1,1-ジフェニルエチレン誘導体を用いた
マルチファンクショナルSBRの合成林 真弓*¹・稲垣 勝成*¹・今井 昭夫*¹・平尾 明*²

Synthesis of Multi-Functional SBR by Using 1,1-Diphenylethylene Derivative

Mayumi HAYASHI¹, Katsunari INAGAKI¹, Akio IMAI¹, and Akira HIRAO² (¹ Petrochemicals Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd., 2-1 Kitasode, Sodegaura, Chiba 299-0295, Japan ² Polymeric and Organic Materials Department, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ohokayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Much attention has been paid to the end-functionalized solution styrene-butadiene rubber (S-SBR) for the purpose of improving the interaction between the polymer and silica filler. Recently, we have been developing a new one-step methodology based on living anionic polymerization and 1,1-diphenylethylene chemistry for synthesizing well-defined functionalized SBR with dimethylamino groups at both chain ends. This one-step methodology involves living anionic copolymerization of styrene and butadiene by treating with functionalized initiator synthesized from two equivalent of dimethylamino-functionalized DPE with sec-BuLi. The resulting copolymers were characterized by GPC, SLS, NMR, titration, and polymer reactions to show the expected chain-end-functionalized structures. As an extension of this methodology, a more complex multi-functionalized SBR with three dimethylamino groups at both chain ends and in chain could be successfully synthesized by treating with functionalized initiator synthesized from three equivalent of the DPE with sec-BuLi.

(Received on June 30, 2004)

(Accepted on January 20, 2005)

Key Words : SBR, Styrene-butadiene rubber, Living anionic polymerization, Functionalized polymer, Multi-functionalized polymer, Dimethylamino group.

1. 緒 言

エコカー時代を迎えた昨今、シリカ配合タイヤへの省燃費性の期待と要求は年々高まっている。これに応える方法の一つとして一般的なのが、原料であるSBRの末端変性である。アニオン重合により合成されるSBRの重合停止末端を水酸基、アミノ基、エポキシ基などの官能基で変性し、シリカの分散状態を向上させることで、高い省燃費性を実現させようという方法である¹⁾。しかし最近の省燃費性の要求は、もはやSBRの重合停止末端への一般的な官能基導入では達成し得ない領域にまで及んできつつあり、SBRの両末端を変性するなど、ポリマー鎖に導入する官能基の個数を増やす動きがある²⁾。

そこで我々は、重合停止末端だけでなく鎖中も含めた複数の箇所に複数の官能基を導入した新しい多官能基化ポリマー(マルチファンクショナルポリマー)の合成法開発に

取り組んでいる。マルチファンクショナルポリマーは、官能基の種類や個数、導入位置(官能基間の長さ)などを選ぶことで、Fig. 1に示した例をはじめとする無限の種類をデザインすることができるため、その性能と可能性には期待がもたれている。しかし反面、各々に対する分子設計には、制御しなければならない要素が膨大にあるため、マルチファンクショナルポリマーの合成は非常に困難であるとされてきた。実際、わずかにある報告例では複数の煩雑な工程を経てマルチファンクショナルポリマーを合成している³⁾。我々は最近になって、1,1-ジフェニルエチレン(DPE)誘導体に注目し、これを用いることで、1ステッ

(F) (F') : Functional Group

Fig. 1 Various multi-functional polymers.

*¹住友化学(株) 石油化学品研究所(〒299-0295 千葉県袖ヶ浦市北袖2-1)

*²東京工業大学大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)

で両末端変性ポリマーを合成することに成功した。そこで、さらにこの方法を応用することで、マルチファンクショナルポリマーを極めて簡便に合成できる方法を検討した。その結果について報告する。

DPE誘導体はその立体および電子的な影響により、単独重合性を有しないこと、すなわち低分子や高分子のカルバニオンと定量的に1:1反応し、結合と同時に新しいDPE型のアニオンを生成することが知られている⁴⁾。この特異な性質を利用して、アクロン大学のQuirk教授ら⁵⁾は様々な末端変性ポリマーを合成している。具体的にはScheme 1に示すように、官能基を有するDPE誘導体と*sec*-BuLiなどのアルキルリチウムから合成した開始剤を用いて重合を行うことで、重合開始末端に官能基を有するポリマーを合成している(Method A)。またアニオンリビングポリマーと官能基を有するDPE誘導体を反応させることで、重合停止末端に官能基を有するポリマーを合成している(Method B)。従って原理的にはこれらの方法、す

なわち官能基を有するDPE型アニオンからの重合(Method A)と、官能基を有するDPE誘導体による末端変性(同時にDPE型アニオンが生成する)(Method B)を繰り返し行えば、ポリマーの末端や鎖中の複数の箇所に官能基が導入されたマルチファンクショナルポリマーを合成することができる。しかしながら、この方法では操作が煩雑である上に、各工程においてアニオンに対して厳密に1.0当量のDPE誘導体を用いる必要があるため、各箇所に定量的に官能基が導入されたマルチファンクショナルポリマーを精密に合成することは難しい。もしわずかでもDPE誘導体を多く用いれば、共重合により予定以上の官能基が導入されてしまうし、一方わずかでもDPE誘導体を少なく用いれば、官能基の導入率が低くなってしまうことが予想されるからである(Scheme 2)。

我々の合成方法では始めの開始剤合成時に、鎖中に導入したい個数当量のDPE誘導体を用いておくことが上記の合成法とは大きく異なる。このため、各過程において厳密

Scheme 1

Scheme 2

な量比に注意する必要がない。またMethod Bはスチレンおよびブタジエンモノマーが完全に消費されると共に自動的に反応進行するため、わざわざ操作を行う必要がなく、非常に簡便にかつ精密に、希望の個数の官能基を任意の位置に有するマルチファンクショナルポリマーを合成することができる。

なお、この研究は第16回エラストマー討論会の若手発表の部において優秀賞を受賞したものである。

2. 実 験

2.1 試薬

1-(4-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレン(1)の合成に用いた4-ジメチルアミノベンゾフェノンはアルドリッチ社製のものをそのまま用いた。ポリマー合成に用いたスチレンモノマーおよびブタジエンモノマー、ヘキサン、テトラヒドロフラン(THF)、1,2-ジメトキシエタンは既報⁶⁾に従い、市販品をアニオン重合用に精製して用いた。*sec*-ブチルリチウム(*sec*-BuLi: 1.0 Mシクロヘキサン溶液)およびシクロヘキサン(脱水)は関東化学(株)製の試薬をそのまま用いた。

2.2 合成法

2.2.1 1-(4-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレン(1)の合成

既報⁷⁾に従い、4-ジメチルアミノベンゾフェノンからWittig反応により合成し、トルエンを用いたシリカゲルカラム精製を行うことで得た。

2.2.2 両末端ジメチルアミノ基変性SBRの1ステップ合成

官能基化アニオン開始剤はシクロヘキサン(7.0cm³)中、窒素雰囲気、1(5.25mmol)に*sec*-BuLi(2.50cm³, 2.50mmol)を添加し、25℃で30分間反応させることにより合成した。

スチレン-ブタジエンの共重合は、窒素雰囲気、ヘキサン(3500cm³)中、65℃で、5Lオートクレーブを用いて行った。まずモノマー量の40wt%に相当するスチレンモノマー(58g, 558mmol)とブタジエンモノマー(142g, 2630mmol)、THF(15.2cm³)および1,2-ジメトキシエタン(1.0cm³)をオートクレーブに秤り取り、次いで上記で得られた開始剤を全量添加して重合を開始した。重合は開始剤添加と共に速やかに開始したことを、発熱量より確認した。この時点からさらに、残りの60wt%に相当するスチレンモノマー(87g, 837mmol)とブタジエンモノマー(213g, 3944mmol)をそれぞれ1時間および1.5時間かけて添加した。より理想的なランダム共重合体を得るために、60wt%に相当するモノマーを連続添加しながら重合を行い、さらにスチレンに比較して反応性の高いブタジエンモノマーの添加時間を0.5時間長く設定した。

ブタジエンモノマー添加終了後、GCにより重合溶液を分析し、系内にスチレンモノマーが残存していないことを確認した。さらに30分攪拌を行うと、系はDPE型アニオンに起因すると考えられるオレンジ色を呈してきた。さらに1時間攪拌後、反応をメタノール(MeOH)で停止した。ポリマーはMeOH中に沈殿させて精製し、55℃で12時間真空乾燥した。

2.2.3 ジメチルアミノ基含有マルチファンクショナルSBRの合成

官能基化アニオン開始剤はシクロヘキサン(7.0cm³)中、窒素雰囲気、1(7.75mmol)に*sec*-BuLi(2.50cm³, 2.50mmol)を添加し、25℃で30分間反応させることにより合成した。

スチレン-ブタジエンの共重合は2段階に分けて行った。1段階目では上記開始剤を用いて2-2-2と同様にランダム共重合を行ったが、モノマーの連続添加量のみ全体の30wt%に相当するスチレン43.5g(418mmol)、ブタジエン106.5g(1972mmol)に変更した。ブタジエン添加終了後、GCにより重合溶液を分析し、系内にスチレンモノマーが残存していないことを確認した。さらに1.5時間攪拌し、系が濃いオレンジ色を呈したのを確認後、2段階目の重合を開始した。今回も1段階目と同量の30wt%に相当するモノマー(スチレン43.5g(418mmol)、ブタジエン106.5g(1972mmol))をスチレン1時間、ブタジエン1.5時間かけて添加し、ランダム共重合を行った。ブタジエン添加終了後、GCにより重合溶液を分析し、系内にスチレンモノマーが残存していないことを確認した。さらに1.5時間攪拌して系が濃いオレンジ色を呈したのを確認した。反応はMeOHで停止した。ポリマーはMeOH中に沈殿させて精製し、55℃で12時間真空乾燥した。

2.3 各種測定

重合溶液のスチレンモノマー残存量は島津製作所製GC17A-FIDにより確認した。

得られたポリマーはGPCから分子量分布を、SLSから絶対分子量を、¹H NMRおよび滴定からジメチルアミノ基の導入率を求めた。GPCはTHF中TOSOH HLC8020(UV254nm)を用いて、SLSはTHF中でOtsuka Electronics SLS-600R(He-Ne laser 633nm)を用いて、NMRはJEOL製270MHzを用いてCDCl₃中で測定した。内部標準には安息香酸メチルを用いた。滴定は既報⁸⁾に従って行った。またブタジエン部のビニル構造含有量はPERKIN ELMER FT-IR Spectrometer 1720Xにより測定し、得られたデータから算出した。

3. 結果と考察

3.1 両末端ジメチルアミノ基変性SBRの1ステップ合成

今回開発した、両末端をジメチルアミノ基で変性したSBRの新しい合成方法をScheme 3に示す。まず $sec\text{-BuLi}$ と1とを用いてジメチルアミノ基を有するDPE型官能基化開始剤を合成した。この時1は、通例ならば1.0等量を用いるべきであるが、今回の方法では2.1等量を用いた。緒言に述べたように $sec\text{-BuLi}$ と1は1:1反応するので、反応に関与しない残りの1.1等量の1は系内に残存していることになる。この開始剤溶液を用いてスチレンとブタジエンの共重合をヘキサン中、65℃において、窒素雰囲気で行った。開始剤のDPE型アニオン特有のオレンジ色は、重合開始と共にブタジエンアニオンの薄い黄色に変わり、この色は重合終了時まで変化しなかった。モノマーとして用いたスチレンと1,3-ブタジエンの量比は約30:70と1,3-ブタジエンが多いため、またスチレンアニオンとブタジエンの反応が非常に早いため、ブタジエンアニオンの色が優先して観察されたものと考えられる。重合終了後も攪拌を続けたところ、時間の経過とともに系は徐々にオレンジ色を呈し、30分後には再びDPE型アニオン特有の濃いオレンジ色へと変化した。この観察結果から、スチレンとブタジエンのランダム共重合を行ったこの系では、

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of functionalized SBR with dimethylamino groups at both chain ends.

Scheme 2に示すようなDPEの共重合は起きず、開始剤合成に関わらなかった1.1等量の1は重合中、系内に安定に存在し、Scheme 3に示すように重合の終了とともにポリマー末端アニオンと徐々に反応してくることが強く示唆された。したがって、特別な変性操作なしに両末端をジメチルアミノ基で変性したSBRが1ステップで合成できたと考えられる。

得られたポリマーをMeOHで精製し、 ^1H -NMR (Fig. 2)を測定したところ、ジメチルアミノ基のメチルプロトン(2.90ppm)が観察された。内部標準に安息香酸メチル(3.90ppm)を用いることにより、ジメチルアミノ基の導入率は2.0個と定量的であることを確かめた。

Fig. 3 ^1H NMR spectra of the resulting polymer mixtures after the polymerization (1) and after allowing to stand for additional 30 min.

Scheme 3

また各工程における、MeOH精製前の重合混合物についても ^1H -NMRによる解析を試みたところ、重合終了直後、系が薄い黄色を呈していた段階でサンプリングしたポリマーの ^1H -NMR (Fig.3(1))には1のジメチルアミノ基のメチルプロトン(2.97ppm)が観察され、系内には未反応の1が存在していることが明らかになった。また、1とポリマー中に導入されたジメチルアミノ基のメチルプロトンとの面積比は1.1:1.0と計算され、開始剤合成時に過剰に用いた1.1等量の1が確かに系内に安定に存在していることも明らかになった。その後30分攪拌して、濃いオレンジ色を呈した段階でサンプリングしたポリマーの ^1H -NMR (Fig.3(2))には、1のジメチルアミノ基のメチルプロトンはごく少量しか観察されなかった代わりに、ポリマー中に導入されたジメチルアミノ基のメチルプロトンが増大していた。2つのピークの面積比は0.1:2.0となり、2.0個のジメチルアミノ基がポリマー中に導入されたことが裏付けられた。また予想通り、1のピークはポリマーをMeOHで精製することで、完全に消失した。したがって、重合終了直後には系内に安定に存在していた1.1等量の1が30分の時間の経過とともに、徐々にポリマー末端アニオンと反応して、定量的にジメチルアミノ基が導入されたことが確認できた。

得られたポリマーのGPCチャート (Fig.4)は、対称性の良い単峰性のピークを示し、分子量分布は1.08と狭い。SLSから求めた分子量は205000であり、これを用いて算出した滴定によるジメチルアミノ基の導入率は2.0個(100%)となった。予想通りに1ステップ法によりポリマ

Fig. 4 GPC trace of functionalized SBR with dimethylamino groups at both chain ends.

ーの両末端にジメチルアミノを導入できたことが明らかになった。結果をTable 1にまとめて示す。

さらに合成されたポリマー鎖末端が、DPE型のアニオンになっていることを裏付けるために、得られたポリマーアニオンとモルホリノ基を有するDPE, 1-(4-モルホリノ)-1-フェニルエチレン(2)とのモデル反応を試みた。このモデル反応は、先に述べたDPEが単独重合性をもたないことを利用しており、予想通りにポリマー末端と1が完全に反応してDPE型アニオンが生成していれば、ポリマーと2は反応しないことになる。一方、仮に今回の1ステップ合成法によるジメチルアミノ基の導入率が若干でも低ければ、ポリマー中にモルホリノ基が導入されてしまう。モデル反応後に得られたポリマーの ^1H -NMRからは、モルホリノ基に起因するピーク(3.10ppmおよび4.20ppm)は全く観察されず、1ステップ法により得られるポリマーは両末端に定量的にジメチルアミノが導入され、DPE型のアニオンが生成していることが確認された。

ところで過去の研究例からは、スチレンのアニオンは炭化水素溶媒中で、DPEと反応することが知られているが、ブタジエンやイソプレン由来のアニオンとの反応は、極めて遅いか、ほとんど反応しないことが報告されている⁴⁾。一方、数当量のTHFなどのエーテル系の極性溶媒を添加することで、ゆっくりではあるが反応が進行することも以前より知られている⁴⁾。このようにDPEとポリマーアニオンの反応は、ポリマーアニオンの種類および溶媒の極性をはじめとする反応条件に大きく影響されることがわかっている。

今回用いた重合系には、スチレン、ブタジエン、ジメチルアミノ置換DPE誘導体の3種類が共存しており、また系中には少量のエーテル(THFおよび1,2-ジメトキシエタン)を添加している。重合中の系の色は既に述べたように、重合の開始から終了まで一貫して、ブタジエンアニオンの薄い黄色であり、スチレンアニオンやDPEアニオンに起因するオレンジ色は全く観察されなかった。そして重合終了直後には、系中にはブタジエンに加えスチレンモノマーは残存せず、過剰に用いたDPE誘導体のみが残っていることがGC、および ^1H NMRから確かめられている。したがって、スチレンは共重合によりポリマー中に取り込まれ、既に述べたように生成したスチレンアニオンとブタジエンとの反応が非常に早いため、すぐにブタジエンのアニオンになり、スチレン由来のオレンジ色が観察されないと考えられる。また重合開始後10分毎にサンプリングを行った

Table 1 Synthesis of functionalized SBR with dimethylamino groups at both chain ends.

St (wt%)	Vinyl	M_w		MWD	ML_{1+4} 100°C	Functionality			
		calcd	SLS			calcd	^1H -NMR	titration	model reaction
28.9	42.3	200,000	205,000	1.08	70	2.0 ₀	2.0 ₀	2.0 ₃	2.0 ₀

ところ、いずれのサンプルにおいても強いUV吸収が認められたことから、予定通りにスチレン-ブタジエンのランダム共重合体が合成されていることが明らかになった。そして重合終了後に系の色が徐々にオレンジ色に変化していくのは、重合に関わらず残存しているDPE誘導体が、徐々にブタジエン由来のポリマー末端アニオンと反応するためと思われる。実際にDPEが重合後に反応していることは、生成ポリマーの官能基の導入量からも明らかであることは上記で述べた。

以上まとめてみると、DPE誘導体はブタジエンアニオンとの反応が遅いため、スチレンとブタジエンの共重合が優先して進行し、共重合体中には取り込まれない。しかしながら、重合終了後に徐々にポリマー末端アニオンと反応し、約30分で完全に反応したと考えられる。これは、系中に存在する少量のエーテル系の極性添加剤により、ポリマー鎖末端のブタジエンアニオンの反応性が上がったためと思われる。特に今回用いたDPE誘導体は電子供与性のジメチルアミノ基を有しているため、二重結合部分の反応性は無置換のDPEよりも低下しており、スチレンとブタジエンの共重合中はポリマー鎖末端とモノマーの重合反応が優先し、重合には全く関与できないが、極性添加剤の存在により、共重合終了後に徐々にポリマー末端と反応したと考えられる。

一方、今回の重合に近い条件でも、DPE誘導体の使用量が多い場合には、DPE誘導体とスチレン、または1,3-ブタジエンの組み合わせにおいて、ある程度共重合が進行することも報告されている⁹⁾。したがって、我々の実験でDPE誘導体の共重合が起らずに、設計通りの両末端変性ポリマーが得られたことは、用いたDPE誘導体の量、溶媒組成などの重合条件が大きく影響していると思われる。今後これらの条件を検討することは、官能基をポリマ

ー鎖の任意の位置に導入する方法を考える上で、非常に重要であると考えている。

3.2. マルチファンクショナルSBR合成への応用

3.1で示した1ステップ法をさらに応用し、ポリマーの両末端および鎖中の合計3箇所にジメチルアミノ基が導入された新規マルチファンクショナルSBRの合成を試みた(Scheme 4)。開始剤合成に3.1当量の1を用いたことが、今回の特徴である。まず3.1と同様の手順でポリマーの両末端にジメチルアミノ基が導入されたポリマーアニオン(a)を得た。この時点で系内には1.1当量の1が残存していることを¹H-NMRにより確認した。次いで、モノマーを添加して2段階目の重合を行い、重合終了後にさらに90分間反応させることで、目的のマルチファンクショナルSBR(b)を合成した。2段階目の重合中も、系はブタジエンアニオンに起因する薄い黄色を呈していたが、重合終了とともに徐々にオレンジ色を呈し、30分でDPEアニオン

Fig. 5 GPC traces of polymer (a) and (b).

Scheme 4

Table 2 Synthesis of functionalized SBR with three dimethylamino groups at both chain ends and within the chain.

St (wt%)	Vinyl	M_w		MWD	ML_{1+4} 100℃	Functionality			
		calcd	SLS			calcd	$^1\text{H-NMR}$	titration	model reaction
29.1	44.3	230,000	235,000	1.08	70	3.0 ₀	3.0 ₀	3.0 ₅	—

4. 結 論

特有の濃いオレンジ色へと変化したことから、末端には残存していた1.1当量の1が再び反応したと考えられる。

サンプル(a)と(b)のGPCを測定し、結果をFig.5にまとめて示す。(b)のGPCカーブは(a)に比べて、その形状を保ったまま高分子量側に移動しており、DPE型の末端アニオンから、2段階目の重合が速やかに開始したことが示唆された。

得られたポリマーをMeOHで精製し、 $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、ジメチルアミノ基のピークが2.90ppmに観察され、導入率は3.0個と定量的であることが確認できた。また(a)および(b)におけるMeOH精製前の重合混合物についても $^1\text{H-NMR}$ による解析を試みたところ、ポリマー(a)には予想通り、残存する1とポリマー中のジメチルアミノ基のメチルプロトンが観察され、両ピークの比は1.1：2.0であった。一方(b)の $^1\text{H-NMR}$ では両ピーク比が0.1：3.0となったことから、両末端および鎖中の3箇所にもジメチルアミノ基が確かに導入されたことが明らかになった。また滴定から求めた(a)および(b)のジメチルアミノ基の導入率がそれぞれ2.0、3.0と定量的であることを確かめた。結果をTable 2にまとめて示す。

以上の結果から、3.1で述べた1ステップ法の応用により、ポリマーの両末端および鎖中の合計3箇所にジメチルアミノ基が導入されたマルチファンクショナルポリマーを非常に簡便に合成することができた。今後このように1とsec-BuLiのモル比を4倍、5倍・・・と変えることで、簡便な方法でポリマー鎖の望み通りの位置に4個、5個・・・のジメチルアミノ基を導入できる可能性がある。

1,1-ジフェニルエチレン(DPE)誘導体の特異な性質を利用することで、両末端にジメチルアミノ基を有するSBRを1ステップで合成できる方法を見出した。さらにこの方法を応用することで、ポリマー中の両末端および鎖中にジメチルアミノ基を有する、マルチファンクショナルSBRが合成可能であることを明らかにした。

本件は、煩雑な合成操作が必要だったマルチファンクショナルポリマーを簡便に合成できる方法を見出した初めての例と言える。

参 考 文 献

1) Inagaki, K., Hayashi, M., Imai, A.: *Sumitomokagaku Gijyutusi*, 2004 -I, 13 (2004)
2) Fujimaki, T., Morita, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **71**, 562 (1998)
3) Hayashi, M., Hirao, A.: *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1717 (2001)
4) Hsieh, H. L., Quirk, R. P.: "Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications", Marcel Dekker, New York (1996)
5) Quirk, R. P.: *Macromol. Symp.*, **63**, 259 (1992)
6) Hirao, A., Hayashi, M., Nakahama, S.: *Macromolecules*, **29**, 3353 (1996)
7) Quirk, R. P., Zhu, L-F.: *Brit. Polym. J.*, **47**, 23, (1990)
8) Sela, M., Berger, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1893 (1955)
9) Quirk, R. P., Zhu, L-F.: *Polym. Internat.*, **27**, 1 (1992)

日本語表記参考文献

1) 稲垣勝成, 林 真弓, 今井昭夫: 住友化学技術誌2004-I, 13 (2004)
2) 藤巻達雄, 森田浩一: 日本ゴム協会誌, **71**, 562 (1998)

* * *
* * *