$$R_p = -\frac{d[A]}{dt} = k_p[P\cdot][A] \quad (6)$$

定常状態を仮定すると次の関係が得られる。

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{k_p}{k_t} \varphi_A I t \quad (7)$$

$[A]_0$ は 1:1 モノマー錯体の初期濃度で $[A]$ は t 時間後の濃度である。変形して

$$\frac{Y}{1-Y} = \frac{k_p \varphi_A}{k_t} I [A]_0 t \quad (8)$$

となる。ここに Y は生成ポリマーの分率である。

塊状共重合の場合、この式で図3の値を整理すると図10のようになり、この関係はほぼ満足されている。

一方、モノマー濃度と共重合速度との関係を示す図8を上式に

よって整理すると図11のようになり、この場合も直線関係が得られ上式を満足している。

これらの結果は、上述の仮定がほぼ満足されているとみてよいであろう^{※1}。溶液系では、重合速度に著しい加速効果が認められるが、これは、溶媒の放射線による分解に基づいた開始反応速度の増大と、モノマーの溶媒和との両方に基因するものと考えられる。

結論として、無水マレイン酸と α -メチルスチレンの液相における放射線共重合は、ラジカル機構で進み、モノマー混合組成の広い範囲にわたって、交互共重合体が得られることが判明した。

(昭和38年11月、高分子討論会にて講演(名古屋))

※1 一般的には2分子停止も無視できないと考えられるので、広い実験条件の範囲では、厳密には上述の関係は成立しない。

被照射ポリブテン-1 のラジカル種におよぼす微細構造の影響†

(昭和39年7月24日受理)

福田建二*・楠本直**・河野岩造*・高柳素夫***

試料のアイソタクチックポリブテン-1 は、その溶融物を室温で結晶化させた部分結晶化 S-1 と、ガラス温度以下に急冷して得た無定形物 S-2 の二つを用い、これを液体窒素温度で約 10^7 r の γ 線を照射したのち、ESR 測定を行なった。ESR スペクトルは -120°C 以下では6本構造を含むと思われる幅の広い形を示すが、温度を上げるとともに鋭くなり、 -70°C 以上では無定形試料には4本構造が、部分結晶試料には室温付近で8本構造が明らかになる。さらに、 -60°C 付近の S-1 のスペクトルから同温度での8本構造スペクトルを差し引いたものは S-2 の4本構造スペクトルに等しくなることから、4本構造が両試料の無定形部分に共通であり、8本構造は部分結晶化試料の結晶領域に特有のものであることが証明された。また、これら4本および8本構造を示すラジカルは、それぞれ3個および7個のプロトンとの同等な相互作用を持つものであり、照射による発生ガスの質量スペクトル、照射前後の極限粘度の変化などから考え合わせると、4本構造を示すラジカル種は主鎖の切断により生じたもので、結晶領域中ではプロトンの移動によって4本構造から8本構造に変わったものと推論した。

1 緒言

近年、ESR 法による高分子固体の研究結果がしばしば報告されている。そのなかで、放射線化学の一環としての γ 線などの放射線による生成ラジカルの同定あるいはラジカル重合過程におけるラジルの挙動のほかに、ラジカルとそれを囲むふんい気(ここでは高分子固体の微細構造を意味する)の影響を、ラジカルの反応性と結びつけて究明することが行なわれている¹⁾。著者らは、この問題をより合理的に解明するため、試料としては物理的処理によって容易にその微細構造を変え得るポリ- α -オレフィン類のうちから、アイソタクチックポリブテン-1 を選定した。この物質の物性については、Woodward らの核磁気共鳴²⁾ および粘弾性測定³⁾、また著者らの粘弾性測定⁴⁾ その他⁵⁾ がある。結晶構造につ

いては、結晶化の方法により三つの結晶変態を取ることが Natta らによって報告されている⁶⁾が、ESR 測定に関しては、ポリプロピレン^{7,8,9)}を除いて、他のポリ- α -オレフィン類とともにほとんど報告が見られないようである。

著者らがここに用いたアイソタクチックポリブテン-1 は、適当な物理的処理により、ほぼ完全な無定形物ともっとも安定した結晶構造をもつ部分結晶化物が得られ、無定形物からの ESR スペクトルを部分結晶化物から得られたスペクトルより差し引けば、結晶領域に由来する分を分離することが可能である。したがって結晶、無定形両域における分子の環境がラジカルの挙動におよぼす影響を分離して観測することが可能となろう。

2 実験方法

2.1 試料の調製

アイソタクチックポリブテン-1, Petro-tex (Petro-tex 社製

† 本報告を「ポリオレフィンの磁気共鳴に関する研究(第1報)」とする。

* 九州大学教養部物理学教室：福岡市大坪町。

** 九州大学工学部原子核工学教室：福岡市箱崎町。

*** 九州大学工学部応用化学教室：福岡市箱崎町。

1) 大西, 池田, 仁田, 高分子 10, 615 (1961)。

2) A. E. Woodward, A. Odajima, R. A. Wall, *J. Chem. Phys.* 65, 1384 (1961)。

3) A. E. Woodward, J. A. Sawyer, R. A. Wall, *J. Polymer Sci.* 50, 117 (1961)。

4) H. Yasuda, M. Takayanagi, *RPPPJ.* 7, 245 (1964)。

5) J. Boor, J. C. Mitchell, *J. Polymer Sci.* 52, 59 (1963)。

6) G. Natta, *Makromol. Chem.* 65, 139 (1963)。

7) D. Libby, M. G. Ormerod, A. Charlesby, *Polymer* 1, 212 (1960)。

8) S. Ohnishi, Y. Ikeda, M. Kashiwagi, I. Nitta, *Polymer* 1, 212 (1960)。

9) 大西, 柏木, 池田, 仁田, 同位体と放射線 1, 210(1958)。

品)を 160°C で 10 分間溶融状態に保ち、これを厚さ約 3 mm の板状にプレス成形後、室温で 1 週間以上放置して結晶化させた部分結晶化試料 (以下 S-1 と略記する) と、これを適当な大きさに切断後再び溶融したものを液体窒素中に急冷して、透明な無定形試料 (以下 S-2 と略記する) を作成した。

Natta らによれば、アイソタックチックポリブテン-1 は、3 種の結晶変態 (Modification I, II, III) を持っている。溶融物からの結晶化、あるいは高温における溶媒蒸発による結晶化過程を経たものは Mod. II であり、これを室温に放置すると Mod. I に変わる。Mod. III はキシレンなどの希薄溶液から析出したものに認められる。著者らが作成した試料 S-1 は、その作成条件から Mod. I に相当する。図 1 には 90°C で溶媒蒸発 (キシレン使用) して得たフィルムを室温で放置した場合の赤外吸収スペクトルの経時変化を示す。各結晶変態に特有の吸収帯のうちから代表的な

図 1 ポリブテン-1 皮膜の赤外吸収スペクトル

(1): Mod. II, 0 hr, (2): Mod. I, II, 5 hr, (3): Mod. I, 24 hr

例を示せば、Mod. I には 925, 853, 816 cm⁻¹, Mod. II には 907 cm⁻¹ (図中矢印) などがあり、図 1 では放置時間の経過とともに Mod. II に特有の吸収帯が減じる一方、Mod. I に特有の吸収帯が現われ、24 時間後には Mod. I に基づく吸収帯のみが見られる。また、S-1 の密度は浮沈法で 0.9116 g/ml であり、この値より算出した結晶化度は 54% である (ただし $\rho_c = 0.95$ g/ml, $\rho_a = 0.86$ g/ml)。ESR 用の試料は、これを試料空洞そう入部の外径 3 mm の硬質ガラス管に入れ、 10^{-4} mmHg 以上の真空中に排気後溶封した。S-2 は排気溶封などの操作中に結晶化を起こさないよう、ガラス温度以下に保つ注意が必要で、常に -30°C 以下に保った。質量スペクトル用の試料は、ブレークシールを付けた硬質ガラス管内にそれぞれ S-1, S-2 を排気封入したものを用いた。

2.2 γ 線照射

線源には ^{60}Co (3000 curie) を用い、 4×10^5 r/hr の線量率で 3

$\times 10^7$ r の照射を液体窒素中で行なった。

2.3 ESR その他の測定

ESR 測定には日立 MPU 型磁気共鳴分析計を用いた。試料は試料空洞を貫く石英二重管内にそう入し、その温度は二重管内を流れる窒素ガスを温度調節することによって、 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内の精度に保った。 γ 線照射によって封管内に発生したガスを検出するために質量分析を行なった。試料中のラジカルを反応消失させるため、この場合測定前に 100°C で 1 時間の熱処理を行なっている。分子量に対する照射の影響を知るために、極限粘度を S-1 の照射前後について測定した。測定温度は 40°C、溶媒は *n*-ヘプタンを用いた。

3 実験結果

3.1 ESR スペクトルの温度変化

図 2 には、S-1 を低温から高温へ昇温して得られた ESR スペクトルの温度変化を示す。スペクトルは低温より -120°C に至るまではぼやけた 6 本構造を含む形を保っているが、それ以上の温

図 2 S-1 の ESR スペクトル温度変化

図 3 S-1 の ESR スペクトル (8 本構造) 温度変化

10) G. Natta, *Makromol. Chem.* 35, 94 (1960).

11) 西岡, 高分子化学 19, 667 (1962).

図4 S-2 の ESR スペクトル温度変化

度域でだいに鋭さを増して行き、さらに -70°C 以上では図形に著しい変化が現われる。すなわち、昇温に伴って 8 本構造が出現し、室温に至ってきわめて明りょうになる。図 3 は、室温で得られた 8 本構造をもつ試料の温度を変えた場合のスペクトルの温度変化で、図 2 の変化が非可逆であるのに対し、室温以下では可逆的であり、 -70°C 付近から図形が変化しているが、室温以上の変化は 8 本構造の強度が減少するのみで、 70°C でスペクトルが消失する。図 4 は S-2 についてのスペクトルの温度変化で、S-1 に比較してさらにぼやけた図形が観測される。この場合、 -120°C 付近で 6 本構造を含み、温度上昇に伴ってその形が鋭くなることは、S-1 の場合と同じであるが、 -70°C 付近から現われるスペクトルの形の変化は、S-1 に見られた 8 本構造の出現ではなく、4 本構造のそれである。この 4 本構造は -20°C で消失する。

3.2 γ 線照射による発生ガス

図 5 には γ 線照射による S-1 の発生ガスの水素を除いた質量スペクトル図を示す。これを炭化水素の標準スペクトル¹²⁾と比較

図5 γ 線照射による S-1 からの発生ガスマススペクトル

することにより定性的にメタンの存在が知れる。

3.3 γ 線照射による極限粘度の変化

図 6 に γ 線照射による S-1 について測定した極限粘度を示す。これによれば、 γ 線照射により極限粘度は照射前の 1/2 程度に低下しているのが認められる。

図6 γ 線照射前後における S-1 の比粘度

—○—：未照射 —●—：照射後

4 考 察

4.1 試料の微細構造と Hyperfine structure (hfs)

S-1 および S-2 が -70°C 以上の温度域で、スペクトルの形を著しく変え、それぞれの試料に特有な 8 本および 4 本構造を示すことは 3.1 に述べた。ここで、S-2 が無定形領域のみの単一相であり、S-1 が部分結晶化物であることを考えれば、室温で明りょうとなる S-1 の 8 本構造は、結晶領域中のラジカルが寄与するものと考えられよう。このことは、図 4 において S-2 のス

図7 S-1 の結晶、無定形領域におけるラジカル分離

実線 1：S-1 のスペクトル (図 2)

破線 2：S-1 の 8 本構造スペクトル (図 3)

破線 3：S-1 のスペクトルから 8 本構造スペクトルを差し引いたもの

実線 4：S-2 の 4 本構造スペクトル (図 4)

12) 荒木, “質量分析法” 東京化学同人 (1962) 付表 3.

ペクトルは、S-1 の 8 本構造が明りょうとなる室温付近ではすでに消失していることから理解される。また図 7 は、両試料のスペクトルがその形を変える温度域の -62°C では、S-1 の結晶領域にのみ 8 本構造が存在することを証拠立てるもので、図 2 の ESR スペクトル系列中、 -60°C 付近のものから、図 3 の同温度付近における 8 本構造スペクトルを差し引いたものは、図 4 から得られる S-2 の 4 本構造スペクトルに一致することを示している。しかしながら、同じような差し引きは、スペクトル形の変化が起こり始める -70°C 以下の温度域では成り立たず、したがって、8 本構造は -70°C 以上の温度域でラジカル種の変化により発生するものと推定される。

4.2 ラジカルの不對電子とプロトンとの相互作用

1 個のラジカルとプロトン n 個との磁気相互作用の結果は、核スピン $I=1/2$ で各プロトン毎に量子化は $m_I=\pm 1/2$ の 2 方向に行なわれるので、吸収線は 2^n 本になるが、 n 個が同等な相互作用をもつ場合には、そのうち同じ位置に現われるものがあるため、 $1:n:\cdots:nC_R:\cdots:n:1$ の強度比をもつ $n+1$ 本の吸収線になって観測される。いま、S-1 の 8 本構造スペクトルを考えると図 8 のように三つの場合が可能である。すなわち、図中 (A) はまず 3 個の近接プロトンによる同等な相互作用によって大きくわかれた 4 本の吸収線を生じ、さらにそれが離れた 1 個のプロトンによって小さく分けられて 8 本になった場合の吸収強度比を示している。また (B) は、1 個の近接プロトンにより大きくわかれた 2 本の吸収線が現われ、さらにそれが 3 個の同等な相互作用をもつプロトンによって 8 本の吸収線を生じた場合、最後に (C) は、7 個のプロトンとの同等な相互作用により、8 本の吸収線を生じた場合である。S-1 から得られた本構造が (A)、(B) の場合に当てはまらないことは、その積分曲線 (吸収曲線) がこれらの強度比をもつ図形からかけ離れていることから知れる。図 9 は、図 8 の (C) の場合について吸収線の形を仮定して

図 8

図 9 8 本構造スペクトルの吸収曲線
: 理論曲線 (ガウス), ---: 理論曲線 (ローレンツ), —: 実測

図 10 4 本構造スペクトルの吸収曲線
 ---: 理論曲線 (ガウス), —: 実測

行なった吸収曲線の理論計算値と実測値との比較をしたもので、実測値は Lorentz 型と Gauss 型の間位置し、仮定とよい一致を見せている。図 10 は同じような計算を S-2 の 4 本構造について Gauss 型を仮定して行なったもので、3 個のプロトンとの同等な相互作用という仮定を満足している。

4.3 ラジカル生成の機構

γ 線照射により直接生じるラジカルの種類は、本質的に高分子の化学構造によって異なることはあっても、その微細構造の影響を受けることは考えにくい。また、4.2 に示した 8 本構造スペクトルの 7 個のプロトンとの同等な相互作用は、ポリブテン-1 の化学構造から直接にはでてこないで、なんらかの原因によって、すでに存在していたラジカルがそのふんい気の影響を受けて形を変えた結果であると考えられる。図 11 は、これらラジカルの消長を図式化したもので、図中 (A) の変化は、 γ 線照射によって生じたラジカルに (I)、(II) 二つの極限構造式が取られた場合であって、7 個のプロトンが不對電子と同等の相互作用を持つとすれば、(I)、(II) の構造の共鳴によって 8 本構造を取ることが考えられるが、アリルアルコール¹³⁾やポリエチレン¹⁴⁾の例のように

- 13) M. Fujimoto, D. J. E. Ingram, *Trans. Faraday Soc.* 54, 1304 (1958).
- 14) H. Kashiwabara, *J. Phys. Soc. Japan* 16, 2494 (1961).

図 11 各種ラジカルの生成機構

アリル基の中央の炭素につくプロトンの相互作用は他のものと比べて小さいと考えられるので、このような解釈は適当でない。そのうえ (I), (II) の構造が結晶領域に存在すると考えることは、極限構造式の conformation からいって無理があるように思われるし、もし存在を許すとすれば、無定形領域には存在し得ないという理由も見出しにくい。(B) の変化は、 γ 線によって主鎖の切断が起こった場合を考えている。一般に線状高分子の化学構造に及ぼす放射線の効果は、発生したラジカルの反応に従って生じる構造変化の様式により、架橋型もしくは切断型（またはその混合型）に分けられており、ポリブテン-1 は室内照射の場合、架橋切断の比をほぼ同じくする混合型であることが知られている¹⁵⁾。図 7 に示した照射による極限粘度の低下は、低温照射を行なった著者らの実験においても主鎖の切断がかなり起こっていることを予想させる。この場合、必然的に生じるのが (III), (IV) で示されるような 6 本構造および 4 本構造をもつラジカルであり、低温では両者が混在して観測されているのであろう。しかしながら、低温での図形はかなりぼやけており、6 本構造と 4 本構造の分離は困難である。図 2 に見られる hfs は、その間隔が約 29 gauss であるが、これはポリエチレンのアルキル型ラジカル¹⁶⁾ $\text{---CH}_2\text{---}\dot{\text{C}}\text{H---CH}_2\text{---}$ が 6 本構造として観測された場合の間隔とほぼ一致するの

で、図 11 の (III) に示される 6 本構造を生じるラジカル種存在の支持となる。このラジカルは、温度の上昇に伴って 4 本構造より先に消失するものと思われる。残った 4 本構造は、結晶領域中では (C) の過程に従ってプロトンの移動が起こり、8 本構造を生じるラジカル (V) が出現すると考えられる。(D) の過程は、質量スペクトルに認められたメタンが分子鎖の末端メチル基ではなく、側鎖のメチル基の切断により発生したものであると仮定した場合であり、このときには主鎖切断の場合と異なって 6 本構造の出現はないが、4 本構造 (VI) から 8 本構造 (VII) に移行する機構 (E) は同じである。(V), (VII) の 8 本構造については、ESR スペクトルから得られる情報に関する限り、過程の別を問わず同じスペクトルを与えるはずである。しかし、6 本構造が存在していること、また側鎖の熱運動は NMR²⁾ において -200°C 、また粘弾性測定^{3,17)} において -130°C 付近から認められていることなどから、 -60°C に至ってもラジカルが側鎖に保有されていると考えることは困難で、やはり主鎖の切断による機構が支配的であると考える方がよい。8 本構造を図中 (V), (VII) のラジカル種に同定することについては、その hfs の間隔が Ohnishi ら⁹⁾ のポリプロピレンについて報告された 33 gauss と一致することからも支持されよう。最後に、結晶領域中でのみ (C), (E) の過程でプロトンの移動が起こるということの説明は、推測の域を出ないが、与えられた熱エネルギーが無定形領域では分子全体の熱振動の形で分散され、その運動に伴ってラジカルは反応消失するのに対し、分子運動が結晶格子内で抑制されている結晶領域では、ラジカルの反応のひん度が減じ、熱エネルギーはより安定な 8 本構造へのプロトンの移動に集約されるのではないかと考えられる。

以上、著者らは高分子固体中に捕えられたラジカルが、その微細構造と関連して変化することがあるという実験事実を報告したが、これは、組織中の分子運動とも密接な関係をもっていることが当然予想されるので、その方面について核磁気共鳴法の併用による実験を進めていることを付言する。

(第 13 回高分子学会年次大会発表)

本研究は昭和 37 年度文部省機関研究の一部であり、文部省当局および質量スペクトルに便宜を与えられた九州大学理学部地質学教室山口 勝博士に深く感謝する。

15) 荒牧, 植村, 高柳, 昭和 39 年 4 月, 日本化学会第 17 年会.

16) E. J. Lawton, J. S. Balwit, R. S. Powell, *J. Chem. Phys.* 33, 395 (1960).

17) M. Takayanagi, *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.* 23, 88 (1963).