

# ホウ酸触媒を用いた非等モル条件下での芳香族ポリエステル調製 —相変化における重合反応挙動の検討—

岡山大院環境 ○榊山由馬・木原正博・山崎慎一・木村邦生

<要旨> ホウ酸触媒を用いた *p*-ヒドロキシ安息香酸(HBA)の直接脱水重縮合では、重合結晶化により生成するポリマー結晶の収率とポリマーの数平均重合度(DP<sub>n</sub>)は時間の経過とともに増大し、高分子量ポリ(*p*-オキシベンゾイル)(POB)が得られる。これに対し、*p*-ヘキシルオキシ安息香酸(HOBA)が共存した非等モル条件下での HBA 重合においても、重合結晶化を利用するとポリマー結晶の収率と DP<sub>n</sub> がともに 2 段階で増加し、高分子量体が生成する。非等モル条件下における液相中と固相中の反応速度解析から、HBA の直接脱水重縮合と HOBA により末端が封鎖されたオリゴマーの脱 HOBA 重縮合が連続的に起こるために、非等モル条件下でも重縮合反応が停止しないことがわかった。

<緒言> 均一系での重縮合では、官能基間の等モル性が崩れると式(1)で表されるように DP<sub>n</sub> は上がらず、高分子量体を得ることができない。これまでに当研究室では、ホウ酸触媒を用いた HBA の直接脱水重縮合において、芳香族モノカルボン酸が共存した非等モル条件下でも重合相変化を利用することで高分子量 POB が結晶として得られることを見出し報告した<sup>1)</sup>。HOBA を共存させた重合系の結果を Fig. 1 に示す。HOBA の仕込み比率  $\chi = \{[\text{HOBA}]/([\text{HBA}] + [\text{HOBA}])\} \times 100$  が 20 mol% のときでも DP<sub>n</sub> は 54 であり、式(1)で計算される DP<sub>n</sub>=5 より著しく高い。そこで本研究では、この特異的な非等モル条件下での重縮合反応挙動を理解するために、反応速度論的な検討を行ったので報告する。

$$\text{DPn} = \frac{N_0 + N_1}{N_0(1-p) + N_1} \quad (1)$$

N<sub>0</sub>: Number of monomers  
N<sub>1</sub>: Number of monofunctional compounds  
p: Extent of reaction

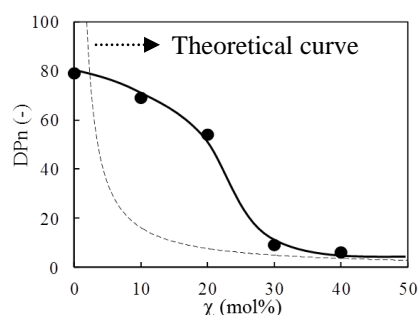
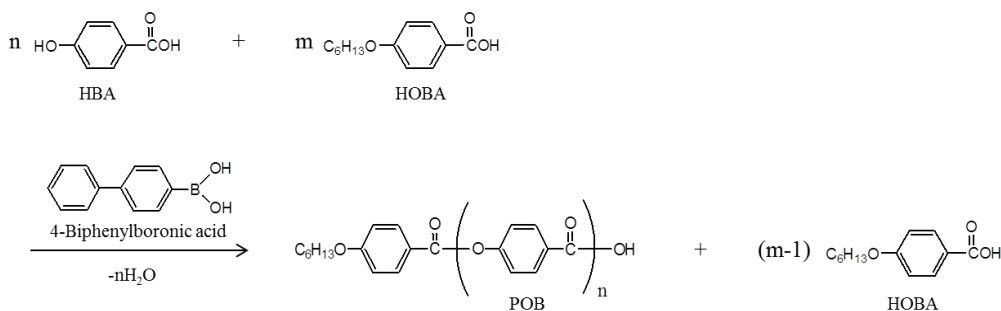


Fig. 1 Plots of DP<sub>n</sub> of precipitated POB as a function of  $\chi$  in polymerization of HBA with HOBA



Scheme 1 Polycondensation of HBA in the presence of HOBA

<実験> HOBA が共存する非等モル条件下での HBA の重合

重合管にジベンジルトルエン混合物(DBT、松村石油社製 Barrel Therm 400)を入れ、重合濃度 3.0 %、 $\chi=20$  mol%となるように HBA と HOBA を加えた。その後、反応溶液を窒素雰囲気中で加熱し、300°C になった時点で 4-ビフェニルホウ酸無水物(BPBA)を触媒濃度 100 mol%(=3[BPBA]/[Carboxylic acid]×100)になるように添加した。溶液が均一になったら攪拌を止め、静置下で 3-36 h 重合を行った(Scheme 1)。析出物は熱時吸引濾過により濾別し、*n*-ヘキサンとアセトンで洗浄した。得られた POB の DP<sub>n</sub> は、IR 測定によりカルボン酸末端基の C=O 伸縮とエステル結合の C=O 伸縮の吸収ピークの強度比を求め、下記の式を用いて算出した。

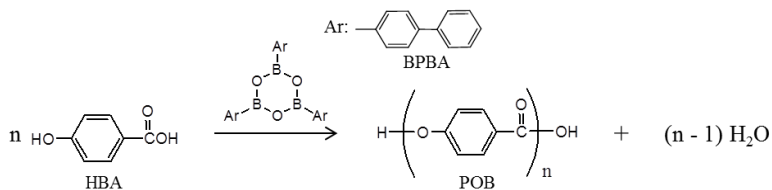
$$DP_n = 1 + 1 / (Abs_{acid} / 0.80 Abs_{ester})$$

*Abs*<sub>acid</sub>:カルボン酸末端基の C=O 伸縮による吸光度    *Abs*<sub>ester</sub>:エステル結合の C=O 伸縮による吸光度

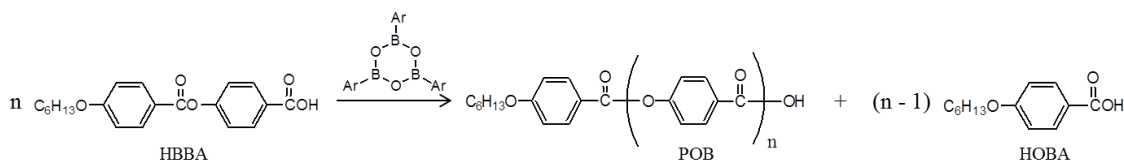
反応速度解析

〔液相重合〕重合管に DBT と HBA あるいは 4-(4-ヘキシルオキシベンゾイルオキシ)安息香酸(HBBA)を初期濃度  $8.3 \times 10^{-3}$  mol/L で仕込み、窒素雰囲気中で 300°C まで加熱した後、BPBA を 100 mol% で添加し、静置下で 1-4 h 重合を行った(Scheme 2, 3)。重合溶液は急冷し固体を析出させた後、遠心分離し *n*-ヘキサンで洗浄した。HBA の重合では IR 測定により上記の式を用いて、HBBA の重合では POB を加水分解し HPLC 測定により HBA 成分と HOBA 成分の組成比を求め、DP<sub>n</sub> を算出した。

〔固相重合〕非等モル条件下での HBA の重合と同様な条件で重合を行った。ポリマー収率が一定になった時間からの DP<sub>n</sub> の増加を調べ、反応速度定数を算出した。



Scheme 2 Polycondensation of HBA



Scheme 3 Polycondensation of HBBA by elimination of HOBA

<結果と考察> 等モル条件と非等モル条件下での POB の収率と DPn の経時変化を Fig. 2 に示す。Period I では両条件とも同じように DPn が時間の経過とともに増大しているが、非等モル条件下では収率と DPn とともに Period II を境に 2 段階で増加していることが分かった。このことは、異なる反応による POB 生成の可能性を示唆しており、ホウ酸触媒

による直接脱水重縮合に加え、末端が HOBA によって封鎖されたオリゴマーの脱 HOBA 重縮合も起こるために重合が停止しないと

考えられる。そこで、末端が封鎖されたオリゴマーの重合モデルとして HBBA を合成し、重合相変化を利用した重合を行った。その結果、収率は 21 %、DPn が 65 の POB が生成し、脱 HOBA 重縮合による重合の進行が確認できた。次に、直接脱水重合と HBBA を用いた脱 HOBA 重縮合の液相中と固相中での反応速度を調べた。いずれの相においても重合反応は 2 次反応速度式に従い、それぞれの反応速度定数を算出した (Table 1)。

液相中では脱水重縮合と脱 HOBA 重縮合の反応速度定数は殆ど同じであるが、固相では脱離基の立体的影響とエステル - カルボン酸交換反応の反応性の低さから脱 HOBA 重縮合の方が 13 倍程度遅いことが分かった。この結果より、Period I では脱水重縮合によって生成した水酸基末端オリゴマーが析出することにより結晶が形成され、固相内で脱水重縮合が進行する。HOBA もホウ酸によって活性化されるために HOBA 末端オリゴマーも生成するが、脱 HOBA 重縮合によって DPn が増大する。しかし、HOBA 末端オリゴマーの方が水酸基末端オリゴ

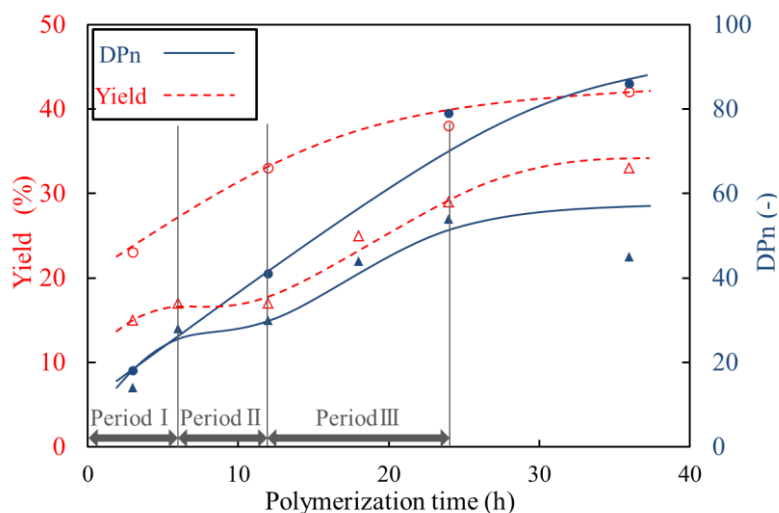


Fig. 2 Polymerization time dependency of DPn and yield of precipitated POB prepared under stoichiometric condition (●) and non-stoichiometric condition at  $\chi$  of 20 mol% (▲)

Table 1 Second-order kinetic constants

Monomer	Polymerization phase	
	Liquid	Solid
	$k_2$ (L · mol <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	$k_2$ (kg · mol <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )
HBA	0.14	1.10
HBBA	0.16	$8.19 \times 10^{-2}$

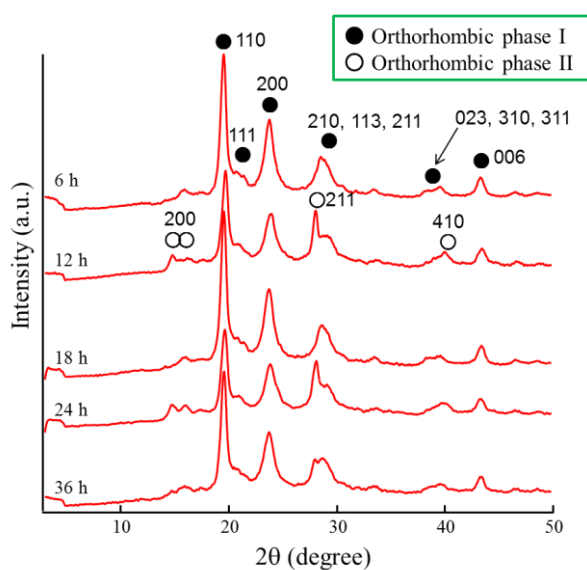


Fig. 3 WAXS intensity profiles of POB crystals prepared under non-stoichiometric condition at  $\chi$  of 20 mol% for 6, 12, 18, 24 and 36 h

マーより溶解性が高いために析出し難いため、Period II では収率が増加せず、液相から固相へオリゴマーの供給がなくなることで DPn も増加しない。その後、液相中で HOBA 末端オリゴマーの DPn が増大し、析出し始めることで Period III では再び収率が増加する。固相においても重合速度は遅いが脱 HOBA 重縮合が進行し DPn が増加する。非等モル条件下で生成する POB の WAXS 測定の結果を Fig. 3 に示す。POB の結晶系として斜方晶系の phase I と phase II が報告されている<sup>2,3)</sup>。Fig. 3 に示すように、重合結晶化で得られた POB 結晶においても、phase I と phase II が混在していることがわかる。重合時間 6 h の POB 結晶は密なパッキングである斜方晶系の phase I の傾向が強い。水酸基末端オリゴマーの固相での脱水重縮合により高密度な結晶が多く生成されたと考えられる。12 h では、嵩高い HOBA 末端オリゴマーが析出し始めるため、phase I と比較してパッキングがルーズな phase II が強く出ている。18 h で phase II が弱くなるのは、HOBA 末端オリゴマーの固相での脱 HOBA 重縮合により HOBA が液相に排斥され、高結晶性 POB が形成されたからであると考えられる。24 h 以降は収率の増加に伴い、大部分が HOBA 末端の POB となるために、再び phase II の傾向が強くなったと理解できた。

<まとめ> 非等モル条件下での重合反応について反応速度の観点から考察し、脱水重縮合と脱 HOBA 重縮合が連続して起こることによって等モル性が崩れても重合が停止せず、高分子量体が生成することが分かった。

<参考文献> 1) 木原正博, 田中脩平, 山崎慎一, 木村邦生, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011, 393, 2) G. Lieser, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 21, 1611-1633 (1983), 3) J. Liu, B. -L. Yuan, P. H. Geil, D. L. Dorset, *Polymer*, 38, 6031-6047 (1997)

**Preparation of Aromatic Polyesters by Boronic Acid-catalyzed Polymerization under Nonstoichiometric Condition –Polymerization Behavior during Phase Separation–**

Yuma SAKAKIYAMA, Masahiro KIHARA, Shinichi YAMAZAKI and Kunio KIMURA (Graduate School of Environmental Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku Okayama 700-8530, Japan)

Tel & Fax: +81-86-251-8902, E-mail: polykim@cc.okayama-u.ac.jp