

高分子技術レポート

Vol. 2

歯科材料モノマーの重合ーラジカル重合の基礎(2)

目 次

1. はじめに	2
2. 高分子の歴史	2
3. 単独重合	3
4. 高重合率での重合	7
5. 共重合	11
6. ジビニルモノマーの重合	13
7. おわりに	18

歯科材料モノマーの重合—ラジカル重合の基礎(2)

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

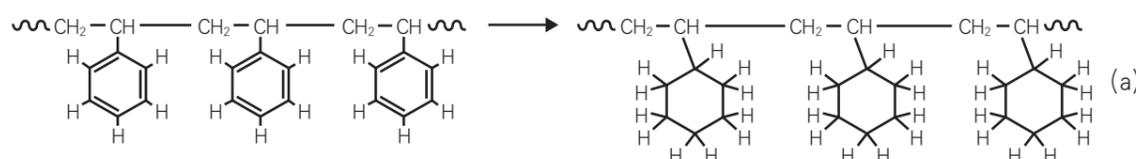
1. はじめに

前回(ラジカル重合の基礎(1))は、高分子の一般的特徴を説明し、ラジカル重合による高分子生成について述べた。その際にも触れたように、重合では低分子生成の反応が繰り返されるのではなく、モノマーから高分子が「重合」により瞬時に生成する。したがって、高分子の概念の確立や、ポリマーの有用性が認められた経緯を紹介すべきと思われるので、今回の冒頭で簡単に述べる。

2. 高分子の歴史

物質としての高分子の発見(括弧内の前の年)や工業生産の開始(括弧内の後の年)は意外に古く、ポリ(メタクリル酸メチル)(1880年、1928年)、ポリ(酢酸ビニル)(1912年、1930年)、ポリ(ポリスチレン)(1839年、1930年)、ポリ(塩化ビニル)(1835年、1931年)、ポリ(エチレン)(1933年、1939年)、ナイロン(1934年、1938年)、ポリエステル(PET)(1941年、1953年)などである。連鎖重合でポリマーを得る方法(ナイロンとポリエステル以外)は、「理屈抜き」で知られていたことであろう。高分子製造の技術が、1930年前後確立され工業化が急速に進んだことがわかるが、一方で、「高分子」の概念の確立が1930年と遅いことが注目される。

有機化学者であった H. Staudinger(ドイツ、1953年ノーベル化学賞)は、くり返し単位が共有結合で連なった高分子の存在を1920年代初めから提唱し¹⁾、これらを信じないグループとの間で大激論になったという。Staudinger のノーベル賞の受賞が、彼の舌鋒のあまりの鋭さで遅れたとさえいわれている。たとえば、セルロースの結晶構造は X 線回折で知られていたが、結晶性の低分子化合物が会合した結果とする低分子説が、高分子であるセルロースが結晶構造を示すとする高分子説と対立していた。Staudinger は、膨大な実験結果で高分子の存在を実証した。次に示す反応(a)の前後で、高分子の特徴である高い溶液粘度が保たれることも一例である。もし、「高分子」が低分子の会合であるなら、構造変化により特徴は大きく変わるはずである。



1930年頃までには高分子説が認められ、1935年には Carothers(アメリカ)が、逐次反応である重縮合により低分子から高分子であるナイロンの合成に成功した。その後、ノーベル化学賞を日本の白川英樹博士(2000年)が受賞したことは記憶に新しいが、同賞は K. Ziegler と G. Natta (1963)、P. J. Flory (1974)、B. Merrifield(1984)、さらには田中耕一氏(2002)らの高分子関連の研究成果にも与えられている。一方、石油化学に基づく高分子工業の発展は目覚ましく、有用な高分子材料が歯科修復材を含む多岐にわたって使われていることは、われわれの生活で周囲を見れば容易に理解できる。

3. 単独重合

高分子が存在するなら、高分子生成の可能性について考えるのはごく自然である。スチレン(St)等のラジカル重合結果に基づき、ビニルモノマーについて重合速度論の体系ができあがっている。しかし、信頼性の高い素反応速度定数が少なく、重合性の内容についての解明は進んでいなかった。最近の20年で、ESR 法や PLP 法(ラジカル重合の基礎(1)参照)により、素反応速度定数の絶対値が決定されたモノマーの種類が急速に増し、速度定数の信頼性も大きく高まった。その結果、単独重合性についての考察が可能となっている。

ラジカル重合の全重合速度(R_p)は、式(1)で表される。

$$R_p = k_p[M](R_i/k_t)^{0.5} \quad (1)$$

k_p と k_t は、成長および停止の速度定数であり、 $[M]$ と R_i はモノマー濃度と開始速度を表す。したがって、 $k_p/k_t^{0.5}$ の値が十分大きくなければポリマーは得られない。このことは、連鎖反応が成立する条件でもある。多数のモノマーについての k_p および k_t 値は "Polymer Handbook"²⁾ にまとめられているので、それらを用いて 60°C における $k_t^{0.5}$ の k_p に対する対数プロットを式(1)に基づき行ない図1に示す。いくつかのモノマーの構造は、図2に示す。

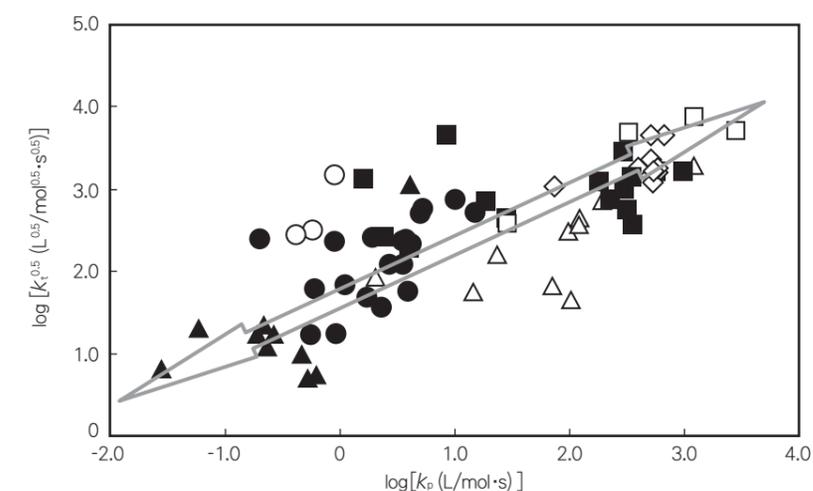


図1 $k_t^{0.5}$ の k_p に対する対数プロットとおおよその傾向を示す矢印： α -置換メチル)アクリル酸エステル ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{X})\text{CO}_2\text{R}$: ■)、イタコン酸ジアルキル ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R})\text{CO}_2\text{R}'$: ●)、メタクリル酸アルキル ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}$: ◇)、一置換エチレン ($\text{CH}_2=\text{CHX}$: □)、マレイミド ($(\text{OCCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{NR})$: △)、フマル酸ジアルキル ($\text{trans-RO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{R}$: ▲)、クロトン酸アルキル ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{R}$: ○)

この図で、 k_p 値はもっとも大きい 2800 L/mol·s (酢酸ビニル (VAc), 1) から最小の 0.028 L/mol·s (フマル酸ジネオペンチル, 2 (R=CH₂C(CH₃)₃)) までの 10⁵ 倍の広い範囲にわたり変化する。 k_t 値も、広範囲の 2x10⁷ L/mol·s (α -エチルアクリル酸メチル, 3) から 44 L/mol·s (フマル酸ジネオペンチル, 2 (R=CH₂C(CH₃)₃)) まで変化する。モノマーとしても成長ラジカルとしても、著しい立体障害が予想されるフマル酸ジアルキル(2)、*N*-置換マレイミド(4)、イタコン酸ジアルキル(5)ならびにクロトン酸アルキル(エステルアルキル基が十分大きい場合, 6) では、 k_p と k_t のどちらもが St、メタクリル酸メチル(MMA)や VAc 等比べて小さいが重合しポリマーを生成する。さらに、 α -置換メチルアクリル酸アルキル(一般式、CH₂=C(CH₂X)CO₂R)にも k_p は小さいが k_t も小さいため重合性を示す場合がある。しかし、 α -エチルアクリル酸メチル(3)は、MMA(7)とは α -置換基がエチル基とメチル基の違いしかないが、後者が $k_p = 831$ L/mol·s で $k_t = 2.1 \times 10^7$ L/mol·s であるのに対し前者は k_p のみが著しく小さい ($k_p = 8.6$ L/mol·s と $k_t = 2.1 \times 10^7$ L/mol·s)。 α -エチル基の立体障害は成長のみを抑制するため、 α -置換基がエチル基より大きいと α -アルキルアクリル酸メチルは単独重合しない。一方、 α -ビスカルボメトキシエチルアクリル酸メチル(8)は、 α -置換基が CH₂CH(CO₂CH₃)₂ とエチル基よりずっと大きく立体障害が著しいが、 k_p も k_t も小さく式(1)における $k_p/k_t^{0.5}$ 値は十分な大きさとなり重合する ($k_p = 4.0$ L/mol·s と $k_t = 4 \times 10^4$ L/mol·s)。強調すべきは、連鎖重合の重合性は成長と停止の競争で決まるものであり、素反応速度定数の絶対値で決まるものではない。

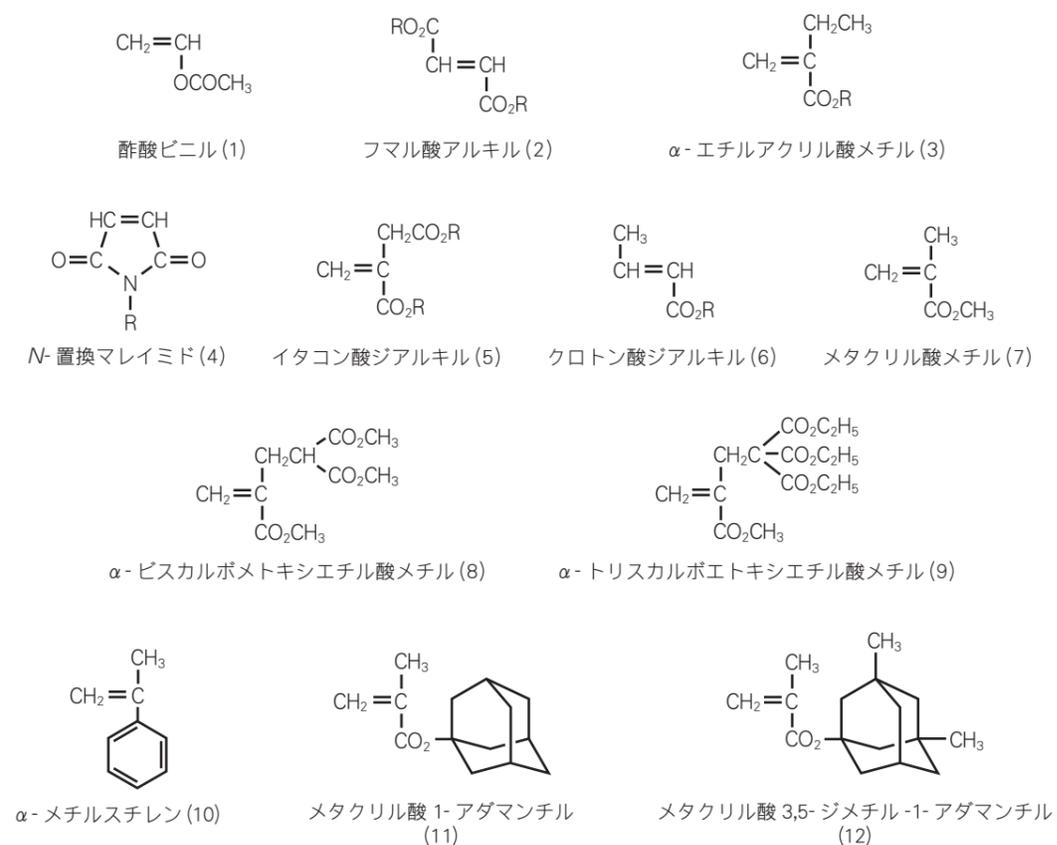


図2 モノマー(1)-(12)の構造

重合を阻害する因子としては、成長に対する過度の立体障害がまず挙げられる。例として、 α -置換基が CH₂C(CO₂C₂H₅)₃ である α -トリスカルボエトキシエチルアクリル酸メチル(9)に重合性はない。 α -置換基が CH₂CH(CO₂CH₃)₂(8)の場合は重合するから、これが立体障害の限界であろう。立体障害は、重合(成長)が可能な熱力学的な上限温度である天井温度(T_c)とも関係する。重合では、別々の分子として存在したモノマーが共有結合で連なるから、反応によりエントロピー(自由度)を失うことになり、この点は反応を推進する要因とはならない。重合の進行には、エンタルピーの減少が必要であり、余った熱量は反応熱として放出される。いくつかのモノマーの T_c を表1に示す²⁻⁵⁾。式(2)が成立し $[M]_c = 1$ mol/L なら $T_c = \Delta H/\Delta S$ となる。

$$T_c = \Delta H / (\Delta S + R \ln [M]_c) \quad (2)$$

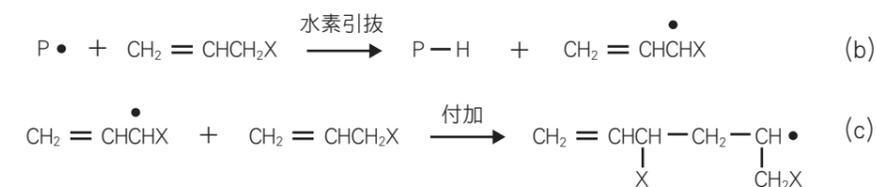
ここで、 ΔH は重合によるエンタルピーの変化であり、 ΔS はエントロピーの変化を表す。不飽和化合物の重合は発熱反応であり $\Delta H = -80 \sim -100$ kJ/mol で、重合により結合が生成し自由度が失われるから $\Delta S = -100 \sim -120$ J/mol·K となる。MMAの重合では、 $\Delta H = -56$ kJ/mol で $\Delta S = -117$ J/mol·K であり 110°C においては $[M]_c = 0.0298$ mol/L となり²⁾、厳密に言えばこの温度で重合が完結することはない。 α -メチルスチレン(10)は、 T_c が低いので 0°C 以上でポリマーは得られない。 α -エチルアクリル酸メチル(3)の k_p 値が小さいのは、天井温度が低いことも影響している。

表1 種々のモノマーの T_c

モノマー	[M] (mol/L)	T_c (°C)	文献
MMA (7)	0.82	155.5	2
MMA (7)	塊状	220	2
α -エチルアクリル酸メチル(3)	8.35	82	3
α -[2,2-ビス(カルボメトキシ)エチル]-アクリル酸メチル(8)	塊状	約 90	4
イタコン酸ジブチル(5)	1.99	120	5
スチレン	9.1×10^{-4}	150	2
スチレン	塊状	310	2
α -メチルスチレン(10)	1.8	53	2
α -メチルスチレン(10)	塊状	61	2

重合性が立体障害に敏感に影響されるのは、置換基が反応点である C=C 近くに存在する場合である。かさ高い置換基が離れた位置にあるメタクリル酸 1-アダマンチル(11)やメタクリル酸 3,5-ジメチル-1-アダマンチル(12)は、容易に重合し高分子量ポリマーを与え、それらの k_p と k_t はメタクリル酸メチルと差がない。アダマンチル基の影響は、ポリマーの特性に反映される⁶⁾。

図1には含まれないが、CH₂=CHCH₂X の一般構造で表されるアリル化合物は単独重合しない。開始ラジカルあるいはポリマーラジカルによるモノマーからの水素を引き抜き(反応(b))が早く、生成する CH₂=CHCH(\cdot)X ラジカルの反応性が低く、モノマーへの付加(反応(c))が遅いためである。



このため、プロピレン ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$) などの α -オレフィンからラジカル重合でポリマーを得ることはできない。類似構造 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$) を含む MMA (7) では、二重結合の反応性が高く付加が早いから $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot$ の生成は無視できる。

重合を促進する因子としては、停止の抑制が考えられる。図 1 にも含まれるが、エステルアルキル基が大きいクロトン酸アルキル (6) では、停止を抑制することでポリマー生成が可能となる。停止の抑制がなければ、ポリマーは得られない。停止は、ラジカルとラジカルの反応であり本来は非常に早い反応のため、立体障害以外の構造因子で遅くなることはほとんどないといえる。

α -アルキルアクリル酸メチルは重合性に乏しいが、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン (13) のようにモノマーが環構造になると重合性を示す⁷⁾。また、 α -メチルスチレン (10) は重合がむずかしいが、その環状モノマーと見なせる α -メチレンインダン (14) では重合が可能となる⁸⁾。環状モノマーの構造は図 3 に示すが、その他の環状モノマーからもポリマーが得られる⁹⁻¹¹⁾。このように、環構造モノマーで重合性が増す傾向は、立体障害の低減による成長の促進で説明される。

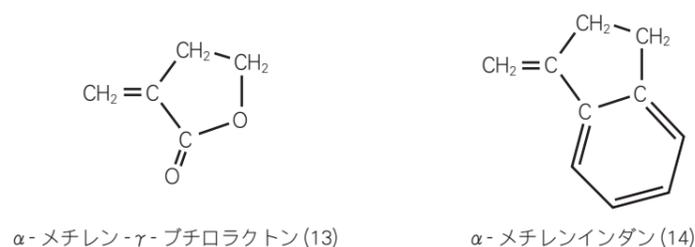
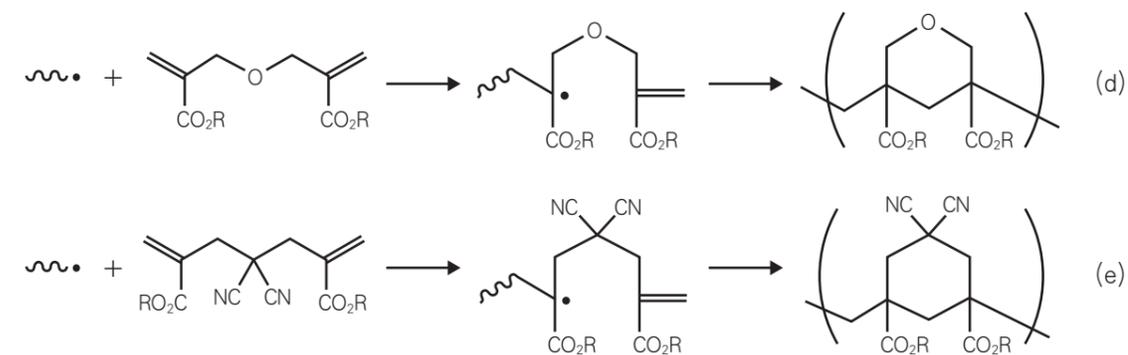


図3 重合性環状モノマーの構造

一連の α -置換メチルアクリル酸エステルは、簡便な合成法の確立が比較的新しいため、モノマーとしての注目や重合性に関する理解の変化が説明できる。種々の α -置換メチルアクリル酸エステルについて、重合性が置換基で大きく変化することが 1963-1964 年に報告された^{12,13)}。しかし、アメリカの化学会社からの報文であったためか、実験の詳細は書かれていなかった。同じ時期に、 α -アルキルアクリル酸メチルについては詳細なデータを含む論文で、置換基がメチル基である MMA 以外は立体障害のため重合しないことも報告された¹⁴⁾。このため、重合性モノマーも含まれているが α -置換メチルアクリル酸エステルは、 α -アルキルアクリル酸エステルと同様に見なされ以後 20 年以上にわたり関心を引くことはなかった。しかし、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸エステル ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}$) の簡便な合成法が 1980 年代に発表され¹⁵⁾、この化合物から種々の誘導体が合成できることも明らかになり、重合性についての研究が 1990 年代に大きく進むこととなった。既に述べたように、立体障害のため成長が遅くなるが停止も抑制され、遅い成長と遅い停止のバランスでポリマー生成が可能なモノマーが多数合成されている¹⁶⁾。

2 個の α -置換メチルアクリル構造をもつモノマーが、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸エステルあるいは α -ハロメチルアクリル酸エステルを出発原料として得られる¹⁷⁾。二重結合が個別には単独重合しない場合、環構造を繰り返し単位とする可溶性(非架橋)ポリマーを生成する環化重合となる(反応(d)と反応(e))^{18,19)}。環化重合も、重合を可能に(促進)する方法のひとつである。同じ分子内の 2 個の二重結合が独立に重合すれば、架橋ポリマーが生じる。



4. 高重合率での重合

重合が進み高重合率に達すると、重合系のモノマー濃度が低下しポリマー濃度が増す。その結果、重合系の粘度上昇でポリマーラジカルの拡散が制限され、停止速度がまず低下し停止ほど敏感ではないが開始さらには成長も遅くなる。図 4 には、2,2'-アゾビスイソ酪酸メチル (MAIB) を開始剤に用いた St の塊状重合について、重合の初期、中期および末期にわたる重合率の重合時間に対するプロットを示す²⁰⁾。重合の初期には重合率が時間とともに直線的に増加し、中期には重合の加速(ゲル効果)が起こり重合末期には重合速度が大きく低下する。重合率の増加により、成長ラジカルが鎖全体として動ける状態(初期)から、ポリマー鎖の重心が移動することはないが部分的な運動は可能な状態となり、さらに重合が進み粘度が増すと、ポリマー鎖が部分的に運動して停止することも不可能になる。重合末期では、停止ばかりでなく開始と成長も抑制される。したがって、重合の進行により素反応速度定数が変化するが、その程度は反応の種類により異なり重合条件でも異なる。

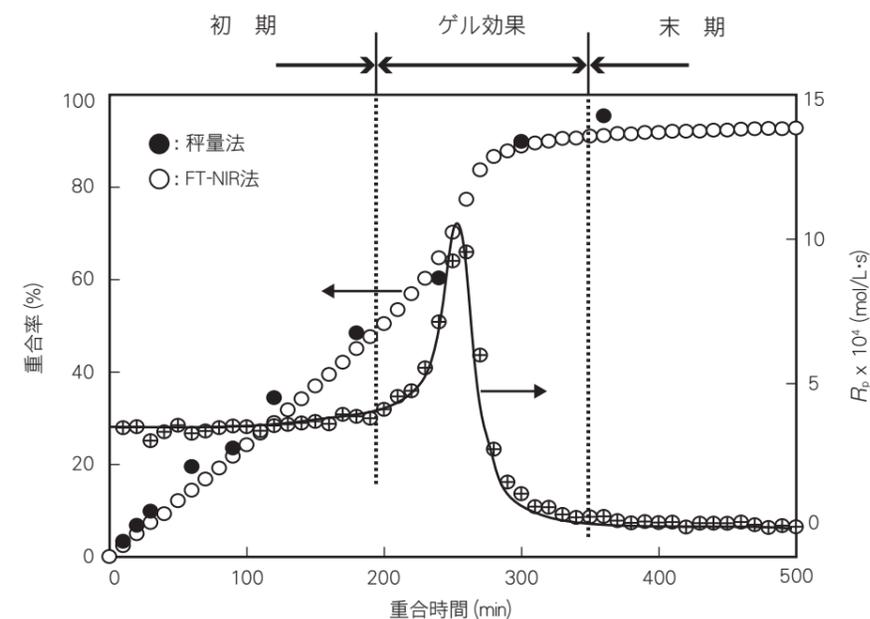


図4 Stの70°Cでの塊状重合におけるFT-NIR法 (○) あるいは秤量法 (●) で求めた重合率および R_p (⊕) の時間に対するプロット: $[\text{MAIB}] = 0.01 \text{ mol/L}$

重合が進むと系全体が固化し、沈殿剤に投入してポリマーをモノマーから分離して沈澱することはできない。MMAの塊状重合(60°C)では、重合率が20%を越えると重合混合物はガラス状となり流動性を失う。重合率の測定には、赤外吸収スペクトルも用いられるが、最近では前回に述べたように、フーリエ変換近赤外スペクトル(FT-NIR)が用いられる。この方法の利点は、パイレックスガラスが使用できることであり、重合アンブルで末期まで連続的な測定が可能となる。¹H-NMRによるHC=Cの定量も使われるが、重合の進行で粘度が増すとピークがブロードになり、さらにモノマー濃度が低くなるとシグナル強度が低下し精度が悪くなる。

ラジカル濃度は、電子スピン共鳴(ESR)装置にセットした試料管中で重合を行ない測定する。重合系の粘度が増せば、スペクトルの線幅は増すがポリマーラジカルの停止が抑制され成長ラジカルの定常濃度が高くなり、ESRによるラジカル定量が容易になる。最近では、装置の性能の向上により重合の初期から成長ラジカルのESRによる定量が可能であり、FT-NIR法による R_p 測定と組み合わせた重合の初期から末期までの追跡が実現し、歯科修復材料用モノマーの重合にも適用される^{21,22}。

図5に、St重合における成長ラジカル濃度の重合率による変化を示す^{20,23}。ラジカル濃度は開始剤(MAIB)濃度が増すほど高くなり、初期のほぼ一定濃度は R_i と停止速度(R_t)が等しい定常状態の成立を示す。その後、 R_p の急激な増加を伴うゲル効果と、ほぼ同時に起こるラジカル濃度の増加は、停止の抑制が原因である。ラジカル濃度が極大に達した後の急速な低下は、主に開始効率の低下による成長ラジカル生成速度の低下で起こる。重合系の粘度増加が進み、ラジカル対の拡散も抑制され開始剤効率が低下するためである。ゲル効果も拡散の抑制が原因であるが、発現のタイミングは開始効率の低下が後になる。

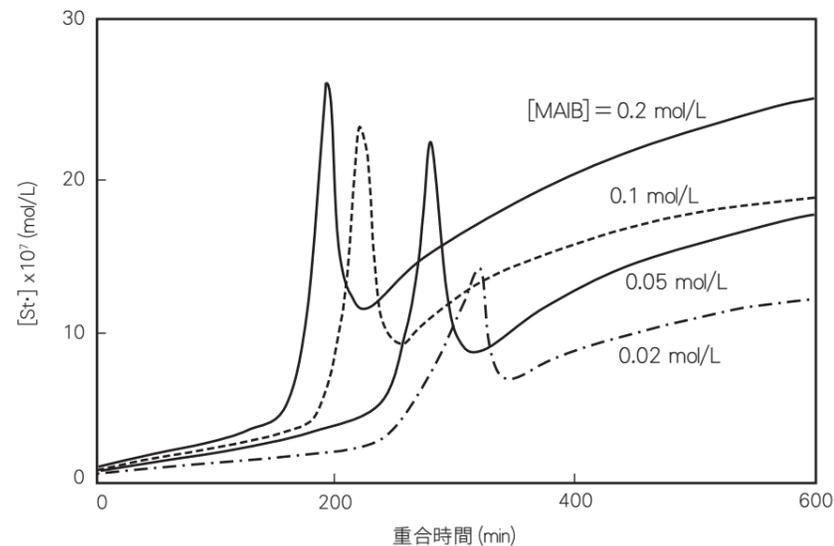


図5 Stの70°Cでの塊状重合における成長ラジカル濃度の時間に対するプロット

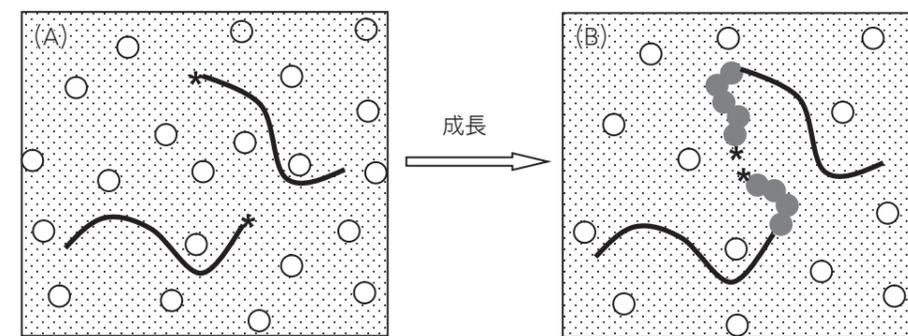


図6 成長拡散のスキーム。多量のポリマー(□)中に成長ラジカル(—*)と少量のモノマー(O)を含む系では、成長ラジカル自身が拡散して停止することはないが(A)、モノマーの付加によりラジカル中心が移動して接近し停止(成長拡散停止)が可能になる(B)

重合がさらに進むと、ラジカル濃度は極大からさらに低下するが、重合系の粘度増加による停止の抑制により低重合率における濃度より高く保たれる。これらの測定は真空下で行われているが、空気中ではラジカルが酸素とただちに反応して消失する。高重合率ではモノマー濃度も低下しているため、 R_p は低下し重合率が100%に達する以前の末期では重合がほとんど進まなくなる。重合の最末期には「成長拡散」(図6参照)となり、成長も抑制されるがラジカル中心の位置は成長によってのみ移動し停止する。この状態から、さらに重合を進める有効な手段は温度上昇のみである。

重合率からモノマー濃度が計算でき、ラジカル濃度がわかり、重合速度がわかれば k_p と k_t の絶対値の重合率変化が求められる。図7と8に示すように、重合率が90%以上になると成長も停止も強く抑制される。重合は発熱反応であるから、効率よく熱を除去しないと重合系の温度上昇を起こす。その結果、

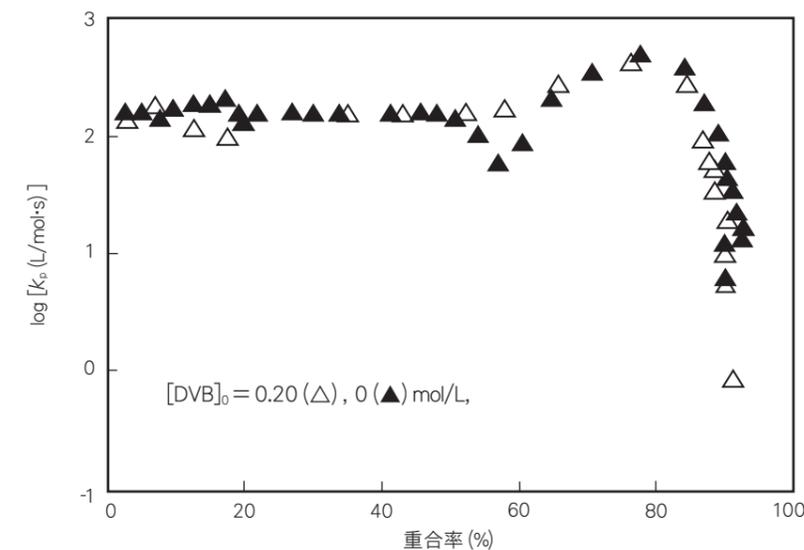


図7 Stの70°Cでの塊状重合およびDVB存在下の重合における k_p 値の重合率による変化

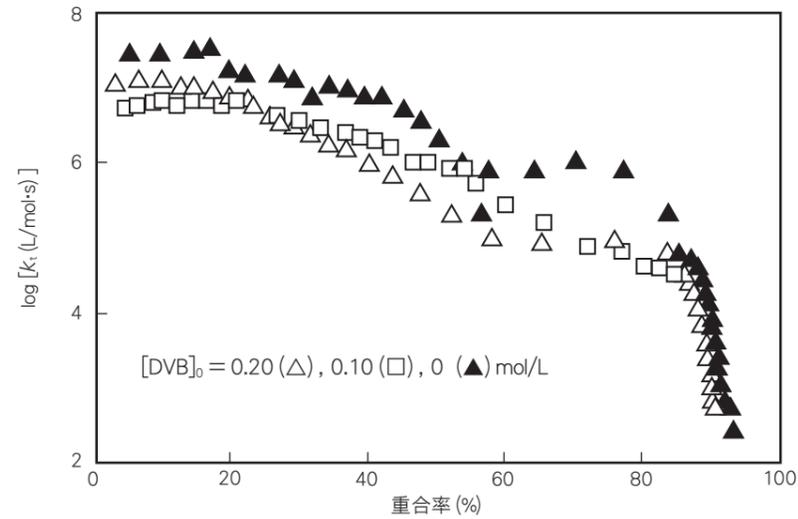


図8 Stの70°Cでの塊状重合およびDVB存在下の重合における k_t 値の重合率による変化

R_i や素反応速度定数が影響されるであろう。生成ポリマーの分子量も、重合の重要な知見となる。ある重合率でポリマーを単離すると、それまでに生成したすべてのポリマーが含まれ、分子量分布を測定すると0%からその重合率までの累積結果が得られる。図9では、高い重合率と低い重合率の差として、各重合率範囲で生成したポリ(St)の分子量分布を求めている²⁰⁾。分子量(重合度)は成長と停止の速度比で決まるから、重合が進みモノマー濃度が低下すれば次第に低下するはずであるが、図9では逆に分子量は増加しており停止の抑制による分子量増加の寄与が大きい。

重合では、モノマー濃度および粘度、場合によっては温度が重合の進行とともに増加あるいは減少し、重合条件が刻々変化する。このため、速度定数(図7と8参照)、ラジカル濃度(図5参照)、 R_p (図4参照)さらには生成ポリマーの M_n と M_w/M_n (図9参照)も変化する。しかし、Stの単独重合では、素反応速度定数とラジカル濃度の重合率変化が求められているから、全重合率範囲で R_p 、 M_n と M_w/M_n のシミュレーションが可能である。

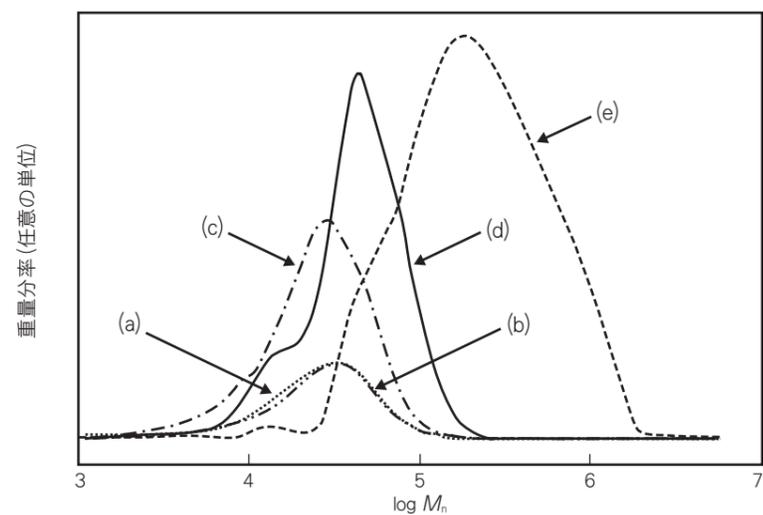


図9 Stの重合における種々の重合率範囲で得られるポリマーの分子量分布:
(a) 0~3.3% (0~10 min); (b) 3.3~6.8% (10~20 min); (c) 9.8~19.5% (30~60 min);
(d) 34.4~48.4% (120~180 min); (e) 60.3~89.9% (240~300 min)

5. 共重合

二種類のモノマー(M_1 と M_2)を共存させて、重合を開始すると2種類のモノマー単位(M_1 単位と M_2 単位)で主鎖が構成される共重合体が得られる(図10)。2種類以上のモノマーの共重合も可能であるが、ここではもっとも基本的な2種類のモノマーの共重合(2元共重合)について述べる。

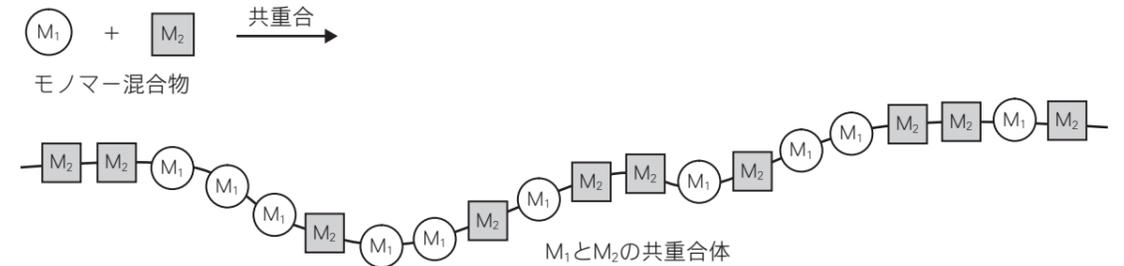


図10 M_1 と M_2 から共重合体生成

共重合体の組成は、モノマーの反応性とモノマー混合物の組成で決まり、反応性に大きな差があっても両方のモノマーが共重合体となり、それぞれが個別に単独重合体を生成することはない。共重合も連鎖反応であるから、共重合体は成長によってのみ生成する。共重合において、成長ラジカルを末端のモノマー単位のみで区別すると(末端基モデル)、2種類のモノマーの共重合で、共重合体組成は M_1 と M_2 の成長(共重合)速度(式(3)と式(4))で表される。共重合の停止は、共重合体組成には影響しない。

$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad (3)$$

$$-d[M_2]/dt = k_{12}[M_1\cdot][M_2] + k_{22}[M_2\cdot][M_2] \quad (4)$$

$[M_1]$ と $[M_2]$ は、 M_1 と M_2 の濃度を表す。 k_{11} は、 M_1 ラジカル($M_1\cdot$)が M_1 に付加する成長の速度定数であり、 k_{21} は M_2 ラジカル($M_2\cdot$)が M_1 に付加する成長の速度定数である。 k_{12} と k_{22} についても、成長ラジカルとモノマーを添え字で区別した速度定数である(反応(f)、(g)、(h)および(i))。



なお、 $M_1M_1\cdot$ と $M_2M_1\cdot$ および $M_1M_2\cdot$ と $M_2M_2\cdot$ を区別する前末端基モデルでは、8種類の成長を考慮することになり、主として共重合速度の考察に適用される(詳細省略)。

$[M_1\cdot]$ と $[M_2\cdot]$ を区別して求めることはむずかしいので²⁴⁾、ラジカル組成についての定常状態を仮定する。すなわち、 $M_1\cdot$ と $M_2\cdot$ の変換速度は等しいとすると式(5)が得られ、左辺は $M_2\cdot$ 生成($M_1\cdot$ 消失)速度であり、右辺は $M_1\cdot$ 生成($M_2\cdot$ 消失)速度を表す。

$$k_{12}[M_1\cdot][M_2] = k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad (5)$$

式(3)を式(4)で割り、式(5)を用いると $[M_1\cdot]$ と $[M_2\cdot]$ を含まない式(6)が得られる。

$$\begin{aligned} d[M_1]/d[M_2] &= ([M_1]_0/[M_2]_0)(k_{11}/k_{12})[M_1]_0 + [M_2]_0 / ([M_1]_0 + (k_{22}/k_{21})[M_2]_0) \\ &= ([M_1]_0/[M_2]_0)\{r_1[M_1]_0 + [M_2]_0\} / ([M_1]_0 + r_2[M_2]_0) \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 k_{11}/k_{12} と k_{22}/k_{21} をモノマー反応性比といい通常 r_1 と r_2 で表し、非常に多数のモノマーの組み合わせについての値が求められている²⁾。論理的な説明はないが、ラジカル共重合ではすべての場合に $r_1 \times r_2 < 1$ となる。もし、 $r_1 \times r_2 > 1$ が得られれば実験結果を見直すことになる。式(6)は、モノマー初組成 ($[M_1]_0/[M_2]_0$) と共重合体組成 ($d[M_1]/d[M_2]$) の関係を表すが、 M_1 と M_2 の消費速度は微分式(式(3)と(4))に基づいており、特別な場合 ($r_1 = r_2 = 1$ および $r_1 = r_2 = 0$) を除いて、共重合の進行にともない $[M_1]/[M_2]$ は初期値から変化する。このため、 r_1 と r_2 の差が大きいと高重合率では式(6)が適用できず積分式(省略)が必要となる。

MMA (M_1) と St (M_2) の共重合を例として、モノマー組成と共重合体組成の関係を表す曲線(共重合組成曲線)を式(6)より計算し図 11 に示す ($r_{MMA} = 0.46$, $r_{St} = 0.52$)。MMA と St はどちらも共役モノマーであり、組成曲線は対角線 ($r_1 = r_2 = 1$) に近いことから、両モノマーの共重合性に大きな差がないことがわかる。

しかし、共役モノマーである St と非共役モノマーの VAc の共重合では、組成にかかわらず後者が共重合体に組み込まれ割合は非常に少ない(図 11)。VAc が St よりモノマーとしてずっと低反応性であり、St から生じる成長ラジカルの St への付加が VAc への付加よりずっと早いためであり、 $r_{VAc} \approx 0$, $r_{St} = 42$ と大きな差が生じる。少量の St を VAc に加えると、反応性の低い St の成長ラジカルの生成が早いため共重合速度は大きく低下する(図 12)。VAc-St 共重合速度のモノマー組成による変化は、同じ図に示す St-MMA 共重合の速度変化よりずっと大きい(両共重合で縦軸の尺度が違うことに注意)。なお、モノマーの反応性に大きな差があっても、最終的には全モノマーが共重合あるいは重合した状態となる。

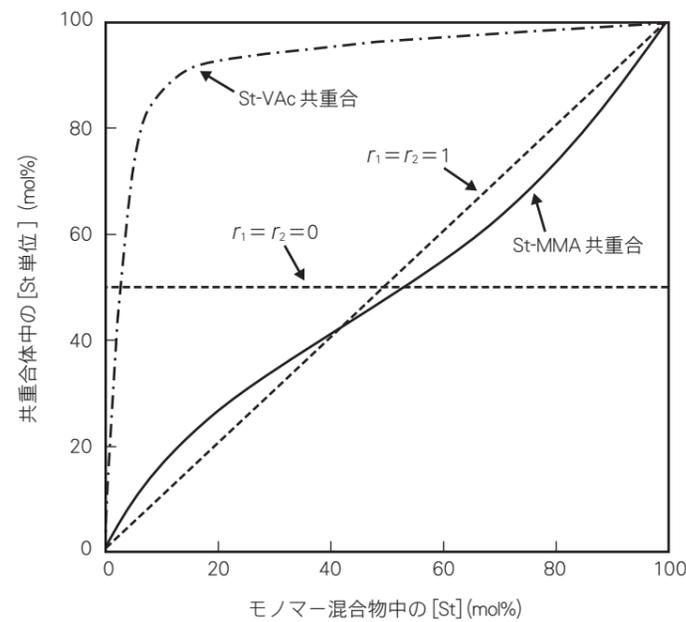


図 11 St-VAc共重合 (---) およびSt-MMA共重合 (—) におけるモノマー混合物組成と共重合体組成の関係と $r_1 = r_2 = 1$ および $r_1 = r_2 = 0$ を表す直線 (-----)

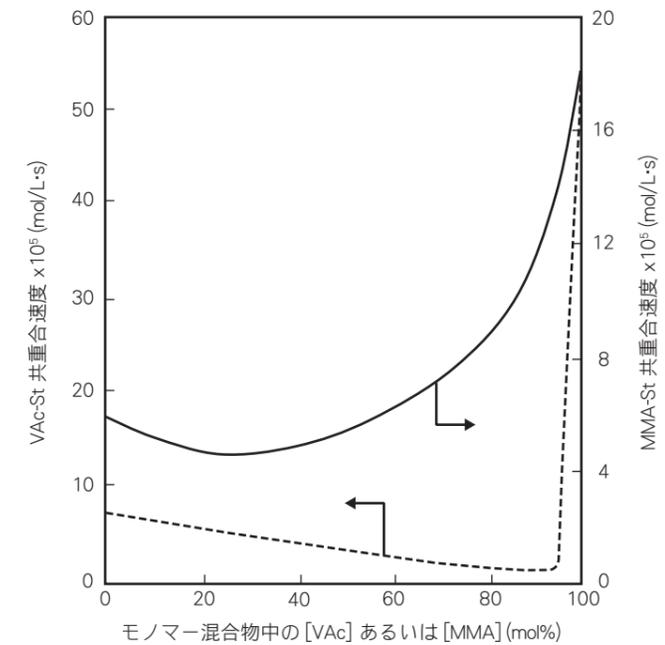


図 12 St-VAc共重合 (---) とSt-MMA共重合 (—) のモノマー組成による共重合速度の変化

6. ジビニルモノマーの重合

二重結合を 1 個もつモノマーが重合すると、線状ポリマーが生成する。2 個の重合性二重結合をもつモノマー(ジビニルモノマー)で、両方の二重結合が独立に重合すると、3 次元の網目構造となり架橋が生じる(図 13)。一方の二重結合のみが成長に含まれると、残りの二重結合は側鎖となる。二重結合の反応を個別に注目すれば、生成ポリマーが線状でも網目構造でも変わりはないが、重合の過程におけるポリマー構造の変化には大きな違いがある。架橋ポリマー(ゲル)が生成すると、重合混合物の流動性が失われる。この重合率がゲル化点であり、この重合率以下で生成するポリマーは可溶(非架橋)であり、分子量測定や構造解析が可能である。ゲル化点以降は、少量の可溶性ポリマーが得られることもあるが、不溶不融のポリマーが生成し構造解析は著しく制限され、生成ポリマーと未反応モノマーや可溶性ポリマーの分離も簡単ではない。モノビニルモノマーとジビニルモノマーの共重合は、最終的には架橋ポリマーが生じるがジビニルモノマー濃度が低ければ、低重合率で可溶性ポリマーも得られ、この種の重合の解析の糸口となる。

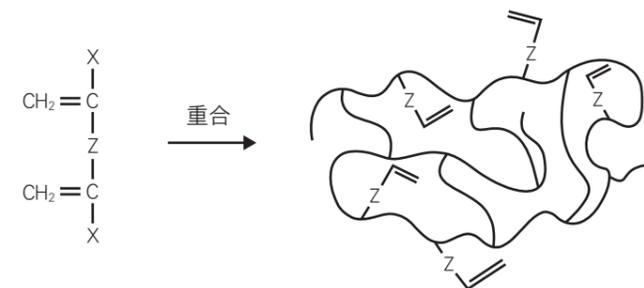


図 13 ジビニルモノマーの重合による架橋構造の生成

図 14 には、少量のジビニルモノマーとしてのジビニルベンゼン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$, DVB) を含む St の重合の結果であり、 $[\text{DVB}]_0 = 0.10$ および 0.20 mol/L でのゲル化点は約 20 および 10% である。重合率は FT-NIR 法で測定しているため、ゲル化により測定不可能となることはない。架橋を生じない St の重合 ($[\text{DVB}] = 0$) の結果と比較して、少量ではあるが DVB 濃度が増すと重合率の急激な増加が現れる時間が明らかに短くなっている²⁵⁾。架橋生成によりポリマーラジカルの運動が制限され、停止が抑制されるためであり、いずれの場合も拡散が著しく制限されるため二重結合に関して重合が完結することはない。

成長ラジカル濃度は重合率により図 15 のように変化し、ラジカル濃度の増加と極大が DVB の有無にかかわらず認められる。DVB の存在により架橋ポリマー (架橋ラジカル) が生じるため、 R_t の低下が大きくラジカル濃度の極大は DVB 不在下での重合より低重合率に現れ、極大でのラジカル濃度は高くなる。ラジカル濃度の極大を過ぎてもラジカルは残り、DVB が存在すると架橋構造による停止の抑制のためラジカル濃度は高く保たれるが、最終的には重合は進まなくなる。

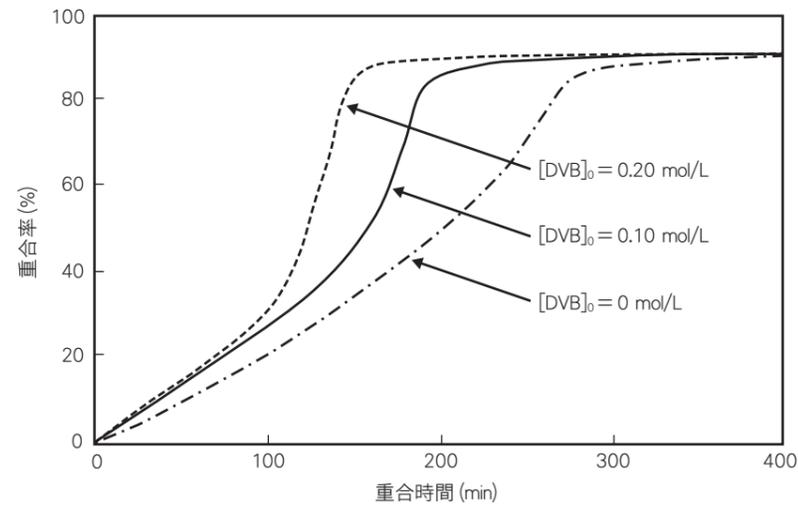


図 14 DVB を含む St の 70°C における塊状重合での重合率の時間に対するプロット: $[\text{MAIB}] = 0.10 \text{ mol/L}$

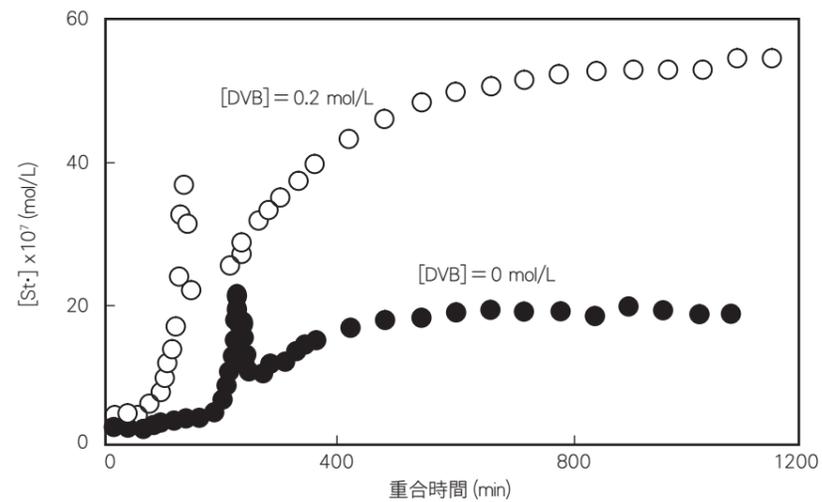


図 15 DVB を含む St の 70°C での塊状重合における成長ラジカル濃度の重合率による変化: $[\text{MAIB}] = 0.10 \text{ mol/L}$

図 7 には、DVB を含む重合での St の k_p の重合率変化も示す。 k_p は重合率約 80% までほぼ一定に保たれ、それ以降は重合率増加とともに低下する。この図では、 k_p の低下に DVB 濃度の影響はあまりないが、重合率 90% では重合初期より著しく低下し、成長末端へのモノマーの拡散が抑制されている。DVB の存在下の k_t は不在下での値より常に小さく、DVB 濃度が高いほど低下が著しい (図 8)。重合率約 90% の k_t 値は、重合初期の約 $1/100,000$ 以下である。これは、高重合率では成長ラジカルの拡散が強く制限されるためであり、架橋が生じると運動性の制限が早くしかも強く起ることがわかる。図 7 と 8 から k_p と k_t を求め、 $k_p/k_t^{0.5}$ を見積もることができる。重合初期では $k_p = 150 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$ ($[\text{DVB}] = 0.20 \text{ mol/L}$) であるが、重合率 90% では $k_p = 1 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$ に低下する。一方、初期では $k_t = 3 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$ であり、重合率約 90% では $k_t = 2900 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$ となる。これらに基づき $k_p/k_t^{0.5}$ 値を計算すると、重合初期では $0.02 \sim 0.08 \text{ L}^{0.5}/\text{mol}^{0.5}\cdot\text{s}^{0.5}$ であるが重合末期 (90%) では $0.02 \text{ L}^{0.5}/\text{mol}^{0.5}\cdot\text{s}^{0.5}$ と大きな差がない。重合率 90% でのモノマー濃度は初濃度の $1/10$ であるから、 $k_p/k_t^{0.5}$ 値がほぼ同じでも重合速度は約 $1/10$ となる。個別の速度定数は拡散の制限により低下するが、 $k_p/k_t^{0.5}$ 値への影響は少ない。

M_n の測定は、可溶ポリマーが生成する重合率範囲であれば可能である。 $[\text{DVB}] = 0$ では、 M_n は広い重合率範囲でほぼ一定に保たれ、 M_w/M_n は通常のラジカル重合の値である 2 付近で一定となる。図 16 で M_n を示す重合率範囲では可溶ポリマーが得られるが、DVB を含む重合では M_n の重合の進行に伴う増加は著しく、 M_w/M_n も 2 よりずっと大きな値へと増加する。DVB 濃度が高いほど架橋により不溶化する重合率 (ゲル化点) は低くなり、その直前では M_w/M_n が急激に増加する (図 16)。したがって、架橋による不溶化は $M_n = \infty$ のポリマー生成と見なすこともできる。

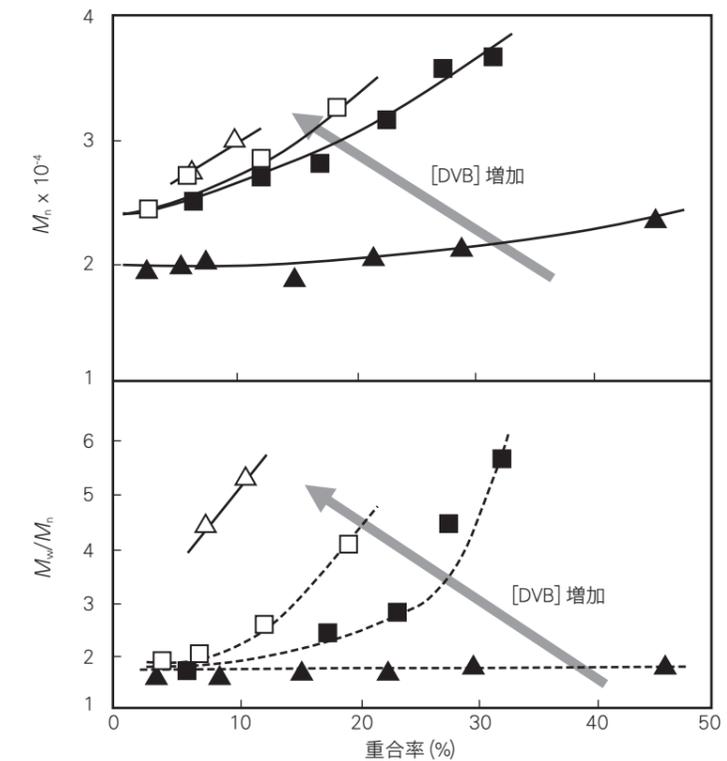


図 16 DVB を含む St の 70°C での塊状重合におけるゲル化が起こるまでの M_n および M_w/M_n の重合率に対するプロット: $[\text{DVB}]_0 = 0.20$ (Δ), 0.10 (\square), 0.05 (\blacksquare), 0 (\blacktriangle) mol/L, $[\text{MAIB}] = 0.10 \text{ mol/L}$

式(7)は、Flory-Stockmayer の式と呼ばれるゲル化点を表す最初の理論式であり、次のような仮定で導かれている²⁶⁾。(1)反応はすべて分子間で進行し、側鎖二重結合の反応は架橋構造を生じ、分子内反応で失われることはない。(2)側鎖二重結合とモノマーの二重結合の反応性は等しい。

$$\alpha_c = 1/\rho(P_w - 1) \quad (7)$$

ここで、 α_c はビニル基の反応率、 ρ は重合前にジビニルモノマーに属するビニル基の割合、 P_w は架橋結合をすべて切断(仮想的に)して得られる線状ポリマー(1次ポリマー)の重合度(重量平均)である。ジビニルモノマーの単独重合では、 $\rho = 1$ であるから $P_w = 11$ なら $\alpha_c = 0.1$ となり $P_w = 101$ なら $\alpha_c = 0.01$ となるから、それぞれ、重合率 10% と 1% でゲル化が起こることになる。実際にはこの式による予測よりゲル化が遅れることが多く、ゲル化の遅延因子としては次の諸点が挙げられている^{26), 27)}。これらの因子は、ゲル化の過程の考察にも有用であると思われるので説明を加えて示す。

① 分子内環化(モノマー中の2個の二重結合が重合し、同じポリマー分子内に含まれるため架橋は生じない(図17))。成長ラジカルの同じモノマー単位の側鎖二重結合への付加(小環状構造生成)と、離れた位置の二重結合への付加(大環状構造生成)が起こる可能性があり、いずれも側鎖二重結合は消費されるが架橋は生じない。しかし、このような分子内環化を考慮しても式(7)からのずれは大きく、ゲル化遅延の本質的な因子ではないとされている。

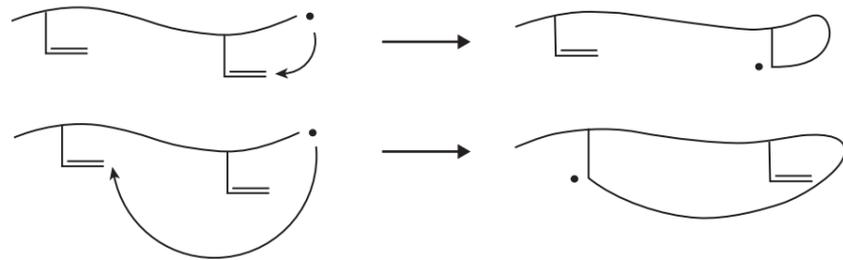


図17 2種類の分子内環化による側鎖二重結合の消費

- ② モノマーと側鎖二重結合の反応性が非等価。側鎖二重結合は、主鎖による立体障害のため、モノマーの二重結合より著しく低反応性となり架橋が遅れる。重合が進み、側鎖二重結合がポリマー鎖で取り囲まれると、⑤としても考慮することになる。
- ③ 分子内架橋(多重架橋)。既に架橋したポリマーの側鎖二重結合が反応すると、多重架橋となり二重結合の反応率のみが増す。ゲル内の架橋が増すため、溶液中でのポリマーの広がりが小さくなる傾向を示すはずである。しかし、低重合率ではポリマー鎖の広がりの変化は認められず、ゲル化遅延の本質的な因子ではないと考えられる。
- ④ ミクロゲル生成(図18)。ポリマー鎖間に架橋が生じると運動性低下によりポリマー間の相互作用が増し、局所的な架橋生成が加速されモノマー二重結合と側鎖二重結合が消費される。このような状態のポリマーを、不溶不融のゲルに至らなくてもミクロゲルという。1次ポリマー鎖が短いと、ゲル化点以前にミクロゲル生成はないから、この因子もゲル化遅延の本質的な理由ではない。貧溶媒(ポリマー鎖の広がりが少ない)中での重合のゲル化が、良溶媒(ポリマーの広がりが大きい)中でのよりも遅れる原因であろう。

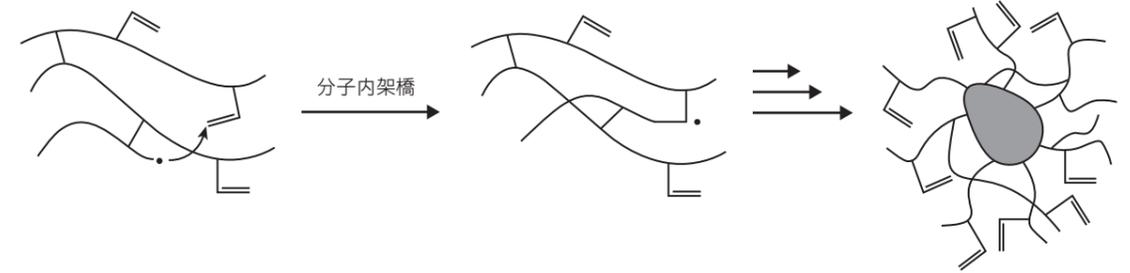


図18 分子内架橋とミクロゲル生成

⑤ 排除体積効果。架橋生成には、側鎖二重結合への成長ラジカルの接近が必要であり、ポリマー鎖は一定の体積を占める。このため、側鎖二重結合への付加に先立つポリマー鎖の相互侵入が遅くなり、特に、ゲル化点近くでは枝分かれしたポリマー鎖が高度(高重合率)に重なり合うため、相互侵入の困難さが増し架橋の抑制因子となる。したがって、高分子量になるほど分子間架橋は抑制され、分子内架橋の寄与が増加するから、架橋構造は複雑化し側鎖二重結合の反応性は低下する。

MMA(モノビニルモノマー)の重合に、少量のエチレングリコールジメタクリレート(EGDMA、ジビニルモノマー)を加えて重合すると、低重合率では可溶性ポリマーが得られる。さらに、EGDMA濃度を下げ連鎖移動剤を加えて1次ポリマー鎖を短くすると、架橋による不溶性ポリマーの生成をさらに遅らすことができる。可溶性ポリマーの重合率を生成ポリマーの秤量で求め、側鎖二重結合量は¹H-NMRで決定できる。詳細は省略するが、このような実験結果に基づいて求めた側鎖二重結合の反応性は、モノマーとして反応する場合の二重結合あたりの約1/2と見積もられている²⁸⁾。

表2には、MMAに少量のEGDMAを加えた重合のゲル化点の理論値と実測値を示す²⁹⁾。1%のEGDMAを加えると重合率5.7%でゲル化が起こり、EGDMA濃度が上がるとゲル化点下がることを示している。式(7)で計算したゲル化点は、いずれの場合も実測値よりかなり低く(ゲル化が遅れる)、EGDMA濃度が高いほどずれは大きい。EGDMA濃度が増すと、分子内架橋による分岐ポリマーの溶液中での広がりの減少も認められる。少量のEGDMAを共存させてもゲル化は低重合率で起こり、その後の重合ではゲル化ポリマーの側鎖二重結合の関与が増す。しかし、ゲル化遅延因子としての影響の程度を知ることはむずかしい。

表2 MMA-EGDMAのジオキサン溶液中での共重合における式(7)で計算したゲル化点と実測値の比較

[EGDMA] (mol%)	$P_w \times 10^{-3}$	ゲル化点(%)	
		理論値	実測値
0.03	2.94	56.6	72.5
0.1	3.80	13.2	35.8
1	4.85	1.05	5.7

溶媒を用いた重合では、ゲル化はポリマーに対する溶媒の性質の影響を受ける。MMA に少量の EGDMA を加えた重合を、良溶媒 (溶液でポリマー鎖は伸びた状態) であるジオキサンと、貧溶媒 (ポリマー鎖は糸球状となり広がり少ない状態) である酢酸ブチルを用いて行う。ジオキサン中の重合では、ゲル化点の実測値は理論値の 1/85 であり、酢酸ブチル中では 1/16 である。重合率 0% に外挿したポリマー分子量は、ジオキサン中が酢酸ブチル中より約 6.5 倍高い³⁰⁾。EGDMA を含まない MMA の重合では、両溶媒中で重合速度とポリマー分子量に差はないから、良溶媒中ではポリマー鎖の広がりが増すから、排除体積効果により分子間反応が抑制されていることがわかる。貧溶媒中では、マイクロゲル生成が進みゲル化が起こりやすい。

Flory-Stockmayer 式(式(7))は、実験結果からのずれが大きいが、1 次ポリマー鎖が短くモノマー濃度が低い場合には成立の可能性が高い。実験結果との一致を目指し、ゲル化遅延因子を考慮した種々の理論式が提案されているが広範囲での適用はむずかしい。しかし、Flory-Stockmayer 式は、各重合系について遅延因子を考察する際の原点としての有用性が認められるであろう。

7. おわりに

「ラジカル重合の基礎(2)」では、重合性、重合の進行、共重合ならびに架橋重合と前回より「重合」の範囲を広げて取り上げた。その結果、モノマー構造因子や重合にともない変化する因子が増すため、定量的な説明や解析を試みる際にいくつかの仮定が必要となることを示した。次回からの歯科修復材料用のモノマーの重合には、これまで取り上げた現象は少なくともすべて含まれる。生成ポリマーは不溶不融となるため構造解析には限度があるが、これまでに述べた重合と共重合の知見を基礎に架橋重合の特徴を取り上げる。

《参考文献》

- 1) スタウディンガー, 研究回顧—高分子化学への道 (小林義雄訳), 岩波書店, 東京, 1966.
- 2) Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA eds., "Polymer Handbook, 4th Ed.", Wiley, New York, 1999.
- 3) Penelle J, Collot J, Rufflard G: Kinetic and thermodynamic analysis of methyl ethacrylate radical polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 31: 2407-2412, 1993.
- 4) Kobatake S, Yamada B: Severely hindered propagation and termination allowing radical polymerization of α -substituted acrylate bearing a bis(carbomethoxy)ethyl group. *Macromolecules*, 28: 4047-4054, 1995.
- 5) Sato T, Inui S, Tanaka H, Ota T, Kamachi M, Tanaka K: Kinetic and ESR studies on the radical polymerization of di-*n*-butyl itaconate in benzene. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 25: 637-652, 1987.
- 6) Matsumoto A, Tanaka S, Otsu T: Synthesis and characterization of poly(1-adamantyl methacrylate): effects of the adamantyl group on radical polymerization kinetics and thermal properties of the polymer. *Macromolecules*, 24: 4017-4024, 1991.
- 7) Ueda M, Takahashi M, Imai Y, Pittman, Jr CU: Radical-initiated homo- and copolymerization of α -methylene- γ -butyrolactone. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 20: 2819-2828, 1982.
- 8) Ueda M, Mano M, Mori H, Ito H: Polymerization of α -methyleneindane: A cyclic analog of α -methylstyrene. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 29: 1779-1787, 1991.
- 9) Ueda M, Takahashi M, Suzuki T, Imai Y, Pittman, Jr CU: Polymerization of α -methylene-*N*-methylpyrrolidone. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21: 1139-1149, 1982.
- 10) Ueda M, Takahashi M, Imai Y, Pittman Jr. CU: Synthesis and homopolymerization kinetics of α -methylene- δ -valerolactone, an exo-methylene cyclic monomer with a nonplanar ring system spanning the radical center. *Macromolecules*, 16: 1300-1305, 1983.
- 11) Ito H, Ueda M: Syntheses of acetophenone enol ester polymers and their conversion to poly(phenylacetylenes). *Macromolecules*, 23: 2885-2894, 1990.
- 12) Baldwin MG, Reed SF: Polymerization studies on allylic compounds. I. *J. Polym. Sci. Part A*, 1: 1919-1926, 1963.
- 13) Reed SF, Baldwin MG: Polymerization studies on allylic compounds. Part II. *J. Polym. Sci. Part A*, 2: 1355-1363, 1964.
- 14) Chikanishi K, Tsuruta T: Reactivity of α -alkylacrylic esters. I. Homopolymerization behaviours of methyl α -alkylacrylates. *Makromol Chem*, 81: 198-210, 1965.
- 15) Villieras J, Rambaud M: Wittig-Horner reaction in heterogeneous media; 1. An easy synthesis of ethyl α -hydroxymethylacrylate and ethyl α -halomethylacrylates using formaldehyde in water. *Synthesis*, 924-925, 1982.
- 16) Yamada B, Kobatake S: Radical polymerization, copolymerization, and chain transfer of α -substituted acrylic esters. *Prog. Polym. Sci.*, 19: 1089-1152, 1994.
- 17) Kodaira T: Structural control during the cyclopolymerization of unconjugated dienes. *Prog. Polym. Sci.*, 25: 627-676, 2000.
- 18) Tsuda T, Mathias LJ: New dicyano-containing cyclopolymers having high stereoregularity derived from dimethacrylmalononitrile. *Macromolecules*, 26: 6359-6363, 1993.
- 19) Tsuda T, Mathias LJ: Cyclopolymerization of ether dimers of α -(hydroxymethyl)acrylic acid and its alkyl esters-substituent effect on cyclopolymerization efficiency and microstructures. *Polymer*, 35: 3317-3328, 1994.

- 20) Yamazoe H, Zetterlund PB, Yamada B, Hill DJT, Pomery PJ: Free-radical bulk polymerization of styrene: ESR and near-infrared spectroscopic study of the entire conversion range. *Macromol. Chem. Phys.*, 202: 824-829, 2001.
- 21) Anseth KS, Anderson KJ, Bowman CN: Radical concentrations, environments, and reactivities during crosslinking polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, 197: 833-848, 1996.
- 22) Berchtold KA, Randolph TW, Bowman CN: Propagation and termination kinetics of cross-linking photopolymerizations studied using electron paramagnetic resonance spectroscopy in conjunction with near IR spectroscopy. *Macromolecules*, 38: 6954-6964, 2005.
- 23) Zetterlund PB, Yamazoe H, Yamada B, Hill DJT, Pomery PJ: High-conversion free radical bulk polymerization of styrene: Termination kinetics studied by electron spin resonance, Fourier transform near-infrared spectroscopy, and gel permeation chromatography. *Macromolecules*, 22: 7686-7691, 2001.
- 24) Zetterlund PB, S. Tagashira, Izumi K, Nagano Y, Azukizawa M, H. Yamazoe, Kumagai M, Yamada B: Penultimate unit effects in free radical copolymerization studied using the individual propagating radical concentrations from electron spin resonance spectroscopy. *Macromolecules*, 35: 8209-8215 2002.
- 25) Zetterlund PB, Yamazoe H, Yamada B: Propagation and termination kinetics in high conversion free radical copolymerization of styrene/divinylbenzene investigated by electron spin resonance and Fourier-transform near-infrared spectroscopy. *Polymer*, 43: 7027-703, 2002.
- 26) 松本昭: ゲル化を伴う重合, 高分子の合成と反応(1), 高分子学会編, 共立出版, 東京 pp. 94-169, 1992
- 27) Matsumoto A: Free-radical crosslinking polymerization and copolymerization of multivinyl compounds. *Adv. Polym. Sci.*, 123: 41-80, 1995.
- 28) Landin DT, Macosko CW: Cyclization and reduce reactivity of pendant vinyls during the copolymerization of methyl methacrylate and ethylenglycol dimethacrylate. *Macromolecules*, 21: 848-851, 1988.
- 29) Matsumoto A, Okuno S, Aota H: Actual evaluation of Flory-Stockmayer relation theory in free-radical monovinyl-divinyl copolymerization. *Macromol. Symp.*, 93: 1-10, 1995.
- 30) Matsumoto A, Matuo H, Ando H, Oiwa M: Solvent effect in the copolymerization of methyl methacrylate with oligoglycol dimethacrylate. *Eur. Polym. J.*, 25: 237-239, 1989.

《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, Kageoka M, Otsu T, *Macromolecules*, 25: 4828-4831, 1992.
4. Yamada B, Kageoka M, Otsu T, *Macromolecules*, 24: 5234-5236, 1991.
5. Yamada B, Yoshikawa E, Shiraishi K, Miura H, Otsu T, *Polymer*, 32: 1892-1896, 1991.
6. Yamada B, Azukizawa M, Yamazoe H, Hill DJT, Pomery PJ, *Polymer*, 41: 5611-5618, 2000.

《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
(アイルランド国立科学財団)
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ーラジカル重合の基礎(2009年10月)
Vol.2 歯科材料モノマーの重合ーラジカル重合の基礎(2)(2010年2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 2010年2月25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>

ISO 9001/13485 ISO 14001 認証取得



認証範囲
本社及び支店工場



認証範囲
高知工場

営本20100225
20170707W