

# 高分子技術レポート

Vol. 1

歯科材料モノマーの重合ーラジカル重合の基礎

## 目 次

1. はじめに	2
2. 重合の様式	2
3. ラジカル重合	4
4. 開始、成長、停止	5
5. 連鎖移動	10
6. 禁止と抑制	10
7. 重合速度の測定	11
8. 素反応速度定数の決定	12
9. おわりに	15

# 歯科材料モノマーの重合ーラジカル重合の基礎(1)

山本貴金属地金株式会社 歯科材料開発部 理事  
工学博士 山田 文一郎

## 1. はじめに

レジンと総称されるポリマーをベースとする歯科材料は、天然歯に代わる特性を付与するため曲げ、圧縮、引っ張り等の強度ばかり硬度、熱膨張係数や透明性等、材料としての総合的な観点からの要求を満たしている。フィラーとモノマーの混合物を作成し、重合により硬化して使用される。したがって、生成物の特徴を活かすには、架橋構造を生じる歯科材料モノマーの重合についての十分な知見が不可欠である。しかし、これらの重合過程の理解には、高分子化学の一般的な基礎の範囲では不十分と思われ<sup>1,2)</sup>、最近の研究結果も取り入れて補強した基礎が必要であろう。このような考えから、歯科材料モノマーの重合についての解説に先立ち、必要と思われるラジカル重合の基礎を2回に分けて述べる。

## 2. 重合の様式

モノマー(低分子量)が反応して、ポリマー(高分子量)を生成する過程が重合であり、構成するモノマー単位の数を重合度という。ポリマーがポリエチレンなら、エチレンがモノマーあるいはモノマー単位である。ポリエチレンの同族体について重合度による特性の変化を表1にまとめ、物質の分子量が状態の違いに与える影響を図1に示す<sup>1)</sup>。分子量1000以上がある程度の強度をもつ固体であり、材料としてのポリマーの最低限の要求であることを示している。一方、ポリマーに言及する場合には一般に分子量10,000以上を想定する。分子量がこのように高くなると、分解が先に起こるため融点はもちろん沸点も存在しない。

表1 重合度の異なるポリエチレン(−CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>−)<sub>n</sub>の特性<sup>1)</sup>

モノマー単位数	分子量	融点(°C)	沸点(°C)	外観
1	30	-172	-88.6	気体
2	58	-135	-0.5	気体
3	86	-95	69	液体
5	143	-30	174	液体
10	282	36	343	ワックス
20	562	81	241/0.3 mmHg	ワックス
30	842	99	分解	ワックス
100	2802	106	分解	脆い固体
1000	28001	110	分解	固体

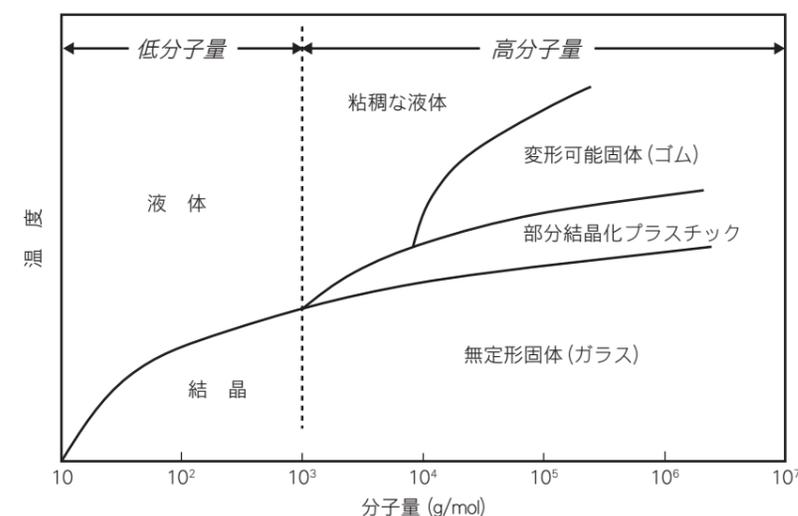


図1 物質の温度による状態変化の分子量依存性<sup>1)</sup>

合成で分子量10,000のポリマーを得るには、モノマーの分子量を仮に100とすれば100以上の重合度が必要になる。モノマーから2量体を合成して単離し、それを用いてさらに3量体...と順次鎖長を伸ばすことではとてもポリマーは得られない。各段階での反応の収率を90%としても、100段階後にはモノマーからの収率は(0.90)<sup>100</sup>=0.00003となり生成物は事実上得られないことがわかる。モノマーからポリマーを得るには、重合と呼ばれる特有の反応が必要である。重合は逐次反応と連鎖反応に分類され、図2のように模式的に描くことができる。

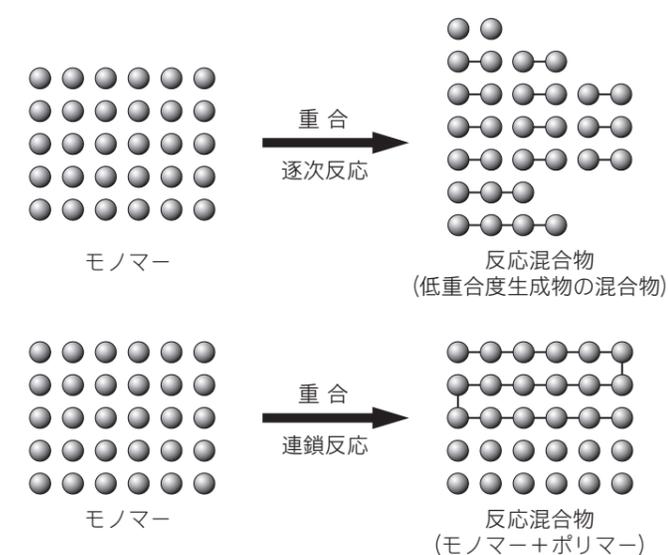


図2 逐次反応と連鎖反応による重合

逐次反応では、反応性基を少なくとも2個もつモノマーが反応性基間で反応して鎖長を伸ばす。重合系のモノマーは短時間で消失するが、反応性基の50%が反応しても平均重合度は2に過ぎない。反応性基の反応率は重合時間とともに増すが、高分子量に達するには限りなく反応率が100%に近づくことが必須条件となる。PET等のポリエステル生成は、逐次反応に分類される。

連鎖反応では、モノマーから重合活性種が生じるとただちに次のモノマーに付加し鎖長が伸びた活性種となり、その後もモノマーへの早い付加が続いて起こる。その結果、モノマーの反応率(重合率)が低くても、重合系には常にモノマーとポリマーが存在することになる。重合率が増加すると、重合系のポリマー鎖の数が増える。

ポリマーの大きさは、分子量あるいは重合度で表わす。しかし、高分子量あるいは高重合度になるとポリマーの分子量あるいは重合度は、分布をもつ平均分子量あるいは平均重合度でしか表示できない。平均の取り方により、数平均分子量( $M_n$ )あるいは重量平均分子量( $M_w$ )で表される。 $M_n$ は、線状の標準ポリ(スチレン)を基準としてゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定し、 $M_w$ は光散乱検出器を用いる絶対分子量で得られる。分子量の広がり(多分散性)は $M_w/M_n$ で表わされ、通常のラジカル重合で得たポリマーでは $M_w/M_n \sim 2$ となる。

連鎖重合は、さらに活性種の種類によりラジカル重合とイオン重合(アニオン重合とカチオン重合)に分類される。ラジカル重合では、不対電子をもつ化学種(ほとんどが炭素中心ラジカル)の炭素-炭素二重結合をもつモノマーへの付加でポリマー鎖が形成される。歯科材料用のモノマーでは、イオン重合がポリマー生成に使われることはほとんどない。歯科材料モノマーのラジカル重合では高重合率で架橋ポリマーが生成するが、これらについては次回の「ラジカル重合の基礎2」で取り上げる。

### 3. ラジカル重合

ラジカル重合は典型的な連鎖反応であり、非常に多数のモノマーからのポリマー生成が可能である。ラジカル重合の特徴は、(1)重合可能なモノマーの種類が多い、(2)高分子量ポリマーが得られる、(3)モノマーや溶媒の純度にイオン重合ほど敏感でない、(4)水系でも重合が可能である、(5)室温以上の温度で重合できるなどである。スチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、塩化ビニル(図3)等をモノマーとして得られるポリマーは広い範囲で使用されている。

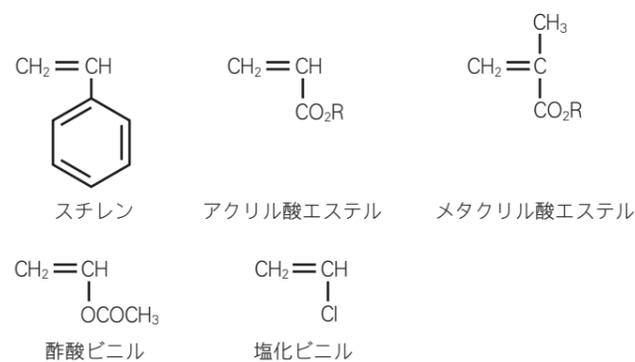


図3 代表的なラジカル重合モノマーの構造

これらのモノマーのうち前の3種類は、 $C=C-C=X$  構造(Xが炭素(スチレン)あるいは酸素(残りの2種類のモノマー))であり、これらは共役モノマーに分類される。一方、酢酸ビニルや塩化ビニルでは重合性二重結合に隣接する不飽和結合はなくヘテロ原子(OあるいはCl)が結合しておりこれらを非共役モノマーという。一般に、モノマーとしては共役モノマーが高反応性であるが、非共役モノマーは共役モノマーよりも高反応性の成長ラジカルを生成する。種類の多さや実験の再現性がよいことなどから、ラジカル重合の体系は共役モノマーの重合結果に基づいているといえる。さらに、歯科材料用のモノマーはほぼ共役モノマーに限られることから、本稿でも主として共役モノマーの重合を対象にする。

### 4. 開始、成長、停止

ラジカル重合は典型的な連鎖反応であり、少なくとも開始、成長および停止の素反応から成り立っている。連鎖移動では、重合系に存在する物質と反応して活性種が活性を失う。これらの素反応を図4に示す。

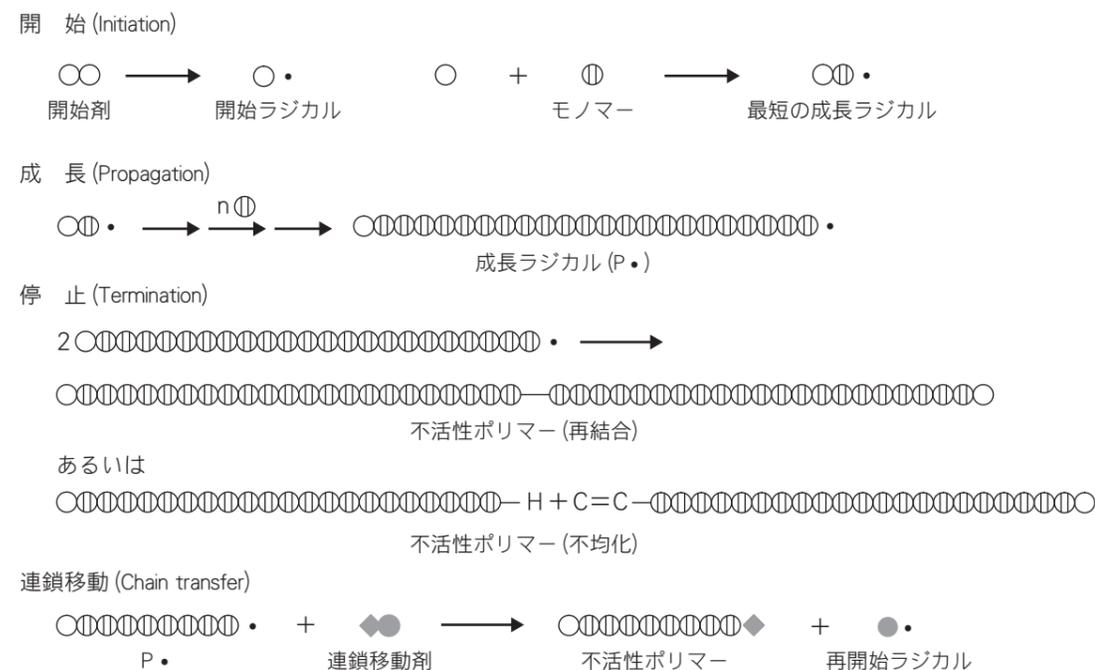


図4 開始、成長、停止および連鎖移動の概念図

開始では、開始剤が熱、光あるいは酸化還元(レドックス)反応で適当な速度で分解し開始ラジカルを生成し、ただちに炭素-炭素二重結合をもつモノマーに付加して活性種である成長ラジカルとなる。開始剤はモノマーに対してごく少量(たとえば0.1 mol%)使用し、室温より高いたとえば50あるいは60°Cで使用される2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビスイソ酪酸メチル(MAIB)や過酸化ベンゾイル(BPO)、100°C以上では過酸化ジ-*t*-ブチル、可視光照射で開始種を発生するカンファーキノン(CQ)や2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、酸化剤としてのBPOと還元剤としてのアミンの組み合わせなどがそれぞれの例である。代表的な開始剤の構造を図5に示す。

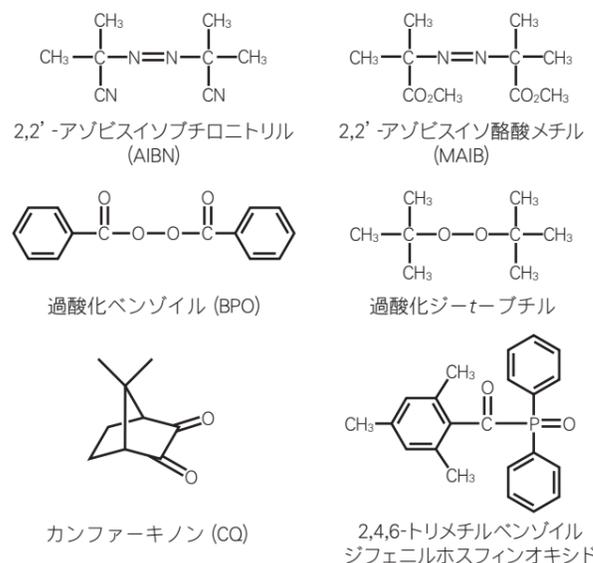


図5 種々のラジカル重合開始剤の構造

素反応としての開始は、開始剤から開始ラジカルの生成と開始ラジカルのモノマーへ付加による成長ラジカル(最も短い)生成の2種類の反応を含む。熱により分解する多くの開始剤の分解速度定数 ( $k_d$ ) は既に求められており<sup>3)</sup>、分解が開始の律速段階となる。開始剤の分解が早すぎると、生成したラジカルが開始ばかりでなく停止にも関与し開始の効率が下がる。分解が早すぎると、重合が完結する以前に開始剤がなくなる恐れもある。開始剤には、50%が分解(一分子反応)するのに要する時間である半減期 ( $t_{1/2} = \ln 2/k_d$ ) が10時間程度のものを選ぶ。10時間半減期は、AIBNで65°C、MAIBで66°C、BPOで78°C、過酸化ジ-*t*-ブチルで125°Cである。光分解やレドックス分解では、ラジカル生成過程の活性化エネルギーが小さく温度変化も小さいため、開始速度の調節が難しい場合がある。

成長では、成長ラジカルがモノマーへの付加を繰り返し鎖長が伸びる。付加は頭-尾と呼ばれる様式で進み(図6)、主鎖はCH<sub>2</sub>と置換基をもつ炭素(CXY)が交互に連なる。二分子反応である成長は発熱反応であり、生成物である成長ラジカルの置換基による安定化が大きいほど反応は早い。頭-尾付加と頭-頭付加で生じる成長ラジカルを比べると、前者では置換基(XとY)で安定化されるが、後者では置換基による安定化は期待できず頭-頭付加は起こらない。成長ラジカルの反応性は、最初の5量体程度までは鎖長が増すほど反応性が明らかに低下するがそれ以降は一定となる。ポリマー鎖は数百あるいは数千個のモノマー単位が連なっていることを考えれば、最初の5量体までの反応性の差を無視して同じ成長反応性のラジカルとして考えることができる<sup>4)</sup>。重合条件によって異なるが、開始から停止までの成長の期間は一般的な重合では1秒あるいはそれ以下である。

停止では、再結合あるいは不均化が起こり2分子の成長ラジカルから1分子あるいは2分子の高分子鎖が生成する(図4)。一度活性を失った高分子鎖は、再び成長を行うことはない。図7にポリ(スチレン)鎖の形状を示すように、ポリマー分子は溶液中で糸まり状で存在し、一端にラジカル中心があり活性を示す。停止で2分子のポリマーラジカルが反応するには、拡散ならびにポリマー鎖の部分的な運動によりラジカル中心が反応する距離まで接近することが必要である。重合系の粘度が上がるとポリマー鎖の動きが制限されるため、停止が遅くなり重合速度が増す。

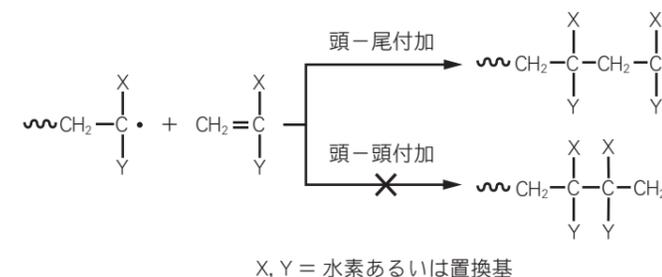


図6 成長における頭-尾付加と頭-頭付加

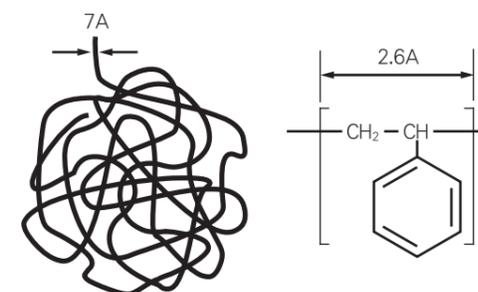
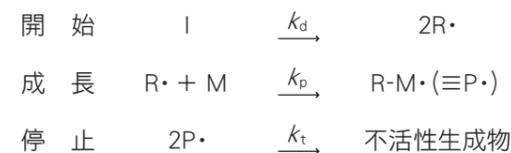


図7 ポリ(スチレン)鎖の溶液中での形状

ラジカル重合で、ポリマーは成長で生成する(開始でのモノマーの消費は無視できる)。しかし、ラジカル重合の速度は3種類の素反応の速度で変わる。



ここでは、反応の速度定数を“ $k$ ”で表わし、添字の“p”および“t”は成長と停止を示す。開始剤(I)が熱分解する場合、律速段階は開始剤の分解であり開始速度( $R_i$ )は(1)式で表わされる。 $f$ は開始効率であり開始ラジカルが開始を行う割合を示し、係数の2は1度の分解で生成するラジカルの個数である。

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (1)$$

成長は、成長ラジカルのモノマーへの付加であり成長速度( $R_p$ )は $k_p$ 、モノマー濃度([M])と成長ラジカル濃度([P•])で表わされる。

$$R_p = k_p[M][P•] \quad (2)$$

成長では、ラジカル中心がモノマーのCH<sub>2</sub>を攻撃して結合を生成する様式(頭-尾付加による頭-尾結合形成)が繰り返されポリマー鎖を形成する(図6参照)。停止は、成長ラジカル間の反応であり、その速度( $R_t$ )は $k_t$ を含む次式で表わされる。

$$R_t = k_t[P•]^2 \quad (3)$$

成長のみがモノマーを消費しポリマーを生成するから、全重合速度は  $R_p$  に等しい。ここで、 $k_d$ 、 $k_p$  および  $k_t$  の3種類の速度定数を用いたが、 $k_d$  は開始剤について重合とは別に求められている<sup>3)</sup>。しかし、 $k_p$  および  $k_t$  は  $R_p$  からただちに得られるものではない。なぜならば、ごく初期では  $[M]$  は初濃度に等しいが、 $[P\cdot]$  がわからないため  $k_p$  の絶対値は得られず  $k_t$  値も決まらない。そこで、 $[P\cdot]$  についての定常状態を考える。成長ラジカルは開始で生成し停止で消失するから、定常状態では  $R_i=R_t$  であり重合系の  $[P\cdot]$  は次のように表わされる。

$$[P\cdot] = (R_i/k_t)^{0.5} \quad (4)$$

通常、 $R_i$  の単位は  $\text{mol/L}\cdot\text{s}$  であり  $k_t$  は  $\text{L/mol}\cdot\text{s}$  で表わされるから、 $[(\text{mol/L}\cdot\text{s})/(\text{L/mol}\cdot\text{s})]^{0.5}$  すなわち  $\text{mol/L}$  で表わされる  $[P\cdot]$  が得られる。これを(2)式に代入すると、 $[P\cdot]$  を含まない(5)式が得られる。

$$R_p = k_p[M](R_i/k_t)^{0.5} \quad (5)$$

この式によれば、 $[M]$  と  $R_i$  がわかれば、 $R_p$  から  $k_p/k_t^{0.5}$  の値が得られる。また、 $R_p$  を開始剤濃度の1/2乗あるいはモノマー濃度に対してプロットすると原点を通る直線が得られる(図8)。 $R_p$  は  $[M]$  の1次で  $[I]$  の0.5次であるから、モノマー濃度を2倍にすれば重合速度は2倍になるが、開始剤濃度を4倍にしないと重合速度は2倍にならない。 $k_p$  と  $k_t$  は別の素反応の速度定数であり、重合の進行にともなう系の粘度増加の影響がまず  $k_t$  に現れるから、重合の経緯を含めて解析するには絶対値が必要となる。

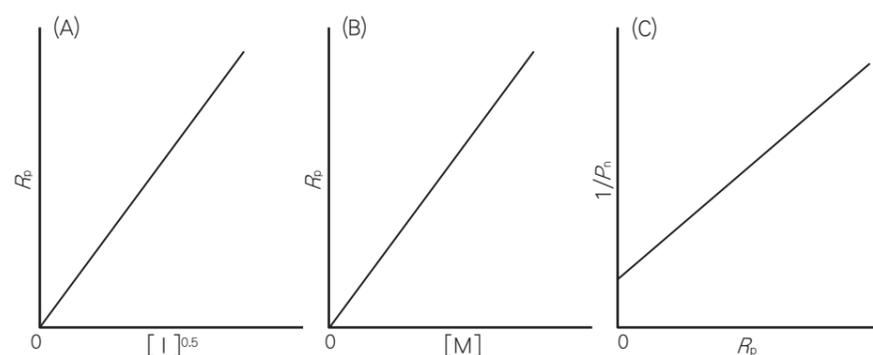


図8 全重合速度( $R_p$ )についての開始剤次数(A)とモノマー次数(B)および $P_n$ と $R_p$ の関係(C)

なお、光増感剤を用いると  $R_p$  は次の式で表わされる。

$$R_p = k_p[M](R_i/k_t)^{0.5} = k_p[M](f\phi I_{\text{abs}}/k_t)^{0.5} \quad (6)$$

ここで、 $I_{\text{abs}}$  および  $\phi$  は照射光の強度および量子収率(光吸収で反応の起こる効率)を表すから、 $f\phi I_{\text{abs}}$  が  $R_i$  に相当する。開始速度は、光強度で変わるが温度依存性はない。

重合では、 $R_p$  と同時に生成するポリマーの重合度( $P_n$ 、ポリマー鎖を構成するモノマー単位の数を表す重合度の平均(数平均)の値)にも関心がもたれる。 $P_n$  を表すもっとも基本的な式は、次のように成長速度と停止あるいは開始速度の比で表され、この比を速度論的連鎖長といい  $\nu$  で表す。

$$P_n = R_p/R_t = R_p/R_i = k_p^2[M]^2/k_t R_p = \nu \quad (7)$$

$\nu$  が十分大きなことが、連鎖反応の特徴である。

二分子停止では、1本の不活性ポリマー鎖を生じる再結合と2本のポリマー鎖を生じる不均化停止が起こるから(図4参照)、生成するポリマー鎖長と  $\nu$  との関係は  $P_n = 2\nu$ (再結合)あるいは  $P_n = \nu$  である。2種類の停止が含まれる場合には(8)式を用いる。

$$P_n = 2\nu(1+x) \quad (8)$$

ここで、 $x$  は停止における不均化の割合であり、不均化のみでは  $x=1$  であり再結合のみでは  $x=0$  となる。(7)式より、生成するポリマーの  $P_n$  は  $[M]$  が増すと増加するが、 $R_i$  が増すと逆に低下する。さらに、 $1/P_n$  を  $R_p$  に対してプロットすれば直線が得られるはずである(図8)。(7)式が成立すれば縦軸の切片は0であるが、次に述べる連鎖移動が無視できなければ切片が生じる。

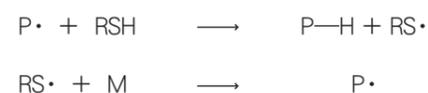
これまでの速度式では、モノマー濃度や開始剤濃度の変化を考慮していないから重合のごく初期で適用される。モノマーや開始剤の消費による濃度変化が無視できない場合には、重合速度式の積分形を用いる。開始剤濃度に変化がなく、 $k_p/k_t^{0.5}$  が一定であれば  $[M]$  の時間変化のみを考えて(5)式を積分すると(9)式が得られる。

$$\ln[M]_0/[M]_t = k_p(R_i/k_t)^{0.5}t \quad (9)$$

ここで、 $t$  は時間である。この式は、 $[M]$  のみが増変するとして得た擬1次反応速度式であり、 $\ln[M]_0/[M]_t$  を  $t$  に対してプロットすると勾配が  $k_p(R_i/k_t)^{0.5}$  の原点を通る直線が得られるはずである。 $t$  が小さい場合には、直線となるがプロットが次第に上にずれる場合が多い。ずれの程度や始まりは一定ではないが、 $k_p$  が変化する可能性は小さく  $(R_i/k_t)^{0.5}$  値の増加が考えられる。定常状態の仮定では  $(R_i/k_t)^{0.5}$  はラジカル濃度に等しいから、重合の進行に伴い  $k_t$  が低下し成長ラジカル濃度が増すことが予想される。なお、開始剤濃度の低下を考慮した積分式も得られる。

## 5. 連鎖移動

実際の重合では、開始、成長および停止ばかりでなく、成長ラジカルが重合系に存在する物質と反応して活性を失い、ラジカル中心が反応した物質へ移る連鎖移動が起こる。この反応は避けられないが、理想的な連鎖移動では重合系全体のラジカル数は変わらない。連鎖移動はポリマー鎖長を調節（短く）するのもにも使われ、メルカプタン (RSH) は効率のよい代表的な連鎖移動剤である。



連鎖移動が効率よく起こるには、RSH からの RS・生成と RS・のモノマーへの付加が成長 (P+M) と同程度に早いことが条件となる。RS・の付加が著しく遅ければ、重合を抑制することになる。この反応で重合系全体のラジカル数が変わらなくても、ポリマー鎖長の増加は途中で止まるから得られるポリマーの重合度は下がり、ポリマー鎖数は増える。連鎖移動の速度定数を  $k_{tr}$  とすれば、 $1/P_n$  は連鎖剤 (T) への連鎖移動の項を加えた (9) 式で表わされ、 $k_{tr}[T]$  項の寄与で  $P_n$  が低下することがわかる。

$$1/P_n = 1/P_{n0} + k_{tr}[T]/k_p[M] = 1/P_{n0} + C_{tr}[T]/[M] \quad (10)$$

ここで、 $P_{n0}$  は連鎖移動剤がない場合の重合度であり、 $C_{tr} (=k_{tr}/k_p)$  は連鎖移動定数という。メルカプタン (RSH) の  $C_{tr}$  値は、 $10^{-1}$  (メタクリル酸メチル重合) あるいは  $10^1$  (スチレン重合) と大きい、一般的な溶媒では  $10^{-5}$  のオーダーである。 $C_{tr} > 1$  なら、モノマーの消費が連鎖移動剤より早く、生成ポリマーの  $P_n$  は重合の進行とともに増加する。 $C_{tr} < 1$  では、重合の進行にともない  $P_n$  は低下する。種々の連鎖移動剤、開始剤、モノマー、溶媒およびポリマーの  $C_{tr}$  値がまとめられている<sup>3)</sup>。

## 6. 禁止と抑制

禁止は、重合系に少量の物質 (禁止剤) を加えると禁止剤濃度に応じてまったく重合が起こらない期間 (誘導期) が生じ、その後は禁止剤不在下と同じ速度で重合する場合をいう。禁止剤は、開始ラジカルと定量的に急速に反応することで重合の進行を止める。安定ラジカルが禁止剤の例であり、実験室では開始速度の測定に使われるが、蒸気圧が高く高温でも分解しないニトロキシドは高沸点モノマーの蒸留時の重合防止に有用である<sup>5)</sup>。図9に構造を示す安定ラジカルは空気中で取扱うことができるほど安定である。抑制では、誘導期はなく重合はただちに起こるが物質 (抑制剤) を加えない場合より抑制剤濃

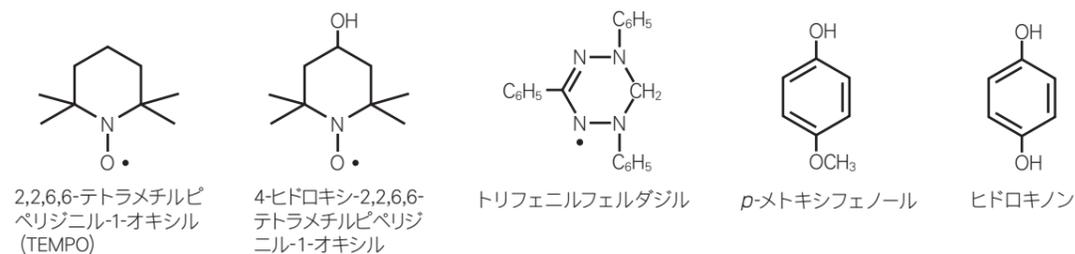


図9 禁止剤として使用される安定ラジカルと抑制剤の構造

度に対応して遅くなる。大気中の酸素や各種置換フェノールは抑制剤となる。多くの市販モノマーには、貯蔵中の重合防止のため抑制剤となる *p*-メトキシフェノールを数 ppm 加える。禁止と抑制でポリマーを生成することはないが、重合を防ぎモノマーの状態を保つには不可欠である。

## 7. 重合速度の測定

$R_i$ ,  $R_p$ ,  $R_t$  および  $P_n$  と素反応速度との関係は、(1)~(10)式で表される。多くの重合で、 $R_p$  が重要な指標となるから測定の概略を述べる。小規模の重合では、重合混合物を多量のポリマーの沈殿剤 (メタノールがよく使われる) 中に投入すると、生成ポリマーのみが沈殿しモノマーから分離できる。ポリマーをろ過で分離し乾燥後秤量すれば重合速度が計算できる。しかし、適当な沈殿剤がない等の理由でポリマーの分離・秤量ができない場合、フーリエ変換近赤外分光法 (FT-NIR 法) でモノマーの H-C=C の C-H 伸縮振動の倍音吸収 ( $6150 \text{ cm}^{-1}$  付近) を追跡する方法が最近ではよく用いられる。重合をパイレックス管中で重合を行うと、そのままスペクトルを測定することができる。図10にスチレンの塊状 (溶媒なし) 重合での FT-NIR 測定例を示す<sup>6)</sup>。重合による二重結合消費の追跡には、赤外吸収や  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルも用いられる。

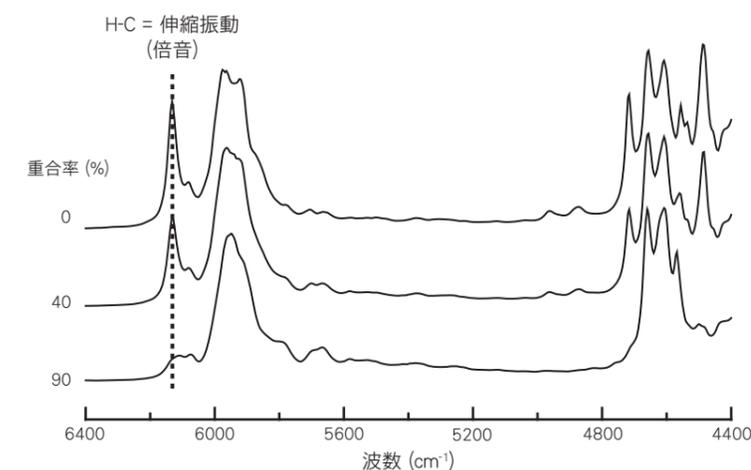


図10 スチレンの70°Cにおける塊状重合にともなう近赤外スペクトルの変化<sup>6)</sup>

## 8. 素反応速度定数の決定

重合の詳細を理解するには、素反応の速度定数を知ることが不可欠になる。既に述べたように、(5)式により  $R_p$  から  $k_p/k_t^{0.5}$  は得られるが各速度定数の絶対値は得られない。速度定数の決定法としては、古い教科書では回転セクター法(詳細省略)が示されているが、理論と実験の適合性の確認がむずかしく最近ではほとんど使われない。それに代わるものとして、電子スピン共鳴 (ESR) による成長ラジカルの直接検出・定量にもとづく方法がある。スチレンの成長ラジカルの ESR スペクトルを図 11 に示す<sup>7)</sup>。100 本以上への分裂が認められるが、スチレン単位の CH、CH<sub>2</sub> および C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 基の水素と不対電子の相互作用によるものであり、分裂の程度から得られる相互作用(超微細結合定数)の大きさも合理的である。開始ラジカルは、すぐにスチレンに付加するため定常濃度が低く検出されない。このスペクトルは分裂が明らかになるように微分形で記録しているが、定量の際には2回積分を行なってスペクトル強度を求め、安定ラジカルの濃度とスペクトル強度を用いて得られる検量線が必要になる。このポリ(スチレン)ラジカルの濃度は  $10^8 \sim 10^7$  mol/L であり個々のラジカルの寿命はく1秒である。成長ラジカル濃度がわかれば、(2)式を用いて  $k_p$  が決定できる。さらに、定常状態での  $k_t$  が(4)式から計算できる。スチレンの70°Cにおける塊状重合では、 $k_p=480$  L/mol·s および  $k_t=1.70 \times 10^7$  L/mol·s が得られている<sup>8)</sup>。その他の多くのモノマーたとえばメタクリル酸メチルの重合でも、同程度の濃度と寿命が ESR 測定で明らかになっている<sup>9)</sup>。

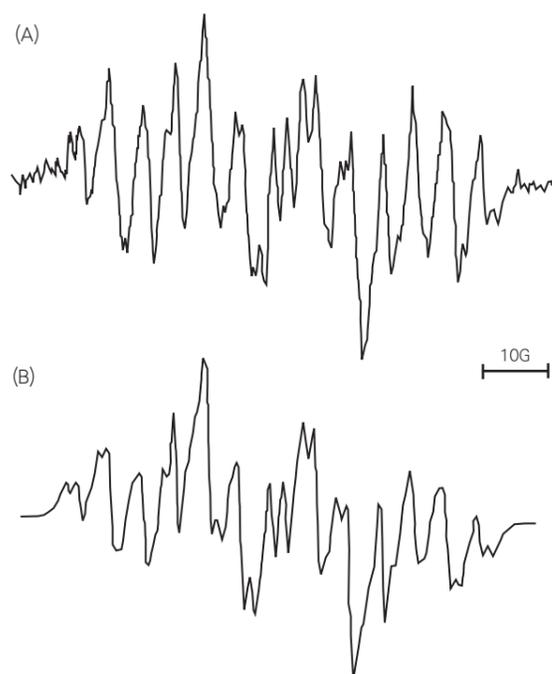


図11 スチレンの塊状ラジカル重合で観測されるポリスチレンラジカル (~CH<sub>2</sub>CH(·)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)のESRスペクトル(A) およびシミュレーション(B)<sup>7)</sup>

ESR 法は、立体障害の大きなモノマーの重合にも適用される。 $\alpha$ -置換基が大きいイタコン酸ジブチルエステル ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ ) では、60°Cで  $k_p=5.3$  L/mol·s と  $k_t=8.5 \times 10^2$  L/mol·s と得られている<sup>10)</sup>。また、 $\text{CH}_2=\text{CXY}$  型ではなく  $\text{XCH}=\text{CHX}$  型モノマーで例外的に重合性を示すフマル酸ジイソプロピル ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -trans) では、30°Cで  $k_p=0.31$  L/mol·s と  $k_t=0.84$  L/mol·s である<sup>11)</sup>。立体障害モノマーから生じる成長ラジカルが立体的に込み合っており、成長が遅くなるが2分子停止はさらに著しく抑制されていることがわかる。したがって、これらの重合はスチレン重合より高濃度の  $10^{-4}$  mol/L オーダの成長ラジカルの定常濃度で重合が進む。

このように重合性モノマーの  $k_p$  値は広い範囲にわたって変化するが、いずれの場合も  $k_p \ll k_t$  であり反応として成長より停止がずっと早いことを示している。このことは、ポリマーが得られることと矛盾しているように思われるかもしれない。しかし、 $R_p$  は  $[\text{P}\cdot]$  の1次((2)式)で  $R_t$  は2次((3)式)であるため、 $k_p \sim 10^2$  L/mol·s、 $k_t \sim 10^8$  L/mol·s で  $[\text{P}\cdot] \sim 10^{-7}$  mol/L の速度を比較すると、 $[\text{M}] < 10$  mol/L であるから  $R_p \gg R_t$  となる。その結果、(7)式の  $R_p/R_t (=v)$  は十分大きな値となる。

スチレンやメタクリル酸メチルの重合では、一種類のラジカルが検出・定量され(開始ラジカルは検出されない)、成長ラジカルを含む連鎖反応でポリマーが生成することが確認されている。しかし、アクリル酸エステルの重合ではエステルの種類に関係なく、図12に示すように成長ラジカルと主鎖の水素引き抜きで生じたミッドチェーンラジカルの2種類のポリマーラジカルが検出される<sup>12,13)</sup>。これら2種類のラジカルは図13(X=CO<sub>2</sub>R)のように相互変換し、ミッドチェーンラジカルは $\beta$ -開裂も行うためアクリル酸エステルについての  $k_p$  および  $k_t$  の決定には議論の余地がある。なお、アクリル酸エステル以外のモノマーの重合ではミッドチェーンラジカルは検出されていない。

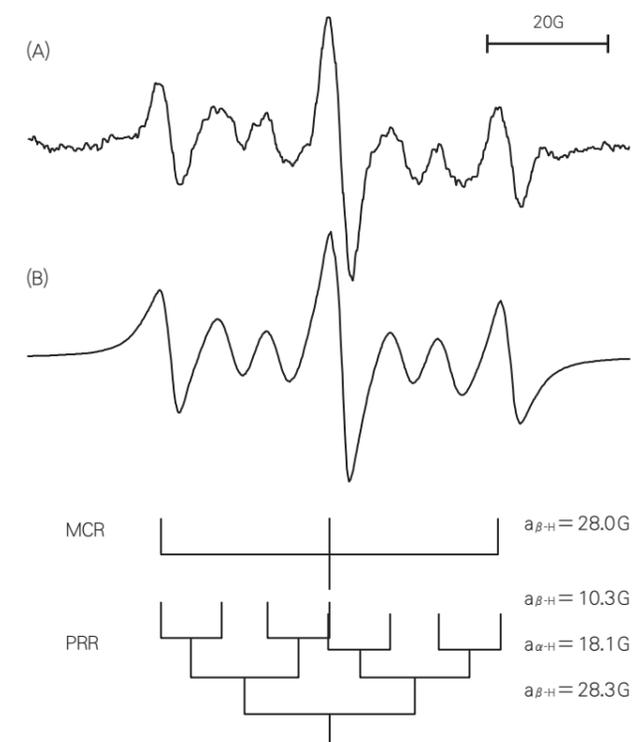


図12 アクリル酸t-ブチルの60°Cにおける重合(ベンゼン溶液)で観測される成長ラジカル(PRR)とミッドチェーンラジカル(MCR)のESRスペクトル(A)とシミュレーション(B)<sup>13)</sup>

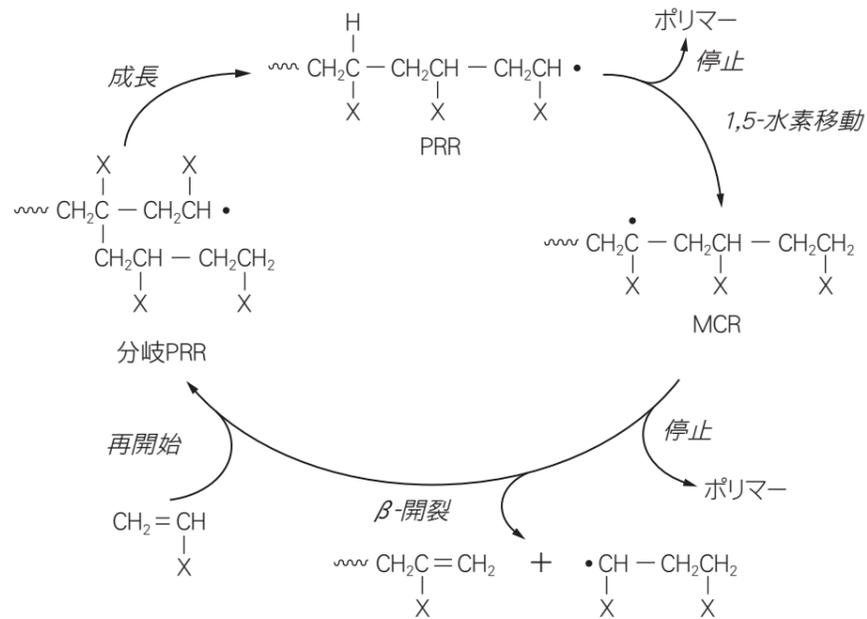


図13 アクリル酸エステルの重合で生成する成長ラジカル(PRR)とミッドチェーンラジカル(MCR)の反応<sup>12)</sup>

最近、ESR 法とともに素反応速度定数の決定法として用いられるのがパルスレーザー重合 (PLP) 法である。この方法では、光開始剤を含む重合系にパルスレーザーを照射し短時間に大量の開始ラジカルを断続的に発生する (図 14)。その結果、高濃度の開始ラジカルは開始もするが、成長ラジカルとの反応で停止も行う。開始ラジカルで停止したポリマーの鎖長 ( $L_0$ ) は、(11) 式で表わされる<sup>14)</sup>。

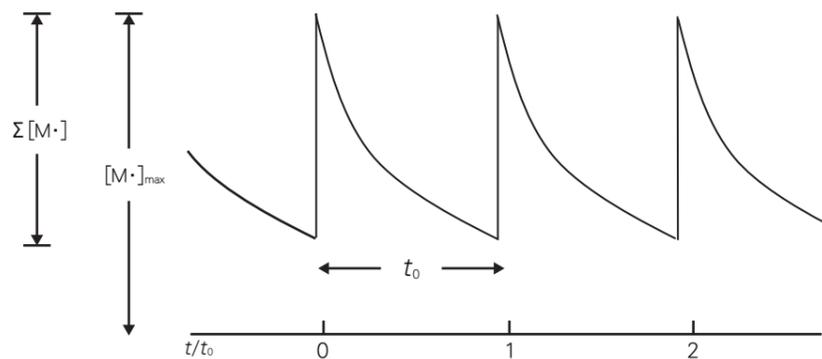


図14 PLPにおけるラジカル濃度の変化

$$L_{0i} = ik_p[M]t_0 \quad (11)$$

ここで、 $i$  は成長した期間がパルス間隔 ( $t_0$ ) の何倍であるかを示す。その結果、GPC で生成ポリマーの分子量測定を行うと、通常の停止と開始ラジカルで停止したポリマーの混合物の分子量分布が得られる。開始ラジカルで停止したポリマーの鎖長は、GPC 溶出曲線の一次微分の変極点として得られる (図 15)。図 15 で、低分子量側の変極点はパルス間隔の成長 ( $i=1$ ) を示し、高分子量側は連続する 2 回のパルス

間隔での成長 ( $i=2$ ) に相当する。さらに、 $i=3$  と 4 に相当する変極点も現れている<sup>15)</sup>。

連続するパルスではなく単一レーザーパルスの照射で重合を開始すれば、重合の途中に開始が起こらないため成長ラジカル濃度が時間とともに低下し非定常状態となる。モノマー濃度低下の解析から  $k_p/k_t$  値が得られる。上記の PLP 法で  $k_p$  値を決定していれば、 $k_p/k_t$  値と組み合わせて  $k_t$  値が得られる<sup>14)</sup>。なお、これまでに多数のモノマーについての素反応速度定数が決定されており、それらは Polymer Handbook にまとめられている<sup>3)</sup>。

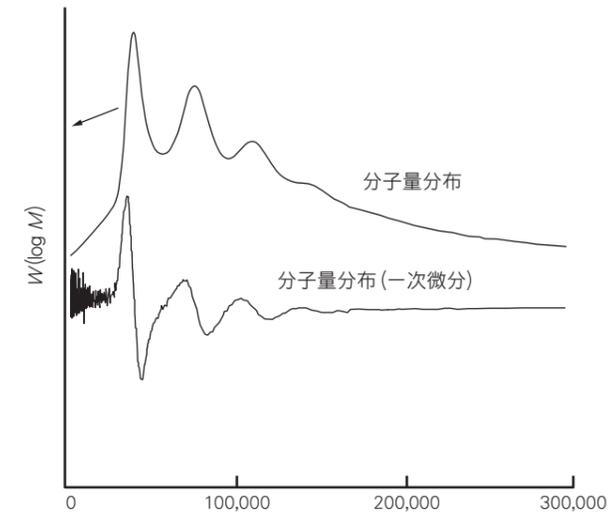


図15 ベンゾインを光増感剤とする40℃におけるPLP(10 Hz)で得たポリ(メタクリル酸t-ブチル)のGPC溶出曲線と一次微分<sup>15)</sup>

## 9. おわりに

連鎖反応であるラジカル重合の特徴を、主として速度論の観点から述べた。重合速度が  $[M]$  の 1 次で  $[I]$  の 0.5 次であることは、もっとも基本的な事項であるがいつも成立するわけではない。基本とのずれの考察が、そこで起こっている現象解明の端緒となるであろう。したがって、今回と次回に述べる「ラジカル重合の基礎」は、歯科材料モノマーの重合で何があるいはなぜ通常の重合の範囲を超えるかを明らかにするのに役立つと考えられる。

## 《参考文献》

- 1) 蒲池幹治, 高分子化学入門, エヌ・テイー・エス, 東京, 2003.
- 2) 遠藤剛, 三田文雄, 高分子合成化学, 化学同人, 京都, 2001.
- 3) J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, eds., *Polymer Handbook 4th Ed*, Wiley, New York, 1999.
- 4) K. Ewing, W. K. Busfield, I. D. Jenkins, P. B. Zetterlund, *Polym. Inter.* **2003**, *52*, 1671.
- 5) B. Yamada, P. B. Zetterlund, "General chemistry of radical polymerization", In: *Handbook of radical polymerization*, K. Matyjaszewski, T. P. Davis, eds, Wiley-Interscience, New York, p. 117-186, 2003.
- 6) P. B. Zetterlund, H. Yamazoe, B. Yamada, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Macromolecules* **2001**, *22*, 7686.
- 7) B. Yamada, M. Kageoka, T. Otsu, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4827.
- 8) B. Yamada, M. Kageoka, T. Otsu, *Macromolecules* **1991**, *24*, 523.
- 9) T. G. Carswell, D. J. T. Hill, D. I. Londero, J. H. O'Donnell, P. J. Pomery, C. L. Winzor, *Polymer* **1992**, *33*, 137.
- 10) T. Sato, S. Inui, H. Tanaka, T. Ota, M. Kamachi, K. Tanaka, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 637.
- 11) B. Yamada, E. Yoshikawa, K. Shiraishi, H. Miura, T. Otsu, *Polymer* **1991**, *32*, 1892.
- 12) B. Yamada, M. Azukizawa, H. Yamazoe, D. J. T. Hill, P. J. Pomery, *Polymer* **2000**, *41*, 5611.
- 13) E. Sato, T. Emoto, P. B. Zetterlund, B. Yamada, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1829.
- 14) C. Barner-Kowollik, P. Vana, T. P. Davis, "The Kinetics of Free-Radical Polymerization", In: *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, T. P. Davis, eds., Wiley-Interscience, New York, p. 187, 2002.
- 15) G. E. Roberts, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, G. E. Ball, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9954.

## 《著者主な研究業績》

1. Yamada B, Zetterlund PB, "General chemistry of radical polymerization". In: *Handbook of radical polymerization*, Matyjaszewski K, Davis TP, eds, Wiley-Interscience, New York, pp. 117-186, 2003.
2. Zetterlund PB, Yamazoe H, Yamada B, Hill DJT, Pomery PJ, *Macromolecules*, *34*: 7686-7691, 2001.
3. Yamada B, Azukizawa M, Yamazoe H, Hill DJT, Pomery PJ, *Polymer*, *41*: 5611-5618, 2000.
4. Yamada B, Kageoka M, Otsu T, *Macromolecules*, *25*: 4828-4831, 1992.
5. Yamada B, Kageoka M, Otsu T, *Macromolecules*, *24*: 5234-5236, 1991.
6. Yamada B, Yoshikawa E, Shiraishi K, Miura H, Otsu T, *Polymer*, *32*: 1892-1896, 1991.

## 《著者職歴》

昭和40年 4月 大阪市立大学工学部応用化学科助手  
講師、助教授を経て  
平成 6年 4月 大阪市立大学工学部教授  
平成13年 4月 組織替えにより大阪市立大学大学院工学研究科教授  
平成14年 4月 大阪市立大学大学院工学研究科科長  
平成16年 3月 定年退職、大阪市立大学名誉教授  
平成16年 7月～平成17年 6月 アイルランド国立大学ゴールウェイ校化学科教授  
(アイルランド科学財団)  
平成19年 3月 山本貴金属地金株式会社 歯科材料開発部理事  
平成22年 1月 組織替えにより 山本貴金属地金株式会社 歯科材料部理事

ラジカル重合による高分子生成過程の研究、新規アクリルモノマーの合成と重合挙動に関する研究、ESRによる重合活性種の検出と定量の研究などに従事

## 《高分子技術レポート 既刊》

Vol.1 歯科材料モノマーの重合—ラジカル重合の基礎(2009年10月)

編集者 安楽 照男  
発行者 山本 隆彦  
印刷所 株式会社 ウラノ 大阪  
発行年月日 2009年11月5日

## YAMAKIN株式会社

本社：〒543-0015 大阪市天王寺区真田山町3番7号 TEL.(06)6761-4739(代) FAX.(06)6761-4743  
生体科学安全研究室：〒783-8505 高知県南国市岡豊町小蓮 高知大学医学部 歯科口腔外科学講座研究室内  
東京・大阪・名古屋・福岡・仙台・高知・生体科学安全研究室  
<http://www.yamakin-gold.co.jp>

