

ポリエステルの水酸基モノマーと樹脂構造 (1級水酸基モノマーの比較)

Reactivity of Glycols and Structure of Polyesters
(Comparisons of Various Glycols with Only Primary Hydroxyl Group)



SR 研究所
第1研究部
川村 力
Chikara
Kawamura

Summary

Polyester is one of main materials for coatings, and it is thought that Characteristics, curability and film properties of coatings are influenced by not only monomer composition but also monomer sequence, branched structure and end functional group. I guess that the structure of the polyester is influenced by reactivity of hydroxyl groups of glycols. Therefore, relationship between the reactivity and the structure of the glycol which have two primary hydroxyl groups was analyzed by ^{13}C NMR. And following results were obtained.

- 1) During early stage, the hydroxyl groups of the glycol monomer have higher reactivity than those of the end of polyester as the end functional group.
- 2) The hydroxyl groups of the glycol with longer alkyl chain between two hydroxyl groups have higher reactivity.
- 3) The hydroxyl groups of the glycol with more substituent groups at β position to the hydroxyl group have lower reactivity.

These facts suggest that for the polyester composed from more than two glycols with different reactive hydroxyl groups, the glycol which have more reactive hydroxyl groups tends to exist in the polyester backbone and the glycol which have less reactive hydroxyl groups tends to exist at end of the polyester as the end functional group.

要 旨

ポリエステルは塗料の主要な材料の一つであり、そのモノマー組成だけでなく、モノマー連鎖構造、分岐構造、末端水酸基種等のマイクロ構造も塗料塗膜性能に影響を与えると思われる。そこで、ポリエステルの構成成分である水酸基(-OH)モノマーと酸(-COOH)モノマーとの反応性(エステル化反応性)が生成するポリエステル構造に影響を与えると考え、水酸基モノマーの分子構造と酸モノマーとの反応性の解析を行った。具体的には、1級水酸基のみを有する2官能性水酸基モノマー(グリコール)の重縮合反応を ^{13}C NMRで解析し、以下の結果を得た。

- 1) 反応初期、モノマーの水酸基はポリエステルの分子末端に存在する水酸基より反応性が高い。
- 2) 2つの水酸基間の炭素数が多くなるにつれて反応性が高くなる。
- 3) 水酸基に対し β 位の置換基数が多くなるにつれて反応性が低くなる。

以上の結果より、反応性の異なる2種以上のグリコールから合成されるポリエステルにおいては、反応性の高いグリコールはポリエステル骨格中に取り込まれ、反応性の低いグリコールはポリエステルの分子末端基に存在する確率が高いと思われる。

1. 緒言

ポリエステルは塗料の主要な材料の一つであり、PCM、家電、自動車等の塗料用樹脂として広く使用されているが、一般的には比較的分子量が低く、分岐構造となっており、分子末端は水酸基、もしくはカルボキシル基となっている。従って、モノマー組成だけでなく、モノマー連鎖構造、分岐構造、末端官能基種等のマイクロ構造も、塗料の溶液性状、硬化性、塗膜性能等に影響を与えると思われる。

核磁気共鳴 (NMR) スペクトル分析は、これらのポリエステルマイクロ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),4)}で、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,5-ペンタンジオールの無触媒下での重縮合を、アルコール系(アルコールによるエステル交換反応)、アシドリシス(酸によるエステル交換反応)、ポリエステル間のエステル交換反応、ポリエステル存在下での重縮合に分解し、各反応をNMR、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)で追跡した。その結果、最終的に生成し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、初期に生成したエステル結合のアルコール系、加水分解反応(生成した縮合水とエステル結合との反応)等によるモノマー連鎖のランダム化に起因すると推察した。

本研究では、グリコールのエステル化反応性は生成したポリエステル構造に影響を与えると推察し、ポリエステルの構成成分である水酸基(-OH)モノマーに着目し、その分子構造と酸(-COOH)モノマーとの反応性(エステル化反応)をNMRで解析した。具体的には、等価な1級水酸基のみを有する2官能性モノマー(グリコール)の重縮合反応経時でのモノマー連鎖構造、末端水酸基種の解析をNMRで行った。

まず、グリコール構造のエステル化反応に対する影響を確認する目的で、アジピン酸(AD)／検討グリコールの系で、検討グリコールとして、1,6-ヘキサジオール(1,6-HD)、エチレングリコール(EG)、ネオペンチルグリコール(NPG)を選定し、それらの重縮合反応を解析した。

次に、2つの水酸基間の炭素数のエステル化反応に対する影響を確認する目的で、アジピン酸(AD)／1,6-ヘキサジオール(1,6-HD)／検討グリコールの系で、検討グリコールとして、エチレングリコール(EG)、1,3-プロパンジオール(1,3-PD)、1,4-ブタンジオール(1,4-BD)を選定した。さらに、水酸基に対しβ位メチル置換基数の影響を確認する目的で、1,3-プロパンジオール(1,3-PD)、2-メチル-1,3-プロパンジオール(MPD)、ネオペンチルグリコール(NPG)を選定し、それらの重縮合反応を解析した。

2. 実験

2.1 重縮合反応

図1に重縮合反応で使用した二塩基酸としてのアジピン酸と各種グリコールの構造式を、表1に反応追跡を行ったモノ

マー組成を示す。アジピン酸、各種グリコールは工業品をそのまま用いた。

重縮合-1～8は、二塩基酸(AD)とグリコールとを無触媒下、100℃から240℃まで、20℃/時間の昇温速度で縮合水を系外へ除去しながら重縮合を行った。重縮合反応中、10℃毎にサンプリングを行い、重縮合反応解析の試料とした。

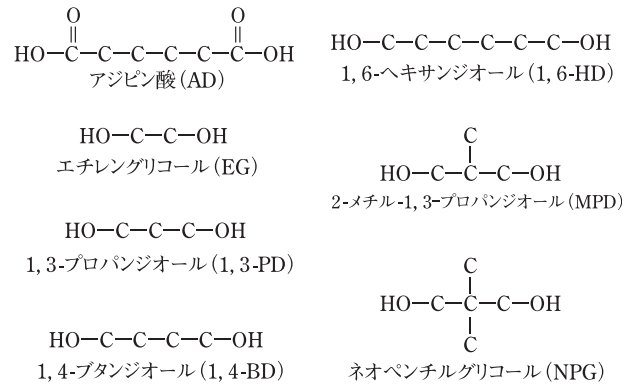


図1 ポリエステル原料の構造式

表1 重縮合のモノマー組成

	モノマー組成(mol)						
	二塩基酸	グリコール					
		AD	1,6-HD	EG	1,3-PD	1,4-BD	MPD
重縮合-1	0.80	1.00	—	—	—	—	—
重縮合-2	0.80	—	1.00	—	—	—	—
重縮合-3	0.80	—	—	—	—	—	1.00
重縮合-4	0.80	0.50	0.50	—	—	—	—
重縮合-5	0.80	0.50	—	0.50	—	—	—
重縮合-6	0.80	0.50	—	—	0.50	—	—
重縮合-7	0.80	0.50	—	—	—	0.50	—
重縮合-8	0.80	0.50	—	—	—	—	0.50

2.2 NMRの測定

NMR分光器は日本電子株式会社製EX-400(100.4MHz)の¹³C NMRを使用した。¹³C NMRの測定は、シングルパルス¹H完全デカップリング法で20%重水素化ジメチルホルムアミド溶液80℃または、20%重水素化クロロホルム溶液40℃で行い、内部標準として各種重水素化溶媒のシグナルを用いた。

¹³C NMRの測定条件は、データ取り込み時間(ACQTM):0.544秒、データ取り込み完了から次のパルスまでの待ち時間(PD):1.456秒、パルス幅(PW1):45°パルス相当、スペクトル観測幅(OFR):3012.5 Hz、データポイント数(POINT):32768、積算回数(SCAN):2048回で行った。既報⁵⁾より、¹³C NMRの本測定条件で得られたシグナル積分値より定量的解析が可能であると判断した。

3. 結果及び考察

3.1 ¹³C NMRによるポリエステルの構造解析

図2～4及び図6～7に、反応温度140℃生成物の水酸基またはエステル結合に対しα位のグリコール由来メチレ

ン炭素を、**図5**にβ位のグリコール由来メチレン炭素を、重縮合反応追跡結果に基づき帰属した結果を示す。

1,6-HD部位の構造解析では、モノマーの水酸基に対しα位の炭素シグナルと、他末端にエステル結合を有する水酸基に対しα位の炭素シグナル差(0.11ppm)が小さく、シグナル分離が困難であった(**図2**)。しかし、水酸基に対しβ位の炭素シグナルでは化学シフト差(0.21ppm)が大きく、両シグナルの分離、定量分析が可能であった(**図5**)。

1,4-BD部位の構造解析では、1,6-HD由来シグナルとの重なり合いのため、全てのシグナルの分離が困難であった。しかし、59.00～64.00ppm領域では、他末端にエステル結合を有する水酸基に対しα位の炭素シグナル(60.27ppm)と両末端にエステル結合を有するエステル結合に対しα位の炭素シグナル(63.10ppm)との定量分析が可能であり(**図4**)、24.00～34.00ppm領域ではモノマーの水酸基に対しβ位の炭素シグナル(29.04ppm)と他末端にエステル結合を有する水酸基に対しβ位の炭素シグナル(28.70ppm)との定量分析が可能である(**図5**)。そこで、この両領域の分析結果に基づき1,4-BD部位の定量的な構造解析を行った。

その他のグリコール(EG、1,3-PD、MPD、NPG)部位の構造解析は、水酸基またはエステル結合に対しα位のメチレン炭素に帰属されるシグナルより定量的に行うことができた。

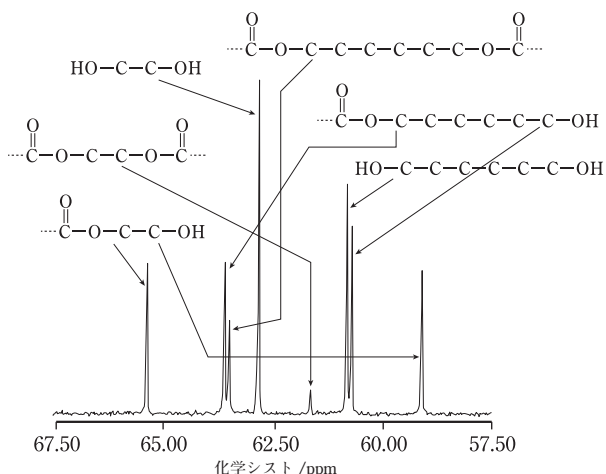


図2 重縮合-4(生成物)の¹³C NMRスペクトル

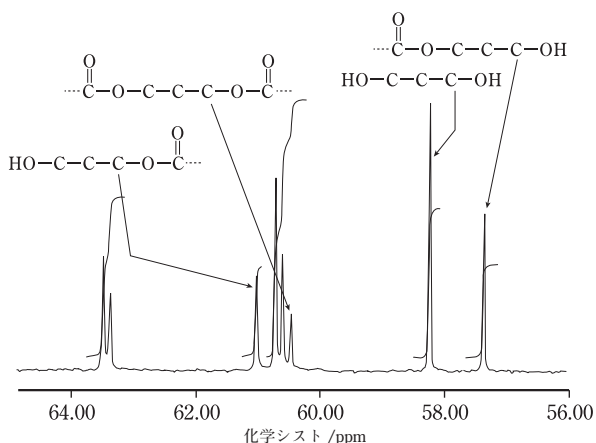


図3 重縮合-5(生成物)の¹³C NMRスペクトル

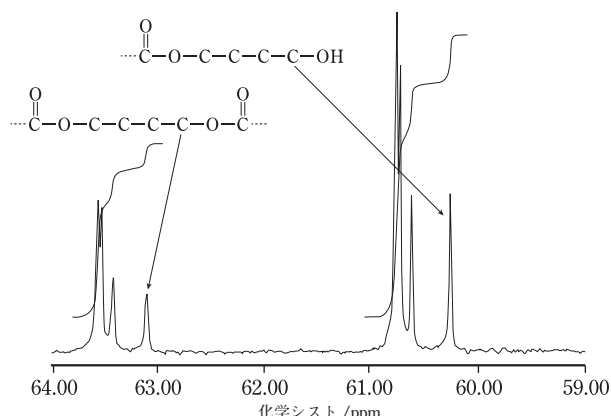


図4 重縮合-6(生成物)の¹³C NMRスペクトル

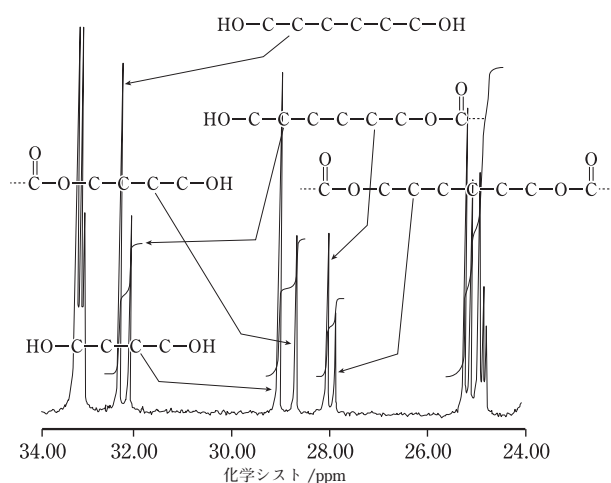


図5 重縮合-6(生成物)の¹³C NMRスペクトル

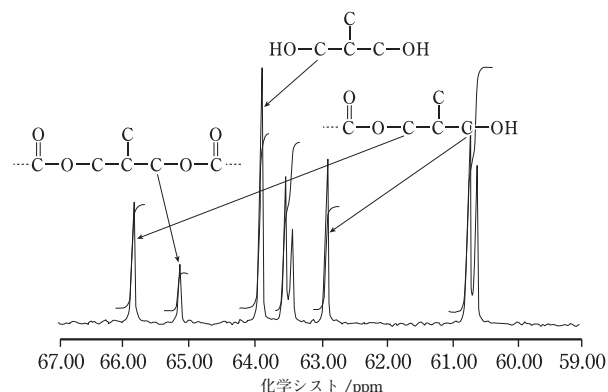


図6 重縮合-7(生成物)の¹³C NMRスペクトル

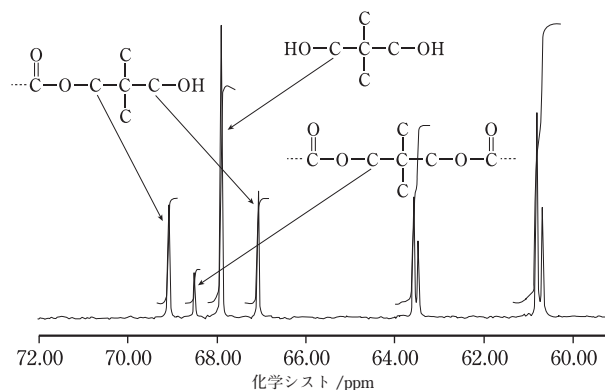


図7 重縮合-8(生成物)の¹³C NMRスペクトル

3.2 グリコール構造とエステル化反応性

グリコール構造とエステル化反応性との関係を把握する目的で、AD/1,6-HD(重縮合-1)、AD/EG(重縮合-2)、AD/NPG(重縮合-3)の重縮合反応の解析を行った。1,6-HDは2つの水酸基の間に6個のメチレン基を有し、片末端の水酸基がエステル結合を形成しても、他末端水酸基の反応性に殆ど影響を与えないエステル化反応性の高いグリコールであるが、それに対し、EGは2つの水酸基間のメチレン基は2個で、両末端の距離が短いグリコールである。さらに、NPGは水酸基に対しβ位に2個のメチル基を有し立体障害の大きいグリコールと思われる。

図8に重縮合反応経時での各グリコールの形態{モノマーとしての存在(A)、ポリエステル分子末端としての存在(B)、両末端水酸基がエステル結合となり、ポリエステル骨格としての存在(C)}の構造式を示す。

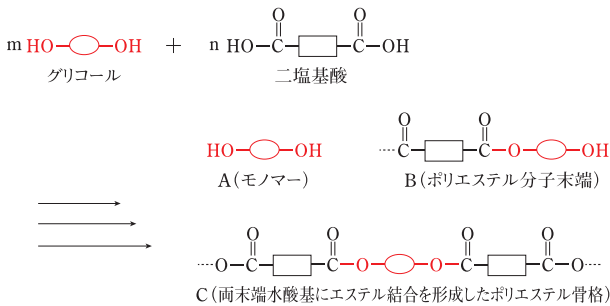


図8 重縮合反応経時での各グリコールの形態の構造式

図9～11に重縮合-1～3の重縮合反応経時における各グリコールの形態割合変化を、NMR実測値と実測酸価からの計算値とを比較した結果を示す。実測酸価からの算出ではグリコール由来水酸基(モノマー及びポリエステルの分子末端水酸基)と、AD由来カルボキシル基(モノマー及びポリエステルの分子末端のカルボキシル基)との全てのエステル化反応性は等しいと仮定した。

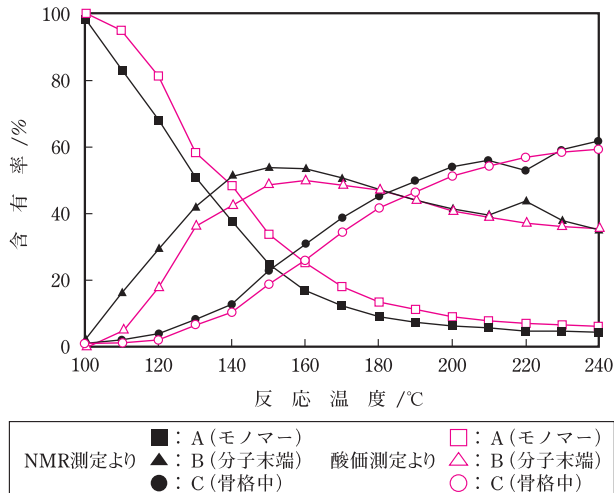


図9 重縮合-1 (AD/1,6-HD)におけるグリコールの存在形態

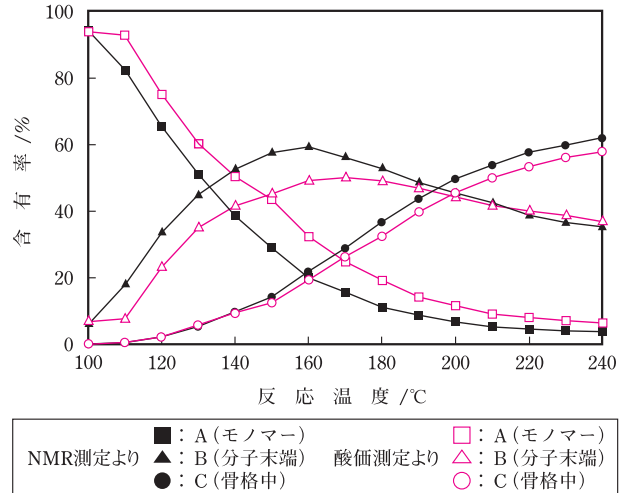


図10 重縮合-2 (AD//EG)におけるグリコールの存在形態

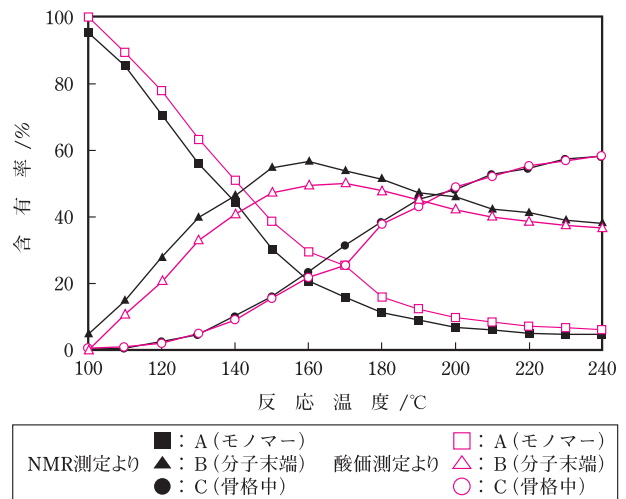


図11 重縮合-3 (AD//NPG)におけるグリコールの存在形態

図9～11より、反応初期(100～180℃)、グリコールがモノマーとして存在する割合はNMR実測値が計算値より低く、ポリエステルの分子末端として存在する割合はNMR実測値が計算値より高い。この傾向はNPG<1,6-HD<EGの順で顕著となる。これは、グリコールモノマー水酸基の反応性がポリエステルの分子末端水酸基より高いためだと推察する。特に、EGでは水酸基間の炭素数が2個で、他方の水酸基のエステル結合形成に起因する立体障害の発生や求核性低下等の影響を受け易いためであると推察する。NPGは水酸基に対しβ位に2個のメチル基を有し、エステル化反応に対する立体障害が大きく、他方の水酸基形態の影響を受け難いと推察している。

反応温度240℃付近では、各グリコールの形態割合はNMR実測値と計算値とが精度良く一致している。これは、反応温度が高くなると、モノマーとポリエステルの分子末端水酸基とのエステル化反応性差が小さくなるためと思われる。

3.3 2つの水酸基間の炭素数とエステル化反応性

エステル化反応性が異なると推察されるグリコールの共重合反応を解析する目的で、2つの水酸基間に6個のメチレン基を有する1,6-HDと、2つの水酸基間のアルキル鎖長が異なるEG、1,3-PD、1,4-BDについて共重合性の解析を行った。EG→1,3-PD→1,4-BD→1,6-HDと2つの水酸基間の炭素数が多くなるに従い、片末端水酸基のエステル結合形成に起因する他末端水酸基の反応性変化は小さくなると推察する。

3.3.1 重縮合-4 (AD//1,6-HD/EG)

図12にNMRより実測したEG由来水酸基と1,6-HD由来水酸基との反応率を示す。全ての反応温度領域でEG由来水酸基のエステル化反応率が1,6-HDより低く、反応温度240℃でEGの反応率は71.3%、1,6-HDの反応率は84.5%であった。

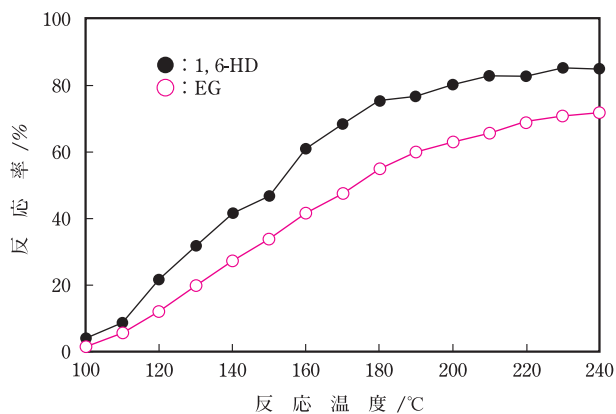


図12 重縮合-4 (AD//1,6-HD/EG)におけるグリコールの反応率

図13にNMRで実測した重縮合反応経時でのEGと1,6-HDの形態を比較した結果を示す。EGはモノマーまたはポリエステル分子末端に存在する割合は1,6-HDよりも高いが、両末端水酸基がエステル結合となりポリエステル骨格中に存在する割合は1,6-HDより低いことが判った。

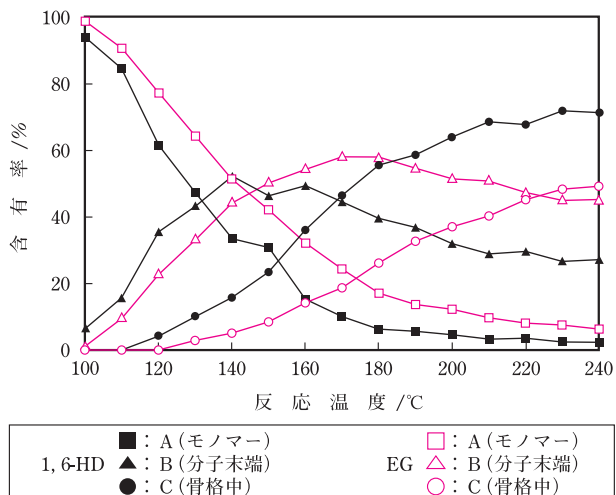


図13 重縮合-4 (AD//1,6-HD/EG)におけるグリコールの存在形態

3.3.2 重縮合-5 (AD//1,6-HD/1,3-PD)

図14にNMRより実測した1,3-PD由来水酸基と1,6-HD由来水酸基との反応率を示す。全ての反応温度領域で1,3-PD由来水酸基のエステル化反応率が1,6-HDより低く、反応温度240℃で1,3-PDの反応率は76.6%、1,6-HDの反応率は79.8%であり、EGと1,6-HDとの組み合わせの場合より反応率差が小さかった。

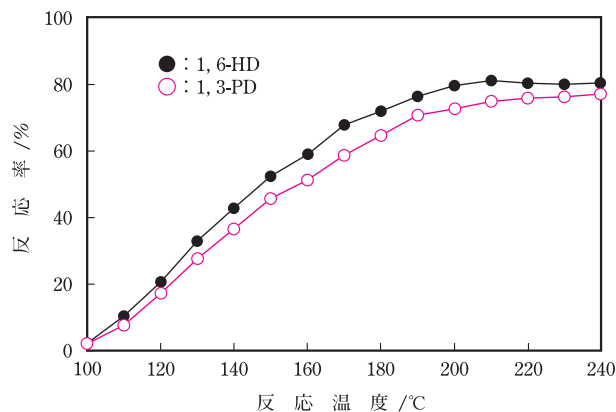


図14 重縮合-5 (AD//1,6-HD/1,3-PD)におけるグリコールの反応率

図15にNMRで実測した重縮合反応経時での1,3-PDと1,6-HDの形態を比較した結果を示す。モノマーとして存在する割合は1,3-PDが1,6-HDより高いのに対し、両末端水酸基がエステル結合となりポリエステル骨格中に存在する割合は1,3-PDが1,6-HDより低いことがわかる。しかし、ポリエステルの分子末端基及びポリエステル骨格中に存在する1,3-PDと1,6-HDとの割合の差はEGと1,6-HDとの組み合わせの場合より小さかった。

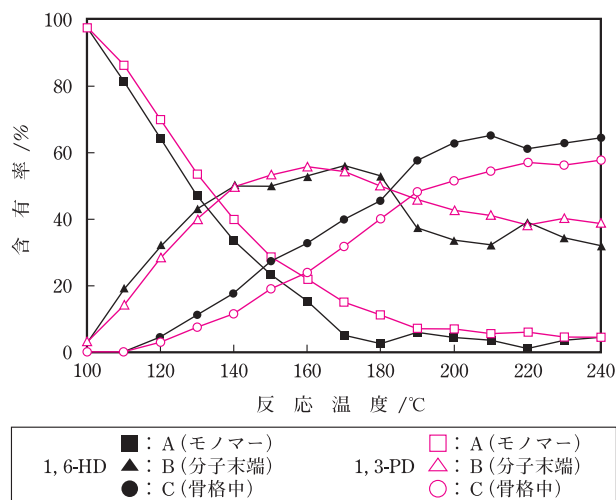


図15 重縮合-5 (AD//1,6-HD/1,3-PD)におけるグリコールの存在形態

3.3.3 重縮合-6 (AD//1,6-HD/1,4-BD)

図16にNMRより実測した1,4-BD由来水酸基と1,6-HD由来水酸基との反応率を示す。全ての反応温度領域で1,4-BD由来水酸基のエステル化反応率は1,6-HDとほぼ同等で、反応温度240℃で1,4-BDの反応率は77.9%、1,6-HDの反応率は78.8%であった。

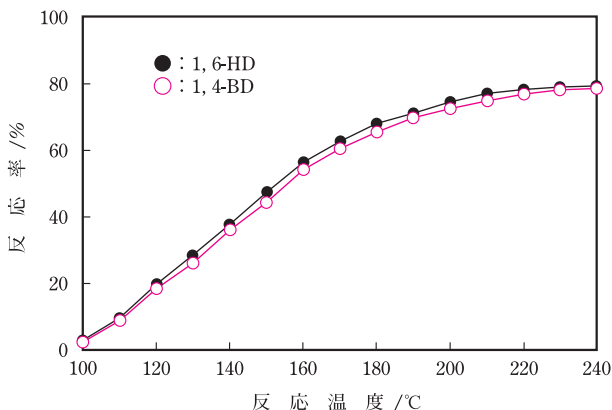


図16 重縮合-6 (AD//1,6-HD/1,4-BD)におけるグリコールの反応率

図17にNMRで実測した重縮合反応経時での1,4-BDと1,6-HDの形態を比較した結果を示す。モノマー、ポリエステルの分子末端または両末端水酸基がエステル結合となりポリエステル骨格中に存在する割合は1,4-BD、1,6-HDではほぼ同等であった。

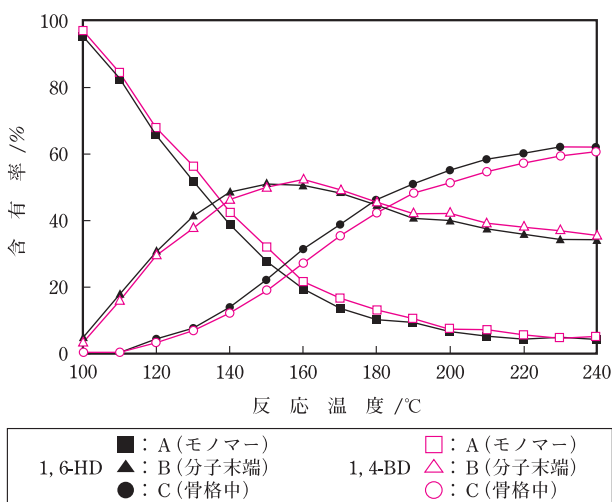


図17 重縮合-6 (AD//1,6-HD/1,4-BD)におけるグリコールの存在形態

以上、重縮合-4、重縮合-5、重縮合-6の比較検討において、グリコールのエステル化反応性は、グリコールの2つの水酸基間の炭素数が多くなるに従い、(低) $EG < 1,3\text{-PD} < 1,4\text{-BD} \leq 1,6\text{-HD}$ (高)の順で高くなり、1,4-BD以上の高級グリコールではほぼ同等の反応性を示した。この反応性の違いは、グリコールの2つの水酸基間の炭素数の違いによる水酸基の求核性の相違（鎖長が短くなると求核性が低下）及び他方の水酸基のエステル結合形成による水酸基の求核性低下や立体障害の発生に起因すると推察される。

さらに、反応性の異なるグリコールの共重合反応では、1,6-HD等のエステル化反応性の高いグリコールは両末端水酸基がエステル結合となりポリエステル骨格中に組み込まれ、EG等の反応性の低いグリコールはポリエステルの分子末端基の形成及び未反応モノマーとして存在する傾向を示した。

3.4 β位のメチル置換数とエステル化反応性

エステル化反応性が異なると推察されるグリコールの共重合反応を解析する目的で、1,6-HDと、2つの水酸基間にメチレン基を3個有する(水酸基に対しβ位に置換基を持たない)1,3-PD、β位にメチル基を1個有するMPD、β位にメチル基を2個有するNPGとの共重合性の解析を行った。1,3-PD、MPD、NPGは2つの水酸基間の炭素数は同じであるが、1,3-PD→MPD→NPGと水酸基に対しβ位のメチル基の置換基が多くなるに従い、エステル化反応の立体障害が大きくなると推察される。

3.4.1 重縮合-7 (AD//1,6-HD/MPD)

図18にNMRより実測したMPD由来水酸基と1,6-HD由来水酸基との反応率を示す。全ての反応温度領域でMPD由来水酸基のエステル化反応率が1,6-HDより低く、反応温度240℃でMPDの反応率は76.2%、1,6-HDの反応率は84.8%であり、1,3-PDと1,6-HDとの組み合わせの場合より反応率差が大きくなった。

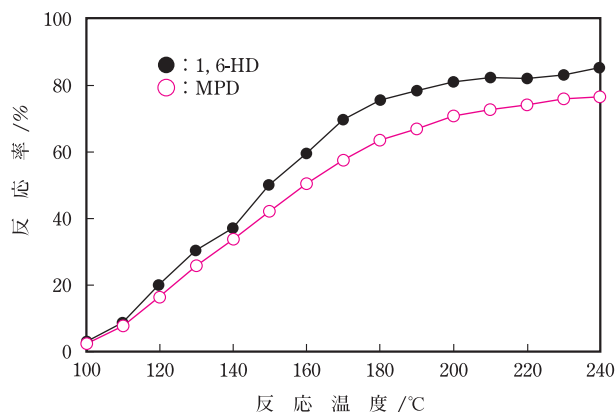


図18 重縮合-7 (AD//1,6-HD/MPD)におけるグリコールの反応率

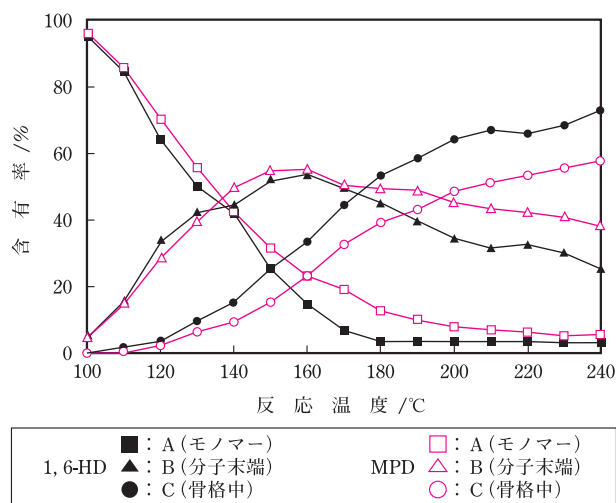


図19 重縮合-7 (AD//1,6-HD/MPD)におけるグリコールの存在形態

図19にNMRで実測した重縮合反応経時でのMPDと1,6-HDの形態を比較した結果を示す。重縮合-5 (AD//1,6-HD/1,3-PD)と比較して、1,6-HDの形態割合を基準に評価

すると、ポリエステルの分子末端基として存在するMPDの割合は1,3-PDより高いが、両末端水酸基がエステル結合となりポリエステル骨格中に存在する割合はMPDの方が低くなった。

3.4.2 重縮合-8 (AD//1,6-HD/NPG)

図20にNMRより実測したNPG由来水酸基と1,6-HD由来水酸基との反応率を示す。全ての反応温度領域でNPG由来水酸基のエステル化反応率が1,6-HDより低く、反応温度240℃でNPGの反応率は73.7%、1,6-HDの反応率は83.0%であり、1,3-PDと1,6-HD、MPDと1,6-HDとの組み合わせの場合より反応率差が大きくなった。

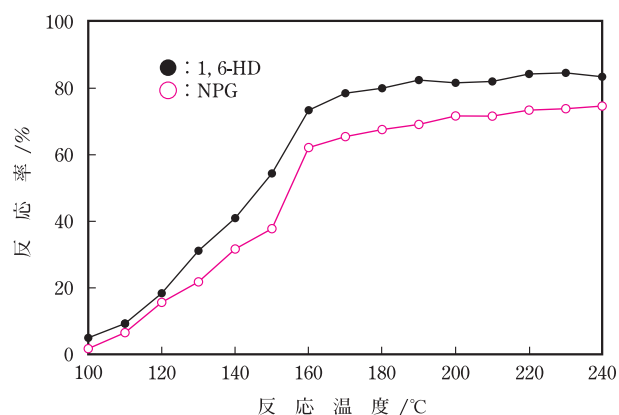


図20 重縮合-8 (AD//1,6-HD/NPG)におけるグリコールの反応率

図21にNMRで実測した重縮合反応経時でのNPGと1,6-HDの形態を比較した結果を示す。重縮合-5 (AD//1,6-HD/1,3-PD) と重縮合-7 (AD//1,6-HD/MPD) を比較して、1,6-HDの形態割合を基準に評価するとポリエステルの分子末端基として存在するNPGの割合はMPD、1,3-PDより高いが、両末端水酸基がエステル結合となりポリエステル骨格中に存在する割合はNPGの方が低くなった。

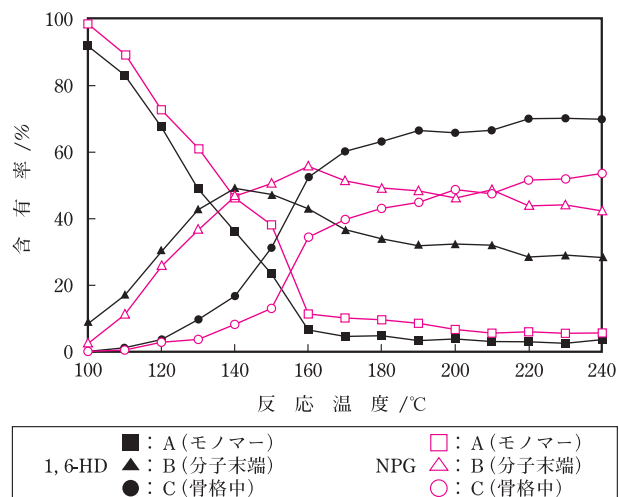


図21 重縮合-8 (AD//1,6-HD/NPG)におけるグリコールの存在形態

重縮合-5、重縮合-7、重縮合-8の比較検討より、グリコールのエステル化反応は水酸基に対しβ位のメチル置換基数が多くなるに従い、(高) 1,3-PD>MPD>NPG (低)の順で低くなった。本検討は2つの水酸基間の距離が同等(3個の炭素原子)であるので、一方の水酸基がエステル結合を形成してもエステル部位が他末端水酸基のエステル化反応へ与える影響(立体障害、電子状態)は同等であると仮定すると、このエステル化反応性の違いは水酸基に対しβ位のメチル置換基数の増加に伴うエステル化反応の立体障害の増加に起因すると推察される。

本系もβ位にメチル基を持たないグリコール系(EG、1,3-PD、1,4-BD)と同様、エステル化反応性の高いグリコール(1,3-PD等)はポリエステル骨格中に取り込まれ、反応性の低いグリコール(NPG等)はポリエステルの分子末端基を形成するかあるいは未反応モノマーとして残存する確率が高くなる傾向を示した。

4. 結論

グリコールのエステル化反応性は合成されるポリエステル構造の支配要因の一つである。そこで、ポリエステルの構成成分である水酸基(-OH)モノマーに着目し、その分子構造と酸(-COOH)モノマーとの反応性(エステル化反応)をNMRで解析した。具体的には、等価な1級水酸基のみ含有する2官能性モノマー(グリコール)の重縮合反応を¹³C NMRで解析し、以下の結論を得た。

- 1) 反応初期(比較的低温:100~180℃程度)、モノマーの水酸基はポリエステルの分子末端に存在する水酸基よりエステル化反応性が高い。
- 2) 2つの水酸基間の炭素数が多くなるにつれ(アルキル鎖長4以下)、水酸基のエステル化反応性は高くなる。
- 3) 水酸基に対しβ位の置換基数が多くなるにつれ、水酸基のエステル化反応性は低くなる。

グリコールは分子構造によりエステル化反応性が異なるので、反応性の異なる2種以上のグリコールより合成されたポリエステルはモノマー配合より推察されるランダムなモノマー連鎖構造とならない。すなわち、反応性の高いグリコールはポリエステル骨格中に取り込まれ、反応性の低いグリコールはポリエステルの分子末端基あるいは未反応モノマーとして存在する確率が高いと思われる。

参考文献

- 1) G.A.Russell, P.M.Henrichs, J.M.Hewitt, H.R.Grashof and M.A.Sandhu: *Macromolecules*, **14** [6], 1764-1770 (1981)
- 2) S.Hvilsted: *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **52**, 199-208(1991)
- 3) 川村力, 坪内健治郎: *塗料の研究*, **129**, 7-13(1997)
- 4) 川村力: *塗料の研究*, **133**, 2-8(1999)
- 5) 川村力: *色材協会誌*, **71** [11], 678-685(1998)