電子スピン共鳴と 高分子固体物性

柏原久二

Hisatsugu Kashiwabara, 名古屋工業大学材料開発研究施設

柏原久二 名古屋工業大学材料
開発研究施設 (466 名古屋市昭
和区御器所町) 教授・理博
昭和 27 年東京工業大学物理学
科卒、東工大物理教室特研生を
経て富士紡入社、37 年北工学
部助教授、45 年より現職。統計
力学から高分子物理に転じ、放
射線高分子化学、高分子固体物
性などが現在の専門。
<趣味>音楽

電子スピン共鳴 (略称 ESR) 法は、例えば重合反
応や固相内反応の機構をしらべるために主として遊離
基反応の追跡が元来の高分子への応用の目的の一つで
ある。事実、この面での成果はたくさんある。しか
し、特に高分子固相に捕捉されている遊離基同定には
いろいろの困難がつきまとい、それらの困難を取り除
くための工夫の結果、加熱による遊離基減衰と固相内
緩和現象との関係が議論された¹⁾。これはかなり昔の
話であるが、後に本稿でも取り上げるような詳しい議
論が展開されることになった。

一方、ESR における相関時間に関する理論も盛んに
出揃い、その応用としてスピンラベル法という実験的
方法が流行することになった²⁾。これはニトロオキシ
ドラジカルで系をラベルし、そのスペクトルのかなり
広い温度範囲での温度変化を観測できることに特徴が
あるが、さらに手取り早く、安定なニトロオキシドラ
ジカルを対象の系に混ぜるだけでその目的を果たそう
とする、いわゆるスピンプローブ法³⁾も同時に開発さ
れていろいろの成果が出ている。これらの合成高分子
系への応用については故楠本教授の詳しい解説⁴⁾があ
るので本稿ではあまりふれないつもりである。

1. 遊離基の減衰と緩和現象

放射線を照射されたポリエチレン固相に捕捉される
遊離基の減衰機構は、一つには放射線化学的な意味か
ら多くの研究者により議論されているが、一般的に一
次反動的な解析でも、二次反動的な解析でも、減衰の
初期段階で実測値が理論式からずれてしまうのが普通
である。従来は、2 種類の速度常数のある一次反応と
して整理する例⁵⁾とか、十分時間の経った段階での二
次反応速度常数の温度変化を取り扱う例⁶⁾があった。
遊離基減衰は直観的には 2 分子反動的であるのがわか
りやすいイメージであるが、速度が時間によるよう
な 2 分子反動的な解析ができるのが望ましい。嶋田
ら^{7),8)}はポリエチレンのアルキルラジカルの比較的高

温での減衰過程を拡散律則過程により解析し、以上の
ような状況に合う整理を行なった。それによると次の
関係が成り立つ。

$$\frac{C_0}{C} = 1 + 8\pi r_0 DC_0 \left[1 + \frac{\sqrt{2}r_0}{\sqrt{\pi Dt}} \right] t \quad (1)$$

$$= 1 + A\sqrt{t} + Bt = 1 + B \left[1 + \frac{A'}{\sqrt{t}} \right] t \quad (2)$$

($A'B = A$)

$$A = 8\sqrt{2}r_0^2 C_0 (\pi D)^{1/2} \quad (3)$$

$$B = 8\pi r_0 DC_0 \quad (4)$$

$$D = (2/\pi)(B/A)^2 r_0^2 \quad (5)$$

ここに C は観測の対象となっている遊離基の濃度、 C_0
は同じくその初期値、 r_0 は二つの遊離基が活性化エネ
ルギー零で再結合する距離で、現実的には C-C 結合
の長さで仮定してよい。 D は拡散係数、 A, A', B など
は (3), (4), (5) 式などの関係を満たす常数であ
る。上の式は遊離基がすべて減衰反応にあずかっている
場合の式であり、かなり高温ではこの解析法が妥当
である。しかし、それほど高温でない温度域では安定
なもの (減衰しないもの) と減衰するものとの 2 種類
の遊離基を同時に観測する場合があり、この場合には
濃度 C や C_0 がそれぞれ次式を満たすと考える。

$$C = C' + C'' \quad C_0 = C'_0 + C''_0 \quad (6)$$

ここで C', C'' はそれぞれ減衰の速い遊離基種、およ
び減衰のおそい (または減衰しない) 遊離基種の濃度
と考える。この表現を使うと前述の (2) 式の替わり
に次式が成立つ。

$$\frac{C_0 - C''_0}{C - C''_0} = \frac{1-a}{x-a} = 1 + B \left[1 + \frac{A'}{\sqrt{t}} \right] t \quad (7)$$

($A'B = A$)

$$x = \frac{1}{B[1 + A'/\sqrt{t}]} \cdot \frac{1-x}{t} + a \quad \left(x = \frac{C}{C_0} \right) \quad (8)$$

ここで a は C''_0/C に等しい量であり、ある温度域
で C''_0 に対応する遊離基種がまったく減衰しないと
すれば、 a は t によらない常数である。したがって 2
種の遊離基種のうち、1 種の遊離基種のみが減衰して
いるような温度域では (8) 式のプロットを行なって、
($1-x)/t$ を 0 に外挿することにより a を実験的に求

ESR Application to the Study of Molecular Motion
in Solid High Polymer

第1図 (8) 式により a の値を求める図

めることができる。そして a がわかれば改めて $x-a$ と t とのプロットをすることにより、現実に減衰反応にあずかっている遊離基のみの濃度の時間変化を観測することができる。上の諸式中の A, A', B などは実測のデータに合うようにコンピュータシミュレーションで決めることができるが、低温でのデータは a を差引いてからのプロットを行なわないと A' や B を定めることができない。

なお、不安定な(速く減衰する)遊離基がすべて消滅し高温で減衰する遊離基のみが捕捉されている場合には(1)~(6)式を応用して高温域で減衰する遊離基の減衰過程の D を求めることができる。

ポリエチレンの結晶部分に捕捉されている遊離基には少なくとも2種類あり、双方とも化学的には同じアルキルラジカルであるが、一方(Bラジカル)は結晶の表面部分に捕捉されており、他方(Sラジカル)は結晶の内部に捕捉されていることがわかっている⁹⁾。BラジカルはSラジカルより低温で減衰し、低温域で減衰反応を観測するときにはSラジカルの濃度が前出(8)式の a に相当することになる。したがってBラジカルの減衰域では a を求める必要があるが、第1図はこの例である。この図から a として0.4が求まる。この0.4という値はBラジカルとSラジカルを分離したときに得られたSラジカルの分率⁹⁾0.4と一致し、今考えている解析の妥当性を裏づける。 a の値がわかれば改めて $x-a$ と t とのプロットを行ない、Bラジカルのみの減衰反応の A, A', B などの常数および D が求まる。

高温域になりBラジカルが消滅してSラジカルのみが捕捉されている場合はこのような作業なしによりシミュレーションができ、 D が得られる。 a も当然0である。

これまで「拡散」という言葉を用いてきたが、それは radical site の移動である。すなわち、遊離基の不對電子と近い部位のプロトンとの交換がおこることである。しかしこのためには捕捉マトリックスの骨格分

子鎖のわずかなねじれのようなことがおこる必要がある。つまり、遊離基の移動(減衰過程)にマトリックス分子鎖中の分子運動が反映されうることの意味するが、上述のように分子鎖の radical site の近傍のねじれが徐々に移り動くことから、あるねじれを有する部分(体積)が分子鎖の“海”の中にある拡散係数を持って動くというイメージが浮かんでくる。したがって半径 b の球が次の Einstein-Stokes の式に従って粘性流体中を動くというモデルを形式的に対応させてみる。

$$D = RT/3\pi b\eta \quad (9)$$

η は粘性係数で、弾性率 E と緩和時間 τ との間に

$$\eta = \tau \cdot E \quad (10)$$

の関係が成立つ。上述のように形式的に(9),(10)を適用し、 b にはポリエチレン結晶の unit cell の大きさから評価できる値を用い、 E や τ の値は力学的方法で得られている値を用いて、(9)式により D の値を評価すると、 $4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (307 K) が得られる。一方、前述のような方法で遊離基の減衰反応の観測により A, A', B の値から D を評価することができるが、307 K での値は $3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{sec}$ でオーダー的にはまったくあっているといえる。このことは(9)の適用にかかわるわれわれのイメージの妥当性を反映していることになろう。

このように減衰反応のデータからいろいろの温度における D の値が求められ、さらに(9)式や(10)式の利用により緩和時間の温度依存性が得られることになる。これらのデータをいわゆる分散地図の上にプロットしたのが第2図である。Bラジカルの減衰と α' 緩和、Sラジカルの減衰と α 緩和、がそれぞれ対応している模様がわかる。

以上、遊離基の減衰反応を利用して結晶内部と表面

第2図 分散地図にプロットした緩和時間(ポリエチレン):

- α , 結晶内部に捕捉された遊離基の減衰反応による;
- α' , 結晶表面に捕捉された遊離基の減衰反応による;
- , 粘弾性などによるもの(和田八三久氏による)

の運動を分離してしらべることの可能性を例示し、「ESR 法応用の変った面」を示してみた。同じように POM の α 緩和と遊離基減衰を対応させた例⁹⁾がある。

2. 相関時間分布の導入

前節の例は磁気共鳴の正統的な応用からはずれていると思う方もおられよう。この「正統的な応用」という表現はスペクトルパラメータからしかるべき相関時間を評価することを含むが、前節の例はスペクトル強度を基にした議論であった。ESR なら線幅（二次モーメント）、 g -テンソル、超微細相互作用テンソルなどを用いて議論の方がより磁気共鳴らしいということになるのだろうか。そこで核磁気共鳴法の物性への応用として古くから行なわれている線幅の温度変化を取り上げる。そして粘弾性でおなじみの緩和時間分布（磁気共鳴での通常の用語を用いるなら相関時間分布）を考えたデータ整理の例と、同時に同じ磁気共鳴という方法で、観測の時定数を変えた議論の例にもなることを述べる。

広幅核磁気共鳴法により高分子の分子運動を研究する場合、スペクトルの線幅、または二次モーメントの温度変化を観測し、線幅の狭化する温度域での分子運動の緩和時間を評価する方法がよく用いられる。この場合、Bloembergen, Purcel および Pound（以下 BPP と略称）の理論による式¹⁰⁾を用い緩和時間（または相関時間） τ_c を計算するのが普通である。高分子のように2段階狭化が現われるときには Gutowsky と Meyer¹¹⁾により整理された便利な式がある。

このような議論は ESR でも原理的にはまったく同じである。しかし、BPP 理論による緩和時間の導出は全系が一樣なブラウン運動を行なっている場合（単一の緩和時間）に成立つ式で、高分子固体のように相

第3図 いろいろな E の値に対する UPEC 中のポリエチレンの相関時間分布; ● ESR のデータによる、○ NMR のデータによる; 縦軸 $I(\tau_c)$, 横軸 τ_c

第4図 $I(\tau_c)$ を考えない場合の相関時間の逆数 (● ESR, ○ NMR, △ 超微細分離幅) といろいろな場合の τ_m の逆数 (×)

関時間 τ_c が広く分布しているような場合には適切なデータ整理の方法ではない場合が多く、 τ_c の温度依存性から得られる活性化エネルギーの値は粘弾性などの方法で得られる値より小さい。このことは三宅¹²⁾により 20 年くらい前に指摘されたことである。

以上のことをふまえて、尿素・ポリエチレン包接系（以下 UPEC と称する）におけるポリエチレン鎖の分子運動を検討した例¹³⁾を述べる。UPEC はポリエチレン鎖どうしの相互作用が著しく弱い系と考えられるが、通常のポリエチレンの場合より c 軸（分子鎖軸）の周りの回転（または振動）の激しくおこっていることがそのアルキルラジカルの ESR スペクトルパラメータの温度変化から推測され¹⁴⁾、また広幅 NMR 法になっても確認されている¹⁵⁾。ここでは UPEC 中のポリエチレン鎖の運動を ESR と NMR でしらべた場合、それらが同じ運動に対する、観測の時定数が異なる二つの観測になっていることを明示する。

アルキルラジカルの ESR スペクトルと広幅 NMR 法によるプロトン共鳴スペクトルの線幅の温度変化のデータから基準温度（この場合は 183.5 K）における活性化エネルギー E のいろいろな値に対して三宅理論¹²⁾から得られる相関時間の分布関数 $I(\tau_c)$ を示したのが第3図である。詳細は省くが三宅理論によると $I(\tau_c)$ は移動因子 $a(T)$ をパラメータとして含み、結果として E の値をパラメータとする形になる。 E が小さいときと大きいときのいずれでも、ESR および NMR の結果から得られる $I(\tau_c)$ は一致しないが、 E が 10 kcal/mol の場合には双方が一致している。このことは、もし双方の観測が同じ分子運動を観測しているならば、その活性化エネルギーが 10 kcal/mol であることを意味するが、別の保証が必要である。

普通、動的粘弾性や誘電分散の方法で分子運動を研究する場合、複素弾性率や、複素誘電率の虚数部分が

極大になる温度の周波数依存性から活性化エネルギーを求めるのが一般であるが、磁気共鳴法の応用の場合は力学的方法の場合のように広い範囲での周波数変化が一般には行ない難い。しかし、ESR と NMR を併用することが可能ならば、いわゆる観測の時定数は 10^8 程度異なることになるので、磁気共鳴法で得られる運動のパラメータの周波数依存性が議論できることになる。

前に述べたように、相関時間に分布がある場合には ESR, NMR いずれの場合でも単純に BPP 式を用いて算出する相関時間の温度依存性からは正しい活性化エネルギーは得られないが、もし $I(\tau_c)$ が対称であれば、

$$\begin{aligned} <\Delta\omega^2>_m - <\Delta\omega^2>_F \\ &= [<\Delta\omega^2>_R - <\Delta\omega^2>_F] \times \int_{\tau_m}^{\infty} I(\tau_c) d \log \tau_c \\ &= \frac{1}{2} (<\Delta\omega^2>_R - <\Delta\omega^2>_F) \quad (12) \end{aligned}$$

を満足する τ_m が τ_c の分布の極大値であることがわかる¹⁸⁾。ここで、添字 F, R は運動の凍結と自由状態を意味する。つまり、(12) の最左辺と最右辺を満たすような $<\Delta\omega^2>_m$ の値は実験的に求まるので、この $<\Delta\omega^2>_m$ から単純に BPP の式を用いて算出される τ_m は二次モーメントが $<\Delta\omega^2>_m$ である温度での「代表的相関時間」ということになる。ESR のデータと NMR のデータの双方から τ_m を求めれば、この二つの τ_m は観測の時定数が 10^8 程度異なる二つの測定によって得られた二つの τ_m ということになる。第4図は ESR および NMR の線幅の測定データから単純な BPP (12) 式を用いて算出した相関時間の逆数の温度依存性を示す。ESR, NMR 双方のデータから算出した相関時間は、当然のことながらだいたい3桁ほどその値が異なり、それぞれのデータを結ぶ直線は平行で活性化エネルギーに直すと約 2.4 kcal/mol である。この値は前述のように正しい値とはいえない。しかし τ_m を ESR, NMR 双方の場合に求めると図中の×印のようになる。×印を結ぶと点線の傾斜は活性化エネルギー 10.5 kcal/mol に等しい。この値は ESR と NMR から求めた $I(\tau_c)$ を一致させるためのパラメータであった E の値 10 kcal/mol と同じといえる。つまり、 $I(\tau_c)$ を一致させるためのパラメータとしての E と、「代表的 τ_c 」の温度依存性(周波数依存性)から求まる E の値が一致する。これは ESR と NMR が同じ分子運動を観測しており、かつその真の活性化エネルギーが約 10 kcal/mol であることを示す。

* これらのことはメチレン基の振動に由来する現象であるが、詳細は文献 13, 14 を参照されたい。

なお、第4図に△印のプロットがあるが、これは UPEC 中のアルキルラジカルの超微細分離幅の温度変化¹⁴⁾から計算された相関時間の逆数である。この場合にも相関時間の分布の導入や τ_m に相当する量の評価ができる*。第5図の△印の傾斜は線幅から計算した場合と同じ 2.4 kcal/mol であり、 τ_m の逆数は点線の上に乗る。また、 E を 10 kcal/mol として得られる $I(\tau_c)$ が第3図cと一致することもわかっている*。これらのことから文献 14), 15) で議論したc軸回りの回転(振動)がここで議論している分子運動と同じものであると考えるのが妥当である。

角館らは同じように $I(\tau_c)$ を評価して NMR と誘電分散のデータなどを統一させる議論を展開している¹⁶⁾が、本稿では前にも述べたように時定数が NMR より3桁異なる磁気共鳴法として ESR 法を利用できた例を示した。なお、同じような $I(\tau_c)$ や τ_m の評価を ESR, NMR の双方のデータに対して行ない、テフロンの室温転移による狭化温度域でのデータの議論に用いた例¹⁷⁾があるが、それは十数年前、田村らの発表した試み¹⁸⁾を相関時間分布をまともに考慮した、一貫した議論で確かめたという意味を有する。

後半に UPEC の例を述べたが、この系の PE 鎖の運動性の研究に ESR や NMR をいわゆる「正統的」に応用した例がいくつかある。またスピントラベルの応用がスピントラップ法でもできることを経験している¹⁹⁾。紙数の関係で割愛した。またの機会に紹介できると幸せである。本稿でふれた例は嶋田繁隆、堀靖郎、谷川健の諸氏の成果である。また、本稿執筆をすすめられた千葉明夫氏に感謝する。

文 献

- 1) H. Kashiwabara, S. Shimada, J. Sohma : Nobel Symposia Series, No. 22, 275 (1973)
 - 2) L. Berliner, Ed.: Spin Labeling, Academic (1976)
 - 3) R. F. Boyer, S. E. Keinath, Ed, Molecular Motion in Polymers by ESR Harwood Academic (1980) p. 177~p. 262 にある数篇
 - 4) 楠本 直 : 化学の領域, 33, 26 (1979)
 - 5) F. Cracco, A. J. Arvia, M. Dole : J. Chem. Phys., 37, 2449 (1962)
 - 6) S. Nara, S. Shimada, H. Kashiwabara, J. Sohma : J. Polym. Sci., A-2, 6, 1435 (1968)
 - 7) S. Shimada, Y. Hori, H. Kashiwabara : Polymer, 18, 25 (1977)
 - 8) S. Shimada, Y. Hori, H. Kashiwabara : *ibid.*, 22, 1377 (1981)
 - 9) S. Shimada, Y. Hori, H. Kashiwabara : *ibid.*, 18, 19 (1977)
- (979 頁へ続く)

- 28) S. Kato, M. Aizawa, S. Suzuki: *J. Membr. Sci.*, **1**, 289 (1976); S. Kato, M. Aizawa, S. Suzuki: *ibid.*, **2**, 39 (1977)
- 29) 加藤誠志, 相沢益男, 鈴木周一: 高分子論文集, **34**, 793 (1977)
- 30) M. Aizawa, S. Tomono, S. Suzuki: *J. Membr. Sci.*, **2**, 289 (1977)
- 31) 根岸直樹, 常光克明, 石原一彦, 篠原 功, 岡野光夫, 片岡一則, 赤池敏宏, 桜井靖久: 高分子論文集, **37**, 287 (1980)
- 32) N. Negishi, K. Ishihara, I. Shinohara, T. Okano, K. Kataoka, Y. Sakurai, T. Akaike: *Chem. Lett.*, **1981**, 681
- 33) A. Ueno, H. Yoshimura, R. Saka, T. Osa: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2779 (1979)
- 34) A. Ueno, R. Saka, T. Osa: *Chem. Lett.*, **1979**, 1007
- 35) A. Ueno, R. Saka, T. Osa: *Chem. Lett.*, **1979**, 841; A. Ueno, R. Saka, T. Osa: *ibid.*, **1980**, 29
- 36) 上野昭彦, 長 哲郎: 有合化, **38**, 207 (1980)
- 37) 田伏岩夫, 袁隆琪, 黒田裕久: 昭和 55 年度光化学討論会要旨集, (1980) p271; I. Tabushi, Y. Kuroda, K. Yokota, L. C. Yuan: *J. Chem. Chem. Soc.*, **103**, 711 (1981)
- 38) A. Ueno, K. Takahashi, T. Osa: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 94
- 39) A. Ueno, K. Takahashi, T. Osa: *ibid.*, **1980**, 837
- 40) 新海征治: 現代化学, **1981** [9] 22
- 41) S. Shinkai, T. Ogawa, T. Nakaji, Y. Kusano, O. Manabe: *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 4569; S. Shinkai, T. Nakaji, Y. Nishida, T. Ogawa, O. Manabe: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5860 (1980)
- 42) M. Shiga, M. Takagi, K. Ueno: *Chem. Lett.*, **1980**, 1021
- 43) I. Yamashita, M. Fujii, T. Kaneda, S. Miumi, T. Otsubo: *Tetrahedron Lett.*, **21**, 541 (1980)
- 44) S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe: *Chem. Lett.*, **1980**, 283
- 45) S. Shinkai, T. Ogawa, T. Nakaji, O. Manabe: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 375
- 46) S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 111 (1981)
- 47) 新海征治, 小川敏幸, 草野由美子, 真鍋 修, 菊川清, 後藤時夫, 松田 昂: 日本化学会第43春季年会予稿集, (1981) p1049; S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, K. Kikukawa, T. Goto, T. Matsuda: *J. Am. Chem. Soc.*, 印刷中
- 48) S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kusano, O. Manabe: *J. Chem. Soc., Perkin I*, 印刷中
- 49) S. Shinkai, K. Shigematsu, T. Ogawa, T. Minami, O. Manabe: *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4463 (1980); 新海征治, 南 孝英, 草野由美子, 真鍋 修: 第18回化学関連九州支部合同九州大会予稿集, (1981) p37
- 50) 矢戸昌彦, 今西幸男: *Polymer Preprints, Japan*, **29**, 1193 (1980)
- 51) J. Bieth, S. M. Vratsanos, N. Wassermann, B. F. Erlanger: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **64**, 1103 (1969)
- 52) J. Bieth, N. Wassermann, S. M. Vratsanos, B. F. Erlanger: *ibid.*, **66**, 850 (1970)
- 53) I. V. Berezin, S. D. Varfolomeyev, A. M. Kilibanov, K. Martinek: *FEBS Lett.*, **39**, 329 (1974)
- 54) K. Martinek, I. V. Berezin: *Photochem. Photobiol.*, **29**, 637 (1979)
- 55) I. Karube, Y. Nakamoto, K. Namba, S. Suzuki: *Biochim. Biophys. Acta*, **429**, 975 (1976)
- 56) M. Aizawa, K. Namba, S. Suzuki: *Arch. Biochem. Biophys.*, **182**, 305 (1977)
- 57) M. Aizawa, K. Namba, S. Suzuki: *ibid.*, **180**, 41 (1977)
- 58) G. Montagnoli, S. Monti, L. Nannicini, M. P. Giovannitti, M. G. Ristori: *Photochem. Photobiol.*, **27**, 43 (1978)
- 59) 藤田佳平衛, 津上田鳥, 井本泰治: 第43日化春季年会予稿集, (1981) p711, 東京
- 60) I. Karube, Y. Nakamoto, S. Suzuki: *Biochim. Biophys. Acta*, **445**, 774 (1976)
- 61) Y. Nakamoto, I. Karube, S. Terawaki, S. Suzuki: *J. Solid-Phase Biochem.*, **1**, 143 (1976)
- 62) Y. Nakamoto, I. Karube, S. Terasaki, M. Nishida, S. Suzuki: *J. Ferment. Technol.*, **55**, 409 (1977)
- 63) Y. Nakamoto, I. Karube, I. Kobayashi, M. Nishida, S. Suzuki: *Arch. Biochem. Biophys.*, **192**, 117 (1979)

(908 頁より続く)

- 10) M. Bloembergen, E. M. Purcell, P. V. Pound: *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948)
- 11) H. S. Gutowsky, L. H. Meyer: *J. Chem. Phys.*, **21**, 2122 (1953)
- 12) A. Miyake: *J. Polym. Sci.*, **28**, 476 (1958)
- 13) S. Shimada, T. Tanigawa, H. Kashiwabara: *Polymer*, **21**, 1116 (1980)
- 14) S. Shimada, Y. Hori, H. Kashiwabara: *ibid.*, **19**, 763 (1978)
- 15) Y. Hori, T. Tanigawa, S. Shimada, H. Kashiwabara: *Polymer J.*, **13**, 293 (1981)
- 16) 角館拓郎: 学位論文 (北大工 昭 52)
- 17) S. Shimada, T. Tanigawa, H. Kashiwabara: *Appl. Spectroscopy*, **34**, 575 (1980)
- 18) N. Tamura: *J. Chem. Phys.*, **37**, 479 (1962)
- 19) S. Shimada, T. Kitahara, H. Kashiwabara: *Polymer*, **21**, 1299, 1304 (1980); M. Sakaguchi, H. Kashiwabara: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 371 (1981)