酸化分解性エラストマーの開発

(神奈川大院理) ○露木 俊介・木原 伸浩

Development of Oxidatively Degradable Elastomers (*Graduate School of Science, Kanagawa University*) Oshunsuke Tsuyuki, Nobuhiro Kihara

Diacylhydrazine is an oxidatively degradable functional group, and is a strong hydrogen-bonding unit. Therefore, oxidatively degradable elastomer is expected by using diacylhydrazine as a hard segment. The termini of poly(THF) were oxidized with sodium chlorite in the presence of TEMPO and sodium hypochlorite as catalysts to obtain dicarboxylic acid **1**. After esterification and hydrazination, dihydrazide **3** (M_n 2,000) was obtained. In every reaction, the functionalization ratio was 100 %. Poly(diacylhydrazine) **4** (M_n 15,300, M_w/M_n 2.24) was synthesized by polycondensation of **3** with terephthaloyl chloride. **4** exhibited elastic nature. The oxidative coupling polymerization of **3** by Oxone[®] also yielded poly(diacylhydrazine) **5** (M_n 22,700, M_w/M_n 2.41). **1** was recovered by the oxidative degradation of **4** or **5** with sodium hypochlorite solution.

Keywords: oxidative degradation; elastomer; diacylhydrazine; poly(THF); Hydrogen bonding

酸化分解性官能基であるジアシルヒドラジンは高い水素結合能を持つため、これをハードセグメントとして用いたエラストマーは酸化分解性を持つと期待できる。ポリ THF の末端を、触媒として TEMPO と次亜塩素酸ナトリウム存在下、亜塩素酸ナトリウムで酸化し、ジカルボン酸 1 を得た。これをエステル化した後、ヒドラジド化して M_n 2,000 のジヒドラジド 3 を得た。いずれの反応も官能基化率 100 %で進行した。得られた 3 とテレフタル酸クロリドの重縮合により、 M_n 15,300 (M_w / M_n 2.24) のポリ (ジアシルヒドラジン) 4 を得た。4 はエラストマーの性質を示した。また、3 を Oxone® で処理し、酸化カップリング重合により M_n 22,700 (M_w / M_n 2.41) のポリ (ジアシルヒドラジン) 5 を得た。4 または 5 に次亜塩素酸ナトリウムを作用させると酸化分解し 1 が回収された。

$$H^{(O)} OH \xrightarrow{NaCIO_2, cat. TEMPO \\ cat. NaCIO} HO OH$$

$$1) MeOH, H^+ \\ H_2NNH_2 \cdot H_2O \\ 60 \%$$

$$3$$

$$4$$

$$1 O OH$$

$$1 OH$$