

氏 名	柏 木 陸 男 かしわ き みち お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 58 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Electron Spin Resonance of Irradiated Oriented Polymers (被照射配向高分子の電子スピン共鳴)
論文調査委員	(主 査) 教授 高 橋 勲 教授 内田洋一 教授 田中憲三 教授 松原武生

論 文 内 容 の 要 旨

高分子の放射線損傷の ESR 研究は、従来その内部構造の複雑さのために、内部構造に対応した議論がなされていなかった。

著者は主論文第 1 部において、配向試料を用い、その配向状態を X 線および光学的方法によって測定し、有機低分子単結晶についての知見を取り入れて、配向状態と ESR スペクトルとの関係を考察し、彼自身の観測と比較した。

すなわち、ポリエチレンのフィラメントを延伸した場合、ポリエチレンの分子鎖の並び具合は、X 線または光の複屈折を利用する配向度の測定によって調べることができる。配向度は、延伸軸に対する分子鎖の傾きの角を θ として、次のごとく与えられる。

$$f = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2})$$

このように配向した試料に放射線を照射して損傷を作ると、その損傷も同様な配向をしていると考えられる。このように配向した損傷の集団を考え、この系についての ESR を解析する。すなわち、被照射ポリエチレンの ESR スペクトルは従来の種々の研究から、アルキル・ラジカル ($-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$) によるものと考えられる。このラジカルを仮定する。ラジカル内の不対電子は 1 個の σ プロトンおよび 4 個の π プロトンと相互作用をする。 σ プロトンとの相互作用は Fermi 型と双極子-双極子型との二つの機構によるものであり、 π プロトンとの相互作用は、双極子-双極子相互作用が距離の三乗に比例するので、Fermi 型のみとみなされる。双極子-双極子相互作用は外部磁場の方向によってその大きさが変わるので異方性を持つことになる。

したがって、ポリエチレン・フィラメントを外部磁場と直角において、ESR を測定するとすると、スペクトルの超微細構造は、 π プロトンとの相互作用による 5 本線 (強度 1 : 4 : 6 : 4 : 1, 分離間隔 30gauss) の各線が σ プロトンとの相互作用によりそれぞれ 2 本に分かれる (分離間隔 10~30gauss) ものである。し

かも、2本線の分離の大きさは、配向度とともに変わるが、5本線の分離の大きさは変わらない。

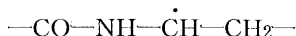
したがって、見かけのスペクトルの形は、試料の無配向の状態から完全配向の状態に近づくにつれて、6本線から10本線に変化することが期待される。また、各段階での配向状態と2本線分離の大きさとの関係は

$$D(f) = 13.9(1 - 0.35f)^{1/2} + 5.1(1 - 0.65)^{1/2}(\text{gau}\beta)$$

で与えられる。

著者の実測の結果は、上記の事情と一致し、関係式によってよく説明されるのである。これにより被照射ポリエチレンの ESR スペクトルは内部構造とはっきり対応づけられ、放射線損傷に対するモデルが確証されたものと言える。

主論文第2部においては、ポリアミドを二軸延伸したものについて研究を行なっている。ポリアミドは無配向状態では非常に分離のわるいスペクトルを与えるので、放射線損傷のモデルは、類似低分子化合物からの推定にとどまる以外方法はなかった。ポリアミドを二軸延伸したものは分子平面が積み重なったものとなり、低分子の単結晶に対応するものとなる。この状態で放射線損傷を作り、ESR スペクトルを調べると、強度比 1:2:1、分離 $30\text{gau}\beta$ の3本線の各線がそれぞれ2本線に分離した6本線である。ただし、2本線分離は外部磁場の方向によりそれぞれ 10, 20, $30\text{gau}\beta$ である。したがって、不対電子と相互作用するのは1個の σ プロトン（異方性を示す）および2個の π プロトン（異方性を示さない）である。このようなラジカルは2種類考えられるが、著者は成分吸収線の幅がかなり大きいことから、未分離超微細相互作用が存在するものとし、その原因は N, H の磁気能率であると考え、放射線損傷に対するモデルとして



を結論した。

参考論文その1は被照射ポリビニル・アルコールの ESR についての報告、その2は被照射高分子に対する空気の効果を ESR で調べたもの、その3、その4は、15種類の高分子につき照射によって生成するラジカルの形の推定ならびにラジカル量の定量およびこれらのラジカルの酸素との反応を ESR により研究したもの、その5、その6は高分子に放射線を当てることによってできるラジカルを単結晶を使って ESR で調べた報告である。

論文審査の結果の要旨

高分子の放射線損傷の ESR 研究は、従来内部構造に対応した議論がなされておらず、見かけの ESR スペクトルの解釈にとどまり、混乱やあいまいな点が多かった。その原因としては、第一に高分子の内部構造の複雑さを挙げなければならぬ。次に有機低分子化合物の放射線損傷の研究が無機低分子化合物のそれに比べておこなわれていることである。1959年頃から Gordy, McConnel, Whiffen 等により有機低分子化合物の放射線損傷が単結晶を使ってようやく明らかにされ出した。また、高分子についても1960年 Kiselev 等により配向高分子を用いた研究がなされはじめた。しかし、一応 Kiselev 等により取り扱われたポリエチレンも試料の配向状態については詳しい研究がなされていないので、著者は主論文第一部において、ポリエチレンについて、配向状態を X 線および光学的方法によって測定し、有機低分子の単結

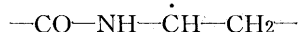
晶についての知見を取り入れ、配向状態と ESR スペクトルとの関係を解析し、自己の観測との一致を確かめ、これによりポリエチレンの放射線損傷のモデルを確定したのである。実際にはポリエチレンのフィラメントを延伸し、その際のポリエチレンの分子鎖の配向度を測定したのである。配向した試料に放射線照射によって損傷を作ると、その損傷はやはり、同様の配向度を持って配向していると考えられる。

また、従来の種々の研究から放射線損傷のモデルはアルキル・ラジカルと予想される。これを仮定し、ポリエチレンのフィラメントを外部磁場と直角において ESR を測定するとすると、超微細構造は、4 個の π プロトンによって 5 本線に分かれ、この各線はさらに σ プロトンによってそれぞれ 2 本に分かれるものである。

その結果、見かけのスペクトルの形は、無配向状態から、完全配向状態に近づくにつれて 6 本線から 10 本線に変化することが期待される。各段階における 2 本線分離の大きさの表式も与えられているが、実測と理論との良い一致が示されている。

主論文第 2 部においては、従来スペクトルの分離の悪さから解釈の不可能視されていたポリアミドの放射線損傷を、二軸配向試料を用いて、はじめて明らかにしたのである。ポリアミドを二軸配向したものは分子平面が積み重なったものとなり、低分子の単結晶に対応する。

この状態で放射線損傷を作り、ESR を調べると スペクトルは強度比 1 : 2 : 1 分離間隔 30 gauss の 3 本線の各線がさらに 2 本線に分離した 6 本線である。したがって、不対電子と相互作用する 1 個の σ プロトンおよび 2 個の π プロトンを有するラジカルとして二種類考えられるが、成分吸収線の幅がかなり大きいことを考慮して、放射線損傷のモデルとして



を結論した。

参考論文は、被照射高分子を ESR を使って研究したもので、分子鎖の振舞い、生成するラジカルの形の推定、その反応等について価値ある資料を提供している。

要するに、柏木陸男は物性物理学、特に電波分光学の分野において重要な問題を解決し、価値ある知見を加え、この研究分野の発展に寄与貢献したのであって、電波分光光学について豊富な知識とすぐれた研究能力を有していることが認められる。

よって本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。