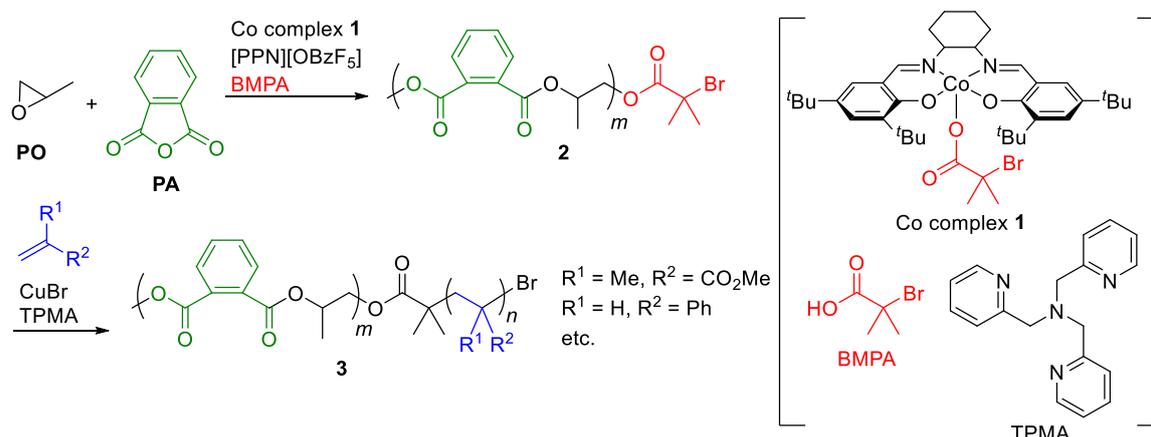


エポキシド/環状酸無水物交互共重合体を マクロ開始剤とするブロック共重合体の合成

(農工大院・工) ○伊田美里・中野幸司

【緒言】 エポキシドと環状酸無水物との交互共重合は、従来の重縮合やラクTONの開環重合に替わる新たなポリエステル合成法として、近年活発に研究がおこなわれている¹。この共重合では、様々なエポキシドや環状酸無水物が基質として利用可能である。したがって、それらの組み合わせによって得られるポリエステルの物性を制御できる。さらに、このポリエステルと他の高分子とを連結させてブロック共重合体とすることで、ポリエステル単体では発現できない特性を付与することも可能と考えられる。これまでに、ポリカルボナートなどとのブロック共重合体が報告されている²。一方、汎用的なビニルポリマーを連結したブロック共重合体の報告例はない。本研究では、エポキシドと環状酸無水物との交互共重合体をマクロ開始剤とするビニルモノマーの制御ラジカル重合によって、様々なブロック共重合体の合成に成功したので報告する。

【結果・考察】 多様なビニルポリマーとのブロック共重合体を効率的に合成できる手法の確立を目指して、原子移動ラジカル重合 (ATRP) の開始基となる α -ブロモエステル基を末端に導入したポリエステルマクロ開始剤 **2** を設計した (Scheme 1)。このポリエステルマクロ開始剤 **2** は、触媒としてコバルト錯体 **1** と $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3][\text{OCOC}_6\text{F}_5]$ ($[\text{PPN}][\text{OBzF}_5]$)、連鎖移動剤として 2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸 (BMPA) を用いたプロピレンオキシド (PO) と無水フタル酸 (PA) との交互共重合によって合成した。次に、このポリエステル **2** をマクロ開始剤として用いて、CuBr/TPMA を触媒とするメタクリル酸メチルやスチレンの ATRP をおこなったところ、目的のブロック共重合体 **3** を得ることに成功した (Scheme 1)。発表では、他のエポキシドや環状酸無水物を用いて得られるポリエステルマクロ開始剤や他のビニルモノマーを用いたブロック共重合体の合成、および可逆的付加開裂連鎖移動重合によるブロック共重合体の合成についても報告する。



Scheme 1. Synthesis of block copolymers containing the PO/PA alternating copolymer as a

(1) (1) Longo, J. M.; Sanford, M. J.; Coates, G. W. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 15167.

(2) Paul, S.; Zhu, Y. Q.; Romain, C.; Brooks, R.; Saini, P. K.; Williams, C.K.; *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6459.

Synthesis of Block Copolymers with Epoxide/Cyclic-anhydride Copolymers as Macroinitiators.

Minori Ida and Koji NAKANO: Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-cho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan, Tel & Fax: 042-388-7162, E-mail: s185911v@st.go.tuat.ac.jp