

Pd 触媒を用いた SBS のカルボキシル化反応

清水研一*1)、篠田 勉*2)、上野博志*1)

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鎖のみにイオン性官能基を付加できれば、吸水性やイオン伝導性を持つ熱成形可能な新しい高分子材料が得られる。

2. 実験方法

一酸化炭素をバブリングしたテトラヒドロフラン (THF) 中に塩化パラジウム ()、塩化銅 ()、35% 塩酸および水を溶解し、SBS の THF 溶液を加えた後、 O_2 をバブリングしながらマグネティックスターでかくはんして反応を行った。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。

3. 結果と考察

図 1 に示した SBS と反応生成物の NMR スペクトルを比較すると低磁場側のスチレンに由来するピークは変化がないのに対して、高磁場側のブタジエンに由来するピークは大きく減少し、反応がブタジエンのみに起こっていると考えられる。図 2 に示すように反応生成物の FT-IR スペクトルには、 $1700 \sim 1800\text{cm}^{-1}$ にカルボニル基に基づく 3 つのピークが、また 3000cm^{-1} 付近には水酸基に基づくブロードなピークが観測された。また、反応生成物の

THF 溶液を 6mol/l の水酸化ナトリウム水溶液で処理し、固形分の FT-IR スペクトルを測定すると 1705cm^{-1} と 1795cm^{-1} のピークは消失することからそれぞれ、カルボン酸、カルボン酸無水物に由来するピークと考えられた。しかし、 1735cm^{-1} のピークには変化がなく、エステル化もしくはケトン化が副反応として起こっていると考えられた。さまざまな反応条件を検討した結果、原料として添加する水の量を減らしたときに最も副反応が起こりにくくなることが分かった。

4. まとめ

塩化パラジウム () を常温・常圧で触媒として用いるポリブタジエンのカルボキシル化反応を SBS に適用した結果、ポリスチレン鎖には化学的変化を与えずにポリブタジエン鎖のみにカルボキシル基を導入することができた。

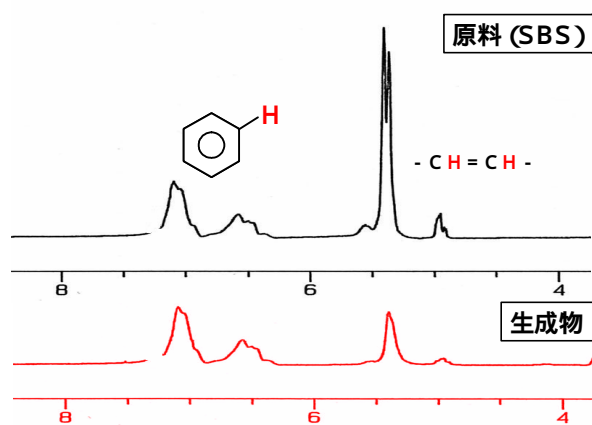


図 1 SBS および反応生成物の NMR スペクトル

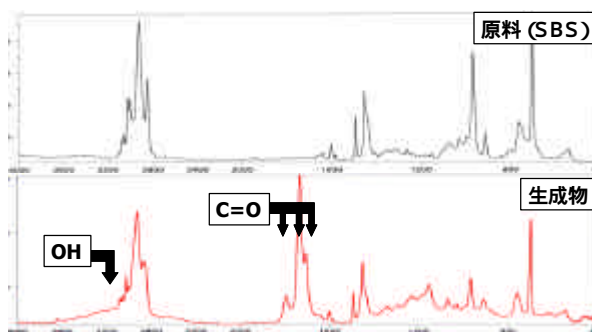


図 2 SBS および反応生成物の FT-IR スペクトル

*1) 材料グループ、*2) 都市の安全安心技術開発プロジェクト