

氏 名	吉 田 宏 よし だ ひろし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 106 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 9 月 27 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 応 用 物 理 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	ELECTRON SPIN RESONANCE OF FREE RADICALS IN POLYMERS —STUDIES OF ITS SATURATION PHENOMENA— (高分子中に捕獲された遊離基の常磁性共鳴—飽和現象の研究—)
論文調査委員	(主 査) 教 授 岡 村 誠 三 教 授 桜 田 一 郎 教 授 堀 尾 正 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、高分子物中に捕獲されたフリー・ラジカルの電子スピン共鳴吸収 (ESR) による構造ならびに濃度、とくにその常磁性緩和機構について検討した結果をまとめたもので、6 章よりなっている。

第 1 章では高分子に関する ESR の従来の研究を総括し本研究の目的を述べている。今までの ESR 研究で高分子に関するものは、主として放射線被照射高分子物中のフリー・ラジカルの構造やその濃度に関する研究と、重合反応系に存在するラジカルの構造と濃度に関する研究とに大別できる。何れにおいても ESR 飽和現象が随伴しておくるために定量的な研究が困難であった。この論文ではまず ESR によるフリー・ラジカル濃度の絶対値測定を試み、ついで飽和現象を利用する常磁性緩和時間の算出からフリー・ラジカルの分散度の均一性について吟味している。その結果放射線化学における「クラスター」説を吟味する可能性のある事を述べた。

第 2 章ではまず ESR スペクトロメーターのマイクロ波サーキットの一般的吟味を行い、フリー・ラジカル濃度と ESR スペクトル強度ならびに測定機定数との関係を考慮してラジカル濃度の絶対値測定の条件を求めた。その結果に基づきマイクロ波モジュレーターをつけ加えて標準型スペクトロメーターの改良を行った。従来から ESR によるラジカル濃度の測定は安定ラジカルの標準濃度との比較から求められているが、ここでは ESR のマイクロ波吸収エネルギーから直接に算出する事を試み、1, 1-ジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) のベンゼン溶液について、 10^{17} ないし 10^{18} スピン/ml, すなわち 10^{-4} ないし 10^{-3} モル/ml の範囲で ESR からの計算値と秤量値との比較を行なった。その結果室温で真空乾燥して求められた秤量値が DPPH とベンゼンの 1 対 1 コンプレックスに基づくとして計算すると ESR 計算値とよく一致する事を知った。この事は従来から行われている比較値を考慮する上にも重要な指示を与えるものである。

第 3 章はポリマー固体中でのフリー・ラジカルの反応を ESR で追跡する研究を取扱った部分である。まず有効なラジカル捕捉剤として DPPH を用い、これをポリメチルメタクレート中に均一に分散させて

皮膜とし、これに γ -線を照射してポリマー・ラジカルを生成させ、ポリマー内でおこる DPPH とポリマー・ラジカルとの反応ならびにその反応に対する酸素の影響を ESR で調べた。皮膜中の DPPH 濃度が低いと照射によってラジカル濃度は短時間で上昇しはじめるが、DPPH 高濃度では長時間減少し続ける。前者ではフリー・ラジカル濃度の対数値と、また後者では濃度値とそれぞれ照射時間との間に何れも直線関係が成立し、また空気中の酸素の影響は前者では加速に成るが、後者では空気中と真空中に減少速度の差は認められなかった。この結果は照射で生成するポリマー・ラジカルと DPPH の反応よりもポリマー、パーオキシラジカルと DPPH との反応の方が反応速度定数が大きいと考えれば容易に理解される現象である事を述べた。

第4章は被照射ポリメチルアクリレートの ESR 研究と題し、ポリマー・ラジカルのポリマー固体中での昇温による消滅過程を ESR で追跡した結果を述べた部分である。まずポリメチルアクリレートは $-196^{\circ}\text{C}.$ で γ -線で 10^7 rad. 程度に照射し、次に $-78^{\circ}\text{C}.$, $-45^{\circ}\text{C}.$, $-10^{\circ}\text{C}.$, および $+12^{\circ}\text{C}.$, $+18^{\circ}\text{C}.$, $+20^{\circ}\text{C}.$ ならびに $+30^{\circ}\text{C}.$ に昇温して ESR でラジカル構造ならびに濃度の変化を調べた。ポリメチルアクリレートのガラス転移温度(約 $+3^{\circ}\text{C}.$)以下の温度に保ってポリマー・ラジカルの消滅過程を ESR で調べた所、ラジカル濃度は最初に急激に減少し後に各温度で夫々最終値に収斂し、その最終値は低温ほど高い事がわかった。ガラス転移温度以上に加温すると2次反応で消滅する。従って転移温度以下のラジカル消滅過程には色々の異なる活性化エネルギーをもつ多数の過程が組合わされているものと解釈される。また転移温度以上でのラジカル消滅に対する活性化エネルギーは $+12^{\circ}\text{C}.$ と $+30^{\circ}\text{C}.$ の範囲内で 44 Kcal/mol と算出され、別に求められているポリメチルアクリレートのセグメント運動の活性化エネルギー 40 Kcal/mol とよく一致した。この場合に何れもトリプレットの ESR パターンが求められ、ポリエチルアクリレートの場合にも同様であることから α -位の水素が脱離して生成したラジカル構造が同定された。

第5章はポリマー中でのフリー・ラジカルの ESR の飽和現象と題し、著者が最も詳細に研究した結果をとりまとめた部分である。従来から核磁気緩和の吟味などによるポリマー内の分子運動の研究は多い。ここでは常磁性緩和からポリマー内のフリー・ラジカルの挙動を ESR で研究した結果を取扱っている。まずポリメチルメタクリレート中に均一に分散せしめた DPPH, さらに 1.5 MeV の電子線被照射ポリエチレンおよび被照射ポリメチルメタクリレート中の各種のフリー・ラジカルの ESR 飽和現象をラジカル濃度および測定温度を変えて求めた。被照射ポリエチレン中のポリエニル・ラジカル, アリル型およびアルキル型ラジカル, さらに被照射ポリメチルメタクリレート中のラジカルや、ポリメチルメタクリレート中に分散させた DPPH などについて吟味し、何れにおいても測定温度が低いほど、またラジカル濃度が低いほど、シグナル強度の飽和はマイクロ波の低磁場側で容易におこる事が認められた。DPPH の分散については不均一分散の恐れもあるが、実測の最高濃度においても exchange narrowing が見られないことから比較的均一に分散しているものと考えられた。また一般に ESR 飽和曲線には2つの極端な場合として均一飽和と不均一飽和のある事が知られているが、被照射ポリマーの場合の飽和曲線は何れも不完全な均一飽和の場合にあてはまるので Castner の理論に従ってスピン、格子緩和時間およびスピン、スピン緩和時間の算出を試みた。また DPPH 分散の場合は低温(例えば $-155^{\circ}\text{C}.$)ではほぼ均一飽和の様相を示

す。この様にして得られた緩和時間の解析に当っては、ブラウン運動をしているスピン相互の磁氣的相互作用を考えた Kubo-Tomita 理論を適用して、緩和時間からフリー・ラジカルの実効相互間距離を求めた。緩和時間と温度の逆数との相関々係から、ポリメチルメタクリレート・ラジカルとポリメチルメタクリレート中に分散している DPPH との間にはその運動状態にあまり大きい変化のない事が推論された。また照射線量を 10^7 から 10^8 rad に変化してポリメチルメタクリレート・ラジカル濃度を 10^{17} から 10^{18} スピン/ml に変化しても飽和曲線は何らの変化が認められなかった。この事実は照射線量を増すと生成するスプールの数は増加するがスプール内でのフリー・ラジカルの濃度には変化がないと言う普通に考えられている過程を考える事によって説明されるとしている。さらに ESR の飽和から求めたラジカルの実効相互間距離は巨視的な濃度から計算した値と一致しない。この事もスプールの生成を考える放射線化学の「クラスター」説を引用して説明される。なおこの系でのスピン、格子緩和時間は 10^{-5} ないし 10^{-3} 秒の範囲内であった。

第6章では結論とこの分野の研究で残された問題の概括を述べている。この論文で明らかに成った被照射ポリマー中のフリー・ラジカルのスピン、格子緩和時間は ESR の研究で随伴するマイクロ波飽和現象に対する定量的な注意を与えるのに役立つが、ポリマー中のラジカルの挙動を解明するには、これのみでは充分でない。従って被照射ポリマーに対する電子核二重共鳴 (ENDOR)、核磁気共鳴 (NMR) さらに迅速法としてのスピン・エコ (ECHO) 等の研究が必要である事を述べて結言としている。

論文審査の結果の要旨

この論文は高分子物の ESR 研究に関するものでフリー・ラジカル濃度の絶対値の測定、高分子物中のラジカルの反応性の ESR による追跡、さらに ESR 飽和現象を利用する高分子中のラジカルの挙動に関する研究をまとめたもので、次に述べるような幾多の重要な研究結果を得ている。

(1) 標準型 ESR スペクトロメーターの細部、とくにマイクロ波サーキットの吟味を行ってラジカル濃度の直接測定に適當するようモデュレーターを付け加えて改良を行った。

(2) 1, 1-ジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) について ESR による純度の直接測定を行った。

(3) 高分子物中の DPPH によるラジカル捕捉反応を調べ、ポリマー・パーオキシ・ラジカルの方がポリマー・ラジカルより容易に捕捉される事を明らかにした。

(4) 高分子ラジカルの消滅過程を ESR で追跡しガラス転移温度以下では色々の異った活性化エネルギーをもつ過程が組合わさって起っているが、転移温度以上では主としてセグメント運動で2次過程に従って消滅する事を明らかにした。

(5) ESR のマイクロ波飽和現象を高分子物に応用して被照射高分子物中のフリー・ラジカルの常磁性緩和について定量的な吟味を加えた。スピン、格子緩和時間の濃度依存性から不均一分布が結論された。また照射線量の増加によってラジカルの巨視的な濃度は増加するが ESR 飽和現象に見られる微視的な濃度は変化しない事が認められた。さらに ESR の飽和から求めたラジカル間実効距離は巨視的な濃度から算出されるそれよりもはるかに短かい事が知られた。これは放射線化学で初期過程として考えられて

いる「スプール」の生成によって説明できる。

(6) 被照射高分子物でスピン，格子緩和時間の値が初めて求められた。この値は高分子中の分子運動を考察する上に，他の定数と共に役立つものと思われる。

これを要するに本研究は従来行われなかった高分子物中のラジカル濃度の絶対値の測定や，マイクロ波飽和現象について著者の改良した ESR スペクトロメーターを使用して実験し，得られた結果を高分子物としては初めて定量的に解析して幾多の重要な事実を明らかにしており，学術上工業上寄与するところが少なくない。よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。