

高分子技術レポート

Vol. 6

歯科材料モノマーの重合—開始剤と開始

目次

1. はじめに	2
2. ラジカルの発生	3
3. カンファークイノン	9
4. ホスフィンオキシド	18
5. 光源と光開始剤	19
6. トリブチルボラン酸化物 (TBBO)	20

歯科材料モノマーの重合—開始剤と開始

山本貴金属地金株式会社 歯科材料開発部 顧問
工学博士 山田 文一郎

1. はじめに

これまで、“歯科材料モノマーの重合(1)～(5)”のシリーズで、歯科材料特に歯科修復材の生成におけるラジカル重合を種々の観点から解説してきた。各回の副題は次の通りである。

- 1)ラジカル重合の基礎(1)
- 2)ラジカル重合の基礎(2)
- 3)修復材モノマーの重合(1)架橋モノマーの重合
- 4)修復材モノマーの重合(2)急速重合モノマー
- 5)酸素の影響

今回はこのシリーズの第6回として、重合(硬化)で用いられる開始剤およびそれらによる開始についての基礎的な事項を述べる。歯科材料の生成に用いるモノマーも、典型的な連鎖反応であるラジカル重合によって硬化するから、素反応としての開始は開始剤からのラジカル発生とモノマーへの付加を含む。通常、熱分解で開始ラジカルを生じる場合は、開始ラジカルのモノマーへの付加は速く、開始の律速段階は分解となる。加熱を必要とせず光化学的にラジカルを生じる場合や、電子移動でラジカルを発生する場合には、付加が律速段階となる可能性がある。

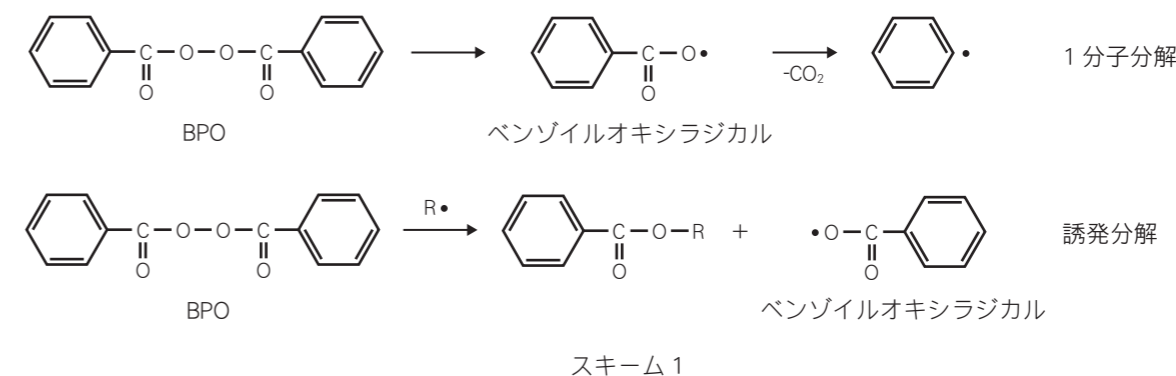
開始はラジカル重合に不可欠であるが、ポリマーを構成するのは非常に多数のモノマー単位である。このため、開始剤の使用量はモノマーに対して通常は0.1モル%以下であり、多量のモノマー単位と比べると、開始剤由来の構造(開始剤切片)は無視できる存在である。しかし、開始は少なくとも重合速度、反応率ならびに生成ポリマーの重合度に影響する。通常、熱可塑性ポリマーでは、重合で得られるポリマーを加熱し圧力を加えて成型が行われ、重合と成型が分離して行われる。歯科修復材としての高分子では、強度や硬度などの要求をみたすためフィラーを含む不溶不融の架橋ポリマーが使用される。したがって、硬化後の成型はむずかしく(切削や研磨は可能)、成型後に硬化(重合)が行われるから、歯科材料の生成における開始は大きな意味をもち、そのための要求あるいは制約も多い。このため、歯科材料に関連した硬化(重合)の開始について多様な対応が検討されているが、それらの詳細については最近の総説を参照して頂きたい¹⁾。光照射による硬化(重合)の開始は、表面処理、印刷など有機コーティングでも重要な過程である²⁾。硬化を短時間で行うことなど歯科材料の場合との共通点があり、特に基礎的な知見は互いに参考になる場合が少なくない。

2. ラジカルの発生

化学結合は電子が対となって形成されるから、結合が開裂すると不対電子をもつ化学種であるラジカルが生じる。炭素—炭素結合が開裂すれば不対電子をもつ炭素中心ラジカルが2個生成するが、このような結合は強く、加熱により容易に開裂してラジカルを発生することはない。開始剤となるには、ラジカル発生が再現性よく、速く(速すぎず)、しかも安定に貯蔵できることが条件となる。この要求を満たす場合として、(a)加熱による結合開裂でラジカル発生、(b)酸化—還元によるラジカル生成および(c)光化学反応によるラジカル発生に分類できる。

(a)加熱でラジカルを発生する開始剤

このような開始剤は、室温以上に加熱して行う一般のラジカル重合でよく使われる。O—O結合をもつ過酸化物の分解速度は置換基で変わるから、分解速度定数に基づいて使用温度は0℃以下から100℃以上と広い範囲にわたり選択することができる³⁾。この分類の典型的な開始剤は過酸化ベンゾイル(BPO)であり、加熱によりO—O結合が開裂し1分子から2個のベンゾイルオキシラジカルが生じる(1分子分解)(スキーム1)。このO—O結合は、ラジカル(R[•])の攻撃を受け2分子反応による分解も起こし(誘発分解)、この場合は1分子のBPOから1個のベンゾイルオキシラジカルが生じる(スキーム1)。ベンゾイルオキシラジカルのモノマーの二重結合への付加は速いから、開始速度は分解速度に等しくなる。溶媒中では溶媒の種類により分解速度が大きく変わり、O—O結合の1分子分解も誘発分解の速度定数も変化する。紫外領域に弱い吸収をもち照射によってもラジカルを発生するが、吸光係数は小さく、モノマーなども同じ波長領域に吸収(吸収極大ではない)をもつことがあるため、開始の定量的な取り扱いには適しない。分解速度(1分子反応と誘発分解(2分子反応))は、溶媒あるいは媒体で変わり、溶媒の極性が増すほど分解が速くなる傾向がある。したがって、モノマーを分解の際の媒体と見做せば溶媒と同様の傾向が予想される。



レジン組成物中と同程度の低濃度(3 μg/ml)での、BPOの安定性(分解速度)と分解生成物も必要な知見である⁴⁾。BPOの分解による濃度の低下速度は、25℃における溶媒中で図1の通りである。BPOと分解生成物の定量はHPLCで行われ、アセトン溶液ではBPOの濃度低下がほとんどなく、この温度でのラジカル分解が遅いことがわかる。メタノール中での分解生成物(酸素存在)は安息香酸(C₆H₅CO₂H)と安息香酸メチル(C₆H₅CO₂CH₃)であり、両者のモル比は0.9:1である。安息香酸は、ベンゾイルオキシラジカル(C₆H₅COO[•])の水素引き抜きで生じると考えられるが、水素供与体は特定できていない。安息香酸

メチルの生成ルートもわかっていないが、ラジカル反応ではない可能性がある。エタノール中での分解はメタノール中より著しく遅く、安息香酸の生成量が安息香酸エチル(C₆H₅CO₂C₂H₅)より明らかに少ないが(図2)、どちらの溶媒中でもイオン反応も起こっているであろう。安息香酸がメタノールあるいはエタノール中で相当するエステルに変化することはなく、安息香酸と溶媒のアルコールとの反応によるエステル生成の可能性はない。不明な部分もあるが、メタノール中の分解が特に速いから、レジンに含まれる残存BPOをメタノール抽出で定量する際に、残存BPO量を過小評価するおそれに十分な注意が必要である。なお、メタノールやエタノール中の速い分解はイオン反応であるから、分解速度に相当するラジカル発生はない。アセトン中の79.8°Cにおけるラジカル分解では、1および2時間の反応で28.5および43.0%が分解する⁵⁾。BPOの1分子分解の速度定数(k_d)は、次式(アレニウス式)を用いている温度(T)で計算すると、保存中の分解の程度の見積もりができる³⁾。

$$k_d \text{ (s}^{-1}\text{)} = 1.20 \times 10^{13} \exp(-120.5 \text{ kJ}/RT)$$

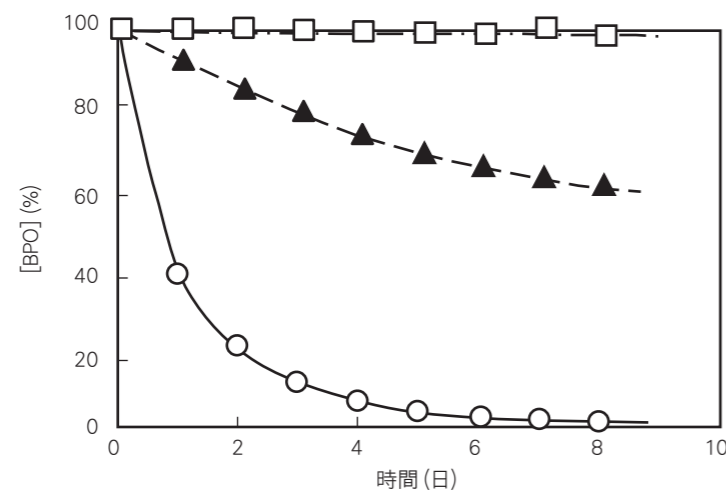


図1 アセトン(□), エタノール(▲)およびメタノール(○)中での25°Cにおける分解によるBPOの濃度低下(初濃度 = 約3 μg/ml)

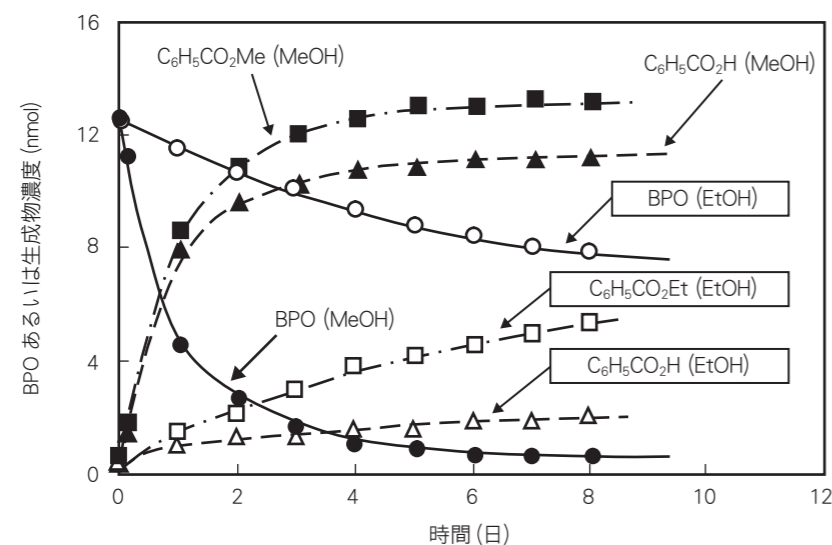


図2 メタノール(●, ■, ▲)およびエタノール中(○, □, △), 25°Cにおける分解によるBPO(—)と分解生成物(---, ·····)の濃度変化

イオン分解でもBPO濃度が低下するが、ラジカルは発生しない。しかし、BPOのエーテル中での分解は早く、ラジカル機構で進む。例をジエチルエーテルにとると、酸素あるいはC₆H₅COO·による水素引抜で生じたCH₃CH(·)OCH₂CH₃がBPOを攻撃して誘発分解を起こす(スキーム1参照)。この反応は連鎖反応であるから、BPOの分解が急速に進むが、モノマーが共存すると付加が起こり誘発分解は抑制される。ポリエチレンオキシド(PEO)は、分子中にジエチルエーテル類似の構造をもつため、BPOの誘発分解が起こりやすい。図3は、PEO/水混合溶液中でのBPOの分解速度の比較を示す。PEO400(数字は平均重合度)に水を加えると、溶解度の低下によりBPO濃度が低下し消費が遅くなることを示している。70%PEG400と80%PEG400における時間増加による直線の勾配の増加は、分解により濃度が低下したことによる反応次数の変化が原因であり、BPOが高濃度(溶媒に対して)では分解速度が[BPO]^{1.0}に比例するのに対し、溶媒濃度が高くなると[BPO]^{1.5}に比例する⁶⁾。なお、分解機構は異なるがエタノール中の25°Cでは、90日後には分解して初濃度の22%以下になり、PEG中の分解の速さがわかる。

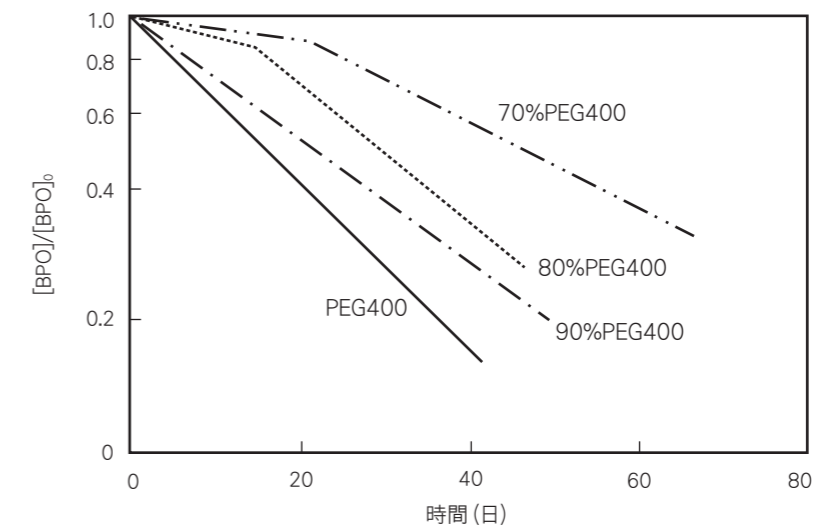
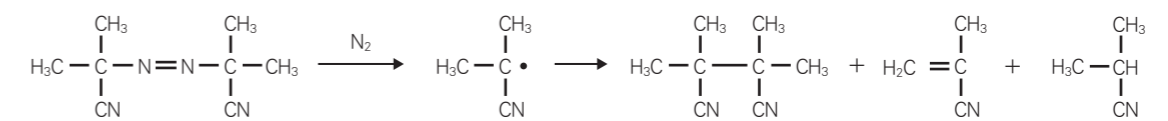


図3 PEG400およびPEG400/水混合溶液中でのBPO(0.5 mg/g)の25°Cにおける分解

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)は、BPOとともに代表的なラジカル重合の開始剤である。スキーム2に示すように、N=N結合の両側の2本のC-N結合が同時に開裂し、1分子のAIBNから2個の炭素中心ラジカルと1分子の窒素が生成するが、窒素がさらに反応することはない。通常、60°C付近で開始剤として使用される。



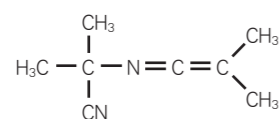
スキーム2

BPOとは異なり、分解は1分子反応のみであり媒体による分解速度の変化は小さく、各温度の k_d は次式から計算できる³⁾。

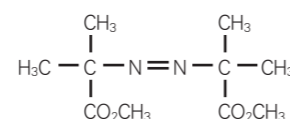
$$k_d \text{ (s}^{-1}\text{)} = 1.58 \times 10^{15} \exp(-128.9 \text{ kJ}/RT)$$

N=N の両側に結合する置換基は、AIBN では (CH₃)₂CCN 基であるが CN 基をもたないアルキル基では分解はずっと遅く、100°C以上でのラジカル源となる。C-N 結合は弱い結合ではなく、2箇所で結合開裂が同時に起こり、安定な窒素を含む3個の化学種が同時に生じることで自由度が増し、分解が進むから、分解が起こるには加熱が必要である(吸熱反応)。分解で生じたラジカルのモノマーへの付加は速く、開始の律速段階は分解である。近紫外領域に弱い吸収(λ_{max} = 365 nm)があり、紫外線照射でも分解するが光開始剤としての使用は一般的ではない。

AIBN の構造から予想されるように、分解の直後には同じ分子から生じた2個のラジカルが近傍に存在するため、このようなラジカル対のカップリングや不均化による失活(「かご効果」)を完全に抑制することはできず、開始効率の低下(約60%)の原因となる。さらに、分解で生じたラジカルの C≡N 結合への付加により、着色の原因となるケテンイミンの少量の生成も避けられない。開始剤濃度が高すぎるか分解が速すぎると、開始ラジカルが停止にも含まれる(1次ラジカル停止)。なお、BPO の場合には「かご効果」による開始効率の低下はない。



ケテンイミン

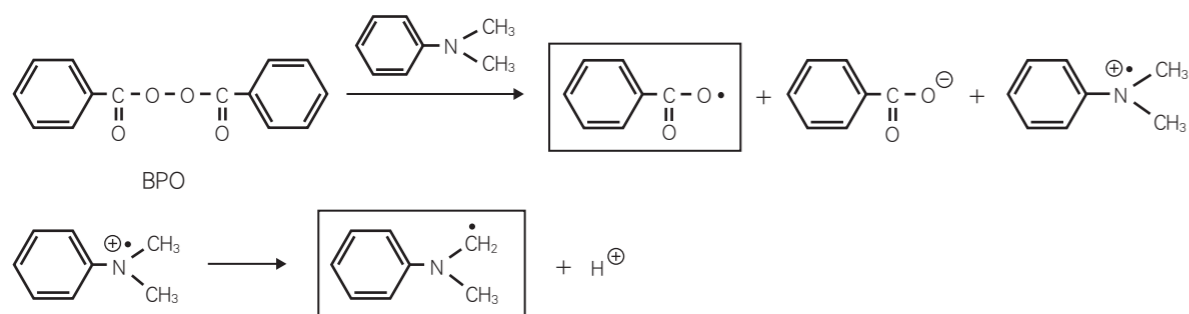


2,2'-アゾビスイソ酪酸メチル

AIBN に爆発性はないが、1分子が分解すると1分子の気体(窒素)が発生するから、多量の AIBN が密閉系で急速に分解すると危険である。開始剤の使用量は、モノマーに対して 1/1000 モル比程度であり、気体量もわずかであるが、開始剤分解による気泡生成は硬化した材料の物性にプラスには影響しないであろう。AIBN 自身が劇物指定であることも歯科材料の生成に使われない理由になる。なお、AIBN と分解速度が類似し C≡N 基を含まないアゾ開始剤として、2,2'-アゾビスイソ酪酸メチルが使用できるが「かご効果」による開始効率の低下は AIBN と同様に避けられない。

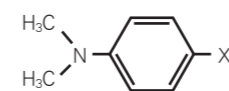
(b) 酸化・還元でラジカル発生する開始剤

過酸化物は、還元剤との反応で加熱を必要とせず電子移動でラジカルを発生する。両成分の混合によりただちにラジカル発生が始まるから、別々に貯蔵し使用直前に混合する。過酸化水素(H₂O₂)は酸素含有量が高いにも関わらず、熱分解型の開始剤とはならないが、第一鉄塩などの還元剤と組合せてラジカル(HO·)とアニオン(HO-)を発生する。過酸化物とアミンの組み合わせもこの例である。N,N-ジメチルアニリン(1, X = H)を還元剤とする開始系も典型的な例であり、次のように炭素中心ラジカルを発生し開始する(スキーム3)^{7),8)}。

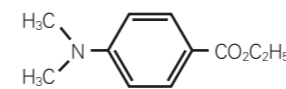


スキーム3

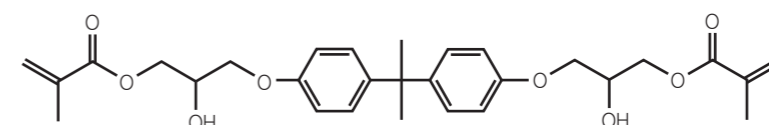
BPO は、*p*-メチル-N,N-ジメチルアニリン(MDMA, 1, X = CH₃)と組み合わせると37°Cでも有効な開始剤となるが、*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチル(EDMAB, 2)とBPOの組み合わせではBis-GMA(3), UDMA(4)ならびにTEGDMA(5)のいずれのモノマーの重合も開始しない⁸⁾。MDMA(1, X = CH₃)とEDMAB(2)の違いは、電子供与性の*p*-CH₃基が電子移動を促進するのに対し、電子吸引性の*p*-CO₂C₂H₅基は電子移動を抑制するためである。EDMAB(2)は、後述するようにカンファークイノン(CQ)との組み合わせで可視光照射による有用な開始系となるが、BPOとの組み合わせでは有効な電子供与体とはならない。



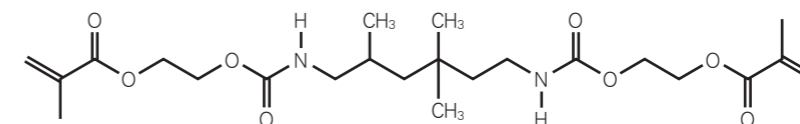
p-置換-N,N-ジメチルアニリン(1)



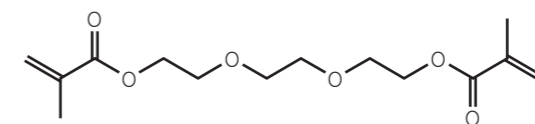
4-N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル(EDMAB, 2)



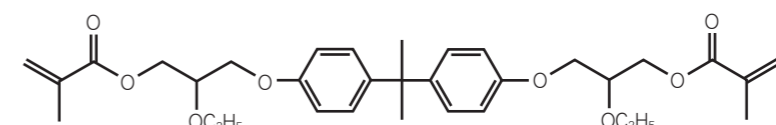
Bis-GMA(3)



UDMA(4)



TEGDMA(5)



Bis-EMA(6)

BPO/置換アニリン開始によるスチレンの重合では、条件によっては開始剤の消費が早すぎ、モノマーが残存する状態で重合が進まなくなる(デッドエンド重合)。このような重合結果の解析から、この開始系の分解(ラジカル生成)速度定数と開始効率が計算されている。開始効率は<0.1から0.2の範囲と小さく、開始剤の分解速度定数はHammettの極性置換基定数と直線関係が成立し(図4)、置換基の電子供与性が大きいほどラジカル生成は速くなり、スキーム3に示すアミンからBPOへの電子移動が確認される⁹⁾。なお、Hammettの極性置換基定数はσで表され、Hについての0を基準とし吸引性置換基には正の値が、電子供与性置換基には負の値が決められている。電子吸引性の*p*-Clのσ値は0.23であり、*p*-CH₃は電子供与性であり-0.17である("p"は、フェニル基で置換基のある場所を示す)。

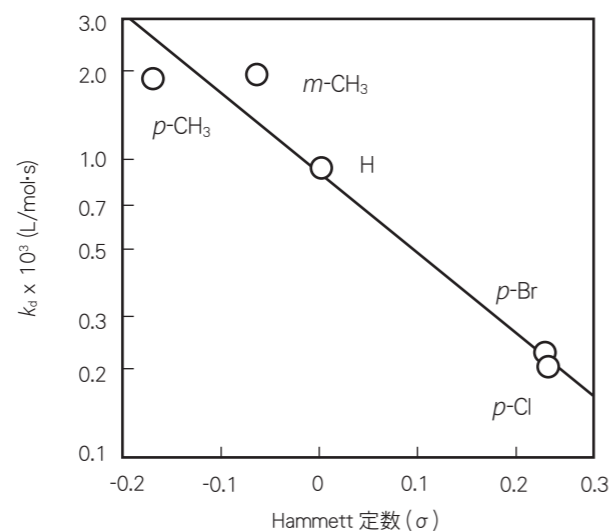
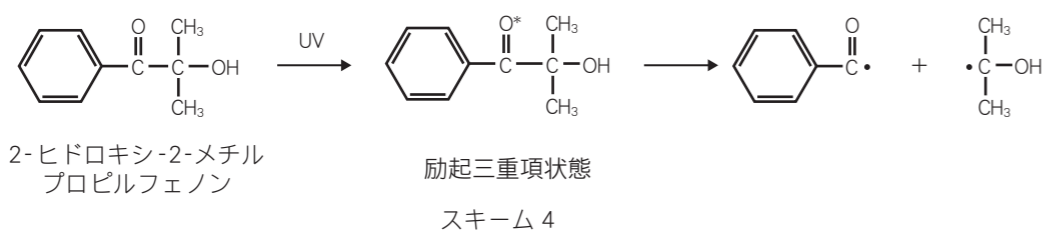


図4 BPO/置換ジエチルアニリン系の分解速度定数の Hammett 極性置換基定数 (σ) に対するプロット

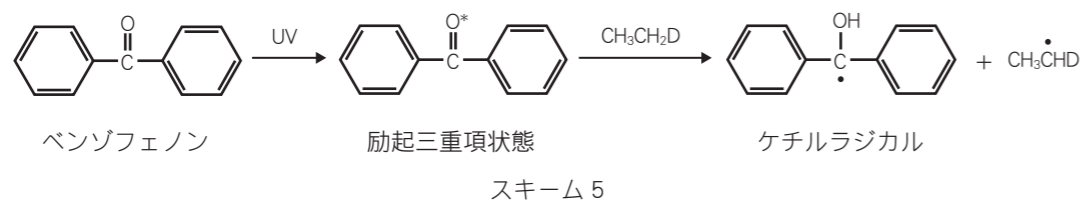
(c) 光化学反応によるラジカル発生

BPO や AIBN は紫外領域に弱い吸収があるため、紫外光を吸収して分解しラジカルを発生するが、歯科材料の分野ではこのような使い方はあまり有用ではないため省略する。

ケトン ($RC(=O)R'$) の $C=O$ 基は、結合する置換基 (R および R') により紫外から近紫外領域の光を吸収する。 $R, R' =$ アルキルでは、光吸収でラジカルが生成することはなく水素引抜きも行わないので開始剤としての有用性はない。紫外線照射で与えられるエネルギー (70 ~ 80 kcal/mol) は、 R がフェニル基などの芳香環で R' がアルキル基の場合、 $C(=O)-$ アルキルの結合を開裂するのに十分な大きさであり、スキーム 4 に示すように開裂して 2 種類のラジカルを生成する (タイプ I 開裂)。



$RC(=O)R'$ で R と R' が芳香環である場合には、吸収する紫外線のエネルギーは $C(=O)-R$ あるいは $C(=O)-R'$ の結合エネルギーより低いため、たとえ吸収があっても開裂は起こらない。スキーム 5 に示すように、励起状態が水素供与体から水素を引き抜きケチルラジカルを生成することがある (タイプ II 開裂)。なお、 CH_3CH_2D は水素供与体を示す。励起三重項を生成する $n-\pi^*$ 吸収は、芳香環の置換基によっては長波長にシフトするが、 $RC(=O)R'$ の吸収極大が可視領域に至ることはない。



3. カンファークイノン

CQ は、可視領域に吸収があり溶液が黄色を呈するが吸光係数は小さい ($\lambda_{max} = 460$ nm, $\epsilon_{max} = 46$ L/mol·cm¹⁰) (図 5)。光照射で一分子的にラジカルを発生することはなく、励起三重項の水素引抜きでラジカルを生じる。モノマーに CQ を加えて可視光を照射しても重合を開始するが、このような使い方は重要ではない (「Vol.5 酸素の影響」参照)。CQ を 3 級アミンと組み合わせ、吸収波長を含む可視光を照射する方法は、歯科材料モノマーの硬化 (重合) でも最もよく使われる開始方法である。

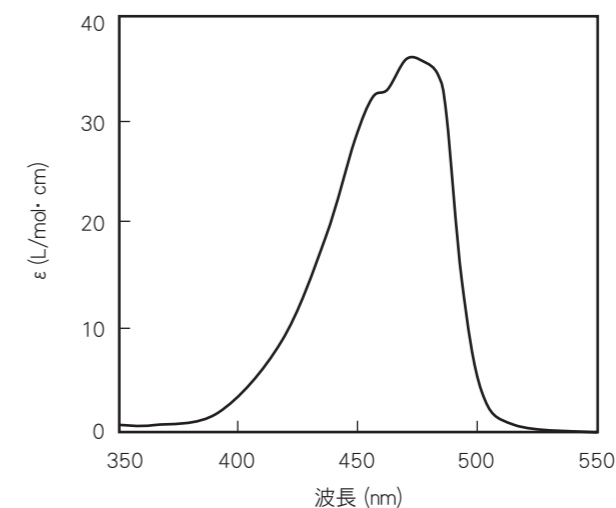
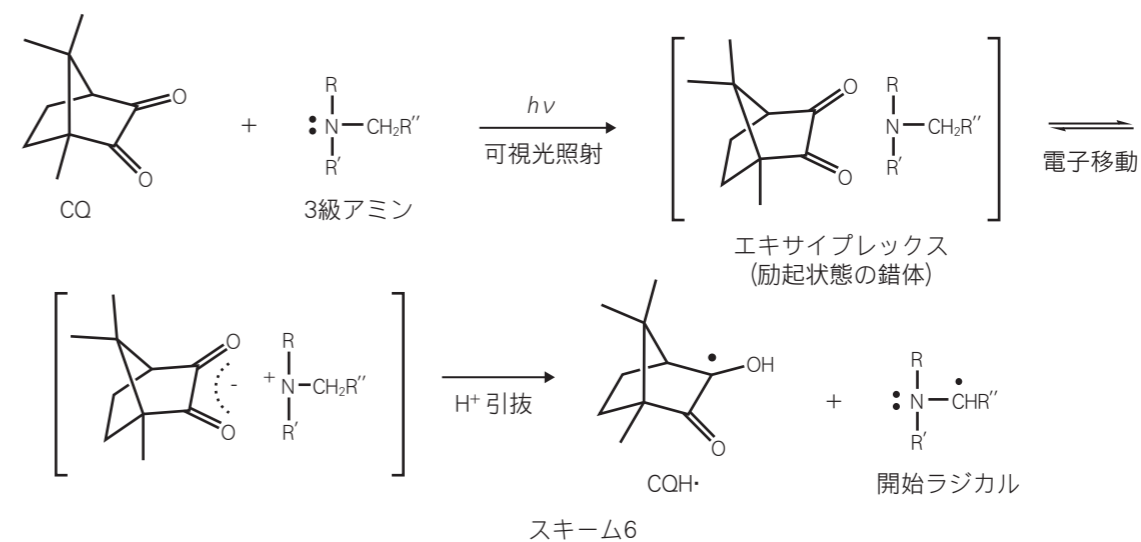


図5 CQの可視光領域の吸収スペクトル

この場合のラジカル発生は、単純な結合開裂でも三重項カルボニル基による水素引抜きでもなく、エキサイプレックスにおけるアミン ((RCH_2)₃N) から励起 CQ への速い電子移動によるアニオンラジカルとカチオンラジカルの生成と、それに続くずっと遅い H^+ の移動による $CQH\cdot$ と $R'CH(\cdot)NRR'$ の生成である (スキーム 6)。したがって、アミンを加えて可視光を照射すると図 5 の CQ による吸収の吸光度が低下する。



CQ/アミン系開始剤から可視光照射で2種類のラジカルが生成するが、CQH・はモノマーへの付加における立体障害が大きく開始活性はなく、R'CH(・)N(R)(R')はモノマーへの付加が速く開始ラジカルとなる。TEGDMA (5)¹¹⁾ およびエトキシ化 Bis-GMA (Bis-EMA, 6)¹²⁾ の重合における CQ/アミン系開始による重合速度 (R_p (s⁻¹)) の比較は表1の通りであり、一般に、芳香族アミンが脂肪族アミンより有効である。3級アミン以外の1級や2級アミンではアミン不在下での重合よりも R_p が小さく、重合が抑制されていることがわかる。ただし、*N*-フェニルグリシン (NPG, 14, X = H) は後述するようにラジカル発生の機構が異なるため例外的に高い活性を示す。

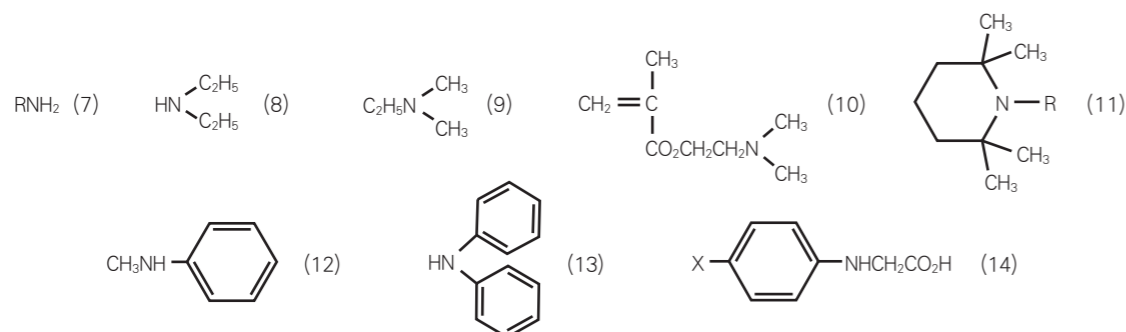
表1 CQ/アミン開始による酸素不在下でのTEGDMA (3) およびBis-EMA (6) の重合速度

アミン	$R_p^{\max} \times 10^4$ a) (s ⁻¹)	$R_p^{\max} \times 10^4$ b) (s ⁻¹)	イオン化 ポテンシャル
ブチルアミン (7, R = C ₄ H ₉)	0	0.4	8.71
ジエチルアミン (8)	—	4.0	8.37
<i>N,N</i> -ジメチルエチルアミン (9)	1.4	—	7.74
メタクリル酸 <i>N,N</i> -ジメチルアミノエチル (DMAEMA, 10)	—	37.9	—
2,2,6,6-テトラメチルピペリジン (11, R = H)	0	—	7.59
1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン (11, R = CH ₃)	12.1	—	7.23
4-(<i>N,N</i> -ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド (1, X = CHO)	—	40.7	7.33
4-(<i>N,N</i> -ジメチルアミノ)ベンゾニトリル (1, X = CN)	21.3	—	7.6
MDMA (1, X = CH ₃)	23.2	44.4	7.24
<i>N,N</i> -ジメチルアニリン (1, X = H)	11.5	46.9	7.38
<i>N</i> -メチルアニリン (12)	—	4.3	7.32
ジフェニルアミン (13)	—	0.5	7.25
NPG (14, X = H)	20	—	8.41
なし	10	1.2	—

a) モノマーは TEGDMA, [CQ] = 6 × 10⁻² mol/L, [アミン] = 6 × 10⁻³ mol/L¹¹⁾.

b) モノマーは Bis-EMA, [CQ] = 0.25 wt%, [アミン] = 0.3 wt%¹²⁾.

アミンの構造は次の通りである。



開始ラジカル生成の際には、アミンからの電子移動とプロトン移動が起こるが、電子供与性の尺度にイオン化ポテンシャルを用いると重合速度と対応しない。そのような例として、表1で *N*-メチルアニリン (12, 2級アミン) は CQ と組み合わせても活性は低いが、イオン化ポテンシャルは 7.32 であり、

活性な3級アミンである MDMA (1, X = CH₃) の 7.24 にほぼ等しい。表には示していないアニリンやジフェニルアミン (13, 2級アミン) のイオン化ポテンシャルは低いが、CQ と組み合わせても有効な開始剤とはならない。さらに、1級や2級アミンではモノマーへの求核付加の可能性がある。CQ/置換 *N,N*-ジエチルアニリン系開始における効率 (f) が次式で得られている。 f_0 は無置換の *N,N*-ジエチルアニリンを用いた場合の効率であり、 f_X は置換体についての値である (図6)¹³⁾。

$$R_p = (k_p/k_t^{0.5})[M]I^{0.5}\phi_i^{0.5}$$

$$\phi_i = \Phi_H f$$

ここで、 ϕ_i は開始の量子収率、 Φ_H は CQ 消失の量子収率、 f は活性ラジカルの開始効率であり、同じ照射強度における R_p^2/Φ_H はラジカルの開始効率の尺度となる ($f = R_p^2/\Phi_H$)。

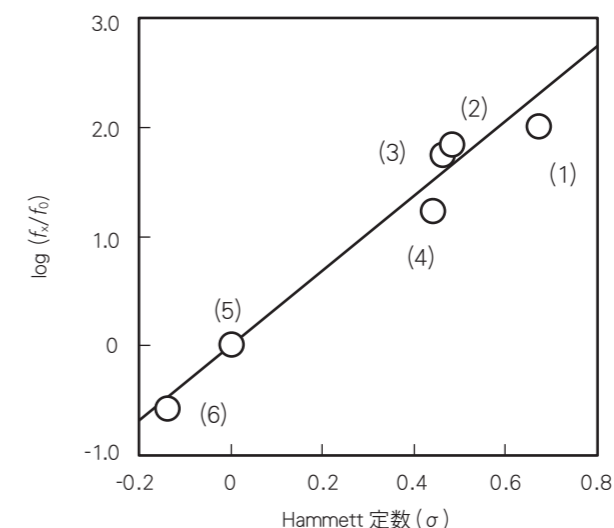
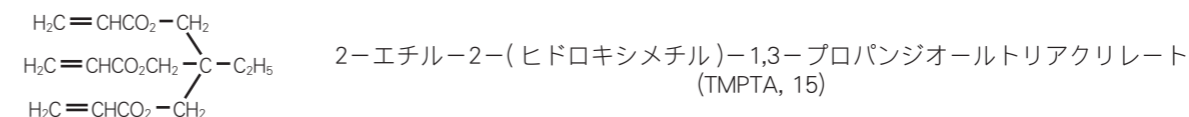


図6 CQ/*p*-置換 *N,N*-ジエチルアニリン開始系によるアクリル酸ブチルの重合における開始効率への *p*-置換基 (X) の効果。X = CN (1), C(O)C₆H₅ (2), C(O)C₆H₄CH(CH₃)₂ (3), CO₂CH₃ (4), H (5), CH₃ (6)

図6は、CQ/アミン開始系ではアミンの置換基の電子吸引性が強いほど開始効率が増すことを示している。この傾向は、エキサイプレックスにおけるアミンから CQ への電子移動の方向とは一致しない。この点は、開始ラジカルの SOMO (不対電子の入った軌道) とモノマーの HOMO (最高被占軌道) の相互作用が強いほど開始の効率が高いことで説明されている。また、CQ/*p*-置換 NPG (14, X = OCH₃, C(CH₃)₃, CH₃, H, C(O)CH₃, CO₂C₂H₅, CN など) 開始の TMPTA (15)/Bis-EMA (6) の重合でも、重合速度の Hammett 定数に対するプロットで図6と同様に正の勾配をもつ直線が得られている¹⁴⁾。



CQ/アミン開始における開始ラジカル生成は、いくつかの過程を経由するため、各成分の濃度、濃度比および光強度の開始速度への影響の予測は簡単ではない。開始の律速段階は、ケトンの三重項状態を経由するイオンラジカル対の生成であり、三重項の失活の影響が無視できない¹²⁾。たとえば、ブチルアミン(7, R = C₄H₉)および2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(11, R = H)の存在下では、CQ三重項の消光が起こるため重合が禁止される。さらに、アミンとCQ間の水素結合は、アミンの非共有電子対のイオン化(カチオンラジカル生成)を困難にするため、3級アミン以外とCQとの組み合わせは開始に有効とはならず、アミン無添加でのR_pと比較すると重合は禁止される。

光照射による励起とプロトン移動によるラジカル生成の過程を考慮すると、重合速度(-d[M]/dt)は $(k_p^2/k_t)^{0.5}[A]I_0\epsilon_{CQ}[CQ]/(k_3 + k_{el}[A])^{0.5}[M]$ に比例する¹²⁾。ここで、k_pとk_tはモノマーについての成長と停止の速度定数であり、[A]はアミン濃度、I₀は光強度、ε_{CQ}はCQの吸光係数(468 nmで40 L/mol·cm)、k₃は三重項CQの失活あるいは分解の速度定数であり、k_{el}はCQとアミンのエキサイプレックス生成の速度定数である。k₃ << k_{el}[A]なら、重合速度は $(k_p^2/k_t)^{0.5}(I_0\epsilon_{CQ}[CQ])^{0.5}[M]$ に比例しアミン濃度が変わっても変化しないことになる。CQ/3,5,N,N-テトラメチルアニリン(TeMA, 16)開始によるBis-EMA(6)の重合では、I₀が10倍になっても(k₃ + k_{el}[A])は影響されないはずであるが、I₀の影響を打ち消す方向に変化するため、重合速度の増加は(10)^{0.5}倍より小さい(図7(A))。CQ濃度が0.05 wt%から1.0 wt%に20倍増加しても、重合速度は(20)^{0.5} = 4.47倍にはならず2.46倍にしか増加せず、k₃/k_{el}は7.3 × 10⁻⁴から6.03 × 10⁻⁴ g/g(<< 1)へ変化する(図7(B))。CQ濃度が広い範囲で変化しても、反応率(重合速度ではない)の"[CQ]^{0.5} × 時間"に対するプロットで得られる曲線の差は小さく(図8)、広いアミン濃度範囲で、重合速度は変化せず速度式の妥当性が示されている¹²⁾。

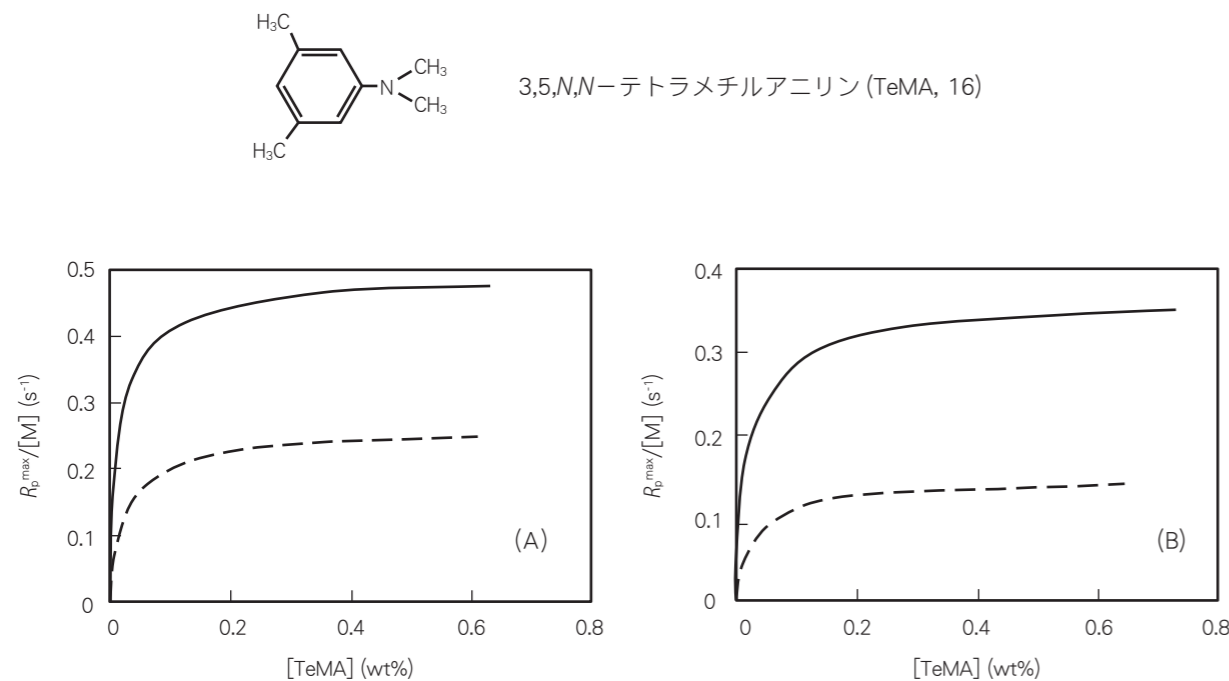


図7 Bis-EMA(6)のCQ/TeMA(16)開始剤系による重合(50°C)において一定のCQ濃度(0.25 wt%)で光強度を変え(相対強度 1.00 — および0.1 ---), TeMA濃度を変化させた場合(A)およびCQ濃度が0.05 wt% (—)あるいは1.0 wt% (---)でTeMA濃度を変化させた場合(B)の重合速度変化

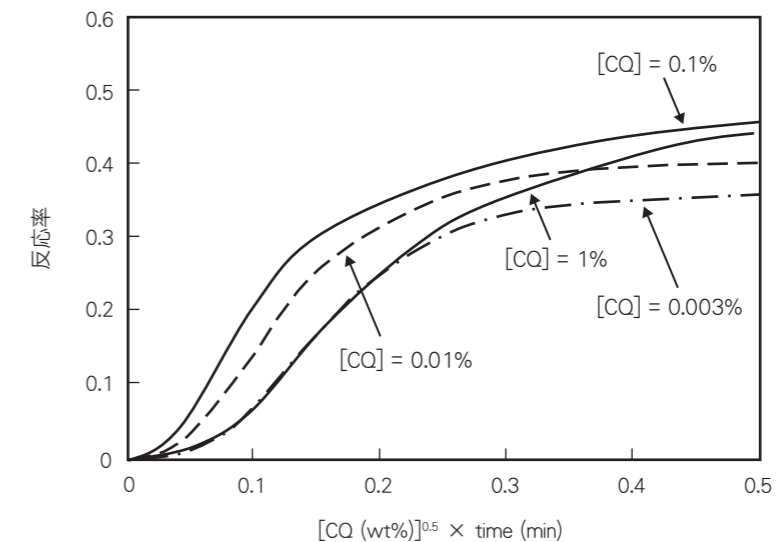


図8 CQ/TeMA(16)を用いるBis-EMA(6)の重合で[CQ]を変化させた場合の二重結合についての反応率(50°C)の"[CQ] × t"に対するプロット([TeMA] = 0.3 wt%)

接着材では、エナメル質と象牙質の表面処理と強力な接着のために、リン酸モノマーがしばしば使われる。しかし、硬化の開始剤にCQ/アミンを使用すると、酸性条件ではアミンの効果が著しく低下し、水溶液ではプロトン化によるアミンの反応性低下が原因とされてきた。3級アミンとしてEDMAB(2)を使用すると、スキーム7のようにラジカルを生成するから、CQのアニオンラジカルとEDMAB(2)のカチオンラジカル間でプロトン移動が起こる。しかし、水系で電荷をもつ化学種が別々に溶媒和されると、イオンラジカル間でのプロトン移動は妨げられる。しかも、これらが同じ溶媒ケージ内に存在しプロトン移動すると、ラジカル対が生じた後に、それらの分離が遅いためケージ内で水素引抜により活性を失う機会が増す。したがって、酸性水溶液でのEDMAB(2)の効果の低下は、単にアミンあるいはカチオンラジカルのプロトン化によるCQ励起状態との反応の抑制が原因ではないといえる。カチオンラジカルとアニオンラジカルが溶媒和され、容易に分離するため次の過程のプロトン移動が遅くなり開始ラジカル生成が妨げられると考えるべきである¹⁵⁾。

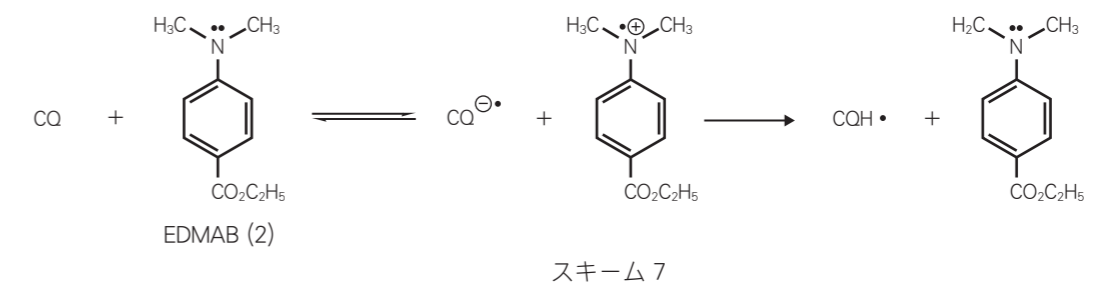


図9に、EDMAB(2)とNPG(14, X = H)をCQと組み合わせて用いた場合のpHと水濃度の影響を示すが、pHの低下でR_pはむしろ増加している。電荷をもたない疎水性ラジカル対が生じる場合(EDMAB(2)使用)では、水ケージが分離を妨げケージ内での水素引抜きによる失活が容易になり、開始を遅らすため水濃度の増加でR_pは低下する。

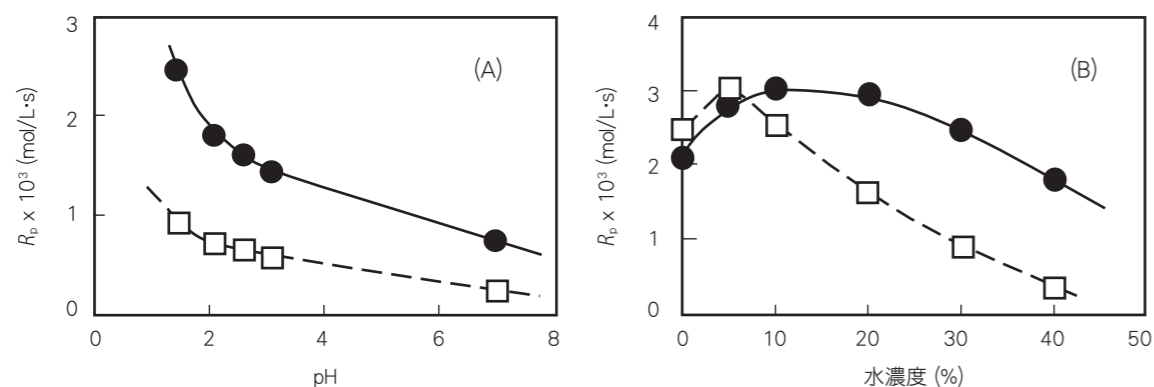
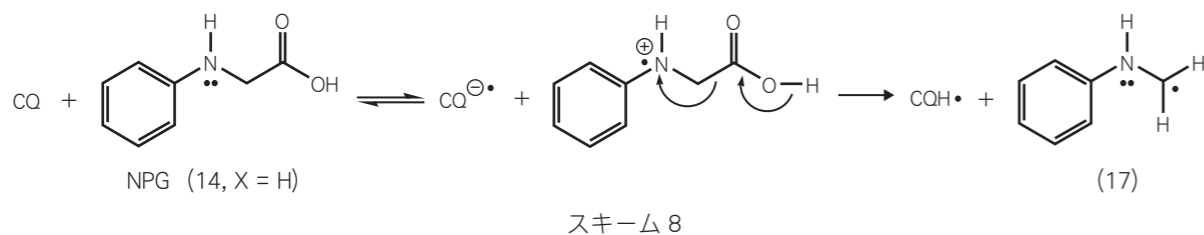


図9 EDMAB (2, □) およびNPG (14, X = H, ●) をアミンとして使用しCQ/アミン/可視光開始でEAEPA (40%)–DEBAAP (> 20%) –水(< 40%) の組成を変えて重合した際のpH (A) および水濃度 (B) の影響

表1で、NPG (14, X = H) は例外的にCQとの組み合わせが有効な開始剤となり、EDMAB(2)を用いた場合より開始活性は著しく高い。NPG (14, X = H) を用いると、水素引抜を含むラジカル生成(スキーム6)ばかりでなく、スキーム8に示す脱炭酸を含む過程で開始ラジカルが生じる¹⁵⁾。NPG (14, X = H) から生成するカチオンラジカルは、CO₂H基の脱プロトンとその後の脱CO₂で電荷を伴い炭素中心ラジカル(C₆H₅NHCH₂•, 17)となる。脱CO₂と脱プロトンともに分子内反応であるから、CQアニオンラジカルとNPGカチオンラジカルが別々に溶媒和されても同じケージ内で溶媒和されても、ラジカル生成への影響は小さいであろう。



一般に、芳香族アミンとカルボン酸を混合するとモノマーを含む組成物のゲル化を誘起するため保存安定性が問題となる。NPG (14, X = H) を用いた場合の重合開始活性と、ゲル化が起こるまでの期間で表した保存安定性を表2に示す¹⁵⁾。EDMAB(2)と比較して、CQと組み合わせた場合のNPG類の開始活性は高いが、ゲル化が短時間で起こることがわかる。置換基として *p*-C(=O)CH₃, *p*-COOH や *p*-CO₂C₂H₅ を導入すると、保存安定性は改善されるがEDMAB(2)を使用した場合より劣る。

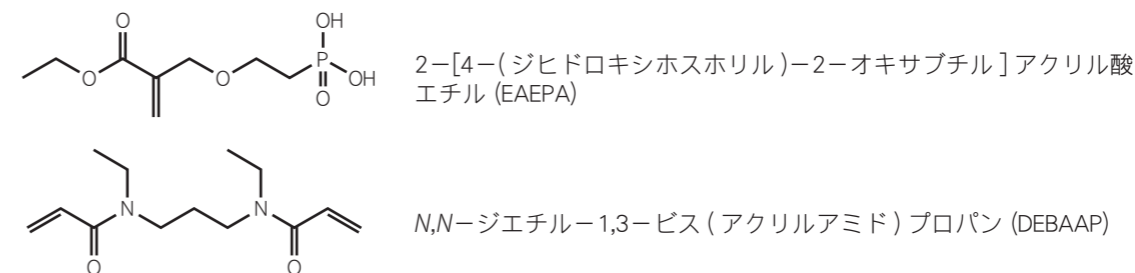
表2 CQ/アミン系開始におけるNPG置換体の効果

NPGの置換基 ^{a)}		$R_p \times 10^3$ (mol/L·s) ^{b)}	ゲル化期間 (h) ^{c)}
α -置換基 (R ¹ , R ²)	<i>p</i> -置換基 (X)		
H, H	H	19	2
H, H	C(=O)CH ₃	21	95
H, H	CO ₂ H	20	47
H, C ₆ H ₅	H	19	5
CH ₃ , CH ₃	H	11	15
CH ₃ , CH ₃	COOC ₂ H ₅	9	73
EDMAB (2)		4	—

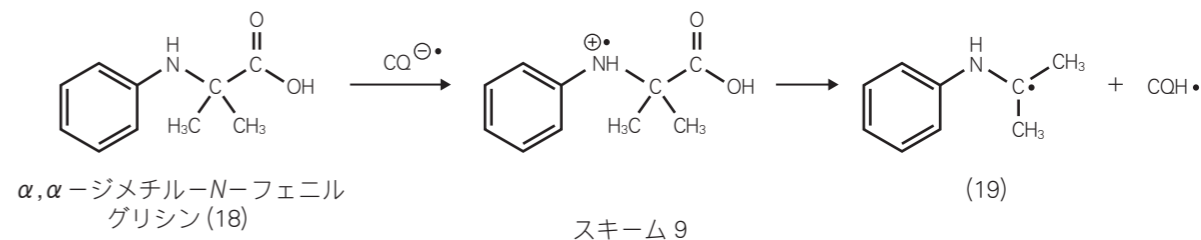
a) XC₆H₄NH(R¹)(R²)CO₂H

b) EAEPA (40%), DEBAAP (20%), 水 (40%), pH = 1.2, CQ (0.022 mmol/g), アミン (0.022 mmol/g)

c) 42°C



CQと組み合わせて α, α -ジメチルNPG (18, X = H)を用いると、表2に示すように保存安定性は改善されるが開始活性が低下する。この理由としては、脱CO₂で生じるラジカル(C₆H₅NHC(•)(CH₃)₂) (19)が、ジメチル置換の立体障害のため、NPG (14)からのラジカル(17)より活性が低いことと、NCH₂基からのプロトン移動に相当する反応が起こらないことが考えられる。NPG (14, X = H)に、*p*-CH₃C(O)あるいは*p*-CO₂H基のような共鳴効果のある電子吸引性基を導入すると、安定性は著しく改善されるが硬化速度に変化はない¹⁵⁾。



CQ/DMAEMA (10)開始によるUDMA (4)の重合は、Bis-GMA (3)やBis-EMA (6)の重合より速く到達反応率も高い(図10)。CQ/アミンの組み合わせは可視光照射で開始ラジカルを生成するが、アミン不在でもモノマーが励起CQへの水素供与体となり重合が開始する。CQのみでの重合は、初期ではUDMA (4)の重合がBis-GMA (3)やBis-EMA (6)と比較してずっと速く、到達反応率も明らかに高く、UDMA (4)が水素供与体となって重合を開始していることがわかる。歯科材料に用いられるモノマー中で、UDMA (4)の効果が特に著しくDAMEMA (10)を使用した場合と同程度である(図11)¹⁶⁾。

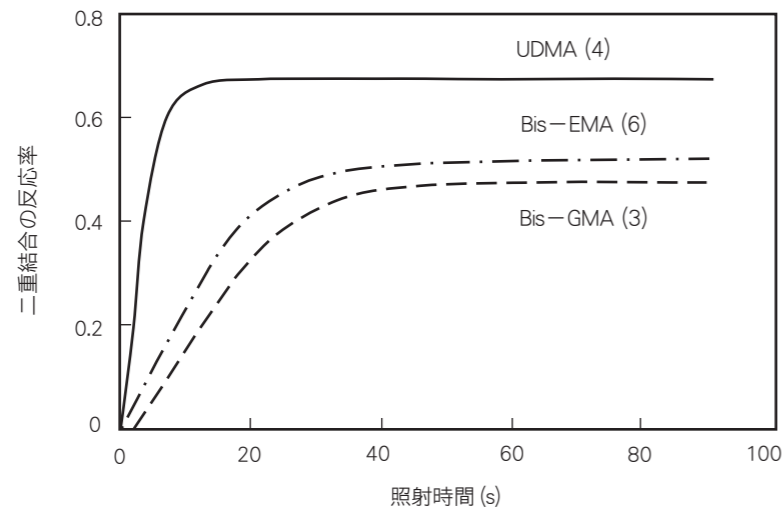


図10 CQ (1 wt%) と等モルのDMAEMA (10) を含むモノマーに可視光を照射した場合の二重結合反応率の時間に対するプロット：光強度 = 4 mW/cm²

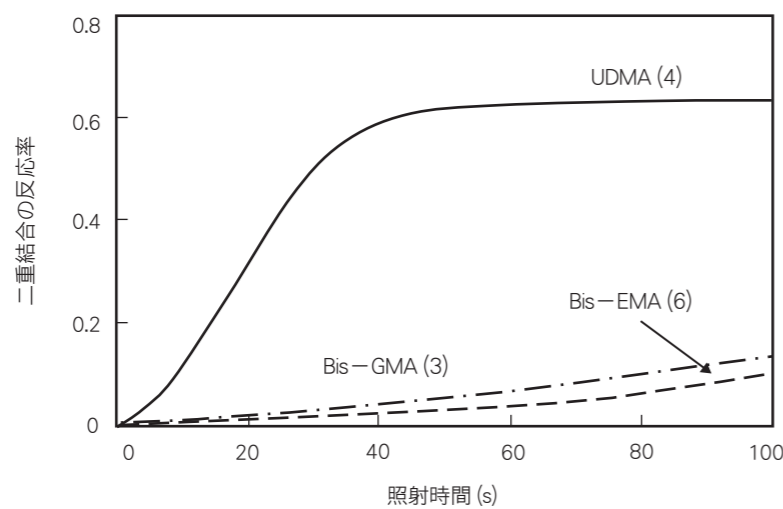
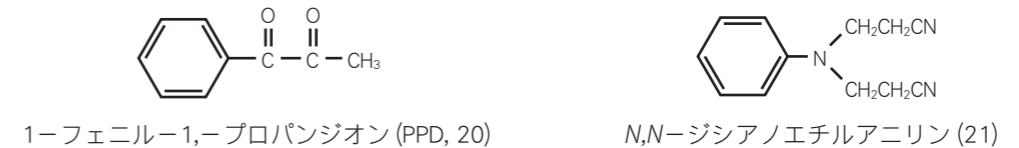


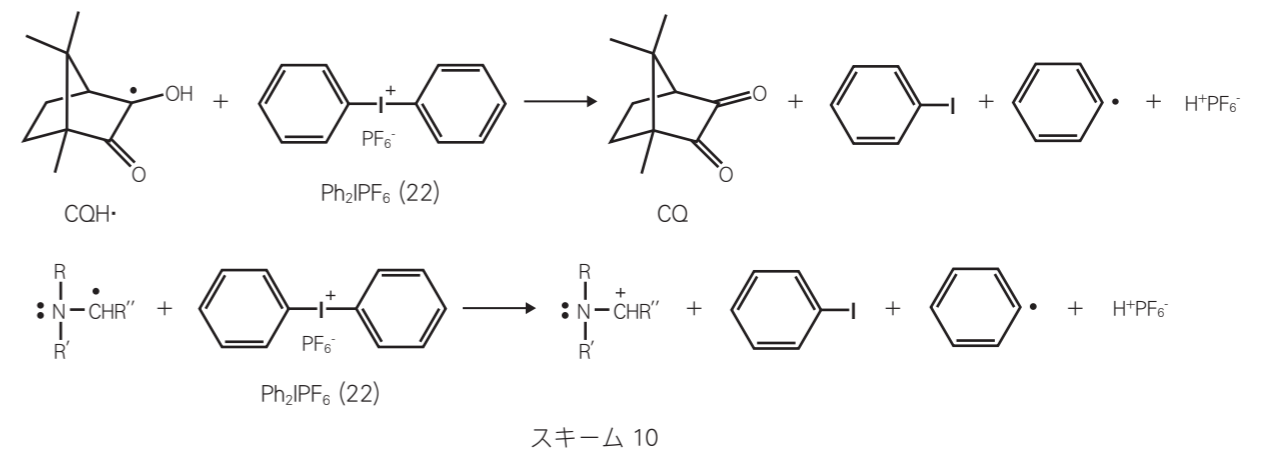
図11 CQを含みアミン不在下でモノマーに可視光線を照射した場合の二重結合についての反応率の時間に対するプロット：光強度 = 4 mW/cm²

CQの可視光の吸光係数が小さく、CQ/アミン系は電子移動と水素引抜過程を経由するため開始効率は低い。たとえば、Bis-GMA (3)/TEGDMA (5) (50/50 wt/wt) に0.7 wt%のCQ、0.35 wt%のアミンとしてのDAMEMA (10) および硬化前のゲル化防止のために0.05 wt%の2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)を加えて、LEDランプあるいはタングステンランプで照射した際の、CQ反応についての量子収率(吸収した光量子あたりのCQ反応率)は0.07 ± 0.01と小さい¹⁰⁾。これを改善できる開始系が求められている。1-フェニル-1,2-プロパンジオン(PPD (20), λ_{max} ≈ 410 nm)は、青色LEDの光から400 nm以下の光(紫外線)をフィルターで除去しても、開始能を示すと報告されている。PPD (20)の吸収極大がCQ(λ_{max} = 470 nm)より短波長であるため、CQより短波長領域を含む照射光が必要となるが、CQの一部をPPD (20)で代替できれば着色を低減することになる。なお、光源

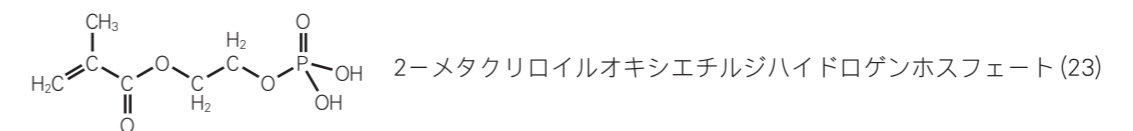
による照射光の波長範囲の違いは後述する。さらに、CQ/*N,N*-ジシアノエチルアニリン (21) とPPD (20)を同時に使用して(CQ過剰)、Bis-GMA (3)、UDMA (4)とTEGDMA (5)の混合物を硬化すると、CQあるいはPPD (20)を単独で使用した場合より反応率が増すと報告されている¹⁷⁾。しかし、CQ/EDMAB (11)とPPD (20)を併用してもCQ/EDMAB (11)開始の反応率と差がなく、相乗効果は否定されている^{18), 19)}。



CQ/アミン開始系に、第三成分として酸化剤であるジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート(Ph₂IPF₆, 22)を加えると、スキーム10に示すように開始不活性なケチルラジカル(CQH•)の酸化過程で活性なフェニルラジカルを生成し、さらに、ケチルラジカルが酸化されることで可逆反応であるアミンからCQへの電子移動の逆反応が抑制される²⁰⁾。したがって、Ph₂IPF₆ (22)の添加でTEGDMA (5)/CQ/TeMA (16)による重合速度は著しく増すが、CQの消費速度は変わらない。Ph₂IPF₆ (22)はCQの光励起に直接関与することはなく、光化学反応の生成物と反応して重合を加速する。

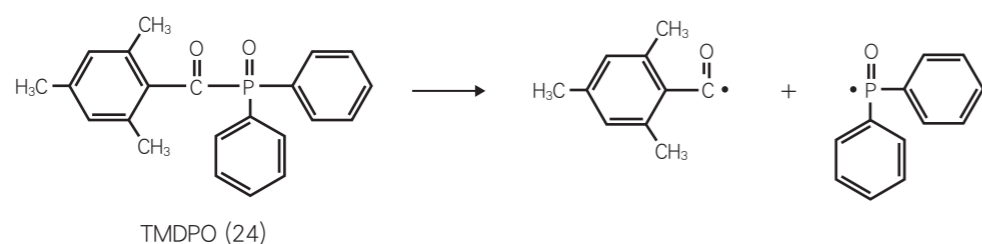


しかし、酸性モノマーである2-メタクリロイルオキシエチルジヒドロゲンホスフェート (23)を含むモノマー混合物の重合では、CQ/アミン系にPh₂IPF₆ (22)を加えてもまったく効果はない²¹⁾。さらに、この酸性モノマーの重合開始ではCQとの組合せでEDMAB (2)は有効であるが、DMAEMA (10)には効果がない。



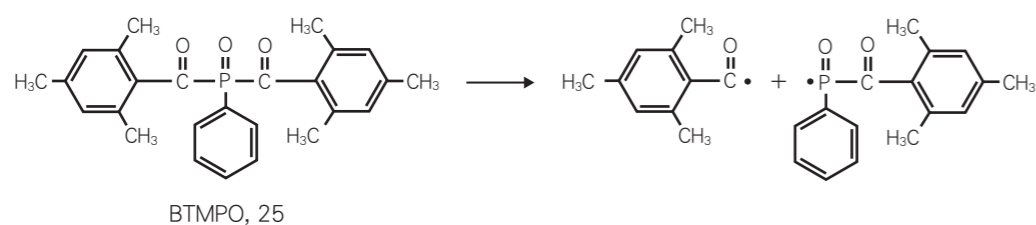
4. ホスフィンオキシド

ホスフィンオキシドによる開始では、光エネルギーを吸収して寿命の短い三重項となり結合開裂が起こりラジカル対を生じるから、三重項の寿命が長くアミンとの電子移動とプロトン移動が起こるCQ/アミン系とはラジカル生成機構が異なる。また、ホスフィンオキシド開始の重合ではEDMAB (2)の効果は認められない。次の2,4,6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド(TMDPO, 24)は、紫外領域に吸収極大をもち開裂して2種類のラジカルを生成し、どちらもが重合を開始する(スキーム11)。



モノマーへの付加では $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\cdot)=\text{O}$ より $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\cdot)=\text{O}$ が高反応性であり、ラジカル生成の量子収率は0.5~0.7である²²⁾。C(O)-P結合は本質的に水、アルコール、アミンなどの求核試薬の攻撃を受けやすいため、ベンゾイル基のオルト置換基(上の例ではメチル基)は求核試薬の攻撃に対して立体障害となり安定性を確保するために不可欠である。一般式 $\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ で表わされるホスフィンオキシドの水とメタノール混合溶媒中での半減期は、Arの構造によって C_6H_5 (< 1時間) < 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (約40時間) < 2,4,6-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ (24) (> 1年)と変わる。

ビスアロイルホスフィンオキシドであるビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(BTMPO, 25)も、三重項に励起後に分解し、スキーム12のように炭素中心ラジカルとリン中心ラジカルを生じるが、後者は前者より6倍高反応性である²³⁾。



スキーム 12

メタクリル酸メチル(MMA)の重合をCQ(EDMAB (2)添加)とモノアロイルホスフィンオキシドあるいはビスアロイルホスフィンオキシドを併用して開始すると、開始の量子収率は低下し相乗効果は認められない。効率のよい開始剤であるホスフィンオキシドから、CQへのエネルギー移動が考えられる²⁴⁾。

5. 光源と光開始剤

光化学反応が起こるためには、光の吸収が起こらねばならない。図12は、光源の種類といくつかの光開始剤の吸収を示す。TMDPO (24, $\lambda_{\text{max}} = 381 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 520 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$)とBTMPO (25, $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 300 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$)の吸収は、タングステンランプの波長範囲との重なりは少なく、LEDランプでは重なりがほとんどない。そのため、これらの開始剤がラジカルを発生するには、もっと短波長の光源が必要である。PPD (20)ではLEDランプと波長範囲が重なり、LEDでもタングステンランプでも照射光の波長領域にCQの吸収極大の470 nmが含まれる^{25), 26)}。

CQは可視光領域に吸収極大をもつが、それ以外の例では吸収極大はいずれも紫外領域にある。口腔内の紫外線使用を避けるため、可視光照射でラジカルを発生する開始剤が求められている。PPD (20)の吸収は可視領域まで広がっており、このことがCQとPPD (20)の併用の有効性が検討される根拠となったと思われる。

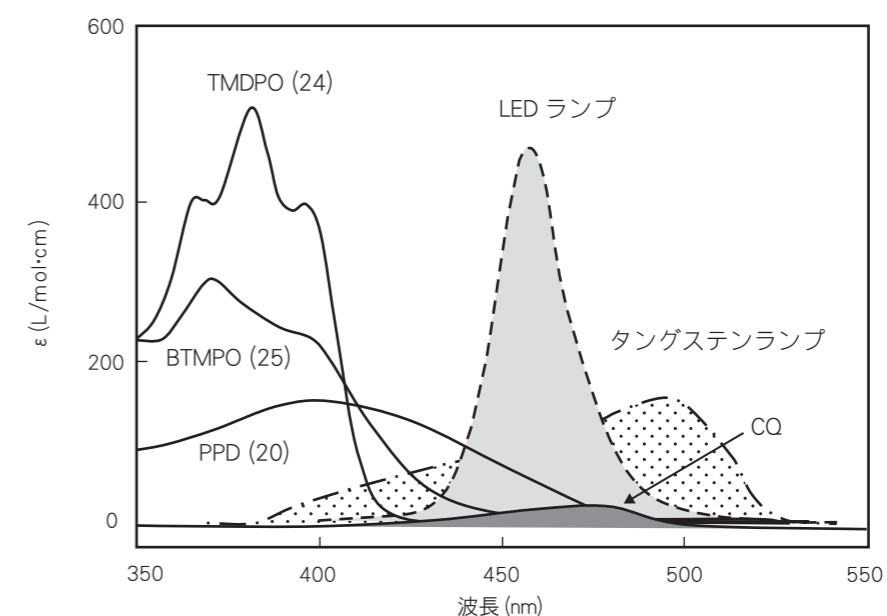


図12 光開始剤の吸収と照射光源の波長範囲

PPD (20)とCQを、ジケトンとして併用した場合の相乗効果は否定されていることはすでに述べた。さらに、表3に示す開始剤系でハロゲンランプ(タングステンランプと同じ波長範囲)を用いて、0.05 wt%のBHTを含むBis-GMA (3)/TEGDMA (5) (50/50 wt/wt)の硬化を行い、到達反応率、ヌーブ硬さ(KHN)、最大重合速度(R_p^{max})ならびに黄色化(CIELab色系のb値)が比較されている(表4)²⁷⁾。

表3 開始剤系(ジケトン+アミン)と開始剤濃度

ジケトン	低濃度 (wt%)		高濃度 (wt%)	
	ジケトン	EDMAB (2)	ジケトン	EDMAB (2)
CQ	0.33	0.17	1	0.5
PPD (20)	0.33	0.17	1	0.5
PPD (20)	0.17/0.17	0.17	0.5/0.5	0.5

FT-IR 法で決定した二重結合の反応率 (%) に、開始剤 (ジケトン) による差は認められない。ジケトン濃度が増すと、CQ の寄与で反応率 (%) が増加し R_p^{\max} (%/s) と KHN (kgf/mm²) も増加する。CQ の場合に濃度がさらに高くなると、含まれる CQ による吸収が無視できず、0.6 wt% 以上の CQ 濃度では反応率は低下する。

表4 開始剤系 (ジケトン+アミン) と開始剤濃度

ジケトン	到達反応率 (%)	R_p^{\max} (%/s)	KHN (kgf/mm ²)	b-値
CQ (低)	65.53	3.1	26.67	+1.5
CQ (高)	76.23	5.2	37.89	+7.1
PPD (20) (低)	67.14	1.7	24.50	+0.7
PPD (20) (高)	72.18	3.8	34.73	+10.0
CQ/PPD (20) (低)	62.40	2.1	25.58	+1.7
CQ/PPD (20) (高)	75.16	4.6	38.65	+8.1

市販の接着材を用いた実験では、照射光の波長領域を合わせればホスフィンオキシドは CQ/アミン系と同等の硬化結果を示す²⁸⁾。ラジカル生成と同時に、いくつかの開始剤としての活性を失う反応も起こるため、光を吸収しても開始ラジカルを効率よく生成しなければ、有用な光開始剤とはならない。光エネルギーを吸収して一重項励起状態となっても、ケイ光を発生して消光すれば基底状態に戻る。多くの場合、一重項の寿命は短く (0.1 ~ 1 ns) 速い系間交差で励起三重項に変わり、励起三重項は直接開裂あるいはアミンなどとの組み合わせで、電荷移動錯体の生成を経由してラジカルを生じる。

6. トリブチルボラン酸化物 (TBBO)

トリアルキルボランたとえばトリブチルボラン (Bu₃B) は酸素と反応し、室温あるいはそれ以下でもラジカル重合を開始する。しかし、空気中では Bu₃B 自身が酸素と反応するため不安定であり、発火するなど取り扱いがむずかしいのが短所である。Bu₃B は酸素と反応して、次のようにラジカルを発生し、トリエチルボランについても同様の反応が示されている^{29), 30)}。



安定性を増し取り扱いを容易にするため、Bu₃B を部分的に酸素と反応させて MMA の重合に使われている。この酸化生成物の構造の詳細は明らかではないが、約 75% のブトキシジブチルボラン (BuOBBu₂) (上の反応 (3) の生成物) が含まれており、BuOBBu₂ がラジカル発生源である³⁰⁾。その結果、トリブチルボラン酸化物 (TBBO) を用いるポリ (メタクリル酸メチル) (PMMA)/MMA レジン (PMMA/MMA-TBBO) は、有効な接着材として市販されており世代を越えて使われている^{1), 31)}。PMMA/MMA-TBBO では、重合開始に加熱を要しないことでは共通するが、ラジカル発生の機構は

BPO/アミン系開始とは明らかに異なる³²⁾。酸素濃度が高いと重合は遅く途中で止まってしまうが、雰囲気中の酸素濃度が 20% 以下では酸素濃度の増加とともに初期速度は増す。水分量を触媒に対し 0 から 20% まで変化させると、空気中の重合速度は水/触媒が 0.3 で極大となる。窒素中では、モル比が 0.5 で極大となるが空気中より遅い³⁰⁾。

組成の異なる PMMA レジン (PMMA + MMA + 開始剤) (表 5 参照) を用いて、表 6 の条件で TBBO, BPO/MDMA (1, X = CH₃) あるいは CQ/DMAEMA (10) を開始系とし、PMMA/MMA レジンを 30 分、24 時間、1 週間および 4 週間硬化 (25°C) 後の未重合モノマー量から開始活性が比較されている³³⁾。ラジカル発生速度は不明であるが、初期には差がみられず、硬化時間が長くなるほど差が増し未重合モノマー量は CQ/DMAEMA (10) > BPO/MDMA (1, X = CH₃) >> TBBO となる。生成ポリマーの分子量が、TBBO を使用すると他の開始系を使用した場合より高いことが特徴とされているが、大きな差ではない。

表5 PMMA/MMAレジン硬化のTBBO開始と他の開始系の条件

粉末成分		液体成分	
PMMA (%)	添加物	MMA (%)	添加物
99	BPO (1%)	99	DMA (1, X = CH ₃) (0.5%)
100	—	99	CQ (0.5%), DMAEMA (10) (0.5%)
100	—	92	TBBO (8%)

表6 TBBO開始と他の開始系によるPMMA/MMAレジン硬化の比較

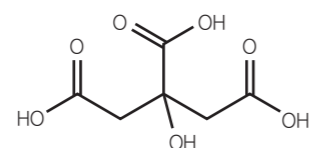
重合時間	残存 MMA (%)		
	TBBO ^{a)}	BPO/MDMA (1, X = CH ₃) ^{a)}	CQ/DMAEMA (10) ^{a)}
30 分	8.15	8.39	9.19
24 時間	1.96	4.50	7.99
1 週間	0.84	3.67	7.28
4 週間	0.48	3.45	6.79

a) 濃度は表5参照

大気中で水 (下相) と MMA (上相) が二層に分離した状態では、TBBO 開始重合は MMA/水の界面から水相で進む。開始種は水溶性であり、水に溶解している MMA の重合を開始する。水中に溶解した MMA が重合で消費されれば、水に溶解していない MMA 相から連続して供給される。その結果、疎水性の PMMA/MMA レジンを湿潤状態のデンチンに接着することができる^{1), 31)}。これに対し、BPO/3 級アミン系開始剤を用いると、BPO が溶解する MMA 相の内部で重合が起こり BPO が溶解しない水相では重合せず水の影響はなく、重合収縮はポリマーの中心に向かう。

開始におけるコラーゲンの役割を明らかにするため、コラーゲンシートを用いて TBBO 開始による MMA の重合が研究されている^{34), 35)}。さらに、象牙質への PMMA/MMA-TBBO 系レジンの接着では、塩化第二鉄 (FeCl₃) 水溶液 (3 wt%) やクエン酸水溶液 (10 wt%) による表面処理が有効であり、これらの処理が硬化の過程に関与していると考えられる。コラーゲンシートを共存させても MMA の TBBO 開始による重合速度は変わらない。FeCl₃ を単独で使用すると、濃度によって重合を抑制と促進する効果

が認められる。FeCl₃を加えなくてもコラーゲンシート内部で重合は進行するが、接着強さの測定によれば FeCl₃-クエン酸水溶液を使用した場合の効果が著しい。重合後には、コラーゲンシートは大きく膨潤し、シート内部で重合が進行しているが、水のみやクエン酸水溶液中では膨潤は起こらないから、重合にコラーゲンシートが必要なことがわかる。これらの特徴から、クエン酸水溶液が共存するとコラーゲンに吸着された FeCl₃によって重合が促進され、コラーゲンから重合が開始され次第に周辺部に及ぶと考えられている。なお、クエン酸は柑橘類に含まれ、生体内物質としても知られ、医薬や食品添加物としても使われている。



クエン酸

《参考文献》

- 1) Ikemura K, Endo T: A review of our development of dental adhesives - Effects of radical polymerization initiators and adhesive monomers on adhesion. *Dent. Mater. J.*, 29: 109-121, 2010.
- 2) Green WA, Industrial photoinitiators: A technical guide. CRC Press, Boca Raton, 2010.
- 3) Dixon KW: Decomposition rates of organic free radical Initiators. In *Polymer Handbook 4th Ed.*, J. Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA: Wiley-Interscience, New York, p. II/1, 1999.
- 4) Hongo T, Hikage S, Sato A: Stability of benzoyl peroxide in methyl alcohol *Dent. Mater. J.*, 25: 298-302, 2006.
- 5) Nozaki K, Bartlett PD: The kinetics of decomposition of benzoyl peroxide in solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, 68: 1686-1692, 1946.
- 6) Chellquist EM, Gorman WG: Benzoyl peroxide solubility and stability in hydric Solvents. *Pharmaceut. Res.*, 9: 1341-1346, 1992.
- 7) Achilias DS, Sideridou ID: Kinetics of the benzoyl peroxide/amine initiated free-radical polymerization of dental dimethacrylate monomers: Experimental studies and mathematical modeling for TEGDMA and Bis-EMA. *Macromolecules*, 37: 4254-4265, 2004.
- 8) Sideridou ID, Achilias DS, Karava O: Reactivity of benzoyl peroxide/amine system as an initiator for the free radical polymerization of dental and orthopaedic dimethacrylate monomers: Effect of the amine and monomer chemical structure. *Macromolecules*, 39: 2072-2080, 2006.
- 9) O'Driscoll KF, Ricchezza EN: Polymerization with redox initiators. V. Substituent effects in the initiator system diethylaniline-benzoyl peroxide. *Makromol. Chem.*, 47: 15-18, 1961.
- 10) Chen Y-C, Ferracane JL, Prahl SA: Quantum yield of conversion of the photoinitiator camphorquinone. *Dent. Mater.*, 23, 655-664, 2007.
- 11) Jakubiak J, Allonas X, Fouassier JP, Sionkowska A, Andrzejewska E, Linden LÅ, Rabek JF: Camphorquinone-amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization. *Polymer*, 44: 5219-5226, 2003.
- 12) Cook WD: Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/amine initiator system. *Polymer*, 33: 600-609, 1992.
- 13) Mateo JL, Bosch P, Lozano AE: Reactivity of radicals derived from dimethylanilines in acrylic photopolymerization. *Macromolecules*, 27: 7794-7799, 1994.
- 14) Kucybala Z, Pietrzaka M, Paczkowski J, Lind?n L-Å, Rabek JF: Kinetic studies of a new photoinitiator hybrid system based on camphorquinone-N-phenylglycine derivatives for laser polymerization of dental restorative and stereolithographic (3D) formulations. *Polymer*, 37: 4585-4591, 1996.
- 15) Ullrich G, Burtscher P, Salz U, Moszner N, Liska R: Phenylglycine derivatives as coinitiators for the radical photopolymerization of acidic aqueous formulations. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 44: 115-125, 2006.
- 16) Asmusen S, Arenas G, Cook WD, Vallo C: Photobleaching of camphorquinone during polymerization of dimethacrylate-based resins. *Dent. Mater.*, 25: 1603-1611, 2009.
- 17) Park Y-J, Chae K-H, Rawls HR: Development of a new photoinitiation system for dental light-cure. *Dent. Mater.*, 15: 120-127, 1999.
- 18) Ikemura K, Endo T: A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. *Dent. Mater. J.*, 29: 481-501, 2010.

- 19) Neumann MG, Schmitt CC, Correa IC, Goi BE: The effect of using mixed Initiator systems on the efficiency of photopolymerization of dental resins. *J. Braz. Chem. Soc.*, 19: 1413-1417, 2008.
- 20) Cook WD, Chen F: Enhanced photopolymerization of dimethacrylates with ketones, amines, and Iodonium Salts: The CQ System. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 49: 5030-5041, 2011.
- 21) Guo X, Peng Z, Spencer P, Wang Y: Effect of initiator on photopolymerization of acidic, aqueous dental model adhesives. *J. Biomed. Mater. Res.*, 90A: 1120-1127, 2009.
- 22) Sumiyoshi T, Schnabel W, Henne A, Lechtken P: On the photolysis of acylphosphine oxides: 1. Laser flash photolysis studies with 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide. *Polymer*, 26: 141-146, 1985.
- 23) Jockusch S, Koptug IV, McGarry PF, Sluggett GW, Turro NJ, Watkins DW: A steady-state and picosecond pump-probe investigation of the photophysics of an acyl and a bis (acyl)phosphine oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 119: 11495-11501, 1996.
- 24) Neumann MG, Schmitt CC, Horn Jr MA: The effect of the mixtures of photoinitiators in polymerization efficiencies. *J. Appl. Polym. Sci.*, 112: 129-134, 2009.
- 25) Neumann MG, Schmitt CC, Ferreira GC, Corrêa IC: The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. *Dent. Mater.*, 22: 576-584, 2006.
- 26) Neumann MG, Miranda Jr WG, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC: Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J. Dent.*, 33: 525-532, 2005.
- 27) Schneider LFJ, Pfeifer CSC, Consani S, Prah SA, Ferracane JL: Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dent. Mater.*, 24: 1169-1177, 2008.
- 28) Ilie N, Hickel R: Can CQ be completely replaced by alternative initiators in dental adhesives? *Dent. Mater. J.*, 27: 221-228, 2008.
- 29) 佐藤恒之, 日比野邦男, 大津隆行: スピントラッピング法を用いたトリエチルホウ素-酸素系開始剤からのラジカルの生成機構の解析. 日化誌, 1080-1084, 1975.
- 30) Okamoto Y, Takahata K, Saeki K: Studies on the behavior of partially oxidized tributylborane as a radical initiator for methyl methacrylate (MMA) polymerization. *Chem. Lett.*, 27: 1247-1248, 1998.
- 31) Fujisawa S, Kadoma Y: Tri-n-butylborane/water complex-mediated copolymerization of methyl methacrylate with proteinaceous materials and proteins: A Review. *Polymers*, 2: 575-595, 2010.
- 32) 法克順光: 象牙質接着に用いる MMA レジンにおける重合開始剤に関する研究. 歯材器, 19: 259-268, 2000.
- 33) Hirabayashi C, Imai Y: Studies on MMA-TBB resin I. Comparison of TBB and other initiators in the polymerization of PMMA/MMA resin. *Dent. Mater. J.*, 21: 314-321, 2002.
- 34) 門磨義則, 小島克則, 今井庸二: 塩化第二鉄-クエン酸水溶液およびコラーゲン存在下の TBBO による MMA の重合: 象牙質に対する MMA レジンの接着のモデル実験. 歯材器, 6: 695-701, 1987.
- 35) 門磨義則, 今井庸二: コラーゲンシート存在下における TBBO による MMA の重合に及ぼす第二鉄塩の効果: 象牙質に対する MMA レジンの接着機構解明のためのモデル実験. 歯材器, 7: 817-823, 1988.

《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, 2002.
2. Yamada B, Zetterlund PB, Sato E, Utility of propenyl groups in free radical polymerization: Effects of steric hindrance on formation and reaction behavior as versatile intermediates. *Prog. Polym. Sci.*, 31:835-877, 2006.
3. Kubota B, Kajiwara A, Zetterlund PB, Kamachi M, Treurnicht J, Tonge MP, Gilbert RG, Yamada B: Determination of the propagating radical concentration. *Macromol. Chem. Phys.*, 208: 2403-2411, 2007.
4. McHale R, Carroll WM, Aldabbagh F, Yamada B, A Study of efficient synthesis and copolymerization of polyacrylic acid and polyacrylic ester macromonomers: Manipulation by steric factor. *Macromol. Chem. Phys.*, 206: 2054-2066, 2005.

《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13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23年10月 山本貴金属地金株式会社 歯科材料開発部顧問

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などに従事

《高分子技術レポート 既刊》

Vol.1 歯科材料モノマーの重合—ラジカル重合の基礎(1)(2009年10月)

Vol.2 歯科材料モノマーの重合—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—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—修復材モノマー(2)(2010年7月)

Vol.5 歯科材料モノマーの重合—酸素の影響(2011年8月)

Vol.6 歯科材料モノマーの重合—開始剤と開始(2012年10月)

編集者 安楽 照男

発行者 山本 隆彦

印刷所 株式会社 小西印刷所

発行年月日 2012年10月17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



QAC/JP/0455
認証範囲：高知工場

営本20121017
20170707W