

ガラス固化体から発生する放射線の化学効果に関する研究(Ⅲ)

1986年3月

北海道大学工学部

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1986年3月31日

ガラス固化体から発生する放射線の化学効果に関する研究 (III)

吉田 宏** 小笠原正明**
市川 恒樹** 山岡 仁史***
松山 奉史***

要 旨

核燃料の再処理から発生する高レベル放射性廃棄物は、種々の放射性核を含み、処理・処分の困難をもたらす。しかし、これを放射線照射用の線源として有効に利用する事ができるならば、核燃料サイクルの確立にとって極めて有益な事である。本研究は、このような観点から、放射性廃棄物ガラス固化体を化学プロセス用ガンマ線源としての利用する事を最終の目的とした一連の研究の一部分をなすものである。

放射性廃棄物中のアルファ線のような高LET放射線による照射効果の特異性を調べる最初の段階として、ポリメチルメタクリレートをガンマ線照射した時に生成するラジカルの局所分布を電子スピネコー法で調べた。ラジカルは、2個ずつ対になって生成し、ラジカル対の平均間隔は3nmである事を明らかにした。種々の高分子絶縁材料の機械的性質に対する原子炉照射の効果を調べ、ポリフェニレンスルフィドとポリエーテルエーテルケトンが、高い耐放射線性を持っていることを明らかにした。加速器の電子線を用いたパルスラヂオリシス法により、有機ラジカルイオンの電子移動反応、置換反応、二量化反応の速度定数を測定し、放射線化学反応の特徴を解明する事を試みた。最後に、これらの研究と、今までの放射線化学研究の調査を基に、今後の放射線化学研究の展望と、その中における放射性廃棄物利用のための放射線化学的研究の位置付けについて考察した。

* 本報告は、北海道大学工学部が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

** 北海道大学工学部

*** 京都大学原子炉実験所

目 次

第1章	序論	-----	1
第2章	放射線照射された高分子中のラジカルの局所分布		
	2-1. はじめに	-----	2
	2-2. 実験方法と測定結果	-----	2
	2-3. 結論と考察	-----	4
第3章	放射線照射による高分子材料の性質の変化	-----	5
第4章	放射線による有機電子移動反応	-----	5
第5章	ガラス固化体利用放射線源に関する考察		
	5-1. はじめに	-----	6
	5-2. 放射線化学の現状と展望	-----	6
	5-3. 放射線化学研究の今後の方向に対する試案	-----	8
資料1	Radiation Effect on Organic Insulator Films at Low Temperatures	-----	16
資料2	Application of Pulse Radiolysis Technique to Several Reaction of Organic Radical Ions	-----	25
資料3	パルスラジオリシスによる電子線レジスト材料中 の短寿命中間体の研究	-----	41

**Studies on Chemical Effects of Radiations
from Nuclear Waste Glasses (III)***

Hiroshi Yoshida,** Masaaki Ogasawara,**
Tsuneki Ichikawa,** Hitoshi Yamaoka,***
and Tomochika Matsuyama***

Abstract

Highly-radioactive nuclear waste produced from the treatments of spent nuclear fuel contains many kinds of radioactive elements, which make the managements of the waste difficult technically and socially. The present studies aim at utilizing the radioactive waste glasses as gamma sources for radiation chemical processes, in order to contribute to the completion of the nuclear fuel cycle.

The local distribution of free radicals produced in polymethylmethacrylate irradiated with gamma-rays has been studied by means of the electron spin echo method: the free radicals are produced pairwise with the average separation of 3 nm. This is the primary step to investigate the peculiarity of the effects of high LET radiations such as alpha rays in the radioactive waste. The effect of reactor radiations on the mechanical properties of several polymeric insulators has been studied. It has been found that polyphenylene sulphide and polyether etherketone are highly resistive against the radiations. In order to elucidate the characteristic nature of radiation chemical reactions, rate constants for the electron transfer, substitution, and dimerization reactions of organic radical ions has been investigated. Based on the results of our own and previous results of others, discussion has been made on the future studies of radiation chemistry as a whole and on the radiation chemical studies in relation with the utilization of the radioactive waste.

*Work performed by Faculty of Engineering, Hokkaido University under contract with Poer Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

**Faculty of Engineering, Hokkaido University.

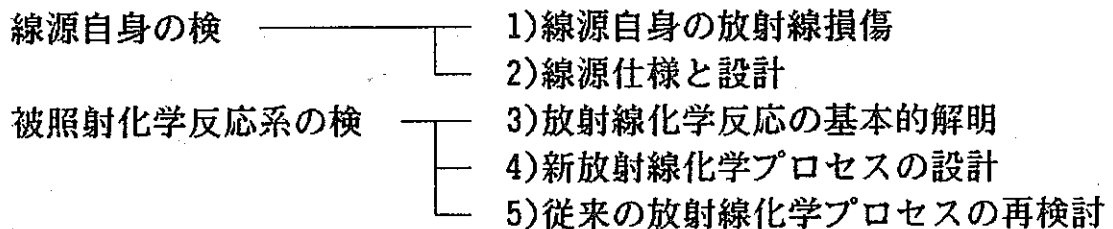
***Research Reactor Institute, Kyoto University.

第 1 章 序 論

高レベル放射性廃棄物のガラス固化体からは各種の放射線が発生し、そのうちの幾つかは極めて長寿命である。このことが廃棄物ガラス固化体の処理・処分に技術的複雑さと社会的困難さをもたらしている。しかし、放射線照射による化学プロセスにより材料の合成や機能化を目指す放射線化学の立場からは、廃棄物ガラス固化体は、年々次第に価格が上昇しているコバルト60等の人工放射性同位元素に替わりうるガンマ線源として利用が可能になるものと期待される。もし、廃棄物ガラス固化体を放射線源として積極的に利用する道が開けるならば、合理的な核燃料サイクルを確立する上で、寄与する所は極めて大きい。

このようなガラス固化体の利用を実現するためには、種々の原子力工学的研究に加えて、放射線化学的研究も必要となる。その一つは、ガラス固化体を適切な線源とするための放射線化学的検討であり、二番目は、線源を有効に利用するための化学プロセスの開発を放射線化学の立場から探求することである。このことを簡略化して表せば下記のようなになる。

ガラス固化体有効利用の放射線化学的研究



今日まで約30年の放射線化学研究の歴史における個々の研究の中には、ガラス固化体有効利用の方向に沿うものも多くあるが、主流は放射線化学反応の基礎的な理解にあった。従って、放射線化学の実際的応用を目指した上記試案のような考察もあまり行われてはおらず、問題点の整理もまだ十分ではない状況である。この事に付いては、第5章でもう少し詳しく考察したい。

このような状況のもとで、上記のような研究体系の整備と確立を目指した研究を続けてきたが、本年度の個別的研究の成果を以下に報告する。第2章に述べる「放射線照射された高分子中のラジカルの局所分布」の研究は、将来、アルファ線を始めとする重荷電粒子照射の効果を解明する事を目指したもので、ガラス固化体中に多量含まれるアルファ放射体を想定し、1)を指向している。

第3章の「放射線照射による高分子材料の性質の変化」の研究は、放射線環境下で用いる高分子絶縁体の性能を評価することを目指したもので、2)の方向を指向している。第4章の「放射線による有機電子移動反応」は従来の放射線化学研究の典型のような、3)の部類に属する仕事ではあるが、放射線の特徴的反応であるイオン化とそれに伴うイオンの挙動を体系的に理解しようとするもので、将来4)の方向に発展する事を目指したものである。

第2章 放射線照射された高分子 中のラジカルの局所分布

2-1. はじめに

高レベル放射性廃棄物のガラス固体からはアルファ線をはじめとする高LET放射線が発生する。今日までの放射線化学研究は、主として電子線やガンマ線等の低LET放射線による照射を対象としており、物質に対しゆる高LET放射線照射効果についての研究は、最近やっと広く興味を持たれ始めたばかりである。

高LET放射線の特徴は、イオン化や励起が高密度で起こることである。その結果、イオンやラジカル等の反応活性種が局所的に密集して生成し、以後の放射線化学反応を制御するものと考えられるが、これら反応活性種の局所的分布を調べるような研究は殆ど無い。ここでは、高分子、特にポリメチルメタクリレート (PMMA) を対象として、ガンマ線照射により生成したラジカルの局所分布を電子スピンエコー法 (ESE) [1] で調べた。これは実験の次の段階として、ガラス状ポリマーであるPMMAにホウ素化合物を加えて中性子照射し、内部アルファ線照射による照射効果の検討を行うための第一段階である。

2-2. 実験法と測定結果

放射線分解型ポリマーであるPMMA, $-(\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3\text{-})_n\text{-}$, を室温でガンマ線照射すると、よく知られた4+5本の超微細分裂構造線からなるESRスペクトル (図1挿入スペクトル参照) を示す $-\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ の主鎖切断型ラジカルが生成する。このラジカルの77Kにおける縦緩和をESE法で調べた。マイクロ波パルスの間隔を変えながらスピンエコー強度を測定すると、横緩和と核変調効果が重畳した減衰曲線が記録できる。パルス間隔を固定して、測定の繰り返し間隔を変えながらエコー強度を測定すると、縦緩和による減衰曲線が記録出来る [2]。この縦緩和測定法は、本質的に時間分解 ESRによる飽和回復測定

と同等である。

固体中にトラップされた有機ラジカルの緩和時間は一般に十分長く、77Kでも、時には室温でも、スピネコーを観測する事が出来る。エコー減衰曲線からH核の核変調効果を除いた純粹の横緩和曲線は、 $\exp(-k\tau)$ の形をしている。一方、横緩和曲線は $1 - \exp(-bt^n)$ となり、 n は0.62で一定、 b は照射線量に（従ってラジカル濃度に）依存して変化する事がわかった。縦緩和は、近隣のラジカルとの磁気双極子相互作用によって決まり、各ラジカルの磁氣的環境が同一でないため、縦緩和曲線は単純な指数関数では表せなくなる。ラジカルの T_1 に分布があり、緩和曲線から単一の T_1 を決めるわけにはいかない。

縦緩和の速さを表す経験的パラメータ b の照射線量依存性及び熱処理依存性（図1）の検討から、一つのラジカルの周辺に他のラジカルがどの様に分布しているかが分かる[3]。検討の結果、上記の主鎖切断型ラジカルは2個ずつ対になって生成し、ランダムに分布するラジカル対の濃度が照射線量とともに増大して行く事が分かった。更に、対をなすラジカル間の平均距離が3nmであると求められた。今まで、ラジカルの常磁性緩和はESR飽和測定から調べられていたが、それでは、単一の値を持つと仮定した T_1 と T_2 の積しか求められなかった。当然のことながら、ESE法によれば、縦横両緩和の詳細を測定する事が出来る。

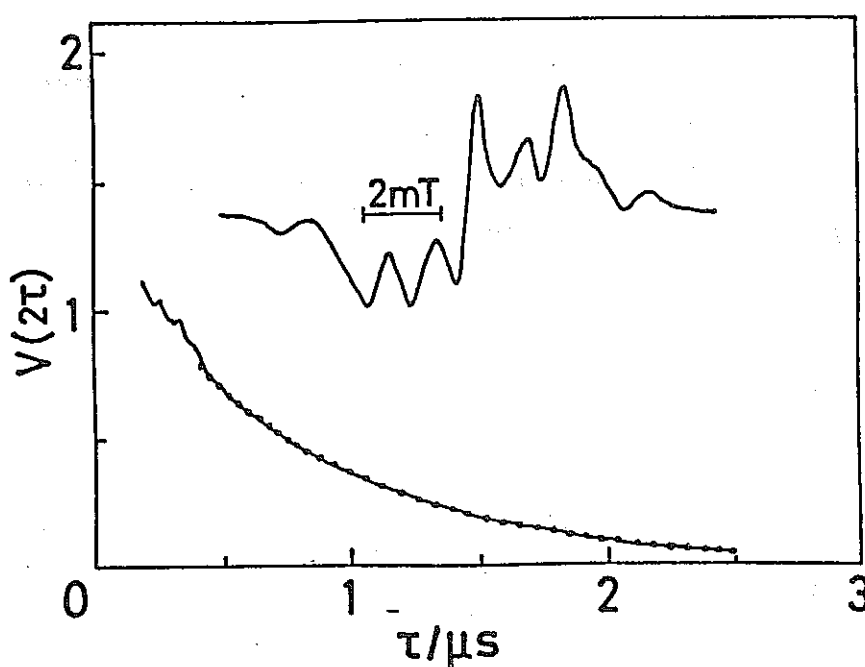


図2. ガンマ線照射したPMMA中の主鎖切断型ラジカルの縦緩和速度定数 b のラジカル濃度依存性。白丸は 0°C で照射した時、黒丸は一旦照射した試料を熱処理してラジカル濃度を減らした時の依存性を示す。スピネコー強度は、挿入ESRスペクトルの矢印の所に磁場を固定して77Kで測定した。

2-3. 考察と結論

このESE法を用いた研究から分かった重要な結論は、4+5本線 ESRスペクトルを与える主鎖切断型ラジカルが対になって生成する事である。もし放射線照射によって高分子鎖が homolyticに切断するのであれば、ラジカル対は $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ と $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3-$ とから成るはずである。そうではなくて、実際には同種の主鎖切断型ラジカルが対を作っているということは、高分子鎖切断が2次的反応で起こっていることを示す証拠といえよう。おそらく放射線により生成した対をなす正負両イオンが高分子鎖切断の前駆体となるのであろう。

77 Kでガンマ線照射したポリエチレンについて昨年度行った同様の実験の結果 [4] と合わせて、得られた結果を下表に示す。

ポリマー	照射温度	ラジカル	収率 (G値)	< r >
ポリエチレン	77 K	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$	3.3	3.5nm
ポリメチルメタクリレート	273 K	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	3.2	3.0nm

対をなすラジカル間の距離がポリメチルメタクリレートとポリエチレンで殆ど変わりが無い。ポリエチレンではラジカル対は、H原子の脱離と、それによる近隣分子からのH引き抜きによるといわれている。ポリメチルメタクリレートの場合にも対ラジカル間の距離が同様である事は、観測している主鎖切断型ラジカルが、放射線による一次的結合切断によるものではなく、二次的反応によるものである事を支持している。

[参考文献]

- 1) L. Kevan and R. N. Schwartz, ed., "Time Domain Electron Spin Resonance", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 2) 市川恒樹, 吉田宏, 北海道大学工学部研究報告, 第121号, p. 41 (1984).
- 3) T. Ichikawa and H. Yoshida, J. Phys. Chem., (1984) 88, 3199;
T. Ichikawa, S. Wakasugi, and H. Yoshida, J. Phys. Chem., (1985) 89, 3583.
- 4) K. Ichikawa S. Kawahara, and H. Yoshida, Radiat, Phys. Chem. (1985) 26, 731.

第3章 放射線照射による高分子材料の性質の変化

将来、核融合炉に用いる超伝導磁石の絶縁材料として有望なポリマーのフィルムを、20 Kの低温で原子炉照射し、機械的性質に対する照射効果を調べた。調べた材料は、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリエーテルエーテルテトン (PEEK)、ポリピロメリット酸アミド (PPMI、カプトンH) である。PETは、照射線量が増すと、引張り強度が著しく低下し、極限延伸率も低下する。PPSとPEEKは、8 MGyまで照射しても、その機械的性質には変化が見られなかった。本実験の範囲では、PPS と PEEK は、PPMIと同程度の耐放射線性を持っている。研究の詳細は [資料3] を参照されたい。

この研究は、直接的には核融合炉の低温放射線環境下で用いる材料の開発を目指しているが、化学プロセス用線源に用いる材料に関しても、耐放射線性に関するデータが満足に揃っているとはいえない。この種の研究は、将来重要となる宇宙開発用機器の材料についても必要である。

第4章 放射線による有機電子移動反応

ナノ秒の時間分解能を持つパルスラジオリシス測定技術を用いて、ラジカルイオンの電子移動や置換反応の反応速度定数を調べた。ビフェニルアニオンからスチレン置換体への電子移動速度は、電子受容体の還元電位と関係があり、Marcusの理論に一致する事が確かめられた。ビフェニルカチオンからスチレン置換体への正電荷移動は、電子移動に比べて、速度定数が著しく大きい。おそらく、これは反応の自由エネルギー変化が ΔG° の正の方向に大きくずれていることによるものと思われる。フロレノンアニオンとハロゲン化有機分子との反応は、 S_N2 型置換反応の性格を持っている事が確かめられた。これに対して、ジメチルフマレートとハロゲン化有機分子との反応は、電子移動の性格が強い。ベンゾフェノンやフロレノンのアニオンラジカルは、対カチオンの存在で寿命が長くなると、容易に二量化することが分かった。

同じくパルスラジオリシスの方法で、ポリメチルメタクリレート (PMMA) の溶液中に起こるイオン反応を研究した。これは、電子線レジストの放射線分解の機構を検討しようとしたものであるが、PMMAは電子を容易に捕獲してポリマーアニオンを生成することが明らかにされた。ポリマーアニオンの反応とポリ

マ-分解との関連を考察した。

これらの研究は、いずれも加速器からのパルス電子線を用いて、放射線化学反応の特徴を明らかにすると共に、実用的見地から有用な放射線による反応を探索することを目指したものである。研究の詳細は〔資料2及び3〕に示す。

第5章 ガラス固化体利用放射線源に関する考察

5-1. はじめに

高レベル放射性廃棄物ガラス固化体からはアルファ線、ベータ線、ガンマ線をはじめ、種々の放射線が放出されるが、ガンマ線以外は固化体内部で吸収され、固化体の放射線損傷と発熱をもたらすに過ぎない。固化体外部まで取り出して、照射用に利用できるのは、ガンマ線のみである。ガンマ線源としての固化体は、放射線エネルギー、照射時間、照射場所を微細に制御できないという点で、加速器に劣るので、これを低品位放射線源と規定する。しかし、低品位ではあるが、おそらく比較的安価に、大量の試料を大線量照射することができるという点で、固化体は線源としての大きな利点を持っていると考えられる。

最近、放射線化学の実用的研究の将来を展望する機会があった。即ち、文部省が募集している重点領域研究として、放射線化学の中心的課題を「新しい放射線源による化学プロセスの研究」として吉田が取りまとめ、理化学研究所今村昌氏を代表者として申請した。その際、研究参加予定放射線化学者の間の議論で、低品位放射線源の利用を図る事は、放射線化学の課題の重要な一つであるとの共通認識を持った。

申請の過程での調査、議論と検討をまとめ、放射線化学の今後の展望とその中における低品位放射線源を利用するための研究の位置付けについての考察を以下に記す。

5-2. 放射線化学の現状と展望

放射線化学が一つの独立した学問分野と認められるようになってから約30年になる。この間に、日本の放射線化学の進歩は目ざましく、最近では、研究者数においても発表論文数においても全世界の20%以上を占め、米国およびソ連と並んで、最先端に位置している。極く最近まで、放射線化学に使われる放射線はコバルト60からのガンマ線と加速器からの電子線に殆ど限られていた。

これら放射線による照射は、原子・分子に大きなエネルギーを与えてイオン化するには最適の方法であり、この放射線化学的手法を駆使して原子・分子、ひいては物質の性質と化学的挙動に関する多くの基礎的知見が集積されてきた。放射線化学研究の成果の一部は、臭化エチルの合成、電線被覆ポリエチレンの強化処理、プラスチック発泡体の製造、医療器具の滅菌等の工業プロセスとして実用化されている。さらに、ポリマーを電子線照射により微細加工する放射線化学的技法は、電子線リソグラフィとして、これからのエレクトロニクスの発展を支えるものと目されている。

高エネルギー放射線により原子・分子がイオン化され、一次的に生成したイオンや二次的に生成したラジカルが反応を誘起するので、放射線化学反応は低温でも、あるいは固体中でも比較的容易に起こるという特徴を持っている。この特徴を生かして、高分子の分解、架橋、グラフトを基礎とする放射線化学プロセスが実用化されてきた。しかし、今までに蓄積されてきた放射線化学反応の基礎的知識の量に比べて、実際的应用における成功例は残念ながら少ない。これは、ひとつには、ガンマ線と電子線に限られていた今までの放射線源では照射条件の制御が比較的困難で、放射線化学プロセスの設計における自由度が少ないことによる。2番目の理由としては、放射線源の適切な選択までも含めて放射線化学の応用プロセスをめざす研究には設備の面での制約が大きく、放射線化学の研究が基礎に偏っていたことが考えられる。

しかし、最近種々の電子線加速器が開発され広い範囲で電子エネルギーや照射線量を選ぶことができるようになってきた。また、イオン加速器からの比較的質量の大きい種々のイオン（重イオンという）、加速器から二次的に発生される高速中性子、高速電子のシンクロトロン軌道から発生する深紫外から軟X線領域の電磁波（放射光という）などの特徴ある放射線が放射線化学研究にも利用可能となりつつある。さらに、今後原子力による発電量の増加につれ、使用済燃料の再処理から生じる高レベル放射性廃棄物の処理処分の問題が深刻になる。この廃棄物は、放射線化学の立場からは、強力なガンマ線源と考えることができる。次第に高価になっている人工放射性同位元素の代わりに、放射性廃棄物を放射線源として積極的に利用する方が開発されれば、今急がれている核燃料サイクルの確立に寄与するところが極めて大きい。

このような学問的、社会的情勢を踏まえて、新しい放射線源からの放射線による化学反応の特徴を明らかにし、それを応用するための可能な技術を探索し、新しい放射線化学プロセスを開発する事は、極めて重要な研究分野であると考えられる。したがって、我が国の優れた放射線化学研究者を糾合して、新しい放射線源の利用を基礎応用の両面から究めることを目的とした研究が切に望まれる。このような研究が今までにどのように行われて来たかを調査した結果を

概説すると

〔国内の状況〕

本重点領域研究の計画に直接関連するような特定研究は過去に無い。現在「イオンビーム・固体相互作用」特定研究が実施されつつあり、これは本計画の研究の一部分をなす重イオンビーム照射による放射線化学の研究に比較的近いが、「イオンビーム・固体相互作用」は化学を包含していない。本計画の一部である使用済核燃料と放射性廃棄物の線源利用については、日本原子力研究所において断片的に研究が行われているが、それはまだ調査研究の域を出ない。最近、科学技術庁の原子力平和利用研究委託費により、財団法人工業開発研究所が「放射線化学・放射線工業利用の技術評価と将来計画」という研究を行い、昭和60年12月に報告が出されている。調査とそれにもとづく考察のみに限られているが、その結論は、本計画と概ね軌を一にしている。

〔国外の状況〕

本重点領域研究に包含されるような研究は、外国の研究者によっても個別に研究されており、放射線プロセス国際会議、放射線国際会議、原子衝突国際会議等の国際学会で発表されている。しかし、それらはわが国の現在の研究を陵駕するものでは決してない。新放射線源の化学的利用に焦点を当てた組織的・系統的研究が外国で行われているとは聞いていない。

5-3. 放射線化学研究の今後の方向に対する試案

放射線を用いる化学プロセスの開発を目指す研究には、二つの方向からアプローチがあろう。

第一は、利用可能な線源が既に開発されてはいるが、放射線化学研究には従来あまり用いられることが無かった重イオンビーム、中性子線、シンクロトロン放射光を、新たに放射線化学に利用する方途を開拓しようとすることである。これらの新しい線源は次のような特徴を持っている。

(1) 重イオンビーム：加速器で数100keV～数MeVに加速された N^+ 、 O^+ 、 Kr^+ 、 Ar^+ 、 Mn^+ 、 Ni^+ のような比較的重いイオンを指す。これら重イオンは、物質を透過するときのエネルギー損失率が極めて大きく、そのため重イオン照射による化学反応は物質の表面または表面近くでのみ起こるという特徴がある。

(2) 中性子線：加速器から核反応により二次的に生成する高速中性子、あるいは原子炉から得られる高速中性子および熱中性子を指す。中性子線は、軌道電子とは相互作用をせず、原子核との弾性衝突により核を跳ね飛ばしたり、非弾性衝突により核反応を引き起こしてエネルギーを失う。そのため、一回の衝

突当たり物質に付与されるエネルギーは極めて大きく、しかも物質全体にわたって照射効果が起こるといふ特徴がある。

(3) シンクロトロン放射光：電子が円軌道を走るときに接線方向へ放射される電磁波を指す。可視、紫外、軟X線の広い波長領域にわたる連続スペクトルを持っている。従って、光量子エネルギーの観点からは、長年にわたって実験が困難であった光と電離性放射線との中間の領域を埋めるものである。

それぞれに特徴をもった線質の放射線により引き起こされる化学反応の特異性を明らかにし、それを基に、精密表面処理や微細加工を目的とした新たな化学プロセスの開発や、宇宙あるいは核融合炉のような放射線環境下で用いる材料の開発を目指している。

第二は、既に放射線化学分野で広く用いられている電子線、ガンマ線を主な照射手段とする研究である。研究の要点は下記の通りである。

(4) 高品位放射線：放射線のエネルギー、照射線量、照射線量率、照射時間、照射間隔、照射部位などが自由に精密に制御できる放射線を意味する。線型加速器を始めとする種々の加速器からのパルス電子線あるいは連続電子線が高品位放射線の代表である。また上記3種の新しい放射線も、その放射線化学効果の基礎的理解が得られた後は、高品位放射線に数えられるようになる筈である。高品位放射線を用い、放射線により引き起こされる化学反応の理解を広げ、それを基に、放射線を用いた化学プロセスを実際に開発することを目的とする。また、新しい放射線源を用いる化学プロセス設計にも指針を与える。

(5) 低品位放射線：照射条件を微細に制御することが不可能な放射線を意味する。ここでは特に核燃料再処理により発生する高レベル放射性廃棄物を想定している。放射性廃棄物からは多種多様な放射線が放出されるが、照射用に取り出せる放射線は、エネルギーと寿命とが異なる様々のガンマ線の混合である。その取り扱いに種々の困難はあるが、大量物質の大線量照射には利用が可能と考えられ、その有効利用が強く望まれている。今日までの放射線化学研究は概ね高品位放射線利用を指向して発展してきたが、そこで得られた（そして、これから得られるであろう）放射線化学反応についての精細な知見を基礎に、低品位放射線の特徴を生かした化学プロセスの開発を行う。

これらの研究テーマの中には、新しい化学プロセスとして、すでに有望視されているものが幾つかある。たとえば、イオンビームや電子線を用いる半導体集積回路製作のためのリソグラフィ技術などである。また、これまでの予備的研究によって、次世代の技術の萌芽とみなされるような成果もいくつか得られている。このようなテーマについては、早急に実用化の段階まで研究を進める必要が有る。しかし、本計画の目標とするところは、そのような個別的な技術の開発にとどまるものではない。放射線によって、物質中に引き起こされる化

学反応を、放射線のエネルギーと物質に対するエネルギー付与の密度の関数として系統的に調べ、放射線の種類の違いによる照射効果の違いを体系的に理解することこそ、将来必要とされる新しい化学プロセスの開発にとりより基本的に重要なことであろう。個々の課題に対する研究のより具体的な内容は、下記のようなものとなる。

(A) 重イオン照射とイオンビームの利用

〔目的〕

重イオンビームは新しい放射線源として最近注目を浴びている。従来のガンマ線や電子線に比べて、物質中におけるエネルギー損失率が大きく、透過しにくい特徴を持っている。そのため、重イオンビームによる照射は固体表面の処理法として、処理層が極端に薄く、寸法安定性に富んでいる点、あるいは高密度でイオン化や励起が起こるため、新しい放射線化学反応が期待できる点で有望視されている。また、照射により物質に注入されたイオンは元素として化学的に作用して、表面層に合金や化合物を形成するという興味ある挙動を示す。このように興味深い新放射線源である重イオンビームを、化学プロセス用線源として実用化する事を目的として、重イオンビームと物質との相互作用を調べ、イオン照射による新しい化学反応を探索し、物性変化を探求して、どのような実際的応用が可能であるかを基本的に明らかにする。

〔方法〕

1) 重イオンビームと物質との相互作用の研究

重イオンビームが物質に入射すると、スパッタリング、格子欠陥生成、相変化、イオンミキシング等が起こる事が知られているが、そのような最終結果に至るまでの過程はまだ殆ど解明されていない。時間分解発光測定や表面反射・吸収測定等の分光学的方法を用いて、励起やイオン化の初期過程からこれらの最終結果に至る機構を理解し、重イオンビーム利用の基礎を確立する。

2) 重イオンビームによる反応と材料改質

重イオン照射により有機固体および高分子物質表面に起こる特有の現象や新しい化学反応を、種々の分析手段を駆使して調べる。比較のため、同じ対象について、従来のガンマ線や電子線照射により起こる放射線化学反応をも調べる。このようなデータの集積により重イオン照射の特徴と利点を明らかにする。

3) 低エネルギーイオン源の開発と超薄膜生成への応用

重イオンビームのエネルギーが低いほど、物質透過力が減少し、照射効果がより高密度に表面に集積する。表面処理というイオン照射の利点をより生かす目的で、今までよりも低いエネルギーのイオンビームを発生する装置を開発する。物質透過力を下げるために、電荷の大きい多価イオンを得る事ができるイ

オン源をも開発する。これらの装置を用いて、機能性材料として興味を持たれている超薄膜を作るプロセスを開発し、あわせて重イオン照射による超薄膜生成の機構を明らかにする。

(B) 中性子照射と中性子線の利用

[目的]

中性子は電荷を持たないので、軌道電子と相互作用をせず、主として原子核との弾性衝突によりエネルギーを物質に付与する。また、原子核が中性子を捕獲して核反応を起こす可能性もある。従って、中性子による化学反応と、それによる照射効果は、他の荷電粒子や電磁波放射線による場合とは大きく異なるが、その詳細については、未解決の問題が数多く残されている。本研究項目では、中性子による化学反応の特異性を解明し、化学プロセスに対する中性子照射を利用することの利点を明らかにし、あわせて、核融合炉構成材料の設計のような実際的问题に役立つ知見を得ようとするものである。

[方法]

1) 中性子のエネルギー付与の評価法の確立

加速器により発生させたエネルギースペクトルの異なる中性子線を用いて、種々の物質を照射し、吸収線量のエネルギー依存性を明らかにする。これにより、中性子線照射の場合の吸収線量の計測法を検討し、照射効果の標準的評価法を確立する。

2) 中性子により誘起される化学反応の解明

比較的単純な有機物質を原子炉あるいは加速器からの中性子線で照射し、生成する不安定反応活性種の同定、局所分布、動的挙動等を、パルスラジオリシス法、光吸収測定、電子スピンエコー測定等の方法で明らかにする。これにより、中性子による化学反応の特異性と、その理由とを基礎的に理解する。

3) 中性子及び反跳粒子を用いた新しい化学反応

中性子を捕獲する元素を混合した物質を中性子照射し、核反応により生成する反跳粒子による化学反応を検討する。通常の場合では、重荷電粒子による反応は、そのエネルギー付与率が極めて大きいため、固体表面でしか起こらない。中性子の核反応による反跳粒子によれば、重荷電粒子による反応が固体内部に誘起されるので、材料機能発現のための新しい方法として期待される。

4) 中性子照射の材料機能に与える効果の解明

上記の基礎的研究を基にして、種々の実用有機および無機材料に対する高速中性子照射効果を調べる。材料の機械的特性、電気的特性、熱的特性等の機能が中性子弾性衝突によりどの様に変化するかを検討し、中性子環境下で用いる材料の開発に必要とされるデータを整備する。

(C) シンクロトロン放射光照射と放射光の利用

〔目的〕

最近、シンクロトロン放射光（以下、放射光という）の有用性が化学分野においても認識され始めてきた。通常の光では原子・分子のイオン化は難しく、励起が主である。放射光では、イオン化が容易であり、またイオン化ポテンシャル以上の高い励起が可能である。従って、ガンマ線や電子線のような従来の放射線と光との中間を埋めるものとして、放射光が新しい放射線源として期待されている。我が国においても世界的に見て先駆的、特徴的な施設として高エネルギー物理学研究所フotonファクトリーおよび分子科学研究所UVSORが共同利用可能となり、放射光を用いた種々の新しい研究が緒についている。放射光を照射線源として用いる研究を組織的に行う機がまさに熟したといえよう。ここでは、従来の放射線化学研究成果と経験を踏まえ、他の新放射線源を用いた研究とも連携を保ちながら、放射光による照射に関する研究の方法論を構築する事を目的としている。

〔方法〕

1) 基本的分子の断片イオン化とその分岐比

広いエネルギー（波長）領域の放射光で無機および有機の基本的分子を照射し、生成する断片イオンの種類と生成効率を、断片イオンの飛行時間測定および光電子分光により調べる。

これにより、物質に対する放射光照射効果の基本を明らかにする。

2) 基本的分子の内殻励起と選択的結合解離

軟X線領域で個々の結合に特異的な波長を選んで分子を放射光照射し、分子の解離により生成するイオンまたはラジカルを分光法やESR法で調べる。放射光を利用する事によって種々の反応活性種を選択的に作り、放射線化学反応を従来の放射線源によるよりも微細に制御できる事が期待される。

3) 高励起分子のダイナミクス

放射光のパルス特性を利用して、コインシデンス計測を行い、高励起された分子の単分子過程あるいは2分子過程を時間分解測定する。従来の放射線化学では、励起分子のダイナミクス研究は、電子線パルスを用いるパルスラジオリシス法によるものが主流であった。この場合には、主として、イオン化を出発点としており、イオン化ポテンシャル以上に励起された分子の振舞いを調べる事は比較的困難であった。ここでは、放射光の特性を利用することにより、今まで光化学と放射線化学との間に未開のまま残されていた分野に焦点を合わせる。

4) 凝縮相に対する放射光照射

放射光の低物質透過性のため、上記のような基礎的研究は、主として、気相試料を対象としておこなわれることになる。ここでは、試料の取り扱い方法に工夫を凝らして、気相以外の試料を放射光照射する技術を開発し、研究を液相炭化水素、低温固相溶液、高分子物質等の凝縮相に拡張する。

(D) 高品位放射線源を用いた材料科学の研究

【目的】

加速器からの電子線のように、放射線エネルギーや照射線量を任意に変えたり、超短時間パルス照射や試料の局所的照射をしたりすることが可能な高品位放射線を、材料科学に利用する。熱反応や触媒反応では、反応の場所や時間を制御することは、できなくはないにしても、比較的困難である。高品位放射線源を用いれば、このような制御は容易に行うことが出来る。すなわち、パルス幅やパルス間隔を変えることによって反応の時間を精密に制御したり、電子線のサイズや方向を調節することによって、試料中における反応部位を微細に制御したりする。また、放射線で生成する反応活性種が特異な反応性を有することを利用して、放射線照射を用いた新材料合成あるいは材料高機能化のための新しい化学プロセスを開発する。

【方法】

1) 反応活性種の制御と放射線化学プロセス設計

種々の環境（無機，有機分子、気，液，固相等）下で種々の線質の放射線による照射で生成する反応活性種の生成効率とその動的挙動を、分光学的手法を用いて明らかにする。活性種の反応選択性，反応効率および反応特異性に検討を加え、その知見を基に、放射線化学プロセスの高効率化のための反応設計を行う。

2) 機能性材料合成を目的とする研究

固相中や低温で容易に化学反応を起こしたり、反応が起こる場所を精細に制御できるという放射線化学的手法を用いて、種々の機能性材料を得ることを目的とした合成化学的研究を強力に推進する。

3) 材料の放射線応答機構解明

従来の放射線照射技術のうち既に高度に開発されているパルス電子線照射法を活用して、種々の材料について放射線に対する感受性を系統的に調べることによって、放射線応答機構を解明する。これを基に、センサーに利用することを目的とした放射線高感度材料、および原子炉や宇宙機器に利用することを目的とした耐放射線材料の分子設計を行う。

(E) 低品位放射線源の有効利用に関する研究

〔目的〕

年々増加する原子力発電量にともなって、核燃料再処理により大量に発生する高レベル放射性廃棄物を積極的に利用する方途を開発することは、核燃料サイクルを確立する上で、技術的にも社会的にも緊急の課題である。廃棄物ガラス固化体（および使用済み核燃料）からは広いエネルギースペクトルと種々の線質を持つ低品位の、しかし極めて強力な放射線が放出される。このような低品位放射線の利用においては、照射を断続したり、照射線量を微細に変化させたり、また照射部位を細かく選んだりするような制御は不可能であるが、大量の試料を大線量照射できるという利点を持っている。ここでは、低品位放射線源を実際に放射線化学プロセス用に有効利用する方途を探求する。研究は、線源自体の検討と被照射系の検討に大別されるが、両者が相まって初めて有効利用の途が開けるものと考えられる。前者は、原子力工学的色彩の強い研究分野であるが、放射線化学の立場から、調査、検討、評価を主とした新しい研究を行うこととする。

〔方法〕

1) 高レベル放射性廃棄物ガラス固化体の低品位放射線源としての評価

高レベル核廃棄物固化体は、放射線安全上からもその取扱いに制約が多い。しかし、これを単に処理、処分の対象とするのではなく、積極的に放射線源として用いることが可能となれば、核燃料サイクルを確立する上に直接間接の寄与は計り知れない。使用済み核燃料再処理等の原子工学的観点から、どのような放射線源を得ることが可能かを検討する。また、得られる線源の経済的あるいは社会的コスト、線量、線量率、減衰挙動等を、既存の種々の放射線源と、理論的あるいは実験的に比較する。

2) 大量照射放射線化学プロセス設計と評価

核廃棄物固化体を、次第に価格が上昇しているコバルト60等のガンマ線源に代えて、放射線源として用いるためには、放射性核分裂生成物の漏洩防止、線源の熱冷却、大型線源の遮へい等、新たに考慮すべき問題点が多い。これらの問題点を解決して、放射線プロセスの具体的なモデル設計を行う。また、滅菌、水処理、汚泥処理、排煙処理（脱硫）、食品照射、バイオマス利用のための処理等、今までに大量試料の放射線照射として、可能性があると考えられているプロセスの有効性を再評価する。さらに、放射線照射によるオゾン生成、水素生成、PCBの分解等に代表されるような化学プロセスの新たな可能性を探求する。

3)放射線化学プロセスの収率向上に関する研究

大量の試料を大線量照射できるという条件のもとでは、生成物の収率がたとえ低くても、放射線化学プロセスが成り立ち得る可能性がある。このような観点から、今まで見捨てられていた比較的低い収率しか得られない放射線合成反応を再検討する。さらに、ミセル内にイオンを取り込むなどの方法でイオン再結合を抑制したり、不均一触媒の共存で反応活性種の失活を防止したりすることにより、放射線合成の収率を、プロセス化可能な程度にまで向上させるための実験的研究を行う。

Radiation Effects on Organic Insulator Films at Low Temperature

H. Yamaoka and K. Miyata

Research Reactor Institute, Kyoto University

Kumatori, Osaka 590-04, Japan

Abstract--- The radiation effects of some organic insulator films have been studied at low temperature. The specimens used were thin films of polyethylene terephthalate (PET), polyphenylene sulfide (PPS), polyether etherketone (PEEK), and polypyromellitimide (PPMI, Kapton H). Reactor irradiations were performed at 20 K and tensile properties of the irradiated films were measured at 77 K. In the irradiated PET, the tensile strength remarkably decreased with an increase in the absorbed dose above 2 MGy and the ultimate elongation gradually reduced with increasing dose. On the other hand, no essential changes in mechanical properties were observed for both PPS and PEEK films after irradiation up to 8 MGy at 20 K. As far as the present experiments are concerned, the radiation tolerances of PPS and PEEK films have been proved to be of the same level as that of PPMI film.

Introduction

Organic insulators for the superconducting magnet used in fusion reactors must combine a variety of performance requirements, such as high mechanical loads, cryogenic temperatures and high levels of nuclear radiation, over long periods of time.

Although a number of experiments on cryogenic radiation effects of filamentary-reinforced plastics have recently been reported[1-8], there have been very few investigations on organic insulator films irradiated at low temperatures.

The purpose of the present study is to evaluate the relative stability of some polymer films in radiation environments at low temperatures. The changes in mechanical properties of irradiated polymer films have been observed by means of tensile tests, and measurements of electrical properties on irradiated films have also been performed over a wide temperature range.

Experimental

The specimens used here were commercially available polymer films of polyethylene terephthalate (PET), polyphenylene sulfide (PPS), Polyether etherketone (PEEK), and polypyromellitimide (PPMI, Kapton H). The specimens were $5 \times 90 \text{ mm}^2$ in area and 100 μm thick for PEEK and 50 μm thick for PET, PPS, and PPMI.

Irradiations of the films were performed in the low-temperature irradiation facility of the Kyoto University Reactor, the average temperature of which was about 20 K under reactor operation at 5 MW. The highest γ -ray dose rate, fast ($E > 0.1 \text{ MeV}$) and thermal neutron fluence of the facility are $1.2 \times 10^5 \text{ Gy/h}$, $2.5 \times 10^{15} \text{ n/m}^2/\text{s}$ and $2.3 \times 10^{16} \text{ n/m}^2/\text{s}$, respectively. After irradiation

tion, the specimens were gradually warmed up to room temperature and stored in a dry atmosphere for a few weeks.

The tensile properties of the films were measured at 77 K with a Shimazu Autograph test machine, Model AG-500, using 5 mm-wide strips, 50 mm in gauge length, and 2.5 mm/min crosshead speed. Average values of the tensile properties for the irradiated films were based on tests of 5 specimens.

Measurements of dielectric breakdown over the temperature range 4.2-400 K were made with voltage pulses of 6 s width, where the occurrence of the breakdown was confirmed by observing spark light and the drop of applied voltage on an oscilloscope.

Results and discussion

The stress-strain curves of unirradiated and irradiated films measured at 77 K are shown in fig. 1. Tests on unirradiated PET revealed a distinct yielding stage at 77 K, whereas those on irradiated PET resulted in brittle failure with no apparent yield point. The film of unirradiated PEEK also showed certain plastic strain regions after a clear yield point, and this feature was maintained in the irradiated specimens. On the other hand, the films of PPS and PPMI exhibited gradual increase of strength over elastic limits in both unirradiated and irradiated specimens.

Radiation effects of PPMI at low temperatures have been studied by Coltman et al.[1,3] and Takamura et al.[2,9]. The results of their experiments indicates that the mechanical properties of PPMI are not appreciably altered by irradiation of 10 MGy at 5K. Coltman and his coworkers also reported that the specimens of PPMI showed little change in electrical properties

after irradiation of 100 MGy at 5 K[1]. Similar trends on irradiated PPMI films were found in the present study. No essential changes in both mechanical and electrical properties were observed for PPMI specimens after irradiations up to a γ -ray dose of 7.6 MGy and fast neutron fluence of $4.4 \times 10^{20} \text{ n/m}^2$.

The results of tensile tests on irradiated PET and PPS films are shown in fig. 2, where the absorbed doses were estimated under the assumption of $1 \text{ Gy} = 10^{15} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$). In the irradiated PET films, the tensile strength remarkably decreased with an increase in the absorbed dose above 2 MGy and the ultimate elongation gradually reduced with an increase in the dose.

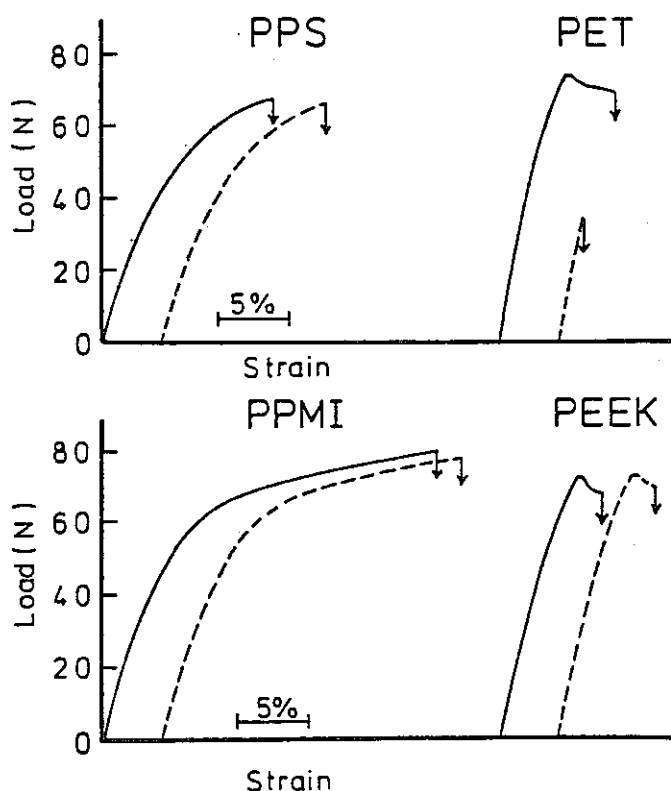


Fig. 1. Stress-strain curves of unirradiated (—) and irradiated (---) films at 77 K. (Reactor irradiation to a γ -ray dose of 7.6 MGy and fast neutron fluence of $4.4 \times 10^{20} \text{ n/m}^2$ at 20 K.)

Takamura et al.[9] found that Mylar (PET film) was too brittle to handle after irradiation at 6.2 MGy at 5 K, and Evans et al.[9] recommended that the use of PET in radiation environments at low temperatures should be limited to a dose below 10 MGy. The results obtained in the present study are in good agreement with previous reports.

In contrast to the moderate tolerance of PET film, the greater stability to radiation was found in PPS specimens. Both the tensile strength and the ultimate strength of PPS at 77 K were substantially independent of irradiation dose up to 8 MGy, as shown in fig. 2. The tensile modulus of PPS film, calculated from the initial slope of stress-strain curves, was found to be about 4.8 GPa and this value was also constant during the irradiation up to 8 MGy.

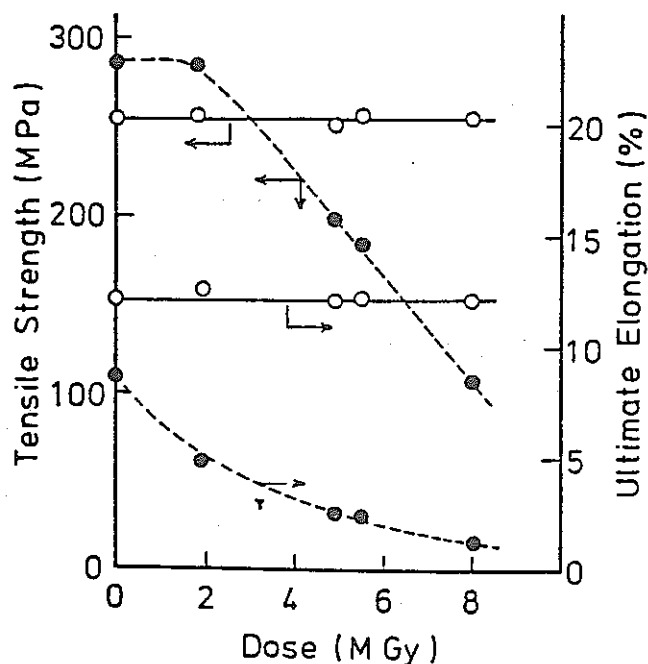


Fig. 2. Effects of reactor irradiation at 20 K on mechanical properties of PET(●) and PPS(O) films. (Test at 77K after warm up to room temperature.)

Fig. 3 represents the temperature dependence of the breakdown strength in unirradiated and irradiated PPS films. Yoshino et al.[11] reported that the electrical resistivity of PPS film was about 2.1×10^{18} cm at room temperature and the breakdown strength of PPS showed a relatively small change with the variation of temperature, suggesting the dominant contribution of an electronic process in the breakdown. A similar temperature dependence was obtained for unirradiated PPS film in the present study and it appeared that the reactor irradiation at 20 K gave no significant effect on the breakdown strength of PPS films over a wide temperature range.

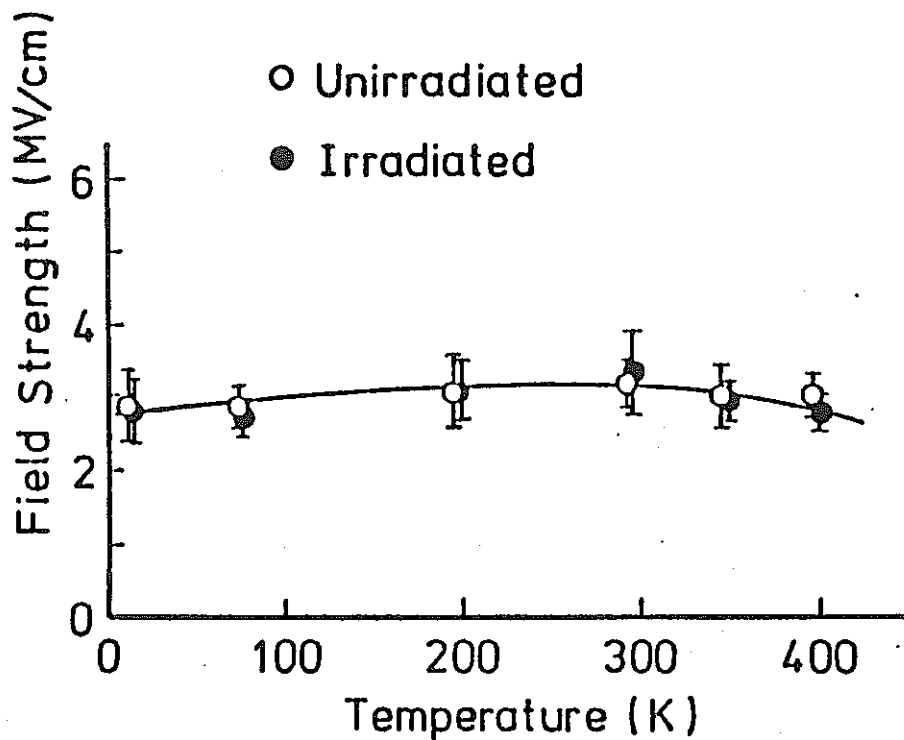


Fig. 3. Temperature dependence of breakdown strength in unirradiated and irradiated PPS films. (Reactor irradiation to a γ -ray dose of 6.0 MGy and fast neutron fluence of 2.3×10^{20} n/m² at 20 K.)

The use of PPS in neutron fields results in the production of radioactive nuclide ^{35}S through the $^{34}\text{S}(n, \gamma)^{35}\text{S}$ reaction. However, the contribution of ^{35}S thus produced is estimated to be less significant to the total radioactivity in the surroundings, since the γ -rays from ^{35}S are very weak ($E = 0.17$ MeV).

The results mentioned above indicate that PPS is one of the candidate materials as an insulator for superconducting magnets in fusion reactors.

The mechanical properties of unirradiated and irradiated PEEK films, measured at 77 K, are summarized in Table 1. No differences between the control and the irradiated specimens in tensile tests were found at least up to a dose of 8 MGy. The reason for the greater radiation tolerance of PEEK as well as PPS could be attributed to the incorporation of aromatic groups and the absence of methylene units in the chemical structure of the main chains.

Table 1. Effects of reactor irradiation at 20K on the mechanical properties of PEEK films (Test at 77 K after warming up to room temperature; (), standard deviation)

Dose (MGy)	Tensile modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Ultimate elongation (%)
0	3.64 (0.19)	143 (5)	7.3 (0.6)
2.9	3.89 (0.13)	150 (4)	7.1 (0.9)
5.5	2.78 (0.16)	145 (4)	7.0 (1.4)
8.0	3.76 (0.14)	145 (4)	7.3 (1.2)

Although PEEK had excellent radiation resistance, it completely lost its flexible nature under cryogenic conditions, as seen in the stress-strain curve at 77K. Thus, the utility of PEEK would be limited for low temperature applications.

The importance of the contribution of fast neutrons in the radiation damage of organic insulators has been recognized in recent years. We have not discussed this problem here since no comparable data on damage in the films by pure γ -irradiation are available. Further experiments are required to separate the contribution of fast neutron in the present system.

Conclusion

In the PET films irradiated at 20 K, the drastic reduction in tensile strength was found above the absorbed dose of 2 MGy and the gradual decrease in ultimate elongation, with increasing dose, resulted in brittle fracture of the films. In the case of PPS films, no significant changes in both the mechanical and electrical properties were observed after irradiation up to 8 MGy at 20 K. The films of PEEK also showed excellent radiation-resistant properties in mechanical tests at low temperature. As far as the present experiments are concerned, the radiation tolerances of PPS and PEEK films have been proved to be on the same level as that of PPMI films in cryogenic conditions.

Acknowledgements

The authors wish to thank Professor K. Yoshino and Mr S.H. Kim of Osaka University for their measurements of the dielectric breakdown of the specimens. They also express their thanks to Toray Industries Inc. and Mitsui Tohatsu Chemical Co. Ltd, for

supplying the sample films.

References

- [1] R.R. Coltman Jr, C.E. Klabunde, R.H. Kernohan and C.J. Long, ORNL/TM-7077 (1979)
- [2] S. Takamura and T. Kato, *Cryogenics*, 20 (1980), 441.
- [3] R.R. Coltman Jr and C.E. Klabunde, *J. Nucl. Mater.*, 103/104 (1981), 717.
- [4] R.R. Coltman Jr and C.E. Klabunde, *J. Nucl. Mater.*, 113 (1983), 268.
- [5] G.F. Hurley, J.D. Fowler and D.L. Rohr, *Cryogenics*, 23 (1983), 415.
- [6] H.W. Weber, E. Kubasta, W. Steiner, H. Benz and K. Nylund, *J. Nucl. Mater.*, 115 (1983), 11.
- [7] B. Kurukonda, J.C. Conway Jr, R.A. Queeney and W.S. Diethorn, *J. Nucl. Mater.*, 115 (1983), 197.
- [8] C.E. Klabunde and R.R. Coltman, *J. Nucl. Mater.*, 117 (1983), 345.
- [9] S. Takamura and T. Kato, *J. Nucl. Mater.*, 103/104 (1981), 729.
- [10] D. Evans and J.T. Morgan, in: *Adv. Cryogenic Eng.*, Vol.28 (Plenum Press, New York, 1982), p. 147.
- [11] K. Yoshino, M.S. Yun, M. Ozaki, S.H. Kim, Y. Inuishi and J. Kyokane, *Jpn J. Appl. Phys.*, 22 (1983), 1512.

Application of Pulse Radiolysis Technique to Several Reactions
of Organic Radical Ions

Hiroshi Yoshida and Masaaki Ogasawara

Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Kita-ku, Sapporo 060, Japan

Abstract---The n-sec pulse radiolysis technique has been applied to study the rate constants for charge transfer and substitution reactions of radical ions. The electron transfer from biphenyl anion to styrene derivatives shows the correlation with the reduction potential of the acceptors expected by the Marcus theory. The positive charge transfer from biphenyl cation to the same acceptors shows the much larger rate constant, suggesting a considerable shift of the free energy relationship to the positive side of G° . The substitution reaction of fluorenone anion with organic halides shows S_N2 character, while that of dimethyl fumarate shows electron-transfer nature. The dimerization of radical anions has been proven for benzophenone and fluorenone, when their lifetime of the parent anions are prolonged by counteranions.

Introduction

It has been established that organic radical anions and cations can be selectively generated by irradiating appropriate solutions with ionizing radiations. Thus, the pulse radiolysis-optical absorption technique is the most powerful technique to

study the nature and behavior of short-lived radical ions in solutions.¹ This paper is aimed at showing the pulse radiolysis results on several reactions of organic radical ions obtained so far by the present authors as examples of the general applicability of the technique to organic reaction chemistry. A part of the data presented here have already been reported elsewhere.²

Experimental

Most experiments have been made by using the pulse radiolysis-optical absorption facilities of Hokkaido University. Although the experimental facilities have already been described elsewhere,² they have been improved continuously and their present state is briefly described below. Electron pulse of 10-100 ns width is delivered from a 45 Mev linear accelerator. The radiation dose is about 25 krad per pulse for the 100 ns pulse with a beam cross-section of 5 mm diameter. The analyzing light from a 150 watt Xe lamp goes successively through a shutter, a focusing lens, a sample cell (usually cross-section of 10x10 mm), a collimating lens, three reflecting mirrors, and a focussing lens, to a monochromator with a wavelength resolution of about 1 nm. The xenon lamp can, when necessary, be energized by twenty times with 0.1 ms pulse coincident with the electron beams. The monochromatized light is detected by a photomultiplier (Hamamatsu, R316 or R446). Transient signals are sent to a StoraScope (Iwatsu, Model TS-8123), digitized there, and transferred to a microcomputer for further registration and analysis. The overall time-resolution of the detection system is about 10 ns. The spectral range to be studied is 300-900 nm. The temperature of the sample cell can be

controlled by use of a cryostat (Oxford, Model DN-1704) down to 77 K with the uncertainty of ± 0.1 K.

All solutes used were of the highest purity commercially available. Except for styrene and its derivatives, the solutes were generally used without further purification, because the occasional check of the further purification gave no effect on the results. Styrene and α -methyl, p-methoxy, p-methyl, p-chloro and m-chlorostyrenes were washed with aqueous solutions of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and 20% aqueous solution of sodium hydroxide, dried over calcium chloride, refluxed on CaH_2 under reduced pressure, and fractionally distilled immediately before use.

Solvents used were carefully purified. Tetrahydrofuran (THF), 2-methyltetrahydrofuran (MTHF), and 1,2-dichloroethane were refluxed over sodium metal, treated with NaK alloy repeatedly under vacuum. 2-Propanol was refluxed with sodium tetra-phenylborate and a small amount of sodium metal for 24 hours. Hexamethylphosphoric-triamide (HMPA) was refluxed with CaH_2 and distilled under a reduced pressure. The solvents were vacuum-distilled into quartz sample cells (10x10x20 mm) with the solutes in them and sealed off.

The reduction potential of the solutes was determined by cyclic voltammetry in dimethylformamide containing 0.1 mole/dm^3 Bu_4NClO_4 with a platinum disk electrode (1 mm diameter) at a sweep rate of 0.2 V/s.

Results and Discussion

1. Electron Transfer from Biphenyl Anion to Styrene Derivatives.

The solution of biphenyl in 2-propanol showed a transient

absorption with a sharp absorption maxima at 406 and a broad one at 600-630 nm. This absorption spectrum decreased in intensity following a first-order kinetics. It has already been attributed to biphenyl radical anions (Ph_2^-), which disappears by the proton transfer from protic solvents.³

When styrene or its derivative was added as the second solute, the absorption spectrum showed no change in shape, but its decay was enhanced by a concurrent pseudo first-order process whose rate constant was found to be proportional to the concentration of the second solute. These results indicate that radiation-generated electrons are predominantly captured by biphenyl resulting in the formation of Ph_2^- , from which the electrons transfer to the second solute. From the concentration-dependent enhancement of the first-order rate constant, the second-order rate constant of the electron transfer reaction was determined for p-chlorostyrene, m-chlorostyrene, styrene, p-methylstyrene, and p-methoxystyrene (in the decreasing order of the rate constant).

The electron-transfer rate constants have a good correlation with the free energy change of the reaction, ΔG^0 , estimated from the difference of the reduction potential between biphenyl and the styrenes, as demonstrated in Fig. 1. The apparent linear relationship between $\log k$ and the free energy change, ΔG^0 , indicates that

$$k = A \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (1)$$

and

$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G^0 + \beta \quad (2)$$

where ΔG^\ddagger is the free energy of activation. The slope of the line in Fig. 1 gives $\alpha=0.3$. According to the Marcus theory for

the outer-sphere electron transfer reactions,⁴ the free energy of activation is given as

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger (1 + \Delta G^0/4\Delta G_0^\ddagger)^2 \quad (3)$$

for the case where uncharged entities are involved in both of reactants and products. The intrinsic barrier ΔG_0 is given by the consideration of reorganization of solvent, under the continuum assumption, as

$$\Delta G_0^\ddagger = 4(\Delta e)^2 (1/D_{Op} - 1/D_S) (1/2r_1 + 1/2r_2 - 1/(r_1 + r_2)) \quad (4)$$

where Δe is the change in charge of the electron donor, D_{Op} and D_S are the optical and static dielectric constants of the solvent, r_1 and r_2 are the radii of the two reactants. Taking the

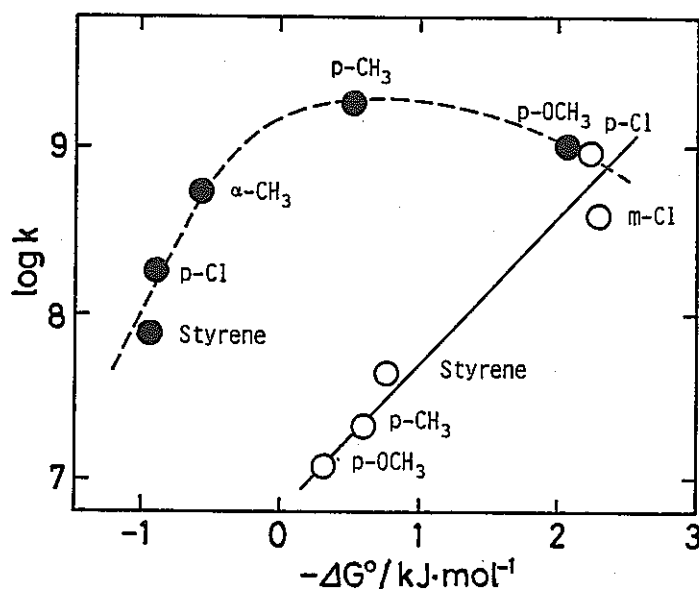


Fig. 1. The second-order rate constant (O) for electron transfer from biphenyl radical anion to styrene and its derivatives in 2-propanol and (●) for positive charge transfer from biphenyl radical cation to styrene and its derivatives in 1,2-dichloroethane at 292 K as a function of the free energy change of reaction. The free energy change was estimated from the difference in reduction potential for the electron transfer reaction and from the difference in ionization potential for the positive charge transfer between the donor and the acceptor molecules.

values $r_1=0.4$ nm for biphenyl and $r_2=0.3$ nm for the styrenes, we can obtain a reasonable agreement between k_{act} and ΔG° as shown in detail previously.² k_{act} is the electron-transfer rate constant corrected for the effect of diffusion of the reactants in the solution.

Early in 1968, Arai and Dorfman have reported the rate constants for similar electron transfer between arenes determined by the pulse radiolysis technique.⁵ In this case, the range of G° studied is between -10 and +10 kJ/mol, shifted to the positive side, and the slope α is 0.5, somewhat larger compared with the present study. These data have been successfully interpreted by the Marcus theory by using effective radii of the reactants $r_1=r_2=0.5$ nm.

The Ph_2^- anions in THF solution give the same spectrum but show the different decay behavior: they decay following a second-order kinetics due to the charge recombination with positively charged entities (probably protonated THF molecules). In the presence of NaBPh_4 as the second solute, the anions readily form the ion pair with Na^+ as demonstrated by the shift of the absorption maximum from 406 to 400 nm and the retardation of the second-order decay. The electron transfer to the styrenes from Ph_2^- in the ion-pair state was found much slower. For example, the rate constant k at room temperature is 4.32×10^7 and 1.1×10^7 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ for the free state in 2-propanol and the ion-pair state in THF, respectively.

2. Positive Charge Transfer from Biphenyl Cation to Styrene Derivatives

Biphenyl in dichloroethane gives the spectrum with absorption maxima at 365 and 390 nm, which has been attributed to biphenyl radical cations, Ph_2^+ .⁶ They almost disappear within 4s following a second-order kinetics. In the presence of styrene or its derivatives as the second solute, the decay is enhanced by the concurrent pseudo first-order decay whose rate constant is proportional to the concentration of the second solute. This enhancement of decay is attributed to the transfer of positive charge from the Ph_2^+ cations to the styrenes. Such a positive charge transfer is supported by the observation, for α -methylstyrene, of the concomitant growth of absorption at 470 nm, which has been attributed to dimer cations resulted from the reaction between a radical cation and a neutral molecules of α -methylstyrene.⁷

By analyzing the complex decay curves by the kinetic equation

$$1/A(t) = \left[(1/A(t') + k_2/k_1 \epsilon l) \exp\{k_1(t-t')\} - k_2/k_1 \epsilon l \right]^{-1} \quad (5)$$

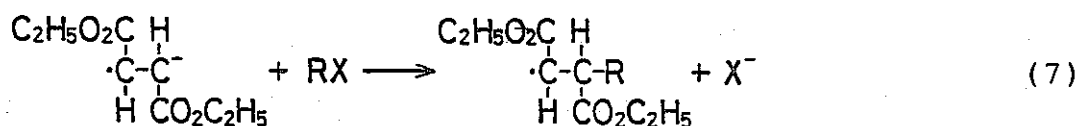
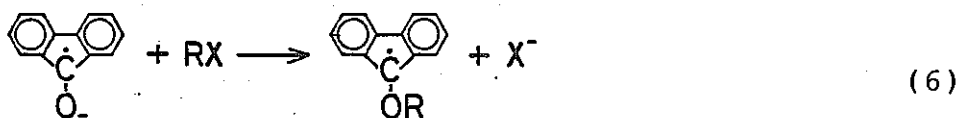
for the superposition of a first- and a second-order decay, the rate of the positive charge transfer can be determined. In the above expression, A is the absorbance at time t and t', k_1 and k_2 are the rate constants for the first- and second-order decays, ϵ is the extinction coefficient of the positive charge donor, and l is the pass length of the analyzing light. In the present study, k_2 is proportional to the concentration of the positive charge acceptor, and the proportionality constant gives the second-order rate constant for the positive charge transfer. Thus determined rate constant is shown in Fig. 1 for styrene, p-chlorostyrene, α -methylstyrene, p-methylstyrene, and p-methoxystyrene as a function of

the free energy change of the reaction, ΔG° (in the order of decreasing ΔG°). In this case, the free energy change was estimated from the difference of the reported values of the gas-phase ionization potentials between biphenyl and the styrenes.⁸

It appears that the $\log k - \Delta G^\circ$ relationship has a maximum at $\Delta G^\circ = 0.5 - 1.0$ kJ/mol. It seems that the rate at the same free energy change is much larger for the positive charge transfer than for the electron transfer. The high exotherm of the positive charge transfer seems to lie in the so-called inverted region. However, these are not conclusive, because the ionization potentials, and therefore the true free energy change of the reaction, in the solution is not known at the moment.

3. Substitution Reactions Involving Radical Anion of Fluorenone and Diethylfumarate

The radical anions react with organic halide, RX, as below, if the reduction potential of the parent molecule of the radical anions is less negative than that of RX:⁹



These reactions are regarded as a substitution of a halide ion, X^- , in RX with a radical anion: one nucleophilic reagent displaces with another from its union with an electrophilic reagent (R-group). These substitution reactions have been postulated as an elementary step of the electrochemical vicinal addition of alkyl

groups to fluorenone and diethyl fumarate.¹⁰ We tried to determine the rate constant of the above substitution reactions by the pulse radiolysis technique in order to examine the reaction nature. Kigawa et al. have shown, based on kinetic data of the intramolecular reactions of 1-(4-biphenyl)- ω -haloalkanes studied by the pulse radiolysis technique, the possibility that anion radicals of biphenylic group react as nucleophilic reagents with $-\text{CH}_2\text{X}$ groups.¹¹ In the present study, the radical anions of fluorenone and diethyl fumarate were generated in hexamethylphosphoric-tri- amide (HMPA) solutions. This solvent was chosen, because the radical anions are readily generated by the electron attachment to the solute molecules and that there was no possibility of the protonation to the radical anions.

The HMPA solution of fluorenone showed the absorption spectrum at 470-600 nm with a maximum at 570 nm immediately after the electron pulse. This spectrum can be attributed to the radical anions of fluorenone, Fl^- , from the similarity with the Fl^- spectrum observed in dimethylformamide solution.¹² The Fl^- spectrum was found to decay following a first-order kinetics with a rate constant of $8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, very probably due to the reaction with solvent molecules. Addition of RX, such as ethylbromide, isopropylbromide, t-butylbromide, allylbromide, or benzylbromide, enhanced the decay of Fl^- due to the pseudo first-order process. This process is thought to be the reaction between Fl^- and RX, of which rate increased proportionally with the increasing RX concentration. The rate constant, k , of this process are shown by closed circles in Fig. 2 as a function of reduction potential, E_{red} , of RX. There is no correlation between k and E_{red} . Rather, k is determined by

the steric and resonance effects of R-groups as commonly seen in the typical S_N2 reaction: k is reduced by 2 orders of magnitude by the steric effect when R changes from ethyl to bulky iso-propyl or t-butyl, and k is still large by the resonance effect of R even if R changes from ethyl to bulky allyl or benzyl group.¹³

The HMPA solution of diethylfumarate showed the absorption spectrum with a maximum at 340 nm. This absorption spectrum is attributed to diethylfumarate radical anions, DEF^- , because of its similarity with the spectrum of dimethyl fumarate radical anion

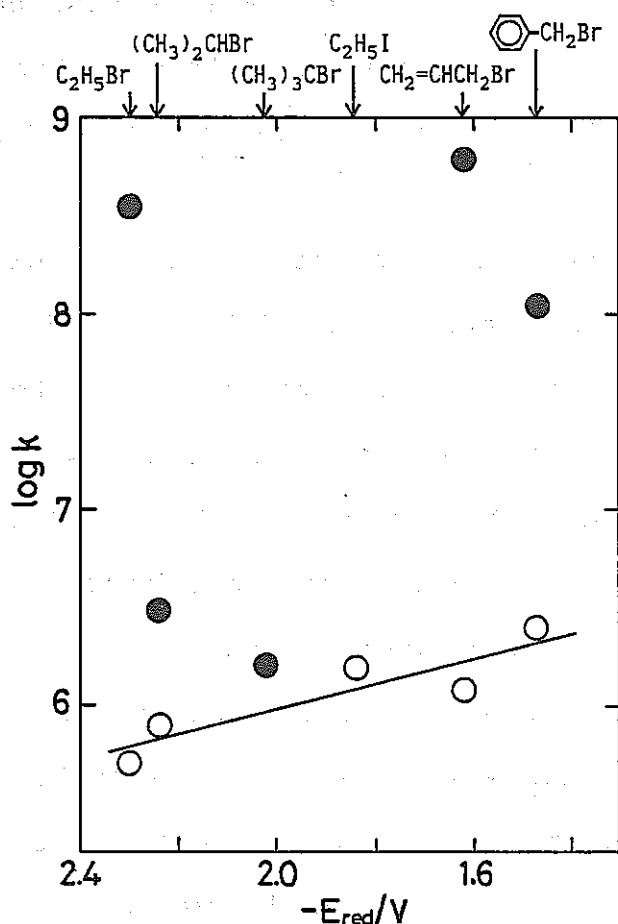


Fig. 2. The second-order rate constant for the reactions at room temperature (○) between diethyl fumarate radical anion and organic halides and (●) between fluorenone radical anion and organic halides as a function of the reduction potential of the organic halides.

generated by γ -rays in rigid MTHF matrix at low temperature.¹⁴ DEF⁻ decayed following a second-order kinetics probably due to the charge recombination. The addition of RX as the second solute enhanced the decay by the concurrent pseudo first-order reaction between DEF⁻ and RX. The analysis of the observed decay curves based on the expression (5) gave the dependence of k on E_{red} as shown in Fig. 2 (open circles).

The results in Fig. 2 indicate two distinct aspects of the rate constants of DEF⁻. Firstly, the rate constants of DEF⁻ are much less dependent on RX than those of Fl⁻ are. The bulkiness of R gives almost no effect on the substitution reaction, when R changes from ethyl to isopropyl. Secondly, they show a good correlation with E_{red} of RX, very much like for the electron transfer reaction mentioned before. When R is allyl or benzyl, the nucleophilic substitution is expected to be facilitated by the resonance effect. When the leaving group changes from Br⁻ to less basic I⁻, the substitution is expected to occur more readily. These expectations can really be seen in the present results for the reaction between DEF⁻ and RX, but in much less extent than expected for ordinary S_N2 reactions. It is strongly suggested that the reaction between DEF⁻ and RX occurs in S_{RN}1 mechanism:¹⁵ the electron transfer occurs prior to the C-C bond formation between DEF⁻ and R. The difference between Fl⁻ and DEF⁻ of the mechanism of substitution reaction may have been caused by the difference in the reaction site, O or C atom, of the substitution.

The products of the above substitution reactions are the ketyl-type free radical of fluorenone and the R-adduct radical of diethylfumarate. The optical absorption attributable to these

products could not be observed in the present pulse radiolysis study, probably because the products themselves are also short-lived, so that their concentrations do not reach at a detectable level. However, the substitution reaction is strongly suggested by the similarity of reaction mode with the elementary step in the electrochemical reactions.¹⁰

4. Dimerization of Radical Anions of Aromatic Ketones

Although the association of organic radical anions in free state are prohibited by the Coulombic repulsion between them, the association can occur in the presence of counterions to cancel the repulsion, as demonstrated by ESR studies.¹⁶ Recently, Langan and Salmon et al. reported their pulse radiolysis results that radical anions of styrenes undergo the ionic association in MTHF solution in the presence of alkali-salts.¹⁷ In the present study, we have found that the similar ionic association occurs for radical anions of aromatic ketones.

Immediately after the irradiation of MTHF solution of benzophenone with electron pulse at 182 K, a broad absorption spectrum with a maximum at 800 nm and a sharp absorption spectrum with a maximum at 550 nm were observed. These have been attributed to radical anions of benzophenone, BPh^- , and benzophenone ketyl radicals, respectively.¹² The former disappeared within 25 μs , and concomitantly the latter increased in concentration. This is interpreted as that the BPh^- transform to the ketyl radicals by reacting with the cationic entities originating from the solvent molecules.

In the presence of sodium tetraphenylborate, NaBPh_4 , as the

second solute, observed spectra became more complex as shown in Fig. 3. Immediately after the pulse, the absorption curve showed three maxima at 800, 680, and 550 nm. The absorption at 800 nm (due to free radical anions) decayed rapidly, whereas that at 680 nm decayed very slowly with concomitant growth of the absorption at about 600 nm. The absorptions at 680 and 600 nm are attributed to $\text{BPh}^- \text{-Na}^+$ ion pairs and their dimers, respectively, from their behavior similar to that studied by ESR.¹⁶ The present pulse radiolysis study gives the spectroscopic evidence of the formation of the ion pairs and their dimerization at low temperature. The addition of crown ether as the third solute, the absorption maxima of the ion pairs and their dimers were red-shifted to 710 and 650 nm, respectively, because of the weakening of the interaction between the radical anions and Na^+ ions.

For the solutions of fluorenone in MTHF, the absorption spectra due to free radical anions, radical anion- Na^+ pairs, and

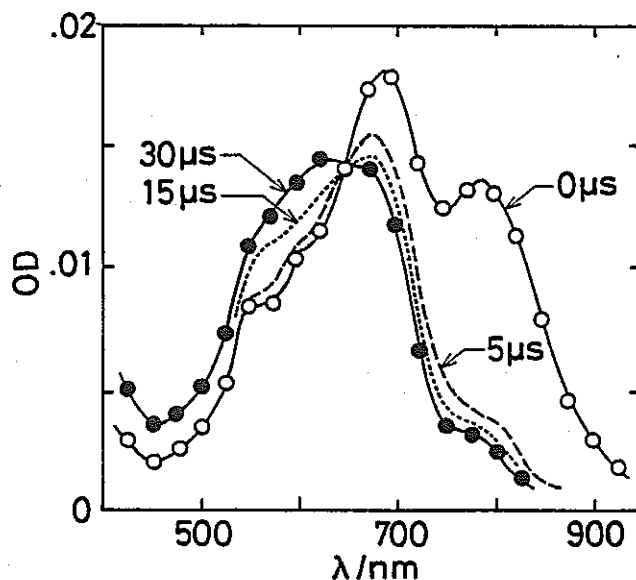


Fig. 3. Optical absorption observed from the solution of 0.3 mol/dm^3 benzophenone and $5.9 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ sodium tetraphenyl-borate in MTHF observed 0, 5, 15, and 30 μs after the 100 ns electron pulse at 182 K.

dimers were observed at 570, 530, and 450-500 nm, respectively, at 144 K. Their behaviors are the same as those for benzophenone. The 450-500 nm absorption is compared with the absorption with a maximum at 450 nm at room temperature, attributed to the dimer of fluorenone radical anions.¹⁶

5. Concluding Remarks

We have briefly described three examples of our own studies on the secondary reactions of the radiation-generated organic radical ions, electron and positive charge transfers, nucleophilic substitutions, and dimerizations, all in liquid solutions, studied by the n-sec pulse radiolysis technique. Generally speaking, the study of the formation of radical ions is of radiation-chemical interest and it needs the pulse radiolysis technique of a high time-resolution, i. e., the p-sec pulse radiolysis. The study of nature and behavior of the radical ions is of wider chemical interest. For this study, the conventional pulse radiolysis technique with n-sec to μ -sec time resolution is still very useful, because secondary reactions of the radical ions usually proceed in such a time scale. This auto-review is aimed at showing the usefulness of the n-sec pulse radiolysis technique for the application of radiation-chemical technique to other general chemistry fields. Each of the studies summarized here has been² and will be reported in detail elsewhere.

Aknowledgement---The authors like to express their thanks to Professor Masao Tokuda for his valuable discussion on the substitution reactions. The study has been carried out by the experimental assistance of Dr. Tatsuo Izumida, Mr. Nobutaka Kajimoto,

Mr. Eiji Honda, Mr. Keiichi Kotani, and Toru Wada

References

1. See for example, M. S. MATHESON and L. M. DORFMAN, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 1870; L. M. DORFMAN and M. S. MATHESON, *Prog. React. Kinet.* 3 (1965) 237.
2. M. OGASAWARA, N. KAJIMOTO, T. IZUMIDA, K. KOTANI, and H. YOSHIDA, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 1403.
3. S. ARAI, D. A. GREV, and L. M. DORFMAN, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 2572.
4. R. A. MARCUS, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 853; *Chem. Phys.*, 43 (1965) 3477.
5. S. ARAI and L. M. DORFMAN, *Adv. Chem. Ser. No. 82* (1968) 375.
6. W. H. HAMILL "Radical Ions", ed. by E. T. Kaier and L. Kevan, *Intersci. Publ.*, New York, 1968, p. 401.
7. O. BREDE, J. BOS, W. HELMSTREIT, and R. MEHNERT, *Radiat. Phys. Chem.*, 19 (1982) 1.
8. M. HATANO, N. TAMURA, and S. KAMBARA, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70 (1967) 174; "Chemistry Handbook, Fundamental II", Maruzen, Tokyo, 1984, p. 576.
9. S. WAWZONEK and A. GUNDERSEN, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 537.
10. S. SATOH, T. TAGUCHI, M. ITOH, and M. TOKUDA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52 (1979) 951; H. LUND and J. SIMONET, *Bull. Chem. Soc. Fran.*, (1973) 1843.
11. H. KIGAWA, S. TAKAMUKU, S. TOKI, N. KIMURA, S. TAKEDA, K. TSUMORI, and H. SAKURAI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981)

5167.

12. M. HOSHINO, S. ARAI, and M. IMAMURA, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 1473.
13. See for example, E. S. GOULD, "Mechanism and Structure in Organic Chemistry," Henry Holt Co. Ltd., New York, 1959.
14. T. SHIDA, S. IWATA, and M. IMAMURA, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 741.
15. N. KORNBLUM, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 14 (1975) 734.
16. N. HIROTA and A. G. WEISSMAN, *J. Phys. Chem.*, 86 (1964) 2538.
17. J. LANGAN and A. G. SALMON, *J. C. S. Faraday Trans. I*, 79 (1983) 589.

パルスラジオリシスラジオリシス による電子線レジスト材料中の 短寿命中間体の研究

Pulse Radiolysis Study on Short-Lived Reaction Intermediates in Electron-Beam Resists

吉田 宏・小笠原 正明

Hiroshi YOSHIDA and Masaaki OGASAWARA

電子線レジスト材料として重要な、ポリメタクリル酸メチルおよびそのアルキルエステル置換体のヘキサメチルホスホリクトリアミド溶液に電子線パルス照射して、生成した短寿命の反応中間体について研究した。持続時間 20ns の電子線パルス照射後に、紫外部 (<350 nm) と長波長領域 (>600 nm) に種類の異なる吸収体が観測された。前者はポリマーのアニオンラジカル、後者は溶媒和電子と同定された。溶媒和電子とポリマーの反応やポリマーアニオンの反応などを詳細に研究し、その結果にもとづいて電子線レジスト中のポリマーの分解機構について考察した。

Poly(methyl methacrylate) is widely used as a positive resist in electron beam lithography. This paper concerns with short-lived reaction intermediates produced in electron-beam irradiated hexamethylphosphoric triamide solutions containing poly(methyl methacrylate), poly(ethyl methacrylate), poly(n-butyl methacrylate), or poly(i-butyl methacrylate). Immediately after the irradiation by a 20 ns electron pulse, transient absorption spectra which have absorption bands in the UV region (<350 nm) and in the long-wavelength region (>600 nm) are observed. The former and the latter bands are assigned to anion radical of the polymer and solvated electron, respectively. Reactions between the electron and the polymer and the decay reactions of the polymer anion are investigated. On the basis of the results obtained, the reaction mechanism

in irradiated resists is discussed.

1. 緒言

半導体集積回路素子の製造には、感光性樹脂（フォトレジスト）に紫外線露光をするフォトリソグラフィが一般に用いられているが、最近では半導体の集積度を上げるために、もっと解像性の良い電子線リソグラフィが必要とされるようになった。電子線リソグラフィでは、電子線照射によってポリマー中に起きる主鎖切断ないしは架橋反応を利用して、ポジ型ないしはネガ型のパターンを作る¹⁾。このための材料（電子線レジスト）として様々なポリマーが検討されているが、中でもポリメタクリル酸メチル（PMMA）はポジ型のレジストとして優れた解像性を持ち、代表的な電子線レジストとして知られている²⁾。

PMMA の放射線照射効果は古くから比較的良く研究されていて、これ迄に次のような事が明らかにされている。（1）放射線が当たると主鎖切断が起って分子量が低下する³⁾。（2）放射線照射によって低分子量の揮発性生成物が生じる³⁾。（3）アイソタクチック PMMA のラセミ化が起こる⁴⁾。（4）主鎖切断型のラジカルを始め、側鎖のエステル基が切断して生じたメチルラジカルや、側鎖のH原子が一つはずれたラジカルなどの ESR スペクトルが観測される^{5, 6)}。このように、放射線によって PMMA の主鎖および側鎖が容易に切断される事は明らかであるが、それがどのようなプロセスを経て起こるかはわかっていない。

ポリマーに放射線が当たって先ず起こることは、（1）振動や回転などの分子運動の励起、（2）電子状態の励起、（3）分子のイオン化である。

（3）のイオン化の過程は、分子を構成する電子の一部が放射線によって分子外にはじき飛ばされて起こるものである。電子はポリマー中の適当なサイトに捕捉されて捕捉電子（ e_t^- ）となるか、PMMA分子と反応して PMMA アニオンを作るか、あるいは直ちにカチオンと中和反応を起こすと思われる。

それでは、こうして生じたポリマー中のイオン種は、PMMA の分解反応においてどのような役割を果しているのであろうか？イオンの中和反応により高励起状態が生じそれが分解する、ポリマーイオンが自己分解を起こす、またイオン-分子反応によって分解する、などの過程が可能性として考えられるが、PMMA のイオン種の研究は非常に少なく⁶⁻¹²⁾、それらがどのような構造をし

ており、どのような反応を行うかはわかっていない。

本研究では、PMMAおよびそのアルキルエステル置換体の溶液に電子線パルス照射して、生成した短寿命の反応中間体について研究した。溶媒と電子とポリマーの反応、ポリマーイオンの吸収スペクトルとその反応などについて研究し、電子線によるPMMAの分解反応におけるイオン種の役割について検討した。

2. 実験

2.1 パルスラジオリシス装置

Fig. 1 に本研究で用いられたパルスラジオリシス装置の概念図を示した。この実験では、石英セル中の試料を、加速器からの電子線パルスで照射する。電子線パルスと直角の方向からキセノン灯からの白色分析光を通して、生成した反応中間体をモニターする。分析光は厚さ約 5m の防御壁を通して単色光器に導く。特定波長における光の強度変化を光電子増倍管で電気信号に変え、デジタルストレージスコープ上に表示したのち、デジタル化したデータ

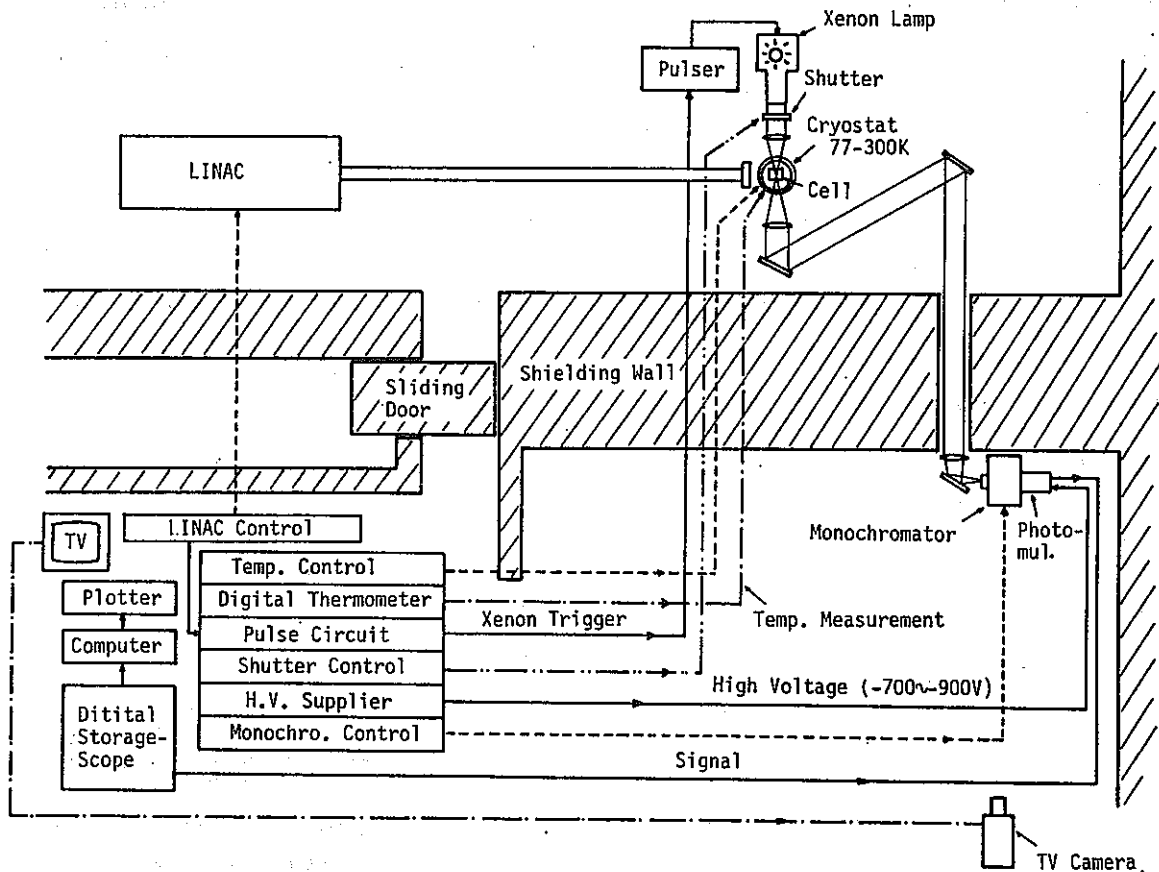


Fig. 1 Block diagram of the pulse radiolysis apparatus. Radiation source is Hokkaido University 45 MeV LINAC (Linear Electron Accelerator).

をコンピュータに送って解析する。波長を変えてこの測定をくりかえせば、電子線によって生成した反応中間体の時間分割スペクトルが得られる。

電子線源として、北大工学部の 45 MeV 電子線型加速器を用いた。この加速器の本体は、3 段の加速部と長さ約 16 m の誘導部からできている。電子線エネルギーは最大で 45 MeV 以上、電子線電流は最大で 100 mA 以上、電子線パルスの時間幅は 10 ns から 3 μ s まで可変である。キセノン灯からの光は 2 個の石英レンズを使って平行光線化している。キセノン灯はパルサー電源によってパルス化し、測定中は、100 A 以上の電流を流して定常光の 15~20 倍程度の分析光強度を得るようにしている。セルの直前には電気駆動シャッターを置き、必要な時以外は分析光が試料に当たらないようにしている。試料の温度調節が必要な場合は、試料をクライオスタット (77~300 K まで調節可能) の中に入れるが、ふだんは簡単なセルホルダーで支持して室温で測定する。単色光器として口径比 $F=4.5$ の Nikon G250 を使った。逆線分散は 3 nm/mm、分解能は 300~700 nm で ≤ 1 nm であった。波長の掃引は隣室の制御室から遠隔操作で行い、テレビカメラで単色光器の波長をモニターした。

光電子増倍管には、浜松フォトニクス社のダイノードを 5 段だけ増幅したものを用了。測定可能な波長範囲は 250~850 nm であった。光電子増倍管からの信号は、厳重にシールドした長さ約 50 メートルの同軸ケーブルで加速器制御室まで導き、50 オームのターミネータを通して岩通 TS-8123 ストレージスコープ (V-810 トレースアンプおよび H-830 タイムベースプラグインつき) に入れた。このストレージスコープは、入力信号をスキャンコンバータを使用して 2500 div/ μ s という速さで筆記し、蓄積、表示ののち A/D 変換してコンピュータに送り出す機能をもっている。周波数帯域幅は 10 Hz ~ 100 MHz、立ち上がり時間は約 3.5 ns、A/D 変換速度は 40 ps (25 GHz) 相当、分解能は縦軸 8 ビット、横軸 (時間軸) 512 word であった。コンピュータには NEC 9801 を使用した。

短寿命中間体の吸収の時間変化を測定するためには、次の 4 つのデバイスを同期させなければならない。(1) 電子線型加速器、(2) シャッター、(3) キセノン灯パルス電源、(4) ストレージスコープ。Fig. 2 にこの同期のためのパルスタイミングを示した。一番上にはパルス発生器からの時間間隔 100 ms のパルス列を示した (A)。このパルスは電子加速器のマイクロ波パルスのトリガーのもとになるもので、このパルスが発生する直前にガンパルサーのビームオンのリレーが働けば、このパルスと同時に電子線パルスが発生する。

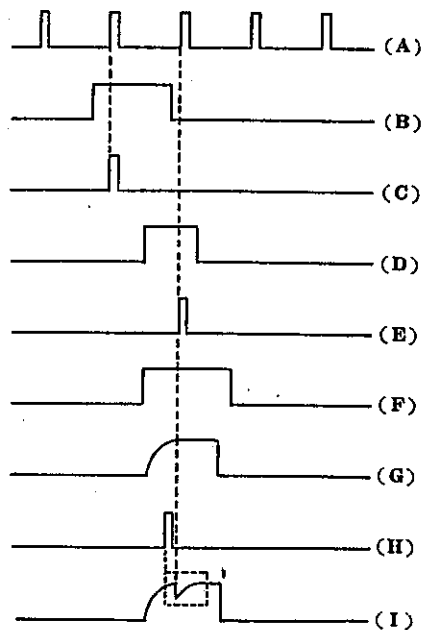


Fig. 2 Pulse timing of the pulse radiolysis apparatus. (A) : from pulse Generator; (B) : from Start Switch; (C) : Start Pulse; (D) : Beam-on Relay; (E) : Electron Beam; (F) : Shutter Control; (G) : Xenon Pulsar; (H) : Trigger for Digital Storage Oscilloscope; (I) : Display on Digital Storage Oscilloscope.

動作の順序は次の通りである。まずスタートスイッチによって、Fig.2(B)に示すような持続時間 >100 ms のパルスを作る。ロジック回路を用いて、このパルスと(A)のパルスが重なったところでスタートパルス(C)が発生するようにする。このパルスに遅延をかけて適当な時間に(D)のようにビームオンのリレーが働くようにすれば、スタートパルスから正確に 100 ms 後に電子線パルス(E)が発射される。シャッターパルスはスタートパルスを基準に遅延させて、電子線パルスが照射される 5 ms 前にシャッターが開いて 15 ms 後には閉じるように設定する(F)。同様にしてキセノン灯パルサーも電子線パルスの直前に起動するようにする(G)。キセノン灯パルスの平坦な部分は ~ 300 μ s であるが、測定はこの部分で行うようにする。ストレージスコープのトリガー(H)は、電子線パルスの 1 μ s 前に発生するから、ストレージスコープ上には、(I)の点線の枠で示した範囲のみが表示されることになる。

2. 2 試料の精製

試料の PMMA は、Science Polymer Products Sp³ 社製の標準試料を精製したものか、または放射線重合によって合成したものをを用いた。二つの試料で測定結果に違いはなかった。PMMA のメチルエステル基を他のアルキルエステル基で置換したポリマー試料は、Science Polymer Products Sp³ 社製の標準試料を精製したものである。ポリマーの精製は、まず試料をテトラヒドロフランに溶解し、メタノールで沈澱させたのちろ別し、減圧乾燥して行った。

メタクリル酸メチル (MMA) の放射線重合は次のようにして行った。東京化成社製の MMA を常法に従って精製してから、パイレックス製の試料管に入れて真空ラインを用いて脱気して封じた。これにコバルト60 のガンマ線をあてて重合させ、メタノールを加えてポリマーを沈澱させ、ろ過して乾燥したのち、前述の方法で精製した。

溶媒の HMPA (ヘキサメチルホスホリックトリアミド) は、東京化成社製の試薬に水素化カルシウムを加えて一晩放置したのち、さらに新しい水素化カルシウムを加えて減圧蒸留して精製した。精製した溶媒は 48時間以内に使用した。

パルスラジオリシス実験のための試料の調製は次のようにして行った。あらかじめスターラーの入ったリザーバーに粉碎したポリマー試料と HMPA を入れ、真空ラインを用いて脱気して封じた。スターラーを数時間まわしてポリマーを HMPA 中に溶解させた後、あらかじめリザーバーに接続していた石英セル中に溶液試料を移し、セルを冷却しながらバーナーで封じ切った。

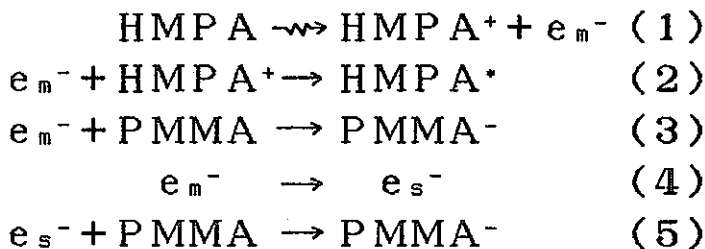
3. 結果と考察

3. 1 HMPA中の反応中間体の吸収スペクトル

Fig. 3に、PMMA またはそのメチルエステル基を置換したポリマーの HMPA 溶液に、持続時間20 ns の電子線パルス照射して得られた吸収スペクトルを示した。パルス照射直後には、どの試料でも紫外部の 300~350 nm と赤外部の >600 nm に強い吸収が観測された。パルス照射から 200 ns 後には、赤外部の吸収は消滅したが、紫外部の吸収はむしろ増加した。パルス照射から 2 μ s 後のスペクトルには、320nm 付近に短波長側に向かって鋭く立ち上がる吸収と、400 nm から 600 nm にかけて非常に幅の広い吸収帯ないしは吸収のすそが見られた。この 400~600 nm のスペクトルの形は、アルキルエステル基の種類に依存した。PMMA の場合にははっきりしたピークが見られず、長波長側に向かってなだらかに減少した。ところがエチルエステル基で置換したポリマー (PEMA) では、440 nm 付近にはっきりしたピークが見られた。ノルマルブチルエステル基で置換したポリマー (PNBMA) では 440 nm 付近に高まりのある幅の広い吸収が、イソブチルエステル基で置換したポリマー (PIBMA) では、480nm 付近から長波長側に向かって急激に減少するショルダールが見られた。320~600 nm におけるスペクトル変化は複雑である。ポリマーの種類にもよるが、もっとも短波長側の320 nm 付近では、吸収はパルス照

射直後に急速に立ち上がった。この立ち上りは、のちにも触れるように赤外部の減衰と連動している。この部分が立ち上がったあとで、スペクトルは全体としてゆっくり減衰しはしめた。この減り方は均一ではなく、とくに 400 nm 付近の吸収の減衰が速かった。

以上のスペクトル変化は次の反応式で説明される。たとえば PMMA の場合、溶媒分子のイオン化によって生じた電子は、PMMA と反応してポリマーのアニオンラジカルを作る。



ここで e_m^- は HMPA 分子によって溶媒和される前の自由に動ける電子 (mobile electron) を示し、 e_s^- は溶媒和された電子 (solvated electron) を示す。パルス照射直後に 600nm より長波長側に観測される吸収は、HMPA 中の e_s^- と同定される。同様の吸収は溶質を含まない純粹の HMPA でも観測されており、すでに e_s^- によるものと同定されている¹³⁾。一方、 e_s^- の減衰にともなって増加する紫外部の吸収は、400~600nm の吸収帯も含めて、次のような理由からポリマーのアニオンラジカルと同定される。(1) これらの吸収は e_s^- の減衰と連動して立ち上がる。すなわち e_s^- との反応で生じる。(2) 電子捕捉剤として働

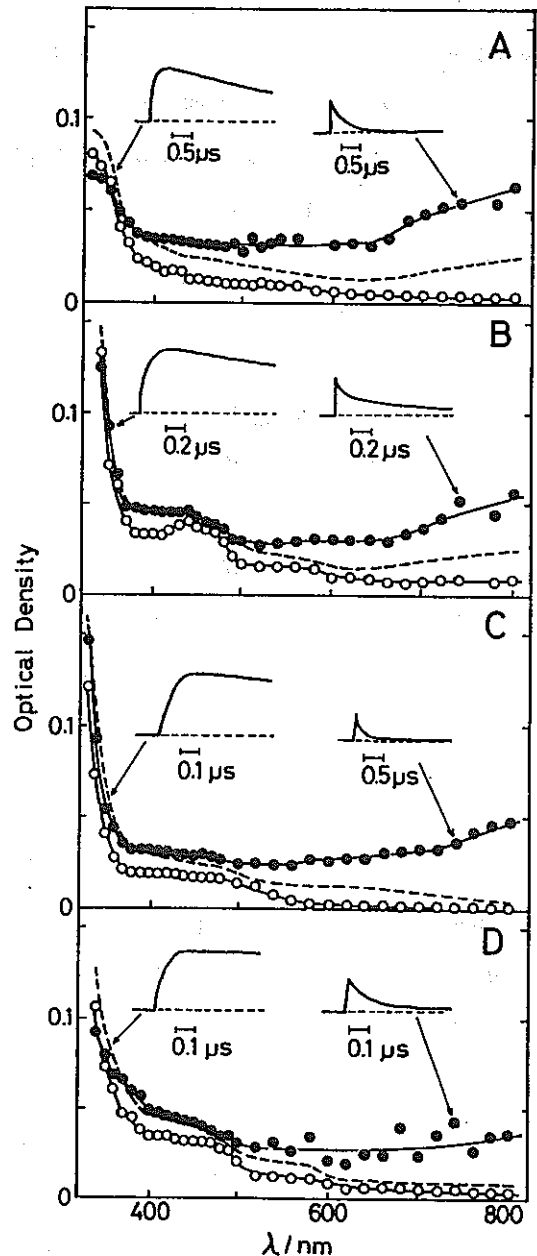


Fig. 3 Transient absorption spectra observed in pulse radiolysis of hexamethylphosphoric triamide solutions containing (A) poly-(methyl methacrylate), (B) poly-(ethyl methacrylate), (C) poly-(*n*-butyl methacrylate), and (D) poly-(*i*-butyl methacrylate). Polymer concentration is 0.2 mol% (in monomer unit) for all cases. —●— 60 ns, 200 ns, —○— 2 μs after the irradiation by 20 ns pulse. The inserts show time profiles of the optical density observed at respective wavelengths.

くことが知られている四塩化炭素を添加した試料では観測されない。(3) 2-メチルテトラヒドロフランに PMMA を溶かして 77 K でガンマ線照射し、赤外光でブリーチしたところ同様のスペクトルが得られた。¹¹⁾ MTHF マトリクス中では、 e_s^- や溶質のアニオンラジカルが生成することが良く知られている。また e_s^- を赤外光で光励起すると、溶質と反応してアニオンラジカルを作ることにも知られている¹⁴⁾。(4) HMPA はアニオン生成にもっとも適した溶媒であることが知られている¹³⁾。ただし、パルス照射 200 ns 後の吸収スペクトルがすべてポリマーアニオンによるかどうかという点には問題がある。このことについてはのちに考察する。ポリマーアニオンの構造は、一電子がカルボニル基に付加してできたケチル型と推定される。なぜなら、MTHF マトリクスやエタノールマトリクスを用いた方法によって、カルボニル基を有する多くの分子のアニオンラジカルが、この実験で得られたアニオンのスペクトルと良く似たスペクトルを示すことがわかっているからである。たとえばアセトンのアニオンラジカルは <300 nm と 465 nm に¹⁵⁾、アセトフェノンのアニオンラジカルは <370 nm と 440 nm に¹⁵⁾、MMA 単量体のアニオンは 450 nm に吸収帯をもつ⁸⁾。

3.2 反応の動力学

赤外部の e_s^- の吸収は一次反応で減衰し、反応速度はポリマー濃度とともに増加した。この反応を e_s^- とポリマーの擬一次反応とみなして反応動力学の解析を行った。この条件では反応が速すぎて ($\tau_{1/2} < 200$ ns)、速度定数を定量的に求めることはできなかったが、PMMA, PEMA および PNBNA では $10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ のオーダー (ポリマー濃度をモノマー濃度に換算して) の値、また PIBMA ではそれよりもやや小さい値が得られた。

600 nm より短波長側での吸収の減衰は長波長側に比べて遅く、400 nm より波長の短いところではパルス照射直後に鋭い立上りが見られるようになった。立上りが完了した時点での吸光度を V とおき、パルス照射から t 時間後の吸光度を V_t とおいて、 $V - V_t$ を一次プロットすれば、 e_s^- の一次減衰の速度と比較することができる。それによると、320 nm における立上りの速度は、740 nm における減衰の速度のよりも 5~6 倍速いことがわかった。

320~600 nm における吸光度の時間変化は、第一次近似としては e_s^- の吸収とポリマーアニオンの吸収の重なりで説明できる。測定波長が短くなるに

*1 同様の結果がすでに Torikai らによって報告されている。⁹⁾

つれて e_s^- の吸収の寄与が減少し、ポリマーアニオンの吸収の寄与が増加する。 e_s^- の減衰が見かけ上遅くなるのは、ポリマーアニオンの吸収の立上りが重なってくるからである。一方、ポリマーアニオンの立上りは e_s^- の速い減衰が重なっていると見かけ上小さくなるが、 e_s^- の吸収の寄与が低下するにつれて本来の立上がり曲線に近くなる。測定した範囲ではもっとも大きな立上がり曲線が、もっとも短波長側の 320 nm で得られたのはこのためであろう。 e_s^- の減衰に比べて立上がり速度が速いのは、他の吸収が重なっているためであろう。この効果を差し引けば、おそらくアニオンの立上りの速さと e_s^- の減衰の速さは一致すると思われる。

400 nm より短波長側では、ポリマーアニオンと e_s^- 以外の吸収の存在が無視できない。ポリマーを含まない HMPA をパルス照射すると、400 nm より短波長側では e_s^- より寿命の長い吸収が観測されるようになるからである。また Fig. 3 のスペクトルの 400 nm 付近のやや異常な減衰挙動は、この付近に e_s^- より寿命が長いがポリマーアニオンよりは寿命が短い吸収が存在していることを示している。この吸収はまだ同定されてはいないが、HMPA のカチオンまたはラジカルによるものであろう。

測定時間を長くすれば、 e_s^- の吸収の減衰やポリマーアニオンの吸収の立上がりなどは、時間的に圧縮され測定にかからなくなる。Fig. 4とFig. 5に、このようにして得られてた 440 nm と 350 nm の長寿命吸収の減衰の一次、二次プロットを示した。440 nm での減衰は単一の二次反応として解析できる。

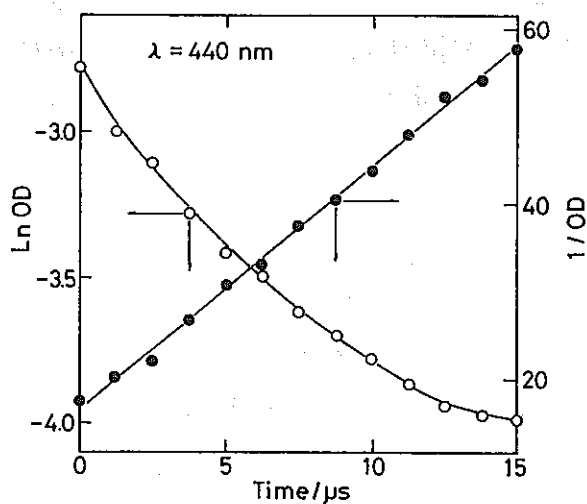


Fig. 4 First- and second-order plots of the decay curve observed at 440 nm in electron-pulse irradiated hexamethylphosphoric triamide containing 0.13 mol% (in monomer unit) poly-(methyl methacrylate).

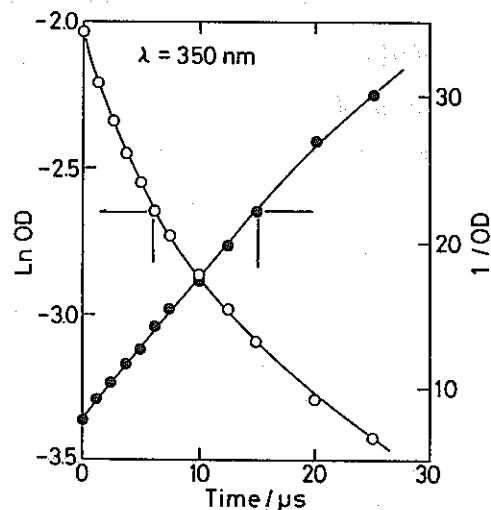


Fig. 5 First- and second-order plots of the decay curve observed at 350 nm in electron-pulse irradiated hexamethylphosphoric triamide containing 0.13 mol% (in monomer unit) poly-(methyl methacrylate).

このことは、ポリマーアニオンが主としてイオン再結合反応で消滅していることを示している。



しかし 350 nm では減衰曲線は一次反応形式にも二次反応形式にも従わず、この波長ではポリマーアニオン以外の寿命の長い吸収が重なっていることがわかる。

3.3 溶液中の反応についての考察

PMMA 溶液のパルスラジオリシス実験で得られたもっとも重要な結論は、電子線照射によって生成した電子は PMMA と効率よく反応して PMMA のアニオンラジカルを与えるといることである。Shade らの研究によると、HMPA 中で e_s^- はアントラセンと $(3 \pm 1) \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ の速度で反応する¹³⁾。アントラセンの還元電位は十分低いから、この速度定数が HMPA 中の e_s^- の拡散律速反応の速度定数と考えられる。本実験では、PMMA を溶質とした場合にはこの値よりも 1 桁低い値が得られた。しかしポリマー溶液の場合は、電子を捕捉するサイトが溶液中に均一に分散しているわけではないから、モノマー単位に換算した速度定数は低めに計算されているはずである。したがって、 e_s^- は PMMA と拡散速度に近い速さで反応していると考えてさしつかえない。

溶液中における e_s^- と PMMA の反応の様子は次のようなものであろう。PMMA は溶液中では糸屑状にまらまっている。溶液中に生成した電子は溶媒和されたあと拡散によってポリマーに接近する。糸屑状のポリマーの表面は PMMA の官能基によっておおわれており、 e_s^- はその一つと反応してケチル型のアニオンラジカルを与える。その場合、エステル結合をへだてて隣側にあるアルキル基は、カルボニル基と e_s^- の反応にどのような影響を及ぼすであろうか？ただちに考えられることは、アルキル基の立体的な障害によってカルボニル基への電子付着がさまたげられるということである。かさ高いイソブチルエステル基で置換したポリマーではやや小さい速度定数が得られたのはこのためと思われるが、その違いは小さく、はっきりした結論を得るためにはさらに検討が必要である。

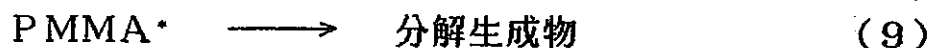
e_s^- との反応で生成したポリマーアニオンは二次反応で消滅する。前節でふれたように、反応の相手は溶媒中に生成したカチオンであろう。HMPA を放射線照射して生じるカチオンがどのようなものであるかは今でも謎であるが、

このことは研究の目的にとっては重要ではない。カチオンはいずれにせよ溶媒中を拡散してポリマーアニオンに接近する。ポリマーアニオンは溶媒のカチオンと衝突するまでの間に、自分自身で分解もしなければポリマーの他の部分とも反応しないと考えられる。なぜなら、そのような過程が実際に存在するなら、ポリマーアニオンの減衰に一次の成分が混ざってくるはずだからである。ポリマーアニオン固体中でも同様にふるまうと想像される。

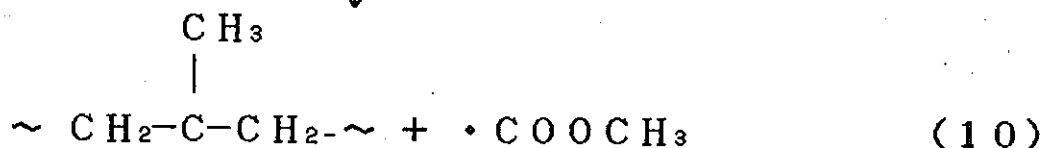
3.4 固体 PMMA 中の反応についての考察

溶液中の PMMA のイオン種のふるまいから、固相中でのイオン反応を推察することが可能である。PMMA の放射線分解のメカニズムについてはさまざまな説があるが、イオン過程をへるものとしては次のようなものがあげられる。

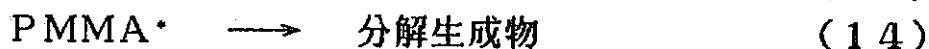
(1) e^- とポリマーカチオンの正負イオン再結合反応で生じた高励起状態から分解するという説⁴⁾。



(2) ポリマーカチオンが自己分解を起こすという説³⁾。



(3) ポリマーアニオンとポリマーカチオンがイオン再結合を起こして生成した高励起状態から分解するという説¹⁰⁾。



溶液で得られた結果から類推すると、PMMA は固相でも e^- と効率良く反応してポリマーアニオンとなるだろう。 e^- とポリマーの反応を考えず、 $PMMA^+$ との反応だけを考えている説(1)は、したがって現実的とは言えない。しかしこのことは、 e^- とカチオンの geminate 再結合によって高励起状態が生成するという可能性をも否定するものではない。説(2)については、この過程のほかに、 e^- は PMMA と反応して安定化するという反応をつけ加えればこの実験の結果と矛盾しない。ただしポリマーカチオンの分解反応についてはもっと実証的な研究が必要である。説(3)では、どのようにしてポリマーカチオンとポリマーアニオンが反応するかが問題である。カルボニル基に局在化した構造から考えて、アニオン側が移動することは考えにくい。一方、PMMA 固体中ではカチオンホールは移動するといわれている。Torikai らは溶質を含む PMMA フィルムをガンマ線照射すると溶質カチオンが生成すると報告しているが⁸⁾、これはカチオンが移動する良い証拠である。Kira と Imamura も最近パルスラジオリシスで同様の結論を得ている¹⁶⁾。したがって説(3)が正しいとすれば、カチオンの方がポリマー中を移動してアニオンと反応するのだろう。

最後に、最近 PMMA 固体をパルス照射して観測された過渡的吸収スペクトルの帰属について言及したい。田畑らはフィルム状の PMMA のパルスラジオリシスを行い、数十 μs の寿命をもち 440 nm にピークをもつ吸収と、 $\tau_{1/2} = (190 \pm 30) ns$ で 720 nm にピークをもつ吸収を見いだした⁶⁾。ESR の結果などから前者はポリマーカチオン、後者はポリマーアニオンと同定される。440 nm にピークをもつものとされている吸収のスペクトルの形は、田畑らの論文⁶⁾ の図1のパルス照射後 1 μs と 60 μs のスペクトルの差をとればわかる。この差スペクトルは400 nm から 300 nm にかけて短波長側に鋭く立ち上がっており、440 nm のピークは実際にはこの吸収帯のショルダーになっている。また 500 nm から 700 nm にかけて長いすそを引いている。これらの特徴は、本実験で観測された PMMA のアニオンラジカルの吸収スペクトルの特徴と同一である。したがって、この吸収はポリマーアニオンによるものと同定されるべきである。

田畑らが 440 nm の吸収をアニオンと同定した理由の一つは、720 nm の短寿命の吸収の方をアニオンと同定してしまったことにある。しかし 720 nm にピークをもつ吸収は、HMPA 溶液でも MTHF マトリクス中でも観測されなかった。この吸収はしたがって分子性のアニオンとは考えられない。ピーク的位置やスペクトルの形からみて、一つの可能性として固体 PMMA 中に捕捉さ

れた e_t^- であると考えられる。ポリマー中に電子が捕捉されることは ESR の研究などで知られているが、光吸収スペクトルを観測した例はない。この吸収について今後の研究が期待される。

引用文献

- 1) W. Schnabel, H. Sotobayashi, *Prog. Polym. Sci.*, 9, 297 (1983).
- 2) 助川 健、放射線化学、No. 27, 20 (1979).
- 3) C. David, D. Fuld, G. Geuskens, *Makromolekulare Chem.*, 139, 269 (1970).
- 4) G. Geuskens, D. Fuld, C. David, *Makromolekulare Chem.*, 160, 347 (1972).
- 5) S. Schlick, L. Kevan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 319 (1982).
- 6) M. Tabata, G. Nilsson, A. Lund, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 21, 3257 (1983).
- 7) A. Torikai, T. Asai, T. Suzuki, Z. Kuri, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 13, 797 (1975).
- 8) A. Torikai, H. Kato, Z. Kuri, *J. Polym. Chem. Polym. Chem. Ed.*, 14, 1065 (1976).
- 9) A. Torikai, R. Kato, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 16, 1487 (1978).
- 10) A. Torikai, S. Okamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 16, 2689 (1978).
- 11) A. Torikai, H. Mishima, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 19, 2297 (1981).
- 12) S. K. Ho, S. Siegel, *J. Chem. Phys.*, 50, 1142 (1969).
- 13) E. A. Shade, L. M. Dorfman, G. J. Flynn, D. C. Walker, *Can. J. Chem.*, 51, 3905 (1973).
- 14) W. H. Hamill, "Radical Ions", p. 321 (1968), John Wiley & Sons, New York,
- 15) T. Shida, W. H. Hamill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 3683 (1966).
- 16) A. Kira, M. Imamura, *J. Phys. Chem.*, 88, 1865 (1984).