

MNP を添加し、遮光下で 100 min 撈拌を行った。MNP の濃度は 0.2 wt% とした。次に、直径 2 mm の精密ガラス管にシリンジを用いて 50 μ L の試料を注入後、さらに直径 3 mm の精密ガラス管に入れ、上部をガスバーナーで封管した。サンプルの形状を Figure 4 に示す。

ESR 測定は JEOL 製 JES-TE300 (X バンド) を用い、上記を 5 mm ϕ の ESR 管に挿入し、温度可変装置 (ES-DVT2, JEOL) を用いて R.T.~200 $^{\circ}$ C の温度範囲で加熱しながら測定を行った。

さらに、ESR 測定を行ったサンプルについて、液体クロマトグラフィーイオントラップ型質量分析 (HPLC-ESI-MS) を行った。HPLC (Nexera XR, Shimadzu) の溶出溶媒にはアセトニトリルを、カラムは Cadenza CD-C18 を用いた。MS (amaZon SL-KF, BRUCKER) はエレクトロスプレー法を用いて、ポジティブイオン化モードで検出した。

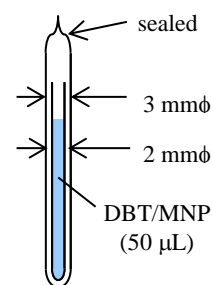


Figure 4. Thin glass tube sample for ESR measurement.

【結果と考察】 Figure 5 に、DBT を 130 $^{\circ}$ C に昇温して得られた ESR スペクトルと、それに対するシミュレーション結果を示す。スペクトルは (d) 3 本線 ($a_N = 1.54$ mT), (e) 6 本線 ($a_N = 1.50$ and $a_H = 0.18$ mT), (f) 3 本線 ($a_N = 0.80$ mT), の 3 成分のスピニアダクトから構成される。それぞれ、三級炭素ラジカル由来の 3 本線、二級炭素ラジカル由来の 6 本線、およびアシルラジカルの反応中間体から生じたスピニアダクトと帰属した。

Figure 2 のオリゴマーの結果と比較すると、**W** および **N** の 3 本線はそれぞれ (d) および (f) と同様のスピニアダクトであると考えられる。従って、残りの一成分の **AI** は (e) の 6 本線に該当するものと考えられ、主鎖のメチレン鎖の水素引抜によって生じた高分子ラジカルをトラップしたため、**AI** は異方性を示したと考えられる。同様の実験を d-DBT についても実施した。

一方、LC-ESI-MS の結果においては、DBT の水素引き抜きによって生成したラジカルに由来するスピニアダクトに基づく、質量数 m/z 364 (酸化型) および 365 (ラジカル型) のイオンを検出した。

以上の測定結果から、総合的に反応経路を考察した結果を Scheme 1 に示す。まずエステル基に隣接する α 炭素の水素が引き抜かれる。その後エステル結合部位が β 切断によって分解が進行すると考えられる。この反応は、PBT の熱劣化においても同様に起こると考えられ、主鎖切断を引き起こすと結論づけた。

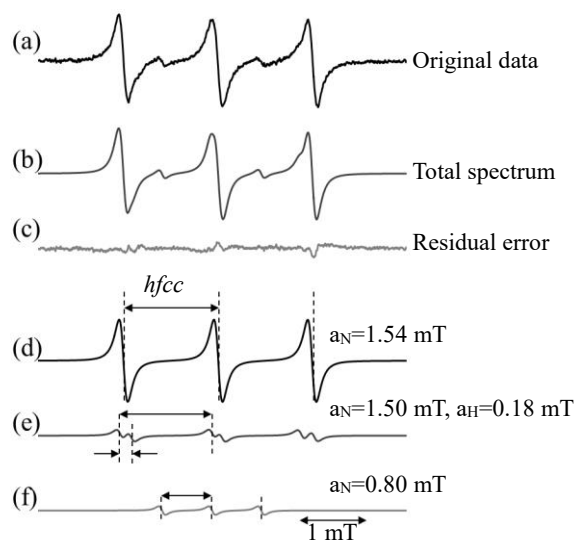
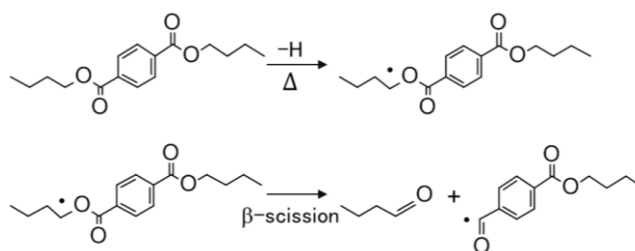


Figure 5. Simulation analysis for ESR spectrum of DBT/MNP 0.2 wt% after annealing at 130 $^{\circ}$ C for 120 min.



Scheme 1. Thermal degradation reaction of DBT.