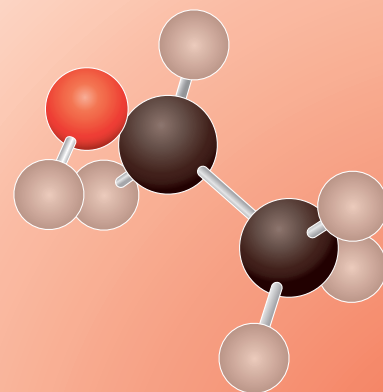




高分子技術レポート

Vol. 3

歯科材料モノマーの重合—修復材モノマー(1)

目 次

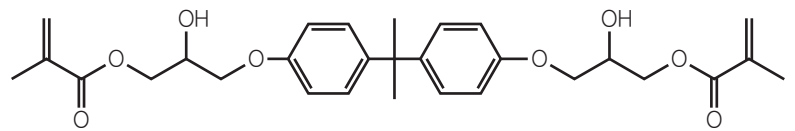
1. はじめに	1
2. ジメタクリレート重合の特徴	3
2.1 ジメタクリレートの重合	3
2.2 Bis-GMAとTEGDMAの共重合反応性	5
2.3 架橋重合における1次環化	6
2.4 架橋重合における反応拡散	7
2.5 反応率と体積収縮	8
3. 架橋重合の解析	9
3.1 重合速度の測定	9
3.2 速度論解析	10
4. ESRによるラジカルを検出と定量	13
5. 停止速度の鎖長依存性	18
6. ラジカル残存の影響	19
7. おわりに	20

歯科材料モノマーの重合—修復材モノマー(1)

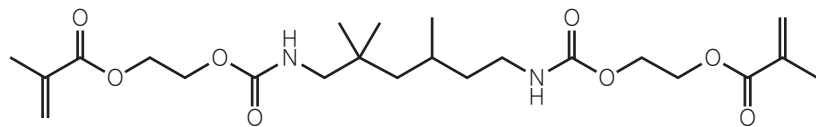
山本貴金属地金株式会社 歯科材料部 理事
工 学 博 士 山 田 文 一 郎

1. はじめに

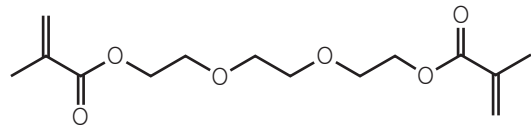
ビスフェノール A ジグリシジルメタクリレート (Bis-GMA、2,2-ビス[4-(ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン) とトリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA) の架橋共重合体は、歯科修復物として広範囲で用いられている。この共重合は 1960 年代から行われており、TEGDMA を加えることで Bis-GMA の高粘度を下げ、共重合を促進し最終反応率を上げることができるが、重合にともなう収縮率は大きくなる。Bis-GMA の単独重合は、共重合より遅く最終反応率が上がらず生成ポリマーの強度は不十分であるが、TEGDMA との共重合によりモノマー粘度、重合速度 (R_p)、最終反応率およびポリマー強度のいずれもが著しく改善される。ウレタンジメタクリレート (UDMA、1,6-ビス(メタクリロイルオキシ-2-エトキシカルボニルアミノ)-2,4,4-トリメチルヘキサン) は、Bis-GMA ほどではないがやはり高粘度のモノマーであり TEGDMA との共重合が行われる。表 1 には、モノマーとモノマー混合物の粘度を示すが、TGDMA との混合による粘度低下は Bis-GMA で特に著しい¹⁾。



ビスフェノール A ジグリシジルメタクリレート (Bis-GMA)



ウレタンジメタクリレート (UDMA)



トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA)

今回は、Bis-GMA および TEGDMA あるいはそれらに代表されるモノマーの反応としての架橋重合を取り上げる。ラジカル重合については、前回までの 2 回で基礎的な事項については述べたが、それだけではより複雑な架橋重合の理解には不十分である。最近の研究結果も考慮し、歯科修復材としての架橋ポリマー生成について述べる。なお、多くのモノマーが 2 個の重合性二重結合をもつが、一方のみが反応してポリマーに含まれることもある。このため、重合の進行を表すのにポリマー生成の割合をモノマー分子に基づき表す重合率ではなく、二重結合についての反応の程度を示す反応率を用いる。

表1 モノマーの粘度

モノマーあるいはモノマー混合物	粘度 (Pa s)
TEGDMA	0.05
UDMA	28.2
Bis-GMA	1367.8
UDMA/TEGDMA (1/1 モル比)	1.06
Bis-GMA/TEGDMA (1/1 モル比)	8.31

2. ジメタクリレート重合の特徴

2.1 ジメタクリレートの重合

モノマーの重合でポリマーを得る際には、まず R_p に関心がもたれる。ジビニルモノマーの重合では、さらに二重結合についての反応率も確かめるべきである。Bis-GMA、UDMA および TEGDMA の光増感重合についての、反応率の重合時間に対するプロットを図 1 に示す²⁾。この図のプロットは、最終反応率の違いを知るには有用であり、TEGDMA と UDMA では反応率が約 0.7 に達するのに対し、Bis-GMA では約 0.3 に過ぎない。最終反応率は、モノマーのガラス転移点 (T_g) でおおよそが決まるが²⁾、架橋重合で得られるポリマーの性能を特徴づけるのに重要である。

Bis-GMA と構造的に類似し、1 分子内の 2 個の二重結合間のスペーサーの長さが異なるジメタクリレートモノマーを重合し、図 2 に示す R_p の反応率に対するプロットが得られている³⁾。重合初期から重合の進行とともに R_p が増加するが、 R_p は極大 ($R_{p, \max}$) を過ぎると急速に低下する。なお、この図の縦軸はモノマー濃度変化を除いた値を表し、重合進行によるモノマー濃度低下の影響は除かれている。架橋した成長ラジカルの 2 分子停止が抑制されるため R_p が増加するが、さらに二重結合に関する反応率が高くなると、モノマー拡散の制限が R_p 低下の原因となり反応率に上限が現れる。ポリマーを構成する

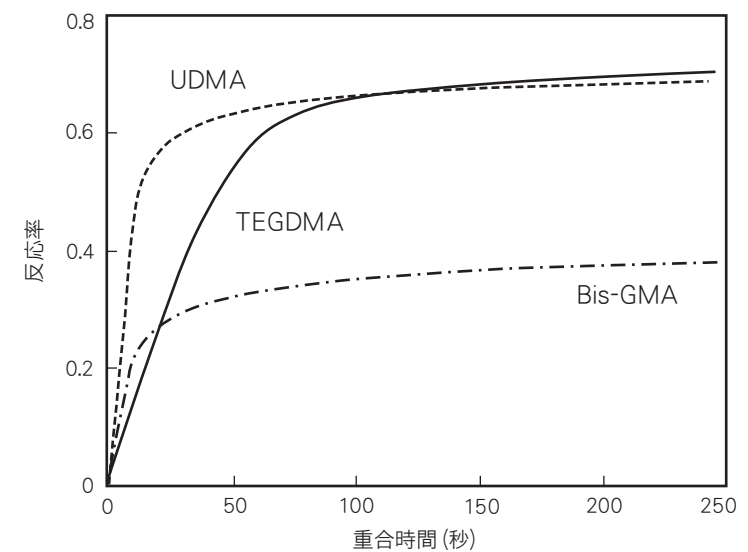


図1 歯科修復材モノマーの重合における反応率-時間プロット: カンファーキノン (2 mol%)、メタクリル酸*N,N*-ジメチルアミノエチル (2 mol%)、可視光照射

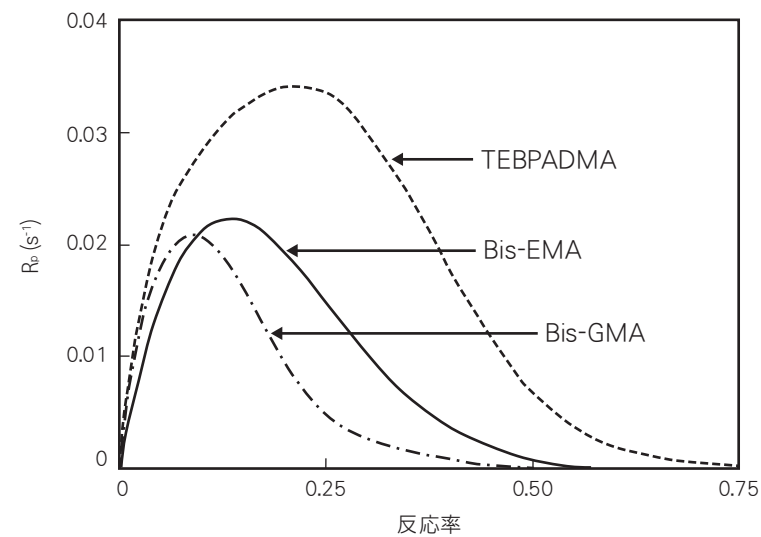
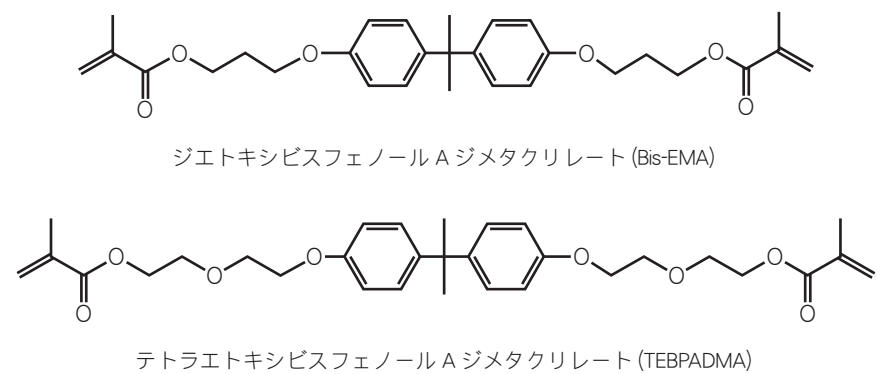


図2 Bis-GMA, Bis-EMAおよびTEBPADMAおよびの紫外線照射下での R_p の反応率による変化: 開始剤: カンファークイノン (0.25 wt%) / テトラメチルアニリン (0.30 wt%)、450-500 nm (6.5 mW/cm²nm⁻¹)

モノマー単位の中央のフェニル基とメタクリロイル基の間のスペーサーの柔軟性が増すほど、ポリマー網目の柔軟性が増し、モノマー拡散の抑制が弱くなり最終反応率が高くなる。したがって、スペーサーがもっとも長い TEBPADMA の $R_{p,max}$ が高く最終反応率も明らかに高い。Bis-GMA の重合は初期には Bis-EMA より早い、架橋構造が水素結合を含むことでより強固になり最終反応率を下げていることがわかる³⁾。

図1と2に示したジメタクリレートの重合は、均一系重合と共通する部分もあるが架橋ポリマー生成による特異な点が認められる。図3は具体的な実験結果に基づくものではないが、架橋重合と均一系重合について重合の進行にともなう反応率あるいは R_p の変化を比較するため、反応率-重合時間と R_p -重合時間の2種類のプロットを示す。反応率-時間プロットで比べると、架橋重合では均一系重合より低い反応率で $R_{p,max}$ が現れる。均一系重合の R_p 増加は、ポリマー生成で重合混合物の粘度が増加することによる停止の抑制と密接に関連するのに対し、架橋重合では架橋による効果的な停止抑制が原因となる。しかし、架橋生成が進むと成長も抑制され最終反応率を下げることになる。 R_p -重合時間のプロットで比較すると、架橋重合では $R_{p,max}$ の出現が著しく早いことがわかる³⁾。

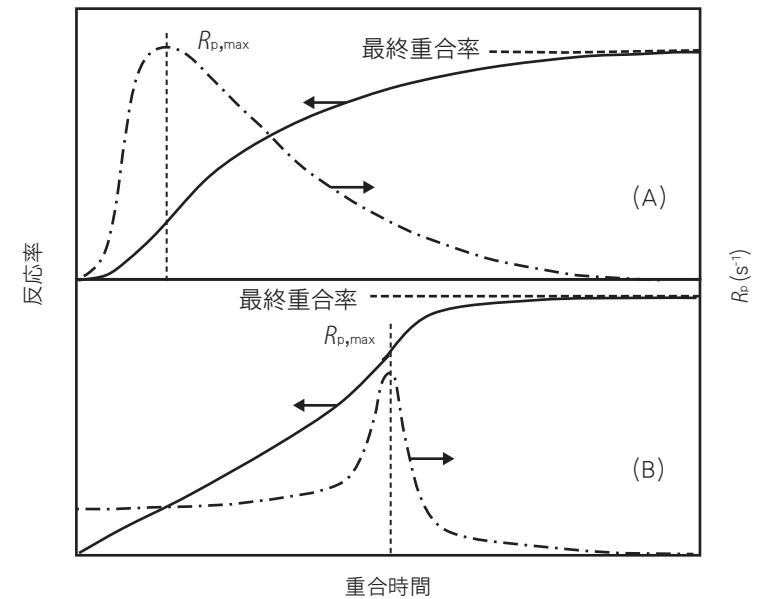
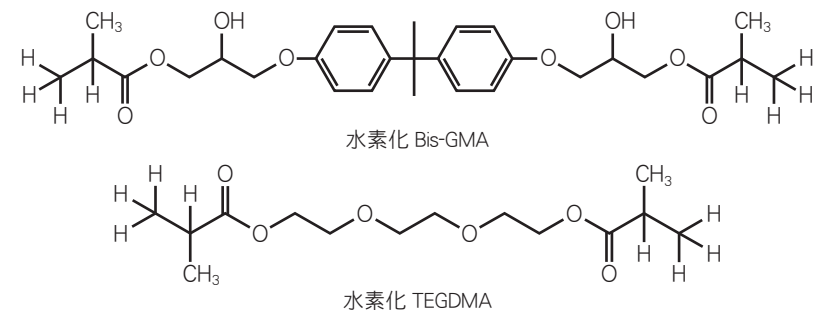


図3 架橋重合 (A) と均一系重合 (B) で得られる R_p -重合時間 (---) および反応率-重合時間 (—) プロットの比較

2.2 Bis-GMA と TEGDMA の共重合反応性

Bis-GMA を用い、 R_p を大きくし最終反応率を上げるには共重合が必要になる。Bis-GMA/TEGDMA の共重合において、各モノマーの役割が二重結合をもたない水素化 Bis-GMA および水素化 TEGDMA を使用して研究されている (25℃、ジメトキシアセトフェノン (DMPA) (0.03 wt%)、UV 照射 (3.5 mW/cm²))⁴⁾。Bis-GMA 単独重合の $R_{p,max}$ は低く (0.01 s⁻¹) 最終反応率は約 0.3 に過ぎず、TEGDMA の単独重合の $R_{p,max}$ も低く (~0.01 s⁻¹) 最終反応率は約 0.6 である。しかし、水素化 TEGDMA を Bis-GMA に対し 50 wt% 加えると、 $R_{p,max}$ は増加し (0.03 s⁻¹) 最終反応率は 0.6 となる。重合系で、TEGDMA は Bis-GMA の運動性を確保する溶媒としても挙動している。水素化 TEGDMA を 75 wt% 加えると、高粘度による停止抑制に起因する重合加速の程度が低下し、 $R_{p,max}$ は 0.005 s⁻¹ に下がり停止速度のパラメータは増加する。したがって、Bis-GMA 単独と (Bis-GMA 75 wt% + 水素化 TEGDMA 25 wt%) の間に、拡散律速により増加した $R_{p,max}$ の極大が認められるであろう。TEGDMA 重合に水素化 Bis-GMA を加えると、高粘度のため $R_{p,max}$ は増加するが反応拡散のパラメータはほとんど変化しない。これは、TEGDMA 重合で生じた架橋網目が柔軟であり、水素化 Bis-GMA の濃度変化が反応拡散に影響しないためと考えられる。Bis-GMA と TEGDMA の二重結合の化学反応性に大きな差があるとは思えないから、Bis-GMA/TEGDMA 共重合は剛直構造モノマーの Bis-GMA と柔軟性の高い架橋網目を生じる TEGDMA とのすぐれた組み合わせといえる。



Bis-GMA/TEGDMA 共重合の最終反応率は、モノマー混合物の T_g が高いほど低くなる。Bis-GMA モノマーは $T_g = -7.7^\circ\text{C}$ でありポリマーは $T_g = 67^\circ\text{C}$ であり、TEGDMA モノマーは $T_g = -83.4^\circ\text{C}$ とポリマーは $T_g = 65^\circ\text{C}$ である²⁾。モノマー混合物の T_g は組成に応じて、 -83.4 と -7.7°C の間となるがポリマーの T_g には大差はなく、重合系の T_g ($T_{g,\text{mix}}$) は式(1)で表される。

$$1/T_{g,\text{mix}} = W_{\text{monomer}}/T_{g,\text{monomer}} + W_{\text{gel}}/T_{g,\text{gel}} \quad (1)$$

ここで、 $T_{g,\text{monomer}}$ および $T_{g,\text{gel}}$ はモノマーおよびゲルのガラス転移点を表し、 W_{monomer} と W_{gel} はモノマーとゲルの重量分率を示す。重合系の $T_{g,\text{mix}}$ が重合温度より高くなれば、モノマーの拡散も不可能となり重合が止まり最終反応率を示す。このような関連性は、 $T_{g,\text{monomer}}$ の高いモノマーから生じた架橋網目ほどモノマー拡散の制限が強くなるためと考えられる。

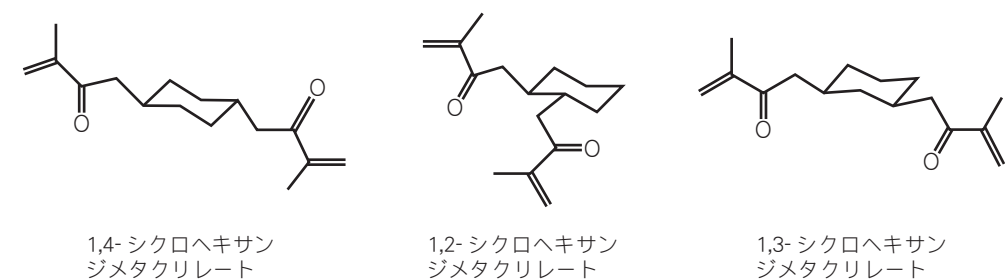
Bis-GMA/TEGDMA (1 : 1 モル比) 共重合では架橋した不溶不融のポリマー (ゲル) が生成するが、種々の反応率で未反応モノマーを主成分とする可溶部 (ゾル) をジクロロメタンで抽出することができる¹⁾。ゾルの主成分はモノマーであることが $^1\text{H-NMR}$ で確認されており⁵⁾、ゾルの割合は反応率の増加とともに低下する。低反応率 (< 0.3) では、抽出物中の Bis-GMA 二重結合が TEGDMA の二重結合より多く、Bis-GMA が TEGDMA より低反応性であることがわかる。中間の反応率では Bis-GMA がわずかに高反応性で、高反応率 (> 0.6) では抽出物中の Bis-GMA 濃度が急速に増加する。どちらのモノマーもメタクリル酸エステルであり、反応率による反応性の変化は、架橋系におけるモノマー運動性の違いが共重合反応性に反映された結果であろう。すなわち、架橋が進むほどモノマー移動の制限が増すため、剛直な Bis-GMA モノマーの拡散が遅くなり反応性が低下していることがわかる。UDMA/TEGDMA (1 : 1 モル比) 共重合の、低反応率では (反応率 < 0.2) モノマーは類似の反応性を示すが、反応率が増すと Bis-GMA/TEGDMA 共重合と同様に UDMA の反応性が増加の傾向を示す¹⁾。モノマー反応性の反応率による変化が、TEGDMA 共重合の相手モノマーが Bis-GMA でも UDMA でも同様であることから、最終反応率の $T_{g,\text{monomer}}$ 依存性は架橋網目の特性 (柔軟性) と $T_{g,\text{monomer}}$ との関連を示すものであろう。

2.3 架橋重合における1次環化

Bis-GMA と TEGDMA はジビニルモノマーであり、1次環化 (ラジカル重合の基礎(2)参照) すると二重結合が架橋生成に使われず、同一ポリマー鎖内で環を形成し消費されるから、1次環化は架橋生成を妨害し修復材料の機械的性質の向上には寄与しない。シミュレーションによれば、Bis-GMA/TEGDMA (75/25 wt/wt) 共重合で、Bis-GMA 単位の側鎖二重結合が1次環化する割合は 0.09-0.11 (二重結合の反応率増加とともにわずかに増加) と低い、TEGDMA では 0.27-0.34 となる。モノマーの一方の二重結合へ成長ラジカルが付加し、側鎖二重結合が生成した直後が、成長ラジカルが側鎖二重結合に近い状態であり1次環化がもっとも起こりやすく、側鎖に柔軟性のある TEGDMA で特に起こりやすい。Bis-GMA では、屈曲性に乏しい芳香環が中央にありいくつかのモノマー単位が連ならないと環化ができず、重合中の環化の可能性は低いと見積もられている。モノマー混合物の粘度を低下させ、 R_p を増し最終反応率を上げるには TEGDMA は必要であるが、重合中の環化を抑制するには剛直構造の Bis-GMA が不可欠である⁶⁾。

次のようなジメタクリレートとメタクリ酸エステルの共重合で、ゲル化による $R_{p,\text{max}}$ の現れる反応率が比較されている。その結果、構造的に1次環化がもっとも起こりにくい1,4-シクロヘキシルジエステルでは、重合の加速が1,3-ならびに1,2-シクロヘキシルジエステルより低反応率で現れ、生成共重合体

の架橋点間分子量が低く (架橋密度が高い)、さらに生成共重合体の T_g が高い。これらより、1,4-シクロヘキサンジメタクリレート構造が、架橋生成を遅らす1次環化を抑制していることが明らかである⁷⁾。



2.4 架橋重合における反応拡散

図3に見られるように、低反応率で R_p が急速に増すことが架橋重合の特徴である。成長ラジカルが架橋網目に生じるため、拡散が極度に制限され停止速度が大きく低下するが、モノマーのラジカル中心への供給はそれほど制限されない状態が生じ重合加速が起こる。この状況を図4に示すが、低反応率であるからモノマーは多量に存在し成長は進むが、架橋ポリマー上のラジカルが拡散により移動して2分子停止をすることはない(A)。その結果、成長によるポリマー鎖の延伸でラジカル中心が移動し、2分子停止が起こる位置まで接近する(B)。このように、反応(成長)の進行が別の反応(停止)の律速段階になる場合を反応律速という。架橋を生じる重合では(A)のように、モノマー濃度が高く成長は早いが停止は遅い状態が広い反応率範囲で生じ反応拡散停止となる。しかし、すべての停止が全反応率範囲にわたって、反応拡散のみであるとは結論できない。反応拡散停止の寄与の評価については、後で取り上げる R_p の解析でも述べる。

反応拡散停止は、架橋をともしない均一系重合でも起こるが、重合系の粘度増加でポリマーラジカル中心の拡散が制限されることが原因である。このような状況は高重合率の重合末期で生じるから、ラジカル中心を移動させる成長はモノマー濃度の低さに対応して遅くなる。このため、あまり早くない成長より停止がさらに遅くないと反応拡散とはならない。

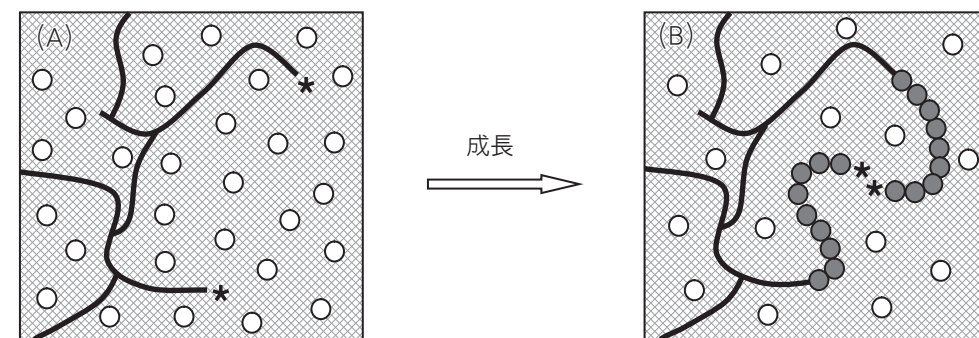


図4 架橋重合における反応拡散停止の模式図。架橋ポリマー (■)、ポリマーラジカル (—★) と多量のモノマー (○) を含む系 (A) ではモノマー単位 (●) の結合でラジカル中心が移動し停止が可能となる (B)

2.5 反応率と体積収縮

モノマーから、付加重合でポリマーが生成する際には体積収縮が起こる。Bis-GMA/TEGDMA (75/25-25/75 wt/wt) 共重合では、重合の進行により次式で表される体積収縮が起こる。

$$\text{収縮率 (\%)} = 2039.7x - 0.3366 \quad (2)$$

ここで、 x は C-C に変換された C=C の割合 (mol/cm³) を表し、二重結合 (1 mol) あたりの収縮量は 20.39 cm³ である。Bis-GMA と TEGDMA では分子量の差が大きいため、重量に基づく反応率を用いると収縮率の正確な予測はできない⁸⁾。

ゲルが低反応率で生じると、重合系のタイムスケールはゲル化以前より増加する。 $R_{p,max}$ は、条件でも変わるが 0.1-0.2 の反応率範囲 (あるいはそれ以前) に現れ、 R_p が大きいと重合熱により温度が上昇し熱膨張が起こるため一時的に収縮速度が低下する。図5は、反応率、温度および体積収縮の同時測定で得られた結果である⁹⁾。TEGDMA の単独重合では、温度上昇の極大は反応率 0.3-0.4 付近に現れ、温度上昇は反応率 > 0.5 まで続き体積収縮は重合中を通じて続く。Bis-GMA/TEGDMA (50/50 wt/wt) 共重合では、TEGDMA 単独重合よりも著しい温度上昇が重合初期から認められ反応率約 0.5 まで続くが、重合初期の体積収縮は非常に小さくゲル化点 (反応率 ~0.05) 以降の増加も遅い。これは、温度上昇による熱膨張が収縮を打ち消すためである。Bis-GMA/TEGDMA (70/30 wt/wt) の共重合では、温度上昇は 50/50 wt/wt 共重合と同様に初期から現れるが、反応率約 0.4 で終わる。体積収縮はほぼ同じであり、TEGDMA 単独重合よりずっと少ない。

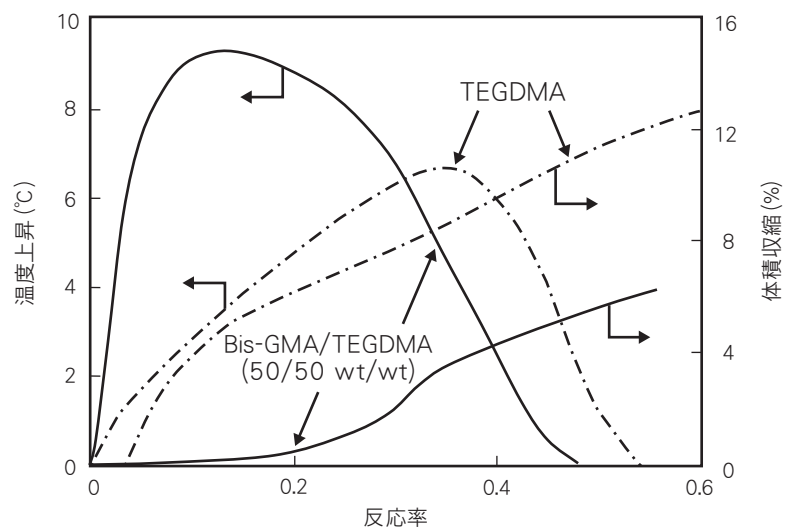
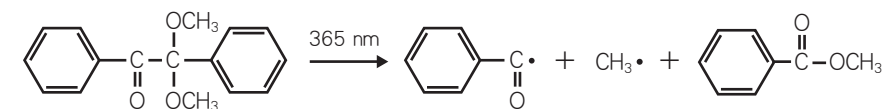


図5 TEGDMA 単独重合 (---) およびBis-GMA/TEGDMA共重合 (50/50 wt/wt) (—) の進行にともなう温度変化 (左軸) と体積収縮 (右軸) :DMPA (0.2 wt%)、紫外線照射 (4 mW/cm²)

既に述べたように、架橋共重合が進み生成ポリマーの T_g が重合温度に達すると、生成物はゴム状からガラス状 (より固い架橋構造) に変化するため最終反応率が認められる。開始速度あるいは R_p を増すと、最終反応率が高くなり最終的な収縮率は低下する傾向がある。これは、網目の再配置を必要とする体積変化が化学反応の結果である反応率増加より遅く、重合が早いと温度上昇で網目がより広がった状態で架橋が進行することで説明される。重合末期には、重合系のガラス化が進行し収縮にともなう応力増加が急激に起こるが、重合 (開始) が早いと温度上昇による架橋の広がりが応力増加を遅らす¹⁰⁾。

ごく低反応率で重合系がゴム状の場合を除いて、架橋で固定された構造での応力緩和はほとんど起こらない。したがって、低反応率 (たとえば反応率 0.06) で光照射を中断しても応力緩和は遅く、重合を再開後には光照射を中断しなかった場合と同程度の収縮応力が生じる。ガラス化が起こった後の、たとえば 60 秒重合後に光照射を止めても、8 時間後も応力の著しい低下は起こらない。光遮断後の暗黒下でも重合がある程度は続くから、高度に架橋した系ではこの期間にも応力が増加する⁹⁾。なお、Bis-GMA、TEGDMA、UDMA などの光架橋重合体の熱膨張の温度変化を測定すると、特に T_g (37-47 °C) より高い温度範囲で1回目の測定が2回目より低くなるが、2回目と3回目の差はない。このことから、1回目の加熱で残留応力が解消し2回目以降では差が生じないことがわかる¹¹⁾。

図5ならびにこの後に示す結果の多くは、DMPA ($\lambda_{max} = 365$ nm) を用いる光増感重合で得られている。この化合物は、紫外線を吸収して次のようにベンゾイルラジカルとメチルラジカルを発生し重合を開始する。これらはどちらも、非共役ラジカルであり高活性である。カンファーキノン ($\lambda_{max} = 470$ nm) とアミンの組み合わせも、可視光の増感剤として使われる¹²⁾。



3. 架橋重合の解析

3.1 重合速度の測定

歯科修復材料としての使用を想定すると、Bis-GMA の共重合は早くなければならず、沈殿剤を用いて重合混合物からポリマーを沈殿させて秤量する方法は R_p 測定に適していない。 R_p は、重合による発熱量の示差走査熱量計 (DSC) 測定あるいは赤外 (IR) または近赤外吸収スペクトル (NIR) の二重結合に由来する吸収の吸光度測定で求める。DSC 測定では、メタクリル酸メチルの重合熱が 54.8 kJ/mol であるから^{13,14)}、ジメタクリレート共重合での反応率は式 (3) で計算される¹⁵⁾。

$$\text{反応率} = \{ \Delta H / (2 \times 54.8) \} \times (X_1 + X_2) \quad (3)$$

ここで、 ΔH は共重合の反応熱であり、 X_1 と X_2 はモノマーのモル分率である。反応熱の発生量は DSC で測定されるが、測定に必要な試料が分光法に比べ多く、応答が遅いことが問題になることがある。フーリエ変換 IR (FT-IR) 法では、2 枚の NaCl あるいは KBr 板の間にポリエチレンフィルムに挟んだ増感剤を含むモノマーを入れ光照射して重合する。モノマーの消費を 1637 cm⁻¹ の C=C による吸収と、基準としての Bis-GMA の芳香環による 1583 cm⁻¹ の吸収を用いて追跡するが、近くに現れる芳香環の吸収 (1608 cm⁻¹) に影響されるため注意を要する。810 cm⁻¹ の CH₂=CH のねじれによる吸収も用いられる。UDMA の共重合では、1720 cm⁻¹ (C=O 伸縮) を基準として、1637 あるいは 816 cm⁻¹ (C=C ねじれ) の吸収強度から反応率を求める。UDMA/Bis-GMA 系で、FT-IR 測定にカルバミン酸エステル (ウレタン結合、-NHC(O)O-) の N-H 伸縮振動による吸収 (3373 cm⁻¹) を用いると、Bis-GMA 含量が高い場合には O-H 伸縮による吸収 (3463 cm⁻¹) とのピーク分離がむずかしくなる¹⁶⁾。重合の進行をリアルタ

イム (R-T) で測定することから、R-T IR 法と呼ばれる^{2,17)}。

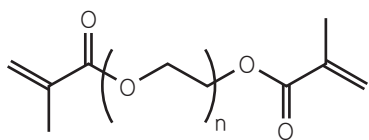
フーリエ変換 NIR (FT-NIR) 法では、=C-H の伸縮振動の倍音吸収 (6165 cm⁻¹) を使用し、重合の進行を同時に測定する場合には R-T NIR 法と呼ばれる。表 2 には、=C-H による NIR 吸収の波数を種々のメタクリレートについて示すが、構造による大きな変化はなく他の吸収との重なりも少ない。IR 法と NIR 法では、得られた結果 (反応率) に大きな差はないが、後者では基準を用いないため重合収縮による試料の厚さの減少を補正する必要がある¹⁸⁾。なお、DSC 法と NIR 法による測定結果の一致も良好である⁵⁾。

Bis-GMA/TEGDMA 共重合体の固体 ¹³C-NMR スペクトルは、線幅は広いが両モノマー混合物の溶液でのスペクトルに基づき共鳴の帰属が可能である。その結果、固体 ¹³C-NMR によりモノマーの反応率が求められている^{15,19)}。

表2 反応率測定に使われるC=C-Hによる吸収のNIR波数

モノマー	波数 (cm ⁻¹)	モノマー	波数 (cm ⁻¹)
Bis-GMA	6164.5	EGDMA	6167.8
Bis-EMA	6164.5	TEGDMA	6165.5
UDMA	6165.9	PEG (600) DMA ^{a)}	6162.8

a) PEG (600) DMA: ポリエチレングリコール (600) ジメタクリレート



n = 1, EGDMA
n = 2, DEGDMA
n = 200, PEG(200)DMA
n = 600, PEG(600)DMA

3.2 速度論解析

多官能性アクリルあるいはメタクリルモノマーの光増感重合は、強靱な材料生成法として重要である。しかし、不溶・不融の架橋構造が生成するため、ポリマーの構造や重合過程の解析には限界がある。また、架橋を生じる重合ではミクロゲルが生成し、構造 (架橋密度) の不均一性が生じることも予測される。架橋重合の速度論解析は、ポリマーの生成過程から構造についての知見を得るためにも必要であるが、素反応への架橋生成の影響が著しく影響の程度は反応率でも異なるため、均一系重合とは異なる手法で速度論解析が行われる。

重合は、成長ラジカル (P[•]) のモノマー (M) への付加で進むから式 (4) が成立する。

$$R_p = k_p[P^{\bullet}][M] \quad (4)$$

この式で、R_p とモノマー濃度 ([M]) は測定可能であるが、[P[•]] の決定は簡単ではないから定常状態を仮定する (式 (5))。ポリマーが架橋あるいは非架橋にかかわらず、定常状態ではラジカルの生成 (右辺 1 項) と消失の速度 (右辺 2 項) が等しいはずである。

$$d[P^{\bullet}]/dt = \phi I_{\text{abs}} - k_t[P^{\bullet}]^2 = 0 \quad (5)$$

φ は開始の量子収率 (ラジカル数 / 光量子数) で、I_{abs} は単位時間に吸収された光量子の数 (einstein/s・L) であり、式 (5) から式 (6) が得られる。φ_iI_{abs} と k_t が求められていれば [P[•]]_s が計算できるが、定常状態が成立するのはごく低反応率の範囲に限られる。

$$[P^{\bullet}]_s = (\phi I_{\text{abs}}/k_t)^{0.5} \quad (6)$$

ここで、添字の "s" は定常状態を表す。式 (6) を式 (4) に代入すると、式 (7) が得られる。

$$R_p = (k_p/k_t^{0.5}) (\phi_i I_{\text{abs}})^{0.5}[M] \quad (7)$$

したがって、k_p/k_t^{0.5} は式 (8) で表される。

$$k_p/k_t^{0.5} = R_p / \{ (\phi_i I_{\text{abs}})^{0.5}[M] \} \quad (8)$$

重合がある程度進んだ後、光照射を止めると開始は起こらないから、非定常状態となりラジカル濃度は式 (9) に従い低下する。ラジカルが残存するから、暗黒下でも短期間であるが反応率の増加が続く (図 6 参照)。均一系の光増感重合で光照射を遮断すると、10⁻⁷ mol/L 程度の低濃度の成長ラジカルは短期間 (1 秒程度) で消失するため、重合率の増加は非常に少なく通常は問題にしない。

$$d[P^{\bullet}]/dt = -k_t[P^{\bullet}]^2 \quad (9)$$

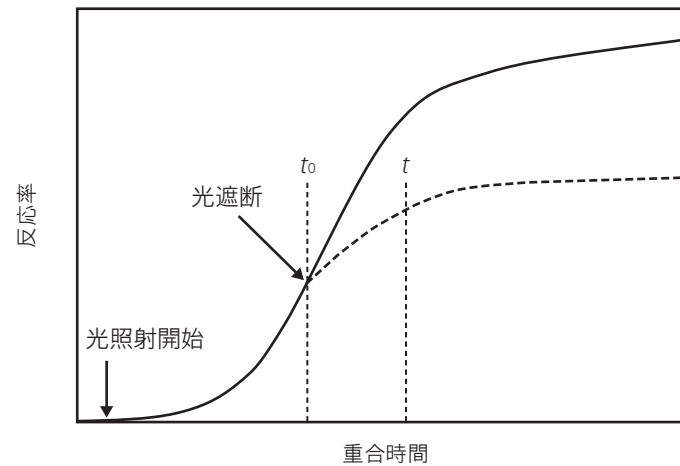


図6 光増感架橋重合における光遮断後の反応率増加

光照射を t₀ で遮断し暗黒下での重合を t まで続け、[P[•]]₀ から [P[•]]_t まで変化すると t₀ から t の間で積分して式 (10) が得られる。

$$1/[P^{\bullet}]_t = 2k_t(t-t_0) + 1/[P^{\bullet}]_{t_0} \quad (10)$$

式 (10) に式 (4) の関係 ([P[•]] = R_p/(k_p[M])) を代入すると、式 (11) が得られる。

$$[M]_t/R_{pt} = (t-t_0) k_t/k_p + [M]_{t_0}/R_{pt_0} \quad (11)$$

この式に基づき、[M]_t/R_{pt} を (t-t₀) に対してプロットすると、勾配が k_t/k_p の直線が得られ切片は [M]₀/R_{p0} となるから、こうして得た k_t/k_p と k_t/k_p^{0.5} を組み合わせると k_p と k_t の値が決まる。この方法で求めた k_p と k_t 値は、暗黒期間の平均値である。重合条件にもよるが、アクリル酸ジエチレングリコール (モノアクリレート) およびヘキサンジオールジアクリレートとポリウレタンアクリレートの共重合で、反応率が増すと k_t は > 10⁶ L/mol・s (反応率 < 0.2) から低下し k_t = 10⁴ L/mol・s (反応率 = 0.5)、k_p は 10⁴ L/mol・s (反応率 < 0.3) のオーダーで得られている。これらの k_t 値は、均一系重合での値より 1-3 オーダ低く k_p は同じオーダーであり、架橋重合での値としては過大評価であるように思われる。式 (9) から式 (10) ならびに式 (11) 誘導の妥当性を吟味する必要がある。反応率 0.1 以上では、k_t と k_p の反応率に対するプロットがほぼ平行となり、停止が反応拡散であることを示している¹⁰⁾。

別の解析法では、停止が反応拡散であることを考慮した解析を行う^{20,21)}。この場合も、重合がある程

度進行した後に光照射を遮断し暗黒下でのモノマー消費（重合速度）を測定する（図6参照）。光照射のない状態での重合は短期間であるが、少量でも測定可能な反応率変化が起こる。この間の停止は反応拡散であるが、2分子停止であるから式(9)が適用でき、積分すると式(12)（形は違うが式(10)と同じ）が得られる。

$$[P\cdot]_t = [P\cdot]_{t_0} / (2k_t[P\cdot]_{t_0}(t - t_0) + 1) \quad (12)$$

式(12)を、式(4)に代入すると式(13)が導かれる。

$$d[M]/dt = k_p[M]([P\cdot]_{t_0} / (2k_t[P\cdot]_{t_0}t + 1)) \quad (13)$$

この式を次の公式を用いて積分する。

$$\int dx/(ax + b) = (1/a)\ln(ax + b)$$

$\Delta[M] \ll [M]_{t_0}$ では、

$$\Delta[M] = [M]_{t_0} - [M]_t = (k_p[M]/2k_t)\ln(2k_t[P\cdot]_{t_0}(t - t_0) + 1) \quad (14)$$

反応拡散のパラメータ(R)を次のように定義する。

$$R = k_t / (k_p[M]) \quad (15)$$

式(4)の $[P\cdot]_0$ についての表示($R_{p0} = k_p[M][P\cdot]_0$)を式(15)に代入すると式(16)が得られる。

$$\Delta[M] = (1/2R)\ln(2RR_{p0}(t - t_0) + 1) \quad (16)$$

Rは、 $\Delta[M]$ の $(t - t_0)$ に対するプロットの実験点と式(16)により得られる理論曲線の合致で決定する。

R_{p0} は光遮断後の速度であり、得られたR値から k_p/k_t 値を計算し、式(8)から得られる $k_p/k_t^{0.5}$ 値と組み合わせると反応率を変えて k_p と k_t の値の決定が可能となる。光強度が増せばラジカル濃度が上がるため、光遮断後の暗黒下での反応率増加も大きくなる。なお、式(8)と式(12)-(16)に基づく k_p と k_t 値の決定法を、本稿では以後「後効果解析法」と呼ぶ。なお、Rを定義すれば、 R_p を用いても k_p と k_t が決定できるが詳細は省略する²²⁾。

図7には、ジエチレングリコールジメタクリレート(DEGDMA)の重合について後効果解析法で得られた k_p と k_t 値の反応率変化を示す。ゲル化点に近づき R_p が極大に達すると、 k_p と k_t 値ともにほぼ一定となり停止が反応拡散であることを示している。均一系重合では、反応率増加により粘度は増加するが、 k_t が低下し一定値に保たれる反応率の範囲は存在しない。 k_p は、高重合率範囲を除いて変化しない（ラジカル重合の基礎（2））。図7から、 k_t の一定値は 10^3 L/mol・sであり、均一系での 10^7 L/mol・sと 10^4 倍の差があり、これが停止への架橋の効果といえる。 k_p は 10^2 L/mol・sのオーダーであり、均一系とオーダーが違うほどの差はない。図7では反応率0.4付近から k_p 低下が始まっており、均一系での重合最末期での低下よりずっと早く、反応率0.18で $R = 14.1$ である。

DEGDMAとPEG(200)DMAでは、初期から重合の進行にともないR値は低下し反応率 > 0.3 では $R = 6$ で一定となる。しかし、PEG(600)DMAの重合では反応率にかかわらず $R = 25$ （反応率 > 0.1 ）で一定値となる。PEG(600)DMAから生成する柔軟なゴム状の架橋構造では、ラジカルが接近できる範囲が広がり反応拡散のパラメータの値が大きく反応率により変化しないと考えられる。DEGDMAとPEG(200)DMAの重合では、重合進行とともに架橋が広がり停止の抑制が強まり反応拡散のパラメータの値が低下し一定値に達すると説明できる²⁰⁾。

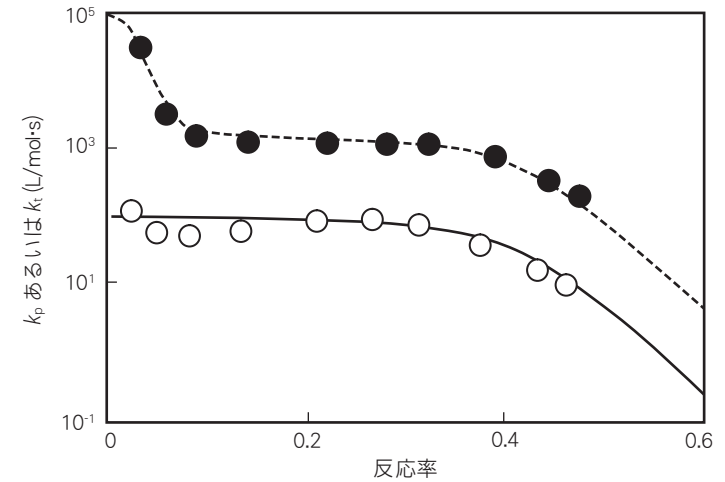


図7 DEGDMA重合 (30℃) の紫外線 (365 nm、4.7 mW/cm²) 増感重合における k_p と k_t 値の重合進行にともなう変化: DMPA (0.1 wt%)

4. ESR によるラジカルの検出と定量

DEGDMA、PEG(200)DMA および PEG(200)DMA の重合中には、ESR により図8に示すような9本線あるいは13本線のスペクトルが観測され、メタクリ酸エステルの成長ラジカルに帰属される。スペクトルの分裂の違いは、ラジカル中心のC-C結合回転の容易さで説明されている²³⁾。2回積分でスペクトル強度を求め、あらかじめ作成した検量線を用いてラジカル濃度を決定することができる。

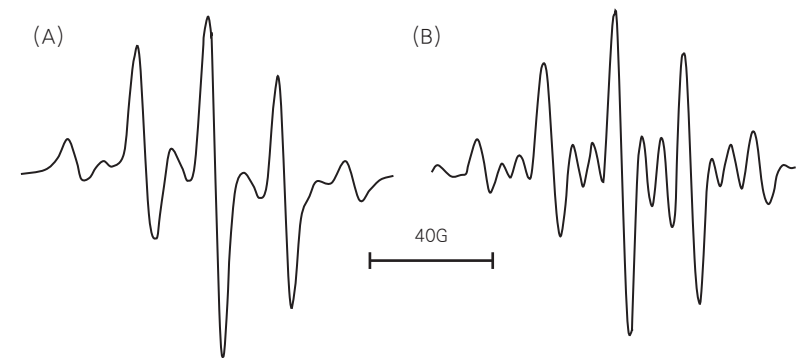


図8 メタクリル酸エステルの重合中にESRで観測される9本線(A)と13本線(B)スペクトル

図9には、ESRで測定した重合中のラジカル濃度変化を示す（[DMPA] = 0.1 wt%、UV照射 (0.2 mW/cm²))²⁴⁾。重合初期には、モノマー中の(CH₂CH₂O)_nのnにかかわらず一定濃度(2 x 10⁻⁶ mol/L)に保たれ、開始と停止の速度が等しい定常状態の成立していることがわかる。その後、ラジカル濃度が急速に増加する期間が続く。ラジカル濃度の増加は、nが小さいほど早く架橋によるラジカルの束縛が強く停止が抑制されることを示している。重合末期に一定の高濃度に達し、この期間では2分子のラジカルが拡散により接近することはないが、高濃度（均一系重合に比べて）のラジカルが存在し成長は進むから、反応(成長)拡散停止が停止の主反応となる。また、ラジカル近傍の限られた範囲内の成長が進みマイクロゲルを生成する。

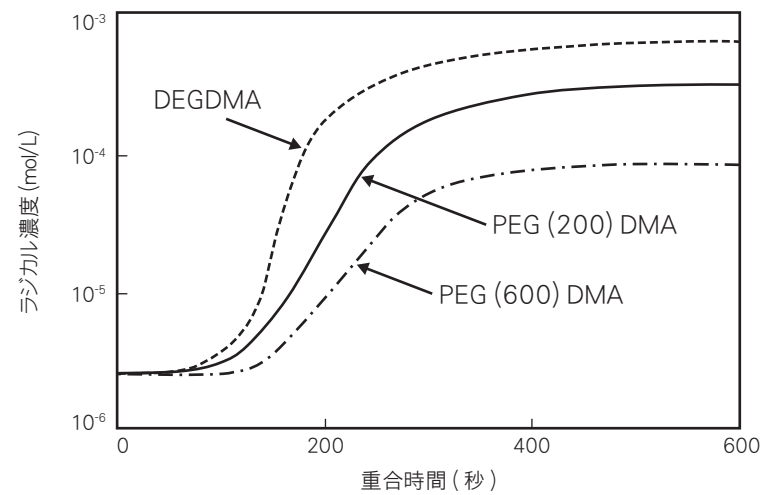


図9 DEGDMA (----)、PEG(200)DMA (—) およびPEG(600)DMA (·-·-) の光増感重合におけるラジカル濃度の重合時間による変化: DMPA (0.1 wt%)、UV照射 (0.2 mW/cm²)

図 10 に示すように、反応率が 0.45 に達した後に光照射を止め新たなラジカル発生がなくなっても、ラジカル濃度はほとんど低下せずラジカルが重合系に「捕捉」されている。反応率 0.15 の暗黒下での重合では、光遮断でラジカル濃度は明らかに低下するが、10⁻⁶ mol/L のオーダのラジカルは時間変化せずに残る「捕捉」ラジカルである。反応率 0.30 に達した後の暗黒下でのラジカル濃度変化は、反応率 0.15 と 0.45 後の挙動の中間であり、重合が進み架橋密度が高くなるほど停止の抑制が強くなることがわかる。ラジカル濃度の変化を 2 分子反応 (式(10)) に基づいてプロットすると、光を遮断した反応率により見掛け上は勾配の異なる 2 本の直線 (あるいは全体として曲線) と見なせる (図 11)。初期勾配から求めた k_t は、反応率 0.30 では 720 L/mol·s であり、0.45 では 350 L/mol·s と非常に小さい。架橋系であることを考慮すれば、均一系重合での値よりずっと小さい k_t 値は妥当性が高い。重合が進むと停止はさらに遅くなり、重合の時間尺度よりももっと長期間にわたりラジカルの 2 分子反応は続き、重合後も捕捉されたラジカルが残り反応が続く可能性がある²⁴⁾。

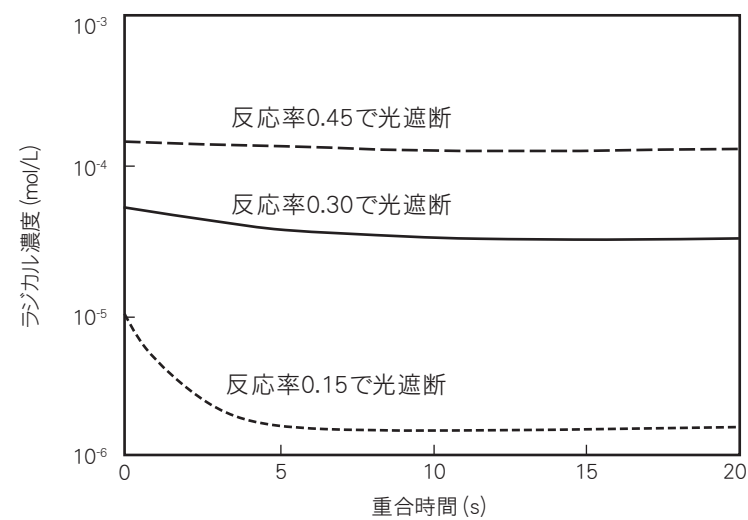


図10 DEGDMAの光増感重合を反応率0.15、0.30および0.45まで行った後の光遮断によるラジカル濃度の変化：DMPA (10 wt%)、UV照射 (0.2 mW/cm²)。横軸は暗黒下での重合時間を示す

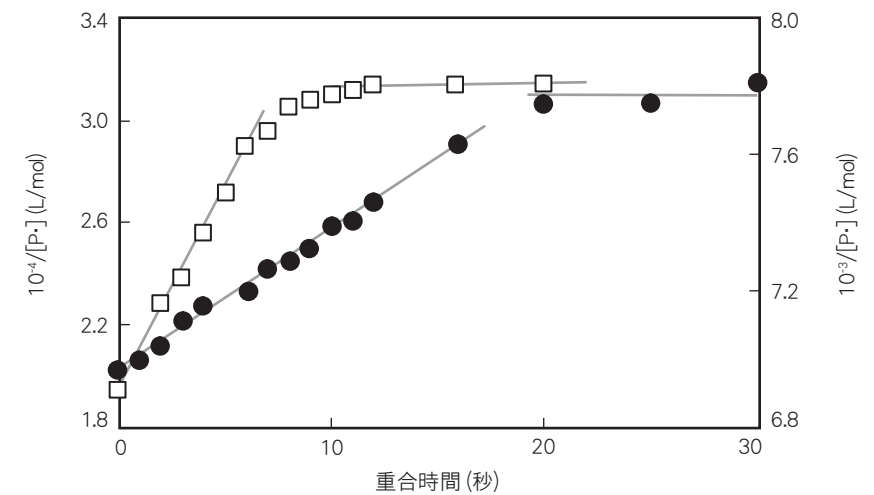


図11 DEGDMAの光増感重合を反応率0.30 (□、左の縦軸) あるいは0.45 (●、右の縦軸) で光を遮断後の式 (10) に基づくプロット。横軸は暗黒下での重合時間を示す

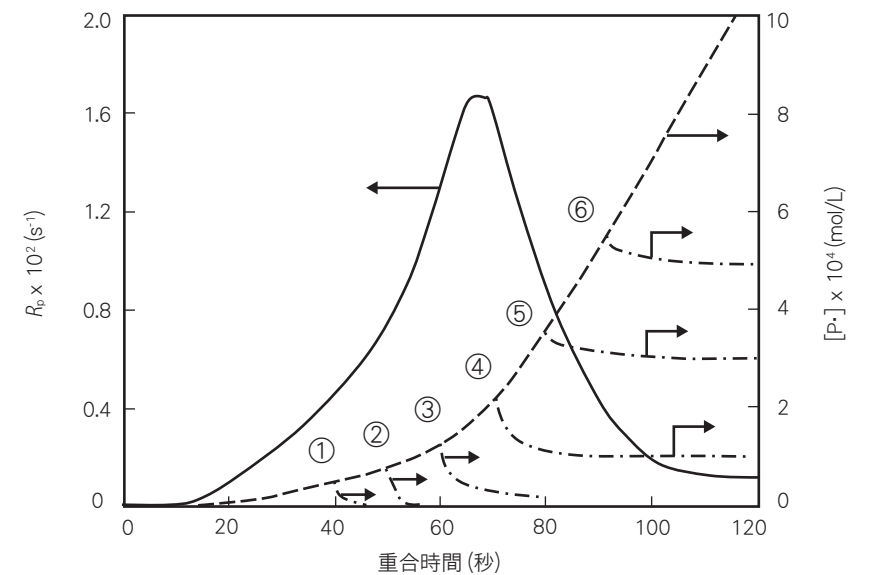


図12 TEGDMAの R_p (—、左軸) とラジカル濃度 (----、右軸) の重合時間による変化。ラジカル濃度の低下を表す曲線 (·-·-) は光照射を遮断 (①-⑥) 後の結果である：DMPA (0.1 wt %)、UV照射 (5 mW/cm²)

図 12 には、光連続照射の R_p (極大を示す曲線) とラジカル濃度 (右上がりの曲線) の反応率による変化と、光遮断後のラジカル濃度変化を示す²⁵⁾。重合初期には R_p が時間にほぼ比例して増し、ラジカル濃度も時間とともに増加する。①(重合時間 40 秒) で光照射を遮断すると、ラジカル濃度は急速に低下しほぼ完全に消滅する。②で光照射を止めても、ほぼ同様である。光照射を続けた後、③で光を遮断してもラジカル濃度は低下するが、ラジカルが完全に消滅することはない。④で光を遮断すると、ラジカル濃度は急速に約 1/2 まで低下するが、1 x 10⁻⁴ mol/L 以下への低下は非常に遅い。光照射を続けて重合が進むと、 R_p は約 70 秒で極大に達した後、急速に低下する。⑤(重合時間 80 秒) で光照射を止めると、ラジカル濃度はわずかに低下するが、それ以上の濃度低下は遅い。重合を続けるとラジカル濃度の増加が

続き、高濃度 ($> 4 \times 10^{-4}$ mol/L) のラジカルが存在する。⑥で光を遮断すると、減衰は遅く高濃度ラジカルが残る。ESR で求めたラジカル濃度を用いて、式(10)により k_t が決定できるから $k_p/k_t^{0.5}$ 値と組み合わせ k_p が得られる。しかし、式(10)に基づくプロットは、図 11 の場合と同様に見かけ上は 2 本の直線となる。ラジカル濃度測定は、光照射開始から光遮断後の暗黒下での重合までが一連の ESR 測定で行われ、光照射開始から①-⑥の遮断までのラジカル濃度変化を示す曲線は、重合時間にかかわらず連続照射の曲線に一致する。したがって、同一条件下での重合では、①-⑥から始まるラジカルの減衰挙動が反応率で決まることがわかる。

ESR 法で求めた PEG (600) DMA についての値は、 $k_p = 10^2$ - 10^3 L/mol・s (反応率 > 0.9 での低下を除いてほぼ一定) および $k_t = 10^{-2}$ (高反応率) - 10^3 (初期) L/mol・s あり、後効果解析法で得た値とは一致している。しかし、図 13 に示すように、DEGDMA の ESR 法で求めた値は $k_p = 10^{-3}$ (反応率 0.7) - 10^3 (初期) L/mol・s と $k_t = 10^{-2}$ (反応率 0.7) - 10^6 (初期) L/mol・s であり、後効果解析法では $k_p = 10^2$ (反応率 0.7) - 10^3 (初期) L/mol・s および $k_t = 10^4$ (反応率 0.7) - 10^7 (初期) L/mol・s であり両法で求めた値の一致は良好とはいえない。特に、高反応率で後効果解析法の値が大きいことから、図 11 に示す直線の高反応率範囲が、後効果解析法の成立条件の範囲 (反応拡散が停止の主反応) に含まれていないことが考えられる。たとえば、高反応率で架橋密度が高くなり未反応二重結合の濃度が低下すれば、成長は遅くなるが停止速度に変化がなければ、反応拡散の条件である停止速度 $<$ 成長速度が成立しなくなる可能性がある。速度定数の不一致が、生成する架橋網目の柔軟性の少ない DEGDMA 重合で見られることから、停止速度と比較した成長速度に関する考察が必要となる。残存二重結合濃度が下がる高反応率では、FT-IR および FT-NIR による反応率測定の精度が下がることも一因であろう。

図 12 のように、光照射遮断直後に存在するラジカル数は時間経過により減少するが、 k_t がラジカルの環境で異なるため、図 11 プロットが 2 本の直線 (あるいは曲線) になると考えられる。活性ラジカルのみが停止に関与すると仮定し、式(17)より活性ラジカル濃度 ($[P\cdot]_{\text{active}}$) を求める取り扱いも行われている。

$$[P\cdot]_{\text{active}} = [P\cdot]_{\text{total}} - [P\cdot]_{\text{persistent}} \quad (17)$$

なお、 $[P\cdot]_{\text{total}}$ は全ラジカル濃度であり、 $[P\cdot]_{\text{persistent}}$ は低活性ラジカル (反応しないと仮定) 濃度を表す。PEG (600) DMA 重合では、初期の $[P\cdot]_{\text{persistent}}$ は低く高反応率でも $[P\cdot]_{\text{total}}$ よりは明らかに低い。これに対し、DEGDMA 重合の $[P\cdot]_{\text{persistent}}$ は低反応率 (~ 0.1) を除いて $[P\cdot]_{\text{total}}$ に近い。既に述べたように、ESR 法と後効果解析法で k_p および k_t 値を得ることができる。PEG (600) DMA では、両方法で求めた値の一致は全反応率の範囲で良好であるが、DEGDMA 重合について ESR 法で求めた値は、後効果解析法で求めた値より常に小さくなる (図 13)。しかし、 $[P\cdot]_{\text{active}}$ ではなく $[P\cdot]_{\text{total}}$ を用いると、両法で求めた値は良好な一致を示す²⁵⁾。柔軟性に乏しい架橋網目が生成する重合では、活性と不活性の 2 種類のラジカルが存在すると考えられているが、2 種類に限る明確な理由とは思われない。

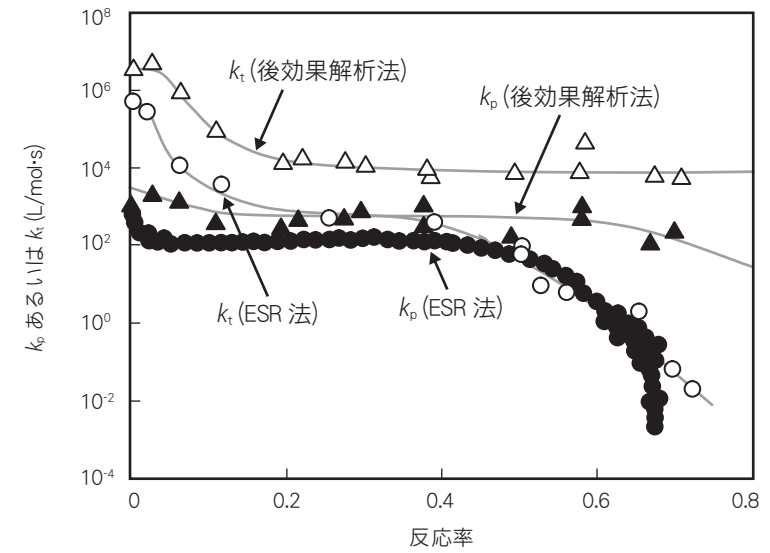


図13 DEGDMA重合におけるESR法 (●、○) と後効果解析法 (▲、△) で求めた k_p (●、▲) と k_t (○、△) の比較。 k_t 決定には $[P\cdot]_{\text{active}}$ を使用し、図中の曲線はプロットの区別のために描いた

図 14 には、架橋したラジカルによる光遮断後の重合の進行を模式的に示す。この図で、(A) から (B) への変化が暗黒下での重合で起こり、二重結含量は低下し架橋の程度は増加しラジカルの「捕捉」が起こる。ラジカルの環境は一律ではなく固定された状況ではないから、単一の k_t 値による式(10)あるいは式(12)の適用が問題になるのであろう。解明すべき点が残るが、ESR では架橋重合に含まれる活性種を直接検出・定量できるから、このデータを利用した適切な解析法の確立が待たれる。

Bis-GMA/TEGDMA 光増感共重合中にも、ESR で成長ラジカルが 9 本線スペクトルとして検出される。フィラーの存在あるいは不在にかかわらず、ガラス状の重合系に捕捉された長寿命ラジカル (室温で 12 カ月後にも存在) が見られる。しかし、12 カ月後にはスペクトルに変化があり運動が制限された架橋系でラジカルの寿命 (ラジカルの 2 分子停止あるいは酸素との反応) がコンホメーションで異なることを示唆している。フィラー含有量の増加は最終ラジカル濃度を増すが、フィラーを含まない場合に比べるとラジカルの寿命が短い²⁶⁾。

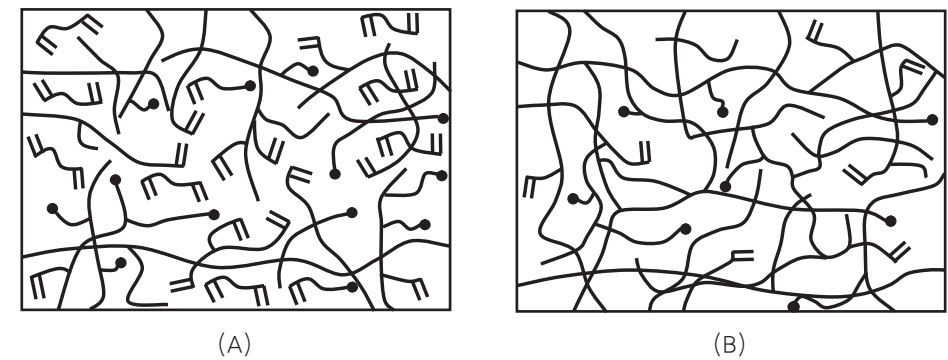


図14 光照射下 (A) と光遮断後に時間が経過した網目構造 (B) の比較。(A) にはモノマー (=～=) あるいは側鎖二重結合 (=～) が多数含まれ、ラジカル (ー●) は移動 (分子全体あるいは部分的) するが、(B) では架橋が増し未反応の二重結合濃度が減少しラジカル間の反応は困難になる

5. 停止速度の鎖長依存性

均一系重合でも、2 分子停止の律速段階は成長ラジカルが互いに拡散して接近する過程である。成長ラジカルの鎖長が短い場合には、ポリマー鎖の重心の移動をともなう拡散が起こる。しかし、鎖長が増すとポリマー鎖全体の拡散が遅くなり、ラジカル中心を含むポリマー鎖の一部（セグメント）の拡散によって停止する。重心移動の拡散とセグメント拡散では、前者の拡散速度の鎖長依存性 (CLDT) は後者より大きいことが k_t の CLDT の本質であると考えられている^{27,28)}。

k_t の CLDT を、式 (18) で表すことがある。

$$-d[P\cdot]/dt = 2k_{t0}i^a[P\cdot]^2 \quad (18)$$

i は鎖長で、 a が大きいほど鎖長増加による k_t 低下が著しいことを表している。さらに、鎖長の異なる成長ラジカルが得られる条件で k_t を決定すると、 $k_t^{1,1}$ を重合度 1 ラジカル間の停止速度定数および i^{crit} を重心移動の拡散とセグメント拡散の境界の鎖長とすると、 i と i^{crit} との大小関係により k_t は式 (19) あるいは式 (20) で表される。

$i < i^{\text{crit}}$ では

$$k_t^{\text{ii}} = k_t^{1,1}i^{\text{es}} \quad (19)$$

$i > i^{\text{crit}}$ では

$$k_t^{\text{ii}} = k_t^{1,1} (i^{\text{crit}})^{-(\text{es} - \text{el})} \times i^{\text{el}} \quad (20)$$

ここで、たとえば $\text{es} \simeq 0.5$ および $\text{el} \simeq 0.16$ が提案されている。 $k_t^{1,1}$ は 10^7 L/mol・s のオーダーと得られているが²⁷⁾、低分子量ラジカルの二分子反応の速度定数は 10^9 L/mol・s のオーダーである。なお、式 (19) および式 (20) の es および $(\text{es} - \text{el})$ と el が式 (18) の a に相当する。

架橋重合ではポリマー鎖長を測定することはできないが、開始から停止までの成長で形成される速度論的鎖長 (λ) を考える。光照射による架橋重合で、重合の量子収率 (ϕ_p) は式 (21) で表される。

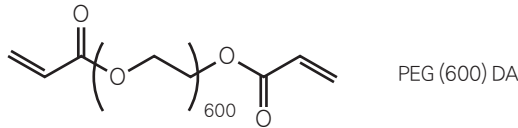
$$\phi_p = R_p (\text{mol/L} \cdot \text{s}) l (\text{cm}) / \{ (10^3 (1 - e^{-2.34}) I_0 (\text{einstein/cm}^2 \cdot \text{s}) \} \quad (21)$$

ここで、 l はフィルム試料の厚さである。さらに、 λ は式 (22) で計算できる。

$$\lambda = \phi_p / \phi_t \quad (22)$$

λ は、たとえばポリウレタンアクリレートの重合では窒素雰囲気下で 50,000 であり、空気中では酸素の抑制あるいは禁止効果のために 3,000 と低下するが、連鎖反応として十分大きな値が得られている²⁹⁾。この値が非常に大きいのは、開始が早くても (10^{-3} radical/L・s) 停止が遅いため、成長が起こる時間が十分あり連鎖反応が効率よく進んでいることの証明である。架橋のため成長ラジカル全体の重心移動は起こらず、ラジカル中心に近いポリマー鎖の拡散も強く抑制されるから、ごく低反応率を除いて「 k_t の CLDT」は「反応拡散の CLDT」となる。開始速度が増せば成長ラジカル濃度が増し、個別の成長ラジカルで反応するモノマーの数が低下し (λ が減少)、定性的には架橋密度 (架橋点間重合度) が増加する。架橋重合の鎖長依存性には、ジメタクリレート (あるいはアクリレート) の 2 個の二重結合間のスペーサーの長さ変化の効果も含まれる。

PEG (600) DMA とポリエチレングリコール (600) ジアクリレート (PEG (600) DA) について、 $k_t/(k_p[M])(=R)$ の反応率依存性が求められている。開始速度を変え (5 mW/cm^2 で、 $[\text{DMPA}] = 0.1 \text{ wt\%}$ 、開始速度 = $4.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ および $[\text{DMPA}] = 5 \text{ wt\%}$ 、開始速度 = $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$) と 1- ドデカンチオール (1 wt%) を連鎖移動剤としてポリマー鎖長を変え、 $k_t/(k_p[M])$ が後効果解析法で決定されている。

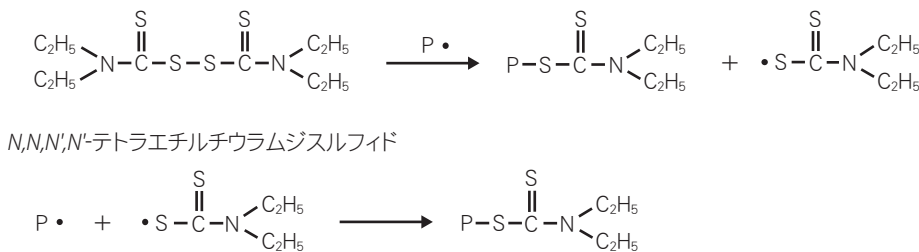


PEG (600) DA 重合の広い反応率範囲 (反応率 < 0.6) で、 R は一定値となり (停止で反応拡散停止が主反応)、連鎖移動剤の存在下でも同じ反応率で $k_t/(k_p[M])$ は一定値となる。PEG (600) DMA の架橋重合では、開始が早いか連鎖移動剤の存在で反応拡散になるのが遅れるが (R が大きい)、高反応率では十分小さな値となり反応拡散停止になる。DEGDMA 重合では R (反応率 > 0.1) は、開始速度の変化にも連鎖移動剤の存在にも影響されない。これらの結果より、ゴム状ポリマー (T_g が重合温度以下) を生成する PEG (600) DMA では停止の CLDT が現れるが、ポリ (DEGDMA) はガラス状であり固い網目構造が反応拡散の程度を決定し CLDT は認められない。逆に、PEG (600) DA の重合で生じるポリマーでは、架橋網目が柔軟なため反応率や連鎖移動の影響が現れると考えられる³⁰⁾。したがって、PEG (600) DMA/DEGDMA 共重合では、DEGDM 濃度が増すほど CLDT が顕著になり、PEG (600) を加えた DEGDMA 重合のモノマー次数の変化からは CLDT は増すが鎖長で変化しない停止も起こっていることがわかる³¹⁾。

なお、式 (18) を適用すると PEG (600) DMA 重合では $a = 0.9$ であり TEGDMA では $a = 0.8$ である。これらは、均一系重合の $a = 0.16$ より著しく大きい。これは、 λ が架橋構造を通して停止に影響した結果であり、大きな a 値が得られるのは架橋重合の特徴といえるであろう³¹⁾。しかし、CLDT の本質はポリマーラジカルの運動性低下の k_t への影響であるから、ラジカル中心が拡散では移動しない反応拡散とは状況が明らかに異なる。

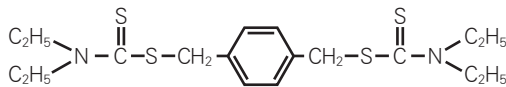
6. ラジカル残存の影響

架橋重合で生成したポリマーは捕捉されたラジカルを含むから、貯蔵期間の長さや温度によっては反応率がさらに進むことが考えられる。したがって、試料の物性試験を重合温度以上で行うと、ラジカルの運動性が増し反応率の増加が起こる。これを避けるため、イニファータ (iniferter) 法³²⁾を用いてラジカル残存のない架橋構造を生成することができる。 N,N,N',N' -テトラエチルチウラムジスルフィド (TED) をイニファータに使用し、DMPA を増感剤として TEGDMA の重合を行うと、TED への連鎖移動あるいは成長ラジカル ($P\cdot$) と $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}\cdot$ との反応がポリマー末端形成の主反応となる。なお、イニファータは開始剤 (initiator)、連鎖移動剤 (chain transfer agent) および停止剤 (terminator) として同時に機能する可能性をもつ化合物であり、イニファータに由来する末端基が定量的にポリマーの ω -末端に結合する。イニファータ法では、この末端 C-S 結合開裂で成長ラジカルが再生することを利用したポリマーの構造設計を特徴とするが、ここでは残存ラジカルをなくす方法として使われる。



DMPA を用いる Bis-GMA/TEGDMA (75/25 wt/wt) 共重合に TED を加えると、 R_p が低下し TED の開始剤としての効果は認められない。 $[\text{TED}]/[\text{DMPA}] > 0.5$ (wt/wt) で得たポリマーは、50-90℃に加熱しても反応率が増加せず、ラジカル残存のないジメタクリレートのポリマー網目構造が得られたことがわかる。また、C-S 結合が開裂してラジカルを生成することもない。このようなポリマーを使用すれば、測定中の重合は防げるから温度と反応率のみの関数として機械的特性の評価が行えるであろう。なお、TED 不在下で得たポリマーは残存ラジカルを含んでおり、加熱により架橋網目が緩むため反応率は明らかに増加し、TED を過剰に使用すると重合が遅くなる³³⁾。

Bis-GMA/TEGDMA (75/25 wt/wt) の重合に、イニファータであるビス (*N,N*-ジエチルジチオカルバミン酸)*p*-キシレン (XDT) を加えても、残存ラジカルを含まず架橋の均一性の高いポリマーが得られる³⁴⁾。架橋の均一性が高くなるのは、架橋網目上にあり運動性の低いポリマーラジカルが XDT からのラジカル $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}\cdot$ と反応し、ミクロゲルの生成を抑制するためである。 T_g は、反応率の増加とともに高くなり最終反応率に強く影響される。70℃の光増感重合で得たポリマーをさらに 70℃で加熱しても、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}\cdot$ ポリマーの S-C 結合は開裂せず反応率に変化はない。しかし、70℃以下の光増感重合で得たポリマーを、70℃に加熱すると架橋網目が緩み反応率が増加する。同じ反応率で 70℃以下と 70℃の重合でポリマーを得ると、同じ T_g を示すから重合温度の影響はないといえる。重合温度が低いと、架橋網目による運動性の制限が強いため、未反応モノマーの重合が遅れミクロゲル生成の割合が高くなり、架橋の均一性は低下すると考えられる。生成網目構造の性質 (T_g やモジュラス) は高度に架橋した構造で決まるものであり、最終反応率への過程は影響しない。すなわち、機械的性質は架橋の速度と方法には敏感ではないが、最終反応率には強く依存する^{33,34)}。



ビス (*N,N*-ジエチルジチオカルバミン酸)*p*-キシレン

7. おわりに

最近の約 10 年間の研究を中心に、Bis-GMA、TEGDMA およびその他のモノマーの架橋重合の特徴を概観した。重合が早く、生成ポリマーが不溶・不融であるにもかかわらず、重合過程の詳細がかなり明らかになっている。しかし、架橋重合に影響する因子の多さと重合中の多様な変化を考えると、個別のデータの蓄積に終わる危惧もあるが、普遍性を見出すにはデータの十分な蓄積が必要である。体系化が進み、新しいモノマーさらには歯科修復材の提案につながる事が望まれる。

《参考文献》

- 1) Stansbury JW, Dickens SH: Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. *Polymer*, 42: 6363-6369, 2001.
- 2) Sideridou I, Tserki V, Papanastasiu G: Effect of chemical structure on degree of conversion in lightly cure dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*, 23: 1819-1829, 2002.
- 3) Cook WD: Thermal aspects of the kinetics of dimethacrylate photopolymerization. *Polymer*, 33: 2152-2161, 1992.
- 4) Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN: Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. *Macromolecules*, 32: 3913-3921, 1999.
- 5) Floyd CJE, Dickens SH: Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent. Mater.*, 22: 1143-1149, 2006.
- 6) Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN: Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent. Mater.*, 17: 221-229, 2001.
- 7) Elliott JE, Nie J, Bowman CN: The effect of primary cyclization on free radical polymerization kinetics: experimental characterization. *Polymer*, 44: 327-332, 2003.
- 8) Dewaele M, Truffier-Boutry D, Devaux J, Leloup G: Volume contraction in photocured dental resins: The shrinkage-conversion relationship revisited. *Dent. Mater.*, 22: 359-365, 2006.
- 9) Stansbury JW, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding XZ, Lin Y, Ge JH: Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dent. Mater.*, 21: 56-67, 2005.
- 10) Decker C, Elzaouk B, Decker D: Kinetic study of ultrafast photopolymerization reactions. *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, A33: 173-190, 1996.
- 11) Sideridou I, Achilias DS, Kyrikou E: Thermal expansion characteristics of light-cure dental resins and resin composites. *Biomaterials*, 25: 3084-3097, 2004.
- 12) Cook WD: Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/amine initiator system. *Polymer*, 33: 600-609, 1992.
- 13) Horie K, Mita I, Kambe H: Calorimetric investigation of polymerization reactions. I. Diffusion-controlled polymerization of methyl methacrylate and styrene. *J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem.*, 6: 2663-2673, 1968.
- 14) Miyazaki K, Horibe T: Polymerization of multifunctional methacrylates and acrylate. *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 22: 1011-1022, 1988.
- 15) Morgan DR, Kalachandra S, Shobha HK, Gunduz N, Stejskal EO: Analysis of a dimethacrylate copolymer (Bis-GMA and TEGDMA) network by DSC and ¹³C solution and solid-state NMR spectroscopy. *Biomaterials* 21: 1897-1903, 2000.
- 16) Nomoto R, Hirasawa T: Evaluation of the amount of residual monomer on UDMA-based resin by FTIR. *Dent. Mater. J.*, 18: 176-183, 1999.
- 17) Decker C, Moussa K: Real-time kinetic study of laser-induced polymerization. *Macromolecules*, 22: 4455-4462, 1989.
- 18) Stansbury JW, Dickens SH: Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. *Dent. Mater.*, 17: 71-79, 2001.
- 19) Heatley F, Pratsitsilp Y, McHugh N, Watts DC, Devlin H: Determination of extent of reaction in dimethacrylate-based dental composites using solid-state ¹³C m.a.s. n.m.r. spectroscopy and comparison with FT I.R. spectroscopy. *Polymer*, 36: 1859-1867, 1995.

20) Anseth KS, Decker C, Bowman CN: Real-time infrared characterization of reaction diffusion during multifunctional monomer polymerizations. *Macromolecules*, 28: 4040-4043, 1995.

21) Anseth KS, Wang CM, Bowman CN: Kinetic evidence of reaction diffusion during the polymerization of multi(meth)acrylate monomers. *Macromolecules*, 27: 650-655, 1994.

22) Anseth KS, Kline LM, Walker TA, Anderson KJ, Bowman CN: Reaction kinetics and volume relaxation during polymerizations of multiethylene glycol dimethacrylates. *Macromolecules*, 28: 2491-2499, 1995.

23) Kamachi M: Search for highly resolved electron spin resonance spectra of the transient radical in radical polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40: 269-285, 2002.

24) Anseth KS, Anderson KJ, Bowman CN: Radical concentrations, environments, and reactivities during cosslinking polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, 197: 833-848, 1996.

25) 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.

26) Pereira SG, Telo JP, Nunes TG: Towards a controlled photopolymerization of dental dimethacrylate monomers: EPR studies on effects of dilution, filler loading, storage and aging. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 19: 3135-3144, 2008.

27) Buback M, Muller E, Russell GT: SP-PLP-EPR study of chain-length-dependent termination in free-radical polymerization of n-dodecyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, and benzyl methacrylate: Evidence of "composite" behavior. *J. Phys. Chem. A*, 110: 3222-3230, 2006.

28) Heuts JPA, Russell GT, Smith GB, van Herk AM: The importance of chain-length dependent kinetics in free-radical polymerization: A Preliminary guide. *Macromol. Symp.*, 248: 12-22, 2007.

29) Decker C: Photoinitiated crosslinking polymerisation. *Prog. Polym. Sci.*, 21: 593-650, 1996.

30) Berchtold KA, Hacıoglu B, Lovell L, Nie J, Bowman CN: Using changes in initiation and chain transfer rates to probe the kinetics of cross-linking photopolymerizations: Effects of chain length dependent termination. *Macromolecules*, 34: 5103-5111, 2001.

31) Lovestead TM, Berchtold KA, Bowman CN: An investigation of chain length dependent termination and reaction diffusion controlled termination during the free radical photopolymerization of multivinyl monomers. *Macromolecules*, 38: 6374-6381, 2005.

32) Otsu T, Yoshida M: Role of initiator-transfer-agent terminator (INIFERTER) in radical polymerizations-Polymer design by organic disulfides as iniferters. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 3: 127-132, 1982.

33) Lovell LG, Lu H, Elliott JE, Stansbury JW, Bowman CN: The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent. Mater.*, 17: 504-511, 2001.

34) Lovell LG, Elliott BJ, Brown JR, Bowman CN: The effect of wavelength on the polymerization of multi(meth)acrylates with disulfide/benzylketal combinations. *Polymer*, 42: 421-429, 2001.

《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长
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)
- Vol.3 歯科材料モノマーの重合ー修復材モノマー (1) (2010年3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3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
本社及び高知工場



QAIC/JP/0455
認証範囲：高知工場

営本20100325
20170707W