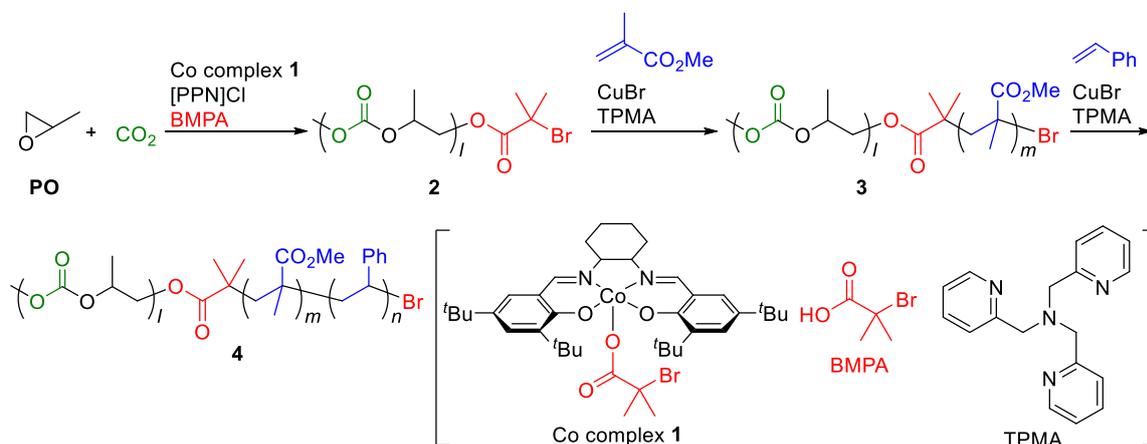


## エポキシド/二酸化炭素交互共重合体を マクロ開始剤とするブロック共重合体の合成

(農工大院・工) ○爪田智仁・水野友里・中野幸司

**【緒言】** エポキシドと二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) との交互共重合は、自然界に豊富に存在する CO<sub>2</sub> を原料とする高分子合成反応として注目されており、得られる脂肪族ポリカーボネート (APC) の高分子材料としての応用が期待されている<sup>1</sup>。近年、APC を基盤とする新しい高分子材料の開発を目指し、APC とポリエステルやポリエーテルとのブロック共重合体など、APC を一つのブロックとするブロック共重合体の合成が相次いでいる。また、APC とビニルポリマーとのブロック共重合体も報告されている。しかし、APC と組み合わせられたビニルポリマーは、ポリスチレンやポリブタジエンなどに限られている。本研究では、APC をマクロ開始剤とするビニルモノマーの重合によって、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<sup>2</sup>。

**【結果・考察】** APC と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、APC をマクロ開始剤として用いたビニルモノマーの原子移動ラジカル重合 (ATRP) や可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合について検討した。まず、ATRP の開始基となる $\alpha$ -ブロモエステル基を末端に導入した APC マクロ開始剤 **2** を設計した (Scheme 1)。この APC マクロ開始剤 **2** は、触媒としてコバルト錯体 **1** と [Ph<sub>3</sub>P=N=PPh<sub>3</sub>]Cl ([PPN]Cl)、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 CO<sub>2</sub> の交互共重合によって合成した。次に、この APC **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の ATRP をおこなったところ、目的のポリプロピレンカルボネート-*block*-ポリメタクリル酸メチル **3** を得ることに成功した (Scheme 1)。また、ブロック共重合体 **3** を用いてスチレンを重合することで、対応するトリブロック共重合体 **4** を得ることに成功した。発表では、他のエポキシド由来の APC をマクロ開始剤として用いたブロック共重合体の合成や、RAFT 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 poly(propylene carbonate) and vinyl polymers

- (1) For recent reviews, see (a) Coates, G. W.; Moore, D. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618. (b) Sugimoto, H.; Inoue, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5561. (c) Darensbourg, D. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388.  
 (2) Mizuno Y.; Nakano, K. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 580.

Synthesis of Block Copolymers with Epoxide/Carbon-dioxide Copolymers as Macroinitiators.

Tomohito TSUMEDA, Yuri MIZUNO, 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: s186499t@st.go.tuat.ac.jp