ESR によるメタクリル酸メチルの重合機作の研究

(昭和 40 年 4 月 30 日 受 理)

相馬 純吉・小松 剛・柏原 久二・瀬口 忠男*

メタクリル酸メチルに重合開始剤として、0.1 wt% の過酸化ベンゾイルを混ぜ、これを 77°K で紫外線照射して光重合を開始させ、同じ 77°K で ESR スペクトルを観測した。得られたスペクトルは 1 重項、3 重項、5 重項および 7 重項の重畳であることが見出され、さらにこの他に、水素原子のスペクトルも観測された。これら 1 重項、3 重項、5 重項および 7 重項に対応する遊離基を同定することができた。また、この試料を 115°K、あるいは融点近くまで昇温すれば、反応が進むが、それに応じて、ESR スペクトルの形も強度も変化することが見出された。スペクトルの形の変化は、反応が進むにつれて、消滅していく遊離基と生成される遊離基とが存在することを意味し、その反応機作を考察し、反応速度の次数および速度定数を求めた。

1 緒 言

遊離基 (Free radical) は不対電子を有するため、それ自身、常磁性であり、電子スピン共鳴 (ESR) によって極めて鋭敏、かつ容易に検知され、その ESR スペクトルより、その遊離基を同定することも可能である¹⁾。また、ESR スペクトルの強度は、その原因となる遊離基の濃度に比例するので、ESR スペクトルの強度変化よりその遊離基の消長を知ることできる。一般に、遊離基は、それ自身不安定であり、他の方法では検知し難いので、ESR は遊離基の研究には極めて有効な方法である。従って、ESR を用いて、ラジカル重合中に存在する遊離基の種類を同定し、その遊離基の消長を観測することは重合機作について有用な知見を与えることになり、非常に興味あることと思われる。

しかし、重合過程で生成消滅する遊離基は、室温では一般に、非常に不安定であるので、遊離基の寿命が短かく、この状態で、ESR スペクトルを観測することは、現在の装置に頼る限り、容易ではない。また、現在の ESR スペクトロメーターの感度では実用には少なくとも 10^{14} 個程度の遊離基が存在することが必要である。したがって、なんらかの方法によって、遊離基の寿命を長くして、ESR の観測にかかるようにすることが必要である。Hotta, Anderson²⁾ は、重合反応で生ずる遊離基を低温でトラップし、その ESR スペクトルを観測し、トラップさえすれば、重合反応で生ずる遊離基からの ESR スペクトルを観測することが可能であることを実証した。著者らは ESR によって重合過程に存在する遊離基を同定し、その遊離基の種類、濃度の温度、時間変化を観測して、その反応機作を考察した。特に、この報告では重合開始機構について重点をおいて報告する。

2 実 験

重合機作を研究する対象としてはメタクリル酸メチル (MMA) を選んだ。これは、このポリマー (PMMA) の ESR スペクトルについて多くの研究がなされており³⁻⁸⁾、この物質の ESR スペ

クトルについての知見が豊富であるためであり、また、MMA が典型的なラジカル重合をすると考えられるからである。試料としては、MMA に重合開始剤として、0.1% の過酸化ベンゾイル (BP) を混ぜたものを用いた。使用した MMA は真空中で蒸留したものを用い、BP を混じた後、石英管内に封入した。77°K でこの試料を紫外線 (UV) で照射して、重合を開始させた。UV の光源には 500 W 東芝製 H 400-P の水銀ランプを使用した。UV の十分な強度を得るため、特に単色の UV にはしなかったが、365 mμ 以下の波長がこの重合開始に有効であることが見出された。この試料を UV で照射しなければ、77°K ではもちろん、なんらの ESR スペクトルも観測されなかった。また、BP を混じない MMA のみの試料を UV で照射したのでは、非常に弱い ESR シグナルを得るのみであり、遊離基を同定することは不可能であった。ESR の観測は、日本電子製 JES-3 B スペクトロメーターを用い、X-band のマイクロ波、100 kc 変調で、スペクトルを観測した。また、飽和によるスペクトル線幅の変化が起らないように、マイクロ波の出力を十分低くとして観測した。

3 結 果

試料を 77°K で、2 時間 UV 照射し、同じ 77°K で観測した ESR スペクトル (微分図形) は図 1 に示す。この図 1 に示されたスペクトル以外に、508 ガウスの分離幅を有する 2 重項のスペクトルが観測されたが、これは良く知られているように、水素原子の ESR スペクトルである。図 1 に示すスペクトルを積分したものを図 2 の実線で示す。この積分された図形は 23 ガウスの分離幅を持つ 7 本のピークを示すが、その相対強度は、理論から予想される 7 重項の相対強度とは異なっている。この試料を 115°K に 3 分間昇温し、また 77°K にもどして ESR を観測したのが図 3 a (微分図形) である。このスペクトルは図 1 と同じく、7 本のピークを示しているが (図 3 b の実線)、中央のピークの相対強度が減少している。しかし、スペクトルの全強度はこの昇

- 3) R. J. Abraham, H. W. Melville, D. W. Ovenall, D. H. Whiffen, *Trans. Faraday Soc.* 54, 1133 (1958).
- 4) D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, *ibid.* 54, 409 (1958).
- 5) M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* 1186 (1963).
- 6) M. G. Ormerod, A. Charlesby, *Polymer* 5, 67 (1964).
- 7) H. Fischer, *J. Polymer Sci. B* 2, 529 (1964).
- 8) J. Sohma, T. Komatsu, H. Kashiwabara, *J. Polymer Sci. B* 3, 287 (1965).

* Junkichi SOHMA, Tsuyoshi KOMATSU, Hisatsugu KASHIWABARA, Tadao SEGUCHI 北海道大学工学部合成化学工学教室：札幌市北十二条西八丁目。

1) 例えば、D. J. E. Ingram, "Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance", Academic Press (1958).

2) K. Hotta, R. S. Anderson, Fourth Internl. Symposium on Free Radical Stabilization and Trapping (Washington, 1959).

図1 MMA+BP系を77°KでUV照射し、77°Kで観測した時に得られる ESR スペクトル (微分図形)

図2 図1の微分図形を積分して得られるスペクトル (実線) とその成分をなす7重項, 5重項, 3重項, 1重項の各スペクトル (点線)

図3 a: MMA+BP系を77°KでUV照射し、115°Kに昇温した後、77°Kで観測した時に得られる ESR スペクトル

b: aを積分して得られるスペクトル (実線) およびその成分をなす7重項, 5重項, 1重項の各スペクトル (点線)

温によって、ほとんど変化しない。さらに、この試料を融点近くまで昇温し、その後77°KでESRを観測すれば、図4に示すようなスペクトルを得る。このスペクトルは、これまでの7重項のスペ

図4 MMA+BP系を77°KでUV照射し、融点近くまで昇温した後、77°Kで観測した時に得られる ESR スペクトル

クトルと非常に異なり、5重項と4重項とが混じったものである。この5重項—4重項スペクトルは、MMAのポリマー (PMMA) を電子線照射した際に得られるスペクトルとよく似ており、MMAポリマーに特有のスペクトルと考えられている⁹⁾。

4 考 察

4.1 遊離基の同定

昇温によって、ESR スペクトルの形が変化することは、その ESR スペクトルが重畳スペクトルであるか、あるいはまた、その ESR スペクトルの原因となる遊離基の種が完全に他のものに変化したか、のいずれかである。なぜなら、その ESR スペクトルが単一のものであれば、そのスペクトルは単一の遊離基に由来するものであり、この遊離基の昇温による消長に応じて、スペクトルの形は相似のまま強度のみが変化するはずである。重畳スペクトルであれば、その原因となる複数の遊離基は昇温によって、一般に、種類毎に異なる速さで消滅していくので、昇温前と昇温後のこれら遊離基の相対濃度は変化するはずである。この相対濃度に比例する重荷で重畳されたものが観測されるスペクトルであるので、当然その形も変化するからである。115°Kに3分昇温したことにより、スペクトルの中央のピークの相対強度が減少することが見出されたが、これは、この中央のピークに大きく寄与している遊離基が、この昇温により、多く消滅したことを意味する。ESR スペクトルの多重項を与える理論から導かれる相対強度を考慮すれば、77°Kで照射し、そのまま、77°Kで観測して得られるスペクトルは、図2の点線で示すように、4種類のスペクトル、すなわち、7重項, 5重項, 3重項, 1重項スペクトルの重畳であることがわかる。その相対強度は、それぞれ 23:36:7:34 である。同様な考察により、115°Kに昇温後に得られるスペクトルは7重項, 5重項, 1重項の重畳であり(図3-bの点線)、その相対強度は 30:55:15 である。従って、この昇温により、1重項の原因となる遊離基は 34% から 15% に減少し、5重項を示す遊離基は 36% から 55% に増加している。

一方、MMA と BP の構造および ESR スペクトルの多重項を与える理論より、7重項, 5重項, 3重項, 1重項の原因となる遊離基はそれぞれ $\text{H}_3\text{C}-\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)$, $\text{R}'-\text{C}^\bullet(\text{H})(\text{CH}_3)$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$, およびベンゾイルオキシラジカル $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet$ であると同定される⁹⁾。

9) 相馬, 小松, 柏原, 瀬口, 第13回高分子討論会予稿集 (1964), p. 7.

ここでRはエステル基, R' は他の離遊基から生じた基を意味する。また, 第2節で述べたように, 水素原子が存在していることも確かめられている。

また, 融点近くまで昇温した後に得られるスペクトルは, 高分子特有のスペクトル⁷⁾と一致するので, この温度に昇温することにより, かなり重合が進行したことを示している。

4.2 重合機作

前節に述べたように, ESR スペクトルより, 重合過程に存在する遊離基を同定することができた。この結果と昇温によるスペクトルの変化を併せて考察することにより, それぞれの遊離基の消滅, 生成についての知見が得られる。この知見に基づいて, 重合機作を考察することが可能となった。

77°K では, 遊離基は完全に凍結されており, 反応速度も十分おそいので, 77°K で UV 照射したのみでは, 重合反応はほとんど進行していないと考えてよい。これは, 最も易動度の大きい水素原子さえも, この温度ではトラップされて, その ESR スペクトルが観測されていることから支持される。

まず, 1 重項の原因となる遊離基 ベンゾイルオキシ基は, BP の光分解によって生ずるものと思われる。

また, 3 重項を示す遊離基 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\cdot$ は MMA 中のエステルのメチル基の光分解によって生じたものであろう。

これは, BP を混じない MMA のみを UV で照射した時に生ずる弱い ESR スペクトルが, 大体 3 重項的であることから支持される。

5 重項の原因となる遊離基は, MMA モノマーにベンゾイルオキシ基か, あるいは (2) の反応で生じた遊離基が付加して生じたものと思われる。

または

しかし, (4) の反応で生成される遊離基は少なく, 5 重項を示す遊離基の大部分は, (3) の反応で生成されると思われる。何故ならば (4) の反応が 5 重項の大きな原因ならば BP を含まない純 MMA を UV 照射しても, 5 重項が十分の強度で観測されるはずであるが, これは実験事実と反する。ここで注意すべきことは, この反応で MMA に付加する遊離基は (3), (4) いずれの場合も, MMA モノマーのメチレン側に付加していると考えられることである。エステル側に付加するとすれば, この付加反応で生じた遊離基は, 5 重項の ESR スペクトルを示さないことになるからである。

7 重項を与える遊離基は MMA モノマーに水素が付加する反応で生じたものであろう。この場合も, 水素がエステル側に付加したと考えれば, 7 重項を与えなくなる。

115°K に昇温することにより, スペクトルの全強度は変化しないにもかかわらず, 1 重項の相対強度は 34% から 15% に減少し, 5 重項は 36% から 55% に増加したことは前節に述べた。このことは, 1 重項の原因となる遊離基が単に消滅したのではなく, 他の種類の遊離基, すなわち, 5 重項の原因となる遊離基に変化した。すなわち, (3) の反応が進行して, 77°K でトラップされていたベンゾイルオキシ基が昇温で動き易くなり, MMA のモノマーに付加したと考えられる。この昇温により, 3 重項スペクトルも完全に消滅している。

この 3 重項の原因となる遊離基も, (4) の反応により, MMA モノマーに付加して, 5 重項の原因となる遊離基を生ずる可能性はある。しかし, この昇温によるベンゾイルオキシの減少分 (19%) がちょうどベンゾイルオキシ基の付加で生ずる遊離基の増加分 (19%) と一致していることを考慮すれば, (4) の反応による遊離基の生成はあまりないものと考えられる。この 3 重項の原因となる遊離基の消滅は他の遊離基を生成することなく, 再結合等による純粋な消滅であろう。このことは BP を含まない MMA を 77°K で UV 照射してもほとんど遊離基は生ぜず, 重合反応も, その後進まないことから支持される。7 重項を示す遊離基は, MMA モノマーに水素原子の付加したものである。この遊離基も 115°K の昇温により, 約 7% 増加している。水素原子の相対濃度の評価は容易でないが, 水素原子が (2) の反応で生成されたとすれば, 3 重項の原因となる遊離基 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\cdot$ の濃度と等しいはずである。この相対濃度は 7% で, 7 重項を示す遊離基の昇温による増加分と等しい。このことは水素原子がこの昇温によって, MMA モノマーに付加し, 7 重項の原因となる遊離基が生成されたことを暗示している。

さらに融点近くまで昇温すれば, PMMA 特有の ESR スペクトルを示すことは既に述べた。このことは十分温度が高くなると, ベンゾイルオキシ基, 7 重項を示す遊離基もそれぞれ MMA モノマーに付加反応を起こし, 重合の開始に寄与し, 5 重項の原因となる遊離基 $\text{R}'-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)\cdot$ に変化するものと考えられる。

温度を上げれば, 5 重項のスペクトルは, 5 重項, 4 重項の混合スペクトルへと変化するが, この混合スペクトルは, β 水素の立体配置の分布に起因することが知られている⁸⁾。したがって, このスペクトルが現われたことは重合がかなり進んだことを意味し,

ポリマー遊離基 $(\text{R}-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-)_n-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)\cdot$ がこの混合スペクトルの

原因である。このことは 5 重項を示す遊離基から, MMA の重合が伝播し, 融点近くではかなり重合が進んでいることを意味している。しかし, 重合開始遊離基からどのような過程で, PMMA の遊離基に成長するか, また, どの位の重合度から PMMA 特有の ESR スペクトルを示すようになるかについては, 未知の点が多く, 将来の研究にまたねばならない。

4.3 重合開始反応の次数

ESR スペクトル強度は遊離基の濃度に比例するので, ESR スペクトルの強度を時間的に追跡することにより, 反応次数, 速度定数を決定することも可能である。著者らは, 1% の BP を重合開始剤として含む MMA を 77°K で UV で照射し, 得られる

図 5 a: MMA+BP 系を 77°K で UV 照射した場合の遊離基の相対濃度の増加。b: $\log\left(1 - \frac{C_R}{C_\infty}\right)$ vs 時間曲線
ただし, C_R は時刻 t の相対濃度, C_∞ は相対濃度の飽和値

ESR スペクトル強度の時間変化を観測した。このように得られた ESR 強度を照射時間に対してプロットしたのが図 5 a である。

4・1 で述べたように, この ESR スペクトルは 4 種の遊離基に由来するスペクトルの重畳であり, この重畳スペクトルの強度の時間変化は単一の遊離基の生成速度と考えることはできない。しかし, 4・1 に述べたように, 7 重項, 3 重項の原因となる遊離基を除いた残り 2 種の遊離基は, ベンゾイルオキシ基遊離基および, それから導かれる遊離基であり, この 2 種の遊離基の相対濃度は 70% を占めるので, 重合開始の初期では, この ESR スペ

クトル強度はベンゾイルオキシ基の生成のよい目安と考えてもよい。従って, 図 5 a は BP の UV による分解反応を示すものと考えられる。この図で示されるように, BP の分解によって生成される遊離基の濃度は照射時間と共に増加するが, 十分長い時間照射すれば飽和する。相対濃度の飽和値を C_∞ と定め, $(1 - C_R(t)/C_\infty)$ の対数を時間に対してプロットしたものが図 5 b である。この図から示されるように, この BP 分解反応は 1 次反応である。

本研究の一部の費用は旭硝子工業技術奨励会の援助による。ここに深く謝意を表する。

γ 線照射したホウ酸塩ガラスの点欠陥

(昭和 40 年 4 月 9 日 受理)

中 井 康 雄*

重水素ホウ酸ガラスに γ 線照射した際に生ずる欠陥構造を常磁性吸収法を用いて調べた。その結果 77 gauss の hf 結合定数をもつ重水素原子による三重項が測定され, この欠陥は, 水素原子を含んだアルカリハライドの U_2 中心の性質と類似性があることを見出した。さらにガラス中の水と他の磁気中心との生成関係, 特に BO_4 に捕った正孔 P_S 中心とこの P_H 中心の再結合反応の機作について論じた。また P_S 中心の生成とホウ酸塩ガラスのアルカリ量との関係を調べ, ガラス構造との関連を推論した。

1 緒 言

欠陥は物質の低温での熱伝導, 比重の変化, 電導率の増大, 誘電率の経年変化等特に電気的特性との関連が顕著である。半導体工業に例をとれば, MOS 型 Field effect transistor の電気容量の製造上のばらつき, および不安定性は, SiO_2 酸化膜成長のとき生ずる欠陥の性質に関係があるのではないかと研究が進められている。またメサ型トランジスタ表面の安定化 (passivation) に低温酸化 (メチルシロキサン等の熱分解) により酸化膜をつくらしているが, 高耐電圧のものが得られず, これらの原因は欠陥のための電荷移動にあるのではないかと研究が始められつつある。いずれにしても酸化膜の構造とその欠陥構造を明らかにすること

は, 今日電機業界の重要な問題となりつつある。勿論, 各種放電管, X線管のガラスの劣化, 線量計ガラスとの関連は既知である。著者はかかる観点に立って, 特に γ 線照射により強制的にガラス状物質に欠陥中心を生成し, その性質の研究を常磁性共鳴吸収を測定することにより明らかにしようと試みた。石英, 熔融石英およびケイ酸塩ガラスの X 線, γ 線または電子線によって生ずる磁気中心については, Weeks, Wieringen らの常磁性共鳴吸収法を用いた研究¹⁾がある。これらの材質の骨格構造を形成している SiO_4 のケイ素原子 ^{28}Si は核磁気能率なく, ^{29}Si はスピン 1/2 の核磁気能率をもつが, 4.7% の頻度であるので, 骨格内に生成された欠陥の構造を原子核との相互作用にもとづく超微細構造から明瞭に解明することは困難である。ホウ酸塩ガラスは, ホウ素原子にもとづく超微細構造の解析から, 欠陥の構造と生成過程の知見が一層正確に得られる。著者²⁾は先に BO_4 に捕った正孔 P_S 中

* Yasuo NAKAI 東京芝浦電気株式会社中央研究所: 川崎市小向東芝町。