技術紹介

原

英 之

高分子材料へのESR法の活用

1 はじめに

電子スピン共鳴(ESR, electron spin resonance)とは、 静磁場中でマイクロ波を照射すると、ラジカル(不対電 子)を持つ常磁性イオンや分子が、そのマイクロ波を吸 収共鳴する現象を利用した検出手法である. ESR 法で は試料中のラジカルの有無、ラジカル周辺の構造、反応 速度などを観測することが可能である.高分子中の様々 な反応の中でラジカルは重要な役割を果たしている.本 稿では高分子材料の ESR を用いたアプリケーションに ついて反応ごとに紹介する

2 ESR(電子スピン共鳴)法とは

電子常磁性共鳴(EPR, electron paramagnetic resonance) や電子磁気共鳴 (EMR, electron magnetic resonance) とも 呼ばれる電子スピン共鳴 (ESR, electron spin resonance) とは、静磁場中でマイクロ波を照射すると、 ラジカル (不対電子)を持つ常磁性イオンや分子が、そのマイク 口波を吸収共鳴する現象を利用した検出手法である. ESR は現在, 化学, 物理学, 生物学および医薬など様々 な分野に応用されており, 固体, 液体中のラジカルの存 在やラジカル周辺構造決定などの「静的」な研究だけで なく、化学反応や光反応でのラジカル生成、消滅などの 「動的」な過程を調べるのにも使用されている. 最も一 般的に使用されている ESR 分光計は, 9-10 GHz (X-バンド)の範囲の周波数を用いている.同じ磁気共鳴を 観測する方法に核磁気共鳴(NMR, nuclear magnetic resonance)があり、こちらは水素、炭素、窒素などの核ス ピンを観測しているのに対して ESR では電子スピンを 観測している.原理については両者とも同様である. ESR 法は,自由電子や不対電子の存在を直接観測でき る唯一の手法であり、その応用範囲は多岐に渡る.特に 多くの反応で不対電子が関与しているため、反応解析に 有効な手法である.

3 ESR 測定の特徴と高分子への応用

ESR 法の特徴は, 誘起された様々な反応の経時変化 を追うモニタリング測定が可能なところである. 例えば



図1 高分子材料中での様々なラジカル反応

光照射,温度変化,電圧変化,引張,試料混合などの反応ではラジカルが関与していることが多く,これらの反応過程で ESR 測定が可能である.高分子のアプリケーションでは,光照射,高温測定などと組み合わせた測定が多く行われている.

ESR 法は、ナノ秒から時間オーダーまで、様々なタ イムスケールの実験を行うことが可能である. 高分子材 料の多くの反応は秒オーダーあるいはそれより長い時間 オーダーで観測可能である. 劣化反応などは多くの場合 緩やかに反応は進むが、開始剤、重合剤の反応では反応 が速く、通常の ESR 測定では観測困難な場合もある.

高分子中の様々な反応の中でラジカルが重要な役割を 果たしており、例えば開始剤では光や熱によってラジカ ルが発生する.そのラジカルを発端としてラジカル重合 が開始する.また架橋反応にもラジカルが関与してい る.熱劣化、光劣化など様々な劣化反応にもラジカルが 関与しており、劣化を防ぐ抗酸化剤、光安定剤について もラジカルの観点から ESR を用いた評価が可能である (図1).次章では様々な高分子材料の ESR を用いたア プリケーションについて反応ごとに紹介する.

4 高分子材料の ESR アプリケーション

4・1 開始剤の反応

最初に開始剤の反応を ESR で観測した例を示す. ラ ジカル開始剤はその名の通り, ラジカルを起点とした開 始剤である.開始剤に光や熱を加えることで発生するラ ジカルが重合の"きっかけ"となり次々と重合反応が進 む.開始剤の反応速度は様々であり,数秒から数分の反 応の物もあれば,マイクロ秒以下で反応が起こる場合も あり,その反応時間オーダーによって測定手法も異な



図 2 AIBN の UV 照射中の ESR 信号(A) 及びシミュレー ション (B). AIBN の分子構造及びラジカル構造(C)

る. 秒オーダー以上の反応であれば比較的簡単に ESR 観測することが可能である.

図 2A は開始剤 AIBN(azobis (isobutyronitrile))のト ルエン溶液に UV を照射して得られた ESR スペクトル である. AIBN は UV 照射することによって N=N 結合 が切れ窒素分子および・C (CH₃)₂CN ラジカルが生成 される(図 2C). 二つのメチル基に存在する六つの等 価な水素原子(I=1/2)によって信号は7本に分裂し, 1 つの窒素原子(I=1)によってそれぞれさらに3本に 分裂し,計7×3=21本の ESR スペクトルが観測され る.図 2B に示すシミュレーションスペクトルとよい一 致を示していることが分かる.重合反応ではこのラジカ ルが開始ラジカルとなってポリマー化を促進する.

4.2 重合反応

図3はMMA (methyl methacrylate)の重合反応を観 測するためにMMA に開始剤 AIBN を加えて50℃で UV 照射し,ESR を観測した結果である.図3AがUV 照射3分後,図3BがUV 照射7分経過したときのスペ クトルである.UV 照射によって図3Cに示した成長ラ ジカルが生成されると考えられている.照射してしばら くは13本の信号が観測されたが、時間が経つにつれて 全体に線幅がブロード化していき最終的に9本の信号 に変化した.これは時間の経過とともにポリマー化が進 み、運動性が低くなって線幅が広がったものと考えられ る.図3CにUV 照射によって発生するラジカル構造を 示す¹⁾.







図 4 開始剤 tBPO を含むスチレンモノマーに UV を照射得ら れた ESR スペクトル (A) 及び,シミュレーション (B) スチレンラジカル構造を図中に示す.

別のポリマー重合例としてスチレンの例を図 4A に示 す. スチレンモノマーに開始剤として *t*BPO (*tert*-butyl peroxide)を加えた試料に 50 °C で UV 照射したときの ESR スペクトルである. このスペクトルは α -, β -, o-, *m*-, *p*-に結合した合計 8 個の水素によって解析される. このうち, 6 個の水素は共役系を構成する炭素原子に結 合している²⁾. 図 4B にシミュレーション結果を示す.

4·3 架橋反応

ポリマーの架橋反応の観測にも ESR 測定は有効であ る. 架橋剤 DCP (dicumyl peroxide)を加熱すると、ク ミルオキシラジカル、アセトフェノンおよびメチルラジ カルが生じる. これらのラジカルが架橋の開始剤となり 次々に架橋反応が進む. 図 5A はポリプロピレンに DCP を含ませ、150 ℃ で加熱したときに観測された ESR スペクトルを示す. ポリプロピレンの水素原子が 架橋剤 DCP によって引き抜かれたことによるラジカル が観測された. この生成したラジカル同士が結合するこ とで架橋反応が進むと考えられる³⁾.

同様に架橋剤 DCP を用いて ENB (5-ethylidene-2-norbornene) を含む EPDM (ethylene propylene diene



アルキルラジカル(R_{LK}・)

図5 150 °C で架橋剤 DCP を含むポリプロピレンに UV を照 射して得られた ESR スペクトル(A)及び,シミュレー ション(B)

スペクトルの分裂は (C) に示すアルキルラジカルによって生 じる.



EPDM(ENB) EPDM(ENB)+DCP

図 6 EPDM を 100 ℃ から 190 ℃ まで加熱したときに得ら れた ESR スペクトル

架橋剤 DCP あり(A)及びなし(B). 点線で囲まれた信号は 両方の試料で観測されており,酸化防止剤由来と考えられる. 実線で囲まれた信号は架橋剤入りの試料のみで観測され,架橋 反応由来と考えられる.

methylene linkage) ゴムの架橋反応を観測した例を図 6A に示す.温度を100 ℃ から190 ℃ まで段階的に上昇 させ ESR スペクトルを観測した.比較のため DCP を 含まない EPDM ゴムのみのスペクトル (図 6B) も示 す.両試料とも100 ℃ の時点で分裂構造をもつ ESR 信号が観測されている (図 6 中の点線枠).これはおそ らく EPDM 試料に含まれる酸化防止剤由来の信号と思 われる.DCP を含む試料からのみ150 ℃ 前後で別の信 号が観測された (図 6B 中の実線枠).この信号が架橋 反応による信号と思われる (図 7A).架橋反応による 信号であることを確認するため、シミュレーションを 行った結果,図 7B に示されるように、実測とほぼ一致 しており,図 7C に示すような二つのラジカルの組み合



図7 架橋剤 DCP 入り EPDM を加熱したときに得られた ESR スペクトル(A)及び,シミュレーション(B) シミュレーションは図(C)に示す二つのラジカルの混合で計 算した.

わせであることが示唆された. ほとんどは C3, C8, C9 の位置のほぼ等価なプロトンによって 6 重項のスペク トルが観測され, C4 のプロトンによってさらに二つに 分裂する. さらに数%のラジカルは C9 の位置でラジカ ルが形成され, スペクトルをより複雑にしている⁴⁾.

このように架橋反応で生じるラジカルも ESR で観測 可能であるが、複数のラジカル反応が寄与している場合 もあり、解析はやや複雑となる.また、架橋反応以外で 生じるラジカルにも留意する必要がある.

4·4 劣化反応

ポリマーは,放射線,紫外線,熱,機械的切断など 様々な原因で劣化を起こす.劣化反応は高分子材料の ESR で最も利用されているアプリケーションである.

4·4·1 光劣化

ポリエチレンの UV 劣化の例を図 8 に示す. ポリエ チレンのペレットに UV を照射したときのスペクトルの 時間変化を示している. UV 照射前には ESR スペクト



図 8 ポリエチレンに UV 照射したときに得られた ESR スペ クトルの時間変化

UV 照射最初にペルオキシラジカルが観測され、その後、アル キルラジカルが観測された. ルは観測されていないが、UV 照射とともに信号が観測 された.照射直後は低磁場側に1本のブロードなスペ クトルが観測され、その後、何本かの分裂をもった信号 がUV 照射中に観測された.最初に観測された信号は信 号の位置を示すg値より、酸素と反応して生成したペル オキシラジカルと同定できる.その後発生したラジカル は、スペクトルの引き算をすることによって、ポリエチ レンから水素が引き抜かれて発生したアルキルラジカル と同定できる.

4·4·2 熱劣化

図9はプロピレンエチレンコポリマーの熱劣化によっ て発生するラジカル強度を示したものである.200 ℃ の 加熱ではほとんど熱劣化は起こしていないが、300 ℃ にすると炭素中心ラジカルの発生がみられた.図9の 様に時間と共にESR の信号強度が増加する様子が観測 され、300 ℃ で熱劣化が進んでいることが示された.



図 9 プロピレンエチレンコポリマーを 200 °C および 300 °C で 130 分加熱したときの ESR スペクトルの信号強度の 変化

PMMA



図 10 PMMA 及び天然ゴムに 25 kGy のガンマ線を照射した ときの ESR スペクトル.

照射前はラジカルはほとんど観測されないが, 照射後 ESR 信号が観測された.

4·4·3 放射線劣化

図 10 は PMMA (polymethyl methacrylate) と天然ゴ ムのガンマ線照射 (25 kGy) による劣化のスペクトル を示したものである. PMMA ではガンマ線照射を行う と, UV 照射や, MMA 重合反応でも見られる PMMA 特有の信号が観測された. また, 天然ゴムでは, シャー プな信号と, ブロードな信号の2種類のラジカルが観 測された. ブロードな信号は酸素と結合したペルオキシ ラジカル由来であり, シャープな信号は炭素中心ラジカ ルと思われる.

4·4 安定剤の評価

ポリマーにUV光を照射すると劣化によるラジカルが 発生する.そのため多くのポリマーには劣化を防ぐため に光安定剤や,酸化防止剤などが含まれている.例えば 光安定剤ではヒンダードアミン系の安定剤(HALS, hindered amine light stabilizers)が多く使われている. HALSは、窒素原子を含んでおり、高いラジカル捕捉 能力を有している.図11AはポリスチレンにHALSを 0,0.5,1,2,4%加えて光照射を行った時のESR信号強 度を示す.HALS0%の試料では光劣化による信号が 若干観測されている.HALSの入った試料では、HALS 量に応じてHALS中の窒素由来の信号が観測された. その信号強度はHALSの量に比例して大きくなってい



図 11 HALS を 0, 0.5, 1, 2, 4 % 含むポリスチレンに UV 照 射したときの ESR 信号の信号強度変化(A)及び UV 照射後 30 分後の ESR 信号強度と HALS 濃度をプロッ トしたグラフ(B)



図 12 HALS を含む塗料の UV 照射前(A)と UV 照射 4 時 間(B)の ESR スペクトル

UV 照射時間と ESR 信号強度をプロットしたグラフ (C).

ることが分かる.図11BはHALSの量とESR信号強 度で検量線を引いたグラフである.このようにESRは HALSの定量にも用いることが可能である.

また,図12はHALSを含む塗料を測定した例であ る.UV照射前(図12A)はほとんどESR信号は観測 されなかったが、UVを照射するとESR信号が観測さ れた(図12B).信号の形からこの信号はHALSに存在 する窒素の信号であると同定できる.この信号は、紫外 線の照射時間と比例して大きくなることが確認できた (図12C).このことは、塗料の劣化反応が、HALSに よって長時間にわたって抑制されていることを示す.

図 13 は ポ リ ス チ レ ン お よ び PMMA に HALS (TINUBIN123) を添加し, UV 照射を行った時の ESR スペクトルを示す.上段が, UV 照射前,下段が UV 照 射後である.UV 照射前にも HALS の信号が観測されて いるが,UV 照射によって HALS の信号強度は大きく なった.しかしながら UV 照射によって HALS 以外の



図 13 HALS を含むポリスチレン (PS) と PMMA の UV 照 射前(上段)と UV 後(下段)の ESR スペクトル UV 照射後に 3 本の分裂を示す ESR 信号が両試料から観測さ れている.



図 14 酸化防止剤 IRGANX1010 を 30 ℃ (A) 及び 130 ℃ (B) で光照射したときに観測される ESR スペクトル 30 ℃ ではフェノールカチオン, 130 ℃ ではフェノキシラジカ ルが観測される. (C) フェノールカチオン (左) およびフェ ノキシラジカル (右) のラジカルの構造.

ESR 信号(ポリマー由来の信号)は観測されておらず HALS が光劣化を防いでいることが分かる.信号の形 を比べると、ポリスチレンおよび PMMA 共に3本の信 号が観測されているが、ポリスチレンでは線幅が広く非 対称であり、PMMA では線幅が狭く、対称に近い形と なっている.このことはポリマー中での HALS の運動 性の違いを示す.HALS 分子の運動性は PMMA 中の方 が高いことを示している.

同様にして,酸化防止剤の評価も可能である.酸化防 止剤の信号も UV 照射や加熱によってラジカル発生を起 こす. 図14は30 ℃および,130 ℃ で酸化防止剤 IRGANOX1010 に UV 照射したときのスペクトルであ る. 30 ℃ では固体(結晶)状態であり、結晶性マト リックスでのUV照射では、電子の消失によりフェノー ルカチオンによる ESR の2 重線が観測される. 実際の ポリマー中ではこのフェノールカチオンラジカル及び, 水素の喪失によって得られるフェノキシルラジカルの1 重線の信号の混合状態で観測されることが多い. 130 ℃ では溶液状態となりフェノキシルラジカルに起因する, パラ位のメチレン基の水素原子と二つのメタプロトンの スピンが結合した特徴的な三重項が観測される 5). こ の信号は 130 ℃ では UV 照射を行わなくても熱分解に よって観測され、UV 照射することによって信号強度は 増大する. このスペクトルの形状は図6の EPDM 加熱 時に観測されたスペクトルと同様の形状であり、このこ とは EPDM 中に酸化防止剤が含まれていることを示唆 する.

5 応用測定

ポリマー反応時に生成されるラジカルは反応性の高い ものも多く,通常の ESR の手法では観測されないラジ カルも多い,その場合には,時間分解 ESR 法や,スピ ントラップ法が重要な測定法となる.また,ESR イメー ジング法を用いるとラジカル分布の可視化が可能であ る.産業分野ではオンライン ESR による品質管理も最 近行われている.この章ではこれら ESR の応用測定に ついて紹介する.

5.1 時間分解 ESR (TRESR, time resolved ESR)

時間分解 ESR 法は光反応で生成するラジカルの寿命が 短い場合に、レーザーと同期させて短時間 (ns から µs) で ESR 信号を観測する手法である. この手法では磁場変調 法を用いないために観測される信号は吸収型となる. 図 15 は開始剤 TMDPO (diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide) のレーザー照射 400 ns 後の ESR 信号 を示す. TMDPO は光照射によって二つのラジカルを 生成する. リン中心の DPO ラジカルはリンの核スピン が 1/2 のため二つの信号が、カーボン中心の TMB ラジ カルからはカーボンの核スピンは 0 のため 1 本だけ信



 図15 開始剤 TMDPO に 532 nm のパルスレーザーを照射して 400 ns 後に観測された ESR 信号(A)
DPO ラジカルは Pの核スピンにより 2本に信号が分裂し、 TMB ラジカルは 1本の信号を示し、合計 3本の ESR 信号が

観測される. ラジカルの構造は(B) に示す.

号が観測される⁶⁾.時間軸で評価することでラジカルの 生成,消滅時間を容易に決定することが可能である.速 いラジカル重合反応の観測にもこの手法は用いられてい る⁷⁾.

5.2 スピントラップ法

スピントラップ法とは、反応性が高く、ラジカルの寿 命が短いために、そのままでは ESR で観測することが 困難なラジカルをスピントラップ剤に捕捉させて、間接 的に ESR 信号を観測する方法である.また持続的に微 量の短寿命ラジカルを発生する系においても、ラジカル を蓄積することができるため光照射のみでなく、加熱反 応などでも利用される.トラップされたラジカルは比較 的安定であり ESR 観測が容易になる.またトラップさ れたラジカルに特有の線形を示すために、ラジカルの同 定も可能である.

前述したポリプロピレンや EPDM の架橋反応観測の 際,架橋剤として DCP を加えたが, DCP 自体のラジ カルは観測できなかった. また DCP 単体の加熱実験に おいてもラジカルは観測されなかった. これは DCP の 反応速度が速く ESR で捉えられなかったと考えられる. そこで DCP にスピントラップ剤 TTBNB (2,4,6-tri-tertbutyInitrosobenzene) を加え 125 ℃ に加熱した際に観測 された ESR スペクトルを図 16 に示す. 図 16B に示す ように DCP は過熱によりクリルオキシラジカルが生成 され, さらにアセトフェノン, メチルラジカル, クミル アルコールが生成される. 観測された ESR スペクトル から2種類のメチルラジカル (●, ○) と少量のクリ ルオキシラジカル (△) が観測された. 最近は ESR シ ミュレーションのフィッティングが可能となってきてお り、それぞれのラジカルの比率や量も簡単に決定するこ とが可能である.図16Bがシミュレーション結果であ \mathbf{C}

図 16 架橋剤 DCP にスピントラップ剤 TTBNB を1%加え て 125 ℃で観測された ESR 信号(A)及び,シミュ レーション(B)

DCPは (C) に示すように熱分解によってクミルオキシラジ カルを生じ, さらにアセトフェノン, メチルラジカル, クミル アルコールを生じる.

り,図16Aの実験値とよく一致していることが分かる⁸⁾.

5.3 ESR イメージング

MRIの様に ESR 測定でも、磁場勾配コイルを用いる ことでイメージング画像を得ることが可能である. イ メージングコイルをマグネットの両極に取り付け、磁場 勾配の方向を変化させながら ESR を観測すると、バッ クプロジェクションプロファイルを得ることができる. このプロファイルを計算処理することで、ESR イメー ジングを得ることができる.

図 17 はポリスチレンおよび PMMA に HALS を加え た試料の ESR イメージングを示す. 用いた試料の大き



図 17 ポリスチレン及び PMMA の UV 照射前(上段)及び 照射後(下段) ESR イメージング ポリスチレンの UV 照射前の ESR 信号は非常に小さく, イメー ジング画像は得られなかった.



図 18 ラインモニター ESR のイメージ図 ポリマー反応路から試料を一部ラインモニター ESR に循環し, 反応中のラジカル濃度をリアルタイムで観測する.

さは直径4mmの円柱状で高さが5mmである. PMMA では光照射前でも HALS 由来の信号が試料全体から得 られた. 図17下は,試料下部からUVを30分照射し たときのラジカル分布を示す. 両試料とも透明な試料で あり,UV は試料全体を透過すると思われる. 右の PMMAでは試料全体から HALS の信号が観測されてい るが,ポリスチレンでは下の部分だけにラジカルが観測 された. これはポリスチレンでは HALS が試料内部に UV のエネルギーが到達するのを防いでいるのではない かと思われる. このようにイメージング画像を得ること で, ラジカル分布を可視化することが可能となり,劣化 などの反応をより明瞭に判断することができる.

4.・4 産業利用例:オンライン ESR 法

様々なポリマー反応中にラジカル反応が起こっている ことを利用して、ポリマーの生産ラインなどに ESR を 組み込み、オンラインで ESR 信号を観測し、生産性の 向上に取り組む応用も行われている.図18は closedloop ESR をポリマーの製造プロセスに応用した例を示 す.反応炉から一定量を ESR に導入し、反応液に含ま れるニトロキシドラジカルをモニターした例である.図 18の ESR はラインモニター用に作られており、防爆仕 様となっている.フローしながら ESR 信号を観測する ことでリアルタイムに反応の様子を監視することが可能 である⁹⁾.

6 おわりに

ESR 法は様々な研究分野で用いられているが、本稿

ではその中で高分子分野への応用例について述べてき た.近年 ESR は小型化が進み、卓上型でも十分研究用 途に用いることが可能となったことから、企業への導入 も進んでいる.特に高分子の分野では、重合、架橋、劣 化とラジカル反応が重要な役割を果たしており、ESR 法の得意とする"反応系でのラジカル検出"を大いに発 揮できる分野でもある.一方で、反応系でのラジカル検 出は、適切なスペクトルを観測するためには光照射強 度、時間、測定温度など反応制御のパラメーターの最適 化が必要である.また、発生するラジカル種も複数にな り、解析が難しい場合もある.しかしながら、ESR に はここで紹介した様々な測定手法や、解析を容易にする シミュレーション機能も充実してきており、今後さら に、高分子分野のみならず、他の産業分野でも ESR 法 が用いられ、役立つことを期待する.

文 献

- L. Tatar, H. Yimaz Kaptan : J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phy., 35, 2195 (1997).
- B. Yamada, David G. Westmoreland, S. Kobatake, O. Konosu : Prog. Polym. Sci., 24, 565, (1999).
- T. Yamazakim, T. Seguchi, J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 38, 3383 (2000).
- M. Zachary, S. Camara, A. C. Whitwood, B. C. Gilbert, M. van Duin, R. J. Meier, V Chechik : *Eur. Polym. J.*, 44, 2099 (2008).
- 5) G. Przybytniak, J. Sadlo, M. Walo : *eXPRESS Polym. Lett.*, 14, 556 (2020).
- R. M. Williams, I. V. Khudyakov, M. B. Purvis, B. J. Overton, N. J. Turro : J. Phys. Chem. B, 104, 10437 (2000).
- E. Karatekin, B. O' Shaughnessy, N. J. Turro : *Macromolecules*, 31, 7992 (1998).
- P. G. Mekarbane, B. J. Tabner : Magn. Reson. Chem., 36, 826 (1998).
- K. Wadhwa, J. Hennissen, S. Shetty, E. Pensini, M. Frissen, S. Leen, G. Kwakkenbos, C. Geijselaers : *J Polym Res.*, 24, 201 (2017).



原 英之 (Hideyuki HARA) ブルカージャパン株式会社 (〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3-9).《現 在の研究テーマ》磁気共鳴法を用いたポ リマーの評価.《趣味》ガーデニング, DIY.

E-mail : Hideyuki.hara@bruker.com

