
ポリエステルの水酸基モノマーと樹脂構造

(水酸基を含有した分岐モノマーの比較)



SR研究所
(現AT研究所)
川村 力
Chikara
Kawamura

Reactivity of Polyhydric Alcohols having Three or More Hydroxyl Groups and its Influence on Structure of Polyesters

(Comparison among various Polyhydric Alcohols having Three and Four Hydroxyl Groups, i.e. Trimethylolpropane, Pentaerythritol and Glycerol)

Summary

Polyester resin is one of the most widely used main binders for various coatings. It is widely known that not only monomer composition but also monomer sequence, branched structure, type and quantity of the end functional groups of the polyester resin, etc. can influence on performances of the polyester coatings. Polyhydric alcohols having three or more groups, branched polyhydric alcohols, are known to give considerable impact on the branched structure, the molecular weight distribution and the end functional groups of the polyester resin. Since it was strongly expected that reactivity between the hydroxyl groups of the branched polyhydric monomers and carboxyl groups of dibasic acids can greatly influence on the structure of the polyester, we investigated relationship between the reactivity in esterification and the structure of the branched polyhydric monomers. More specifically, we have quantitatively analyzed the esterification reaction of the various branched polyhydric monomer, i.e. Trimethylolpropane (TMP), Pentaerythritol (PE) and Glycerol (G) with ^{13}C NMR. 1,6-hexandiol (1,6-HD) was compared as a standard in the experiments. The following results were obtained.

- 1) The reactivity of any hydroxyl groups originated from TMP monomers, the hydroxyl groups in unreacted, monoesterified and diesterified TMP monomers, is about the same. These hydroxyl groups showed lower reactivity than those of 1,6-HD.
- 2) The reactivity of any hydroxyl groups originated from PE monomers, the hydroxyl groups in unreacted, monoesterified, diesterified and triesterified PE monomers, is about the same. These hydroxyl groups showed lower reactivity than those of 1,6-HD.
- 3) Regardless of whether the other hydroxyl groups have already reacted to form ester linkage or not, the reactivity of the primary hydroxyl groups of G monomers is about the same. The reactivity of the secondary hydroxyl groups of G monomers is in the same manner as the primary hydroxyl groups.
As for G monomers, we could quantitatively prove that the secondary hydroxyl groups showed lower reactivity than the primary hydroxyl groups.
- 4) During the polycondensation process, the hydroxyl groups of TMP, PE and G monomers showed lower reactivity than those of 1,6-HD, but the difference in conversion of the each monomer became smaller along with progress of the reaction.

The abovestated results suggest that the monomer structure of the branched polyhydric monomers influences on the reactivity of the hydroxyl groups in the esterification reaction.

In the polyester composed of glycohols and the branched polyhydric monomers, when the reactivity of the hydroxyl groups in the branched monomers is lower than that of the glycohols, the branched polyhydric monomers tend to exist at the end of the polyester backbone chain as terminal functional groups rather than the internal position of the backbone chain as branched points. In addition, 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、分岐構造及び末端基の構造（官能基の種類や量）等も塗料性能に影響を与えられている。特に、3官能性以上の多価アルコール（分岐モノマー）はポリエステルの分岐構造、分子量分布及び末端官能基数等のポリエステル樹脂の特性を支配する主要な要因である。そこで、ポリエステルの構成成分である分岐モノマーと酸モノマーとの反応性（エステル化反応性）の違いが生成するポリエステルの構造に影響を与え、3官能性以上の多価アルコールの分子構造とエステル化反応性との関係把握を行った。具体的には、1,6-ヘキサジオール（1,6-HD）を基準として、3官能性の多価アルコールであるトリメチロールプロパン（TMP）、4官能性の多価アルコールであるペンタエリスリトール（PE）、1級と2級水酸基を含有する3官能性の多価アルコールであるグリセリン（G）の重縮合反応を炭素-13核磁気共鳴分光法（¹³C NMR）で定量的に解析し、以下の結論を得た。

- 1) TMPに由来した全ての形態の水酸基（TMPモノマー、エステル結合を1個又は2個形成したTMPに由来した水酸基）のエステル化反応性は同等であり、その反応性はグリコールである1,6-HDより低い。
- 2) PEに由来した全ての形態の水酸基（PEモノマー、エステル結合を1個から3個形成したPEに由来した水酸基）のエステル化反応性は同等であり、その反応性はグリコールである1,6-HDより低い。
- 3) Gに由来した全ての形態の1級水酸基（Gモノマー、1級又は2級水酸基部位にエステル結合を1個形成したG、1級と2級水酸基部位にエステル結合を1個ずつ形成したGに由来した1級水酸基）のエステル化反応性は同等であり、全ての形態の2級水酸基（Gモノマー、1級水酸基部位にエステル結合を1又は2個形成したGに由来した2級水酸基）のエステル化反応性も同等である。Gの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いことを定量的に確認できた。
- 4) 分岐モノマー（TMP、PE、G）と1,6-HDとの共縮合では、分岐モノマーのエステル化反応性は低いものの、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縮小する。

以上の結果より、3官能性以上の多価アルコール（分岐モノマー）の水酸基はモノマーの分子構造によりエステル化の反応性が異なることが明らかとなった。

また、分岐モノマーの水酸基の反応性が共重合するグリコールより低い場合、分岐モノマーは3個以上のエステル結合を形成して樹脂骨格中で分岐点となるよりも、むしろ樹脂末端基として存在する確率が高いと思われる。さらに、この傾向は反応率に依存しており、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。ポリエステルがプレコートメタル、家電、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出来るからである。

一般に、塗料に使用されるポリエステルは比較的低分子量で分岐性である。従って、ポリエステルの組成だけでなく、分子量、分子量分布、樹脂骨格のモノマー連鎖構造、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構造も、塗料の性状（溶液）、硬化性、形成された塗膜の加工性及び耐候性等の塗膜性能に影響を与えると思われる。

核磁気共鳴分光法（NMR）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)~3)}。

著者等も、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,5-ペンタンジオールの無触媒下での重縮合を、アルコリス（アルコールによるエステル交換反応）、アシドリシ（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、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で追跡した。その結果、重縮合での各エステル結合の生成速度は異なるが、最終的に生成されるポリエステルのモノマー連鎖分布はランダムに近いことを報告した。これは、重合初期に生成したエステル結合のアルコリス、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^{4),5)}。

更に、ポリエステルの構成成分である水酸基モノマーと酸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、アジピン酸（AD）、1,6-HD、検討グリコール（2官能性の水酸基モノマー）の系で、グリコールの分子構造（両末端水酸基間の炭素数、水酸基に

対し α 位、 β 位の置換基数）と反応性との関係把握を行った。その結果、グリコールの水酸基は構造によりエステル化反応性が異なり、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では、反応性に高い水酸基はエステル結合を形成してポリエステル樹脂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傾向が高いことが分かった^{6),7)}。

本研究では、ポリエステルの分子量分布、分岐構造、末端官能基数等のポリエステル構造の支配要因の一つである3官能性以上の多価アルコール（分岐モノマー）のエステル化反応性の解析を行った。具体的には、AD、1,6-HD、検討分岐モノマーの重縮合を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連鎖構造、末端水酸基等の解析結果に基づいて、分岐モノマーの反応性と生成したポリエステル構造の関係把握を行った。検討分岐モノマーとして、ポリエステル設計に一般的に利用される、3官能性の多価アルコールであるTMP、4官能性の多価アルコールであるPE、1級と2級の水酸基を含有する3官能性の多価アルコールであるGを選定した。

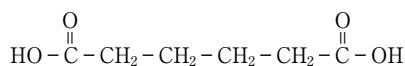
2. 実験

2.1 重縮合反応

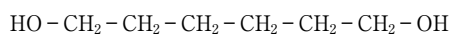
図1に使用した二塩基酸、多価アルコールの構造式を、表1に反応追跡を行った重縮合のモノマー組成を示す。AD、1,6-HD、TMP、PE、Gは工業品をそのまま用いた。

表1 重縮合のモノマー組成

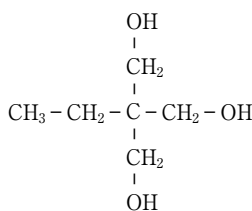
	モノマー組成(mol)				
	二塩基酸	多価アルコール			
	AD	1,6-HD	TMP	PE	G
重縮合-1	0.80	0.80	0.20	-	-
重縮合-2	0.80	0.90	-	0.10	-
重縮合-3	0.80	0.80	-	-	0.20



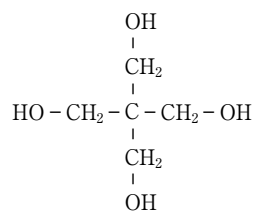
アジピン酸 (AD)



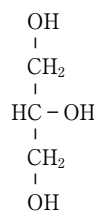
1,6-ヘキサジオール (1,6-HD)



トリメチロールプロパン (TMP)



ペンタエリスリトール (PE)



グリセリン (G)

図1 ポリエステル原料の構造式

重縮合-1~3は、AD、1,6-HD、検討分岐モノマーを無触媒下、100℃から240℃まで、20℃/h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、重縮合反応の解析を行った。

2.2 NMRの測定

NMR分光器は日本電子製EX-400(100.4 MHz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%重水素化ジメチルスルホキシド溶液80℃、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利用した。

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(OF R): 3012.5 Hz、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⁹⁾。

を示す。この領域(41.0~45.0 ppm)のシグナルは、TMPに由来した4級炭素に帰属されるシグナルで、モノマー(TMP)の4級炭素シグナル(44.5 ppm)、1個エステル結合を有するTMPの4級炭素シグナル(44.1 ppm)、2個エステル結合を有するTMPの4級炭素シグナル(43.4 ppm)、3個エステル結合を有するTMPの4級炭素シグナル(42.2 ppm)で、各シグナルの分離が可能である。従って、この領域のシグナルを利用して、TMPに由来した水酸基の反応性解析を行った。重水素化ジメチルスルホキシドのシグナルは、3個エステル結合を有するTMPに由来した4級炭素のシグナルと重なりTMP部位の解析が困難となるので、測定溶媒として重水素化アセトンを使用した。

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2~5に重縮合反応の追跡結果に基づき、生成物のNMRシグナルを帰属した結果を示す。

図2に20%重水素化ジメチルスルホキシド溶液80℃で測定した、重縮合-1(AD//1,6-HD/TMP)の生成物(反応温度200℃)の1,6-HD部位のNMRシグナルを帰属した結果を示す。この領域(23.0~33.0 ppm)のシグナルは、1,6-HDに由来した水酸基に対しβ位の炭素に帰属されるシグナルで、モノマー(1,6-HD)の水酸基に対しβ位のメチレン炭素シグナル(32.22 ppm)、他末端にエステル結合を有する水酸基に対しβ位のメチレン炭素シグナル(32.00 ppm)、両末端にエステル結合を有するエステル結合に対しβ位のメチレン炭素シグナル(27.70 ppm)、他末端が水酸基であるエステル結合に対しβ位のメチレン炭素シグナル(27.89 ppm)で、各シグナルの分離が可能である。従って、この領域のシグナルを利用して、1,6-HDに由来した水酸基の反応性解析を行った。

図3に20%重水素化アセトン溶液45℃で測定した、重縮合-1(AD//1,6-HD/TMP)の生成物(反応温度200℃)のTMP部位のNMRシグナルを帰属した結果

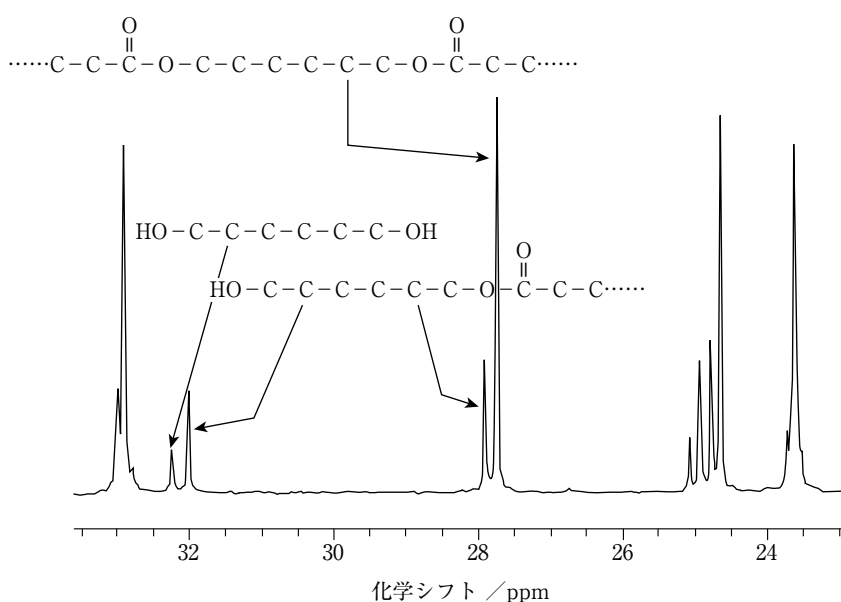


図2 重縮合-1(生成物)の¹³C NMRスペクトル

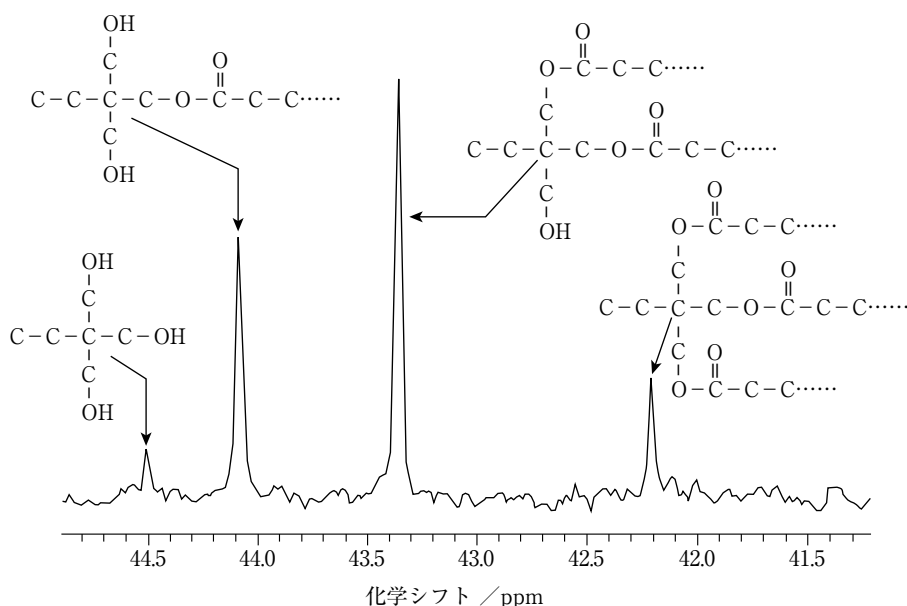


図3 重縮合-1(生成物)の¹³C NMRスペクトル

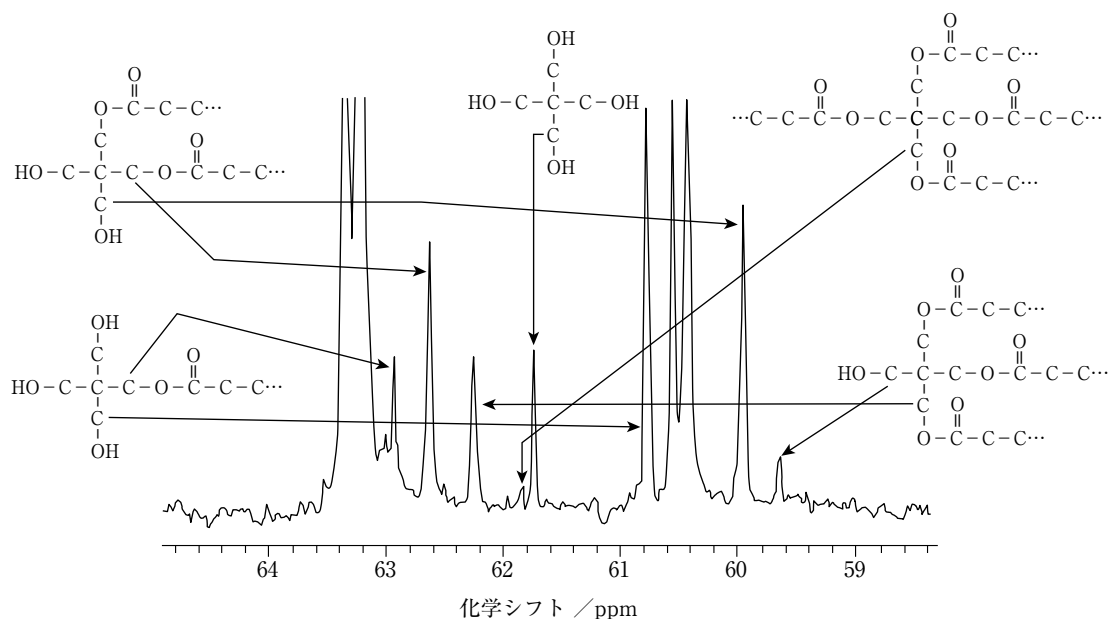


図4 重縮合-2(生成物)の¹³C NMRスペクトル

図4に20%重水素化ジメチルスルホキシド溶液80℃で測定した、重縮合-2(AD//1,6-HD/PE)の生成物(反応温度200℃)のPE部位のNMRシグナルを帰属した結果を示す。この領域(58.0~65.0 ppm)のシグナルは、PEに由来した水酸基に対しα位の炭素に帰属されるシグナルで、各シグナルの分離が可能である。従って、この領域のシグナルを利用して、PEに由来した水酸基の反応性解析を行った。

図5に20%重水素化ジメチルスルホキシド溶液80℃で測定した、重縮合-3(AD//1,6-HD/G)の生成物(反応温度200℃)のG部位のNMRシグナルを帰属した結果を示す。この領域(59.0~76.0 ppm)のシグナルはGに由来した水酸基

に対しα位の炭素に帰属されるシグナルで、各シグナルの分離が可能である。従って、この領域のシグナルを利用して、Gに由来した水酸基の反応性解析を行った。

3.2 分岐モノマーに由来した水酸基のエステル化反応性

3.2.1 重縮合-1(AD//1,6-HD/TMP)

図6、図7に重縮合の反応経時での1,6-HDとTMPの各形態の含有率について、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。実測酸価からの各形態の含有率は以下の様に算出した。まず、初期酸価(モノマー配合より算出)と観測時点の実測酸価の差より、系中の水酸

基全体(1,6-HDとTMP由来水酸基)としての反応率(エステル結合の割合)と未反応率(水酸基の割合)を求める。次に、1,6-HDに由来した水酸基(モノマー、及び他末端にエステル結合を有するポリエステル末端の水酸基)及びTMPに由来した水酸基(モノマー、及び1個又は2個のエステル結合を有するポリエステル末端又はポリエステル骨格中の水酸基)とADに由来したカルボキシル基(モノマー及び他末端にエステル結合を有するポリエステル末端のカルボキシル基)とのエステル化反応性が全て等しいと仮定して、先に求めた水酸基の反応率と未反応率の値を利用した確率計算より、各形態の含有率を算出した(計算手法-1)。

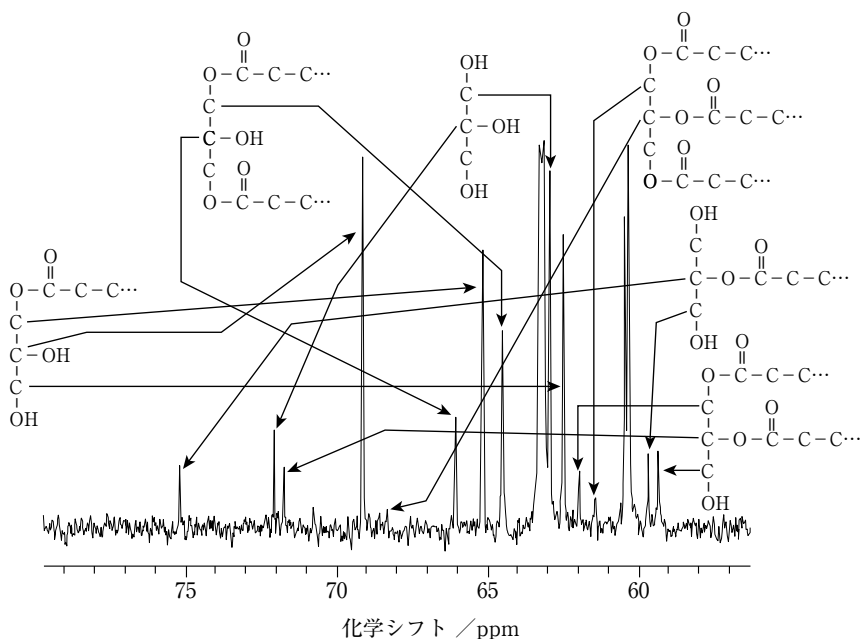


図5 重縮合-3(生成物)の¹³C NMRスペクトル

図6より、反応温度240℃で、1,6-HDがモノマーとして存在(HD)/ポリエステル分子末端として存在(HD-A1)/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(HD-A2)の割合のNMR実測値は5.1 / 35.4 / 59.5で、実測酸価からの計算値(計算手法-1)は9.0 / 42.1 / 48.9であり、全ての水酸基の反応性が等しいと仮定して求めた実測酸価からの計算値と比較して、NMR実測値のHD-A2の割合が高く、HDとHD-A1の割合が低いことが分かる。

図7より、反応温度240℃で、TMPがモノマーとして存在(TMP)/エステル結合を1個形成しポリエステル分子末端として存在(TMP-A1)/エステル結合を2個形成しポリエステル骨格中で分岐点として存在(TMP-A2)/エステル結合を3個形成しポリエステル骨格中で分岐点として存在(TMP-A3)の割合のNMR実測値は5.0 / 31.4 / 47.3 / 16.3で、実測酸価からの計算値(計算手法-1)は2.7 / 19.0 / 44.1 / 34.2であり、実測酸価からの計算値と比較して、NMR実測値のTMP-A3の割合が低く、TMPとTMP-A1の割合が高いことが分かる。

図8にNMRで実測した重縮合の反応経時での1,6-HDとTMPに由来した水酸基の反応率を、図9にTMPに由来した水酸基の1,6-HDに対する反応率比を示す。全ての反応領域で、TMPに由来した水酸基の反応率は1,6-HDより低く、反応温度240℃でのTMP、1,6-HDに由来した水酸基の反応率はそれぞれ58.3%、77.3%であった(図8)。さらに、TMPに由来した水酸基の1,6-HDに対する反応率比は重合が進行するに従い向上する傾向があるが、概ね0.7~0.8の範囲であった(図9)。

以上の結果より、1,6-HDに由来した水酸基のエステル化反応性がTMPより高く、両モノマーの反応性が違うので、重縮合の反応経時での1,6-HDとTMPそれぞれの各形態の含有率について、NMR実測値と全ての水酸基の反応性が等しいと仮定して求めた実測酸価からの計算値(計算手法-1)とが異なると推察した。そこで、1,6-HD由来の水酸基のみに注目して、1,6-HD由来水酸基の各形態の含有率の算出を以下の様に行った。まず、NMRにより観測時点の1,6-HD由来水酸基の反応率と未反応率を求める。次に、1,6-HDに由来した水酸基とA Dに由来したカルボキシル基とのエステル化反応性が全て

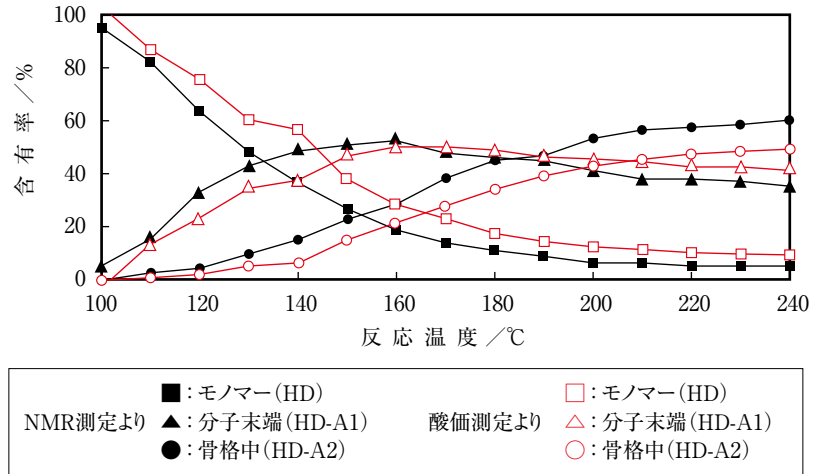


図6 重縮合-1 (AD//1,6-HD/TMP)の1,6-HD存在形態

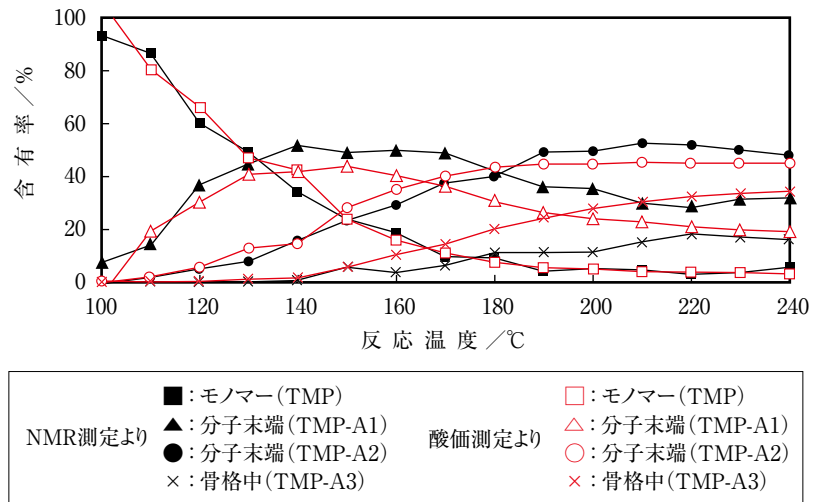


図7 重縮合-1 (AD//1,6-HD/TMP)のTMP存在形態

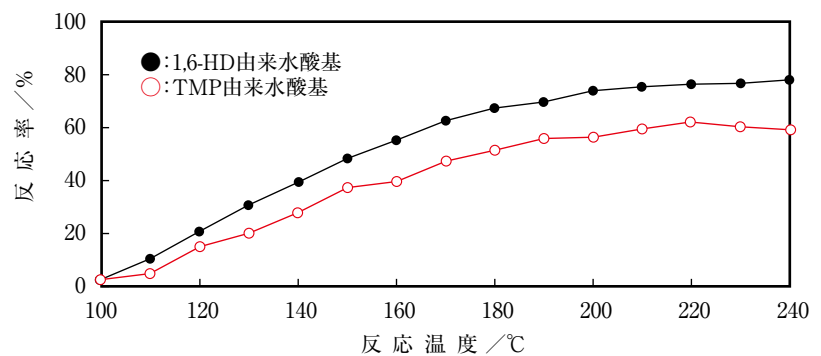


図8 重縮合-1 (AD//1,6-HD/TMP)の水酸基反応率

等しいと仮定して、先に求めた水酸基の反応率と未反応率の値を利用した確率計算より、各形態の含有率を算出した(計算手法-2)。この様に、全ての1,6-HDの水酸基の反応性が等しいと仮定し、NMRの実測値を利用して求めた計算値(計算手法-2)と、NMRからの実測値(帰属されるシグナルの積分強度比)とを比較した結果を図10に示す。

図10より、1,6-HDの各形態の含有率に関して、1,6-HDに由来した水酸基の反応率より算出した計算値(計算手法-2)とNMRからの直接実測値とが精度良く一致していることが分かる。このことは、全ての1,6-HDに由来した水酸基(HD、HD-A1)とADに由来したカルボキシル基との反応性が同等であることを示唆する。これは1,6-HDの2つの水酸基が離れているので、他末端の水酸基のエステル結合形成による水酸基の求核性の低下や立体障害によるエステル化反応性の低下を受け難いためだと考える。

図11にTMPの各形態の含有率に関して、全てのTMPに由来した水酸基の反応性が等しいと仮定しNMRより実測したTMPに由来した水酸基の反応率からの計算値(計算手法-2)と、NMRからの実測値とを比較した結果を示す。図11より、TMPの各形態の含有率についても、TMPに由来した水酸基の反応率からの計算値(計算手法-2)と、NMRからの実測値とが精度良く一致している。このことは、全てのTMPに由来した水酸基(TMP、TMP-A1、TMP-A2)とADに由来したカルボキシル基との反応性が同等であることを示唆する。TMPの水酸基間の距離は1,6-HDより短い、既にエステル化している部位が他の水酸基のエステル化反応の立体障害となることなく、さらに水酸基の電子状態にもほとんど影響を与えないためだと推察する。

3.2.2 重縮合-2 (AD//1,6-HD/PE)

図12にNMRで実測した重縮合の反応経時での1,6-HDとPEに由来した水酸基の反応率を、図13にPEに由来した水酸基の1,6-HDに対する反応率比を示す。全ての反応領域で、PEに由来した水酸基の反応率は1,6-HDより低く、反応温度240℃でのPE、1,6-HDに由来した水酸基の反応率はそれぞれ46.9%、77.0%であった(図12)。さらに、PEに由来した水酸基の1,6-HDに対する反応率比は重合が進行するに従い向上する傾向があるが、概ね0.5~0.6の範囲であった(図13)。

図14、図15にPEの各形態の含有率に関して、NMRからの実測値(帰属されるシグナルの積分強度比)と、全てのPEに由来する水酸基の反応性が等しいと仮定しNMRより実測したPEに由来した水酸基の反応率からの計算値(計算

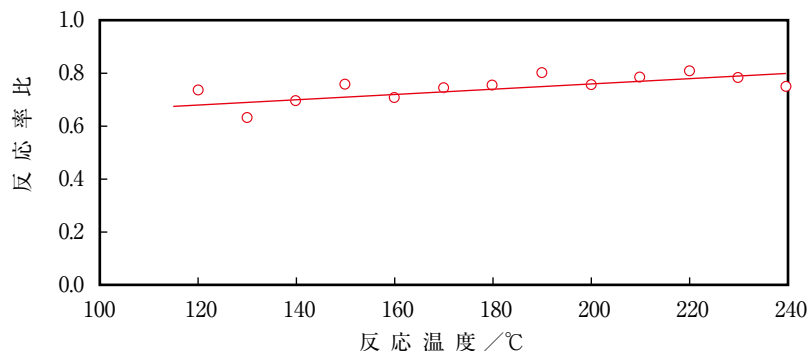


図9 重縮合-1 (AD//1,6-HD/TMP)での1,6-HDを基準(1.0)とした場合のTMP水酸基の反応率比

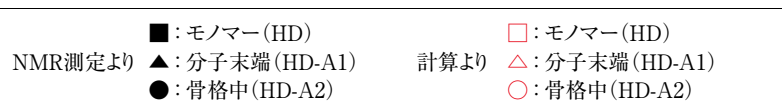
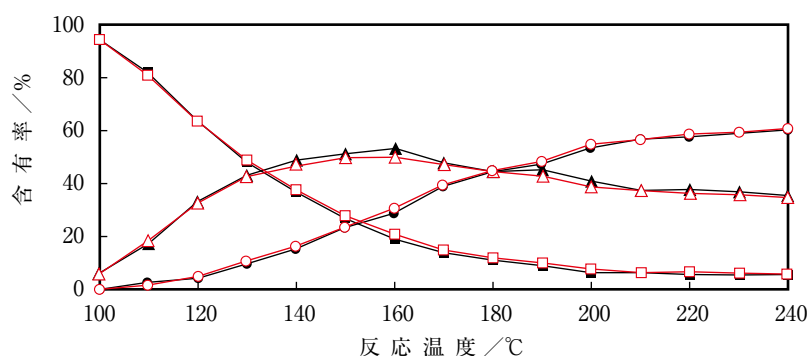


図10 重縮合-1 (AD//1,6-HD/TMP)の1,6-HD存在形態

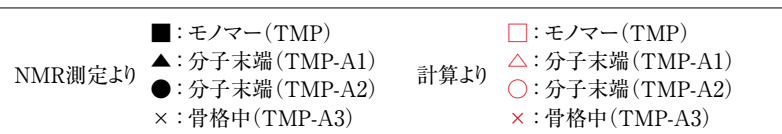
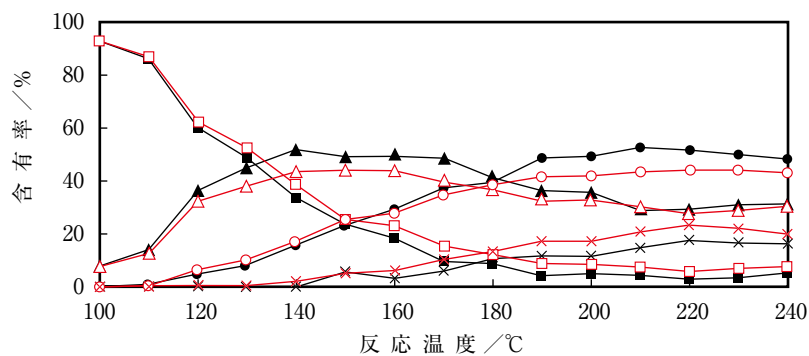


図11 重縮合-1 (AD//1,6-HD/TMP)のTMP存在形態

手法-2)とを比較した結果を示す。

図14、図15より、反応温度240℃で、PEがモノマーとして存在(PE)/エステル結合を1個形成しポリエステル分子末端として存在(PE-A1)/エステル結合を2個形成しポリエス

テル骨格として存在 (PE-A2) /エステル結合を3個形成しポリエステル骨格中で分岐点として存在 (PE-A3) /エステル結合を4個形成しポリエステル骨格中で分岐点として存在 (PE-A4) の割合のNMR実測値は6.7 / 26.9 / 42.1 / 20.7 / 3.6で、計算値 (PEに由来した水酸基の反応性が同等と仮定し、NMRから実測したPEに由来した水酸基の反応性からの計算値 (計算手法-2)) は7.9 / 28.1 / 37.3 / 21.9 / 4.8 であり、重縮合の反応経時でのPEの各形態の含有率がNMRからの実測値と、PEに由来した水酸基の反応率からの計算値 (計算手法-2) とが精度良く一致している。

TMPと比較してPEに由来した水酸基のエステル化反応性が低いのは、水酸基に対しβ位の置換基を比べるとPEは電子吸引性のメチロール基を3個有し、エチル基1個とメチロール基2個を有するTMPより水酸基の求核性が低いためだと推察する。TMPと同様に全てのPEに由来する水酸基 (PE、PE-A1、PE-A2、PE-A3) とADに由来するカルボキシル基との反応性が同等であるのは、既にエステル化している部位が、他の水酸基のエステル化反応の立体障害となることなく、さらに水酸基の電子状態にもほとんど影響を与えないためだと考える。

3.2.3 重縮合-3 (AD//1,6-HD/G)

図16にNMRで実測した重縮合の反応経時での1,6-HDとGに由来した1級及び2級水酸基の反応率を、図17にGに由来した1級及び2級水酸基の1,6-HDに対する反応率比を示す。全ての反応領域で、Gに由来する水酸基の反応率は1,6-HDより低く、反応温度240℃でのGの1級、2級及び1,6-HDに由来した水酸基の反応率は56.7%、23.9%、80.4%であった (図16)。さらに、Gに由来する1級、2級水酸基の1,6-HDに対する反応率比は重合が進行するに従い向上する傾向があるが、1級水酸基は概ね0.5~0.7、2級水酸基は0.1~0.3の範囲であった (図17)。

図18、図19にGの各形態の含有率に関して、NMRからの実測値 (帰属されるシグナルの積分強度比) と、TMP、PEと同様の手法でNMRより実測したGに由来した水酸基の反応率より算出した計算値 (計算手法-2) を比較した結果を示す。しかし、1級水酸基のみ含有するTMP、PEと違い、Gは反応性が異なる1級と2級水酸基を1分子中に含有して

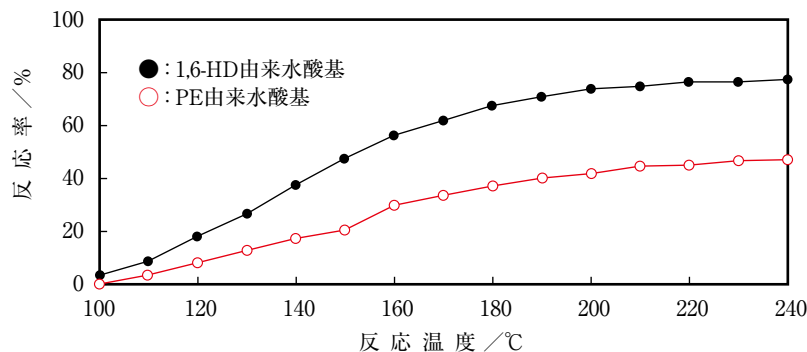


図12 重縮合-2 (AD//1,6-HD/PE) の水酸基反応率

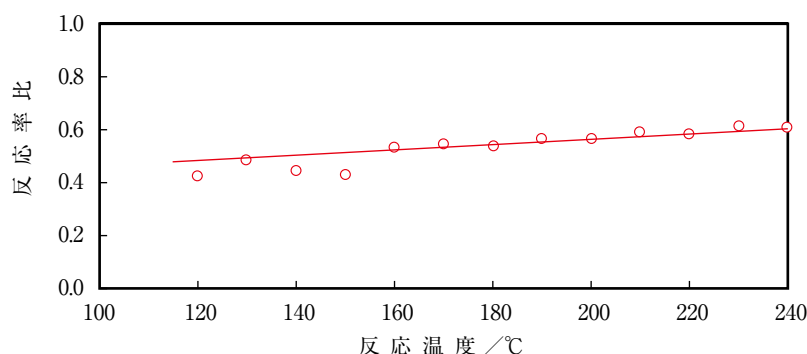


図13 重縮合-2 (AD//1,6-HD/PE) での1,6-HDを基準 (1.0) とした場合のPE水酸基の反応率比

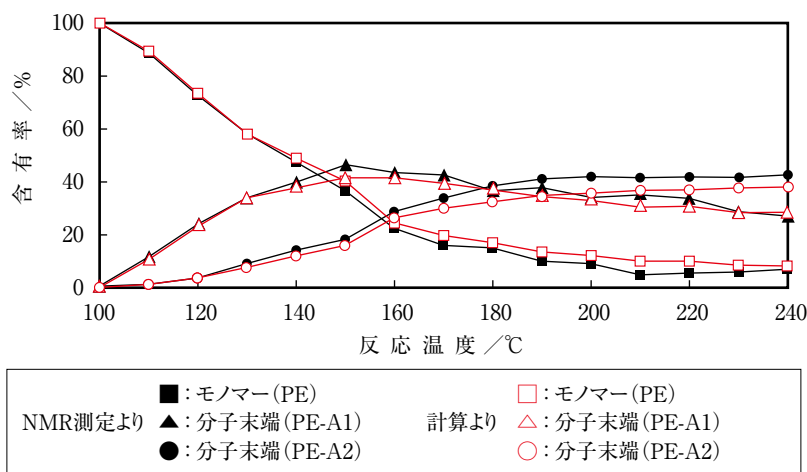


図14 重縮合-2 (AD//1,6-HD/PE) のPE存在形態

いるので、各形態の含有率の計算は、1級と2級水酸基を分離して行った。具体的には、Gに由来した全ての形態の1級水酸基の反応性が等しいと仮定し1級水酸基の反応率 (NMRより実測) を利用して算出したGの1級水酸基部の形態の割合と、別途同様の手法で算出したGの2級水酸基部位の形態の割合とを組み合わせ、Gの各形態の割合の計算を行った。

図18、図19より、反応温度240℃で、Gがモノマーとして

存在 (G) / 1 級水酸基がエステル結合を 1 個形成し ポリエステル分子末端として存在 (G-A 10) / 2 級水酸基がエステル結合を 1 個形成し ポリエステル分子末端として存在 (G-A 01) / 1 級水酸基がエステル結合を 2 個形成し ポリエステル骨格として存在 (G-A 20) / 1 級水酸基と 2 級水酸基がそれぞれエステル結合を 1 個形成し ポリエステル骨格として存在 (G-A 11) / 全ての水酸基がエステル結合を形成し ポリエステル骨格中で分岐点として存在 (G-A 21) の割合の NMR 実測値は 11.7 / 39.5 / 5.3 / 24.9 / 13.0 / 5.6 で、計算値 (G に由来した全ての 1 級水酸基の反応性は同等、G に由来した全ての 2 級水酸基の反応性は同等と仮定し、NMR から実測した G に由来した 1 級及び 2 級水酸基の反応率から計算 (計算手法-2)) は 14.2 / 37.4 / 4.5 / 24.5 / 11.7 / 7.7 であり、重縮合の反応経時での G の各形態の含有率が NMR からの直接実測値と、G に由来した 1 級及び 2 級水酸基の反応率からの計算値とが精度良く一致している。

このことは、全ての G に由来した 1 級水酸基 (G, G-A 10, G-A 11, G-A 01) と AD に由来したカルボキシル基との反応性が同等であり、かつ全ての G に由来した 2 級水酸基 (G, G-A 10, G-A 20) と AD に由来したカルボキシル基との反応性が同等であることを示唆する。この結果も、TMP、PE の系と同様に、既にエステル化した部位が他の水酸基のエステル化反応の立体障害となることなく、更に水酸基の電子状態にもほとんど影響を与えないためだと考える。

4. 結 論

3 官能性以上の多価アルコール (分岐モノマー) のエステル化反応性は、合成されるポリエステルの分岐構造、分子量分布及び末端官能基数等の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 3 官能性以上の多価アルコールの分子構造に着目し、酸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、1,6-HD を基準として、3 官能性の多価アルコールである TMP、4 官能性の多価アルコールである PE、1 級と 2 級水酸基を含有する 3 官能性の多価アルコールである G の AD との重縮合反応を ¹³C NMR で定量的に解析し、以下の結

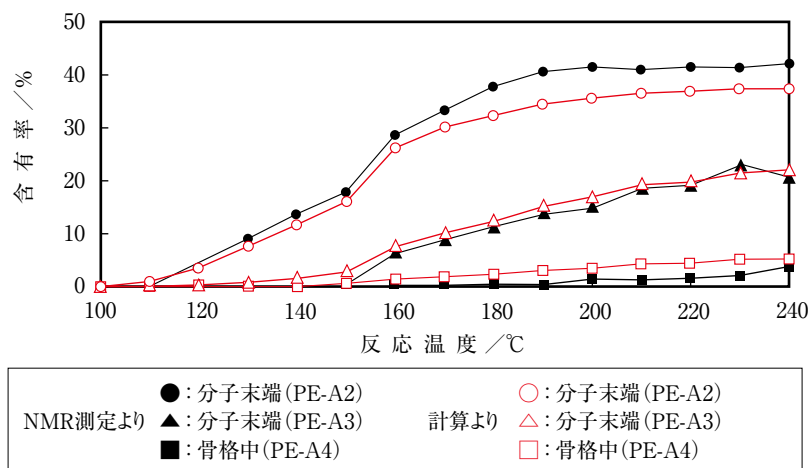


図15 重縮合-2 (AD//1,6-HD/PE) のPE存在形態

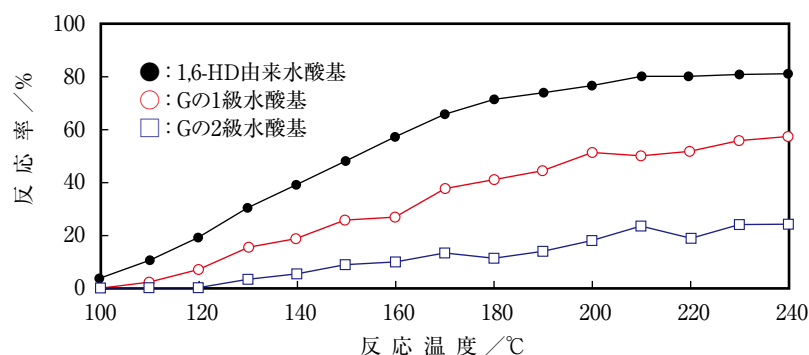


図16 重縮合-3 (AD//1,6-HD/G) の水酸基反応率

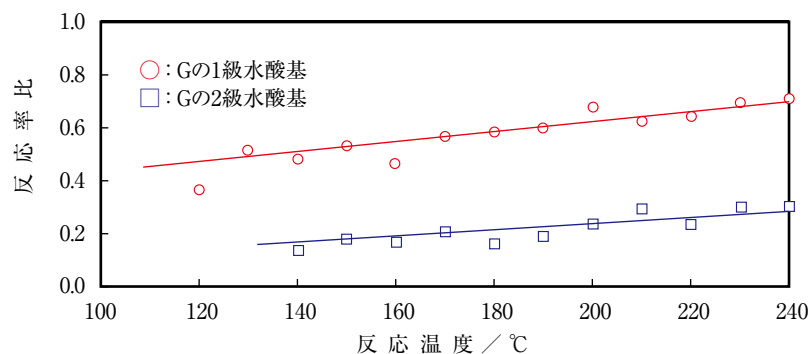


図17 重縮合-3 (AD//1,6-HD/G) での1,6-HDを基準(1.0)とした場合のGの1級及び2級水酸基の反応率比

論を得た。

- 1) TMPに由来した全ての形態の水酸基 (TMPモノマー、エステル結合を 1 個又は 2 個形成した TMP に由来した水酸基) のエステル化反応性は同等であり、その反応性はグリコールである 1,6-HD より低い。
- 2) PE に由来した全ての形態の水酸基 (PEモノマー、エステル結合を 1 個から 3 個形成した PE に由来した

水酸基)のエステル化反応性は同等であり、その反応性はグリコールである1,6-HDより低い。

- 3) Gに由来した全ての形態の1級水酸基(Gモノマー、1級又は2級水酸基部位にエステル結合を1個形成したG、1級と2級水酸基部位にエステル結合を1個ずつ形成したGに由来した1級水酸基)のエステル化反応性は同等であり、全ての形態の2級水酸基(Gモノマー、1級水酸基部位にエステル結合を1又は2個形成したGに由来した2級水酸基)のエステル化反応性は同等である。Gの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いことを定量的に確認できた。
- 4) 検討分岐モノマー(TMP、PE、G)と1,6-HDの重縮合では、分岐モノマーの方がエステル化反応性が低く、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。

以上の結果より、3官能性以上の多価アルコール(分岐モノマー)の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る。従って、分岐モノマーを利用して合成したポリエステルでは、モノマー配合により予想されるランダムなモノマーの連鎖構造を取るのではなく、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。

すなわち、分岐モノマーの水酸基の反応性が共重合するグリコールより低い場合、分岐モノマーは3個以上のエステル結合を形成して樹脂骨格中で分岐点となるよりむしろ樹脂末端基として存在する確率が高いと思われる。逆に、分岐モノマーの水酸基の反応性が共重合するグリコールより高い場合、分岐モノマーが樹脂骨格中に取り込まれ分岐構造を形成する割合はモノマー配合から予測される値よりが高くなると思われる。これらの傾向は、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。

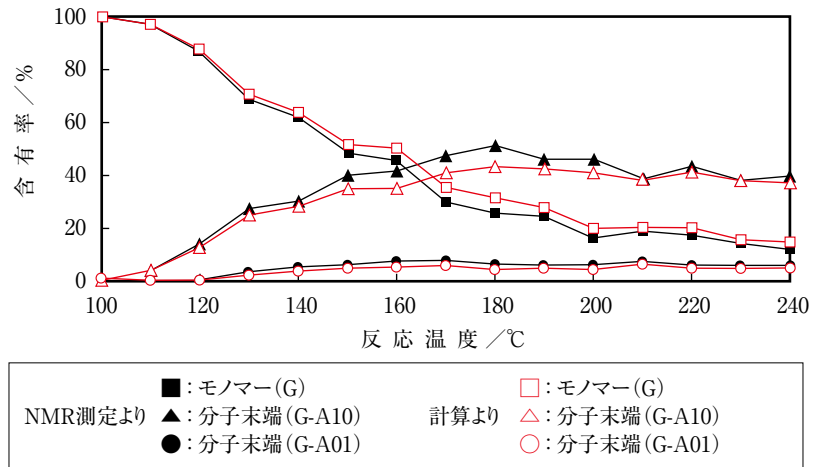


図18 重縮合-3(AD//1,6-HD/G)のG存在形態

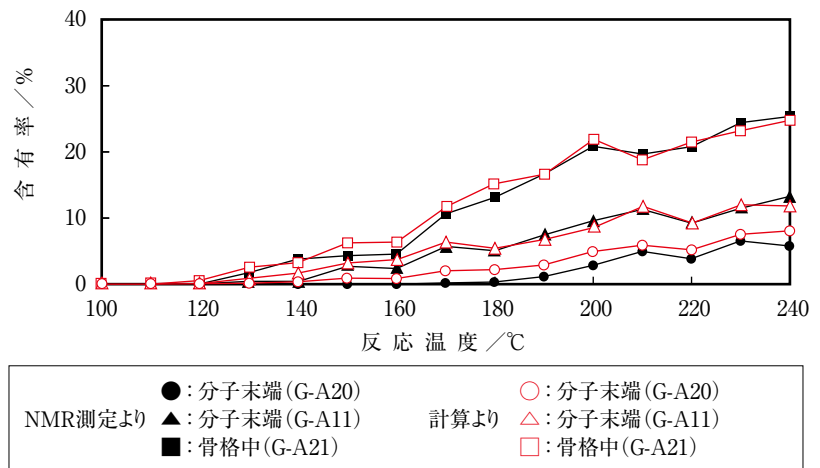


図19 重縮合-3(AD//1,6-HD/G)のG存在形態

参考文献

- 1) R.Yamadera and M.Urano : J.Polym. Sci. Part A-1, **5** [9], 2259-2268 (1967)
- 2) G.A.Russell, P.M.Henrichs, J.M.Hewitt, H.R.Grashof and M.A.Sandhu : Macromolecules, **14** [6], 1764-1770 (1981)
- 3) S.Hvilsted : Makromol. Chem., Macromol. Symp., **52**, 199-208 (1991)
- 4) 川村力、坪内健治郎：塗料の研究、**129**、7-13 (1997)
- 5) 川村力：塗料の研究、**133**、2-8(1999)
- 6) 川村力：塗料の研究、**151**、2-8(2009)
- 7) 川村力：塗料の研究、**152**、2-11(2010)
- 8) 川村力：J. Japan. Soc. Colour Mater., **71** [11], 678-685 (1998)