表面設計基礎講座 (第XVII講)

色材, 69 [6], 413-421 (1996)

ESR (電子スピン共鳴)

辻田 隆広*・岡本 信吾*

1. はじめに

自然界に存在する物質を磁性的の観点から分類すると、磁石としての性質を持つ物質すなわち常磁性物質と、磁石としての性質を持たない物質すなわち反磁性物質に大別される。常磁性物質は自然界に普遍的に存在しているものであり、高分子の劣化と密接な関係にある。常磁性物質はいい換えれば不対電子を有する物質であり、この場合、着色顔料に多く含まれる遷移金属イオンや劣化過程において発生する有機ラジカル、また大気中に存在する酸素や分子状酸素と有機ラジカルが反応して生成する酸素ラジカル（一般に活性酸素と呼ぶ）等を指す。このような不対電子が存在する常磁性物質を対象とする測定手段がESR（電子スピン共鳴）である。

ESR スペクトルから求めた常磁性物質特有の（または固有の）パラメーター（ g 値と呼ぶ）により常磁性物質周辺の電子状態が分かる。また、外部からの刺激、例えば紫外線や酸素、熱、時には衝撃等を与えることによって常磁性物質の経時変化を観測することができる。高分子化合物においては、例えば塗膜の光照射に伴う経時変化を観測したりする。これらは素材の評価だけではなく、高分子素材の表面設計においても非常に重要な位置づけになると思われる。そこで本文では始めにESR スペクトルの解析に必要な原理や解析方法について紹介し、次にESRを用いた塗膜への研究例を紹介する。

2. ESR について

2.1 ESR と測定対象

ESR 測定装置は一般の分光機器と異なり、測定部に

大きな磁石があるのが特徴である。すなわちマイクロ波発生器と磁場を発生させる磁石の二つの部分に分かれている。この点ではNMRと類似している。ESRが周波数（マイクロ波）を固定して磁場を掃引して測定する分光法に対して、NMRは磁場を固定して周波数を掃引する分光法である。ESRの主な測定対象としては以下に示すものが挙げられる。

- 1) 有機ラジカル
- 2) 遷移金属イオン
- 3) 酸素（活性酸素）

有機ラジカルの歴史は古く、20世紀の初めにトリフェニルメチルラジカルが合成されて以来、数多くの安定な有機ラジカルが合成されてきた。ESRは有機ラジカルの検出と同定、電子状態の研究に重要な役割を果たしてきた。最近ではスピントラップ剤、スピンラベル剤、スピンプローブ剤の合成技術の進歩により、より不安定なラジカル捕捉が可能になりESRの応用分野が広がりつつある。有機ラジカルのうち不対電子が p 軌道に入って

〔氏名〕 つじた たかひろ
〔現職〕 日本油脂(株)塗料事業部
〔趣味〕 スポーツ（テニス、野球）
〔経歴〕 1992年愛媛大学理学部化学科卒業、同年日本油脂(株)入社、現在に至る。

〔氏名〕 おかもと しんご
〔現職〕 日本油脂(株)塗料事業部 工業塗料技術部長
〔趣味〕 囲碁、切手収集
〔経歴〕 1973年静岡大学工学研究科（合成化学専攻）卒、同年日本油脂(株)入社、現在に至る。工学博士。

平成8.4.24受理
Electron Spin Resonance
Takahiro TSUJITA and Shingo OKAMOTO

*日本油脂(株)塗料事業部技術本部
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296 (〒244)

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
Cu	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑
Cu ⁺	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	
Cu ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	
Cu ³⁺	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	

いるラジカルを π ラジカル, s軌道に入っているラジカルを σ ラジカルと呼ぶこともある。また結合の切断の仕方によって中性ラジカルやカチオンラジカル, アニオンラジカルのように分けることもある。

遷移金属イオンの場合全てが常磁性を示すのではなく、基底状態の電子配置において不対電子（ほとんどがd軌道に入っている）を有することが条件である。例えば銅イオンは自然界ではCu⁺, Cu²⁺, Cu³⁺の3種類の状態をとりうるということが知られている。銅イオンの基底状態の電子軌道状態は上の表ようになっておりCu⁺とCu³⁺には不対電子は存在せず、Cu²⁺のみが1個の不対電子を持つために常磁性を示す。さらに大気中に存在する酸素分子も実は常磁性物質であり、その電子配置から明らかにように独立した2個の不対電子を持つラジカルの形をした常磁性物質である。酸素は生命にとって必要不可欠のものであるが、素材にとってはマイナスに働くケースが多い。酸素がどのような機構で生体や素材に取り込まれているかが最近の重要な研究テーマになっている。水よりも高いエネルギー状態にあるが、化学的には比較的安定に存在する。しかし熱、光によって容易に励起状態になる上に、電子を容易に受け入れ還元生成物を作る。これら酸素の活性化および、それに引き続いて起こる化学反応がたとえば塗膜の天然曝露においてたえず進行すると考えられる。

有機ラジカルに酸素分子が反応してできた過酸化物ラジカル(ROO $\cdot$)や劣化因子として注目されているスーパーオキシドアニオン(O₂⁻)も酸素ラジカル的一种であり、これらを総称して活性酸素と呼んでいる。

2.2 ESRの原理

不対電子は周囲に磁場が存在しないときには物質中で無秩序に配列している。そこへ磁場が一定方向にかかるると、電子スピンは磁場の方向を中心軸として歳差運動を生じ図-1¹⁾のように磁場の方向に平行(β スピン)か、逆平行(α スピン)に小磁石(μ)の向きをそろえてしまい、 α と β スピンによるエネルギー状態に差が生じて、図-2²⁾に示したようにゼーマン分裂を起こす。電子

図-1 磁場の中の電子スピン¹⁾

(a) 外部磁場のない状態

(b) 外部磁場がかけられた状態

図-2 ゼーマン分裂¹⁾

スピンのスピン量子数 M_s に対応するゼーマン単位のエネルギー差 $E(M_s)$ は次の式で表される。

$$E(M_s) = g\beta H_0 M_s$$

ここで g は電子スピンに特有の定数で g 値又は g 因子 (g -value 又は g -factor) と呼ばれている。1個の不対電子が周囲の環境からまったく独立に存在している場合(フリースピンという)には $g=2.00232$ の値をもち、特に g と書かれる。 β は電子の軌道運動によって生じた磁気モーメントの最小単位でボーア磁子といわれるものである。

β スピンのエネルギー準位を例えば $(-1/2)g\beta H_0$ 、 α スピンのエネルギー準位を $(+1/2)g\beta H_0$ とすると、このゼーマン分裂のエネルギー差は $g\beta H_0$ と表せる。このエネルギーと等しいエネルギーの電磁波

図-3 核スピン 1/2 のゼーマン分裂

(マイクロ波) エネルギー ($h\nu$) を照射すると、磁場に平行にあった安定状態の β スピンがそのエネルギーを吸収して逆方向の不安定な α スピンに反転する。この現象を ESR (電子スピン共鳴) といい、この現象を測定する機器が ESR 測定装置である。このマイクロ波の吸収の程度、つまりスペクトルの強さは二つの準位間にあった両スピン数の差 ($\beta - \alpha$) に比例するのでこの差の大きい条件、つまり測定温度が低くなるにつれてこの差が増大する。したがって、ESR は温度依存性が大きいことが特徴であり同じ物質についても測定温度を変化させることで、様々な情報が得られることがしばしばある。

核スピン (I) が $1/2$ の場合のゼーマン分裂を図-3 に示した。量子化学的にスピンは ($+1/2$) および ($-1/2$) に分裂し、それぞれ電子スピンを α , β , 核スピンを α_N , β_N とする。スピンは電子ゼーマン (電子スピンのみの分裂) と核ゼーマン (核スピンのみの分裂) および、電子-核超微細相互作用 (電子スピンと核スピンの相互作用による分裂) のそれぞれに分裂する。電子スピンの β から α に遷移するところ ($\Delta M_S = 1$, $\Delta M_I = 0$, M_S : 電子スピン量子数, M_I : 核スピン量子数) で起こり、矢印で示した二つの吸収が ESR の吸収として表せる。したがって水素ラジカルのような核スピンの $1/2$ のフリーラジカルは、2本の ESR 信号が観測されるはずである。このように ESR は電子と核の相互作用に基づく微細構造が表れるため電子スピンの存在する周辺の電子状態の情報を得ることができる。

2.3 ESR スペクトルの解析方法

ESR スペクトルは不対電子上に核スピン (I) を有する n 個の原子が存在すると、そのスペクトルは ($2nI$

+ 1) 本に分裂する。例えば、 $\cdot\text{NO}$ (ニトロキシドラジカル) の場合、核スピン $I=1$ の窒素原子が 1 個有するラジカルであるから ($2 \times 1 \times 1 + 1 = 3$) 本に分裂する。ESR スペクトルがこのような微細分裂構造 (hyperfine structure) を有する場合、核スピンとその数を予測しながら解析を行っていく。解析した結果が正しいかどうかは市販のシミュレーションプログラム (例えば日本電子(株)製) を用いてスペクトルのシミュレーションを行い、実測のスペクトルと比較して良い一致が得られるまで繰り返す。したがって同一スペクトルに 2 種類以上のラジカルが混在する場合は特に困難である。このような場合には、さらに差スペクトルを求めたり、温度可変を行って安定なラジカルのみを残したりして解析を行う。

g 値の帰属には磁場を補正するマーカーを使用するが、通常マーカーとして TCNQ-Li ($g=2.00252$) や MgO 粉末中にドーパされた Mn^{2+} (6本線スペクトルで低磁場側から 3 本目の $g_3=2.034$, 4 本目の $g_4=1.981$) が使用される (図-4 参照)。 Mn^{2+} の場合を例にして g 値の求め方を示す。 Mn^{2+} の 3 本目と 4 本目の磁場の間隔が 86.9 gauss であるから、1 cm 当たりの磁場が得られ、マーカーと帰属するスペクトルの間隔をものさして計測し ΔH (gauss) を求めておく。ESR の共鳴条件は式 1 で表される。

$$h\nu = g\beta H \quad (\text{式 1})$$

マーカーである Mn^{2+} の 4 本目の信号の共鳴周波数を ν_0 , g 値を g_0 , 磁場を H_0 とすると共鳴条件は式 2 で表される。

$$h\nu_0 = g_0\beta H_0 \quad (\text{式 2})$$

式 2 より共鳴磁場 H_0 は式 3 で表される。

$$\begin{aligned} H_0 &= (h/\beta) \cdot (\nu_0/g_0) \\ &= 0.714489 \times 9392.4 / 1.981 \\ &= 3387 \quad (\nu_0: \text{実測値使用}) \end{aligned} \quad (\text{式 3})$$

次に観測されたスペクトルの g 値を g_1 , マーカーからの磁場の差を ΔH とすると共鳴磁場は ($H_0 - \Delta H$) で表される。したがって g_1 は式 4 で表される。

$$\begin{aligned} g_1 &= g_0 \cdot H_0 / (H_0 - \Delta H) \\ &= 1.981 \times 3387 / (3387 - 25) \\ &= 1.995 \quad (\text{ただし } \Delta H = 25 \text{ とする}) \end{aligned} \quad (\text{式 4})$$

(ただし h : プランク定数, ν : 共鳴周波数, g : g 値, β : ボーア磁子, H : 共鳴磁場を表す)

図-4 Mn^{2+} とTCNQ-LiのESR スペクトル

3. ESR の塗膜への応用

自動車、電化製品、建材等に使用されている塗膜は高分子を主成分とする複合材料であり、主成分である高分子の寿命が塗膜の寿命を決定していると考えてよい。高分子の劣化は自然条件としての光強度およびその波長、湿度、温度、酸素によって決定される。この内温度は劣化速度因子であり、光エネルギー、水、酸素が劣化因子となる。このため高分子の光劣化機構としては次のようなラジカル反応が考えられている。A はクロモフォア (chromophore) を、YH は基質を、 3O_2 は基底状態の3重項酸素を表している。

すなわち1個の光子 (photon : $h\nu$) が1個の結合切断を引き起こして劣化の引き金となり、その結果としてラジカルが生成している。したがってラジカル量を見積もれば劣化の度合いが、ラジカル種を同定することにより劣化機構が解明できることになる。

3.1 塗膜の寿命予測

ESR を用いた寿命予測の方法は大きく分けて2通りある。一つはニトロキシドラジカルをスピンプローブとして用いる方法で、その ESR 信号強度の減衰速度から高分子の劣化度あるいは耐候性を測定しようとするもの

図-5 光沢減少速度 (kg) と光劣化速度との相関²⁾
 ○ ; アクリル-メラミン系塗膜
 □ ; アクリル-ウレタン系塗膜

である²⁾。Gerlock らは自動車用ハイソリッド塗料を検討する上で、分子量の異なる7種類のアクリル樹脂を用いて、メラミン硬化した塗膜7種類とイソシアネート硬化した塗膜4種類の合計11種類の塗膜を生成し、塗膜の光沢減少速度 kg とプローブとして用いたニトロキシドの減衰速度 $-d[NO\cdot]/dt$ の関係を求めた。光照射により塗膜内に $Y\cdot$ が生成すると次式によってラジカルがニトロキシドとともに消失する。

すなわちニトロキシド消失量がラジカル生成量に対応する。ラジカル生成は結合切断, すなわちマクロ量としての光沢度と関係する。図-5 に kg と $-d[NO\cdot]/dt$ の関係を示す。ここで横軸は光劣化速度 Wi の平方根を目盛っているが, これは $-d[NO\cdot]/dt$ に補正項を加えたもので, 非常に良好な直線関係が得られている。

もう一つの方法は, 塗膜内に 5% 程度含まれるビスフェノール A 型エポキシ樹脂が塗膜内に生成したラジカル $Y\cdot$ と反応して安定なフェノキシルラジカル ($PhO\cdot$) になることを利用したものである³⁾。

エポキシ樹脂がラジカルトラップ剤としての役割を果たし, $Y\cdot$ よりも安定なフェノキシルラジカルになることが示されている⁴⁾。

この ESR 信号の増加量を紫外線照射時間の関数としてプロットして, 代表的な高分子塗膜の評価が行われている。シリコン変性度の異なる 4 種類のポリエステル樹脂 (シリコン変性度: High, Medium, Low, Unmodified) の光照射によって生じるフェノキシルラジカルの強度を時間の関数として示したのが図-6 (a) である。シリコン変性度の高いものはラジカル生成量が少ない。他方これらの樹脂を用いて生成した白エナメル塗膜の屋外暴露試験を行った結果を図-6 (b) に示した。2 年後には, 変性度 High の光沢度が 85% を維持したのに対して, Unmodified はすでに測定する価値がないほど劣化していた。この変化の様子と (a) で示した ESR 信号増加量とが定性的に良好な対応関係を示しており, しかも 20 分と 2 年との差に注目したい。

図-6 (a) で照射時間を無限大にした場合のラジカル量を求めることも行われている⁵⁾。塗膜寿命がすでに 10 年とか 20 年とか判明している塗膜について, この収束したラジカル量とを比較すれば, 塗膜から生じるラジカル量を求めることにより塗膜寿命を決定できるはずである。図-6 (a) は残念ながらフェノキシルラジカルの相対濃度で表されているため絶対的なラジカル量を示していない。絶対的なラジカル量を求めるためには, 塗膜から生じるラジカルスピン数が一つの目安となる。

熱可塑性フッ素樹脂/メチルメタクリレート樹脂系塗膜に紫外線照射した時に生じるラジカルスピン数を求め

図-6 照射時間に対するフェノキシルラジカルの相対濃度の変化と光沢保持率の変化³⁾
ポリエステル中のシリコン量: 1 濃度零, 2 低濃度, 3 中濃度, 4 高濃度

た例を紹介する⁶⁾。スピン数の標準物質として4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを用いた。スピン数の計算は得られた ESR スペクトル (微分形で表されている) を全領域において 2 回積分を行い, 試料サンプルの ESR 吸収強度とスピン数の既知物質の ESR 吸収強度から比較する。吸収強度からスピン数を計算するにはデーター処理装置として ESPRIT330 (日本電子(株)製) が便利である。フッ素樹脂含有量の異なる 4 種類の塗膜 (塗膜中のフッ素樹脂含有量: 100%, 70%, 30%, 0%) を用意し, 10 分間の光照射を行いながらラジカルスピン数を測定した。図-7 の横軸は紫外線の照射時間を, 縦軸は塗膜 1 g 当たりの生じたラジカルスピン数を示している。フッ素樹脂含有量が 0, つまりアクリル樹脂単独から得られたラジカルスピン数は, フッ素樹脂を 70% 含有した塗膜から生じるその 2 倍以上である。他方これらの樹脂を用いて作成したエナメル塗膜の屋外暴露試験を行った結果を図-8 に示した。これらの結果よりラジカルスピン数は塗膜中のメチルメタクリレートの比率が高いほど多く生じており, かつラジカルスピン数は屋外暴露結果と良好な対応を示していることがわかる。

フッ素樹脂系塗料にはこれら紹介したフッ化ビニリデン系樹脂系のもと, フルオロエチレンとビニルモノマーとを共重合させた樹脂 (FEVE と略す) とがあるが, FEVE 樹脂は最近では粉体塗料にも用いられており, 溶剤形塗料と粉体塗料とを比較した実験もある⁷⁾。

図-9 (a) に光照射 10 分間に生じるラジカルスピン数

図-7 照射時間に対する塗膜から生じるラジカルスピンの数 (N_2 気流中)⁶⁾。
フッ素樹脂含有量: ▲ (0%), ● (30%),
○ (70%), △ (100%)

図-8 4種類の塗料の屋外暴露結果⁶⁾

の比較を、図-9 (b) にこれら2種類の白エナメル塗膜5年間の屋外暴露結果を示した。5年間の屋外暴露結果では、いまだ2種類の塗膜の間で優劣をつけられる段階ではないが、ラジカルスピンの数から判断する限り、2種類の塗膜でははっきりと差が生じていると考えられる。

またエポキシ樹脂をラジカルトラップ剤に利用して、紫外線吸収剤の良否⁸⁾の評価法にも展開されている。

3.2 塗膜劣化機構の解明

図-9(a) フッ素粉体塗料と溶剤型フッ素塗料とから生じるラジカルスピンの数⁷⁾

図-9(b) フッ素粉体塗料と溶剤型フッ素塗料との屋外暴露試験⁷⁾

アクリル樹脂系塗膜と、FEVE系フッ素樹脂塗膜の劣化機構の解明に ESR が利用されている。ラジカル種を同定するためには、ESR スペクトルの hyperfine 構造 (分裂の本数と分裂の間隔、特に分裂の間隔を超微細結合定数と呼び、一般に a 値で表す) と g 値が重要である。hyperfine 構造を得るために液体窒素中 ($-196^\circ C$) で ESR 測定を行うことが多い。

メタクリレートモノマーとスチレンとからなるメタクリレート系塗膜を液体窒素中に浸し、紫外線照射しながら ESR 測定を行うと、スチレン量が増加するに従い hyperfine 構造が明確に表れてくる (図-10)⁹⁾。このス

図-10 スチレン量の異なる塗膜から生じる ESR スペクトル⁹⁾

(照射時間30分, 測定温度 -196°C)

上段 左(スチレン0%), 右(スチレン10%)

下段 左(スチレン20%), 右(スチレン30%)

ペクトルは9本線スペクトルで $a=1.125\text{mT}$ であることと, さらなる研究結果から $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ と $\cdot\text{CH}_3$ ラジカルとの混合ラジカルであることが判明した。さらに同一塗膜から $\cdot\text{H}$ ラジカルも見いだされており, これらの結果と FT-IR の結果とを総合して, メタクリレート系塗膜の劣化機構を解明している。しかしながらメタクリレート系モノマーとアクリレート系モノマーおよびスチレンモノマーの混合系樹脂が塗料では一般的に用いられている。

アクリレート系モノマーが存在すると, 重合開始剤を変化させても図-11 (b)¹⁰⁾に示した5本線スペクトルで $a=1.15\text{mT}$ の $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{COOR})\text{CH}_2-$ ラジカルが生じる。つまり混合系モノマーを使用したアクリル樹脂系塗膜では最初に, アクリレートの水素引き抜き反応が起こるのに対して, メタクリレート樹脂系塗膜ではメタクリレートモノマーとスチレンモノマーとの間の結合切断が起きて劣化していくことが確かめられた。

FEVE フッ素樹脂系塗膜を, 液体窒素中で光照射しながら ESR 測定を行うと¹¹⁾, 5本線 or/and 6本線と見られる微細分裂が観測される(図-12 (a))。この場合に6本線であると仮定して, 2個の等価な F 原子の結合定数 ($a_F=35.2\text{gauss}$), 1個の F 原子の結合定数 ($a_F=33.1\text{gauss}$), 2個の等価な H 原子の結合定数 ($a_H=20.7\text{gauss}$) および H, F の核スピン ($I_H=1/2$, $I_F=1/2$) をそれぞれコンピューター入力をしてシミュレーションを行うと図-12 (b) が得られた。図-

図-11 異なる重合開始剤を用いたアクリル樹脂塗膜の ESR スペクトル (照射時間30分, 測定温度 25°C)¹⁰⁾

重合開始剤: (a) t-ブチルパーオキシベンゾネート
(b) ジメチルアゾビスイソシアネート
(c) t-ブチルパーオキシラウレート

12 (b) は (a) のスペクトルの一部と一致することから, 図-12 (a) のスペクトルの中には $-\text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{FCH}_2\text{CH}(\text{OR})\text{CF}_2-$ (ラジカル A とする) が含まれていると判断できる。しかしながら詳細に比較すると, 3本目の信号強度と中心付近のスペクトルの違いが見いだされる。このため図-12 (a) のスペクトルから図-12 (b) のスペクトルを差し引くと図-13の5本線スペクトルが得られ, 結局図-12 (a) のスペクトルはラジカル A と

$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{OR})-\text{CF}_2-$ (ラジカル B とする) との混合ラジカルであると解析された。

温度可変測定を行うと, その測定温度におけるラジカルの安定性の違いから一種類のみのラジカルが測定されることがある。263K (-10°C) から徐々に温度を下げて 213K (-60°C) まで測定すると図-14 (d) の超微細構造のはっきりしたスペクトルが得られた¹²⁾。スペク

図-12 FEVE フィルムの実測スペクトルとシミュレーションスペクトル¹¹⁾

- (a) 実測スペクトル (キセノンランプ30分照射, 77K)
(b) シミュレーションスペクトル

図-13 FEVE フィルムの実測スペクトルとシミュレーションスペクトルとの差スペクトル (シミュレーションによる)¹¹⁾

トルの対象性から g_1 の対象関係にあるのは g_5 スペクトルであり, $g_1 \sim g_5$ の信号強度比は $1 : 4 : 6 : 4 : 1$ から, このスペクトルは $g_1 \sim g_5$ の5本線スペクトル (ラジカル B に相当する) と g_6 に起因するスペクトルの混合スペクトルであると結論づけられている。つまり FEVE フッ素樹脂系塗膜の場合, 光照射によってラジカル A とラジカル B とが生じて劣化していくことが判明した。

図-14 温度変化にともなう FEVE フィルムの ESR スペクトル¹²⁾

- (a) 263K, (b) 243K, (c) 233K,
(d) 213K

4. 後 記

ESR が塗膜寿命予測や塗膜劣化機構に応用できることを述べた。しかし残念ながらラジカルスピンの数 (ラジカル量) から塗膜の正確な寿命を予測するにはデータがあまりに少なすぎる。今後も関係者の積極的な研究を期待したい。最後に ESR をもっと勉強したい読者のために参考図書をあげる。

- 1) 「ESR スペクトルの実際」桜井弘著, 廣川書店
- 2) 「電子スピン共鳴」大矢博昭・山内淳著, 講談社サイエンティフィク
- 3) 「実用 ESR 入門」名津和彦編, 講談社サイエンティフィク
- 4) 「ESR 顕微鏡」池谷元同, 三木俊克著, シュプリンガーフェアラーク東京
- 5) 「素材の ESR 評価法」大矢博昭・山内淳編著, (株)アイピーシー

参 考 文 献

- 1) 桜井弘: 「ESR スペクトルの実際」 pp.13~14, 廣川書店, (平成元年)
- 2) J. L. Gerlock, D. R. Bower, L. M. Briggs, R. A. Dickie: *J. Coating Tech.*, **57** [722], 37 (1985)
- 3) 岡本信吾, 疋田淳, 大矢博昭: 鉄と鋼, **72**, 1798 (1986)
- 4) 岡本信吾, 疋田淳, 大矢博昭: 色材, **57**, 49 (1984)
- 5) S. Okamoto, H. Ohya-Nishiguchi: *European Coating J.*, **3**, 205 (1989)
- 6) 岡本信吾, 大矢博昭: 色材, **63** [7], 392 (1990)
- 7) T. Suzuki, S. Sagawa, T. Tsujita, S. Okamoto: *Surface Coatings International*, **3**, 96 (1995)
- 8) S. Okamoto, K. Hikita, H. Ohya-Nishiguchi: *Polymers Paint Colour J.*, **177** [4200], 683 (1987)
- 9) 疋田淳, 岡本信吾, 大矢博昭: 色材, **58** [6], 323 (1985)
- 10) 岡本信吾: 色材, **62** [7], 404 (1989)
- 11) 辻田隆広, 鈴木貞一, 佐川千明, 岡本信吾: 色材, **67** [8], 484 (1994)
- 12) 辻田隆広, 鈴木貞一, 佐川千明, 岡本信吾: 色材, **68** [7], 389 (1995)

用 語 解 説

「スピントラップ剤」「スピンラベル剤」「スピンプローブ剤」
スピントラップ法とは, 不安定なラジカル種を比較的安定なラジカル種に変換して ESR 測定を行う方法である。スピントラップ剤そのものは不対電子を持たない。スピントラップ剤としてはニトロン系とニトロソ系があるがフェニル-t-ブチルニトロン (PBN) は代表的トラップ剤である。

(不安定ラジカル)

(安定なラジカル)

これに対して, スピンラベル法とスピンプローブ法は ESR 測定できない反磁性物質をスピンをもった物質により常磁性化して ESR 測定を行う方法である。両方ともにニトロキシドラジカル ($\text{>NO}\cdot$) が使用される。スピンラベル剤 (試薬) は対象物に結合させて使用するため, 使用目的に応じて特別に工夫された置換基を有し, 対象物と化学反応させる必要がある。それに対してスピンプローブ剤は, 対象物中にプローブ剤を混入・分散させれば良い。

このためビスフェノール A 型エポキシ樹脂は, スピントラップ剤の一種である。