少するという結果が得られた(0.7倍の増感)。しかしこの濃度では、エネルギー移動がなかったと考えるよりは、むしろ生成したラジカルが不安定であることが原因して生成ラジカル量が減少したと考えられる。

分散状態についてはキセノン中のプロピレン濃度が低い場合に

は、プロピレン単独の場合と比較して生成ラジカル種がまったく異なることから考えると、プロピレン低濃度ではキセノン中にプロピレンがかなりよく分散していて、生成したラジカル種が比較的安定に系にトラップされていると考えられる。

マトリックス-ESR 法によるイソブチレンの放射線化学 における中間活性種に関する研究^{*1,*2}

(昭和44年12月27日受理)

西村啓道^{*3}・田村直幸^{*4}・田畑米穂^{*3}・大島恵一^{*3}

著者らはマトリックス分離法を用いて電子スピン共鳴(ESR)を観測することにより、各種モノマーの放射線固相重合の初期過程および中間活性種に関する研究を行ってきた。本報告ではイソブチレンについての結果を述べる。

イソブチレンは以前より放射線によってカチオン機構で重合することが知られている。イソブチレン単独に γ 線を照射すると、やや線幅の広い10本線が観測され、これは $tert$ -ブチルラジカルに同定された。一方、キセノンマトリックス中のイソブチレンに γ 線を照射すると単独の場合に見られた10本線の他に15本線が見られたが、これはポリマーラジカルと考えられる。

これらの生成ラジカル種に波長の異なる紫外線を照射し、その性質を調べたところ、15本線は $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ の波長の紫外線で消滅し、一方10本線は $\lambda > 2800 \text{ \AA}$ の波長の紫外線照射により脱水素分子を起し、アリルラジカルに変化することを見出した。

1 緒 言

著者らはマトリックス分離法を用い電子スピン共鳴(ESR)を観測することにより、放射線重合の初期過程および中間活性種に関する研究を行ってきた^{1,2,3)}。本報告ではイソブチレンに関する同様な実験の結果について述べる。

イソブチレンはカチオン機構で重合することは以前からよく知られているところであり、放射線による重合もカチオン機構とされ、液相では重合温度が低い方がよく重合する。しかし液体窒素温度(固相)では -78°C の液相と同じ程度に速く重合するとされている⁴⁾。また液相モノマーに真空紫外線で生成したモノマーカチオンを電場によって導入すると重合が起こることが知られている^{5,6)}。

放射線重合初期過程の研究法として有機溶媒を用いる剛体溶媒法がよく知られており、この方法を使って辻らはイソブチレンのイオンラジカルを確認している⁷⁾。そこで著者らは、キセノンマトリックス中にイソブチレンを分散させ γ 線を照射し、生成ラジカルをESRにより観測し、キセノン中のイソブチレンの挙動を知り、重合の初期過程について考察を行なった。また γ 線照射で生成するラジカル種の紫外線照射および熱による変化、キセノンからのエネルギー移動の効果、キセノン中のイソブチレンの分散の状態等について論ずる。

2 実 験

試料調製法の詳細については以前報告したので省略する⁸⁾。なお試料は急激に凝縮させることにより調製した。

イソブチレンおよびキセノンは高千穂商事製の高純度ガスであり、真空蒸留した後に使用した。また塩化 $tert$ -ブチルは東京化成工業社製のGR試薬を用い、水素化カルシウムで脱水した後、さらに真空蒸留して使用した。

線源は ^{60}Co γ 線で線量率 $1.2 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ 、線量 $2.0 \times 10^6 \text{ rad}$ になるようにし、液体窒素温度で照射した。生成したラジカル種は電子スピン共鳴装置(Varian V-4502, X-バンド, 100 KHz 磁場変調周波数)により観測した。なお液体窒素温度と温度可変装置により $-80 \sim -180^\circ\text{C}$ の範囲で測定を行なった。

紫外線の光源としてはウシオ電機製の500 W 超高圧水銀灯

*1 この報文を「マトリックス-ESR 法による放射線固相重合初期過程および中間活性種に関する研究(第3報)」とする。

*2 前報は西村啓道, 田村直幸, 田畑米穂, 大島恵一, 工化, 73, 1227 (1970)。

*3 Hiromichi NISHIMURA, Yoneho TABATA, Keichi OSHIMA 東京大学工学部原子力工学科: 東京都文京区本郷 7-3-1。

*4 Naoyuki TAMURA 日本原子力研究所高崎研究所: 群馬県高崎市綿貫町 1233。

1) H. Nishimura, Y. Tabata, K. Ohshima, *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan*, **XI**, 485 (1968)。

2) 西村啓道, 田村直幸, 田畑米穂, 大島恵一, 工化, 73, 1215 (1970)。

3) 西村啓道, 田村直幸, 田畑米穂, 大島恵一, 工化, 73, 1220 (1970)。

4) E. J. Lawton, W. T. Grabb, et al., *J. Polym. Sci.*, **41**, 547 (1959)。

5) J. J. Sparapany, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1357 (1966)。

6) N. S. Viswanathan, L. Kevan, *Advans. Chem.*, **82**, 361 (1968)。

7) K. Tsuji, H. Yoshida, K. Hayashi, S. Okamura, *Polymer Letters*, **5**, 313 (1967)。

8) 西村啓道, 田畑米穂, 大島恵一, 第8回日本国際アイソトープ会議報文集, **8**, 310 (1967)。

(2800 Å 以上の波長の紫外線) および 60 W の低圧水銀灯 (主として 2537 Å の波長の紫外線) を使用した。フィルターとして 4000 Å 以下の波長をカットする CS No-3-75 および 3000 Å 以下をカットする CS No-0-54 の 2 つの米国 Corning 社製のカラーフィルターを用い紫外線の波長を変化させた。なお照射は石英製の透明なデュワー瓶中で 15 分間液体窒素温度にて行なった。

3 結 果

3.1 イソブチレン単独

イソブチレン単独に 77°K で γ 線を照射すると図 1 (a) に見られるような ESR スペクトルが観測され、このスペクトルはやや線幅の広い 10 本線であることから *tert*-ブチルラジカル ($\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$ と考えられる。この 10 本線の線幅は 7.4 ガウスであり、結合定数は 23.1 ガウスであった。

γ 線を照射して生成したラジカルに紫外線を照射すると、図 1 (b), (c) および (d) のように紫外線の波長を変えることによってそれぞれ異なったスペクトルの変化を示すことがわかった。図 1 には示されていないが 4000 Å 以上の波長の紫外線を照射すると γ 線照射して得られた線幅の広い 10 本線は線幅が狭くなり分離が鋭くなった。しかしながらラジカル種の変化は認められなかった。さらに 3000 Å 以上の波長の紫外線を照射すると図 1 (b) のスペクトルのように、さらにシャープな 10 本線に変化した。この 10 本線の線幅は 6.6 ガウスであり、 γ 線照射で観測される 10 本線の線幅 7.4 ガウスに比較して 0.8 ガウス狭くなっている。それにわずかではあるが図 1 (c) に見られる 5 本線が生成し重なっている。次にフィルターを用いずに 2800 Å 以上の波長の紫外線を出す超高圧水銀灯を照射すると図 1 (c) のスペクトルに変化し、図 1 (b) に存在していた 10 本線は完全に消滅し、

図 1 γ 線照射したイソブチレンの ESR スペクトルとその紫外線照射による変化

(a): γ 線照射直後, (b): $\lambda > 3000 \text{ Å}$ UV 照射, (c): さらに $\lambda > 2800 \text{ Å}$ UV 照射, (d): さらに 2537 Å UV 照射
照射および測定温度: -196°C

そしてやや分離の狭い 5 本線に変化することがわかった。この 5 本線の結合定数はおよそ 15.5 ガウスであることから、アリル型のラジカルと考えられる。詳しいことは後で述べる。これに 2537 Å を主とする低圧水銀灯を照射すると図 1 (d) に見られるようなスペクトルになるが、図 1 (c) のスペクトルとほぼ同じであるが多少 10 本線の生成が見られた。

一方、紫外線照射に伴うラジカル収量は 4000 Å 以下の紫外線照射によって減少することがわかった。図 1 の (a) から (b) への変化の際に、ラジカル収量はおよそ 11/16 に減少し、(b) から (c) への変化ではおよそ 9/11 にラジカル量が減ることが示された。

図 2 には単独イソブチレンに γ 線照射して観測されるスペクトルの温度による変化を示す。なお図 2 に示されている温度は測定温度である。昇温するにしたがって 10 本線は鋭くなり分離がよくなる。一方、中心部分に分離のよい成分が観測されるようになる。この図 2 (c) のスペクトルを -180°C に戻して観測しても図 2 (c) と変わらないことから、不可逆的变化が起こっていることが理解される。この新しいラジカルはアリル型ラジカルと考えられる。

図 2 γ 線照射したイソブチレンの ESR スペクトルの温度変化

測定温度 (a): -180°C , (b): -153°C , (c): -144°C , 照射温度: -196°C

3.2 キセノンマトリックス中のイソブチレン

キセノンマトリックス中にイソブチレンを分散させ、これに γ 線を照射すると図 3 (a) に示される ESR スペクトルが得られた。このスペクトルはイソブチレン単独の γ 線照射で観測されるスペクトルとは異なっている (図 1 (a) 参照)。10 本線は単独イソブチレンの場合と同様に観測されるが、単独中のに比較して鋭いスペクトルである。キセノンマトリックス中のスペクトルには 10 本線のほかに 15 本線スペクトルが重なっていると考えられる。

γ 線照射した試料に波長の異なる紫外線を照射した時の ESR スペクトルの変化を図 3 の (b)~(e) に示す。4000 Å 以上の波長の光を照射すると、スペクトルの中央部分にイソブチレン単独の γ 線照射後の温度変化で見られたような変化 (図 2 参照) が観測され、また 10 本線がやや鋭くなった。さらに 3000 Å 以上の波長の紫外線を照射すると 15 本線はほぼ完全に消失するのに対して 10 本線はそのまま残る。

フィルターを使用しないで 2800 Å 以上の波長の紫外線を出す

図3 キセノン中のイソプチレン (5.0 mol%) の γ 線照射で得られた ESR スペクトルの紫外線照射による変化

(a): γ 線照射後, (b): $\lambda > 4000 \text{ \AA}$, (c): $\lambda > 3000 \text{ \AA}$, (d): $\lambda > 2800 \text{ \AA}$, (e): 2537 $\text{\AA}$ の UV 照射によるスペクトル変化
照射および測定温度: -196°C

図4 キセノン中のイソプチレン (5.0 mol%) の γ 線照射で得られた 2 次微分 ESR スペクトルの紫外線照射による変化

(a): γ 線照射直後, (b): さらに $\lambda > 4000 \text{ \AA}$, (c): さらに $\lambda > 3000 \text{ \AA}$, (d): さらに $\lambda > 2800 \text{ \AA}$ の UV 照射によるスペクトル変化
照射および測定温度: -196°C

超高圧水銀灯を照射すると図3(d)のスペクトルに変化する。図3(c)に見られた 10 本線は完全に消滅し、それに伴って分離のかなりよい 5 本線が生成する。この 5 本線はイソプチレン単独の場合に γ 線照射した後、超高圧水銀灯を照射した時に見出された 5 本線に似ている (図1(c)参照)。さらに 2537 $\text{\AA}$ の波長を主とする紫外線 (低圧水銀灯) を照射したところ、対称性のよい鋭い 5 本線に変化した。

なお図4は図3のキセノンマトリックス中のイソプチレンに γ 線を照射し、さらに紫外線を照射した時の ESR スペクトルの変化を明らかにするために観測した 2 次微分スペクトルの変化を表わしている。

この紫外線照射に伴うラジカル量の変化は、イソプチレン単独の場合の変化と同様にラジカル量は減少することがわかった。

図4(a)のスペクトルに示すピークの高さの比 B/A の値をキセノン中のイソプチレンのモル濃度に対してプロットしたのが図5である。この図から次のようなことがわかる。イソプチレンの濃度が 0~70 mol% の範囲では B/A の値はわずかに増加するがほぼ一定の値を示し、80% 以上になると急速に減少する。

図6はキセノンマトリックス中のイソプチレンのモル濃度に対する生成ラジカル量を示したものである。なお図中の点線はキセノンからイソプチレンへのエネルギー移動がなく、単なるキセノンとイソプチレンの重ね合わせとして予想される生成ラジカル量

図5 キセノン中のイソプチレンの濃度と図4(a)に示すピークの高さの比 (B/A) との関係

図6 キセノン中のイソプチレンの濃度に対するラジカル生成量 (キセノンとイソプチレンのモル数の和を一定とした)

図7 キセノン中のイソプレンの濃度に対する図6に示す H/h の値の変化

を示す。この予想値に対し実際に得られた生成ラジカル量ははるかに多いことからエネルギー移動が起こっていることがわかる。そこで図6での予想値に対する実測値の比、つまり H/h をキセノンマトリックス中のイソプレンのモル濃度に対してプロットしてやると図7が得られる。この H/h の値はエネルギー移動による増感の割合に相当すると考えることができるが、厳密な意味での増感度ではない。

次の図8にはキセノン中のイソプレンの濃度および電子密度に対するラジカル生成の G 値を示す。なお図中の実線および点線はそれぞれイソプレンのモル濃度および電子密度に対する G 値を示している。もしもキセノンからイソプレンへのエネルギー移動がないとすると、ラジカル生成の G 値はキセノン中のイソプレンの電子密度に比例して直線的に増加するはずであるが、実際は図8中の点線からわかるように、大きなエネルギー移動による増感が見られる。

キセノン中のイソプレンの γ 線照射によって観測される ESR スペクトルの温度依存性を図9に示す。15本線は10本線よりも不安定で早く消滅することがわかる。 -150°C ではすべてのラジ

図8 キセノン中のイソプレンの濃度および電子密度に対するラジカル生成の G 値

ただし、実線はイソプレンのモル濃度に対して、点線はイソプレンの電子密度に対してそれぞれプロットしたもの。

図9 キセノン中のイソプレン (8.1 mol%) の γ 線照射で得られる ESR スペクトルの温度変化

測定温度 (a): -174°C , (b): -162°C , (c): -156°C , (d): -150°C
なお CC は管のカラーセンターによるシグナルを表わす。

図10 キセノン中のイソプレン (15.4 mol%) の γ 線照射で得られるラジカルの昇温による減衰

なお各温度に2分間保った後 -174°C にて測定した。
ただし照射温度は -196°C

カルはほとんど消滅し、 γ 線照射で ESR 試験管に生成するカラーセンターだけが残る。この消滅温度はイソプレン単独(図2)の場合に比べておよそ 10°C ほど低い。なおイソプレンの融点は -140.4°C である。またこの温度処理に伴うラジカル強度の変化を図10に示す。

3.3 添加物効果

イソプレンに亜酸化窒素 (N_2O) を加えた系およびキセノンマトリックス中にイソプレンと亜酸化窒素を分散させた系に γ 線を照射し ESR スペクトルを観測したが、亜酸化窒素によるシグナルが多少重なるほかは、イソプレン単独およびキセノン中のイソプレンの場合で生成ラジカル種、そしてその紫外線照射による変化に相違は見られなかった。

また、アンモニアを加えた場合にも著しい変化は見られなかった。しかし、キセノン中にイソプレンとアンモニアをそれぞれ 18.3 および 11.1 mol% 含む系の場合には10本線に対する15本線の収量の割合がやや増加した(図5参照)。

3.4 生成ポリマー

厳密に生成ポリマー量を測定したのではないが、イソプレン単独に γ 線を照射した場合のポリマー収率に比べて、キセノン中

のイソブチレンの場合の方が生成ポリマー量の収率は高いことが認められた。

4 考 察

4.1 ラジカルの同定

4.1.1 *tert*-ブチルラジカル ($\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$ イソブチレン単独に γ 線を照射して観測される 10 本線はやや線幅は広いが、強度比がほぼ 1:9:36:84:126:126:84:36:9:1 の 2 項分布にしたがうことから *tert*-ブチルラジカルに同定される。

またこの *tert*-ブチルラジカルは塩化 *tert*-ブチルに γ 線を照射することにより観測されることはよく知られている⁹⁾。図 11(a) は 77°K で塩化 *tert*-ブチルに γ 線を照射し、得られた ESR スペクトルであり、Ayscough らのスペクトル⁹⁾とよく一致している。このスペクトルには *tert*-ブチルラジカル以外のラジカルが重なっており、この点に関しても Ayscough らとよく一致する。

図 11 γ 線照射した塩化 *tert*-ブチルの紫外線照射および昇温による ESR スペクトルの変化

(a): γ 線照射直後, (b): $\lambda > 2800 \text{ \AA}$ の UV 照射, (c): さらに昇温し冷却して測定, 照射および測定温度: -196°C

4.1.2 ポリマーラジカル $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot$ キセノンマトリックス中のイソブチレンに γ 線を照射すると, *tert*-ブチルラジカルのほかにイソブチレン単独中には見られない 15 本線が観測された。この 15 本線はポリマーラジカルと考えられ, 辻らが見出したメチルペンタン-イソブチレン系中のポリマーラジカル⁷⁾によく似ている。

この 15 本線を示すポリマーラジカルは結合定数が *tert*-ブチルラジカルのちょうど半分の 11~12 ガウスで等間隔であることから, 右に示すような構造をしているものと考えられる。ただし, 点線は β 位の炭素原子に結合

していることを示す。 β 位の炭素原子に結合した水素原子は不対電子の入っている $p\pi$ 軌道と 60 度をなして、その結合定数 a は $a = 46 \cos^2 \theta$ (ただし θ は β 位の水素原子と不対電子の入った $p\pi$ 軌道とのなす角度) を用いて計算すると, 約 11.5 ガウスとなり実測値とよく一致する。またこの 15 本線の強度比は 1:2:7:12:21:30:35:40:35:30:21:12:7:2:1 である。

4.1.3 アリル型ラジカル $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\cdot$ イソブチレン単独およびキセノン中のイソブチレンに γ 線を照射した後, 2800 Å 以上の波長の紫外線 (超高圧水銀灯) を照射すると, いずれの場合も 5 本線のみが生成することがわかった。しかしながらこの 5 本線はイソブチレン単独中とキセノン-イソブチレン中では線型においてやや異なっている (図 1(c) と図 3(d) を参照)。つまりイソブチレン単独中では中心の 1 本がブロードニングによって不明確になっている。しかしながら, このスペクトルは昇温して観測したところ変化し, 図 12(b) に示すような分離のよい 5 本線になった。再び低温で測定すると図 12(c) のスペクトルになり, この (b) と (c) のスペクトルは測定温度で可逆的に変化することがわかった。そこでイソブチレン中とキセノンマトリックス中の 5 本線の線型が異なるのは運動状態が異なることが示された。

一方, 塩化 *tert*-ブチルに γ 線を照射して生成する *tert*-ブチルラジカルに 2800 Å 以上の波長の紫外線を照射してもアリル型ラジカルに変化せず, *iso*-ブチルラジカルにしか変化しない。この変化を図 11(b) に示す。この *tert*-ブチルラジカルに紫外線を照射することによる変化は岩崎らによっても報告されている¹⁰⁾。しかしこの *iso*-ブチルラジカルは昇温過程で変化し, 1 部アリル型ラジカルに変化することを見出した。このアリル型ラジカルのスペクトルは図 11(c) であり, このスペクトルを -120°C

図 12 γ 線照射したイソブチレンに 2800 Å 以上の波長の紫外線を照射して得られる 5 本線スペクトルの測定温度による変化

(a): -180°C , (b): -160°C , (c): (b) を -180°C に戻して測定
照射温度: -196°C

9) P. B. Ayscough, C. Thomson, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1477 (1962).

10) M. Iwasaki, T. Ichikawa, K. Toriyama, *Polymer Letters*, **5**, 423 (1967).

付近で観測すると分離のよい (5×4) 本線であることがわかり、その結合定数などの検討により $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ に同定された。詳しい検討は別に報告する¹¹⁾。

イソブチレンおよびキセノンマトリックス中のイソブチレンに γ 線を照射して得られる *tert*-ブチルラジカルが紫外線照射により 5 本線に変化し、この 5 本線の温度依存性の検討および塩化 *tert*-ブチル中に見られたアリル型ラジカルと比較することにより $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ のアリル型ラジカルに同定される。

このように同じ *tert*-ブチルラジカルであるにもかかわらず、系によって異なるラジカルに変化することは、ラジカルの異性化の際にマトリックスの影響を受けることを意味している¹¹⁾。

4.2 反応機構

イソブチレンはカチオン機構で重合することがよく知られており、 -150°C で塩化エチルないし *iso*-ペンタン溶媒中では 1236 および 1470 Å の紫外線によってのみ重合することから、重合にはイオン化が必要であるとされている¹²⁾。そして液相でのイソブチレンの放射線重合はフリーイオンによって重合し¹³⁾、低温になるにしたがって重合速度が増すとされている⁴⁾。また -196°C の固相では -78°C の液相とはほぼ同じ重合速度であるとされている。

また気相においてもイオン機構で重合することが Okamoto らによって報告されている¹⁴⁾。そして不活性元素を加えると不活性元素からイソブチレンへの電荷移動および励起移動の両方によって開始反応が増感されることを見出している¹⁴⁾。

Tsuiji らは 77°K で 3 メチルペンタンガラス中のイソブチレンに γ 線を照射して、イオンラジカルが生成することを見出している⁷⁾。しかしながら Shida らはメタノール中のイソブチレンに γ 線を照射すると、メタノールラジカルと *tert*-ブチルラジカルのみを観測している¹⁵⁾。このようにマトリックスを変えることによって生成するラジカル種が異なることが知られている。

著者らの実験結果ではイソブチレン単独に 77°K で γ 線を照射した場合には *tert*-ブチルラジカルだけが観測された(図 1(a))。しかしポリマーラジカルは観測されなかった。一方、77°K で γ 線を照射したイソブチレンを室温に戻し、未反応モノマーを除いてやると量は多くないがポリマーが得られた。このことからイソブチレン単独ではイオン機構で重合しているものと考えられる。

そのイオン開始種は一般には *tert*-ブチルカチオンであると言われている⁵⁾。その反応機構はまずイソブチレンに γ 線が作用し

のようなイオン化および分解が起こる。そして (1) 式で生成した親イオンはまわりの分子と反応し、

11) 西村啓道, 田村直幸, 田畑米穂, 大島恵一, 未発表データ。

12) C. Vermeil, M. S. Matheson et al., Proc. 2nd Intern. Congr. Radiation Research Harrogate (1962) p. 171.

13) K. Ueno, H. Yamaoka, K. Hayash, S. Okamura, Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 17, 596 (1966).

14) H. Okamoto, K. Fueki, Z. Kuri, J. Chem. Phys., 71, 3222 (1967).

15) T. Shida, W. H. Hamill, J. Am. Chem. Soc., 88, 3689 (1966).

のように水素引き抜きを行なって *tert*-ブチルカチオンになり、同時にアリル型ラジカルが生成するとされている。この *tert*-ブチルカチオンは重合を開始し、

でポリマーが生成する。しかし ESR でこのイオン種は観測できないために (3) 式を確認することはできない。しかし、とにかくポリマーが生成していることは明らかである。

また (1)' および (2) で生成する $\cdot\text{C}_4\text{H}_7$, つまりアリル型ラジカルが ESR ではほとんど認められないことから、(1)~(3) 式はあまり重要な反応とは考えられない。

イソブチレン単独に γ 線を照射すると *tert*-ブチルラジカルが圧倒的に生成することから、イソブチレンに γ 線が作用して何らかの機構で水素原子が多量に放出され、続いてイソブチレンに付加すると考えねばならない。しかもアリル型ラジカルはあまり見出されないことから、(1)' の反応でアリル型ラジカルと水素原子に解離する反応も重要でないと考えられる。

水素原子しかも熱的な水素原子が生成する機構は明らかではないが、イソブチレンに γ 線が作用して水素原子が 1 つ解離するのではなく、複雑に分解し水素原子が放出されるように考えられる。この水素原子がイソブチレンモノマーに付加して *tert*-ブチルラジカルが生成する。

しかもこの *tert*-ブチルラジカルは非常に安定で、ラジカル重合を開始しないと考えられる。またアリル型ラジカルも安定で重合を起こさないと考えられる。これがイソブチレンのラジカル重合が起こりにくい原因であると思われる。

一方、キセノンマトリックス中のイソブチレンに γ 線を照射すると、イソブチレン単独中で観測された *tert*-ブチルラジカルに加えてポリマーラジカルが新たに観測され、しかもイソブチレンの濃度が 0~80 mol% にわたって生成することが認められた。つまりキセノンが存在することによって、キセノンから何らかのエネルギー移動が作用してポリマーラジカルが生成したと考えられる。

キセノンに γ 線が作用すると

のように励起分子、カチオンおよび電子が生成する。キセノンマトリックス中にイソブチレンを分散させ γ 線を照射すると Okamoto らが報告した¹⁴⁾ ように、キセノンからイソブチレンへの電荷移動および励起移動が起こり、

のように反応すると考えられる。そして(6)と(7)式で生成するカチオンが重合に関与すると考えられる。しかも(2)式を経ないような過程でなければならない。ただしイソブチレンおよびキセノンの気相でのイオン化ポテンシャルはそれぞれ9.4および12.1 eVであり、キセノンの励起エネルギーは8.3および9.6 eVである^{6,16)}。

ポリマーラジカルの生成機構は明らかではないが、(6)および(7)式で生成した親イオンが重合を引き起こし、そのイオンが電子を捕獲してポリマーラジカルになることが考えられる。

一方、親イオンの電子との中和反応も起こり、

ここで生成する高いエネルギーを有するラジカル種による付加反応も否定できない。いずれにしてもキセノン中ではポリマーが単独の場合より高い収率で得られ、ポリマーラジカルが観測されている。

亜酸化窒素およびアンモニアの添加物効果はほとんど見られなかったが、キセノン-イソブチレン-アンモニアの系でややポリマ

16) E. Seihert, S. S. Lazidinis, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1424 (1968).

ーラジカルが多く見られた。これはアンモニアが何らかの機構でポリマー生成に関与している可能性があると考えられる。

一方、イソブチレン単独への亜酸化窒素およびアンモニアの添加物効果がなかったことは *tert*-ブチルラジカル生成機構はイオンのでないことを支持しているように思われる。

4.3 分散状態, その他

キセノンマトリックス中のイソブチレンの γ 線照射によりポリマーラジカルが生成し、しかもイソブチレン濃度が0~70 mol%にわたってほぼ一定の割合で *tert*-ブチルラジカルとポリマーラジカルが見出されることは、イソブチレンが低濃度であるにもかかわらず、キセノン中では分子分散せずにある程度凝集し、微小な結晶やクラスターとして存在していることを示すものと思われる。

一方、キセノンからイソブチレンへのエネルギー移動によって増感作用が観測されることは、イソブチレンがキセノン中にある程度分散していることを意味している。しかしながら、エネルギー移動による増感の割合はエチレンの場合に比較すると1桁以上も小さい²⁾。その原因はキセノンとイソブチレンのイオン化ポテンシャルの差が2.5 eVと大きく、電荷移動が起こりにくくなっていること、さらにイソブチレンがキセノン中にエチレンに比較してよく分散していないことによるものと考えられる。

キセノン中でどのような機構でポリマーラジカルが生成するかを解明するためにはさらに詳細な研究が必要である。

(1969年10月16日, 第12回放射線化学討論会にて発表)

ポリキナゾロンの合成と性質

(昭和44年11月25日受理)

不可三 晃^{*1}

6,6'-メチレンビス(2-メチル-4*H*, 3,1-ベンゾオキサジン-4-オン) (BOD) と3,4'-ジアミノベンズアニリドの重縮合から、ポリキナゾロン生成の最適条件を検討した。溶液反応では、反応温度が高温ほど η_{sp}/c の上昇は著しく、溶媒として

-クロロフェノールが最もすぐれ、モノマー濃度は20%以上が良好である。また他の芳香族ジアミンでは、アミノ基の塩基度の高いものほど η_{sp}/c は高い。赤外スペクトルよりポリマーの構造を確認し、TGAおよびDTAからの熱的特性は450°Cまで安定である。フィルム電気抵抗(ρ)と $1/T$ の関係から、214~258°Cの T_g を得たが、ジアミン成分よりもメチレンビスキナゾロン結合の寄与が大きいことを認めた。

1 緒言

2-メチルベンゾオキサジノン環と芳香族アミンとの反応から、キナゾロン環を生成することは、古くから研究されており、高融点を有する化合物であることが知られている¹⁾。Serlinら²⁾は、ジ(2-メチルベンゾオキサジノン)を用いた反応から、溶解性のある耐熱性ポリキナゾロンを合成したが、それ以後種々のポリキ

ナゾロンについて合成がなされている^{3~10)}。しかしその合成法および性質については、詳細に検討されていない。本研究では、6,6'-メチレンビス(2-メチル-4*H*, 3,1-ベンゾオキサジン-4-オ

3) G. de Gaudemaris, B. Sillion, J. Prévê, *Bull. Soc. Chim., France*, **1965**, p. 171.

4) G. De Gaudemaris, B. Sillion, I. U. P. A. C. Makromol. Symp. Brussels, June, 1967, Preprints 4/99.

5) 庄野, 八浜, 山庄, 新良, 日本化学会第21年会講演集IV (1968) p. 2728.

6) B. Sillon, G. de Gaudemaris, *C. R. Akad. Sc. Paris*, **265**, 1234 (1967).

7) 依田, 栗原, 馬場, 中西, 第13回高分子討論会講演集 (1964) p. 518.

8) 栗原, 第18回高分子年次大会講演集 (1968) p. 50.

9) B. Sillon, G. de Gaudemaris, *Entropie*, **N 21**, 67 (1968).

*1 Akira FUKAMI 三菱電機株式会社中央研究所：尼崎市南清水字中野。

1) Ederfield R. C., Ed "Heterocyclic Compounds", Wiley New York, Vol. 6 (1957) p. 353.

2) I. Serlin, A. H. Markhart, *J. Polym. Sci.*, **60**, S 59 (1962).