

ポリエステルの水酸基モノマーと樹脂構造 (1級、2級、3級水酸基モノマーの比較)

Reactivity of Glycols and Its Influence on Structures of Polyesters
(Comparison among Various Glycols, i.e. Glycols having Primary Hydroxyl Groups only, both Primary and Secondary Hydroxyl Groups, and both Primary and Tertiary Hydroxyl Groups)



SR 研究所
第2 研究部
川村 力
Chikara
Kawamura

Summary

Polyester is one of main binders for various coatings. It is widely known that not only monomer composition but also monomer sequence, branched structure and end functional groups of the polyester often influence greatly on performances of the polyester coatings. Since we supposed that reactivity between hydroxyl groups and carboxyl groups of the monomer molecules can influence on the structure of the polyester, we investigated the relationship between the reactivity in the esterification and the structure of the hydroxyl monomers. More specifically, we analyzed the esterification reaction of various glycols, i.e. glycols having primary hydroxyl groups only, both primary and secondary hydroxyl groups, and both primary and tertiary hydroxyl groups quantitatively with ^{13}C NMR. The following results were obtained in this experiment.

- 1) The secondary hydroxyl groups showed lower reactivity than the primary hydroxyl groups, and the tertiary hydroxyl groups did not react with carboxyl groups to form ester – linkages when no catalyst was used and reaction temperature was below $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. We could quantitatively confirm the above results with ^{13}C NMR.
- 2) For both the primary hydroxyl groups and the secondary hydroxyl groups, the hydroxyl groups with substituent groups at β position to the hydroxyl groups showed lower reactivity.
- 3) During the polycondensation process reacting various hydroxyl groups with the different reactivity, the difference of the each monomer conversion became smaller along with the progress of the reaction.

The abovementioned results suggest that in the polyester composed of the polyhydric alcohols having the hydroxyl groups with different reactivity, the hydroxyl groups having higher reactivity tend to exist in the center of backbone chain and the hydroxyl groups having lower reactivity tend to exist at the end of the backbone chain as terminal functional groups. It is presumed this tendency depends on the conversion of the monomers, and more clearly appears at lower conversion.

要 旨

ポリエステルは塗料の主要な材料の一つであり、組成だけでなく、樹脂骨格のモノマー連鎖構造、分岐構造や末端基の構造(官能基の種類や量)等も塗料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の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エステル化反応性の関係把握を行った。具体的には、1級水酸基のみを有する2官能性の水酸基モノマーを基準として、1級水酸基と2級水酸基、1級水酸基と3級水酸基を有する2官能性の水酸基モノマーの重縮合反応を ^{13}C NMRで定量的に解析し、以下の結

果を得た。

- 1) 1級水酸基と比較して、2級水酸基はエステル化反応性が低く、3級水酸基は反応が進行しない(無触媒下、反応温度200℃以下)ことを定量的に確認できた。
- 2) 1級水酸基と2級水酸基は共に、水酸基に対しβ位に置換基を有する水酸基のエステル化反応性は低い。
- 3) 反応性の異なる水酸基を含有する重縮合では、反応経時で各水酸基の反応率の差は変化し、反応が進行するに従い反応率の差は小さくなる。

以上の結果から、水酸基は分子構造により、エステル化の反応性が異なる。すなわち、反応性の異なる複数の水酸基が関与する重縮合により得られたポリエステルでは、反応性の高い水酸基はエステル結合を形成してポリエステル骨格中に取り込まれ、反応性の低い水酸基は未反応のまま、分子末端基として存在する確率が高いと思われる。この傾向は、反応率に依存し、反応率が低いほど顕著に認められると思われる。

1. 緒言

ポリエステルは塗料の主要な材料の一つである。ポリエステルが、PCM、家電及び自動車等の塗料用樹脂として広く使用されているのは、種々の多価アルコールと多塩基酸モノマーの組み合わせにより、多様な性質や性能を有する樹脂が合成できることによる。しかし、組成だけでなく、分子量、分子量分布、樹脂骨格のモノマー連鎖構造や分岐構造及び末端官能基である水酸基や酸の種類・量等のポリエステルの構造も、塗料の硬化性、形成された塗膜の加工性、耐食性や耐候性等の塗膜性能に影響を与えると思われる。

核磁気共鳴スペクトル(NMR)はこれらのポリエステルの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、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の構造に影響を与えると考え、等価な1級水酸基を有する2官能性のモノマー(グリコール)の分子構造(水酸基間の炭素数、水酸基に対しβ位の置換基の数)と酸モノマーとの反応性の関係把握を行った。その結果、グリコールは構造により反応性が異なり、反応性の異なる複数のグリコールから合成されるポリエステルにおいて、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推察した。

本研究では、1級水酸基のみ有する2官能性の水酸基モノマーを基準として、1級及び2級水酸基、1級及び3級水酸基を有する2官能性のモノマー(グリコール)の重縮合反応をNMRで追跡し、反応経時で生成したポリエステルのモノマーの連鎖構造と末端水酸基等の解析結果に基づいて、水酸基の反応性と生成するポリエステルの構造の関係把握を行った。

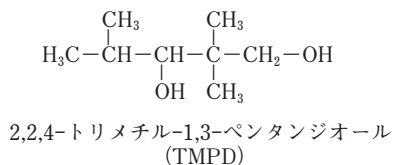
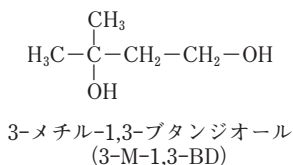
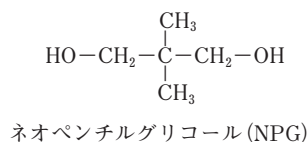
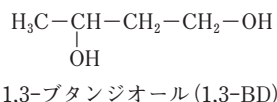
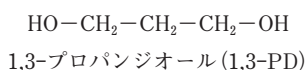
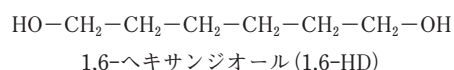
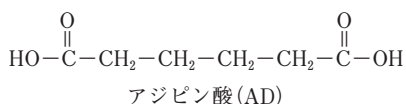


図1 ポリエステル原料の構造式

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	1,3-PD	NPG	1,3-BD	TMPD	3-M-1,3-BD
重縮合-1	0.80	0.50	0.50	—	—	—	—
重縮合-2	0.80	0.50	—	0.50	—	—	—
重縮合-3	0.80	0.33	—	—	0.66	—	—
重縮合-4	0.80	0.33	—	—	—	0.66	—
重縮合-5	0.80	0.33	—	—	—	—	0.66

2. 実験

2.1 重縮合反応

図1に使用した二塩基酸、グリコールの構造式を、表1に反応追跡を行った重縮合のモノマー組成を示す。アジピン酸 (AD)、1,6-ヘキサジオール (1,6-HD)、ネオペンチルグリコール (NPG) は工業品をそのまま用いた。1,3-プロパンジオール (1,3-PD)、1,3-ブタンジオール (1,3-BD)、3-メチル-1,3-ブタンジオール (3-M-1,3-BD) は和光純薬工業株式会社製の試薬をそのまま用いた。2,4,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール (TMPD) はイーストマンケミカルジャパン株式会社より提供を受けた試料をそのまま用いた。

重縮合-1～-5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。重縮合の反応経時、10℃毎にサンプリングを行い、重縮合反応を解析する試料とした。

2.2 NMRの測定

NMR分光器は日本電子製EX-400 (100.4MHzの¹³C NMR)

R) 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%重水素化ジメチルスルホキシド溶液80℃、20%重水素化クロロホルム溶液40℃又は、20%重水素化アセトン溶液45℃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) : 3012.5Hz、データポイント数 (POINT) : 32768、積算回数 (SCAN) : 2048回で行った。¹³C NMRの本測定条件で得られたシグナル強度の積分値より定量的解析が可能であると判断した⁴⁾。

3. 結果及び考察

3.1 ¹³C NMRによるポリエステル構造解析

図2～5に反応温度240℃での反応生成物、図6に反応温度180℃での反応生成物の1級水酸基又は、1級水酸基が反応して生成したエステル結合に対しα位のグリコールに由来したメチレン炭素シグナルを帰属した結果を示す。各シ

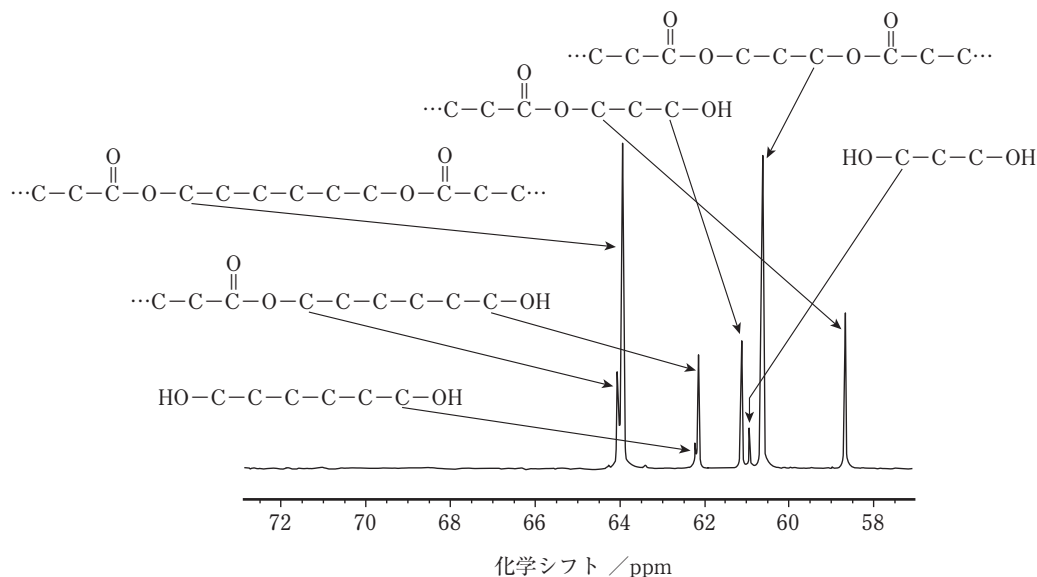


図2 重縮合-1 (生成物) の¹³C NMRスペクトル

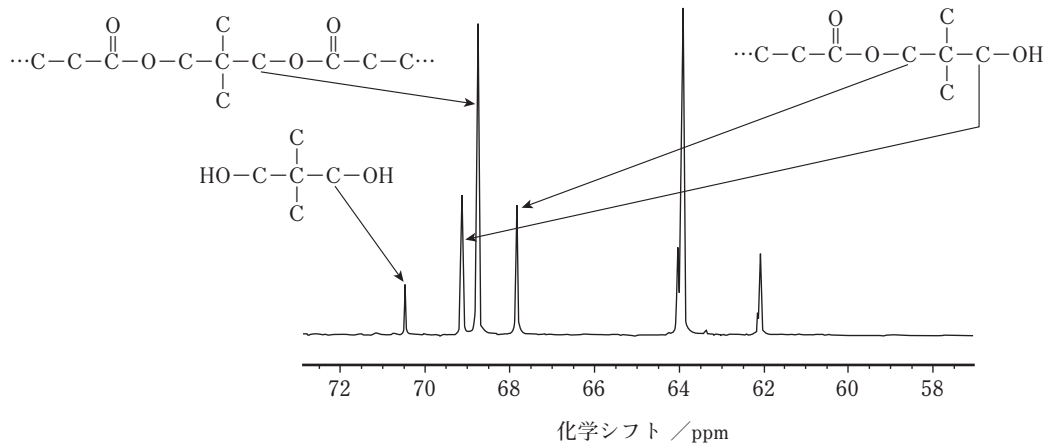


図3 重縮合-2(生成物)の ^{13}C NMRスペクトル

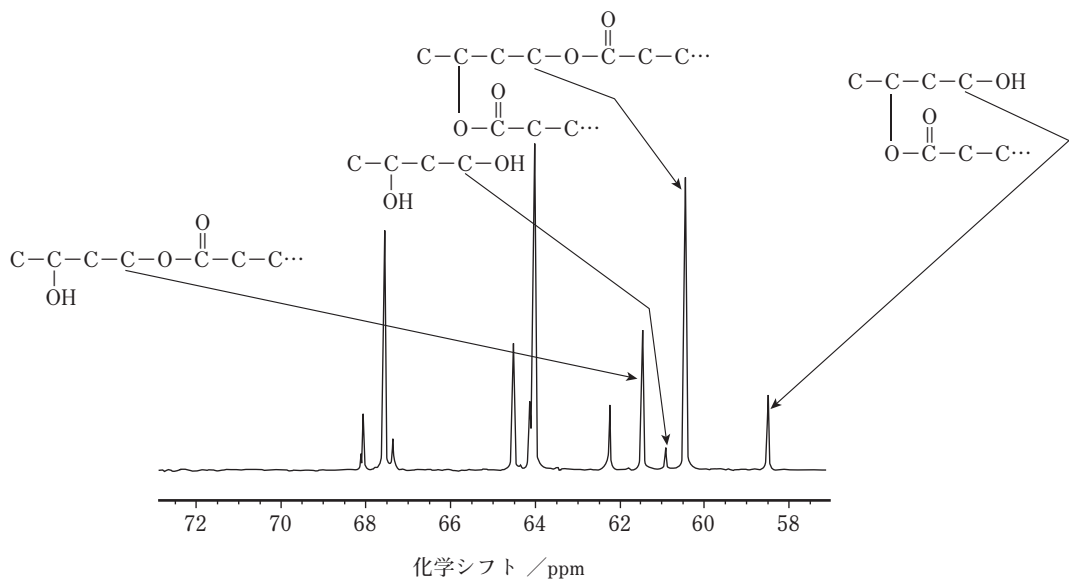


図4 重縮合-3(生成物)の ^{13}C NMRスペクトル

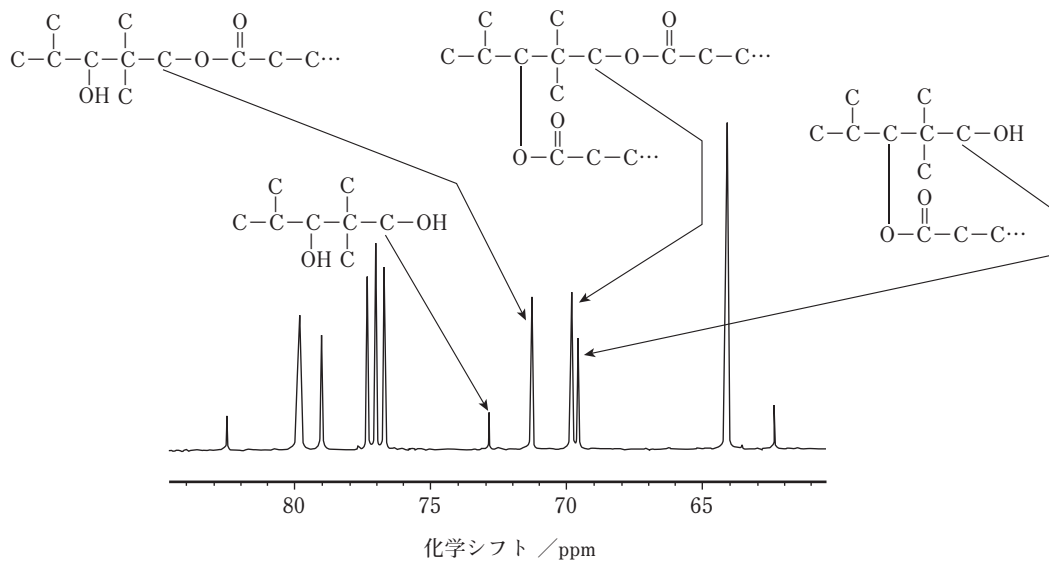


図5 重縮合-4(生成物)の ^{13}C NMRスペクトル

報
文

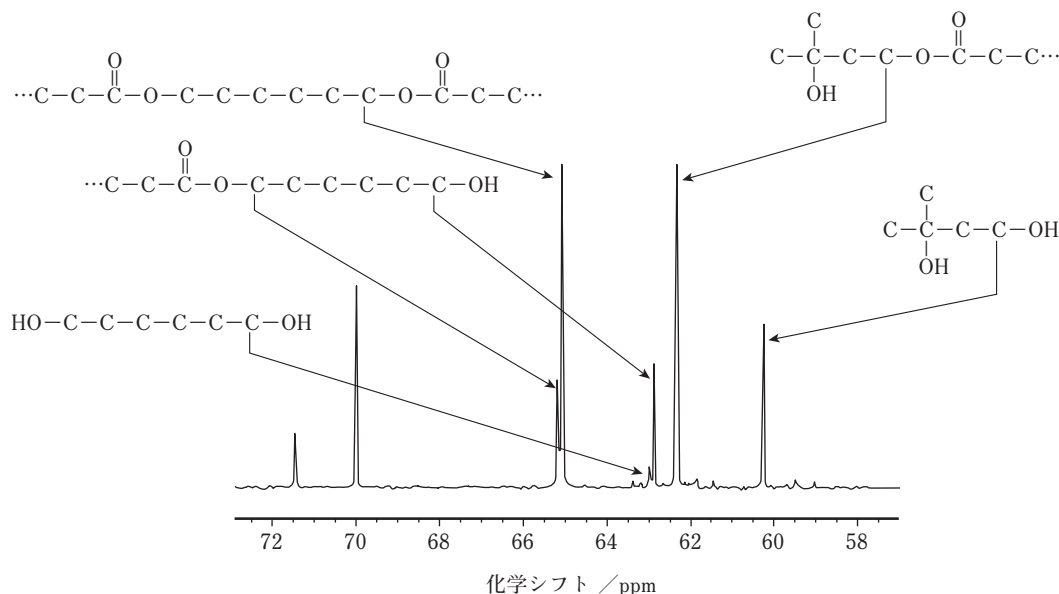


図6 重縮合-5(生成物)の¹³C NMRスペクトル

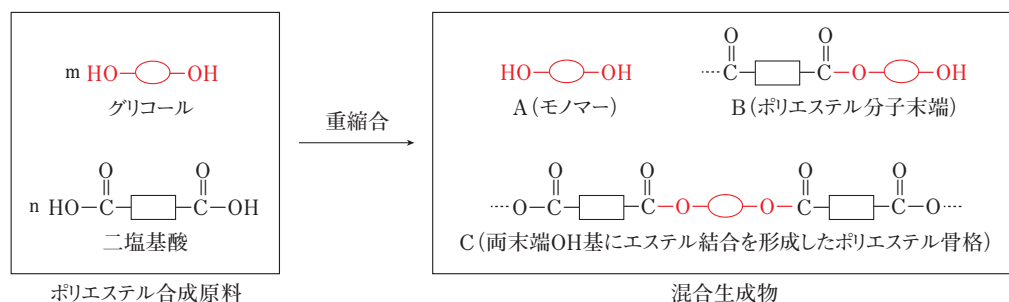


図7 重縮合反応経時における各グリコールの形態の構造式

ゲナルは、1級水酸基のエステル化反応性が、2級と3級水酸基より高いと仮定して、重縮合反応を追跡した結果に基づき帰属した。

図2に、20%重水素化クロロホルム溶液40℃で測定した、反応温度240℃における重縮合-1(AD//1,6-HD/1,3-PD)の反応生成物のNMRシグナルを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 位のメチレン炭素シグナル(62.23ppm)と、他末端にエステル結合を有する水酸基に対し α 位のメチレン炭素シグナル(62.15ppm)の化学シフトの差が小さく(0.08ppm)この両シグナルの分離は困難であった。さらに、両末端にエステル結合を有するエステル結合に対し α 位のメチレン炭素シグナル(63.94ppm)と、他末端が水酸基であるエステル結合に対し α 位のメチレン炭素シグナル(64.05ppm)の化学シフトの差も小さく(0.11ppm)この両シグナルの分離も困難であった。しかし、1,3-PD部位の構造解析では、モノマーの水酸基に対し α 位のメチレン炭素シグナル(60.94ppm)、他末端にエス

テル結合を有する水酸基に対し α 位のメチレン炭素シグナル(61.13ppm)、両末端にエステル結合を有するエステル結合に対し α 位のメチレン炭素シグナル(60.65ppm)及び他末端が水酸基であるエステル結合に対し α 位のメチレン炭素シグナル(58.68ppm)は、各々の化学シフトの差が大きく、各シグナルの分離や定量分析が可能であった。

図3~5に、20%重水素化クロロホルム溶液40℃で測定した、反応温度240℃における重縮合-2(AD//1,6-HD/NPG)、重縮合-3(AD//1,6-HD/1,3-BD)及び重縮合-4(AD//1,6-HD/TMPD)の反応生成物のNMRシグナルを帰属した結果を示す。NPG、1,3-BD及びTMPD部位も1,3-PD部位の構造解析と同様に、重水素化ジメチルスルホキシド溶液又は重水素化クロロホルム溶液を用いることで、1級水酸基又は1級水酸基が形成したエステル結合に対し α 位のグリコールに由来したメチレン炭素に帰属されるシグナルを利用して定量的に測定することができた。

図6に、20%重水素化アセトン溶液45℃で測定した、反

応温度 180℃における重縮合-5 (AD//1,6-HD/3-M-1,3-BD) の反応生成物のNMRシグナルを帰属した結果を示す。重縮合-5は、反応温度 180℃付近から低沸点の副反応物の生成が認められ、200℃付近でその発生量が増大したため、反応追跡は200℃で中断した。さらに、重縮合-5の反応追跡では、3-M-1,3-BDに由来した他末端が3級水酸基であるエステル結合に対し α 位のメチレン炭素シグナルと1,6-HDの水酸基に対し α 位のメチレン炭素シグナルを分離する目的で、NMR測定溶媒として重水素化アセトン溶媒を利用した。

3.2 1級水酸基のエステル化反応性

2つの水酸基間に6個のメチレン基を有する1,6-HDを基準として、2つの水酸基間に3個のメチレン基を有する1,3-PD、水酸基に対し β 位に2個のメチル基を有する立体障害が大きいNPGについてエステル化反応の解析を行った。グリコールの水酸基間の距離(アルキル鎖長)及び水酸基近傍の立体障害は水酸基のエステル化反応性に影響を与えると推察する。

図7にポリエステル合成原料であるグリコールと二塩基酸が重縮合して得られる混合生成物中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)、両末端の水酸基がエステル結合を形成しポリエステル骨格としての存在(C)}の構造式を示す。

3.2.1 重縮合-1 (AD//1,6-HD/1,3-PD)

図8と図9にNMRで実測した重縮合の反応経時における1,3-PD各形態の含有率及び1,3-PDと1,6-HDそれぞれの水酸基の反応率を示す。未反応官能基の含有率が高い反応温度 150℃(酸価より実測したADの反応率 51.2%)では、1,3-PDが、モノマーとして存在(A)/ポリエステル分子末端としての存在(B)/両末端の水酸基がエステル結合を形成しポリエステル骨格としての存在(C)の割合は28.3 / 53.3 / 18.4であり、1,6-HDと1,3-PD各々の水酸基の反応率は 52.0%と 45.1%であった。未反応官能基の含有率が低い反応温度 240℃(ADの反応率 96.0%)では、A/B/Cの割合は4.1 / 38.5 / 57.4であり、1,6-HDと1,3-PD各々の水酸基の反応率

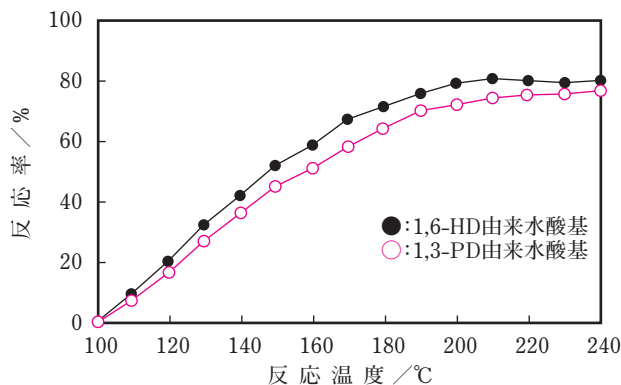


図9 重縮合-1 (AD//1,6-HD/1,3-PD) の水酸基反応率

は 79.8%と 76.6%であった。

図10に重縮合の反応経時での1,6-HDに対する1,3-PDの水酸基の反応率比を示す。全ての反応領域で、1,3-PDの反応率が低く、反応率比は重合が進行するに従い0.80から0.96と1.00に近づくことが分かる。

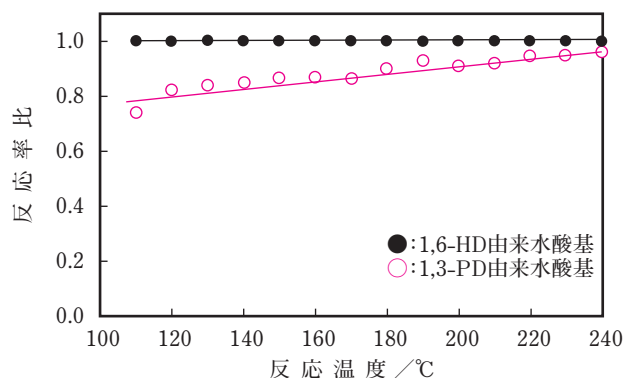


図10 重縮合-1 (AD//1,6-HD/1,3-PD) の水酸基反応率比

3.2.2 重縮合-2 (AD//1,6-HD/NPG)

図11と図12にNMRで実測した重縮合の反応経時におけるNPG各形態の含有率及びNPGと1,6-HDそれぞれの水酸基の反応率を示す。反応温度 150℃(ADの反応率 49.6%)で、NPGが、モノマーとして存在(A)/ポリエステル分子末端

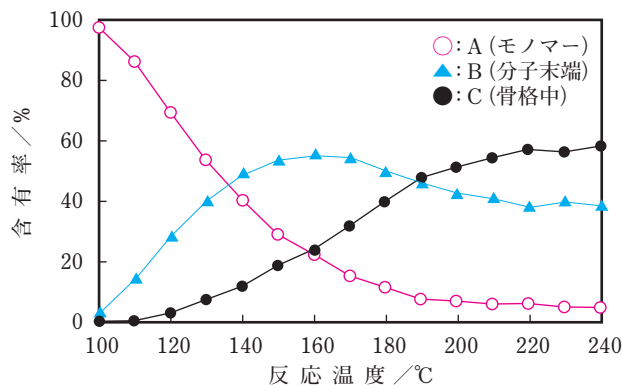


図8 重縮合-1 (AD//1,6-HD/1,3-PD) の1,3-PD存在形態

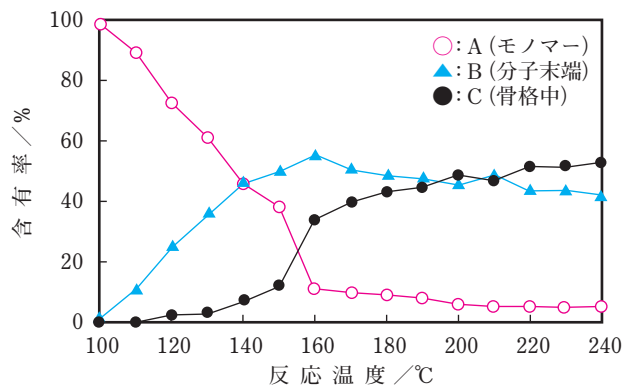


図11 重縮合-2 (AD//1,6-HD/NPG) のNPG存在形態

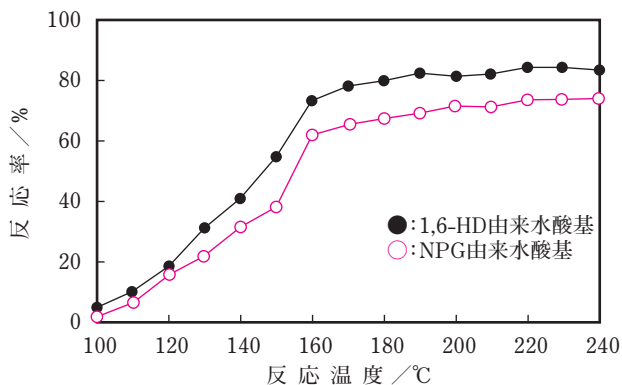


図12 重縮合-2 (AD//1,6-HD/NPG) の水酸基反応率

として存在 (B) / 両末端の水酸基がエステル結合を形成しポリエステル骨格として存在 (C) の割合は 37.7/50.2/12.1 であり、1,6-HD と NPG 各々の水酸基の反応率は 53.9% と 37.2% であった。反応温度 240°C (AD の反応率 94.3%) では、A/B/C の割合は 5.3/42.0/52.7 であり、1,6-HD と NPG 各々の水酸基の反応率は 83.0% と 73.7% であった。

図13に重縮合の反応経時での1,6-HDに対するNPGの水酸基の反応率比を示す。全ての反応領域で、NPGの反応率が低く、反応率比は重合が進行するに従い0.70から0.89と1.00に近づくことが分かる。

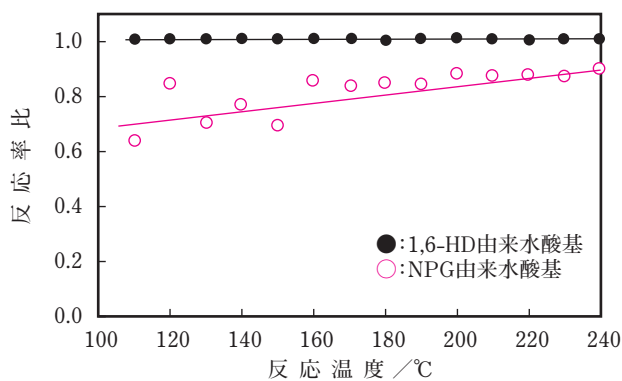


図13 重縮合-2 (AD//1,6-HD/NPG) の水酸基反応率比

重縮合-1、重縮合-2の反応を解析した結果、1級水酸基ではエステル化反応性はグリコールの構造により異なり、(低) NPG < 1,3-PD < 1,6-HD (高) の順であることが分かった。

さらに、反応初期、1,6-HDと検討グリコールにおける水酸基の反応率の差は大きいですが、反応が進行するに従い反応率の差が小さくなる事が分かる。これは、反応性の高い水酸基の方が、反応の進行に伴う水酸基濃度の低下が早いと推察する。この反応率の差は反応の終点まで維持される。従って、最終的に生成したポリエステル骨格中で、エステル化反応性の高いグリコールはその両末端の水酸基がエステル結合を形成しポリエステル骨格中に組み込まれ、反応

性の低いグリコールは分子末端基及び未反応モノマーとして存在する傾向が高いと推察する。

3.3 2級水酸基のエステル化反応性

1,6-HDを基準として、1分子中に1級及び2級水酸基を有する1,3-BDと、1分子中に1級及び2級水酸基を有し且つ水酸基に対しβ位にメチル基を有する立体障害の大きいTMPDのエステル化反応の解析を行った。1級と2級水酸基近傍(水酸基に対しβ位)の立体障害の有無は、水酸基のエステル化反応性に影響を与えると推察する。

3.3.1 重縮合-3 (AD//1,6-HD/1,3-BD)

図14と図15にNMRで実測した重縮合の反応経時における1,3-BD各形態の含有率及び1,3-BDと1,6-HDそれぞれの水酸基の反応率を示す。反応温度160°C (ADの反応率53.3%)で、1,3-BDが、モノマーとして存在 (A) / 1級水酸基のみエステル化しポリエステル分子末端として存在 (B1) / 2級水酸基のみエステル化しポリエステル分子末端として存在 (B2) / 両末端の水酸基がエステル結合を形成しポリエステル骨格として存在 (C) の割合は 30.6/38.2/17.3 / 14.0 であり、1,6-HDと1,3-BDそれぞれの1級水酸基と1,3-BDの2級水酸基の反応率は65.1%、52.1%、31.3%であった。反応温度240°C (ADの反応率92.8%)では、A/B1/B2/Cの割合は3.7/27.3/13.1/55.9であり、1,6-HD

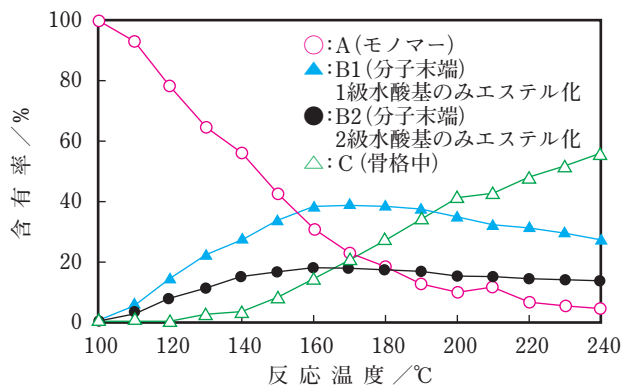


図14 重縮合-3 (AD//1,6-HD/1,3-BD) の1,3-BD存在形態

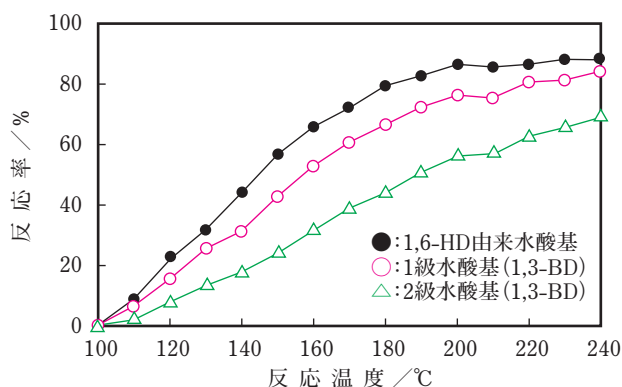


図15 重縮合-3 (AD//1,6-HD/1,3-BD) の水酸基反応率

と1,3-BDそれぞれの1級水酸基と1,3-BDの2級水酸基の反応率は87.8%、83.2%、69.0%であった。

図16に重縮合の反応経時での1,6-HDに対する1,3-BDの1級水酸基と2級水酸基の反応率比を示す。反応率比は1級水酸基より2級水酸基の方が低く、重合が進行するに従い水酸基の反応率の差が小さくなることが分かる。

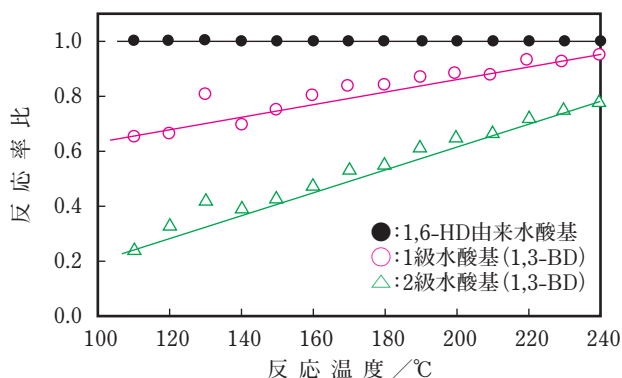


図16 重縮合-3(AD//1,6-HD/1,3-BD)の水酸基反応率比

3.3.2 重縮合-4 (AD//1,6-HD/TMPD)

図17と図18にNMRで実測した重縮合の反応経時におけるTMPD各形態の含有率、TMPDと1,6-HDそれぞれの水酸基の反応率を示す。反応温度170℃(ADの反応率55.1%)で、TMPDが、モノマーとして存在(A)/1級水酸基のみエステル化しポリエステル分子末端として存在(B1)/2級水酸基のみエステル化しポリエステル分子末端として存在(B2)/両末端の水酸基がエステル結合を形成しポリエステル骨格として存在(C)の割合は35.1/34.3/19.3/11.3であり、1,6-HDとTMPDそれぞれの1級水酸基とTMPDの2級水酸基の反応率は80.1%、45.6%、30.7%であった。反応温度240℃(ADの反応率90.1%)では、A/B1/B2/Cの割合は5.1/31.3/17.1/46.5であり、1,6-HDとTMPDの1級水酸基とTMPD2級水酸基反応率は91.6%、77.8%、63.6%であった。

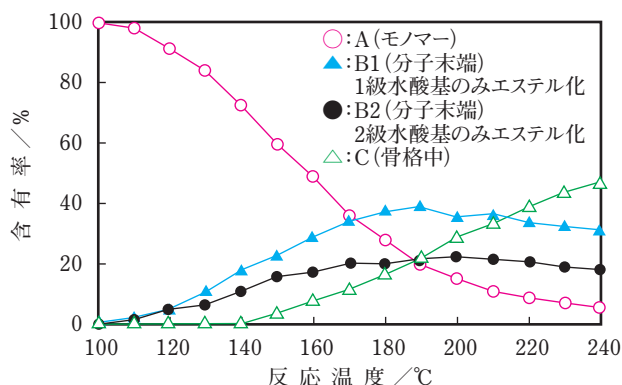


図17 重縮合-4(AD//1,6-HD/TMPD)のTMPD存在形態

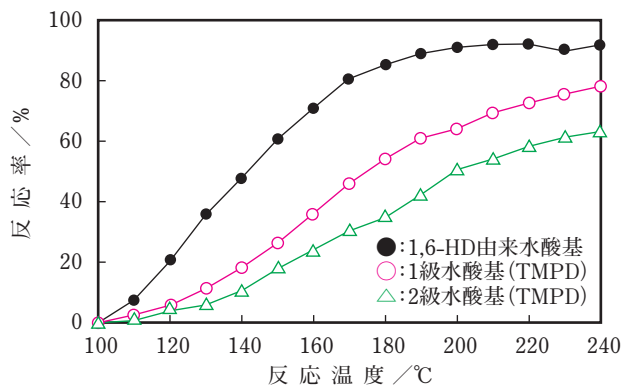


図18 重縮合-4(AD//1,6-HD/TMPD)の水酸基反応率

図19に重縮合の反応経時での1,6-HDに対するTMPDの1級水酸基、2級水酸基の反応率比を示す。反応率比は1級水酸基より2級水酸基の方が低く、重合が進行するに従い水酸基の反応率の差が小さくなることが分かる。

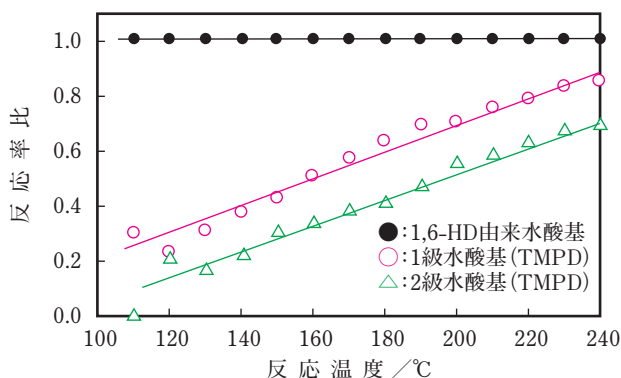


図19 重縮合-4(AD//1,6-HD/TMPD)の水酸基反応率比

重縮合-3と重縮合-4の反応を追跡した結果、2級水酸基の反応性は1級水酸基より低いことが分かった。

さらに、1,6-HDに対する検討グリコールの水酸基の反応率比より、1級及び2級水酸基は共に、TMPDの水酸基の反応性が1,3-BDより低ことが分かる。この反応性の相違は、水酸基に対しβ位のメチル基がエステル化反応の立体障害として作用するためと推察する。

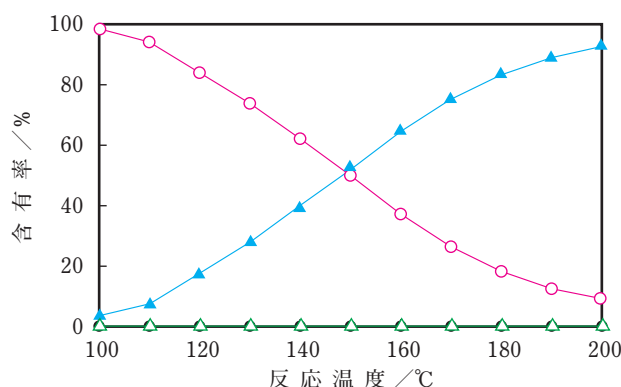
エステル化反応性の異なる1級及び2級水酸基を含有する重合系でも反応初期それぞれの水酸基の反応率の差は大きい、反応が進行するに従い反応率の差が小さくなることが分かる。しかし、この反応率の差は反応終点まで維持され、最終的に生成したポリエステルでは反応性の高い1級水酸基はエステル結合を形成してポリエステルの骨格中に取り込まれ、エステル化反応性の低い2級水酸基は未反応のままポリエステルの分子末端基として存在する傾向が高いと推察する。

3.4 3級水酸基のエステル化反応性

1,6-HDを基準として、1分子中に1級及び3級水酸基を有する3-M-1,3-BDのエステル化反応の解析を行った。3級水酸基は1級や2級水酸基より水酸基近傍 (水酸基に対し α 位)の立体障害が大きいのでエステル化反応性が低いと推察する。

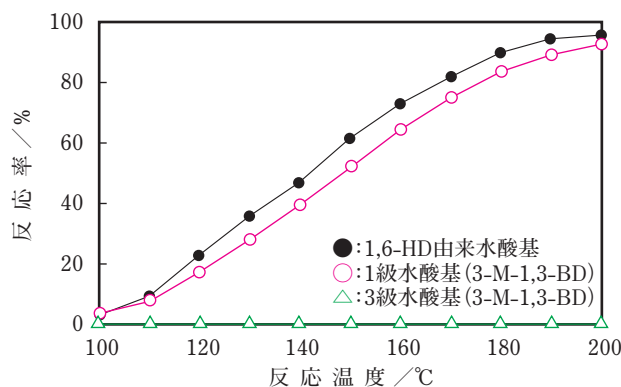
3.4.1 重縮合-5 (AD//1,6-HD/3-M-1,3-BD)

図20と図21にNMRで実測した重縮合の反応経時における3-M-1,3-BD各形態の含有率、3-M-1,3-BDと1,6-HDそれぞれの水酸基の反応率を示す。反応温度170℃ (ADの反応率55.1%)で、3-M-1,3-BDが、モノマーとして存在 (A) / 1級水酸基のみエステル化しポリエステル分子末端として存在 (B1) / 3級水酸基のみエステル化しポリエステル分子末端として存在 (B3) / 両末端の水酸基がエステル結合を形成しポリエステル骨格として存在 (C)の割合は25.3 / 74.7 / 0.0 / 0.0であり、1,6-HDと3-M-1,3-BDそれぞれの1級水酸基と3-M-1,3-BDの3級水酸基の反応率は81.4%、74.7%、0.0%であった。反応温度200℃ (ADの反応率69.1%)



○: A (モノマー) ●: B3 (分子末端)
 ▲: B1 (分子末端) 3級水酸基のみエステル化
 ▲: C (骨格中) ▲: C (骨格中)

図20 重縮合-5(AD//1,6-HD/3-M-1,3-BD)の3-M-1,3-BD存在形態



●: 1,6-HD由来水酸基
 ○: 1級水酸基 (3-M-1,3-BD)
 △: 3級水酸基 (3-M-1,3-BD)

図21 重縮合-5(AD//1,6-HD/3-M-1,3-BD)の水酸基反応率

では、A/B1/B3/Cの割合は8.1/ 91.9 / 0.0/ 0.0であり、1,6-HDと3-M-1,3-BDそれぞれの1級水酸基と3-M-1,3-BDの3級水酸基の反応率は95.1%、91.9%、0.0%であった。本系の重合では、180℃付近より低沸点化合物の生成が認められたので、反応追跡は200℃で中断した。

図22に重縮合の反応経時での1,6-HDに対する3-M-1,3-BDの1級水酸基と3級水酸基の反応率比を示す。本検討の範囲では、3-M-1,3-BDの3級水酸基はADのカルボキシル基とエステル化反応しないことが分かる。

さらに、3-M-1,3-BDの1級水酸基の反応比率(1,6-HDの水酸基に対する検討水酸基の反応率)は、反応温度110℃で0.81、200℃で0.97と反応初期より1.00に近い。これは、3-M-1,3-BDの3級水酸基の反応率がほぼ0であり、反応経時で水酸基に対するカルボキシル基の割合が高いためと推察する。

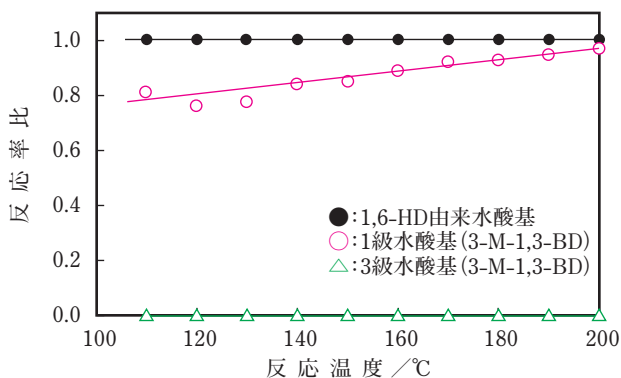


図22 重縮合-5(AD//1,6-HD/3-M-1,3-BD)の水酸基反応率比

4. 結論

水酸基のエステル化反応性は合成されるポリエステルの構造を支配する要因の一つである。そこで、ポリエステルの構成成分である水酸基 (-OH) モノマーの分子構造に着目し、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、1級水酸基、2級水酸基及び3級水酸基を含有する2官能性のモノマー (グリコール) の重縮合反応を¹³C NMRで定量的に解析し、以下の結論を得た。

- 1) 1級水酸基と比較して、水酸基に対し α 位に1個の置換基を有する2級水酸基はエステル化反応性が低く、2個の置換基を有する3級水酸基は本反応条件下 (無色媒、反応温度200℃以下) では反応が進行しないことを定量的に確認できた。
- 2) 1級水酸基と2級水酸基共に、水酸基に対し β 位に置換基を有する水酸基のエステル化反応性は低い。
- 3) 反応性の異なる水酸基を含有する重縮合では、反応経時で各水酸基の反応率の差は変化し、反応が進行するに従いその差が小さくなる。

以上の結果から、水酸基はその分子構造によりエステル

化の反応性が異なり、分子構造(水酸基の反応性)の異なる複数の多価アルコールを利用して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の連鎖構造をとるのではなく、反応性の高い水酸基はエステル結合を形成してポリエステルの骨格中に取り込まれ、反応性の低い水酸基は未反応のままポリエステルの分子末端基として存在する確率が高いと思われる。この傾向は、反応率に依存し、反応率が低いほど顕著に認められると推察する。

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:塗料の研究、**151**、2-8 (2009)
- 4) 川村力:色材協会誌、**71** [11]、678-685 (1998)