

2.5 石油化学における放射線化学

1. まえがき

放射線を用いての化学反応は、昨今、にわかにはじまつたのではなく、すでに前世紀末における Röntgen, Bequerel, Curie らにはじまる。1900年頃、すでに Curie らは、ウラニウム、ラジウム塩水溶液での水分解による水素、酸素の発生を認めている。その後、Lind らによつて、多数の気体化学反応の研究が行なわれてきた。

第2次世界大戦後、原子力の平和利用の一環として、放射線化学は急激に発展した。即ち、原子力の発明により、これが原子力発電に利用され、エネルギー源として重要になつてくるにつれて、炉内で生成される放射性同位元素の利用の点からも、放射線化学の研究はますますさかんになつた。かくして、 ^{60}Co の如き強力な人工放射性同位元素が利用出来ることになり、粒子の加速装置の発展とあいまつて、放射線化学のめざましい発展がみられた。

以下、本稿においては、種々の放射線化学反応のうち現在ならびに、将来において石油化学工業、(有機合成化学、高分子化学工業)に应用可能、あるいは、有望と思われる反応をとりあげて紹介する¹⁾。

放射線化学反応のうち、合成に应用可能なものとしては、放射線源のコストの問題はもちろん、G値の大きい反応であることが必要である。G値とは、反応系に吸収された放射線エネルギー 100 eV あたり、生成あるいは消失した分子の数のことである。この意味において、酸

化反応、ハロゲン化反応、放射線重合、高分子に対する架橋、グラフト等が有望な反応であると思われる。しかしこれらも、競争する方法がある場合には、特徴のある製品がえられる等の利点があるか、安価な照射コストであることが必要である。しかし、照射コストについては将来は必ずや安価になるであろう。

2. 低分子有機合成反応

放射線による合成反応はG値の小さい非連鎖反応と、G値の大きい連鎖反応にわけられる。応用的意味のある連鎖反応の例としては、炭化水素の塩素化、スルフォ塩素化、ビニールモノマーの重合反応等があり、G値も、 $10^3 \sim 10^5$ に達する。その生成物、反応機構等は、大体において、普通の光化学反応と類似である。また、一般にG値のあまり大きくない酸化反応も、温度、圧力の上昇、触媒の添加等により、著しくG値を増加させることが可能となり、また有用な生成物がえられるので、工業的応用の可能性が生まれてきつつある。

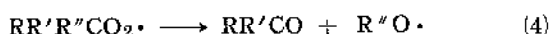
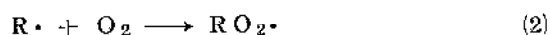
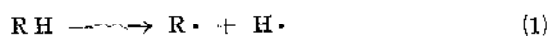
2-1 酸化反応

酸素存在下での放射線酸化は、比較的反応性の乏しい炭化水素からでも有用な酸化生成物が作れるので、合成的にも有利である。この方面の研究は、現在まであまり行なわれてなく、今後、発展の余地が多分に残されている分野である。

放射線による酸化反応は、他の酸化反応と同じく、パ

ーオキサイドをへておこるものと考えられる。生成物はカルボニル化合物、アルコール、パーオキサイド、酸である。

酸化反応の反応機構は次の如く考えられている。



R, R', R'' は有機の基, または, 水素である。

次に代表的な例についてのべる。

2-1-1 シクロヘキサンの放射線酸化

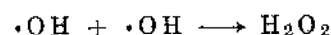
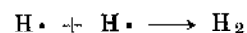
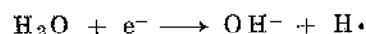
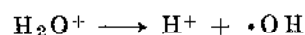
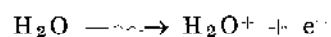
酸素の存在下, 放射線酸化の場合, 酸化生成物としては, シクロヘキサノン ($G=3.5$) とシクロヘキサノール ($G=3.7$) が非連鎖的に得られるのみである²⁾ が, 温度を高めて, これを 100°C で行なうと, ハイドロパーオキサイドを経由する連鎖反応がおこり G 値が数百に達することが見出されている³⁾。

これは合成化学的に興味ある反応である。

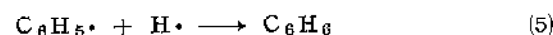
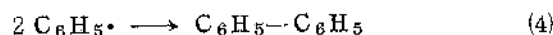
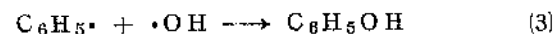
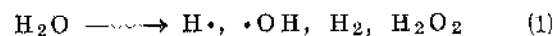
2-1-2 ベンゼンよりフェノールの合成

酸素なしで, ベンゼン水溶液に放射線を照射すると, フェノール, ジフェニルが生ずる⁴⁾。

反応機構は次の如くである。



上の如く H_2O から生成した $\cdot OH$ によつて, おこる。



$G(C_6H_5OH)=0.34$, $G(C_6H_5-C_6H_5)=0.55$ である⁵⁾。

一方, 酸素が存在する場合には, フェノールの収量は数倍となり, ジフェニルは生成しなくなる⁶⁾。温度が上昇すると, フェノールの収量は増加し, 200°C では, G 値は 20, さらに温度, 圧力, 添加金属の選択によつてフェノールの G 値は 10^3 にも達することが報告されている¹⁾。これも合成化学的に面白い反応である。

その他, アルコールの水溶液を酸素存在下で照射する反応, エチレン, アセチレン水溶液の酸素存在下での照射反応等も興味ある反応と思われる。⁷⁾

かように, 酸化反応自身の G 値は低いけれども, 有用な化合物が得られる点, ならびに, 温度の上昇によつて連鎖反応を誘起させる点, などより有利である。

2-2 諸合成反応

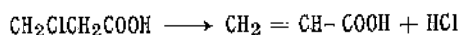
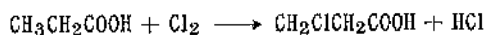
このうち, 典型的な連鎖反応である塩素化反応, SO_2 との反応, オレフィンに対する附加反応等が合成化学的に興味ある問題であると思われる。

2-2-1 ハロゲン化反応^{8, 9, 10)}

γ -線の反応のうちで, 連鎖反応として最もよく研究されているものに塩素化の反応がある。ベンゼンから, B. H. C. の合成は, 現在光化学的塩素化によつて生産されているが, この反応はもちろん γ 線でもおこる。 γ 線照射下では, あまり反応が激しすぎるので, 普通四塩化炭素溶媒中で行なわれ, その G 値は 85,000 にも及んでいる。このうち, 殺虫剤として有効な γ 異性体の割合は, 光化学反応と同じく, 12~13% である。Robert らは, 低温で照射することにより, γ 異性体の含有量を増加させることをのべている。(-72°C , 20%ベンゼン, クロロホルム, γ 体含有量 18.1%)。

トルエンの γ 線塩素化の生成物はヘキサクロメチルシクロヘキサノールで, G 値も 14,000~19,000 で非常に大きい, 付加生成物のほか, いくらか側鎖置換物もえられる。

その他, γ 線によるプロピオン酸の塩素化生成物からのアクリル酸の合成の研究も行なわれている。

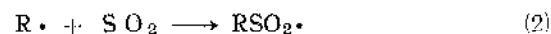
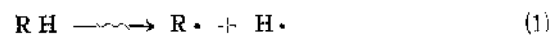


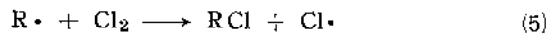
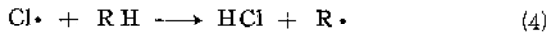
その他, ハロゲン化反応については多くの研究がなされているが, 現在工業化されているものはない。Rosen らは光化学反応と放射線の場合のコスト計算を行なっており, 放射線照射の方がコスト高であつて, 現在工業化しえないといつている。しかし, 反応が放射線でのみ容易におこる場合とか, 光化学反応の場合とはちがつた有用な生成物がえられる場合等は, 照射コストが高くても工業化されるであろう。

岡村らは放射線によるポリマーの塩素化は工業的に可能性のある問題だとしており, 種々の問題が今後なお残されている。

2-2-2 SO_2 との反応^{11, 12, 13)}

炭化水素に SO_2 を通しながら放射線をあてる場合には, 多種の生成物がえられ, G 値もあまり大きくないが, 飽和炭化水素に SO_2 と Cl_2 を通しながら, γ 線を照射させると G 値は $10^5 \sim 10^7$ であり, 有機スルフォ塩化物が合成される。その反応機構は次の如くである。

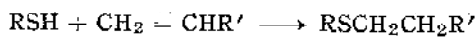




この反応は今迄知られている放射線化学反応(液相)でG値が最高のものであり、工業化にも応用の可能性がある。また、炭化水素に SO_2 と酸素の混合物を通してスルホン酸を作る反応もG値が3,000~6,000に達する。これらの反応は、紫外線やパーオキサイドでもおこるが、反応速度はおそい。これも合成的に興味ある反応である。

2-2-3 オレフィンに対する付加反応

オレフィンに対するメルカプタンの付加は γ 線により定量的に進行する¹⁴⁾。



この反応は非対称スルフィドの合成法、あるいは石油中のメルカプタン除去法としても利用の可能性がある¹⁵⁾。

2-3 放射線重合反応

放射線重合反応で、最近問題になつている点は、イオン重合、固相重合、気相重合などである。放射線重合が将来工業化される可能性があるのは次のような場合であろう。

- (1) 高温高压下でないと重合しないもの、
- (2) 熱分解しやすいもの
- (3) 結晶性良好なポリマーの生成
- (4) 触媒の如き微量の不純物が混入しても困るもの

常温付近における放射線重合反応は、重合速度が放射線量の平方根に比例すること、活性化エネルギーが光重合の時とほぼ同じであること、重合防止剤の効果、共重合組成などより、ラジカル重合であるとみなされる。

最近になつて、低温での放射線重合が、イオン重合であることが示されてきた。

Davidson¹⁶⁾らは、イソブテンを -80°C で放射線重合を行ない、この反応は 0°C ではおこらないこと、また、見かけ上、負の活性化エネルギーを持つこと、重合速度が線量率の1次に比例すること、このポリマーは酸触媒重合でえられるポリマーと同様な構造を持つことなどから、カチオン重合であろうとのべた。この重合は光化学的にはおこらないこともイオン重合の証拠である。

この他、祖父江¹⁷⁾らは、アクリロニトリルの低温放射線重合を行ない、イオン重合を推論している。また、Anderson¹⁸⁾らもブタジエンの低温放射線重合がイオン重合なることをのべている。一般に重合反応で反応温度を下げると、活性化エネルギーの大きい分枝反応がおこされ、ついで、頭々、尾々結合もえり、さらに低温

では、アイソタクティック、シンジオタクティック構造等、立体特異性のポリマーがえられる。低温で規則性を持つたポリマーのかなりの量を1度に重合させる方法として、低温放射線重合は将来工業的応用が有望であろう。

最近、岡村¹⁹⁾らは、低温でホルムアルデヒドの放射線重合を行ない、注目されている。Dupont社では、ホルムアルデヒドのポリマーであるポリオキシメチレンを、結晶性良好で、硬度の高い金属代用の熱可塑性樹脂と称して、アニオン重合で作つていようである。放射線重合がイオン重合の可能性がえられたため、放射線によるホルムアルデヒドの重合の可能性が生じてきた。放射線重合のくわしい結果はまだわかつていないが、生長中のイオンの末端構造、生長速度も触媒重合の時とことなり、放射線重合の方が、移動反応がおこりにくいためか、触媒重合より高重合度のポリマーが容易に生成しているようである。そして、放射線低温重合反応はカチオン重合としての特徴があるようである。

1例を示すと、0.1%程度に脱水した無水ホルムアルデヒドを -78°C 、 ^{60}Co で照射すると、高収量でポリオキシメチレンがえられ、融点 180°C 、X線回折の結果高い結晶性を示している。また、Dupont社のポリマーに対して非常に高い重合度を持つことが示している。

3. 高分子化合物に対する放射線の作用

高分子物質に対する放射線の作用は、原子が使用の高分子物質の耐放射線性、および、ポリエチレンの架橋による改質よりはじまり、今日では多種類のポリマーについて基礎的ならびに应用的観点から数多の研究がなされている。

Charlesby²⁰⁾、Lawton²¹⁾らは、多くのポリマーについて研究し、ポリマーを架橋型ポリマーと主鎖分裂型(分解型)ポリマーに大別している。架橋型ポリマーとしては、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリエステル、ナイロン、ポリエチレン、ゴム(天然ゴムおよび合成ゴム)、ポリジメチルシロキサン、分解型としてはポリメタアクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、テフロン、セルロース、ポリイソブテンなどであることをのべている。架橋型ポリマーでは照射により硬度、耐熱性、耐溶媒性などの向上が期待され、分解型では重合度低下、機械的性質の劣化がみとめられる。しかしこれらは大まかな分類にすぎず、架橋と平行して幾分か分解もおこること、また、照射条件によつて、分解型のもので架橋し、架橋型のもので分解することが知られている。また、これは照射後の処理によつても変化するので照射時の条件、照射後の処理も

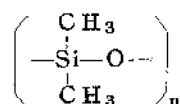
重要になつてきている。

3-1 架 橋

3-1-1 ポリエチレン

ポリエチレンの放射線による架橋については、照射によつて品質の向上が期待されるので、古くから研究されており、現在では工業化されている。アメリカ GE 社は、放射ポリエチレンを Irrathene の名で種々のものが市販されている。Charlesby²²⁾は 5~90 Mr 照射したものが応用上利用価値があるとのべている。未照射のものは、80 °C あたりに軟化し、115 °C でとけるが、5 Mr 以上照射すると、高温ではゴム状弾性体となる。90 Mr をこすと、黒味をおびたガラス状物質となつてしまう。照射時の酸素の影響も工業化に対して重要な因子であると思われる²³⁾。えられるポリマーの性質も、酸素中よりも真空中の方がすぐれており、一般に架橋型ポリマーでは酸素の存在は主鎖の切断を促進するといわれている。最近、ジ・クミルパーオキサイドで架橋する化学的方法が発表された²⁴⁾。放射線による架橋もかかる化学的架橋方法との競争の立場にあり、いずれがコスト安であるかに支配されるであろう。それに対する原価計算もなされており、照射コストの引下げが必要ながいわれている。

3-1-2 シリコン樹脂²¹⁾



この架橋は B. P. O. 等により化学的に行なわれているが、電子線で行なうと、容易に、かつ良好なものがえられるので、放射線利用の面で最も近い将来工業化が有望なものである。電子線照射によつて、抗張力、伸張度良好になつている。

3-1-3 ゴ ム^{25, 26)}

天然ゴムも合成ゴムも架橋型に属し、加硫剤なしで放射線照射によつて架橋しうるので種々研究されているが、コスト高のため、照射物の特性がすぐれてなければ実用化は困なんだろうといわれている。一般に天然ゴムは、硫黄加硫におとるが、SBR では、これに必敵する良好な結果を示している。

一方ゴムは、ゴム材料の放射線損傷の面からも研究されており、高スチレン SBR のハイカー 2001 が耐放射線ゴムとしてすぐれていることが見出された。

3-1-4 織 維

照射の結果、天然繊維はすべての点で繊維としての性質の劣化を示す。一方、ナイロン、アクリル系、ポリエステル系合成繊維は比較的放射線に安定で、照射により性質の向上が期待される。岡村、桜田²⁷⁾らはナイロンの架橋について報告している。その他、照射による改質

については次のグラフト重合でのべる。

3-1-5 そ の 他

低軟化点のポリマーは架橋によつて軟化点を高めうるので種々のビニルポリマーに対して研究されている。

ポリ塩化ビニルは古くは分解型とされたが、現在では条件により架橋することが認められている。

篠原、雨宮²⁸⁾らや松木²⁹⁾らはポリビニルアルコールの架橋について報告している。

3-2 グラフト重合

近い将来、最も工業化の有望な分野の1つは放射線グラフト重合であろう。実際に放射線を用いて研究された事例は数十以上にもおよび、有用なものが相次いで見出されている。^{30, 31, 32)}

3-2-1 テフロンに対するビニル化合物のグラフト重合³³⁾

接着性、染色性を持たない耐熱、耐溶媒性樹脂であるテフロンに種々のモノマーをグラフトさせて粘着性、染色性を与えることが米国で計画され、すでに小規模工業化がなされている。スチレンモノマー中でテフロン・フィルムを表面照射すると、表面グラフトがおこり、粘着性が急増すると共に、耐放射線性の弱いテフロン照射による強度低下が、表面グラフトのため補なわれる。

3-2-2 ポリエチレンに対するグラフト重合

ポリエチレンにスチレンをグラフトして後、これをスルホン化して、湿潤状態で、機械的強度のすぐれた陽イオン交換膜が作られている。これはアメリカで工業化の段階に入っている³³⁾。

その他、ポリエチレンを幹としたグラフト共重合については、種々のモノマーについてなされており、ポリエチレンの改質が認められている。そのうちビニルカルバゾールグラフトの場合は、ポリエチレンの低軟化点、電気絶縁性が向上し、ポリビニルカルバゾール自身のもろさがなくなるといふように両者の長所を兼ねた良質、低損失の誘電体がえられている³³⁾。

3-2-3 シリコンゴムのグラフト³³⁾

ポリジメチルシロキサンをアクリロニトリルでグラフトさせると耐油性を向上させることが見出されている。

3-2-4 繊維の染色性等の改善

合成繊維の染色性を改善するために放射線を用いる例は割合実験例が少なく、この2、3年間に主に我国において研究されてきた。

大西³⁴⁾は放射線の繊維に対する照射では、特にグラフト重合が工業的に非常に興味があり、染色性、吸湿性、および帯電性などの改善が可能であることをのべている。

現在種々の合成繊維が市場にあらわれており、将来も続々新しいものがあらわれてくるであろうが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル繊維等は非常に染色が困らぬである。また、アクリロニトリル系繊維も、アクリロニトリルのみによつて出来た繊維は、染色困難であるため、染料分子を吸着しやすい原子団をもつたモノマーを共重合させている。放射線を用いたグラフト重合では、この目的が達成されるのみならず、この場合、主鎖は殆んど変化せず、枝の部分だけに染料吸着性原子団をつけうるので、一たん繊維の形にしたものの上に共重合させることが出来て有利である。

大西^{34,35)}らは、アクリル繊維、ポリエチレン、テリレン等の繊維にまず酢酸ビニルをグラフトさせ、加水分解して染色性を改良している。篠原³⁶⁾らは、ポリエチレンにビニルピリジングラフトさせ、住友³⁷⁾らは、ポリアクリロニトリル繊維にアクリル酸エチルをグラフトさせている。また、松本³⁵⁾らはビニロンにビニルピリジンを、岡村³⁸⁾らは、ナイロンにアクリルアミドをグラフトさせて吸水性、染色性の改良を研究している。

放射線グラフト重合は、照射線量が比較的少なくすむこと、および、単に染色性の改善のみでなく、吸湿性改善、即ち、肌着としての適性をも増す。次にのべる如くその他、種々の繊維としての性質を改良する。また、撥水性モノマーのグラフトによつても改質が期待される。

3-2-5 ビニロンの改質

ナイロン、テトロン、アクリルなどの合成繊維はすぐれた熱セット性を有し、水にぬれても型崩れしない等の利点があり、熱セット性を利用して、高伸縮糸、高嵩性糸として新用途が開かれているが、ビニロンや木綿はこの点が不十分なので、桜田、辻³⁹⁾らはビニロンの熱セット性の向上を目的として、ポリビニルアルコール繊維にスチレンをグラフトさせる研究を行なつた。かくしてえられたグラフト物は強力はあまり変化せず、伸長率の弾性度のすぐれた、熱セット性の優秀な繊維であることをみとめた。

3-2-6 天然繊維への合成繊維の接木⁴⁰⁾

(放射線による木綿へのスチレンのグラフト重合)

木綿への化学的加工は樹脂加工、繊維状酢化、シアノエチル化、エステル化、エーテル化などにより、好ましい性質がえられつつあるが、桜田らは、それらにつづく加工法として、木綿(セルローズ)に対するグラフトを研究した。グラフトすべきモノマーとしては、熱可塑性、安価、の点からスチレンをえらんでいる。グラフト重合物は、強力、結節強力の変化は少なく、伸度はかなり顕著に増大し、布の熱セット性は極めて顕著に向上しており、なお相当の吸湿性を有していることが明きらか

にされた。そして「木綿にスチレンをグラフト重合することにより、熱セット性にすぐれ、天然繊維と合成繊維の中間的性質を有する繊維がえられることが、明きらかになつた。またその生産費もあまり高くなく、製品は現在の木綿をわずかに上まわる程度の価格でえられるであろうという見込みをえた」とのべている。

4. むすび

以上、現在および近い将来において、工業的に応用可能な放射線化学反応について簡単に紹介した。いずれにしても、現在では、照射コストの問題等のため、すぐ工業化というわけにはいかぬものが多いが、低分子有機化合物に対する放射線照射の場合でも、G値が大きくて、有用な物質がえられる場合には工業化の可能性もあるであろう。特に低温放射線重合、放射線グラフト重合などはすぐにでも有望であると思われる。

文 献

- 1) 綜説, 参考書
E. Collinson, A. J. Swallow; Chem. Rev., **56**, 471 (1956)
志田; 放射線化学, 日刊工業新聞社 (1960)
祖父江; 化学と工業, **13**, 495 (1960)
岡村; 化学, **15**, 7, (1960)
志田; 有機合成化学協会誌, **10**, 692 (1960)
日本化学会編, 化学便覧; 放射線化学反応, 827頁 (1958)
最新の化学とその応用, 第9集 25頁 (1957)
- 2) H. A. Dewhurst; J. Phys. Chem., **63**, 813 (1959)
- 3) 九里, 鶴田, 志田; 日化年会講演, 1960年4月
- 4) G. Stein, J. Weiss; J. Chem. Soc., 3245 (1949)
- 5) J. H. Baxendale, D. Smithies; J. Chem. Phys., **23**, 604 (1955)
- 6) J. H. Baxendale, D. Smithies; J. Chem. Soc., 779 (1959)
- 7) P. G. Clay, G. R. A. Johnson, J. Weiss; J. Phys. Chem., **63**, 862 (1959); J. Chem. Soc., 2175 (1958)
- 8) D. E. Harmer, L. C. Anderson, J. J. Martin; Chem. Eng. Progr., **50**, 253 (1956)
- 9) I. Rosen, J. P. Stalling; Ind. Eng. Chem., **50**, 1511 (1958)
- 10) 今村, 太田; 日化年会講演, 1959年4月
- 11) A. Henglein et al, 2nd UNIC Peaceful Use of Atomic Energy **29**, 206 (1958)
- 12) J. F. Black, E. F. Baxter, 2nd UNIC Peaceful Use of Atomic Energy **29**, 162 (1958)
- 13) A. Henglein, H. Url; Z. Physik. Chem., **6**, 285

- (1956)
- 14) 屋野, 志田, 山岸, 荒木; 日化年会講演, 1958年4月
屋野, 山岸, 荒木, 岡田; 第2回放射線化学討論会講演, 1959年6月
- 15) *T. D. Nevitt, W. A. Wilson, H. S. Seeling*; *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 311 (1959)
- 16) *W. H. T. Davidson, S. H. Pinner, R. Worrall*; *Chem. & Ind*, 1274 (1957)
R. Worrall, S. H. Pinner; *J. Polymer Sci.*, **34**, 229 (1959)
- 17) 祖父江, 田畑; 日化12年会講演 (1959)
- 18) *W. N. Anderson*; *J. Phys. Chem.*, **63**, 765 (1959)
- 19) 岡村, 林, 中塩; 化学, **15**, 378 (1960)
岡村, 林, 中塩; 日化13年会講演 (1960)
- 20) *A. Charlesby*; *Nature* **171**, 167 (1953)
- 21) *E. J. Lawton, A. M. Bueche, J. S. Balwit*; *Nature*, **172**, 76 (1953)
- 22) *A. Charlesby*; *Proc. Roy. Soc.*, **A215**, 187 (1952)
- 23) 篠原, 家田, 稲垣; 第2回 R I 会議講演, R-1 (1959)
吉田, 柿木, 横瀬, 渡辺; 同上 R-2
- 24) 祖父江, 富田, 角田, 加藤, 長谷川; 日化第12年会講演
- 講演
E. M. Dannenberg, M. E. Jordan, H. Mcole; *J. Polymer Sci.*, **31**, 127 (1958)
- 25) 中根, 小出; 放射線高分子, **1** (I), 3, (1959)
- 26) 小出, 粟林; 高分子, **8**, 681 (1959)
- 27) 岡村, 桜田ら; ジュネーブ原子力利用会議 (1958)
- 28) 篠原, 雨宮ら; ジュネーブ原子力利用会議 (1958)
- 29) 松本, 岡野; ワルソー放射線産業会議 (1959)
- 30) *D. J. Metz*; *Nucleonics*, **16** 4, 73 (1958)
- 31) 桜田; 同位体と放射線, **2**, 438 (1959)
- 32) 桜田; 同位体と放射線, **2**, 438 (1959)
- 33) *W. K. W. Chen, R. B. Mesrobian, D. S. Ballantine, D. J. Metz, A. Glines*; *J. Polymer Sci.*, **23**, 903 (1957)
- 34) 大西; 化学と工業, **11**, 329 (1958)
- 35) 篠原, 雨宮, 松本, 大西; A/Conf. **29**, 186 (1958)
- 36) 篠原, 柏木, 向山; 第2回 R I 会議報文集 137 (1958)
- 37) 住友, 八浜; 第3回 R I 会議講演 R-41 (1959)
- 38) 岡村, 鶴田, 小林, 岩崎; 同上 R-22
- 39) 辻; 化学と工業, **13**, 1009 (1960)
- 40) 桜田; 化学, **15**, 828 (1960)