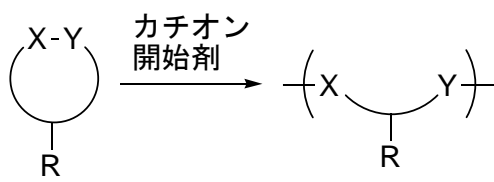
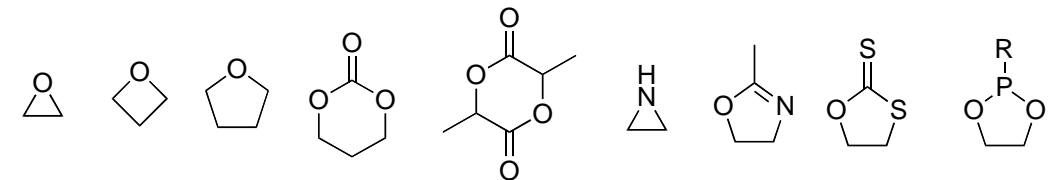


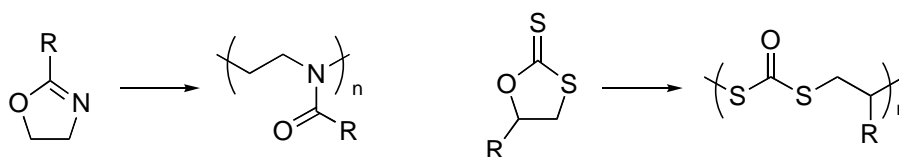
ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-3. カチオン重合
小項目	1-3-3. カチオン開環重合

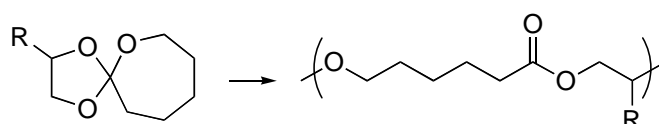
<p>概要（200字以内）</p> <p>カチオン開環重合は種々の特長を有する。即ち、  1. 含ヘテロ原子ポリマーを与えること、2. 平衡重合性を有し、それに基づく解重合が可能な場合があること、3. 異性化反応を取り入れた重合設計が可能なこと、4. 重合に伴う体積収縮が少ない、もしくは膨張性を示す分子設計が可能なこと、などである。</p> <p>このような特長を種々の材料設計に生かしていくために、単独重合および共重合の精密制御法の確立が求められる。</p>	
 <p style="text-align: center;">ヘテロ環状モノマー</p>	<p style="text-align: center;">カチオン開始剤</p> <p style="text-align: center;">含ヘテロ原子ポリマー</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ヘテロ原子導入による特異な物性</li> <li>・平衡重合性</li> <li>・低収縮性～膨張性</li> </ul>
<p>現状と最前線</p> <p>カチオン開環重合は主鎖中にヘテロ原子を有する各種高分子を合成する上で有用な手法である。実用上、最も広範に用いられているものはエポキシ化合物である。そのカチオン開環重合によって得られるポリエーテルは高極性・親水性高分子として重要であり、また多官能エポキシ化合物は高機能接着剤などの用途で今日の産業を支えている。そのほか、各種環状エーテル・環状エステル（ラクトン）などの含酸素モノマーや、環状アミン・オキサゾリンといった含窒素モノマー、さらには珪素・硫黄・リンなどのd電子をもつヘテロ環モノマーも数多く開発されており、それぞれの特徴ある重合挙動や得られる高分子のユニークな特性が報告されている。</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>カチオン開環重合の特徴の一つに平衡重合性がある。これはモノマーを構成する化学結合とポリマーを構成する結合が同一であることに起因している。重合が進行してあるモノマー濃度に達すると、生長反応と解重合反応が平衡状態になる。これは高分子の高効率合成という観点からは不利であると思われるが、逆にこの性質を利用して、ポリマーを効率よくモノマーへと解重合できる「ケミカルリサイクル」が可能となる。ただし、すべての平衡重合系でリサイクルが可能なのではなく、多くの場合には環状オリゴマーが副生し、モノマーへの</p>	

完全な解重合は難しい。さらに、多官能モノマーの重合で得られるネットワークポリマーの解重合は解体性接着材料・自己修復性材料などへの展開が期待され、今後の研究課題として興味深い。

カチオン開環重合系では、異性化を伴う重合反応設計が可能である。典型的な例はオキサゾリンの開環重合である。この場合、炭素-窒素二重結合は消失し、新たにカルボニル基が生成する。そのほか、環状ジチオカーボナートの重合も同様の異性化を伴う。このような異性化を駆動力とすることで重合は円滑に進行し、平衡性のない重合系設計ができる。



開環重合のもう一つの特長は、ビニルモノマーの付加重合にくらべて体積収縮が小さいことである。さらに積極的に体積膨張性を付与することを目的に、これまでカチオン重合可能な二重開環性モノマーがいくつか開発されている。図に示すように、コンパクトな構造が重合によって開放されることで体積膨張性を実現している。



最後に、他の重合系と同様、ポリマーの精密合成も重要な課題である。カチオン開環重合によって得られるヘテロ原子を含むポリマーは種々の高分子アーキテクチャー（ブロック共重合体・星型ポリマー・くし型ポリマー）のセグメントとして興味深く、その分子量や末端構造の制御が期待される。現在、個々のモノマーの重合においてリビング系の確立は進んでいる。しかしながら末端の官能基化や異種モノマーを用いたブロック共重合に関する研究は、ビニル重合系ほどには進んでいない。今後の大きな課題である。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題  
各種環状モノマーの精密重合法の確立と、それに基づく末端官能基化・ブロック共重合精密重合・精密解重合が可能なモノマーの開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
ビニルモノマーとの共重合（ランダム・交互・ブロック）の実現  
ネットワークポリマーの精密解重合法の確立

#### キーワード

ヘテロ環、平衡重合、異性化重合、体積膨張性、精密重合

(執筆者：須藤 篤)