HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高分子のメカノケミストリー（II）（綜報）：メカノケミカル反応
Author(s)	相馬，純吉
Citation	北海道大學工學部研究報告，102，67-78
Issue Date	1981-01-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41664
Type	departmental bulletin paper
File Information	102_67-78.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（II）（綜報）
——メカノケミカル反応——

相馬　純吉

（昭和55年8月30日受理）

Mechano-Chemistry of Polymers (II)
—— Mechano-chemical reactions ——

J. SOHMA

(Received August 30, 1980)

Abstract

Mechano-chemical reactions related to polymers, which were discovered in our laboratory, were studied. It was found that excess charges produced by triboelectricity during the milling, play an important role in the anomalous decay of polypropylene (PP) mechano- radical and a mechanism for this anomalous behavior in the decay process was proposed. Conversion of the polymethylmethacrylate (PMMA) mechano-radicals was induced by the milling of the PMMA solid containing the mechano-radicals. No conversion of this type was induced by heat- treatment. Thus, it can be said that conversion of PMMA mechano-radicals was specifically caused by mechanical agitation. Conversions of polyethylene mechano-radicals were also found by long- time milling of PE solid containing the mechano-radicals. The same conversions were found for the PE mechano-radicals by heat-treatment at temperatures above 110°K. No mechano-chemical conversion was observed for PP mechano-radicals, which require higher temperatures exceeding 213K for thermel conversion. When these mechano-chemical conversions were compared with thermal ones, the temperatures at the sites which trap mechano-radicals were estimated to be between 110K to 213K when the bulk temperture of the sample was kept at 77K. Four possible mechanism i. e., a direct process of mechanical agitation, local heating due to friction, the effect of fresh surfaces produced by fractures, and the effect of triboelectricity, were discussed.

1．はじめに

メカノケミストリーで興味ある課題の1つは機械的作用で誘起される化学反応である。機械的破壊で生じた新鮮表面は化学的活性が高いことは無機物についてはかなり調べられている。[1] しかし，高分子についてはよく知られておらず，特にメカノラジカルに着目した反応についてはこれまでほとんど研究がなされていなかった。最近の約10年間に化学工業材料講座でなされた研究を中心として，メカノケミカルな反応を概説する。

2．摩擦電気の影響

ラジカルは不安定活性種であるので，高分子媒質中では低温で安定に捕促されても，昇温していけば次第に減衰していく。熱処理後の残存ラジカルの相対値をESR強度から算定し，それを処理温度の関数としてプロットしたものを減衰曲線(Decay Curve)とよぶ。単調な，あるいは段階的な減少を示すのがラジカルの正常な減衰挙動[2),3)]である。Fig. 1の点線はγ線で生成されたポリプロピン(PP)ラジカルの減衰曲線で予想された挙動を示す。しかし，同じPPのメカノラジカルは，Fig. 1の実線に示すように，120 Kから180 Kの間では減衰せずに増加し，170 Kでは最初の量の50%も増加することが見い出された[4)]。これはラジカルの減衰としては全く異常である。この異常増加は，PPメカノラジカルで最も大きく現われたが，ポリエチレン(PE)[5)]および，ポリテトラフロロエチレン(PTFE)[5)]のメカノラジカルについても観測された。これら高分子のγ線生成ラジカルではこのような異常増加はなかった。したがって，この異常増加はメカノラジカル特有の現象と考えることができる。

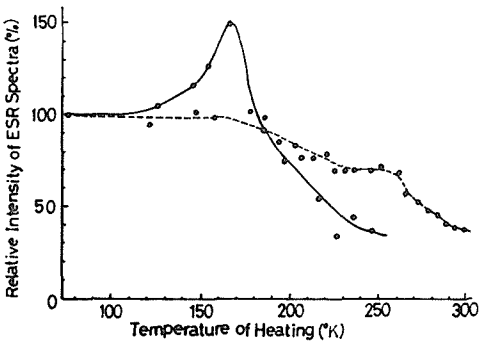

Fig 1 Decay curves of the PP radicals. The solid line for the mechano-radicals and the dotted line for the radicals produced by γ irradiation.

77 K，ボールミルで機械的な破壊後PPは電気的に負に強く帯電する。ボールミルによる機械的破壊では常に摩擦が伴うので，この帯電は摩擦電気によって生じたものである。この場合，試料全体は電気的に中性ではなく，負の過剰の電荷を有している。それにもかかわらず，捕捉電子によるESRスペクトルは全く観測されなかった。この事実は過剰電荷の原因である電子は孤立してPP媒体中に捕捉されて存在しているのではなく，負イオンの形態になっていることを示す。

電子捕捉剤テトラシアノエチレンをPP中に混入すれば，この異常増加は観測されず，ラジカル量は昇温するに従い減少した[6)]。同時にテトラシアノエチレンアニオンの生成がESRで確認された。また，この異常増加に寄与するラジカル種は過酸化ラジカルであることがESRスペクトルから結論され，酸素の供給を絶つとこの異常増加が起らない[6)]。すなわち，この異常現象が生ずるためには，摩擦による過剰な電子と酸素の存在を必要とした。メカノラジカル生成のときのみ摩擦が生ずるので，異常増加はメカノラジカルでのみ観測されることもこれで理解される。ラジカルはかなり高い電子親和度を持っていることが知られている[7),8)]。したがって，過剰な陰の電荷が検知されたにもかかわらず，孤立電子のESRスペクトルが検知されない事実は摩擦で生じた過剰電子は同時に生じたメカノラジカルに捕捉され，中性のメカノラジカルは陰イオン，$R^{\cdot -}$，になっていることを示す。中性ラジカルに電子が附加した陰イオン，$R^{\cdot -}$，は不対電子をもたずラジカルではなくESRで検知されない。上述の事実から，メカノラジカルの減衰過程中の異常増加は次のような反応過程によると考えられる。

メカノラジカルに捕捉された電子から生ずる陰イオン　$R^{\cdot -}$　(ESRで検知されない)

100°－170 Kの温度域

$R\cdot^{-} \rightarrow R\cdot + (-e)$　(放電過程)　(i)

$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$　(ii)

こゝで陰イオンから放出された過剰電子はアースに放電され，系はこの温度域で次第に電気的中性になる。放電で生じたラジカルR・は酸素存在下では（ii）に示されるように過酸化ラジカルとなりR・よりも安定化される。すなわち，摩擦電気で生じた過剰電子の放電により不対電子を持たない陰イオンから過酸化ラジカルが生成されたこととなり，ESR で検知されるラジカル量は増加する。これが，この温度域での異常増加であり，摩擦電気がその原因となっている。酸素の存在はラジカルの安定化のみならず，捕捉電子の放出をも助けていると考えられる。Fig. 2 でラジカル，電子，酸素がそれぞれ分離した状態を標準にとれば，（$R\cdot^{-}+O_2$）状態はラジカルの電子親和力だけエネルギーが低くなっており，（Fig. 2．A準位）ROO・+（－e）状態はR・と酸素の結合エネルギーだけ安定化されている。（Fig. 2．B準位）現在 PP メカノラジカルの電子親和力および酸素との結合エネルギーの正確な値は不明であるが，ほぼ同程度と考えられる。もし，酸素が存在しなければ，陰イオンから電子が脱離し放電するためには電子親和力と同じだけのエネルギー（数 Kcal/mol）[8]を必要とし，150°K 程度の低温では効率よくこの脱離が進まない。しかし，酸素が存在し，その結合エネルギーが電子親和力より少しでも低ければ，活性化エネルギーさえ付与されれば電子は陰イオンから離れ，放電は低温でも効率よくおこる。酸素の存在はこのように放電を容易にしている。

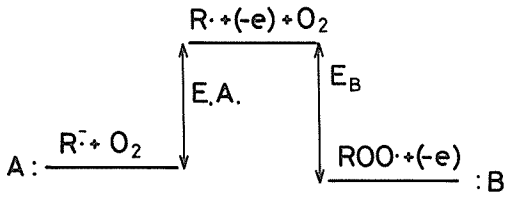

Fig. 2 Evergy levels for a three component system ; radical R·, electron (−e) and oxygen. E. A. stands for electron affinity of the radiccl R·. E_B for a bonding energy of O_2 with the radical R·

破壊には多くの場合摩擦が伴う。メカノラジカル生成の場合には摩擦に伴う過剰電荷が存在し，系が電気的に中性でない場合が少くない。こうした場合，摩擦電気で生じた陰または陽電荷がメカノケミカルな反応に影響をおよぼす可能性があることはこのメカノラジカルの異常増加の解析から十分に予想される。

摩擦は微視的には常に破壊をひきおこしており，メカノラジカルは摩擦によっても生成されていると考えるべきであろう。このメカノラジカルの電子親和力のため，メカノラジカルを含む高分子は，ラジカルのない場合より，はるかに安定に電子を捕捉する。すなわち，メカノラジカルがあれば，ないときよりも電荷は安定化される。高分子，たとえば，PE の電気的性質は $\varepsilon/\varepsilon_0=2.26$, $\tan\delta=0.00040$[9]（3×10^9 Hz）で，その対応する低分子の物質，たとえばn－パラフィンの電気的性質は $\varepsilon/\varepsilon_0=2.25$, $\tan\delta=0.00020$[72]（3×10^9 Hz）と大差ない。それにもかかわらず，高分子の方が構造が類似している低分子よりも摩擦によって帯電し易い。この帯電の原因は不明ではあるが，高分子のみがメカノラジカルを生ずることを想起すれば，高分子物質のみが摩擦でメカノラジカルを生じ，これが電荷を安定化させることも一つの有り得る原因と考えられる。

3．メカノケミカルに誘起されるラジカル変換反応

3－1．ポリメチルメタクリレート（PMMA）[10]

PMMA を真空中 77 K でボールミルで粉砕し，その粉砕時間を変えれば，Fig. 3 に示されるように，ESR スペクトルが変化する。0.1 時間粉砕の ESR スペクトルは，9本線，3本線，2本線の三成分からなり，それぞれ，$-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}\cdot$（R：$COOCH_3$），$\cdot\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}\sim$，$-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}-\overset{H}{\underset{\cdot}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}-$ の三種のラジカルに同定されている[11]。しかも，また，粉砕時間と共に，$\cdot\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}-$ は減少し，$-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}-\overset{H}{\underset{\cdot}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}-$ が増加することがESR の解析から結論された[10]。0.1時間粉砕し，Fig. 3－a に示すスペクトルを

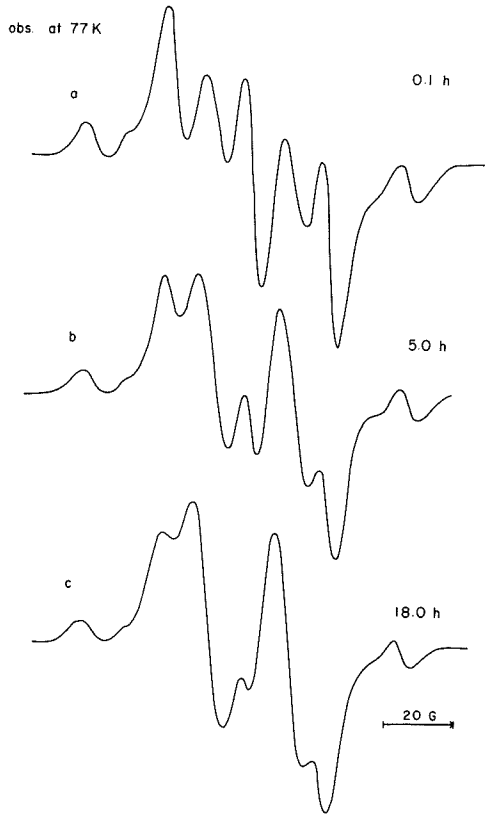

Fig. 3 The ESR spectra observed in vacuum at 77K after various milling times of polymethylmetacrylate at 77K. Milling time are 0.1 hours (a), 5.0 hours (b) and 18.0 hours (c), respectively.

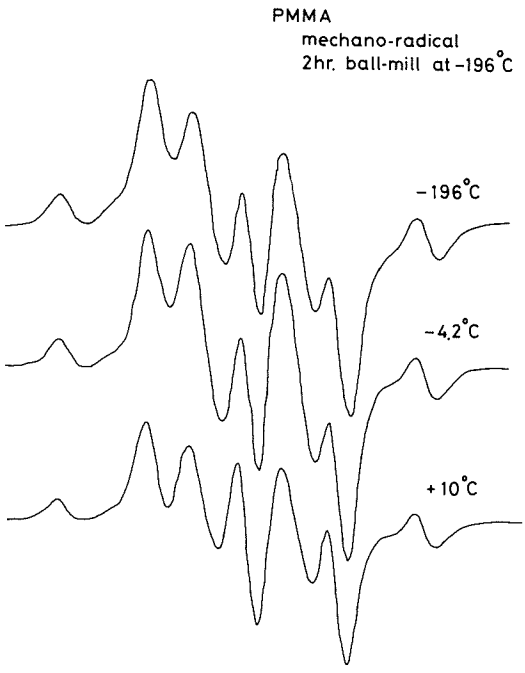

Fig. 4 Temperature variation of the ESR spectrum of the PMMA mechano-radicals produced by 2 hrs milling at 77K. The temperatres in the figure are the heat treament teperature.

確認した後，77 Kに5時間，18時間放置してもESRスペクトルは変化せず，Fig. 3 b，cに示すようなスペクトルは得られなかった。(Fig. 4参照) この事実は，0.1時間粉砕で生成されたメカノラジカル，$\cdot\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}\sim$，は77 Kに長時間放置しただけでは他のラジカルに変換せず，このラジカルが近くのPMMAから水素を引抜き，$-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}-\overset{H}{\underset{\cdot}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{R}{C}}-$ を生成するためにはボールミルによる機械的エネルギーの付与が必要であることを示す。換言すれば77 Kのボールミルによる機械的刺激はラジカルの変換反応を引きおこすと結論出来る。2時間粉砕したPMMAメカノラジカルのESRスペクトルの昇温による変化をFig. 4に示す。−4.2℃まで，ESRスペクトルはほとんど変化はなく，0℃以上でスペクトルは大きく変る。しかし，その変化は77 Kでボールミルの粉砕時間変化(Fig. 3)と全く異なっている。メカノケミカルに引きおこされるラジカル変換反応は熱による変化とは同じではない。すなわち，熱によって引きおこされる反応とは全く別な反応がメカノケミカルに誘起されたと云えよう。

3−2．ポリエチレン (PE)[12,13]

PEを真空中77 Kでボールミル粉砕し，その粉砕時間を変えたときのESRスペクトルをFig. 5に示す。Fig. 6は1時間粉砕の試料をそれぞれ127 K，10分，143 K 5分の熱処理を行った後の

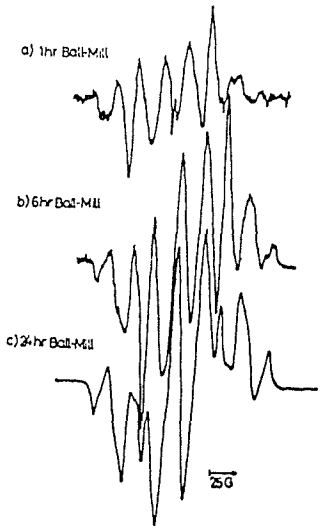

Fig. 5 ESR spectrum of PE mechano-radicals produced by 1hr milling at 77K (a) and its changes after the additional milling at 77K for 5 hrs (b) and 23 hrs (c).

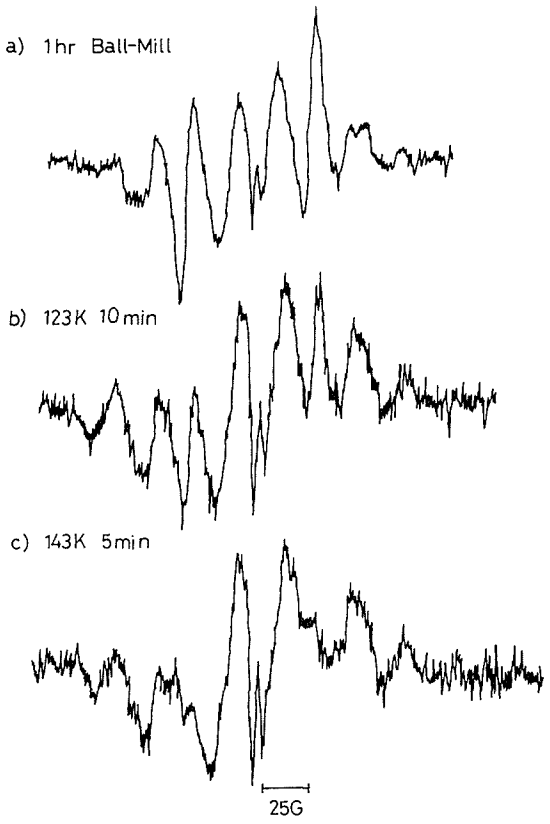

Fig. 6 Temperature variation of ESR spectrum of the PE mechano-radical produced by 1 hr milling at 77K (a) original spectrum (b) after the heat treatment at 123K for 10 minutes (c) after the heat treatment at 143K for 5 minutes.

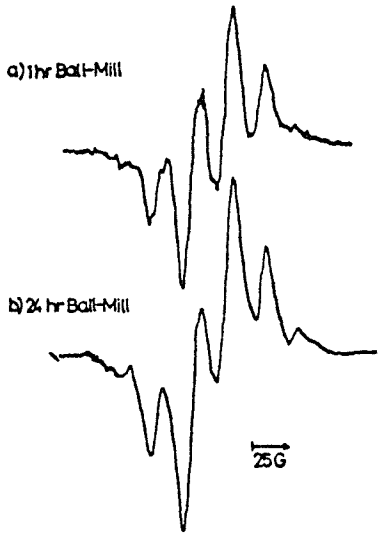

Fig. 7 ESR spectra of PP mechano-radicals. No changes in the spectra after the additional milling for 23 hrs at 77KK.

ESR スペクトルである。このスペクトルの解析[13]から 127 Kの熱処理では，$-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}\cdot$（A）から $-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{\cdot}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}H$（B）へと，143 Kでは $-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{\cdot}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}H$（B）から $-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{\cdot}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}\sim$（C）へと変化したことを示す。AからBへの変換は 110 K以下では観測されなかった。Fig. 5－aは，$-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}\cdot$ の存在を示し，同図b，cはそれぞれラジカル種AとBおよびBとCの混在を示す。同時に，ESRの全強度も粉砕時間と共に増加している。Fig. 5に示される結果は，粉砕時間の増加と共に新たにメカノラジカルは生成されるが，同時にAからB，BからCへのラジカル変換もメカノケミカルに誘起されることを示す。この場合，メカノケミカルなラジカル変換と熱的な変化とは同一で，効率のみ異なる。また，γ照射で生じたラジカルを含む試料を長時間粉砕してもESRに変化はなかった。

3－3．ポリプロピレン（P. P）

PPの場合はFig. 7に示すように1時間粉砕でも24時間粉砕でもESR線型には変化なく，長時間粉砕では強度のみ増加する。一方，同図aを示す試料を昇温しても 183 K以下では線型は変化せず，213 K以上で急速に変化することが認められた。

4．メカノラジカル開始重合

4－1．ポリテトロフロロエチレン（PTFE）メカノラジカル開始重合[16]

PTFE を 77 K，10^{-4}Torr でボールミルを用いて破壊し，メカノラジカルの発生をESRで確認した後，メチルメタクリレート（MMA）単量体を 77 Kで接触させた。その結果をFig. 8に示す。接触しても 77 KではPTFEメカノラジカルのスペクトルには変化がなかったが，（Fig. 8－a），MMAの融点以上に昇温すれば，図bに示すようにスペクトルは変化し，PMMAの重合生長ラジカル特有の9本線[17]が現れ，0℃，10分間の熱処理では完全に，PMMAのスペクトルに変換する。

この事実はMMAの融点以上の温度ではPTFEメカノラジカルがMMAの重合反応をひきおこすことを示す。MMAのみならず，エチレンも，PTFEメカノラジカルと77 Kで接触後，融点以上の温度（113°K）での熱処理で重合反応が進行することが認められた[16]。このような重合をメカノラジカル生成後の重合なので後重合（post-polymerization）と名付ける。γ線生成PTFEラジカルはラジカル種としてはメカノラジカルと同じ末端ラジカルである[18]にもかかわらず，γ線生成ラジカルからは同じ処理ではMMA，エチレン双方とも，このような後重合はおこらない。この意味で，メカノラジカル

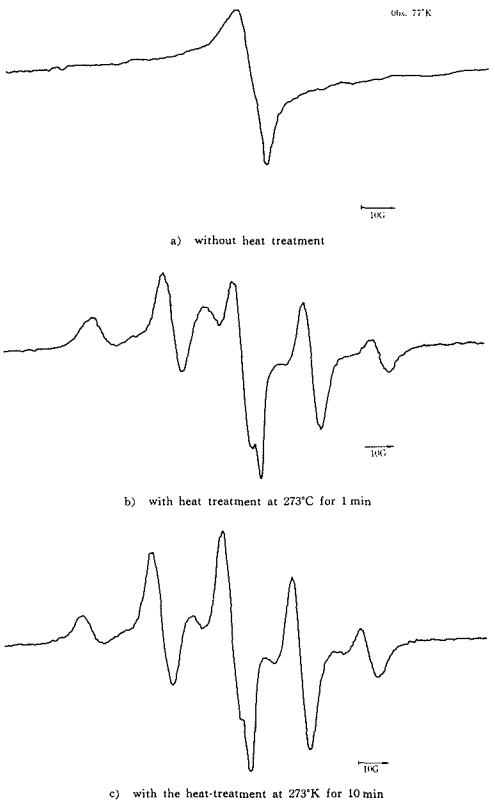

Fig. 8 Changes of ESR spectrum of PTFE mechano-radicals after the contact of methylmethacrylate monomer at 77K. (a) no change without heat treatment. After the heat treatment at 273C for 1 minutes. (b) and for 10 minutes (c).

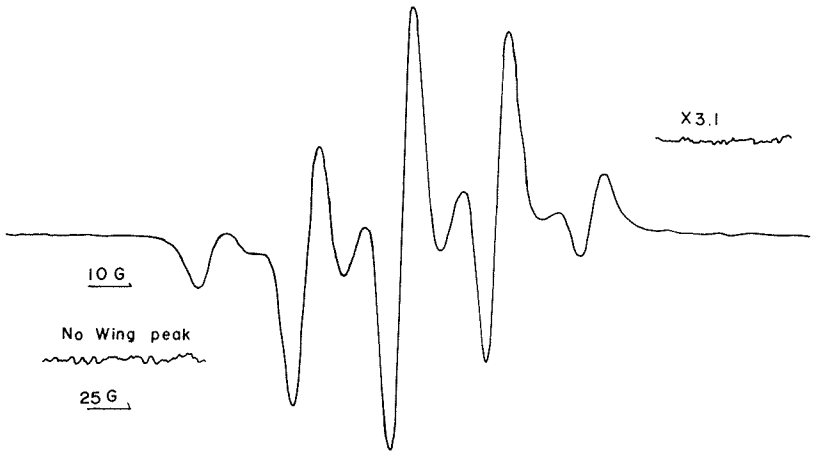

Fig. 9 ESR spectrum observed at 77K after simultaneous fracture of PTFE and methylmethacrylate. No wing peaks from PTFE mechano-radiccal was observed even when the gain was increased by three times.

は，同じラジカル種であっても，反応性は高いと言える。

PTFE と MMA の混合系を 10^{-4}Torr 77 K で同時に同ボールミルで粉砕し，その後に ESR を観測すれば，Fig. 9 に示すようなスペクトルが得られる。これは PMMA 重合生長ラジカルのスペクトルであり，感度を上げても PTFE メカノラジカルの特徴である wing peak は全く現われない。MMA 固体を同じ方法で 77 K で破壊しても ESR は観測されず，メカノラジカルは生成されない。以上の事実は，77 K での機械的破壊によってまず PTFE メカノラジカルが生じ，それがボールミル過程中に 100% PMMA 生長ラジカルに変換したことを示す。Fig. 9 の特徴的な 9 本線は PMMA のスペクトルであって，MMA の重合初期のラジカルでないことは知られている[19]。したがって，この方法によれば，PTFE メカノラジカルは，MMA の重合を開始させるのみならず，ボールミルからのエネルギーの供給を受けて重合をかなり進行させていることがわかる。この方法は，高分子，単量体固体を同時粉砕による重合なので，後重合に対し，これを同時重合（simultaneous polymerization）という。後重合の時には，重合を進めるためには熱処理が必要であったが，同時重合は 77 K でも効率よく進行する。しかし，重合するためには常にボールミルによる機械的刺激を必要とするので，同時重合は典型的なメカノケミカルな反応である。MMA のみならず，PTFE－酢酸ビニル系，PTFE－エチレンの系でも同時重合によって，PTFE メカノラジカルは 100%，それぞれポリ酢酸ビニル（PVAc），ポリエチレン（PE）のラジカルに変換することも見い出された[15]。

上述の考えのように，PTFE メカノラジカルが，MMA，酢酸ビニル，エチレンの重合を開始しているのならば，生成物はそれぞれ PTFE とのブロック共重合体のはずである。この点を確めるため，次の実験を行った。PTFE－MMA 系を同時重合によって，PMMA の重合生長ラジカルの生成を ESR で確認後，昇温によってラジカルを完全に消滅させた。この試料を多量の熱ベルゼンで洗浄し，過剰の MMA と PMMA ホモポリマーを除却した。この処理後の試料の IR スペクトルを観測したところ，PTFE の C－F の大きな吸収帯に MMA の特徴的な C＝0，CH_3 吸収帯とが重畳していることが観測され，この処理によっても PMMA は除去されないことが確認された[16]。この事実は PMMA は PTFE と化学結合していることを示し，PTFE－PMMA がブロック共重合していると考えてよい。PTFE－VAc の場合も同様な手段により同時重合によって共重合物が

得られたと結論された[16]。

本論文の第Ⅰ部[20]の5節に述べたようにメカノラジカルは表面にのみ生成される。したがって，後重合にせよ，同時重合にせよ，メカノラジカル開始重合法によって作られた共重合物は表面にのみ存在し，十分重合させたならば共重合物によって表面は被覆されていると考えられる。したがって，この処理後のPTFEの表面物性は，PTFEによってではなく，ブロック共重合物によって決定される。事実，VAcをこの方法でPTFEと共重合させた場合，バルクの物性はPTFEのものであったが，表面の水に対するWettabilityは著しく向上し，PTFEと全く異なっていることが見い出された[16]。

4－2．アルミナの破砕によって開始される重合反応[21~23]

γ－アルミナを高分子の破壊に用いたのと同じボールミル装置[21]で，77 K，10^{-4}Torrで破壊した。その時に得られたESRスペクトルをFig.10に示す。このスペクトルは同定されてはいない。シルコン[24]，金属酸化物[25,26]についても破壊後にESRが観測されることが報告され，dangling bond又はF－centerによると考えられている。これらの研究から類推して，γ－アルミナの場合もdangling bondまたは，F centerの類がESRの原因と考えられる。γ－アルミナ－エチレン系を77 Kで同時粉砕を行ったところ，Fig.11－aに示すESRスペクトルが得られた。同図bはPEの主鎖切断ラジカルのESRスペクトルであり，両者によく一致している。すなわち，γ－アルミナ－エチレン系でもメカニカルな同時重合がおきていることが確認された[23]。メカノケミカルな後重合法でもγアルミナからPEが生成された[23]。前節と同様の理由により，このエチレンの重合は，γ－アルミナのメカノラジカル（ラジカル種は未同定）から開始されたものと考えられる。このメカノケミカル重合をさせた後，試料を熱トルエンで十分洗浄し，抽出物をNMRで分析した結果，高密度PEに近い構造であることが見い出された。また，この処理でも抽出されないPEがあることがIRで確認され，このPEはγ－アルミナと何らかの形で化学結合しているものと考えられ

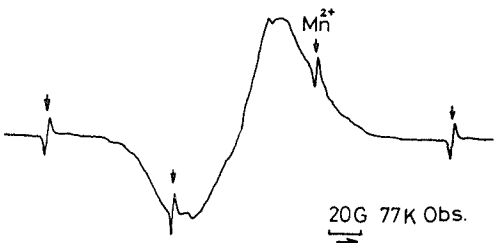

Fig. 10 ESR spectrum observed after ball-milling of γ-alumina at 77K, 10^{-4} Torr. Peaks marked with arrows are from Mn^{2+} as a reference.

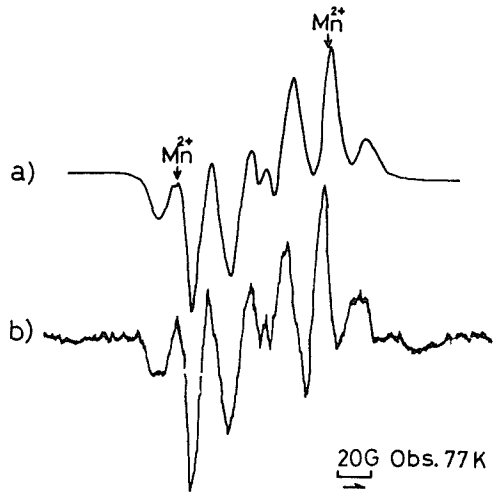

Fig. 11 a) ESR spectrum observed after simultaneous milling of γ-alumina and solid ethylene at 77K. The peaks marked arrows are from Mn^{2+} as a reference. b) ESR spectrum of a propagating radicals in ethylene polymerization.

るが，その結合の形態は不明である。メカノケミカルな手法は有機高分子と無機物アルミナとの間に化学結合をつくるのに最も簡便な方法である。エチレンのみならず，プロピレン[23]，アセチレン[27]も，γ－アルミナから上と同様なメカノケミカルな手法で重合することが見いだされた。チーグラー型の触媒でのみ重合が進むと考えられていたアセチレンの重合がメカノケミカルな方法で低温でも進行することは興味深い。γ－アルミナはしばしば触媒として用いられるので，上述の重合も触媒作用による可能性もある。しかし，ｉ）機械的刺激を加えないと重合しないこと，ii）表面積が桁違いに小さいα－アルミナを用いてもボールミルをすることによって重合が進むことの事実からしてこの重合は触媒作用によるものでなくメカノケミカルは原因によると結論できる。

マトリックスの無機物をアルミナの代りに B_2O_3, SiO_2, 工業用シリカ－アルミナ触媒, TiO_2, に代えても，効率に大差はあるが，エチレンのメカノケミカル重合が多かれ少なかれ観測された。金属酸化物の中でもZnO，およびイオン結晶のNaCl, $NiSO_4$ を破砕してもメカノケミカル重合はおこらなかった。

5．メカノケミカル反応の機構

これまで述べてきたように，メカノケミカルに反応が開始，進行する事例が種々見い出されている。これらの反応は機械的エネルギーが加えられなければ化学反応は生じない。この意味でメカノケミカルな反応であり，化学反応に要するエネルギーは機械的エネルギーの形で供給されている。これは機械的エネルギーから化学エネルギーへの伝達であるが，その伝達過程は，現在のところ，全く不明であり，この過程の解明はメカノケミストリーの中心課題として興味ある問題である。メカノケミカルな反応機構について積極的な示唆を与える実験はほとんどないが，あえて4つの可能な過程，ｉ）直接過程，ii）摩擦による局所昇温，iii）新鮮表面の効果，iv）摩擦電気によるイオン過程について考察を試みる。

ｉ）直接過程

これは機械的エネルギーが直接分子に付与されてその化学ポテンシャルを高め，化学反応をひきおこすという過程である。超音波による分子鎖切断は熱的な原因によるものでなく機械的作用によると結論されている[28]。メカノラジカル生成も化学結合の切断であり，一種の化学反応である。この分子鎖切断の機構として現在提示されている理論は，この論文の第Ｉ部3節に略述したように，応力集中による分子鎖の切断あるいは応力集中による分子の弾性エネルギーの増加が分子鎖の切断の速度を高めていることを前提としている。これらのモデルではいずれも応力，あるいは弾性エネルギーが他のエネルギー形態に変化することなく，分子鎖切断という化学変化をひきおこしていることを仮定としている。これが直接過程である。この応力集中はZhurkov[19),29)]が示すように，主鎖Ｃ－Ｃ結合のstretching振動数のIRのずれとして観測されている。このずれの最大，すなわち最大の応力集中に対応するIR振動数のずれは約 $50\,cm^{-1}$ であった[28]。この事実は応力集中は $h\nu$（$\nu \fallingdotseq 50\,cm^{-1}$, $h\nu \fallingdotseq 0.06\,ev$）のエネルギーのフォノンが分子に吸収されたことに対応している。換言すれば，破壊を生ずる程度の弾性エネルギーの付与は最大のエネルギー，0.06 ev，フォノンを系中に発生し，それが系に定常的に吸収されているともみなしうる。今，このボールミル実験で使用したガラス球の重さは約1 gr，振幅は1 cm程度であるので1ヶのガラスボールが高分子に衝突することによって高分子に与えられるエネルギーは約 10^3erg である。このエネルギーが全て上記のフォノンの生成に費されたとすれば約 10^{16} ヶのフォノンが生ずる。これが系中一様に生じたならばエネルギー密度は小さいが衝突が限られた小面積でおこるならば，

その部位でのフォノン密度は大となり多重フォノン吸収の確率も無視し得ないものとなろう。ラジカルのような不安定活性種では数Kcal/molの活性化エネルギーで反応が進むことも稀ではない。上記フォノンであれば，このエネルギーは2～3重フォノン吸収で十分である。このような考え方からすれば，直接過程で反応が進むか否かはフォノン密度，すなわち，衝突がどれ程局所的におこるか，に敏感に依存するものと思われる。7－1で述べたPMMAメカノラジカルの変換は熱でおこらないので，この意味でメカノケミカル固有の反応ではあるが，今のところその機構がこの直接過程であることを示す実験的根拠はない。

ii）摩擦による局所加熱

本論文でのべたメカノケミカル反応はいずれもボールミルを用いた時に生じたものである。この装置では常に試料高分子はボールまたは管壁と摩擦している。この結果，1節に述べた摩擦電気も生ずるが，同時に摩擦熱による局所加熱も当然生じている。その摩擦が局所的である程，局所温度は上昇し，系の平衡温度を77 Kの低温に保っても，メカノラジカル捕捉部位の温度が摩擦のため高温になることも極めて有り得ることである。PEのメカノケミカルなラジカル変換は3－2で述べたように，熱による変化と同一である。したがって，このメカノケミカル反応は局所昇温によるという積極的証拠はないが，そう仮定しても実験結果と矛盾しない。このように仮定すれば，PEのラジカル種AからBへの変換は110 K以下では起こらないので，この変換を生じた部位の局所温度は110 K以上と推定される。PPの場合にはメカノケミカルなラジカル変換はなかった。PPラジカルの熱的な変換は213 Kで起こることが知られている。この二つの事実を局所加熱の立場から解釈すればPPの場合にもPEと同じく摩擦による局所加熱があったとしても，その局所温度は213 K以下である。摩擦は表面の状態，物質の種類によって敏感に異なるが，ガラスに対して，PE, PPの摩擦が大差ないと仮定すれば，摩擦による局所温度は110 K以上213 K以下と推論される。全系の平衡温度は77 Kであるので，この場合，摩擦による昇温は約30℃以上130℃以下と推測される。

3－2に述べたように，γ線生成のラジカルではメカノケミカル変換はおこらず，メカノラジカルのみ変化する。γ生成ラジカルは系内に一様に捕捉されるのに対し，メカノラジカルの捕捉部位は表面である。摩擦は表面でのみおこり，その局所昇温も表面に限定される。したがって，メカノラジカルのみメカノケミカル反応をおこすという事実は摩擦による昇温がメカノケミカル反応の原因と考えることを支持しているように思われる。前節でのべたように，同時重合では77 Kでもメカノラジカル開始重合は効率よくおこる。後重合は単量体が固相の温度ではメカノラジカル開始重合は進行しない。固相では単量体はメカノラジカル捕捉部位まで移動できないことが重合が進行しない理由であろう。このように考えれば，同時重合では平衡温度が77 Kでも重合が進むのは，この状態でも単量体は部分的には液相になっていると考えねばならない。すなわち，摩擦による局所昇温が同時重合についてのreasonableな説明と思われる。エチレンの融点は104K[30] MMAの融点は約223K[31]で摩擦による推定局所昇温域110 K以上213 K以下に大体近く，摩擦によってこれらの単量体は一部融解していることは可能であり，上述の解釈とも一致している。

iii）新鮮表面の効果

固体の破壊で生ずるメカノラジカルは常に新しい表面の創成と同時に生成され，そこに捕捉[32]されている。破壊で生じた新鮮表面は破壊直後には吸着分子による汚染*もなく，格子欠陥も多く，不安定な結晶構造[33]になっている。これらの要因はいずれも新鮮表面が過剰のエネルギーに富んでいることを示す。このような新鮮表面に捕捉されているメカノラジカルの反応にこの余剰エネルギーが利用される可能性もある。特に低温の破壊では不安定状態がそのまま凍結されるの

でこの可能性は大きい。すなわち，破壊の際の機械的エネルギーは一度新鮮表面の余剰エネルギーとして貯えられて，それが反応の活性を高めていることが十分に考えられる。無機物のメカノケミストリーでは反応の活性化の原因をこの新鮮表面の過剰エネルギーに帰する考え方が支配的[1]である。しかし，金属，あるいは金属酸化物の固体に比べ，分子結晶である有機高分子固体では表面エネルギー，格子欠陥によるエネルギー増加はいずれも小さい。

我々の実験ではPMMAを77 K，10^{-4}Torrで破壊してメカノラジカル生成後，77 Kに放置しても何の変化も生ぜず，機械的刺激を加えてはじめてラジカル変換が生じた。この事実はPMMAの新鮮表面はラジカル変換には寄与しないことを示唆している。しかし，10^{-4}Torrは十分な真空には程遠く，新鮮表面は清浄とは考えられない。PMMAは無定形高分子なので格子欠陥の効果もないのでこの事実のみからは，高分子固体の新鮮表面は反応に影響ないとは断言できない。

iv）摩擦電気によるイオン過程

前節で述べた反応はいずれもメカノラジカルの反応であり，このメカノラジカルは電気的に中性である。しかし，これらの反応はESRで検知されたものであるので，反磁性のイオンが存在しても直接には検知されない。しかし，このメカノラジカルに摩擦電気で生じた過剰電荷が付加して生成されたイオンは，その反磁性のためESRでは検知できない。したがって，イオンが反応に関与している可能性はESR実験からは否定できない。事実，メカノラジカルの異常増加は摩擦電気によるメカノケミカル反応の実例と見なし得る。特に，活性化エネルギーがないか，あるいは非常に小さいイオン反応は低温ではラジカル反応よりも優先的におこる可能性が大きい。前節で述べたメカノケミカル重合では電子捕捉剤を入れてもその重合効率は変化なかった。したがって，この場合はラジカル反応と考えられる。しかし，この場合でも陽イオンが関与している可能性は否定できないし，一般的にいってメカノケミカル反応でのイオン過程の存在は否定するに十分な実験的根拠はまだ得られていない。

謝　辞

本綜説はこゝ十数年にわたって化学工業材料講座においてなされた研究を中心としてまとめたものである。個々の研究の詳細は，田畑昌祥，島田繁隆，坂口真人，黒川徳雄各博士によって遂行され，川島誉猪，山川博章，工藤哲の諸氏の寄与によるところが大きい。心から謝意を述べたい。また，図の作製に協力してくれた村上滋氏に感謝する。

本研究の一部（4－2節）は文部省試験研究(2)（485219）による援助を受けた。ここに謝意を表する。

文　献

1）久保輝一郎　メカノケミストリー概論第二版（1978）第2章，第9章，東京化学同人
2）S. Nara, H. Kashiwabara and J. Sohma : J. Polym. Sci. A－2, (1967) 929.
3）S. Nara, S. Shimada, H. Kashiwabara, and J. Sohma : J. Polym. Sci. A－2, **6** (1968) 1435.
4）J. Sohma, T. Kawashima, S. Shimada, H. Kashiwabara, and M. Sakaguchi : ESR Application to Polymer Research (Nobel Symp. 22) Ed. Kinell & Rånby, (1973) p. 225, Almqvist & Wiskell, Stockholm.
5）T. Kawashima, S. Shimada, H. Kashiwabara, and J. Sohma : Polym. J., **5** (1973) 135.
6）M. Sakaguchi and J. Sohma : Polym. J., **7** (1975) 490.
7）H. O. Pritchard : Chem. Rev., **52** (1953) 539.

*）たとえば雲母の高真空破壊直後の表面エネルギーは5,000 erg/cm² であるが，水蒸気が吸着すれば180 erg/cm² に低下する[32]。

8) S. N. Hush and J. A. Pople : Trans. Farad. Soc., **51** (1955) 600.
9) T. Moreno : Microwave Transmission Design Data (1948) Table 12−1, Dover, New York.
10) M. Tabata, H. Yamakawa, K. Takahashi, and J. Sohma : Polym. Degradation & Stability **1** (1979) 57.
11) H. Yamakawa, M. Sakaguchi, and J. Sohma : Rept. Prog. Polym. Phys. Japan **19** (1976) 477.
12) T. Kudo, Tabata, and J. Sohma : Rept. Prog. Polym. Phys. Japan **21** (1978) 469.
13) T. Kudo, M. Tabata, and J. Sohma : Rept. Polym. Phys. Japan **22** (1979) 535.
14) S. Shimada, H. Kashiwabara, and J. Sohma : J. Polym. Sci. A−2, **8** (1970) 1291.
15) 相馬純吉，工藤哲　第27回高分子討論会（1978）（京都）予稿集 p．1080.
16) M. Sakaguchi and J. Sohma : J. Appl. Polym. Sci. **22** (1978) 2915.
17) D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, and M. G. Townsend : Trans. Faraday Soc., **54** (1958) 409.
18) H. N. Rexroad and W. Gordy : J. Chem. Phys., **30** (1959) 399.
19) 相馬純吉，小松剛，相原久二，瀬口忠男　工業化学雑誌 **68**（1965）1535.
20) 相馬純吉　北海道大学工学部報告，合成化学工学科20周年記念号（1980）.
21) M. Sakaguchi and J. Sohma : J. Polym. Sci. Polym. Phys. **13** (1975) 1233.
22) 黒川徳雄，田畑昌祥，相馬純吉　第27回高分子討論会（1978，京都）予稿集 p．1226.
23) N. Kurokawa, M. Tabata, and J. Sohma : J. Appl. Polym. Sci. **25** (1980) 1209.
24) G. K. Walters and T. E. Estle : J. Appl. Phys., **32** (1961) 1854.
25) 貞広嘉和　材料，**24**（1975）617.
26) 和田隆夫，水谷照吉　応用物理，**34**（1965）845.
27) 黒川徳雄，田畑昌祥，相馬純吉　第28回高分子学会年会（1979，東京）予稿集 p．193.
28) A. M. Basedow and K. Ebert : Adv. Polym. Sci. **22** (1977) 83.
29) S. N. Zhurkov, V. I. Vettergren, V. E. Korsukov, and I. I. Novak : Proc, 2nd Internat. Conf. on Fracture (1969) p. 545, Chapman & Hall, London.
30) Merck Index 8th Ed. (1969).
31) Handbook of Chem. & Physics 38th Ed. Chem. Pubber Publishing Co. Cleveland (1956).
32) N. Kurokawa, M. Sakaguchi, and J. Sohma : Polym. J., **10** (1978) 93.
33) 久保輝一郎　メカノケミストリー概論第二版（1978）p．31，表3．1，東京化学同人.
34) N. Kurokawa and J. Sohma : Polym. J., **11** (1979) 559.