

A-8

光重合による簡単、安全なメタクリル酸エステル樹脂合成の教材化

Development of photo-initiated polymerization for polymethacrylate synthesis as a simple and safe experimental teaching material

○石見勝洋¹, 村上雅彦¹, 浅田泰男¹*Katsuhiko Ishimi¹, Masahiko Murakami¹, Yasuo Asada¹

Abstract: Photo-initiated polymerization of some alkyl methacrylates was studied to develop simple and safe teaching material for experimental education concerning polymer compounds. By using 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone as an initiator, methacrylates (50 mg) were moderately cured within 20-min under UV light (365 nm) radiated from a UV-fluorescent tube (27 W) whereas it required 50-min by using benzoin isopropyl ether as an initiator. From an educational standpoint this system is advantageous over the conventional system involving thermal initiation since it proceeds moderately without heating and hazardous reagents and is readily quenchable by stopping UV irradiation.

1. はじめに

合成高分子は各種材料として広く用いられており、実験を通してその合成と性質を学ぶことは工学基礎として必要不可欠である一方、身近なプラスチックを通して物作りを実感させる効果を持つ。本学部の基礎化学実験においても、合成が簡単で置換基による物性の変化を確認できるポリアクリルアミド類の合成を実施してきた。しかし、化学物質のリスクに基づく国際的基準*による実験内容見直しの過程で、アクリルアミドの発がん性・神経毒性が問題となり、代替となる重合反応の教材化に着手した。過去に教材として紹介されている尿素樹脂¹⁾、ベークライト²⁾、ポリメタクリル酸メチル（以下 PMMA と略記）³⁾、ポリアクリル酸エステル^{4,5)}などは身近で教材として適しているが、いずれも合成過程でホルマリンや過酸化物質などの毒性・安全性の観点から好ましくない物質の使用や、注意を要する加熱を伴う。

そこで、光重合法によるメタクリル酸エステル系樹脂の合成について検討を行った。この反応は、各分野で利用されている光硬化性樹脂の基本や光化学反応の学習にも効果的である。検討の結果、重合開始剤に 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（以下 HCPK と略記）やベンゾインイソプロピルエーテル（以下 BIPE と略記）を用い^{6,7)}、光源に安価なブラックライト用蛍光灯を用いて、従来法に比べ安全かつ簡単な PMMA 合成法を確立したので報告する。

2. 実験

20mL サンプル瓶にそれぞれメタクリル酸メチル（以下 MMA と略記）、メタクリル酸エチル（以下 EMA と略記）、メタクリル酸ヒドロキシエチル（以下 HEMA と略記）2.0mL を入れ、重合開始剤（HCPK または BIPE）10~50mg を加え溶解した。紫外線の照射は、光源として薄層クロマトグラフィー用紫外線ランプ（アズワン、SLUV-6, 6 W）またはブラックライトブルー蛍光ランプ（三共電気、FPL27BLB, 27W）を用いドラフト内で行った。同距離での紫外線強度を紫外線強度計（カスタム、UV-340C）を用いて測定した。硬化の程度は、竹串で反応液上部に触れて確認した。

3. 結果と考察

各光源および重合開始剤を用いた場合の各メタクリル酸エステルの硬化挙動について、基礎的検討を行った（表 1）。重合開始剤に HCPK 50 mg を、光源に薄層クロマトグラフィー用紫外線ランプを用い、HCPK の吸収ピークである 260nm⁸⁾に近い 254nm の光を照射した場合、いずれの場合も 1 時間以上の照射でも硬化は認められなかった。これに対し、365nm の場合は HEMA は 1 分 30 秒ほどで粘性が増し始めた後 4 分ほどで硬化し、MMA, EMA も 30 分ほどで硬化した。

表 1 開始剤量と硬化時間

| 光源 | 紫外線強度 ^a (μ W/cm ²) | 開始剤 (mg) | 硬化時間(分) | | | |
|----------------------------------|---|-------------|---------|---------|--------------------|---------|
| | | | MMA | EMA | HEMA ^{**} | |
| 紫外線ランプ (254nm) | 371 | 50 | >60 | >60 | >60 | |
| | | | HCPK | | | |
| 紫外線ランプ (365nm) | 2830 | 50 | 29 | 32 | 3.8 | |
| | | | 10 | 27.5~29 | 42~45 | 3.5~4 |
| ブラックライト (8190) ^{***} | 7090 | HCPK | 20 | 19~21 | 20~22.5 | 2.5~2.7 |
| | | | 50 | 14.5~15 | 16~16.5 | 2.5 |
| | | BIPE | 100 | 14.5~15 | 16~17.5 | 2.5 |
| | | | 50 | 28 | 49 | 6 |

* 測定波長領域 290~390nm

** 硬化後、冷却するにつれ樹脂が収縮しガラス容器にひびが入ることがあるので注意する

*** 硝子板無しの直接強度

1: 日大理工・教員・一般

そこで、365nm でより高い光強度を与えるブラックライト用蛍光ランプを用い、照射効率をより高めるためにランプの上に敷いた硝子板に試料の入ったサンプル瓶を置いて反応を行った(図1)。照射開始後、HEMAは30秒程度で、他はいずれも8分程度で水を加熱したときのような対流によるゆらぎが観察されると同時に粘度の上昇が見られた。その後、照射面側から徐々に硬化が進行し、底から1~2mmは比較的早く硬化したが、最後の1mm程度の硬化にはより多くの時間を要した。これは反応液自体の光吸収による光量低下などの影響と考えられる。



図1 反応装置

HCPK 添加量の反応時間への影響を図2に示す。反応時間はいずれの場合も HCPK 添加量の増加につれて減少し、50mg では MMA および EMA でも教材として利用可能な15~17分程度での硬化が可能となるが、それ以上の添加では反応時間はほぼ一定となることを見出した。一方、重合開始剤として BIPE 50mg を用いた場合、反応時間は HCPK と比べ2倍程度に増加し、全ての重合物に着色(淡黄色)が認められた。また、重合の進行に従い生成物が蛍光を発することが観察された(図3)。

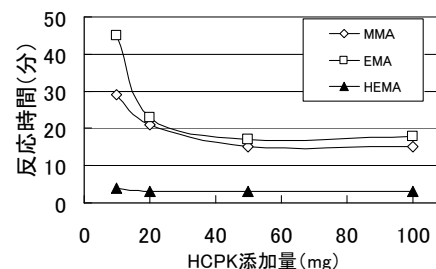


図2 開始剤量と反応時間の関係

さらに、合成した PMMA および PHEMA を水に12時間浸漬して両者の膨潤挙動の違いについて調べたところ、PMMA は変化しなかったのに対し、PHEMA は膨潤しゴム様に軟化することが確認された(図4)。ポリメタクリル酸エステルは高い光透過性から光学材料として利用されているが、吸水性の低い PMMA がハードコンタクトレンズの素材であるのに対し、より極性の高い側鎖を持つ PHEMA は吸水性が高く、水で膨潤・軟化することからソフトコンタクトレンズの素材として用いられている。こうした応用例とともに分子構造と吸水性の関係を実験で確かめることは、高分子の構造と物性の関係についての効果的な学習につながる。今回は撮影のため最大4mm程の厚みに作成したため膨潤に時間を要したが、反応液をポリプロピレン板上に滴下して薄くレンズ状に重合させれば時間を短縮でき、レンズとしての働きを体感させる効果も期待できる。

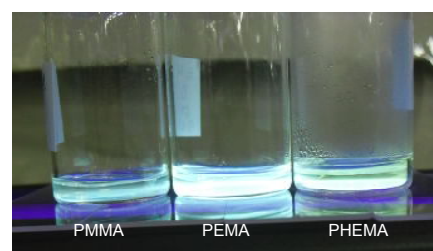


図3 BIPEを開始剤とした時の蛍光

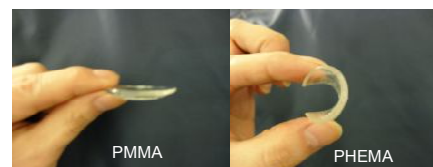


図4 水に浸漬した高分子

4. おわりに

重合開始剤として HCPK または BIPE を用いブラックライトを光源として光重合することで、過酸化剤など扱いに注意を要する試薬の使用や加熱無しで安全かつ簡単にメタクリル酸エステル樹脂を合成することができた。本法は従来法に比べ反応が穏やかで、光照射の停止により任意に反応を中断できることから、従来法では不可能であった反応熱の測定や重合過程の追跡も可能であり、高分子合成に関する実験教材として多くの利点を有する。

5. 参考文献・脚注

- [1] 臼井豊和, 化学と教育, 1990, 38, pp720
- [2] 山本孝二, 玉村弘之, 化学と教育, 1992, 40, pp236
- [3] 山本孝二, 玉村弘之, 化学と教育, 1992, 40, pp237
- [4] 長谷川正, 岡陽子, 臼井豊和, 川口健男, 化学と教育, 1992, 40, pp864
- [5] 長谷川正, 臼井豊和, 斎藤恵道, 化学と教育, 1994, 42, pp256
- [6] 遠藤剛 編, 高分子の合成(上), 講談社, 2010, pp23
- [7] 市村國宏, UV 硬化の基礎と実践, 米田出版, 2010, pp33
- [8] (株) ソート, 「光重合開始剤」HP, <http://www6.ocn.ne.jp/~sort/photo.htm>.

* 例えば、国際化学オリンピック実施要項では、いかなる場合もリスクフレーズ R45 (発がんの恐れ), R46 (突然変異の恐れ), R47 (出生異常の恐れ) 分類の試薬の使用を禁じている。