

〈一般研究課題〉 環境低負荷型ポリエステル系接着剤の開発
助成研究者 名古屋工業大学 高須 昭則



環境低負荷型ポリエステル系接着剤の開発

高須 昭則
(名古屋工業大学)

Environmentally Benign Design of Polyester-Based Adhesives

Akinori Takasu
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract:

Polyester-based adhesives were synthesized by low temperature polycondensation of diols and dicarboxylic acids catalyzed by rare-earth catalysts. In order to improve the catalytic activity, survey of electron-withdrawing ligand and catalytic metal was performed, in which combination of thulium and perfluoroalkane sulfonimide showed an excellent activity for polycondensation of 3-methyl-1,5-pentanediol and adipic acid to afford the corresponding polyester under mild condition. Polycondensation in water, ring-opening polymerization of lactones, polyaddition using click chemistry were also demonstrated to synthesize some polyesters under mild conditions.

1. はじめに

最近では地球環境に配慮して、接着剤やコーティング剤に関しても、VOC(揮発性有機溶剤)規制が始まった。よってポリエステル系接着剤の合成に関しても“グリーンケミストリー”の理念¹に基づいて1) 重合温度の低温化(熱エネルギーの節約)に加え、2) 無溶媒(PRTR法対策)、3) 原子利用効率、4) 触媒の毒性、5) 触媒のリサイクルなどを考慮に入れた合成システムの構築が急務の課題となってきた。脱水重縮合法は副生成物が水のみであり環境問題を念頭においた重合プロセスとしても関心が高いが、脱水重縮合に適する新たな触媒の探索が必須となる。本研究では、“合成プロセスの省エネルギー化”をキーワードに展開し、温和な条件下での脱水重縮合によるポリエステル合成を中心にこれまでの研究結果^{2,3,4}と合わせて報告する。この重縮合システムは、縮合する官能

基以外の官能基、光学活性、および生理活性を有するモノマーの使用などが可能になり、新材料開発の一役を担えると考えた。ここでは、脱水操作を必要としない脱水重縮合に加え、開環重合やクリック反応を活用したポリエステル材料設計についても合わせて報告する。

2. 室温でのジオールとジカルボン酸の脱水重縮合および触媒回収・再利用

スカンジウム(III)トリフラート[Sc(OTf)₃]触媒下、メチルコハク酸(MSA)と1,4-ブタンジオール(1,4-BD)との重縮合は室温付近(35℃)でも進行し、1.4mol%の触媒量で分子量 1.2×10^4 のポリエステルを得ることができた(94%)。無触媒下ではポリエステルは得られなかった($M_n=400$)。ブレンステッド酸であるトリフルオロメタンスルホン酸(TfOH)を触媒に用いた場合、その M_n は 0.3×10^4 であり、Sc(OTf)₃と比較するとかなり低かった。スカンジウム(III)トリフルリイミド[Sc(NTf₂)₃]も空气中で安定なルイス酸として知られており、アルコールと酸無水物との反応においてはSc(OTf)₃よりも優れた触媒作用を示すことが報告されている。重合時間の短縮や触媒量の低減を目指して、Sc(NTf₂)₃を調製し、重縮合に用いた。基質に対して0.3mol%の触媒量、90時間で M_n が 1.2×10^4 のポリエステルが合成でき、Sc(OTf)₃を同量用いた場合よりも到達分子量が高くなった。

触媒の回収は次のように行った。まず、反応混合物をクロロホルムまたはクロロホルム/n-ヘキサン(1/1, v/v)で希釈した後、水洗した。水層を濃縮することで触媒を回収した[回収率Sc(OTf)₃:95%, Sc(NTf₂)₃:90%]。その触媒を用いて重縮合を再度試みたところ、未使用の触媒を用いた場合と比較して、遜色ない結果が得られた。

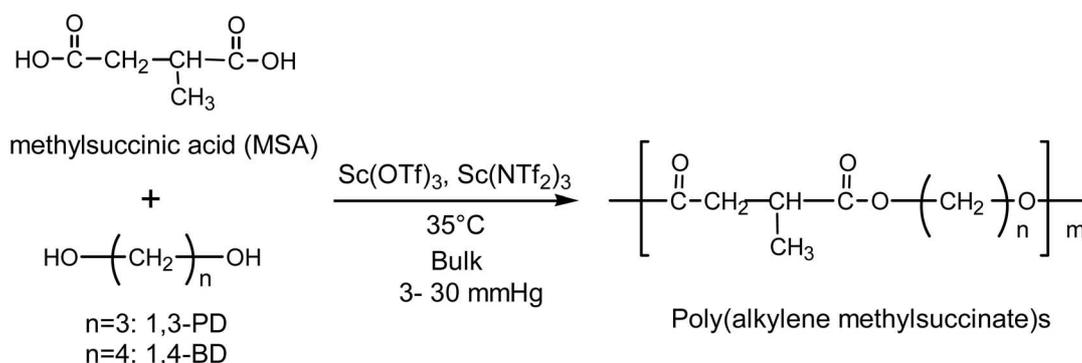


図1 室温でのジオールとジカルボン酸の脱水重縮合

上述のようにSc(OTf)₃やSc(NTf₂)₃を用いると、35℃で数平均分子量一万以上の脂肪族ポリエステルを得ることができる。しかしその長い反応時間や触媒量等の条件については課題が残されており検討が必要である。そこで、反応時間の短縮や触媒量の低減を目標として配位子や中心金属を変化させた希土類触媒について検討を行った⁵。まずスカンジウム触媒の配位子について検討を行い、トリフラートよりも電子吸引性基を有する配位子を選択した。それぞれパーフルオロアルキル鎖長の異なるスルホネート型のSc(OPf)₃とSc(ONf)₃、スルホンイミド型のSc(NNf₂)₃を合成した。またスカンジウム以外の希土類金属や、配位子を変化させたものを合成し、実際にラミネート接着剤に使用されている3-メチル-1, 5-ペンタンジオール(MPD)アジピン酸(AdA)を用いてそれぞれの重合活性を検討した(図2参照)。

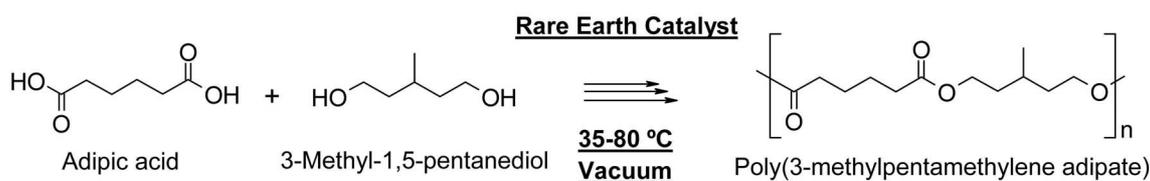
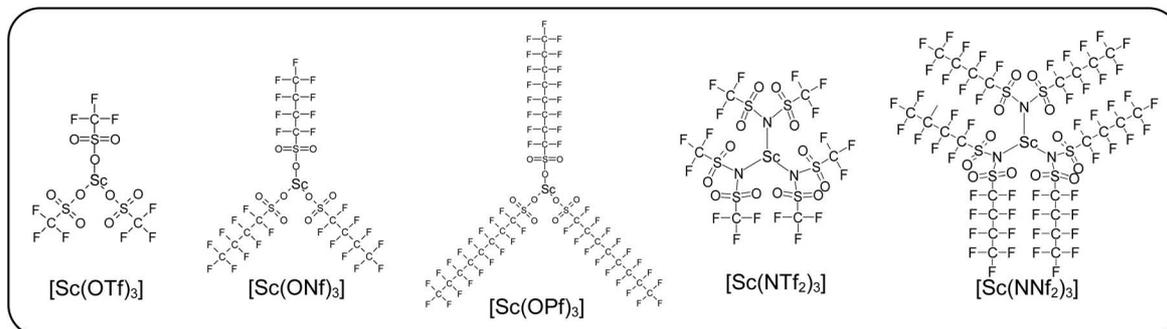


図2 重合触媒とポリエステル接着剤の合成

まずスカンジウム触媒の配位子を変化させ、MPDとAdAの重縮合について検討した(60°C)。トリフラート[Sc(OTf)₃]と比較するとスルホネート型配位子Sc(ONf)₃とSc(OPf)₃は同程度の重合活性であった。スルホンイミド型Sc(NNf₂)₃とSc(NTf₂)₃を使用した場合は低い触媒濃度(0.05mol%)で重縮合が可能となった。

表1 ポリエステル接着剤の合成

catalyst	mol%	time h	Yield ^d %	M _n ^e (crude) x 10 ³	M _w /M _n ^e
Sc(OTf) ₃	0.5	24	99	13.3	1.7 ₅
Sc(NTf ₂) ₃	0.05	12	99	12.0	1.7 ₉
	0.05	18	99	12.3	1.8 ₆
Sc(NNf ₂) ₃	0.1	12	99	13.2	2.0 ₃
	0.1	18	99	13.6	2.0 ₁
Tm(OTf) ₃	0.5	24	>99	8.3	1.9 ₇
Tm(NNf ₂) ₃	0.1	24	97	23.5	1.6 ₆

^a Adipic acid. ^b 3-Methyl-1,5-pentanediol. ^c All runs are performed by bulk condensation under reduced pressure (0.3-3.0 mmHg) at 60 °C. ^d Without reprecipitation. ^e Determined by SEC measurement in CHCl₃ relative to poly(styrene)s.

他の希土類トリフラートについても検討した結果、Sc(OTf)₃より到達分子量は大きくならなかったが、ランタニドの中でも特にツリウムトリフラート[Tm(OTf)₃]は高い活性を示し、数平均分子量8000程度のポリエステルを得た。さらに、配位子がスルホンイミド型の希土類触媒について検討すると、ツリウム触媒[Tm(NNf₂)₃]はスカンジウム触媒より高い活性を示すことがわかった。数平均

分子量が20000程度のポリエステルを60℃で合成することに成功した(表1参照)。この結果から、配位子だけでなく中心金属の重要性も示唆された。

3. ポリスチレン樹脂担持型スカンジウムトリフラート触媒(PS-Sc)を用いた脱水重縮合とε-カプロラク톤(CL)の開環重合^{6,7}

上述の洗浄による触媒回収では、手間がかかるとともに有機溶媒が水に混ざり回収効率や廃液処理の問題が残された。触媒の回収効率の向上および回収操作の簡便化を目指して、PS-Scを用いて同様の重縮合を行った。反応温度が高いほど分子量の大きいポリエステルが得られ120℃において、0.3mmHgの減圧下で、MSAと1,4-BDとの直接重縮合を72時間行うことにより、 M_n 1万以上のポリエステルを合成することができた。触媒の回収は、反応物をTHFに溶解し、ろ過することで容易に回収できた(回収率99%)。また、PS-Scを触媒に用いたCLの開環重合がリビング的に進行することを見出した⁶。さらに、その開環重合がイオン液体中でもこの固体触媒によってリビング的に進行し、セルロースの化学修飾にも展開できることを明らかにした⁷。

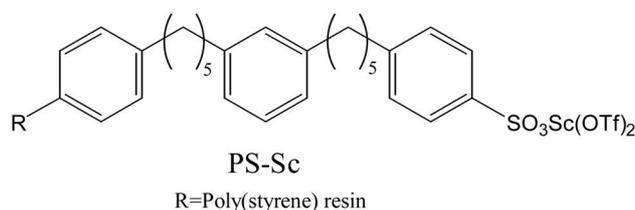


図3 ポリスチレン樹脂担持型スカンジウムトリフラート触媒(PS-Sc)

4. 官能基を有するモノマーの脱水重縮合

室温付近での重縮合システムを活用して、種々の官能基を有するモノマーの重縮合を検討した。イタコン酸やその異性体であるシトラコン酸(CA)は、発酵合成を経由して合成でき、その重合反応により主鎖およびその側鎖に二重結合を有するポリエステルを合成できる。Sc(OTf)₃を触媒に用いて、60℃でCAの重縮合を進行させると異性化やゲル化を併発することなく、主鎖に二重結合を有するポリエステル($M_n=1.41 \times 10^4$)が合成できた。

また、主鎖にハロゲンを導入したポリエステルの合成は、原子移動ラジカル重合(ATRP)の開始点となるなど種々の化学修飾を可能にし、生分解性ポリエステルと汎用高分子からなる複合接着剤の設計に有効である。しかし、ブロモコハク酸(BSA)とジオールとの重合は、高温では脱臭化水素反応が優先となる。40℃に下げて重合を行うと主鎖にハロゲンを導入したポリエステル ($M_n=6.7 \times 10^3$) が合成でき、ATRPにおける高分子開始剤として働いた。さらに、二級アルコールを有するジカルボン酸(リンゴ酸および酒石酸)とジオールの化学選択的脱水重縮合^{8,10}も可能になり、保護基を用いることなく側鎖に水酸基を有するポリエステルが合成できた。ポリ乳酸のような結晶性の高分子も本手法で直接重縮合(塊状および溶液)により合成できるようになった($M_n=7.0 \times 10^4$)¹¹。さらに、Sc(OTf)₃を触媒として、ジオールを開始剤に用いたCLの開環重合と得られたポリカプロラクトンジオールとジカルボン酸との脱水重縮合を“One-Pot Two-Stage”法で行い、セグメントブロックポリエステルへと誘導できた¹²。単一の触媒で連鎖重合と逐次重合を行った例は極めて少ない。

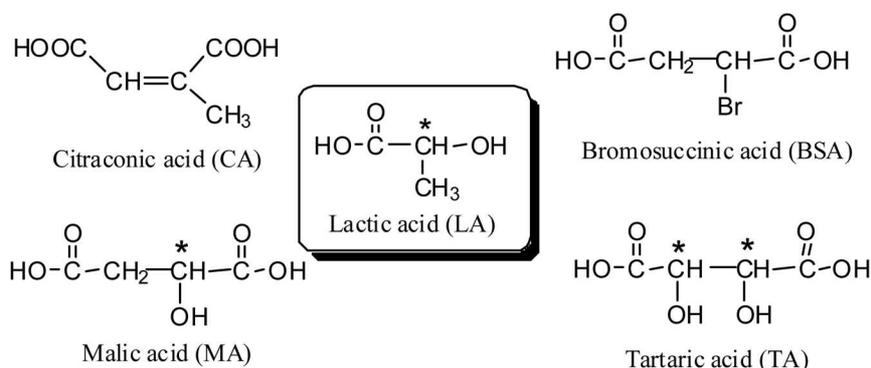


図4 ポリエステル合成に使用可能な官能基を有するモノマー

5. 水中でのエマルション脱水重縮合による脱水操作を必要としないポリエステル合成

希土類触媒がジカルボン酸とジオールとのエステル化反応を室温付近の温度で促進し、数平均分子量1万以上のポリエステルが合成できることを見出した。しかし、減圧操作により生成する水を除去することは従来の重縮合と同じく不可欠であった。そこで、コロイド系を活用したアルコールとカルボン酸の低分子エステル化反応¹³に着目し、脱水操作の必要のない重合系の構築を検討した。ポリエステルエマルションは、接着剤としての使用用途が広く本研究では、重合と同時にポリエステルエマルションが得られることになる。p-ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)を用いて、80℃、48時間水中で重縮合を行った。その結果、ドデカン二酸(DDA)と1,9-ノナンジオール(1,9-ND)の組み合わせでは、 $M_w=10100(M_w/M_n=2.0)$ のポリエステルが得られ、これは水中脱水重縮合で M_w 1万以上のポリエステルが合成された初めての例である。ルイス酸/界面活性剤一体型触媒、トリスドデシル硫酸スカンジウム[Sc(DS)₃]とトリスドデシル硫酸スカンジウム(収率：83%)も調製し、水中脱水重縮合を検討した。さらに、DDAと1,9-NDから得られたポリエステル($M_w=4500, M_w/M_n=2.2$)にヘキサメチレンジイソシアナートを末端の水酸基に対し2倍量添加したところそのSEC曲線は高分子量側へシフトし($M_w=11400, M_w/M_n=3.4$)、鎖延長反応が行えることも確認できた。

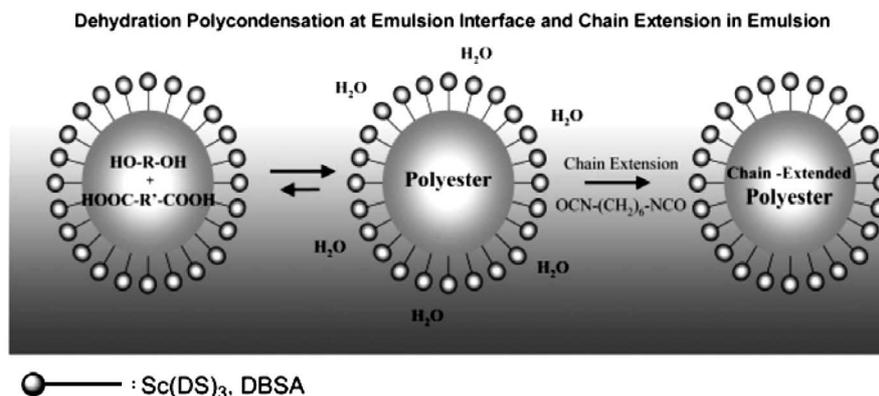


図5 水中でのエマルション脱水重縮合

6. “クリック反応”を活用した重付加反応によるポリエステル合成¹⁴

温和な条件下で進行するアジド基とアルキニル基による効率・選択的なクリック反応を積極的に活用することで、トリアゾール環を主鎖に有する“クリックポリエステル”の合成を検討した。Cu(I)触媒を用いたクリック重合により、トリアゾール環を高分子主鎖に導入することで熱的性質の向上を目指した。

メチルコハク酸と3-ブチン-1-オールをSc(OTf)₃を触媒とし40℃で反応させ、アルキニル基を両末端に有するbis(butynyl) methyl succinate(1)を合成した(収率:93%)。続いて1,4-ジブromoブタンとアジ化ナトリウムを室温で反応させ1,4-ジアジドブタン(2)を合成した(収率90%)。この両モノマーを等量仕込み、CuBr(1wt%)を触媒量加えDMF中で50℃、30時間重合させた。

SECにより測定した1と2からの重合体の数平均分子量(M_n)は 1.4×10^4 (M_w/M_n :2.4)であった。生成物は、THFおよびクロロホルムに難溶で、DMFおよびDMSOに可溶であり、脱水重縮合により調製したトリアゾール環を含まない非晶性ポリエステル[poly(octamethylene methylsuccinate): $M_n=2.2 \times 10^4$, $T_g=-53^\circ\text{C}$]と異なる溶解性を示した。

表2 “クリック反応”を活用した重付加反応によるポリエステル合成

run	dialkyne	diazide	yield (%)	$M_n^b \times 10^{-4}$	M_w/M_n^b	T_g^c (°C)	T_m^c (°C)
1			- ^{d)}	insoluble	insoluble	- ^{d)}	- ^{d)}
2			- ^{d)}	insoluble	insoluble	- ^{d)}	- ^{d)}
3			89	1.37	2.4 ₉	13	105
4			99	1.36	2.8 ₅	-11	50
5			99	3.41	3.6 ₄	12	81
6			64	4.63	2.6 ₃	51	137
7			70	0.84	1.7 ₀	29	N.D.
8			53	6.31	3.1 ₁	50	78
9			95	0.19	1.4 ₀	- ^{d)}	- ^{d)}
10			99	0.89	3.2 ₄	- ^{d)}	- ^{d)}
11			85	0.59	5.8 ₃	- ^{d)}	- ^{d)}

^{a)} All runs are performed in DMF ([dialkyne]₀=[diazide]₀=2.0 M), 50°C, 30h. ^{b)} Determined by SEC measurement in DMF relative to poly(styrene). ^{c)} T_m is measured by the first DSC scan at heating rate of 10°C/min. T_g by the second scan. ^{d)} Not determined.

また、ガラス転移温度($T_g=13^\circ\text{C}$)は 60°C も上昇し、融点も現れた($T_m=105^\circ\text{C}$)。脂肪族および芳香族の種々のモノマーを用いて重合を行い、得られた“クリックポリエステル”の構造と性質について偶奇効果など含めて考察した(表2)¹⁴。

6. おわりに

本研究を通じて、当研究室で研究してきた温和な条件下でのポリエステル合成法を駆使して、地球環境に配慮したポリエステル系接着剤やコーティング剤の設計・開発の可能性が見出された。今後は、社会のニーズに対応するため、触媒の高活性化や重合温度の低減といった条件の最適化および多種・多様なポリエステルを合成することが必要である。本研究機会をいただいた日比科学技術振興財団と研究をしていただいた名古屋工業大学 高須研究室の皆様へ深く感謝いたします。

参考文献

- [1] Kobayashi, S.; Uyama, H.; Kimura, S. *Chem. Rev.* 2001, 101, 3793-3818.
- [2] (a) Takasu, A.; Oishi, Y.; Iio, Y.; Inai, Y.; Hirabayashi, T. *Macromolecules* 2003, 36, 1772-1774. (b) 高須昭則、平林忠道、特開2003-306535.
- [3] Takasu, A.; Iio, Y.; Oishi, Y.; Narukawa, Y.; Hirabayashi, T. *Macromolecules* 2005, 38, 1048-1050.
- [4] Takasu, A.; Iio, Y.; Mimura, T.; Hirabayashi, T. *Polym. J.* 2005, 37, 946-953.
- [5] Takasu, A.; Makino, T. *Polym. Prepr. Jpn.* 2008, 57, 291.
- [6] Takasu, A.; Oshimura, M.; Hirabayashi, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2008, 46, 2300-2304.
- [7] Oshimura, M.; Takasu, A.; Nagata, K. *Macromolecules* 2009, 42, 3086-3091.
- [8] Takasu, A.; Shibata, Y.; Narukawa, Y.; Hirabayashi, T. *Macromolecules* 2007, 40, 151-153.
- [9] 高須昭則、*高分子論文集* 2007, 64, 504-515. [高分子科学・工学のニューウェーブ-2007-]
- [10] 高須昭則、*ケミカルエンジニアリング* 2007, 52, 758-767.
- [11] Takasu, A.; Narukawa, Y.; Hirabayashi, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, 5247-5253.
- [12] Takasu, A.; Tsuruta, H.; Narukawa, Y.; Shibata, Y.; Hirabayashi, T. *Macromolecules* 2008, 41, 4688-4693.
- [13] Manabe, K.; Sun, X.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 10101-10102.
- [14] Nagao, Y.; Takasu, A. *Macromolecular Rapid Communications* 2009, 30, 199-203.