昭和45年10月発行

放射線化学

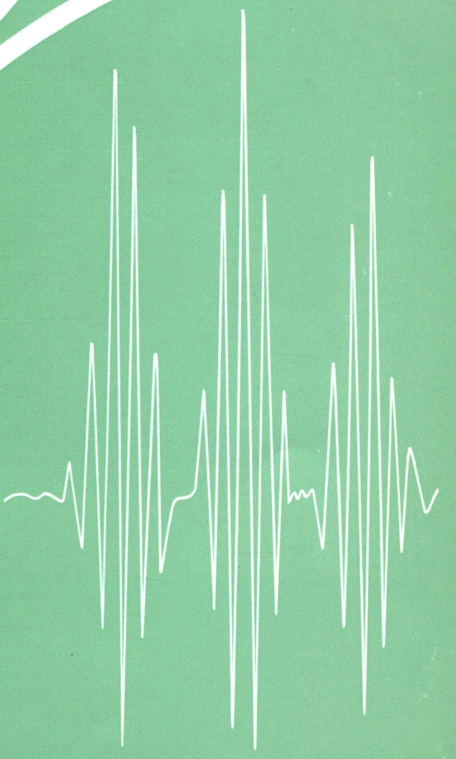
Vol.5 No. 10
1970

RADIATION CHEMISTRY

日本放射線化学会 JAPANESE SOCIETY OF RADIATION CHEMISTRY

目　次

<巻頭言>
放射線化学の工業利用について……団野　皓文…… 1
<解　説>
放射線化学における有機イオンの反応…桜井　洸・高椋節夫…… 2
<展　望>
最近の放射線工業利用の進歩……武久正昭・団野皓文……15
<研究所紹介>
名古屋工業技術試験所……岩崎万千雄……21
<会員の頁>
シカゴの街から……増田　高広……23
<ニュース>
第13回放射線化学討論会……24
チェコスロバキヤ放射線化学会……大野　新一……25
第４回国際放射線学会会議……志田　忠正……27
<本会記事>……31
<会員名簿>……32



放射線化学の工業利用について

団　野　皓　文*

放射線化学の研究は，この十数年間に目ざましい発展をとげた。これは原子炉による安価なラジオアイソトープの大量の供給と，高性能の各種加速器の利用が可能となったばかりでなく，新しい実験技術の開発によって電子スピン共鳴吸収（ESR）によるフリー・ラジカルの研究，あるいはパルス放射線分解法による μs 程度の速い化学反応の研究など，つぎつぎに新しい研究を進めてきた賜ものである。最近の研究の重点は，放射線の初期過程の解明に深い関心が払われ，新しい研究成果が生み出されつつある。

さて，次の躍進の段階は，これまで蓄積された莫大な基礎研究の成果を，工業利用に推し進めることである。放射線化学の工業利用は，早くから有望視されていたが，未だ本格的なものに発展しなかった。ところが，この2，3年の間に急速に具体化し，欧米におけるウッド・プラスチック複合材の製造，塗料の放射線キュアリングの開発など著しい進歩を示している。これからの放射線化学の工業利用は，照射線源の開発と平行して，電子線を用いた電子線照射工業と，ガンマ線を用いたガンマ線照射工業に大別されるだろう。

電子線照射工業の特徴は，1）短時間処理，2）高線量率照射，3）on off が自由，にある。この特徴を生かした有望なプロセスは，a）放射線架橋，b）放射線グラフト重合，c）放射線キュアリングなどである。a）のプロセスはすでに企業化され，熱収縮性ポリエチレン，発泡ポリエチレンなどが製造されている。b）のプロセスは最近企業化され，Deering Milliken 社はポリエステル木綿混紡布にグラフト加工を施して好成績を納めている。c）の放射線キュアリングはアメリカ，イギリスなどではパイロット試験が行なわれており，近い将来に工業化が予想されるものである。

ガンマ線照射工業の特徴は，1）触媒的作用，2）均一照射，3）無人運転が可能，にある。この特徴を生かした有望なプロセスはa）放射線合成，b）WPCの製造，c）放射線重合などである。a）のプロセスはすでに工業化されている。数年前よりDow Chemical 社が臭化エチルの合成を工業化したことは有名である。この他にも塩素化，スルフォン化など有望なプロセスがある。b）の WPC の製造は最近企業化されたもので，アメリカをはじめとしヨーロッパ各地ですでに実用化されている。c）の放射線重合は将来大規模な工業利用が行なわれると予想されるものである。とくにエチレンの放射線重合はアメリカと日本が力を入れている。また，トリオキサンの固相重合も有望なプロセスの一つである。

わが国は世界最大の放射線化学の研究者を有しており基礎研究と応用研究は非常に活発に行なわれている。一方，わが国における放射線化学の工業利用の現状はかなり有望である。最近の情勢によれば，各社とも放射線化学の新製品の工業化を計画中とのことである。企業化は慎重を期する必要上，今は公表できないのが残念である。かなりの量の製品が市場に出回わってから，初めて工業化が確認されるものである。このように，わが国における基礎研究者と応用研究者の協力は着実に成果を上げており，放射線化学の研究と工業利用の二大分野に，明るい将来が期待できる。

* 日本原子力研究所，高崎研究所

〔解　説〕

放射線化学における有機イオンの反応

桜井　洸*・高椋節夫*

1.　はじめに

放射線化学反応の初期過程において，分子のイオン化とそれに続く一連のイオン種の関与する過程は，気相のみならず凝縮相においてもその占める役割は非常に大きい。その研究分野も分子のイオン化，電子との初期再結合，イオンの単分子分解，溶媒和電子，フリーイオン，イオン-分子反応など多岐にわたっているが，質量分析計をはじめ多くの研究手段が駆使され，最近10年間にこれらイオン種の化学反応性についての知識は飛躍的に増大した。

イオン種の化学反応性については，これまで質量分析計によるイオンの単分子分解が研究の中心をしめ，その分解機構を準平衡理論や分子軌道法により定量的な解明を行なう一方，有機化学の立場からは，分解イオンと基底状態の構造の関係を有機電子論を用いて帰納的に関連づける試みがなされてきた。他方，イオン－分子反応については，これまで小さなイオン種や分子を含む単純な系についてのみ研究が行なわれてきたが、最近 Ausloos らによりシクロヘキサンなどを含む系で H_2^- 移動や H_2 移動など新しい型のイオン－分子反応が見出された。また，イオンや芳香族炭化水素の分子イオンの反応性についても興味ある知見がえられつつあり，これらイオン-分子反応に関する研究は、放射線化学の新しい一分野を形づくりつつあるように思われる。液相では古くから触媒を用いてイオンの反応が研究されてきたが，気相放射線反応では対イオンや溶媒の影響をうけることなく純粋な状態でイオンと分子の反応を研究できる特徴があり、有機イオン反応の観点からも興味ある知見がえられるであろう。

放射線化学におけるイオン種についての基礎的な綜説[1]は最近いくつか発表されているので，ここでは比較的大きな分子を含むイオン－分子反応について最近の発展を述べる。

2.　研究方法

イオン種の反応性，とくにイオン－分子反応の研究には最近つぎつぎと開発されている新しい型の質量分析計が威力を発揮しているが，放射線分解や光分解も，カチオンおよび電子捕促剤についての研究が進み，これを基礎にしてイオン種の反応性が論じられるようになった。以下におもな研究方法をあげる。

2.1　質量スペクトル

(a)　高圧質量スペクトル，(b)　タンデム型質量スペクトル，(c)　ケミカルイオン化，光イオン化，(d)　パルス照射による質量スペクトル，イオンサイクロトロン共鳴。

2.2　放射線分解および光分解

(a)　添加物効果（カチオンおよび電子捕促剤），(b)重水素などの同位体の利用，(c)電場の効果。

2.3　分光学的方法

(a)　パルスラジオリシス，(b)　剛性溶媒法。

3.　気相におけるイオン-分子反応

3.1　炭化水素イオンの水素移動

3.1.1　H^- および H_2^- 移動

カチオンへの水素陰イオン（hydride ion, H^-）の移動反応はアルキルイオンと中性アルカンとの間の重要な反応で，1958に Field, Lampe により質量スペクトルを用いて研究され[2]，

$$R^+ + MH \longrightarrow RH + M^+ \qquad (1)$$

その後 Ausloos らにより数多くの反応例が明らかにされた[3~5]。

$$C_2H_5^+ + C_3H_8 \longrightarrow C_2H_6 + C_3H_7^+ \qquad (2)$$

$$C_3H_7^+ + (CH_3)_3CH \longrightarrow C_3H_8 + (CH_3)_3C^+ \qquad (3)$$

$$C_4H_8D^+ + (CH_3)_2CDCH_2CH_3 \longrightarrow C_4H_8D_2 + C_5H_{11}^+ \qquad (4)$$

この反応は非常に速かに起る場合が多く，たとえば反応(2)は，メタンの放射線分解において0.01%のプロパンを添加するだけでメタンから生成する $C_2H_5^+$ はプロパンと H^- 移動を行なう。種々のアルカンについて測定された相対反応速度を表1に示す。

アルカンの分子量が大きい程反応は速く，枝分れが多いと逆に遅くなる。また1級水素より2級，3級になるほど反応性に富み，オレフィンとは全く反応しない。こ

*大阪大学産業科学研究所

表1 H^-移動反応の相対速度 (300°K)[6]

MH	$C_4H_9^+$	$C_3D_7^+$	$C_2D_5^+$
シクロプロパン	…	<0.02	<0.05
i-ブタン	…	0.58	0.87
n-ブタン	…	0.78	…
シクロブタン	1.00	1.00	1.00
ネオペンタン		0.049	1.05
i-ペンタン	1.26	1.04	1.09
n-ペンタン	1.42		1.07
シクロペンタン	1.56	1.44	1.14
n-ヘキサン	2.37	2.13	…
メチルシクロペンタン	2.36	1.91	1.29
シクロヘキサン	3.51	2.41	1.36
n-ヘプタン	4.04	3.88	1.65
メチルシクロヘキサン	3.50	2.69	…

の反応はオレフィンイオンとアルカンでも起るが[7]，

$$C_3H_6^+ + c\text{-}C_5H_{10} \longrightarrow sec\text{-}C_3H_7\cdot + C_5H_9^+ \qquad (5)$$

この場合は同時にH_2^-移動も競争的に起こり[7)8)]，一般的にはつぎのように示される。

$$C_nH_{2n}^+ + RH_2 \xrightarrow{H^-\text{移動}} C_nH_{2n+1} + RH^+ \qquad (6)$$

$$C_nH_{2n}^+ + RH_2 \xrightarrow{H_2^-\text{移動}} C_nH_{2n+2} + R^+ \qquad (7)$$

これらの反応は質量スペクトルおよび放射線分解や真空紫外線による光分解とから研究が進められている。タンデム型質量スペクトルなどで生成するイオンが大きな運動エネルギーを有する場合，$k(H^-)/k(H_2^-)$ の値はやや大きくなるが、その過剰のエネルギーを除くと両者の間には非常によい一致がみられる[9)10)]。表2にはその結果の一例を示す。

RH_2は分子量が大きいほど反応は速く，直鎖と枝分れのある場合，全反応速度は変らないが枝分れのあるもののほどH^-移動が起こりやすい。このH_2^-移動には強い立体特異性が認められる。たとえば*n*-ブタンやイソブタンの末端水素は選択的に$C_3D_6^+$の中央の炭素に移動し，またイソペンタンの3級水素も*iso*-$C_4D_8^+$の末端メチレンに移動する。しかも移動する2個の水素は相隣る炭素より起っている。

このような事実よりH_2^-移動では，まずRH_2の最も活性な水素がH^-としてオレフィンイオンの最もエネルギー的に有利な場所を攻撃し，続いてそのcomplexの寿命内に脱離したH^-の隣りの水素が移動する2段階の過程で説明されてきた。しかし，RH_2がC_3H_8あるいは$CD_3CH_2CD_3$の場合に$k(H^-)/k(H_2^-)$と$k(H^-)/k(HD^-)$の値はほぼ等しく(表2)，第1段階のH^-移動に比べて反応速度の遅い第2段のH移動に同位体効果の認められないことから，この説も十分とは云えない。反応中，HとDの交換は全く起こらないので，この反応はloosely bounded complexを経て進むのであろう。

このように，この反応は非常に速く，しかも立体特異性を有するので，種々のオレフィンイオンの構造の推定にも役立つ，シクロペンタンの照射で生成する$C_3H_6^+$は，プロピレン構造をとっていることが，またメチルシクロペンタンやシクロヘキサンの照射で生成する$C_4H_8^+$イオンの構造も，このH_2^-移動反応により生成するブタン中のD分布から表3のように明らかにされた[11)]。

表3 シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンの放射線分解で生成するブテンイオンの構造

	シクロヘキサン，%			メチルシクロペンタン，%		
	1-$C_4H_8^+$	2-$C_4H_8^+$	*i*-$C_4H_8^+$	1-$C_4H_8^+$	2-$C_4H_8^+$	*i*-$C_4H_8^+$
放射線分解	34	58	7.8	34	56	10
キセノン増感放射線分解	48	48	3.2	64	31	5.6
クリプトン増感放射線分解	12	83	5.0	19	73	8.6

$C_4H_8^+$イオン間で速い異性化の起こっていないことは，1-C_4H_8，2-C_4H_8および*i*-C_4H_8とRD_2との照射で，それぞれもとのブテン構造に対するブタン($C_4H_8D_2$)の得られることから確かめられた。

シクロヘキサンから$C_4H_8^+$イオンの生成機構に関連して，シクロヘキサン-1,1,2,2,3,3-d_6を用いて興味ある結果がえられた[11)]。質量スペクトルにより生成するブテンイオンのD分布を調べると，電子線のエネルギーが高い場合(70eV)，次式に示すような単純なエチレンの脱離が起こる。

表2 オレフィンイオンとアルカンの反応[10)]

$C_nH_{2n}^+$	RH_2	全反応速度恒数[a] ($k(H^-)+k(H_2^-)$)	$k(H^-)/k(H_2^-)$
$C_2H_4^+$	C_3H_8	—	1.15
$C_2H_4^+$	C_3D_8	—	0.80
$C_2H_4^+$	$CD_3CH_2CD_3$	—	1.10(H^-/HD^-)
$C_3D_6^+$	*i*-C_4H_{10}	4.2	1.3
$C_3H_6^+$	*i*-C_4D_{10}	4.6	0.66
$C_3D_6^+$	*n*-C_4D_{10}	4.4	0.01
$C_3D_6^+$	c-C_5H_{10}	9.1	<0.03
$C_3D_6^+$	*i*-C_5H_{12}	7.9	0.55
$C_3D_6^+$	*n*-C_5H_{12}	8.2	<0.1
i-$C_4H_8^+$	c-$C_5H_9CH_3$	7.9	0.14

a) 単位：$10^{-10}cm^3/(molecule\cdot sec)$

$$c\text{-}C_6D_6H_6^+ \longrightarrow C_4D_2H_6^+ + C_2D_4 \qquad (8)$$

$$\longrightarrow C_4D_4H_4^+ + C_2D_2H_2 \qquad (9)$$

$$\longrightarrow C_4D_6H_2^+ + C_2H_4 \qquad (10)$$

これに反し，エネルギーが低い場合（13eV）は，$C_6D_6H_6^+$ は分解前に交換が起こって，分解イオン中にはDとHが統計的比率で分布するようになる。これは，低エネルギーでは比較的長寿命の親イオンが生成し，その寿命内に D-H の交換が可能なためと考えられる。表3の結果も与えられるエネルギーとの関連で説明された。

3.1.2　HおよびH₂移動

H_2^- 移動の起こるオレフィンイオンと中性分子の系（反応7）において，電荷が逆にアルカン分子にある場合は，H_2 移動がエネルギー的に可能で，Ausloos はこの反応について研究を行なった。

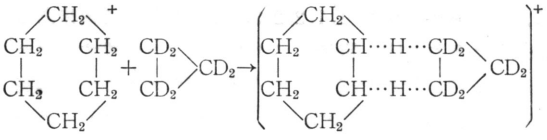
$$C_nH_{2n} + RH_2^+ \xrightarrow{H_2\ 移動} C_nH_{2n+2} + R^+ \qquad (11)$$

C_nH_{2n} はシクロプロパンあるいはRH_2より炭素数の少ないオレフィンで多くの場合，H移動も競争的に起こる。

$$C_nH_{2n} + RH_2^+ \xrightarrow{H\ 移動} C_nH_{2n+1} + RH^+ \qquad (12)$$

これらのH，H_2 移動反応は放射線分解[12~14]と質量スペクトル[15]による結果との間によい一致がみられ，両研究手段の正しさが実証されている。表4にそれらの結果を比較する。

この反応も非常に立体特異的で，たとえばブタンイオンでは隣り合った炭素，しかも C_2-C_3 位の水素が選択的に移動する。また一方，オレフィンの骨核もたもたれ，交換反応や異性化は起こらない。シクロプロパン-d_6 からは選択的にプロパン-d_6($CD_2HCD_2CD_2H$) が生成することより，つぎのような中間体を経て反応は進むと推定された[7]。



$$\longrightarrow C_6H_{10}^+ + CD_2HCD_2CD_2H \qquad (13)$$

また，この H_2 移動反応の相対速度は表5に示すようにシクロヘキサンイオンの場合，シクロヘキサンの IP（9.88eV）に最も近い IP をもつオレフィン（プロピレン）で，反応の効率は最も大きく，オレフィンの IP が

表5　H_2 移動の相対反応性

RH_2^+	C_nH_{2n}	相対反応速度	IP(Cnrlzn)ev.
$c\text{-}C_6H_{12}^+$	C_3H_6	1.00	9.73
	$1\text{-}C_4H_8$	0.06	9.58
	$i\text{-}C_4H_8$	0.27	9.23
	$cis\text{-}2\text{-}C_4H_8$	0.10	9.13
	C_2H_4	0.10	10.51
	C_2H_2	0.072	11.41
	$c\text{-}C_3H_6$	0.081	10.06

それより大きくても小さくなっても反応の効率は著るしく低下する。それゆえ（14）式のような共鳴状態を経て H_2 移動が起こりやすいと推定された。

$$c\text{-}C_6H_{12}^+ + C_nH_{2n} \leftrightarrow c\text{-}C_6H_{12} + C_nH_{2n}^+ \qquad (14)$$

しかし，H_2 移動とちょうどその電荷が逆になった系（14式の右辺）で認められる H_2^- 移動反応との間に，幾多の類似性のあることから，電荷が局在していないような両反応系に共通の活性中間体を経て反応が進むことも考えられ，この反応機構については，まだ結論がえられていない。

3.2　オレフィンイオンの付加反応

エチレン，プロピレン，ブテンなどの分子イオンの反応性は最近，質量スペクトルあるいは放射線分解により研究が活発に行なわれている。タンデム型質量スペクトルにより低エネルギー（～0.3eV）の $C_2H_4^+$ を C_2H_4 と反応させると，付加イオンは約1.7eVの過剰エネルギーを有し，衝突脱活性されない低圧では，ほとんどが $C_3H_5^+$ と $C_4H_7^+$ に分解する[16)17)]。

$$C_2H_4^+ + C_2H_4 \longrightarrow [C_4H_8^+]^* \xrightarrow{M} C_4H_8^+ \qquad (15)$$

$$[C_4H_8^+]^* \longrightarrow C_3H_5^+ + CH_3 \qquad (16)$$

$$\longrightarrow C_4H_7^+ + H \qquad (17)$$

$C_2H_4^+ - C_2D_4$ あるいは $C_2D_4^+ - C_2H_4$ の系で生成する断

表4　アルカンイオンとオレフィンの反応[10)]

RH_2^+	C_nH_{2n}	全反応速度恒数a) (k(H)＋k(H_2))	k(H)/k(H_2) b)	k(H)/k(H_2) c)
$c\text{-}C_6H_{12}^+$	C_2H_4	10	2.0	
$c\text{-}C_6H_{12}^+$	$c\text{-}C_3H_6$	12	～5.0	5.5 (ss)
$c\text{-}C_6H_{12}^+$	C_3D_6	27	0.11	<0.1 (ss)
$c\text{-}C_6H_{12}^+$	$1\text{-}C_4H_8$	21	≦0.05	<0.02(ss)
$c\text{-}C_6H_{12}^+$	C_2D_2	8.4	—	14 (MS)
$c\text{-}C_5H_9CH_3^+$	$1\text{-}C_4H_8$	12	0.21	
$n\text{-}C_5H_{12}^+$	C_3D_6	15±2	<0.01	
$i\text{-}C_5H_{12}^+$	C_3F_6	19±2	1±0.4	<1.0 (ss)
$i\text{-}C_5H_{12}^+$	$c\text{-}C_3H_6$	6.0	8.5	

a）単位：$10^{-10}cm^3$/(molecule・sec)　b）光イオン化高圧質量スペクトルによる。c）その他の方法，ss，放射線分解，MS，質量スペクトル。

片イオン $C_3X_5^+$（反応16）のD分布より，この〔$C_4H_8^+$〕イオンは完全にランダムになっていることが明らかにされた[17]。また，エチレンの放射線分解[18]および光分解[19]において，NOなどイオン化電圧の低い添加物を用いると，反応(18)と(19)の競争により2-ブテンが著るしく増加することから，この付加イオン〔$C_4H_8^+$〕はシクロブタン構造よりむしろ2－ブテン構造をとっているとされた。

$$[C_4H_8^+]^* + C_2H_4 \longrightarrow C_6H_{12}^+ \quad (18)$$

$$[C_4H_8^+]^* + NO \longrightarrow 2\text{-}C_4H_8 + NO^+ \quad (19)$$

プロピレンイオンでも同様の反応が認められ，次式の分解イオンがカッコ内に示す割合で得られている。

$$C_3H_6^+ + C_3H_6 \longrightarrow [C_6H_{12}^+]^* \quad (20)$$

$$[C_6H_{12}^+]^* \longrightarrow C_3H_7^+ + C_3H_5 \ (27\%) \quad (21)$$

$$\longrightarrow C_4H_7^+ + C_2H_5 \ (18\%) \quad (22)$$

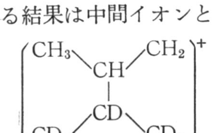
$$\longrightarrow C_4H_8^+ + C_2H_4 \ (34\%) \quad (23)$$

$$\longrightarrow C_4H_9^+ + C_2H_3 \ (21\%) \quad (24)$$

この場合も付加イオン〔$C_6H_{12}^+$〕は非常に短寿命で，質量スペクトルではごく僅かしか検出されていないが，光分解ではこのイオンとプロピレンの反応が認められている[23]。

$$[C_6H_{12}^+] + C_3H_6 \longrightarrow C_6H_{10}^+ + C_3H_8 \quad (25)$$

この $C_6H_{12}^+$ イオンの構造は，断片イオンの相対量と多くのC_6H_{12}異性体の質量スペクトルとの比較より3-ヘキセンに最も近いとされた[24]。一方，$C_3H_6^+-C_3D_6$ による結果は中間イオンとして**1**を支持している[20]が，しかし，後述するように**1**では分解イオンとして C_4 イオンの多く生成することが説明できない。



1

ブテン異性体ではやや複雑な様相を示す。分子イオン $C_4H_8^+$ のほか断片イオンとして $C_3H_3^+, C_3H_5^+, C_4H_7^+$ を生成し，これらはブテンとイオン－分子反応を行なうが反応の型はつぎの2つに分類される[25]。

（i） プロトン移動に伴う一連の付加反応

$$C_4H_8^+ + C_4H_8 \longrightarrow C_4H_9^+ + C_4H_7\cdot$$

$$C_4H_9^+ \xrightarrow{C_4H_8} C_8H_{17}^+ \xrightarrow{C_4H_8} C_{12}H_{25}^+ \xrightarrow{C_4H_8} C_{16}H_{33}^+$$

（ii） 断片イオンから生成する $C_5H_9^+$ による一連の付加反応

$$C_3H_5^+ + C_4H_8 \longrightarrow C_4H_7^+ + C_3H_6$$

$$C_4H_7^+ + C_4H_8 \longrightarrow C_5H_9^+ + C_3H_6$$

$$C_5H_9^+ \xrightarrow{C_4H_8} C_9H_{17}^+ \xrightarrow{C_4H_8} C_{13}H_{25}^+$$

（i）の反応はとくにイソブテンにおいて重要で，この反応の占める割合は，イソブテン，1-ブテン，2-ブテンで，70：25：15と減少するのに反し，（ii）の反応は1－および2－ブテンで全イオンの40%も占め，最も重要な反応となっている。光イオン化による質量スペクトルでも $C_4H_8^+$ の反応性が研究され，表6に示す反応断面積が測定された[26]。

表6　ブテンのイオン分子反応（断面積$10^{-16}cm^2$/molecule）

反応	1-C_4H_8	2-C_4H_8	i-C_4H_8
$C_4H_8^+ + C_4H_8 \rightarrow C_4H_{47}^+ + C_4H_9$	11.1	8.3	3.3
$\rightarrow C_4H_9^+ + C_4H_7$	7.2	3.1	21.0
$\rightarrow C_5H_9^+ + C_3H_7$	4.7	2.4	3.4
$\rightarrow C_5H_{10}^+ + C_3H_6$	8.9	…	…
$\rightarrow C_5H_{11}^+ + C_3H_5$	1.6	…	…
$\rightarrow C_6H_{11}^+ + C_2H_5$	4.7	…	…
$\rightarrow C_6H_{12}^+ + C_2H_4$	2.1	…	…

イソブテンの場合，この反応（i）で生成する $C_4H_9^+$ のうち約30%はイソブチルイオン構造をとっており，これはイソブテンとH^-移動を行なうことが i-C_4H_8－i-C_4H_8－O_2 の光イオン化で明らかにされた[27]。さらに興味のあることは，2－ブテンでは奇数電子をもつ一連のイオン $C_nH_{2n}^+$ の生成することで，これらのイオンは全体の35%にも達する[25]。

$$C_4H_8^+ + 2\text{-}C_4H_8 \longrightarrow C_8H_{16}^+ \xrightarrow{C_4H_8} C_{12}H_{24}^+ \quad (26)$$

一般にこのようなオフレィンイオンによって開始される一連の付加反応は，その中間体が不安定なラジカルイオンとなるので，カルボニウムイオンによるオレフィンへの付加反応に比べて効果は非常に悪い。

これらのオレフィンイオンとオレフィンの反応は3つの過程からなっている。

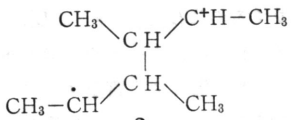
$$\left.\begin{matrix} A-CH=CH-B \\ D-\dot{C}H-C^{+}H-E \end{matrix}\right\} \xrightarrow[\text{(結合生成)}]{\text{過程1}} \begin{matrix} A-CH-\dot{C}H-B \\ | \\ D-CH-C^{+}H-E \end{matrix}$$

$$\xrightarrow[\text{(転位)}]{\text{過程2}} (C_4H_4ABDE)^+ \xrightarrow[\text{(分解)}]{\text{過程3}} \Sigma S^+ + \Sigma N$$

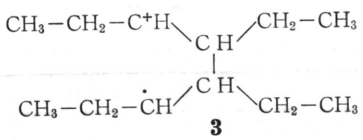
まず、イオンの不対電子と中性オレフィン分子のπ電子の1つが対をなすことにより反応が開始し，新たなC－C結合が生じて励起ダイマーイオンとなる。このイオンの寿命が十分長いと分子内転位を行ない最終的にはエネルギー的に可能の分解過程を経て断片イオン（S^+）と中性断片（N）を与える。質量分析計のような低圧下ではこの中間イオンが衝突安定化することは非常にまれである。最近，Henisはイオンサイクロトロン共鳴を用いて，この中間ダイマイオンの構造と，その分解様式の間には一定の関係が存在することを明らかにした[28]。たとえばつぎの反応では分子の対称性より考えて，それぞれただ一種の中間体（**2**，**3**）しか存在しない。

$$2\text{-}C_4H_8^+ + 2\text{-}C_4H_8 \longrightarrow [C_8H_{16}^+]^* \quad (27)$$

$$3\text{-}C_6H_{12}^+ + 3\text{-}C_6H_{12} \longrightarrow [C_{12}H_{24}^+]^* \quad (28)$$



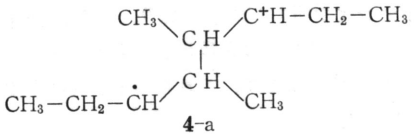
2



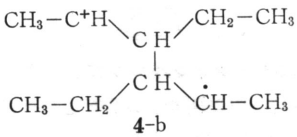
3

これらの中間イオンの分解で生成する2次イオン表7に示す通りで，2個のC－C結合の切断を必要とするような**2**からのC_5生成物，**3**からのC_7やC_8生成物は非常に少ないのに反し，1つのC－C切断，とくに3級炭素からの切断生成物は非常に多い。これは推定した中間体イオンの構造の妥当性を示すものと受けとれる。2-ペンテンではやや複雑であるが，やはり同様に考えられる。

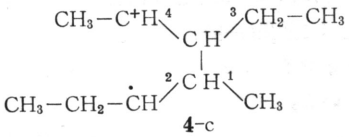
$$2\text{-}C_5H_{10}^{+}+2\text{-}C_5H_{10}\longrightarrow[C_{10}H_{20}^{+}]^{*} \qquad (29)$$



4-a



4-b



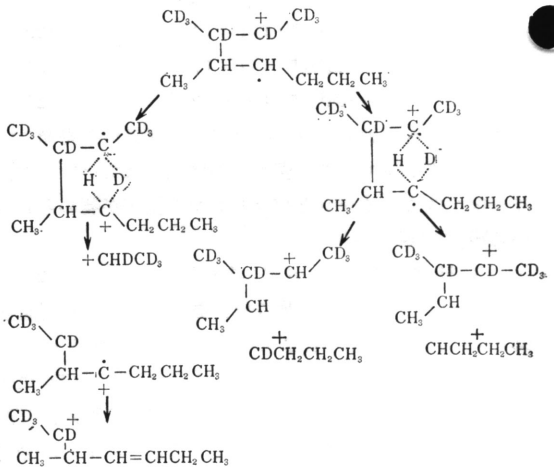
4-c

表7　オレフィンイオンの反応(イオンサイクロトロン共鳴)

生成物	相対強度	付加炭素数	相対確率
反応 (27) $2\text{-}C_4H_8^{+}+2\text{-}C_4H_8\rightarrow[C_8H_{16}^{+}]^{*}$			
$C_4H_6^{+}$	8	0	1.7
$C_4H_9^{+}$	22	0	
$C_5H_9^{+}$	7	1	3.0
$C_5H_{10}^{+}$	30	1	
$C_5H_{11}^{+}$	15	1	
$C_6H_{11}^{+}$	75	2	10.0
$C_6H_{12}^{+}$	100	2	
反応 (28) $3\text{-}C_6H_{12}^{+}+3\text{-}C_6H_{12}\rightarrow[C_{12}H_{24}^{+}]^{*}$			
$C_6H_{10}^{+}$	68	0	8.0
$C_6H_{13}^{+}$	12	0	
$C_7H_{13}^{+}$	9	1	1.5
$C_7H_{14}^{+}$	6	1	
$C_8H_{15}^{+}$	3	2	2.2
$C_8H_{16}^{+}$	15	2	
$C_8H_{17}^{+}$	4	2	
$C_8H_{18}^{+}$	100	3	10.0

この場合は3種の中間体イオンが考えられるが，分解イオンを最もよく説明できるのは**4**-a・**4**-cがほぼ等量生成し，しかも**4**-cでは結合2と4が等しい確率で切断する仮定とした場合である。中間体イオン**4**-bの生成しない理由として2-ペンテンイオンの不対電子はC_2に，正電荷はC_3に分布していてオレフインへの付加はおもに不対電子によるためとされた。

Henis[29]はさらにこの中間体イオンの性質を明らかにするため，これらの反応についてH－D交換反応を調べた。交換はあまり認められず，付加イオンにおいてHあるいはDの欠如した位置（ラジカルまたはイオン site）にある水素は結合が弱く，このような水素間の交換を仮定することにより交換反応がよく説明された。つぎに2-ヘキセン-2-ブテン-d_8系の結果を示す。



以上，これらの反応を要約すると3つのタイプに分類される。(1) オレフィンイオンはオレフィンに付加して不安定な高次のオレフィンイオンを生成し，これは速かにエネルギー的にも最も有利な分解過程をたどるが，圧力が十分高いと一部衝突により安定化する。(2) カルボニゥムイオンはオレフィンと反応して（CH_2）単位だけで増加したカルボニゥムイオンを与えるか(反応ii)，圧力が高い場合は一連の付加を行なう。(3) これらのイオンによるプロント移動，この反応では(1)，(2)と違ってH－D交換はは全く起らないので，その反応中間体も異なC－H－C型と推進される。

3.3　芳香族炭化水素のイオン－分子反応

芳香族炭化水素の気相でのイオン－分子反応は，これまでほとんど研究が行なわれていなかったが，最近種々の質量スペクトルや気相放射線分解で芳香族炭化水素がとり上げられ，非常に速いイオン－分子反応の起こることが明らかにされた。従来，放射線化学における芳香族

炭化水素の役割は励起移動や電荷移動による保護効果が強調されてきたが，気相ではとくにカチオン捕促剤としての重要性が指摘されねばならない。

3.3.1 H_3^+ と芳香族炭化水素の反応

Aquilanti[30] らはベンゼン，トルエンおよびキシレンなどを 0.5～3％含む水素の高圧質量スペクトルの測定より水素の照射で生成する H_3^+ と芳香族炭化水素の反応を研究した。ベンゼンおよびトルエンの結果を図1,2に示す。低圧では親イオンおよび断片イオンが高収量で生成するが，圧とともにプロント付加物が最も重要となる。

図1 H_3^+ とベンゼンの反応

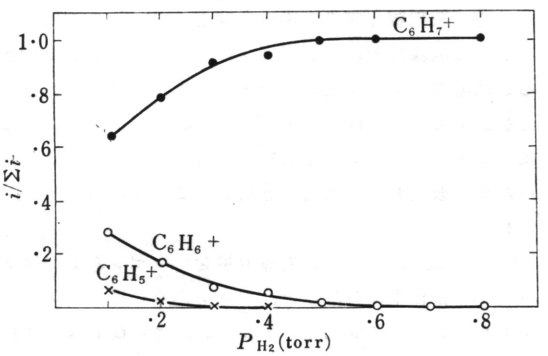
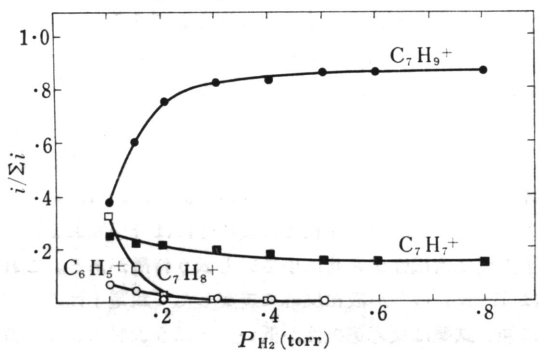


図2 H_3^+ とトルエンの反応



$$H_2^+ + H_2 \text{——} H_3^+ + H \qquad (30)$$

$$H_3^+ + ArH \text{——} [ArH_2^+]^* + H_2 \qquad (31)$$

$$[ArH_2^+]^* \longrightarrow ArH^+ + H \qquad (32)$$

$$\xrightarrow{M} ArH_2^+ \qquad (33)$$

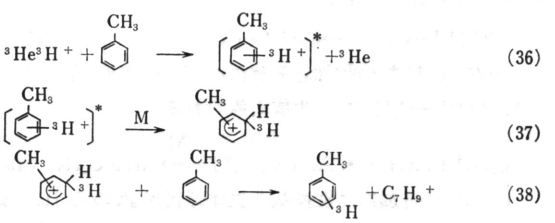
圧力が高い程プロント付加物（ArH_2^+）ができやすいのは，反応(33)による脱活性が起りやすくなるためであるが，トルエンの場合 $C_7H_7^+$ もかなり生成している。これは反応(34)の起ることを示すものである。

$$[ArH_2^+]^* \longrightarrow Ar^+ + H_2 \qquad (34)$$

さらに H_2 代りに D_2 を用いて実験を行なっても $ArHD^+$ のみが生成し，Dの入った親イオン（ArD^+）の生成しないことから，反応(32)では交換反応の起らないことは明らかで，$[ArH_2^+]^*$ の構造はプロトンが芳香核の π 電子と弱く結合した状態と考えられる。

Cacace は tritium hydride の β decay で生成する $^3He^3H^+$ とトルエンの気相反応の生成物よりこの交換反応を研究した[31]。トルエンのトリチュウム化が主反応で，そのほかベンゼンやメタンなども少量生成する。生成物の割合およびラベルされる位置を表8，9に示す。

トリチュウムのほとんど（92～95％）は芳香核にラベルされ，しかもトルエン-d_8 の効果やラジカル捕促剤の影響が認められないことからつぎの反応機構が提案された。



トリチュウムの付加したトルエンイオンは，Aquilanti ら[30]も述べているようにエネルギー的に可能な分解過程をたどるか衝突脱活性し安定な σ-complex となり，ついでトルエンと反応してラベル化トルエンを与える。また，トルエン以外の芳香族炭化水素との反応性はつぎの

表8 気相における $^3He^3H^+$ とトルエンの反応生成物（％）

生成物	$^3H_2+C_7H_8$	$_3H_2+C_7D_8$	$^3H_2+C_7H_8+O_2$	$^3H_2+C_7D_8+O_2$
トルエン（^3H）	49±5	58±6	60±8	60±8
ベンゼン	2.7±0.5	3.6±0.5	3.8±0.5	3.6±0.5
メタン	ca. 8	ca. 10	…	ca. 6

表9 ラベルされたトルエン分子中のトリチュウム分布

分子中の位置	トリチュウム含量，％			
	$^3H_2+C_7H_8$	$^3H_2+C_7D_8$	$^3H_2+C_7H_8+O_2$	$^3H_2+C_7D_8+O_2$
α 位	2.3	2.7	1.9	2.7
オルト位	27	26	27	25
メタ位	22	24	23	23
パラ位	8.6	8.0	8.8	9.5

通りで，置換基効果は認められるが反応選択性は一般に小さい。

$C_6H_5-CF_3 : C_6H_6 : C_6H_5CH_3 = 0.45 : 1.00 : 2.10$

3.3.2　$CH_5^+, C_2H_5^+$

メタンの高圧質量スペクトルでは反応(39)，(40)により生成する CH_5^+ および$C_2H_5^+$ は全イオンのそれぞれ45，35%を占め，これらの2次イオンはメタン自身とは反応性が低いので，この系に微量(0.1%)加えられた芳香族炭化水素と選択的に反応する[23]。

$$CH_4^+ + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3 \qquad (39)$$

$$CH_3^+ + CH_4 \longrightarrow C_2H_5^+ + H_2 \qquad (40)$$

表10に示すようにプロント付加 $(MW+H)^+$ が優先的に起る。

表10　芳香族炭化水素と $CH_5^+, C_2H_5^+$ との反応

化合物				
$(MW+C_2H_5)$	0.124	0.134	0.0024	0.112
$(MW+H)^+$	0.72	0.69	0.24	0.61
MW^+	0.034	0.031	0.024	0.028
$(MW-H)^+$	…	0.028	0.057	0.125
$(MW-CH_3)^+$	…	…	0.068	0.0012
$(MW-C_2H_5)^+$	…	…	0.011	…

$$CH_5^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_7^+ + CH_4 \qquad (41)$$

$$C_2H_5^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_7^+ + C_2H_4 \qquad (42)$$

一方，$C_2H_5^+$ の付加とそれにつづく衝突脱活性により，$(MW+C_2H_5)^+$ の生成もみられる。

$$C_2H_5^+ + ArH \longrightarrow [ArH\text{-}C_2H_5^+]^* \xrightarrow{M} ArH\text{-}C_2H_5^+ \qquad (43)$$

$C_2H_5^+$ の付加には置換基の立体障害が認められ，また，アルキルベンゼンでは H_3^+ とトルエンの反応でのべたような側鎖からのH^-引き抜きにより$(MW-H)^+$が生成する。

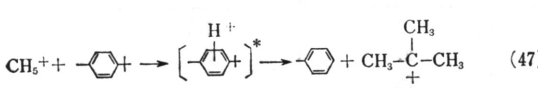
$$CH_5^+ + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2^+ + H_2 + CH_4 \qquad (44)$$

$$C_2H_5^+ + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2^+ + C_2H_6 \qquad (45)$$

$(MW-H)^+$ はベンジル水素をもたない化合物では少なく$(MW-CH_3)^+$ はクメンでとくに多い。

$$CH_5^+ + C_6H_5CH(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5^+CHCH_3 + 2CH_4 \qquad (46)$$

また，*t*-アミルベンゼン，1-メチル-4-*t*-ブチルベンゼンおよび1.4-ジ-*t*-ブチルベンゼンでは $C_5H_{11}^+$ あるいは$C_4H_9^+$が最も多く全イオンの80%を占め，$(MW+H)^+$ はほとんど生成しない。これは $(MW+H)^+$ がつぎのように分解するためと考えられる。



(47)

アルキイオンの脱離のしやすさは，3級〉2級〉1の順で液相での酸触媒反応の結果と一致する。

3.3.3　C_3H_7 と芳香族炭化水素の反応

Bone ら[33]は，タンデム型質量分析計を用いてプロパンから生成する各種のイオンと，ベンゼン反応を研究し，$C_3H_7^+$ の場合生成する $C_6H_7^+$ と $C_9H_{13}^+$ の強度がベンゼン圧に対し，それぞれ1次および2次になることよりつぎの機構を提案した。

$$C_3H_7^+ + C_6H_6 \longrightarrow [C_9H_{13}^+]^* \qquad (48)$$

$$[C_9H_{13}^+]^* \longrightarrow C_6H_7^+ + C_3H_6 \qquad (49)$$

$$\xrightarrow{C_6H_6} C_9H_{13}^+ \qquad (50)$$

一方，放射線化学の立場から同じく Bone ら[34]はプロパンの放射線分解においてベンゼンを添加物として加えると低濃度でも効果的に $C_3H_7^+$ イオンが捕促されることを認めている（$\boldsymbol{G}(-C_3H_7^+)=1.2$）。しかし，これまでアルキルベンゼンを生成物としてとり出した例はなかったが，最近直接生成物の分析よりこの反応機構が検討された[35]。

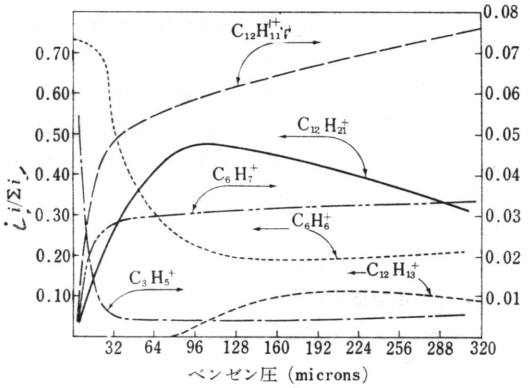
$C_3H_8-O_2$ (10%) の放射線分解をベンゼンあるいはトルエンの存在下に行なうと，クメンあるいはイソプロピルトルエンが主生成物として得られ，その$\boldsymbol{G}$値はいずれの場合も最高1.06に達し，NH_3添加で著るしい低下を示すことから$C_3H_7^+$によることは明らかである。イソプロピルトルエンの異性体分布は，オルト−44.2%；メタ−40.4%；パラ−15.4%と統計的比率（4：4：2）に近く，またベンゼンとトルエンに対する反応選択性も低い（$k_T/k_B=0.6\sim0.9$）。一方，ベンゼン-d_6 に対する同位体効果もあまり認められない（$k_H/k_D=0.91\sim1.34$）[35]。このように$C_3H_7^+$の気相での反応性には分子間および分子内反応選択性が非常に小さいと云う特徴がある。これは Brown ら[36]が液相反応で提案した「親電子性の非常に強い試薬は反応選択性が低い」と云う仮説によく一致し，$C_3H_7^+$ のような free ion は気相では対イオンや溶媒和の影響をうけることなく，強い親電子性を示すものと考えられる。最近，液相反応でも非極性溶媒を用いた Friedel-Crafts 反応で低い反応選択性が報告されている[37]。

3.3.4　芳香族炭化水素イオンの反応—2量化

ベンゼンから生成するイオンはおもに分子イオン $C_6H_6^+$ で，そのほか $C_6H_5^+, C_3H_3^+, C_5H_3^+, C_5H_4^+$ などの断片イオンも僅か生成する。ベンゼンの圧力を上げると図3に示すように$C_{12}H_{12}^+$が著るしく増加する一方，$C_6H_7^+$，$C_{12}H_{11}^+$，$C_{12}H_{13}^+$ も生成してくる[38][39]。また僅であるがベンゼン3量体イオン（$C_{18}H_{18}^+, C_{18}H_{16}^+$）も検出されている。

ベンゼン系でのおもなイオン-分子反応は，

図3　ベンゼンの高圧質量スペクトル



$$C_6H_6^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_{12}H_{12}^+ \quad (51)$$

$$C_6H_6^{+*} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_7^+ + C_6H_5. \quad (52)$$

$$C_6H_5^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_6^+ + C_6H_5. \quad (53)$$

$$\longrightarrow C_{12}H_{11}^+ \quad (54)$$

また，反応(54)で生成する$C_{12}H_{11}^+$は一部つぎのように分解することが準安定ピークの測定より確かめられた[40]。

$$C_{12}H_{11}^+ \longrightarrow C_{12}H_9^+ + H_2 \quad (55)$$

$$\longrightarrow C_{10}H_9^+ + C_2H_2 \quad (56)$$

$C_{12}H_{13}^+$は生成の次数が高く，また$C_6H_7^+$・ベンゼンと反応性が低く(図3)，さらにメタンの高圧質量スペクトルを利用して(反応(39)，(40))$C_6H_7^+$を多量に生成させても$C_{12}H_{13}^+$が増加しないこと[41]などより$C_{12}H_{13}^+$の前駆体は$C_6H_7^+$でなく反応(57)によるとされた。

$$C_{12}H_{12}^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_{12}H_{13}^+ + C_6H_5 \quad (57)$$

これらの種々のイオンとベンゼンの付加反応は，測定条件に著るしい影響をうけ，最初 Field ら[42]は試料室温度210℃で$C_{12}H_{12}^+$は非常に僅かしか生成しないことから，$C_6H_6^+$はベンゼンと反応しないと報告した。しかし，その後の研究でこの反応性が指適され Field らは再びこの反応を研究し，これらのイオン付加には著るしい温度効果のあることを認めた(表11)。これはモノマーとダイマーイオン間につぎの平衡を考えることにより説明される。

$$C_6H_6^+ + C_6H_6 \rightleftarrows (C_6H_6)_2^+ \quad (58)$$

表11　ベンゼンの高圧質量スペクトルの温度効果

m/e	イ　オ　ン	58°	132°	209°
39	$C_3H_3^+$	…	0.024	0.028
78	$C_6H_6^+$	0.020	0.03	0,65
79	$C_6H_7^+$	0.055	0.065	0.061
117	$C_6H_6 \cdot C_3H_3^+$	0.031	0.011	…
155	$C_6H_6 \cdot C_6H_5^+$	0.043	0.038	0.037
156	$C_6H_6 \cdot C_6H_6^+$	0.63	0.36	0.020

このほか，$C_3H_3^+ \cdot C_6H_6 \cdot C_3H_3^+$の間にも平衡が認められるが，温度で影響をうけない安定なイオン，$C_6H_7^+$，$C_6H_6-C_6H_5^+$も存在する。Wexler ら[44]はこのダイマーイオンの生成がベンゼン圧に3次，$C_6H_6^+$イオン濃度に1次であることよりつぎの反応機構を提唱している。

$$[C_6H_6^+]^{**} + C_6H_6 \longrightarrow [C_6H_6^+]^* + C_6H_6^* \quad (59)$$

$$[C_6H_6^+]^* + C_6H_6 \rightleftarrows [C_{12}H_{12}^+]^* \quad (60)$$

$$[C_{12}H_{12}^+]^* + C_6H_6 \longrightarrow C_{12}H_{12}^+ + C_6H_6^* \quad (61)$$

これらのイオン－分子反応による2量化ベンゼンの放射線分解で生成する2量体との関係は明らかではないが，Wexler ら[38]は$C_{12}H_{12}^+$イオンはベンゼンと反応性があまりないことから，これが電子との中和で種々の生成物を与えると考えた。

$$C_{12}H_{12}^+ + e \begin{cases} \rightarrow C_{12}H_{10}(\text{biphenyl}) + H_2 & (62) \\ \rightarrow C_{12}H_{12}(\text{biphenyl cyclohexadiene}) & (63) \\ \rightarrow [C_{12}H_{12}]^* \xrightarrow{C_6H_6} C_{12}H_{14} \ (\text{phenyl cyclohexene}) & (64) \end{cases}$$

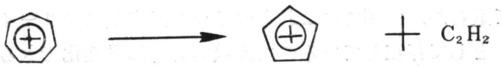
しかし，このダイマーイオンの構造は sandwitch 型であるといわれ[45][46]，どこか1点でC－C結合が生成するためにはエネルギーを要し，また解離が容易に起ることなどから，このイオンは単にπ-complex を形成しているにすぎないのであろう。これに反し$C_6H_5^+$などのカルボニゥムイオンより容易にσ-complex を生成するため温度効果も小さく，それゆえ2量体生成に対する寄与も分子イオン，$C_6H_6^+$に比べてはるかに大きいと推定される。このように質量スペクトルで観察される付加イオンのなかには，単にπ-complex でとどまっているものとσ-complex を経て放射線分解の生成物につながるものとがあることに注意を要する。

トルエンから生成するおもなイオンは$C_7H_8^+$と$C_7H_7^+$で，これらはいずれもトルエンに付加して2量体イオンを与える[38][39]。

$$C_7H_8^+ + C_7H_8 \longrightarrow [C_{14}H_{16}^+]^* \xrightarrow{M} C_{14}H_{16}^+ \quad (65)$$

$$C_7H_7^+ + C_7H_8 \longrightarrow C_{14}H_{15}^+ \quad (66)$$

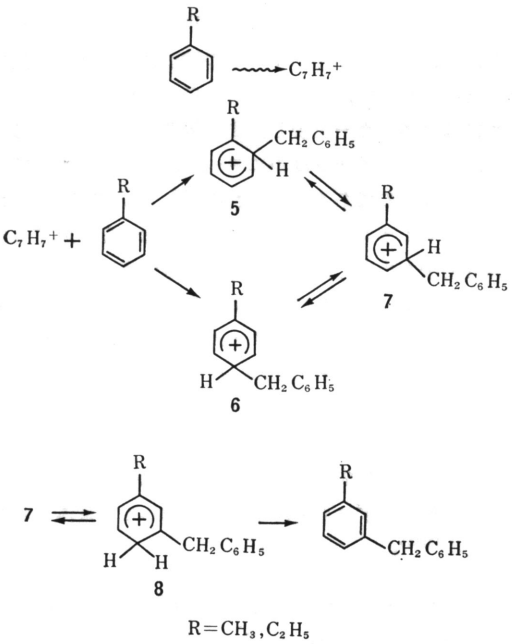
この場合もベンゼン同様に分子イオン$C_7H_8^+$の付加物は解離しやすく，衝突脱活性されなければ安定な付加イオンを与えない。$C_7H_7^+$イオンはさらに分解して$C_5H_5^+$を与えるが，この分解反応を種々の同位体を用いて研究した結果，$C_7H_7^+$は対称な7員環構造のイロピリゥムイオンであるとされた[47]。



この$C_7H_7^+$イオンはエチルベンゼンやキシレンの質量スペクトルでも顕著に生成することが認められており，最近アルキルベンゼンの気相放射線分解により$C_7H_7^+$と芳香核の反応性が検討された[48][49]。生成物は表12に示すよ

表12　アルキルベンゼンの気相放射線分解による2量体生成[48]

アルキルベンゼン（圧　mm）	2　量　体	G	G (NO 10%)
トルエン	3-メチル-ジフェニルメタン	0.34	0.34
(10.7)	2-　〃	0.05	0.05
	4-　〃	0.05	0.06
	ビベンジル	0.03	0
エチルベンゼン	3-エチル-ジフェニルメタン	0.86	0.85
(4.7)	2-　〃	0.08	0.08
	4-　〃	0.12	0.14
	ビベンジル	0.05	0
m-キシレン	3,5-ジメチル-ジフェニルメタン	0.28	0.30
(5.0)	2,4-　〃	0.18	0.15
	2,6-　〃	0.02	0.01



うにいずれの場合にもアルキルジフェニルメタンでNOの影響はうけない。

一般に液相におけるアルキルベンゼンのベンジル化（Friedel-Crafts 反応）ではオルトーパラ配向性がみられるのに，気相反応では選択的にメタ体が生成する。反応はつぎに示すようにベンゾニゥムイオン（**5**～**8**）を経て進むが，気相ではこれらのイオンが完全にフリーイオンとして存在しているので比較的容易に異性化できる。それゆえ，最終的には最も安定なベンゾニウムイオン**8**を経てメタ体を与える。このように気相では反応が“thermodynamically controllecl”になる特徴が認められる。

ここで，この反応にあずかる$C_7H_7^+$の構造は反応生成物がすべてベンジル化物であることや反応自身が親電子置換反応であることから，電荷がより局在化しているベンジル型が支持される。しかし，質量スペクトルによればトロピリウム構造をとっている$C_7H_7^+$の存在も明らかで，この点に関してはまだ結論は得られていない[50]。

3.3.5　その他のイオン－分子反応

アセチレン[51]やオレフィン[33), 52]の分子イオンとベンゼンの反応ではすべて電荷移動のみが起り，またプロパンイオンでも電荷移動が認められた。

$$C_2H_2^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_2H_2 + C_6H_6^+ \quad (68)$$

$$(C_nH_{2n})^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_nH_{2n} + C_6H_6^+ \quad (69)$$

$$n=2, 3, 4$$

CH_3^+ではつぎの反応が$k_{70}:k_{71}:k_{72}=0.46:0.29:0.25$の割合で起こる[33]。

$$CH_3^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5^+ + CH_4 \quad (70)$$

$$\longrightarrow C_6H_6^+ + CH_3 \quad (71)$$

$$\longrightarrow C_7H_7^+ + H_2 \quad (72)$$

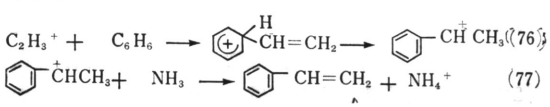
ビニルカチオンでもつぎの3種の反応が起り，

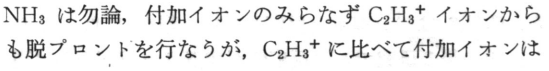
$$C_2H_3^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_7^+ + C_2H_2 \quad (73)$$

$$\longrightarrow C_8H_9^+ \quad (74)$$

$$\longrightarrow C_8H_7^+ + H_2 \quad (75)$$

付加イオン$C_8H_9^+$は試料圧とともに増加するが[33]，エタンやエチレンの放射線分解で生成する$C_2H_3^+$とベンゼンの反応では，NH_3が僅か存在するとはじめてスチレンを与える[53]。

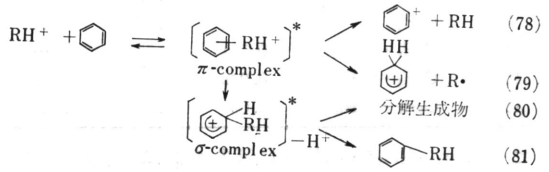




NH_3は勿論，付加イオンのみならず$C_2H_3^+$イオンからも脱プロントを行なうが，$C_2H_3^+$に比べて付加イオンはより長寿命で適当量のNH_3が存在すると反応(77)によりスチレンが生成する。アリルイオン（$C_3H_5^+$）からのアリルベンゼンについても全く類似の挙動が認められた[53]。

このほかN_2O^-ベンゼン[54)55]，N_2O^-トルエン[49]の放射線の分解によりベンゼンやトルエンとO^-イオンの反応についても研究が行なわれた。

以上のべた芳香族炭化水素と　種々のイオンとの反応はつぎのように要約することができる。



（i）　まず生成するcollision complex（π-complexと

考えられる）は両者の IP，PA（プロント親和力）より電荷移動やプロトン移動が可能なら反応(78)，(79)を行なう。

（ii） π-complex から σ-complex への移行，すなかちベンゼンい最高被占軌道から RH^+ の最低空軌道への分子内電荷移動がエネルギー的に可能ならσ-complexを生成する。これは，さらに分解過程をたどるか，衝突脱活性しPA の大きい分子にプハントを与えて中性分子となる。

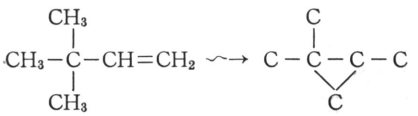
しかし，これら芳香族炭化水素の気相イオン反応は未だ研究例が少なく，反応機構の全貌が明らかにされるのは今変に残された課題といえよう。

4. 液相におけるイオン反応

液相でのイオン反応は，気相の場合とやや趣を異にする。放射線の作用で放出される電子は，周囲の分子と衝突してエネルギーを失うと，親正イオンのクーロン引力によって引きもどされた初期再結合を行なうので，フリーイオンの生成は気相のときほど大きくない。とくに炭化水素のような無極性溶媒ではクーロン引力が強く働き，中和はほとんど 10^{-10}sec の間に起り，フリーイオン生の成はシクロヘキサンでその$\boldsymbol{G}$値は 0.1 にすぎない。したがって，液相反応では，このような親正イオンの短かい反応のみが重要になってくる。

4.1 オレフィンイオンの反応

α-オレフィンの液相照射でもイオン機構で2量化の進むことは，すでに詳しく述べたので省略し[56]，ここでは骨格異性化の例をあげる。メチル側鎖を有するオレフィンを照射するとシス-トランス異性化，2重結合の水素化および隣接位置への移動などオレフィンに共通してみられる反応のほかに，メチル側鎖をもつオレフィンに特有な骨格異性化の起こることが認められた[57]。たとえば，3,3-ジメチルブテンを照射すると，つぎに示すようなシクロプロパン誘導体と骨格の転位した2種のオルフィン（混合物）を与える。

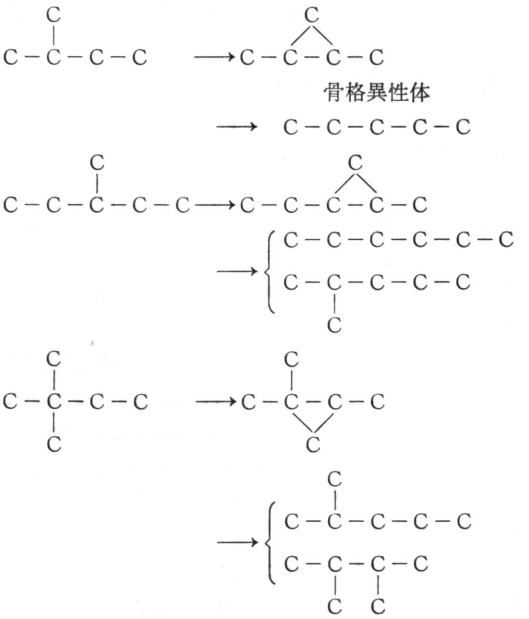


$\boldsymbol{G}$=0.23

0.12　　0.09

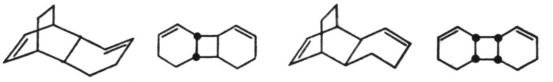
しかも，これらの$\boldsymbol{G}$値におよぼす反応温度，線量率，ラジカル捕捉剤などの効果よりラジカル機構は否定された。また，オレフィンの IP より低い IP をもつ添加物では反応が抑制されることや，ネオペンチルカルボニウムイオンが類似の異性化を行なうことより，オレフィン分子イオンからのシクロプロパン中間体を経て異性化が進むと考えられた。

オレフィンイオン　シクロプロパンイオン



4.2 ジエンの2量化

共役ジェンは，光照射により励起3重項を経て2量化する一方，熱的にも Diels-Alder 反応により2量体を与える。最近，Freeman ら[58]および Hammond ら[59]はそれぞれ独自に1.3-シクロヘキサジェン（CHD）の放射線2量化を研究し，イオン機構の含まれることを明らかにした。生成する2量体はつぎの4種で，



⑨　⑩　⑪　⑫

光や熱による2量化との対比からγ線照射でえられる2量体は常に2つのグループ，すなわち熱ダイマー（**9**：**11**=4.6：1）と光ダイマー（**10**：**11**：**12**=0.59：0.23：0.18）に分けられる。これらグループ内の比率は常に一定であるが，両者の割合は反応条件で変化する。とくに熱ダイマーはカチオン捕捉剤（2-プロパノール）で著しく減少し，また電子捕捉剤（CCl_4，m-ジニトロベンゼン）は熱ダイマーを増加させる一方，これに対応して光ダイマーの減少を伴う。これらより熱ダイマーの生成にはカチオンの寄与が大きいことは明らかで，つぎの反応機構が支持された。

$$CHD \rightsquigarrow CHD^{+} + e^{-} \quad (82)$$

$$CHD \rightsquigarrow CHD^{3} \quad (83)$$

$$CHD + e^{-}(\text{or } S^{-}) \longrightarrow CHD^{3} \quad (84)$$

$$CHD^{+} + CHD \longrightarrow (CHD)_2^{+} \quad (85)$$

$$(CHD)_2^{+} + e^{-}(\text{or } S^{-}) \longrightarrow \text{熱ダイマー} \quad (86)$$

$$CHD^{3} + CHD \longrightarrow \text{光ダイマー} \quad (87)$$

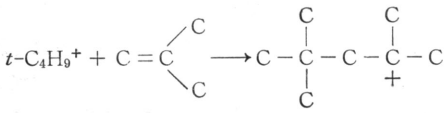
$$e^{-} + S \longrightarrow S^{-} \quad (88)$$

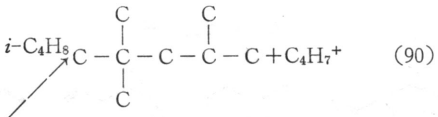
4.3 t-$C_4H_9^+$ イオンとイソブテンの反応

液相でのイオン分子反応の研究には常に励起種やラジカルが関与し，反応機構の解析は複雑になる。Schlang および Sparapany ら[60] は，これらの複雑さを除くため炭化水素の気相照射で生成するカチオンを電場によりゆるく加速して，液体あるいは solid matrix に inject してイオン反応を行なわせる新しい試みをイソブチレンのカチオン重合について行なった。Vistvantan, Kevan は同じ方法を用いて t-$C_4H_9^+$ とイソブテンの反応を研究した。クリプトン共鳴線（10.0 eV，10.6 eV）を用いてイソブチレン(IP 9.4 eV)を照射し，生成するイオン C_4H^{8+} を液相 i-C_4H_8（−128℃）に inject する。このイオンは液面に達するまでに反応(89)で t-$C_4H_9^+$ に変化したのち i-C_4H_8 と反応する。

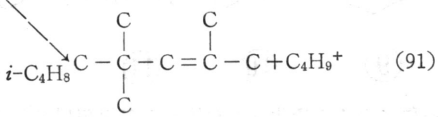
$$C_4H_8^{+} + i\text{-}C_4H_8 \longrightarrow t\text{-}C_4H_9^{+} + C_4H_7\cdot \quad (89)$$

i-C_4H_8 の 2 重結合の末端を攻撃すると 2.2.4－トリメチルペンタンと2.4.4－トリメチルペンテン－2 を 1：10の割合で



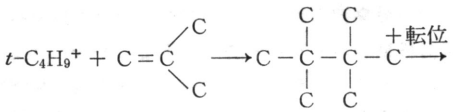


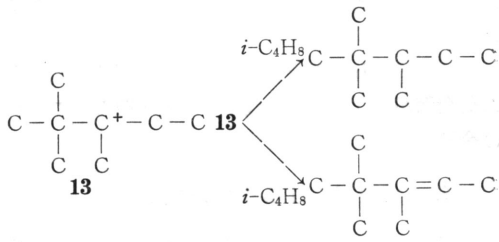
(90)



(91)

与える。興味あることには t-$C_4H_9^+$ は i-C_4H_8 の 3 級炭素をも攻撃し，つぎのような生成物を与えることで，1 級および 3 級炭の攻撃割合はほぼ等しく，反応の選択性は全く認められない。





$$+C_4H^{L+} \quad (92)$$

$$+C^4H_9^{+} \quad (93)$$

この原因は，気相で生成する t-$C_4H_9^+$ が過剰のエネルギーを有するためで，アルゴンを加えて衝突による脱活性を試みたり，気相の i-C_4H_8 圧を十分低くたもち(0.04 torr)，反応（89）が液相で起こるようにすると反応選択性は著しく高められる[62]。

4.4 H_2 移動

気相反応ですでに詳しく述べた H_2 移動は液相でも起こる。Ausloos ら[36)64] は 2－メチルブタンおよび 3－メチルペンタンと種々のオレフィンあるいはシクロプロパンの系でこの反応(94)を研究し，表13に示す結果をえている。

$$RH_2^{+} + C_nH_{2n} \longrightarrow R^{+} + C_nH_{2n+2} \quad (94)$$

相対速度と反応熱との間に関連はみられないが，2－チルブタンの IP(10.32 eV)に近い IP をもつオレフィンほど速度がはやく，反応の遷移状態において共鳴的電荷移動が H_2 移動を容容易にしていることがうかがえる。また気相反応の結果とも異なっているが，これは気相では競争的にH移動の起こるためであろう。シクロペンタン－オレフィンの系でも同様の傾向が認められた[65]。

表13　2－メチルブタンイオンからの H_2 移動

C_nH_{2n}	IP (eV)	相対反応速度 液相 (195°K)	相対反応速度 気相 (300°K, 750torr)	△H (気相)
C_2D_2	11.41	0.77	0.17	−41.03
C_2D_4	10.51	1.4		−32.65
$(CD_2)_3$	10.06	2.4	0.19	−37.50
$CD_2{=}CDCD_3$	9.73	1.0	1.00	−29.62
$CD_2{=}CDCD_2CD_3$	9.58	0.9		−30.03
$CD_3CD{=}CDCD_3$	9.13	<0.1	<0.1	−28.39

4.5 その他の反応

アセトン-2-^{14}Cと2-プロパノール混合物のγ線照射で2-プロパノール-^{14}Cが最高G値6.9で生成する。これはアセトンの電子親和力が大きいことからつぎの中和反応によるとされた[66]。

$$CH_3COCH_3^- + (CH_3)_2CHOH^+ \longrightarrow [2(CH_3)_2\dot{C}\text{-}OH] \longrightarrow CH_3COCH_3 + (CH_3)_2CHOH \quad (95)$$

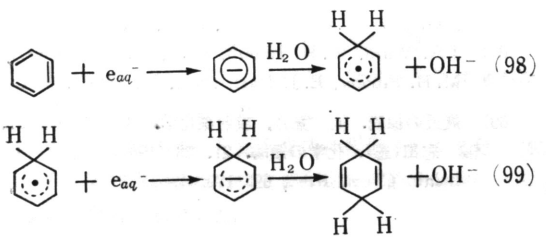
また，Hamill ら[67]は炭化水素-アルコール系の照射でカルボニウムイオン中間体を経る生成物を報告している。たとえば，ベンゼン-メタノール系でのアニソール，シクロヘキサン-エタノール でのシクロヘキシルエチルエーテル，ネオペンタン-エタノール系でのt-ブチルエチルエーテルなどの例がある。

水の放射線分解で生成する水和電子とベンゼンとの反応も研究され[68]，同時に生成するH，OHなどの活性種の反応を抑えるため，pH 13，水素圧100 atomの条件が用いられた。

$$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H \quad (96)$$

$$H + OH^- \longrightarrow e_{aq}^- + H_2O \quad (97)$$

反応(96)，(97)によりHやOHはe_{aq}^-に変えられ，これとベンゼンの反応が優先的に起こる。生成物は1.4-シクロヘキサジェン，シクロヘキセン，シクロヘキサンなどで反応はつぎのように進む。



1.4-シクロヘキサジェンはさらに還元されたシクロヘキセン，シクロヘキサンを与える。このように水和電子はアルカリ溶液において反応選択性をもった還元試薬として興味深い。

5. おわりに

放射線化学反応の初期過程を解明するためイオン種の挙動を詳しく追求していくとその反応性が問題となり，2次イオン，3次イオンを経て反応生成物へと研究が進展してくる。そして，これらのイオン種の反応性に関する知識が蓄積されてくると，そこには放射線化学をはなれた新しいイオン種に関する化学の分野が築かれるであろう。これまでのイオン反応の研究は，おもに液相で触媒を用いて行なわれてきたが，放射線ではフリーのイオンを気，液，固相いずれの条件でも生成させることができ，またラジカルイオンや溶媒和電子など特殊イオン反応の研究も可能である。

最近，この方面の研究は著しい発展を示している。低温剛体法やパルプ放射線分解法による研究成果も大きいが，紙面での都合で割愛せざるを得なかった[69]。ここではおもに気相での有期イオンの反応を紹介した。

文　献

1) (a). 九里，放射線化学，**2**，2 (1966)，(b) 志田．放射線化学（化学増刊）**24**，33(1966)，化学同人，(c) 杉浦，同，**24**，51 (1966)，(d) 志田，化学と工業．**22**，122 (1969)，(e) H. Futrell, T. O. Tiernan, *Fundamental Processes in Radiation Chemistry*, P. Ausloos, Ed., John Wiley and Sons, Inc-, New York, 1968, p. 171.
2) F.H. Field, F.W. Lampe, *J.Am. Chem. Soc.*, **80**, 5587 (1958).
3) P. Ausloos, S. Lias, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3163 (1962).
4) R. P. Borkowski, P. Ausloos, *ibid.*, **38**, 36(1963), **40**, 1128 (1964).
5) S. G. Lias, P. Ausoos, *ibid.*, **37**, 877 (1962).
6) P. Ausloos, S. G. Lias, A. A. Scala, *Aduances in Chemistry Series*, **58**, 264 (1966).
7) R. D. Doepker, S. G. Lias, P. Ausloos, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4340 (1967).
8) R. D. Doepker, P. Ausloos. *ibid.*, **44**, 1951 (1966).
9) L.W. Sieck, S.K. Searles. P. Ausloos, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7627 (1969).
10) L. W. Sieck, S. K. Searles, *ibid.*, **92**, 2937 (1970).
11) S. G. Lias, P. Ausloos, *ibid.*, **92**, 1840 (1970).
12) P. Auslools, S. G. Lias, *J. Chem. Phys.*, **43**, 127 (1965).
13) R. D. Doepker, P. Ausloos, *ibid.*, **42**, 3746(1965).
14) R. Gorden, Jr., R. Doepker, P. Ausloos, *ibid.*, **44**, 3733 (1966)
15) F. P. Abramson, J. H. Futrell, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1233 (1967).
16) F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1523 (1961).
17) T. O. Tiernan, J. H. Futrell, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3080 (1968).
18) G. G. Meisels, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3237 (1965).
19) R. Gorden, Jr., P. Ausloos, *ibid.*, **47**, 1799 (1967).
20) F. P. Abramson, J. H. Futrell, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1944 (1968).
21) L. W. Sieck, J. H. Futrell, *J. Chem. Phys.*, **45**, 560 (1966).
22) I. Koyano. I. Omura, I. Tanaka, *ibid.*, **44**, 3850 (1966).
23) R. Gordon, R. Doepker, P. Ausloos, *ibid.*, **44**, 3733 (1966).
24) F.P. Abramson, J.H. Futrell, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1826 (1968).
25) V. Aquilanti, A. Galli, A. Girardini-Guidoni, G. G. Volpi, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 926 (1967).
26) I. Koyano, *J. Chem. Phys.*, **45**, 706 (1966).

27) J. Herman, K. Herman, P. Ausloos, **52**, 28 (1970).
28) J. M. S. Henis, *ibid.*, **52**, 282 (1970).
29) J. M. S. Henis, *ibid.*, **52**, 292 (1970).
30) V. Aquilanti, A. Giardini Guidoni, G. G. Volpi, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 3282 (1968).
31) F. Cacace, S. Caronna, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6848 (1967).
32) M.S.B. Munson, F.H. Field, *ibid.*, **89**, 1047(1967).
33) L. I. Bone, J. H. Futrell, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4366 (1967).
34) L. I. Bone, L. W. Sieck, J. H. Futrell, *ibid.*, **44**, 3667 (1966).
35) 高椋，伊勢田，桜井（投稿中）
36) L. M. Stock, H. C' Brown, *Advan. Phys. Org. Chem.*, **1**. 45 (1963).
37) R. Nakane, O. Kurihara, A. Natsubori, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4528 (1969).
38) S. Wexler, R. P. Clow, *ibid.*, **90**, 3940 (1968).
39) A. Giardini-Guidoni, F. Zocchi, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2342 (1968).
40) C. Lifshitz, B.G. Reuben, *J. Chem. Phys.*, **50**, 951 (1969).
41) S. Wexler, L. G. Pobo, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7233 (1969).
42) F. H. Field, P. Hamlet, W. L. Libby, *ibid.*, **89**, 6035 (1967).
43) F. H. Field, P. Hamlet, W. F. Libby, *ibid.*, **91**, 2839 (1969).
44) S. Wexler, L. G. Pobo, *J. Phys. Chem.*, **74**, 257 (1970).
45) B. Badger, B. Brocklehust, *Nature*, **219**, 263(1968).
46) O. Edlund, P O. Kinell, A. Lund, A. Shimitzu, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3679 (1967).
47) H.M. Grubb, S. Meyerson, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, F. W. McLafferty, Ed., Aeademic Press, New York, 1963, p. 453.
48) Y. Yamamoto, S. Takamuku, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7192 (1969).
49) 山本，高椋，桜井. *J. Phys. Chem.*,（印刷中）
50) 中村，高椋，桜井（投稿中）
51) P. S. Rudolph, C. E. Melton, *J. Chem. Phys.*, **32**. 586 (1960).
52) G. G. Meisels, *ibid.* **42**, 3239 (1965).
53) 長岡，高椋，桜井（未発表）
54) R. R. Hentz, S. J. Rzad, *J. Phey. Chem.*, **72**, 1027 (1968).
55) S. J. Rzad, J. M. Warman, *ibid.*, **72**, 3013 (1968).
56) 桜井，高椋，有機合成化学協会誌，**24**, 1213 (1966)；新しい合成プロセス，有機合成化学協会編，1970, p.112.
57) C. D. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3445 (1967),
58) R. Schutte, G. R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*. **91**, 3715 (1969).
56) T. L. Penner, D. G. Whitten, G.S. Hammond, *ibid.*, **92**, 2861 (1970).
60) J. J. Sparapany, *ibid.*, **88**, 1375 (1966).
61) N.S. Viswanathan, L. Kevan, *ibid.*, **89**, 2482(1967).
62) N.S. Viswanathan, L. Kevan, *ibid.*, **90**, 1375(1968).
63) P. Ausloos, A. A. Scala, S. G. Lias, *ibid.*, **88**, 1583 (1966),
64) A.A. Scala, S.G. Lias, P. Ausloos, *ibid.*, **88**, 570 (1966).
65) P. Ausloos, A.A. Scala, S. G. Lias, *ibid.*, **89**, 3677 (1967).
66) J. G. Burr, F. C Goodspeed, *ibid.*, **91**, 7671(1969).
67) J.A. Ward, W. H. Hamill, *ibid.*, **89**, 5116 (1967).
68) M. H. Studier, E. J. Hart, *ibid.*, **91**, 4068 (1969).
69) 最近の綜説. (a) 荒井，放射線化学. **4**, 230 (1969), (b) 志田(忠)，化学の領域. **21**, 23 (1967)；(c) D. J. Whelan, *Chem. Rev.*, **69**, 179 (1969)

〔展　望〕

最近の放射線工業利用の進歩

武久　正昭*　団野　皓文*

放射線の工業利用は，基礎研究にみられる放射線反応の本質に対するアプローチ，または，一昔前にいわれた工業プロセスの革命的変化などのはなばなしさはないが，ここ数年着実に工業界に滲透しつつある。これは，開発研究が企業で実施されるため，その成果が表面に現われにくいこと，さらに放射線プロセスを利用して製造された製品にしても，ことさら放射線利用によることをうたわなくなったためで，反面，放射線利用が工業界へ定着しつつあることを意味しよう。その方向は，放射線を用いて全く新しいプロセスまたは製品を開発するというより，品質の改良をはかるなど現在の高分子工業での進歩の傾向と類似しているとみられる。これは，とりもなおさず放射線の利用が高分子工業の分野に多く依存していることを示している。さらに，具体的には高分子工業が既存モノマーの共重合，グラフト，ブレンドなどの手段により各用途に適した物性，品質を有するな材料の供給を当面の目的としているので，放射線照射は有力な一手段となりうるからである。

ここでは1968年から現在までに報告された文献，特許から工業利用，あるいは工業利用の可能性を有する反応などを含めて展望した。

(1) 架　橋

ポリエチレン（ＰＥ）など数種のポリマーに対する放射線架橋は以前から工業的に実施され，ＰＥの耐熱性，印刷性の向上，熱収縮性を目的とした製品，または発泡ＰＥの製造工程で溶融粘度調整用に照射が利用されていることはよく知られている。架橋効率はＰＥの分子量，結晶化度に大きく依存することが放射線[1]，または過酸化物を使用した化学架橋[2]で明らかにされている。架橋効率の向上に関して塩化ビニル（ＰＶＣ）に有機または無機塩素化合物を添加して電子線照射する方法[3]，ニトリルゴムを加えて効率向上，架橋度の調整を達成したもの[4]がある。ここで架橋度の調整は２次加工を必要とする成型品材料に対しては必要な手段である。また，反応性の異なる２種類の添加剤，たとえばジアリルフタレートとエポキシ樹脂の混合物をＰＶＣに添加して電子線照射し，連効性の添加剤で一次架橋後，成型加工さらに照射して架橋を完成させる手段[5]もある。また，ヘキサヒドロ１，３，５-トリアクリル-S-トリアジンとこれの溶剤をＰＶＣに添加して照射，共架橋することにより成型性を有する架橋物が得られるといわれる[6]。多官能性モノマー添加による架橋促進効果はポリオレフィンについても知られている[7]。

架橋の効率に結晶化度など分子の動きやすさが影響する例として，通常架橋困難なポリビニルアルコール～オレフィン共重合体でもエチレングロルヒドリン水溶液で膨潤させた状態で照射すると架橋できる[8]。ＰＥ以外にポリアミド樹脂も照射後発泡助剤を添加して不活性ガスの加圧下に加熱溶融して発泡体を製造できる[9]。直接重合により発泡体を製造する方法として，アクリルアミドなど水溶性モノマーの水溶液を攪拌，または気体吹込みにより泡立てた状態で放射線照射により重合し，得られた多孔性ゲルを乾燥する製造法もある[10]。泡立てた溶液では熱伝達も悪く，開始剤使用による方法では均一な製品が得られないので放射線法が適当である。

ポリプロピレン（ＰＰ）の紫外線照射による架橋では，光の吸収に対して残留灰分が重要な役割をはたすことが認められ[11]，紫外線と放射線の相異を示している。セルローズは照射により主として分子切断がおこるが，照射セルローズの水分吸収量が減少するのは分子間架橋によるとされる[12]。ポリスチレン（PSt）の放射線照射による分子量（$\overline{M}_n$，$\overline{M}_w$）の変化から分子末端での反応が推定されている[13]。また，PSt の照射により生ずるラジカル，照射直後および貯蔵後の架橋，添加物の影響も詳細にしらべられている[14]。最近高崎研から架橋促進剤として一連の三重結合を有する化合物を用いたメチルメタアクリレート（MMA）[15]，ＰＥ[16]の架橋効率増加が報告され，またＶＣ，MMAなどモノマーを含浸したポリマーを照射することにより能率よく架橋することが示された[17]。放射線架橋により生産されている熱収縮性ポリマーは，ＰＶＣ，ポリオレフィン，ポリエステル，ポリフッ化ビニリデン，PTFE，FEP，ポリネオプレン，ブ

* 日本原子力研究所高崎研究所

チルラバー，フロロエラストマー，フロロシリコンエラストマーなど多岐にわたっている。

(2) キュアリング[18]

放射線照射により塗膜の硬化を行なう“放射線キュアリング”は近年企業化の機運が著しく，本法に適した塗料のみならず，低エネルギー加速器を含めた関連分野での進歩が著しい。塗料の乾燥は従来溶剤の蒸発，酸化，重合などの組み合わせによるものが多く，加熱または長時間の放置が必要で能率の悪い工程であった。これに対し放射線キュアリングは一般に不飽和ポリエステル，ビニルモノマー混合物よりなる塗料を電子線照射により，0.1〜10秒程度の短時間で硬化できるといわれる。優れた生産性に加えて加熱しないため，熱に弱い物質に適用できることや，溶剤不要のため，公害問題がないなどの長所が注目される。化学的問題としては，空気中で完全に硬化する塗料の開発が要望される。また乾燥皮膜の良好な性質，さらに従来法より価格が安価になることが期待される。現在の塗料は性能が必ずしも十分でなく，米国 Boise Cascade 社，Dow 社では不活性ガス中で電子線照射を行なっている。不飽和ポリエステルより寸法安定性，耐水性，耐候性の優れたフタール酸ジアリルプレポリマーに同モノマー[19]，酢酸ビニルモノマー[20]を添加した塗料の電子線またはγ線による硬化実験などが行なわれている。米国 Ford Moter 社の出願になる一連の日本特許が最近公告されたが[21~24]，いずれの特許も1000以上の分子量を有し，分子量1000あたり0.5〜3コの不飽和結合を有するウレタン変成物などを150〜400Kevの電子線で照射することにより，キュアリングを行なう点を請求している。キュアリングに関しては，発表報告数などから推定される以上に各国で開発研究，実用化試験が進められている点留意すべきである。[25]

(3) ウッドプラスチック複合体 (WPC)[34]

木材に重合性モノマーを含浸させ，木材中で重合あるいはグラフト重合して木材の持つ長所を生かしながら強度，耐水性，耐薬品性，耐燃性など必要な性質の向上を図ったものである。前述の放射線キュアリングとともに工業化の拡大が期待されている。現在，量的に期待されている用途は建材，特に床面材であり，米国ではすでに年産$10^7 ft^2$以上に達している。WPC は古く1950年代から研究が行なわれていたにもかかわらず，(1)木材およびモノマーの選択，(2)モノマー含浸技術，(3)照射技術などの蓄積が不十分なため，最近まで広い実用化がおくれていた。

天然物である木材の種類は，反応，製品の品質の両者にかなりの影響をもち，低質材を WPC として改良しようとするのは必ずしも好ましくないようである。むしろ木材としても十分良質のものを使用して，さらに高級化した材質として使用するのが適当であろう。これは木材はセルローズを主体とするため照射により強度低下が起こること，リグニンなど他の構成要素が重合反応を阻害するなど，木材自体の品質が WPC の品質に直接影響するためである。木材中に存在する抽出可能なホモポリマーと残留ポリマー量およびその状態[26]，原材料の地域性が大きいため台湾における竹材に対するVC，VAC の組み合せ[27,28]，インド産の木材，バガス，ジュートなどに対するスチレン，またはこれに小量のポリエステルを添加した組み合わせ[29]，オーストリア産木材とMMA の組み合わせ[30]，英国の現状[31]などの報告がある。

このようにモノマーとしては，MMA を初めとして各種ビニル化合物が用いられているが，いずれの場合も木材を真空下に数十分保って脱気後，モノマー注入，さらに加圧により木材内部まで十分に含浸させ，その後，大気圧にもどしてアルミホイルまたは高分子フィルムで表面を包んで照射する方法が採用されているようである。この含浸の程度により木材内部まで均一に，あるいは表面のみ WPC 化することが可能である。放射線法による重合速度の調整のしやすさは品質に対しても開始剤法に対して利点となる。耐燃性モノマーの使用のほか，含浸時に有機りん化合物など耐燃性物質を併用することにより耐燃性 WPC の製造も可能である[32]。

WPC と同様の思想にもとづくコンクリートポリマー複合体はBNLで行なわれている。製造プロセスは WPC と同様であり，この場合も機械的強度の増加が著しい。MMA を6％含浸重合させたものについて圧縮，抗張力とも約3倍に増加する。コンクリートにスチレンを導入したものでは耐寒性，耐酸性の向上が著しい[33]。

(4) 重　　合

放射線重合は古くから工業化が想定されていた反応であるが未だに実現していない。一つは放射線重合でのみ製造可能なポリマーが得られにくい点であり，他方，放射線プロセスを実現するのに必要な初期投資，生産価格などの面で企業家がためらうためである。工業化にあたって必要な関連技術の発展が不十分であるが，現在，技術の蓄積は着実に進んでおり，近い将来大きな障害とはならないと思われる。古くからいわれているように，放射線重合法ではいかなる条件下でも開始種の生成がほぼ一定で進行するので，特殊条件下で特徴ある物性を有するポリマーの製造を実現することが期待される。

エチレンの放射線重合は，米国ではすでに BNL の手

をはなれて久しく，民間企業3社でパイロット装置の運転が行なわれている。いずれもBNLの研究を基礎としているので高温，高圧法であることは確実である。すでに1年以上運転した結果ではかなり有望であり，将来高圧ポリエチレンのプラント建設時に考慮する価値があると伝えられる。低温法で特異な物性を有するＰＥ製造をねらっている高崎研では，プロセス上の問題から第3級ブタノール〜水混合物を反応媒体として，常温近傍で重合を行なっており，10ℓ規模のパイロット装置の運転結果[35,36]にもとづき，現在50ℓ規模のパイロット装置の運転によって反応解析ならびに製品評価を行なっている。低温法重合に関する基礎実験結果は，共重合関係を含めて多数報告されている[37~48]。このほか重合促進剤としてアンモニア存在下での重合[49]，紫外線照射による重合[50]がある。このプロセスで製造されるＰＥは微粉末で比表面積が大きく，市販品にない種類であるが物性関係の報告はここでは省略する。

固相重合では，トリオキサンの開環重合によるポリオキシメチレンの製造が，電子線前照射法によってパイロット装置規模で実施され，実験結果は生成ポリマーの物性を含めて報告されている[51~55]。ポリキシメチレン製造に対する放射線の利用として，低重合ポリオキシメチレン（パラホルムアルデヒド）を放射線照射により変性し，さらに，これを熱分解して得たホルムアルデヒドを重合することによりホルムアルデヒドの生成を除き，かつ十分高分子量のポリマーが得られるといわれる[56]。このほか，トリオキサンのγ線固相重合によるポリマーの分子量分布[57]，前照射によりトリオキサンに生成する活性種[58]，類似なものとしてアセトアルデヒドの低温固相重合におよぼす磁場の影響[59]などが報告されている。

ふっ素系モノマーの重合または共重合は各所で興味がもたれた。これは製品が高価で小量生産であり，また重合反応は，発熱が大きく制御しにくいなど放射線を利用するのに適していると考えられるためである。放射線を利用する場合にも，エマルジョンまたはふっ素系低級炭化水素を媒体として重合するのが一般である。四ふっ化エチレンのクロルジフルオルメタン中での低温溶液重合では速度論が[60]，各種媒体に対する連鎖移動の容易さが[61]，予備重合法による熱安定性の向上が[62]報告されている。四ふっ化エチレンと3,3,3-トリフロロプロピレンの共重合を高圧下で行なうと高いG値で共重合体が得られ[63]，四ふっ化エチレンとエチレンの共重合を低温でふっ素系炭化水素媒体で行なうと収率よく共重合体が得られる[64]。この場合媒体は重合に対し促進効果を示す[65,66]。

放射線照射によりエマルジョン重合を行なうと製品であるラテックスの性質向上，ポリマー物性変化が期待される。スチレンのエマルジョン重合のパイロット装置規模での反応条件の影響[67]，VAcとStの放射線エマルジョン重合と触媒法との比較[68]，パイロット装置でのVAc[69]とVC[70]のエマルジョン重合試験の結果が報告されている。また，種々の添加物を含んだブタジェンのエマルジョン重合でポリマーの構造変化が試験された[71]。

エチレンイミン〜一酸化炭素〜エチレン[72]およびN-アセチルエチレンイミンと他の2成分[73]から放射線照射により生成する三元共重合体は，ポリアミドの直接製造法として興味がある。

放射線照射で進行するイオン重合が，高度に乾燥したスチレンについてパイロット規模で試験された[74]。モノマーの乾燥はモレキュラーシーブ中をモノマーを循環することにより達成しているが，これは本プロセスが将来必要なら工業化も技術的に可能であることを示すものである。このような放射線照射によるスチレンのカチオン重合の機構[75]，N_2Oのような電子補促剤を用いて放出された電子の役割をしらべた報告もある[76]。

その他，ポリオキシメチレン製造にさいし，酸無水物を共重合して末端安定化プロセスを省略できるように熱安定性の向上をはかり[77]，アクリル酸，メタアクリル酸ならびにこれらのエステルを放射線重合するにあたり，酸アミドなどを混合した後，低温で重合させ必要な形状の重合体を製造する方法[78,79]，イソプレンの重合にあたり，硝酸銀錯体の形で重合することにより重合速度を増大[80]するなどが知られている。また，ゴム状弾性体製造法としてアクリル酸などに相溶性があり，高沸点でかつ重合性のない有機液体を混合し，照射により網目構造を有する重合体を作ることにより有機液体を内包させる方法[81]は興味がある。

(5) グラフト重合

グラフト重合による繊維またはプラスチックスの改質の分野で現在大規模に工業化されているのは，Deering-Milliken社の木綿に対するn-メチロールアクリルアミドのグラフトである。プロセスは綿布を連続的にモノマー中に浸し，乾燥後電子線照射によりグラフトすと方法を採用している[82]。

セルローズ繊維に対するグラフト重合は，このほかポリノジックレーヨン〜スチレンの組み合わせが電子線による前照射を行なった後，スチレンエマルジョンに浸す方法でパイロット装置による試験を完了している。グラフト重合の問題点の一つであるホモポリマー抑制技術をはじめ多くの技術的成果が得られているが[83,84]現在企業化の動きはない。沪紙に対するアクリロニトリルなど数種のモノマーのグラフトおよび製品物性[85]，木綿にエチ

ルアクリレートをグラフトするに際し，媒体に水～アルコールの混合物を使用し媒体組成と速度の関係[86]が報告されている。

セルロース系以外の高級繊維でもポリエステル繊維に対するアクリル酸のグラフト[87,88]，ポリアミドに低級有機脂肪酸存在下でビニル化合物をグラフトさせる[89]，など吸湿性，染色性，Wash & Wear 性の改良を目的とした研究が多い。

プラスチックスとして使用されるポリマー，特に大量消費されている PE，PVC に対するグラフトは多くの研究がなされたが，工業化に際しては，既存の各種ポリマー，コポリマーまたはブレンド物と物性，価格の面で競合する必要があり，その成否は今後の問題である。今後は生成グラフトポリマーの物性，特に大量サンプルによる実用物性の測定が必要である。

PE に対するグラフトはスチレンについて PE 内部に生成する PSt ホモポリマーの問題[90]，MMA をグラフトする場合の活性種の ESR による追求[91]，また，スチレンについてグラフト率とガス透過性の関係[92]が報告されている。この種のグラフト重合は現在高崎研で小規模パイロット装置を用いて開発が進行中である。

PVC の改質を目的として気相ブタジエンを γ 線同時照射によりグラフトするプロセスは，高崎研でパイロット装置の運転が進行中である。また同じ系の速度論的研究が報告[93]されている。そのほかポリビニルアルコール～オレフィンの同時照射グラフトによる耐衝撃性樹脂の製造[94,95]，単にグラフトのみで性質の改善をはからず，相溶性の悪いポリマーのブレンドをするに当って，たとえば小量の St-ブタジエンをグラフトした PVC と St-ブタジエン共重合体をブレンドして耐衝撃性を向上させるなどの応用もある[96]。さらに，PVC にビニル化合物をグラフトするにさいし，照射，重合を2段階に分けてグラフト率の増加を達成する方法[97]，グラフト重合を利用した接着剤の製造[98]，ポリオキシメチレンにエポキシ基を有するビニル化合物をグラフトして染色性の向上をはかる[99]，コンタクトレンズ表面に親水性モノマーをグラフトして濡れ特性を改良する[100]方法など特許面では多岐にわたっている。

(6) 有機合成

Dow. Chem. のエチルブロマイドの工業化は有名であるが，その他についてはパイロット装置の段階にとどまっているようである。現在の段階では連鎖で進行する反応の中で応用価値のあるものを見出すのが必要であろう。

一般に塩素化反応，または含ハロゲン有機物を一成分とする反応は，収率の点で優れているため研究も多い。ただし工業化の場合は開始剤，光など他の手段と競合する必要があり，また反応生成物も高分子の場合と異なり物性面での特徴というような Sales Point がない点に留意しなければならない。

塩素化反応では，高崎研で1.2-ジクロルエタンの塩素化を回分法および流通法の小型パイロット装置を用いて行ない，反応率と生成物分布が両者の結果を比較して報告されている[101]。トルエンを電子線照射により80～150℃で塩素化すると側鎖置換が進行し，ベンジルクロライド～ベンゾトリクロライドが G 値10^4～10^6 で得られる[102]。この反応を流通法で行なうにあたり，ストロンチウムシリケートの直径100ミクロン程度のビーズを線源として液系流動層で反応する場合の種々の工学計算もなされている[103]。

このような直接塩素化のほか，塩素含有オレフィンの縮合反応による含塩素化合物の製法として，テトラクロルエチレンとアルカンからアルキルトリクロルエチレンの合成[104]，トリクロルエチレンとシクロヘキサンからシクロヘキシルジクロルエチレンの合成[105]，ヘキサクロルエタンとシクロヘキサンからクロルシクロヘキサンの合成[106]，ジクロル，トリクロル，テトラクロルエチレンとシクロヘキサンからシクロヘキシルクロルエチレンの合成[107]などが報告されている。

脂環式アルコールと塩素化エチレンの付加反応による1-置換含塩素アルキル脂環式アルコールの合成[108]，鎖状エーテルとテトラクロルエチレンの付加による含塩素エーテルの合成[109]もある。1：1の付加反応以外に，一連の低重合体が生成するテロメリゼーションではトリフロロクロルエチレンと2-プロパノール[110]，マレイン酸と2-プロパノール[111]などが報告された。

炭化水素のスルホン酸化はESSOがパイロット試験で開発を終了したが，Hoechst でのパイロット装置の運転結果が発表された。かなり大量の水存在下で反応を行なっている[112]。同じく n-パラフィンのスルホン酸化反応に対する塩素化メタン，無水酢酸など添加物の効果も報告されている[113]。

その他アルコールの放射線分解によるグリコールの製造に対する N_2O 添加効果[114]，塩素化炭化水素を添加したシクロヘキサノンから二量化縮合物の製造[115]，シクロヘキサンの水相酸化[116]などが散見される。

(7) 無機物に対する照射効果

小規模ではないが実用化されているものに水晶，ガラスなどに γ 線，または電子線を照射して着色し商品価値を高めることが行なわれている。固体触媒を照射して活

性向上をはかることは，最近ではわずかにシリカアルミナ触媒に対する効果が報告されるのみである。クメンの分解反応で活性増加が認められているが，原因として格子欠陥，特にFセンターを考えている[117,118]。

(8) 関連技術

有望な反応，プロセスの発見と同様に放射線化学に関連した技術レベルの向上が工業化を達成するのに必要である。たとえば，基本的には線量測定についても工業利用を念頭において各種線量計の特徴，精度などを知る必要があり[119]，また工業化に際し，要求される流通系での線量率測定では線量率分布と滞留時間分布が問題になり[120]，特に電子線に対しては多重層[121]，複雑な型状の物体中の線量率分布[122]など問題が多い。電子線に対してエタノール〜クロルベンゼン系の線量計が報告されている[123]。

放射線化学用反応器の設計に関しては光化学を対象とした計算であるが円筒状[124]，楕円筒状[125]，反応器内の強度分布，すなわち開始反応に場所的分布がある場合の拡散[126]，管式反応器による非連鎖反応[127]などの取り扱いがある。

線量率分布がある場合，連鎖反応ではかきまぜの影響があり，かつ混合により効率の向上が期待される。このような系についての計算と実験が示されている[128]。

(9) 線　　原

放射線源の中でRIに関する限り現在でも主力をなすのは ^{60}Co であり，供給能力から判断して当分その地位は安定と考えられる。^{60}Co 供給国としては米（ORNL, CE, NPI），加，ソ連，仏，英，オーストラリアなどがあるが，数十万 Ci 以上の大量購入の場合はわが国の実績では米，加などに限られているように感じられる。

^{137}Cs および ^{90}Sr 線源は未だ広く使われるに至ってないが，ストロンチウムシリケートの微小ビーズなどは反応相に混合して使用するなど将来がたのしみな線源であろう[129]。同様に反応系中に混合して使用する線源として ^{85}Kr も提案されている[130]。

加速器ではキュアリングなどを対象とする低エネルギー大電流加速器の進歩が著じるしく，開発途上のものを含めてスキャンニングを必要としない線型フィラメント型が注目される。

原子炉の化学工業への利用は，まず電力とプロセス蒸気の供給という形でDowおよびBASFで開始された。他方，放射線源としての利用はBNLではオゾンの製造を，原研では低温で炭化水素とアンモニアの反応を研究していたが，最近BNLでは実験を中断し，装置を解体した。

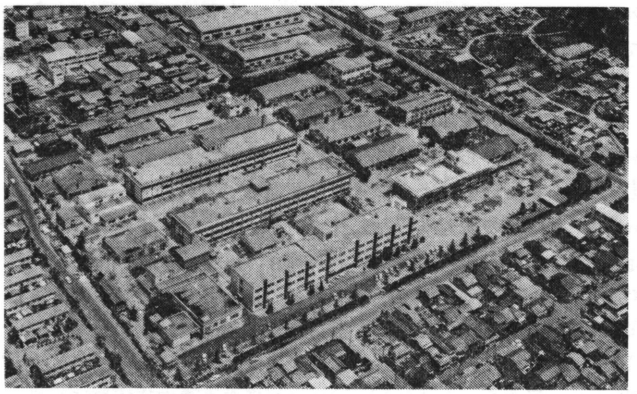
引　用　文　献

文献名は極端に省略した。これらはJACS（J. Am. Chem. Soc.），JPC（J. Phys. Chem.），IEC（Ind. & Eng. Chem.），JPS（J. Polymer Sci., Part A-1, Part Bは単にA-1, Bとした），AIChEJ（Am. Inst. Chem. Eng. J.），JAPS（J. Appl. Polymer. Sci.）である。日時は日本特許で最初の2桁の数字は公告された昭和年号である、“第9回日本RI会議報文集”は単にRIとした。また“Large Radiation Sources for Industrial Processes, Proceeding of a Symposium, Munich, Aug. 1969”は単にIAEAとした。いずれも右側の記号は論文番号である。

1) Salovey, Hellman, JPS, B, **6**, 527(68)
2) Narkis, Miltz, , JAPS, **13**, 713(69)
3) 鈴木，日特，44-8739
4) 鈴木，*ibid.*，45-16820
5) 鈴木，*ibid.*，45-11828
6) 相根，中川，*ibid.*，44-28180
7) 小林，林部，藤村，松尾，*ibid.*，45-14188
8) 吉武，今井，*ibid.*，44-933
9) 松山，小野，*ibid.*，44-29386
10) 篠原，市村，*ibid.*，44-1987
11) Kujirai, Hashiya, et al. JPS, A-1, **6**, 589(68)
12) Mares, Arther, Jr, *ibid.*, B, **7**, 419(69)
13) Alberino, Graessley, JPC, **72**, 4229(68)
14) Heusinger, Rosenberg, IAEA-SM-123/12
15) 萩原，山道，他，高分子19年会，20 C 26(70)
16) 三井，細井，鍵谷，*ibid.*，21 D 07(70)
17) 三井，萩原，他，*ibid.*，21 D 08(70)
18) 塗料の放射線キュアリング報告書，原産，(68)
19) 後藤田，辻，他，RI, B/(12)-4
20) 後藤田，真鍋，他，*ibid.*，B/(6)-10
21) バーラント，他，日特，45-15630(70)
22) バーラント，他，*ibid.*，45-15628(70)
23) バーラント，他，*ibid.*，45-15631(70)
24) バーラント，他，*ibid.*，45-15629(70)
25) 放射線産業利用調査団報告書，原産，*ibid*，(69)
26) Guillemain, Laizier, et al., IAEA-SM-123/30
27) Yuan, Wang, RI, B/(6)-11
28) Yuan, *ibid.*, B/(6)-13
29) Jayaraman, IAEA-SM-123/32
30) Proksch, *ibid.*, 123/33
31) Dalton, Hills, *ibid.*, 123/34
33) 村山，古谷，日特，45-14436
33) Manowitz, steinberg, et al., IAEA-SM-123/27
34) WPCの製造について，原産（69）
35) 武久，栗原，他，RI, B/(6)-4
36) 武久，山口，他，*ibid.*，B/(6)-5

37) Hagiwara, Mitsui, et al., JPS, A-1, **6**, 603(68)
38) Hagiwara, Mitsui, et al., *ibid.*, A-1, **6**, 609(68)
39) Suganuma, Machi, et al., *ibid.*, A-1, **6**, 2069(68)
40) Mitsui, Hosoi, et al., *ibid.*, A-1, **6**, 2881(68)
41) Suganuma, Mitsui, et al., *ibid*,, A-1, **6**, 3127(68)
42) 萩原，岡本，鍵谷，RI, B/(6)-1
43) Hagiwara, Miura, et al., JPS, A-1, **7**, 513(69)
44) 萩原，三浦，鍵谷，RI, B/(6)-2
45) 鍵谷，三井，町，他，日特，44-20754
46) 鍵谷，三井，町，他，*ibid.*，44-20757
46) 鍵谷，三井，町，他，*ibid.*，44-20989
47) 鍵谷，町，萩原，他，*ibid.*，44-21742
48) 鍵谷，町，州上，他，*ibid.*，44-29263
49) グローマンジャン，他，*ibid.*，44-847
50) 鍵谷，町，萩原，*ibid.*，44-21744
51) 伊藤，岩井，石垣，他，RI, B/(6)-6
52) 伊藤，岩井，田中，他，*ibid.*，B/(6)-7
53) 伊藤，岩井，大久保，他，*ibid.*，B/(6)-8
54) 伊藤，岩井，荒牧，他，*ibid.*，B/(6)-9
55) Hagashi, Ito, Okamura, IAEA-SM-123/16
56) 石田，福田，日特，44-11389
57) 小林，岡村，高分子化学，**25**，313(68)
58) Ishigaki, Iwai, Ito, JPS, B, **6**, 859(68)
59) 森，田畑，大島，工化，**72**，175(69)
60) 藤岡，篠原，中村，*ibid.*，**73**，828(70)
61) 藤岡，篠原，中村，*ibid.*，**73**，832(70)
62) 藤岡，篠原，中村，*ibid.*，**73**，838(70)
63) Brown, Wall, JPS, A-1, **6**, 1367(68)
64) 伊藤，田畑，大島，RI, B/(6)-3
65) 大島，田畑，他，日特，44-19251
66) 大島，田畑，伊藤，*ibid.*，45-13832
67) Stahel, Stannet, IAEA-SM-123/11
68) Stannet, Gervasi, et al., JAPS, **13**, 1175(69)
69) Ransohoff, Woodard, RI, C/RC-5
70) Barriac, Oda, et al., *ibid.*, C/RC-6
71) Gervasi, Dudley, Stannet, JPS. B, **6**, 281(68)
72) 福井，鍵谷，他，日特，44-11659
73) 福井，鍵谷，他，*ibid.*，44-11660
74) Stahl, Stannet, IAEA-SM-123/19
75) Hayashi, Okamura, JPS, C〔22〕15(68)
76) Ueno, Hayashi, Okamura, *ibid.*, B, **6**, 39(68)
77) 福井，鍵谷，他，日特，44-11381
78) 相根，嘉悦，*ibid.*，45-9748
79) 相根，嘉悦，*ibid.*，45-9749
80) Fujioka, Ichimura, JPS, A-1, **6**, 1109(68)
81) 相根，嘉悦，日特，45-9951
82) Hoffman, IAEA-SM-123/21
83) 景山，野崎，橋本，工化，**71**，580(68)
84) 景山，野崎，他，*ibid.*，**71**，583(68)
85) Cramer, Houtman, IAEA-SM-123/23
86) Nakamura, Hinojosa, Arthur, JAPS, **13**, 2633(69)
87) Blin, Candau, et al., IAEA-SM-123/22
88) 荒木，倉地，宇田川，日特，45-14556
89) 小林，岩崎，他，*ibid.*，45-13834
90) Machi, Silverman, IAEA-SM-123/24
91) Seguchi, Tamura, *ibid.*, 123/25
92) Huang, Kanitz, *ibid.*, **13**, 669(69)
93) 森島，原山，相根，高分子化学，**26**，689(69)
94) 吉武，今井，日特，45-17439
95) 吉武，今井，*ibid.*，45-17440
96) 吉武，今井，*ibid.*，44-28183
97) 杉本，吉武，今井，*ibid.*，44-2230
98) 倉地，*ibid.*，45-17076
99) 岡谷，江口，*ibid.*，45-5791
100) 山内，*ibid.*，45-15158
101) Danno, Abe, Washino, et al., IAEA-SM-123/2
102) Yang, Thomas, et at., IEC Process Cesign Develop **9**, 214(70)
103) Cllinan, Rhambia, et al., *ibid.*, **9**, 222(70)
104) Horowitz, Rajbenbach, JACS, **91**, 4626(69)
105) Horowitz, Rajbenbach, *ibid.*, **91**, 4631(69)
106) Horowitz, Rajbenbach, *ibid.*, **74**, 678(70)
107) Horowitz, Rajbenbach, IAEA-SM-123/3
108) 湯本，日特，44-9663
109) 湯本，松田，*ibid.*，45-328
110) Chvtny, Liska, Dedek, IAEA-SM-123/4
111) Kucera, *ibid.*, 123/6
112) Rosinger, *ibid.*, 123/8
113) Asinger, Saus, *ibid.*, 123/7
114) 岡田，雨宮，日特，44-25563
115) 湯本，松田，*ibid.*，44-2707
116) Ashline, Von Berg, AICHEJ, **15**, 387(69)
117) 佐野，斎藤，他，工化，**72**，667(69)
118) 佐野，星野，他，*ibid.*，**73**，484(70)
119) Holm, IAEA-SM-123/41
120) Hill, Fallon, et al., *ibid.*, 123/44
121) Kniedler, silverman, *ibid.*, 123/42
122) McLaughlin, Hussmann, *ibid.*, 123/43
123) Dovornik, Razen, Baric, *ibid.*, 123/46
124) Matsuura, Smith, AICHEI,, **16**, 321(70)
125) Jacob, Dranoff, *ibid.*, **15**, 141(69)
126) Hill, Reiss, Shendalman, *ibid.*, **14**, 798(68)
127) Harano, Smith, *ibid.*, **14**, 584(68)
128) Kawakami, Isbin, *ibid.*, **16**, 502(70)
129) Case, Mackey, IAEA-SM-123/49
130) 重松，大塚，松本，日特，45-18441

〔研究所紹介〕



名古屋工業技術試験所

岩　崎　万千雄*

沿革・組織

名古屋工業技術試験所（名工試）は通商産業省工業技術院傘下の試験研究機関の一つであり，昭和19年以来現在地にあった機械試験所名古屋支所，東京工業試験所名古屋支所を合併し，さらに京都にあった陶磁器試験所および東京工業試験所窯業部門を名古屋に移して，昭和27年4月に設立された．工業技術院傘下の各試験所は電気試験所，機械試験所，東京工業試験所などのようにほとんどが単能の研究所であるが，名工試は機械・金属・化学・原子力・窯業を包含する国立唯一の総合研究所という性格をもち，上記各分野にわたる総合研究を推進している。職員は研究員232名，事務職員69名，研究部は第1部から第6部まであり，機械，金属，化学，放射線，窯業，陶磁器の各部門を担当している。

所在地は名古屋城の北方約1.5kmの所で，旧市内の北のはずれではあるが，元来名古屋市が名城を中心として南方に発展した町で，県庁・市役所などの行政の中心が名城付近に集中しているので，都心部には比較的近い。地下鉄市役所前より市バスで4区目志賀公円前で下車すればすぐ左手に正門がある。また，名古屋駅からタクシーを利用すれば10分程の道程である。

原子力関係の研究は現在第4部において主として行なわれており，本稿ではこの部門についてのみ紹介する。名工試において原子力関係の研究が始まったのは合併前の昭和25年頃であり，当時の機械試験所故久田太郎支所長（後に科学技術庁次官）らにより，機械工学の分野でのアイソトープのトレーサー利用（摩耗・繊維のスライバーむらなどの測定）や，繊維の機械的性質に対する放射線照射効果などの研究が行なわれたのに端を発する。このグループによる研究はγ線探傷機などの研究から放射線の計測利用の研究へと発展してきた。一方，化学部門においても時代の要請に伴なって希元素化学のグループにより，原子炉材の研究（ジルコニウムとハフニウムの分離・精製など），また松田龍夫工博（現所長）をリーダーとする高分子化学のグループにより，放射線化学の研究が開始され，昭和32年には各部にまたがって行なわれていた研究が，組織的に統合され，第4部に研究員が集められて放射線の平和利用に関する国の研究センターとしての諸施設も建設された。

現所長は名工試の放射線化学の基礎をきずいた松田龍夫工博であり，第4部の組織はつぎに示すように3課・1室，総員48名よりなっている。

第4部
放射線部門
（部長　越野雅夫）
- 第1課（課長　進士公厚，研究員18名）
  放射線の物理利用と計測利用
- 第2課（課長　岩崎万千雄，研究員14名）
  放射線高分子化学，放射化学
- 第3課（課長　梶谷敬，研究員12名）
  放射線低分子化学，希元素化学
- 放射線管理技術研究室（室長　上西時司，研究員3名）
  保健物理

放射線化学関係の仕事には，第2課・第3課の一部で18名の研究員があたっているが，上記のほか，第3部のふっ素化学研究室でも数名の研究員により，放射線をもちいた有機ふっ素化合物の合成の研究が行なわれている。

施設・機器

放射線施設の主なものをあげると，昭和28年にアイソトープ総合実験室(現放射化学実験室)28坪がまず完成，昭和32年に^{60}Co 470キュリー照射実験室（迷路方式，神戸工業製，ただし現在は線源はすでに廃棄されている。），昭和33年に^{60}Co 3,000キュリー照射実験室（迷路方式，東芝製），昭和34年にバンデグラーフ型加速機（3MeV，現在イオン加速専用機，三菱製），昭和35年にリニヤアクセラレーター（10 MeV，単パルス照射可能，東芝製），昭和42年に^{60}Co 35,000キュリー照射実験室（2ケーブ方式，東芝製）がつぎつぎに設置された。これらの施設は

* 名古屋工業技術試験所第4部

主として高放射能棟（航空写真の構内左下隅）と呼ばれる棟に設置されているが，最近建設された ^{60}Co 35,000キュリー照射実験室は別棟（高放射能棟の一つおいて上方）になっている。

つぎに放射線化学関係で使用している研究用機器の主なものをあげると，ESR分光計（日本電子　3B型および3BS型，周波数はX，KおよびQ-band，X-bandはスーパーヘテロダインユニット付），Spectrum Computer（日本電子　JRA-5型），広幅NMR分光計（日本電子JNM型），極低温発生装置（Air Products and Chemicals社，Cryo-tip AC-3L），赤外分光光度計（日本分光　IR-S型およびIR-G型），紫外可視分光光度計（Perkin-Elmer社，450型，日立　RSP-2型，Zeiss PMQ-Ⅱ型），X線回折装置（理学電機　ガイガーフレックス2001型およびD3F型ゼンベルクカメラ付），示差熱量計（Perkin-Elmer社　1-B型），光散乱光度計（Phoenix OM-1000型），浸透圧計（Dohrman社　M-100型）などがある。このほか共同使用設備として質量分析計（日立　MUD-7型），高分解能NMR（日本電子　C-60型）なども利用できる。

研　究

物理部門で行なわれている研究を簡単に紹介すると，主として加速機からの電子線や陽子線をもちいて，半導体の特性改善，陽子チャンネリングと格子欠陥，無機シンチレーターの発光効率と異方性の測定，高分子材料の架橋・延伸・結晶化などに着目した照射効果の研究と，RI-X線分析，散乱γ線の計測への利用，放射化法による大照射線量測定などの研究があげられる。

さて，つぎに読者に関係の深い放射線化学部門の研究テーマと担当者を紹介する。名工試の放射線化学は，化学工業における放射線利用を目的としているが，工業化のための中間試験を目的とした原研高崎研究所の発足以来，名工試の研究は主として放射線化学の基礎的諸問題を取り上げるように性格づけられた。現在行なわれている研究は，直接的な応用研究というよりむしろ放射線化学の反応機構や反応中間体の研究が主体となっている。

(1)放射線高分子化学

本テーマの中で放射線化学反応の中間活性種の研究を中心にした初期過程の化学物理学的研究と，放射線重合に関する合成化学的研究および生成重合体の構造・物性などに関する高分子物性論的研究が行なわれている。

（ⅰ）放射線化学反応の初期過程の研究（岩崎・江田・布目・鳥山・武藤・南方）：放射線照射により生成する電子・イオン・フリーラジカルなどの不安定常磁性中間体の構造・性質・挙動を主としてESRにより研究しており，現在ラジカル対生成，不飽和有機酸単結晶に生成する各種常磁性センターのESR，グラフト活性のESR，ラジカルの熱および光転換，高分子ラジカルのESRと分子運動などの研究が行なわれている。また放射線化学からはややはずれるが，照射により生成する含ふっ素有機ラジカルのESRを通して ^{19}F の hyperfine 相互作用の研究も行なわれている。

（ⅱ）放射線グラフト共重合の研究（早川・川島・川瀬）：単独重合体の生成を押え，高いグラフト効率の得られる気相グラフト法を中心に研究が進められており，反応に伴う幹ポリマーの重量変化やモノマー消費量を自動記録することにより，グラフト反応の速度論的解析を行なっている。現在は特に固相モノマーの昇華圧を利用して気相グラフトさせる方法を検討している。そのほかグラフト生成物の分離法，分子量および分子量分布の測定，熱的諸性質の研究も行なわれている。

（ⅲ）放射線重合の研究（松田・早川・山北・伊藤）：放射線重合の特色である固相重合および固相共重合の研究が中心になっており，現在とりあげているのはN-置換マレイミドの単独固相重合およびアセナフチレンとの固相共重合で，主としてモノマーの結晶構造との関連について研究が進められている。また，ふっ素化学研究室で含ふっ素ブタジェンの放射線重合の研究も行なわれている。

(2)放射線低分子化学

本テーマの中で行なわれている研究は，放射線によるラジカル付加反応，テロメル化反応および炭化水素の放射線分解であり，主として合成化学的立場での研究が進められている。

（ⅰ）ラジカル付加反応の研究（松田・湯本・伊勢田；村松・植田・木本）：テトラクロルエチレンへのエーテル類，脂環アルコール，芳香族アルコールなどのラジカル付加反応により，新規ハロゲン化含酸素化合物の合成について研究している。ふっ素化学研究室でもポリフルオルシクロブテン類とシラン類との付加反応により含ふっ素有機珪素化合物の合成について研究している。

（ⅱ）テロメル反応の研究（大久保）：各種カルボン酸のアリルエステル類と四塩化炭素のテロメル化反応について，構造と反応性についての系統的研究が行なわれてきたが，さらに対象を各種不飽和化合物に広げるとともにイオン的テロメル化反応の可能性についても研究する。

（ⅲ）炭化水素の放射線分解の研究（越野・今井・森・増田）：石油のクラッキングへの放射線利用を目的として，炭化水素の放射線分解の研究が，エチレン・プロピレンなどの不飽和化合物の収率向上を目指して進められている。また，主としてこの研究グループの努力により ^{60}Co 35,000キュリーの照射施設の建設がなされた。

会員の頁

シカゴの街から

都立大
増田高広

早いもので，シカゴにきてから半年になります（6月現在）。皆さんのお世話になりながら，どうやらここの生活にも馴れてきました。

私が働いているところは，ダウンタウンから南に5マイルほど下がったミシガン湖沿いに建っている Michael Reese Hospital というシカゴでも古い，大きな病院です。ビルの数が30，従業員3,000という大世帯で，その半数ぐらいが黒人，あとがinternationalといったところです。この大病院のもっとも中心の建物main Reese（実は一番古くて汚ない）の裏手に新しく建てられた2階建の一角に，私どもBiophysicsの連中が集まっています。

DirectorはOvadia博士という，実ににぎやかな人ですが，黒幕がIIT（イリノイ工科大学）のGrossweiner教授です。この人のところには東北大の臼井義春さんがみえていて，酵素蛋白質水溶液の flashphotolysis の仕事をしておられました。G教授は，古くから色素の光化学などの仕事をしてきた人ですから，名前をご存知の方も多いと思います。せっかちですが，根は親切なよい人です。17才と14才の美人の娘さんがあるので，われと思わん若い研究者はチャレンジしてみて下さい。しかし，アメリカもこのところ基礎研究にまわってくる政府の金が大幅に減って，どの大学も青息吐息の状態ですから，当分，日本の若い人にはチャンスはないかもしれません。G教授のところにも今年学位をもらって卒業する大学院生が2人いますが，行き先がなく，ひとりは臼井さんのあとをもらって postdoctorate fellow で残ることになりました。私と一緒に仕事をしている，仲のよいトニー君の方が，行き場がなく，しかも8月で病院のお金も貰えなくなるというわけで，このところ浮かぬ顔をしています。私もまったく同じ経験をしてきているので，いろいろ慰めてはいますが，それとても，一緒になってベトナム戦争が悪いのだといってやる位のもので，本当に気の毒になってきます。全米的に，物理の ph.D の売れ口がなく，ちょうど，1960年頃の裏がきたというような記事が INDUSTRIAL RESEARCH の6月号に出ていましたが，そのゼロックスコピーを，彼はこの間のコロキウムの際に全員に配り，アピールしました。G教授がそれを受けとって，ちらと見てから，“I don't want this”といったので，みんな吹き出しましたが，そのあと，すぐに何となく深刻な顔になってしまいました。

失業者が次第に増え，物価が上昇し，大統領は人気がなく，国内世論が二分されて，暗い空気のアメリカというのが実情でしょう。これでこの夏暑かったら，シカゴは大変です。今度の不況は，とくに特殊な知識，技能をもった人達に強く現われて，そうした層の失業率が一番高いのが特徴だということです。

シカゴから西に自動車で30分ばかり走ったところに有名な Argonne National Laboratory があります。先月，臼井さんと一緒に，Hart先生をたずねて行って，いろいろ加速器類を見せてもらってきましたが，噂によるとこの研究所も2年後に閉鎖だということです。もし本当だとしたら，アメリカは基礎科学をあきらめたとしかいいようがありません。現在すでに，首切りが始まっていて，ある日仕事から家に帰ったら，来月からこなくてよいという手紙が研究所からきていて，真青になったアメリカ人研究員の話も聞きました。しかし，研究所を訪れたときにはそんな雰囲気ではなく，若手の Mulac博士やノッポの Schmidt 博士（大きいくせに小さい装置を作って，水和電子の拡散係数を測定した人）など，結構のん気そうに仕事をしていました。ちょうど，Allen 先生が講演にみえていて，東京と同じような，気のなさそうな液相中の電子のお話を小一時間聞かされました。

Argonneにはイギリスからもよく講演にくるらしく，今日は，それでシカゴにきた Land 博士が，私たちの病院をたずねてきました。話してみると，私どもがやっていたチトクロームCについてパルス放射線化学をやっているとのことで，水和電子との速度定数は私達の結果と一致するが，OH との反応が違うようだ，というので詳しい話を聞こうとしたら，せっかちのG教授がせかしたので，あとは手紙で，といって帰ってしまいました。

イギリスには Land 博士の所属する The Christie Hospital and Holt Radium Institute に Keene 御大をはじめ，Swallow, Ebert, Davies, Cercek といった主だったところがおり，それに院外団の Baxendale や Braamsが協力しており，もうひとつの Mount Vernon Hospital には Adams 一派がいて，強力な研究体制を作っているようです。

残念ながら放射線生化学の分野では，イギリス学派にしてやられたようです。

日本に帰ってから研究をどうすすめるか，まことに頭の痛いことです。ナノセコンドの加速器がほしいというのは欲ばりすぎているでしょうか。

■ニュース■

第13回　放射線化学討論会

共催：日本化学会・日本放射線化学会
日時：10月8日(木)，9日(金)
会場：日本化学会講堂

1・1　メタノールの電子衝撃発光スペクトル（阪大理，*原研大阪）○藤田岩男・*小川禎一郎・*畑田元義・広田鋼蔵

1・2　イオン衝撃反応に関する二，三の考察(東大教養)○高橋　詢・琴寄　崇

1・3　N_2O一炭化水素系の気相放射線分解（東工大理）○高尾　哲・籏野嘉彦・志田正二

1・4　放射線化学と放電化学の比較研究（第14報）亜酸化窒素の放電分解における電子捕捉剤の効果（広島大工）○横畑　明・斉木幸治・津田　覚

1・5　炭酸ガスγ線分解の際の密度の効果（東大教養）○吉村将仁・帖佐正雄・相馬悠子・西川　勝

1・6　シクロプロパンの気相放射線分解（東工大理）○田中順一・籏野嘉彦・志田正二

1・7　気相放射線分解におけるオレフィン分子イオンの反応性（阪大産研）○長岡健二・高椋節夫・桜井洸

招待講演-1　気体と液体のW値（理研）高橋　旦

1・8　熱化された電子の初期空間分布（東大工）立矢正典

1・9　水の放射線分解の初期過程（東ア研）○沢井　健・篠崎善治・飯塚義助

1・10　酸性凍結水溶液における水素原子の反応について（原研・東海）○大野新一・佐々木貞吉

1・11　液体アルコールにおけるイオン過程，ハロゲンイオンなどによる正孔の捕捉（理研）○関　博之・荒井重義・今村　昌

1・12　重イオン放射線トラックの構造に関する実験的研究——^{12}C-，^{14}N-，および^{16}O-イオン放射線によるFricke溶液の放射線分解（理研）○今村　昌・松井正夫・唐沢　孝

1・13　*n*-ブタンの液相放射線分解（その3）（東工大理）○藤崎　登・志田正二・籏野嘉彦・丹野州康

1・14　液相ベンゼン—COS系の放射線分解（東工大理）広上俊一・細谷　潔・○佐藤　伸

1・15　アンスラセンのアセトン溶液のパルス放射線分解（理研）○荒井重義・吉良　爽・今村　昌

1・16　凝縮相におけるエチルシクロヘキサンの放射線分解（東工大理）○佐藤正文・山崎秀郎・志田正二

招待講演-2　繊維への放射線グラフト重合（Washington大）A.S. Hoffman

1・17　*n*-ブチルイソシアネートの低温固相重合(東大工)○菅原一郎・田畑米穂

1・18　ポリブタジェン・モノマー混合物の電子線硬化（原研大阪）○後藤田正夫・安里郁夫・竹内　保・大畑正人

1・19　エチレンの放射線乳化重合（原研高崎）○諏訪武・泉類詩郎・武久正昭

1・20　高分子水溶液のＬＥＴ効果（東大工・*理研）○田川精一・田畑米穂・*松井正夫・*今村　昌

1・21　電気伝導度による低温固体の照射効果に関する研究（東大工）○門井　一・田畑米穂・大島恵一

1・22　ポジトロン寿命測定による固相重合過程の研究（東大工）○伊藤泰男・田畑米穂

2・1　アルカリ水溶液ガラスの捕捉電子のＥＳＲ超微細構造について（北大工）○大野桂一・竹村　勲・相馬純吉

2・2　ＭＴＨＦガラス中の電子捕捉機構（北大工 *京大原子炉）○*吉田　宏・*藁科哲男・*東村武信

2・3　4.2°Kで-γ線照射した有機ガラス中の捕捉電子の電子スペクトル（京大原子炉）長谷博友・○野田真人・東村武信

2・4　ＥＳＲによるγ線照射ＭＴＨＦ中のビフェニルアニオンラジカルの研究（北大工）○小笠原正明・高岡英俊・吉田宏・林晃一郎

2・5　電子捕捉剤による低温有機ガラス中の二次電子の研究（東工大理）○水谷　茂・佐藤　伸

2・6　3-メチルペンタンガラス中のイオン過程(北大工)市川恒樹・吉田　宏・林晃一郎

2・7　芳香族ハロゲンの電子捕捉反応（名大工）○三宅逸男・笛木賢二・九里善一郎

2・8　γ線照射塩化アシルに生成する遊離基の光異性化反応のＥＳＲによる研究（早大理工研）浜　義昌・○細野和也・金本　悟・篠原健一

2・9　77°Kでγ線照射された3-メチルペンタンの熱ルミネッセンス（東ア研）○沢井照子・篠崎善治・飯塚義助

2・10　照射炭化水素剛体溶媒の電子中和過程による発光スペクトル（東工大理）○山崎秀郎・岡　宏一・佐藤正文，志田正二

2・11　エチレングリコールガラスにおける捕捉電子——無機イオン添加によるスカベンジャー効果（原研東海）○佐々木貞吉・大野新一

■ニュース■

2・12　照射したハロゲン化アルキルに生成するラジカルの光および熱転換（名工試）○江田文三・布目華一・岩崎万千雄

2・13　照射したアセチレンヂカルボン酸単結晶に生成するラジカルの挙動（名工試）○武藤八三・鳥山和美・岩崎万千雄

2・14　照射したフマール酸モノカリウム塩単結晶に生成するラジカルの挙動（名工試）○南方かよ子・鳥山和美・岩崎万千雄

2・15　固体γ—アミノイソ酪酸の放射線分解反応の初期過程—カチオンラジカルの生成（東ア研）○峯岸安津子・篠崎善治・飯塚義助

2・16　被照射含硫アミノ酸結晶における正孔移動（京大理）○赤坂一之・小南恩郎・波多野博行

2・17　メチオニンの放射線酸化の基礎過程（京大理）○波多野博行・谷口　仁・小南恩郎・高木秀夫

2・18　結晶，ガラスおよび液体状態におけるイソブタンの放射線分解での励起移動反応（名大工）○宮崎哲郎・山田隆久・若山晃伸・笛木賢二・九里善一郎

2・19　コハク酸固体の放射線分解に対する結晶粒の大きさの効果（名大工）○宮崎哲郎・藤谷善照・岡田茂弘・若山晃伸・笛木賢二・九里善一郎

2・20　芳香族化合物を添加してガンマ線照射したポリ塩化ビニルの分光学的研究（東工試）○八代大六郎・上田　寿

2・21　炭化水素の液体窒素溶液の放射線分解（東工大理）○岡　武文・佐藤　伸

2・22　窒素エチレン系からの放射線によるシアン化水素の生成について（原研高崎）○池添康正・森山　昇・佐藤章一・大島恵一・団野皓文

2・23　水素化シランによる放射線還元反応（第3報）ラクトン類の環状エーテルへの還元反応(阪府放中研)○中尾　廉・福元次夫・釼　実夫

2・24　γ線照射による水溶液中の亜セレン酸の酸化反応（横国大工・*神工試）○内田　弘・斉藤　朗・小川忠彦・*小野　勇

2・25　蓚酸チタニウムカリウムのドシメーターへの利用（神工試・*横国大工）小野　勇・*小川忠彦・*分銅良直

2.26　Sbイオンを微量含むリン酸塩ガラスの色中心およびSbイオンの酸化還元（東大教養）松浦二郎・○小林喜光

2・27　原子炉内放射線の化学線量計による測定（原研高崎）○池添康正・佐藤章一・団野皓文

チェコスロバキヤ放射線化学会 10周年記念国際討論会に出席して

原研東海　**大野新一**

チェコスロバキヤ放射線化学会が設立されて今年で10年を迎えたという。毎年およそ70人の参加者が集まり，平均して25編の論文発表が行なわれてきている。今年はその10周年を記念して，国外からも広く参加者を呼びかけ，国際討論会とした。題して「放射線化学の現状と問題点（Progress and Problems in Contemporary Radiation Chemistry)」，主催はチェコ科学アカデミー原子核研究所およびチェコ化学会。場所はプラーハから会議用バスに乗せられて，森と丘の多い平原を西に走ること3～4時間，ドイツ国境に近い保養地 Marianské Lázně(私の耳にはマリアンスカラズニと聞える)の丘の中腹，森にかこまれた古風な様式で堂々とした Hotel Esplanade，会期は6月22日(月)から25日(木)で，ちょうど次週にエビアンで開かれる Radiation Research 会議に出席する人にとって都合よくなっていた。国外参加者が約70人，チェコ国内から約40人，日本からは東大の田畑先生と私の二人だけであった。

会議は，あらかじめ知らされていた下記テーマについてそれぞれ現時点における知識を整理し，将来の発展に必要な方向づけを試みるためのインフォーマルな討論会というのが最初の計画であった。そのテーマとは，

1. Physical stage of radiolysis : Primary activations and track structure (J.Bednár)。
2. Electrons, ions and excited species in early stage of liquid-phase radiolysis (G.R.Freeman).
3. Electrons in solid phase (L.Kevan).
4. Hydrogen atoms in solid phase (D. Schulte-Frohlinde).
5. Luminescence phenomena in sold phase (Z.Spurny)
6. Mechanisms in radiation chemistry of organic compounds (I.Kosa-Somogyi).
7. Mechanisms in radiation chemistry of aqueous solutions of organic compounds (M.Haissinsky).

カッコ内はそのsessionの座長である。このテーマは，そのまま現在のチェコスロバキヤ放射線化学会の興味の対象を示すものということである。各テーマとも半日（4時間)をついやして，1ないし2件のIntroductory lecture（45分）の後に，参加者によるコメントの発表，討論が行なわれた。その内容は，全部テープに録音され，スラ

■ニュース■

イド，黒板上の説明に使われた図表の類も保存され，数ヵ月後には Nuclear Research Institute のレポートとして印刷発表される。したがって浅学な，しかも貧弱な英語理解力の筆者が，ここで会議の内容に触れることはナンセンスというものであろう。それを承知して，なお，少しは書かざるを得ない。この会議には，要旨集の類も何もない。また，会議中いま話しているのは誰なのかわからないことも多かったのだ。

まず最初の日は，英国ガン研の物理学者J.W.Boagが，時間的にも空間的にも物質系内に局在する放射線エネルギー付与，つまり飛跡の構造に関するアプローチを理論および実験の両面にわたって解説した。実験方法としては，X線パルス後の霧箱写真，Epr におけるスピンスピン緩和時間，液体泡箱，比例カウンターの方法があげられた。つづいて古代中国の哲学にひかれるというI.Santar（チェコ）が，あごひげのあるその風貌も東洋哲人に似て，もの静かな調子で初期生成物（励起状態）収量の理論的算出法を語りだす。Cortinad' Ampezzo 会議における光学近似に関するplatzman講演以後の進歩，低エネルギー電子による寄与を他分野の実験データとエネルギーバランスの考察から推定して，水をはじめとして多数の系（気体）に適用した具体的計算結果が紹介された。なおSantar氏は，この会議にplatzmanと東工大の籏野氏の二人とも出席されなかったことを残念がっておられた。二人の招待講演につづいて，A.Ore（ノルウェー）が，Pb，^{57}Co 化合物における核変換にともなう化学効果，M.Magat（フランス）が，低エネルギー電子線衝撃のさいのエネルギー（10eV 前後）による反応のちがい，L.G.Christophorou(米)が電子捕獲と解離，R.N.Schindller（西独）がサイクロトロンとEprによる気体中の自由電子の測定について，その他C.E.KIotz（米），R.Voltz(フランス）らのコメントがあった。低エネルギー電子の問題に強い関心が示されたことはいうまでもない。

以下，どのsessionについてもいえるが，コメント発表希望者が多く，また多くの場合にそれらのコメントは自分の実験なり，理論を10分程度で話す。つぎつぎといろんな話題について出されるコメントは，ちょうど通常の会議の研究発表に類似していて，最初に計画された今後なすべき研究方向をみい出すための話し合いはおこなわれなかったように思う。それを期待する方が無理というものか？

午後は，15時から19時まで，液相における電子とイオンの初期再結合，フリーイオン収量などの話題で，おなじみのFreemanが司会。第1スピーカーは，決して多弁ではないストラスブール大学の R.Voltz，有機分子における発光プロセスと芳香族，脂肪族のちがいを説明，荷電粒子の初期作用を研究する方法としてのラジオルミネッセンス法の可能性，また，2つの励起分子の相互作用に起因する発光の解析から放射線トラックないし線質効果を調べる方法を述べた。F.S. Dainton，M.Magatらがエネルギー移動プロセスについて，チェコの Spurny，Salmon（英）が発光実験についてコメントを提出。

代わって第2スピーカーは，ハンガリーのなかなかしぶとい感じのR.Schiller。イオン・電子の初期再結合時間，電子局在の条件を液体の表面張力と関連させるなど，また放射線通過後10^{-11}秒後で，すでに水和電子の生成とスプール反応が終わっているという J.W.Hunt らの報告も話題にされ，J.J.Weiss も驚きを卒直に表明していた。オランダのA.Hummelは，ブロンドの長髪をかきあげながら数式を巧みに説明してゆく，その様はまことにあざやか，古典的な拡散方程式の重要さを強調していたようです。カナダの才人D.C.Walkerは，600keV の Febetron の3n秒パルスにスカベンジャー法を組み合わせての溶媒和電子の研究を報告。

2日目からようやく筆者にとっては理解しやすい話題になり，まず若いので意外だった B.G.Ershov（ソ連）が凍結水中の電子の光学および Eprスペクトル，その空間分布，ガンマ線とアルファ線のちがい，捕捉電子の decay kinetics など彼らの実験結果の総合報告。つぎにコメントには，K.Eiben（西独）が電子の吸収位置が－100℃までは温度が低下するとともに青方シフトするが，－100℃から－160℃間は不変であること，Teply（チェコ）がアルカリガラス中の電子を長波長光でブリーチすると吸収は長波長部分から順に消失することなど。

F.S.Dainton がつぎのスピーカーで，アルカリガラスのパルス実験結果を報告，ガラス粘度の温度変化をとり入れた説明，Weissの捕捉電子モデルのコメント，A.C.Albrecht（米）の照射後の光電導測定から得られる知見のスピーチ。つづいて M.Magat，C.Chachaty（フランス），J.Teply がコメント。午後は全員，Kynzvart にある Metternich 城の見学と室内コンサート，立食パーティ。実に楽しいものであった。

3日目は，K.Vacek（チェコ）が，まず Epr 法による照射固体中の水素原子の研究を，その形成機構，移動機構におけるいろんな考え方を紹介，つづいて Schulte-Frohlinde が2-プロパノールのHおよびD原子による引抜きの逆同位体効果を拡散支配の反応として強調，Kevan が水—メタノール系のH生成に関する長谷さんの実験を

紹介，Nielsen（デンマーク）がHとDの200nmまでのスペクトル，大野(日本)が固相におけるHの移動と捕捉メカニズムをコメント。水和電子と氷中の電子の反応性は似ているのですが，水素イオンだけが例外とされています。Hamillのドライ電子の考えにも関係して重要な問題であり，Vacekも討論を誘っていたがそのままでした。後で聞いた話では，氷中でも水素イオン濃度は低下しない（Ershov のNMR測定），例外は水素イオンのみならず，過酸化水素および多くの芳香族化合物も固相では電子と反応がおそい（Kevan）そうです。

予定紙数に近づいたので名前だけを記します。Magatの被照射有機固体の発光，Freemanのアルコール類の放射線分解，J.Kroh（ポーランド）の炭化水素の放射線分解におけるイオン種の挙動の各招待講演とJ.Sutton（フランス），C.Schneider（西独），H.Heusinger（西独），R.E.Bühler（スイス）らのコメント。

最終日は，E.J.Hartのパルス法による水和電子と有機化合物の反応，A.Henglein（西独）の複雑な構造の有機化合物水溶液の反応がスピーチで，Kevan，Nakken（ノルウェー），Draganić（ユーゴスラビア），Asmus(西独)のコメント。閉会の辞は，予定されていたチェコアカデミー会員R.Brdic ka氏が，前夜，夕食会の席上で心臓発作を起こし他界されるという突然の不幸のため，驚ろきと哀悼の空気につつまれたままM.Haissinskyの沈痛な面持ちの挨拶で閉会となりました。

ほかにはM.Burton, N.Getoff, G.V.Buxton, G.Scholes, G.R.A.Johnsonなどの方が出席されていた。68才，72才という老大家が，なお第一線で活躍している姿と，それと同時に，明らかに30才に満たない多くの若い人の活躍の場としての会議が印象として強く残っている。そして，明らかに放射線化学の本質といえる問題が真正面から取り組まれている，そういう気配が感じられるような会議であった。なお，田畑先生は随分と顔が広く，いつも忙しそうにいろんな人達と話をしておられた。より適切な会議の内容は，先生にお尋ねしていただきたい。

第4回　国際放射線学会会議に出席して

理研　**志田忠正**

1.　はじめに

放射線科学の分野で最大の国際会議であるInternational Congress of Radiation Research が今年の6月29日から6日間，ジュネーブ近郊のエビアンで開かれた。世界各国から2千人ちかくの研究者が集まったが，分野別にみると放射線生物・医学関係の発表が過半を占め，残りを放射線化学と物理で分かちあう形となった。筆者はもっぱら化学関係のセッションに出席したが，全体で千編近くの発表をこなすため，化学関係だけでも4会場が使われ，聞きたい論文が同時に異なる会場で発表されるということが再三あって，止むなく聞きのがした発表が少なからずあったことは残念である。日本から化学関係で参加された方は比較的少なかったので，この報告では無味乾燥になるのを承知の上で，できるだけ広範囲に発表内容の要点を伝えることにつとめたい。多少とも生体物質と関連のある論文については別の報告集（「放射線生物研究」エビアン特集号）を参考にして頂くことにして，ここでは化学・物理的なものに限ることにしたい。

2.　理論的報告の中から

この会議の主題がExperimentationに関するものということになっていたため，純粋に理論的な発表はなかったが，実験に立脚した理論的考察を試みたものとしてはPlatzman（SPB 1（　））*の総合講演があげられる。彼は凝縮相での電子が，生成してからいろいろな径路でエネルギーを失ない終局的に化学反応で消滅するまでの過程について過去20年間の進歩のあとを総括し，その中で凝縮相での"間接電離"はPhononなどを介して相の影響を受けるはずであることを指摘した。そして話の最後に電子と正イオンとの再結合過程でPro-captured（"ahead of-being captured"）stateが考えられることを，やや御宣託的に述べたことが注意をひいた。すなわち電子は媒質によっては直ちに正イオンと再結合するかわりに，その周囲をサイクロトロン共鳴のように周回することによって，ある程度の寿命（$<10^{-12}$秒）をもち，その寿命の間は，たとえば水の場合だと水和されることなしに溶質と反応することもありうるとした。この予言はおそらく後述する水和電子の先駆体に関するHuntらの実験を考慮した上でのものであると思われた。そのほかの理論的な話としてはKuppermann（SB-1（　））が低速電子（<50eV）線衝撃の非弾性散乱に関する計算結果の総説およびかれ自身の水蒸気についての実験結果の解釈を紹介した。また，Mozumder（SB-5(588)）は，電荷の中和と

*SP：プリーナリーセッション，S：シンポジウム，S,SPのつかないものは，ふつうのセッションでA,B,C,1,2,3などは講演順序．（　）内数字は200字程度の要旨を集めた予稿集中の番号．（　）内空白は予稿集にないもの．なおSP,Sの講演についてはフルペーパーが単行本の形でGordon and Breach社より来年5月に出版される予定．

スキャベンジの反応の競合について拡散球モデルとSmoluchowskiの式を組合せた理論をたて，Schuler らの実験結果（*J.Phys. Chem.* 73 931(1969)）どおりスキャベンジ反応の収率が低濃度では溶質濃度の平方根に依存することを導いた。

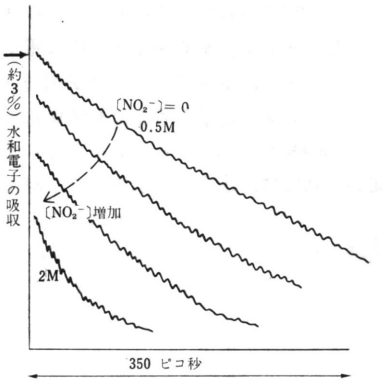
3. パルス照射関係の報告から

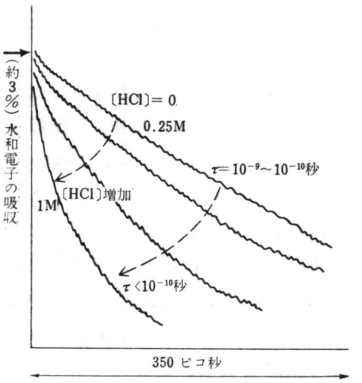
つぎに，この報告の主体である実験関係論文の紹介に移るが，放射線化学に関するものは会議全体でほぼ百数十編あった（生体物質関係は除いて）。この内訳けを実験手段などにしたがって筆者なりに分類した結果はつぎのとおりである。パルス照射（閃光分解を含む）に関係したもの60編，従来からの最終生成物分析を主とする実験のうち，水溶液関係のもの16，有機液体に関するもの10，気体に関するもの（質量分析を含む）10，発光分析などの方法でエネルギー移動を扱ったもの12，ＥＳＲを主な手段としたもの12，いわゆる低温ガラス法を利用したもの10，重合および高分子に関するもの９，固体の照射効果に関するもの９，その他となっている。もちろん，この分類は主観的なものであるが，はっきりいえることは，パルス関係の論文が圧倒的に多いということである。これは最近の放射線化学実験の情況を如実に反映しているものといえる。

筆者は水和電子の検出を中心とする1962年以降の数年をパルスラジオリシス研究の第一期黄金時代とすると，昨1969年は第二の飛躍期に入った年であると考えている。その理由は，ピコ秒台のパルス照射が化学的対象物に応用され，放射線化学的に意味のあるデータが得られるようになったこと，マイクロ秒台はもちろんのこと，ナノ秒台の加速器も広く一般に使われるようになったこと，フェバトロン型加速器の普及によってこれまで手薄であった気相の実験データが続出しはじめたことなどである。このような背景から，今年の会議でパルス関係の報告が圧倒的に多かったことは当然といえよう。会議には，パルスラジオリシスの方で主だった人が，ほとんど顔を揃えたがパルス法の開拓に先駆的役割を果した人々，すなわち，Boag, Hart, Keene, Dorfman, Hunt, Thomas らは，今も群をぬいて一周先を走っているという印象を強く筆者に與えたのである。以下，便宜上話題をいくつかに区切って述べることにしたい。

3-1 ピコ秒台パルス

Huntら（SB-2(406)；2C(115)）は，既報（*J.Phys. Chem.* 73 1175(1969)）の実験に引きつづいて，水和電子の収率と減衰速度を17ピコ秒の時間分解能で350ピコ秒の範囲にわたって調べた。その結果水にHCl, $NaNO_2$





この図は速記ノートからの転写で概念的なものにすぎない

を加えると図のように水和電子の吸収強度の減衰が速くなること，end-of-pulse のときの水和電子の収率はHClによっては変化しないのにNO^-_2によっては減少することがわかった。このことから水和電子は17ピコ秒以前に，つまり誘電緩和時間よりも短い時間内に生成してしまっていること，NO_2^-は水和電子の先駆体（おそらくHamillのいう水和前電子(*J.Chem, Phys* 49, 2446(1968)；志田(忠)「放射線化学」4 19(1969)）と反応しうるのにH^+は反応しないと考えられること，NO_2^-もH^+も電子が水和電子になってしまえば，それと反応して，消滅を促進することなどが結論できる。この発見は水の放射線分解で，最も今日的な問題の一つである電子の存在状態に対する直接的情報とみられる点で意義あるものと思われる。先にふれた Platzman の説も，そのモデルの当否はともかくとして，電子がスキャベンジャーとの化学反応と水和との二過程間で競合される段階がありうるとし

■ニュース■

ているわけで，上のHuntらの実験あるいはHamillの主張などとの関連を考え合わせると興味深いものがある。

3-2　高感度ナノ秒台パルス

ここ1，2年の間に実用化されてきたパルス化高圧ゼノンランプを分光光源とするナノ秒台パルス照射の実験でも，いくつか興味ある報告がなされた。この種の光源を用いると紫外部の強度が二桁，近赤外部でも一桁程度大きくなり，光度測定の S/N 比が格段に向上するので，これまで確実な測定ができなかった紫外部あるいは近赤外部の吸収を調べることが可能となった。まずNielsenら(SB-2(616))は，昨年(*J.Phys. Chem.* 73 1029(1969))につづいてH，OHの液体の水の中での吸収を測定し，H原子のまわりの水分子は<200nmに吸収をもつこと．OHは～225nmにλ_{max}をもつことを確認し，さらにD_2Oの場合(D)D_2Oの吸収は(H)H_2Oに対し短波長側にずれ，ODはOHに対して長波長側にずれること，そのシフトの量はヒドロキシル基の零点エネルギーの差として理解できることなどを明らかにした。また，Hartら(2C(562))は水和電子の吸収の温度変化(−4℃～+390℃！)を調べたが高温では吸収が長波長側にずれて近赤外部に入るため，半導体検出器を用いて1.7ミクロンまでの吸収を測定した。水の臨界温度は371℃であるから370～390℃の範囲では，水はほとんど単量体として存在しているはずであるが，このような条件下でも水和電子がみつかるということは，いわゆるPreexisting trapというモデルに対して一つの示唆を興えるものといえよう。また，議論のあるdielectronに関連してHart(SB-2(とびいり))はつぎのような報告をした。NaOH水溶液を紫外線で定常照射しながら閃光を重ねて照射すると，その瞬間水和電子の吸収が観測される。彼は，その説明としてdielectronのかわりにつぎのような機構を提出した。$OH^-_{aq} \xrightarrow{UV} (OH+e^-) \xrightarrow{Na^+} (Na^+\cdots e^-)$(この中間体はフィルター効果からみて約300nmに吸収をもつらしい)$\xrightarrow{閃光} Na^+ + e^-_{aq}$ この実験では10^{-10}Mまでのe^-_{aq}を検出できる測光技術が用いられているが，このように電子回路について限界的な努力が必要なことはいうまでもない。この面でKeeneは終始陰の貢献をしてきた一人であるが，今回も将来の技術向上に寄興しそうなテクニカルレポート2編(2B(381)；9C(441))を公表している。

水系以外のパルス照射で注目をひいたのは，ナノ秒台パルス照射を自家薬籠中のものとしているThomasら(2A(703))およびBaxendaleら(2A(59))の仕事である。Thomas，Richardsは，エタノール，パラフィン，エーテル，キュメンなどを77°Kでガラス状に凍結した試料をパルス照射し，その過程吸収を調べた。その結果，アルコールの場合，77°Kの定常照射で得られるいわゆる捕捉電子，e^-_tによる吸収とは異なる吸収が，近赤外部から可視部にかけて現れマイクロ秒の程度の速さで消滅して，かわりにe^-_tの吸収が増大すること，似たようなことは他のガラスについても見られることを明らかにした。このことは，e^-_tのトラップの深さが媒質の温度，粘性などによることを意味しているものと考えられ，興味ある話題であると思われた。一方，Baxendaleらは，脂肪族エーテルの常温での電子線照射で波長250nm，寿命2ナノ秒程度のけい光(G(emitter)≅7)をとらえ，エーテルの励起分子に由来するものであるとした。このけい光はエーテルの励起分子1コD*からのものではなく，一種のエキサイマーからのものであることは，混合エーテルからmixed excimerのけい光が得られることから推定できる。Baxendaleらは，エーテルに水を加えたときにけい光強度が減少することからエキサイマー生成の主な機構はイオン的($D^+ + e^- \rightarrow D^* \rightarrow D_n^*$)であるとしたが，この推論は最近のLipsky，Wareら(*J.Phys.Chem.* 74 2411，2413(1970))の結果をみると訂正の余地があるように思われる。しかし，いずれにしても，この種の問題に対するパルス照射の応用はシクロヘキサン，ジオキサンなどの脂肪族化合物でもけい光状態が知られるようになった現状に照して，今後さらに発展が期待できるものと思われた。

3-3　マイクロ秒台パルス

はじめにあげた60編の大部分は上に述べた“先進”グループ以外の人たちの報告であるが，そのことは少なくともマイクロ秒台の装置は広く一般に用いられていることを意味する。そして，その内容をみると従来生成物の分析，凍結試料法の利用などによって研究していた放射線化学者が，それぞれの目的に合わせてパルス照射法も利用しはじめたということがわかる。マイクロ秒台の現象の一つとしては，均一系での中間体と溶質との反応，反応中間体の二次分解などがあるが，このような問題は，すでに放射線化学を離れて一般化学の問題として研究されるべきものである。事実，Baxendale(SPB-2)は数十の反応についてパルス照射法が一般化学に貢献している例を枚挙した。ここでは，代表例としてHengleinら(2B(371))の研究結果を引用しておく。かれらはNO^-_2などの水溶液を照射すると，水からのe^-_{aq}は溶質とつぎのように反応することを明らかにし，中間体NO_2^{--} HNO^-_2の吸収，k，pK，τなどをことごとく決定している。

$$e^-_{aq}+NO_2^- \xrightarrow{k} NO_2^{--} \begin{cases} \xrightarrow{H_2O,\ \tau} NO+2OH^- \\ \xrightarrow{H^+,\ pK} \underset{\longleftarrow}{} HNO^-_2 \xrightarrow{H^+,\ pK} H_2NO_2 \end{cases}$$

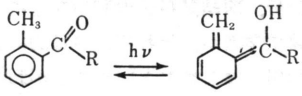
また，化学反応以外にも発光，電導度測定，ESRなどを通して励起移動，イオン種の易動度溶液中のH原子のESRによる減衰などを測定したなどの報告（たとえばK.H. Schmidt, SB-2(750)および*J.Phys.Chem.* 73 2846(1969)も少なくなかった。

3-4　気体のパルス照射

もう一つ普及したという感じを興えたのは，フェバトロン型加速器を用いた気体のパルス照射である。たとえば，荒井，Firestoneら（B-4(273)）によって先鞭をつけられた希ガスのパルス照射なども，フランスにおいても同様の研究成果（SB-4(104)）が出たし，無機ガスについては，昨年につづいて多くの研究が報告された(SB-4)。当然のことながら気体用ドシメトリーの確立が望まれるわけで，いろいろなケミカルドシメーターが探索されている。フェバトロンの特長の一つである簡便さにひかれて，これを気体だけでなく液体試料にも使うべく工夫がされつつあり，Walkerら（2A(902)）は，溶媒和電子などについて十分メリットのある使い方ができることを示した。

3-5　レーザー閃光分解

電子線照射ではないが開拓的で，かつ力強い報告としては，Porterら（SB-2(678)）およびThomasら（SB-2(856)）のレーザー閃光分解の研究があげられる。Porterらは，分光光源として，やはりパルス化ゼノンランプを用い，3472A，2650Aなどのレーザー光でいろいろな芳香族化合物を励起し，励起一重項，三重項状態の生成と寿命，気相での項間転換速度，酸素による消光速度，振動緩和速度，さらには電子励起状態における分子内プロトン移動反応(たとえば，



などの化学過程についても知見がえられることを示した。Royal Institutionからの今後の報告が待たれるところである。Thomasもほぼ同様性能と思われる装置を用いて芳香族炭化水素の励起一電項，三重項状態の吸収が酷似していること（*J.Phys. Chem.* 74 2290(1970)），超励起状態のあるものはイオン化をおこすらしいことなどを報告した。

4.　パルス以外の報告から

パルスほどではないが，Experimentationに関して多少とも新しい傾向が感じられたものとしては，核反応利用の内部照射を含む重粒子線照射を用いてLET効果を調べた報告が10編ほどあった。たとえばPikaevら（3B(248)，欠席のためアブストラクトから引用）は，77°K水溶液ガラスの照射でLETが大になると，一般に常磁性種の定常濃度が減少することe^-_t，H_tの収率および空間分布は，それぞれ独自のLET効果を示すことを明らかにし，ガラス中のtrack effectを反映したものとしている。思ったより少なかったのは電子線衝撃，光電子分光に関する報告であるが，これらの分野はいずれ遠からず放射線化学と一層のかかわり合いをもつようになると思われる。はじめに述べたように従来からのスキャベンジャー法，凍結試料法などが比較的少なかったが，これをもって放射線化学の一転期を示すものと受けとるのは，筆者のようなあわて者の愚かさかもしれない。いずれにしてもパルス照射に直接にたずさわっていない筆者が，いや応なしにパルスの発表を聞かされる破目になったわけであるが，この方面での日本の状況を考えると，その距離の開きにいささかの挫折感を禁じえなかった。レマン湖へのエクスカーションの船上，レストランのテラスなどで知り合った現役選手の中には39才以下の人が多く，かれらの荒かせぎは当分続きそうに思われた。その中をぬってどのようなオリジナルな仕事ができるだろうかをしきりに考えながら帰国したことであった。

5.　謝　辞

この報告を書くに当たって未刊行の原稿（“パルス電子線照射法における最近の進歩”「化学」9月号）を読ませて下さった理研，今村昌主任研究員，および筆者とともに会議に出席され，本原稿についてご討議いただいた北大学部林晃一郎教授に感謝の意を表します。

本　会　記　事

◇第12回理事会

昭和45年4月2日午後5時より新橋旧東電ビル（原研本部）において12名の役員が出席して開催された。

新入会員および退会希望会員の承認後，経過報告（事務局，編集委員会），昭和44年度決算報告および昭和45年度予算案，事業案を承認，次期役員候補の決定，第13回放射線化学討論会の件について協議した。

なお，第12回理事会で入退会を承認された方はつぎのとおりです。

〔正会員11名〕

中山博之，中山雍晴，D.S.Rodbell，木村一宇，西沢美津保，渡辺克士，安部三十八，真鍋明善，波野睦朗，水野良治，段谷産業開発部

〔学生会員1名〕

深谷光春

〔賛助会員〕

旭化成工業技術研究所，日本ペイント株式会社，関西ペイント株式会社，電気化学工業中央研究所

〔退会会員8名〕

松下岡祐，比奈地忠平，中井輝幸，森　隆史，伊津政寿，P.J.Framk，木村藤子，和田　理

〔会員訃報〕

正会員岡本重晴氏逝去の報に接しました。本会はここに謹んで哀悼の意を表します。

◇昭和44年度会計報告

＜収入の部＞

会費	正会員（242名）	121,000
	学生会員（18名）	5,400
	賛助会員（36口）	361,060
雑収入		62,057
繰越金		27,172
合計		576,689

＜支出の部＞　576,689

事務費	40,615
通信費	27,720
会誌	340,000
謝金	96,000
討論会補助	20,000
研究会補助	5,000
繰越金	47,354
合計	576,689

◇　6回通常総会

昭和45年4月4日(土)午前11時半より日本化学会年会第5会場において開催。出席者(委任状を含めて)182名。

団野会長が議長となり昭和44年度経過報告および会計報告，昭和45年度役員選出，予算案を討議した結果，承認可決されました。

◇昭和45年度役員

会　長　団野皓文

副会長　近藤正春，桜井　洸

理　事　今村　昌，岩崎万千雄，片山明石，高椋節夫，武久正昭，畑田元義，山岡仁史，山本龍夫，横畑　明，渡部　力，佐藤　伸，簾野嘉彦

監　事　松田龍夫，飯塚義助

◇昭和45年度予算

＜収入の部＞

会費	正会員（250名）	125,000
	学生会員（35名）	10,500
	賛助会員（40口）	400,000
雑収入		50,000
繰越金		47,354
合計		632,854

＜支出の部＞

事務費	35,000
通信費	35,000
会誌	400,000
謝金	96,000
討論会補助	30,000
研究会	10,000
会議費	5,000
予備金	21,854
	632,854

編集後記

きびしい暑さの中で，Radiation Research の学会や，また秋の討論会の用意等，御多忙の中に，種々多方面にわたる原稿をお送り下された会員諸兄により，本号も充実した内容になり，EXPO '70の終りの日に校正も終了し，討論会の頃に皆様にお送り出来ることとなりました。

放射線化学　第5巻第10号

昭和45年9月10日　印刷
昭和45年9月15日　発行

発行所　日本放射線化学会
東京都目黒区大岡山2-12-1
東京工業大学・理学部
志田研究室内
電話(726)1111　内線 2234
振替口座 東京 46664 番

編集発行人　佐藤　伸

印刷所　株式会社大同アドセンター
東京都渋谷区千駄ヶ谷4-20

本会会員名簿

■賛助会員

名称	所在地
旭化成工業株式会社	東京都千代田区有楽町1-12-1
倉敷レイヨン株式会社	大阪市北区梅田8　新阪急ビル内
昭和電工株式会社	東京都港区芝宮本町34
住友化学工業株式会社	大阪市東区北浜5-15
住友電気工業株式会社	大阪市此花区恩貴島南之町60
積水化学工業株式会社中央研究所	大阪府三島郡島本町大字広瀬
東レ株式会社	滋賀県大津市園山町3-2-1
東洋紡績株式会社繊維研究所	滋賀県滋賀郡堅田町大字本堅田1300
日本原子力研究所	東京都港区新橋1-1-13
日本原子力事業株式会社NAIG総合研究所	川崎市末広町250
日本電信電話公社電気通信研究所茨城支所	茨城県那珂郡東海村
古河電工株式会社中央研究所	東京都品川区二葉2-9-15
三菱化成工業株式会社	東京都千代田区丸ノ内2-4
三菱油化株式会社	東京都千代田区丸ノ内2-5-2
三井石油化学工業株式会社	東京都千代田区有楽町1-12-1
Radiation Chemistry Data Center, Radiation Laboratory, University of Notre Dame.	Notre Dame, Indiana 46556, U.S.A.
株式会社大同アドセンター	東京都渋谷区千駄ケ谷4-20-1
電子線利用準備委員会	東京都大田区下丸子町2-11　白洋舎研究所気付
旭化成工業株式会社技術研究所	東京都板橋区中台3-27-36
日本ペイント株式会社	大阪市大淀区大淀町北2-1-1
関西ペイント株式会社	神奈川県平塚市八幡1200
電気化学工業株式会社中央研究所	東京都町田市旭町3-5-1