HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	パルスラジオリシスによるα-メチルスチレンの放射線重合反応の研究
Author(s)	片山, 明石
Citation	北海道大學工學部研究報告, 86, 149-159
Issue Date	1978-02-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41438
Type	departmental bulletin paper
File Information	86_149-160.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第86号 (昭和53年)

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 86 (1978)

パルスラジオリシスによるα-メチルスチレンの放射線重合反応の研究

片山明石*

(昭和52年8月31日受理)

Pulse radiolysis Studies on Radiation-induced Polymerization reaction of α-Methylstyrene

Meiseki KATAYAMA

(Received August 31, 1977)

Abstract

Pulse radiolysis studies on the polymerization reaction of α-methylstyrene was summarized. Pulse radioylsis with optical measurements as well as electric conductivity measurements showed that anionic radicals are very important intermediates in very dry system. These facts, together with the fact that the radiation-induced polymerization of α-methylstyrene is greatly accelerated by drying the moomer strongly indicate that the anionic radicals play a very important role in the polymerization.

I. はじめに

1964年, 北大におけるパルスラジオリシスの研究が成功した。それは日本におけるパルスラジオリシスの最初の試みでもあった。この頃ようやく凝縮炭化水素系においてもイオン種が化学反応に重要な役割を果しているのではないかと云われてきていた。実際その頃イソブチレンの放射線重合がカチオンを中間体として進行することが報告されたが[1], それと対をなす電子或はアニオンの役割についてはあまり注意がはらわれてない状況であった。一方水溶液系では1962年より水和電子の存在が考えられ, パルスラジオリシスの方法によりそれが証明され[2], 更に水和電子の関与する反応が同方法を用いて着々と追跡されていた。

このようななかで, 通常の化学反応に於て電子が実際に反応に関与することが知られているα-メチルスチレンの放射線重合反応をとりあげパルスラジオリシスの方法を適用することにした。α-メチルスチレンの放射線重合の研究は, 当時大阪大学理学部の広田研究室において長年とり組まれて来ており[3], 又そのリビングポリマーの研究も同研究室で行なわれていた[4]。1963年に著者は広田研究室に留学し, そこでα-メチルスチレンの放射線重合を研究しアニオン種が中間体として重要な役割を果していることを示唆する結果を得た[5]。この反応に於ては, 原料のα-メチルスチレンを乾燥させることにより重合反応速度は著しく上昇することが知られており[3),5),6], 水により反応速度が遅くされるからカチオンが重要な中間体であろうと云う示唆もなされていた[6]。しかしこれらはいずれも通常の化学動力学的手法を用いた研究結果からの演えきであり,

* 放射体応用学

反応中間体に対するより直接的方法を用いる研究が必要とされていた。北大工学部原子核研究室，阪大理学部広田研究室，日本放射線高分子研究協会大阪研究所（現在の原研大阪研究所），および北大理学部化学教室（当時著者はここに所属していた）から，山崎初男，畑田元義それに著者らの直接協力のもとに北大の4 MeV リニアックを用いてパルスラジオリシスの研究が動き出したのは1963年であった。

パルスラジオリシスの研究が開始されるに当って北大が選ばれた理由の一つ——これが又最も重要な理由でもあったが——として小沢保知教授をはじめとする原子核教室の決定的協力をあげなければならない。実際この研究に不可欠な電子線型加速器は大阪府立放射線研究所にもあり，そことの協力も検討されたが，当時まだそれを化学反応機作の解明に利用する準備は整っていなかったようである。北大の富士電機製 $\pi/2$ 進行波型電子線型加速器は，50 pps，100pps，あるいは200 pps でパルスを発生させることが出来た。予備実験の結果シングルショットのパルス必要とすることが判明するや小沢教授のグループにより直ちにその改良が行なわれ，本実験がスタートした。その後も研究の各進行段階において内外の多くの協力があったが，北大理学部分析化学教室の分光器或は同無機化学教室のデンシトメーター等を利用させて頂けなかったら，研究の進行に重大な支障が生じたであろうことは想像に難くない。

II. パルスラジオリシスに関する実験的考察[7)]

この章をはじめるにあたって一応パルスラジオリシスの原理を説明しておこう。パルスラジオリシスは反応中間体に対する動的な実験手段である瞬間摂動法を放射線化学の研究に適用したものであり，注目する系に放射線による短時間の摂動を与え，系中に生じた反応中間体の挙動を何らかの物理的手段で追跡すると云うものである。摂動としては通常電子線型加速器からのパルス状放射線を用い，観測手段としては通常中間体の光学吸収を利用する方法が用いられる。観測手段としての光学吸収も，分光写真を撮るかあるいは一定波長に於ける吸収強度の変化をモノクロメーターと光電子増倍管とを用いて観測するかの二つに分類することが出来るが，前者を写真法，後者を光電法と呼ぶことにする。写真法では放射線パルスと同期させて分光用光源のフラッシュランプを点灯し，パルス照射によって系中に生成した中間体の光学吸収を写真乾板上に撮るものであり，光電法では光源からの光が試料中を通過った後モノクロメータを通り，波長が選定され光電子増倍管で受けられ，そこからの信号をシンクロスコープで観測するものである。写真法は中間体の吸収スペクトルを撮るのに適しており，光電法は中間体の動力学的研究に適しているが，前者はフラッシュランプの点灯時間が中間体の寿命に比べて十分短くなければ正確なスペクトルは得られない。

北大では先ず写真法を用いる研究から始められた。このとき北大の富士電機製 $\pi/2$ 進行波型電子線型加速器は前述のように50 pps，100 pps，あるいは200 pps でくり返しパルスを発生することは出来たが単一パルスを発生させることが出来なかった。原理的にはこのようにくり返し発生しているパルスの一つに同期させてフラッシュランプを点灯させることにより吸収スペクトルを撮ることが出来るが，実際に実験を行ってみた結果は，一回の実験に際して試料に対する数100パルスにも及ぶ照射が避けられず，その結果最終生成物である重合物が系中にかなりの濃度まで蓄積され，その吸収スペクトルが中間体の吸収スペクトルと重なり，データの解析を困難にすることがわかったため単一パルス発生可能なように加速器を改良した後本実験が行なわれた。このような改良が行われた後も本実験に先立ち多くの基礎データーの集積が必要であったが，その一部を紹介する。

加速器の動作　図-1はシンクロスコープスクリーン上にとらえられた電子線パルス波形で，ファラディカップを用いて測定している。図-2に電子線型加速器の電子銃から打込まれる電流と照射パルスの電流との関係をパルス中の電子エネルギーごとに示す。電子エネルギーはアルミニウム板の層の厚さを変化させて測定した。

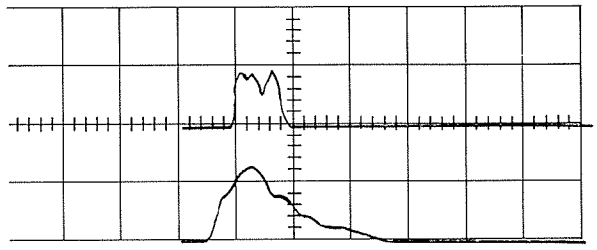


Fig. 1. Performance of lineac.
sweep rate: 2 μsec. per large division, upper trace: electron pluse shape, lower trace: shape of applied vostage to the gun.

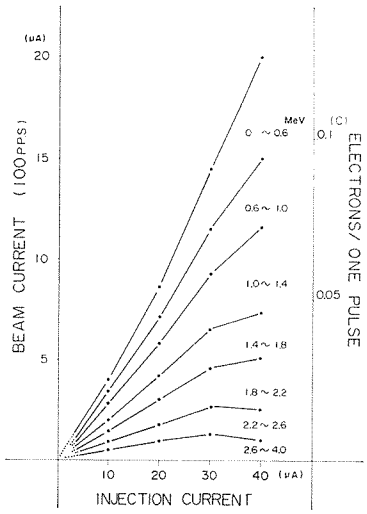


Fig. 2. Charactesristic of the pulse.

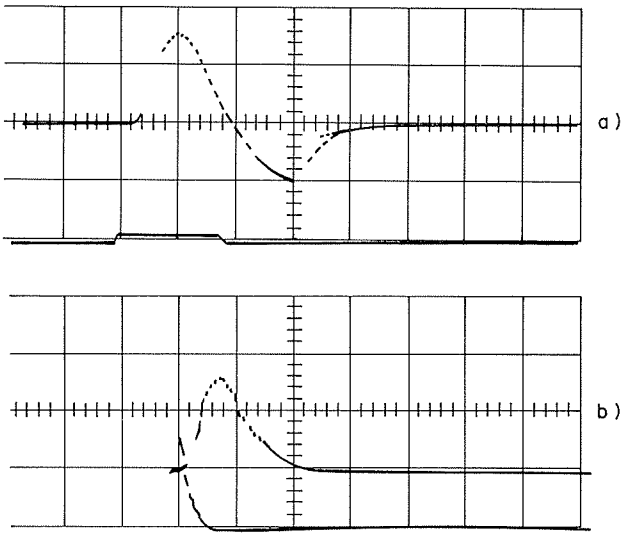


Fig. 3. Performance of flash lamp.
a) Sweep rate: 5 μsec. per large division, upper trace: shape of electric current in flash lamp, lower trace: trigger for firing the flash.
b) Sweep rate: 10 μsec. per large division, upper trace: shape of the flash light, lower trace: shape of the applied voltage to the gun.

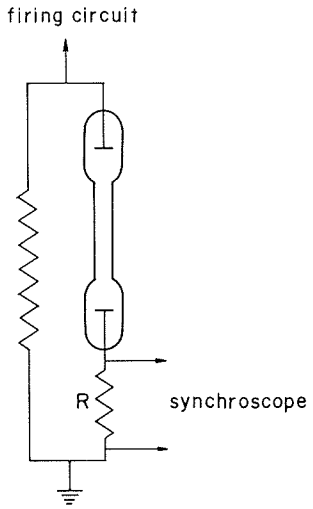


Fig. 4. Diagram for measuring lamp current.
$r=0.2\Omega$.

フラッシュランプの動作　図-3はフラッシュ光を光電子増倍管でうけ，その出力をシンクロスコープ上にとらえたものである。フラッシュ光の半値幅は約 10 μsec と読みとられる。図-4にフラッシュランプを示すが，ここに用いられた電極は，直径 1.2 mm のタングステン線をうずまき状に巻いたものである。これに 75 mmHg のキセノンガスを封入し，6,000 V で充電した 2 μF

のコンデンサーを放電させることによって点灯した。ランプの大きさは管の太い部分の直径12 mm，細い部分の直径4.5 mm，細い部分の長さ50 mm，電極間の距離80 mmである。

その他反応セル等　セルはベックマン分光器に使用されるような形のもので材質は東芝電工製高純度石英，スペクトロシル等である。光路長は10 mm，壁の厚さは1 mmである。

低温で測定する場合には，液体窒素中を通して冷却した窒素ガスをセルホールダーに吹き込んだ。温度調節は窒素の流速を変化させて行い，±1°Cで一定に保つことが出来た。光路の窓は開かれており，ここを通って冷却窒素が放出されるのでセル上への結露，結氷を避けられた。

パルス当りの線量測定はフリッケ線量計によった。

III. 重合反応に対するパルスラジオリシス法の適用：α-メチルスチレンの放射線重合反応の中間体[8),9)]

物質が放射線に照射されるとイオン化がおこることはよく知られている[10)]。

$$A\text{—}\sim\sim\sim\rightarrow A^+ + e^- \qquad 1)^{*1)}$$

この反応によって生じた電子は

$$e^- + A \longrightarrow A^- \qquad 2)^{*2)}$$

によって陰イオンを生成するかあるいは

$$e^- + A^+ \longrightarrow A^* \qquad 3)$$

によって励起分子，A*，を生成する。もちろんこの反応によらない放射線の直接作用による励起，

$$A\text{—}\sim\sim\sim\rightarrow A^* \qquad 4)$$

も行われよう。励起分子はまた次のような反応

$$A^* \text{——} A^+ + e^- \qquad 5)$$

$$A^* \longrightarrow 2R\cdot \qquad 6)$$

でイオン種およびフリーラジカルR·を与える。このようにして生成するイオン，フリーラジカル，励起分子はいずれも化学的に活性で種々の化学反応にあずかることが考えられる。

反応1)および4)におけるイオン化，および直接励起はいわゆるPhysical Stageでの出来事で，これは放射線が物質と相互作用した後10^{-15}秒程度の間におこる。反応2)，3)，5)および6)はPhysico Chemical Stageでの出来事で，10^{-12}～10^{-8}秒程度の間におこる。

一般に重合反応においてはアニオン重合，カチオン重合，フリーラジカル重合等がよく知られており，放射線重合についても同様のことが考えられる。ただ放射線重合の場合，アニオン種，カチオン種，フリーラジカル等の活性種を生成させるのに放射線のエネルギーを利用するだけであって，生成した活性種は通常の化学反応にあずかるのである。

さてモノマー，M，が照射をうけて種々の活性種が生成し，それらがthermarizeされたのちに通常の化学反応に入るのであるが，このPhysico Chemical Stageにおけるthermarization processについての知識は殆ど得られていないので一応

$$M\text{—}\overset{\Phi_e}{\sim\sim\sim}\rightarrow M^+, e^-, R\cdot, M^* \qquad 7)$$

---

*1) —〜〜〜→は“under the influence of ionizing radiation”と読む。ここに生成した陽イオンA^+は一般に不対電子をもつから，正確にはカチオンラジカルと云うべきである。

*2) ここにA^-はアニオンラジカルと呼ばれるべきものである。

の反応で thermarize された活性種が生成されるとする。

重合反応の進行する様子を陰イオン種を例にとって考えると次のようになろう。

I) 電子捕捉

$$e^- + M \xrightarrow{k_{ic}} M^- \qquad 8ic)^{*1)}$$

II) 重合開始反応

$$M^- + M \xrightarrow{k_i} M_2^- \qquad 8i)$$

III) 生長反応

$$M_{n-1}^- + M \xrightarrow{k_{p(n-1)}} M_n^- \qquad 8p)$$

VI) 連鎖種動反応

$$M_n^- + M \xrightarrow{k_{tr(n)}} M_n + M^- \qquad 8tr)$$

V) 停止反応

a) 対イオンとの中和反応による停止

$$M_n^- + B^+ \xrightarrow{k_{t(n)}} M_n - B \qquad 8t)^{*2)}$$

b) 対イオンに対する電子移動による停止

$$M_n^- + B^+ \xrightarrow{k_{td)n)}} M_n + B \qquad 8td)$$

c) 不純物に対する電子移動による停止

$$M_n^- + Y \xrightarrow{k_{ti(n)}} M_n + Y^- \qquad 8ti)^{*3)}$$

カチオン種，フリラジカルについても，それぞれ対応する同様な機構が考えられる。

8) 式によってアニオン重合が進行してゆく場合の反応中間体，e^-, M^-, M_2^-, …, M_n^- 等が，それぞれ光学吸収をもっておれば，放射線照射によって生成し，引きつづく化学反応によって変化してゆく過程を観測することが出来る。これら反応中間体の濃度変化は次式によってあらわされる。

$$d[e]/dt = \Phi_e - [e^-](k_{ic}[M] + k_{t(0)}[B^+] + k_{ti(0)}[Y]) \qquad \cdots 9e)$$

$$d[M^-]/dt = [M](k_{ic}[e^-] + \sum_{j=2}^{l} k_{tr(j)}[M_j^-]) - [M^-](k_i[M] + k_{t(1)}[B^+] + k_{td(1)}[B^+] + k_{ti(1)}[Y]) \cdots 9M^-)$$

$$d[M_2^-]/dt = k_i[M][M^-] - [M_2^-](k_{p(2)}[M] + k_{t(2)}[B^+] + k_{td(2)}[B^+] + k_{ti(2)}[Y] + k_{tr(2)}[M]) \qquad \cdots 9M_2^-)$$

$$\vdots$$

$$d[M_n^-]/dt = k_{p(n-1)}[M][M_{n-1}^-] - [M_n^-](k_{p(n)}[M] + k_{t(n)}[B^+] + k_{td(n)}[B^+] + k_{ti(n)}[Y] + k_{tr(n)}[M]) \qquad \cdots 9M_n^-)$$

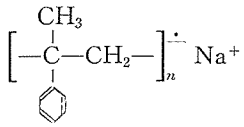
さて，実際の系についてどのような解析がなされるかについてみてみよう。α-メチルスチレンに関しては，例えばナトリウムのようなアルカリ金属の添加により，最初に 327.5 nm に吸収を有する付加物 (I) を生じ，これを長時間放置するか，あるいは加熱すると 515 nm に吸収を有する付加物 (II) に変化することが広田らにより報告されている[3]。(II) は

---

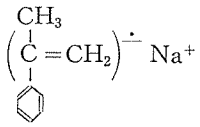
*1) この反応は通常の動力学的解析では必しも考えられておらず，照射によりすぐ M^- が生成するとしている場合が多い。

*2) B^+ は系中のすべての陽イオン種をあらわす。

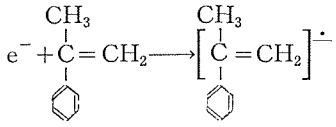
*3) 通常 ^{60}Co の γ-線のような場合，生成する活性種の定常濃度は小さく (10^{-10} mole l^{-1} 程度)，極度に精製された原料中においてさえも不純物の影響は無視出来ない。



のような構造をもつことが推定されており，(I)は

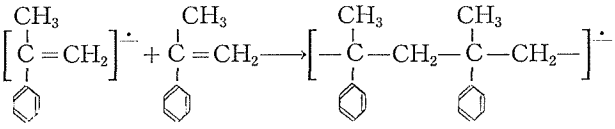


と推定される。(I)と(II)の陰イオンラジカルの構造の主たる相異は，(I)は負電荷が非極在化しているのに反して，(II)では負電荷は孤立電子対となり極在化している点にある。従って単量体の陰イオンラジカル(I)と二量体の陰イオンラジカルとでは吸収スペクトルに変化があると考えられる。一方二量体以上の陰イオンラジカルの吸収スペクトルはいずれも同様と考えられる。そうすると単量体陰イオンラジカルが



8*ic*-*α*)

によって生成し，



8*i*-*α*)

によって消滅してゆく様子をパルスラジオリシスの方法を用いて追跡することが出来るはずである。以上のような推論のもとに，極度に乾燥された*α*-メチルスチレンに対しパルスラジオリシスの実験を行った。

写 真 法 パルス幅 1.6 μsec，尖頭電流値 7.5×10^{-2} amp. エネルギー 4 MeV の電子線パルスをベックマン型セルに封入された乾燥*α*-メチルスチレンに照射する。パルス照射と同期して，75 mmHg のキセノンを封入したフラッシュランプを点灯する。フラッシュランプは 6 kV に充電された 2 μF のコンデンサーを 2G22P，水素封入サイラトロンを用いて放電することによって点灯された。スペクトルは島津の石英分光器を用いて富士の分光用プロセス乾板上に撮られた。図-5にその吸収スペクトルを示すが，それは約 350 nm に吸収の極大をもっている。この吸収は*α*-メチルスチレンのナトリウム付加物(I)によく似ているので，単量体陰イオンラジカルであろうと推定された。この吸収はパルス照射後約 0.1 msec 後にはもう観測することが出来なかった。更にこの吸収は，微量の水，あるいは 10^{-4} mol 程度の DPPH の添加によりもはや観測されなくなった。これら添加物の効果として次の二通りの場合が考えられる。

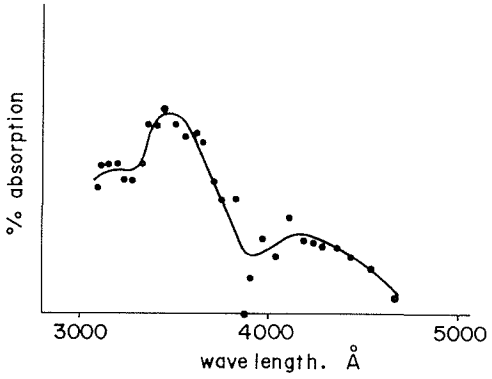


Fig. 5. The transient absorption in the extremely dried *α*-methylstyrene.

$$M^- + nH_2O \longrightarrow M + nH_2O^- \qquad 10M\text{–}1)$$

あるいは M^- をつくる以前に電子が

$$e^- + nH_2O \longrightarrow nH_2O^- \qquad 10e\text{–}1)$$

の反応にあずかる。DPPH に対しても同様に

$$M^- + DPPH \longrightarrow M + DPPH^- \qquad 10M\text{–}2)$$
$$M^- + DPPD \longrightarrow M - DPPH^- \qquad 10M\text{–}2')$$

あるいは

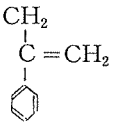
$$e^- + DPPH \longrightarrow DPPH^- \qquad 10e\text{–}2)$$

等である。

水分子はもはや電子を受入れる軌道を有しないが，数こが集ってクラスターイオン（あるいは水和電子）をつくることも考えられる。DPPH は親電子的グループをもつので容易に電子を捕捉すると考えられる。10M–1), 10M–2), 10M–2′) の反応は生成した単量体陰イオンラジカルが2量体陰イオンラジカルになる反応と競合するので単量体の消滅速度を増す。一方 10e–1), 10e–2) の反応は単量体陰イオンラジカル生成の反応と競合するので，パルス射照直後の単量体陰イオンラジカルの濃度を減少させることになる。従って添加物が M^- から電子を奪う場合でも，その反応速度が非常に早く，フラッシュランプの点灯時間に比し充分短い時間内に吸収が消滅してしまえば，そのスペクトルは観測出来なくなるし，勿論 e^- と添加物が反応する場合にもその反応速度が充分大きければパルス照射後の $[M^-]$ は小さくなりこれも吸収が観測されなくなる。

光電法　パルス幅 1.6 μsec，尖頭電流値 0.18 amp.，エネルギー 4 MeV の電子線パルスをベックマン型高純度石英セルに封入された試料に照射する。直流点灯した水銀灯を光源として用い，セルを通過した光は単色光器に導かれ，そこから取り出された特定波長の光を光電子増倍管でうけた。光電子増倍管からの信号は前置増幅器，カソードフォロアーを通ってシンクロスコープにおくられ，その信号，従って光強度の，時間変化がスクリーン上に観測されるのである。

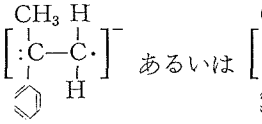
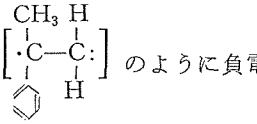
350 nm 附近の吸収に対する研究を行った結果，この波長領域には半減期約 5 msec，および 25 μsec と，夫々異った速度で減衰する二種類の吸収が重っており，半減期 5 msec の吸収は水の添加により全く影響をうけなかったが，25 μsec の吸収は水の添加により実際上観測されなくなった。このことは 350 nm に吸収を示すもののうち半減期 5 msec のものはフリーラジカルで，25 μsec のものが陰イオンラジカルであるとすればよく説明することが出来る。実際ベンジルラジカルがこの波長域に吸収を有することが知られており，α-メチルスチレン中では



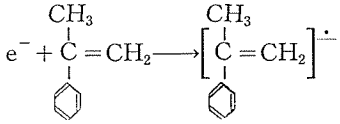
の構造をもつフリーラジカルがこれに相当するであろう。半減期が 25 μsec の吸収は陰イオンラジカルに起因するとすれば，水の添加により 10M–1) あるいは 10e–1) の反応，あるいはこの両反応が同時におこることにより，減衰速度が増加するとともに生成する M^- の収量が減少して吸収が観測されなくなるとして理解することが出来る。

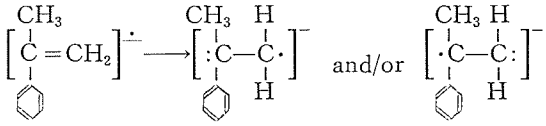
光電法による研究はこの他，404.6 nm, 434.1 nm, 546.1 nm, 589.3 nm で行った。これらの波長に於ける吸収減衰はいずれも一次プロットによくのり，半減期は 25 μsec と計算された。これらの吸収もやはり水，DPPH 等の添加により実際上観測出来なくなる。この吸収を示す中間体

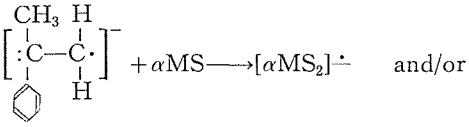
は，おそらく広田ら[3]が報告している単量体ナトリウム附加化合物に相当するもので，その構造としては

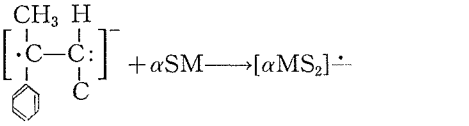
 あるいは  のように負電荷が極在化した陰イオンラジカルも考えられる。

もしそうであるとすれば陰イオンラジカルを中間体とする重合反応は

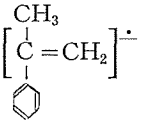
 8*ic*-α)

 8*ic*-α)



 8*i*-α)

のように進行することが考えられ，水やDPPHがやはり10)式と同じような機構で各中間体と反応し，従って負電荷の極在化した陰イオンラジカルの寿命および収量を小さくすることが容易に理解される。なおこの機構に従えば各中間体はいずれも一次減衰を示すことになりこれも実験結果とよく一致する。その他に考えられることは陰イオンラジカル



が350 nmおよび550 nmの両波長域に吸収を有する場合であるが，そうであるとしてしてもここでの実験結果をやはり説明することが出来る。広田ら[3]によるとポリマーイオン$[(\alpha\text{-MS})_n]^-$も500 nm附近に吸収をもつことが知られており，546.1 nmの吸収はモノマーとポリマーイオンの相方からの寄与が考えられ必ずしも単純なものと云うことは出来ない。

IV. パルス電気伝導度法によるα-メチルスチレンの放射線重合反応の研究[11]

極度に乾燥されたα-メチルスチレンの放射線重合においては，陰イオンラジカルが重要な役割を果しているであろうと云う仮説は，光学吸収によるパルスラジオリシスに於て，陰イオンラジカルの吸収を見出し，その吸収に対する添加物の影響が重合反応に対する同じ添加物の影響とよい平行関係のあることが判明してより，一層確実なものとなった。しかしその実験条件下でポリマー陰イオンが存在することを見出してはじめて陰イオンラジカル中間体の仮説は証明され

たことになる。我々が特に陰イオン種の挙動に注目するのは，放射線と物質との相互作用に於て，陽イオン種と同数の電子あるいは陰イオン種が存在しなければならず，陽イオン種のみならず，電子や陰イオン種の果す役割をも正しく理解してはじめてその系に於ける放射線化学反応の全貌を明らかにし得ると云う点に注意を喚起する意味が含まれているのである。

さて，陰イオン種と陽イオン種とを区別する最も明快な方法は電気的観測による方法であろう。陰イオン種と陽イオン種の移動度を別々に測定することが出来れば，それらは各々の分子量の関数になっているので，電荷特異的に反応条件下の中間体のその性質を決定することが出来るのである。

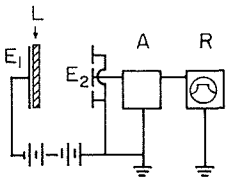


Fig. 6. The diagram of mobility measurements. E_1, E_2; electrode, L; layer of ions, A; ammeter and R; recorder.

図-6 のような1組の電極間に斜線であらわされたようなイオンの層があり，それが均一な電場中を移動する場合に観測される外部電流 i は一般に時間の関数であり次のようにあらわされる[12]。

$$i = \frac{\mu VQ}{L^2}\left[1 + \frac{2\pi Q}{\varepsilon V}(x_1 + x_2 - L)\right]\exp\left(\frac{4\pi\mu Qt}{\varepsilon L}\right) \qquad 11)$$

ここに V は二枚の電極間に与えられた定常電圧，Q はイオン層中の全電気量，ε は誘電率，μ はイオンの移動度である。もしいま $\frac{2\pi Q}{\varepsilon} \ll \frac{V}{L}$ が成立するとすれば

$$i \fallingdotseq \frac{\mu VQ}{L^2} \qquad 11')$$

となり外部電流は時間に無関係に一定となる。

いま分極された2枚の電極の一方の極のごく近傍にパルス状の放射線をせまいスリットを通して打ち込むと，系中に正負のイオン種が生じるが図の場合陽イオン種は近傍の極にすぐさま放電し，陰イオン種が対極に向って移動しそこで放電する。イオンが生成してから対極まで到達する時間を測定すればこの場合陰イオン種の移動度を知ることが出来る。つぎに電極の極性を変えて同様な実験を行なえば，今度は陽イオン種の移動度を知ることが出来る。このようにして同一条件下に於ける正負両イオン種の移動度を各々独立に測定し，これを容易に比較することが出来る。

α-メチルスチレンに対する電気伝導度法によるパルスラジオリシスの結果は図-7 のように明らかに陰イオンラジカルが，特に極度に乾燥された系中に於ける放射線重合反応に，重要な役割を果していることを示す。図-6 のような状態の装置を用いる実験の場合，パルス状放射線の照射により生成したイオン種のうち負の電荷をもつものは対極へ向って移動するが，この陰イオン種は移動しつつまわりのモノマーと重合し，分子量が大きくなることが考えられる。従ってその重合反応の生長速度が十分大きいときには，対極に到達するのは，負に荷電されたポリマーイオンとなる。一方，電極間の電位差を同一に保ち，その極性のみを変化させた場合には，今度は陽イオン種が対極へ重合しつつ移動し，正に荷電されたポリマーイオンとしてそこへ到達する。このように正負両イオン種とも重合反応にあずかるとしても，対極へ到達するまでに充分生長

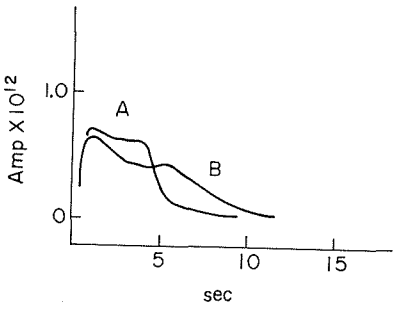


Fig. 7. The current-time curves with dry α-methyl-styrene. A, positive ions and B, negative ions.

して分子量の大きくなったイオン種の方が到達するのに長時間を要することになる。なぜならイオンの移動度と拡散定数 D との間には，$D=(kT/e)\mu$ なる関係があり，本研究に於ける実験条件下では拡散定数の大きさの差は分子量の差のみに帰因すると考えられるからである。即ち，α-メチルスチレンの場合，極度に乾燥された試料での陰イオン種の移動度は陽イオン種のそれに比し小さく，陰イオン種の重合度は陽イオン種のそれに比し大きいことを示している。試料を水で飽和させると陰イオンの移動度が著しく影響されるが，陽イオンの方はあまり影響をうけないと云う事実と，α-メチルスチレンの放射線重合が水の存在で禁止されると云う事実とを考え合せると，この放射線重合に於ては陰イオン種が重要な役割を果していると云う結論に導かれる。

Table 1. The mobilities of ions in α-methylstyrene $[cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1}] \times 10^4$

Cation	Anion	Condition
5.0	1.9～1.4	dry [G(-monomer)≧7300]
5.0	4.0	saturated with water

V. むすび

極度に乾燥されたα-メチルスチレン中での停止反応はモノマーに対する連鎖移動が大部分であろうと云うことが，陰イオン種についても陽イオン種についても実験的に示された[13]。即ち陰イオン種については $(\alpha MS)_n^- + \alpha MS \rightarrow (\alpha MS)_n + \alpha MS^-$，陽イオン種についても $(\alpha MS)_n^+ + \alpha MS \rightarrow (\alpha MS)_m + \alpha MS^+$ によって停止する。陰イオン種の場合ポリマーイオンから電子がモノマーへと移動することにより，また陽イオン種の場合モノマーから電子がポリマーイオンへ移動することにより重合物が生成すると同時にそれぞれのモノマーイオンも生成され，それらが更に重合反応にあずかるわけである。結局放射線によって生成されたイオン対当り約 10^5 この重合物が生成することになる。水の重合反応禁止の役割は一つには10)式のような開始反応を妨げる場合と $(\alpha MS)_n^- + nH_2O \rightarrow (\alpha MS)_n + nH_2O^-$ のようにモノマーへの連鎖移動を妨げる場合とが考えられる。類似の機構は陽イオン種が重合に関与している場合についても同様に考えられる。

謝辞

パルスラジオリシスの実験の各段階で技官の方々の協力が得られているが，特に谷田弘明，鳥海郁夫両技官の協力なしには研究の完成は有り得なかったと考えられる。深く感謝するものである。

参考文献

1) E. Collinsion, F. S. Dainton and H. A. Gillis: J. Phys. Chem., **63**, 909 (1959).
2) E. J. Hart and J. W. Boag: J. Amer. Chem. Soc., **84**. 4090 (1962). J. P. Keene: Nature, **197**, 47 (1963).
3) 広田，桑田，牧野: Isotope and Radiation, **1**, 104 (1958), K. Hirota, K. Makino, K. Kuwata and G. Meshitsuka: Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 251 (1960) 等.
4) 広田，桑田，戸川，石田: 日本化学雑誌, **79**, 602 (1959).
5) 広田，片山: 日本放射線高分子研究協会年報, **5**, 205 (1963-1964).
6) J. H. Bates, J. V. F. Best and T. F. Williams: Nature, **188**, 469 (1960), J. V. F. Best, J. H. Bastes and T. F. Williams: Trans. Faraday Soc., **58**, 192 (1962).
2) 片山，山崎，畑田，広田: 日本放射線高分子研究協会年報, **6**, 269 (1964-1965).

8) M. Katayama, M. Hatada, K. Hirota, H. Yamazaki and Y. Ozawa: Bull Chem. Soc. Japan, **38**, 851 (1965).
9) M. Katayama: *ibid.*, **38**, 2208 (1965), 片山, 山崎, 小沢, 畑田, 広田: 日本化学雑誌, **87**, 37 (1966).
10) A. Kupperman: J. Chem. Educ., **36**, 279 (1959) 等.
11) M. Katayama, H. Yamazaki and Y. Ozawa: Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 2410 (1969), 片山, 山崎, 小沢, 小笠原: 第9回日本アイソトープ会議報文集 **B/(5)-5**, 273 (1969), 片山: 京都大学原子炉実験所, パルスラジオリシス専門研究会報文, 1970年3月, 9頁.
12) A. Hummel and A. O. Allen: Discussions Faraday Soc., **36**, 95 (1963), A. Hummel and A. O. Allen: J. Chem. Phys., **44**, 3426 (1966).
13) M. Katayama and S. Ushimaru: Chemistry Lettrs **1974**, 769 (1974).