4.3 の場合と全く同じ条件および操作法で反応させた。カセイソーダ粒管の重量増加は 2.0 g、トラップ中の捕捉留分は 15.5 g で、気-液クロマトグラフィーにより、アセトアルデヒド、アセトン、*i*-ブタノール、DTBP の混合物であることを確認した。一方反応液はそのまま蒸留し、低沸点留分のアセトン、*i*-ブタノールはトラップ中のものと合一した。高沸点留分は減圧蒸留により 75 g (74%) の原料エステルを回収したあと、*N'*、*V'* を蒸留で分離した (データは表 2 参照)。蒸留残渣 14.5 g はベンゼンに溶かしてから石油エーテルにて再沈殿精製し、分子量 658 (ベンゼン溶液の氷点降下法による) のものを 6 g 得た。なお *N'* の標品を次の方法で合成し、IR で同定を行なった。

a, β -ジアセチル- α -メチルイソバレリアン酸エチル (*IV'*): 26 g (0.2 mol) のアセト酢酸エチルより、*N* の標品合成と同様な操作法で α -メチルアセト酢酸エチルを合成した。収量 17 g (60%)、

表 3 元素分析値 (カッコ内は計算値)

II の 2,4-D	C 46.32(45.57),	H 4.45(3.82),	N 23.63(23.62)
III	C 58.47(58.05),	H 8.08(7.58)	
III の 2,4-D	C 46.91(46.15),	H 4.46(4.06),	N 20.73(20.51)
<i>IV</i>	C 60.84(61.66),	H 8.91(8.47)	
<i>IV</i> の 2,4-D	C 47.29(48.08),	H 4.49(4.56),	N 20.02(19.51)
<i>V</i>	C 60.58(60.31),	H 8.10(8.44)	
<i>N'</i>	C 63.15(63.13),	H 9.10(8.83)	
<i>N'</i> の 2,4-D	C 49.11(48.98),	H 4.96(4.80),	N 18.98(19.04)
<i>V'</i>	C 62.15(62.00),	H 8.87(9.10)	

bp 91.5~92.0°C/34 mmHg。つぎにこれを 4.3 g (0.03 mol) としそのナトリウム塩を調製してから 5 g (0.03 mol) のアセチルイソプロピルブロミドを加え、反応させてから蒸留により *N'* を 0.3 g (5%) 得た。bp 92~93°C/2 mmHg。

(1964 年 10 月 19 日、第 15 回有機反応機構討論会講演)

アイソタクチックポリブテン-1 の結晶変態と捕捉ラジカルの挙動†

(昭和 40 年 1 月 16 日 受理)

楠本 直*・福田建二**・河野岩造**・高柳素夫***

アイソタクチックポリブテン-1 の溶融結晶化試料 2 種 (Natta¹⁾) の結晶変態, Mod. I および Mod. II, 溶液結晶化試料 (Mod. III) および急冷試料 (ほぼ無定形) について -196°C 真空中で γ 線を照射したのち ESR 測定を行なった。ラジカルの反応性と分子運動との関連を調べるため、NMR および動的粘弾性の測定も同時に行なった。-120°C 以下の ESR スペクトルはすべてぼやけた 6 本構造を含んでいるが、-70°C 以上では 8 重項スペクトルを示す Mod. I, II のグループと、4 重項スペクトルを示す Mod. III および無定形試料のグループに分かれる。一方、-196°C から順次昇温したときのラジカル量の変化を測定すると、各温度でラジカルの比残存量は常に Mod. I > Mod. III > 無定形の順であった。ラジカルの減少は -120°C 付近からゆっくり始まり、-50°C から -30°C 付近で急になり、無定形試料では -20°C、Mod. III の試料では -10°C 付近でラジカルが消滅する。Mod. I の試料は 70°C 付近で、8 重項を示すラジカルが消滅する。

Mod. I および無定形試料では、-35°C のガラス転移温度と -80°C とに非晶領域の局所的な分子運動に基づく NMR 吸収線幅の狭化があり、さらに -180°C 以下に側鎖の運動に基づく狭化が認められた。粘弾性測定の結果にもこれらの狭化に対応する分散領域を認めた。ガラス転移温度での分子運動はラジカルの急速な消滅を招く。一方、ガラス転移温度以下の領域では、局所的な分子運動はラジカルの消滅に直接関係しないと推論した。

1 緒 言

アイソタクチックポリブテン-1 は、他のいくつかのポリ α -オレフィン類にも見られると同様にその側鎖の配位、あるいは分子鎖ラセンの方向性などに基づくと思われる三つの結晶変態¹⁾を持っている。これらの結晶変態は、その物性を種々の面から比較検討するときには、一面において結晶構造と分子鎖の熱運動性、さらにいかにいけば分子間相互作用に関する知見を得るために有用な材料となるだろう。著者らは、すでにアイソタクチックポリブテン-1 の最も安定な結晶変態¹⁾ (Modification I) と無定形物と

について、 γ 線照射したときに捕捉されるラジカル種が熱処理によってそれぞれ全く異なったものに変るという ESR の観測結果を報告した²⁾。ここではさらに溶解物を高温で結晶化して得られる準安定な結晶変態 (Modification II), および溶液から結晶化して得られる結晶変態 (Modification III) について検討を加えた結果を報告する。この際、ラジカルの反応性は分子鎖の熱運動とも密接な関係を持っていることから、ブロードライン NMR と動的粘弾性を測定し、ラジカル挙動を分子運動性の面からも併せて検討することにした。

2 実験方法

2.1 試料

試料 (a) および (d) は (Petro-tex, Petro-tex 社製アイソタクチックポリブテン-1) からすでに報告した方法²⁾ により作成したもので、(a) は最も安定した結晶変態 (Mod. I) を含む部分結晶化試料、(d) はほぼ無定形と見なされる急冷試料である。

2) 福田, 楠本, 河野, 高柳, 工化 67, 2163 (1963).

† 本報告を「ポリオレフィンの磁気共鳴に関する研究 (第 2 報)」とする。

* Naoshi KUSUMOTO 九州大学工学部原子核工学教室: 福岡市箱崎町。

** Kenzi HUKUDA, Iwazo KAWANO 九州大学 教養部物理学教室: 福岡市大坪町。

*** Motowo TAKAYANAGI 九州大学工学部 応用化学教室: 福岡市箱崎町。

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

試料(b)は、適当な大きさに切断した成形物を溶融したのち100°Cで放置結晶化させたものである。融点以下での Mod. II から I への転移は室温付近が最も早い³⁾が、100°Cで結晶化した直後は転移速度が遅いため Mod. II のみが生じている²⁾。(c)試料はエーテル抽出残分の0.5%デカリン溶液を室温に放置して結晶化させて作成した。この結晶構造は、Mod. III に相当する。以上の試料の特性をまとめると表1のようになる。

(c)試料は制限視野電子線回折により単結晶集合体であることが確かめられた⁶⁾。

2.2 ESR 測定

日立, MPU-3 型磁気共鳴分析計を用いた。本器は X-ban⁴⁾ 100 kc 変調を用いている。試料は、10⁻⁴ mmHg 以下に排気した後、試料空洞挿入部の外径が 3 mm の硬質ガラス管中に封入した。試料(b)は室温では Mod. I への固相転移速度が早いいため注意が必要で、排気操作中は 100°C に保った。試料の排気封入後、液体窒素中でγ線照射を行なった。線源には、⁶⁰Co を用い、4×10⁷ r/hr の線量率で約 3×10⁷ r の照射を行なった。ESR 測定には測定中試料温度を変えて、ESR スペクトルの形の変化を観測する場合と、試料を一定時間熱処理したときのスペクトル強度(ラジカル濃度)の減少を測定する場合とがある。スペクトル形の変化の測定は、前報²⁾と同じ試料温度可変装置を用いて行なった。スペクトル強度は、それぞれの試料を低温から順に始めて適当な熱処理温度で3分間ずつ熱処理したのち常に -196°C で測定した。この場合液体窒素を満たした石英デュワーびん内には、試料へできるだけ近い位置にテフロン製の円柱内に入れた Mn²⁺※1 が標準試料として置いてある。

2.3 ブロードライン NMR の測定

日立 MPU-3 型磁気共鳴分析計を用いた。本器は分光器の一部、および電磁石が ESR 測定の場合と共通になっており、ブリッジ交換等の若干の手続きによって、ESR 測定から NMR 測定に切り換えることができる。NMR 検出はブリッジを用い、試料を入れる線輪は液体窒素あるいはドライアイスのような寒剤を使用するクライオスタットの一端に内装されている。これにより試料温度を -190°C 付近から +60°C 付近まで ±1°C の精度で保った。

2.4 動的粘弾性の測定

動的粘弾性の測定には東洋測器社製直読式粘弾性測定器(バイプロン)を用いた。周波数は 100 c/s である。

3 実験結果

3.1 ESR スペクトルの温度変化

図1は、試料(b)の ESR スペクトルの温度変化である。-120°C 以下の低温度では、ぼやけた 6 本構造を含むと思われる図形を示しているが、-120°C 付近からやや形が変化し始める。-70°C 以上ではその変化は顕著で、温度の上昇に伴って 8 本構造が

支配的になり、室温ではほぼ 8 本構造のみとなる。図2には、試料(c)の ESR スペクトルの温度変化を示す。-120°C 以下の低温においては、(b)試料と同じくぼやけた 6 本構造を示しているが、その温度以下からやや図形に変化が現われ、-70°C 以上ではこれが著しくなる。しかしながら、(b)試料については 8 本構造が現われたのに対し、(c)試料では 4 本構造となる。この4

図1 ESR スペクトルの温度変化
(b) 試料

図2 ESR スペクトルの温度変化
(c) 試料

3) J. Boor, Jr., *J. Polymer. Sci.* A 1, 59 (1963).

4) G. Natta, *Nuovo Cimento*, 15, Suppl. 52 (1960).

5) A. Turner, *J. Polymer Sci.* B 1, 456 (1963).

6) 安田, 高柳, 未発表.

※1 ZnS : 0.0001 Mn²⁺.

記号	結晶変態	結晶構造	ラセン構造	結晶密度 (g/ml)	NMR 広幅成分 (%)	微細構造	融点 (°C)
a	I	六方 ⁴⁾ $a=b=17.70 \text{ \AA}$ $c=20.6$	3 ₁	0.95	47	部分結晶化	136 ¹⁾
b	II*	正方 ⁵⁾ $a=b=14.85$ $c=20.6$	11 ₃	0.90	—	部分結晶化	126 ¹⁾
c	III	正方 ⁶⁾ $a=b=14.68$ $c=12.61$	—	0.96	66	単結晶集合	95 ¹⁾
d	—	—	—	(0.856)**	—	無定形	-35***

* Natta, Atti, Accad Naz Lincei. 19, 404 (1955) によれば $a=b=7.49 \text{ \AA}$, $c=6.85 \text{ \AA}$ の正方晶系である。

** 非結晶部分の密度

*** NMR によるガラス転移温度

本構造はそのままの形を保って温度の上昇とともに減衰し、0°C 付近で消滅する。

3.2 ESR スペクトル強度の熱処理による変化

図3には (a), (c) および (d) 試料についての ESR スペクトル強度の温度変化を示す。いずれの試料にもそれぞれ特徴のある減衰領域が認められるが、全温度域を通じて最も減衰が早いのは (d) 試料、次いで、(c), (a) の順である。低温においては、いずれの試料にも -120°C 付近よりスペクトル強度のゆるやかな減衰が始まっており、(d) 試料では -50°C 付近から更に急激な減衰領域が見られる。-50°C 以上で (a) および (c) 試料にも同様に急速な減衰領域が見られるが、これに至る前に中間的な領域が、(a) 試料においては -50°C から -20°C 付近に、(c) 試料においては -60°C から -30°C 付近に認められる。(a) 試料にはさらに 70°C 付近に減衰領域が認められる。

図3 ESR スペクトル強度の熱処理による変化

○: (a) 試料, ◐: (c) 試料, ●: (d) 試料

3.3 NMR 線幅の変化

図4に NMR 線幅の温度変化を示す。いずれの試料にも -180°C 以下で大きな線幅の狭化が起こっているのが見られるが、(c) 試料は他の二つよりもその程度が小さい。また (a) および (b) 試料には -80°C 付近より始まる小さな狭化が見られるが、その程度は (a) 試料よりも (d) 試料において著しい。さらに -35°C 付近より、(a) および (d) 試料には大きな狭化が始まっているが、(c) 試料にはこれが見られず、より高温の -10°C 付近から狭化が起こっている。全体的に比較すると (d) 試料の線幅の変化は (a) 試料のそれとほぼ同じであるが、低温側に変化が移行しているのに対し、(c) 試料では低温より高温に至るまで線幅は広くまた変化が小さい。

図4 NMR 線幅の変化

○: (a) 試料, ◐: (c) 試料, ●: (d) 試料

図5 動的損失の温度変化

○: (a) 試料, ◐: (c) 試料

3.4 動的損失

図5に (a) および (c) 試料についての動的損失の温度変化を示す。(a) 試料において 0°C 付近に見られる大きな分散の損失の山は (c) 試料に見られないが、さらに特徴的なことは -150°C 付近に見られる損失の山もまた (a) 試料より小さいことである。また両者を比較することによって -60°C 付近にも極めて小さい分散が見出される。

4 考 察

4.1 試料の結晶構造と ESR スペクトルの超微細構造 (hyper-fine structure, hfs)

試料 (b) および (c) の -120°C 以下の低温における ESR スペクトルはいずれもぼやけた 6 本構造を含むが、これを (a) および (d) 試料のスペクトルと比較すると、各試料間には線幅の広がりや若干の差異があるもののほとんど同じ図形であることがわかる。比較のため -155°C 付近のスペクトルを図6に示す。これは Loy⁷⁾ の Mod. I についての測定結果とも一致している。更に温度を上げた場合、すでに著者らが報告²⁾ したように、

図6 -155°C 付近における ESR スペクトル

— はそれぞれ 50 gauss

7) B. R., Loy, *J. Polymer Sci. A* 1, 2251 (1961).

図7 ESR スペクトルの温度変化 (a) 試料

(a) 試料には -70°C 付近から結晶領域中に 8 重項スペクトルが出現する。その過程を比較のため図 7 に示すが、図 1 と比較して、スペクトルの温度変化の様子は (a) 試料のそれとほとんど変わらないことがわかる。8 本構造スペクトルは (a) 試料の場合と同じく結晶領域中に含まれていることは明らかであるが、その hfs 分離幅も約 24 gauss で等しい。ただ、(b) 試料からのスペクトルにはわずかに複雑な構造が含まれている。図 2 に示した (c) 試料のスペクトルの温度変化が、すでに報告²⁾した (d) 試料のスペクトルと似ていることはさらに興味ある事実である。比較のためこれを図 8 に示す。やはり (a) 試料に対する (b) 試料のスペクトルの場合と同様、(c) 試料にはやや微細な構造を含むが (d) 試料と分離幅も等しく非常に似通っている。ただラジカルの消失温度は (d) 試料の -10°C よりやや高い 0°C 付近で起こっている。このような、アイソタクチックポリブテン-1 についての ESR スペクトル温度変化の特質をとりまとめてみると、 -120°C 以下の低温ではほとんど結晶構造による差異がないが -70°C 以上では相違が明らかになり、熱力学的に最も安定な Mod. I において典型的に見られる 8 重項スペクトル型と、無定形領域に典型的に見られる 4 重項スペクトル型に分けることができよう。比較

図8 ESR スペクトルの温度変化(d) 試料

図9 各結晶変態に特徴的な ESR スペクトル

のため、図 9 に各結晶変態に特徴的なスペクトルを示す。先述のように、(b) および (c) 試料はそれぞれ Mod. II および III を持っているが、表 1 からわかるようにその結晶密度に大きな差はなく、無定形部分の密度とはかけ離れている。従って、単純に分子鎖の充てん率とそれに伴う分子鎖熱振動の相違にスペクトルの差を説明する因子を求めることはできない。しかしながら、Mod. III が比較的希薄な溶液からの結晶化によってできること、また Mod. III が I および II より熱力学的に不安定であることは、その融点が 95°C で他のいずれよりも低いことから明らかであるにもかかわらず、Mod. II に見られるような固相転移が起こらないことから、(c) 試料には (a)、(b) 試料に共通なラジカルの反応性を支配する分子鎖の運動性に関する特性の一部が欠けているとも考えられる。Mod. I, II はともに分子鎖ラセンが左右の混合であるのに対し、Mod. III はいずれか一方のみであるとする見方は一つの示唆⁶⁾を与えるものであろう。しかしながら、Mod. III と無定形領域と同じスペクトルが現われるという現象を支配する共通因子を捜すことはなかなか困難である。

4.2 ラジカルの反応性と分子運動

図 3 に示したスペクトル強度の温度変化は、固体中に捕捉されたラジカルの反応性を示すもので、曲線の勾配が大きく変る温度領域では、ラジカルが急速に反応消滅することを示している。また、各試料の曲線がそれぞれ異なっていることは微細構造との関連において興味がある。一般に、高分子固体中に捕捉されたラジカルの反応性は、ラジカルの種類とそれを保有する分子鎖の熱運動性と密接な関係があり、特に分子鎖のミクロブラウン運動が始まるガラス転移あるいは熔融温度ではラジカルが急速に消滅する例が知られている^{8,9,10,11)}。これは分子運動によりラジカル同志が出会う頻度が増すためと考えられており、著者らの実験における (d) 試料の場合、 -40°C 付近でのラジカルの急速な消滅は、後述する NMR あるいは粘弾性測定の場合に見られるガラス温度よりやや低い温度で起こっているが、一応上述の現象に相当するも

8) H. Kashiwabara, *Rept. Prog. Polym. Phys. Japan* 5, 283 (1962).

9) N. Tamura, K. Shinohara, *Rept. Prog. Polym. Phys. Japan* 7, 347 (1964).

のと考えてよいであろう。ポリブテン-1 は低温では6重項スペクトルと4重項スペクトルが重なっていると考えられ³⁾, ここで先きに消滅するのは6重項スペクトルである。また(a)試料にも同じ温度領域に同様な現象を認めることができるが、勾配がゆるやかになっているのは、結晶領域中のラジカルによるスペクトルが重なっているためであろう。(a)試料についてはさらに+20℃位までラジカルの減少が続いているが、この温度領域では結晶領域中でのラジカル種の変化(4重項から8重項への)および消失反応が続いているものと考えられる。さらに高温70℃付近でのラジカル減衰領域は8重項スペクトルの消滅に相当している。(c)試料は表1に記載したNMR広幅成分の強度から見ると、(a)試料より結晶領域がかなり大きいと考えられるが、先述のように非晶性試料(d)と同様なスペクトルを示し、またその領域でのラジカル減衰の模様も曲線全体が高温側にずれただけの形で(d)試料とよく似ている。最後に、-120℃付近から各試料に始まるゆるやかなラジカルの減衰は、低温でNMRあるいは粘弾性に見られるような分子運動と直接関係づけられるであろうか。その結論を述べる前にNMRおよび粘弾性の測定結果について考察しよう。図10のNMR線幅の温度変化を低温側から見ていくと、-180℃以下で全ての試料に大きな線幅の狭化が見出されるが、これは側鎖の運動に対応するものとされている¹²⁾。ここで注意すべきことは、無定形試料(d)が3種の試料のうち最も低い温度で狭化を起こしていることで、(a)試料の狭化がこれより高温側にずれているのは、結晶領域の影響と考えられる。また(c)試料は狭化の程度が他の二つに比較して小さい。次に、-80℃付近から(a)および(d)試料に比較的小さな狭化が見出されるが、その程度は(a)試料に比べて(d)試料の方がかなり大きいことから、非晶領域中の主鎖の局所的な動きを反映するものであると考えられる。結晶性のよい(c)試料にはほとんどこの狭化が見られないこともその裏付けとなる。さらに-35℃以上の狭化はガラス転移に相当するものである¹²⁾が、(a)および(d)試料に比較して(c)試料はより高温で狭化が起こっている。これはあるいは結晶内部での側鎖の運動によるものかも知れない。(a)、(c)および(d)の3者を比較すると(c)試料が、ほぼ結晶領域の事情を語っているのに対し、(d)試料が無定形のそれを、そして(a)試料が、(c)、(d)両者の中間的性格を示していることがよくわかる。図10には、BPP¹³⁾の理論を適用して、これら分子運動について見かけの活性化エネルギーを求めた際のtransition mapを示す。図中、側鎖の運動に関するものを τ 、非晶領域の局所的な運動に関するものを β とする。活性化エネルギーは側鎖の運動について2.1 kcal/mol、非晶領域の局所的な運動について5.0 kcal/molと求められた。この値はしかし計算方法が単一緩和を仮定していることと測定にかかる対象の緩和時間が短いため、力学あるいは誘電緩和の値の数分の一程度小さいことを考慮しておく必要がある。次に、図5の粘弾性の測定結果を見ると-145℃付近に損失の山があるが、これは側鎖の運動

図10 ポリブテン-1 の Transition map

によるものとされている¹⁴⁾。この温度はNMRの場合より高いが、相関周波数を考えると同一緩和過程ではNMRが 10^4 c/sのオーダーであるから100 c/sの粘弾性の分散はNMRより低温に移行すべきである。しかしながらその関係が逆転して観測されているのはNMRの測定が緩和時間の短い部分を観ているためだと解釈される。この側鎖の運動による損失の山は(a)試料より(c)試料が小さくNMRの線幅の狭化が小さいという結果と対応している。さらに-60℃付近には(a)および(c)試料をよく比較すると(a)試料に小さな損失の山が見出されるが、これがNMRの場合の-80℃付近の狭化に対応するものと思われる。ここで先の-120℃付近から始まるラジカル反応との結びつきの問題に戻ると、まず、-70℃付近の非晶領域中の局所的な動き、 β 分散とは直接関係がないように見える。その理由は、 β 分散の温度域とラジカルの減衰温度域とは余りにも違いすぎていること、 β 分散が非晶領域に限られており(c)試料にはほとんど認められないのに、ラジカルの減衰は(c)試料においても(a)試料より多く起こっていることである。次に、-140℃以下に見出される側鎖の動き、 τ 分散の場合を考えてみる。粘弾性の-145℃の分散は、側鎖メチル基のみの回転とは異なって主鎖にも影響を及ぼしていると考えられるし、また(c)試料にも分散が認められることから主鎖にある²⁾ラジカルの反応性と関連がないとはいえない。しかし関連性を示す積極的な証明がないことと、 τ 分散は(c)試料の方が(a)試料より小さいにもかかわらず反応の程度は(c)試料の方が大きいこと、および温度範囲が τ 分散は低温側に寄り過ぎていることなどから、 τ 分散との関連性も否定の方がよいように思われる。以上、ポリブテン-1のガラス温度以下の低温における局所的な分子運動はラジカル反応の支配的因子にはなりにくい、いいかえれば分子鎖構成単位の拡散を伴う融解あるいはその前駆現象、またはガラス転移のように大きな分子運動が起こる場合と異なった他の反応機構があるのではないかと考える。

(第19回物理学会年次大会発表)

本研究は昭和37年度文部省機関研究の一部であり、文部省当局に深く感謝する。

10) E. T. Lowton, J. S. Balwit, R. S. Powell, *J. Chem. Phys.* 33, 395 (1960).

11) H. Kashiwabara, *J. Phys. Soc. Japan* 16, 2494 (1961).

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

13) N. Bloembergen, E. M. Purcell, P. V. Pound, *Phys. Rev.* 73, 679 (1948).

14) A. E. Woodward, T. A. Sauer, R. A. Wall, *J. Polymer Sci.* 50, 117 (1961).