HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高分子のメカノケミストリー（I）（綜報）：メカノラジカルと結晶構造変化
Author(s)	相馬，純吉
Citation	北海道大學工學部研究報告，102，55-65
Issue Date	1981-01-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41655
Type	departmental bulletin paper
File Information	102_55-66.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第102号（昭和56年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 102 (1981)

高分子のメカノケミストリー（Ⅰ）（綜報）
―― メカノラジカルと結晶構造変化 ――

相馬　純吉

（昭和55年8月30日）

Mechano-Chemistry of Polymers(Ⅰ)
—— Mechano-radicals and Crystalline Structure Changes ——

J. SOHMA

(Received August 30, 1980)

Abstract

Based mainly on results obtained in our laboratory recent developments of mechano chemistry of polymers are surveyed. The definition of the mechano-chemistry as well as the differences among chemo-mechanical system and chemorheology are mentioned. Mechano-radicals were defined as free radicals produced by mechanical actions and several examples of mechano-radicals are cited. It was found that there is a critical degree of polymerization for the production of mechano-radicals. Conditions, in which mechano-radicals are identified as primary products by mechanical excitation, are discussed. Among the mechano-radicals observed from various polymers only polypropylene mechano-radicals alone satisfied the conditions and were identified as primary products of the main-chain scissions induced by mechanical actions. Several molecular models, including our own, for fractures of solid polymers are critically compared. It was discovered by comparing X-rays profiles before and after the fracture that crystalline transformations of both polyethylene and polypropylene were induced by long-time ball-milling. These transformations were reversibly recovered by heat-treatment at temperatures below the melting temperatures of crystals. Both degrees of crystallinity and size of crystallites were reduced after the milling and these reductions were irreversible even after heat treatment. It was concluded from ESR studies that polypropylene mechano-radicals were produced and trapped on the fresh surfaces which were generated by the fractures simultaneously.

1．はじめに

メカノケミストリーを，機械的作用でひきおこされる化学的現象，たとえば化学反応，結晶構造変化等，を研究する化学の一分科，と定義する。Baramboim[1]，久保[2]の著書の標題であるメカノケミストリーは，この意味に用いられている。しかし、同じ言葉の形容詞「メカノケミカル」は全く異なる内容を表す場合もある。たとえば，筋肉のモデルとして、化学エネルギーを機械的エネルギーに変換する分子機械は「メカノケミカル系」とよばれている[3]。この用法は，機械的エネルギーが系に加えられて化学作用が生ずるという上記定義と全く正反対の現象，すなわち，化学的

変化が原因で機械的作用が生起される系を意味している。化学の他の分野の呼称，Photochemistry（光化学），Radiation chemistry（放射線化学），はいずれも加えられたエネルギーの形態を示す言葉が形容詞となっている。これら確立された使用法にならうべきであるのでメカノケミストリーは上記定義のように用いるのが正しい用法と考えられる。これに対し，上記の分子機械はchemo-engine，または，chemo-machineとよぶのが正しい呼称であろう。

メカノケミストリーと似た言葉にケモレオロジー（Chemorheology）[4]がある。これは化学反応でひきおこされる粘弾性的性質の変化を研究対象とする学問で，高分子物質について特に発達した分野である。これも化学変化が原因の現象の研究でメカノケミストリーとは異なる。しかし，機械的作用で化学反応が生じ，このメカノケミカルな反応が原因で高分子の粘弾性的性質が変化することも有り得る。したがって，現実にはメカノケミカルな現象とケモレオロジカルな現象とを明確に区別することは困難な場合もある。しかし，現在のケモレオロジーは架橋剤等を附加して意図的に架橋反応をおこさせ，それによる粘弾性の変化を研究している場合が多いので，両分野が重なり合う部分は少ない。

固体高分子を機械的に破壊すれば分子量低下が生ずることは，1930年代にStaudinger[5]によって見い出されている。また，ゴムの素ねりに伴う分子量低下，共重合物の生成等はゴムの専門家にはかなり以前から知られていた。したがって，高分子のメカノケミカルな現象は高分子化学の初期から注目されてはいたが，高分子の機械的劣化という側面が強調され，メカノケミストリーという理解には至らなかった。

前記Baramboimの著書が出版されたのは1964年であり，70年代後半には高分子のメカノケミストリーについて，Casale-Porter[7]，Kausch[8]の著書あるいは綜報[9-13]などが相次いで出版された。このことは，こゝ十数年の間に高分子のメカノケミストリーが急速に発達したことを意味している。高分子のメカノケミストリーの発展をもたらした原因の1つはESRの活用にあると言っても過言ではあるまい。本綜報ではESRのメカノケミストリーへの応用を中心として，最近の進歩をまとめてみたい。

2．メカノラジカル

固体高分子を機械的に破壊すればその破片からESRスペクトルが観測されることはLeningrad高分子研究所のBresler[14]らによって1958年に最初に報告された。このESRスペクトルの観測は遊離基（フリーラジカル，以下単にラジカルという）の存在を実証するものであり，機械的にラジカルが生成されることは，彼等によって初めて見い出された。その後，ESRを検知手段とするラジカルの機械的生成の研究はMoscowの化学物理研究所のButyagin[15]一派と同地のIoffe研究所のZhurkov[16]の研究により著しく進展した。少し遅れて，アメリカのPeterlin[17]，DeVries[18]，ドイツのMathies[19]，Kausch[20]イギリスのReed[21]，チェッコスロバキアのC. Szöcs[22]の研究が発表された。日本では，Sohma[23,24]らおよびTakayanagi[25-27]らの研究がほぼ同じ頃になされている。破壊方法としては，Butyagin[15,28]，Sakaguchi[29]らはボールミル，Peterlin[17]らは薄切，Zhurkov[30]らはmechanical breakdown，Szöcs[22]らはドリル，さらにSohma[23]らは鋸による切断および液相での超音波照射[31]を試みたがいずれの場合にも破壊後ESRは観測された。また，破壊に至らない大延伸[17,20,21,25]の場合でもESRが観測された。これらの事実は破壊または大延伸を生ずるほどの機械的エネルギーを加えると高分子中にラジカルが生成されることを示す。換言すれば，また高分子の巨視的な破壊が微視的な破壊，すなわち化学結合の切断，を生ずることを意味している。このように機械的原因で生成されるラジカルをメカノラジカル[32](Mechano-radical)と

言う。現在，種々の高分子についてメカノラジカル種は同定されており，Kausch の著書[8]の第6章の表6－1，6－2にまとめられている。

この表で Kausch は主鎖切断型のラジカル $\sim\overset{R_1}{\underset{R_2}{C}}-\overset{R_3}{\underset{R_4}{C}}\cdot$ を初期生成ラジカル，$-\overset{R_1}{\underset{R_2}{C}}-\overset{\cdot}{\underset{R_4}{C}}-\overset{R_1}{\underset{R_2}{C}}-$ 型のラジカルを二次的に生成されたラジカルと分類している。しかし，初期生成ラジカルであることを実験的に立証するためには，パルスラジオリシスのような迅速で時間分解可能な実験を行わなければならない。メカノケミストリーではこの種の実験は現在のところ困難である。光子吸収又はイオン化というエネルギー授受の微視的形態が明らかな光化学，放射線化学と異なり，メカノケミストリーでのエネルギーは巨視的な弾性エネルギーとして系に与えられ，これがどのような過程で化学結合の切断という微視的な現象を生ずるかは全く不明である。したがって，光化学，放射線化学のように初期生成ラジカルを化学反応機構として考察することも不可能である。したがって，どのメカノラジカルを初期生成ラジカルとするかは，現時点では十分な根拠があるとは言えない。しかし，破壊を生ずるためには応力集中がなければならない。この応力集中が分子スケールで生じていることは応力下の IR 測定[33]で結論されている。Fig. 1 で示されるように，応力下では，ポリプロピレン（PP）の骨格振動は少し変化する。この変化量が小さい部分が圧倒的に多いが ΔVmax で示される大きな変化を示す部分もある。この変化量は応力に比例するので，この大きなシフトを示すピークは応力集中を受けた分子鎖の部分を示す。この実験結果は応力集中は高分子では主鎖で担持されることを示す。この応力集中仮説をとれば主鎖切断ラジカルがメカノケミカルな初期生成ラジカルと結論される。主鎖切断を実験的に立証するには，機械的破壊によって $-\overset{R_1}{\underset{R_2}{C}}-\overset{R_3}{\underset{R_4}{C}}\cdot$ と $\cdot\overset{R_1}{\underset{R_2}{C}}-\overset{R_3}{\underset{R_4}{C}}-$ の二種のラジカルが1：1の相対比で生成されることが観測されなければならない。この対生成が観測されている例は意外に少く，ポリプロピレン(PP)[34,29]のみであり，二次生成ラジカルに変化した部分を含めて対生成が見い出されたものにポリメチルメタクリレート(PMMA)[35-37]がある。他の高分子については，たとえ主鎖切断ラジカルが検知されても，$-\overset{R_1}{\underset{R_2}{C}}-\overset{\cdot}{\underset{R_4}{C}}-\overset{R_1}{\underset{R_2}{C}}-$ 型ラジカルから β 位切断による主鎖切断が生じた可能性を完全に排除することはできない。事実，PMMA のラジカル種 $-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}\cdot$（R：$COOCH_3$）は，初期生成以外に二次生成ラジカル $-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}-\overset{\cdot}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}-$ の β 位切断によって生成されることが見い出されている[37]。

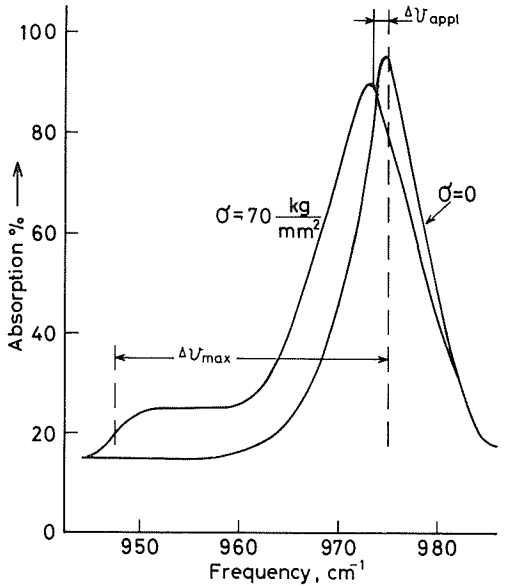

Fig. 1 Shifts of frequency of stretching oscillation of main chains under the stress. Shift of the majority is small ($\Delta\nu_{app}$) but a fraction shows large shift ($\Delta\nu_{max}$), which corresponds to the larger stress acting to these main chains (Zhurkov Literature (33)).

高分子メカノラジカル生成と同じ条件で低分子有機固体を破壊してもメカノラジカルは生じない。現在のところ，メカノラジカル生成が報告された例外的な物質は，ラクトーズ等の糖類[38,39]である。ポリエチレン（PE）を 77K でボールミルを用いて破壊すればよい効率でメカノラジカルが生成される[40]。しかし，同じ方法で一連の n-パラフィンを破壊してもメカノラジカルは生成されない。したがって，メカノラジカル生成は高分子の特性であって，生成のためにはある限界重合

度が存在する。実験によれば，PE の限界重合度は約 100 と見い出されている[29]。

高分子溶液に超音波照射すれば分子量低下を生ずることは 1950 年代から知られ[40,42]，超音波作用で主鎖切断が生じたためと考えられている[43,44]。したがって，メカノラジカルが生成されている筈であるが，ESR による検知は最近までなされていなかった。これは，液相では不安定活性種であるラジカルの寿命が短く，通常の ESR スペクトロメーターの観測時間内では消滅してしまうためである。最近，スピントラップ法[45]を用いれば，不安定なラジカルを液相でも安定化することができ，ESR による不安定ラジカルの検知，同定が液相でも可能になった。このスピントラップ法を応用することにより PMMA ベンゼン溶液に超音波照射して生ずるラジカル種は $-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{R}{C\cdot}}$ と $\cdot\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}-$ の二種であり，その相対比もほぼ 1 : 1 であることが見い出され，超音波作用による主鎖切断の直接的な証拠が得られた[46]。PMMA 以外にもポリスチレン[47]，ポリイソプレン[47]，ポリ－α－メチルスチレン[48]，ポリ酢酸ビニール[48] についても，主鎖切断型のメカノラジカルが同定されている。スピントラップ法を用いれば，トラップ剤のラジカル捕捉速度の差を利用して時間分解された知見を得ることができる[49]。スピントラップ法のこの特長を利用すればどのメカノラジカルが一次生成ラジカルかを実験的に決定することも可能となる。しかし，現在のところ PMMA-ベンゼン溶液の放射線分解で成功[50]しているのみで，同じ系への超音波照射では二次生成ラジカルは検知されなかった。

3．高分子破壊の分子機構

破壊の現象的理論として広く受け入れられているのが Griffith の理論[5]である。この理論は固体の破壊では必ず新しい表面が生成されることに着目し，破壊を生ずる応力 σ_f と表面エネルギー S との関係を次式で表せることを示した。

$$\sigma_f=\sqrt{\frac{2ES}{\pi c}} \tag{1}$$

こゝで E は Young 率，$2c$ は固体中に予め存在する最大割れ目の幅である。この理論は Andrew[52] によって atomic scale にまで応用可能のように拡張された。この場合，上記の c は分子間隔 d を含め $c+d$ と置き換えられる。すなわち，割れ目のない完全結晶では分子間隔が σ_f を決定することになる。いずれにせよ，Griffith の理論の根拠は巨視的な現象論であって，Andrew の拡張も形式的なもので分子論的に十分根拠あるものとはいえない。

破壊を分子論的に取扱った最初の試みは Tobolsky-Eyring[53]によってなされた。彼らは破壊現象を二次的化学結合の切断と見做し，これを rate process theory で取扱い，下の式を導いた。

$$-\frac{1}{N}\frac{dN}{dt}=2k_o\sinh\left(\frac{\psi_o\lambda}{2NkT}\right) \tag{3}$$

$$\fallingdotseq 2k_o\exp\left(\frac{\psi_o\lambda}{2NkT}\right) \tag{3'}$$

こゝで N は一定応力 ψ_0 下単位面積あたりの二次的結合の数であり，λ はずり，k_0 は応力のないときの rate，k はボルツマン常数，T は温度である。(3′) 式は弾性エネルギーが十分大として逆反応を無視したものである。この式を積分すれば，一定応力下で破壊するまでの平均時間 t_b が得られる。log t_b は，加えられた応力に比例することが導かれた。この結論は実験で支持されている。

Zhurkov[54] と Beuche[55] はこの速度論的取扱いを改良して，平均切断時間 t_b が

$$t_b=t_o\exp\left(U_o-\gamma\psi_o\right)/RT \tag{4}$$

の形に表されることを示した。こゝでγは構造に依存するパラメーター，U_0 は応力のないときの活性化エネルギーである。これらの理論は分子論的取扱いと言うものの，速度論に止まり，構造と破壊との関係は parameter γに反映するのみであった。

高分子主鎖切断は tie molecule でおこるという model を提出したのは Peterlin[56,57]である。破壊に至る大変形の途中では，Fig. 2 に示すように長さ一杯に引き伸ばされた tie molecule に応力集中がおこり，この部分の主鎖が切断し，メカノラジカルが生ずる。これが Peterlin model である。一方，Zhurkov[58]は Fig. 3 に示すように，どこかで主鎖切断がおこれば近くの高分子から水素を引抜いて～R_1－ĊH－R_2～型の二次生成ラジカルを２ケつくり，これがまたβ位切断をおこして末端ラジカル～R_1・又は～R_2・が再生産され，これが Cyclic に繰返されることを示した。Sohma[40]らはメカノラジカル生成に限界重合度があることを説明するためのモデルを提出した。(Fig. 4 参照）破壊に至る大変形はずり変形である。今，線型高分子の単量体間の相互作用のエネルギー

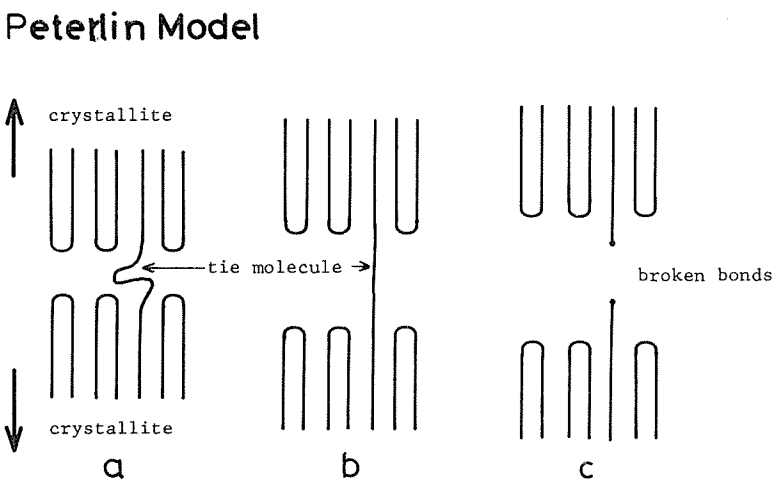

Fig. 2 Peterlin model. Stress is concentrated on the tie molecule at its maximum stretching (b) and results in a chain breaking (c). Bold arrows indicate shear directions.

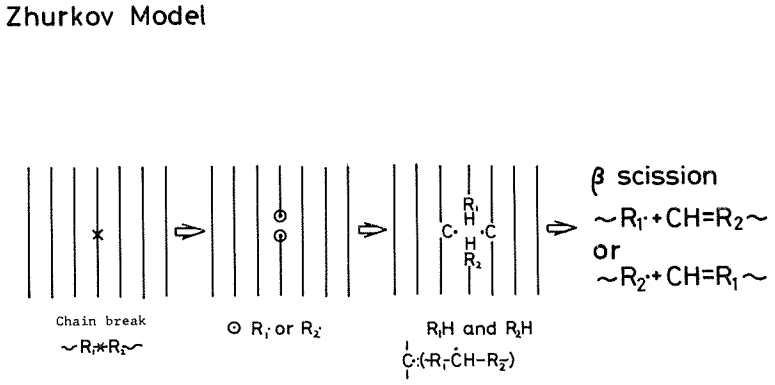

Fig. 3 Zhurkov model. A chain break produces a pair of radical (R_1· and R_2·), which abstract hydrogens from adjacent polymers to produce two radicals ～R_1·ĊH·R_2～, which undergo β-scission to regenerate R_1·and R_2·

は相似の低分子間の相互作用と大差なく，これら低分子間の Van der Waals エネルギー E_v と仮定できる。しかし，線型高分子であるため，二つの高分子間A，Bでずりを生ずるためにはnヶの単量体が同時に動かねばならず，これに必要なエネルギーは $n\times E_v$ である。一方，主鎖C－C結合のエネルギーを E_{c-c} とすれば，n が十分大きくなると $n\times E_v$ は E_{c-c} より大となる。この場合は，長い高分子が互にずれるよりも主鎖が切れた方がエネルギー消費が少く，この状態のときにメカノラジカルが生ずる。したがって，このモデルから臨界重合度 n_c は，

$$n_c\times E_v=E_{c-c} \tag{5}$$

で与えられる。こゝで E_{c-c} として 83 kcal／mol E_v として 1.0 kcal/mol[40]を代入すれば n_c として 83 を得る。すなわち，臨界重合度は約 83 である。分子量の異なる n-パラフィンから低重合度のポリエチレンと分子量の異なる種々の試料についてメカノラジカル生成の有無を調べたところ重合度 71 以下の PE ではメカノラジカルは生成されず，重合度 100 ではメカノラジカルが生成され，上述の臨界重合度と大体一致した。このモデルから，重合度で80～100程度ポリエチレンが平行に並んでいれば，高分子鎖のずり移動は禁止され，主鎖切断が生ずると言える。

Peterlin model には暗黙の仮定が入っている。すなわち，Fig. 3－b で示すように tie molecule が一杯に引伸ばされても，結晶中の折りたたみ部分がずれてほどけていくならば，ここ高分子鉱に切断はおこらない。したがって，tie molecule が切断するという Peterlin model には折りたたみ結晶は応力集中によってもほどけないことを暗黙に仮定している。しかし，彼はその理由を与えていない。Sohma model によれば，重合度 83 以上，すなわち長さで約 93 A以上のポリエチレンが平行になっていればずり移動はおこらない。ポリエチレンの折りたたみ周期は 100Å程度であるからこの条件は十分成立しており，このため tie molecule に連なる折りたたみ部分は応力集中があってもほどけない。Peterlin が暗黙のうちになした仮定は Sohma model から説明される。また，Peterlin のように tie molecule が切断されるとすれば，メカノラジカルは無定形部分に生成されることになる。一方，Zhurkov の考えたようなメカノラジカルによる水素引抜きは，高分子が十分接近している部位でおこり易い。したがって，この Zhurkov model は高分子の結晶部分によく適用されるものと考えられ，そのためには一次生成メカノラジカルは結晶中に生成されると考えねばならない。以上の考察から，一次生成メカノラジカルは Peterlin model では無定形部に，Zhurkov model では結晶部に生成されることになる。Fig. 3－b の状態にある tie molecule に応力集中がおきており，その大きな応力はこの無定形部にある tie molecule 部は勿論，それにつらなる結晶部分の高分子主鎖にも一様な応力が働いている。このような場合，Peterlin のように無定形部分のみで主鎖切断がおこると考える必要はなく，無定形部，結晶部いずれでも同じ確率で主鎖切断がおこると考えるべきである。もし，無定形部分で主鎖切断がおこれば，Peterlin model となり，結晶部でおこれば Zhurkov の model が適用される。臨界重合度が Sohma model から定量的に評価されたことから，Peterlin model, Zhurkov model が統

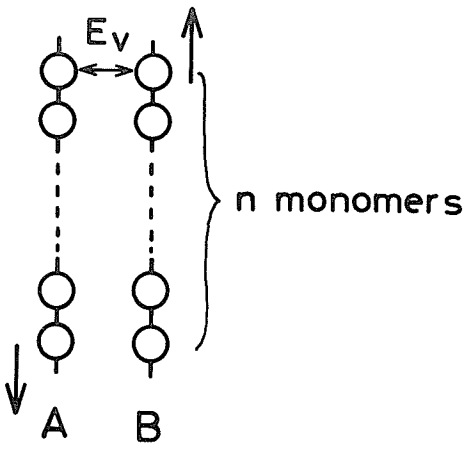

Fig. 4 A model for a critical degree of polymerization for production of mechano radicals. E_v is an energy between monomers, which is identical for n-monomers. Arrows indicate shear direction.

一的に理解できるようになった。

4．破壊に伴う結晶構造の変化

破壊に伴う結晶構造の変化はメカノケミストリーの中心的課題の1つで無機物についてはよく調べられている[2]。しかし，結晶性高分子については，この種の研究はほとんどなされていなかった。Kurokawa[59]らはメカノラジカル生成に用いたボールミル装置[29]を用い，10^{-4} Torr, 77K で24時間ＰＰを破壊した。Fig. 5 a, b にこの破壊前と後に得られたX線回折像を示す。回折プロファイルは破壊によって大きく変化していることがわかる。Fig-5－aの回折像はＰＰの安定な結晶相である単斜晶系のものであり，破壊後のプロファイルはスメチカとよばれる擬六方晶系に由来することが知られている[60),61)]。すなわち，破壊に伴って，PP の結晶変態が誘起されたことが見い出された。破壊後この試料を再結晶温度より低い 385 K で24時間熱処理した。この処理後に得られた回折像をFig. 5－cに示す。この回折像では単斜晶系のピークは明らかに回復しているが，それぞれのピークの線幅は広くなり，かつ無定形部分に対応するハロー成分が増加している。すなわち，破壊に伴う結晶変態は可逆的であるが，結晶化度は破壊によって非可逆的に減少した。結晶化度の不可逆的な低下は破壊後の mobile fraction の増加[59]，あるいは密度減少[59]からも結論された。破壊に伴う結晶変態はPE についても観測[59]され，この場合も結晶変態は可逆的であったが結晶化度は非可逆的に減少した。この結晶化度の減少の破壊時間，温度，依存性を Fig. 6 に示す。破壊温度が 77 K から 293 K と大幅に変っても，その時間特性はそれほど変化していない。また，結晶化度は破壊の初期2～3時間で大きく減少しそれ以後はほぼ一定である。

X線回折ピークの線幅増加の原因としては，結晶粒径の減少および結晶中 disorder の増加の二つが考えられる。この二つの原因のいずれが支配的であるかを決定するために次のような実験[59]を行った。未破壊の PP を γ線照射して

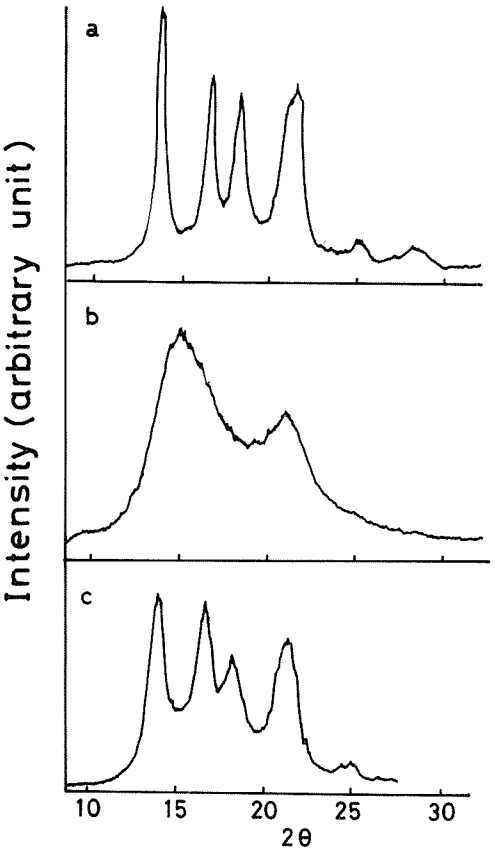

Fig. 5 X ray diffraction patterns of polypropylene (a) before and (b) after milling at 77K for 20 hours. (c) is the profile after a heat treatment of the fractured sample at 38lk for 24 hours.

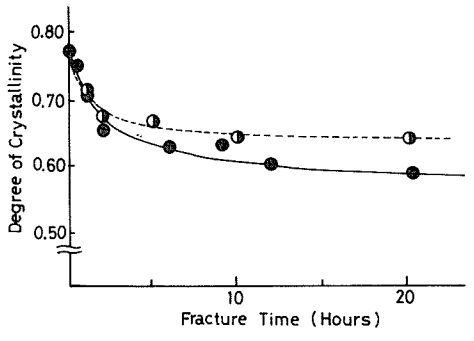

Fig. 6 Changes in crystallinity of polyethylene with milling time : filled circles represent milling at 77K and half-filled ones milling at 293K.

真空中でラジカルを作り，その後メチルメタクリレート（MMA）単量体を接触させたがESR スペクトルの変化は見られなかった。同じ PP 試料を機械的に破壊し，生成されたメカノラジカルを熱処理によって完全に消滅させた後，上の実験と同量のγ線を照射し，ラジカルを生成された。この後に MMA 単量体を接触させたところ，ERS スペクトルは大きく変化し，PMMA ラジカルの ESR スペクトルが観測され，PP ラジカルから PMMA ラジカルへの変換率は約 50%であった。MMA モノマーはかさ高く，PP 結晶中に侵入しない。したがって，PP ラジカルの MMA ラジカルの変換は結晶表面あるいは無定形部分のみおこる。破壊後の PP でこのラジカル変換が生じたという事実は破壊によって結晶表面積が増加したこと，すなわち，破壊によって PP 微結晶のサイズは小さくなったことを意味する。したがって，線幅増加の二つの原因の内，結晶粒径は減少が実証されたと考えることが出来る。(110) ピークの線幅が結晶粒のサイズのみで決定されると仮定すれば Scherrer の式[62]から結晶粒の大きさを評価できる。これによれば，破壊前には約 220 Å であったものが 77 K, 5 時間のボールミル後には約半分の 110 Å に減少することが見い出された。また，Hosemann plot[63]からも破壊後の結晶粒径は約 92 Å と得られ，上の値とほぼ一致する。さらに，Differential radial distribution function (DRDF) をX線回折から求め，それを Fig. 7 に示す。a は未破壊の PP であり，b は破壊後のものである。12 Å 以内では両者大差はないが，破壊試料の DRDF では 40 Å 以上では周期性が失われている。すなわち，破壊を受けた PP では short range order は失われていないが，long range order はなくなってしまっている。これらの解析から，破壊に伴って，PP の微結晶の大きさは減少すること，微結晶内での disorder の程度は増加すること，さらにこうした変化は再結晶温度以下での熱処理では回復しないことが結論された。

前節で述べた Griffith の破壊の現象論的理論では新鮮表面生成に必要なエネルギーが破壊に要するエネルギーと仮定されている。しかし，上述のように，破壊に伴って結晶変態が生じ，エネルギーの高い不安定結晶相が出現する。したがって，破壊をひきおこす機械的エネルギーは新鮮表面生成による表面エネルギー増加のみならず結晶変態のためにも費されている。この結晶変態に要するエネルギーは全系が関与しているので，表面エネルギーに比し，無視し得ないと思われる。したがって，破壊の現象的理論では，この結晶変態をも考慮された理論の展開が望ましい。

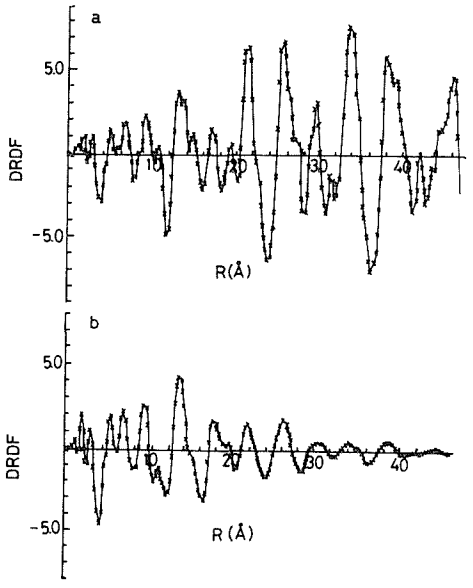

Fig. 7 Differential radial distribution function (DRDF) of polypropylene : a : the non-fractured PP : b, the fractured PP.

5. メカノラジカルの捕捉部位

破壊で生成されたメカノラジカルは同じ破壊で生じた新しい表面（新鮮表面）と同時に生成されるので生成当初にはメカノラジカルは新鮮表面上にあると考えられる。しかし，ESR の測定には時間を要し，また，破壊時間も連続的かつ長時間なので，ESR で検知されたメカノラジ

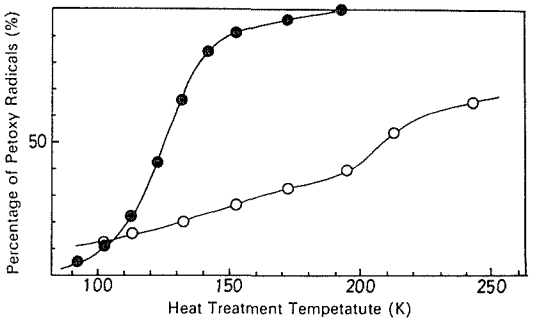

Fig. 8 Reactivity of the PP radicals with oxygen : filled circles mean mechano-radicals, open circles do radicals generated by γ-irradiation. ESR observations were done at 77K.

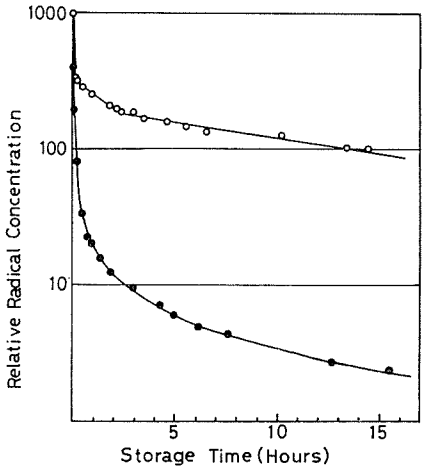

Fig. 9 Isothermal decays of the PP peroxy radicals at 313K : filled circles represent mechano-radicals, open ones do radicals generated by γ irradiation. ESR observations were done at 77K.

カルは生成直後のものではない。また，高分子中に捕捉されているラジカルは低温でも近接の高分子より次々と水素を引き抜き，高分子媒質中を不対電子はかなり自由に移動し得る[64~66]。いわゆる，radical migration（遊離基移動）である。したがって，ESR で検知されたメカノラジカルはそのまま生成された場所，すなわち新鮮表面上，にあるとは限らない。メカノラジカルの捕捉部位については実験的にこれを決定しなければならない。このために種々の実験[67]を行った。Fig. 8 に示すように，PP メカノラジカルは γ 線生成ラジカルと異なり，77 K で酸素導入後昇温により 100%過酸化ラジカルに変換する。この事実は，メカノラジカルは導入された酸素と容易に接触できる場所，すなわち，表面に存在することを暗示する。γ 線生成ラジカルは表面を含めて，系全体に一様に分布しているため，酸素が内部に拡散し易い温度では内部に捕捉されているラジカル同士の衝突による消滅反応も加速され，過酸化ラジカルには 100%変換し難い。酸素のかわりにもっとかさ高い MMA モノマーを用いると，メカノラジカルは 100% PMMA ラジカルに変換するのに対し，γ 線生成ラジカルはほとんど変化しない。この事実もメカノラジカルは表面にあることを意味する。また，このようにして生成された過酸化ラジカルの消滅反応を調べた。Fig. 9 は 313 K における等温減衰曲線である。1 分以内の急速な消滅，ゆっくりとした消滅，その中間段階と三段階の減衰を示す。岩崎ら[68]によれば，1 段目の急速な減衰は結晶表面など高分子の無定形相中に捕捉されているラジカルの消滅であると結論されている。Fig. 9 で示されるように，メカノラジカルの等温減衰曲線では全ラジカル量の約 90%がこの第一段階で消滅している。このことは，メカノラジカルの大部分は結晶粒の表面に捕捉されていることを示す。これ以外にもラジカルの運動性，光照射によるラジカル変換等の実験結果[67]もメカノラジカルは表面に捕捉されていることを示している。

破壊で生じたメカノラジカルは，生成時のみならずその後も，破壊で同時に生成された新鮮表面に捕捉されていると考えることができる。しかも，新鮮表面は分子吸着もなく，前節で述べたように，格子欠陥も多く，かつエネルギーの高い結晶状態にある。すなわち，メカノラジカルは，平衡状態と著しく異なるエネルギーの高い媒質上に捕捉されていると考えねばならない。

化学種は同じであっても，γ線生成ラジカルよりもメカノラジカルの方が化学反応性が著しく高い場合[69]が少なくない。高い反応性がメカノラジカルの特性[10]であるといえる。このことは，メカノラジカルの挙動を考える場合には，これを孤立した化学種と考えるよりは常に生成または捕捉されている部位である新鮮表面との関連においてこれを理解すべきであることを意味している。γ線または光で生成されるラジカルをγラジカル，フォトラジカルとはいわない。機械的生成の場合のみメカノラジカルという呼称が次第に定着しつつある。前二者の場合には孤立した化学種と考えられるのに対し，メカノラジカルは常にエネルギーの高い環境に捕捉され，その捕捉環境をも含めてラジカルの挙動を考察しなければならないことに理由がある。

謝　辞

本綜報は，こゝ約10年間にわたる化学工業材料講座における研究を中心に述べたものである。個々の研究の詳細は，島田繁隆，田畑昌祥，坂口真人，黒川徳雄の各博士によって遂行されたものであり，また，川島誉猪，山川博章，宮沢哲夫諸氏の貢献も大きい。こゝに明記して心かさらの感謝を申し述べる。また，図の作製は村上滋氏の協力を得た。同氏に謝意を表したい。

文　献

1) N. K. Baramboim : Mechano-chemistry of Polymers (1964) Mcalaren, London.
2) 久保輝一郎：メカノケミストリー概論　初版（1971），第2版（1978）東京化学同人
3) たとえば，石渡信一：高分子 29〔3〕(1980) 214
4) K. Murakami and K. Ono : Chemorheology of Polymers (1979) Elsevier.
5) H. Staudinger and W. Henner : Ber. **67** (1934) 1159.
6) A. Casale, R. S. Porter, and J. F. Johnson : Rubber Chem. & Tech. **44** (1971) 534.
7) A. Casale and R. S. Porter : Polymer Stress Reactions Vol. I and II. (1978) Academic Press, New York.
8) H. H. Kausch : Polymer Fractures (1978) Springer, Berlin.
9) A. Casale and R. S. Porter : Adv. Polym. Sci. **17** (1975) 1.
10) J. Sohma and M. Sakaguchi : Adv. Polym. Sci. **20** (1975) 109.
11) E. H. Andrew and P. E. Reed : Adv. Polym. **27** (1978) 1.
12) J. Sohma : Developments in Polymer Degradation, Ed. By N. Grassie, Vol. 2 (1979) p. 99 Applied Sci. Publisher.
13) a E. H. Andrew and P. E. Reed : Developments in Polymer Fracture, Ed. by E. H. Andrew, Vol. 1 (1979) p. 17
b T. Nagamura : Methods of Exp. Phys. "Polymer Physics" Chapter 14 (1978) Academic Press, New York.
14) S. Bresler, A. Osminskaya, and A. Popov : Kolloid Z. **20** (1958) 403.
15) P. Y. Butyagin and V. A. Berlin : Vysokomol Soed **1** (1959) 865.
16) S. N. Zhurkov, A. Y. Savostin, and E. E. Tomashevskii : Dokl. Akad. Nouk. USSR **159** (1964) 303.
17) O. P. Campbell and A. Peterlin : J. Polym. Sci. **B6** (1968)481.
18) P. K. Backman and K. L. DeVries : J. Polym. Sci. A-1, **7** (1969) 2134.
19) P. Mathies, J. Schlag, and E. Schwartz : Angew. Chemi. **77** (1965) 323.
20) H. H. Kausch : J. Polym. Sci. C. No. 32,(1979) 1.
21) R. Natarajan and P. E. Reed : J. Polym. Sci. A-2,(1972) 585.
22) M. Lazar and F. Szöcs : J. Polym. Sci. C. No. 16 (1967) 461.
23) H. Kashiwabara and J. Sohma : Rept. Prog. Polym. Phys. Japan **12** (1969) 469.
24) J. Sohma, T. Kawashima, S. Shimada, H. Kashiwabara, M. Sakaguchi : ESR Application to Polymer Research (Nobel Symp. 22) Ed. Kinell and Rånby (1973) p. 225, Almqvist & Wiskell, Stockholm.

25) T. Nagamura and M. Takayanagi : J. Polym. Phys. **12** (1974) 2019.
26) T. Nagamura and M. Takayanagi : J. Polym. Sci. Polym. Phys. **13** (1975) 567.
27) T. Nagamura, K. Fukitani, and M. Takayanagi : J. Polym. Sci. Polym. Phys. **13** (1975) 1515.
28) P. Butyagin and G. Abagjan : Biophysics **9** (1964) 180.
29) M. Sakaguchi and J. Sohma : J. Polym. Sci. Polym. Phys. **13** (1975) 1233.
30) S. N. Zhurkov, E. E. Tomashevskii, and V. A. Zakrevskii : Soviet Phys. Solid State **3** (1962) 2074.
31) T. Miyazawa, M. Tabata and J. Sohma : Repts. Prog. Polym. Phys. Japan **21** (1978) 427.
32) R. J. Salloum and R. E. Eckert : J. Appl. Polym. Sci. **17** (1973) 509.
33) S. N. Zhurkov, V. I. Vettergren, V. E. Korsukov, and I. I. Novak : Proc. 2nd International Conf. on Fracture (1969) p. 545, Chapman & Hall, London.
34) M. Sakaguchi, H. Yamakawa and J. Sohma : Polymer Lett. **12** (1974) 193.
35) M. Sakaguchi, S. Kodama, O. Edlund, and J. Sohma : Polym. Lett. **12** (1974) 609.
36) H. Yamakawa, M. Sakaguchi, and J. Sohma : Rept. Prog. Polym. Phys Japan **19** (1976) 477.
37) M. Tabata, H. Yamakawa, K. Takahashi, and J. Sohma : Polym. Degradation & Stability **1** (1979) 57.
38) 長谷川秀夫，土田博：第16回ESR討論会要旨集（1977，仙台）p. 122
39) H. Heusinger and T. Kudo : Private communication (1980).
40) T. Kawashima, S. Shimada, H. Kashiwabara, and J. Sohma : Polym. J. **5** (1973) 135.
41) H. H. G. Jellinik : J. Polym. Sci. **6** (1951) 757.
42) M. A. K. Mostafa : J. Polym. **23** (1956) 535.
43) H. H. G. Jellinik : Degradation of Vinylpolymers Chapt. 4.(1955) Academic Press, New York.
44) A. M. Basedow and K. Ebert : Adv. Polym. Sci. **22** (1977) 83.
45) E. G. Janzen : Accounts Chem. Res. **4** (1971) 31.
46) M. Tabata, T. Miyazawa, O. Kobayashi, and J. Sohma : Chem. Phys. Letters **73** (1980) 178.
47) T. Miyazawa, M. Tabata, and J. Sohma : Rept. Prog. Polym. Phys. Japan **21** (1978) 427.
48) T. Miyazawa, M. Tabata and J. Sohma : Rept. Prog. Polym. Phys. Japan **22** (1979) 501.
49) 田畑昌祥，相馬純吉：第22回放射線化学討論会要旨集（1979，名古屋）p. 48
50) 相馬純吉，田畑昌祥，宮沢哲夫：第28回高分子討論会（1977，大阪）予稿集p. 990
51) A. A. Griffith : Phil Trans. Roy. Soc.(London) **A221** (1921) 163.
52) E. H. Andrew : J. Materials Sci. **9** (1974) 887.
53) A. Tobolsky and H. Eyring : J. Chem. Phys. **11** (1943) 125.
54) S. N. Zhurkov : Int. J. of Fracture Mechanica **1** (1965) 311.
55) F. Beuche : J. Appl. Phys. **26** (1955) 1133.
56) A. Peterlin : J. Polym. Sci. C. No. 32 (1970) 297.
57) G. S. P. Verma and A. Peterlin : J. Macromol. Sci. Phys. **B4** (1970) 589.
58) S. N. Zhurkov, V. A. Zakrevskyi, V. A. Karsukov, and V. S. Kuksenko : J. Polym. Sci. A-2, **10** (1972) 1509.
59) N. Kurokawa and J. Sohma : Polym. J. **11** (1979) 559.
60) G. Natta : Makromol Chemie **35** (1959) 94.
61) A. Turner Jones, J. M. Aizleweel and D. R. Beckett : Makromol. Chemie **75** (1964) 134.
62) L. A. Alexander : X rays Diffraction Method in Polymer Science,(1969) Chapt. 7, John Wiley & Sons, New York.
63) R. Bonart, R. Hosemann, and R. J. McCullough, Polymer **4** (1963)199.
64) S. Shimada, H. Kashiwabara, and J. Sohma : J. Polym. Sci. A-2, **8** (1970) 1291.
65) 相馬純吉：高分子化学 **27** (1970) 289.
66) Y. Hori, S. Shimada, and H. Kashiwabara : Polymer **20** (1979) 406.
67) N. Kurokawa, M. Sakaguchi, and J. Sohma : Polymer J. **10** (1978) 93.
68) B. Eda and M. Iwasaki : Polym. Letters **7** (1969) 91.
69) 坂口真人，杉本立夫，相馬純吉：旭硝子工業技術奨励会研究報告 **27** (1975) 117.