

〔原 著〕

重付加型シリコーンゴム印象材のゲル化機構

荒木 吉馬, 山根 由朗, 川島 功,
相良 昌宏, 遠藤 一彦, 大野 弘機,
川上 道夫*

東日本学園大学歯学部歯科理工学講座
東北大学歯学部歯科理工学講座*

(主任: 大野 弘機 教授)
*(主任: 川上 道夫 教授)

Gelation Mechanism of Polyaddition Type Silicone Impression Materials

Yoshima ARAKI, Yuro YAMANE, Isao KAWASHIMA,
Masahiro SAGARA, Kazuhiko ENDO, Hiroki OHNO,
and Michio KAWAKAMI*

Department of Dental Materials Science, School of Dentistry,
HIGASHI-NIPPON-GAKUEN UNIVERSITY

* Department of Dental Materials Science,
TOHOKU UNIVERSITY SCHOOL of DENTISTRY

(Chief: Prof. Hiroki OHNO)
*(Chief: Prof. Michio KAWAKAMI)

Abstract

The gelation mechanism of a polyaddition type impression material was investigated by calorimetric and dynamic viscoelasticity measurements during the gelation.

The relationship between the dynamic properties and the apparent extent of the reaction obtained by calorimetric measurements was not similar for materials mixed from different ratios of the base paste and the catalyst paste. The storage modulus of the sample with higher contents of silylidyne groups than vinyl groups rose more rapidly with the apparent extent of reaction, and the loss tangent lowered more rapidly. More excess of silylidyne, resulted in poorer elastic properties after gelation, attributed to unreacted species present in the material.

受付: 昭和62年4月30日

本論文の要旨は第40回歯科理工学会学術講演会(昭和56年5月16日)および東日本学園大学歯学会第4回学術大会(昭和61年2月15日)にて発表した

Then optimal ratio of silyldiyne groups to vinyl groups was about 1.2 to 1.0.

The gelation mechanism is a very complicated process which is related to the functionality and molecular weight of the polymers, mixing ratio, and the effect of the catalyst. The gel point of the material may be determined approximately by the extent of reaction according to Flory's gelation theory.

Key words : Polyaddition type silicone impression material, gelation mechanism, calorimetric measurement, dynamic viscoelasticities

緒 言

重付加型シリコーンゴム印象材は、白金系触媒によるビニル基とシリリジン基の室温における高い付加反応性と、シリコーンポリマーのもつ優れたゴム物性を活用した高性能な歯科精密印象材である。

既に本材料に対する理工学および臨床的試験成績が数多く報告されており、本材料のもつ諸性質はかなり明らかにされているが、印象材として最大の特性であるゲル化の機構を詳細に解明しようとする研究は見あたらない。

印象材のもつ諸性質のうち、力学的性質、ゲル化時間等は、ゲル化機構と密接な関連をもっており、印象操作を確実に行うためにはゲル化機構をよく理解しておく必要がある。またさらに材料を改良してゆく上で、ゲル化機構は分子設計の基礎となるものである。

ところで本材料のゲル化反応は、他のエラストマー印象材と同様、流動性をもつ線状ポリマーが化学反応によってゴム弾性をもつ三次元ポリマーへ変化してゆくいわゆる化学レオロジー的過程である。したがって、ゲル化機構を明らかにするには液状ポリマーの化学構造をもとにして、反応と物性変化の両面をとらえて、反応に伴うポリマー構造の変化を明らかにする必要がある。

このような観点から、前報¹⁾において、ポリサルファイドゴム印象材、ポリエーテルゴム印象

材および縮合型シリコーンゴム印象材について検討を行った結果、各材料のゲル化機構をかなり明確にすることができた。

そこで今回は、本印象材について前報¹⁾と同様な手法を用いて、同じく反応と物性変化の両面からゲル化機構を検討した。

実験材料と方法

実験に用いた材料は、市販の重付加型シリコーンゴム印象材（而至歯科工業社製、商品名“EXAFLEX”，レギュラータイプ，Batch No. EZ23, EZ25）である。本材料は内外の同種製品と同様²⁾ ビニルシリコーンポリマーと水素化シリコーンポリマーの混合物に無機質フィラー等を加えたベース・ペーストと、ビニルシリコーンポリマーに無機質フィラーと白金系触媒を加えたキャタリスト・ペーストの2つのペーストで構成されている。なお成分ポリマーの平均分子量および官能基の濃度等は既報²⁾のとおりである。

通法にて手練和した試料について、練和直後から約50分間、ゲル化反応熱の測定（装置：双子伝導型微少熱量計 CM-204D 型、熱量・速度同時測定器付、レスカ社製）と動的粘弾性の測定（装置：粘弾性スペクトロメータ、タイプ VES、岩本製作所製）を25°Cにて行った。ゲル化反応熱の測定方法、その測定データの処理方法および動的粘弾性の測定方法は、すべて前報¹⁾と同じである。

実験結果

Fig.1はキャタリスト・ペーストとベース・ペーストの混合比 (C/B) を変えた試料の反応熱測定結果である。縦軸は混合物中のベース・

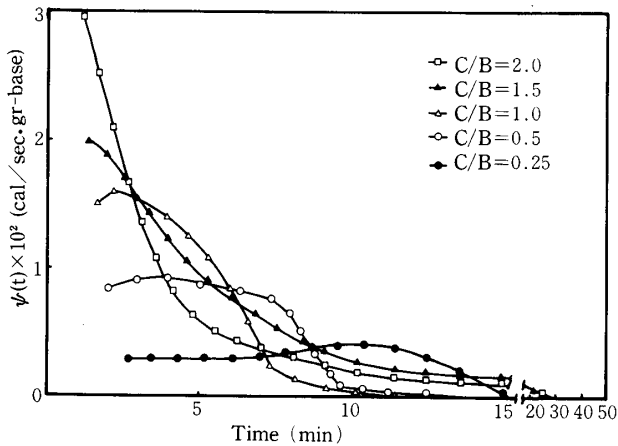


Fig.1 Exothermic rate of reaction, $\psi(t)$

ペースト 1 g 当り, 単位時間に発生した反応熱量, すなわち反応熱発生速度である。横軸は練和開始を起点とした時間である。明らかに, キャタリスト・ペーストの割合が多いものほど早くから激しく反応し, キャタリスト・ペーストが少なくなるにつれて, 反応のピークが長時間側にずれてくる。そして, ピークを過ぎた後は速やかに反応が停止するようになる。各曲線を積分して求めた全過程の反応熱量は, Fig.2にみられるように, キャタリスト・ペーストの割合が多くなるにつれて増大するが, C/B=1.5以上ではほぼ一定となる。

Fig.3は, 反応過程における動的粘弾性(貯蔵弾性率 G' , 動的粘性 η' および損失正接 $\tan\delta$) の変化を示したものである。ここで, G' はゴム弾性を示す分子網目の密度に対応する物理量であり, η' は粘性要素つまり網目を形成せず, 遊離端をもつ分子鎖の数およびその長さに概ね対応する物理量³⁾である。一方 $\tan\delta$ は, 特に明確な物理的意味はなく, 単に試料中の粘性要素と弾性要素の比であり, 弾性回復性の目安を示すも

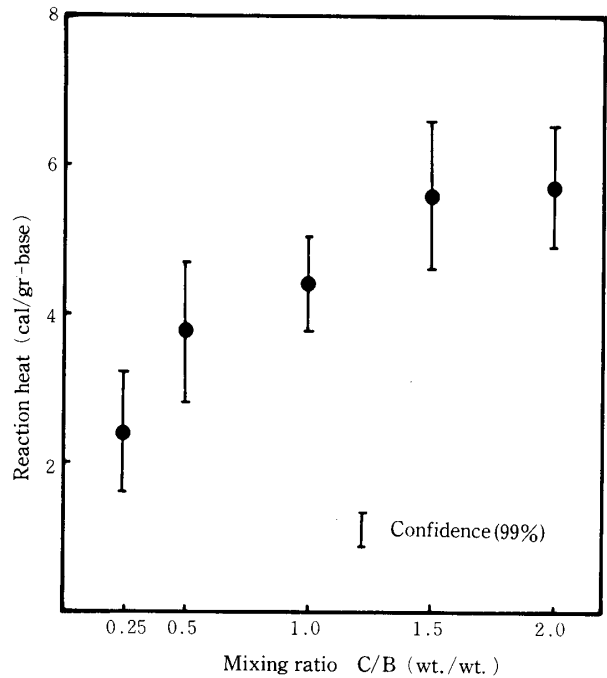


Fig.2 Reaction heat versus mixing ratio

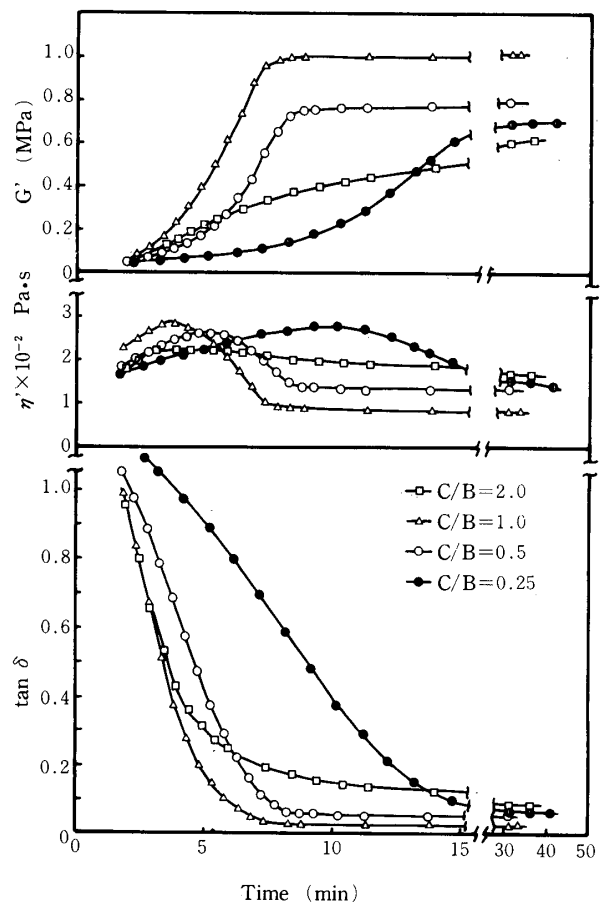


Fig.3 Dynamic Viscoelasticity during gelation

のである (理想弾性体; $\tan\delta=0$)。

これら動的性質の変化は、混合比によってそれぞれ特徴ある挙動を示している。カタリスト・ペーストを過剰に加えた $C/B=2.0$ (□) では、Fig.1にみられたように、反応は最も急速に進むにもかかわらず、 G' の上昇が比較的ゆるやかであり、ゲル化後における G' は4試料中最も低い値である。 η' は3~4分後にわずかなピークを示すのみであり、その後の減少がきわめて小さく、ゲル化後の値が最も高い。また $\tan\delta$ に関しては、練和直後からかなり急速に低下するが、数分後には低下傾向が緩慢となって、ゲル化後においても最も高い値のままである。

これに対し、両ペーストの等量混合物 (Δ ; メーカー指定の混合比) では、いずれの性質の変化からも、ゲル化が最も速やかに進み、かつゲル化後のゴム弾性状態が最も良好であることを示している。

これよりもカタリスト・ペーストの割合を少なくしてゆくと、 $C/B=0.5$ (○)では、等量混合物よりゲル化がやや遅れ、ゲル化後における G' は低くなり、 η' および $\tan\delta$ はいくらか高くなるが、ほぼ正常にゲル化する。しかし、 $C/B=0.25$ (●)では、反応熱の結果と同様、ゲル化がいちじるしく遅れるとともに、ゲル化後のゴム弾性状態がさらに低下する。

以上のような動的性質の変化と反応率との関係を見るため、前報¹⁾と同様に、熱量測定結果から算出した見掛けの反応率 P に対して、動的性質をプロットしたのが Fig.4である。つまり、練和開始後の時間 t までに発生した反応熱量を全過程で発生した反応熱量の最大量 (Fig.2の $C/B=2.0$ のときの反応熱量) で除した値をそのときの見掛けの反応率としたものである。この反応率は、ベース・ペースト 1 g 当たりの反応熱量をもとに算出したものであるから、ベース・ペースト中に含まれている水素シリコンのシリリジン基 (≡SiH) の反応率であるとみなす

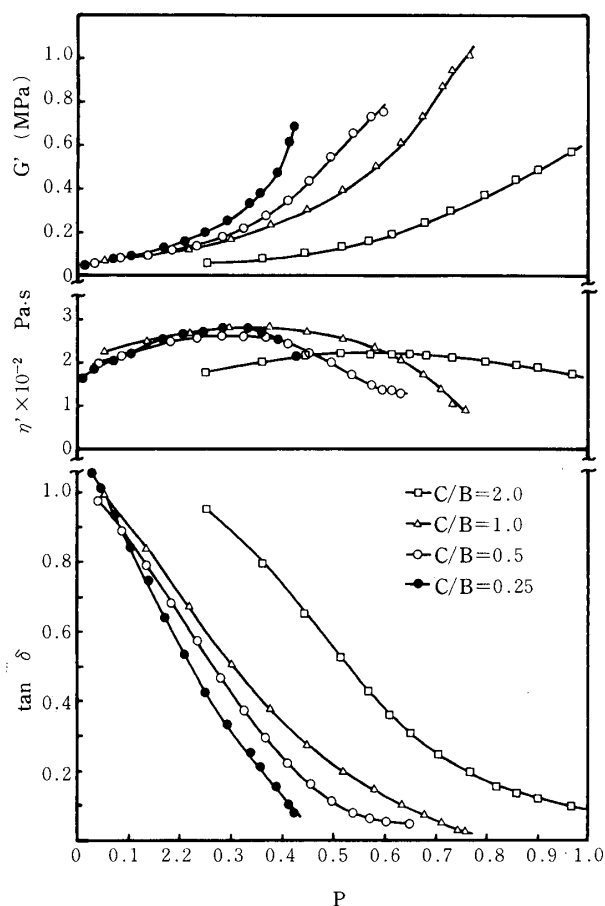


Fig.4 Dynamic properties and apparent extent of reaction

ことができる。

この反応率に対する動的性質の変化は、混合比によってそれぞれ異なった挙動を示している。 G' に関しては、カタリスト・ペーストの割合が多いものほど、反応率に対する G' の変化が小さい。つまり、反応が進んでも形成される分子網目の密度がそれほど増加しない。 η' のピーク位置、すなわち遊離端をもつ分子鎖が網目形成反応の進行によって減少しはじめるときの反応率も、カタリスト・ペーストの割合が多いものほど高反応率側にずれる。 $\tan\delta$ についても同様な結果である。

考 察

本印象材のゲル化は、官能基の種類および数が異なる異種分子間の網目形成反応によるもの

である。メーカーの指示によれば、実験に用いた材料は、通常、両ペーストを1対1に混合・練和して使用するものであるが、ここでは両官能基のモル比を変えたときの網目形成状態の変化をみるため、両ペーストの混合比を変えた試料について実験を行った。

先ず化学反応速度についてみると、反応熱測定結果 (Fig.1) が示すとおり、混合比によって大きく変化する。このビニル基とシリリジン基の付加反応に対する白金系触媒の作用機序は、現在なお明確ではないが、その種類および濃度によって反応速度が大きく異なることがこれまでもいくつか報告⁴⁻⁵⁾されている。今回の結果も、触媒の濃度効果がきわめて高いことを示すものである。裏をかえせば、本系印象材の反応速度は、製造に際し、触媒濃度を変えることにより、かなり自由に調節しうるものと考えられる。

ここで、前報²⁾の分析結果をもとに、混合物中のシリリジン基とビニル基のモル比を試算すると、 $C/B=0.25$ ではシリリジン基/ビニル基=2.1であり、ビニル基がすべて反応したとしてもシリリジン基の約50%は未反応のままである。 $C/B=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ とキャタリスト・ペーストの割合が増すにつれてモル比はそれぞれ1.7, 1.2, 1.0, 0.8と減少してゆき、 $C/B=1.5$ のときが両官能基の等モル混合状態である。

反応熱量の測定結果 (Fig.2) にみられるように、反応量がキャタリスト・ペーストの増加とともに多くなり、 $C/B=1.5$ 以上で頭打ちとなっているのは、当然のことながら、この化学量論的な関係によるものである。しかし、細谷⁶⁾によれば、水素化シリコンポリマー中のシリリジン基は、立体障害のため、すべてが同等な反応性をもつものではないと推定しており、ビニル基が等モル以上の試料においても、未反応のシリリジン基がいくらか残存しているものと思われる。したがって、今回用いた見掛けの反

応率は、最大反応量のときの反応率を100%であるとみなして算出したものであるから、シリリジン基全体に対する真の反応率は、これよりいくらか小さめであろう。

次に動的粘弾性の変化 (Fig.3) についてみると、 $C/B=1.0$ のゲル化が最も速く進み、かつゲル化後のゴム弾性状態が最も良好であるのに対し、混合比がこれよりどちらにずれてもゲル化が遅れ、かつゴム弾性状態が低下する。これは明らかに上記の反応速度の違いだけでは説明できない。つまり、異種分子間の反応によってゲル化する本試料は、両官能基のモル比によって、反応過程におけるポリマー構造が異なるためである。

その違いは、定性的ではあるが次のように説明できよう。すなわち、ビニルシリコンポリマーの官能基数を2、水素化シリコンポリマーの官能基数を3以上であると仮定し、フローリのゲル化理論⁷⁾を適用する。なお、官能基数に関するこれらの仮定は、これまでの官能基分析の結果^{2),8)}等から、ほぼ妥当なものと考えられる。

このゲル化理論において、ビニルシリコンポリマーの反応率を P_V 、水素化シリコンポリマーの反応率を P_H とすれば、分岐係数 β は

$$\beta = P_V \cdot P_H$$

で与えられる。水素化シリコンポリマーの官能基数を f (≥ 3) とおけば、 β の臨界値 $\beta_c = 1 / (f - 1)$ のとき、この試料は無限網目を形成してゲル化する。

また、試料中のビニル基の総数を N_V 、同じくシリリジン基の総数を N_H 、そしてその比を γ ($= N_H / N_V$) とすれば、 $N_V P_V = N_H P_H$ であるから

$$P_V / P_H = \gamma$$

したがって、ゲル化点では

$$\beta_c = P_H^2 \cdot \gamma = 1 / (f - 1)$$

すなわち、水素化シリコンポリマーの反応率が

$$P_H = \sqrt{1/\gamma (f-1)}$$

のときゲル化することになる。したがって、 γ が大きくなれば、言い換えれば、 C/B が小さくなれば水素化シリコンポリマーの反応率が低いときにこの試料はゲル化点に達することになる。つまり、シリリジン基が多いほど、同じ反応率における網目の密度が高いことを意味しており、これは官能基が異なる試料の反応率と動的性質との関係を表わした Fig.4と明らかに一致している。

このように、本印象材の網目形成は、フローリの理論のとおり、ビニル基に対してシリリジン基が過剰である方がより有効に進む。しかし、水素化シリコンポリマーもある程度の長さをもった分子であるから、シリリジン基が極端に多くなれば、水素化シリコン自身が多量の未反応シリリジン基をもったままの遊離末端鎖分子となる。その結果ゴム弾性を低下させることになる⁹⁾

勿論、これとは逆に、シリリジン基よりもビニル基の方がわずかでも過剰であれば、未反応ビニル基をもつ長い遊離末端鎖を生じることになるから、それだけ網目形成が不十分となり、ゲル化後におけるゴム弾性状態が著しく低下する。

これらのことから、本印象材の最適混合比 ($C/B=1.0$) は、両官能基のモル比からみればシリリジン基/ビニル基=1.2、つまりシリリジン基が約20%過剰なところにあるものと考えられる。ただし、この最適比率は、本材料の成分ポリマーについてのみ言えるものであり、成分ポリマーの官能基数、分子量等が変わればそれに応じて最適比率が決まるものである。

以上のように、本印象材のゲル化機構は、成分ポリマーの官能基数と両者の混合比および触媒濃度等が複雑に作用している機構であるが、

反応率とポリマー構造については、概ねフローリの理論が適用できることと、反応速度が触媒濃度によってかなり調節しうることから、さらに官能基数、分子量等を変えることによって種々な印象用途に向く本系印象材を分子設計することが可能であると考えられる。

結 論

市販の重付加型シリコンゴム印象材について、ゲル化反応過程における反応熱測定と動的粘弾性測定を同一条件下でそれぞれ行った結果、本材料のゲル化機構に関して以下の結論を得た。

1. 本材料の化学反応速度は、白金系触媒の濃度、つまりキャタリスト・ペーストの割合に強く依存している。
2. 反応熱測定から求めた見掛けの反応率と動的性質との関係は、混合比によって異なり、ペーストの割合が多いものほど、同じ反応率における G' は高く、 $\tan\delta$ は低い。しかし、過剰になりすぎると、未反応部分が多くなるため、最終的なゴム弾性状態は低下する。
3. 本材料のゲル化機構は、概ね2官能分子と多官能分子の反応に関するフローリのゲル化理論で説明することができる。

文 献

1. 荒木吉馬：エラストマー印象材の硬化反応に伴う動的粘弾性変化，歯材器，4 (1)；49-66，1985
2. 荒木吉馬，遠藤弥生，齊須睦子，吉田恵夫，細谷誠，大山一雄，堤裕二，西谷伸一，川上道夫：重付加型シリコンゴム印象材のポリマー構造と性質について，東北歯誌，5 (2)；103-113，1986
3. Bibbó, M.A. and Vallés, E.M.: Dynamic mechanical study of the curing reaction of a model silicone rudder, Relation between the loss component of the modulus and the molecular structure of the gel, Preprint for IUPAC 7 th Disc.conf. on polymer network; C50-1-C50-5, Karlovy, Sept., 1980
4. Speier, J.L., Webster, J. A. and Barnes, G.

- H. : The addition of silicon hydride to olefinic double bonds. Part II. The use of group VIII metal catalysts, J. Am. Chem. Soc., 79 : 974-979, 1957
5. Kojima, K. : Polyaddition reaction of diphenyl silane to difunctional unsaturated compounds. II., Bull. Chem. Soc. Japan, 33(10) ; 1400-1403, 1960
6. 細谷 誠 : 分子網目構造からみた重付加型シリコーンゴム印象材の力学的特性, 歯材器, 5 (6) : 827- 838, 1986
7. Flory, P. J. ; 岡 小天, 金丸 競共訳 : 高分子化学, 324, 丸善, 東京, 1967
8. 荒木吉馬, 細谷 誠, 川上道夫 : 重付加型シリコーンゴム印象材の分子網目構造と動的性質, 歯材器, 2(2) ; 244-252, 1983
6. 細谷 誠 : 分子網目構造からみた重付加型シリコーン