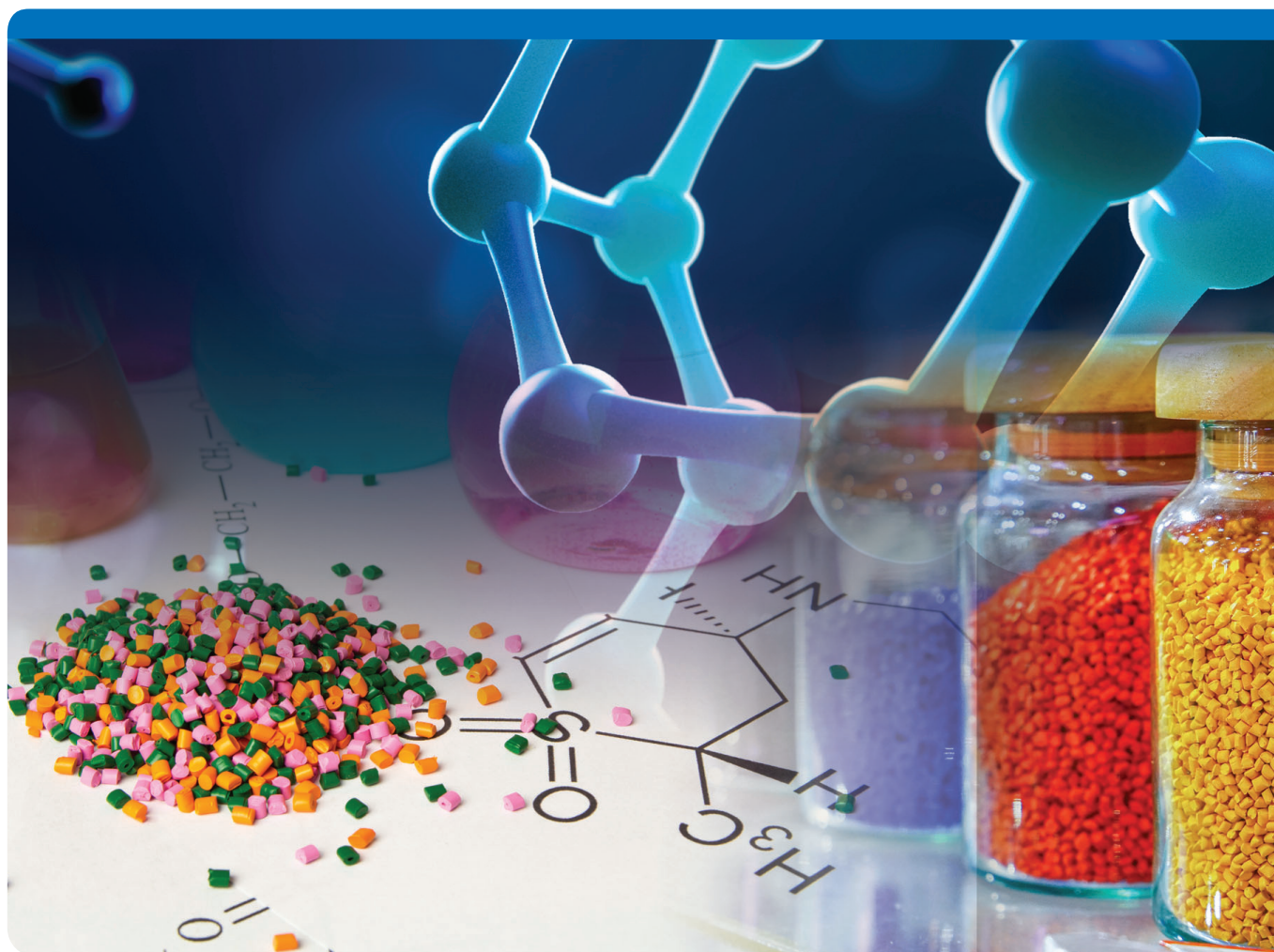




高分子材料分野での ESR (電子スピン共鳴) の活用

- 高分子材料開発、品質管理のためのソリューション

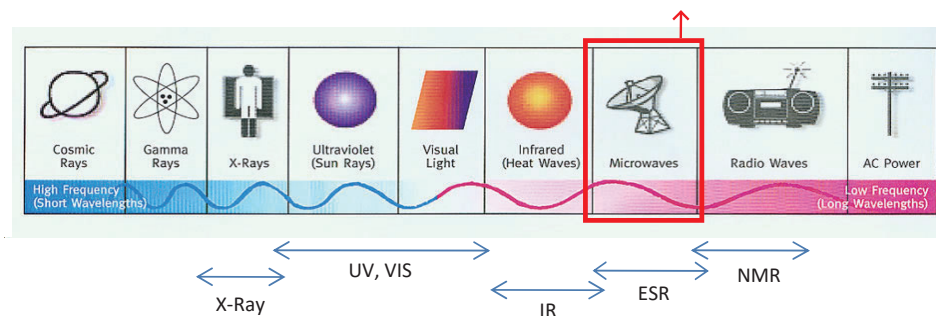
反応系で注目したい部分のみの情報を獲得

電子スピン共鳴法は、自由電子や不対電子（フリーラジカル）の存在を観測できる唯一の手法であり、その応用範囲は多岐に渡ります。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す。

電子スピン共鳴とは？

磁場に置いた試料にマイクロ波を照射し、マイクロ波の吸収を観測します。

1 GHz ~ 263 GHz
一般的に 9-10 GHz (X-Band)で使用



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、そのマイクロ波を吸収共鳴する現象を利用した検出手法です。

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ます。

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ます。同じ磁気共鳴を観測する現象に核磁気共鳴(NMR)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ます。原理については両者とも同様です。

電子スピン共鳴法の特徴

- ESRは不対電子（あるいは自由電子）を検出する磁気共鳴装置
- 原理はNMRと似ているが、NMRでは主にプロトンを観測しているのに対してESRでは不対電子が観測対象
- 非破壊の測定
- ESRは自由電子や不対電子を直接観測できる唯一の測定装置

電子スピン共鳴から得られること

- 試料中の自由電子あるいは不対電子（フリーラジカル）の存在を観測できる
- 観測している電子の周辺環境や分子構造を明らかにできる
- 電子伝達経路や機構の解明ができる



電子スピン共鳴(ESR)測定の特徴

ESR測定の特徴

- 試料 → 溶液 (開始剤、重合反応)、固体 (劣化、架橋反応)
- 測定手法 → 常温 (開始剤、UV硬化反応)、
高温~200°C (熱硬化反応、熱劣化反応、架橋反応)、
時間分解ESR (反応時間評価)
- 解析手法 → どのようなラジカル種が発生するか (Alkyl, Allyl, peroxide…), スピン定量、反応追跡



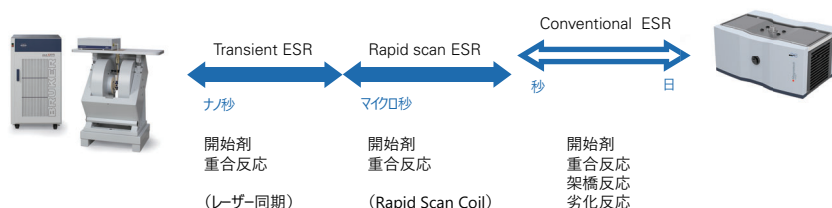
反応中の観測

ESR測定法の特徴は、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す。例えば光照射、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測定が可能です。ポリマー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ます。



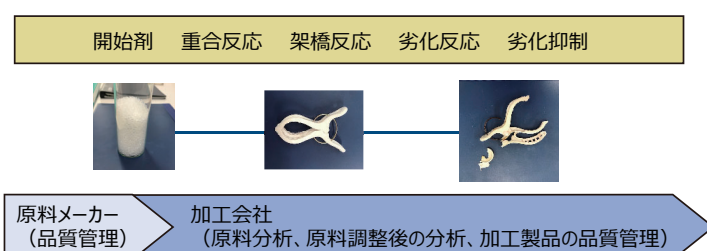
観測のタイムスケール

ESR分光法は、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す。ポリマー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できます。その場合は卓上型のESRでも観測可能です。劣化反応などは多くの場合反応はゆっくり進みます。開始剤、重合剤の反応でさらに早い反応、ミリ秒あるいはマイクロ秒～ナノ秒オーダーの反応を追跡したい場合は、大型の装置を用いることで可能となります。場合によってはレーザーと同期させて光励起反応の観測実験を行ったりします。



ポリマー中のラジカル反応

ポリマー中の様々な反応の中でラジカルが重要な役割を果たします。開始剤では光や熱によってラジカルが発生します。そのラジカルを発端としてラジカル重合が始まります。また架橋反応にもラジカルが関与しています。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います。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す。



電子スピン共鳴法の特徴 – NMRとの比較 –



金属、常磁性体を含む物質の観測

- NMR → 線幅がブロードニング、観測が難しい
- ESR → 観測可能、スピン量子数の決定など

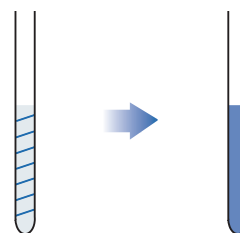


NMRでは金属、常磁性体が含まれていると線幅がブロードになり、一般に観測が困難となります。ESRでは、常磁性体は観測対象種となりますので高感度に観測することが可能です。また金属の価数の変化によるスピン量子数の変化にもESR信号は敏感に反応します。常磁性体周辺の構造や半導体、セラミック中の金属の観測などにESRは広く使われています。

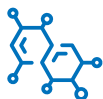


形状、状態変化の観測（温度変化など）

- NMR → 溶液、固体で別々の測定
- ESR → 同じ共振器、試料管で観測。時間変化の観測
温度調節が容易 (3.9K ~ 1000K)

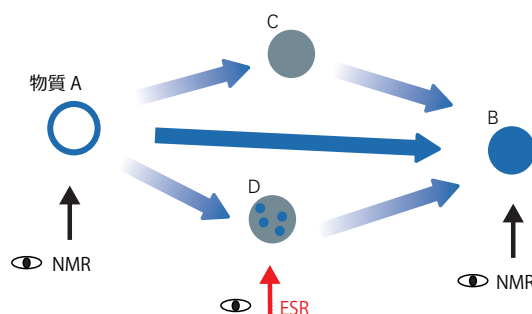


ESR測定では基本的に試料の形状は問いません。溶液、固体、気体いずれの状態でも測定可能です。また、液体から固体に変わるような試料（光硬化樹脂など）でも同じセッティングで連続して観測することが可能です。温度変化や光照射による状態変化を観測することも容易です。さらに共振器周りへのアクセスが容易なため、様々な装置と組み合わせた複合実験も容易に組み上げることが可能です。



時間分解実験（光反応など）

- NMR → 早い時間分解実験は難しい
- ESR → ナノ秒オーダーの時間変化実験



ESRでは時間分解測定も可能です。時間オーダーの反応から、触媒反応や重合反応などの秒～0.1秒オーダーの測定、さらにはレーザーと同期して観測するナノ秒オーダーの観測までESRでは可能です。これらの実験を通して、反応経路の決定や時定数を求めることが可能です。例えば、物質Aが光反応によってBに変化する場合、NMRで反応前後を観測し、ESRで反応途中の観測をすることで、物質の反応前後および反応過程の解析が可能です。

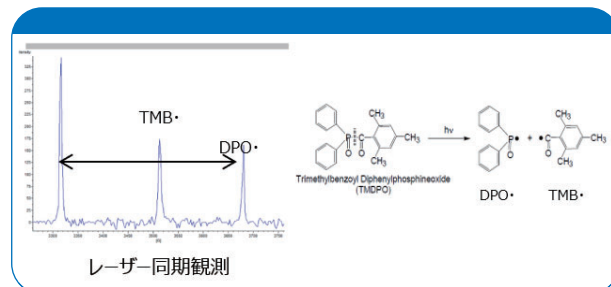
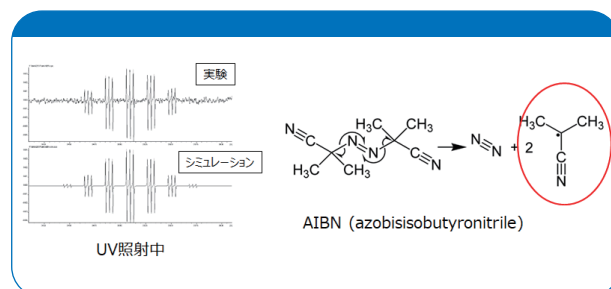
● 高分子材料のアプリケーション

開始剤／重合反応

ポリマー開始剤反応

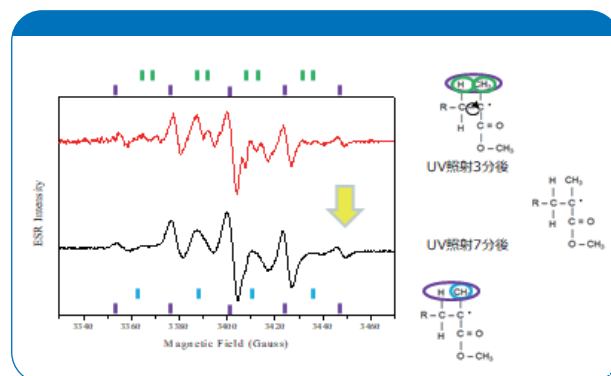
図はAIBNのトルエン溶液にUVを照射して得られたESRスペクトルです。AIBNはUV照射することによってN=N結合が切れN₂および・C(CH₃)₂CNラジカルが生成されます。6つの等価なプロトンと1つの窒素によって図のようなESRスペクトルが観測されます。シミュレーションスペクトルとよい一致を示しています。重合反応ではこのラジカルが開始ラジカルとなってポリマー化を促進します。

右の図は同じく開始剤TMDPOの光照射直後のESR信号を示します。TMDPOは反応速度が速いため、レーザーと同期させ信号を観測しています。TMDPOは光照射によって2つのラジカルを生成します。リン中心のDPO・ラジカルはリンの核スピンのため1/2のため2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本だけ信号が観測されています。

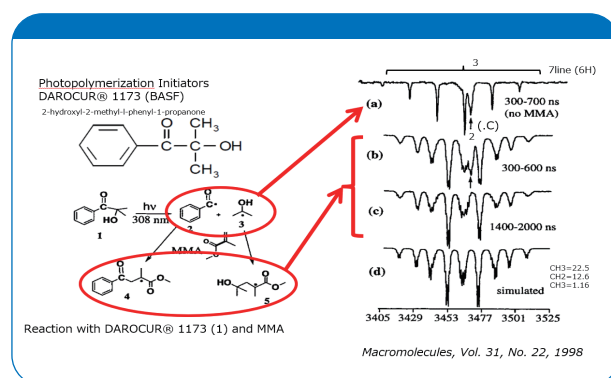


ポリマー重合反応

図はMMAの重合反応を観測するためにMMAにAIBNを加えて50℃でUV照射してESRを観測した結果です。図の上が照射3分後、下が照射7分経過したときのスペクトルです。UV照射によって図中に示した成長ラジカルが生成されると考えられています。照射してしばらくは13本の信号が観測されましたが、時間がたつにつれて線幅がブロード化していき最終的に9本の信号になりました。これは時間の経過と共にポリマー化が進んだことによって変化したと考えられます。



図はレーザーと同期させた時間分解ESRの例です。開始剤DAROCURとMMAの反応で現れたスペクトルを示します。図の(a)は開始剤のみの信号でレーザー照射後300-700ns後に観測された信号です。番号2,3で示す2種類の信号が観測されました。2は赤丸で囲った炭素中心の信号で1本だけ観測されます。3は7本の信号が観測されています。これはラジカル近傍の2つのメチル基の合計6つのプロトンによって分裂されています。これらのラジカルはMMAと反応して新たなESR信号を生成します。(b,c)はMMAと反応してできたラジカル随時間変化を見たものです。照射直後に7本の3の信号が消えて新たな信号が観測されています。



この信号は、MMAがポリマー化するときの信号と考えられます。矢印で示される2の信号が(b)でも観測されることから、2のラジカルは反応速度が3に比べて遅いことが解ります。

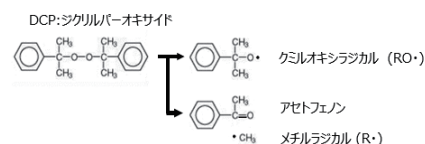
● 高分子材料のアプリケーション

架橋反応

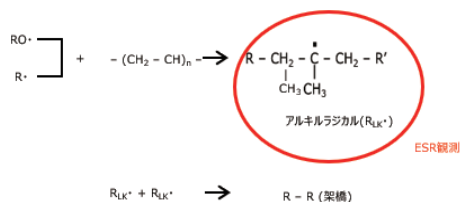
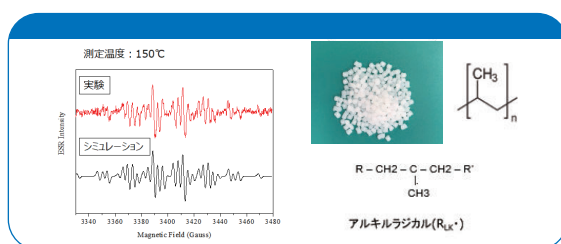
架橋反応

ポリマーの架橋反応の観測にもESR測定は有効です。

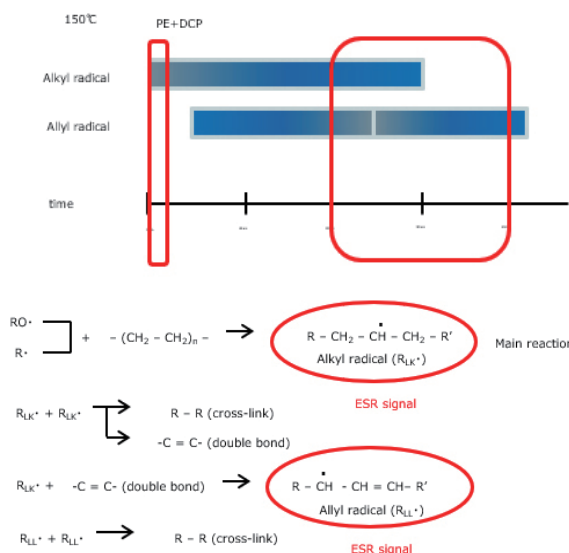
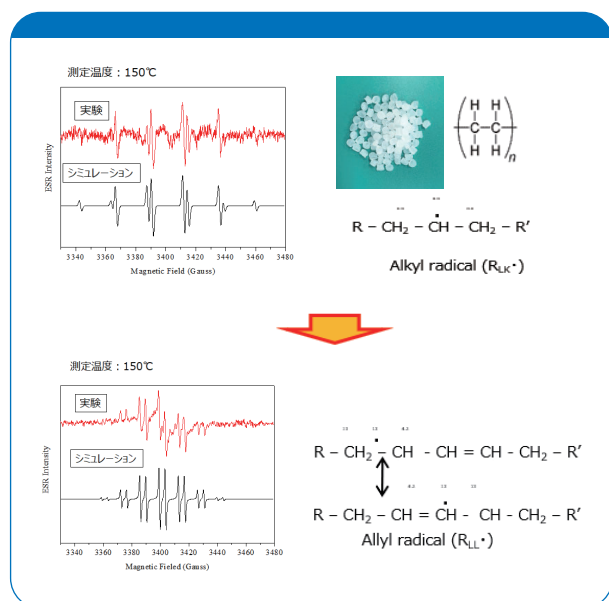
架橋剤DCPを加熱すると、クリルオキシラジカル、アセトフェノンおよびメチルラジカルが生じます。これらのラジカルが架橋の開始剤となり次々に架橋反応が進みます。



下図は(ポリプロピレン) PPにDCPを含ませ、150℃で加熱したときに観測されたESRスペクトルを示します。PP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ました。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ます。下図右にPPとDCPによる反応スキームを示します。加熱によって生成したDCPのラジカル (クミルオキシラジカル(RO·)及びアセトフェノンメチルラジカル (R·)) がPPと反応し、PPの水素を引き抜き、アルキルラジカルを生成します。このアルキルラジカル同士が架橋反応を起こします。



下図はポリエチレン(PE)にDCPを含ませ、150℃で加熱したときに観測されたESRスペクトルを示します。PEでも水素原子が架橋剤DCPによって引き抜かれたことによってラジカルが観測されましたが、時間経過とともに2種類のラジカルが検出されました。最初に観測されたラジカルは加熱によって生成したDCPのラジカルがPEと反応し、PEの水素を引き抜くことによって生成されたアルキルラジカルです。その後、アルキルラジカル同士が架橋反応を起こしますが一部はCの2重結合を生成します。それが再びアルキルラジカルと反応しアリルラジカルを生成すると考えられます。生成されたアリルラジカルはさらに架橋反応へと進んでいきます。下図右にPEの架橋反応によって起こる反応スキームを示します。



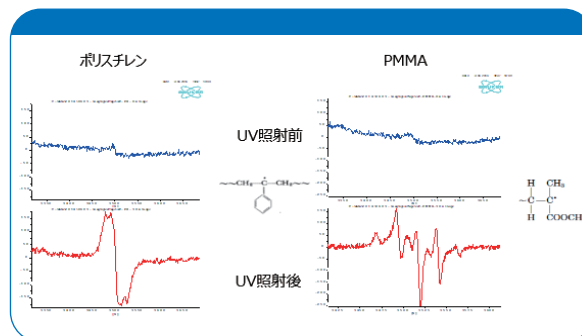
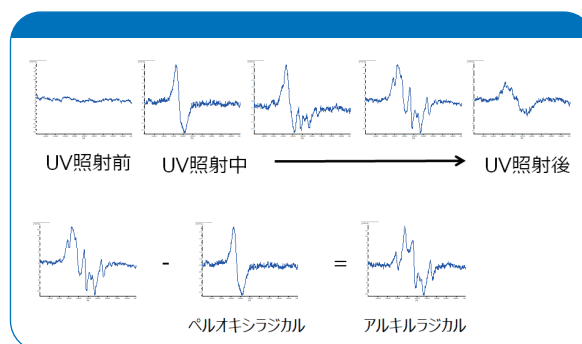
劣化反応（光、熱、放射線）

光劣化

ポリエチレン(PE)のUV劣化の例を示します。右図はPE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ます。UV照射前にはESRスペクトルは観測されませんが、UV照射とともに信号が観測されました。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ました。

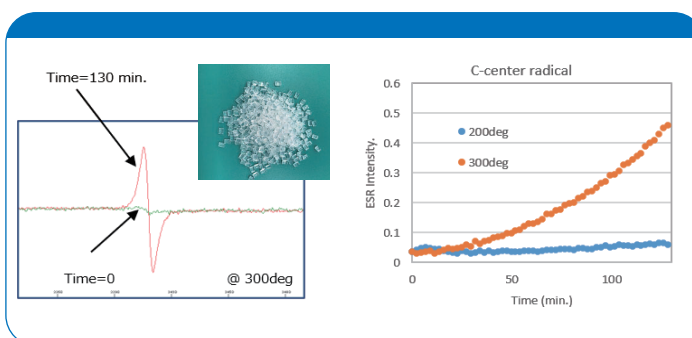
その後、何本かの分裂をもった信号がUV照射中に観測されました。UVをOFFにするとはじめに観測された信号とは異なる、ブロードな信号が観測されました。最初に観測された信号はそのg値より、酸素と反応して生成したペルオキシラジカルと思われます。その後発生したラジカルは、スペクトルの引き算をすることによって、ポリエチレンから水素が引き抜かれて発生したアルキルラジカルと同定できました。

右の図はポリスチレンおよびPMMAのUV照射による信号を示します。青がUV照射前、赤がUV照射後です。UV照射によってポリマー中の水素が引き抜かれラジカル化している様子が観測されました。生成されるラジカル種をそれぞれESRスペクトルの右側に示します。



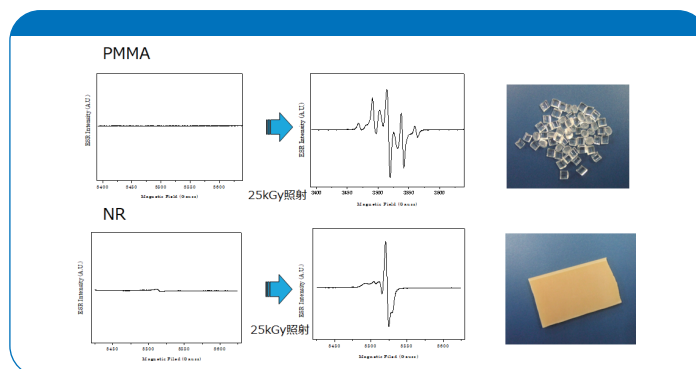
熱劣化

この図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を示したものです。200℃の加熱ではほとんど熱劣化は起こしませんが、300℃にするとラジカルの発生がみられました。右図の様に時間と共にESRの信号強度が増加する様子が観測されました。青が200℃、赤が300℃の信号強度です。



放射線劣化

この図はPMMAと天然ゴムのガンマ線照射による劣化のスペクトルを示したものです。PMMAではガンマ線照射を行うと、PMMA特有の信号が観測されました。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ました。



● 高分子材料のアプリケーション

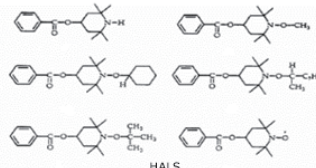
安定剤の評価

安定剤の評価

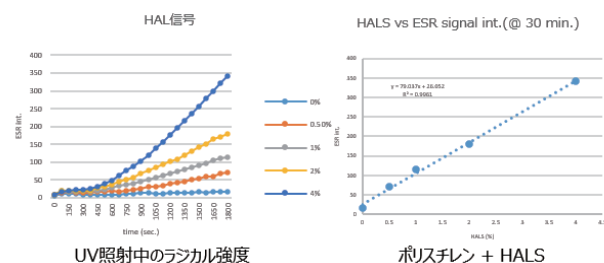
ポリマーにUV光を照射すると劣化によるラジカルが発生します。そのため多くのポリマーには劣化を防ぐために光安定剤や、酸化防止剤などが含まれています。例えば光安定剤ではヒンダードアミン系の安定剤 (HALS) が多く使われています。HALSは図に示すように、Nを含んでおり、高いラジカル補足能力を有しています。

光安定剤 (HALS) は高いラジカル補足力を有する。基質ポリマーに対して、1%以下の添加量で光酸化防止効果を発揮する。

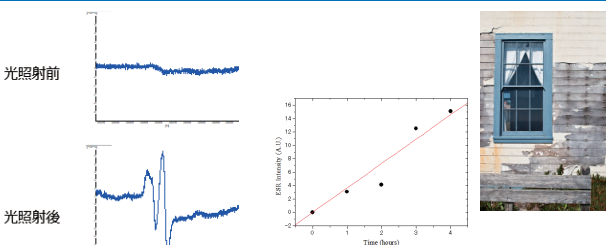
光安定剤：光エネルギーを熱エネルギーに変換する紫外線吸収剤 (UVA)
光酸化で生成するラジカルを捕捉するヒンダードアミン系光安定剤 (HALS)



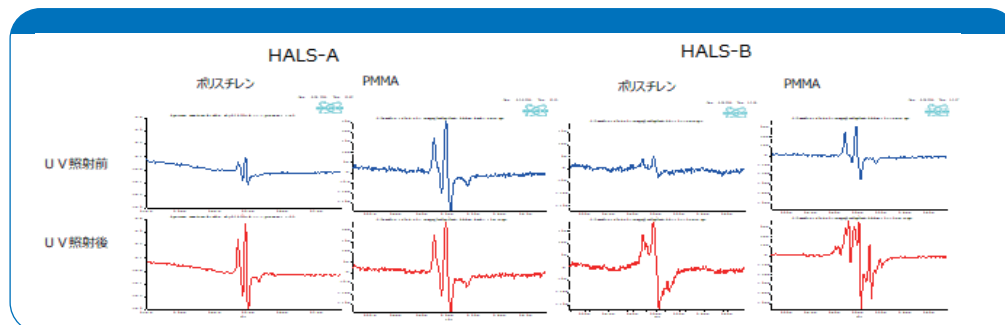
グラフはポリスチレンにHALSを0, 0.5, 1, 2, 4%加えて光照射を行った時のESR信号強度を示します。HALS 0%の試料では光劣化による信号が若干観測されています。HALSの入った試料では、HALS量に応じてHALSのNの信号が観測されました。その信号強度はHALSの量に比例して大きくなっていることが解ります。右のグラフはHALSの量とESR信号強度で検量線を引いたグラフです。このようにESRはHALSの定量にも用いることが可能です。



この図は光安定剤 (HALS) を含む塗料を測定した例です。光照射前はほとんどESR信号は観測されませんでした。UVを照射するとESR信号が観測されました。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ます。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ました。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します。



下図にポリスチレンおよびPMMAに光安定剤 (HALS) A及びBを添加し、UV照射を行った時のESRスペクトルを示します。上段が、UV照射前、下段がUV照射後です。UV照射前にはHALSの信号が観測されています。HALS-Aを添加した試料 (左) ではUV照射後もHALSの信号のみ観測されており、光劣化を防いでいることが解ります。HALS-Bを添加した試料 (右) ではポリスチレンではUV照射後もHALSの信号のみ観測されており、光劣化を防いでいることが解りますが、PMMAではPMMAラジカルの信号が支配的であり、このことはPMMAの劣化が進んでいることを示します。このようにESRを用いると光安定剤や、酸化防止剤の効果を評価することが可能です。



● 高分子材料のアプリケーション

応用測定：ESRイメージング

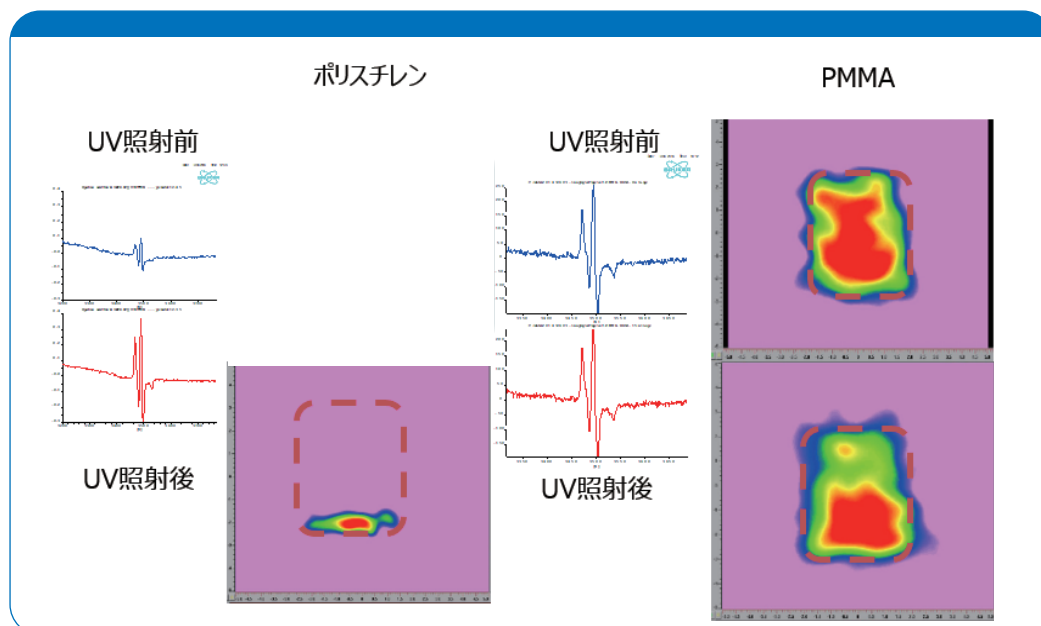
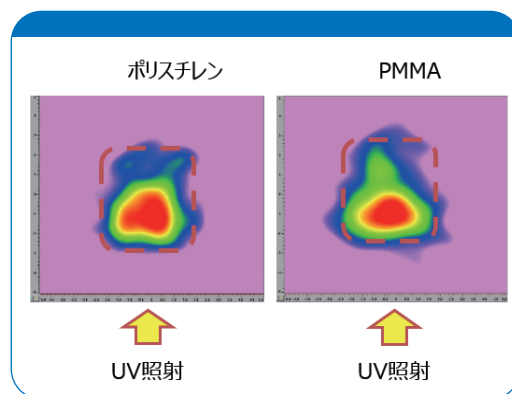
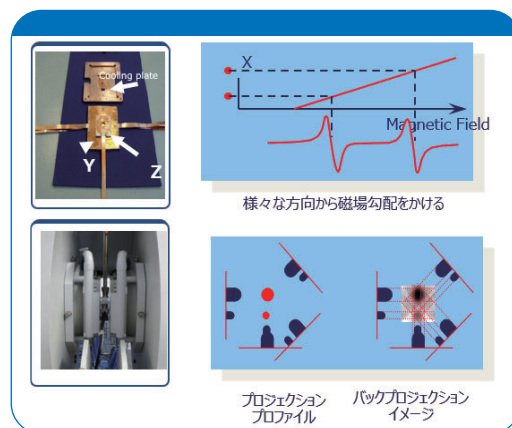
ESRイメージング

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できます。左図はイメージングコイルを示します。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ます。このプロファイルを計算処理することで、ESRイメージングを行うことが可能です。

従来ESRイメージングはLバンドなどの低い周波数を用いた、小動物用の測定手法として用いられてきましたが、新たに、Xバンド用の強力な磁場勾配コイルおよび専用共振器を採用することで、材料評価にESRイメージングを用いることが可能となりました。

図はポリスチレンおよびPMMAにUV試料の下部からUV照射したときのESRイメージングを示します。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ました。両試料とも透明な試料であり、UVを透過するために、試料全体からラジカルが発生していることが解ります。用いた試料の大きさは直径4mmの円柱状で高さが5mmです。

下図は、ポリスチレンおよびPMMAにHALSを加えた試料にUVを30分照射したときのラジカル分布を示します。右のPMMAでは試料全体からHALSの信号が観測されていますが、ポリスチレンでは下の部分だけにラジカルが観測されました。これは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います。



● 高分子材料のアプリケーション

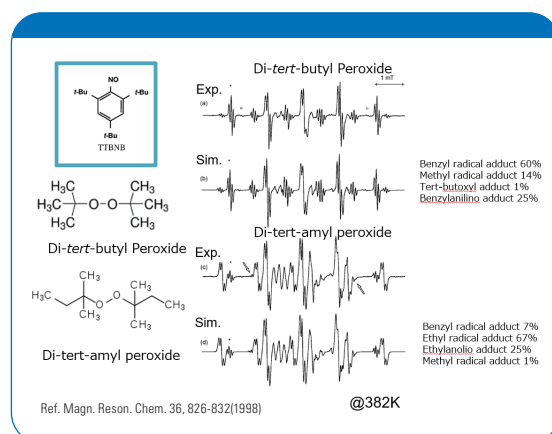
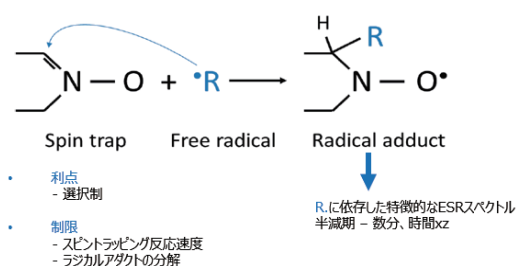
応用測定：スピントラップ法／産業利用

スピントラップ法

ポリマー中の反応で速い反応の観測にはレーザー同期など特殊な装置が必要となりますが、スピントラップ法を用いると卓上の装置でも簡単にラジカルを補足することができます。

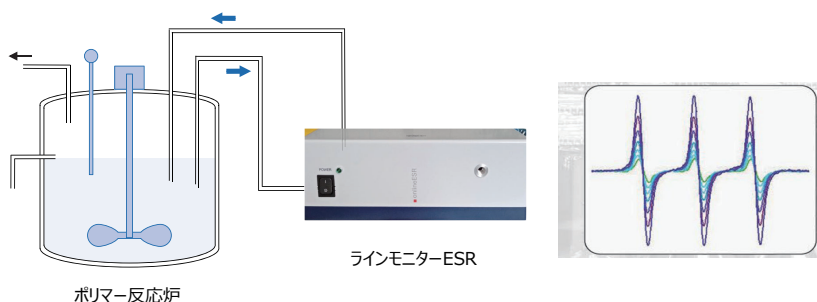
スピントラップ法は、NOの結合を持つニトンまたはニトロソ基の化合物を試料に添加します。これらは常磁性体ではないためESR信号を生じません。スピントラップ剤は酸化、還元には強く不活性です。しかし、フリーラジカルをトラップして、ESR観測するのに十分寿命の長いラジカルアダクトと呼ばれる安定な物質に変化します。このラジカルアダクトは短寿命のラジカルがスピントラップ剤にトラップされ、一つの不対電子がラジカルアダクトに残るためESR観測可能となります。このラジカルアダクトは、トラップされたラジカルによって特徴的なスペクトルを示します。

スピントラップ剤には様々な種類がありますがポリマー評価ではスピントラップ剤としてPBNやTTBNBなどがよく用いられます。ここではTTBNBの例を示します。試料は、開始剤のジタートブチルパーオキシド（上）、およびジタートアミルパーオキシド（下）です。いずれも382Kで観測し、その時にトラップされたラジカルを観測したスペクトルです。上が実験スペクトル、下がシミュレーション結果です。複雑なスペクトルが観測されましたが、シミュレーションを行うことで図に示した、それぞれ4種類のラジカルが観測されていることが解りました。



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、ポリマーの生産工場などに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ます。下図はclosed-loop ESRをポリマーの製造プロセスに応用した例を示します。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す。図の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ます。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す。



● システムソリューション

高分子材料の測定に適したESR装置

ルーチン／研究用ESR (ESR5000)

Magnettech ESR5000はプルカーに新たに加わったベンチトップESR装置です。重さわずか45kgで0～6kGまでの磁場掃引を可能にしたコンパクトで高性能な装置です。ルーチン測定から、教育、研究まで幅広い用途にご使用いただけます。アラニン線量計として用いるための専用ホルダー及びソフトウェアもご用意しております。さらに温度可変装置、オートサンプラー、自動ゴニオメーターなど豊富なアクセサリもご用意しております。



システム	備考
ESR5000	卓上型汎用モデル
ESR5000-Alanine	アラニン線量計

研究用ESR (EMXシリーズ)

EMXシリーズは研究用ESRとして開発されました。EMXシリーズにはEMXplusとEMXmicroがあり、ご予算や用途に応じて選択可能です。両機種とも研究用として十分な性能を有しており、わかりやすいソフトウェアで簡単に測定が可能です。液体窒素、液体ヘリウム温度可変装置もオプションで使用できます。EMXplusでは複雑なスペクトルを簡素化することのできるENDOR装置も拡張可能です。



システム	備考
EMX micro	小型汎用モデル
EMX plus	汎用モデル

高感度、時間分解ESR (ELEXSYSシリーズ)

ELEXSYSシリーズは、単なるESR分光器ではなくCW-XバンドESRで世界最高感度と拡張性を持つ研究用ESRプラットフォームです。ELEXSYS シリーズは通常のCW-ESRからCW-, pulse ENDOR, FT-EPR, ELDOR(DEER), イメージング測定に対応しています。周波数も1GHz (L-band) から263GHzまで対応しています。ELEXSYSは多くの周波数領域、共振器に対応した拡張性の高いシステムです。

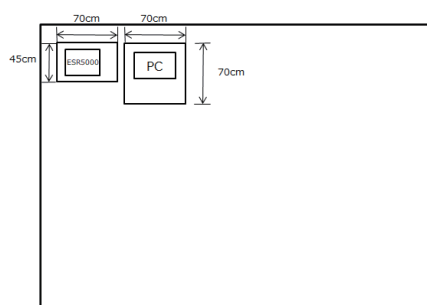


システム	備考
E500	高感度、時間分解
E540X	X band イメージング

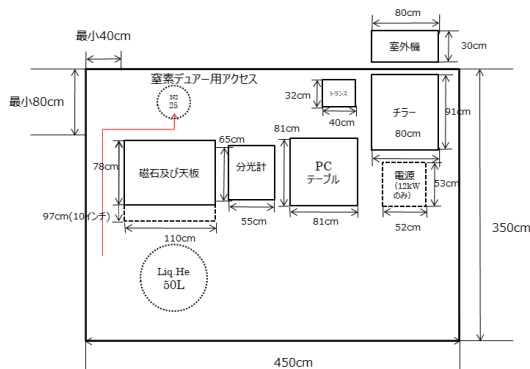
ESR設置環境

機種	ESR5000	EMX-Plus
部屋の広さ	1.5 m × 1.5 m 以上	EMX10/12 : 3 m × 3.5 m 以上
室温	室温 5 ～ 40℃	室温 19 ～ 27℃ 許容変動幅 ±1℃/ 時間 / ±2℃/ 日
湿度	～ 80% (@31℃)	20 ～ 60%
電源	100V、3A	EMX 9.5/2.7 : 3 相 200V100V、30A EMX 10/12 : 3 相 200V100V、50A 冷却循環装置 : 3 相 200V100V、30A 電源変動 ±5% 以内
接地アース	なし	第一種または特別第三種接地
冷却用給水	なし	水量（水量は水温により異なります） EMX 9.5/2.7 : 15 リットル / 分 EMX 10/12 : 25 リットル / 分
水温	なし	20℃以下
冷却水循環装置	なし	冷却水循環装置（mm）： 570×1100×680（幅 × 高さ × 奥行） 室外機（mm）： 910×800×400（幅 × 高さ × 奥行）

※その他の室内置き冷却水循環装置も選択可能です。モデルにより大きさは異なります。



ESR5000設置例



EMX-plus設置例