

# 高分子技術レポート

歯科材料モノマーの重合一修復材モノマー(2)

# 目 次

1. はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2
2. 急速重合モノマー ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3
2.1 官能基置換アクリル酸エステル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3
2.2 官能基置換メタクリル酸エステル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
2.3 2種類の官能基導入 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	16
3. 官能基効果のまとめ	21
4. おわりに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	21

# 歯科材料モノマーの重合一修復材モノマー(2)

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

前々回の「歯科材料モノマーの重合2 ラジカル重合の基礎(2)」では、均一系重合との関連でモノビニルモノマーの重合に少量のジビニルモノマーを加えた架橋ポリマーの生成を取り上げた。高度に架橋したポリマーは歯科修復材やコーテイング材として広く用いられていることから、ジビニルモノマーの単独重合あるいは共重合でも多くの知見が最近でも得られている。このような架橋重合の特徴と解析については前回述べたが、架橋を生じない均一系重合と比較して次のように特徴づけることができる1).

- 1) 重合を開始すると、重合初期の低反応率で自動加速効果が現れる。架橋構造が成長ラジカルの拡散を制限し、停止を抑制することが重合加速の原因であり、重合速度  $(R_p)$  の増加とともにラジカル濃度も増加する。
- 2) 自動減速効果( $R_p$ の極大( $R_{p,max}$ )後の急速な低下)も重合初期に現れるが,成長が拡散律速になることが原因である。その後,架橋網目上に捕捉されたラジカルと,拡散が極度に制限された未反応の二重結合を含む状態の最終反応率で重合が止まる。
- 3) 成長ラジカルは3次元の網目構造に組み込まれ、ポリマーラジカルのセグメント拡散(部分的な拡散)も不可能となる.そのため、停止は反応拡散となり停止速度定数(k)は成長速度定数(k)とモノマー濃度の関数となる(「歯科材料モノマーの重合3 修復材モノマー(1)」参照).
- 4) ポリマーの側鎖二重結合への付加で生じるラジカルは、運動性が著しく制限されるため近傍の二重結合と反応し、ミクロゲルを生成し架橋構造の不均一さの原因となる。
- 5) 増感剤を用いる重合の途中で光照射を遮断すると、開始ラジカルの新たな発生はないがラジカルの寿命が長いため、暗黒下でも未反応二重結合への付加は起こり重合が進行し反応率がある程度増加する。
- 6) 重合進行にともなう体積収縮は化学反応である重合より時間尺度が長いため、体積変化が追随できず一時的に余剰の自由体積を生じ、未反応二重結合の運動性の増加をもたらす。したがって、重合が速く体積平衡からのずれが著しいほど高重合率に達する傾向がある。

架橋重合もラジカル重合であるが、3次元の網目構造による成長ラジカルならびにモノマーの拡散制限が1)-6)の特徴と密接に関係している。図1は、反応率 - 時間プロットおよび $R_p$ - 時間プロットにおける自動加速効果、自動減速効果、最終反応率ならびに $R_{pmax}$ を示す。モノマー構造が架橋生成ならびに架橋構造に影響し、その結果が成長ならびに停止の速度に大きな影響を与える可能性がある。今回は、モノマー構造に注目し、架橋重合の促進をもたらす官能基置換モノマーを取り上げる。

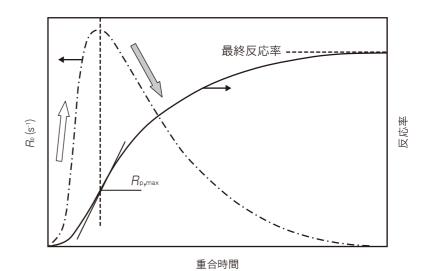
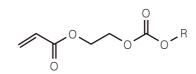


図1 架橋重合の $R_p$ -重合時間および反応率-重合時間プロットで得られる曲線:自動加速効果 ( $\Longrightarrow$ ), 自動減速効果 ( $\Longrightarrow$ ),  $R_{cmax}$ ならびに最終重合率

## 2. 急速重合モノマー

#### 2.1 官能基置換アクリル酸エステル

ビスフェノール A ジグリシジルメタクリレート (Bis-GMA)/トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA) 共重合における TEGDMA の主な役割は、前回述べたようにモノマー混合物の粘度低下、 $R_P$  の増加と最終反合率の上昇である $^{2}$ . これらの要求を満たすには、Bis-GMA の共重合相手は TEGDMA に限ることはないが、生成ポリマーの物性を考慮して選択すべきことはいうまでもない.一方で、アクリレートに官能基置を導入すると種類によっては、 $R_P$  が著しく増加し最終反応率(紫外線照射、ジメトキシアセトフェノン (DMPA) あるいはビスアリールホスフィンオキシド増感)も大きく上昇する  $^{1,371}$ . 共重合の速いアクリレートは、炭酸エステル (1)、カルバミン酸エステル (2 と 3)、環状炭酸エステル (4)、カルバミン酸エステル環状炭酸エステル (5) あるいはオキサゾリドン (6) 構造を含んでいる.



アクリル酸エステル炭酸エステル (A-OCO-R, 1)

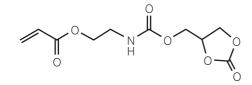
$$\bigcap_{Q} Q \bigvee_{Q} \bigcap_{Q} Q \bigvee_{Q} Q \bigvee_{Q}$$

アクリル酸エステルカルバミン酸ステル (A-OCN-R, 3)

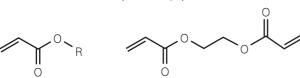
N-置換カルバミン酸アクリル酸エステル (R-NCO-A, 2)

アクリル酸環状炭酸エステル (A-環状-OCO. 4)

-2-

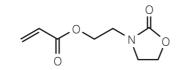


アクリル酸エステルカルバミン酸環状炭酸エステル (A-OCN-CC, 5)



アクリル酸アルキル (RA, 7)

エチレングリコールジアクリレート (FDGA, 8)



アクリル酸エステルオキサゾリドン (A-オキサゾリドン, 6)

ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA. 9)

重合結果の例を表1に示すが、官能基置換でモノビニルモノマーである A-OCN-R (3)、A-環状-OCO (4) および A-オキサゾリドン (6) の重合は、ジビニルモノマーである EGDA (8) と HDDA (9) より速 い, さらに、官能基置換モノアクリレートとジビニルモノマーとの共重合は速いだけでなく、生成共重 合体が優れた特性を示すことが確認されている 8.7) なお, 以下に示すモノマー名称は化合物の命名法に よるものではなく、モノマーを区別するため構造と関連づけて用いる.

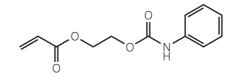
表1で%, モノビニルモノマーである官能基置換アクリレートがゲル(架橋ポリマー)を生成し、最終 反応率がジビニルモノマーである EGDA (8) や HDDA (9) より高いことも注目される。A-OCO-R (1.  $R = CH(CH_3)_2$ ) の  $R_0$  は、EGDA (8) や HDDA (9) と同程度であるがゲルを生じない、 $R_0$  が明らかに大 きなモノマーではゲルが牛成するから、ポリマーを構成するモノマー単位からの水素引抜による架橋 生成が重合加速の条件であると思われる.しかし、ゲル含量があまり高くない(15%)A-OCO-環状(4) の重合加速が著しく、ゲル生成量と重合加速の間に定量的な関係があるとはいえない、A-環状-OCO(4) の重合と共重合については、ずっと以前に研究されている。それらの結果によれば、このモノマーはト ルエン溶液で容易に重合し、共重合におけるモノマー反応性はアクリル酸メチルに近く、環状炭酸エス テル構造の効果についての言及はない100.

表1 官能基置換アクリレートの重合結果と単独重合体の硬度

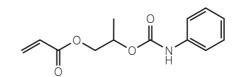
モノマー	$R_{\mathrm{p,max}^{\mathrm{a})}}$ (s <sup>-1</sup> )	残存二重結合 🖰 (%)	ゲル含量 (%)	硬度 c) (s)
A-OCO-R (1, R = $CH(CH_3)_2$ )	2	5	-	-
A-OCN-R (3, R = $CH(CH_3)_2$ )	7	2	90	-
A-環状-OCO(4)	40	4	15	360
A-オキサゾリドン(6)	6	3	96	-
EGDA (8)	1	10	100	50
HDDA (9)	3	18	100	250

- a) DMPA (0.5 wt%), UV照射 (500 mW/cm²), フィルム (厚さ25 μm)
- b) 重合して粘着性がなくなったフィルムについての値
- c) 重合して粘着性がなくなったフィルムについてのPersoz硬度

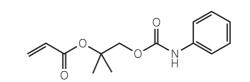
水素引抜の  $R_{\circ}$  への影響は、 $OCH_{\circ}CH_{\circ}O$  基のメチル置換の効果から明らかにされている  $^{11}$ . Ph-NCO-A(10) と比べて,  $\alpha$ - あるいは  $\beta$ - モノメチル置換(Ph-NCO-A- $\alpha$ -Me (11) あるいは A- $\beta$ -Me-NCO-Ph (12)),  $\alpha, \beta$ -ジメチル置換 (Ph-NCO-A- $\alpha, \beta$ -Me<sub>2</sub> (13)) および  $\beta, \beta$ -ジメチル置換 (Ph-NCO-A- $\beta, \beta$ -Me<sub>2</sub> (15)) は  $R_{\text{Dmax}}$  に大きな影響を与えることはないが、 $\alpha, \alpha$ -ジメチル置換体 (Ph-NCO-A- $\alpha, \alpha$ -Me<sub>2</sub> (14)) の初 期  $R_p$  は Ph-NCO-A (10) より 20% 低く  $R_{p,max}$  は 1/4 に低下する. これらの結果から、水素引抜が主と してアクリロイルオキシ基の結合した CH2 基で起こり、生じたラジカルによる架橋生成が重合に影響 することが結論できる.しかし、Ph-NCO-A (10) の重合にみられるカルバミン酸エステル構造の寄与に ついては解明されていない.



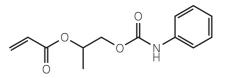
N-フェニルカルバミン酸アクリル酸エステル (Ph-NCO-A 10)



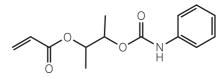
N-フェニルカルバミン酸アクリル酸 β-メチルエステル (Ph-NCO-A- $\beta$ -Me, 12)



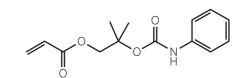
(Ph-NCO-A- $\alpha$ ,  $\alpha$ -Me<sub>2</sub>, 14)



N-フェニルカルバミン酸アクリル酸  $\alpha$  - メチルエステル (Ph-NCO-A- $\alpha$ -Me, 11)



N-フェニルカルバミン酸アクリル酸 $\alpha, \beta$ -ジメチルエステル (Ph-NCO-A- $\alpha$ ,  $\beta$ -Me<sub>2</sub>, 13)



N-フェニルカルバミン酸アクリル酸  $\alpha, \alpha$ -ジメチルエステル N-フェニルカルバミン酸アクリル酸  $\beta, \beta$ -ジメチルエステル (Ph-NCO-A-β, β-Me<sub>2</sub>, 15)

カルバミン酸エステルである R-NCO-A(2)および A-OCN-R(3)は、水素結合形成により粘度が高 く、その結果として停止が抑制され重合が加速される可能性がある。水素結合を形成しないモノマーの 単独重合の  $R_{D,max}$  は、 $RA(7,R=C_4H_9,1.0$  基準)  $< RA(7,R=C_6H_5,1.87$  倍)  $< A-OCO-R(1,R=C_6H_5,1.87)$  倍) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 2.17 倍) < A-環状-OCO (4, 12.4 倍) < A-オキサゾリドン (6, 13.6 倍) の順となり、官能基置換の 効果が認められる 12) これらの重合は塊状で行われており、水素結合がなくてもモノマー粘度が増せば  $R_0$ は増加することが容易に予想されるが、モノマー粘度と $R_0$ の関係についての言及はない、官能基と アクリロイルオキシ基(CH₂=CHCOO-)の間に1個あるいは2個のメチレン基が介在するから、置換基 の共鳴効果や極性効果により重合加速が起こるとは考えにくい、当然のことであるが、A-NCO-R (2) で 芳香環 (=R) の電子密度がもっとも低いと思われるペンタフルオロフェニル  $(C_6F_5)$  から、もっとも高い であろう  $C_6H_4OCH_3$ -カ まで変化しても  $R_0$  の変化は小さく、 $k_0$  および  $k_1$  と置換基の極性効果との相関 関係は見いだせない 13)

架橋重合の特徴で、重合途中で光照射を止めた後の暗黒下で重合が進行する。表 2 に示すように、官能基置換アクリレートは光照射下での単独重合が速いばかりでなく、光遮断後の反応率増加が著しいことがわかる  $^{14)}$ . A-OCN-R  $(3, R = C_6H_5)$  は、この表に含まれるモノビニルモノマーの中で重合がもっとも速く光遮断後の反応率増加ももっとも大きい。カルバミン酸エステル構造とフェニル基による効果が加算された結果であるが、光照射下の  $R_0$  と暗黒下での反応率増加の関連を示唆している。

表2 アクリレートの光照射重合と暗黒下での重合。)

モノマー	UV 遮断時の反応率	UV 遮断時の R <sub>p</sub> (s <sup>-1</sup> )	UV 遮断後の反応率増加
A-OCO-R (1, R = $C_2H_5$ )	0.34 ± 0.03	0.09 ± 0.02	0.25 ± 0.03
A-OCN-R (3, R = $C_6H_5$ )	0.36 ± 0.08	$0.38 \pm 0.03$	$0.40 \pm 0.03$
A-環状-OCO (4)	0.35 ± 0.05	0.16 ± 0.02	0.35 ± 0.03
$RA (7, R = C_6H_{13})$	0.35 ± 0.01	0.007 ± 0.002	0.03 ± 0.01
HDDA (9)	0.10 ± 0.02	0.05 ± 0.02	0.07 ± 0.02
HDDA (9)	$0.40 \pm 0.03$	0.08 ± 0.02	0.15 ± 0.03

a) [DMPA] = 0.1 wt%, 光強度 = 5 mW/cm<sup>2</sup>

官能基置換アクリレートの重合加速は、塊状よりモノマー濃度 5 wt% の 1,4- ジオキサン溶液で減少するが、表 3 に示すようにモノマーの種類により減少の程度が異なる(光増感剤は DMPA)  $^{15}$ . この表で、A-OCO-R(1)、R-NCO-A(2)および A-環状-OCO(4)では、溶液重合での相対速度が塊状重合より低下しているが、RA(7、R =  $C_6H_{13}$ )の重合よりは明らかに速い、たとえば、RA(7)の  $R_p$  については、R =  $CH_2CH_2OH < R = CH_2CH_2CH_2CH < R = CH_2CH_2CO_2H$  であり、塊状重合と溶液重合の相対速度比は「分子間相互作用」による加速として評価されている。溶液重合における RA(7、R =  $C_6H_{13}$ )を基準とした加速は「分子内相互作用」の効果とし、官能基置換の効果は表 4 のように見積もられている  $^{15}$ .

表3 アクリレートの塊状重合と溶液重合での R<sub>o</sub> の比較<sup>o)</sup>

モノマー	相対 R。(塊状)	相対 R <sub>p</sub> (ジオキサン溶液) <sup>b)</sup>
RA (7, R = $C_6H_{13}$ )	1.0 (基準)	1.0 (基準)
A-OCO-R (1, R = $C_2H_5$ )	9.8 ± 0.2	2.5 ± 0.2
A-環状-OCO (4)	12.7 ± 0.3	5.2 ± 0.5
R-NCO-A (2, $R = C_6H_5$ )	56.4 ± 5.2	$3.0 \pm 0.2$
R-NCO-A (2, R = $CH_2C_6H_5$ )	19.6 ± 0.3	$3.0 \pm 0.3$
R-NCO-A (2, $R = C_4H_9$ )	16.9 ± 0.3	2.7 ± 0.2
RA (7, R = $CH_2C_6H_5$ )	4.0 ± 0.1	1.6 ± 0.2
RA (7, R = CH2CH2OH)	10.3 ± 0.6	2.8 ± 0.2
RA (7, R = CH2CH2OCH3)	$2.2 \pm 0.2$	2.2 ± 0.2
RA (7, R = $CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ )	5.5 ± 0.1	2.0 ± 0.1
RA (7, R = $CH_2CH_2CO_2H$ )	16.9 ± 0.3	3.0 ± 0.2

a) [DMPA] = 0.5 wt%, 光強度 = 10 mW/cm<sup>2</sup>

表4 アクリレートへの官能基の導入による重合性の増加

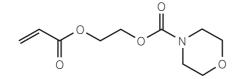
モノマーに導入する官能基の種類	重合性増加(倍)				
水素結合による反応性増加					
カルバミン酸エステル	3.9-4.7				
ヒドロキシル	3.4-4.4				
カルボキシル	5.0-6.2				
	加				
	2.3-5.7				
環状アセタール	4.9-5.5				
分子内相互作用による反応性増加	分子内相互作用による反応性増加				
カルバミン酸エステルと炭酸エステル	2.2-3.3				
環状炭酸エステル	4.7-5.7				
ヒドロキシル/カルボキシル	2.6-3.3				
シアノ	2.9-3.3				
環状アセタール	1.6-2.0				
フェノキシ/メトキシ	1.8-2.4				

ヒドロキシル基やカルボキシル基による重合加速が、分子間の水素結合の形成と関連していることは容易に考えられるが、カルバミン酸エステル構造による加速は顕著であり、NHとカルボニル酸素の間に水素結合生成ばかりでなく、「分子内相互作用」の寄与があるとされているが内容は不明である(表4参照)。炭酸エステルでは、水素結合生成は望めないから「分子内相互作用」のみが考えられる。このような状況から、この表に基づく $R_p$ の定量的な予測はできないが、官能基の重合加速の効果を半定量的に知るには有用であろう。しかし、 $R_p$ は成長と停止の速度定数比、モノマー濃度とラジカル濃度で決まり、モノマーとラジカル濃度(開始剤濃度)が一定なら、各速度定数の変化がそれらの比として $R_p$ に影響する。したがって、モノマー粘度が変わらなくても、 $R_p$ の数倍の変化は速度定数のわずかな変化で十分起こり得ることを忘れてはならない。なお、官能基置換による重合加速の理由として、双極子能率との関係が考えられたことがあるが 160、重合性との関連は現在では否定されている 13.171)。

官能基置換アクリレートとして、A-OCO-R(1、R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)および R-NCO-A(2、R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)は HDDA(9)との共重合で共重合速度を増し最終反応率を高めるが、RA(7、R = CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C(O)OCH<sub>3</sub>)の効果は小さい。 $T_g$  測定におけるロスタンジェント - 温度プロット曲線のピーク幅が、HDDA(9)の単独重合体より共重合体では著しく狭くなり、官能基置換モノアクリレートとの共重合によりミクロゲルの生成が少なく架橋構造の均一性が増すことがわかる  $^{8}$ . オリゴウレタンアクルレートとの共重合(50/50 wt/wt)では、 $R_{p,max}$  ( $s^{-1}$ ) は A-オキサゾリドン(6)> R-NCO-A(2、R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)>> RA(7、R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > A-OCO-R(1、R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) > RA(7、R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(O)OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)であり、 $R_{p,max}$ (6)=  $1.4R_{p,max}$ (2、R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=  $7.3R_{p,max}$ (7、R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=  $11.0R_{p,max}$ (1、R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)である  $^{7}$ .

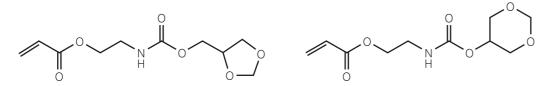
b) モノマー濃度5 wt%

Bis-GMA と A-OCO-R (1, R =  $C_6H_5$ ,  $R_{p,max}$  =  $0.017 \pm 0.003 \, s^1$ ) および A-モルホリンカルボニル (16,  $R_{p,max}$  =  $0.030 \pm 0.001 \, s^1$ ) の共重合は、Bis-GMA/TEGDMA (70/30 wt/wt) 共重合 ( $R_{p,max}$  =  $0.0009 \pm 0.0004 \, s^1$ )) よりずっと速い、重合にともなう体積収縮が小さいことが注目される  $^{18}$ .



アクリル酸エステルモルホリンカルボニル (A-モルホリンカルボニル, 16)

通常、モノマー結晶で光照射重合を行うと急速な重合は起こらず、起こっても結晶状態は保たれず無定形のポリマーが生成する.結晶でのモノマーの分子間距離がポリマーのモノマー単位間の結合距離より長いため、重合によるポリマー鎖形成の際にモノマーの移動が起こり結晶構造が維持できないことが原因である.カルバミン酸エステル構造と環状アセタール構造の2種類の官能基を含むモノマーである A-OCN-環状アセタール (17) は混合物として得られ、結晶と非結晶の両方で重合が行われている 19).



アクリル酸カルバミン酸環状アセタールエステル混合物 (A-OCN-環状アセタール, 17)

NaCl 板の間でこのモノマーを加熱すると液体となり、 $\sim 20^{\circ}$ C で 2 枚の NaCl 板をずらすと液体から半結晶へ変化する. 結晶化で IR スペクトルの NH 伸縮は吸収強度が増し、CH、C=O と C=C の吸収も強度が増し、光増感重合 (0.1 wt% DMPA) を行うと結晶が液体より速く到達重合率も高い. しかし、結晶での  $R_p$  と最終反応率は温度で変わらない(液体では変わる). 重合が非常に速いから(20 秒で反応率 0.9)、結晶での重合がモノマーの位置を変えることなく成長していることが考えられる. 重合中に結晶の IR スペクトルがわずかしか変化しないのも、結晶が保たれていることの証明になる. しかし、この重合が結晶での分子間距離がモノマー単位間の距離と同じである特異な場合の新たな例となるのか 20.21)、架橋ポリマーがマトリックスとなり結晶構造を維持しているのか、あるいは両方を考えるべきか明らかではない、なお、R-NCO-A(2) あるいは A-OCN-R(3) の結晶では重合は起こらない.

#### 2.2 官能基置換メタクリル酸エステル

高度に架橋したポリマーを生成する重合では、モノマーがアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルでも共通する特徴が予想され、歯科修復材料を得るメタクリレートの重合でも官能基置換による  $R_p$  増加と最終反応率の上昇に関心がもたれる。官能基置換メタクリレートの重合加速について検討するため、一般式の  $R^1$  および  $R^2$  の効果が評価されている  $R^3$ 

図  $2^{9}$  と図  $3^{22}$  に,官能基置換による重合加速の例を示す.この図から重合初期の  $R_p$  の順序は,カルバミン酸エステル > 炭酸エステル > ヒドロキシエステル >  $\beta$ - ケトエステル > アルキルエステルである.しかし,二重結合から離れた位置での構造変化によるこれほど大きな  $R_p$  増加は,均一系重合では考えられないことである.特許には,さらに多くの官能基置換モノマーが記載されている  $2^{3}$ .

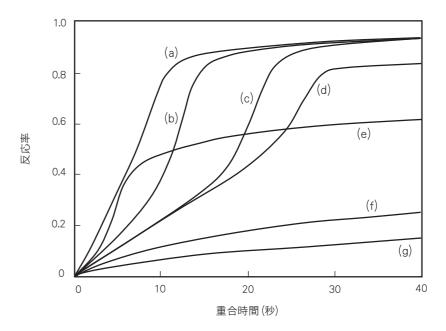


図2 官能基導入によるメタクリレートの塊状重合における $R_p$ 変化: エチル-NCO-MA (18, a), MA-OCO-エチル (19, b), RMA (32, R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, c), RMA (32, R = CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>, d), HDDMA (33, e), RMA (32, R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, f), RMA (32, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, g) ([DMPA] = 0.1 wt%, 光強度 = 5 mW/cm<sup>2</sup>, 25℃)

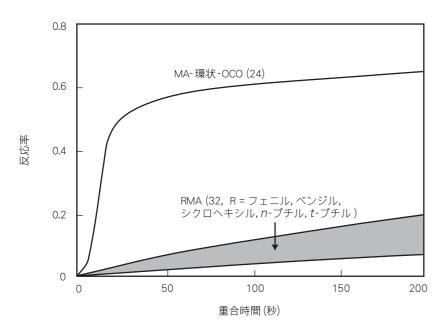


図3 MA-環状-OCO (24) とRMA (32) の塊状重合での速度比較

N-エチルカルバミン酸メタクリル酸エステル (エチル-NCO-MA, 18)

N-n-プロピルカルバミン酸メタクリル酸エステル (n-プロピル-NCO-MA, 20)

*N-n-*ブチルカルバミン酸メタクリル酸エステル (*n-*ブチル-NCO-MA, 22)

メタクリル酸環状炭酸エステル (MA-環状-OCO, 24)

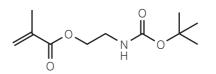
炭酸エチルメタクリル酸エステル (MA-OCO-エチル, 19)

N-イソプロピルカルバミン酸メタクリル酸エステル (イソプロピル-NCO-MA, 21)

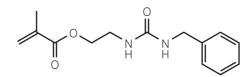
N-t-ブチルカルバミン酸メタクリル酸エステル (t-ブチル-NCO-MA, 23)

メタクリル酸環状炭酸エステル-d₅ (MA-環状-OCO-d₅, 25)

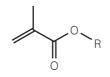
N-ベンジルカルバミン酸メタクリル酸エステル (ベンジル-NCO-MA, 26)



メタクリル酸エステルカルバミン酸 *t-*ブチル (MA-OCN-*t*-ブチル, 28)



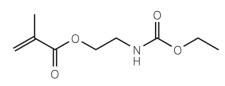
メタクリル酸エステルベンジル尿素 (MA-NCN-ベンジル,30)



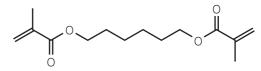
メタクリル酸エステル (RMA, 32)

メタクリル酸エステル炭酸ベンジル (MA-OCO-ベンジル, 27)

メタクリル酸エステルカルバミン酸ベンジル (MA-OCN-ベンジル, 29)



メタクリル酸エステルカルバミン酸エチル (MA-OCN-エチル, 31)



ヘキサンジオールジメタクリレート (HDDMA, 33)

 $R^2$  について 反応率が 0.60 に達するのに要する時間 (短いほど重合が速い) は, $R^1$  =  $C_2H_5$  でカルバミン酸エステル〈炭酸エステル〈ヒドロキシ〈 $\beta$ -ケトエステル〈ベエスエル〈エーテル,通常の RMA (32) となる. 一定の  $R^1$  における  $R^2$  による  $R_p$  の変化を,表 5 に示すが, $R^1$  =  $C_2H_5$  の場合 (NCO > OCO > OCN) と  $R^1$  = ベンジルの場合 (NCO > OCO > OCO) で順序が異なる. しかし, $T_m$  が 高いモノマーの重合が速いことでは一致している. 定性的に,尿素,炭酸エステル,カルバミン酸エステル構造等の官能基置換が重合加速に有効であることは明らかである  $S^2$  .

表5 官能基置換メタクリル酸エステルの構造と $R_{nmax}$  ならびに $T_m$ 

モノマー	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$R_{p,max}^{a)}$ (s <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)
エチル-NCO-MA (18)	エチル	NCO	0.012 (25°C)	28
MA-OCO-エチル (19)	エチル	oco	0.0114 (25°C)	< 25
MA-OCN-エチル (31)	エチル	OCN	0.009 (50°C)	43
ベンジル-NCO-MA (26)	ベンジル	NCO	0.045 (25°C)	59
MA-OCO-ベンジル (27)	ベンジル	oco	0.009 (25°C)	< 25
MA-OCN-ベンジル (29)	ベンジル	OCN	0.028 (25°C)	< 25
MA-NCN-ベンジル (30)	ベンジル	NCN	0.082 (75°C)	70
RMA (32, R = $C_4H_9$ )	-	-	0.0006 (25°C)	< 25

a) [DMPA] = 0.1 wt %, 光強度 = 5 mW/cm<sup>2</sup>

R¹が芳香族の場合のR²について  $R_p$ の差は25℃より67℃で大きく、ベンジル-NCO-MA(26)の重合はいずれのアルキ-NCO-MA(18、20-23)よりも速い.ベンジル-NCO-MA(26)の25℃における重合(初期)が67℃より速いことから、水素結合の形成で重合が加速されることが示唆される.しかし、25℃における重合の最終反応率は67℃より低くなる.カルバミン酸エステル(ベンジル-NCO-MA(26、 $R_{p,max}(67^{\circ}C)=0.045~s^{-1}$ )より水素結合が強いと思われる尿素誘導体(MA-NCN-ベンジル(30、 $R_{p,max}(75^{\circ}C)=0.082~s^{-1}$ )の重合はさらに速いが、MA-NCN-ベンジル(30)重合(75℃)の最終反応率が温度が高いにもかかわらずベンジル-NCO-MA(26)重合(60℃)より低いのは、強すぎる水素結合によるモノマー拡散の制限が原因であろう $^{9}$ .

 $R^1$ について メタクリル酸エチルの置換体として考えると、 $R_p$ は尿素 > カルバミン酸エステル > 炭酸エステル > ヒドロキシ置換 >  $\beta$ -ケトエステル >> エステル置換 > エーテルとアルキル置換の順序となる。MA-NCO-R<sup>1</sup>についての $R_p$ (初速度)は、ベンジル(26) > t-ブチル(23) > イソプロピル(21) > n-ブチル(22) > エチル(18)、n-プロピル(20)である。さらに、置換芳香族 > 分岐アルキル基 > 線状アルキル基で、同じ傾向は初速度、 $R_{p,max}$ および反応率0.60への到達時間にもみられる。ベンジル-NCO-MA(26)ばかりでなく、他の官能基置換メタクリレートもモノビニルモノマーであるが、架橋ポリマーを生成することが共通する特徴であり<sup>9)</sup>、架橋ポリマーの生成は重合の加速(停止の抑制による)と抑制(モノマー拡散の抑制による)の相反する効果を発揮するから、これらのバランスの結果が重合加速になるのであろう。

表3に示したように、分子間相互作用の効果が期待できない官能基置換アクリレートの共重合は、塊状では速いが溶液では官能基の効果が減少する。図3で、MA-環状-OCO (24)の重合が速いことを示したが、このモノマーの単独重合を塊状と5%ジオキサン溶液で行った結果をRMA (31, R =  $C_6H_{13}$ )と比較して図4に示す $^{15}$ )。溶液でもMA-環状-OCO (24)の重合は速いが、差はわずかとなり重合促進の効果は希釈により著しく減少する。モノマー濃度の低下による $R_P$ の低下ならば、モノマーの構造により低下の相対的な程度に差は生じないはずである。

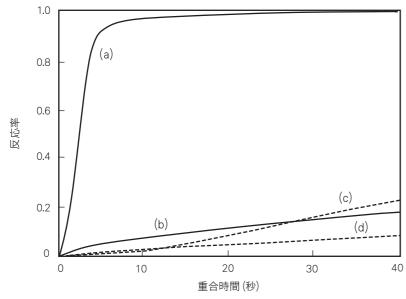


図4 MA-環状-OCO (24) の塊状重合 (a, —) と5%ジオキサン溶液重合 (b, —) および RMA (32, R =  $C_6H_{13}$ ) の塊状重合 (c,----) と溶液重合 (d,----) の反応率-時間プロット (「DMPA] = 0.5 wt%, 光強度 =  $10 \text{ mW/cm}^2$ ,  $25 ^{\circ}\text{C}$ )

水素結合 25から67℃に温度が上がると、水素結合が弱まることがカルバミン酸エステル構造を含むモノマーのNHに由来するIRスペクトルのシフトでわかる。しかし、NH伸縮振動の最大吸収ピーク高を水素結合の強さの尺度としても、 $R_p$ と一定の関係は見いだせない $^{9}$ . モノマーの粘度は水素結合が強くなると増し、停止を抑制するばかりでなくモノマーを配列し重合促進に寄与する可能性がある。図5に示すように $^{24}$ 、水素結合を形成するが官能基置換モノマーではないRA( $^{7}$ 、R =  $^{24}$  CH $_{2}$  CH $_{2}$  OH)の25℃での $^{7}$  Cでの $^{7}$  Rpmax が、80℃の2.5倍であり温度が低いほど重合が速い。OH基をもたないアクリル酸アルキルでは、温度上昇により $^{7}$  Rpmax はわずかに増加するのみである。また、暗黒下での重合による反応率増加は、RA( $^{7}$  R =  $^{7}$  CH $_{2}$  CH $_{2}$  OH)の重合では $^{7}$  のするなら、温度上昇が粘度を下げ停止抑制の程度が少なくなるため、光遮断後の反応率増加が減少すると考えられる。アクリル酸アルキルでは、光遮断後の重合は進まない。これらより、水素結合形成は重合系内の運動性や組織化に影響し重合を加速するが、他の官能基置換でも加速されるから、これだけが重要な因子ではないことを示している $^{22}$ 

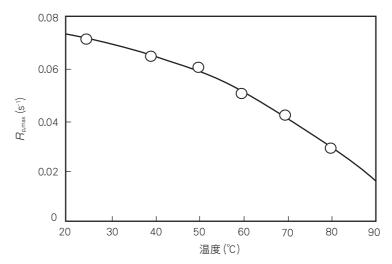


図5 RA  $(7, R = CH_2CH_2OH)$ の $R_{n,max}$ の温度変化 ([DMPA] = 1 wt%)

カルバミン酸エステルと炭酸エステル カルバミン酸エステル構造 (NHC(O)O)は強い水素結合を形成し、炭酸エステル構造 (OC(O)O)では水素供与基がないため強い水素結合形成は望めない。MA-環状-OCO (24)の重合では、図 6 のように温度が高くなっても初期の $R_p$ に大きな変化はないが、最終反応率は温度が高いほど高くなる $^{22}$ )。高度に架橋した構造のためにモノマーの拡散がほぼ完全に止まり最終反応率を示すと考えられ、温度上昇で架橋構造が緩めばモノマーの拡散が可能になり反応率の増加が起こる。この図と同様に、エチル-NCO-MA (18)の重合では25、50および67°Cにおける $R_p$ (初期)の差は小さく、25°Cの最終反応率がもっとも低い $^{9}$ )。反応率-時間プロットによれば(25°C、5 mW/cm $^2$ 、0.1 wt% DMPA),初期 $R_p$ はMA-環状-OCO (24) > t-ブチル-NCO-MA (23) > n-ブチル-NCO-MA (22) > t-ブル-NCO-MA (18) > t-プロピル-NCO-MA (20)となる。これは、重合加速の現れる反応率の低さによるとされる。しかし、最終反応率はMA-環状-OCO (24) < t-ブチル-NCO-MA (23) < t-プロピル-NCO-MA (20) t-ブチル-NCO-MA (23) < t-プロピル-NCO-MA (25) t-ブチル-NCO-MA (27) t-ブチル-NCO-MA (28) < t-プロピル-NCO-MA (27) t-ブチル-NCO-MA (28) < t-プロピル-NCO-MA (28) t-ブチル-NCO-MA (28) < t-プロピル-NCO-MA (27) t-ブチル-NCO-MA (28) < t-ブーピル-NCO-MA (27) t-ブチル-NCO-MA (28) < t-ブーピル-NCO-MA (28) t-ブチル-NCO-MA (28) < t-ブーピル-NCO-MA (28) t-ブーピル-NCO-MA (28) t-ブチル-NCO-MA (28) < t-ブーピル-NCO-MA (28) < t-ブチル-NCO-MA (28) < t-ブーピル-NCO-MA (28) < t-ブーピル-NCO-MA (28) < t-ブーピル-NCO-MA (28) < t-ブール-NCO-MA (28) < t

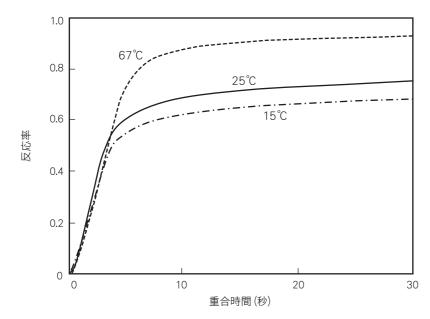


図6 MA-環状-OCO (24) の紫外線増感重合の反応率-時間プロットの温度による変化 ([DMPA] = 0.1 wt%, 光強度 = 5 mW/cm<sup>2</sup>)

<u>カルバミン酸エステルの配列</u> 2種類の結合様式があり、 $CH_2$ = $C(CH_3)$ COO 基に O で結合している場合 (NCO) と NH で結合する場合 (OCN) がある. 水素結合形成に必要な水素と受容サイトの対の存在だけでなく、水素結合が反応性にどれほど影響するかが重要である.  $T_m$  は、エチル-NCO-MA (18) で 28°C、MA-OCN-エチル (23) で 43°C、ベンジル-NCO-MA (26) で 59°C、MA-OCN-ベンジル (29) では <25°Cとなり、この範囲内でも  $T_m$  が高く水素結合が強いモノマーの重合が速いといえる (表5 参照).

尿素結合 ベンジル-NCN-MA (30)  $(T_m = 70^{\circ}\text{C})$  の重合は、ベンジル-NCO-MA (26)  $(T_m = 59^{\circ}\text{C})$  より 著しく速い. 図 7 に示すように尿素構造では水素結合形成の可能性が高く、重合加速の効果は大きいが 最終重合率を下げる傾向が認められる  $^{9}$ .

図7 カルバミン酸エステルおよび尿素における水素結合生成: 共有結合 (一一), 水素結合 (----)

水素引抜 官能基置換モノマーは、重合が速いだけでなくモノビニルモノマーであるのに架橋ポリ マーを牛成するから、重合中に水素引抜でポリマーラジカルが牛じ、それがモノマーに付加することが 考えられる。官能基置換アクリル酸エステルのメチル置換の効果から、水素引抜が重合促進の理由の一 つであることは既に示した  $^{11)}$  MA-環状-OCO (24) と MA-環状-OCO- $d_5$  (25) の重合を、特許に記載の グラフに基づき比較すると、重合初期の R。は前者が後者より約50倍も大きい。しかし、80秒重合後の 時間による増加がほぼなくなった時点での反応率は、0.77 (MA-環状-OCO(24)) と 0.73 (MA-環状- $OCO-d_5$  (25)) であり重水素化の影響は小さい <sup>25)</sup> 重水素化は二重結合からエステル結合を介して離れ た位置であり、成長への同位体効果がこれほど大きいことはあり得ない、置換基(おそらく CH2-環状炭 酸エステル構造)からの水素引抜で生じる架橋が、重合促進に大きな役割を果たしていると考えられ る. 同位体効果で水素引抜を遅らし架橋密度を下げる結果, 重水素化は R。を大きく低下させると考えら れる. もし、最終反応率が架橋密度とモノマー単位の構造で決まるなら、ポリマー中の MA- 環状 -OCO (24) と MA-環状-OCO-d<sub>5</sub>(25) 単位で水素引抜速度のみが異なり、引抜の起こる水素あるいは重水素の 数が同じなら、最終反応率がほぼ同じになることが予想される。重合系に存在する開始ラジカルと成長 ラジカルの、いずれのラジカルの水素引抜が架橋の原因になるかの確証はないが、ラジカルの水素引抜 の活性を考えると、高濃度で成長ラジカルよりずっと高活性の開始ラジカル (DMPA なら分解で発生す るベンゾイルラジカル  $(C_6H_5C(O) \cdot)$  とメチルラジカル) がポリマーから水素を引き抜く可能性が高い.

 $R^1$  について、水素引抜はイソプロピル-NCO-MA (21) のイソプロピル基が t-ブチル-NCO-MA (23) の t-ブチル基からより起こりやすいと考えられるが、重合は後者が速くこれらのモノマーでは水素引抜の程度の重合加速への影響は小さい。

<u>共重合</u> RMA (23, R = テトラヒドロフルフリル ) あるいは HDDMA (33, 50 wt%) との共重合では、MA-NCN-ベンジル (30) が MA-OCN-ベンジル (29) よりも著しく速いが、MA-OCN-t-ブチル (28) より遅い. 最終反応率は、MA-OCN-ベンジル (29) > MA-OCN-t-ブチル (28) > MA-NCN-ベンジル (30) となる  $^{22}$ . 単独重合では、MA-OCN-t-ブチル (28) は MA-NCN-ベンジル (30) よりずっと遅いが共重合では逆の順序となる. これらの結果は、水素結合による運動性の制限あるいは $\pi$ 電子  $\pi$ 電子相互作用が影響していることを示唆するが、単独重合の速度と共重合速度との関係は明確ではない.

これまで、官能基置換による重合加速の例を取り上げてきたが、さらにモルホリン環が置換基として有効なことが Bis-GMA/MA-モルホリンカルボニル (34) (70/30 wt/wt, 70 wt% 4  $\mu$ m バリウムガラスフィラー含有)で明らかにされている  $^{18}$ ). Bis-GMA/TEGDMA では平均  $R_{\rm p}$  が 0.013  $\pm$  0.004  ${\rm s}^{-1}$  で反応率 0.50  $\pm$  0.03 まで進み、Bis-GMA/MA-モルホリンカルボニル (34) では平均  $R_{\rm p}$  が 0.040  $\pm$  0.002  ${\rm s}^{-1}$  で最終反応率は 0.63  $\pm$  0.03 であり、Bis-GMA/MA-OCO-フェニル (35) は平均  $R_{\rm p}$  が 0.020  $\pm$  0.004  ${\rm s}^{-1}$  で共重合し 0.55  $\pm$  0.01 の反応率に達する. Bis-GMA/MA-モルホリンカルボニル (34) 共重合は、Bis-GMA/TEGDMA あるいは MA-OCO-フェニル (35) との共重合と比較しても重合が速く最終反応率が高い、70 wt% の 4  $\mu$ m バリウムガラスフィラー含有の、Bis-GMA/モルホリンカルボニル-MA (34) (70/30 wt/wt) 共重合体の  $T_{\rm g}$  は 140  $\pm$  3°C (ピークの半値幅は 56  $\pm$  5°C ) であり、Bis-GMA/TEGDMA (70/30 wt/wt) 共重合体の 144  $\pm$  8°C (ピークの半値幅は 100  $\pm$  6°C) と同等で、Bis-GMA/MA-OCO-フェニル (35) (70/30 wt/wt) 共重合体の  $T_{\rm g}$  は低い (116  $\pm$  1°C、半値幅は 65  $\pm$  8°C) .  $T_{\rm g}$  を示すロスタンジェント - 温度曲線の半値幅は、ボリマー構造の不均一性が高いほど  $T_{\rm g}$  より低い温度で軟化する部分を含み広くなるが、Bis-GMA/MA-モルホリンカルボニル (34) 共重合体は  $T_{\rm g}$  決定曲線の半値幅が狭くポリマーの構造的均一性が高いことがわかる  $^{26}$  .

メタクリル酸エステルモルホリンカルボニル (MA-モルホリンカルボニル, 34)

メタクリル酸エステル炭酸フェニル (MA-OCO-フェニル,35)

N-フェニルカルバミン酸メタクリル酸エステル (フェニル-NCO-MA, 36)

メタクリル酸エステルカルバミン酸環状炭酸エステル (MA-OCN-CC, 37)

メタクリル酸エステルカルバミン酸ジフェニルメチル (MA-OCN-ジフェニルメチル,38)

#### 2 3 2種類の官能基導入

RMA (32, R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) を基準とすると、エチル-NCO-MA (18) の  $R_{p,max}$  はカルバミン酸エステル構造の寄与で 12 倍であり、フェニル基を導入するとエチル基に比べて 7 倍の加速があるから、2 種類の官能基を含むフェニル-NCO-MA (36) の重合は RMA (32, R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) より 84 倍速いと予測され実験結果と一致する。MA-OCN-CC (37) は、重合加速に効果的な環状炭酸エステル構造とカルバミン酸エステル構造の 2 種類の官能基を含む。このモノマーの  $T_m$  が 67  $^{\circ}$ Cのため重合をこの温度で行い、重合初速度を比較すると MA-OCN-CC (37) > MA-OCN-ジフェニル (38) > MA-OCO-フェニル (35) > MA-環状-OCO (24)、MA-OCN-ベンジル (29) > HDDMA (33) である  $^{22}$ 、MA-OCN-CC (37) の最終反応率は約0.8 であり、HDDMA (33) の約0.6 より著しく高く、MA-環状-OCO (24) の約0.75 よりも高い。

MA-OCN-CC (37) の初期  $R_p$  は 25°Cと 67°Cでほとんど変わらないが、25°Cの最終反応率 (> 0.9) が 67°C (約 0.65) より明らかに高い (図 8)  $^{22}$ . なお、MA-OCN-CC (37) の融点は 67°Cであるが、この温度 以下でただちに結晶になるわけではないが長時間放置すると結晶となり重合は止まる。HDDMA (33) の 67°Cにおける重合は 25°Cより著しく速く、最終反応率は 25°Cで 0.66 であり 67°Cでは 0.75 である。温度上昇による重合の加速は一般的傾向であり、温度が高くなると架橋構造が緩み高反応率まで重合が進むことが最終反応率の上昇をもたらす. 水素結合が重合系の粘度を高め停止抑制により重合を加速する場合には、温度上昇で  $R_p$  は低下する (図 5)  $^{24}$ . 水素結合生成が期待できない MA-環状-OCO (24) では、図 6 のように温度が高いほど重合は速く最終反応率も高くなる。

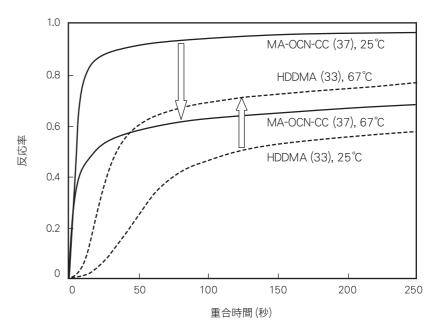


図8 MA-OCN-CC (37)とHDDMA (33)の25と67℃における重合の応率-重合時間プロット ( ⇒ は温度上昇による変化を示す) (「DMPA] = 0.1 wt%, 光強度 = 5 mW/cm²)

MA-OCN-CC (37) 重合のもう一つの特徴は、暗黒下の重合 (25°C) による反応率の増加が著しいことである  $^{22)}$ . 光遮断した後の反応率増加を求めた結果、重合初期では反応率が 0.45 増加することが認められる (25°C). このような大きな反応率増加が暗黒下で起こるが、重合初期であり著しい粘度増加や高度の架橋による停止の抑制が原因とは考えにくい、また、後効果解析法 (修復材モノマー(1)参照)で求めた  $k_i/k_i$ [M] の値はどのモノマーの値より小さく、25°Cの重合系は架橋をともないある程度の組織化が進み他の重合系と比べて停止が起こりにくい状況になっているといえる. 水素結合とその他の相互作用のため拡散が制限されるが、停止が成長より強く制限されることを示しており一般的傾向である. しかし、25°Cにおける高反応率の反応拡散パラメーターは 67°Cでの値と同程度となり、反応率が増すと官能基間の相互作用の影響が小さくなることを示す奇妙な結果となるが詳細はわかっていない  $^{22)}$ .

MA-OCN-CC (37) の重合挙動が、MA-OCN-ジフェニル (38) と重合初期を除き似ており、剛直で平面に近いモノマーの構造が重合加速にまず必要であり、芳香環単独での効果は小さい、生成ポリマーの種類によって、重合系の  $T_g$  が変化し停止抑制の程度が異なることが考えられるが、MA-OCN-CC (37) と MA-OCN-ジフェニル (38) のどちらの重合でも、著しいゲル効果 (自動加速効果) が重合初期に認められることはないから、重合加速の原因は単純な停止の抑制ではない。

カルバミン酸エステル構造と環状炭酸エステル構造の 2 種類をもつ MA-OCN-CC (37) とメタクリレートとの共重合 (50/50 wt/wt) は、MA-OCN-t-ブチル (28) および MA-NCN-ベンジル (30) の共重合より速く (初速度)、最終反応率は MA-OCN-t-ブチル (28)、MA-NCN-ベンジル (30) > MA-OCN-CC (37) > ベンジル-OCN-MA (29) となる. 単独重合では、MA-OCN-CC (37) の重合は MA-OCN-t-ブチル (28) よりずっと早い (約 5 倍) から、単独重合を促進する要因が共重合では失われていることになる  $^{22}$ . モルホリン環導入の効果については既に述べたから、MA-OCN-モルホリン (39) も 2 種類の官能基をもつモノマーに分類される. Bis-GMA との共重合では、図 9 のように初期の  $R_p$  の差を図 10 に示す. これらの図より、MA-OCN-モルホリン (39) の共重合が速く最終反応率が高くなり、Bis-GMA との

共重合では TEGDMA との共重合より明らかに速い. さらに、重合収縮が小さいことが注目される. 図 11 より、ほぼ飽和値に達した収縮率は約 4.4% であり Bis-GMA/TEGDMA (70/30 wt/wt) 共重合の約 6.4% より小さい. 貯蔵弾性率、曲げ弾性率や曲げ強さは Bis-GMA/TEGD 同等あるいはそれ以上である. したがって、MA-OCN-モルホリン (39) は、Bis-GMA との共重合相手として TEGDMA に代わるモノマーとして注目される  $^{18}$ .

メタクリル酸エステルカルバミン酸モルホリン (MA-OCN-モルホリン, 39)

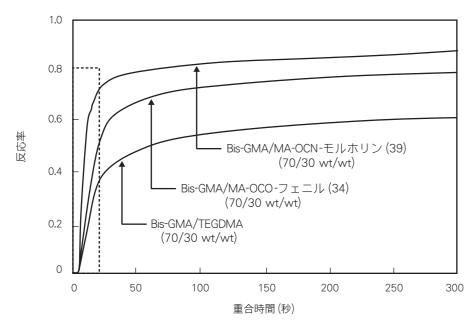


図9 カルバミン酸エステルおよび炭酸エステル構造を含むモノマーとBis-GMAとの37℃における 共重合の反応率-時間プロット(「DMPA] = 0.1 wt%, 光強度 = 5.0 mW/cm²)

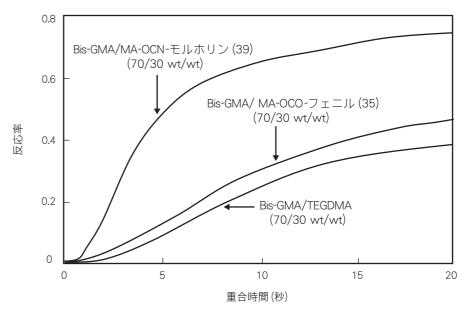


図10 カルバミン酸エステルおよび炭酸エステル構造を含むモノマーとBis-GMAとの 共重合初期の反応率-時間プロット. 重合条件は図9と同じ

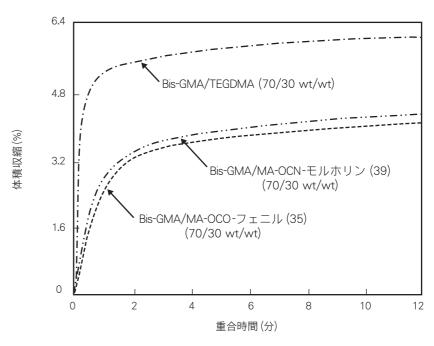


図11 Bis-GMAとモルホリン環含有モノマーおよびその他のモノマーとの25℃における共重合 (70/30 wt/wt) の重合進行にともなう体積収縮([DMPA] = 0.1 wt%, 光強度 = 0.1 mW/cm²)

表6 Bis-GMAと官能基置換モノマーの共重合 (70/30 wt/wt) 結果と共重合体の特性

共重合相手モノマー a,b)	最終反応率 (%)	R <sub>p,max</sub> (s <sup>-1</sup> )	収縮 (%)	<i>T</i> <sub>g</sub> (°C)	曲げ強さ <sup>。</sup> (MPa)	破壊歪 (%)
TEGDMA	0.645	0.009	6.02	105.1	92.6	7.2
	± 0.009	± 0.0004	± 0.15	± 2.8	± 0.08	± 2.0
A-OCO-R (1, R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	0.813	0.0017	5.47	89.5	95.8	7.7
	± 0.002	± 0.003	± 0.20	± 0.7	± 3.0	± 0.2
MA-OCO-フェニル (35)	0.720	0.011	4.01	97.3	88.1	8.5
	± 0.006	± 0.002	± 0.27	± 3.1	± 5.0	± 0.3
MA-OCN-モルホリン (39)	0.858	0.032	4.22	121.0	79.9	6.9
	± 0.005	± 0.002	± 0.47	± 0.6	± 4.0	± 1.3
A-モルホリンカルボニル (16)	0.929	0.030	5.21	106.5	80.3	6.2
	± 0.007	± 0.001	± 0.36	± 0.8	± 6.6	± 1.9

a) [Bis-GMA] = 51.8-56.6 mol%

共重合体の特性と重合収縮を表 6 にまとめる <sup>18)</sup>. 官能基置換メタクリレートばかりでなくアクリレートとの共重合体についても示すが、この表の結果で Bis-GMA/MA-OCN-モルホリン (39) 共重合体がもっとも注目される。 Bis-GMA/TEGDMA 共重合体の架橋密度は、反応率が同じならモノビニル化合物である官能基置換モノマーとの共重合体より高いことが予測できる。しかし、反応率が上がれば、Bis-GMA/MA-OCN-モルホリン (39) ばかりでなく他の官能基置換モノマーと Bis-GMA との共重合体でも DEGDMA 共重合体と同程度の架橋密度が得られるのであろう。

表7 Bis-GMAとの共重合体 (70/30 wt/wt)のDMA前後における反応率の変化

共重合の相手モノマー ®	重合終了時の反応率	DMA 前の反応率	DMA 後の反応率
TEGDMA	0.622	0.648	0.815
A-OCO-R (1, R = $C_6H_5$ )	0.768	0.801	0.883
MA-OCO-フェニル (35)	0.694	0.739	0.921
MA-OCN-モルホリン (39)	0.815	0.840	0.913
A-モルホリンカルボニル (16)	0.910	0.918	0.944

a) メタクリレート (MA) あるいはアクリレート (A)

物性評価では、共重合体試料を加熱することがある。DMA (Dynamic mechanical analysis) 測定  $(-50-150^{\circ}C)$  を行うと、温度によっては測定期間中に重合が進み反応率の増加が起こり、測定結果が影響される。重合終了後の反応率の上昇は、残存ラジカルの影響として「修復材モノマー(1)」で述べたが、高反応率でポリマーを得ることが正確な物性評価にも好都合であることが表 7 の結果から明らかである  $^{18}$ .

#### 3. 官能基効果のまとめ

1種類あるいは 2種類の官能基で置換したメタクリレートあるいはアクリレートが、単独重合も共重合も速くしかも最終反応率が高いことを述べてきた。モノビニルモノマーであるにもかかわらずゲル化したポリマーを生成するが、架橋構造は適度の柔軟性をもち、成長と停止のバランスがポリマー生成に有利な状態になることが考えられる。官能基の構造因子が、炭素 - 炭素二重結合あるいは成長ラジカルの化学反応性へ大きな影響を及ぼすわけではない。紹介した研究では、 $R_{\rm P}$  に影響する基本的な因子でもあるモノマーの粘度が、アクリレートとメタクリレートともにほとんど考慮されていない。さらに、官能基置換モノマーの重合あるいは共重合で得られるポリマーの架橋密度に言及がないのも気にかかる。モノビニルモノマーの重合による架橋生成には、ポリマー鎖上のラジカルの生成とモノマーへの付加が起こらねばならない。水素引抜でラジカルを生成するが、メチル置換の効果が知られているのみで  $^{11}$ )、架橋網目を構成するモノマー単位の構造と水素引抜活性との関連についての考察はほとんどない。

官能基の効果が顕著ではあるが本質が明確でないまま、モノマーの双極子能率との関係や  $^{12,16}$ 、イオン性種 (具体的な構造は不明) の寄与があるとする考えがある. 前者については否定されているが  $^{17,13}$ 、後者は MA-OCN-CC (37) の重合 (DMPA 増感) に酸性物質であるメタンスルホン酸 (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, 400 ppm) を加えると、明らかに  $R_p$  が低下することから重合促進にアニオン的な寄与があるとされている  $^{27}$ . さらに、ラジカルと酸の錯体形成を考える場合もある  $^{28}$ . 添加物による  $R_p$  の変化から、ただちにイオン性構造の寄与を結論するのはあまりにも性急で非論理的である. ラジカル活性種とイオン性の活性種が同時に重合に関与することはまずあり得ないとの立場に立っても、酸性物質の影響を受ける可能性は考えられる. すなわち、酸性物質と架橋構造のモノマー単位との相互作用により、網目構造の柔軟性が変われば  $R_p$  が影響を受けるであろう. ラジカル重合が典型的な連鎖反応であり、素反応速度の均衡でポリマー生成が可能となることを考えれば、「イオン構造の寄与」は否定されるべきであろう.

#### 4. おわりに

今回は、アクリレートおよびメタクリレート重合の官能基置換による加速と最終反応率の上昇について、最近の報告にみられる研究結果に基づき解説を試みた。このような重合では、均一系重合における粘度効果がほとんど認められないほど架橋生成が重要な役割を果たしている。たとえば、初期の $R_0$ にそれほど大きな差はなくても最終重合率が上昇する現象は、均一系重合の論理では理解できない。架橋構造の生成過程での成長と停止の抑制程度は、モノマー構造、温度、モノマー濃度などで変化し、その結果生成した架橋構造が $R_0$ の増加と最終反応率上昇に大きな影響をもたらすと考えられる。

b) メタクリレート (MA) あるいはアクリレート (A)

c) ISO/DIS4049に基づく3点法で測定

#### 《参考文献》

- 1) Decker C, Elzaouk B, Decker D: Kinetic study of ultrafast photopolymerization reactions. *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, A33: 173-190, 1996.
- 2) 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.
- 3) Decker C, Moussa K: A new class of highly reactive acrylic monomers, 1. Light-induced polymerization. *Makromol. Rapid Commun.*, 11: 159-167, 1990.
- 4) Decker C, Moussa K: A new class of highly reactive acrylic monomers, 2. Light-induced copolymerization with diffunctional oligomers. *Makromol. Chem.*, 192: 507-522, 1991.
- 5) Moussa K, Decker C: Light-induced polymerization of new highly reactive acrylic monomers. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 31: 2197-2203, 1993.
- 6) Decker C, Moussa K: Photopolymerisation de monomeres multifonctionnels-IV. Acrylates a structure carbamate ou oxazolidone. *Eur. Polym. J.*, 27: 403-411, 1991.
- 7) Decker C, Moussa K: Photopolymerisation de monomeres multifonctionnels-V. Resines polyurethannes-acrylates. *Eur. Polym. J.*, 27: 881-889, 1991.
- 8) Kilambi H, Reddy SK, Schneidewind L, Lee TY, Stansbury JW, Bowman CN: Design, development, and evaluation of monovinyl acrylates characterized by secondary functionalities as reactive diluents to diacrylates. *Macromolecules*, 40: 6112-6118, 2007.
- 9) Berchtold KA, Nie J, Stansbury JW, Hacioglu B, Beckel ER, Bowman CN: Novel monovinyl methacrylic monomers containing secondary functionality for ultrarapid polymerization: steady-state evaluation. *Macromolecules*, 37: 3165-3179, 2004.
- 10) D'Alerio GF, Huemmer T: Preparation and polymerization of some vinyl monomers containing the 2-oxo-1,3-dioxolane group. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 5: 307-321, 1967.
- 11) Beckel ER, Stansbury JW, Bowman CN: Effect of aliphatic spacer substitution on the reactivity of phenyl carbamate acrylate monomers. *Macromolecules*, 38: 3093-098, 2005.
- 12) Jansen JFGA, Dias AA, Dorschu M, Coussens B: Fast monomers: Factors affecting the inherent reactivity of acrylate monomers in photoinitiated acrylate polymerization. *Macromolecules*, 36: 3861-3873, 2003.
- 13) Beckel ER, Nie J, Stansbury JW, Bowman CN: Effect of aryl substituents on the reactivity of phenyl carbamate acrylate monomers. *Macromolecules*, 37: 4062-4069, 2004.
- 14) Kilambi H, Reddy SK, Schneidewind L, Stansbury JW, Bowman CN: Copolymerization and dark polymerization studies for photopolymerization of novel acrylic monomers. *Polymer*, 48: 2014-2021, 2007.
- 15) Kilambi H, Stansbury JW, Bowman CN: Deconvoluting the impact of intermolecular and intramolecular interactions on the polymerization kinetics of ultrarapid mono(meth)acrylates. *Macromolecules*, 40: 47-54, 2007.
- 16) Jansen JFGA, Dias AA, Dorschu M, Coussens B: Effect of dipole moment on the maximum rate of photoinitiated acrylate polymerizations. *Macromolecules*, 35: 7529-7531, 2002.
- 17) Kilambi H, Beckel ER, Berchtod KA, Stanbury JW, Bowman CN: Influence of molecular dipole on monoacrylate monomer reactivity. *Polymer*, 46: 4735-4742, 2005.
- 18) Lu H, Stansbury JW, Nie J, Berchtold KA, Bowman CN: Development of highly reactive mono-(meth)acrylates as reactive diluents for dimethacrylate-based dental resin systems. *Biomaterials*, 26: 1329-1336, 2005.

- 19) Berchtold KA, Hacioglu B, Nie J, Cramer NB, Stanbury JW, Bowman CN: Rapid solid-state photopolymerization of cyclic acetal-containing acrylates. *Macromolecules*, 42: 2433-2437, 2009.
- 20) Matsumoto A, Yokoi K: Control of molecular weight of the polymers produced during the crystalline-state photopolymerization of diethyl *cis*, *cis*-muconate as studied by gel permeation chromatography and scanning electron micrography. *J. Polym. Sci.*, *Part A-1: Polym. Chem.*, 36: 3147-3155, 1998.
- 21) Matsumoto A, Odani T: Topochemical polymerization of diene monomers in the crystalline state to control the stereochemistry of the polymers. In *Controlled/living radical polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT,* K. Matyjaszewski ed. ACS Symposium Series 768, American Chemical Society, Washington D. C., pp. 93-106.
- 22) Berchtold KA, Nie J, Stansbury JW, Bowman CN: Reactivity of monovinyl (meth)acrylates containing cyclic carbonates. *Macromolecules*, 41: 9035-9043, 2008.
- 23) Bowman CN, Berchtold KA: (Meth)acrylic acid and (meth)acrylamide monomers comprising cyclic acetal/thioacetal groups, polymerizable compositions, and polymers obtained. US Pat. Appl. 2004/0249098 A1.
- 24) Lee TY, Roper TM, Jonsson ES, Guymon CA, Hoyle CE: Influence of hydrogen bonding on photopolymerization rate of hydroxyalkyl acrylates. *Macromolecules*, 37: 3659-3665, 2004.
- 25) Bowman CN, Stansbury JW, Berchtold KA, Nie J: (Meth)arcrylic and (meth)acrylamide monomers, polymerizable compositions, and polymers obtained. US Pat. 7,498,394 (2009).
- 26) Kilambi H, Cramer NB, Schneidewind LH, Shah P, Stanbury JW, Bowman CN: Evaluation of highly reactive mono-methacrylates as reactive diluents for BisGMA-based dental composites. *Dent. Mater.*, 25: 33-38, 2009.
- 27) Beckel ER, Stansbury JW, Bowman CN: Evaluation of a potential ionic contribution to the polymerization of highly reactive (meth)acrylate monomers. *Macromolecules*, 38: 9474-9481, 2005
- 28) Kilambi H, Konopka D, Stansbury JW, Bowman CN: Factors affecting the sensitivity to acid inhibition in novel acrylates characterized by secondary functionalities. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45: 1287-1295, 2007.

### 《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一修復材モノマー(1)(2010年3月) Vol.4 歯科材料モノマーの重合一修復材モノマー(2)(2010年7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7月22日



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 生料学安全研究室: 〒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

