テレフタル酸とエチレングリコールの反応における縮合平衡†

(昭和 40 年 3 月 20 日 受理)

須 本 操・長谷川 幸教*

テレフタル酸とエチレングリコールとから、直接ポリエチレンテレフタレートを作成する場合の、反応初期におけるエステル化の平衡関係についての知見を得ることを目的として研究した。

反応はすべて密閉系で行ない、カルボキシル基に対する水酸基のモル比 (G) を 1~10 とし、220~250°C の範囲で実験した。反応の経過は未反応カルボキシル基を定量することによって求めた。

その結果、見掛けの平衡定数 (K_e) として 1 前後の値が得られるが、 G が増すにつれて K_e は減少した。系内の分子種分布を求め、カルボキシル基と水の和が大きくなると K_e も大きくなることを推論した。従って、水の添加は K_e を大きくする。比較のため、他のカルボン酸およびアルコール類を用いて研究した結果、 K_e はアルコールの種類によって著しく影響されることを知った。一般にエステル化の反応熱は小さく、約 ± 1 kcal/mol が与えられた。

1 緒 論

通常、ポリエチレンテレフタレートの製造は、ジメチルテレフタレートとエチレングリコール (EG) との、いわゆるエステル交換法によって行なわれている。しかし、最近テレフタル酸 (TPA) の高純度のものが、工業的に製造されるようになったこと、ならびに一般的な製造技術の進歩等の結果、TPA と EG とから直接、良質のポリエチレンテレフタレートが製造できるようになった。

エステル交換法による場合の縮合平衡に関しては、Challa¹⁾ および著者²⁾ による報告があるが、TPA と EG の直接エステル化における場合については、一塩基酸と 1 価アルコールに関する結果とそれほど変わらないと考えられたためか、あるいは TPA の EG に対する難溶性のためか、とにかく、今のところその研究例を全くみない。

しかし、直接エステル化は、工業的に重要な意義を有しており、酢酸とエタノール³⁾ や各種カルボン酸とイソブチルアルコール⁴⁾ に関する従来の例では、温度等の反応条件が必ずしも著者らの要求するものと同じでなく、さらにカルボン酸やアルコールの種類等によって平衡定数が異なることは当然予想される。従って、TPA と EG の場合について、かなり幅広い条件のもとで詳しく研究したので、その結果について報告する。なお、考察の資料にするため、他のカルボン酸やアルコール類についても同時に研究した。

2 実験 方 法

2.1 試 料

TPA およびイソフタル酸は、それぞれのエステルを 3~5% の水酸化ナトリウム水溶液を用いて還流下に加水分解し、酢酸で中和したのち、十分水洗、乾燥したものをを用いた。その他は試薬特級のものをそのまま用いるか、常法によって精製したものをを用

いた。

2.2 実験方法

ガラス管 (内径 5~6 mm) の一方を小球状にふくらませてつくった容器に、それぞれの試料を入れ、溶封したのち、油浴中で加熱した。反応終了後は直ちに冷却し、破碎したのち分析に供した。

2.3 分 析

カルボキシル基を定量するに際し、反応内容物を一定量の水酸化ナトリウムの 0.1 N メタノール溶液の中に入れ、10~30 分間、室温でかきまぜ下に溶かした※¹⁾。このものに指示薬としてフェノールレッド※²⁾ を用い、酢酸の 0.1 N メタノール溶液を用いて過剰の水酸化ナトリウムを逆滴定によって求めた。また直接滴定の可能なものについては、直接滴定および EG の過ヨウ素酸法による分析を併用した。

3 実験 結 果

3.1 反応温度の影響

図 1 220~250°C における未反応カルボキシル基量と反応時間の関係
TPA:EG=1:3 (mol 比)

† 本報を「フタル酸類のポリエステルに関する研究 (第 6 報)」とする。

* Misao SUMOTO, Yukinori HASEGAWA 呉羽紡績株式会社高槻研究所：高槻市西天川。

1) G. Challa, *Rec. trav. chim.* 79, 90 (1960).

2) 須本, 工化 66, 1867 (1963) (第 5 報).

3) M. Berthelot, *Ann. chim. phys.* 65, 385 (1862); 66, 5 (1862); 68, 225 (1863).

4) B. N. Menshutkin et al., *Ann.* 195, 334 (1879); 197, 193 (1879); *Ber.* 42, 4020 (1909).

※¹⁾ 反応生成物が加水分解される可能性があるため、ビス (β -ヒドロキシエチル) テレフタレート、モノグリコールテレフタレート、およびそれらの混合物について空試験をしたが、この条件では無視しうることがわかった。ただし 1~2 時間では実験誤差内であるが、18 時間では 15~20% 程度の分解が認められた。

※²⁾ フェノールフタレインよりも終点が明確であったので、検量のうえ、このものをを用いた。

TPA と EG のモル比が 1:3 の場合において、反応温度を 220, 235 および 250°C としたときの未反応カルボキシル基量と、反応時間との関係を図 1 に示す。

図 1 において点線の部分 (33% 以上) は未溶解部分の存在することを示す。平衡におけるカルボキシル基量は、220~250°C の範囲ではほとんど差はみられない。ただ 250°C の場合は、反応時間を長くすると、カルボキシル基量が再び増加する傾向が認められる。

3.2 グリコール量の影響

反応温度を 235°C とし、TPA に対する EG のモル比を 1~10 とした場合の実験結果を図 2 に示す。

3.3 各種カルボン酸およびアルコール類の反応

G 値の小さいところは、反応系の組成の変化が激しいため、この部分の実験例に興味があるが、TPA-EG 系では均一系を得難いので、他のカルボン酸を用いた。さらに平衡値がカルボン酸、

表 1 各種カルボン酸とアルコール類との反応における G と平衡カルボキシル基量 (%) との関係

235°C, () は未溶解部分の存在を示す。G は最初用いた [OH]/[COOH] とする。

官能性	出発試料	G								
		0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	8.0	10.0
2-2	テレフタル酸 エチレングリコール	—	(56.5)	32.0	24.0	19.9	17.4	—	12.5	11.5
2-2	イソフタル酸 エチレングリコール	(66.1)	42.5	27.6	21.1	17.0	—	—	13.0	12.0
2-2	アジピン酸 エチレングリコール	(60.6)	42.7	26.5	20.0	16.0	—	—	9.5	—
2-1	イソフタル酸 n-ブタノール	(58.2)	30.1	14.2	—	7.6	—	—	—	—
1-1	安息香酸 n-ブタノール	55.43	29.1	12.5	—	6.4	—	—	4.4	—
1-2	安息香酸 エチレングリコール	—	39.0	26.0	—	16.0	—	12.2	11.0	—

アルコールの種類によって、どのように変化するか、また官能度との間に関係があるかなどを知るために、各種の組合せについて実験したので、その結果を表 1 に示す。

3.4 2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールを用いた場合

グリコール類のうち、とくに耐熱性の良好といわれている 2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール (ネオペンチルグリコール) を EG の代りに用い、TPA との反応を 250°C で行なった場合の結果を図 3 に示す。

図 3 には EG およびペンタメチレングリコールの場合の結果も同時に示したが、それらは G の種々な値において、いったん平衡に達したカルボキシル基量が、時間の経過とともに増大している。それに比べ、ネオペンチルグリコールの場合は、そのような異常現象は全くみられない。

3.5 水の影響

試料を溶封する前に水を添加した場合の結果を表 2 に示す。

表 2 TPA と EG の反応における水添加の影響 (235°C)

G	添加した水 TPA (mol 比)	COOH (%)		
		1 時間後	3 時間後	平衡時
3	0	49.5	27.5	24.0
	0.024	41.9	22.4	22.1
	0.052	44.0	23.1	23.0
	0.105	44.1	24.1	24.0
	0.265	43.0	25.7	25.0
	0.381	43.7	25.7	25.3
	0.661	46.0	28.4	26.5
	0.895	44.4	27.5	27.2
	1.042	49.8	31.1	30.2
	0	28.6	11.8	11.5
10	2.479	36.8	18.4	18.0
	2.981	32.5	20.0	19.0
	3.471	36.8	21.2	21.1

表 2 において、水を少量添加した方が、かえって反応速度も、平衡エステル化量も大きくなっていることが認められる。

水以外に、触媒として 2-tert-ブチルベンズ酸を、添加物として塩化カリウム等を少量加えた場合についても研究したが、いずれも平衡値にはほとんど影響はみられない。

4 実験結果の考察

4.1 平衡関係式

TPA と EG のエステル化反応を代表例にとり、このものを密閉系で加熱した場合の反応を次の形式で表わすことにする。

図 2 各種グリコール量における未反応カルボキシル基量と反応時間の関係
TPA と EG の反応, 235°C G=EG 単位/TPA 単位

図 3 ネオペンチルグリコールを用いた場合の未反応カルボキシル基量と反応時間の関係
○: TPA-EG (250°C)
×: TPA-ペンタメチレングリコール (235°C)
●: TPA-ネオペンチルグリコール (250°C)

上式の COOH , ω_{0-2} 等は, 最初 TPA 1 mol 用いたと仮定したときのモル数 (モル分率) で示す。EG を OH で示さず, 分子の形で示したのは, EG として, そのまま定量ができるからである。(1)~(3) 式において, 以前⁵⁾と同じく, それぞれの官能基の反応性は等しく, また一方の官能基が反応することによって, 他方の反応性は変化しないものと仮定する。

(1), (2) 式は本題の目的とする直接エステル化反応における平衡式であって, 平衡定数 (K_c) として (4) 式が与えられる。

$$K_c = \frac{k_c}{k_h} = \frac{(\omega_1)(\text{H}_2\text{O})}{2(\omega_0)(\text{COOH})} = \frac{2(\omega_2)(\text{H}_2\text{O})}{(\omega_1)(\text{COOH})} \quad (4)$$

(1)~(3) 式に示される反応において, (5)~(9) 式の関係が成立する。

$$(\text{COOH}) + 2\omega_2 + \omega_1 = 2 \quad (5)$$

$$(\text{COOH}) + (\text{H}_2\text{O}) = 2 \quad (6)$$

$$\omega_0 = G(1-p)^2 \quad (7)$$

$$\omega_1 = 2Gp(1-p) \quad (8)$$

$$\omega_2 = Gp^2 \quad (9)$$

ここに p は EG の水酸基の反応度である。 p と (COOH) , (H_2O) との関係は上式を整理して (10), (11) 式で与えられる。

$$(\text{COOH}) = 2(1-Gp) \quad (10)$$

$$(\text{H}_2\text{O}) = 2Gp \quad (11)$$

以上の関係を (4) 式に代入すると (12) 式となる。

$$K_c = \frac{Gp^2}{(1-p)(1-Gp)} \quad (12)$$

測定可能なものとして, (COOH) , ω_0 , (H_2O) 等があるが, それら相互の関係は (13) 式で示されるので, それぞれの場合に応じて, 技術的に最も容易なものを定量すればよい。

$$p = \frac{2 - (\text{COOH})}{2G} = 1 - \sqrt{\frac{\omega_0}{G}} = \frac{(\text{H}_2\text{O})}{2G} \quad (13)$$

4.2 K_c と G の関係

平衡定数 K_c は (12) 式より算出されるが, (12) 式における p を求めるために, 本研究ではほとんどの場合, COOH を定量し, (13) 式によりそれを求めた。表 1 に示した平衡カルボキシル基量 (%) より, (13) 式にある (COOH) を求めるために, 次の (14) 式を用いた。

$$(\text{COOH}) = 2 \cdot \text{COOH}(\%) / 100 \quad (14)$$

右辺の 2 は TPA を 1 mol 用いたと仮定したためである。一塩基酸や 1 価アルコールを用いたときも, G として (最初用いた水酸基)/(最初用いたカルボキシル基) のごとく定義を拡張すれば, すべて (14) 式で (COOH) を求める。このようにして求めた K_c と G の関係を図 4, 5 に示す。

図 4 にはカルボン酸として二塩基酸を用いた場合の結果を, 図 5 には一塩基酸のそれを示した。両図において, カルボン酸とアルコールのいずれの組合せにおいても, 平衡定数は一定とならず G の増加とともに減少していることがわかる。このような例は乳

図 4 二塩基酸を用いた場合の K_c と G の関係

() は未溶解部分の存在を示す。

×: TPA とネオペンチルグリコール(250℃) ○: イソフタル酸と EG(235℃)
○: イソフタル酸と *n*-ブタノール(235℃) ○: TPA と EG (235℃)
●: アジピン酸と EG (235℃)

図 5 一塩基酸を用いた場合の K_c と G の関係 (235℃)

●: 安息香酸と *n*-ブタノール ○: 乳酸とエタノール
○: 安息香酸と EG

酸とエタノールに関して, Troupe ら⁶⁾によって報告されており, 図 5 に点線として示した。従来, 酢酸とエタノールに関する Berthelot³⁾ の報告にみられるごとく, アルコール量を変えても一定 ($K_c=4$) であるとして理解されている。

また両図から, K_c の大きさはカルボン酸の種類よりもアルコールの種類によって著しく影響されるようである。すなわち, 水酸基の塩基度が大きいほど K_c が大きいという結果が得られている。

G が変わることによって, K_c が変わるという事実を考察するに際し, G の変化によって平衡時における各分子種の分布が, どのようになっているかを考えてみる。たとえば, 235℃ における TPA と EG に関する表 1 に掲げた値を (14) および (7)~(11) 式に代入し, それぞれの分子種の平衡モル数, 平衡収率, 平衡モル分率を図 6, 7, 8 に示す。

すなわち, 図 6 には TPA 1 mol (従って COOH は 2 mol) 用

5) 須本, 木藤, 井上, 高分子化学 15, 664 (1958); 須本, 井上, 同 17, 285 (1960); 文献 2),

6) R. A. Troupe, E. Dimilla., Ind. Eng. Chem. 49, 847 (1957).

図 6 各分子種の平衡モル数と G の関係
TPA と EG の反応 (235°C)

図 7 各分子種の平衡収率と G の関係
TPA と EG の反応 (235°C)

図 8 各分子種の平衡モル分率と G の関係
TPA と EG の反応 (235°C)

いたとしたときの各分子種のモル数(絶対値)と G の関係を、図 7 には図 6 の縦軸のモル数を百分率とし、それと G との関係を示した。従って図 7 の ω_0 , ω_1 , ω_2 は G を基準とし、 H_2O , $COOH$ は 2 を基準として収率 (%) で示した。しかし、いま、全反応系中における特定の基の濃度に着目する場合、図 6 の縦軸を書きかえ、全反応系中における個々の分子種のモル分率を求める必要がある。そのようにしたのが図 8 である。したがって図 8 において

は、任意の G における全分子種を総和すれば 100% になる。

エステル化平衡を左右する因子として、反応系の誘電的性質が考えられる。本反応においては、大きい効果を有するものとして $COOH$, H_2O 等が考えられるので、それらの和を破線で示した。この破線と図 4 および図 5 の各曲線と見比べると、極めて類似していることがわかる。すなわち、反応系の誘電率が減少すると K_e が小さくなることが考えられる。

もし、以上の考え方が正しいとすれば、反応系に最初から水を添加しておけば K_e は大きくなるはずである。表 2 における平衡時の $COOH$ (%) に基づいて K_e を算出し、これと水との関係を図 9 に示す。

図 9 K_e と平衡時における水のモル分率との関係
●: H_2O 添加, $G=3$ ○: H_2O 添加, $G=10$ ○: 無添加

もちろん、平衡定数の算出には添加した水の量を考えに入れなければならない。すなわち、(6) 式は (6') 式となる。

$$(COOH) + (H_2O) = 2 + \Delta \quad (6')$$

ただし $\Delta = H_2O/TPA$ (mol比)

(6') 式を用い、前述の (12) 式を求めたと同様にすれば、(12') 式が求まる。

$$K_e' = \frac{p(2Gp + \Delta)}{2(1-p)(1-Gp)} \quad (12')$$

図 9 における縦軸の K_e' はこのようにして求めたものである。さらに横軸は、表 2 の平衡時 $COOH$ (%) の値を用いて、(14), (13) および (11) 式から H_2O を求め、これに Δ を加えた値を全分子種に対するモル分率として表わしたものである。参考までに、図 2 の結果を用いて $G=2, 3, 4, 5$ および 8 における K_e も併記した。

以上のような取り扱いのもとに求めた K_e' (または K_e) と平衡時における水のモル分率の関係をみると、反応系の水分量が増すと平衡定数が大きくなるという結論が得られる。このことは先の図 8 における極性基濃度に関する考察と合致するものである。水の効果から考えて、厳密に言えば、エステル化反応は (1) ~ (2) 式のような簡単な化学量論的な形式で表わすことはできず、水が左辺においてカルボキシル基の解離に関与し、結果的には正反応に対してより有利に作用すると考えられる。

4.3 その他

本エステル化反応における反応熱はいずれも小さく、イソフタ

表 3 エステル化における反応熱, EG 使用, $G=2$

カルボン酸	反応温度(°C)	K_e	ΔH kcal/mol
テレフタル酸	220~250	1.09~1.10	≈ 0
イソフタル酸	190~235	1.35~1.33	≈ 0
アジピン酸	150~135	1.31~1.60(1.72)	1 (1.4)

ル酸または TPA と EG の場合はほとんど零であり、アジピン酸においてやや吸熱の値がえられる。その結果を表3に示す※3。

エステル化の反応熱は一般に小さく、たとえば、酢酸とエタノールに関する燃焼熱からの計算⁷⁾で 0.6 kcal/mol (吸) が得られ、アジピン酸または安息香酸と EG とのエステル化の場合⁸⁾、150～180°C の実験条件で、やはり 0.75～0.90 kcal/mol (吸) が得られている。エステル交換における反応熱⁹⁾も同様に小さい吸熱値が得られている。今回の場合も、発熱とも吸熱とも断じ難い。

比較的高温で EG をグリコール成分とした場合、他の直鎖状脂肪族グリコールの場合も同じであるが、図3に示したように、いったん平衡に達したカルボキシル基量が再び増大する。そこで末端の水酸基が、それに隣接するエステル基を立体障害のために攻撃し難く、しかもグリコール自身のβ位に水素を持っていないような、ネオペンチルグリコールを用いたところ、カルボキシル基の増加は認められなかった。EG のβ位の水素⁹⁾を問題にするほどの高温でもないから、上述の現象は、ヒドロキシエチル基のアルコール型水素のカルボニル攻撃によるところの、カルボキシル基とアルデヒドへの分解による、EG の消費と考えられる。

※3 温度が高くなると誘電率は小さくなるので、比較値として、高温側の K_c は小さく測定されていることが考えられる。

- 7) 千谷利三, “一般物理化学・上巻”, 内田老鶴圃 (昭 34) p. 340～343.
- 8) V. A. Myagkor, L. P. Repina, *Khim. Volokna* 3, 25 (1963).
- 9) エステルの熱分解機構に関する論文のうち、例えば G. G. Smith et al., *J. Org. Chem.* 28, 403 (1963); C. H. De Puy, R. W. King, *Chem. Rev.* 60, 431 (1960) 等を参照。

5 総 括

テレフタル酸とエチレングリコールの場合を中心に、直接エステル化反応における縮合平衡について研究した結果を、つぎのように要約する。

1) テレフタル酸とエチレングリコール 1 : 1～1 : 10 (mol) 比の 220～250°C における縮合の平衡定数として、1 前後の値が得られた。

2) 一般に、エステル化反応における平衡定数は、アルコール量の増すとともに減少する。

3) 反応系の誘電率が減少すると、平衡定数が小さくなるものと推論される。

4) 従って、水の添加は平衡定数を大きくする。

5) 一般に、平衡定数の大きさは、カルボン酸の種類よりも、アルコールの種類によって著しく影響される。すなわち、水酸基の塩基度がわずかに増加しても、平衡定数は著しく大きくなる。

6) 一般に、エステル化の反応熱は小さく、いずれも ± 1 kcal/mol 程度の値が得られた。

7) 比較的高温で長時間加熱を続けると、カルボキシル基量が増加する傾向がみられ、とくに直鎖状グリコールをグリコール成分に用いた場合に認められる。

(昭和 39 年 6 月 7 日, 高分子学会第 13 回年次大会講演)

本研究を行なうにあたり、終始御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学理学部 村橋俊介教授、同基礎工学部 結城平明教授に感謝いたします。さらに実験に協力された谷田 治君、御指導をいただくと同時に、発表を許可されました当研究所第 4 兼第 3 部長長井栄一博士ならびに専務取締役小畑重一研究所長に感謝申し上げます。