

序 すり切れ等による被服材料の巨視的な劣化がそれを構成している分子鎖に与える影響について電子スピン共鳴(ESR)法を応用し検討する。ポリプロピレン(PP)ばかりではなくポリエチレン(PE)においても同様にアニオンが生成することを発見したこと。又、スワクトルシミュレーションを応用することにより得られた両試料のESRスペクトルには禁制遷移に基因する吸収が含まれていることを発見したので報告する。

手法 真空中、暗中、77Kで振動型ボールミル⁽²⁾によりPPあるいはPEとテトラシアノエチレン(TCNE)とが共存している試料を機械的に破壊し、計算機とオンライン化したESR装置により真空中、暗中、77Kで観測した。スワクトルシミュレーションに用いたスピンハミルトニアンは禁制遷移の項を含んでいるが核四重極項、ゼロ磁場項を無視し第一次近似までとした。

結果及び考察 PEあるいはPPとTCNEとの同時破壊により得られたESRスペクトルには分子鎖の均一切断に基因するフリーラジカルのスペクトルに重畳して鋭いピークが認められた。このピークは禁制遷移の項を含んだスピンハミルトニアンを用いたスワクトルシミュレーションによりTCNEアニオンラジカル($g_0 = 2.0022 \pm 0.00006$, $g_1 = 2.0030 \pm 0.00006$, $A_0 = 0.54 \text{ mT}$, $A_1 = -0.06 \pm 0.01 \text{ mT}$, $2g_0\beta^H/g_1\beta = 0.072 \text{ mT}$)であると固定した⁽³⁾。このことはPE、PPとも巨視的破壊により主鎖の均一切断ばかりではなし不均一切断によりイオンが生成したことを示している。又、ESRスペクトルは禁制遷移による吸収を含んでいることも示している⁽³⁾。文献: (1) 第36回日本放射学会年次大会(東京、1984), M. Sakaguchi et al. *Polymer*, **25**, 944, (1984), (2) M. Sakaguchi et al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.*, **13**, 1233 (1975), (3) M. Sakaguchi et al., *Polymer*, in press.