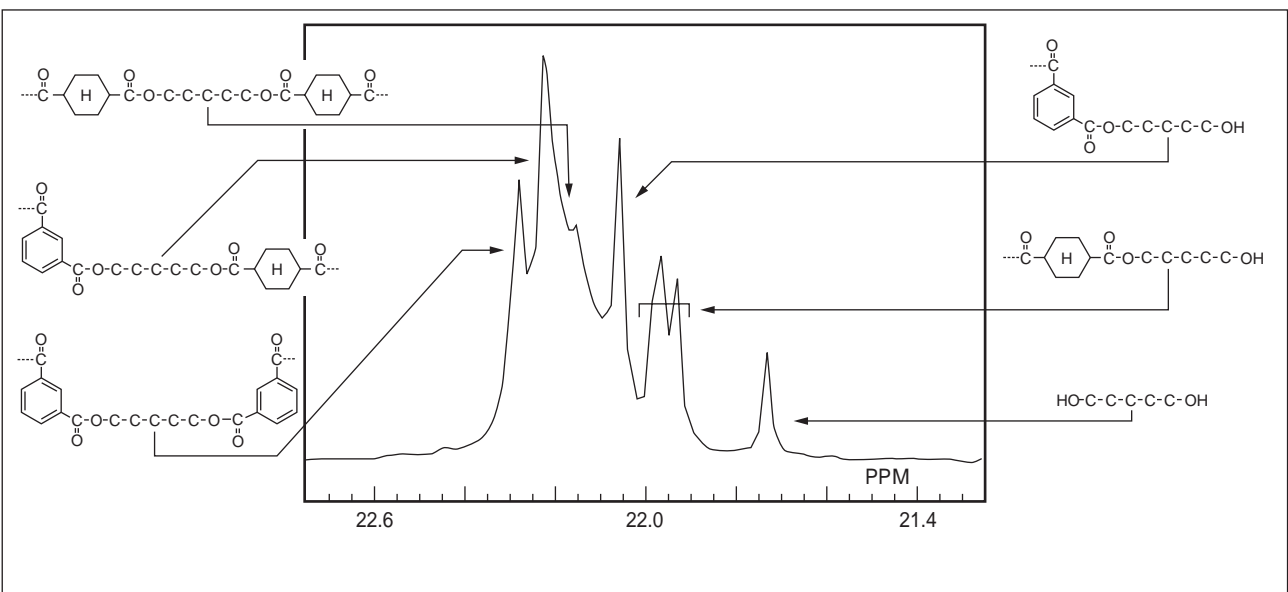


図3 ポリエステル-2の¹³C NMRスペクトル

3.2 アルコリス反応

アルコリス反応は、グリコール(CHDM)とポリエステル-3とを(CHDM/ポリエステル-3=1.00/1.00mol)無触媒下、140 から10 /時間の昇温速度で230 まで昇温し、反応追跡を行って解析した。

図4にアルコリス反応過程での各エステル結合の変化を¹H NMRで追跡した結果を示す。

図の縦軸は各エステル結合と各水酸基との総和に対する各エステル結合の割合であり、横軸は反応温度である。図より反応初期よりポリエステル-3由来のCHDA-PDエステル結合が徐々に減少し、CHDA-CHDMエステル結合が徐々に増加するのが分かる。

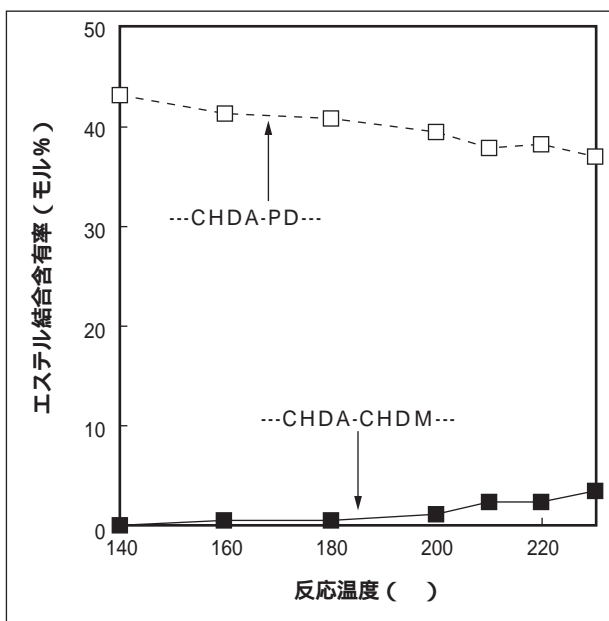


図4 ¹H NMRによるアルコリス反応の追跡

図5にアルコリス反応過程(反応温度が140、200、230 に達した時点)での分子量、分子量分布(GPCクロマトグラム)を比較した結果を示す。図の縦軸はRI検出強度であり、横軸はスチレン換算分子量である。図から反応初期より徐々に分子量が低くなり、特に高温(200~230)での分子量低下が著しいことが分かる。

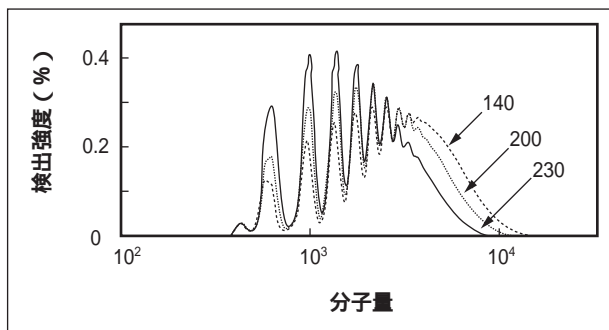


図5 アルコリス反応過程での分子量、分子量分布の変化(GPCクロマトグラムの変化)

以上の結果より、グリコール(CHDM)によるポリエステル-3(CHDA/PD=0.80/1.00 mol)の無触媒下でのアルコリス反応は、反応温度140 付近より進行すると推定する。

3.3 アシドリシス反応

アシドリシス反応は、二塩基酸(iPA)とポリエステル-3とを(iPA/ポリエステル-3=0.80/1.00mol)無触媒下、140 から10 /時間の昇温速度で昇温し230 まで反応追跡を行い解析した。

図6にアシドリシス反応過程での各エステル結合量の変化を図4と同様の形式で示す。図よりiPAの溶解が始まる反応温度200 付近よりiPA-PDエステル結合が形成し、CHDA-PDエステル結合が若干ではあるが減少するのが分かる。

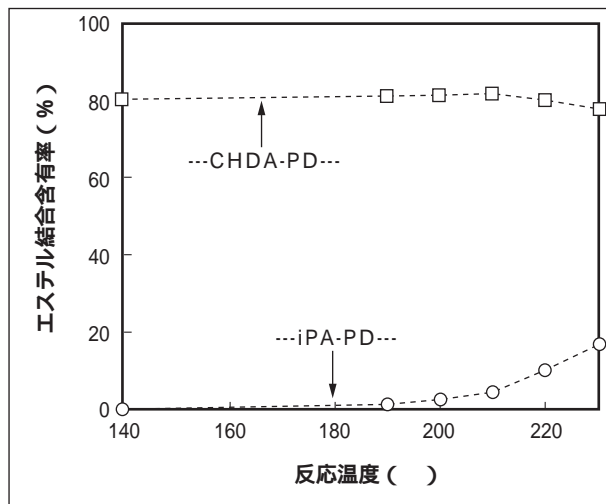


図6 ¹H NMRによるアシドリシス反応の追跡

図7にアシドリシス反応過程での分子量、分子量分布を図5と同様の形式で示す。図より系中にはエステル結合と同量の二塩基酸が存在しているにもかかわらず、反応温度が高くなるにつれ分子量も高くなるのが分かる。

以上の結果より、無触媒下での二塩基酸(iPA)とポリエステル-3(CHDA/PD=0.80/1.00mol)との反応では、CHDA-PDエステル結合が減少することよりアシドリシス反応は認め

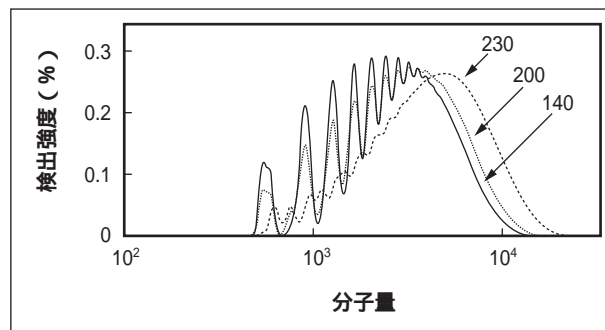


図7 アシドリシス反応過程での分子量、分子量分布の変化(GPCクロマトグラムの変化)

られるが、二塩基酸 (iPA) と系に存在するポリエステル末端基等の水酸基とのエステル化反応が支配的であると推定する。

3.4 ポリエステル存在下での重縮合

ポリエステル存在下での重縮合は、ポリエステル-3存在下でグリコール (CHDM) と二塩基酸 (iPA) とを (ポリエステル-3/CHDM/ iPA=1.00/1.00/0.80 mol) 無触媒下、140 から10 /時間の昇温速度で昇温し230 まで反応追跡を行い解析した。図8に本反応過程での各エステル結合量の変化を図4と同様の形式で示す。図より反応温度140 付近から徐々にポリエステル-3由来のCHDA-PDエステル結合の割合が減少し、その他のエステル結合CHDA-CHDM、iPA-PD、iPA-CHDM結合の割合が増加し、反応温度220 付近で各エステル結合の割合が全てのモノマーの反応性が同等であると仮定してモノマー配合より計算した割合に近づくのが分かる。

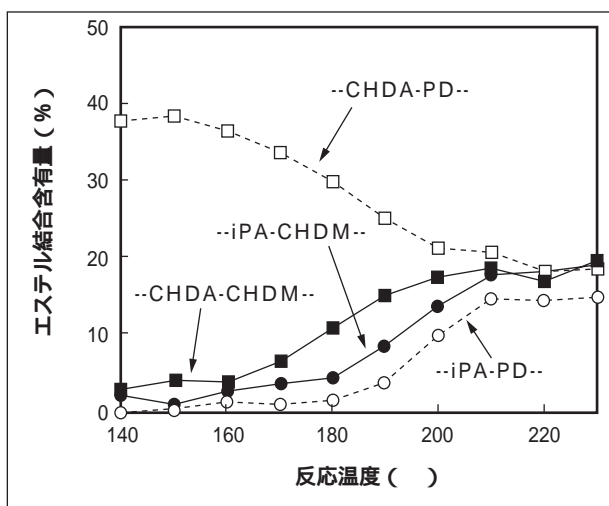


図8 ¹H NMRによるポリエステル存在下での重縮合の追跡

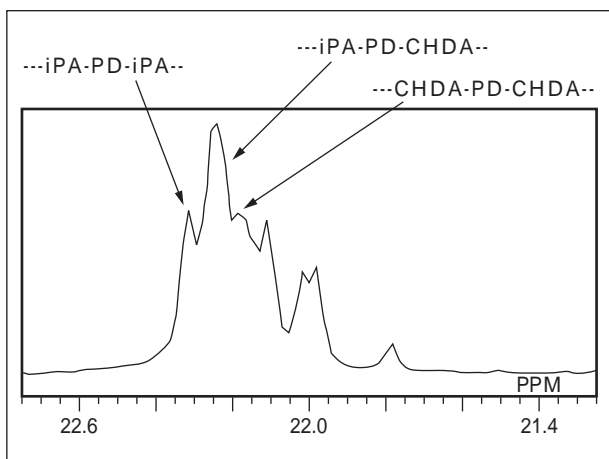


図9 反応生成物の¹³C NMRスペクトル (ポリエステル-3存在下でのiPAとCHDMとの重縮合)

図9に反応温度が230 に達した時点での反応生成物 (ポリエステル) 骨格中のモノマー連鎖分布をPDを中心とするモノマー3連鎖より評価 (¹³C NMRで評価) した結果を示す。図の横軸は¹³C NMRスペクトルの21.25から22.75ppmの領域であり、縦軸は検出強度である。図よりiPA-PD-iPAおよびCHDA-PD-CHDAに帰属されるシグナル強度が同程度であり、さらにiPA-PD-CHDAに帰属されるシグナル強度が最も高い。ポリエステル骨格中にPDがランダムに分布していると仮定すると、iPA-PD-iPAとiPA-PD-CHDAとCHDA-PD-CHDAの存在割合は1:2:1である、従ってPDのポリエステル骨格中での分布はランダムに近いと思われる。

以上の結果より、ポリエステル-3 (CHDA/PD=0.80/1.00 mol) 存在下でのグリコール (CHDM) と二塩基酸 (iPA) との、無触媒下での重縮合は、ポリエステル-3の縮合水による加水分解、グリコールによるアルコールシス等による分解反応と併行して進行し、最終的に系中の全モノマーがほぼランダムに分布したポリエステルが生成されると推定する。

3.5 エステル交換反応

エステル交換反応はポリエステル-3とポリエステル-4との混合物 (ポリエステル-3/ポリエステル-4=1.00/1.00 mol) の無触媒下での以下の2つの反応追跡により解析した。

反応温度140から230 までの10 /時間の昇温条件下での反応追跡

230 定温条件下での反応追跡

図10に昇温条件下、無触媒系でのエステル交換反応を¹H NMR (各エステル結合の変化) で追跡した結果を図4と同様の形式で示す。図10より無触媒系では230 まで反応しても各エステル結合の割合は一定で変化しないことが分かる。

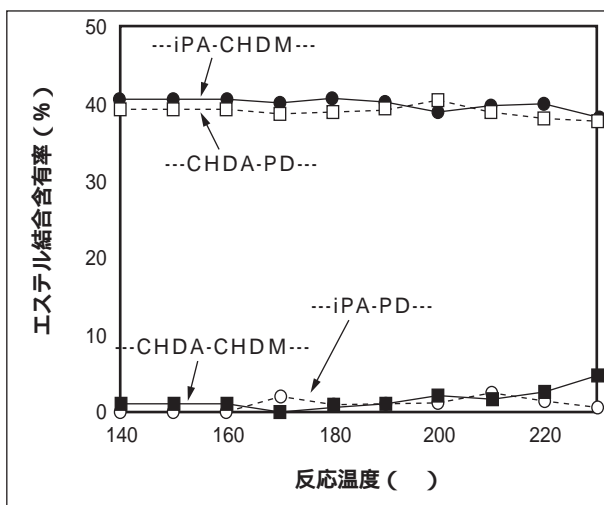


図10 ¹H NMRによる無触媒系でのエステル交換反応の追跡

図11に230 定温条件下、無触媒下でのエステル交換反応を¹H NMRで追跡した結果を示す。

図の縦軸は各エステル結合と各水酸基との総和に対する各エステル結合の割合であり、横軸は反応温度230 での反応時間である。図11より無触媒下では230 で10時間反応しても各エステル結合の割合はほとんど変化しないことが分かる。

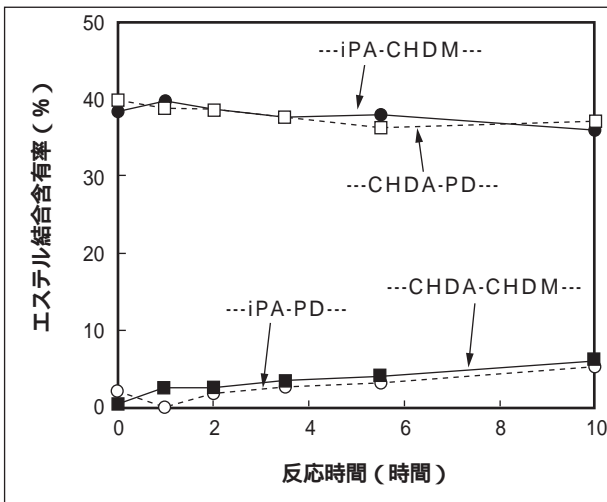


図11 ¹H NMRによる触媒添加系でのエステル交換反応の追跡

図12に無触媒下で反応温度230 で10時間反応させた反応生成物の¹³C NMRスペクトルを図9と同様の形式で示す。図12より無触媒下ではポリエステル-3由来の成分に帰属されるシグナルしか認められない。

以上の結果より、ポリエステル-3 (CHDA/PD=0.8/1.00 mol) とポリエステル-4 (iPA/CHDM=0.80/1.00mol) とのエステル交換反応は本検討条件(反応温度230 以下)において無触媒下では進行しないと推定する。

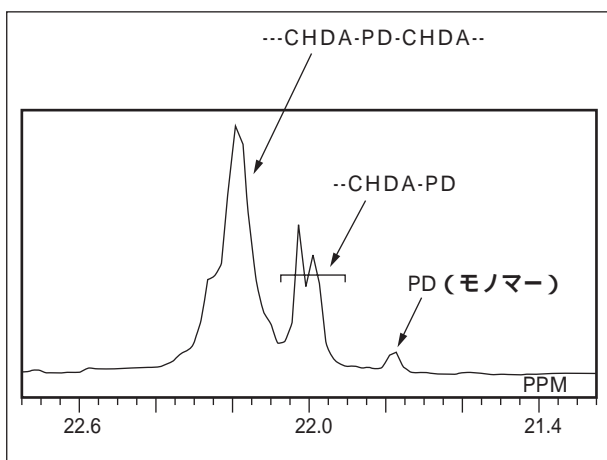


図12 反応生成物の¹³C NMRスペクトル (反応温度230、無触媒系でのポリエステル-3とポリエステル-4とのエステル交換反応)

図13、図14に触媒(酸化ジ-n-ブチル錫;1000ppm)存在下、反応温度230 定温条件下でエステル交換反応を追跡した結果を、図11、図12と同様の形式で示す。図13より触媒添加系では反応時間3時間で各エステル結合の割合が、全てモノマーの反応性同等であると仮定してモノマー配合より計算した割合に近づくのが分かる。さらに、図14の反応時間3時間後の¹³C NMRスペクトルにはポリエステル-3以外のiPA-PD-CHDA, iPA-PD, iPA-PD-iPAに帰属されるシグナルが明確に認められる。

以上の結果より、触媒存在下であれば、本反応条件でもエステル交換反応が進行することが分かる。

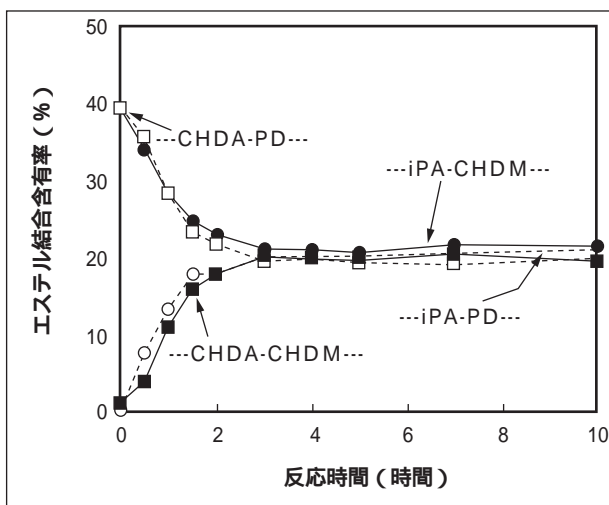


図13 ¹H NMRによる触媒添加系でのエステル交換反応の追跡

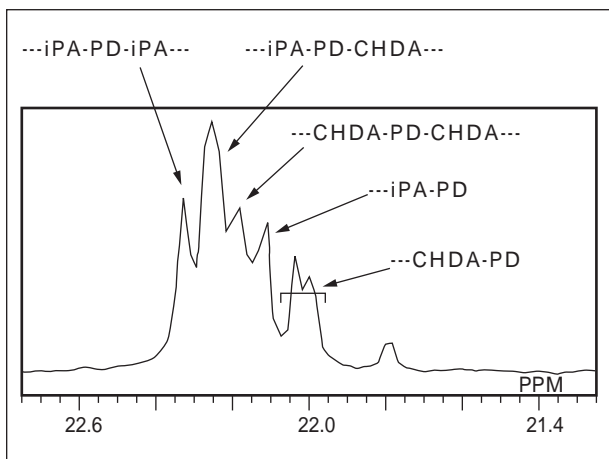


図14 反応生成物の¹³C NMRスペクトル (反応温度230、触媒添加系でのポリエステル-3とポリエステル-4とのエステル交換反応)

5. 結論

二塩基酸CHDA、iPA、グリコールCHDM、PDの無触媒下での重縮合を以下の4つの反応に分解して解析を行い、

各反応について以下の知見を得た。(反応温度230 以下)

- 1) グリコール(CHDM)とポリエステル-3(CHDA/PD=0.80/1.00mol)との無触媒下でのアルコール反応は低温より進行する。
- 2) 二塩基酸(iPA)とポリエステル-3との無触媒下での反応はアシドリシス反応も認められるが、iPAとポリエステル末端等の水酸基とのエステル化反応が支配的である。
- 3) ポリエステル-3存在下でのiPAとCHDMとの無触媒下での重縮合は、系中の全モノマーがランダムに分布したポリエステルを生成する。これはポリエステル-3がグリコール(CHDM)によるアルコールシス、iPAとCHDMとの縮合反応等で生成した縮合水による加水分解を受けたためだと推定する。
- 4) ポリエステル-3(CHDA/PD=0.80/1.00mol)とポリエステル-4(iPA/CHDM=0.80/1.00mol)とのエステル交換反応は無触媒下では進行しない。

以上のことより、CHDA、iPA、CHDM、PDの無触媒下での重縮合では各エステル結合の生成速度が異なるにもかかわらず、最終的にモノマー連鎖分布がランダムに近いポリエステルが生成されるのは³⁾、反応初期に先に形成されたエステル結合(CHDA-CHDM、CHDA-PD)が反応途中でアルコールシス反応、加水分解等のエステル結合の分解反応を受けるためだと推定する。

6. 参考文献

- 1) G.A.Russell, P.M.Henrichs, J.M.Hewitt, H.R.Grashof, and M.A.Sandhu : *Macromolecules*, 14, p.1764 (1981)
- 2) S.Hvilsted : *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 52, p.199 (1991)
- 3) 川村力、坪内健治郎 : *塗料の研究*, No.129, p.7 (1997)