

ポリマー主鎖の構造異性化:位置選択的カチオン開環過程を伴う新規平衡重合

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-06-06 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Kanoh, Shigeyoshi メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00066254

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



ポリマー主鎖の構造異性化:位置選択的カチオン開環過程を伴う新規平衡重合

Research Project

All

Project/Area Number

07651077

Research Category

Grant-in-Aid for General Scientific Research (C)

Allocation Type

Single-year Grants

Research Field

高分子合成

Research Institution

Kanazawa University

Principal Investigator

加納 重義 金沢大学, 工学部, 助教授 (50115226)

Co-Investigator(Kenkyū-buntansha)

元井 正敏 金沢大学, 工学部, 教授 (70019751)

Project Period (FY)

1995

Project Status

Completed (Fiscal Year 1995)

Budget Amount *help

¥1,900,000 (Direct Cost: ¥1,900,000)

Fiscal Year 1995: ¥1,900,000 (Direct Cost: ¥1,900,000)

Keywords

オキセタン / フタルイミド基 / 隣接基関与 / モノマー異性化重合 / 開環異性化重合 / 構造異性体ポリマー / 構造異性化 / 解重合

Research Abstract

フタルイミド基をもつオキシセタン(OxPI)をルイス酸と処理すると、オキシセタン基は開環重合性基としてではなくプロパンジオール等価体として振る舞い、イミドカルボニル基が隣接基関与して双環アセタール構造をもつ中間体(BA)へモノマー異性化してからカチオン重合することが分かった。重合は二つの経路で進み、室温以下ではモノマー異性化・カチオン開環重合と呼ぶべき連続反応によってアセタール主鎖を持つラクタムポリマー(PLmA)になり、130℃ではモノマー異性化・開環異性化重合してエーテル主鎖を持つイミドポリマー(PImE)になった。BAの開環重合の位置選択性は生長反応の速度論的支配と熱力学的支配によるもので、一つのモノマーから二つの構造異性体ポリマーが明確に作り分けられる。

ルイス酸の存在下でPLmAプレポリマーを130℃に加温すると、PImEに主鎖構造を含めて構造異性化することを見出した。この反応は短時間の内に完全に進み、反応後のポリマー中には元の連鎖ユニット構造が全く認められない。この結果に興味を持って反応系を詳しく調べた結果、速度論的支配生成物のPLmAはルイス酸の存在下で高温にさらすと解重合してBAに戻り、これがカチオン開環異性化重合して熱力学的安定生成物のPImEに変わることが分かった。事実、BAからPLmAへの開環重合は平衡過程で、その天井温度は61℃であった。従って、見かけ上のポリマー主鎖の構造異性化はポリアセタールをモノマー源とする開環異性化重合として進行している。

以上に示したように、OxPIのカチオン重合で得られたこれまでに類例のない特徴は、反応がモノマー異性化・位置選択的開環重合機構で進み、介在する複数の素反応がワンポット内で統一的に制御できることに基づいていることを明らかにした。

Report (1 results)

1995 Annual Research Report

Research Products (3 results)

All Other

All Publications (3 results)

[Publications] S.Kanoh,M.Motoi et al.: "Monomer-isomerization, Regioselective Cationic Ring-Opening Polymerization of Oxetane Phthalimide Involving Carbonyl Participation" Polymer Preprints, Japan. 44. 211-211 (1995) ▾

[Publications] S.Kanoh,M.Motoi et al.: "Structural Isomerization of Polymer Main Chain via Regioselective Cationic Ring-Opening Polymerization" Polymer Preprints, Japan. 44. 973-974 (1995) ▾

[Publications] S.Kanoh,M.Motoi et al.: "Monomer-isomerization, Regioselective Cationic Ring-Opening Polymerization of Oxetane Phthalimide Involving Neighboring-Carbonyl Participation" Polymer Preprints, Japan. 44. 1210-1211 (1995) ▾

URL: <https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-PROJECT-07651077/>

Published: 1995-03-31 Modified: 2016-04-21