総説

ESRの繊維高分子への応用

泉 善 二

1. はじめに

X線を始めとして、赤外、可視、紫外、質量分析、NMR等、近代的分析手法が高分子の研究に果たした役割は極めて大きく、此等の分析手法はかなり汎用的に用いられてきている。これに対してESRは遊離ラジカルのみしか検出できないという点でその応用が限定されているようで、事実、繊維高分子研究者にとっても比較的なじみが薄いのではないと思われる。しかし、遊離ラジカルを直接観測できる手法は他には存在せず、繊維高分子においても、ラジカル重合過程、繊維の変形、破壊による分子鎖の切断、熱や光、放射線による分解、着色、金属イオンとの化学的な相互作用など、遊離ラジカルの関与する過程は極めて多く、繊維高分子研究の有力な武器になりうる可能性を有していると考えられる。筆者はESRに関しては昨年まで2年間、スウェーデンのストックホルム王立工科大学Ranby研究室で研究を行なっただけであり、表題の総説を行なう資格はないが、長年、繊維高分子の研究に携わって来た立場から、比較的最近、繊維高分子の研究にESRがどのように利用されているかを、筆者らの若干の実験および目にふれた文献から紹介させていただくことにしたい。

2. ESRとは

ESRは物質による電磁波の吸収と放出を扱う分光学の一部である磁気共鳴に属し、不対電子だけを観測する方法である。電磁波は振動数 ν で変化する電場と磁場とからできている。X線、紫外、可視、赤外吸収は電磁波の電場と物質の相互作用によるもので、電気共鳴と呼ぶことができる。電磁波の磁場と物質の相互作用によって

起る量子化されたエネルギー準位間の遷移を磁気共鳴と呼ぶ。磁気共鳴にはESR, NMR, NQR, (純核四極共鳴)が属しているが、電気共鳴吸収に比べて弱いので、戦時に開発されたエレクトロニクスの技術によって観測が可能になったといえる。

電子は $+\frac{1}{2}$ 又は $-\frac{1}{2}$ のスピンを持つが、これに磁場Hをかけると、磁気モーメントは磁場に平行か反平行となり、磁場のなかったときのエネルギーを零とすると、上向きの方のエネルギーは $E_2 = \frac{1}{2}g\beta H$, 下向きの方のエネルギーは $-\frac{1}{2}g\beta H$ になる。ここで β はボーア磁子で、 g は2に近い変数である。不対電子を持つ物質の場合は $h\nu = g\beta H$ というエネルギーの吸収が起ることになり、ESRスペクトルとして観測することができる。吸収スペクトルの下の面積はそのまま不対電子の濃度に比例するが、一般には一次微分吸収を観測するので、濃度を求めるには2回積分する必要がある。ラジカルの種類による g のシフトはNMRの場合ほど大きくないので、得られる知見は限られたものになるが、不対電子のスピンに対して原子核スピンの相互作用があり、超微細分裂(hfs)という現象が起る。例えば不対電子の近くに n 個の水素原子核が存在すると、スペクトルは等強度の 2^n 本線になり、 n 個の水素原子核が同等であると、いくつかのスペクトル線が重なり、等間隔の $n+1$ 本線になる。このとき強度比は二項係数になっている。又、スペクトル線の間隔は不対電子の種類および周囲の状況によって変り、これによって、ラジカルの種類、スピン密度、立体配置、ラジカルの周囲の様子など数多くの知見を得ることができる。なおESRの詳細に関しては文献¹⁾を参照されたい。

3. 重合反応

ESRでの研究の対象となるのはラジカル重合である。ラジカル重合で製造されている繊維高分子にはアクリル繊維やポリビニルアルコール繊維がある。ラジカル重合で合成される高分子は一般に非晶性のものが多く、非繊維つまりプラスチックでより多く利用されており、塩ビ

*Application of ESR Techniques to Studies of
Macromolecules for Fibers*

ZENZI IZUMI

Plastic Research Lab., Toray Industries
Inc.,

東レ(株) 樹脂研究室 主任研究員(工博)

樹脂やスチレン樹脂のように、この種の製造法で作られるプラスチックは全プラスチックの半分以上を占めている。数年前まではラジカル重合の ESR による研究はラジカルが比較的安定に存在する固相やゲル系に限られていたが、現在では Redox 系を用いる流動法や pulse radiolysis, photolysis などの新しい手法が可能となり、溶液重合系での短寿命ラジカルの研究が注目されつつある。特に Norman²⁾の開発した流動法による研究は、重合系の transient radical に関する直接的な知見を提供し、ラジカル重合の新局面をひらくものとして興味深い。1967 年頃までの文献は Fischer³⁾、高倉⁴⁾らの総説を参照されたい。流動法とはモノマーを含む還元剤水溶液と酸化剤水溶液を各々別々に流下させ、cavity 内の flat cell へ入る直前で両液を混合して生成するラジカルを観測する方法で、鋭く分裂したピークを持つ ESR スペクトルから各種ラジカルとモノマーの反応性、モノマーの重合性、モノマーラジカルの構造や立体配置、置換基のカップリング定数などを容易に求めることができる。

重合の検討に用いる開始剤としては、 Ti^{3+} ⁵⁾、 Fe^{2+} ⁶⁾、 Ce^{4+} ⁷⁾、と H_2O_2 とによる $HO\cdot$ 、 $t-BuOOH$ とによる $H_3C\cdot$ ⁸⁾、 NH_2OH とによる $H_2N\cdot$ ⁹⁾ がよく用いられ、溶媒としてメタノールを用いた $HOCH_2\cdot$ ¹⁰⁾、 $HO_2C\cdot$ ¹¹⁾、 $-O_2C\cdot$ ¹¹⁾、 $SO_4\cdot$ ¹²⁾ 更にはメタノール中での $t-BuOOH + SO_2$ などもある。重合系のラジカルとしては Fischer³⁾、⁹⁾、¹⁰⁾ のアクリルおよびメタクリル系モノマーを始めとして、ビニルエステル¹⁴⁾、¹⁶⁾ オレフィン¹⁶⁾、ジェン¹⁴⁾、¹⁶⁾、塩化ビニル¹⁶⁾、アリル化合物¹⁷⁾、¹⁸⁾、メタリル化合物¹⁷⁾、¹⁹⁾、クロトン酸化合物²⁰⁾および酢酸ビニル (VAc)²¹⁾ やアクリロニトリル (AN)²²⁾ との共重合等、種々のモノマーが検討されている。重合溶媒は一般に水が用いられているが、これは安価なことから、実験が容易なためで、有機溶媒中でも可能である。例えばメタノール中での AN の光重合²³⁾、同じくメタノール中で塩化ビニル等に活性な触媒となる $t-BuOOH + SO_2$ 系¹³⁾ を検討した実験結果がある。ここでは筆者らの検討結果を中心に 2, 3 の実験例を示す。

(1) AN

アクリル繊維の原料である AN に関しては Fischer⁹⁾ が各種開始ラジカルの立体構造への影響を調べた。 $R-CH_2\dot{C}HCN$ において R を HO 、 H_3C 、 H_2N 、 HOH_2C に換えた場合、 a_H^α (α プロトンの結合定数) はほとんど変わらないが、 (-20.1 gauss) 、 a_H^β (β プロトンの結合定数) は R の bulkiness が増すにつれて、 28.2 gauss から 22.9 gauss まで減少する。ラジカルの立体構造は a_H^β を通して知ることができる。

二つの β -プロトンが等価の場合、 a_H^β は次の関係式で表わされる。⁹⁾

$$a_H^\beta = B_H^\beta \cdot \rho_\alpha \cdot \frac{1}{4} (3 - 2 \cos^2 \phi) = B_H^\beta \cdot \rho_\alpha \cos^2 \theta$$

ここで B_H^β は 58.6 gauss 、 ϕ は図 1 に示したように $C^\beta-R$ と $2Pz$ 軸の間の自由回転角で、置換基 R の平均配置を表わす。 $HO\cdot$ と AN の反応を pH 1.4、 $[AN] = 1.0 \text{ mole/l}$ で行なうと図 2 に示すように、モノマーラジカルに加えて $a_H^\beta = 20.2 \text{ gauss}$ のポリマーラジカルも認められる。

図 1 $R-CH_2-\dot{C}X_1X_2$ 型の遊離ラジカルの立体配置

図 2 $HO\cdot$ で開始したアクリロニトリル (AN) の ESR スペクトル

pH=1.4, $[AN] = 1.0 \text{ mol/l}$

(2) 共重合

高倉²¹⁾は VAc の重合系に適当な第 2 のモノマー M_2 を共存させることにより、共重合ラジカルが観測されることを見出した。この場合 VAc はラジカルの反応性が大きく、モノマーの反応性が小さいので、生成ラジカルは一般に $R-VAc-M_2\cdot$ となり、VAc ラジカルへの M_2 の反応性を求めることができる。筆者ら²²⁾は開始剤とモ

ノマー M_1 に AN を共存させることによって、 $R-M_1-AN\cdot$ を得た。 $[M_1]$ を一定にし、 $[AN]$ を変化させて、 $[M_1\cdot]$ と $[M_1-AN\cdot]$ の比を求めると図 3 に示すように直線となり、その勾配から M_1 ラジカルと AN の反応性を求めることができる。この値を通常の共重合反応性比の測定により得られる $1/r_1$ (Q, e からの計算値) と、比較表示したのが表 1 である。AN に対する反応性の順序はほぼ $1/r_1$ から予想される通りであるが、一般にアリル系のモノマーは Q, e 値からの予想よりも反応性が極めて低いことが明らかになった。

図 3 各種モノマーとアクリロニトリルの共重合系での、 $[AN]$ に対する $[M_1-AN\cdot]/[M_1\cdot]$ の関係
VAc: 酢酸ビニル, AAc: 酢酸アリル
SVS: ビニルスルホン酸ソーダ,
AA: アリルアルコール
SMAS: メタリルスルホン酸ソーダ
MA: 無水マレイン酸
 $[M_1] = 0.055 \text{ mol/l}$

表 1 各種モノマーとアクリロニトリルの共重合系での、 $[AN]$ に対する $[M_1-AN\cdot]/[M_1\cdot]$ の関係の直線の勾配および、文献値の Q_1, e_1 から求めた単量体反応性比の逆数 $1/r_1$

共重合系	勾配 $\times 10^{-2}$ $[M_1-AN\cdot]/[M_1\cdot]$ $[AN]$	$1/r_1$	Q_1	e_1
VAc-AN	3.0	31.6	0.026	-0.22
AAc-AN	0.66	30.1	0.028	-1.13
SVS-AN	0.49	8.23	0.093	-0.02
AA-AN	0.41	8.86	0.052	0.29
SMAS-AN	0.24	1.56	0.27	-0.69
MA-AN	0.08	27.6	0.23	2.25

(3) アリルおよびメタリル化合物

これらの化合物はアクリル繊維を始めとする合成繊維や、プラスチックの共重合モノマーとして広く使用されている。一般にアリル基の水素に破壊的連鎖移動が起るとして説明されているが、重合機構の詳細はあまり知られていない。筆者ら^{17), 18), 19)} は 8 種類のモノマーと 3 種類のラジカルの反応性について検討した。ラジカルとモノマーの組合せによって、生成ラジカルの種類、濃度が著しく異なり、一般に重合を行なう場合、開始ラジカル種の選択が極めて重要であること、アリル化合物の重合特異性の原因を破壊的連鎖移動にのみ求めることは必ずしも正しくないことを明らかにした。

(4) その他

筆者ら^{17), 20)} は、1,2 置換化合物は一般に 2 種類のラジカルが生成するが、その割合は攻撃ラジカルの電子吸収性、モノマーの置換基の -I effect, 生成ラジカルの共鳴安定性によって決まることを明らかにした。 φ 値と単独重合性、共重合性の関係についても議論した。VAc の乳化重合は土井ら²⁴⁾ によって検討され、乳化剤ラジカルとポリマー粒子の結合の可能性、seed 粒子が重合の場所として重要であること等が明らかになっている。その他、動力学的検討²⁵⁾、conformation のデータに基づく syndio および iso 結合の生成確率²⁶⁾、光重合による検討^{23), 27)} 等が行なわれている。

4. グラフト重合

繊維へのグラフト重合の研究に ESR を利用した例も、2, 3 見受けられる。例えばポリプロピレン (PP) にスチレン (ST) をグラフト重合する場合、最初 PP からアリルラジカルができ、グラフト率は低い。次でポリスチリルラジカルができてグラフト率が高くなり、グラフト重合速度はポリスチリルラジカル濃度に比例する²⁸⁾。

メタキシリレンジアミンとアジピン酸のポリアミド繊維 (MXD-6) を延伸すると、ESR スペクトルが検出される²⁹⁾。これにスチレンを接触させると、グラフト重合が起り、捕足ラジカル濃度とグラフト率の間には極めて良い相関性がある。なお、みかけのグラフト効率約 90% である。比較試料として用いたナイロン 6 の場合も殆んど同様の結果が得られる。

生成ラジカルは次のように考えられる。

5. 繊維への γ 線、紫外線照射

ナイロン6の光による劣化は良く知られているが、この現象を定量的に取り扱った文献は極めて少ない。最近になって Heuvel ら³⁰⁾は ESR を用いて、この現象を見事に解明した。ナイロン6に 3500 Å 以上の波長の光をあててもラジカルの生成は認められないが、2500 Å 以上の光をあてると、次の2種類のラジカルが認められた。

この結果から、光照射によってアミド結合が次のように切断することが推測される。

(3)

ラジカル(2)は安定で ESR で測定されるが、ラジカル(3)は極めて不安定なために、隣接分子のHを引抜いて安定化するものと思われる。

アルキルラジカルの α -プロトンの結合の定数は、延伸によって殆んど変わらないことから、分子の切断は、配向していない非晶部分のみで起っているようである。

ポリエチレンテレフタレート(PET)の γ 線およびUVによる照射実験は、D. Campbell ら³¹⁾によって行なわれた。延伸により配向させた(結晶化度50%)PETに室温で γ 線を照射すると8本線のESRスペクトルが得られ、 $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-$ (ラジカルI)が生じていることがわかる。封管中でサンプルを加熱していくと(160°C 20分)、1:2:1の3本線のdoubletが得られる。このラジカルは $\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ (ラジカルII)であると思われる。つまり、室温ではラジカルIが圧倒的に多いが、高温では不安定で、ラジカルIIのみが残っている。このサンプルを暗闇に置いていても変化は認められないが、光を当てると、ラジカルIIはラジカルIに変化する。この機構はまだ明らかになっていない。

天然繊維への照射実験も多くの研究者によって行なわれている。例えば、セルロース誘導体の近紫外線照射³²⁾によって観測されるsingletは置換基と密接な関係があり、acetateやbenzoateのように電子吸引基を持つものは、benzhydryl ether基やbenzyl基に比べて光酸化が起りにくいことがわかっている。酢酸セルロースに γ 線を照射すると、 $\cdot\text{CH}_2\text{COO}^-$ の安定なラジカルとC-6上の不安定なラジカルが検出できる。³³⁾羊毛に紫外線および可視光線をあてたとき生成するラジカルについて

も詳細な研究が行なわれており、Sに関係したラジカルは低濃度の照射では生じないが、Sに関係しないラジカルは照射強度の如何にかかわらず検出される。³⁴⁾羊毛に2900~3200 Åおよび3650 Åの紫外線を当てると、ESRの吸収と黄化が認められる。又、チオ尿素-ホルマリンで処理すると、システイン残基と反応して RCH_2S ラジカルに帰因する6000 Åの吸収が減少することがわかった。Leucophor PAFのような増白剤を加えると、高波長の紫外線では影響しないが、低波長の紫外線では羊毛の光分解によるものに加えて増白剤からのラジカルも生成することが認められ、蛍光増白を行なった羊毛の方が光照射による着色が大きいことの理由が明らかにされている。³⁵⁾

6. 熱分解

ESRによる熱分解の研究は二つのグループで検討されている。^{36), 37)}50~600°Cの温度、窒素雰囲気下で12 hrセルロースを燃焼させ、 10^{-6} torrの真空下でシールした。室温でESRスペクトルを測定したところ、100°C以上の熱を加えたものは全て吸収スペクトルが1本であった。スペクトルの線幅、飽和値、スピン濃度、 g 直を炭化温度に対しプロットすると、230°Cまではセルロース鎖の末端ラジカルによるものであった。(つまりセルロースの構造はこの温度まで保持される。)230°Cから250°Cの間で g -値が大きく移動し(0.0015)、飽和現象が起り、線幅が減少する。250°Cでスピン濃度が急激に増加するのは芳香族ラジカルができるためと思われる。350°C以上では芳香族がミクロ結晶群を作っていく。500°C以上では芳香族ラジカルのみが見出される。

合成高分子の熱分解へのESRの適用はGrassie³⁸⁾が総説を書いているが、ESRのcavityの中で熱分解ができると、熱分解機構の決定的な証明が得られるので、実験技術の開発が望まれている。

7. 繊維の変形および破壊

高分子の機械的な変形および破壊についてのESRによる実験は、通常細かくすりつぶした粉末か、軸方向に引張り応力をかけた繊維について検討が行なわれている。

7.1 繊維をすりつぶした場合

高分子を機械的に崩壊させて生成したラジカルを測定した研究は極めて多く^{39), 40)}、生成ラジカルの同定が行なわれている。機械的な力を与える(すりつぶす)ことによって、主鎖が切れるのか、それとも側鎖が切れるのかを知ることは極めて重要であるが、液体窒素の温度ですりつぶしたポリマーでは、主鎖が切れて末端ラジカルができることが明らかになっている。例えばナイロン6では^{41), 42)} $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{NH}-$ および $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CO}-$

NH- ができることが確認されている。崩壊温度がもっと高いと、末端ラジカルは多分水素の引抜きによって、もっと安定な次のような2次ラジカルに変化する。

これらの事実から、繊維を延伸したときに、たとえ側鎖ラジカルしか見出されなくても、主鎖が切れているということが結論される。後記するが、繊維を延伸する実験は、液体窒素の温度では脆くなりすぎるために、ラジカルができる前に繊維が崩れてしまい、より高い温度でしか実験ができないので、1次ラジカルを測定することができない。天然繊維をすりつぶした場合の生成ラジカルについては、J. J. Windle ら⁴³⁾の研究がある。羊毛をN₂気流中で60メッシュ以下に粉碎し、石英管中にシールしてESRを測定すると、図4 aに示すようなスペクトルが得られる。このスペクトルはg値およびhfsの

図4 液体窒素中で粉碎し、真空下で石英管中にシールした繊維の室温でのESRスペクトル

- (a) 羊毛繊維
(b) 絹繊維

測定により、ポリペプチド鎖の $\dot{\text{C}}\text{H}$ ラジカルと、システイン残基中のジスルフィド基の分解による $-\text{CH}_2\text{S}\cdot$ ラジカルに帰属される。絹の場合は図4 bに示すようにdoubletのスペクトルが得られ、これは $\dot{\text{C}}\text{H}$ ラジカルに帰属される。このdoubletのピーク間隔は繊維の配向の方向と磁場の角度によって異なる。このスペクトルは空気を導入するとsingletに変わる。これはチロシンのSH基からHが引抜かれてできたラジカルであるように思われる。メルカプトラジカルは酸素との反応速度が極めて遅い。ここで検出されたラジカルは1次ラジカルではなく、2次ラジカルがmigrateして最も安定な形になったものであるとみなすことができる。最近De Vries^{44), 45)}らは高分子

の崩壊過程の研究にESRが極めて有用であることを次の実験で示した。彼らはナイロン6をすりつぶして、その表面積、遊離ラジカルの総数、およびサンプル中に酸素を拡散させたときのラジカル数の減少について測定した。1 cm²あたり分子鎖が切断された数は 3×10^{12} スピン/cm²と測定された。この数は計算値とよく合っている。これだけの結合を切断するのに必要なエネルギー($10^8 \sim 2 \times 10^8$ erg/cm²)は実測値($10^5 \sim 10^7$ erg/cm²)よりはるかに小さく、破壊エネルギーの殆んどは破壊に先立って起るサンプルの非弾性的な塑性変形で消費されてしまうことが推測される。又、ポリマーをすりつぶしたときのラジカルの生成場所は約85%が表面から2 μ以内にあることがわかった。生成遊離ラジカルの分布を、配向した物質の単位面積あたりの鎖の数に対する総数という観点からみると、分子鎖がかなり少ないところを通して破壊が起きていることがわかる。

7.2 繊維に引張応力をかけた場合

繊維を延伸したときに生成するラジカルの数は前項の場合に比べて少ないので、ESRで測定できる繊維の種類は限られており、現在までのところ、ナイロン6、ナイロン66、ポリエチレン、絹のような高配向度の準結晶繊維しか測定されていない。³⁹⁾ 最初の実験は1964年Zhurkovらによって行なわれた。⁴⁶⁾ 実験結果の1例を図5に示す。

ESRのcavityの中で延伸しながらラジカルを測定する装置は種々工夫されているが、例えばJ. BechtとH. Fischer⁴⁷⁾によって用いられた装置を図6に示す。

1972年夏に行なわれたNobel Symposiumでの

図5 時間と共に引張応力を増加させたときの、遊離ラジカル濃度の変化

- (a) 絹
(b) ナイロン6

図6 繊維を延伸しながら生成するラジカルを測定する装置

Peterlin⁽⁴⁸⁾の講演によると、これまでの研究で次のようなことが判っている。即ち、ラジカルの生成数は応力よりも、もっぱら伸びに依存しており、破断伸びの40%位のところでもかなりのラジカルが検知される。ある程度延伸した後、応力を除いても、低温不活性ガス雰囲気下ではラジカルの総数には変化がなく、再延伸した場合、最初の伸びまでは新しいラジカルの生成は認められない。ラジカルの最大生成量は表2に示すようで、ナイロン6や66ではかなり多く、ポリエチレン、PETは少ない。しかし、最も少ないPETの場合でも、分子が

表2 延伸されたサンプルの単体体積 (cm³)
あたり観測された最大ラジカル数、活性化エネルギー U_f (kcal mol⁻¹)、応力係数 r および結晶格子の断面積 A_c

	ラジカル数 (cm ⁻³)		U_f	r	A_c
	繊維	フィルム			
ナイロン6	5×10^{17}	3×10^{16}	45	160 Å^{98}	19 Å^{92}
ポリエチレン	5×10^{16}	5×10^{15}	72		18
ポリプロピレン			56		35
ポリエチレンテレフタレート	8×10^{15}		38		

繊維軸に平行に並んでいて、切断が一つの平面で起った場合に生成するラジカル数 (約 10^{18} cm^{-3}) よりもかなり多いので、分子のあちこちで切断が起っていることが判る。室温下で繊維を延伸した場合に検知されるラジカルは切断によって生じる1次ラジカルではなく、更に水素を引抜いて生じた2次ラジカルであることが判っている。例えばナイロンの場合は次のようである。

2次(鎖の中心)ラジカル

また、ラジカルは、結晶核の間にはさまれている非晶層を結んでいる最も歪を受ける“タイ分子”が切断することによって生じている。ナイロンの場合の切断分子数は、一平面の分子数のおよそ5000倍であり、全タイ分子数の約1/200である。つまり繊維内部のあちこちで破壊が起っていると結論される。ナイロンの方がポリエチレンより切断分子数が多いのは、マイクロフィブリル間の結合が強いので、マイクロフィブリル内で切断する機会が多いと思われる。

8. おわりに

以上、繊維高分子の重合、グラフト反応、 γ 線および紫外線照射、熱分解、変形および破壊の研究でESRがどのように応用されているかについて、概要を記した。筆者の狭い経験から目についたものを集めたので、核心をついていない面も多々あると思われるが、これらの点に関して御意見、御批判を賜りたい。繊維高分子の諸現象の解明に関し、実験法の改良、理論の発展により、応用が益々広がっていくことを期待したい。

本総説を記すにあたり、御援助をいただいた東レ(株)基礎研究所研究主幹栗田雄喜生博士に感謝します。

文 献

- 1) R.S. Alger, "Electron Paramagnetic Resonance", (Interscience, 1968)
実験化学講座, 続13, 「電子スピン英鳴吸収」(丸善, 1967)
- 2) W.T. Dixon and R.O.C. Norman; *J. Chem. Soc.*, 1963, 3119
- 3) H. Fischer; *Adv. Polymer Sci.*, 5, 463 (1968)
- 4) K. Takakura and B. Rånby; *Adv. in Chemistry Series*, No. 91, p. 125 (1969)
- 5) H. Fischer; *Z. Naturforsch.*, 19a, 866 (1964)
- 6) T. Shiga; *J. Phys. Chem.*, 69, 3805 (1965)
- 7) G. Czapski et al.; *Isr. J. Chem.*, 7, 375 (1969)
- 8) D. Mickewich and J. Turkevich; *J. Phys. Chem.*, 72, 2703 (1968)
- 9) H. Fischer and G. Giacometti; *J. Polymer Sci. C* 16, 2763 (1967)
- 10) C. Corvaja et al.; *Z. Physik. Chem.*, NF 45, 1 (1965)
- 11) R.O.C. Norman and N.H. Anderson; *J. Chem. Soc.*, B, 1971, 1004
- 12) R.O.C. Norman and D.M. Storey; *J. Chem. Soc. B*, 1971, 1009
- 13) K.J. Ivin et al.; *Chem. Comm.*, 1971, 339
- 14) H. Yoshida and B. Rånby; *J. Polymer Sci.*, C16, 1333 (1967)
- 15) K. Takakura and B. Rånby; *J. Polymer Sci.*, A-1, 8, 77 (1970)

- 16) W.E. Griffiths et al., *J. Chem. Soc. B*, 1967, 530
17) Z. Izumi and B. Rånby, "ESR Applications to Polymer Research", P.O. Kinell and B. Rånby, Eds., (Almqvist & Wiksell, Stockholm, 1973) p. 43
18) Z. Izumi and B. Rånby, in *Makromolecular Chemistry, Helsinki 1972 (Macromolecular Chemistry 8, 107 (1973))*
19) Z. Izumi and B. Rånby; *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 11, 1903 (1973)
20) Z. Izumi and B. Rånby; unpublished results
21) K. Takakura and B. Rånby; *J. Polymer Sci.*, B5, 83 (1967)
22) Z. Izumi and B. Rånby; *Polymer J.*, 5, 208 (1973)
23) H. Hefter and H. Fischer; *Ber. Bunsenges. phys. chem.*, 73, 633 (1969)
24) Y. Doi and B. Rånby, 第 18 回高分子学会 19A16, 17 (1969)
25) H. Fischer; *Makromol. Chem.*, 98, 179 (1966)
26) H. Fischer; *Kolloid - Z., Z. Polymere*, 206, 131 (1965)
27) P. Smith, "ESR Applications to Polymer Research", P.O. Kinell and B. Rånby, Eds., (Almqvist & Wiksell, Stockholm, 1973), p. 29
28) T. Czvikonszky and R. Marx, *Int. Symp. Makromol. Chem., Prepr.* 1969, 4, 237
29) 江藤, 岸田, 余川, 森野, ポバール会 (1970. 12. 5) 京都
30) H.M. Heuvel and K.C.J.B. Lind; *J. Polymer Sci.*, A-2, 8, 401 (1970)
31) D. Campbell and D.T. Turner; *Polymer Letters*, 6, 1 (1968)
32) E.H. Daruwalla, S.M. Moronim and J.C. Arthur, Jr., *Text. Research J.*, 1972, 42 (10) 592
33) 安川, 松崎, 東北大学非水溶液工学研究所報告 1969, 19 (2), 257
34) A. Shatky and I. Michaeli; *Radiat. Res.*, 1970, 43, 485
35) I.H. Leaver; *Text. Research J.*, 1968, 38, 729
36) B. Milsch, W. Windsch and H. Heinzelmann; *Carbon (Oxford)* 1968, 6; 807
37) G. Domburga, V.N. Sergeeva, M.F. Koshik and L. Salna, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.*, 1968, (4), 497
38) N. Grassie; *Pure Appl. Chem.*, 16, 389 (1968)
39) H.H. Kausch and B.V. Schmeling; *J. Macromol. Sci.*, C4 (2) 243 (1970)
40) J. Sohma, T. Kawashima, S. Shimada, H. Kashiwabara and M. Sakaguchi, "ESR Applications to Polymer Research", P.O. Kinell and B. Rånby, Eds., (Almqvist & Wiksell, Stockholm, 1973) p. 225
41) D.K. Roylance, Ph.D. Dissertation, Dept. of Mech. Eng. University of Utah, Salt Lake City, Utah; August, 1968
42) V.A. Zakrevskii, E.E. Tomashevskii and V.V. Baptizmauskii; *Soviet phys. - Solid State* (Engl. transl.) 9, 1118 (1967)
43) J.J. Windle and A.K. Wiersema; *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 1531 (1964)
44) D.K. Beckman and K.L. De Vries; *J. Polymer Sci.*, (A-1) 7, 2125 (1969)
45) K.L. De Vries, D.K. Roylance and M.L. Williams, Rept. UTEC DO 68056, College of Engineering, University of Utah, Salt Lake City, Utah, July 1968
46) S.N. Zhurkov, A. Ya. Savostin and E.E. Tomashevskii; *Dekl. Akad. Nauk SSSR*, 159, 303 (1964), *Soviet Phys. "Doklady"* (English transl.), 9, 986 (1964)
47) J. Becht and H. Fischer; *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 240, 766 (1970)
48) A. Peterlin, "ESR Applications to Polymer Research" P.O. Kinell and B. Rånby, Eds., (Almqvist & Wiksell, Stockholm, 1973) p. 235

(昭和 49 年 2 月 12 日受理)