昭和48年４月発行

放射線化学

RADIATION CHEMISTRY

Vol.8 No. 15
1973

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

目　次

＜巻頭言＞
変貌する科学の中の放射線化学……桜田　一郎…1

＜解　説＞
炭水化素の放射線分解……籏野　嘉彦…2

＜展　望＞
加　速　器……田中　治郎…12

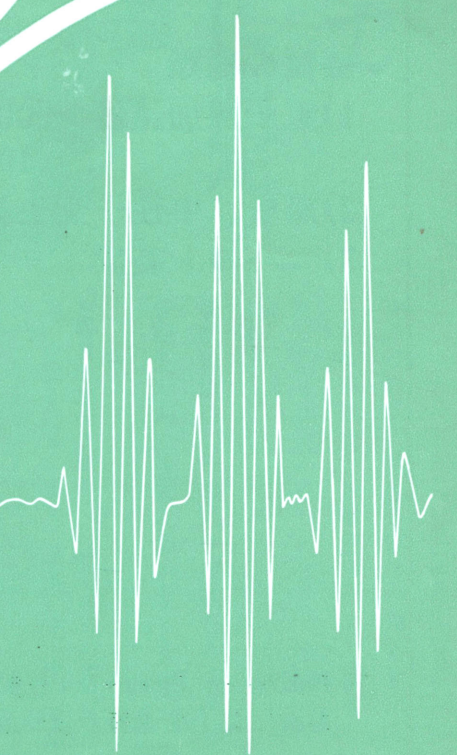
＜資　料＞
電子線による橋かけ硬化塗膜の性質……鈴木　康弘
柴山　恭一…20

＜研究所紹介＞
メリーランド大学放射線・高分子科学研究室…
浜ノ上熊男…25
三菱レイヨンＲＣセンター訪問記……松田　竜夫
江田　文三…27

＜ニュース＞
第15回放射線化学討論会をかえりみて……29

＜本会記事＞……32

＜会員名薄＞……32



変貌する科学の中の放射線化学

桜　田　一　郎*

手近にあった本誌の11，12，13，14号を見てみると，4人の人達が，それぞれの立場から放射線化学を見つめその現状，将来のことなどを述べておられて，興味深いものがあった。著者と表題を示すと，次のようである。

林晃一郎
　放射線高分子化学の立場
岡村誠三
　放射線化学の広い道
東村武信
　極端条件の下での放射線化学
津田　覚
　放射線化学会の今後の立場

この頃，時々，数学，物理，化学などの古典的な科学は，間もなくその総てのコースを走り終わろうとしているとか，古典科学の大きいショウは終ったとか，科学は乗り換え駅に到達したという声を聞くようになった。このようなことを軽々と口にすることは，つつしむべきであり，多くの誤解を生むということを，筆者は知らないわけではない。しかし，まじめに考えて見ると，そう思わざるを得ない。そんなことから，私はこの1，2年来いくつかの化学関係の雑誌にそのような意味のことを書いた。

私は決して，古典数学や物理や化学に，問題がなくなったというつもりはない。問題はまだいくらでもある。私の専門の高分子化学の領域で研究の原報を読んでみると，それぞれに多少の独創性はあり，面白いと思う。しかし高分子にとって，どんな基礎的な問題を，それが解決しようと意図しているのかとなると，それは明瞭でない。強いていうならば，それは，既に明らかにされた基礎の上に幾分むつかしい，あるいはまためずらしい例題を解いたものであるというべきではなかろうか。

巻頭言では詳細を述べることはできないから，結論をいそぐならば，古典科学の目標は，学者の知的好奇心をドライビング・フォースとして，真理を追求することにあった。いくつかの基礎的な真理はとらえられ，自然の仕組は徐々に解明された。

今日の新らしい科学は，すでにスタートを切っている。それは，生命の科学であり，物質の化学であり，宇宙科学，海洋科学等々である。これらの科学は決して，生物学と化学，化学と物理学，地質学と物理学などの境界領域ではない。すべての古典的な科学の総合の上に築かれる新しい科学である。古典科学が本質的に"分析的"性格をもっているとするならば，新しい科学は"合成的"である。そのドライビング・フォースは，知的創造性である。

放射線化学のはじまりは，Curie のラジウムの発見（1898）とともに，その放射線が硝子や陶磁器を着色させることが見出されたこと，つづいて1910年頃，Ra 塩が水溶液中で水を分解して発生する酸素と水素の量が，同量の Ra が，空気中で作るイオンの数とほぼ等しいことが見出されたことにある。その後今日に至るまでに放射線化学において，最も重要な事実は，物質に放射線が作用して，イオン，フリーラジカル，電子，励起分子などが生成すること，またそれらが演じる化学的な役割が基礎的に明らかにされたことにあると思う。放射線化学の基礎過程として，この周辺に研究されるべき問題は多数残っている。また，広い意味の化学において，一番進歩のおくれている反応論の素過程の研究に放射線が最も便利な手段として使用され，効果を挙げることは明らかであろう。さらに，合成反応，重合反応，グラフト反応，橋かけ反応，分解反応などにおいて，放射線を手段として利用する創造的分野にも期待されるところが多い。しかし，今日の科学の激動期において，科学の，そして化学の中における放射線化学の立場を考えて見る必要があるのではあるまいか。

*日本原子力研究所大阪研究所所長，本会元会長

〔解　説〕

炭化水素の放射線分解

籏　野　嘉　彦

1. はじめに

炭化水素が気相においても液相，固相においても放射線化学の代表的な物質の一つであるということはよくいわれる。いろいろな観点から放射線化学の総説，あるいは概観が試みられているが，炭化水素の関連した問題に触れられることが少くない。事実，放射線化学会誌の従来の解説，展望等の中に炭化水素に関する記述を見うけることも多い。したがって，これらを継ぎ合せれば，炭化水素の放射線化学についてかなりな部分をカバーできることになるにちがいない。しかし，本稿においては一般的な広範な解説は避け，筆者の関係した問題を中心にして，特に最近のものを「炭化水素の放射線分解」という観点から眺め，研究の相互関連性，その背景，および問題点の指摘に重点を置いて説明したい。

放射線作用を物理的，物理化学的，そして化学的段階に分類する場合がある。熱平衡化してしまった反応中間体，たとえば通常のサーマル遊離基の反応などは化学的段階に含まれるだろう。一方，放射線化学の研究方法を，機器によって中間体の挙動を直接観測しようとするいわゆる物理的方法と，反応生成物におよぼす圧力，温度，濃度，添加物効果などの実験諸条件の影響から中間体を論ずるいわゆる化学的方法とに分類することがあるが，当然のことながら，前者の「段階」における物理的化学的という意味と，後者の「方法」におけるそれらとは混同されるべきものではないだろう。ここでは主として後者の意味としての化学的方法による研究結果について述べる。

2. 水素生成機構

飽和炭化水素の放射線分解の主生成物は水素である。そのG値は非常におおざっぱにいって，液相の場合5前後であって，気相の場合は一般にこれより大きく5～8程度である。一方，オレフィン類の場合は$G(H_2)$は気相液相でほとんど差がなく1前後である[1]*。飽和炭化水素の場合 $G(H_2)$ は線量依存性があるのに対して，オレフィンの場合はほとんどその依存性がない。また，種々の捕捉剤添加，あるいは温度など，いろいろな実験条件の影響は前者において大きく，後者はほとんど影響をうけない*。同じ飽和炭化水素でも，ネオペンタン，イソオクタンのように分岐状のものに対しては，上に述べた一般的傾向があてはまらず，主生成物は水素のみでなくC-C 結合切断による生成物，たとえばメタンのG値が大きく，これらにおよぼす，吸収線量，捕捉剤添加，温度などの影響も，シクロヘキサン，n-ヘキサンなどの場合とくらべて異なっている。液相におけるフリーイオンのG値についても，分岐状のものが直鎖状のものにくらべ特に大きい値を示すことはよく知られている事実である[3]。

2.1 オレフィン系放射線分解における水素の生成

まず，オレフィン（RH_2）とサーマル水素原子との反応を考えてみよう。

$$H + RH_2 \longrightarrow RH_3 \qquad (1)$$
$$H + RH_2 \longrightarrow H_2 + RH \qquad (2)$$

付加反応(1)が水素原子引き抜き反応(2)にくらべ圧倒的に速いことはよく知られている[4]。したがって，オレフィンを放射線分解の対象物質としたときに観測される生成水素はサーマル水素原子の寄与がきわめて少ない過程を経て生成されたと考えられる。最初の予想によれば，生成水素といってもそのG値はいちじるしく小さいかもしれないし，たとえ小さくなくても水素の分子的脱離反応によるものかもしれない。実験の結果は各種オレフィンについて $G(H_2)$ は1前後と予想外に大きい[5-7]。まず各々について $G(H_2)$ の吸収線量依存性をしらべると，飽

Radiolysis of Hydrocarbons

Yoshihiko HATANO 東京工業大学助教授（理学部）理学博士
（経　歴）昭和38年早稲田大学理工学部卒，同43年東京工業大学大学院博士課程修了，同45年から現職（化学科物理化学教室）。
（専　門）放射線化学（趣　味）スポーツ（連絡先）〒152東京都目黒区大岡山2—12—1（勤務先）電話03—726—1111(内)2235

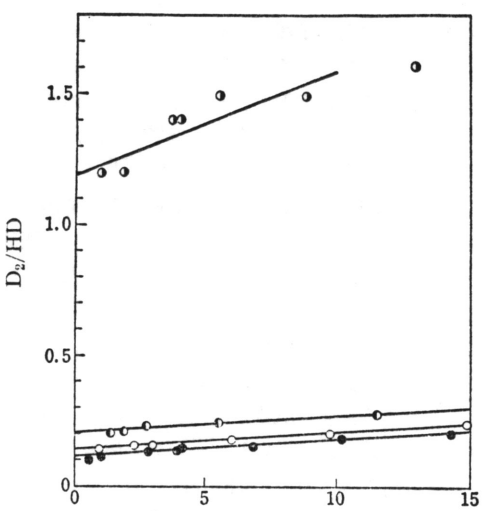
*気相シクロプロパンの場合は水素の初期G値は1.3であって，捕捉剤添加効果などもすべてオレフィン的である[2]。

和炭化水素の場合と異なり，広い線量範囲にわたって $G(H_2)$ は一定である。SF_6，N_2O，CCl_4，I_2 などの電子捕捉能の大きいと思われる物質の添加（～0.12M），NH_3，C_2H_5OH などの正イオン捕捉能の大きいと思われる物質添加（～1.2M）によっても $G(H_2)$ の減少は観測されない。$G(H_2)$ は温度（−78～110℃）によっても影響されず，実験誤差範囲内で一定である。さらに，水素以外の生成物に対する影響，質量分析計によるオレフィン系イオン分子反応の研究結果[8] などを総合的に検討したところ，このオレフィン系からの生成水素は次の過程によるものであると考えられた。

$$RH_2 \longrightarrow RH_2' \qquad (3)$$
$$RH_2' \longrightarrow H_2 + R \qquad (4)$$
$$RH_2' \longrightarrow H' + RH \qquad (5)$$
$$H' + RH_2 \longrightarrow H_2 + RH \qquad (6)$$

ここで RH_2' は中和ではなく直接励起の結果生じた超励起状態などの高い励起状態を含む励起オレフィン分子であって，これからの水素の分子的脱離(4)かあるいは RH'_2 から生じた熱平衡化以前の余分なエネルギーを保有している水素原子 H′（ホット水素原子）のオレフィンからの水素原子引き抜き反応によって水素が生成される。過程(4)，(5)を区別するために，RH_2 にそれぞれの重水素化物 RD_2 を加え，生成水素の同位体組成をしらべた結果が図1である。

図　1



C_2D_4，C_3D_6，1-C_4D_8，あるいは *trans*-2-C_4D_8 の濃度（mol%）

◑：エチレン，◐：プロピレン，○：1-ブテン，●：*trans*-2-ブテン

C_2H_4—C_2D_4，C_3H_6—C_3D_6，1-C_4H_8—1-C_4D_8，*trans*-2-C_4H_8—*trans*-2-C_4D_8 各系の液相放射線分解における生成水素の同位体組成(D_2/HD)と重水素化オレフィン濃度の関係

速度論的解析に基づき RD_2 零濃度外挿値から(4)と(5)の重要性を比較することができる。エチレンの場合は(4)の分子的脱離反応が非常に重要であるが，その他のプロピレン，1-ブテン，および trans-2-ブテン の場合は逆に(5)のホット水素原子の反応が非常に重要であることがわかる[7]。特に後者の結果は最初まったく予想されなかった事実である。

実験の結果示唆されたように，オレフィン系からの水素生成に関して，直接励起によって生じた超励起状態を含む高い励起状態が前駆体として重要であるならば，そのG値（≒1）を他のまったく別の方法で意味づけられないだろうか。そのための試みとして，光学近似に基づくG値の推算がある[7,9]。

光学近似によると[10]，ある励起状態の分解様式Sへの分解のG値 g_s はSに関する有効双極子行列要素の平方 M_s^2 に比例する。比例定数としてイオン化を尺度とすれば，g_s は次のように表わされる。

$$g_s/(100/W) = M_s^2/M_i^2 \equiv \int_{J_s}^{\infty} \phi_s(E)(R/E)(df/dE)dE \Big/ \int_{I}^{\infty} \eta(E)(R/E)(df/dE)dE \qquad (\mathrm{I})$$

ここで，M_s^2，M_i^2 は原子単位で表わされており，Eは励起エネルギー，Rは Rydberg 定数，df/dE は振動子強度分布，ϕ_s はEにおけるSの起こる確率，J_s はそのためのエネルギーのしきい値，M_i^2 はイオン化に関する双極子行列要素の平方，Iはイオン化エネルギー，η はイオン化効率であって，光吸収スペクトルから求める場合には，イオン化断面積と全吸収断面積の比で表わされる。Sとしてオレフィン系の場合過程(4)，(5)をとることにすると，各オレフィンについての遠紫外吸収スペクトル，電子エネルギー損失スペクトルに基づいて求められた図2のような励起スペクトルと，高速電子線による電離断面積，W値などのデータから表1のように g_s を算

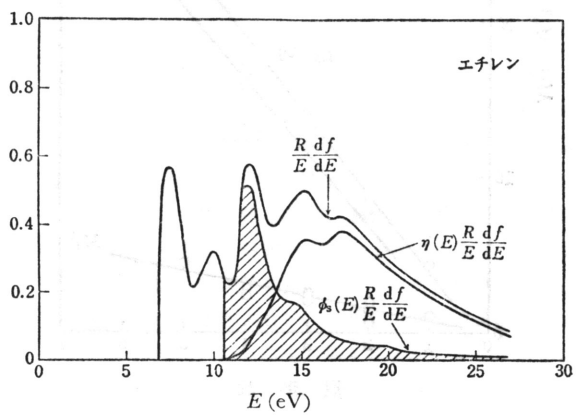


図2　エチレンの励起スペクトル

表1　水素生成収率の実験値と計算値

	g_s	$G(H_2)$	$G(H')$
2-ブテン	0.7	1.2[a], 1.0[b]	1.0
1-ブテン	0.7	0.7	0.6
プロピレン	0.8	0.8	0.6
エチレン	1.0	1.2	0.3
シクロヘキセン	—	1.3	—

注　*a*) *trans*-2-ブテン.
　　b) *cis*-2-ブテン.

出することができる。実験結果 $G(H_2)$ との一致は近似の程度からいってよすぎるくらいである。このオレフィンから生じるホット水素原子 H′ としては，光化学でいうホット水素原子すなわち単に運動エネルギーの大きなものと，Platzman[11] によってその重要性が予言された電子的に励起したもの H* が考えられるが，オレフィンの励起スペクトルから判断する限りでは，H′ は H* ではない可能性の方が大きい。その理由は H* とした場合，RH_2' の励起エネルギーは少くとも 15eV 程度以上なくてはならないからである。これは，水素，水蒸気，炭化水素に対する電子線衝撃の際に観測された Lyman および Balmer 発光スペクトルの Bethe プロットの結果[12] とよく一致する。すなわち，水素，水蒸気のように図2の斜線部に相当する部分が E>15eV において大きい場合には H* の生成する可能性は十分期待できる。

式(I)において，$J_s=I$，$\phi_s=1-\eta$ とすると，超励起炭化水素分子の中性断片への分解のG値 g_d およびM_s^2 に対応するM_d^2 を得る[13]。これらを10数種類の飽和，不飽和炭化水素についてまとめると，図3のようになる。$M_d^2/M_i^2 \fallingdotseq 0.2$ となり，各炭化水素のW値から g_d は炭化水素によらずほぼ等しく1程度であることがわかる。各炭化水素の励起スペクトルは当然のことながら種々雑多な形をしているが，それにもかかわらず g_d はほぼ等しい値を示している。

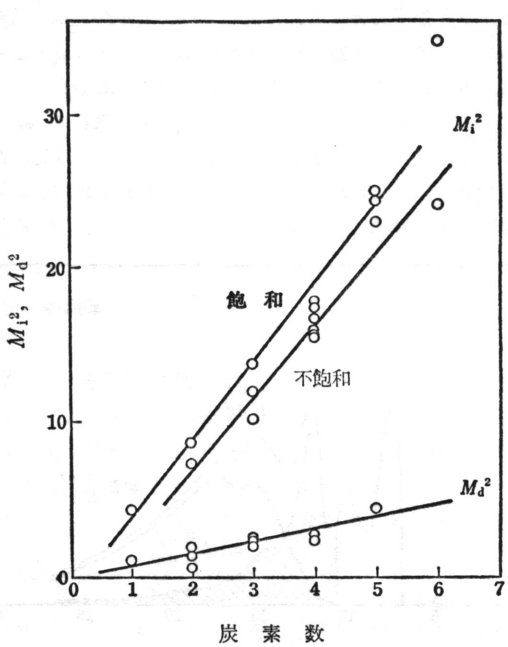


図3　種々の炭化水素の M_i^2 および M_d^2

2.2　飽和炭化水素の放射線分解における水素の生成機構

飽和炭化水素からの水素生成機構については，いうまでもなく，従来非常に多くの研究が行なわれているが，これらを次のような観点から分類することができる。1)遊離基捕捉剤によって捕捉可能な水素と不可能な水素，2)電子捕捉剤によって捕捉可能な水素と不可能な水素，3)一分子的生成水素と二分子的生成水素などである。1)によって水素生成機構は遊離基的な部分と非遊離基的すなわち分子的な部分とにわけられるが，この遊離基捕捉剤にはいろいろと問題点があるので十分検討した上で注意して用いられるべきである。ここで遊離基とは熱平衡化したものであって，通常はサーマル水素原子をさす。2)によって水素生成機構は中和過程と非中和過程とにわけられる。後者はいわゆる直接励起**と呼ばれる過程で直接イオン化および超励起などが含まれる。正イオン捕捉剤を用いた実験も2)に分類される。3)によって水素の分子的脱離反応が重要か，それとも水素原子引き抜き反応，イオン分子反応などが重要かがわかる。従来の研究の多くは，以上の1)～3)のいずれか一つについて詳細に検討しており，これらを総括的にとらえて相互関連性を検討している例は少ない。その理由は一言でいえば，上の各項目のそれぞれが十分に解明されていないということにつきるが，具体的にいえば次の二つであろう。その一つは，捕捉剤の反応選択性であり，他の一つは，これと関連が深いが，どの程度の添加濃度で捕捉が完了したかという問題である。その他，3)の問題も意外と難しい。これらの問題はまだ完全には解決されてはいないが，これらに基づく誤差を考慮した上で，水素生成機構の全容を総括的にしらべようとする試みが報告されている。筆者らのプロパン[14]およびn-ブタン[15] についての報告と，これとほとんど同時に為された Schuler らのシクロヘキサン[16]，そしてごく最近のイソオクタン[17]の場合である。ここでは，n-ブタンの場合について結果を紹介しよう。

飽和炭化水素について実験を行なうにあたり，まず最も大きな問題は，遊離基捕捉剤として何を使うかということである。捕捉能の大きさ，選択性，取り扱いやすさ

**直接イオン化をも含めて直接励起という場合がある。「直接」の意味する範囲は放射線物理と化学とで少々異なるようである。

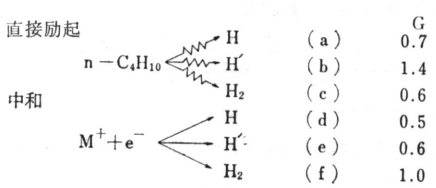
などすべての点で理想的なものは現在のところほとんどないといってよいだろう。しかし，水素生成機構をしらべるために比較的妥当なものとしてはエチレンを挙げることができる。これが特にサーマル水素原子に対して大きな親和性をもっていること，電子親和性に乏しいことおよびイオン化エネルギーが比較的大きいことなどが理由として挙げられる。しかし，このような理由も，対象とする反応系によっては不十分であることは例を挙げなくても明らかであろう。エチレンは4節で説明するように，特に気相においてはサーマル水素原子のみならず，水素の前駆体である炭化水素親イオンとの反応性も大きいことが明らかにされている。また，エチレンはサーマル水素原子捕捉剤としては有効であるが，メチル遊離基など一般のアルキル遊離基に対してはそれほど有効でないことに注意すべきである。一般のアルキル遊離基に対しては O_2 が有効であるが，この場合もその濃度に注意が必要である。なお，逆に，O_2 は水素生成機構をしらべる際の遊離基捕捉剤としては不適当である。

n-ブタンの液相放射線分解[15]における水素の初期G値は4.8である。遊離基捕捉剤としてエチレン，電子捕捉剤として N_2O あるいは SF_6 を用い，さらに重水素化ブタン $n\text{-}C_4D_{10}$ を用いて次の各系から生成する水素の同位体組成がしらべられている。$C_4H_{10}\text{-}C_2H_4$，$C_4H_{10}\text{-}N_2O$，$C_4H_{10}\text{-}N_2O\text{-}C_2H_4$，およびそれぞれにさらに C_4D_{10}

表2 液体 n-ブタンの放射線分解における水素生成

添加物	$G(H_2)$	G_{1H}	G_{2H}	初期過程
なし	4.8	1.6	3.2	(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)
N_2O,SF_6(0.3mol/l)	2.7	0.6	2.1	(a)+(b)+(c)
C_2H_4(0.15mol/l)	3.6	1.3	2.3	(b)+(c)+(e)+(f)
C_2H_4(0.15mol/l)+N_2O(0.3mol/l)	2.0	0.6	1.4	(b)+(c)

を加えた系である。2.1の取り扱いと同様にして，一分子的生成水素 G_{1H} と二分子的生成水素 G_{2H} が求められる。これらの結果をまとめると表2のようになる。N_2O 0.3M，$C_2H_4$0.15M においてもなお $G(H_2)$は徐々に減少する傾向にあるので，この取り扱いが後の問題の一つである。Schuler らは電子捕捉過程などに対し，$G(H_2)$と捕捉剤濃度との間に実験式を求め，これを用いて表2の値に対応するものを求めている。[16,17]表2の値から初期過程 a～f のG値を計算すると次のようになる。



	G
(a)	0.7
(b)	1.4
(c)	0.6
(d)	0.5
(e)	0.6
(f)	1.0

ここではHはエチレンによって捕捉可能な水素の前駆体で二分子的（水素原子引き抜き反応）に水素を生成し，サーマルな水素原子，H′ はエチレンによって捕捉不可能な水素の前駆体で二分子的（水素原子引き抜き反応）に水素を生成するもので，ホットな水素原子と考えられる。H_2 はエチレンによって捕捉不可能かつ一分子的（水素の分子的脱離反応）に生成する水素である。また M^+ はこの系内の正イオンを表わし，大部分は n-ブタン親イオンであるが，一部分は3節で述べるような断片イオンが含まれる。この結果から明らかなように，水素は六つの過程のどれからも生成している。そしてオレフィン系で見出だされたところの過程，すなわち，直接励起によるホット水素原子生成の過程の寄与がもっとも大きく，さらに中和による部分も含めると，G (H′) = 2.0にもなり，飽和炭化水素からの水素生成に関してもホット水素原子が重要な役割をしていることがわかる。また，最近多くの研究者によってきわめて広範かつ詳細に研究が行なわれているところのイオン種のみによっては説明できない直接励起の過程が大きな部分を占めていることもわかる。液体プロパン[14]についてもほぼ同様の結論を得るが，気体の場合は液体とは異なり，$C_3H_8\text{-}C_2H_4$ 系にさらに SF_6 を加えても $G(H_2)$ に変化がなく，これは遊離基捕捉剤として加えた C_2H_4 が系内の正イオンと相互作用をするためではないかと考えられる。この点については4節で詳しく述べる。なお，水素以外の生成物に基づいた初期過程G値のわりふりも同様の結果を与える。

炭化水素からの水素生成に関してはホット水素原子が重要な役割をもつということはわかったが，その一般性をさらにしらべるという意味から，気相 $D_2O\text{-}C_2H_4$ 系の実験がある[18]。すでによく知られている純 D_2O 中で生成しているはずのDのG値≒8 のうちホットなものはどれだけかということである。この系からの HD 生成に着目してしらべたところDの大部分はホットではないという結果を得ている。

3. C-C結合切断

炭化水素からの水素生成は結局は C-H 結合切断に対応するので，この節では C-C 結合切断，特に炭化水素親イオンの液相における断片化に焦点をあわせてみよう。親イオンの断片化を気相，液相で比較すると，気相においてより大きなG値を示すことはよく知られている。また一般に直鎖状のものにくらべて分岐状のものの方が断片化のG値が大きい。液相での炭化水素断片イオンをしらべた従来のものを分類すると次のようになる。

1)炭化水素にアルコール R′OH を添加し，断片イオン RH^+ との間の反応によって生じたと考えられる RHOR

を測定することによって，G(RH^+) を知ろうとするものである[19]。この場合 RH^+ から R'OH への H^+ 移行が同時に起ってしまう。2) 飽和炭化水素 C_nH_{2n+2} とその重水素化物 C_nD_{2n+2} にさらに O_2 を添加した系からの炭化水素生成物の同位体組成から H^- あるいは H_2^- 移行反応を行なった断片イオンのG値を求めようとする方法であるが[20-21] この場合，ホット遊離基の反応の寄与がうまくとり除かれていない。また，後で述べるように $C_nH_{2n+1}^+$ のG値を求めることが困難である。3) プロトン捕捉剤（NH_3）と電子捕捉剤（SF_6）共存下での生成物のG値から断片イオンのG値を求めようとする方法であるが[22]，H_2^-移行反応を行なう断片イオンの測定が困難である点と，遊離基捕捉剤が共存しないので通常の遊離基反応の影響が含まれてしまうという欠点がある。2) にくらべ3)の利点は同位体効果，同位体不純物などの問題を考慮しなくてすむ点である。断片イオンのG値が大きいという点ではネオペンタン，イソオクタンなどの方がこの節の例としてはよいが，その結果は3)の方法によるものを表3にまとめるのみとし，ここでは n-ブタンについて3)を改良して O_2を遊離基捕捉剤として用い，さらに2)との比較を行なったものがあるので紹介する。[23]

表 3 飽和炭化水素の液相放射線分解における断片イオンの *G* 値

断片イオン	イソブタン	2-メチルブタン	ネオペンタン	2,3-ジメチルブタン	2,2,4-トリメチルペンタン
$C_2H_5^+$	—	0.1	—	—	—
$C_3H_7^+$	1.2	0.23	—	0.5	—
$C_4H_9^+$	—	0.12	1.0	—	0.36

表 4 n-ブタンの液相放射線分解における生成物のG値に対する添加物の効果

生成物	添加物					
	なし	SF_6	SF_6+NH_3	O_2	O_2+SF_6	$O_2+SF_6+NH_3$
C_2H_6	1.03	0.55	0.30	0.55	0.38	0.21
C_2H_4	0.86	0.25	0.44	0.70	0.29	0.43
C_3H_8	0.16	0.19	0.04	0.11	0.14	0.04
C_3H_6	0.20	0.05	0.19	0.17	0.05	0.19
C_4H_8	2.63	1.12	2.14	0.92	0.25	0.82

温度；0℃
濃度；$SF_6$0.5M, $NH_3$1.7M, $O_2$0.08M

まず表4は SF_6，NH_3，O_2 の各添加効果をまとめたものである。SF_6 添加により電子は捕捉されて SF_6^- となり，一方 n-C_4H_{10} から生じた断片イオンは次のような H^- 移行反応を行なって C_2H_6 を生成する。

$$C_2H_5^+ + n\text{-}C_4H_{10} \longrightarrow C_2H_6 + C_4H_9^+ \quad (7)$$

O_2 の存在によって，中和反応(8)の結果生じる C_2H_5 あるいはその他の過程で生じる C_2H_5 からの C_2H_6 生成が抑制される。

$$C_2H_5^+ + SF_6^- \longrightarrow C_2H_5 + SF_6 \quad (8)$$

この系に NH_3 が添加されると(7)にかわって H^+ 移行反応(9)によって C_2H_6が減少し，C_2H_4 が増加する。

$$C_2H_5^+ + NH_3 \longrightarrow C_2H_4 + NH_4^+ \quad (9)$$

以上により，$C_2H_5^+$ のG値として～0.25を得る。同様にして，$C_3H_7^+$のG値として～0.15を得る。次に NH_3 添加による C_4H_8 の大きな増加に注目したい。O_2 添加系では，これは次の H^+ 移行反応によるものと考えられるが，

$$C_4H_9^+ + NH_3 \longrightarrow C_4H_8 + NH_4^+ \quad (11)$$

O_2 がないときにはさらに，(12)によって生じた C_4H_9 の不均等化反応も G(C_4H_8) の増加に寄与する。

$$n\text{-}C_4H_{10}^+ + NH_3 \longrightarrow C_4H_9 + NH_4^+ \quad (12)$$

このようにして G($C_4H_9^+$) は～0.6と算出される。炭化水素親イオンからHが一つ少ないイオンのG値は2)の方法では測定不可能であって，この方法によってはじめて明らかにされた事柄である。そのG値が他の断片イオンにくらべて非常に大きいことに注目したい。次に2)の方法による結果をまとめたのが表5である。C_4H_{10}-C_4D_{10}-SF_6-O_2 系と C_4H_{10}-C_4D_{10}-SF_6-O_2-NH_3 系の G($C_2D_6+C_2D_5H+C_2H_5D+C_2H_6$) の差から(9)の反応を行なう $C_2H_5^+$ のG値を求めることができる。この差は上の方法で得た0.25とよく一致する。$C_3H_7^+$ についても同様である。$C_4H_9^+$ については前述したようにこの方法では求められない。

表 5 n-C_4H_{10}～n-C_4D_{10}(1：1) 混合系からの生成エタンの同位体組成（%）

	G(エタン)	C_2D_6	C_2D_5H	$C_2D_4H_2$	$C_2H_4D_2$	C_2H_5D	C_2H_6
C_4H_{10}-C_4D_{10}-O_2-SF_6	0.38	24.9	14.2	2.5	4.0	12.2	42.2
C_4H_{10}-O_2-SF_6-NH_3	0.21	16.1	9.8	1.5	2.0	12.1	58.5

濃度；SF_6 0.5M，NH_3 1.7M，O_2 0.08M

4. イオン分子反応

いろいろな型の質量分析計を用いて非常に多くのイオン分子反応が広範かつ詳細にしらべられていることはよく知られているが，この結果をこれよりかなり圧力が高い領域，すなわち，通常の気相放射線分解の条件下のイオン分子反応の型そして反応速度に対しそのままあては

めることができるかどうか。さらに液相の場合はどうか。質量分析計に種々の工夫を加えてかなり高い圧力（～10^2mmHg）での測定を行なった報告もあるが，十分ではない。一気圧前後以上の気体，さらに液体の場合は捕捉剤を用いた生成物分析法による実験結果から手がかりを得ることができる。遊離基捕捉剤存在下で重水素化物との混合系から生成する炭化水素の同位体組成をしらべる方法[24]が多くの系について適用されているが，重水素化物の同位体純度に基づく誤差と同位体効果の補正という二つの大きな問題が残されている。これらの問題を含まぬ，すなわち重水素化物を用いずにより簡単な方法で気相（～900mmHg）でのイオン分子反応速度比を求め，従来の方法との比較を行なった報告[25]があるので紹介しよう。液相でのイオン分子反応は前節と重復するので省略する。

900mmHgの$n\text{-}C_4H_{10}$にO_2を加えた系では$G(C_3H_8)$は減少しO_2数モル%で一定値1.4を示す。そこで$n\text{-}C_4H_{10}$-5モル% O_2系にC_3H_6を加えていくと$G(C_3H_8)$の大きな増加が観測される。（図4）この増加分は次のようなH_2移行反応(13)によるものである。

同時に起こると考えられるH移行反応(14)によるC_3H_7は

$$n\text{-}C_4H_{10}^{+}+C_3H_6 \longrightarrow C_4H_8^{+}+C_3H_8 \quad (13)$$
$$n\text{-}C_4H_{10}^{+}+C_3H_6 \longrightarrow C_4H_9^{+}+C_3H_7 \quad (14)$$

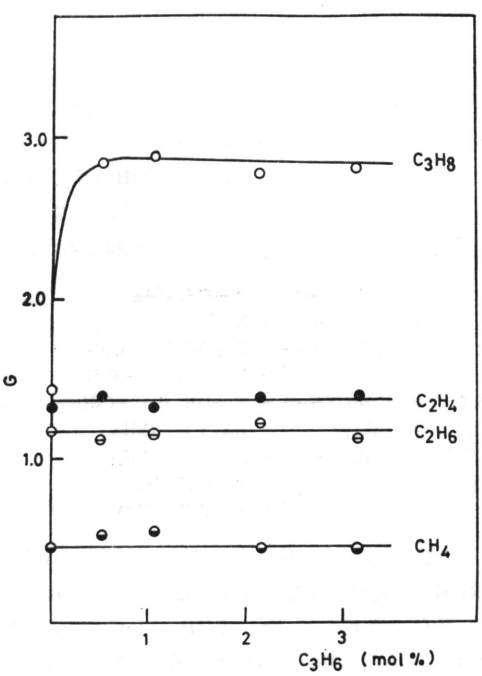


図4 $n\text{-}C_4H_{10}$～5% O_2系気相放射線分解におけるプロピレン添加の効果

O_2によって捕捉されてしまいC_3H_8の増加に寄与しない。C_3H_6によるH捕捉の結果生じるC_3H_7も同様である。図より，(13)のG値は1.5である。一方，$n\text{-}C_4D_{10}\text{-}C_3H_6\text{-}O_2$系の結果から900mmHgにおける$k_{14}/k_{13}=(k_H/k_{H2})_{C_3H_6}$を推算すると～0.1を得るので，これを用いると(14)のG値はおよそ0.2となる。したがって，HおよびH$_2$移行反応を行なう$n\text{-}C_4H_{10}^{+}$のG値は1.7である。$n\text{-}C_4H_{10}$-5モル% O_2系にC_2H_4を添加したときのG(C_2H_6)の増加分は0.9である。$G(n\text{-}C_4H_{10}^{+})=1.7$を用いると，H移行反応のG値は0.8となる。すなわち，$(k_H/k_{H2})_{C_2H_4}=0.9$となる。同様にして，$c\text{-}C_3H_6$の場合$(k_H/k_{H2})_{c\text{-}C_3H_6}=1.8$となる。$k_H/k_{H2}$の値はタンデム型質量分析計を用いた場合[26]には上の値にくらべかなり大きな値を示す。ここに得られた値は光イオン化高圧質量分析計の結果[27]，しかもイオン化しきい値のすぐ上のエネルギーの光を用いた場合の結果とむしろよく一致している。このような差はイオンの有する過剰エネルギーの差によるものと考えられる。以上の方法を他のイオンについても適用することによって，1気圧あるいはそれ以上の圧力でのイオン分子反応の機構をさらに解明する手がかりが得られそうである。また，以上の実験結果からC_2H_4，C_3H_6のようなオレフィン類はサーマル水素原子を捕捉するのみでなく，水素の前駆体である炭化水素親イオンも有効に捕捉することがわかる。C_2H_4添加によって，気相からの二分子的生成水素のみでなく，親イオンの中和から生じる一分子的生成水素も減少することが観測されているので，2節の結果と考えあわせると上の推論が正しいことが確認される。

5. N_2Oについて

N_2Oが有効な電子捕捉剤の一つとして，きわめて頻繁に用いられ，さらにN_2Oの電子捕捉過程それ自身についても詳細な議論が行なわれていることはよく知られている。特に炭化水素系についていえば，シクロヘキサンの場合の研究が古くから行なわれているが，N_2O添加によるN_2生成のG値は気相シクロヘキサンのW値その他から期待されるイオン化のG値にくらべ，かなり大きな値を示す。この差を過剰窒素とよび，その生成機構について種々の議論が行なわれているが，未だ解決されていない。単に液体炭化水素中でのN_2Oの分解というだけではなく，液相におけるイオン化のG値の問題，液相における電子の挙動の問題などが密接に関連しているので意外に事は重要である。過剰窒素の問題が未解決である原因をさぐるとき，次の二つの見方が可能である。1)従来の研究はN_2生成のみに着目していろいろと議論している場合が多いが相手のOはどこに行ったのだろう。最も基礎的な問題であるにもかかわらず，意外にも解決さ

れていない。2)炭化水素中の N_2O ではなく，N_2O 自身の放射線分解機構はどうか。この節では以上の二点について説明する。

5.1 液体炭化水素中での N_2O の分解

炭化水素に N_2O が添加された系での N_2 生成後のOの行方ということは，この系から生成する含酸素化合物をしらべるということである。これに焦点をしぼってしらべたという報告は，その重要性がしばしば指摘されていながら[28]，ほとんどなく，他の実験に付随して報告されているものが若干目につく程度である。シクロヘキサンの場合にはシクロヘキサノール[28]と水[29]の生成が知られており，前者はかなり精確にG値が測定されているが，その大きさは $G(N_2)$ の数%以下であり，後者についてはまったく定性的に知られているのみである。すなわちOの行方の大部分がわかっていないということである。シクロヘキサン以外の系では $G(H_2O)$ 測定を試みた例はあるが，その場合，測定誤差が非常に大きいことと，測定法自身に含まれる問題によって H_2O 測定は定性的な域を出ない。そこで，最近筆者らが行なったシクロヘキサンの場合の含酸素生成物に関する研究[30]を紹介しよう。通常の精製を行なったシクロヘキサンに液体 N_a-K 合金を加えるとよく知られているように脱水と同時に溶存している O_2, CO_2 も除かれる。このシクロヘキサンのみを試料管に移し，N_2O を加えて照射を行なう。照射後 N_2, H_2, CH_4 を測定し，さらに N_2O を除いたものを蒸溜精製した N_a-K と混合する。H_2O とアルコールは N_a-K と反応して H_2 を生成する。その化学量論性は模擬試料で確認ずみである。H_2OとアルコールのG値の総量をG(ROH)とする。アルコールの方はガスクロマトグラフィーによってシクロヘキサノールのみであることがわかるので G(ROH)-G(c-$C_6H_{11}OH$)から $G(H_2O)$ を求めることができる。その結果を示したのが図5である。従来の H_2O 測定は次の3つに分類される。1) N_a 鏡のついた試料管に通常の炭化水素試料をいれて照射する方法[31] 2)上の方法の N_a-K 合金のかわりに固体 N_a のみを用いる方法[32]，3) $LiAlH_4$ を用いる方法[33]。1)2)3) のいずれも用いる試料の最初の脱水が不完全なため大きな実験誤差の原因となる。1)および2)は液体と固体の接触が不完全になりがちであることと，固体であるために表面の快復が不可能で実験誤差が大きくなる。3)は H_2O との反応による H_2 生成に関して化学量論的問題がある。以上の理由で従来の方法はきわめて実験誤差が大きい。純シクロヘキサンからの $G(H_2)$ は吸収線量8.8×10^{19}ev/g において5.57±0.05であって，初期G値は5.77±0.05となる。この値は従来知られている5.6にくらべてかなり大きく，最近の Schuler ら[16]の5.67±0.05よりさらに大きい。これはやはり N_a-K 処理によって，CO_2, O_2 などの電子親和性物質がとり除かれたことによると思われる。従来の値との差は一見小さいようであるが，後で述べるように特に N_2O 低濃度においてこの差は重要になる。図5より明らかなように，G(ROH) は $G(N_2)$ と実験誤差範囲内でほとんど一致する。ケトン，アルデヒド類など他の含酸素化合物が観測されなかったこととあわせて，ROH すなわち H_2O と少量の c-$C_6H_{11}OH$ が N_2 放出後のOの行方のすべてといってよいだろう。N_2 とOのG値が一致するということは結果としてはまったく当然のことである。しかし図5の結果から N_2O はシクロヘキサン中で分解して結局最終的に N_2 と ROH を1：1の比で生成するということがわかった。すなわちOはすべて OH の形で生成するのである。以上の条件を満足するように，まず N_2O の電子捕捉にはじまるいわゆるイオン機構を考えよう。

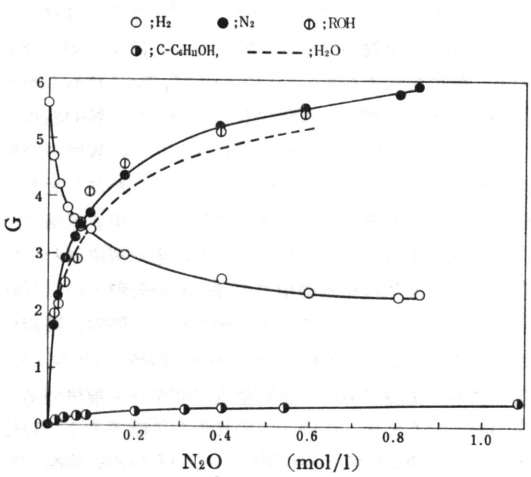


図5 シクロヘキサンの液相放射線分解における N_2O 添加効果

$$c-C_6H_{12} \rightsquigarrow c-C_6H_{12}^{+}+e^{-} \quad (15)$$

$$e^{-}+N_2O \longrightarrow N_2O^{-} \quad (16)$$

$$N_2O^{-}+c-C_6H_{12}^{+} \longrightarrow N_2+OH+c-C_6H_{11} \quad (17)$$

$$\searrow N_2+H_2O+c-C_6H_{10} \quad (18)$$

$$N_2O^{-}+c-C_6H_{12} \longrightarrow N_2+OH^{-}+c-C_6H_{11} \quad (19)$$

$$OH+c-C_6H_{12} \longrightarrow H_2O+c-C_6H_{11} \quad (20)$$

$$OH^{-}+c-C_6H_{12}^{+} \longrightarrow H_2O+c-C_6H_{11} \quad (21)$$

$$OH+c-C_6H_{11} \longrightarrow c-C_6H_{11}OH \quad (22)$$

$$\searrow c-C_6H_{10}+H_2O \quad (23)$$

以上の機構によって，$G(e^{-})$ と等しいだけの $G(N_2)$, G(ROH) の説明は可能である。しかし過剰窒素については N_2O と反応して N_2 とROH をしかもやはり1：1で与えるような未知の中間体Xを考えねばならない。

$$X+N_2O \longrightarrow N_2+ROH \quad (24)$$
$$c\text{-}C_6H_{12}$$

(16)と(24)との重要性が N_2O 濃度によってどのように変わ

るか次のような試みがなされている。

シクロヘキサンの液相放射線分解において中和過程で水素が生成し，これが N_2O で抑制されることが知られている。

$$e^- + c\text{-}C_6H_{12}^+ \longrightarrow f'H_2$$
$$e^- + N_2O \longrightarrow N_2O^-$$
$$N_2O^- + c\text{-}C_6H_{12}^+ \longrightarrow f''H_2$$

ここでf'，f'' はH_2生成の効率であって，$f=f'-f''=1$である[16]。したがって，N_2O 添加による $G(H_2)$ 減少量から捕捉電子のG値を知ることができる。すなわち次式 γ が捕捉電子1個あたりの生成 H_2 の個数を表わす。

$$\gamma = G(N_2)/(G(H_2)_0 - G(H_2)) \quad (\text{II})$$

もしイオン機構のみならば$\gamma=1$ である。ここで$G(H_2)_0$は8.8×10^{19}ev/g での純シクロヘキサンからの生成水素のG値5.57±0.05に線量依存性のうちイオン的な部分のみの補正を行なったもので5.73±0.05である。$G(N_2)$，$G(H_2)$ は N_2O 各濃度におけるそれぞれのG値である。γ は図6のようになり明らかに1より大きい。もう少し細かく見よう。非常に広い濃度範囲で意外にも γ は一

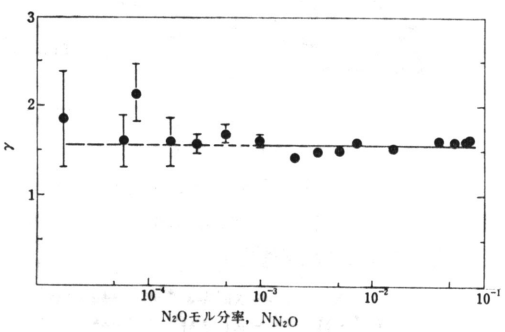


図6　γ の N_2O 濃度依存性

定でほぼ1.6である。この一定値はG値の±0.05の誤差のために低濃度側でははっきりしないが，$\gamma>1$ は確実のようである。Schuler ら[34]の予想をγを用いて表わせば，低濃度側で γ は1に近づき，高濃度側で2に近づくというS字曲線になるはずである。図6の結果は明らかにこの予想と異なっている。過剰窒素のための前駆体Xについては従来いろいろなものが議論されている。まず，サーマル水素原子およびアルキル遊離基はXの可能性から除かれる。OH も反応⑳がN_2Oとの反応よりもずっと優先することがわかっている。[35]励起シクロヘキサン分子からのエネルギー移動による N_2O の分解が報告されているが，この励起状態の寿命から考えて，少くとも低濃度側ではその可能性は除かれる。$O^- + N_2O \rightarrow N_2 + O_2^-$ は O^- が過剰なエネルギーをもたぬ限り不可能であることが知られているし，O^-と炭化水素との反応の速度が $10^{-9}cm^3$ molecule^{-1}sec^{-1} であることがわかっているので，[36]それでもなお低濃度側で N_2Oと優先的に反応するとすれば，その速度は$10^{-5}cm^3$ moleule^{-1}sec^{-1} 以上となってしまう。さらにこのようにしてもし O_2^- ができたとしても含酸素化合物が ROH のみであるという説明は困難である。ケトン類などが生成してもよさそうである。O^-ではなく N_2O^-の場合にも上と同様の議論が可能である。したがって，Xから N_2O^-，O^-の可能性も除くことができる。Xの残された可能性として，正イオン，N_2Oに捕捉されないような電子，シクロヘキサン分子との1回衝突では水素原子引き抜き反応を行なえないようなホット水素原子などが挙げられる。

n-ヘキサン[37]，ベンゼン，イソオクタン[38]についても同様の実験がある。n-ヘキサンの場合水素の初期G値は5.79±0.05であって，シクロヘキサンの場合と同様に既報の値とくらべると最大である。また，γ の傾向はシクロヘキサンの場合とほとんど同じである。ROH についても同様で大部分がH_2Oだが，アルコールのG値はさらに小さく$N_{N_2O}=10^{-3}$ において0.1程度である。アルコールは2-および3-ヘキサノールのみで純 n-ヘキサンの放射線分解でその2-および3-の位置の C-H 結合が優先的に切断される事実[39]とよく一致している。ベンゼンの場合，フェノール生成が報告[40]されているがそのG値は $G(N_2)$ にくらべかなり小さい。しかしこの系から H_2O は検出されない。一方イソオクタンの場合はアルコールが検出されず H_2O が N_2 とほぼ等量検出されている。以上により H_2O 生成は炭化水素の C-H 結合からの水素原子の引き抜かれやすさに関連しているようである。したがって H_2O 生成に関して重要な過程は⒄と⒇だろうか。一方アルコール生成に関しては㉒が重要であると推測される。しかし OH^- の重要性も除かれたわけではなく詳細は今後にまたねばならない。

以上の問題に関連して，最近の Freeman らのネオペンタン系の実験[41]がある。N_2O 低濃度側で $G(N_2)$ は一定値0.95を示し，その値が Gfi=0.857 にほぼ一致（$\gamma\simeq1$ に相当）することから，N_2O が自由電子を捕捉し電子1個あたり1個の N_2 を生成することを示している。これはシクロヘキサンの結果と矛盾するのでイソオクタンについて実験を行なうと[38] $G(N_2)$ は低濃度側で0.48±0.03となり，Gfi=0.338の1.4倍となる。すなわちネオペンタンの場合と結果が異なる。さらに，このときの N_2O 添加量に対する N_2 生成量から添加 N_2O の50%以上が分解していることがわかるので吸収線量を下げていくと $G(N_2)$ は明らかに線量依存性を示し，γ は2以上にもなる。ネオペタンについても線量依存性の実験が必要である。

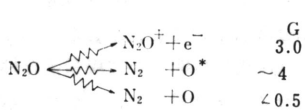
5.2　N_2O の気相放射線分解

N_2O 自身の放射線分解の報告は意外に少いが，N_2O そのものおよびその電子捕捉過程についてはかなり詳しく研究が行なわれ，少くともイオン機構のみについてはかなり明らかにされたようである[42]。すなわち，N_2Oは電子を捕捉し，しかも1気圧程度の圧条件では三体反応で捕捉し N_2O^-をつくる。そして最終的に電子1個あたり N_2O 1分子が分解し，N_2 1分子を生成する。$G(e^-)=3$ はW値から期待される値とよく一致する。それでは非イオン機構はどうか。酸素原子との反応性が大きい炭化水素を添加した系の実験[43]があるので紹介しよう。900mmHg N_2O に炭化水素を加えた場合，$G(N_2)$ の減少につれて G（含酸素化合物）が増加する。（表6）こ

表6 N_2O の気相放射線分解における炭化水素の添加効果

炭化水素（3%）	$-\Delta G(N_2)$	$G(CO)$	$G(H_2O)$	アルコール	含酸素化合物
C_2H_6	2.5	0.0	5.3	1.5	6.8
C_3H_8	2.5	0.0	5.4	1.5	6.9
n-C_4H_{10}	2.7	0.0	4.8	0.7	5.5
C_2H_4	2.6	2.5	4.3	0.0	6.8
C_3H_6	2.7	0.4	6.0	0.0	6.4
cis-2-C_4H_8	2.5	0.0	7.2	0.0	7.2

の実験結果に対しまずイオン機構を考えると，炭化水素添加によって N_2O^- が捕捉されてしまうが，H_2O あるいはアルコール生成と同時にこれと等量の N_2 が生成するので結局$G(N_2)$は減少しない。したがって $G(N_2)$ の減少は非イオン機構による可能性が大きい。表6から G（含酸素化合物）と $G(N_2)$ 減少量との差は約4であり，この値は $G(N_2)$ 減少量そのもの（=2.6）よりなお大きい。したがって，N_2O を分解することが可能で N_2 生成に寄与する酸素原子（O^*）と N_2O を分解することが不可能で N_2 生成に寄与しない酸素原子（O）の存在が考えられる。前者の場合 N_2 生成と同時に NO も生成するので，非イオン的NO生成のG値3.3の½とG（N_2）減少量2.6の和から前者 O^* のG値を得る。この和は非イオン的含酸素化合物生成のG値4と非常に近いので，後者 O のG値は0.5以下の小さい値となる。以上に基づいて N_2O から生成する N_2 のG値を算出すると 9.4 となり，実測値10.1とかなりよく一致する。以上をまとめると N_2O の気相放射線分解初期過程の全容は次のようになる。

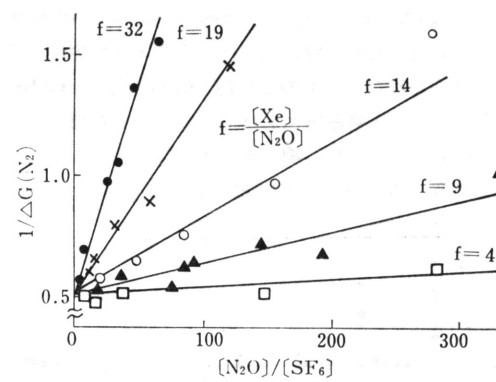


ここでOは基底状態の $O(^3P)$，O^* は励起状態の $O(^1D)$ あるいは $O(^1S)$と考えられる。

N_2O 自身の分解機構が明らかにされてきたので，これを利用することによって電子の挙動をいろいろとしらべられないだろうか。前節のXについての手がかりが得られるかもしれない。X_e-N_2O系での SF_6 の電子捕捉効果の実験[44]があるので簡単に説明しよう。X_e-20%N_2O系では SF_6 添加により GN_2)は急激に減少し，N_2Oおよび炭化水素の気相放射線分解の場合に通常見られる SF_6 添加効果とよく似ているが，Xe-3% N_2O 系では意外にも $G(N_2)$ は徐々に減少する。（図7）このG(N_2)の減少はSF_6によるサーマル電子 e^-_{th} 捕捉によるものである。

$$e^-_{th} + SF_6 \longrightarrow SF_6^- \quad (25)$$

図7 Xe-N_2O 系の気相放射線分解における SF_6 の添加効果



Xe から放出された電子は最初かなり高いエネルギー（数eV）をもつと考えられるが，N_2O あるいは Xe 自身との衝突によって熱平衡化する。

$$Xe \rightsquigarrow Xe^+ + e^{-*} \quad (26)$$

$$e^{-*} + M \longrightarrow e^-_{th} + M \quad (27)$$

しかし，N_2O はサーマルエネルギーより2～3 eV 高い状態の電子に対しては解離的電子捕獲を行なって N_2 を放出する。

$$e^{-*} + N_2O \longrightarrow N_2 + O^- \quad (28)$$

したがって，(27)によって熱平衡化する以前に反応(28)で N_2 を生成する部分があるとみてよいだろう。しかもこの部分は反応(25)とは競争しない。一方 e^-_{th} の方は三体衝突によって比較的安定な N_2O^- をつくることが知られている。

$$e^-_{th} + N_2O \xrightarrow[M]{} N_2O^- \quad (29)$$

この N_2O^- は X_e^+ と中和してN_2 を生成する。反応(29)について有効二体反応速度定数を用いると次式が成り立つ。

$$\frac{1}{\Delta G(N_2)} = \frac{1}{K}\left(1 + \frac{k_{29}[N_2O]}{k_{25}[SF_6]}\right), \quad K = \frac{k_{27}}{k_{27}+k_{28}} G(e^{-*}) \quad (\text{III})$$

図7より，k_{25}/k_{29} とKの値が求まる。Kは% N_2O によらず一定（≃1.9）であることから，(27)のMはほとんど N_2O が有効に作用していると考えられ，この値から e^{-*} が減速する過程で約40%が熱平衡化して e^{-}_{th} となり，60%が N_2O に捕捉されて O^- となることがわかる。一方，k_{25}/k_{29} は% N_2O 増加とともに急激に増加する。すなわち SF_6 が e^{-}_{th} を捕捉しやすくなる。この効果は次のような Xe による e^{-}_{th} の再脱離を示していると考えられる。

$$e^{-}_{th} + SF_6 \rightarrow SF_6^{-*} \qquad (30)$$

$$SF_6^{-*} + Xe \rightarrow SF_6 + e^{-}_{th} + Xe \qquad (31)$$

6. おわりに

化学的方法と物理的方法にはいうまでもなく一長一短があって，よくいわれるように車の両輪のようなものであるが，その特長をいかした使い方と問題の攻撃の仕方というのは意外と難しいものである。より独創的な物理的方法の使い方を考えるとともに，一方では，物理的直接測定手段が立入れない領域を化学的方法でアタックしていきたいものである。

低エネルギー電子のエネルギー損失スペクトル[45]などから炭化水素に関する放射線作用の問題を考えることも興味あることであるが，紙面の都合で省略することにした。

本稿をおわるにあたり，いろいろ御教示いただきました志田正二教授，佐藤伸助教授に謝意を表します。

1) 籏野，日化. **91**. 1009 (1970).
2) J. Tanaka, Y. Hatano, & S. Shida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2860 (1971).
3) W. F. Schmidt & A. O. Allen, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2345 (1970).
4) K. R. Jennings & R. J. Cvetanovic, *ibid.*, **35**, 1233 (1961).
5) Y. Hatano, S. Shida, & S. Sato, *Bull, Chem. Soc. Japan*, **37**, 1854 (1964), Y. Hatano & S. Shida, *ibid.*, **39**, 456 (1966).
6) Y. Hatano & S. Shida, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4784 (1967).
7) Y. Hatano, S. Shida & S. Sato, *Bull, Chem. Soc. Japan*, **41**, 1120 (1968).
8) R. Fucks, *Z. Naturforsch.*, **16**a, 1026 (1961). I. Koyano, *J. Chem. Phys.*, **45**. 706 (1966).
9) Y. Hatano, S. Shida, & M. Inokuti, *ibid.*, **48**, 940 (1968).
10) R. L. Platzman, *Vortex*, **23**, 372 (1962), 井口，物理学会誌，**20**, 734 (1965). **22**, 196 (1967).
11) R. L. Platzman, *Radition Res.*, **17**, 419 (1962).
12) D. A. Vroom & F. J. de Heer, *J. Chem. Phys.*,**50**, 573, 580, 1583 (1969).
13) Y. Hatano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1126 (1968).
14) N. Fujisaki, S. Shida, & Y. Hatano, *J. Chem.Phys.*, **52**, 556 (1978).
15) S. Shida, N. Fujisaki, & Y. Hatano, *ibid.*, **49**, 4571 (1968).
16) K. D. Asmus, J. M. Warmaon, & R.H. Schuler, *ibid.*, **74**, 246 (1970).
17) S. J. Rzad & K. M. Bansal, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2374 (1972).
18) 桑原，籏野，第15回放射線化学討論会要旨集，p. 151 (1972).
19) J. A. Ward & W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5116 (1967).
20) A. A. Scala & P. Ausloos, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5129 (1967)；R. D. Koob & L. Kevan, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 706 (1968)；
21) N. Fujisaki, S. Shida, Y. Hatano, & K, Tanno, *J. Phys. Chem.*, **75**, 2854 (1971).
22) K. Tanno, T. Miyazaki, K. Shinsaka, & S. Shida, *ibid.*, **71**, 4290 (1967), K. Tanno & S. Shida, *Bull. Chem· Soc. Japan.*, **42**, 2128 (1969).
23) N. Fujisaki. T. Wada, S. Shida, & Y. Hatano, *J. Phys. Chem.*, **77**, (1973) (in press).
24) P. Ausloos, *Progr. React. Kinet.*, **5**, 113 (1969).
25) N. Fujisaki, I. Fujimoto, & Y. Hatano, *J. Pbys. Chem.*, **76**, 1260 (1972).
26) F. P. Abramson & J. H. Futrell, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1233 (1967).
27) L. W. Sieck & S. K. Searles, *J. Am. Chem.Soc.*, **92**, 2937 (1970).
28) R. Blackburn & A. Charlesby, *Nature*, **210**, 1036 (1966)；N. H. Sagert & A. S. Blair, *Can, J, Chem.*, **45**, 1351 (1967)；R. A. Holroyd, *Advan. Chem. Ser.*, **82**, 488 (1968).
29) S. Sato, R. Yugeta, K. Shinsaka, & T. Terao, *Bnll. Chem. Soc., Japan*, **39**, 156 (1966).
30) Y. Hatano, K. Takeuchi, & S.Takao, *J. Phys. Chem.*, **77**, (1973)(in press).
31) R. C. Koch, J. P. Houtman, & W. A. Cramer, *J. Am. Chem, Soc.*, **90**, 3326 (1968).
33) A. Menger & T. Gäuman, *Helv. Chim. Acta.*, **52**, 2477 (1969).
34) J. M. Warman, K. D. Asmus, & R. H. Schuler, *Advan. Chem. Ser.*, **82**, 52 (1968).
35) N. R. Geiner, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1070 (1970)；R. Simonaitis, J. Heicklen, M. M. Maguise. & R. A. Benheim, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3205 (1971).
36) D. K. Bohme & F. C. Fehsenfeld, *Can. J. Chem.*, **47**, 2717 (1969).
37) Y. Hatano J. L. Abboud, Bull. Chem. Soc. Japan (to be published)
38) 伊藤，高尾，籏野，日化第28年会 (1973).
39) K. Shinsaka & S, Shida, *Bull, Chem. Soc. Japan.*, **43**, 3728 (1970).
40) S. Hirokami, S. Shishido, S. Sato, *Bull, Chem. Soc. Japan*, **44**, 1511 (1971).
41) K. Horacek & G.R.Freeman. *J. Chem. Phys.*, **53**, 4486 (1970).
42) S. Takao, S. Shida, Y. Hatano, & H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2221 (1968)；S. Takao & S. Shida, *ibid.*, **43**, 2766 (1970).
43) S. Takao, Y. Hatano, & S. Shida, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3178 (1971).
44) 嶋森，高尾，籏野，志田，第15回放射線化学討論会要旨集，p.17 (1972).
45) 織田，坪井，志田，籏野. 物理学会第26回年会(1971).

〔展　望〕

「加　速　器」

田　中　治　郎

はじめに

今から10年程前に，電気学会に「粒子加速装置専門委員会」というものができて，当時ようやく工業的実用化の見通しがついてきた加速器について，いろいろな面から議論が行なわれた。専門委員会は電気学会が母体であったから，委員の多数は加速器を作る立場にあった人達であった。その結果は電気学会技術報告第62号に「放射線化学と粒子加速器」として報告されている。工業的に使用し得るような各種の加速器の紹介が主なもので，それぞれの特徴や照射方式，あるいは当時考えられていた基礎的な応用例などである。この委員会は報告書の完成とともに解散したが，委員会の席上ではそのほかに，加速器がどの位まで工業的に応用されるようになるであろうか，どういう種類の加速器が近い将来伸びていくだろうかといった予想のようなことも論じられたことがあった。10年経ってみると，工業的な規模での応用については，当時の予想よりも実現の時期がおくれているようであるが，医療への応用は予想以上であったように思われる。しかもはじめはマイクロ波を使って電子を加速するために，一般にはなじみ難いのではないかと考えられていた線型電子加速器が，国内だけでも数十台製造され，昔のX線装置のように使われるようになっている。このことは，放射線源としての加速器はもう研究の段階から通常の工業機器と同程度のものになっていることを示しているといってもよいであろう。

加速器が工業用や医療用などに利用されるのは，加速されて高いエネルギーをもった荷電粒子やそれによって二次的に発生するX線が物質をよく透過する能力をもち，物質内部でその物質に作用して化学的性質を変化させたり，生体に影響を与えるなど物質との相互作用の強いことによるものである。工業用として利用される場合は，加速される荷電粒子としては殆んど電子であって，陽子やそのほかの重イオンが使われることはまれである。これは電子の発生が簡単で容易であり，強い電子流を作ることができる，また加速管内部での集束や取出されたビームの偏向，集束，発散などの取扱いも楽であることによる。照射後の残存放射能がほとんどないことやX線への変換も容易でX線源としても使うことができる点も見逃すことのできない利点である。

工業用という以上は当然他の線源との比較も重要であろう。工業用加速器としてはそのエネルギーは数百KeVから10 MeV程度まで，加速電子線出力としては数kWから数十kW程度までのものが多いが，これを^{60}Coや他の放射性同位元素と比較すると，1kWの出力は数万キュリー以上に相当し，その放射線を容易に制御でき，電源を切れば完全に放射線を停止できる点や放射線のでる方向が決っていること，エネルギーや強度が可変であること，特に電子線では照射野の制御が容易であることも原子炉や放射性物質に比べてすぐれているということができる。その反面，故障が起きたり，常時安定に動作させるためには保守が重要であることは欠点といえる。しかし，最近では加速器の技術の進歩は著しく，実験用の大型加速器でも連続数百時間以上の運転で，年間の稼働率90%以上というのもめずらしくなくなっている。従って，工業用の簡単なものならば通常の工業用機器と同程度の信頼性があるといってもよいであろう。

1.　工業用加速器

加速器とは，荷電粒子を強い電界によって加速し，高いエネルギーの荷電粒子を発生する装置であるが，加速される粒子が電子であるか，あるいはもっと質量の大きな陽子や他の重イオンであるかによって，また，その到達エネルギーの程度によって加速の方法が変ってくる。加速の方法を大別すると，

「Particle Accelerators」
Jirō Tanaka.　高エネルギー物理学研究所教授　理学博士，東大原子核研究所教授（併任）
〔経　歴〕昭和28年東京大学理学部卒
同　46年から現職
〔専　門〕加速器物理学
〔連絡先〕茨城県筑波郡大穂町　高エネルギー物理学研究所，東京都田無市緑町　東京大学原子核研究所

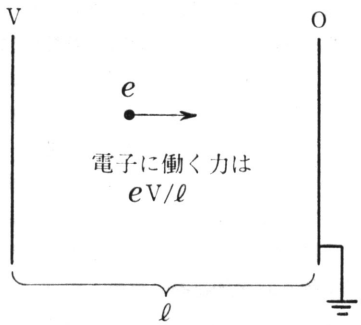


図1　1回加速型電子の得るエネルギーは e・V/l・l＝eV である.

(1)　荷電粒子に強い電界を加えて，1回の加速で最終エネルギーを得るもの

(2)　加速電界としては高周波電界を利用し，くりかえし加速によって高いエネルギーを得るもの

となる。(1)の型のものでは，加速電極間の電位差をVとすれば，その間で電荷eをもった粒子が加速されて得るエネルギーKは

$$K=eV$$

であるから（Fig 1），例えば1MeV のエネルギーを得ようとすれば電極間に 1 MV の電位差を発生させなければならない。この型の加速器にはよく知られているコッククロフト型やバンデグラフ型のように直流高電圧を使うものや，共振変圧器型のように低周波交流電圧を使うもの，あるいはパルストランス型のように，非常に短い時間巾のパルス電圧を使うものがある。

(2)の型のものは，数十 MHz から数千 MHz の高周波電界を使うために，電界が加速に有効な方向を向いた時だけ荷電粒子に作用し，次の半周期に電界が逆向きになった時にはその作用が粒子に働かないように工夫してくりかえし加速を行なう方法や，粒子と同じ速度で伝わる進行波の加速電界に荷電粒子をうまくのせて常に加速電界が働く方法などがそれである。前者には線型陽子加速器や電磁石と組合せたサイクロトロン，シンクロトロン等があり，後者には線型電子加速器がある。この進行波加速型では電子のある位置での電波の電界強度を E(z)，加速管の長さをLとすれば電子の得る加速エネルギーKは

$$K=e\int_0^L E(z)dz \qquad (2)$$

となる。E(z) は電波の電力が与えられた場合，加速管の構造や加速ビーム電流値によるが，加速管の軸に沿って電波の電界強度Ezが一定であり，ビーム電流値が少ければ(2)式は

$$K=eEz\int_0^L \sin\phi\, dz$$

もっと簡単にして $\sin\phi=1$ とすれば $K=eE_z\cdot L$ となる。これを(1)式と比べてみると $E_z\cdot L$ Vに相当している

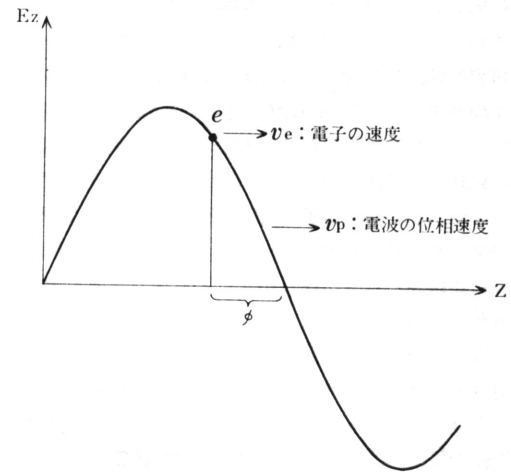


図2　加速電波に乗った電子もし，$V_e \simeq V_p$ ならば電子はいつも電波の加速電界の作用を受けながら進む．電子に働く力は $eE_z\mathrm{Sin}\varnothing$ である.

がVのような高い電圧は印加されてないのにもかかわらず $E_z\cdot L$ のとり方で大きなエネルギーに達することが分るであろう。(1)の型のものについては，直流交流を問わず装置のどこかに，少くともある時間の間，最終エネルギーに相当する高い電圧が発生している。したがって加速エネルギーが高くなるにつれて，絶縁の問題が急速に難しくなり装置が大型になってくる。工業的に使用し得るものとしては現在のところ 2～3MeV が限度であろう。1MeV 位のものであれば，変圧器型，コッククロフト型などがよく使われている。この種のものについては，絶縁の問題は電源ばかりでなく荷電粒子を加速するための加速管にもある。その構造は1回加速型のものについては同じでその一端の電極に高電圧が印加され，ここに荷電粒子の発生源が置かれる。他端の電極は接地端であるが両電極間の大きな電位差が加速管の長さに沿って均等に配分されるように両電極間をいくつかに分割して多段式電極構造とし，これらを支える絶縁物がそれらの間に置かれている。この加速管の耐電圧はその長さの平方根に比例するためエネルギーが高くなるといろいろな問題が生じ，これも加速エネルギーを制限する理由の一つになっている。また加速エネルギーが低すぎると，電子線を真空の加速管から大気中へ取出すための窓での損失が大きくなり，1MeV 程度ならば数十 mA の電流値が1本の加速管での限度となっている。特にエネルギ

ーが数百 KeV 以下ではその損失は著しい。

(2)の高周波型加速器で工業的に利用できるのは現圧のところ線型電子加速器のみである。サイクロトロンやベータトロンはエネルギーが高く医療用やラジオグラフィーに使われることはあるが放射線出力が少く工業的に使用される可能性は少い。線型電子加速器の特徴は，高周波電界を使って加速を行なうため，粒子の最終エネルギーに相当するような高電圧は装置のどの部分にも発生しない。また加速管も絶縁物を使わない全金属製であるから，絶縁による困難がないため装置は小型で高いエネルギーを得ることができる。加速電波としては数 MW 以上のマイクロ波を必要とするが，このような大電力に対しては連続波としては作り出すことも使うことも大変であるから通常パルス運転される。従って加速される電子ビームもパルスとして取出される。直流型の加速器では勿論取出されるビームは直流的であり，共振変圧器のような交流型でもビームは断続的ではあるがその継続時間は比較的長い。これに反して線型電子加速器やパルストランス型では，ビームのパルス巾は数マイクロ秒程度のものである。線型電子加速器では工業的なものとしては 2～10 MeV で出力数 kW 位のものが多いがエネルギーの高いものは数 GeV 以上のものもある。

2. 1回加速型加速器

荷電粒子の加速は電界の作用によるものであるから，高いエネルギーにまで加速しようとするとき，先づ最も原理的に簡単であると考えられるのが加速エネルギーに相当する高圧電源を作り，それによって得られる大きな電位差で粒子を一気に加速してやることである。この高圧電源としては直流，交流共に考えられるが，現実に得られる電圧には，絶縁や装置の大きさから限度がある。通常工業的な意味での限度は 2～3 MeV で，それ以上の加速が必要なときには別の方法によらなければならない。

工業的に使用可能な加速器としては何といっても信頼度が高く，操作が容易で保守の簡単なものが望しいことはいうまでもない。余り高くないエネルギー領域（2～3 MeV 以下）については変圧器型や，変圧器と整流回路を組合せたものが最も一般的である。直流高電圧発生装置にはバンデグラフ型のような静電発生器もあるが，大きな電流を得ることが難しいため工業的には向いていない。

変圧器や変圧器と整流回路を組合せた電圧電源は，それらの絶縁耐圧や逆耐電圧さえ許せば，大きな電流値を得ることができるので工業的規模での実用性がある。この種の電源の特色は，比較的構造が簡単であり，変換効率が高く，駆動部のない静止機器であることであろう。

一番大きな問題は，これらの部品が高電圧（数百 kV～数 MV）に対して実用的に耐え得るものであるかどうかにかかってくる。数百 kV 程度ならば，超高圧送電（外国の例では交流実効値 500kV，750kV）が実際に行なわれている現在，大きさの問題を除けば少なくとも変圧器については技術的困難はないとみてよかろう。上記の電圧は尖頭値ではそれ 700kV，1MV になるから，これらの送電線を直接加速器の電源とすることも可能である。しかし，この場合にはその制御例へば「ON」「OFF」すらも余り容易でないうえ，まだそれほどの大出力放射線を要求されていないので実現はしていないがもしできればその照射コストは電力代に近いものになる可能性がある。そこまでいかなくても，送電用変圧器に類似の変圧器を作ることはできるであろう。だがこのような変圧器ではその碍子も含めると巨大なものとなるので，余程大きな出力を要求される場合を除いては実用的でない。現在のところでは装置の大きさをずっと小型にすることが必要になってくる。つまり加速器としては小型化のための特別な工夫がいるわけで，電源を絶縁性の良い高圧のガスをつめたタンクに収めるとか，あるいは送電用変圧器ほどの電流値を必要としないので変圧器自体の構造を変えたり整流回路をうまく組合せて高電圧を得ることが行なわれている。このような工夫をしても，高電圧では，電圧が高くなるほど加速的に困難な問題がでてきて，装置を小型かつ安全なものにしようとすればいろいろな限界にぶつかることになる。それではこの型の加速器に共通する問題をあげてみよう。第一は電源自体の問題で，例えば変圧器を使う場合を考えてみる。変圧器はよく知られているように，一次コイルと二次コイルからなり，一次コイルを流れる電流が時間的に変化すればそれによって作られる磁束が二次コイルを通過することによりここに電圧を発生する。それらの巻線比を 1：n とすれば電圧は n 倍に昇圧される。しかし電圧が高くなると二次コイル高圧端子側では絶縁のため一次コイルに近接して巻くことができなくなる。すると一次コイルによって作られる磁束が二次コイルを通過せずに外にもれる割合が多くなる。つまり変圧器の結合度が小さくなって巻線比ほどの昇圧ができなくなってくる。これは空心コイルの場合だけでなく鉄心を使う場合も同様である。また，コッククロフト型のように整流回路を積み上げる方式でも段数に比例して電圧が増加しなくなってくる。これらのことがこの種の加速器電源に共通に限度を与えるものである。

第二に加速管の問題がある。粒子が運動する際に気体分子に衝突してしまっては切角得たエネルギーを失うば

かりでなく粒子のビームが散ってしまうから，加速管内部は十分な真空に保たれていなければならない。一般に

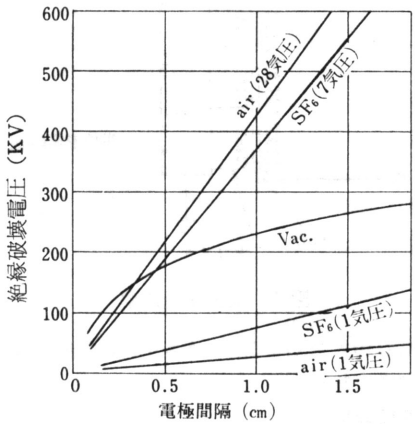


図3　平行電極間の気体及び真空の絶縁耐圧

高圧ガス中に置かれた平行電極間の絶縁耐圧は第3図に示すようにほぼ両極間の距離に比例して増加するが，真空中ではほぼ距離の平方根に比例するという実験法則がある。つまり内部が真空に保たれる加速管は電圧が増すとその長さが2乗に比例して増すという結果になってくる。電極間に高電圧が加わると，その間の絶縁物表面の電界分布が一様でなくなり絶縁破壊を生じ易くなる。そこで加速管の構造は第4図に示すような多くのリング状の分割電極かな成る多段式構造をとっており，それぞれの電極にはそれに対応する電位を与えて，できるだけ電界分布が一様になるようにしてある。また，加速管内部の絶縁耐圧は電極材質やその表面状態にもよる。電極材料として最もすぐれているのはチタンやチタン合金であるが，加工が難しいので通常はステンレス鋼が使われている。このようにしても，電圧が高くなると「loading」と呼ばれる漏えい電流が増加してくる。これは高電圧のために，電極から2次電子が放出されるためのもので，電極構造に特別な工夫をすれば減少させることはできる。何れにしても電圧が増せば加速管は長くなり漏えい

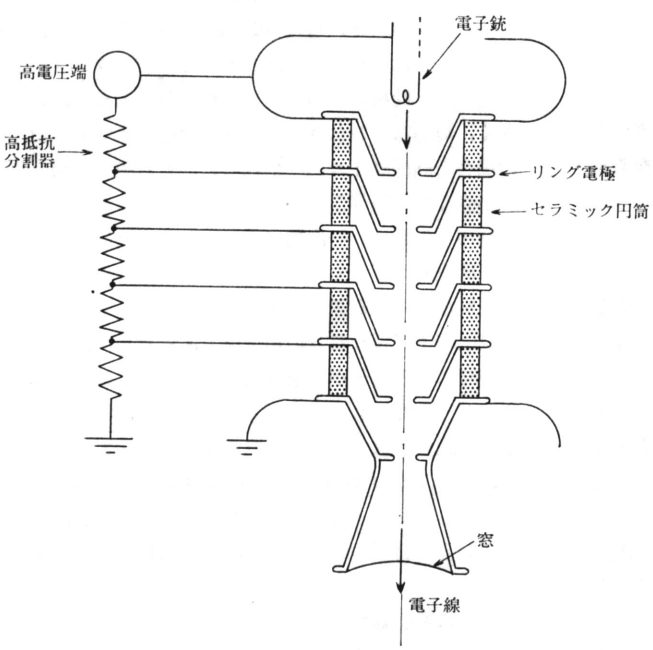


図4　多段式加速管

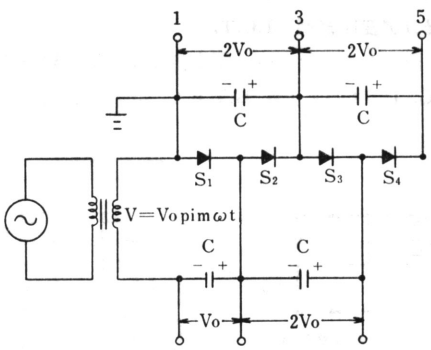


図5　コッククロット型流整回路（2段）

電流も増加してくるので加速エネルギーに限度がある。また一本の加速管で加速できるビーム電流にも限界があり大体数十mA程度といわれている。それではこの1回加速型の加速器のいくつかを挙げてみよう。

コッククロフト型

古くからよく知られた型で，変圧器で昇圧した交流電圧を，単波倍電圧整流回路を積み重ねた高圧整流回路で直流高電圧にするものである（第5図）。従って，変圧器自体で得られる電圧は余り高くなくても，倍電圧回路の数を増すことにより高い電圧が得られる。n段積重ねれば変圧器出力電圧尖頭値の2n倍の直流電圧が得られるはずであるが，実際には

$$V_{DC}=2nV_0-I(8n^3+9n^2+n)/12fc$$

となる。ここでIは電流値，fは交流の周波数，cはコンデンサー容量である。つまり電圧を高くするには，段数をいくら増してもだめでfかcを大きくするしかない。整流器としては，最近では半導体が用いられるのが

普通であるが，半導体整流器はその静電容量が大きいため，余り高い周波数を使うことはできない。通常，50Hz～1kHz 位が使われている。従って，実用性のあるものとしては，1MeV，数 kW 程度まででそれ以上になると，高圧ガスのタンクに収めても大型になる。エネルギーをあげるには周波数を大きくすればよいが，現状では整流器として真空管を使用しなくてはならない。しかし，1MeV 程度ならば十分安定した装置ということができよう。この型の変型としては，ダイナミトロンがある。250～300kHz の高周波を使い，コンデンサーとしては電極の静電容量を利用し高圧タンクに収めてあるので比較的小型になっているが，多数の真空管を使用しているためその寿命が一番の問題である。

絶縁コア変圧器型（I.C.T.）

変圧器とグライナツヘル型全波整流回路を組合せた型で I. C. T. はアメリカ H.V.E.C. 社の商品名である。

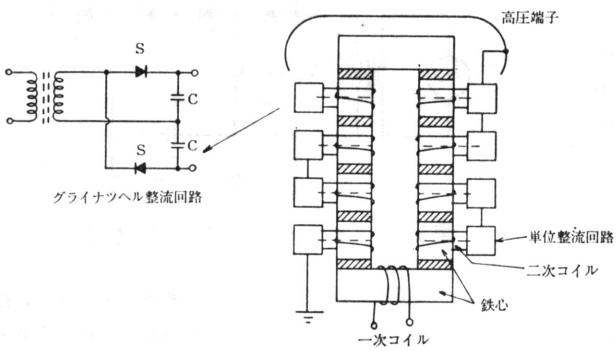


図 6　絶縁コア変圧器型

高圧変圧器の鉄心を分割して絶縁し，それぞれに巻いた二次コイルに上記整流回路を接続し，それらを順次直列に積み重ねて直流高電圧を得るものである。このような構造であるため，鉄心と二次コイルとの絶縁は楽になっているが，鉄心に大きなギャップがあるため，高い電圧で大きな電流をとろうとすれば大きな断面の鉄心を必要とする。実際のものは三相で，変圧器，整流回路は油タンクに入れられている。加速管は電源とは別のタンクに収められ両者は高圧ケーブルで接続されている。余りエネルギーの高いものでなければ簡単で小型であり実用性がある。例えば 500KeV で出力 10kW のものがある。

電流変圧器型（C.T.）

これは前述の I.C.T. の変型ともみられるが，二次コイルはそれぞれ独立した鉄心に巻かれ，それらの鉄心を貫通して共通の一次コイルが巻かれている点が異っている（第 7 図）。絶縁は一次コイルとそれぞれの鉄心の間で行なわれるため，電圧が高くなると一次コイルの作る

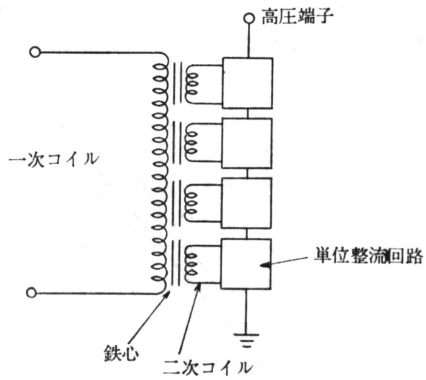


図 7　電流変圧器型

磁束のもれが大きくなる。エネルギーの限度は I.C.T. とほぼ同様である。

共振変圧器型

これは交流電圧をそのまま使うもので，原理は第 8 図のように，二次側が L と C の共振回路を形成し，二次回路の共振周波数で一次コイルを励振する。一次側には共振回路はないから供給された電力はわずかの損失を除いてほとんど二次側へ伝えられ端子間に高い交流電圧を発生する。二次側端子間に発生する電圧の尖頭値は，

$$V_s = k \cdot n \cdot Q \cdot V_P$$

である。ここで k はコイル間の結合度，n は巻線比，Q は $\omega L_s/r_s$ で与えられる。L_s，r_s はそれぞれ二次回路のインダクタンスおよび抵抗値である。これから分るように，n を大きく，Q をあげれば V_s は大きくなるはずであるが，他の場合と同様コイル間の絶縁のためもれ磁束が増して k が小さくなり限界ができてくる。この型のものは，共振を利用するため，一次側に印加される交流は二次回路の共振周波数に正しく一致していなければならない。従って特別な定周波電源を必要とする。

高圧端子に現われるのが交流であるため，電圧が順方向の時にのみ電子が加速される。しかしこのままではエネルギーの低いものまででてしまうので，電圧が最大になる付近だけ電子が加速されるようになっている。この型はアメリカの G. E. 社が E. B. G. の商品名で古くから市販しており，電源，加速管共に高圧タンクに収められている。普通のもので 2MeV 出力数 kW 程度である。

パルス変圧器型

レーダーや大型の線型電子加速器に用いられている大電力クライストロンのパルス電源を，そのまま加速器の

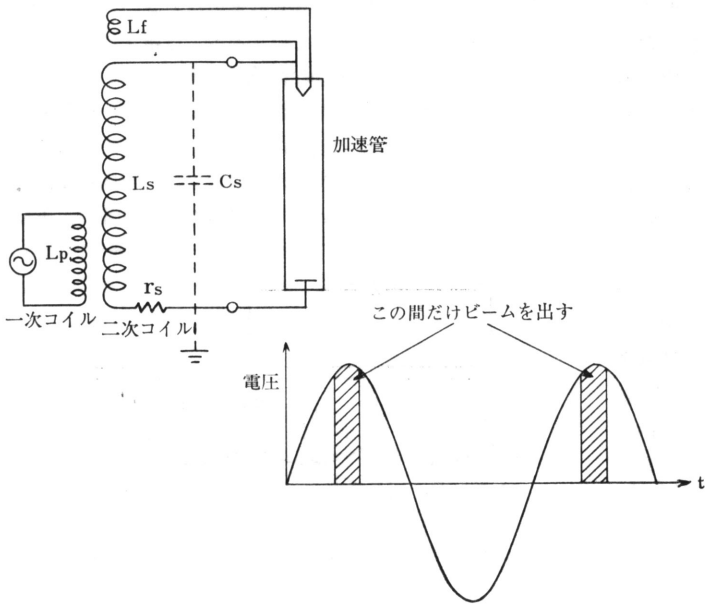


図 8　共振変圧器型

電源として使用しようとするものである。大型の線型電子加速器では既に 300kW，数 μS 程度のパルス巾の電源が広く用いられている。例えばスタンフォードにある 20GeV の加速器には240本のクライストロンが連続運転されている。

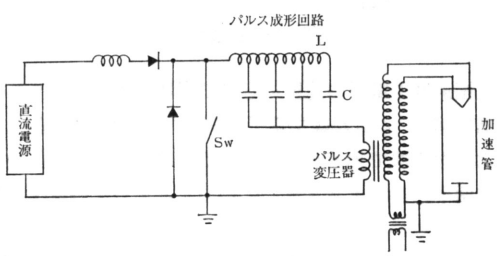


図 9　パルス変圧器型

パルス発生回路は，第 9 図に示すようにLとCから成るパルス成形回路を直流電源によって充電しておき，水素入りサイラトロン等のスイッチで放電させ，短い時間巾の矩形パルスを作り，これをパルス用変圧器で昇圧して，高い電圧のパルスを得ようとするものである。

一次パルスの電圧は，スイッチ素子の耐圧で決まるが現在のところ，水素入りサイラトロンを使う場合，50kV 以下である。しかし，パルス変圧器の昇圧比を例えば10とすると数百 kV のパルス電圧が得られる。パルス変圧器は通常の変圧器と異なり，広帯域変圧器であるので，特に高電圧で昇圧比の大きなものの設計には特別な技術を要するが，構造が簡単で小型にできる利点がある。電圧が高くなると，絶縁の問題から巻線比を余り大きくとるとパルス波形が悪くなってくる。しかし工業加速器用ならば，20位の昇圧比までは可能であろう。パルス巾が短い場合には絶縁の問題も直流型や交流型に比べてずっと楽になる。パルス巾が数 μS 以下ならば絶縁距離は直流の場合の⅓程度ですむ。このことは電源ばかりでなく加速管についてもいえることなので非常な利点となろう。

パルスについてはあとで述べる線型電子加速器も共通であるから，パルスの尖頭出力と平均出力の関係について述べておこう。今第10図に示すように時間巾 τ 秒のパルスが毎秒 f 回くりかえされているとすれば，Duty Cycle D を導入することによりパルスの尖頭値と平均値の関係が表わされる。

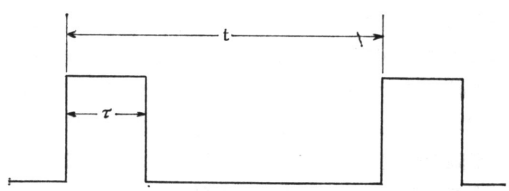


図10　矩形パルス
くりかえしが毎秒 f 回ならば $t=1/f$

$$D=\tau\times f(\text{p.p.s})=\tau\times\frac{1}{t}$$

$$(\text{パルス尖頭値})\times D=(\text{パルス平均値})$$

大電力パルス機器の場合にはほぼ $D\sim10^{-3}$ 程度である。

このパルス変圧器型については，国内の電気メーカーは余り経験がないので実際の加速器として製作されたことはないがソ連では 2MeV のものが作られた。この型の加速器としての出力はスイッチ素子の容量で決まる。現在の水素入りサイラトロンを使えば数 kW 程度となろう。小型にできて効率が非常に高いので将来着目されて良いものの一つである。変圧器の巻線比を上げるばかりでなくカスケード式にすることも考えられる。

3.　高周波加速器

高周波は周波数の非常に高い電磁波であるから，その

速く変化する電界の中へ荷電粒子をそのまま入れたのでは，荷電粒子の加速は行なわれない。電界がある方向に向いている間，粒子はその方向に加速されても，次の半周期には電界は逆向きになるため，粒子は逆方向に加速をうける。結局，平均としては加速も減速もうけないことになる。したがって高周波電界で粒子を加速するためには，何とかして順方向の電界のみが作用し，逆方向の電界は作用しないような方法を考えなければならない。これにはいろいろな方法が考えられている。例えば，荷電粒子を磁界の中に置いて円運動をさせる。その軌道上に高周波空胴の加速ギャップを置いて粒子の回転周期と高周波の周期とを適当に合せておけば，粒子が空胴の加速ギャップにあらわれた時は順方向に高周波電界が向き逆方向になっている間は粒子が加速ギャップ以外の部分を通っていて電界の作用をうけず，次にギャップにあらわれた時は再び加速をうけるようにすることができる。このようにして粒子はくりかえし加速をうけ，回の1加速は少くても，何回も加速されている間に大きなエネルギーに達することができる。この原理に基くものがサイクロトロンやシンクロトロンであるが，余り大きな電流値を得ることができないため，工業用としてはほとんど用いられていない。また，長い円筒空胴の内部にその軸に沿って多くの円筒型電極を同軸状に配列し，荷電粒子をその軸に沿って走らせる方法もある。粒子が円筒電極間のギャップにあらわれた時，順方向の加速電界が働き次の半周期の電界が逆転している間には，粒子は円筒電極の内部を走っていて電界から遮蔽されているようにすれば，粒子は電極間のギャップにあらわれる度に加速されて次第にエネルギーを増していく。この方法は線型陽子加速器などに用いられている。しかし，これも電子のように軽い粒子の加速には適していないので工業用加速器としては使われていない。最後に進行波を使う方法がある。これは電子の加速に適しているので線型電子加速器として，医療用や工業用あるいは実験用に広く利用されている。これについては次に少し詳しく述べることにする。

線型電子加速器（Linac）

線型電子加速器は高周波でも特に周波数の高いマイクロ波（1,000MHz～10,000MHz）を使って電子を加速する装置である。加速の方法は，加速電波の位相速度を下げて電子の速度と等しくする。すると電子は電界と同じ速度で進むことになり，加速に都合の良い位相に乗った電子はいつも加速電界の作用をうけることになる。つまり波乗りのようなものである。電子は加速されるにつれて速度が大きくなるが，電波の位相速度もそれに応じて速くなるようにしておけば，電子は始めから終りまで強い加速電界の作用をうけることになり高いエネルギーに達することができる。この加速器では電子は真直ぐに加速されるので十分大きな電流値が得られる。

通常，マイクロ波を伝えるのに使う断面が一様な導波管内では，電波の位相速度は光速よりも大きくなってしまう。これでは電子の加速ができないので，円形断面の導波管内部に孔のあいた円板を適当な間隔で並べ，電波

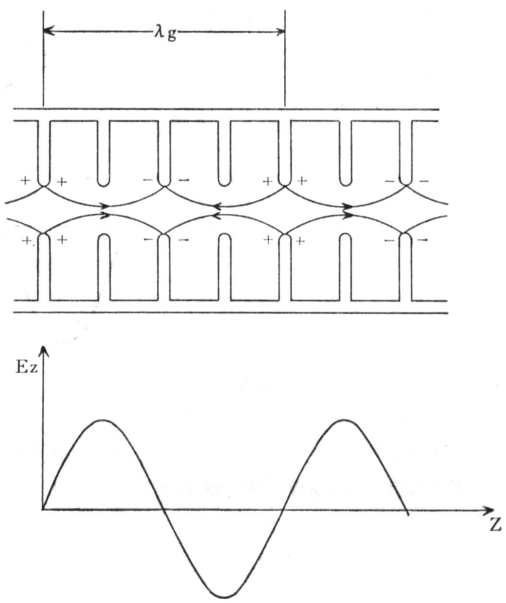


図11 線型電子加速器の加速管
$\pi/2$ モード進行波型

の位相速度を電子の速度に応じて変わるようにしてある（第11図）。これが線型電子加速器の加速管である。このような方法で加速が行なわれるため，1回加速型のように電子の最終エネルギーに相当するような高電圧が発生していないのにもかかわらず，単位長さ当りの加速エネルギーは非常に大きく，工業用のものでも数 MeV/m 程度であり，大型の加速器では 10～15 MeV/m に及んでいる。つまり数 MeV 位のエネルギーならば1 m位の加速管で十分である。しかし，加速に使うマイクロ波の出力は数 MW 以上の大出力が必要であるために，電波は連続波としてではなくてパルスとして加えられる。つまり線型電子加速器では電子ビームもパルス的に取出されるわけである。パルス変圧器型加速器も含めて，パルス運転される加速器の特徴は，パルスのくりかえし周波数を変えることにより，ビーム出力（平均値）を大巾に変化させることができる点であろう。

加速電波の周波数としては，1,000MHz から 10,000 MHz までであるが，現在のところ最も多いのは 3,000

MHz である。これはその波長が 10cm で手頃なためであろう。

線型電子加速器を工業用とした場合，1回加速型とは異りエネルギーの高い方は全く問題にならない。ビームの出力はクライストロンの出力によって決るが，例えばパルス尖頭値 5MW，平均出力 12kW のもの1本を使った場合，数 MeV のエネルギーで 6〜8kW 位となる。現在国内で製産されているものの大部分は医療用であるが，工業用のものはもっと製作が容易であり，また既に相当の実績もあるので生産用としても有望な機種である。

4. X線源としての加速器

加速器で得られる高エネルギーの電子ビームを使えば変換効率を考えに入れても，安価に多量のX線を発生させることができる。

高速の電子が物質に当ると2つの過程が生ずる。その一つは非弾性衝突によるものでターゲット物質に熱としてあらわれてくる無効分である。第2は電子が物質の原子核との相互作用によって制動されて電磁波の形で放射線を出す。これがX線に変換される有効分である。

電子のエネルギーが熱になってしまう割合は，ターゲットの物質の原子番号 z に比例し，電子のエネルギーの対数に比例する。一方X線に変換される割合は，z^2 に比例し，また電子のエネルギーに比例する。したがって効率よくX線に変換するためには，入射電子のエネルギーを高くし，ターゲットの原子番号を大きくすればよい。ターゲットの材質としては z が大きくまた高熱にも耐えられるようにタングステンやタングステンと銅の粉末を焼結したものが使われている。発生するX線の強度はターゲットの厚さにもよるが，熱よりもX線に変換される割合の多くなる臨界の電子線エネルギー Ec は近似的に

$$Ec \simeq \frac{800\mathrm{MeV}}{z}$$

とあらわされる。これが一つの目安となろう。

ターゲットの物質が決まればあとは電子線のエネルギーと電流値が大きいほど多量のX線が発生する。したがって，加速器を電子線源としてばかりでなくX線源としても使う場合には，加速器のエネルギーは余り低くない方が有利であろう。

〔資　料〕

電子線による橋かけ硬化塗膜の性質

鈴木康弘　柴山恭一

1. はじめに

放射線の化学効果を研究し工業に利用する気運が活発化してきた。この背景には電子線加速器の急速な発達があり，放射線エネルギーが安価にかつ安全に利用しうるようになったことが上げられる。

化学技術を軸とする材料の分野では特に放射線加工や放射線合成などは直接製品化に結びつく可能性が大きい。その理由は，放射線の化学効果が熱（や触媒）を用いる従来法とは異なり(1)低温でも反応を起こすことができる(2)固相状態でも反応を誘発さすことができる(3)反応をコントロールする自由度が大きいなどの特長を持っているからである。

放射線技術の利用分野の一環に電子線塗膜硬化法がある。これは無溶剤型塗料による橋かけ硬化塗膜を加熱することなく迅速硬化させうるなど潜在的に優れた特長を有しており，無公害および塗装作業の合理化と安全性を飛躍的に向上しうる革新的技術として大きな注目を集めている。この技術の広い普及のためには照射装置および周辺技術の確立と共に電子線に適した高性能の塗料の開発が重要であり，電子線利用システムとして完成させることが必要である。

電子線塗膜硬化法に関する総説[1]や報文[2]は，最近かなり見られるようになってきた。電子線用塗料については，塗膜の硬化性におよぼす照射条件（線量，線量率）の影響や塗料組成（モノマー量，プレポリマーの分子量など）などにつき，モデル塗料による研究例がある[2]。これらの研究例では電子線硬化性を溶剤抽出法により調べたものが大部分で，塗膜の物性と構造の関係を塗料構成との関連から求めたものは非常に少ない。

電子線硬化法で得られる塗膜は触媒の存在下で加熱する従来法にくらべ三次元化速度が著しく速くまた高い活性種濃度下で硬下反応が行なわれるなどの事情により，形成される網目構造に特長的な変化が生じる可能性がある。ここでは電子線による橋かけ硬化塗膜の特長ずけ（Characterization）を目的とし，不飽和ポリエステルを対象として，塗料構成と網目構造の関係を考察してみたい。

2. 電子線硬化塗料の網目構造[3]

2.1 硬化線量

不飽和ポリエステルは表1に示した配合でプロピレングリコール（PG），無水コハク酸（SA），フマル酸（FA）からFA量を変えることで不飽和基濃度の異なる同族体を合成し所定量のスチレンモノマーに溶解した。

第1表　不飽和ポリエステルの組成

プレポリマー（mol）				スチレン	記号
No.	PG	SA	FA	(%)	
2	1.05	0.4	0.6	25	2-25
				45	2-45
3	1.05	0.6	0.4	25	3-25
				35	3-35
4	1.05	0.8	0.2	25	4-25

電子線硬化塗膜（EBC系）はコッククロフト型電子線照射装置（加速電圧 300 kev，電流 100 mA）を用い，空気遮断下で硬化線量を変えて得た。この場合，低線量下でも硬化度の高い試料を得るため，線量率としては小さい条件（0.15 Mrad/sec）で実験した。

Physical Properties of Coating Films Cured by Electron Beam Irradiation.
Yasuhiro Suzuki 三菱電機㈱中央研究所
〔経歴〕昭和39年近畿大学理学部卒　〔専門〕高分子の力学物性　〔趣味〕花木園芸，テニス〔連絡先〕661尼崎市南清水字中野80（勤務先）
Kyoichi Shibayama 三菱電機㈱中央研究所　理学博士
〔経歴〕昭和28年大阪大学工学部卒　〔専門〕高分子物性（力学・誘電物性）〔趣味〕音楽鑑賞，テニス〔連絡先〕661尼崎市南清水字中野80（勤務先）

不飽和基濃度の異る3種のプレポリマー・モノマー系に対するEBC塗膜および触媒の存在下で加熱硬化した塗膜（CH系）の粘弾性温度分散を図1に示した。同一硬化条件における比較は橋かけ高分子に見られる一般的な挙動で網目密度の効果が明らかである。一方，同じプレポリマー・モノマー系についてはEBC塗膜は線量と共にゴム弾性率（E'_2）が高くなり，$\tan\delta$の極大値（$\tan\delta_m$）を示す温度（T_m）にはほとんど変化が認められない。またCH塗膜はEBC塗膜よりE'_2が高く，$\tan\delta_m$は小さい傾向がある。ここで見られたように，T_mに変化がなくE'_2が変化するという特長的な粘弾性挙動は先に報告した橋かけ高分子の網目構造にからみ合い結合に基づくトポロジカルな改変を導入した場合に示された挙動と一致した傾向を示す[4]。

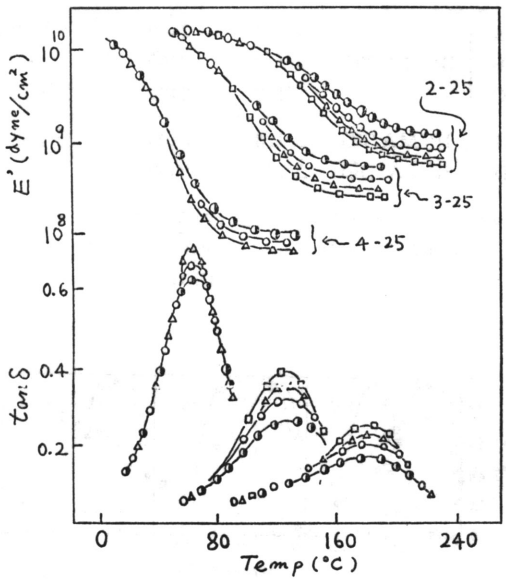


図1 硬化線量の効果（110 Hz）
◑；CH系（B.P.O 1wt%，80°/5hr＋150°/5hr）
○；10 Mrad，△；5 Mrad，□；3 Mrad
（at 0.15 Mrad/sec.）

以前に高分子のガラス転移温度におよぼす橋かけ密度の効果の考察からT_mとE'_2の間に次式の関係を導き，この関係は多種類の高分子によく成立することが確められた[5]。

$$T_m = K_1 \ln K_2 E'_2$$

$$K_1 = a/\Delta\alpha(1-\beta) K_2 = 1/\rho_0 \cdot \exp(T_{m0}/K_1)$$

ここでaは橋かけによる自由体積の減少に関係した値，$\Delta\alpha$はT_g上下での熱膨張係数の差，βは網目に沿った

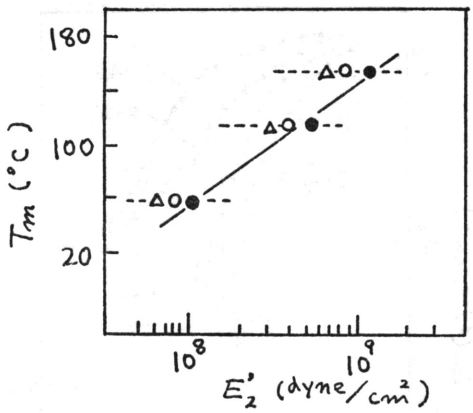


図2 転移温度と架橋度の関係
●；CH系　○；10 Mrad
△；5 Mrad

束縛の集中度を表わす。ρ_0は分子鎖のからみ合いの程度を示す値であり，T_{m0}は相当する無限大分子量の線状高分子の$\tan\delta_m$を示す温度である。

図1の結果からT_mと$\log E'_2$のプロットを作ると図2のようになり上式より期待される直線関係はEBC，CH系ともに満足するが，EBC系は図中の点線で示したような傾向を有する。EBC，CH系ともにK_1値は大体等しいがK_2値はCH系の方が小さくなる。現在の系ではT_{m0}は両系では等しいと考えられるから，K_2値はρ_0すなわちからみ合いの数の大小に関係があると推定される。したがってCH塗膜はEBC塗膜よりからみ合いの数が大きくなるものと考えられる。K_1値はβに依存するが，からみ合いの効果は転移温度では長い緩和時間の分子鎖の再配列運動には大きな影響を与えないと考えるとCHとEBC塗膜のβは同程度となってK_1値は等しくなる。加熱硬化塗膜と電子線硬化塗膜の粘弾性に現われた差は，前者の方が本質的にからみ合い結合を多く含んだ網目構造体を形成するのではないかと想像される。

図3にスチレン量を変えた場合のEBC塗膜とCH塗膜の粘弾性を示した。ここでも同一プレポリマ・モノマ系では図1で認められたと同じ傾向（すなわちCH塗膜の方がE'_2が高く$\tan\delta_m$が低い）が保たれている。一方，CH系ではスチレン量が増えればE'_2は低下し，$\tan\delta_m$は高くなる傾向が認められる。このことは系全体としての網目密度が減少するためであって，橋かけ高分子が示す一般的な挙動である[6]。ところがEBC塗膜ではスチレン量が増加すると逆にE'_2が高くなり，$\tan\delta_m$はスチレン量によって変化しないという興味ある挙動を示す。そしてスチレンが増加すると，それが少ない

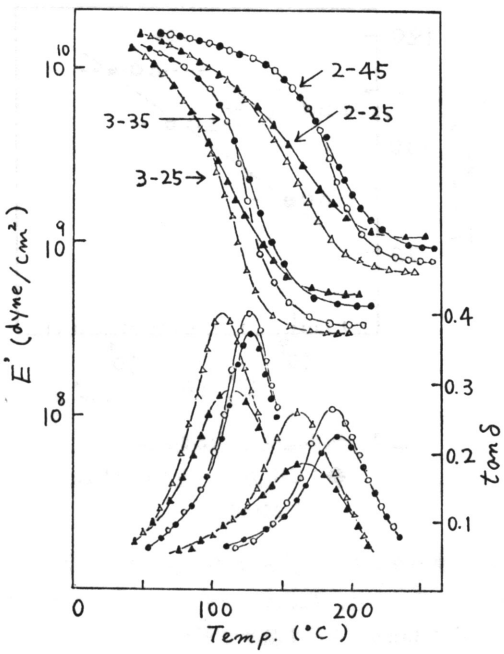


図3　モノマー量の影響（110 Hz）
黒印；CH 系，白印；EBC（10 Mrad）

場合と比較して粘弾性に現われた CH 系と EBC 系の差は小さくなる傾向が見られる。

このように加熱硬化塗膜と電子線硬化塗膜の粘弾性がモノマー量の少ない場合に差が大きく，モノマー量が多くなると差が小さくなるという原因については現時点では明らかにすることはできないが，硬化方式の違いはモノマー量が多くなると網目のトポロジーには差が少なくなることを推定させる。

3.　電子線硬化性と塗料構成

前節で述べたように電子線硬化塗膜の網目構造は従来法によるものとは異なっていることが示された。塗膜の橋かけ硬化は同じラジカル反応で行なわれるものであっても，硬化の方式や条件によって形成される高分子網目には網目構造の存在状態や様式における変化としてその違いが現れてくる。実際の電子線硬化用塗料は塗装作業性や塗膜性能の面からプレポリマー・モノマー系が主流となっている。

電子線活性に優れ，高性能の塗膜物性を有する塗料の開発には合理的な塗料構成を分子設計し得る知見を積み上げる努力が重要である。

プレポリマーノモノマー系の構造と組成の影響を工業用照射装置を用いて研究した例は Hoffman らによって発表された[2]。最初に，不飽和ポリエステルと組み合わせるモノマーの種類と配合量がゲル生成におよぼす効果が調べられた。ゲル形成能はモノマーの化学構造（ラジカル発生のG値およびビニルポリマーの耐放射線性など）と深い相関があること，またモノマー量には最適濃度が存在することを示した。

次にプレポリマーの分子鎖の種類，不飽和基濃度および分子量などの効果を表2に示したような試料系を用いて調べている[7]。塗料構成の比較をスチレン濃度とゲル分率から求めた結果を図4(a)～(c)にそれぞれ示した。これらの結果は次のように要約される。

第2表　不飽和ポリエステルの構成と比較

記号	組　成（モル比）	分子量	比較
C	IP/MA/PG ＝1/1/2	2400	分子量
H	PA/MA/PG＝1/1/2	800	
A	IP/MA/PG ＝3/1/4	2400	不飽和度
B	IP/MA/PG ＝2/1/3	2100	・
C	IP/MA/PG ＝1/1/2	2400	分子鎖
B	IP/MA/PG ＝2/1/3	2100	分子鎖
D	IP/FA/DEG＝2/1/3	2300	

IP；イソフタル酸　　MA；無水マレイン酸
PA；無水フタル酸　　FA；フマル酸
PG；プロピレングリコール　　DEG；ジエチレングリコール

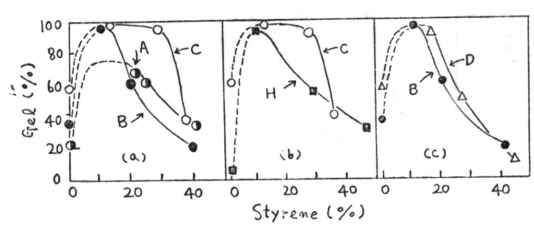


図4　ゲル形成におよぼすスチレン量の効果
（8 Mrad）
（記号は第2表と同じ）
(a)不飽和度・分子鎖　(b)分子量　(c)分子鎖

(1)　スチレン量の効果；スチレンが混合されるといずれの比較においてもゲル生成速度は著しく大きくなる。これは架橋によるゲル効果に基因するためである。スチレン量が多くなるとゲル効果は急激に低下する。

(2)　分子量の効果；分子量の高いCの方がスチレン量の多い領域でゲル生成量が小さくなっている。これは高分子量のプレポリマーの方がゲル生成能が大きく，生成ポリマーは緻密なゲルとなり，微視的な層

分離（ゲルとポリスチレン）を生ずるためと考えている。

(3) 不飽和基濃度；不飽和度の小さいAの方がスチレン量の多い領域でゲル生成量が大きくなっている。この試料系列では不飽和度の小いものほど逆にイソフタル酸量が多くなる。このためAの方がスチレンとの相溶性が良好となり，ポリマー分子の拡がりが大きくなって，ゲル生成量が増加するためと考えている。

(4) 分子鎖の種類；B（プロピレングコール）とD（ジエチレングリコール）の比較で見られるように分子鎖の屈曲性に富んだDの方がゲル生成能は大きい。

このように電子線硬化方式では塗料構成が電子線活性に大きく影響することが明らかである。その要因としては塗料が液体から固体（三次元網目）と分子成長する過程において，形成されたゲル内での活性種や未反応塗料の重合架橋におよぶすポリマーセグメントの易動性の効果が大きいものと考えられる。

電子線硬化性と塗料構成について調べなければならない問題に不飽和基の分布の効果がある。ここでいう不飽和基の分布とは，系の不飽和基濃度は同じでも，その分布に不均一性がある場合を意味する。このような試料系の編成は，表1で示したような不飽和基濃度の異なった同族体をブレンドすることによって行なうことができる。

図5に系の不飽和基濃度が一定となるように不飽和度の高いポリエステル（HF 成分）とそれの低いポリエステル（LF 成分）の組み合せを変えて得たブレンド系とストレート系の電子線硬化性を調べた結果を示した[8]。ここでストレート系とは，所定量の不飽和基濃度となるように合成時にフマル酸を配合して得られるのであり，ブレンド系との比較では不飽和基の分布は均一なものとなっている。

図5より不飽和基の分布は電子線活性に特長的な差をもたらすことが明らかである。すなわち，低線量率下での比較ではストレート系の方が高い硬化度を示すが，逆に高線量率下ではブレンド系の方が硬化性がよくなっており，また線量率依存性も小さいものが多い。ブレンド系の比較では系内，および系間で異なっており，HF 成分とLF成分間の不飽和基濃度の差が重要な因子になっていることが想像できる。一般にプレポリマー／モノマー系ではプレポリマの不飽和結合〔-C=C-〕に対するモノマー量の比（モノマ分子数/-C=C-）には最適領域があり，不飽和度の高いプレポリマーの方がこの値は大きくなる傾向が認められている。

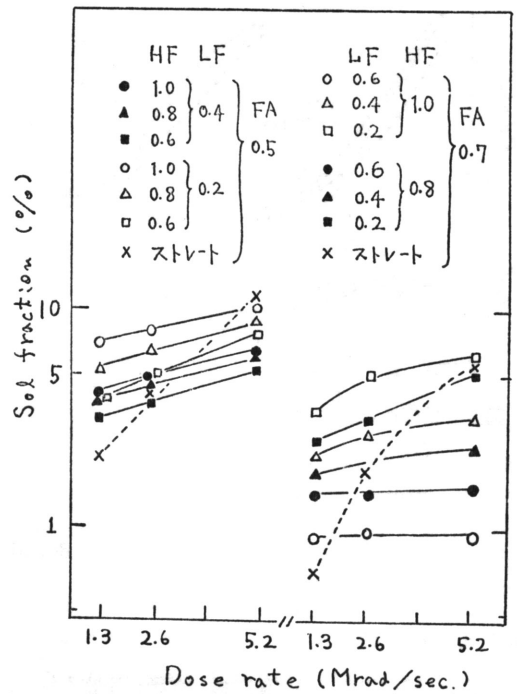


図5 電子線硬化性におよぼす不飽和基の分布の効果（10 Mrad）

ここで用いた試料系は不飽和濃度のみ異なった同族体であり，系列内では（スチレン/-C=C-）の値は同一となっている。しかし上述した事情と考慮するとき，ブレンド系では HF 成分はより多くのスチレンと共重合する可能性が考えられ，LF 成分の重合架橋は最適モノマー域にもちこまれた段階で行なわれる可能性が想像される。

この場合，ゲル内で LF 成分は内部可塑剤的な作用を有し，ポリマーセグメントの易動性を大きくし，系の電子線活性を向上させる効果を発揮することが推論される。このような観点に立てば，ブレンド系の高分子網目にはかなり異なった網目の存在状態が電子線硬化方式においてもちこまれる可能性が考えられる。

図6に電子線硬化塗膜と加熱硬心塗膜の粘弾性温度分散を示した。ゴム弾性率の値は同じ硬化方式内で顕著な差が認められないことから，いずれの塗膜も橋かけ硬化は順調に行なわれていることが明らかである。加熱硬化の場合にはブレンド系は分散がブロードになるが，多重分散性の挙動は顕著ではない。これに対し，電子線硬化の場合には tan δ 曲線に2つの分散ピークが観測される。低温側の分散はLF成分の分子運動に，高温側のそれはHF成分のそれに由来するものと考えられる。このように電子線硬化の場合には分子鎖の存在状態は不均一

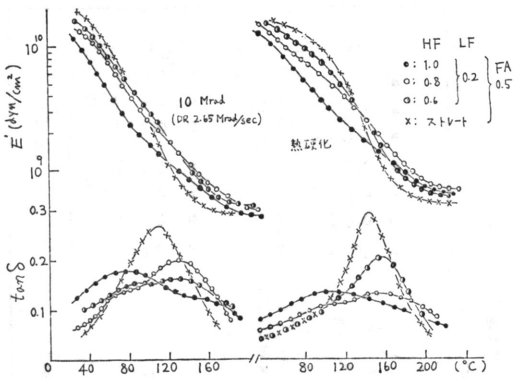


図 6　粘弾性挙動に現われた不飽和基の分布の効果
(11 Hz)
(硬化方式の比較)

になっており，HF 成分と L F 成分に対応する domain を形成していることが推論される。

4. ま と め

電子線塗膜硬化法は高性能の橋かけ硬化塗膜を無公害で塗装から製品化まで一貫したシステムとして適用できる革新的技術として注目をあび，近い将来電子線利用分野の一つの頂点を形ずくるものと期待されている。電子線硬化法の完成には大出力照射装置（ハードウェアー）の開発と共にその利用技術（ソフトウェアー）の水準の高さが大きくものをいう。この中では高性能の塗料の開発が特に重要である。電子線硬化用塗料の乾燥・硬化機構の特異性に由来する制約を打破し，その特長を最高度に発揮させることが塗料の高性能化と品種拡大のために重要である。

このためには広範囲の技術の総合化が必要であるが，その一側面として本稿では電子線橋かけ硬化高分子網目の特長ずけを行なってみた。

現在，実用レベルの電子線硬化用塗料が各所で開発されており，各種の実用データーの集積が進められていると考えられる。われわれもそれらとの関連においての検討段階へ今後この研究を進めて行きたいと考えている。

〔文　　献〕

1) たとえば
W. Deninger, M. Patheiger ; *J.OilCol. Chem. Assoc.*, **52** 930 (1969)
W.H.T. Davison ; *ibid* **52** 946 (1969)
A.R.H. Tawn ; *ibid* **51** 782 (1968)
上池；塗装と塗料，〔176〕37 (1969)
小林，井手；日本接着協会誌，**7** (No. 6) 348 (1971)
石渡；塗料と塗装，〔191〕61 (1970)

2) たとえば
T.J. Miranda et al ; *J. Paint Tech.*, **41** 119 (1969)
N.H. Frick et ; *I.E.C.*, **61** 60 (1969)
A.S. Hoffman, D.E. Smith ; Modern Plastics, June (1966)
上池，高橋，影山；色材，**42** 9 (1969)

3) 鈴木，上田，永井，柴山；三菱電機技報 **44**，〔6〕827 (1970)

4) 柴山，鈴木；高化，**23** 24 (1969)

5) 柴山；高化，**18** 183(1961)，**19** 219 (1962)

6) K. Shibayama, Y. Suzuki ; *J. Polymer Sci.*, A**3** 2637 (1965)

7) A.S. Hoffman et al ; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develp.*, **9** (No. 2) 158 (1970)

8) 鈴木，柴山；第21回高分子学会年次大会，24DO 5 (1972)

放射線化学の基礎

J.H. O'Donnell, D.F. Sangster 共著
近藤正春ほか訳
A 5 判，197頁，定価1,300円
昭和47年，三共出版株式会社刊

本書は放射線化学の入門書として，とりわけ学部学生，大学院学生向けに書かれたものである。放射線化学の基礎概念から始まって，高分子の放射線化学，放射線生物学，新しい重要な問題，放射線の応用に至るまで要領よくまとめられている。また実験操作に関してとくに一章を費して解説しているのは本書のユニークな点であり，これはこれから放射線化学の研究を始めようとする人々にとって大いに有用であろう。

翻訳を主宰された近藤正春氏は現在本会副会長であり，また本邦における放射線化学の権威者であることは周知の通りで，たいへん当を得ていると思はれる。5人の方々の分担共訳であるにもかかわらず，用語文体の統一がとれており，また各章に訳者の注がつけられているのは親切である。なお主要目次は次のとおりである。

1章　放射線化学／2章　放射線と物質の相互作用／3章　実験操作／4章　特殊な実験技術／5章　気相系／6章　水溶液／7章　有機化合物／8章　モノマーおよびポリマー／9章　放射線生物学および生体物質／10章　他のいくつかの系に対する放射線の作用／11章　今後の発展

岡田　紀夫

＜研究所紹介＞

メリーランド大学放射線・高分子科学研究室

浜　ノ　上　熊　男*

日本放射線化学会幹事，岡田紀夫氏の御依頼によりメリーランド大学 Prof. J. Silverman の研究室を紹介してみることにした。

Univ. of Maryland は Washington D.C. から車で約40分位の所にあり，なだらかな緑の丘陵に建物が点在していると言った感じである。気候も至って温暖であり正月も真近なのにまだ雪も降らない。

当研究室は Dept. of Chem. Engineering に属しており，staff は以下の通りである。

Dr. J. Silverman (Prof. Director of Laboratory for Radiation and Polymer Science),Dr.T.G.Smith (Prof.), Dr. M.L. Roush (Associate Prof., Joint with Physics Dept.), Dr. I. Block (Visiting Assistant Prof., Joint with Dept. of Textiles and Consumer Economics), Dr. K. Singer (Visiting Prof., Research Est. Risö, Danish AEC), 筆者 (Visiting Assistant Prof., Tokai Est., JAERI)

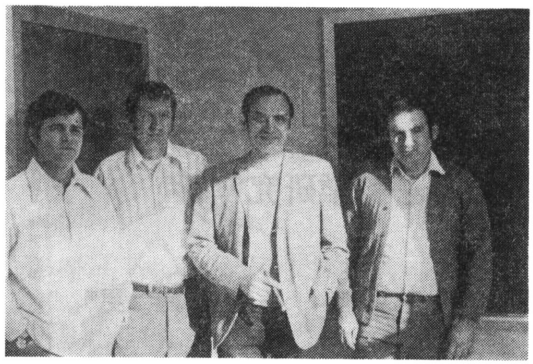
上記以外に Part-time として Dr. A. Charlesby (Visiting Prof., Royal Military Coll. of Sci., England), Dr. N.W. Holm (Visiting Prof., Research Est. Risö, Danish AEC), Dr. J. D. Hoffman (Ad junct Prof., Natl. Bur. of Stds.) 等がいるが，Dr. Charlesby と Dr. Holm は目下帰国中である。

大学院の学生は8人おり，Dr. Silverman は主任教授として多忙にもかかわらず2人の学生の理論計算の指導をしている。Dr. Smith は3人の学生とポリマーブレンド，光重合反応，放射線グラフト重合反応器の設計等の研究をしている。Dr. Roush は Febetron (Naval Ordnance Laboratory) や Flash X-ray (Harry Diamond Laboratory) を使って Pulse radiolysis の研究をしている。Dr. Block は週二日は Textile Institute で指導しており，それ以外の日は当研究室に来て教室内の雑用を一手に引き受けている。また放射線グラフト重合に対する viscosity effect を精力的に研究している。Dr. Singer は1人の学生とポリエチレン-アクリル酸のグラフト反応を Sensitized crosslinking という立場から検討している。筆者は2人の学生と ESR，共重合反応等を行なっている。また Dr. Roush の協力を得て PVA に対する LET-effect を Cyclotron (H^+) を使用して検討中である。

主な研究テーマを列挙すると次の通りである。

1) Electron beam transport calculations. Optimization of electron beam generator use
2) Calculation on isolated ion-pair in the presence of scavengers and electric field. Spacial distributions as a function of time
3) LET-effect on radiochromic dye dosimetries
4) Physical and mechanical properties of polymer blends (PE-PP, Nylon 6-66)
5) Reactor design for radiation-induced graft polymerization
6) Thin film polymerization by photopolymerization
7) Radiation induced conductivity by pulse radiolysis
8) Radiation induced drift mobility measurement in alkanes by pulse radiolysis
9) Viscosity effect in radiation graft polymerization
10) Grafting flame retardants to cellulosic fabrics
11) Sensitized radiation induced crosslinking of polymers (grafting reaction of acrylic acid on polyethylene)
12) ESR study of graft polymerization of butadiene to PVC
13) ESR study of pair radicals in irradiated single eicosane crystal
14) Radiation induced copolymerization of fluoro-

*日本原子力研究所高崎研究所



(写真は右から Dr. Block, Dr. Silverman, Dr. Roush)

acetone with ethylene

15) LET-effect on PVA

筆者が来た頃（1972年4月）は教室の増築工事が始まったばかりの頃で，雨の翌日は床中水浸しの有様であった。したがって低温での ESR の実験は天気予報を調べてから始める有様であったが，現在では8割ほど工事も終り，雨もりの心配もなくなった。以前からあった 5,000 Curie Co-60 は10月初めに撤去したため，γ線の照射は NASA (Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Md.) で行なっている。1月には新しいγ線（25,000 Curie, Co-60）も使用可能となり，近い将来には Pulse radiolysis 用の加速器も設置される予定である。Pulse radiolysis の研究としては主に重合反応の初期過程やアルカン，ビニールモノマー中の conductivity 等がなされるはずである。主な装置としては次のようなものがある。

1) ESR (Varian V-4502)
2) 25,000 Curie Co-60
3) 400-kilovolt Van de Graaf electron accelerator
4) Tensile, dynamic-mechanical and dielectric testing equipments
5) Blending, molding and extruding apparatus
6) Pulse photolysis 用装置（450 W-Xenon lamp 等）
7) Pulse radiolysis 用加速器（目下検討中）
8) Cyclotron（物理に属しているが Dr. Roush に頼めば使用可能，ただし実験は夜になる）

Prof. Silverman は交友関係も広く隔週毎に内外の著名な研究者を招いて seminar を開いている。またワシン地区内の放射線化学関係者の会を結成し，2月に1回の割合で meeting を開催している（The Wiggly Arrow, Greater Washington Area Radiation Chemistry Group). 会員には日本でも良く知られている Dr. P. Ausloos や Prof. C. Ponnamperuma 等がいる。

以上が当研究室の概要であるが，Prof. J. Silverman の目標は高分子，モノマー，モデル化合物等の放射線化学を発展させ，Univ. of Notre Dame の放射線研究室に匹敵するような研究室を作ることにあるようである。

三菱レイヨンRCセンター訪問記

松　田　龍　夫*
江　田　文　三**

放射線エネルギーの工業的利用の分野で最近大きな注目をあびているものに「放射線による塗料の硬化」がある。溶剤を用いたり触媒や加熱によって硬化を行なわせる従来の方法と比較するとき，その特長として次のようなものがあげられる。

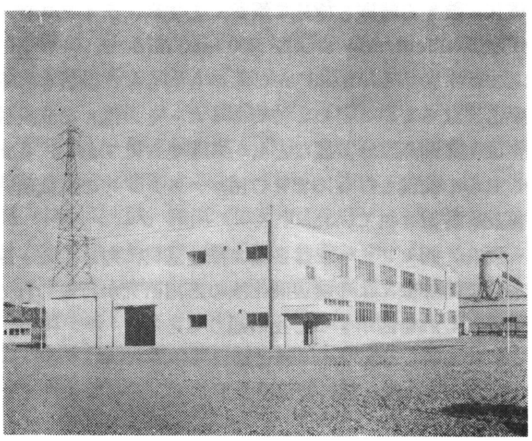
1. 加熱を必要としないため，プラスチックや木材，紙，繊維製品など熱に弱い基材にも応用できるという利点があり，気泡やひび割れの少ない均質な塗膜が得られる。しかも基材の厚さが厚くなっても生産性を低下させることがない。
2. 架橋度が高く，耐摩耗性，耐候性，密着性のよい塗膜が得られる。
3. 無溶剤であるため大気汚染防止など公害対策上有利である。
4. 厚い塗膜についても硬化が容易である。
5. 設備の設置面積が少なくてすむ。
6. 硬化速度が極めて速く，運転の始動や停止が容易で生産管理上有利である。

放射線を応用したこの硬化技術の将来性に早くから注目し研究を進めてきた三菱レイヨン株式会社ではRCプロジェクトチームを編成し，名古屋市にRCセンターを設置して活動を開始していると聞いたので師走に入った某日，同センターを訪問した。当日は東京よりRCプロジェクトマネージャーの岸直行氏が来名されており，現地のRCセンター主席研究員小林敬氏および副主席研究員小林重一氏を交えて会談し，諸施設を見学することができた。以下はその見聞記である。

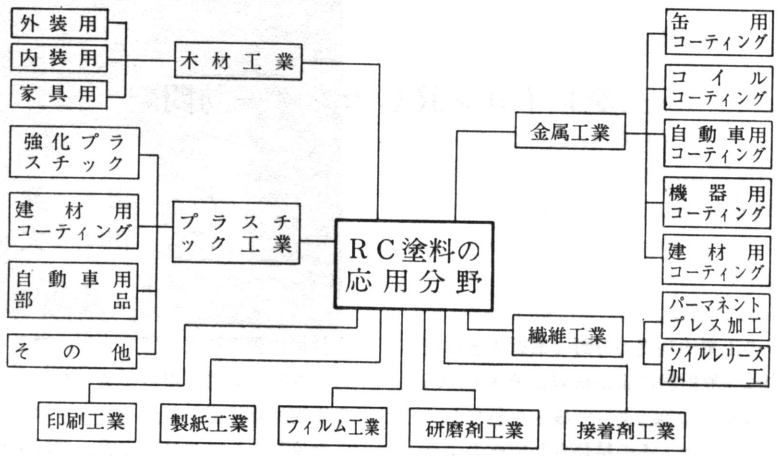
同センターは名古屋市東区大幸町の三菱レイヨン繊維加工研究所の構内にある。RCとは Radiation Curing の略で，このセンターは電子線および紫外線照射による塗装硬化システムの開発研究と需要家に対するサービスを行なうために設立されたものである。同社の塗装硬化に関する技術は早くから大竹の研究所内における研究に端を発しており，アメリカの塗料メーカー PPG 社の総合技術の優秀性に着目して技術導入を計画，昭和45年12月に政府の認可を得るに至ったものである。同センターの工事は46年春からとりかかりパイロット試験設備をもった施設としてすでに完成，47年1月より活動を開始しているが，現在は化学，電気，機械等の技術者を含めて約20名の人々が活躍している。その技術の特色は

(1) 電子線硬化に適したベースレジンおよび塗料の供給を行なう
(2) 塗料の電子線硬化に必要なハードウェア（硬化設備，付属設備，硬化システムの設計等）とソフトウェア（硬化条件，硬化設備の運転，経済計算等）を含めての綜合システムとしての態勢ができている
(3) 電子線による硬化（EBC）のみでなく紫外線による硬化に関する技術もあわせて PPG 社より導入しており，必要に応じて両者の特長を有効に生かせるように計画されている。

などであろう。特に強い印象を受けたのは第3項についてである。放射線高分子化学は基礎的にも技術的にもかなりの知識の蓄積があるにもかかわらず，なかなか企業化されないがその要因の1つとして考えられるのは設備投資額が高くて企業のリスクが大きいこと，小規模生産に不適当なことである。同センターにおいては EBC と



*中部科学技術センター
**工業技術院名古屋工業技術試験所



同時に紫外線硬化法が開発されており，生産規模，目的および塗装工程に応じて各種硬化法の組み合わせによるきめこまかなトータルシステム化に対応できる。たとえば木工塗装を例にとると

	フィラーコート	ベースコート	トップコート
1例	紫外線硬化法 ⟶	従来法 ⟶	従来法
2例	紫外線硬化法 ⟶	EBC ⟶	紫外線硬化法

電子線および紫外線による硬化に関して概略の説明を聞いたのち同センターの1階にある設備を見学した。設備は準生産規模のもので，電子線硬化設備は日新ハイボルテージ社製の電子線加速器が能力 50KVA，電子ビーム走査巾48″，コンベアのラインスピードは 5～120m/min で，4 feet×8 feet サイズの板を連続的に塗装ならびに硬化することができるようになっている。また紫外線硬化設備は PPG 社より輸入した 200W/inch の強力光源をそなえた 5kW×2 の高出力紫外線照射装置で，硬化に要する時間も極めて短かくてすみ，ラインスピードは 100 feet/min および 200 feet/min で，24″巾のものが1台あるほか 48″ 巾のものも間もなく設置される手筈になっているとのことであった。その他，塗装設備や硬化雰囲気調節装置なども一式をそなえており，またこれらの設備とならんでRC用ベースレジンの試験研究施設も併置されていた。

現在，同センターでは多種多様の基材に対して電子線および紫外線による塗装硬化法の応用研究が行なわれており，これを図示すると上の通りである。

このうちの2，3例を紹介すると，

木材塗装での応用として合板にメラミン化粧板なみの硬さとセラミックタイルなみの耐水性を与える試みがなされている。

金属塗装での応用として耐候性，表面硬度などにすぐれた性能を発揮するカラートタンなどの建材関係塗装，ワイヤブラシで傷のつかないほどの硬度をもったホーロー仕上類似塗装や TFS（Tin Free Steel）などコンテナーコーティングなど広い範囲にわたって試みられている。

その他にも ABS や PP などのプラスチック成型品，紙，アスベストセメント板や珪カル板など各種の基材に多くのすぐれた性質を賦与すべく，電子線や紫外線による硬化塗装の特長を発揮させるような試験研究が進められている。

また，塗料用ベースレジンの研究も活発で，ポリエステル系の他に，アクリル変性ポリエステル，特殊変性アクリル系などの新しい電子線（紫外線）硬化型塗料も開発されており，当日実験をしてもらった紫外線硬化塗料は空気中で硬化し，しかも硬化時間も短かく僅か数秒であった。

電子線による塗装硬化は今まで複雑な形状のものに対する応用が困難であると言われていたが，これもかなりの程度まで克服されており，今後ますます応用の発展が期待できるという印象をいだいて同センターを辞去した。

〔ニュース〕

第15回　放射線化学討論会をかえりみて

万博会場に近い阪大産研講堂で開催された第15回放射線化学討論会は，1978年に日本で開催される予定のICRRへの放射線化学会としての取り組みの経過報告を含む津田会長の御挨拶で開会された。初日午前中のセッションは電子を含むイオン種の挙動を中心とした基礎過程の研究で，2件の液相を含む主として気相の反応の10件の発表があり，凝縮系との関連に関する討論を含め活発に行なわれた。

新井ら（東大教養）は数年来取り組んでいる化学用イオン衝撃の装置の改良について，また改良に伴ない5KeVの Ar^+ とメタノール蒸気の反応生成物のイオン当りの収率の変化について述べた。蓮田ら（北大工）は本邦で唯一のICR質量分析計を使用し，二重共鳴法によりベンゼンのイオン-分子反応で生成する $C_3H_3^+$ イオンの先駆体がプロトン化ベンゼンイオン $C_6H_7^+$ であることをつきとめた。さらにベンゼン-d_6 を使用して $C_6H_7^+$ とベンゼン分子の反応で生成する中間錯体の構造が炭素骨格を保持した構造であることを明らかにした。今後の一層の発展が期待される。気相におけるフリーイオンの研究を放射線化学反応と質量スペクトルの関連から研究を続けている阪大産研グループの二件の報告は，鷺（阪大産研）がキシレン（Xy）およびエチルトルエン（ET）の各異性体の放射線分解で生成する正イオン種をジメチルアミンで捕捉し，その生成物の解析から Xy 系ではトルエンでの $C_7H_7^+$ と同様対称構造をもつ CH_3-$C_7H_6^+$ が中間体となり $C_7H_7^+$ より安定であること，一方ET系では大部分の反応が環構造を保持したまま進行することを明らかにした。山本ら（阪大産研）はプロパン，メタンそれぞれにベンゼン-d_0 および d_6 を加え，置換反応と水素交換反応を追求し，O_2 等の添加効果から芳香族親電子置換反応は引きつづく二種の中間体を経ることを結論した。

反応速度論的にイオン，励起種につき主として炭化水素系で精力的に研究している東工大グループから四件の発表があった。桑原ら（東工大理）は水蒸気の放射線分解におけるホット水素原子の役割を明らかにするため，C_2H_4-D_2O 系室温放射線分解を行ない，ホット原子の役割が非常に小さい結果をえた。岡崎ら（東工大理）は C_2〜C_4 炭化水素と N_2O の系の $G(N_2)$ の CO_2 等の添加効果を測定し，温度および線量依存性があることを見出した。嶋森ら（東工大理）は気相における多原子分子の電子の熱平衡化の過程につき，Xe-N_2O 系で SF_6 の添加効果を追求し，この系での N_2 の非イオン的生成のほとんどが励起Xeによると考察した。簾野ら（東工大理）は n-ヘキサン-N_2O 系で 10^{-3} 以下からの広い濃度範囲の N_2O 濃度で，N_2 放出後のOの行方の機構を説明した。

西川ら（東大教養）は準励起電子の減速過程の分子間距離の影響につき知見をうるため，プロパン中の電子捕捉反応を N_2O でその電子離脱確率の密度依存性を求め Schmidt と Allen の式のbおよび熱エネルギー化距離 R_T の密度変化を求め，準励起電子のエネルギー損失モデルを提出した。藤本ら（都立大理）は1,4ジオキサン溶媒でハロゲン化ベンゼン誘導体と電子の反応を N_2O の添加で行ない，置換基効果がないことを見出し，電子の性質を論じた。放射線化学反応機構は研究が進むに従い複雑になってゆくようだが，このセッションの分野の研究の積み重ねは，新たな励起種の化学を開くと期待される。

（原研大阪・杉浦俊男）

今年も水溶液放射線化学の研究は少く，5件を数えるのみであった。藤田ら（阪府放中研）は第2水銀イオン水溶液のパルスラジオリシス測定を220nmまでの広い波長領域であこなった。増田ら（都立大理）は酵素蛋白質，アミノ酸，および関連物質と OH・ との反応速度定数を測定し，酵素蛋白質と OH・ との反応を蛋白の立体構造をもとに考察するという面白い試みを発表した。小野（神奈川工試）篠原（横浜市大文理）らは水溶液における塩化白金酸の放射線分解，水溶液中におけるトリス（エチレンジアミン）コバルト(Ⅲ)錯塩の放射線分解，水溶液中におけるオクザラトビス（エチレンジアミン）コバルト(Ⅲ)錯塩の放射線分解の三研究により，オーソドックスな手法による地道な研究の積み重ねをうかがわせた。

長谷ら（京大原子炉）は4°K照射による捕捉電子の研

究を非極性アルカンガラスに拡張して，溶媒和される前の吸収極大が 2000 nm あるいはそれ以上の所にあることを確かめた。3-メチルヘキサンでのみ4°Kにおいてもすでに溶媒和がおこっているのは不思議である。並木ら（京大原子炉）はエタノールガラスを4°K照射した場合の捕捉電子について光ブリーチおよび電子捕捉剤の効果を研究した。この種の研究も話がだんだんこまかくなってきたことを感じさせる。ついで捕捉電子の非対称な幅広い吸収スペクトルについての興味深い理論的考察が2件発表された。立矢ら（東大工）は非極性ガラス中の捕捉電子の吸収が bound-free 遷移に対応するものと仮定し，捕捉電子基底状態の波動関数と働らくポテンシャルを求める試みをしている。　（北大工・吉田　宏）

志田（理研）らは捕捉電子，溶媒和電子の吸収スペクトルの広い線巾，高エネルギー側にすそを引く非対称的な線形は励起される前後の実効核荷電が異なる水素様電子と見なし，水素様波動関数を用いて計算し，それらの原因は主に，連続状態の寄与によると結論した。

1・20～1・27は凝縮系での初期過程で重要なイオン種などの再結合過程の解明と放射線により生成するラジカル，イオン種などの確認および反応性とに大別される。

まず市川ら（北大工）や山崎ら（東工大理）により溶媒和電子の熱減衰曲線の解析とイオンの再結合過程での発光について理論的な考察がなされた。次いで，荒井ら（理研）はパルス法を用い，アセトンのイオン種による吸収を調べ，λ max～400mμ の吸収はアセトンの多量体の負イオンに，そして～750mμ のそれはアセトンのダイマーカチオンによると推定した。関ら（理研）はクロロフイルイオンの吸収および反応性を放射線化学的手法により調べ，クロロフイルイオンよりフラビンモノヌクレオチドなど葉緑体成分への速い電子移動は起こると結論した。志賀ら（京大工）の MTHF などの有機固体中でのジエン化合物のイオン種の ESR による測定に続いて，脇ら（広大工）はアルカン中での捕捉電子の線量依存性を再検討し，3-MP 中での e_t^- と TME^+ の線量依存性より，高線量ではその site はこわされ，それから出た電子は TME^+ と再結合するため e_t^- は高線量域で減少すると説明した。次いで，宮崎ら（名工大）は77°K固相でのアルカン-トルエンからの発光をしらべ，たとえば，トルエンアニオン量は線量と共に増加するが発光量とは全く対応しないし，CO_2 を添加すると CO_2^- が生成するが発光量はあまり減少しないことなどよりこれらの発光の機構はイオンの中和反応の寄与は極めて小さく，主に溶媒の励起子がトルエンに移行して発光すると結論した。　（東京都ア研・沢井　健）

第2日目も早朝から盛況の中に始った。

横畑ら（広大工）は無声放電による気体エチレンの反応を研究し，放射線分解の場合と一致する生成物を得，γ線分解反応と無声放電反応との類似性を示した。これまでの17報に及ぶ着実な研究の蓄積を感じさせた。

次の2報は重粒子線照射による放射線化学反応に対する LET 効果に関するものであった。松井ら（理研）は THF-ベンゼン混合系について研究を行ない，LET の非常に大きな変化（0.02～43ev/Å）にもかかわらず，G(total ion) はほぼ一定であるという注目すべき結果を発表した。

木村ら（理研）はアイコサン単結晶に生成するラジカルの ESR スペクトルの研究を行ない，重粒子線照射の場合には巾広い成分が存在すること，およびこの成分は昇温に際して急速に減衰することを見出し，高 LET の放射線照射の場合には近接して生成するラジカルが存在すると結論した。

次の4報はいずれも凍結硫酸水溶液に対する照射効果に関するもので，生成不安定中間体 e_m^-，H などについて新しい知見を含んでおり重要なものである。佐々木ら（原研東海）は金属イオンあるいは酸素酸イオンを溶質とする系に照射を行ない，mobile electron e_m^- および hydrated electron e_{aq}^- の酸素酸イオンおよび金属イオンに対する相対速度を測定し，e_m^- の酸素酸イオンと金属イオンに対する反応速度比は，e_{aq}^- のそれに比べて著しく大きいことを見出した。塩谷ら（北大工）はγ線および UV 照射によって系に捕捉された水素原子の減衰を測定し，いずれの場合も2種類の trapping sites に捕捉されるH原子があることを見出した。塩谷ら（北大工）はニトロアルカンを電子捕捉剤として含む系にγ線照射を行ない，生成した中間体の生成機構を論じた。白石ら(東大工)は電子線照射下の水に生成するH原子の ESR を測定した。信号は低磁場側では emission 高磁場側では absorption によるものがそれぞれ観測され，これらの信号強度が線量率などの照射条件によって変化することを見出し，H原子の反応過程に核スピンが関係していることを論じた。

伊藤ら（東大原子力センター）は固相モノマーに CCl_4 を e^+ の捕捉剤として添加したときの消滅γ線のスペクトルの形の比較からパラ-およびオルト-ポジトロニウム（Ps）の生成確率を求め，イタコン酸ジメチルの場合には o-Ps と p-Ps の生成比に異常があることを見出した。

午前の最後に田渕教授（阪大産研）の「超音波スペクトロスコピーによる緩和」と題する特別講演があった。超音波スペクトルの測定の原理，および最近の測定法の進歩，およびこれを用いて得られる種々の緩和現象につ

いての知見が紹介された。現在の所装置が複雑で一般的なものではないが，電算機を高度に利用することで近い将来に使用が容易となろう。会員の各位の中で放射線化学への応用について何か着想を得られた方もおられたであろう。　（原研・大阪・畑田元義）

第2日目午後の前半は，固体の放射線損傷に関する分光学的および ESR による研究が討論された。このうち固相アルカンの放射線分解機構を考察した名大工のグループ，および単結晶を用いる利点が十分に発揮された名工試グループの研究はとくに注目される。

渡辺ら（早大理工研）は被照射ポリカーボネートの熱ルミネッセンスとりん光の発光スペクトルを測定し，発光過程についての考察をおこなった。加藤ら(名大工)は固相ネオペンタン－シクロヘキサン系からのシクロヘキシルラジカルの生成に対して励起子および格子欠陥が重要な役割をもつことを示唆する実験事実を見出し，宮崎（名大工）はネオペンタン，イソブタンおよび2,3-ジメチルブタンについて励起子の移動距離を計算して固相アルカンの放射線分解においても芳香族分子の結晶と同程度の励起子の移動が起こりうることを示した。松山ら（京大原子炉）はアントラセン単結晶をγ線照射して光吸収を測定し，ESR スペクトルとの対応から観測された吸収帯を9-アントラシルラジカルおよびジベンゾシクロヘキサジエニルラジカルに帰属した。小南ら（京大理・原研東海）はN－メチオニン単結晶に生成するラジカルの構造と光照射および昇温によるラジカルの転換過程を ESR，吸収スペクトルおよび熱ルミネッセンスの測定により整理して報告した。武藤ら（名工試・愛工大）はγ線照射コハク酸の複雑な ESR スペクトルをフマール酸-コハク酸混晶を用いて解析し，77°K ではコハク酸アニオンラジカル以外に親分子から炭酸ガスの脱離した $\cdot CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ ラジカルも存在することを明らかにした。また，昇温に伴なうスペクトル変化からラジカルの conformation とラジカル転換との関連を詳細に考察し，低温生成ラジカルから室温安定ラジカルに至るラジカル転換過程の全容をほぼ明らかにした．小椋ら（都立大理・都ア研）は種々の温度で前処理したシリカゲルをγ線照射し，生成する 530nm の着色中心の数とゲルの H_2 ガス吸着量との間に密接な関連があることを示し，一方，ゲルからの H_2 の発生は negative center に起因することを示唆した。　（原研大阪・永井士郎）

基礎過程に関する発表論文数が増加しているのに比べて，応用放射線化学とでもいうべき合成，高分子に関する発表論文は近年いちじるしく減少してきており今回も9件（合成3件重合4件高分子物性2件）にとどまっている（この傾向は放射線化学討論会において望ましい方向なのでしょうか？）

中尾ら（阪府放中研）はトリクロルシランを用いたエステル類のエーテルへの還元反応の機構を中間体と考えられるアセタール類のエーテルへの還元反応から考察し，松岡ら（古河電工）は炭化水素の熱分解，放射線熱分解の比較を行ない，放射線熱分解においては枝わかれ炭化水素の生成量の増大することを見出し，それがイオン機構の寄与によるものであることを明らかにした。宮田ら（原研高崎）はα-オレフィンを亜硫酸水素塩を用いた末端アルカンスルフォン酸の放射線合成について報告した。田川ら（東大工）らはN-ビニルカルバゾールの放射線重合の開始機構を生成物分析パルスラジオリシス法を用いて検討し，二量体の生成に酸素の関与すること，また二量体がイオン連鎖機構を経て生成することを示した。この結果は光電荷移動重合との比較の上で興味深い。極度に乾燥したα-メチルスチレンの放射線重合においてアニオン機構がどの程度寄与しているかは従来から問題にされてきたが片山ら（北大工）は以前のデータに，Hittorf の輸率測定法を用いた結果を加えアニオン種もカチオン種と同程度の寄与をしていることを示した。畑田ら（原研大阪）は単分子膜状に分散させたモノマーの電子線照射による重合挙動をモノマーの配列状態との関連において検討を加えた。木村ら（東大工）はアクリロニトリルの尿素包接重合の機構を明らかにする目的で ESR 測定を行ない分離のよいスペクトルを得，開始ラジカル種の同定を試みた。柏原ら（名工大）らはポリエチレンの放射線架橋部位に関して，従来の成果と熱分析の結果をまとめて検討を加え，藤村ら（原研高崎）は延伸ポリエチレンに 77°K γ 線照射した際に生成するラジカル対は，分子内ラジカル対であるとし，その減衰挙動が分子間ラジカル対とことなることを報告した。　（北大工・入江正浩）

第16回放射線化学討論会

共　催　　日本放射線化学会，日本化学会，日本化学会東海支部，
日本放射線影響学会，中部化学関係学協会支部連合協議会

日　　時　　10月16日（火）～10月18日（木）

会　　場　　名古屋工業大学（名古屋市昭和区御器所町）

討論主題　　1.　放射線化学の基礎過程
2.　高分子ならびに生体関連物質に関する放射線化学

講　演
申込締切　　7月14日（土）

講演題目氏名（講演者○印），所属および100字程度の講演内容を記入し，ハガキでお申込み下さい。
折返し講演要旨の原稿用紙をお送りします。

講演要旨
原稿締切　　8月25日（土）

参　加
登録費　　予約 700円，当日 1,000円，この参加登録で中部化学関係学協会支部大会，分子構造総合討論会のいずれへも参加できます。

要旨集費　　800円，参加登録，要旨集の予約希望の方は8月25日までに代金をそえ，要旨原稿送付先にお申込み下さい。

懇親会　　10月16日　午後6時

講　演
申込先　　(464) 名古屋市千種区不老町，名古屋大学工学部合成化学教室，九里研究室（052-781-5111）

講演要旨原稿送付ならびに予約申込先

(466) 名古屋市昭和区御器所町，名古屋工業大学　柏原久二（052-732-2111）

日本放射線影響学会は10月10日～13日の間椙山女学園大学（名古屋市千種区田代町）にて行なわれます。

10月は宿舎がこむかもしれませんので，一応ビジネスホテルをご紹介しておきます。

名古屋観光会館（052-231-6396）
ワシントンホテル（〃 951-2111）
ホテル　油　善（〃 231-2800）
〃　藤　丸（〃 231-6206）
〃　ミカド（〃 231-7211）

本　会　記　事

◇第17回理事会

昭和47年10月30日午後12時半より，大阪大学産業科学研究所，"さわらび" 別室において役員14名の出席のもとに開催された。新入および退会希望会員の承認後，昭和47年度上半期事業報告，第6回 ICRR の日本開催に関する件，昭和48年度放射線化学討論会の件について討議した。続いて放射線化学第15号編集の打合せを行なった。なお本理事会で承認された入退会者は次のとおりです。

〔新入正会員　14名〕

霜越一夫，鈴木康弘，角田誠，分銅良直，北田友彦，板垣暹治，坂川幸雄，永井昭夫，管野俊行，柴山恭一，塩谷優，大石良季，山本幸男，稲田幸男

〔新入学生会員　2名〕

小林清孝，佐川博敏

〔新入賛助会員　4件（6口）〕

日新ハイボルテージＫＫ　2口，レンゴーＫＫ　1口，三菱電機中研　2口，動力炉核燃料開発事業団　1口

〔退会会員　1名〕

浜野睦朗

昭和48年4月5日

会員各位

日本放射化学会

昭和48年度会費納入について

本学会は昭和40年創立以来9年目を迎えることになりますが，この間，諸物価の値上り，とくに印刷関係費の高騰，郵便料金の値上げなどにより，会誌発行に伴う経済的負担が大幅に増大しました。そのため48年度から会費が次の通り改定されることになり，昭和48年4月3日，第9回日本放射線化学会総会において正式に決定されました。

このたび新料金でお払込みいただきたくよろしくお願い申し上げます。

	旧会費	新会費
正会員	500円	1,000円
学生会員	300円	500円

なお48年度会費を既にお払込みの方は差額（正会員500円，学生会員200円）をお払い込み下さるようお願い申し上げます。

放射線化学　第7巻第14号
昭和48年4月10日　印刷
昭和48年4月15日　発行
発行所　日本放射線化学会
大阪府寝屋川市大字三井508
日本原子力研究所　大阪研究所内
電話（0720）31－0685
振替口座　大阪　316558
編集発行人　後藤田正夫
印刷所　尼崎印刷株式会社
電話（06）481－0707（代）

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
株式会社クラレ	大阪市北区梅田8　新阪急ビル内
昭和電工株式会社	東京都港区芝大門1-13-9
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　熊取照射工場	大阪府泉南郡熊取町大字野田950
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
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
日本電信電話公社茨城電気通信研究所	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　中央研究所	川崎市高津区久本290
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
株式会社 大同アドセンター	東京都渋谷区千駄谷4-20-1
白洋社洗濯科学研究所	東京都大田区下丸子町2-11
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
株式会社島津製作所	大阪市西区阿波堀通1-15
放射線照射振興協会	高崎市綿貫町1233
日立化成工業株式会社下館工場	茨城県下館市大字小川1500
中国塗料株式会社滋賀工場	滋賀県野洲郡野洲町三上
シンロイヒ株式会社	鎌倉市台2-19-12
三菱電機株式会社中央研究所	尼崎市南清水字中野80
レンゴー株式会社	大阪市福島区大開町4-43
日新ハイボルテージ株式会社	京都市右京区梅津高畝町47
ヤンマーディーゼル株式会社	大阪市北区茶屋町62
オーツタイヤ株式会社	大阪府泉大津市河原町9-1
関西電力株式会社	大阪市北区中之島3-5
動力炉・核燃料開発事業団	東京都港区赤坂1-9-13