



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Polymethylmethacrylate中に生ずるFree Radicalについて
Author(s)	相馬, 純吉; Sohma, Junkichi; 柏原, 久二 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 451-464
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40745">https://hdl.handle.net/2115/40745</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_451-464.pdf



# Polymethylmethacrylate 中に生ずる Free Radical について

相馬 純吉 柏原 久二  
小松 剛 瀬口 忠男

## On the Species of Free Radical Produced in the Polymethylmethacrylate

Junkichi SOHMA, Hisatsugu KASHIWABARA  
Tsuyoshi KOMATSU and Tadao SEGUCHI

### Abstract

It is well known that the characteristic ESR spectrum of the mixture of the strong quintet and weak quartet is observed from the radical produced in the polymethylmethacrylate being independent of the producing measures. The hypotheses underlying the interpretation by various researchers were checked. The spectrum being mainly septet was observed by us from the radicals in the initiation stage of polymerization and this spectrum was found to transfigure to the characteristic mixed spectrum as polymerization proceeded.

We postulated a new model for the radical to which the characteristic mixed spectrum is attributed. The model is the Ingram-type radical which has free-rotating methyl group,  $sp^2$  electronic structure at the carbon at  $\alpha$  position. Both the various steric configuration of methylene group to the  $p_x$  orbit and the effect of this configuration to the hyperfine splitting were taken into consideration to obtain the theoretical spectrum. The spectrum theoretically constructed coincides sufficiently with the experimental spectrum being mixture of quintet and quartet. The temperature variation of this characteristic spectrum and the spectrum pattern at 4°K were discussed on this newly proposed model.

### 1. 序 論

Polymethylmethacrylate (PMMA) を放射線で照射すれば, free radical が生じ, その radical が ESR スペクトルを示すことは, ESR が高分子の照射効果の研究に利用された当初から知られていた<sup>1)</sup>. 其の後 Whiffen 等は, PMMA を室温に於て,  $72 \times 10^5$  レントゲンの  $\gamma$  線で照射し 300°K で ESR を観測すれば, Fig. 1 に示す様な強い 5 重項と比較的弱い 4 重項の混ったスペクトルが得られること, 更に又, 同じアクリル系高分子で側鎖を  $CO_2H$ ,  $CO_2C_2H_5$  と変えた。polymethacrylic acid, polyethyl methacrylate を同じ条件で照射した場合, PMMA と同じ 5 重

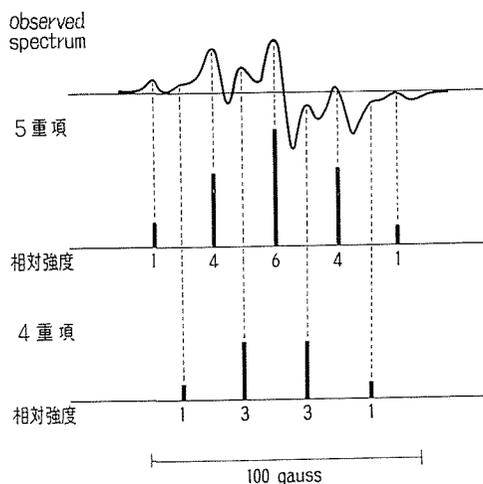


Fig. 1. ESR spectrum of the irradiated PMMA.

の水素はいずれもこの ESR スペクトルには影響を及ぼさないこと、即ち、この PMMA に固有な混合スペクトルの原因となる radical は  $R_p-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-*$  型であって ESR の吸収スペクトルは側鎖 R には無関係であることを意味している。上の構造式では R 側鎖基を、 $R_p$  は polymer の他の部分を、\* は不対電子を意味し、以下もこの表現を用いる。

5 個の水素原子核 (プロトン) を含む radical が 5 重項、4 重項の混合 ESR スペクトルを示すという事実は、通常の遊離基ではあまり見られないことであって、5 重項、4 重項の重畳が一種類の free radical に帰属させるべきであるか、或は 2 種類の free radical に帰属させるべきかについて後述の様に議論の分れる所である<sup>2),4),5)</sup>。仮にこの混合スペクトルが単一の遊離基に由来するとした場合、5 ケのプロトンを含む  $R_p-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-*$  型の radical が何故 6 重項の ESR スペクトルを与えず、5 重項、4 重項に分離した型の ESR スペクトルを与えるかは、極めて興味ある問題である。この点についても、この数年間に種々の研究者による考察があるが、著者の知る限りでは、混合スペクトルの原因について明確な解釈は未だついていない様に思われる。

この様に PMMA radical は、ESR の立場から、或いは free radical の同定という点から見て、極めて興味ある問題となっているので、これ迄の研究を紹介し、その長短を論ずると共に著者によって得られた結果を述べ、それに基づく考察を行なう。

## 2. 単一遊離基説

PMMA radical からの ESR スペクトルは、前述の様に 5 重項と 4 重項との重畳した形に現われる。この場合、5 重項の原因となる radical と 4 重項の原因となる radical と 2 種類の radical が混在しているのが普通である。しかし、この ESR スペクトルは、1) 遊離基によって生じた場合も、光重合で trap された場合も、常に一組となって現われ、別々に現れることが

項、4 重項の重畳した ESR スペクトルを示すことを見出した<sup>2)</sup>。Ovenall はアクリル系高分子を室温で照射し、室温で ESR を観測した場合には、Whiffen 等の観測と一致した結果が得られたことを報告している<sup>3)</sup>。Ingram 等は PMMA の紫外線重合の場合に生ずる radical からも、上と同様な ESR スペクトルが観測されることを見出した<sup>4)</sup>。上述の事実は、照射によって PMMA 中に生じた radical は、

1) Fig. 1 に示す様な 5 重項と 4 重項の重畳した ESR スペクトル (以下混合スペクトルという) を示すこと。2) アクリル

系高分子の側鎖  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  中

の側鎖 R には無関係であることを意味している。上の構造式では R 側鎖基を、 $R_p$  は polymer の他の部分を、\* は不対電子を意味し、以下もこの表現を用いる。

ないこと。2) 室温で照射し、低温に下げて観測した場合も、各々の線幅が広がるだけで、5重項、4重項の組合せという吸収線の特徴が失われぬこと等より考えて、Ingram, Whiffen 等はこの ESR スペクトルは単一の遊離基  $R_p-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$ \* に帰因するものと考えた。しかし、不對電子が、メチル基の3ケのプロトン、メチレンの2ケのプロトン、計5ケのプロトンとどの様に相互作用をして、5重項、4重項のスペクトルを生ずるかについては、同じ単一遊離基説をとる Whiffen, Ingram, Symons は夫々考えを異にしている。

### 2.1 Whiffen の解釈

混合スペクトルの原因となる PMMA の radical は Fig. 2 に示す様な構造である。側鎖の  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  は ESR スペクトルに関与しないことが確かめられているのでこの図では除いてある。

この図で分る様に、 $\text{C}_\alpha$  にある不對電子は  $p_x$  軌道をお占めており、この不對電子は5ケの  $\beta$  位のプロトンと強い相互作用をする可能性がある。しかし、若しこの5ケのプロトンと同等に相互作用をするならば、ESR スペクトルは、6重項になる筈であるが、事實はそうで

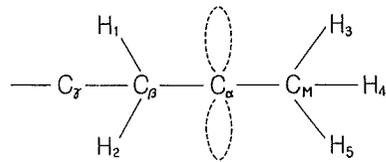


Fig. 2. Whiffen-Ingram model.

はない。この radical が観測される様な5重項と4重項との混合したスペクトルを示すためには、不對電子が4ケのプロトンと夫々同等に、又別に3ケのプロトンと同等に相互作用をする2つの場合がなければならない。Whiffen 等はこの機構として次の様に考えた。即ち、メチル基及びメチレン基が Fig. 2 の様な位置に固定したとすれば、不對電子は Hyperconjugation により、 $\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4$  4ケの水素原子核と同等に相互作用を及ぼし、5重項の原因となる。又、主鎖の炭素  $\text{C}_\gamma$  が  $\text{H}_1$  又は  $\text{H}_2$  の位置をお占めることも可能である。この場合は、不對電子はメチレン基のプロトン1ケとメチルのプロトン2ケと計3ケの水素原子核と同等に相互作用をなし4重項の ESR スペクトルを示す筈である。これが5重項、4重項が混在して現われる原因であると考へた。

Whiffen のこの考えは、この radical では、1) メチル基は固定している内部回転をしていないこと。2)  $\text{C}_\gamma$  が  $\text{C}_\beta$  の四面体構造のどの位置をお占めるかで、5重項、又は4重項の原因になるということをお仮定している。

Whiffen の上述の第1仮定は問題である。PMMA radical は、室温で ESR を測定し、前述の様な固有の混合スペクトルが現われることが、実験的に確認されている。一方、PMMA の主鎖についているメチル基は室温では十分速く回転していることが NMR<sup>6)</sup>、及び粘弾性<sup>7)</sup> の測定から確かめられている。従って、Whiffen の仮定に従って、ESR スペクトルを説明するためには、PMMA の radical のメチル基は室温でも回転せず、固定されていると考へなければならぬが、これは現在他の実験方法で確認されている事実と反する。又、第2の仮定に従えば、 $\text{C}_\alpha$  が  $\text{H}_1$  或いは  $\text{H}_2$  の位置いずれをお占めても、この場合は4重項のスペクトルを示す筈である。換言すれば、主鎖の炭素が Fig. 2 の  $\text{C}_\alpha$  で示した位置をとった時のみ、5重項の ESR スペクトル

ルを示す。主鎖の炭素が Fig. 2 の  $H_1$ ,  $H_2$  の位置を占める確率は,  $C_7$  位置を占める確率の 2 倍であるから, Whiffen の第 2 の仮定によれば, 4 重項の強度は 5 重項の 2 倍になる筈である。しかし, 事実は 5 重項の強度が 4 重項よりも強く, Whiffen の第 2 の仮定から予想されることと矛盾する。

この様に Whiffen の解釈は  $R_p-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$  型の radical から, 5 重項, 4 重項 2 種類の ESR スペクトルの出る可能性を示した点で意義があるが, 事実と反する仮定を含んでいる。

## 2.2 Ingram の解釈

Ingram も Whiffen と同じく Fig. 2 で示される構造の radical が混合スペクトルの原因と考えた。しかし, Ingram は Whiffen と異り, メチル基は十分回転していることを第 1 に仮定した。この仮定から, 不対電子は, メチル基の 3 ケの水素原子核  $H_a$ ,  $H_b$ ,  $H_c$  と同等に相互作用をする。一方, メチレン基の 2 つのプロトンの内 1 箇が不対電子の  $p_z$  軌道と同一平面にある様に配置すれば, 不対電子は自由回転しているメチル基の 3 ケのプロトン及びこのメチレンのプロトン 1 ケと同等に相互作用を行ない, 計 4 ケのプロトンが不対電子と相互作用を行ない, 5 重項の ESR スペクトルを示す。又, 主鎖の炭素が  $p_z$  軌道面上になる様に配置すれば, ESR スペクトルは 4 重項になる。プロトンが  $p_z$  軌道の面上にくる確率は, 炭素がくる確率の 2 倍であるので, 5 重項の方が 4 重項よりも強く出ることが予想される。従って, Ingram の解釈では Whiffen の第 2 仮定に基づく矛盾は生じない。上述の Ingram の解釈<sup>4), 8)</sup> は, メチル基が内部回転しているという仮定に立っている。主鎖についてのメチル基が室温で自由回転することは, 前節で述べた様に事実として確かめられている。しかし, この主鎖のメチル基の回転は, 130°K 以下では凍結してしまうことが NMR の測定で確かめられている<sup>9)</sup>。しかし, 5 重項, 4 重項の混合スペクトルは 90°K の温度でも観測されている。メチル基の自由回転が束縛されている低温でも 5 重項, 4 重項の ESR スペクトルが観測されることは, Ingram の解釈では説明がつかない。更にメチル基の回転が完全に止まっていると考えられる 4°K で観測した PMMA radical の ESR スペクトルが報告<sup>9)</sup>されているがこのスペクトルは, Ingram の解釈から予想されるものと違っている。この様に Ingram の考えは, メチル基の自由回転を混合スペクトルの解釈に導入した点で非常に興味はあるが低温で観測される事実は Ingram の解釈では説明されない。

## 2.3 Symons の解釈

Symons は, やはり, この混合スペクトルの原因となる radical は一種類であるとして, Ingram の model を採用して議論している<sup>10)</sup>。即ち, メチル基の自由回転を仮定している点は Ingram と同

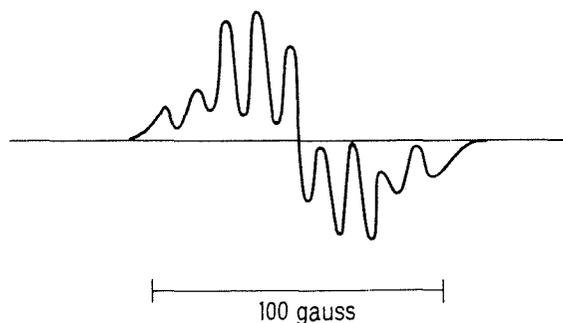


Fig. 3. ESR spectrum of  $\gamma$ -irradiated PMMA irradiated and observed at 4°K.

様であるが、メチレン基の2ケの水素核と不対電子との相互作用については McConnell<sup>11)</sup>等の考えに従い、不対電子の  $p_z$  軌道の方向と今相互作用を考えている水素原子  $H_1$  とそれが結合している炭素原子  $C_\beta$  (Fig. 2 参照) と結ぶ方向とのなす角を考慮した。即ち  $p_z$  軌道を含み、主鎖の方向 ( $C_\alpha-C_\beta$  方向) に垂直な面内に  $C_\beta-H_1$  方向を射影し、その射影と  $p_z$  方向とのなす角を  $\theta$  とした時、不対電子とこの水素  $H_1$  との結合の強さ  $a_{H_1}$  は

$$a_{H_1} = B \cos^2 \theta$$

で表わされることが知られている。 $B$  は電子密度1のときの hyperfine splitting に等しい量でガウスで表わしてあり、この場合 46 gauss ととってある。

Symons は、更に、鎖状高分子である PMMA は大きな側鎖のため、立体障害が生じ、 $\theta=60^\circ$  になる場合が鎖状高分子として一番安定な位置であるとした。上述の仮定から Symons は PMMA のスペクトルを求めたが、結果、その相対強度 1:2:4:6:6:6:4:2:1 の9本線になった。この予想は実験と一致しない。

Symons は Ingram の model から、5重項、4重項、計9本のスペクトルが観測される可能性を radical の立体構造を考慮して導き出すことに成功したが、実験と一致する相対強度のスペクトルは得られなかった。又鎖状高分子の立体障害は大いに考えられることであるが、 $\theta=60^\circ$  の配置が一番安定であるとする積極的な理由はない様に思われる。

従って、Symons の解釈は、radical の立体構造を考慮した点で大きな貢献をなしたが、実験事実を十分に説明したとは云えない。

### 3. 複数遊離基説

前述の Whiffen, Ingram, Symons 等は、いずれも5重項、4重項の混合スペクトルは単一の遊離基から生じ、立体構造、内部回転の相異が5重項と4重項を生ずる原因と考えている。これに対して、5重項、4重項のスペクトルは夫々異った遊離基に由来するものと考えている人もいる。以下この複数遊離基説について簡単に述べる。

#### 3.1 Anderson の解釈

Anderson と Hotta<sup>12)</sup> は methylmethacrylate に benzoyl peroxide を initiator として混じ、77°K で UV を照射して、光重合を開始させ、その際生ずる free radical を ESR で観測した。

その結果、重合開始段階では、5重項が現われることを観測した。彼等は、この5重項の ESR スペクトルは benzoyl peroxide の脱水素反応で生じた、アリル型の radical  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} * \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{R} \quad \text{H} \end{array}$  に由来するものと考えた。しかも彼等は、PMMA の5重項のスペクトルはこのアリル型の遊離基であり、4重項のスペクトルを与える radical と別種のものと考えた。この考え方に有利な事実としては、Ungar<sup>13)</sup>等の観測がある。Ungar 等は、commercial sample の PMMA を精製して、残存の monomer を十分除去した試料を放射線照射した場合、この被照射精製 PMMA

からは5重項, 4重項の混合スペクトルは観測されず, あまり構造のはっきりしない, 幅広い吸収線を観測した。更に, 過剰の monomer を導入した試料を照射して, ESR を観測すれば, PMMA radical の特徴である混合が現われることを見出した。従って, 彼等の観測によればこの混合スペクトルが現われるためには, monomer が存在することが必要条件である様に見える。このことは, 混合スペクトルの内の5重項成分が methylmethacrylate の monomer から生じたアリル型  $\begin{matrix} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{C} = \text{C} - \text{C}^* \\ | & | & | \\ \text{H} & \text{R} & \text{H} \end{matrix}$  に由来すると考える Anderson 等の解釈に有利である。

又, Piette<sup>9)</sup> は, 被照射 PMMA の温度を上げて, その ESR スペクトルの変化を観測した。その結果, 5重項, 4重項のスペクトルの強度は温度上昇と共に減少していく。これは, ESR スペクトルの原因である free radical が温度上昇につれて消滅していくためである。Piette は温度上昇に伴う5重項スペクトルの強度の減少が, 4重項よりも著しいことを見出した。温度上昇による ESR スペクトル強度の減少の様子が異なるというこの事実は, この5重項, 4重項のスペクトルの原因となっている radical は別種であって, radical の温度上昇に伴う消滅速度が異なるためであると考えるのが普通である。Piette はこの立場から, 5重項, 4重項の原因となる free radical は同一のものでなく, 異った2種の radical であろうと推論している。

この様に, Anderson, Piette は5重項, 4重項を与える radical は単一の radical ではなく, 2種の違った種類の radical であると考えた。

しかし, Anderson 等は5重項スペクトルの原因となる radical については考察しているが, 4重項スペクトルの由来する radical については何も述べていない。又, 後述する様に, 我々の観測<sup>13)</sup>によれば, 重合初期に観測される ESR スペクトルは, 5重項でなく, 主として7重項である。又, PMMA radical の特徴となる5重項, 4重項の混合スペクトルは, 重合が若干進んだ段階で始めて現われる。従って, この混合スペクトルの内5重項のみの原因となる radical が前述の様なアリル型 radical であるとする解釈には疑問がある。又, 5重項, 4重項の各成分の温度による減少の様子が異なることが必ず別種 radical の存在の直接的な証拠になるとは思われない。

以上の諸点から考えて, この混合スペクトルを2種の radical に帰着させるという解釈も必ずしも妥当であるとは思われない。

#### 4. 実験結果

我々は methylmethacrylate に initiator として, benzoyl peroxide を入れ, 紫外線で照射して, その際生ずる free radical の ESR スペクトルを観測した。77°K で照射し, その温度で観測した ESR スペクトルを Fig. 4-a に示す。この図から分る様に, このスペクトルは主として7重項である。Anderson 等と殆んど同じ実験条件で, 彼等は5重項のスペクトルを報告しているのに反して, 我々は7重項を観測した。この不一致は, Anderson 等の装置が我々のものよりも感度が1桁以上小さく, S/N が悪いから, 小さな peak を判別することが出来ず, 7

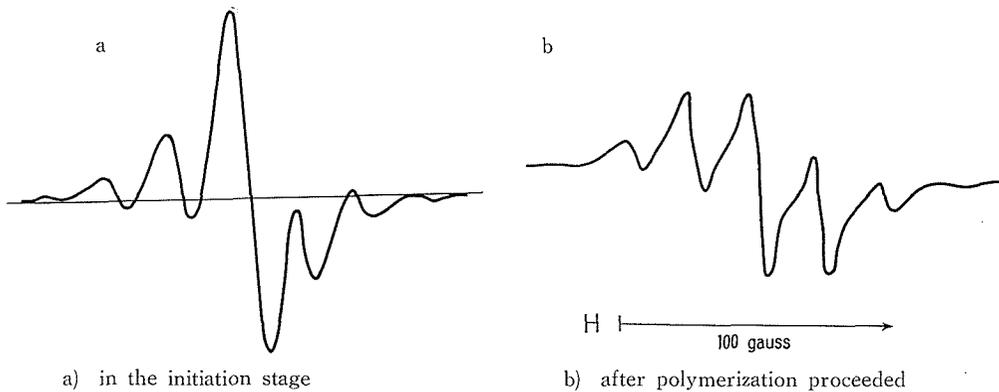


Fig. 4. ESR spectrum of the radicals in the polymerization of Methylmethacrylate.

重項を5重項と考えたためと思われる。

又、77°Kで照射し、その試料を195°Kに約5分間昇温して熱処理した場合のESRスペクトルをFig. 4-bに示す。これは明らかに、PMMA radicalの特徴的なスペクトル、5重項、4重項の混合スペクトルになっている。この熱処理は重合反応を促進するので、この5重項、4重項スペクトルはmonomerでは見れず、polymerになってはじめて現われるといえる。

## 5. 考 察

5重項、4重項の混合スペクトルはpolymethylmethacrylateを放射線又はUV照射した時、或は、重合が進んだ時に現われるので、我々はこの混合スペクトルをmethylmethacrylate重合物に固有なESRスペクトルと考える。即ち、Anderson等の様に、この混合スペクトルの5重項成分はmonomerからのradicalとは考えない。Ungar<sup>12)</sup>等が報告している様に、monomerが存在しない時にはこの混合スペクトルは存在しない。しかし、我々の実験で確かめられた様に、monomerのみではやはりこの混合スペクトルは観測されない。従って、この混合スペクトルの原因となるradicalが生ずるためには、重合物であることが是非必要なのであって、monomerの存在は、そのradicalの生成を助長するものと考えざるを得ない。

### 5.1 model

又、我々はこの混合スペクトルは単一の遊離基に由来するものとする。これは、5重項、4重項が放射線によっても、UV照射によっても、或いは又重合の際も常に同時に観測されるからである。即ち、この様に実験条件が変わっても常に同じ2種類のradicalが出来るのは非常な偶然と考えられるからである。又、Anderson等が報告している5重項のみを示すスペクトルは実際には観測されないからである。

そこで我々はPMMAに固有な混合スペクトルを説明するために、以下の様に仮定する。

1) Ingramのmodelを採用する。

即ち、この混合スペクトルの原因となる radical は 1 種類の radical で  $R_p-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$  \* と考え、しかも側鎖  $R$  は ESR スペクトルには無関係であり、メチル基は自由回転していると考ええる。

2) 炭素  $C_\alpha$  の電子配置は  $sp^2$  になっているとする。

勿論 4 価の炭素は  $sp^3$  の電子配置であるが、radical では、結合の 1 本が切れ、それは不対電子軌道  $p_x$  になっていると考えているから、残りの電子配置は当然  $sp^2$  である。事実このことは実験的にも確かめられている<sup>19)</sup>。我々はこの radical で少なくとも  $sp^3$  よりも  $sp^2$  に近い配置になっているから、よい近似としては  $sp^2$  を採用すべきだと考えた。

3) Radical の立体的な配置を考慮する。

上記の Ingram model は 5 ケのプロトンを含むが、不対電子とプロトンと相互作用の大小は、(1) 式で示される様に、立体的配置に依存すると考えられる。

4) 不対電子の  $p_x$  軌道に対して、メチレン基の水素  $H_1, H_2$  は色々な立体配置をとり得るものと仮定する。

Symons は唯一つの立体配置のみ考慮したが、特に、その配置をとらねばならない積極的な理由がない様に思われる。従って、唯一の配置のみを考えずに、色々な配置を考慮しなければならない。即ち、radical の種は Ingram 型だが、種々の立体配置をとった radical が試料内に分布している。しかも、鎖状高分子の形状、或いは側鎖との立体障害等によってとり易い配置、とり難い配置があることは当然である。又、その立体配置が異れば、hyperfine splitting (hfs) も異ってくるが、異った hfs に立体配置の起り易さの重価を考慮して重畳したものが、観測された ESR スペクトルであると考ええる。

以上の仮定の内、第 1, 第 3 の仮定は結局 symons の解釈と同等であるから、我々の model は Ingram-Symons の model の改良されたものと考えることが出来る。

我々の model から直ちに、自由回転しているメチル基の 3 ケのプロトンが不対電子と同等に相互作用することがわかるので、スペクトルは先ず、4 重項に分離する。この 4 重項が、メ

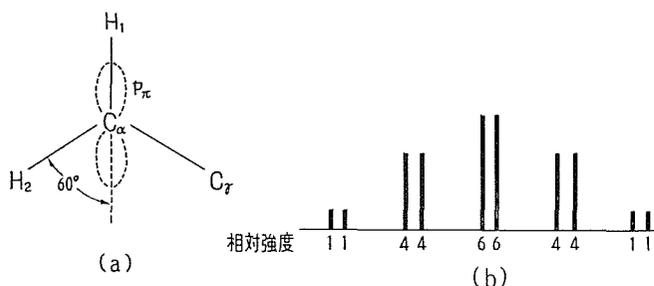


Fig. 5. a) an assumed steric configuration  
b) theoretically constructed ESR spectrum from the configuration (a)

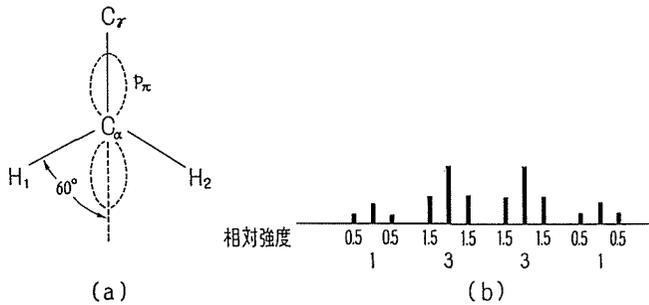


Fig. 6. a) an assumed steric configuration  
b) theoretically constructed ESR spectrum from the configuration (a)

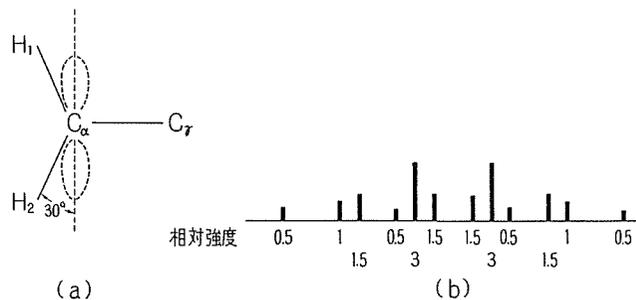


Fig. 7. a) an assumed steric configuration  
b) theoretically constructed ESR spectrum from the configuration (a)

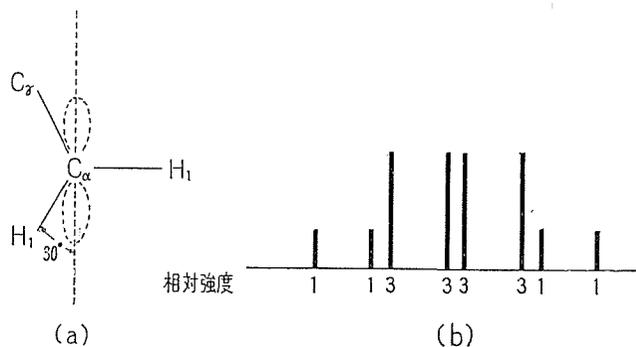


Fig. 8. a) an assumed steric configuration  
b) theoretically constructed ESR spectrum from the configuration (a)

チレン基の2ケのプロトンの立体配置によってどの様に分離するかを考える。 $p_z$ 軌道に対する比較的安定なメチレンの立体配置図としては Fig. 5-a, 6-a, 7-a, 8-a の4つの場合が考えられる。これらの図では、Fig. 2の  $C_\alpha$ - $C_\beta$  の方向から見た図であり、点線は不対電子の  $p_z$  軌道を示す。

#### I) Fig. 5-a の配置

この場合は、メチレン基の2ケのプロトンの内、1ケの  $H_1$  はメチル基の3ケのプロトンと同じ相互作用をするので、5重項になり、その5重項の各ピークがメチレン基の他の1ケのプ

ロトン  $H_2$  によって二重項に分裂する。この  $H_2$  による分離幅は (1) 式により  $\cos^2 60^\circ$  の因子が掛るので、5重項の分離幅の  $1/4$  になる。従って、この立体配置で予想されるスペクトルの形は Fig. 5-b の様になる。

この配置で、 $H_1$  の位置を他のプロトン  $H_2$  が占めても同じスペクトルになる筈であるから、このスペクトルには重価 2 を与える。

#### II) Fig. 6-a の配置

この場合には、メチル基のプロトンによる 4重項の各々がメチレン基の 2ケのプロトンによって更に 3重項に分離したスペクトルになる。3重項の分離幅はメチル基によるものの  $1/4$  である。この時に予想されるスペクトルを Fig. 6-b に示す。この配置の重価は 1 である。

#### III) Fig. 7-a の配置

この配置では、メチル基による 4重項の各々が  $H_1, H_2$  2ケのプロトンによって更に 3重項に分れ、その分離幅は、 $\cos^2 30^\circ$  の因子のため、メチル基による幅の  $3/4$  になる。従って、予想されるスペクトルは、Fig. 7-b の様になる。この様な配置は 1 通りしかないので、重価は 1 である。

#### IV) Fig. 8-a 図の配置

この場合は、メチル基による 4重項は、夫々二重項に分離し、その分離幅はメチル基による幅の  $3/4$  である。従って、そのスペクトルは、Fig. 8-b の様になり、この配置は 2 通りあるので重価は 2 である。

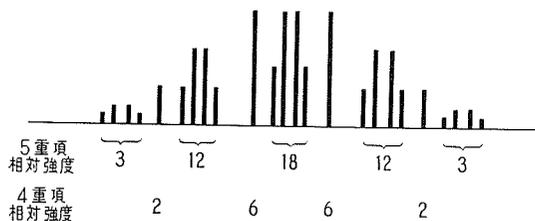


Fig. 9. The spectrum superposed with spectra shown in Figs. 5 b, 6 b and 7 b.

以上の 4つの配置から予想されるスペクトルの内、Fig. 6-b, Fig. 7-b, Fig. 8-b を夫々重荷を考慮して重畳したスペクトルを Fig. 9 に示す。各スペクトル線の線幅と分離幅の比を  $1:5$  にとれば、近接した線は線幅のため分離されず 1本の

線として観測され、その幅を図中に括弧で示してある。従ってこの様な強度分布を持つスペクトルの観測される相対強度は、Fig. 9 の下に示した様になり、5重項、4重項の混合スペクトルが得られる。

この様にして合成されたスペクトルは、その形、相対強度とも実験で観測された PMMA radical に固有なスペクトルに非常に近い。

即ち、PMMA の特有な 5重項、4重項の混合スペクトルの原因となる radical は単一の radical で  $R_p-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$  の型であり、メチル基は自由回転しており、不対電子の  $p_z$  軌道に対して、メチレン基の水素は Fig. 5-a, Fig. 6-a, Fig. 7-a の様な配置をしているものと思われる。

考えられる安定な配置としては、上記の三つの他に Fig. 8-a の配置があるが、この配置から生ずるスペクトルを重畳すれば、スペクトルの形、その相対強度は実験と著しく異ってしま

う。即ち、この radical は Fig. 8-a の配置がとり難い理由があると思われる。これは、この配置が planar zigzag から一番外れた構造であるので、このことを考慮すればこの配置がとり難いということも理解される。

### 5.2 混合スペクトルの温度変化

混合スペクトルを2種の radical から考える根拠になる事実の一つは、温度を上げていくと、4重項、5重項スペクトルは同じ割合で消えていかないということである。しかし、この事実も我々の model とは矛盾しない。即ち、我々の model は radical の種は単一ではあるが、その立体構造の色々違ったものが含まれている。radical の消滅は、その radical の易動度によって、敏感に影響されるが、radical の易動度は、当然その立体配置に関連してくる。従って、温度を上げていった場合、或る立体配置のものが著しく動き易くなり、その構造の radical が先に消滅していくことは極めて有り得ることである。その結果、単一の radical に由来しながら、一見、5重項、4重項の温度による消滅曲線が違って観測されることもあり得る。事実、Fig. 7-a の配置は plane zigzag の配置なので、他の配置に比べれば、一番安定で変化が起り難いことが予想され、この配置から生ずるスペクトルは温度を上げてても比較的安定であろう。この安定なスペクトルは、主に4重項に寄与しているから、4重項が消滅し難いという Piette の実験事実<sup>9)</sup> は定性的には説明される。

### 5.3 低温でのスペクトル

上記の我々の model は Ingram のと同様、メチル基の自由回転を仮定している。しかし、1.2節で Ingram への批判として述べた様に、PMMA ではこのメチル基の回転は、130°K 以下では凍結されていることが NMR で確かめられている。しかし、この130°K 以下でも PMMA radical の ESR スペクトルは、室温と同じ5重項、4重項の特徴を保っている。このことは、我々の仮定と矛盾する様に思われる。しかし、ここで注意すべきことは、我々は radical でのメチル基の回転を仮定しているのであり、一方、上述の NMR 結論は、radical でない高分子についての結論である。特にこの PMMA の radical は高分子の主鎖が切れて生じた radical であるので、主鎖の切れないでつながっている通常の高分子の分子運動とは大部事情が異なることが考えられる。殊に、結合の切れた主鎖にすぐついているメチル基の運動が起り易くなり、90°K、或いは77°K でも、radical のメチル基は自由回転していると考えすることは、必ずしも NMR の結論と矛盾しない。

4°K で観測した結果は、特徴的な混合スペクトルを示さず、よく分離された9本線であって、その相対強度は、大体2:3:8:9:7:9:8:3:2である。4°K に於いては、メチル基の運動は完全に凍結していると考えられる。従って、この場合は、我々の model でメチル基の自由回転の仮定は取除かねばならず、メチル基も不対電子の  $p_x$  軌道に対して、或る立体配置をしていると仮定せねばならない。従って、この場合は、 $p_x$  軌道に対するメチル基及びメチレン基双方の立体配置によって、その hyperfine splitting は複雑に変化する。これら、立体配置の差違

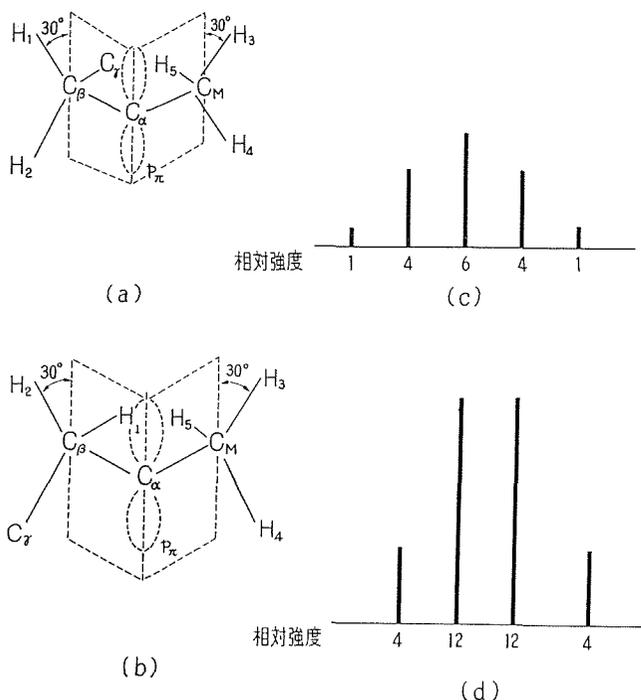


Fig. 10. a) an assumed steric configuration at 4°K and theoretically constructed spectrum based on this configuration.  
b) the other assumed steric configuration at 4°K and theoretically constructed spectrum based on this configuration.

による各種のスペクトルをそのまま重畳すれば、1本の幅広いスペクトルとなり、上記の実験結果と一致しない。4°Kに於いても、よく分離された9本線のスペクトルが観測されることは、考えられる立体配置が全部とり得るのでなくて、エネルギー的に安定な2,3の立体配置のみが4°Kでおこることを暗示している。今、Fig. 10-a, bの様な配置のみ4°Kで起っているとすれば、その時に予想されるスペクトルは夫々Fig. 10-c, dである。今Fig. 10-aの配置に1.5の重畳がありとして、Fig. 10のc, dのスペクトルを重畳すれば、その場合のスペクトルはFig. 11に示される様になり、観測されたスペクトルFig. 3の積分したものとよく似ている。Fig.

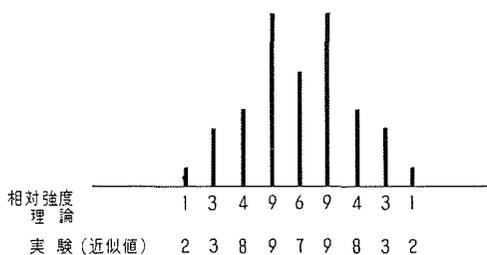


Fig. 11. The spectrum superposed two spectra shown in Fig. 10 a and b.

10-aの立体配置は水素原子核と、不対電子とのhyperconjugationが一番強く起り得る配置であり、Fig. 10-bはそれに次ぐ。hyperconjugationによる結合は弱いので、温度の高い場合には、この配置に特に安定とは云えないが、4°Kの様な低温ではhyperconjugationがきいてきて、この配置が安定になるものと思われる。Fig. 10-aに大きな重畳を与えたのは、この配置の方がよ

り安定であるため、この配置をとる radical の数が多いと考えたためである。この様に、4°K に於けるスペクトルも、我々の model で定性的には説明される。

## 6. 結 論

polymethylmethacrylate 中に存在する radical から観測される ESR スペクトルは、5 重項、4 重項の混在した独特のスペクトルを示す。この特徴的なスペクトルの原因となる radical の種類については、種々議論の多いところであるが、諸家の説の長短を論評した。更に、我々の実験結果を述べ、これ迄の実験事実と総合して、この 5 重項、4 重項混合スペクトルの原因となる radical を推定した。この radical は、単一の radical であって、 $R_p-C\begin{matrix} H & R \\ & * \\ H & CH_3 \end{matrix}$  の型であ

る。90°K 以上ではメチル基は自由回転している。 $-C\begin{matrix} R \\ | \\ * \\ | \\ R \end{matrix}$  の結合は  $sp^2$  型の電子配置をしており、不対電子は  $p_x$  軌道にある。メチレン基の  $p_x$  軌道に対するメチレン基の比較的安定な立体配置の内、planar zigzag に近いもの 3 つが安定に存在するとすれば、この radical から予想される ESR スペクトルはその型、相対強度とも、実験とよく一致することが示された。

又、昇温によって 5 重項、4 重項スペクトルの減少の割合が異って観測されることも、この model から説明出来た。

更に、4°K で観測されたスペクトルも、この model に基づき、hyperconjugation の強く起る 2 つの立体構造が安定であると考えることによって、定性的に説明することが出来た。

## 謝 辞

本研究の一部費用は、旭化学工業奨励金によった。ここに深甚な謝意を表する次第である。

## 参 考 文 献

- 1) E. E. Schneider: Disc. Faraday Soc. **19**, 1397 (1955).
- 2) D. H. Whiffen et al.: Trans. of Faraday Soc. **54**, 1133 (1958).
- 3) D. W. Ovenall et al.: J. Polymer Sci. **41**, 199 (1959).
- 4) D. J. E. Ingram et al.: Trans. of Faraday Soc. **54**, 409 (1958).
- 5) L. H. Piette: NMR and EPR Spectroscopy (Pergamon, 1960).
- 6) 例えば, K. M. Sinnott: J. Polymer Sci. **42**, 3 (1960), A. Odajima et al.: J. Polymer Sci. **55**, 181, (1961).
- 7) 例えば, K. Schneider and K. Wolf: Kolloid L. **184**, 685 (1953), S. Iwayanagi and T. Hideshima: J. Phys. Soc. Japan **8**, 368 (1953).
- 8) D. J. E. Ingram: Free Radicals, Academic Press § 7. 3 (1958).
- 9) D. W. Orenall: Nature No. 4661, 181 (1959).
- 10) M. C. Symons: J. Chem. Soc. 1186 (1963).

- 11) C. Heller and H. M. McConnell: *J. Chem. Phys.* **32**, 1535 (1960).
- 12) R. S. Anderson and K. Hotta: *Forth International Symposium on Free Radical* (1959).
- 13) I. S. Ungar, et al.: *J. Polymer. Sci.* **44**, 295 (1960).
- 14) J. Sohma et al: *Rep. Progress of Polymer Physics Japan* **6**, (1963), in press.
- 15) M. Karplus: *J. Chem. Phys.* **30**, 15 (1959).