図 7 赤外吸収スペクトル (VDOL)

A: VDOL モノマー B: VDOL-St 共重合体
C: VDOL-AN 共重合体 D: VDOL-MMA 共重合体

図 8 赤外吸収スペクトル (VHDOL)

A: VHDOL モノマー B: VHDOL-St 共重合体
C: VHDOL-AN 共重合体 D: VHDOL-VAc 共重合体

また VDOL と VHDOL の Q, e 値もほぼ一致しており、オキソランの 4-の位置にあるメチロール基は反応性比にほとんど影響を与えないということがわかった。

なお、これらの Q, e 値はアクロレインジエイルアセタールの $Q=0.010, e=-0.25^8)$ という値と比較してもそれほど異いは見られず、環状と非環状の異いは認められなかった。

3・4 共重合体の IR 吸収スペクトル

8) 太田忠甫, 大津隆行, 井本 稔, 工化, 71, 736 (1968).

VDOL, VHDOL 両モノマーおよびそれらの共重合体の IR 吸収スペクトルを図 7 および 8 に示した。St との共重合体などは St のホモポリマーのスペクトルとほとんど変りないが、VDOL あるいは VHDOL の含量の高い VAc, AN との共重合体スペクトルにはモノマーの吸収のほかに、 $1200\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ に環状アセタール化物特有の四つの吸収が認められた。

なお、本研究にあたり、試料 VHDOL を御供与賜りましたダイセル株式会社に深く感謝致します。

アセトアルデヒドの放射線固相重合における磁場の効果

(昭和 44 年 10 月 23 日 受理)

森 晃 一・田 畑 米 穂・大 島 恵 一^{*1}

アセトアルデヒドの放射線固相重合に対する磁場の効果について研究した。アセトアルデヒドの固相重合は不純物、結晶構造に大きく影響されるのでモノマーの精製、溶封には注意を払った。 -196°C および -130°C の低温固相 ($\text{mp}=-123^\circ\text{C}$) で、磁場強度 $0\sim 6000$ ガウスの範囲で研究を行なった。4000 ガウス付近に重合収率のピークを有し、それ以上の磁場では収率が磁場強度の増加とともに減少する。

生成ポリマーの赤外吸収スペクトル、X線回折には磁場の有無による差は認められなかった。磁場の効果がどのような機構で起きているかについては現時点で必ずしも明らかでないが、重合収率や分子量の測定より主として開始機構に影響を与えることがわかった。

1 緒 言

放射線低温固相重合は低い飽和収率、重合の見掛けの活性化エネルギー $E_{\text{act}}=0\text{ kcal/mol}$ という特徴を有し、その反応機構には未だ不明の点が多い。ここでは固相重合の問題点としてモノマーの結晶構造および電子状態、相変化、捕捉された活性種の性質

などとともに、外部場（電場、圧力、磁場）の影響より反応機構を明らかにする方法の一つとして磁場をとりあげた。本実験ではアセトアルデヒドの低温固相重合でモノマーに磁場を加えることにより、反応にどのような影響があるかを検討し、その重合反応における寄与の解明とあわせて反応機構の解明も行なおうとしたものである。

アセトアルデヒドの低温固相重合については、Chachaty¹⁾, Kargin²⁾³⁾らの研究があるが、結晶構造、不純物の影響が大きい

^{*1} Koichi MORI, Yoneho TABATA, Keichi OSHIMA 東京大学原子力工学科：東京都文京区本郷。

ことが知られている。

また発熱を伴う後効果重合や、融点における凍結重合などが知られている。生成ポリマーは熱的に不安定で常温で分解する。

2 実 験

2.1 試 料

アセトアルデヒドは従来パラアルデヒドを濃硫酸または無水硫酸で分解し、窒素気流中で蒸留したものを使用していたが、微量酸素の存在による過酸化物によりアセトアルデヒド固有の凍結重合がさけられないため、本実験ではアセトアルデヒドの環状四量体であるメタアルデヒドをリン酸で分解して得た。図1に精製溶封装置を示す。MおよびPにメタアルデヒド、リン酸をつめ、系全体を 10^{-3} ~ 10^{-4} mmHg で数時間脱気し、乾燥後コックを閉じ、Pのすり合わせを静かにまわしてリン酸をメタアルデヒド上に注ぐ。生成したモノマーは -80°C 近くに冷却されたトラップ T_1 , T_2 を通ってモノマー受器B中にくわえられる。モノマー受器B (-80°C) には金属Caを入れ、脱水、脱酸を行なわせ、10数時間その上にたくわえる。

図1 アセトアルデヒドの精製、溶封装置
M: メタアルデヒド, P: リン酸, G: グラスウール,
 T_1, T_2 : トラップ (-78°C), C, D: アンブル

モノマーの溶封には目盛つきアンブル C, D に真空蒸留を行ない ($B: 0^{\circ}\text{C}$, $C, D: -80^{\circ}\text{C}$), -196°C で凍結後 10^{-4} mmHg の真空下で溶封する。凍結重合を防ぐためガラスアンブル C, D は混酸で洗った後、アルカリの希薄溶液に浸し、純水で洗浄する。ガラス器壁に吸着された水分の影響をなくすため、 10^{-4} mmHg, 500°C , 1 時間の加熱を行なった。アセトアルデヒドは光の照射を受けると CO , CH_4 , H_2 , パラアルデヒド等を生じ、重合を抑制するので系全体を黒テープで巻き光をシャ断した。液相で長時間 (-68°C) 放置すると高重合体が生成してくるので⁴⁾ 精製後すぐに溶封、照射した。

以上の注意により凍結重合は 0.1% 以下に押えられた。

2.2 実験方法

溶封したアンブルは -196°C および -130°C (*n*-ペンタンの融点利用) で Cs^{137} 40 キュリーの γ 線で照射した。線量率は

2.5×10^3 r/hr でマグネットその他の装置は木村⁵⁾ らのものを利用した。磁場強度は 0~6000 ガウスに可変である。照射後アンブルにアセトンを素早く注入し、モノマーおよびポリマーを急速に溶解し、純水でポリマーのみを沈殿させる。純水で洗浄後、減圧乾燥して秤量する。ポリマーは室温でゆるやかに分解していくので後処理時間を 0 に外挿して収率を求めた。また Vogl⁶⁾ らの方法により氷酢酸にピリジン (20:1) を加えポリマー末端のアセチル化を行なった。粘度は 1% のジフェニルアミンを加えたメチルエチルケトン溶媒中、 25°C でウペローデ型粘度計で測定し、次式により分子量を算出した。

$$[\eta]_{c \rightarrow 0} = 5.36 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.657}$$

3 実験結果と考察

3.1 照射時間と収率

磁場強度を変えた時の収率曲線を図2に示す。収率は飽和する傾向を示すが、同一バッチ内での不純物蓄積のため、Kargin²⁾ らによれば収率は 40~50% で飽和する。1 回の実験で精製し得るモノマー量が限られ、また各バッチごとの再現性も考慮して、同一バッチ内で交互に磁場強度を変えていった時の結果を図3に示す。図3で横軸はモノマー受器B中での液相におけるモノマー貯蔵時間で、同一照射線量で照射前のモノマー貯蔵時間の増加とともに重合収率は減少する。これは真空蒸留の際、いったんモノマー受器を 0°C まで昇温するため、モノマー自身が 0°C 付近で環化し、パラアルデヒドとなり、真空蒸留のたびに次第に蓄積して、その結果固化した時にアセトアルデヒドの結晶の欠陥数の増大をきたしたり、化学的な添加物効果等により固相重合の収率を低下させるためであろう。アセトアルデヒドの固相重合での添加物効果は主として結晶構造を乱すためであるといわれている^{1,2)}。

しかしながら磁場強度を交互に変化させると各磁場強度では一定の直線にのり、明らかに差異が認められる。同様のことを磁場強度を変えて行ない、収率と磁場強度との関係を求めた結果を図4に示す。磁場強度の増加とともに重合収率は減少する傾向を示すが、4000 ガウス付近に極大値を有するようである。図4には照射したモノマーを融解する際生ずる後効果重合の分も含まれて

図2 照射時間と重合収率

照射温度: -196°C , 線量率: 2.5×10^3 r/hr ○: 4000 gauss, ●: 6000 gauss

- 1) C. Chachaty. Thesis (Paris) 1962, *Compt Rend.*, 251, 385, 1960; *J. Chim. Phys.*, 58, 787, 1961.
- 2) V. A. Kargin et al., *Vysokomol Soedin*, 3, 925, 1961.
- 3) V. S. Pshezhetskii et al, *Vysokomol Soedin*, 4, 728, 1962.
- 4) K. K. Georgriff et al. *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 1305 (1966).

- 5) a) 田畑, 木村, 祖父江, 大島, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1713 (1964); b) 木村, 東大工, 学位論文 (1966).
- 6) O. Vogl et al, *J. Polym. Sci.*, 46, 201, 1960.
- 7) F. A. Bovey, *J. Polym. Sci.*, 14, 113, 1954.

図3 重合収率の磁場による変化

照射温度： -196°C ，照射線量： $2.5 \times 10^3 \text{ r}$ ○：0 gauss，●：4000 gauss
矢印は同一バッチ内での溶封順序を示す。

図4 重合収率と磁場強度

照射温度： -196°C 照射線量： $2.5 \times 10^3 \text{ r}$

図5 磁場強度と重合収率 (O_2 添加)

照射温度： -196°C ，照射線量： $1.25 \times 10^4 \text{ r}$ 2 系列

いるが、このラジカル重合である後効果重合を押えるため酸素を加え、照射中の重合のみを取り出した場合には明らかに 4000 ガウス付近にピークが認められる。図5にその結果を示すが、この時凍結重合の分は差し引いてあり、重合収率は、図4と比較して 1/20 近くに減少する。 -130°C における照射中重合では、 -196°C に比較して、0 から 6000 ガウスの磁場による重合収率の差はみかけ上小さかった。

3.2 分子量とポリマー数

分子量の測定では得られたポリマーが室温で分解し、かつ分解速度が分子量により異なることから正確な値が得にくい。しかし図3において同一バッチ内で一定の照射線量および一定の磁場強度では照射前の液相でのモノマー貯蔵時間の増加とともにポリマーの収率および分子量は減少する。一方、平均ポリマー数は貯蔵時間には関係なく、一定の照射線量、磁場強度では一定である。これは前述したように液相での貯蔵時間が増加するにしたがい、環化したモノマーの三量体であるパラアルデヒド等の不純物が蓄積され、固化した時にアセトアルデヒドの結晶中の欠陥数を増大させたり化学的添加物効果により生成反応が抑制される結果、分子量も小さくなっていくと考えられる。

一方、平均ポリマー数が結晶中の不純物によらず一定であることは固相での重合の開始反応は、パラアルデヒド等による結晶構造の乱れにはあまり関係ないことを示唆している。

分子量は磁場強度の増加とともに複雑な変化をするがその変化量は小さい。一方、平均ポリマー数は漸減する傾向にある。

図6には平均ポリマー数と照射時間の関係を示すが、 -196°C の照射中重合では平均ポリマー数は照射時間とともに増加し、飽和傾向を示す。また磁場強度の差に伴い平均ポリマー数も変化する。 -130°C での照射中重合では磁場による分子量、平均ポリマー数の変化は小さかった。

図6 平均ポリマー数と照射時間

照射温度： -196°C 線量率： $2.5 \times 10^3 \text{ r/hr}$
○：4000 gauss ●：6000 gauss

3.3 後重合

-196°C で 0 と 6000 ガウスの磁場をかけて照射し、その後に -130°C で後重合をさせたところ、両者の分子量には差が認められなかったが、平均ポリマー数には差が認められた。一方、 -196°C で照射し、 -130°C での後重合を 0 と 6000 ガウスの磁場中で行なったが、重合収率にはほとんど差は見られなかった。

表1 アセトアルデヒドの固相重合への磁場の効果

-196°C での照射線量 $6.6 \times 10^3 \text{ r}$ ，後重合温度： -130°C ，20 min

磁場強度 (ガウス)	重合収率 (%)
0	43.3
6000	43.4
0	43.3
6000	43.7

結果を表 1 に示す。

以上のことからアセトアルデヒドの固体の γ 線照射を低温かつ磁場中で行なった時、生成し捕捉される活性種の後重合反応性には磁場の効果はなく、また後重合の成長反応にも磁場の効果のないことがわかる。同様にアクリルアミドの後重合でも磁場の効果はほとんどないことが報告されている⁹⁾。このほか、融解速度、結晶化速度によっても大きな差が生じ、実験の再現性を悪くするが、本実験では特にこれらの点に注意を払い、定性的に磁場の効果のあることを認めた。

3.4 ポリマーの性質

照射によって得られたポリマーは磁場の有無にかかわらず、透明ゴム状で X 線回折からも非晶性を確認した。得られたポリマーの赤外吸収スペクトルも従来報告されているポリアセタール型の非晶性ポリアセトアルデヒドのスペクトルに一致し、磁場の有無による差は認められなかった。

4 磁場の効果の考察

放射線固相重合における磁場の効果はホルムアルデヒド、トリオキサン等のモノマーについて著者らの研究室からすでに報告されている⁵⁾。アセトアルデヒドの放射線固相重合は不純物、結晶構造の影響が大きく再現性を悪くしているが、本実験ではガラスアンプルの焼成、光のシャ断等により収率も著しく向上し、再現性も良くなった。磁場をかけることにより傾向として重合収率が減少するが 4000 ガウス付近に収率の極大値が表われる。また温度が低いほど効果が顕著であり、後重合に対しては磁場の効果のないことがわかった。以上より磁場の効果は成長反応、特に後重合のそれには効果がなく、生長末端の対電子のスピン配向による効果はほとんどないと考えてよい。

実験結果は磁場が重合反応の開始効率に影響していることを示唆しているが、その説明として二通りの可能性が考えられる。

その一つは放射線と物質の相互作用により 2 次的に生ずる δ 電子が磁場によりサイクロトロン運動を行ない、局所的に活性種濃度の増減をもたらす、それによりイオン、励起種の再結合に影響を与える結果、開始効率に影響を与えるという考えであり、もう一つは放射線により高い励起状態が生成するが、その時磁場をかけることにより Zeeman 効果によりエネルギー準位間に混合が起こり、その結果反応の開始効率を増減させるという考えである。

後者については最近⁸⁾、ヨウ素を加えたシスブテン-2 の光異性化反応でヨウ素の前期解離状態の生成に磁場の効果があり、その結果シスブテン-2 の異性化が促進されるという報告もありこの

場合に一番適した考えであろう。理論的にもヨウ素の B 状態とそれに近接する Ou^- 状態間の磁場による混合が論ぜられている⁹⁾。また量子化学的考察からエネルギーレベルの混合により固相重合に磁場の効果のあることを予測しているものもある¹⁰⁾。

最近磁場をかけた際に化学平衡にどのような影響があるかが報告されているが¹¹⁾、それによれば、磁場をかけた時の平衡定数を K_p 、かけないときの平衡定数を K_{p0} として次式が成立する。

$$\ln[K_p/K_{p0}] = (\bar{H}^2/2RT) \sum_{i=1}^N V_i(x_m)_i \quad (1)$$

ここで $\bar{H}$: 磁場強度, T : °K, $(x_m)_i$: i 成分の分子磁化率
 V_i : 化学量論的定数, N : 反応全体に関与する分子の総数

アセトアルデヒドの放射線固相重合の -196°C における照射中重合に対する磁場の効果の存在については確かめられたが¹²⁾、その機構については未だ明確にするに到っていない。しかし仮にラジカル反応であるとし、その重合停止反応が次式の様であると仮定した場合、そのとき分子磁化率の変化が最大となり、上式の平衡定数についての磁場の効果の最大値が求められる。

$\text{AcH}\cdot$: アセトアルデヒドラジカル

計算の結果、その効果は約 $10^{-3}\%$ となりほとんど無視してよいことがわかる。

最後に放射線固相重合機構(特に低温における)についていろいろの説が唱えられているが¹³⁻¹⁵⁾、モノマーの予備配向と二重結合の擬共役系を仮定し、高エネルギーレベルの励起状態から、 10^{-11} 秒以内に約 10^8 個の分子が同時にポリマーに変換するという集団励起機構は特に低温で効果の著しい本実験に何らかの示唆を与えるものと思われる。4000 ガウス付近の収率の極大値については議論の段階ではないが、一種の共鳴状態と考えるならば、アセトアルデヒドの $\text{C}=\text{O}$ の二重結合が配向し、擬共役系をなしていることと関係があるであろう。

第 9 回放射線化学討論会(大阪) 1966 年発表(一部訂正)

- 9) J. H. Van-Vleck. *Phys. Rev.* 40, 544 (1932).
- 10) L. Ya. Kobelev. *Vysokomol. Soed.*, 12, 2113 (1964).
- 11) a) S. Kaneko. *J. Chem. Soc. Ind. Japan*, 34, 133 (1931); b) C. Chen. L. N. Mulay. *J. Phy. Soc. Japan*, 25, 319 (1968).
- 12) 森, 東大工修士論文, 1967.
- 13) N. N. Semenov, *Khim. Tekn. Polymerov*, No. 7~8 (1960).
- 14) E. I. Adirovich, *Dokl. Akad. Nauk. CCCP.*, 136, 7 (1961).
- 15) Y. Tabata, S. Shu, S. Hayakawa, K. Oshima *Polymer Preprints ACS at Chicago* 996, 1964.

8) W. E. Falcorner, E. Wasserman, *J. Chem. Phys.*, 45, 1843 (1966).