

## SBS三元ブロック共重合体のカルボキシル化反応

清水 研一\* 上野 博志\* 篠田 勉\*\*

## Hydrocarboxylation of SBS Triblock Copolymer

Kenichi Shimizu\*, Hiroshi Ueno\*, Tsutomu Shinoda\*\*

キーワード: カルボキシル化, SBS, ブロック共重合体

Keywords: Hydrocarboxylation, SBS, Block copolymer

## 1. はじめに

SBS (ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体) はポリスチレンが凝集して物理的架橋点を形成し, ポリブタジエンが常温でゴムの特性を示す熱可塑性エラストマーである。SBS のモノマー配列を保持したまま, ポリスチレンに化学的変化を与えずにポリブタジエンのみにカルボキシル基を付加できれば, 熱成形が可能で高度な吸水性をもち, かつ吸水しても水に溶解しない新しい高分子材料が得られる。

ポリブタジエンを高度にカルボキシル化するためには, 主鎖に存在する二重結合にカルボキシル基を付加する必要がある。こうした反応には, 一酸化炭素 (CO) と水 (H<sub>2</sub>O) の存在下で塩化パラジウム (II) (PdCl<sub>2</sub>) をワッカー条件下で触媒として用いる方法<sup>(1)</sup>がある。Narayanan らはこの方法をポリブタジエンに適用し主鎖の二重結合にカルボキシル基を付加することに成功している<sup>(2)</sup>。しかしながら, Gong らが高分子量のポリブタジエンに適用しメタノール/アセトンにより生成物を沈殿させて単離することを試みたところ, 精製中にゲル化が起こりカルボキシル化したポリブタジエンを単離できないと報告している<sup>(3)</sup>。

我々は, この方法を SBS に適用し, 反応条件と精製方法を最適化することによりポリスチレンには化学的変化を与えずに, ポリブタジエンのみにカルボキシル基を付加させた生成物を単離することに成功したので報告する。

## 2. 実験方法

CO をバブリングしたテトラヒドロフラン(THF)30ml 中に PdCl<sub>2</sub>, 塩化銅(II) (CuCl<sub>2</sub>), 35%塩酸 (HCl) および H<sub>2</sub>O を溶解し, SBS (Kraton D 1155) の 5%THF 溶液を 10ml 加えた後, 酸素 (O<sub>2</sub>) をバブリングしながらマグネティックスターラーでかくはんして反応を行った。検討した主な反応条件を表 1 に示した。所定時間反応後, 溶液と等量の 6mol/l 塩酸水溶液を加え, 沈殿物をテトラヒドロフランに溶解し

\* 材料グループ

\*\* 都市の安全安心技術開発プロジェクト

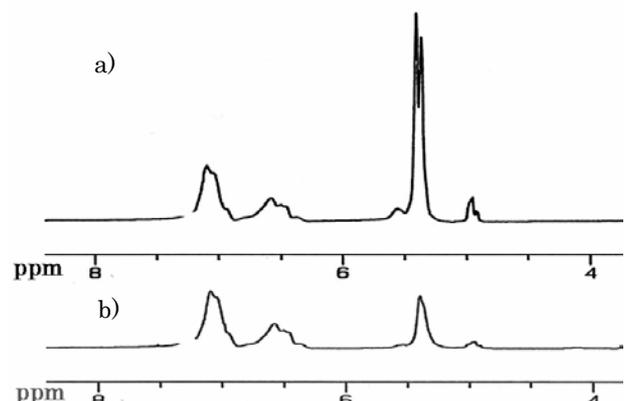
た。この操作を都合 2 度行った後, THF を揮発させて反応生成物を得た。この反応生成物についてフーリエ変換赤外線分光(FT-IR)スペクトルおよび核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定を行った。

表 1. カルボキシル化反応条件

番号	THF (ml)	SBS (g)	CO (ml/min)	H <sub>2</sub> O (ml)	O <sub>2</sub> (ml/min)	PdCl <sub>2</sub> (g)	CuCl <sub>2</sub> (g)	HCl (ml)	温度 (°C)
No.1	40	0.5	15	1	15	0.13	0.26	1	30
No.2	40	0.5	15	1	15	0.13	0.26	1	17
No.3	40	0.5	15	1	15	0.13	0.26	0.2	30
No.4	40	0.5	15	1	15	0.014	0.028	1	30
No.5	40	0.5	15	1	0	0.13	0	1	30
No.6	40	0.5	15	0	15	0.13	0.26	1	30
No.7	40	0.5	15	0.5	15	0.13	0.26	1	30
No.8	40	0.2	15	1	15	0.13	0.26	1	30

## 3. 結果と考察

Narayanan らやGong らがポリブタジエンのカルボキシル化に適用した反応条件は表 1 の No.1 のようなものである。この条件で 16 時間反応させた生成物と SBS の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 1 に示した。両者を比較すると, 6.5~7.5ppm のベンゼン環のプロトンによるシグナルには変化がなく, 5~6ppm のオレフィンのプロトンによるシグナルのみ減少する。このことから, ポリスチレン鎖には化学的変化を与えず, 反応はブタジエンの二重結合への付加反応によっていると考えられる。

図 1. <sup>1</sup>H-NMR スペクトル

a): SBS, b): 反応生成物.

図2にはこの条件による反応生成物の FT-IR スペクトルを、また、図3には反応生成物の THF 溶液を 6mol/l の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液で処理して得られた固形分の FT-IR スペクトルを示した。図2に示すように反応生成物の FT-IR スペクトルには、1700~1800 $\text{cm}^{-1}$  にカルボニル基に基づく3つのピークと 3000 $\text{cm}^{-1}$  付近の水酸基に基づくブロードなピークが顕著に観測された。また、NaOH 水溶液で処理した反応生成物の FT-IR スペクトルでは、1705 $\text{cm}^{-1}$  と 1795 $\text{cm}^{-1}$  のピークは消失したが、1735 $\text{cm}^{-1}$  のピークには変化がなかった。こうしたことから、反応生成物にはカルボン酸が導入されているが、副反応としてエステル化反応もしくはケトン化反応も起こっていると考えられる。

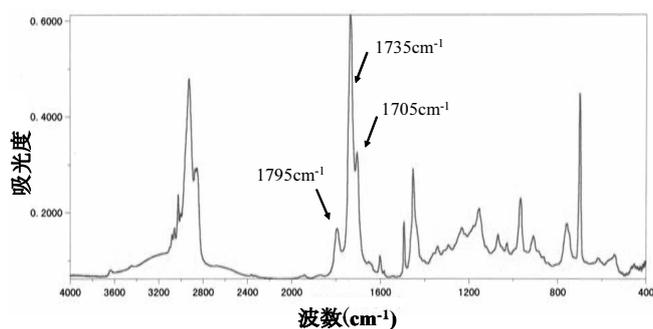


図2. 反応条件 No. 1 による生成物の FT-IR スペクトル

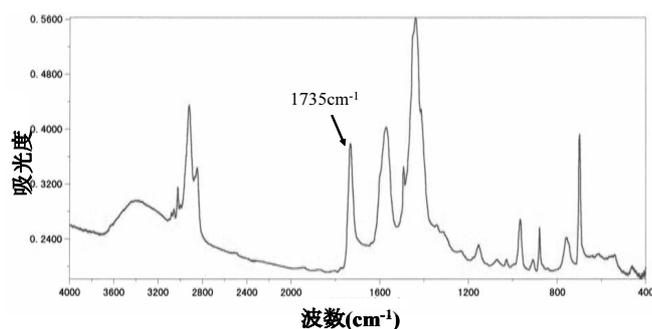


図3. NaOH 水溶液で処理した生成物の FT-IR スペクトル

こうした副反応は、吸水性や熱可塑性などの有用な特性を阻害すると考えられるため、副反応を抑えた生成物を得る必要がある。そこで、表1の No.2 から No.8 の条件により反応を試み、FT-IR スペクトルの 1700~1800 $\text{cm}^{-1}$  のピークの相対強度から副反応を抑えるための反応条件を定性的に検討した。No.1 より反応温度を低くした No.2 や触媒として作用する PdCl<sub>2</sub> と CuCl<sub>2</sub> を少なくした No.4 では、カルボニルの導入量が低下するのみで、副反応を抑えるためには効果的ではなかった。反応開始剤的な役割をすると考えられる HCl を少なくした No.3 や SBS の濃度を低くした No.8 では、No.1 の場合と比較して生成物に何ら影響はなかった。また、PdCl<sub>2</sub> が還元して生じる Pd を酸化し、触媒として循環させる役割を果たしている CuCl<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> を加えなかった場合には副反応のみ起こった。

No.6 および No.7 の反応条件により得られた生成物の

FT-IR スペクトルを No.1 のスペクトルとともに図4に示した。図から明らかに H<sub>2</sub>O の添加量の減少にしたがって 1705 $\text{cm}^{-1}$  のピークに対して 1735 $\text{cm}^{-1}$  のピークは減少した。H<sub>2</sub>O はカルボキシル基を構成する原料となるため反応系中からすべて取り除くことはできない。しかしながら、この反応条件では塩酸中に含まれる H<sub>2</sub>O により原料が供給されており、カルボキシル基が付加されることに矛盾はない。

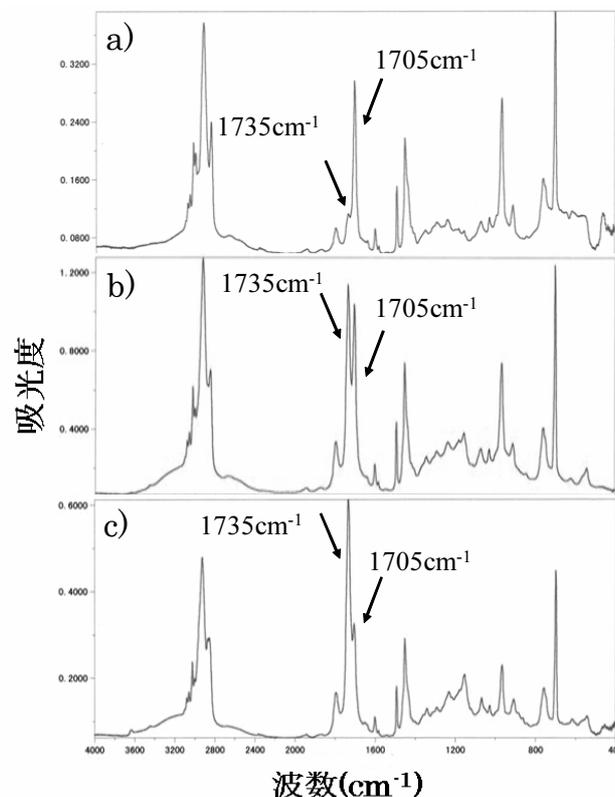


図4. 反応時の H<sub>2</sub>O 添加量による FT-IR スペクトルの差違  
H<sub>2</sub>O 添加量 a):0ml, b):0.5ml, c):1ml.

#### 4. まとめ

PdCl<sub>2</sub> を触媒とする二重結合のカルボキシル化反応を SBS に適用し、ブタジエンのみがカルボキシル化された生成物を得た。また、副反応を抑えるためには反応系内の H<sub>2</sub>O の量を最小限度に保つことが有効であることを見いだした。

(平成 18 年 10 月 24 日受付, 平成 18 年 11 月 24 日再受付)

#### 文 献

- (1) H. Alper, J. B. Woell, B. Despeyroux and D. J. H. Smith: "The Regiospecific Palladium Catalysed Hydrocarboxylation of Alkenes under Mild Conditions", J. Chem. Soc., chem. Commun, p.1270 (1980)
- (2) P. Narayanan, B. Kaye and D. J. Cole-Hamilton: "Polycarboxylic Acids via Catalytic Hydrocarboxylation of Polybutadienes", J. Mater. Chem., Vol.3, No.1, p.19 (1993)
- (3) L. Gong, R. P. Wool, A. D. Friend and K. Goranov: "Synthesis and Characterization of High Molecular weight Carboxyl Terminated Polybutadiene", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., Vol.37, p.3129 (1999)