

JAERI-M  
5825

線量率操作による放射線重合反応の制御(3)  
(流通式槽型反応器における on-off制御の  
理論的考察および実験結果)

1974年8月

橋本 昭司・川上 和市郎・明畠 高司\*

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

線量率操作による放射線重合反応の制御・3  
(流通式槽型反応器における on-off 制御の  
理論的考察および実験結果)

日本原子力研究所高崎研究所研究部  
橋本昭司・川上和市郎・明島高司\*

(1974年8月2日受理)

MMAの放射線重合において、線量率の on-off 操作による反応制御の検討を理論、実験の両面から行なった。解析は活性種濃度に擬定常状態が成立する場合について行ない、主として流通式槽型反応器における反応の制御性、また、制御条件の生成ポリマー重合度分布におよぼす影響の検討を行なった。

その結果、次の結論が得られた。1) 反応温度は線量率の変化に迅速に追従し、線量率操作により質の良い制御が可能であることが明らかとなった。2) 線量率の on-off 操作により反応温度を設定温度  $T_S$  なる値に制御するためには、on, off 時の線量率を  $I_H, I_L$  とすれば  $I_H > I_S > I_L$  の関係が成立しなければならない。ただし、 $I_S$  は連続照射により  $T_S$  に等しい定常操作温度を与える線量率であり、その値は反応器の操作条件によって決定される。3) むだ時間を伴う on-off 制御の場合、照射は  $I_H$  と  $I_L$  による周期的な照射となる。4) 生成ポリマーの重合度分布は  $I_H, I_L$  および  $I_S$  の値によって単一のピークを有する分布から二つのピークを有する分布へと変化する。

---

\* 東京工業大学資源化学研究所

Control of Radiation-Induced Polymerization by Dose-Rate  
Regulation - Part 3

Shoji Hashimoto, Waichiro Kawakami, and  
Takashi Akehata \*

Division of Research, Takasaki, JAERI

( Received August 2, 1974 )

Control of the radiation-induced polymerization of MMA by on-off regulation of the dose rate has been studied theoretically and experimentally for the case of a pseudo steady-state of the radical concentration. Controlability of the reaction temperature in C.S.T.R and the influence of dose-rate regulation on molecular weight distribution of the polymer are described.

1) The reaction temperature responds sensitively to the dose rate. The reactor control of high quality is possible by dose rate regulation.

2) The reactor control in set point  $T_S$  by on-off regulation of the dose rate is possible if the two limits of dose rate  $I_H$  and  $I_L$  are  $I_H > I_S > I_L$ ;  $I_S$  is the dose rate to give steady operation of the reactor at  $T_S$  in continuous irradiation and it is determined by the operating conditions.

3) The on-off control with dead time results in periodical irradiation between  $I_H$  and  $I_L$ .

4) Molecular weight distribution of the polymer varies from unimodal to bimodal according to the values of  $I_H$ ,  $I_L$  and  $I_S$ .

\* Tokyo Institute of Technology

## 目 次

1. 緒 論	1
2. 理論的考察	1
2.1 基礎式	1
2.1.1 重合反応機構	1
2.1.2 物質収支ならびに熱収支	2
2.2 活性種濃度の挙動	4
2.3 制御設定温度付近における反応温度特性	5
2.3.1 温度制御可能なための条件	5
2.3.2 制御おくれ	5
2.4 生成ポリマーの重合度分布	9
2.4.1 活性種濃度	9
2.4.2 重合度および重合度分布	11
3. 実 験	13
3.1 実験装置ならびに実験方法	13
3.2 反応器内の混合状態の検討および1次おくれ定数の決定	13
3.3 重合度分布の測定	13
3.4 線量率測定	13
4. 実験結果	16
4.1 反応器内の混合状態および1次おくれ定数	16
4.2 線 量 率	16
4.3 反応および生成ポリマーの重合度分布	16
使 用 記 号	25

## 1 緒 論

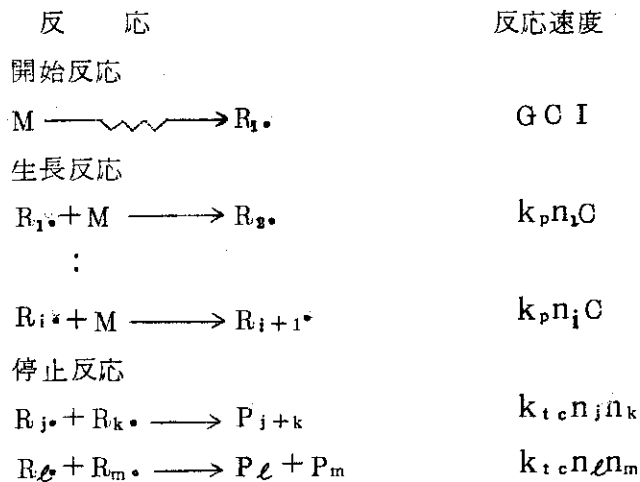
JAERI-memo 5493 (以下前報と呼ぶ)において、回分方式における MMA の放射線重合に関して、線量率操作により反応を制御する場合の制御性、特に on-off 制御時の反応温度の制御性ならびに生成ポリマーの重合度分布について、理論、実験の両面から検討を行なった。その結果、1) on, off 制御を行ない得る条件は  $I_1 > I_s > I_2$  で与えられる、(ただし、 $I_1, I_2$  は on, off 時の線量率、 $I_s$  は設定温度、反応速度定数、ジャケットによる冷却条件などによって決定される値である。) 2) 制御時の反応温度の変動巾は線量率の変化が小さい程また、設定温度が低い程小さい、3) 生成ポリマーの重合度分布は線量率変化巾、設定温度、ならびに on, off の時間比などによって大きく変動する、ことが明らかとなり、線量率操作による反応温度の制御および重合度分布制御の可能性が実証された。本報告は流通式槽型反応器を用いた場合の制御条件と反応温度の制御性ならびに生成ポリマーの重合度分布との関係について前報同様、MMA の放射線重合を例とし、理論、実験の両面から検討を行なったものである。

## 2 理論的考察

## 2.1 基礎式

## 2.1.1 重合反応機構

重合の素反応は前報同様、次の通りとする。



ただし G: 開始の G 値を含む定数

M: モノマー

C: モノマー濃度

I: 線量率

$R_i \cdot$ : 活性 i 量体

$n_i$ : 活性 i 量体濃度

$P_i$ : 不活性 i 量体

## 1 緒 論

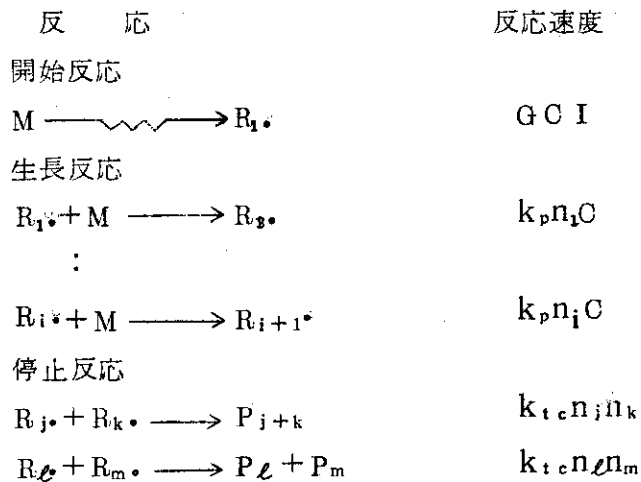
JAERI-memo 5493 (以下前報と呼ぶ)において、回分方式における MMA の放射線重合に関して、線量率操作により反応を制御する場合の制御性、特に on-off 制御時の反応温度の制御性ならびに生成ポリマーの重合度分布について、理論、実験の両面から検討を行なった。その結果、1) on, off 制御を行ない得る条件は  $I_1 > I_S > I_2$  で与えられる、(ただし、 $I_1, I_2$  は on, off 時の線量率、 $I_S$  は設定温度、反応速度定数、ジャケットによる冷却条件などによって決定される値である。) 2) 制御時の反応温度の変動巾は線量率の変化が小さい程また、設定温度が低い程小さい、3) 生成ポリマーの重合度分布は線量率変化巾、設定温度、ならびに on, off の時間比などによって大きく変動する、ことが明らかとなり、線量率操作による反応温度の制御および重合度分布制御の可能性が実証された。本報告は流通式槽型反応器を用いた場合の制御条件と反応温度の制御性ならびに生成ポリマーの重合度分布との関係について前報同様、MMA の放射線重合を例とし、理論、実験の両面から検討を行なったものである。

## 2 理論的考察

## 2.1 基礎式

## 2.1.1 重合反応機構

重合の素反応は前報同様、次の通りとする。



ただし G: 開始の G 値を含む定数

M: モノマー

C: モノマー濃度

I: 線量率

$R_i\cdot$ : 活性 i 量体

$n_i$ : 活性 i 量体濃度

$P_i$ : 不活性 i 量体

$k_p$ : 生長反応速度定数

$k_{tc}$ : 2分子結合反応速度定数

$k_{td}$ : 不均化反応速度定数

### 2.1.2 物質収支ならびに熱収支

ここで扱う反応装置等のモデルとしては実験条件とあわせ Fig. 1 に示すものを考える。すなわち、モノマーの反応器内流動状態は完全混合とし、反応熱の除去は主として反応器周囲の保温材を通しての放熱および反応器攪拌用ガスにより持ち去られるモノマーの気化熱によるものとする。以下、活性種濃度、モノマー濃度、反応温度について収支式を求める。

#### i) 活性種濃度

全活性種濃度を  $N$  とすれば

$$\begin{array}{ll} \text{生成速度} & GCIV \\ \text{消失速度} & k_{t2}N^2V + QN \\ \text{蓄積速度} & V \frac{dN}{dt} \end{array}$$

であるから次式が成立する。

$$\frac{dN}{dt} = GC I - k_{t2}N^2 - \frac{N}{\tau} \quad (1)$$

ここで、 $N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i$ ,  $k_{t2} = k_{tc} + k_{td}$ ,  $V$  は反応液容積,  $Q$  は液流量,  $\tau$  は反応器内における平均滞留時間であり,  $V/Q$  であらわされる。

#### ii) モノマー濃度

液入口および反応器内におけるモノマー濃度をそれぞれ  $C_I$ ,  $C$  とすれば, モノマー流入速度は  $QC_I$ , また流出速度は  $QC$ , 反応によるモノマーの消費速度は  $k_pCNV$  であるから

$$V \frac{dC}{dt} = Q(C_I - C) - k_pCNV$$

したがって

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{\tau} (C_I - C) - k_pCN \quad (2)$$

#### iii) ポリマー濃度

ポリマー濃度を  $P$  とすれば

$$\begin{array}{ll} \text{ポリマー生成速度} & k_pCNV \\ \text{ポリマー流出速度} & QP \\ \text{蓄積速度} & V \frac{dP}{dt} \end{array}$$

したがって

$$\frac{dP}{dt} = k_pCN - \frac{P}{\tau} \quad (3)$$



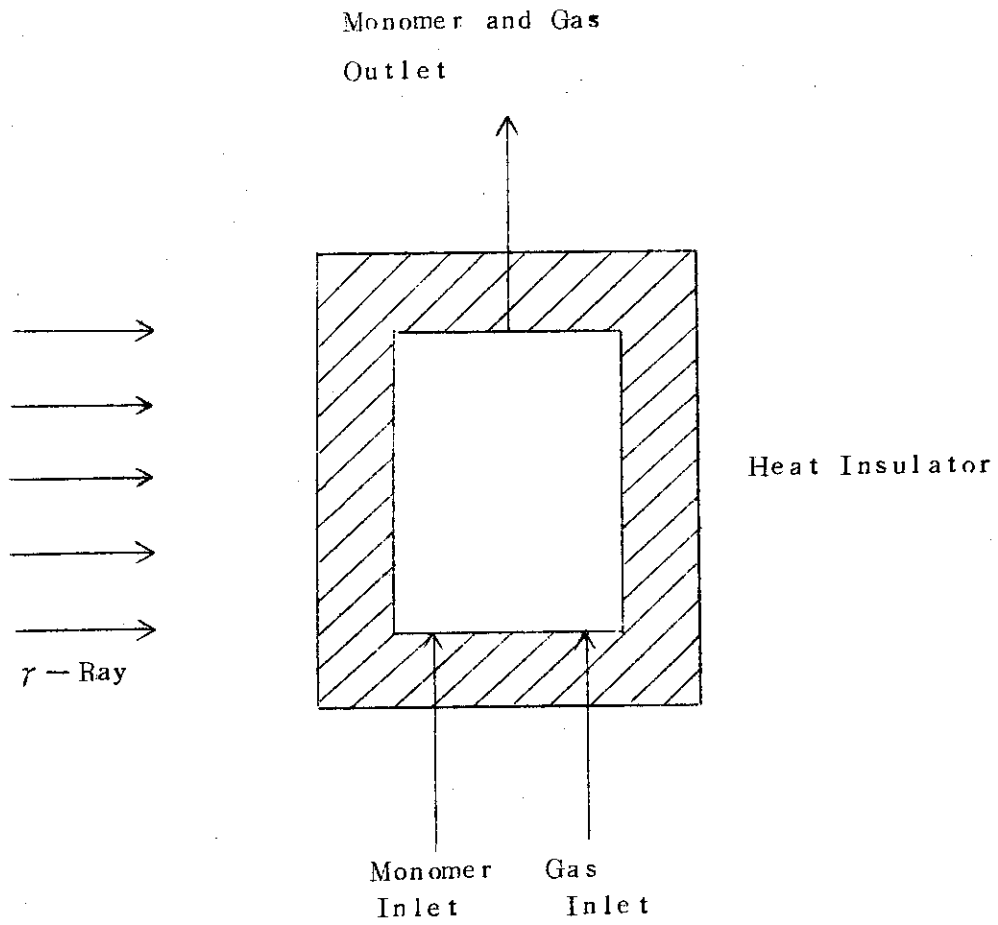


Fig. 1 Reaction system assumed in calculation

## IV) 反応温度

反応温度を  $T$  とすれば

反応による発熱速度	$k_p CN (-\Delta H) V$
モノマーによる熱の持出し速度	$QC_p \rho (T - T_I)$
ガスによる熱の持ち出し速度	$H(T) Q_g$
保温材を通しての放熱速度	$S_R h (T - T_A)$

したがって次式が成立する。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k_p CN (-\Delta H)}{C_p \rho} - \frac{1}{\tau} (T - T_I) - \frac{H(T) Q_g}{V C_p \rho} - \frac{S_R h (T - T_A)}{V C_p \rho}$$

ここで  $A = (-\Delta H) / C_p \rho$ ,  $B = 1 / V C_p \rho$ ,  $D = S_R h / V C_p \rho$  とおけば上式は次のようになる。

$$\frac{dT}{dt} = A k_p CN - B H(T) Q_g - D (T - T_A) - \frac{1}{\tau} (T - T_I) \quad (4)$$

ただし,  $T_I$ : 反応器入口モノマー温度

$T_A$ : 反応器周囲温度

$C_p$ : モノマーの比熱

$\rho$ : モノマーの密度

$(-\Delta H)$ : モノマーの反応熱

$H(T)$ : ガス単位容積により持ち出される熱量

$S_R$ : 反応器周囲への放熱面積

$h$ : " への熱伝達係数

$Q_g$ : ガス流速

## 2.2 活性種濃度の挙動

$T = T_s$  のまわりにおいて(1)式を初期条件,  $t = 0$  のとき,  $N = N_0$  として解くと

$$N = \frac{\alpha (N_0 + \beta) - \beta (N_0 + \alpha) \exp(-\gamma t)}{N_0 + \beta - (N_0 + \alpha) \exp(-\gamma t)} \quad (5)$$

$$\text{ただし } \alpha = \frac{1}{2\tau k_{12s}} - \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{1}{\tau k_{12s}} \right)^2 + \frac{GCI}{k_{12s}}} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{1}{2\tau k_{12s}} + \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{1}{\tau k_{12s}} \right)^2 + \frac{GCI}{k_{12s}}} \quad (7)$$

$$\gamma = k_{12s} (\beta - \alpha) \quad (8)$$

ここで  $\gamma \gg 1$  のとき  $N$  は直ちに定常値に達する。反応温度およびモノマー濃度を一定として照射開始後の活性種濃度を計算した例を Fig. 2 に示した。また同図には照射開始2秒後に線量率を0にした場合の濃度変化も併せて示した。なお、計算には Table 1 の諸数値を用いた。反応温度、線量率によって  $\gamma$  は異なり、この計算例では、 $I = 200$  (rad/sec) のとき  $\gamma = 14.3$ 、 $I = 20$  (rad/sec) のとき  $\gamma = 4.5$  であり、図から  $I = 200$  (rad/sec) の場合で0.5秒、 $20$  (rad/sec) では1秒をこえたとスタートアップ時の活性種濃度は定常に達していることがわかる。 $\gamma \gg 1$  のとき(5)式は次式で近似される。

$$N = -\frac{1}{2\tau k_{t2s}} + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau k_{t2s}}\right)^2 + \frac{GCI}{k_{t2s}}} = N(I) \quad (9)$$

## 2.3 制御設定温度付近における反応温度特性

### 2.3.1 温度制御可能なための条件

モノマーの滞留時間、入口モノマー温度、反応器周囲温度、攪拌用ガス流速が一定のとき、定常操作点における反応温度  $T_{st}$ 、活性種濃度  $N_s$ 、線量率  $I_s$  はモノマー濃度  $C$  が与えられれば(1)~(4)式の左辺を0とおいて求められる。 $I_H$ 、 $I_L$  なる線量率の on-off 変化により反応温度を  $T = T_s$  に保ち得るためには次の条件が必要である。すなわち

$$\begin{aligned} I = I_s (T_s = T_{st}) \text{ のとき } & \frac{dT}{dt} = 0 \\ I = I_H \text{ のとき } & \frac{dT}{dt} > 0 \\ I = I_L \text{ のとき } & \frac{dT}{dt} < 0 \end{aligned}$$

したがって  $I_H > I_s > I_L$

(10)

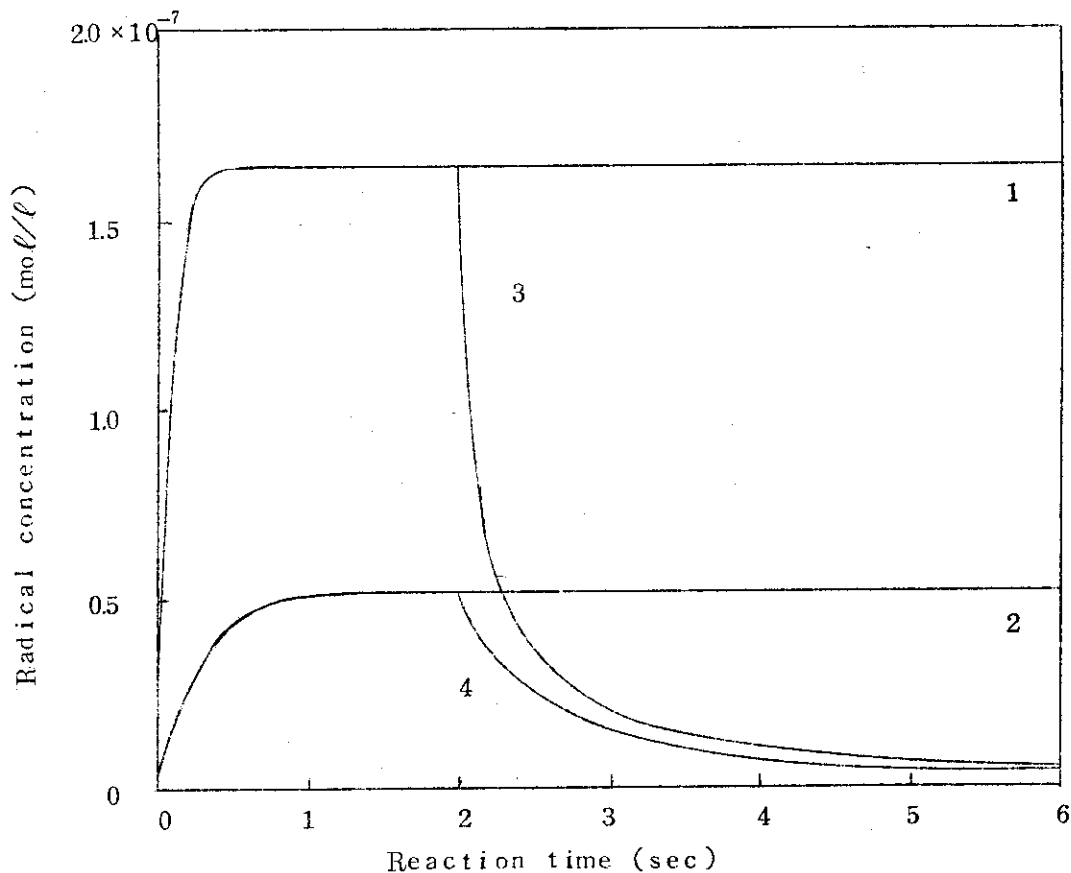
### 2.3.2 制御おくれ

線量率を調節することにより、反応温度を制御することを想定し、制御方式として実験を考慮し、次のような場合を仮定する。すなわち、反応温度を熱電対により検出し、温度記録調節計の設定値  $T_s$  と比較し、 $T_s$  より大きければサーボモータを駆動させ、鉛遮へい体の開度を減らし、線量率を低下させる。また、 $T_s$  よりも小さければ逆に開度を増し線量率を増大させる。この場合、制御おくれ要素として熱電対による検出おくれ(1次おくれ)および熱電対が設定温度に到達した後、線量率の切り替えが行なわれるまでのおくれ(むだ時間)が考えられる。そこで、ここでは制御時におけるおくれ要素を[1次おくれ+むだ時間]として検討を行なう。 $T_c$  を熱電対による検出温度、 $t_f$  を時定数とすれば次式が成立する。

$$t_f \frac{dT_c}{dt} = T - T_c \quad (11)$$

ここで制御設定温度を  $T_s$  とすれば、設定温度付近において(4)式は次式のようになる。

$$\frac{dT}{dt} = Ak_p s CN - BH(T_s) Q_g - D(T_s - T_A) - \frac{1}{\tau} (T_s - T_I) = \theta \quad (12)$$



- $T = 373(^{\circ}\text{k}), \tau = 100(\text{sec}), C = 9.4(\text{mol/l})$
1. Response for start up ( $I=0 \rightarrow 200 \text{ rad/sec}$ )
  2.       "                   ( $I=0 \rightarrow 20 \text{ rad/sec}$ )
  3. Response for shut down at  $t=2 \text{ sec}$  ( $I=200 \rightarrow 0 \text{ rad/sec}$ )
  4.       "                   ( $I=20 \rightarrow 0 \text{ rad/sec}$ )

Fig. 2 Numerical examples of the radical concentration response to a step change of dose rate

Table 1 Values used for calculation

$C_0$	9.4	(mol/l)
$G$	$6.25 \times 10^{-10}$	(1/rad)
$k_{t2}$	$1.89 \times 10^9 \exp\left(-\frac{2800}{RT}\right)$	(l/mol·sec)
$k_p$	$4.86 \times 10^6 \exp\left(-\frac{6000}{RT}\right)$	( " )
$k_{td}/k_{tc}$	0.5 (20°C), 0.7 (40°C), 0.9 (60°C), 1.1 (80°C)	
$-\Delta H$	13000	(cal/mol)
$A$	30.8	(l·°k/mol)
$D$	$8.0 \times 10^{-4}$	(1/sec)
$BH(T)$	$-1.16 \times 10^{-9}(T-273)^3 + 8.61 \times 10^{-7}(T-273) - 3.51 \times 10^{-5}(T-273) + 7.12 \times 10^{-4}$	(°k/cc)
$C_p$	0.45	(cal/g)
$\rho$	0.94	(g/ml)

したがって

$$T = T_0 + \theta t \quad (13)$$

(13)式を(11)式に代入し  $t = 0$  のとき  $T_c = T_{c0}$  として解くと  $T_c$  は次式で与えられる。

$$T_c = \theta t + T_0 - t_f \theta + (T_{c0} - T_0 + t_f \theta) \exp\left(-\frac{t}{t_f}\right) \quad (14)$$

むだ時間を  $t_e$  とすれば  $T_c = T_s$  となつてから  $t_e$  だけ遅れて on または off 動作が行なわれる。Fig. 3 に 1 次おくれ + むだ時間を伴う場合の設定値変化 ( $1^\circ\text{C}$  上昇させる) に対する反応温度の計算例を示した。設定値変化後、反応温度は上昇し、新しい設定値付近に安定するが、安定した後の反応温度の変化は周期性をもつようになることがわかる。線量率を変化させてから活性種濃度が一定値に達するまでの時間に比して照射時間が充分長い場合活性種濃度の非定常部分の影響は小さい。そこでこの条件が満足される場合の周期  $t_c$ 、反応温度変動の振幅  $a$  について、on-off 時における  $T$ 、 $T_c$ 、 $I$  の間の概念的な関係をあらわした Fig. 4 を用いて検討を行なう。

線量率  $I_H$  および  $I_L$  の時の  $\theta$  の値を  $\theta_H$ 、 $\theta_L$  とすれば Fig. 4 より次式の関係が成立する。

$$T_q = \theta_L t_L + T_p = \theta_L t_e + T_b \quad (15)$$

$$T_p = \theta_H t_H + T_q = \theta_H t_e + T_a \quad (16)$$

$$T_{c1} = \theta_H t_e + T_a \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_e}{t_f}\right) \right\} - \theta_H t_f \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_e}{t_f}\right) \right\} + T_s \exp\left(-\frac{t_e}{t_f}\right) \quad (17)$$

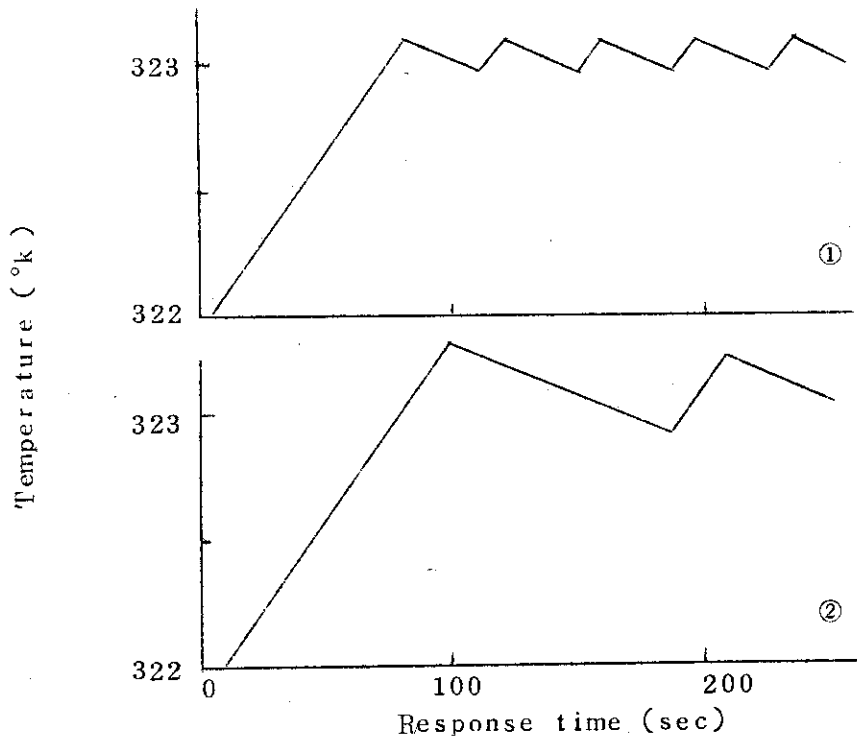
$$T_{c2} = \theta_L t_e + T_b \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_e}{t_f}\right) \right\} - \theta_L t_f \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_e}{t_f}\right) \right\} + T_s \exp\left(-\frac{t_e}{t_f}\right) \quad (18)$$

$$T_s = \theta_H (t_H - t_e) + T_q \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_H - t_e}{t_f}\right) \right\} - \theta_H t_f \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_H - t_e}{t_f}\right) \right\} + T_{c2} \exp\left(-\frac{t_H - t_e}{t_f}\right) \quad (19)$$

$$T_s = \theta_L (t_L - t_e) + T_p \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_L - t_e}{t_f}\right) \right\} - \theta_L t_f \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_L - t_e}{t_f}\right) \right\} + T_{c1} \exp\left(-\frac{t_L - t_e}{t_f}\right) \quad (20)$$

これらの式より  $t_L$  は次式の解として与えられる。

$$\left[ \frac{\theta_L}{t_f} t_L + (\theta_H - \theta_L) \left\{ 1 + \frac{t_e}{t_f} - \exp\left(\frac{t_e}{t_f}\right) \right\} \right] \left\{ \frac{\exp\left(-\frac{t_e}{t_f}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{t_e}{t_f}\right)} \right\} + \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{\theta_L}{\theta_H} \cdot \frac{t_L}{t_f}\right)} + (\theta_H - \theta_L) \exp\left(\frac{t_e}{t_f}\right) = 0 \quad (21)$$



$T_I=333(^{\circ}k)$ ,  $T_A=303(^{\circ}k)$ ,  $\tau=500(\text{sec})$

$C=94(\text{mol}/\ell)$ ,  $I_H=200(\text{rad}/\text{sec})$ ,  $I_L=20(\text{rad}/\text{sec})$

$Q_g=5(\text{cc}/\text{sec})$

①  $t_f=2(\text{sec})$ ,  $t_\ell=5(\text{sec})$

②  $t_f=10(\text{sec})$ ,  $t_\ell=10(\text{sec})$

Fig. 3 Typical numerical examples of temperature response under on-off regulation of dose rate

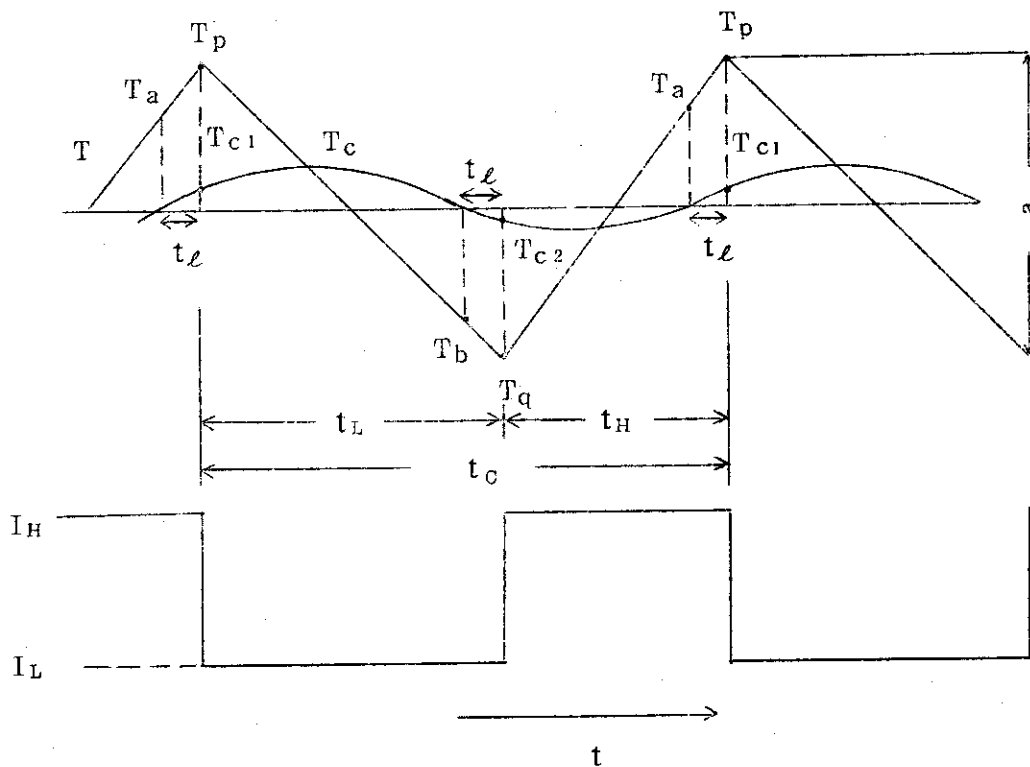


Fig. 4 Schematic response of  $T$ ,  $T_c$  to dose rate

また  $t_H$ ,  $t_C$  および  $a$  は次式で与えられる。

$$t_H = -\frac{\theta_L}{\theta_H} t_L \quad (22)$$

$$t_C = t_H + t_L \quad (23)$$

$$a = \theta_H t_H = -\theta_L t_L \quad (24)$$

ここで  $\frac{t_H}{t_C}$  を  $\kappa$  と定義すれば (22), (23), (24) 式より

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{t_H}{t_C} \\ &= -\frac{\theta_L}{\theta_H - \theta_L} \\ &= \frac{N(I_S) - N(I_L)}{N(I_H) - N(I_L)} \end{aligned} \quad (25)$$

Fig. 5 に  $t_C$  と  $t_d$  との関係  $t_f$  をパラメータとして示した。図から  $t_C$  はむだ時間  $t_d$  および 1 次おくれ定数  $t_f$  が大きくなるにしたがって増大してゆくことがわかる。ここで  $t_f = 0$  のとき  $t_C$  は次式であらわされる。

$$t_C = t_d \left( 2 - \frac{\theta_H}{\theta_L} - \frac{\theta_L}{\theta_H} \right) \quad (26)$$

$\theta_H, \theta_L$  は滞留時間  $\tau$  の関数であり,  $\tau$  の変化により  $t_C$  および  $a$  もまた変化する。Fig. 6 に種々の  $\tau$  について on-off 制御時における反応温度の計算例を示した。

以上の解析を行なうに際して仮定した条件, すなわち線量率を変化させてから活性種濃度が一定値に達するまでの時間が照射時間に比して短いという条件は線量率  $I_H, I_L$  に対する  $\gamma$  の値を  $\gamma_H, \gamma_L$  とすると

$$\kappa t_C \gamma_H \gg 1 \quad (27)$$

$$(1 - \kappa) t_C \gamma_L \gg 1 \quad (28)$$

で表示することができる。

## 2.4 生成ポリマーの重合度分布

### 2.4.1 活性種濃度

活性種濃度  $n_i$  の収支をとると

$$\frac{d}{dt} n_1 = GCI - k_p C n_1 - k_{t2} n_1 N - \frac{n_1}{\tau} \quad (29)$$

$$\frac{d}{dt} n_2 = k_p C n_1 - \kappa_p C n_2 - k_{t2} n_2 N - \frac{n_2}{\tau} \quad (30)$$

⋮

$$\frac{d}{dt} n_i = k_p C n_{i-1} - k_p C n_i - k_{t2} n_i N - \frac{n_i}{\tau} \quad (31)$$

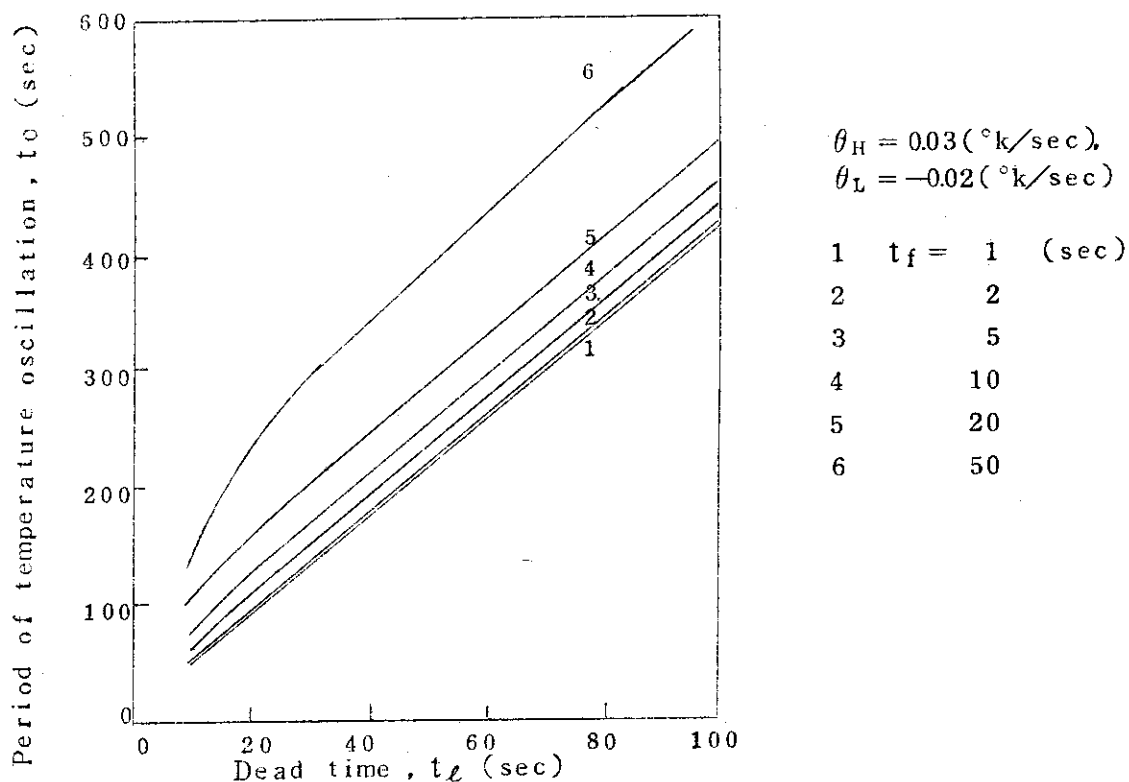


Fig. 5 Period of temperature oscillation for various dead time of the dose rate regulator

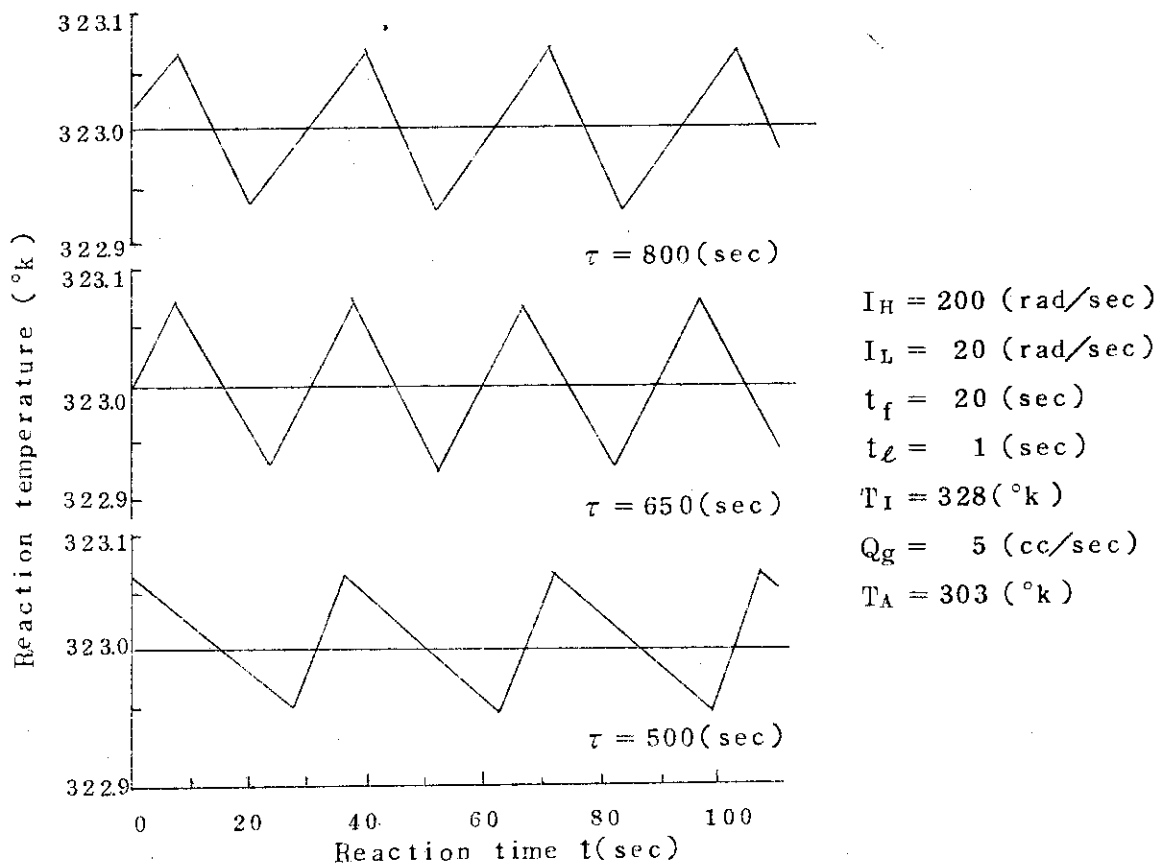


Fig. 6 Temperature response for various  $\tau$



ここで  $N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i$  であるから上式を辺々加えて

$$\frac{d}{dt} N = GCI - k_{t2} N - \frac{N}{\tau} \quad (32)$$

これは(1)式と一致する。

定常状態において(29)~(32)式は次のようになる。

$$GCI - k_p C n_1 - k_{t2} n_1 N - \frac{n_1}{\tau} = 0 \quad (33)$$

$$k_p C n_1 - k_p C n_2 - k_{t2} n_2 N - \frac{n_2}{\tau} = 0 \quad (34)$$

$$\vdots$$

$$k_p C n_{i-1} - k_p C n_i - k_{t2} n_i N - \frac{n_i}{\tau} = 0 \quad (35)$$

$$GCI - k_{t2} N^2 - \frac{N}{\tau} = 0 \quad (36)$$

したがって

$$n_1 = \frac{GCI}{k_p C + k_{t2} N + \frac{1}{\tau}}$$

$$n_2 = \frac{k_p C}{k_p C + k_{t2} N + \frac{1}{\tau}} n_1$$

$$\vdots$$

$$n_i = \frac{k_p C}{k_p C + k_{t2} N + \frac{1}{\tau}} n_{i-1} = \left( \frac{k_p C}{k_p C + k_{t2} N + \frac{1}{\tau}} \right)^{i-1} n_1 \quad (37)$$

ここで  $\epsilon = \frac{k_p C}{k_p C + k_{t2} N + \frac{1}{\tau}}$  とおけば(37)式は

$$n_i = \epsilon^{i-1} n_1 \quad (38)$$

#### 2.4.2 重合度および重合度分布

総量率  $I$  で照射を行なった場合に生成する重合度  $i$  のポリマーの濃度  $P_i$  は

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{j=1}^{i-1} n_j n_{i-j} + k_{td} n_i N$$

$$= \frac{1}{2} k_{tc} (i-1) \epsilon^{i-2} n_1^2 + k_{td} N \epsilon^{i-1} n_1 \quad (39)$$

で与えられる。

また、重量基準分布関数  $F_w$ 、数平均重合度  $\bar{P}_N$ 、重量平均重合度  $\bar{P}_w$  は次式で定義される。

$$F_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i P_i}{\sum_{i=1}^{\infty} P_i} \quad (40)$$

$$\bar{P}_N = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i P_i}{\sum_{i=1}^{\infty} P_i} \quad (41)$$

$$\bar{P}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i^2 P_i}{\sum_{i=1}^{\infty} i P_i} \quad (42)$$

on-off 制御時における分布関数，数平均重合度，重量平均重合度は次式であらわされる。

$$F_{wc} = \frac{W_H F_{WH} + W_L F_{WL}}{W} \quad (43)$$

$$\bar{P}_{NC} = \frac{W_H \bar{P}_{NH} + W_L \bar{P}_{NL}}{W_H \bar{P}_{NH} + W_L \bar{P}_{NL}} \quad (44)$$

$$P_{wc} = \frac{W_H P_{WH} + W_L P_{WL}}{W} \quad (45)$$

ここで  $W_H, W_L, F_{WH}, F_{WL}, \bar{P}_{NH}, \bar{P}_{NL}, \bar{P}_{WH}, \bar{P}_{WL}$  はそれぞれ，線量率  $I_H, I_L$  によって生成するポリマーの量，分布関数，数平均重合度，重量平均重合度であり，次式であらわされる。

$$W_H = k_p C_N n_H \tau \kappa \quad (46)$$

$$W_L = k_p C_N n_L \tau (1 - \kappa) \quad (47)$$

$$W = W_H + W_L \quad (48)$$

$$F_{WH} = \frac{\frac{1}{2} k_t c n_H^2 i(i-1) \epsilon_H^{i-2} + k_{td} N_H n_H i \epsilon_H^{i-1}}{k_t c n_H^2 \left(\frac{1}{1-\epsilon_H}\right)^3 + k_{td} N_H n_H \left(\frac{1}{1-\epsilon_H}\right)^2} \quad (49)$$

$$F_{WL} = \frac{\frac{1}{2} k_t c n_L^2 i(i-1) \epsilon_L^{i-2} + k_{td} N_L n_L i \epsilon_L^{i-1}}{k_t c n_L^2 \left(\frac{1}{1-\epsilon_L}\right)^3 + k_{td} N_L n_L \left(\frac{1}{1-\epsilon_L}\right)^2} \quad (50)$$

$$\bar{P}_{NH} = \frac{k_t c n_H^2 \left(\frac{1}{1-\epsilon_H}\right)^3 + k_{td} N_H n_H \left(\frac{1}{1-\epsilon_H}\right)^2}{\frac{1}{2} k_t c n_H \left(\frac{1}{1-\epsilon_H}\right)^2 + k_{td} N_H n_H \left(\frac{1}{1-\epsilon_H}\right)} \quad (51)$$

$$\bar{P}_{NL} = \frac{k_t c n_L^2 \left(\frac{1}{1-\epsilon_L}\right)^3 + k_{td} N_L n_L \left(\frac{1}{1-\epsilon_L}\right)^2}{\frac{1}{2} k_t c n_L \left(\frac{1}{1-\epsilon_L}\right)^2 + k_{td} N_L n_L \left(\frac{1}{1-\epsilon_L}\right)} \quad (52)$$

$$\bar{P}_{WH} = \frac{3k_{tc}n_{iH}^2 \frac{\epsilon_H}{(1-\epsilon_H)^4} + 2 \frac{k_{tc}n_{iH}^2 + k_{td}N_{iH}n_{iH}\epsilon_H}{(1-\epsilon_H)^3} + \frac{k_{td}N_{iH}n_{iH}(1+\epsilon_H)}{(1-\epsilon_H)^3}}{k_{tc}n_{iH}^2 \left(\frac{1}{1-\epsilon_H}\right)^3 + k_{td}N_{iH}n_{iH} \left(\frac{1}{1-\epsilon_H}\right)^2} \quad 53$$

$$\bar{P}_{WL} = \frac{3k_{tc}n_{iL}^2 \frac{\epsilon_L}{(1-\epsilon_L)^4} + 2 \frac{k_{tc}n_{iL}^2 + k_{td}N_{iL}n_{iL}\epsilon_L}{(1-\epsilon_L)^3} + \frac{k_{td}N_{iL}n_{iL}(1+\epsilon_L)}{(1-\epsilon_L)^3}}{k_{tc}n_{iL}^2 \left(\frac{1}{1-\epsilon_L}\right)^3 + k_{td}N_{iL}n_{iL} \left(\frac{1}{1-\epsilon_L}\right)^2} \quad 64$$

ここで添字H, Lは $I = I_H$ および $I_L$ における値をあらわしている。

### 3 実 験

#### 3.1 実験装置ならびに実験方法

実験装置は前報の反応器部分を回分方式から流通式槽型反応器に変えたものを用いた。制御装置の作動原理については前報で述べたのでここでは省略するが、鉛遮へい体は前報同様、サーボモータ（安川電機、カップモータ、JKCM-EM-L）により開閉した。Fig. 7に本実験に用いた反応器本体を示す。反応器はガラス製であり内容積は約155ccである。モノマーは反応器入口①より流入し、窒素バブルにより混合されながら照射され、②より反応器外へ流出する。反応器入口モノマー温度は入口配管に巻いたヒーターに加える電圧により調整を行なった。モノマー混合用窒素流速は200cc/minで一定とした。反応生成物のサンプリングは反応器出口配管のケーブ外の部分より行なった。

#### 3.2 反応器内の混合状態の検討および1次おくれ定数の決定

反応器内の混合状態は残全濃度曲線を実験的に求めて検討した。すなわち、予め約5%の濃度の食塩水を反応器に満し、混合用窒素を200cc/minの速度で流しつつ定量ポンプにより一定速度で水を送り、反応器出口における食塩濃度を電気伝導法により測定し、残余濃度を調べた。

反応温度検出のおくれは反応温度測定用熱電対をそり入してあるガラス鞘に起因するものが大きいと考えられる。そこで次のような実験を行なった。すなわち反応器に約20°Cの水を入れ、窒素ガスを200cc/minの速度で流すことにより攪拌混合を行ないつつ約50°Cに保った恒温槽中に浸漬し、反応器内部の温度おらび反応温度検出用熱電対の検出温度の時間的变化を調べた。なお、反応器内部温度検出用熱電対および反応温度検出用熱電対は熱容量を小さくするため径0.3mmの素線を用いた。

#### 3.3 重合度分布の測定

前報同様、液体クロマトグラフ（東洋ソーダ工業製HLC-801, カラム充填剤 ポリスチレンゲル）、およびGPC（Waters Associates Model 200, カラム充填剤 ポリスチレンゲル）によって行なった。

#### 3.4 線量率測定

前報同様、鉛遮へい体開度と反応器内線量率との関係はガラス線量計（小原光学 DC-

$$\bar{P}_{WH} = \frac{3k_{tc}n_{IH}^2 \frac{\epsilon_H}{(1-\epsilon_H)^4} + 2 \frac{k_{tc}n_{IH}^2 + k_{td}N_{IH}n_{IH}\epsilon_H}{(1-\epsilon_H)^3} + \frac{k_{td}N_{IH}n_{IH}(1+\epsilon_H)}{(1-\epsilon_H)^3}}{k_{tc}n_{IH}^2 \left(\frac{1}{1-\epsilon_H}\right)^3 + k_{td}N_{IH}n_{IH} \left(\frac{1}{1-\epsilon_H}\right)^2} \quad 53$$

$$\bar{P}_{WL} = \frac{3k_{tc}n_{IL}^2 \frac{\epsilon_L}{(1-\epsilon_L)^4} + 2 \frac{k_{tc}n_{IL}^2 + k_{td}N_{IL}n_{IL}\epsilon_L}{(1-\epsilon_L)^3} + \frac{k_{td}N_{IL}n_{IL}(1+\epsilon_L)}{(1-\epsilon_L)^3}}{k_{tc}n_{IL}^2 \left(\frac{1}{1-\epsilon_L}\right)^3 + k_{td}N_{IL}n_{IL} \left(\frac{1}{1-\epsilon_L}\right)^2} \quad 54$$

ここで添字H, LはI = I<sub>H</sub>およびI<sub>L</sub>における値をあらわしている。

### 3 実 験

#### 3.1 実験装置ならびに実験方法

実験装置は前報の反応器部分を回分方式から流通式槽型反応器に変えたものを用いた。制御装置の作動原理については前報で述べたのでここでは省略するが、鉛遮へい体は前報同様、サーボモータ（安川電機、カップモータ、JKCM-EM-L）により開閉した。Fig. 7に本実験に用いた反応器本体を示す。反応器はガラス製であり内容積は約155 ccである。モノマーは反応器入口①より流入し、窒素バブルにより混合されながら照射され、②より反応器外へ流出する。反応器入口モノマー温度は入口配管に巻いたヒーターに加える電圧により調整を行なった。モノマー混合用窒素流速は200 cc/minで一定とした。反応生成物のサンプリングは反応器出口配管のケーブ外の部分より行なった。

#### 3.2 反応器内の混合状態の検討および1次おくれ定数の決定

反応器内の混合状態は残全濃度曲線を実験的に求めて検討した。すなわち、予め約5%の濃度の食塩水を反応器に満し、混合用窒素を200 cc/minの速度で流しつつ定量ポンプにより一定速度で水を送り、反応器出口における食塩濃度を電気伝導法により測定し、残余濃度を調べた。

反応温度検出のおくれは反応温度測定用熱電対をそう入してあるガラス鞘に起因するものが大きいと考えられる。そこで次のような実験を行なった。すなわち反応器に約20°Cの水を入れ、窒素ガスを200 cc/minの速度で流すことにより攪拌混合を行ないつつ約50°Cに保った恒温槽中に浸漬し、反応器内部の温度おらび反応温度検出用熱電対の検出温度の時間的变化を調べた。なお、反応器内部温度検出用熱電対および反応温度検出用熱電対は熱容量を小さくするため径0.3 mmの素線を用いた。

#### 3.3 重合度分布の測定

前報同様、液体クロマトグラフ（東洋ソーダ工業製HLC-801, カラム充填剤 ポリスチレンゲル）、およびGPC（Waters Associates Model 200, カラム充填剤 ポリスチレンゲル）によって行なった。

#### 3.4 線量率測定

前報同様、鉛遮へい体開度と反応器内線量率との関係はガラス線量計（小原光学 DC-

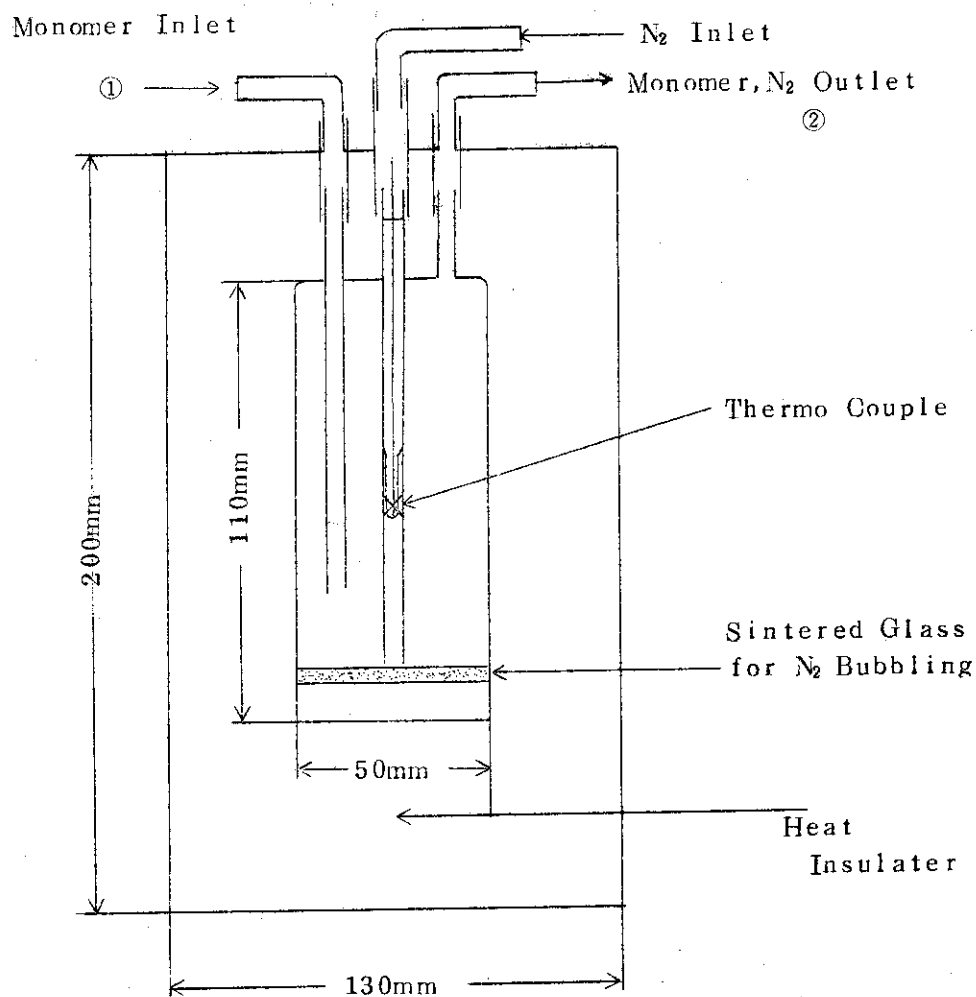


Fig. 7 Cross-section of the reactor system

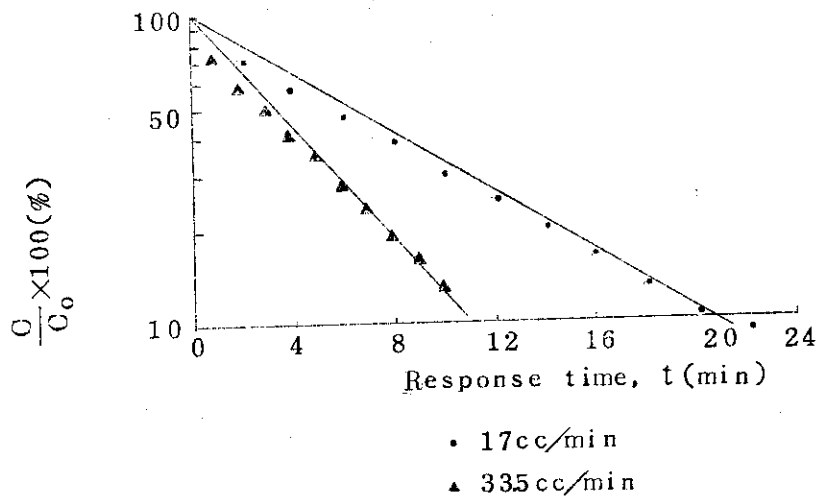


Fig. 8 Relation between  $\frac{C}{C_0} \times 100$  and  $t$

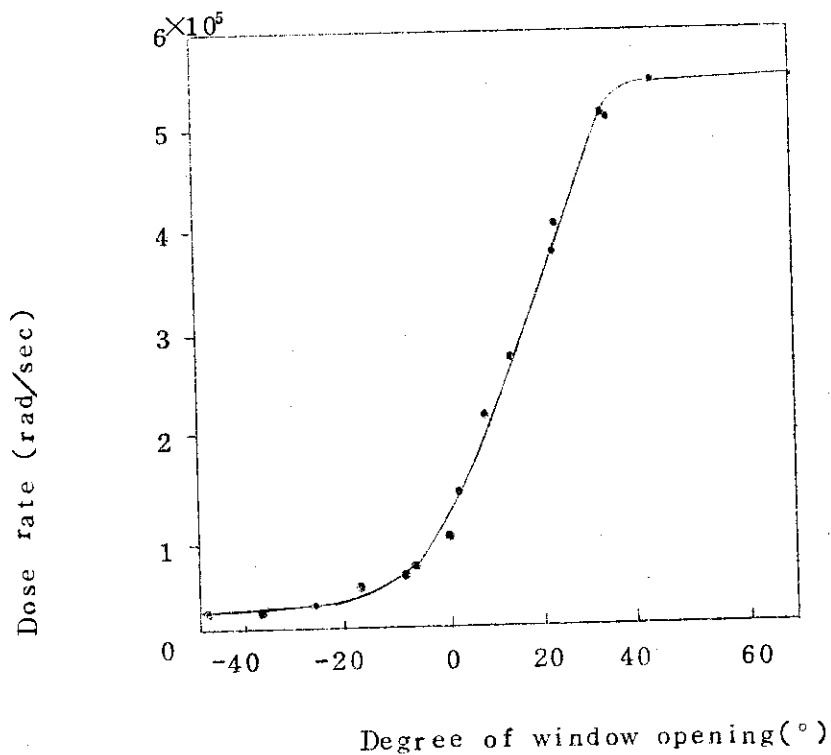


Fig. 9 Relation between degree of window opening and dose rate

315) および電離箱式線量計 (Victreen RADCON, MODEL 575A) を用いて求めた。

## 4 実験結果

### 4.1 反応器内の混合状態および1次おくれ定数

反応器内の流動状態が完全混合である場合、反応器内食塩水濃度を  $C_{sa}$ 、初期濃度を  $C_{so}$ 、 $\tau$  を平均滞留時間とすれば次式が成立する。

$$\frac{dC_{sa}}{dt} = \frac{C_{so}}{\tau} - \frac{C_{sa}}{\tau} \quad 59$$

上式を解くと

$$1 - \frac{C_{sa}}{C_{so}} = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad 60$$

が導かれる。(56)式に基いて、食塩濃度の実測値を片対数目盛でプロットしたのが Fig. 8 である。図から明らかなように良好な直線関係が得られており、図から  $\tau$  を算出すると流速が 17 cc/min のとき  $\tau = 530$  (sec)、33.5 cc/min のとき  $\tau = 290$  (sec) である。一方、(反応器容積/流速)より算出した  $\tau$  は 17 cc/min のとき 550 (sec)、33.5 cc/min のとき 280 (sec) であり両者はほぼ一致している。そこで反応器内の流動状態は完全混合に近い状態であるとみなせよう。なお、この実験は混合状態をマクロな立場からみているので、この結果からミクロな混合状態について予想することではできないが、系の粘性が比較的小さいこと、この実験から得られた滞留時間と流量および容積より算出される滞留時間がほぼ一致することから、ミクロ的にも完全混合と仮定できよう。

また熱電対のガラス軸による反応温度検出のおくれ定数は反応器内部温度および反応温度検出用熱電対温度の経時変化より算出すると約 10 (sec) であった。

### 4.2 線量率

Fig. 9 に鉛遮へい体開度と線量率との関係を示した。本実験においては前報の場合に比して線源の巾がせまく、またキュリー数が大きいため図のようにわずかの開度によっても線量率の値は大きく変化している。なお、反応器の厚さは 5.0 cm であり、反応器前後における線量率は 2% 程度しか差がなく反応器内線量率分布はほぼ均一と考えられる。

### 4.3 反応および生成ポリマーの重合度分布

Fig. 10 に一定線量率 153 rad/sec で照射を行なった後、5.3 rad/sec に線量率を下げた場合の経過時間と収率の関係を、また Fig. 11 にこの操作によって得られたポリマーの重合度分布を GPC により測定した結果を示した。反応器内のポリマーは高線量率の照射により生成するポリマーに入れかわるため、収率は次第に減少した後、一定値に達する。このこと

315) および電離箱式線量計 (Victreen RADCON, MODEL 575A) を用いて求めた。

## 4 実験結果

### 4.1 反応器内の混合状態および1次おくれ定数

反応器内の流動状態が完全混合である場合、反応器内食塩水濃度を  $C_{sa}$ 、初期濃度を  $C_{so}$ 、 $\tau$  を平均滞留時間とすれば次式が成立する。

$$\frac{dC_{sa}}{dt} = \frac{C_{so}}{\tau} - \frac{C_{sa}}{\tau} \quad (59)$$

上式を解くと

$$1 - \frac{C_{sa}}{C_{so}} = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (60)$$

が導かれる。(56)式に基いて、食塩濃度の実測値を片対数目盛でプロットしたのが Fig. 8 である。図から明らかなように良好な直線関係が得られており、図から  $\tau$  を算出すると流速が  $17 \text{ cc/min}$  のとき  $\tau = 530 \text{ (sec)}$ 、 $33.5 \text{ cc/min}$  のとき  $\tau = 290 \text{ (sec)}$  である。一方、(反応器容積/流速)より算出した  $\tau$  は  $17 \text{ cc/min}$  のとき  $550 \text{ (sec)}$ 、 $33.5 \text{ cc/min}$  のとき  $280 \text{ (sec)}$  であり両者はほぼ一致している。そこで反応器内の流動状態は完全混合に近い状態であるとみなせよう。なお、この実験は混合状態をマクロな立場からみているので、この結果からミクロな混合状態について予想することではできないが、系の粘性が比較的小さいこと、この実験から得られた滞留時間と流量および容積より算出される滞留時間がほぼ一致することから、ミクロ的にも完全混合と仮定できよう。

また熱電対のガラス軸による反応温度検出のおくれ定数は反応器内部温度および反応温度検出用熱電対温度の経時変化より算出すると約  $10 \text{ (sec)}$  であった。

### 4.2 線量率

Fig. 9 に鉛遮へい体開度と線量率との関係を示した。本実験においては前報の場合に比して線源の巾がせまく、またキュリー数が大きいため図のようにわずかの開度によっても線量率の値は大きく変化している。なお、反応器の厚さは  $5.0 \text{ cm}$  であり、反応器前後における線量率は2%程度しか差がなく反応器内線量率分布はほぼ均一と考えられる。

### 4.3 反応および生成ポリマーの重合度分布

Fig. 10 に一定線量率  $153 \text{ rad/sec}$  で照射を行なった後、 $5.3 \text{ rad/sec}$  に線量率を下げた場合の経過時間と収率の関係を、また Fig. 11 にこの操作によって得られたポリマーの重合度分布をGPCにより測定した結果を示した。反応器内のポリマーは高線量率の照射により生成するポリマーに入れかわるため、収率は次第に減少した後、一定値に達する。このこと



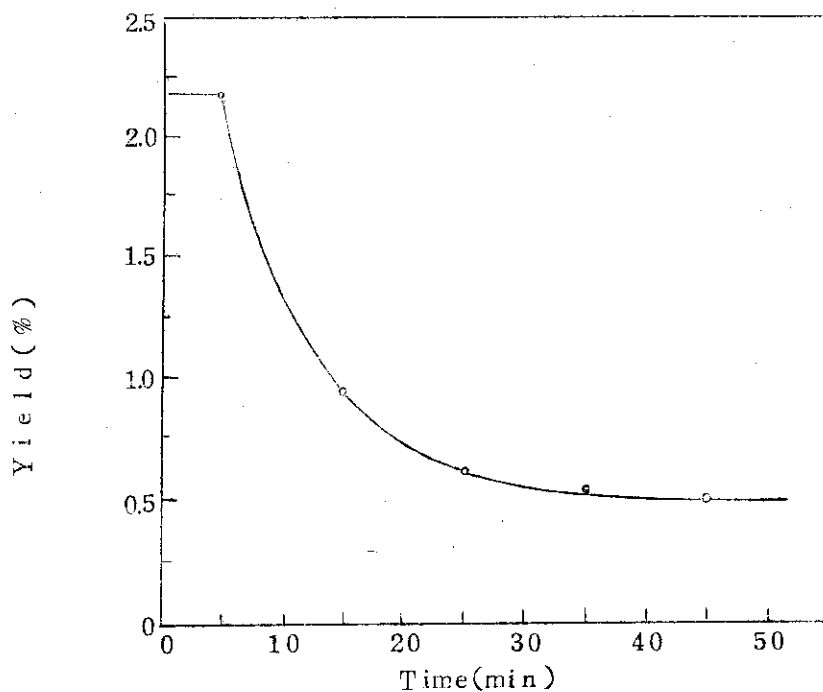


Fig. 10 Change of polymer yield after the dose rate change 135 to 35 vad/sec

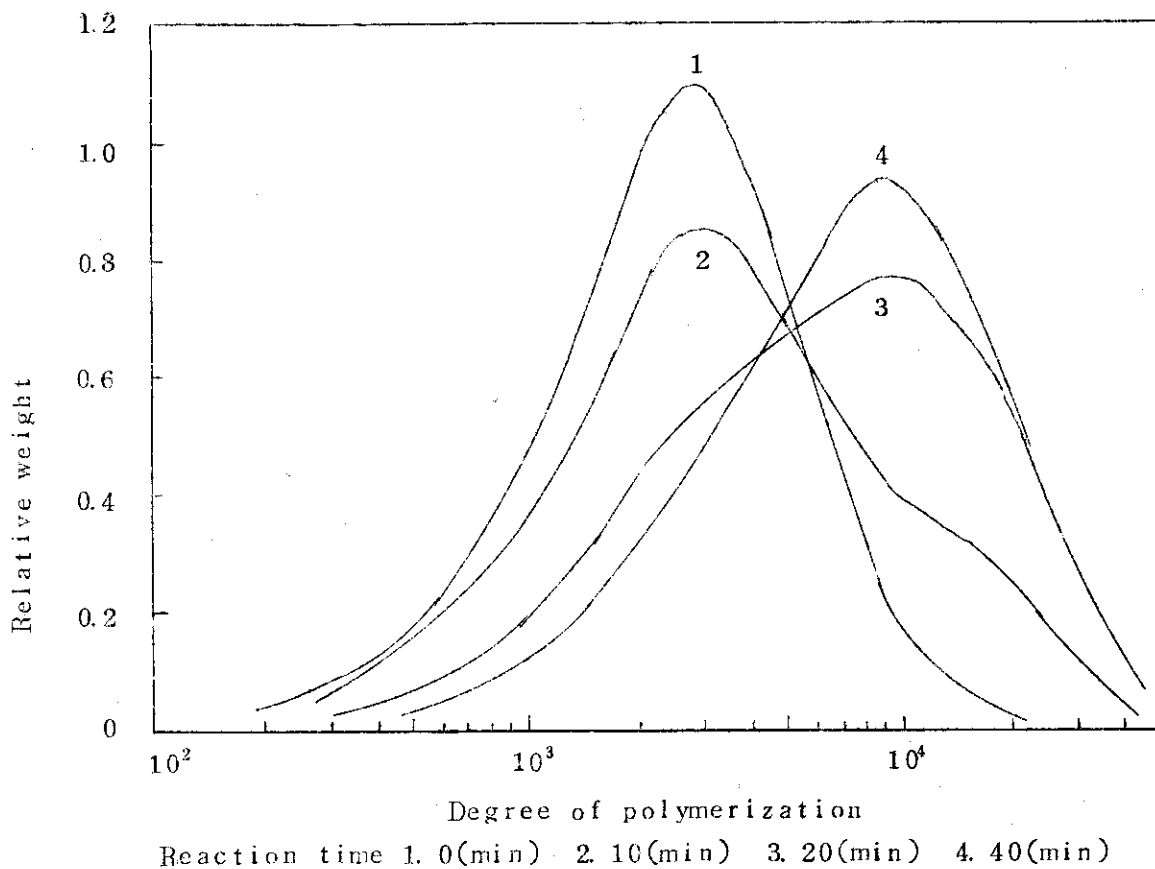


Fig. 11 Change of molecular weight distribution with time after the dose rate change 135 to 53 rad/sec

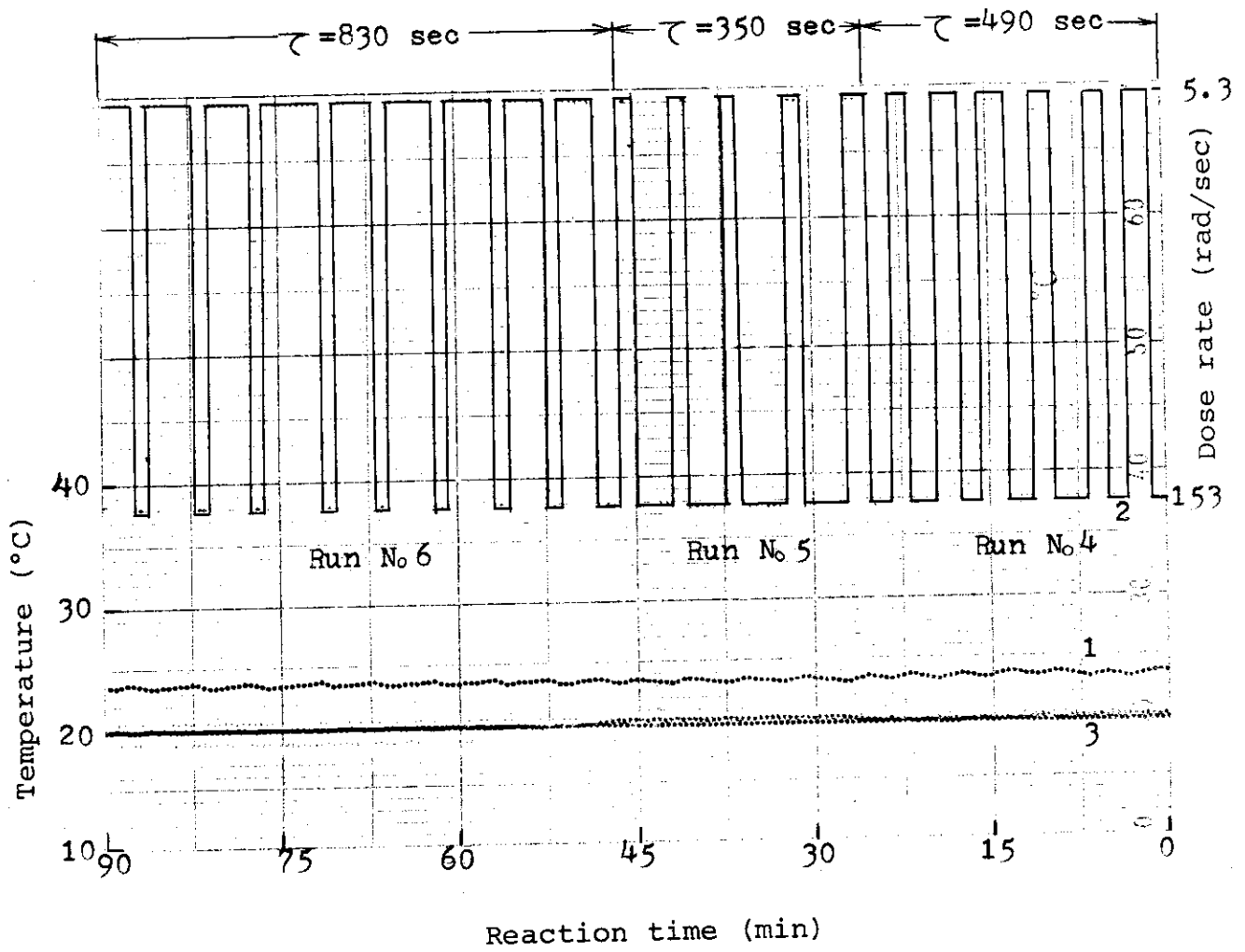
は Fig. 11 から明らかである。すなわち、高線量率の照射によって生成したポリマーは単一の重合度分布をしているが、次第に低線量率の照射によって生成するポリマーの割合が増加するため、高分子側にショルダーがあらわれ、このショルダーの部分が低分子側のピークより大きくなり、さらには高分子側の全く単一のピークのみとなってしまふ。

Fig. 12 に  $I_H = 153 \text{ rad/sec}$ ,  $I_L = 5.3 \text{ rad/sec}$  で滞留時間を変化させて on-off 制御を行なった場合の線量率の変化および反応温度の変化を示した。図からわかるようにこの場合、 $\kappa$  は滞留時間が大きくなるに従って小さくなる。Fig. 13 は Fig. 12 に示した実験により得られたポリマーの重合度分布を液体クロマトグラフによって測定した結果を示したものである。図から滞留時間が大きくなるにしたがって、すなわち  $\kappa$  が小さくなるにしたがって高分子側のショルダーが大きくなっていくことがわかる。実験により得られた  $\kappa$  を用い実験と同一条件で重合度分布の計算を行なった結果を Fig. 14 に示した。次に Fig. 15 に設定温度を  $22.5^\circ\text{C}$  から  $21.5^\circ\text{C}$  に変化させた場合の反応温度および線量率の変化を示した。図から設定温度が低くなると  $\kappa$  が小さくなることがわかる。これは  $\theta$  が (10) 式に示したように  $-\frac{1}{\tau}(T_S - T_I)$  の変化により変化し、Fig. 13 に示した例では  $\tau$  が大きくなるにしたがって  $\theta$  は大きくなり、この場合は  $T_S$  が小さい方が  $\theta$  が大きくなるためである。また Fig. 16 に反応器入口モノマー温度および滞留時間を変化させて制御を行なった場合の反応温度および線量率の変化を示した。この場合には 2 つの  $\kappa$  の間に (10) 式から推測される関係が成立していない。これは反応器入口モノマー温度が高い場合  $\tau$  が小さいと反応器温度の影響を受け大きな誤差を生じるためと考えられ、今後改善の必要があらう。Fig. 17 はこの反応により得られたポリマーの重合度分布の液体クロマトグラフによる測定結果を示したものである。Fig. 18 は実験より得られた  $\kappa$  を用い同一条件で重合度分布の計算を行なった結果を示したものである。

以上の重合度分布の実験値および計算値を比較すると傾向的に良く一致しているが、実験値では分布が非常にブロードになっており高分子側のピークおよびショルダーが小さく、一方、計算値ではピークおよびショルダーがはっきりとあらわれている。これは GPC および液体クロマトグラフの分解能に起因すると考えられる。

Table 2 に実験により得られたチャートから  $\theta_H$ ,  $\theta_L$ ,  $t_0$  を読みとったものを示した。また  $t_f = 10 \text{ (sec)}$ ,  $t_\ell = 50 \text{ (sec)}$  として (11) ~ (13) 式を用いて  $t_0$  を算出した結果を Table 2 に併せて示した。おくれ要素が [1 次おくれ + むだ時間] で近似されれば計算に用いる  $t_\ell$  の値を適当に選ぶことにより実験値と計算値は一致する筈である。しかし、Table 2 からわかるように計算値と実験値は必ずしも良好な一致を示していない。これは本実験におけるおくれ要素が必ずしも [1 次おくれ + むだ時間] だけでは近似できないためであらう。

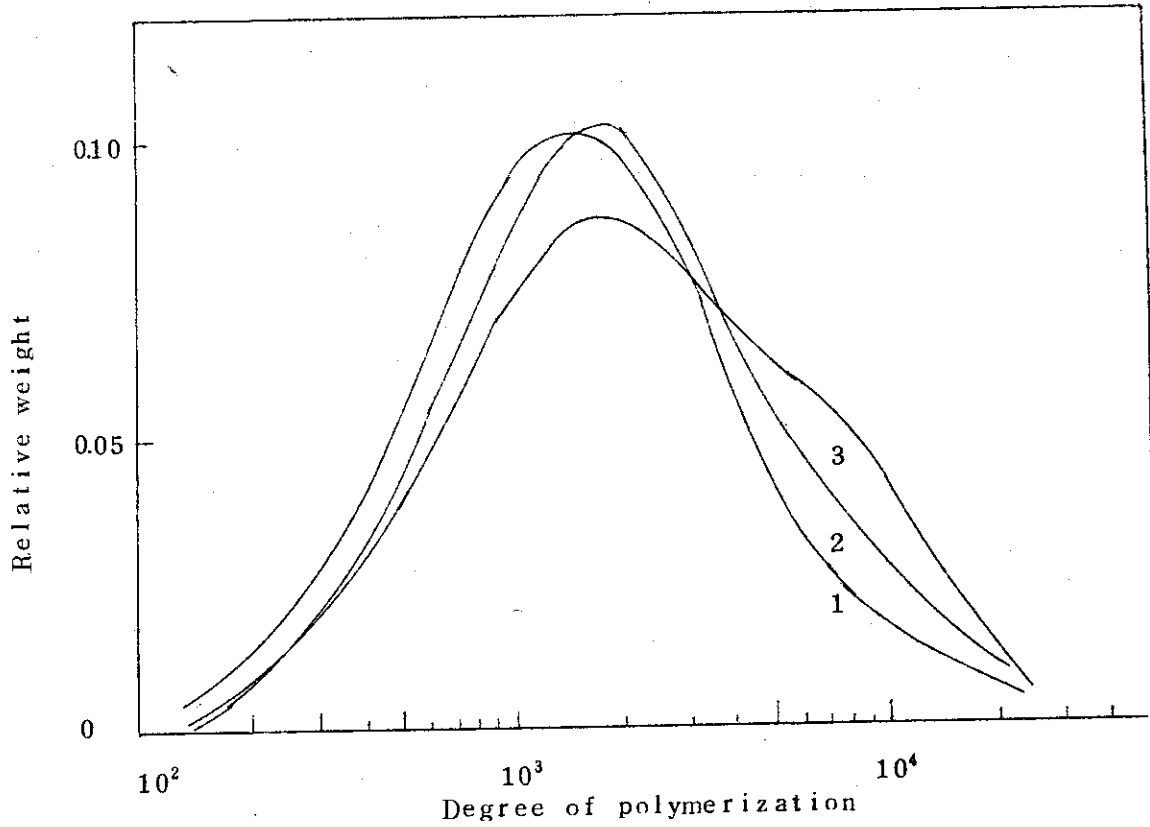
なお、本実験におけるモノマー流速は  $13 \text{ cc/min}$  から  $30 \text{ cc/min}$  の範囲であり、Fig. 8 に示した流速の範囲を若干外れてはいるが、反応器内の流動状態はほぼ完全混合となっていたと考えられる。



- 1. Reaction temperature
- 2. Dose rate
- 3. Monomer inlet temperature

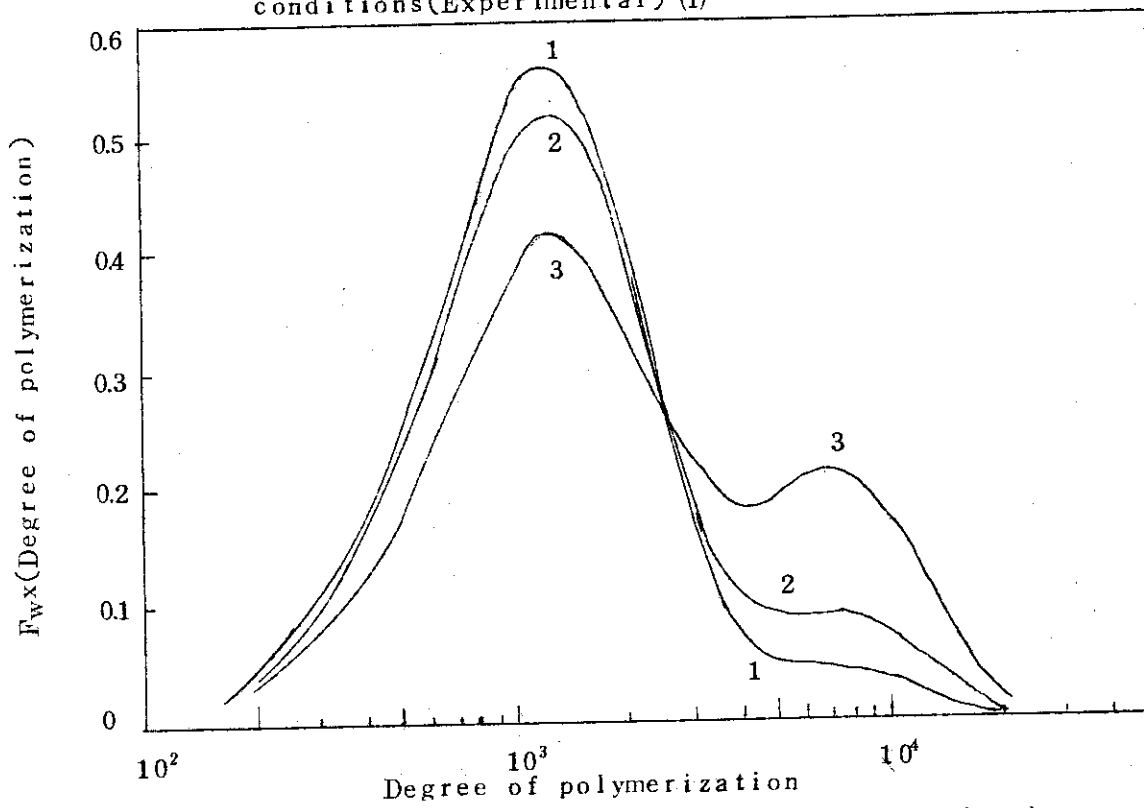
$T_A = 20(^{\circ}\text{C})$  ,  $T_S = 23.5(^{\circ}\text{C})$

Fig.12 Temperature response under on-off control (1)



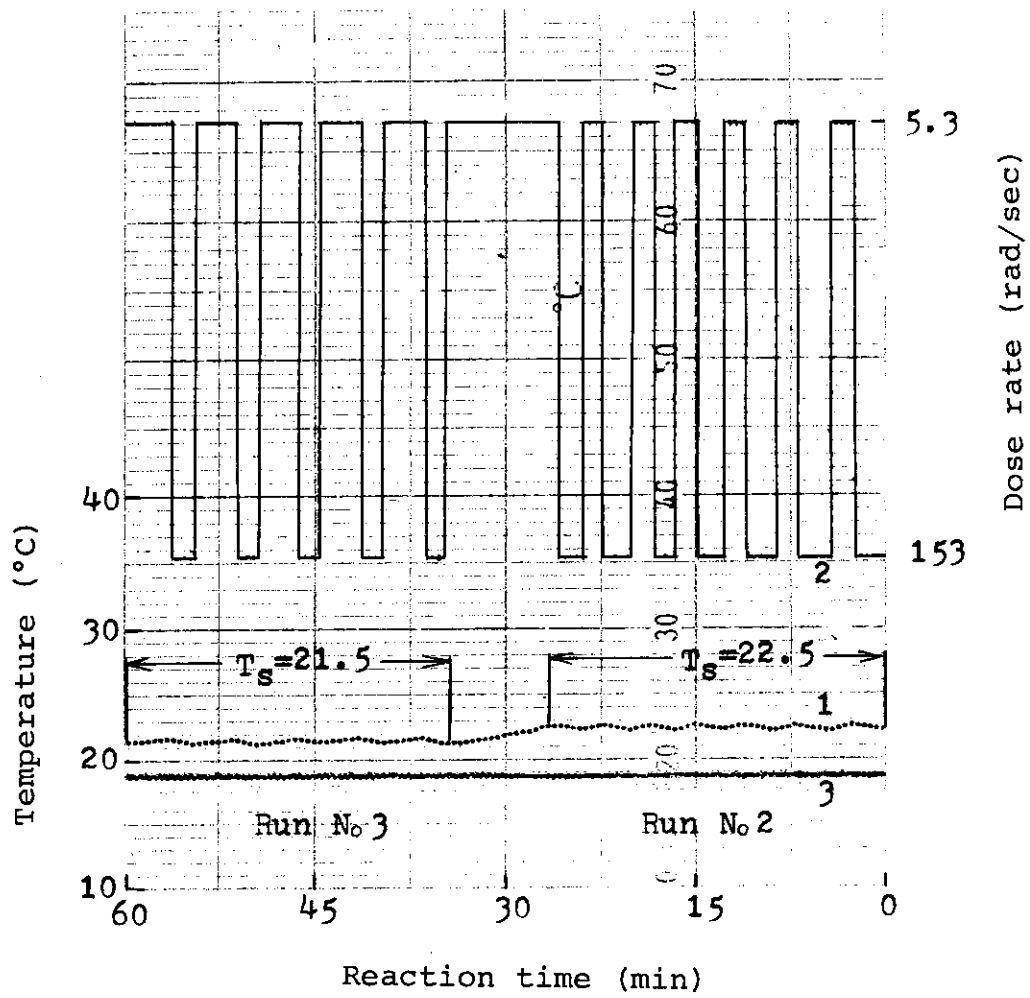
1  $\tau = 350$  (sec)    2  $\tau = 490$  (sec)    3  $\tau = 830$  (sec)

Fig. 13 Molecular weight distribution under various control conditions (Experimental) (1)



1  $\tau = 350$  (sec)    2  $\tau = 450$  (sec)    3  $\tau = 830$  (sec)

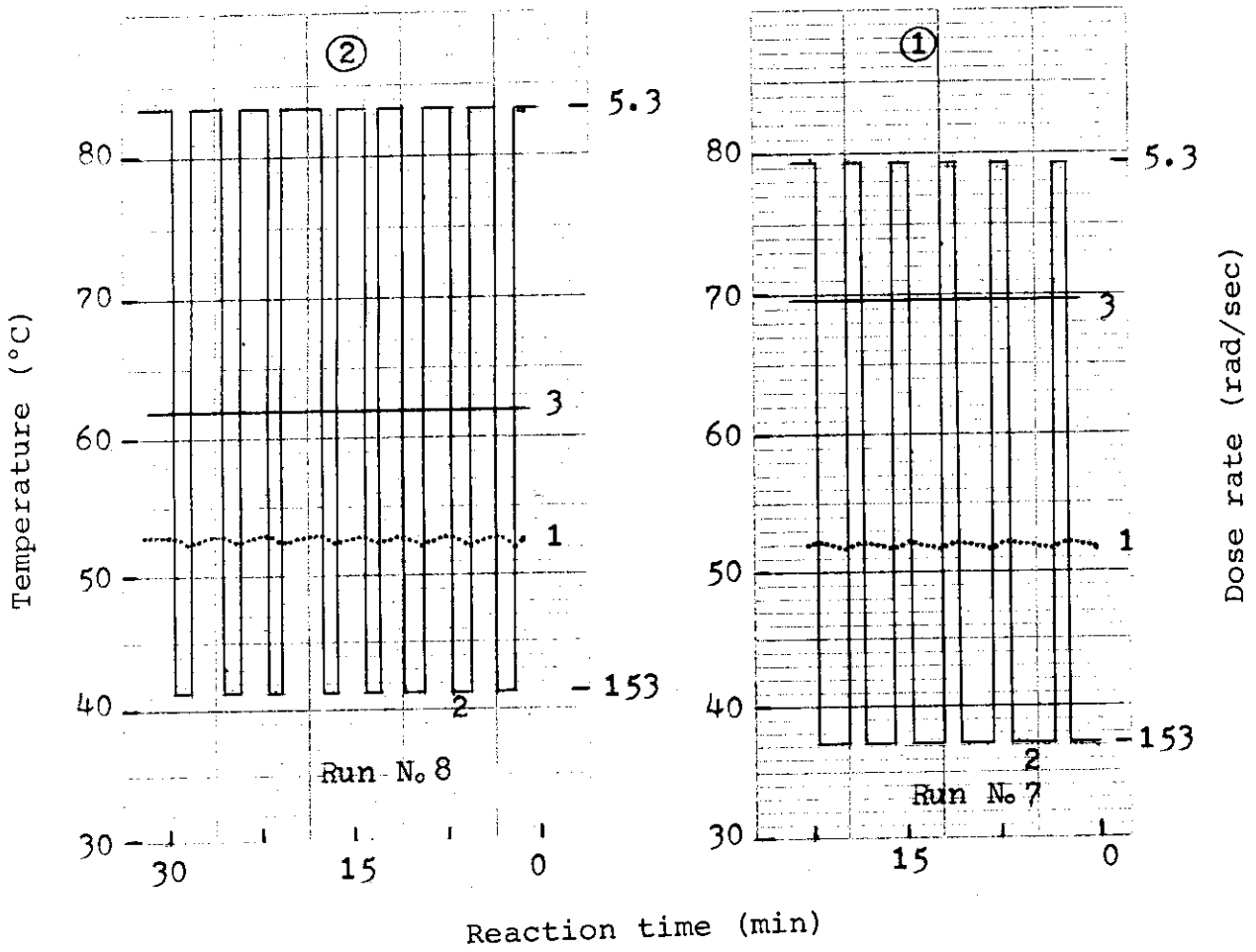
Fig. 14 Molecular weight distribution under various control conditions (Calculated) (1)



1. Reaction temperature
2. Dose rate
3. Monomer inlet temperature

$T_A = 20$  (°C) ,  $\tau = 490$  (sec)

Fig.15 Temperature response under on-off control (2)

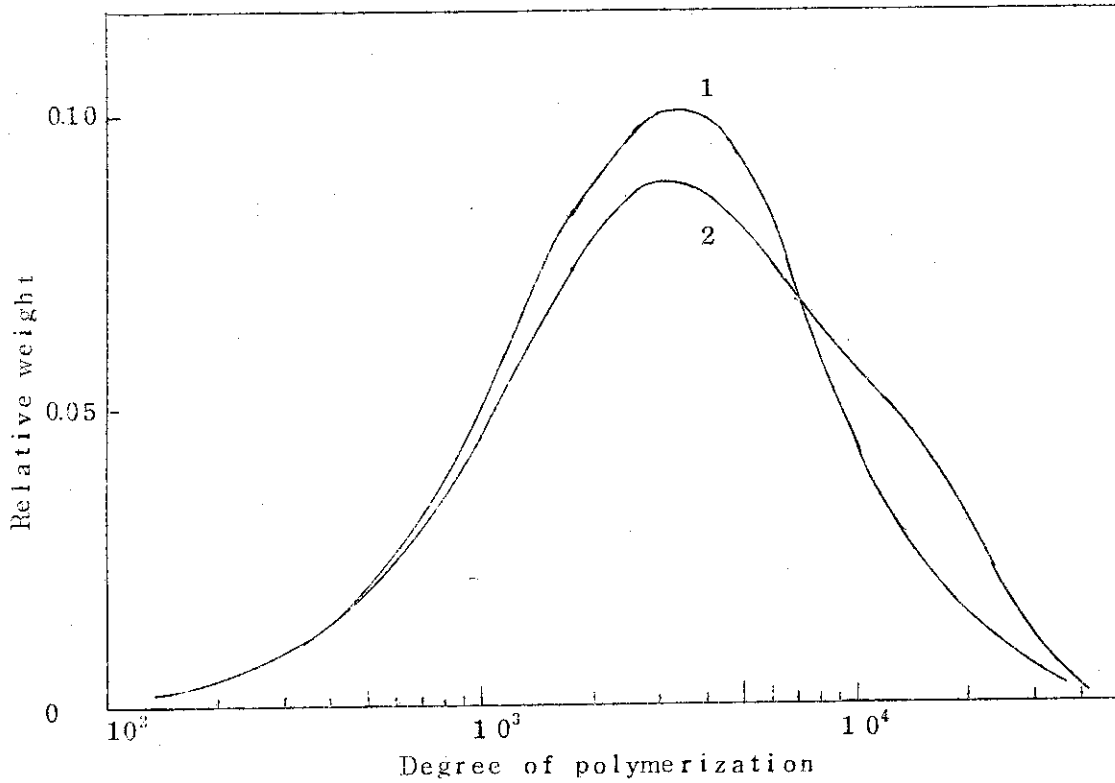


- 1. Reaction temperature
- 2. Dose rate
- 3. Monomer inlet temperature

①  $T_A = 20(^{\circ}\text{C})$  ,  $\tau = 350(\text{sec})$

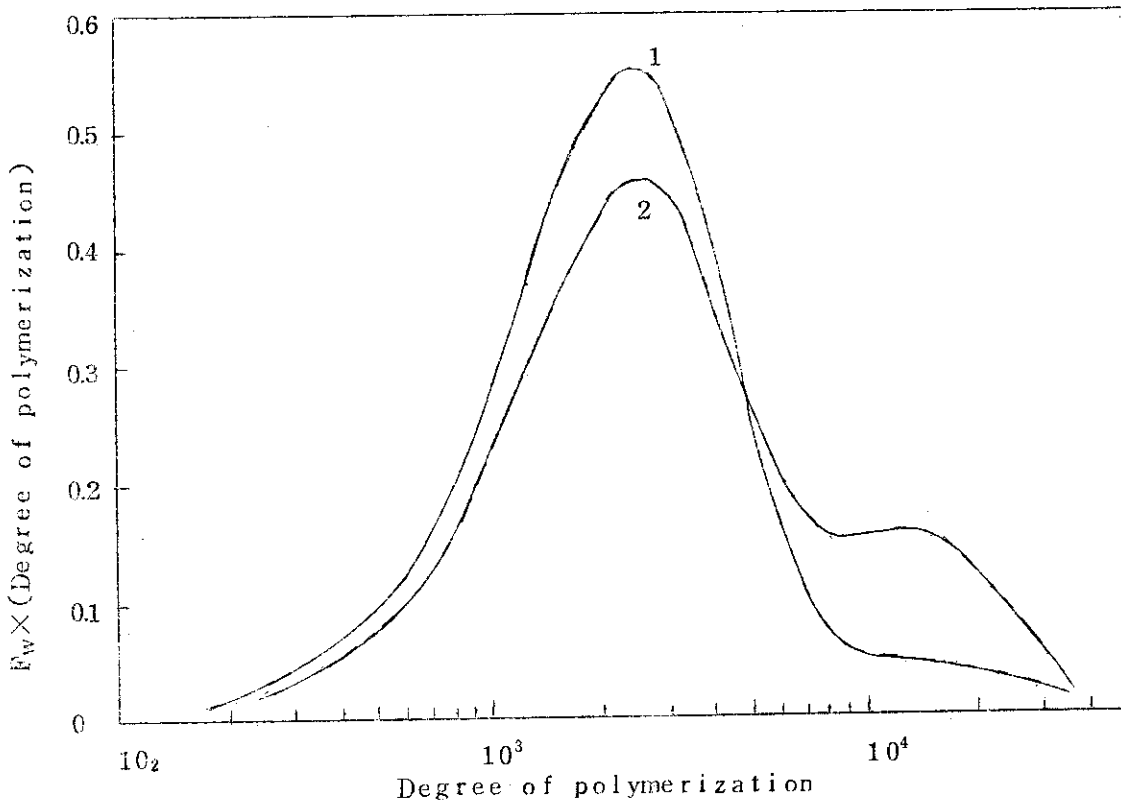
②  $T_A = 20(^{\circ}\text{C})$  ,  $\tau = 490(\text{sec})$

Fig.16 Temperature response under on-off control (3)



1.  $\tau = 490$  (sec),  $T_I = 335(^{\circ}\text{C})$  2.  $\tau = 350$  (sec),  $T_I = 343(^{\circ}\text{C})$

Fig. 17 Molecular weight distribution under various control conditions (Experimental) (2)



1.  $\tau = 350$  (sec),  $T_I = 343(^{\circ}\text{k})$  2.  $\tau = 490$  (sec),  $T_I = 335(^{\circ}\text{k})$

Fig. 18 Molecular weight distribution under various control conditions (calculated) (2)

## 4 結 論

前報に引き続き、MMAの放射線重合において、線量率の on-off 操作による反応制御の検討を理論、実験の両面から行なった。解析は活性種濃度に擬定常状態が成立する場合について行ない、主として流通式槽型反応器における反応の制御性、また、制御条件の生成ポリマー重合度分布におよぼす影響の検討を行なった。その結果次の結論が得られた。

1) 反応温度は線量率の変化に迅速に追従し、線量率操作により質の良い制御が可能であることが明らかとなった。

2) 線量率の on-off 操作により反応温度を設定温度  $T_S$  なる値に制御するためには、on, off 時の線量率を  $I_H, I_L$  とすれば  $I_H > I_S > I_L$  の関係が成立しなければならない。ただし、 $I_S$  は連続照射により  $T_S$  に等しい定常操作温度を与える線量率であり、その値は反応器の操作条件によって決定される。

3) むだ時間を伴う on-off 制御の場合、照射は  $I_H$  と  $I_L$  による周期的な照射となる。

4) 生成ポリマーの重合度分布は  $I_H, I_L$  および  $I_S$  の値によって単一のピークを有する分布から二つのピークを有する分布へと変化する。

Table 2 Experimental and calculated values of  $t_0$ 

Run No	$\theta_H$ (°C/sec)	$\theta_L$ (°C/sec)	$t_0$ (experimental)	$t_0$ (calculated)
2	$2.88 \times 10^{-3}$	$-4.57 \times 10^{-3}$	$2.34 \times 10^2$ sec	$2.52 \times 10^2$ sec
3	$3.63 \times 10^{-3}$	$-1.71 \times 10^{-3}$	$3.15 \times 10^2$	$2.75 \times 10^2$
4	$2.87 \times 10^{-3}$	$-3.21 \times 10^{-3}$	$2.34 \times 10^2$	$2.41 \times 10^2$
5	$1.78 \times 10^{-3}$	$-5.30 \times 10^{-3}$	$2.79 \times 10^2$	$3.16 \times 10^2$
6	$4.73 \times 10^{-3}$	$-1.56 \times 10^{-3}$	$2.93 \times 10^2$	$3.19 \times 10^2$
7	$3.61 \times 10^{-3}$	$-8.42 \times 10^{-3}$	$2.16 \times 10^2$	$2.85 \times 10^2$
8	$8.98 \times 10^{-3}$	$-3.21 \times 10^{-3}$	$2.16 \times 10^2$	$3.07 \times 10^2$

(  $t_f=10, t_\ell=50$  )



## 使用記号

G	開始のG値を含む定数	(—)
M	モノマー	
C	反応器内モノマー濃度	(mol/l)
C <sub>I</sub>	反応器入口モノマー濃度	( " )
C <sub>s</sub>	定常操作点におけるモノマー濃度	( " )
k <sub>p</sub>	生長反応速度定数	(l/mol·sec)
k <sub>ps</sub>	T = T <sub>s</sub> における生長反応速度定数	( " )
k <sub>tc</sub>	二分子結合反応速度定数	( " )
k <sub>td</sub>	不均化反応速度定数	( " )
k <sub>t2</sub>	停止反応速度定数	( " )
R <sub>i</sub> ·	活性i量体	
n <sub>i</sub>	活性i量体濃度	(mol/l)
N	総ラジカル濃度	( " )
N <sub>0</sub>	総ラジカル濃度初期値	( " )
W = W <sub>H</sub> + W <sub>L</sub>		
W <sub>H</sub> , W <sub>L</sub>	線量率 I <sub>H</sub> および I <sub>L</sub> におけるポリマー生成量	
P <sub>i</sub>	不活性i量体濃度	(mol/l)
i	重合度	(—)
Q	反応液流速	(ml/sec)
Q <sub>g</sub>	ガス流速	(ml/sec)
τ	モノマーの反応器内滞留時間	(sec)
t	時間	( " )
t <sub>c</sub>	on-offの周期	( " )
t <sub>H</sub> , t <sub>L</sub>	線量率 I <sub>H</sub> および I <sub>L</sub> での照射時間	( " )
a	振幅	(°K)
T	反応温度	( " )
T <sub>0</sub>	反応温度初期値	( " )
T <sub>I</sub>	反応器入口モノマー温度	( " )
T <sub>A</sub>	反応器周囲温度	( " )
T <sub>s</sub>	制御設定温度	( " )
T <sub>sT</sub>	定常操作点における反応温度	( " )
T <sub>c</sub>	熱電対による検出温度	( " )
T <sub>c0</sub>	熱電対による検出温度初期値	( " )
t <sub>f</sub>	1次おくれ定数	(sec)
t <sub>L</sub>	むだ時間	( " )
I	線量率	(rad/sec)

$I_H$	on 動作における線量率	(rad/sec)
$I_L$	off 動作における線量率	( " )
$C_p$	反応液比熱	(cal/g)
$\rho$	反応液密度	(g/ml)
$S_R$	反応器から反応器周囲への放熱面積	( $m^2$ )
$h$	反応器から反応器周囲への熱伝達係数	(cal/ $m^2 \cdot sec \cdot ^\circ K$ )
$V$	反応器容積	(ml)
$(-ΔH)$	モノマーの反応熱	(cal/mol)
$H(T)$	ガス単位量あたりの持出し熱量	(cal/ml)
$C_{sa}$	食塩水濃度	(mol/l)
$C_{so}$	" 初濃度	( " )
$F_w, \bar{P}_n, \bar{P}_w$	重量基準分布関数, 数平均重合度および重量平均重合度	( - )

$F_{WH}, F_{WL}, F_{WC}, \bar{P}_{NH}, \bar{P}_{NL}, \bar{P}_{NC}, \bar{P}_{WH}, \bar{P}_{WL}, \bar{P}_{WO}$ , 線量率  $I_H, I_L$  および制御時の重量基準分布関数, 数平均重合度および重量平均重合度 ( - )

$T_p, T_q, T_a, T_b$  Fig. 4 により定義される値

$$A = \frac{-\Delta H}{C_p \rho}$$

$$B = \frac{1}{VC_p \rho}$$

$$D = \frac{S_R h}{VC_p \rho}$$

$$\alpha = \frac{1}{2\tau k_{t2s}} - \frac{1}{4} \sqrt{\left(\frac{1}{\tau k_{t2s}}\right)^2 + \frac{GCI}{k_{t2s}}}$$

$$\beta = \frac{1}{2\tau k_{t2s}} + \frac{1}{4} \sqrt{\left(\frac{1}{\tau k_{t2s}}\right)^2 + \frac{GCI}{k_{t2s}}}$$

$$\gamma = k_{t2s}(\beta - \alpha)$$

$$\theta = AK_{ps}CN - BH(T_s) Q_g - D(T_s - T_A) - \frac{1}{\tau}(T_s - T_I)$$

$$\kappa = \frac{t_H}{t_C}$$

$$\epsilon = \frac{k_p C}{k_p C + k_{t2} N + \frac{1}{\tau}}$$