

JAERI-M

7648

^{85}Kr 線源によるメタクリル酸メチルの放射線重合

1978年5月

山本忠利・大塚徳勝

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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、お申しこしてください。

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.

^{85}Kr 線源によるメタクリル酸メチルの放射線重合

日本原子力研究所高崎研究所研究部

山本忠利・大塚徳勝

(1978年3月28日受理)

非密封の ^{85}Kr 線源を反応液中に加圧溶解させることにより照射を行なう方式の ^{85}Kr 照射装置を用いて、メタクリル酸メチル(MMA)の重合を行なった。特に、重合速度および重合度に及ぼす線量率と温度の影響、ならびに生成ポリマーの分子量分布について調べ、且つ、それらの実験結果と ^{60}Co 線源による実験結果との比較を行なった。実験には、400 Ciの ^{85}Kr 線源と600 ccのMMAを用いた。

その結果、次のことが明らかとなった。重合速度は、 ^{85}Kr 、 ^{60}Co いずれの場合も同じ値である。これに対して、重合度および分子量分布に関しては、顕著な相違が見受けられた。しかし、これは線源の違いによる本質的な相違ではなく、むしろ ^{85}Kr 線源による照射方法の特異性によるものと思われる。

JAERI-M 7648

Radiation-Induced Polymerization of Methyl Methacrylate
Using ^{85}Kr Source

Tadatoshi YAMAMOTO and Norikatsu OOTSUKA

Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry
Research Establishment, JAERI

(Received March 28, 1978)

Polymerization of methyl methacrylate (MMA) was carried out with a β -irradiation facility using unsealed ^{85}Kr gas as an internal radiation source. ^{85}Kr gas was dissolved in the liquid reactant under pressure. The effects of dose rate and temperature on the polymerization rate and the degree of polymerization as well as the molecular weight distribution of product polymer were studied. The results were compared with those using ^{60}Co source. Irradiation experiment was made with 400Ci of ^{85}Kr and 600cc of MMA.

The polymerization rates are same in both sources. There are significant differences, however, in the degree of polymerization and the molecular weight distribution, possibly due to the peculiarity of irradiation method by ^{85}Kr source.

Keywords: Kr-85 Source, Methyl Methacrylate, Radiation-Induced Polymerization, Kr-85 Irradiation Facility, Polymerization Rate, Polymerization Degree, Molecular Weight Distribution

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	2
2.1 照射方法	2
2.2 ^{85}Kr 線源	2
2.3 試 薬	2
2.4 重合収率, 重合度, および分子量分布の測定	2
3. 実験結果とその考察	4
3.1 吸収線量率	4
3.2 重合速度	4
3.2.1 重合速度の線量率依存性	4
3.2.2 重合速度の温度依存性	5
3.3 重合度および分子量分布	5
3.3.1 重合度	5
3.3.2 分子量分布	5
3.3.3 溶存 ^{85}Kr の脱離回収と生成ポリマー	6
3.3.4 分別後のポリマーの重合度と分子量分布	6
3.4 照射効果	7
4. おわりに	8
文 献	9

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Irradiation method	2
2.2 ^{85}Kr source	2
2.3 Reagents	2
2.4 Measurements of polymer yield, degree of polymerization and molecular weight distribution	2
3. Experimental results and discussions	4
3.1 Absorbed dose rate	4
3.2 Rate of polymerization	4
3.2.1 Dose rate dependence of the polymerization rate	4
3.2.2 Temperature dependence of the polymerization rate	5
3.3 Degree of polymerization and molecular weight distribution.	5
3.3.1 Degree of polymerization	5
3.3.2 Molecular weight distribution	5
3.3.3 Removal of dissolved ^{85}Kr and the resulting polymer ...	6
3.3.4 Degree of polymerization and molecular weight distribution for the polymer after fractionation	6
3.4 Irradiation effect	7
4. Conclusion	8
References	9

1. はじめに

^{85}Kr は β 放射体 ($E_{\text{max}} = 0.67\text{MeV}$, $T = 10.76\text{y}$) の希ガスであり、核燃料の再処理の際に大量に採取される。そこで ^{85}Kr の大量利用を目的として、筆者らは非密封の ^{85}Kr を反応液中に加圧溶解させることにより照射を行なう方式の ^{85}Kr 照射装置を試作し、 ^{85}Kr の液相化学反応用の照射線源としての利用に関する開発研究を行なってきた。本照射装置の線量測定の結果¹⁾によると、有機溶媒の吸収線量率は一般に、水のそれに比べて約1桁以上高くなり、 $10^4 \sim 10^5\text{rad/h}$ に達することが明らかとなった。

そこでこの特長を生かすため、化学反応のモデルとしてMMA (メタクリル酸メチル)の重合を採りあげ、 ^{85}Kr β 線によるMMAの重合特性について検討を行なった。さらに、その比較のため、 ^{60}Co γ 線による重合実験も合わせて行なった。

MMAの放射線重合については、既に γ 線とX線による研究報告^{2)~7)}があるが、 β 線による研究は ^{90}Sr 線源を用いたW. H. Seitzerら⁸⁾の報告があるに過ぎない。そこで本研究では、 ^{85}Kr 線源による本重合反応の重合速度および重合度に及ぼす線量率と温度の影響、ならびに生成ポリマーの分子量分布について調べ、且つそれらの実験結果と ^{60}Co 線源による実験結果との比較を行なった⁹⁾¹⁰⁾。

2. 実 験

2.1 照射方法

^{85}Kr 照射装置のフローシートの主要部を Fig. 1 に示す。反応容器はステンレス鋼製で、その内容積は 0.9ℓ ($85 \phi \times 159 \text{ h}$) である。反応容器の中には、 ^{85}Kr 線源の溶解促進を図るため、焼結金属製の発泡体 (平均孔径 10μ) が内蔵されている。実験の際には、反応液面が容器上部の ^{85}Kr 線源によって照射を受けないように、液面上に厚さ 3 mm のポリエチレン板を設置した。

照射は次の手順に従って行なった。

まず、脱気済みの MMA (600 cc) を反応容器に充填し、次いで ^{85}Kr 線源貯蔵タンク中の線源ガスをコンデンストポンプによって反応液中に加圧溶解させた。照射に当たっては、初めの 2 分間、ベローズポンプを用いて線源ガスの溶解促進を図った。照射は線量率が $1.8 \times 10^4 \sim 6.2 \times 10^4 \text{ rad/h}$ 、温度が $4 \sim 35^\circ\text{C}$ の範囲で行なった。照射終了後、直ちに反応液を反応容器から気液分離器へ移送し、反応液中の溶存 ^{85}Kr を真空脱気法により脱離回収した。回収用ポンプには、ソーブションポンプを用いた。反応液は、その中の ^{85}Kr 濃度が許容値以下に低下していることを確かめた後、装置外へ取り出した。

2.2 ^{85}Kr 線源

^{85}Kr はエネルギーが 0.672 MeV (99.6%) の β 線の他に、 0.15 MeV の β 線と 0.514 MeV の γ 線を放出するが、いずれも分岐比が小さい (0.4%) ため、線量への寄与は無視できる。

本実験には、放射能濃度が 46.5 mCi/cc NTP の ^{85}Kr 線源を 400 Ci 使用した。質量分析計により測定した線源ガスの組成を Table 1 に示す。不純物が多少含まれている。 ^{85}Kr 線源の放射能濃度は ^{85}Kr の組成比 (3.14%) に放射性ガスの濃度と半減期の関係¹¹⁾ を考慮して求めた。

2.3 試 薬

MMA は次のようにして精製した¹²⁾。まず、市販品を亜硫酸ソーダ飽和水溶液、苛性ソーダを含む食塩水、および食塩水で順次洗浄した後、塩化カルシウムで一昼夜乾燥を行なった。さらにそれを窒素気流中で減圧蒸留し、反応液には、その中間留分を使用した。

生成ポリマーの沈殿分離用の溶媒には、1級のメタノールを用いた。一方、重合度および分子量分布測定用の溶媒には、それぞれクロロホルムとテトラヒドロフランを用いた。いずれも、特級品をそのまま使用した。

2.4 重合収率、重合度、および分子量分布の測定

照射終了後、反応液に多量のメタノールを注ぎ込み、沈殿したポリマーをろ過して減圧下で乾

燥した。重合収率は減圧乾燥後のポリマーを秤量して求めた。

数平均重合度 \bar{P}_n はクロロホルムを溶媒としたポリマー溶液の20°Cにおける極限粘度の測定値 $[\eta]$ を基にして、次の関係式⁽³⁾ から求めた。

$$[\eta] = 2.52 \times 10^{-3} \cdot \bar{P}_n^{0.80} \quad (1)$$

一方、生成ポリマーの分子量分布の測定には、Waters Associate 製のGPC-200型を用いた。測定はテトラヒドロフランを溶媒として、流量が1ml/min、温度が25°Cの条件下で行なった。充填剤には、ポアサイズがそれぞれ3000, 4000, 5000, 6000 および7000 Å の5種類のポリスチレンゲルを使用した。流出保持容量と分子量の関係はポリスチレンの標準試料を用いて検定した。

3. 実験結果とその考察

3.1 吸収線量率

前報¹⁾において述べたように、反応液の吸収線量率は溶解⁸⁵Krの量から算出できるが、MMAに対するKrの溶解度は明らかでない。そこで重合実験の際には、同時に、MMA溶液中にβ線用の薄板蛍光ガラス線量計を挿入した。吸収線量率は、その蛍光量から求めた。線源ガス圧と吸収線量率の関係、ならびに照射温度と吸収線量率の関係を、それぞれFig. 2とFig. 3に示す。両図から明らかなように、MMAの吸収線量率は線源ガス圧に比例し、且つ照射温度の低下とともに増大する。その大きさは 10^4 rad/hオーダーである。

3.2 重合速度

3.2.1 重合速度の線量率依存性

⁸⁵Kr照射装置を用いて、MMAを一定温度($\theta = 22^\circ\text{C}$)の下で照射した。線量率が 1.8×10^4 、 2.8×10^4 、 4.2×10^4 、および 6.2×10^4 rad/h(それぞれ0.9、1.4、2.0および3.1kg/cm²の線源ガス圧に相当)のとき、照射時間に対する重合収率の変化をFig. 4に示す。次に⁶⁰Co線源を用いて同様な実験を行なった。線量率範囲は $2.1 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5$ rad/hに選んだ。その実験結果をFig. 5に示す。⁸⁵Kr線源による照射実験においては、照射装置特有の制約から、線量率は余り高く採り得なかった。また、重合実験に当たっては、照射終了後の溶存⁸⁵Krの脱離を容易にするため、重合収率を比較的強く抑えた。これらの図から明らかなように、重合収率は反応の進行に伴って直線的に増大する。

Fig. 4とFig. 5を基にして求めた線量率Iと初期重合速度 R_p の関係を合わせてFig. 6に示す。この図から明らかなように、⁸⁵Kr、⁶⁰Co線源のいずれの場合も同じ実験結果を示し、重合速度は線量率の0.5乗に比例する。一方、A. Chapiro²⁾、D. S. Ballantine³⁾および岡村⁴⁾⁵⁾の⁶⁰Coγ線とX線による実験結果によれば、重合速度は $3.2 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5$ rad/hの間で線量率の0.5乗に比例する。したがって、本実験結果はこれらの実験結果とよく一致している。

MMAの放射線重合はラジカル機構で起こると考えられている¹⁴⁾¹⁵⁾。それゆえ、重合速度 R_p の線量率依存性は動力学的に推定可能であり、次式で表わすことができる。

$$R_p \propto k_p k_t^{-0.5} G_i^{0.5} I^{0.5} [M] \quad (2)$$

ここに、 G_i はラジカルの生成のG値、 I は線量率、 $[M]$ はモノマー濃度を示し、 k_p 、 k_t はそれぞれ生成反応および停止反応の速度定数を表わす。(2)式から明らかなように、重合速度は線量率の0.5乗に比例する。したがって、重合速度の線量率依存性に関する実験値は(2)式から導かれる値とよく一致している。

3.2.2 重合速度の温度依存性

^{85}Kr 照射装置を用いて、MMAを一定の線源ガス圧 ($P = 1.4 \text{ kg/cm}^2$) の下で照射した。重合温度が 4, 22, および 35°C のとき、反応の進行に伴う重合収率の変化を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 を基にして求めた重合温度 T ($^\circ\text{K}$) と初期重合速度 R_p の関係を、 ^{60}Co 線源による実験結果と合わせて、Fig. 8 に示す。 ^{85}Kr 線源による照射の場合、たとえ線源ガス圧が一定であっても、MMAの吸収線量率は重合温度によって若干異なる。そこで Fig. 7 から Fig. 8 を求める際には、Fig. 3 と Fig. 6 を基にして、重合温度の違いによる吸収線量率の変化の補正を行なった。

Fig. 8 から明らかなように、 ^{85}Kr 、 ^{60}Co 線源のいずれの場合も $2 \sim 35^\circ\text{C}$ の間で同じ実験結果を示す。Fig. 8 から本重合反応の活性化エネルギーを求めると、 4.1 kcal/mol となる。一方、岡村ら⁶⁾ および D. S. Ballantine ら⁷⁾ の ^{60}Co γ 線による実験結果によれば、活性化エネルギーは $-18 \sim 70^\circ\text{C}$ の間で 4.9 kcal/mol である。それゆえ、本実験結果はこれらの実験結果と比較的よく一致している。

3.3 重合度および分子量分布

3.3.1 重合度

まず、重合度の線量率依存性について調べた。 ^{85}Kr 、および ^{60}Co 線源による重合反応で得られたポリマーの重合収率に対する平均重合度の変化を、それぞれ Fig. 9 と Fig. 10 に示す。生成ポリマーの重合度は、 ^{85}Kr 線源による重合反応では反応の進行に伴って著しく低下するのに対して、 ^{60}Co 線源による重合反応では僅かに低下するに過ぎない。

Fig. 9 と Fig. 10 を基にして求めた線量率 I と初期重合度 \bar{P}_n の関係を合わせて Fig. 11 に示す。この図から明らかなように、 ^{85}Kr 、 ^{60}Co 両線源による実験結果は同じ傾向を示し、いずれの場合も重合度は線量率の -0.35 乗に比例する。しかしながら、両者の間には大きさにして約 1.5 倍の違いが認められる。

つぎに、重合度の温度依存性について調べた。 ^{85}Kr 線源による重合反応で得られたポリマーの重合収率に対する平均重合度の変化を Fig. 12 に示す。

Fig. 12 を基にして求めた重合温度 θ と初期重合度 \bar{P}_n の関係を、 ^{60}Co 線源による実験結果と合わせて Fig. 13 に示す。この図から明らかなように、 ^{85}Kr 、 ^{60}Co 両線源による実験結果は同じ傾向を示し、いずれの場合も、重合度は重合温度の上昇に伴って増大する。しかしながら、両者の間には大きさにして約 1.5 倍の違いが認められる。

3.3.2 分子量分布

^{85}Kr 線源による重合反応で得られたポリマーの分子量分布曲線の一例を、 ^{60}Co 線源によるそれと合わせて Fig. 14 に示す。分子量分布の測定に用いた試料は、いずれも、線量率が $2.8 \times 10^4 \text{ rad/h}$ 、温度が 22°C の実験条件の下で得られたものである。生成ポリマーの分子量分布は、互に似ているが、高分子量側に若干の相違が見受けられる。そこで両ポリマーについて、分子量分布の分散度 \bar{M}_w/\bar{M}_n (重量平均分子量 \bar{M}_w と数平均分子量 \bar{M}_n の比) と吸収線量との関係を調べた。その結果を Table 2 に示す。 ^{85}Kr 線源による生成ポリマーの分散度は吸収線量の増大に伴って

次第に低下するのに対して、 ^{60}Co 線源によるそれは吸収線量に関係なく、ほぼ一定である。

3.3.3 溶存 ^{85}Kr の脱離回収と生成ポリマー

^{85}Kr 、 ^{60}Co 両線源による生成ポリマーの重合度と分子量分布に関して、それぞれ相互比較を行なった結果、次のような相違が認められた。

- ① ^{85}Kr 線源による生成ポリマーには、 ^{60}Co 線源によるそれに比べて、高分子量のポリマーがやや多く含まれている。(Fig. 14)
- ② ^{85}Kr 線源による生成ポリマーの重合度は ^{60}Co 線源によるそれに比べて、約 1.5 倍高い。(Fig. 11 と Fig. 13)
- ③ ^{85}Kr 線源による生成ポリマーの重合度は反応の進行に伴って著しく低下するのに対して、 ^{60}Co 線源によるそれは僅かに低下するに過ぎない。(Fig. 9 と Fig. 10) このことは、また分子量分布の分散度についてもいえる。(Table 2)

このように、生成ポリマー相互間に顕著な相違が現われた原因としては、以下に述べるような ^{85}Kr 線源による照射方法の特異性が考えられる。

すなわち、 ^{85}Kr 線源による照射実験では、照射終了後、反応液中の溶存 ^{85}Kr を真空脱気法によって脱離回収するので、脱離回収には一定の時間を必要とし、溶存 ^{85}Kr 濃度を許容レベル以下に低下させるには数分を要する。したがって反応液はその間、照射を受けることになるが、反応液中の溶存 ^{85}Kr 濃度は脱離回収に伴って指数関数的に低下する¹⁶⁾ので、その間の吸収線量は全体の吸収線量に対して、高々 100 分の 1 オーダに過ぎない。それゆえ、溶存 ^{85}Kr の脱離回収過程で生成するポリマーの量は、ポリマー全体に対して無視できる。しかしながら、一般に低線量率下の重合反応では、高分子量のポリマーが生成するので、その間に生成するポリマーの分子量も比較的 to 高くなる。

このように ^{85}Kr 線源による照射実験では、溶存 ^{85}Kr の脱離回収過程において、量としては僅かではあるが、分子量の高いポリマーが生成される。上記①～③の違いは、そのために生じたものと思われる。すなわち、まず①については、分子量分布曲線に見られる高分子量のフラクションは正に、この溶存 ^{85}Kr の脱離回収過程で生成したポリマーであると考えられる。次に②については、高分子量のポリマーの生成により、全体としてのポリマーの平均重合度が增大するためと考えられる。本実験のように、ポリマーの平均重合度を粘度法によって求める場合には、特にその影響が顕著に現われる。さらに③については、生成ポリマー中に占める高分子量ポリマーの割合が、照射時間の長い試料ほど小さくなり、その結果、見かけ上、ポリマーの平均重合度が照射時間の経過とともに低下するためと考えられる。

3.3.4 分別後のポリマーの重合度と分子量分布

前節で述べたように、 ^{85}Kr 、 ^{60}Co 両線源による生成ポリマー相互間には、重合度ならびに分子量分布に関して違いが認められたので、その原因について検討した結果、 ^{85}Kr 線源による照射方法の特異性が考えられた。

そこでこの原因を確認するため、 ^{85}Kr 線源による生成ポリマーから、溶存 ^{85}Kr の脱離回収過程で生成したと思われる高分子量のポリマーを除去した試料について、その重合度と分子量分布

を調べた。さらに、これらの実験結果と ^{60}Co 線源による実験結果との比較を行なった。高分子量のポリマーは、アセトン水溶液(1:1)を用いて 30°C で沈殿分別した。

まず、分別後のポリマーの平均重合度と重合収率との関係をFig. 15に示す。分別後のポリマーの重合度は ^{60}Co 線源による実験結果と同様に、反応の進行に伴って僅かに低下するに過ぎない。

つぎに、分別後のポリマーの重合度と線量率との関係を ^{60}Co 線源による実験結果と合わせてFig. 16に示す。いずれの場合も同じ傾向を呈し、かつ重合度は線量率の -0.35 乗に比例にする。一方、前述の報文^{2)~5)}によれば、重合度は線量率の -0.26 乗に比例する。それゆえ、本実験結果はこれらの実験結果と比較的よく一致している。

ラジカル機構の放射線重合では、重合度 \bar{P}_n の線量率依存性は一般に次式で表わすことができる。

$$\bar{P}_n \propto k_p k_t^{-0.5} G_i^{-0.5} I^{-0.5} \quad [\text{M}] \quad (3)$$

(3)式から明らかなように、重合度は線量率の -0.5 乗に比例する。したがって、重合度の線量率依存性に関する実験値は(3)式から導かれる値と一致しない。この不一致の原因は明らかでない。

さらに、分別後のポリマーの重合度と重合温度との関係について調べた。その結果を ^{60}Co 線源によるそれと合わせてFig. 17に示す。いずれの場合も、 $2 \sim 35^\circ\text{C}$ の間で同じ実験結果を示し、重合度は温度の上昇に伴って増大する。重合度の温度依存性に関しては、これと同じ傾向が前述の報文⁶⁾⁷⁾にも見られる。

一方、分別後のポリマーの分子量分布曲線を ^{60}Co 線源による生成ポリマーのそれと合わせてFig. 18に示す。両曲線はほぼ同じ形状を呈している。また、その分散度はTable 3に示すように、吸収線量に関係なく、ほぼ一定となる。

これらの結果から明らかなように、分別後のポリマーの重合度および分子量分布は ^{60}Co 線源による生成ポリマーのそれとよく一致する。したがって、 ^{85}Kr 、 ^{60}Co 両線源による生成ポリマーの重合度および分子量分布に関する相違は、照射終了後の溶存 ^{85}Kr の脱離回収過程で生成した高分子量のポリマーによるものと思われる。いいかえると、生成ポリマー相互間に見られた顕著な相違は線源の違いによる本質的な相違ではなく、むしろ ^{85}Kr 照射装置に特有な照射工学的要因によるものと考えられる。

3.4 照射効果

以上、述べたように、MMAの重合特性について検討を行なった結果、 ^{85}Kr 、 ^{60}Co 両線源による実験結果の間に本質的な相違は認められず、且つこれらの実験値は前述の文献値と比較的よく一致している。このように、線種と線質の違いによる重合特性の相違が認められなかった原因としては、 ^{85}Kr 線源によるアクリルアミド水溶液の放射線重合に関する報告¹⁷⁾¹⁸⁾で述べたように、照射効果の一つの目安を表わすLETが ^{85}Kr β 線と ^{60}Co γ 線では、ほぼ同じであることが考えられる。代表的な線源について、MMA中における平均LETをTable 4に示す。これらの値はBurch¹⁹⁾が求めた水中における平均LETに、両媒質の電子密度の比を考慮して近似的に算出した。

線源の違いによる重合特性の本質的な相違が認められなかったことから、両線源はアクリルアミドの水溶液重合におけると同様に、MMAの塊状重合においても同じ照射効果を与えるものと解される。

4. お わ り に

非密封の ^{85}Kr 線源を反応液中に加圧溶解させることにより照射を行なう方式の ^{85}Kr 照射装置を用いて、MMAの重合反応を行なった。実験にあたっては、特に ^{85}Kr 線源による本重合反応の重合速度ならびに生成ポリマーの重合度の各々に及ぼす線量率と温度の影響について調べるとともに、生成ポリマーの分子量分布について調べた。さらに、それらの実験結果と ^{60}Co 線源による実験結果との比較を行なった。その結果は次のとおりである。

- 1) 線源の違いによる重合速度の相違は認められない。
- 2) いずれの場合も、重合速度は線量率の0.51乗に比例し、且つ重合の活性化エネルギーは4.1 kcal/molである。
- 3) いずれの場合も、重合度は線量率の-0.35乗に比例し、且つ重合度の温度依存性も同じ傾向を示すが、重合度の大きさに関しては、生成ポリマー相互間に、かなりの相違が見受けられる。
- 4) また分子量分布に関しても、若干の相違が見受けられる。
- 5) しかしながら、重合度および分子量分布に関する相違は、線源の違いによる本質的な相違ではなく、むしろ ^{85}Kr 照射装置に特有な、照射終了後の溶存 ^{85}Kr の脱離回収過程で生成した高分子量のポリマーによるものと思われる。

本実験の結果、放射線の間接効果を対象としたアクリルアミドの水溶液重合反応におけると同様に、放射線の直接効果を対象とした本重合反応においても、線源の違いによる重合特性の本質的な相違はないことが明らかとなった。このことから、 ^{85}Kr 、 ^{60}Co 両線源による重合反応は、いずれも同じ反応機構で起こっているものと推定される。したがって、 ^{85}Kr 線源は少なくともそれが液相重合反応に及ぼす照射効果に関しては、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 等の固体 γ 線源と同様に取り扱うことができると思われる。

おわりに、本研究を行なうに当たって、終始、実験の面で熱心に協力していただいた当研究部の津久井公平氏に深く感謝の意を表する。

線源の違いによる重合特性の本質的な相違が認められなかったことから、両線源はアクリルアミドの水溶液重合におけると同様に、MMAの塊状重合においても同じ照射効果を与えるものと解される。

4. おわりに

非密封の ^{85}Kr 線源を反応液中に加圧溶解させることにより照射を行なう方式の ^{85}Kr 照射装置を用いて、MMAの重合反応を行なった。実験にあたっては、特に ^{85}Kr 線源による本重合反応の重合速度ならびに生成ポリマーの重合度の各々に及ぼす線量率と温度の影響について調べるとともに、生成ポリマーの分子量分布について調べた。さらに、それらの実験結果と ^{60}Co 線源による実験結果との比較を行なった。その結果は次のとおりである。

- 1) 線源の違いによる重合速度の相違は認められない。
- 2) いずれの場合も、重合速度は線量率の0.51乗に比例し、且つ重合の活性化エネルギーは4.1 kcal/molである。
- 3) いずれの場合も、重合度は線量率の-0.35乗に比例し、且つ重合度の温度依存性も同じ傾向を示すが、重合度の大きさに関しては、生成ポリマー相互間に、かなりの相違が見受けられる。
- 4) また分子量分布に関しても、若干の相違が見受けられる。
- 5) しかしながら、重合度および分子量分布に関する相違は、線源の違いによる本質的な相違ではなく、むしろ ^{85}Kr 照射装置に特有な、照射終了後の溶存 ^{85}Kr の脱離回収過程で生成した高分子量のポリマーによるものと思われる。

本実験の結果、放射線の間接効果を対象としたアクリルアミドの水溶液重合反応におけると同様に、放射線の直接効果を対象とした本重合反応においても、線源の違いによる重合特性の本質的な相違はないことが明らかとなった。このことから、 ^{85}Kr 、 ^{60}Co 両線源による重合反応は、いずれも同じ反応機構で起こっているものと推定される。したがって、 ^{85}Kr 線源は少なくともそれが液相重合反応に及ぼす照射効果に関しては、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 等の固体 γ 線源と同様に取り扱うことができると思われる。

おわりに、本研究を行なうに当たって、終始、実験の面で熱心に協力していただいた当研究部の津久井公平氏に深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) 山本忠利, 津久井公平, 大塚徳勝: 加圧溶解型 ^{85}Kr 照射装置とその線量測定 (1975)
- 2) A. Chapiro and E. Migirdicyan : J. Chim. Phys., **52**, 439 (1955)
- 3) D. S. Ballantine et al. : J. Polymer Sci., **19**, 219 (1956)
- 4) S. Okamura, T. Yamashita and T. Higashimura : Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 647 (1956)
- 5) 岡村誠三, 他: 高分子化学, **16**, 753 (1959)
- 6) S. Okamura, H. Inagaki and Y. Oishi : Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., **14**, 103 (1957)
- 7) D. S. Ballantine et al. : Chem. Eng. Progr. Symp. Series, **50**, 267 (1954)
- 8) W. H. Seitzer and A. V. Tobolsky : J. Am. Chem. Soc., **77**, 2687 (1955)
- 9) 山本忠利, 大塚徳勝: 日本原子力学会予稿集 (I), 140 (1974秋)
- 10) 山本忠利, 大塚徳勝: 第12回理工学における同位元素研究発表会要旨集, 5 (1975)
- 11) 大塚徳勝, 山本忠利: 応用物理, **41**, 996 (1972)
- 12) 竹本喜一, 大津隆行: "ビニル重合実験法", 141, 共立出版 (1960)
- 13) B. Baysal and A. V. Tobolsky : J. Polymer Sci., **9**, 171 (1952)
- 14) A. V. Tobolsky and B. Baysal : *ibid.*, **11**, 471 (1953)
- 15) J. C. Bevington, H. W. Melville and R. P. Taylor : *ibid.*, **12**, 449 (1954), **14**, 463 (1954)
- 16) 大塚徳勝, 津久井公平, 山本忠利: 溶存 ^{85}Kr の脱離(V) (1977)
- 17) 大塚徳勝, 山本忠利: 応用物理, **42**, 1185 (1973)
- 18) 大塚徳勝, 山本忠利: *ibid.*, **43**, 588 (1974)
- 19) P. R. J. Burch : Radiation Research, **6**, 289 (1957)

Table 1 Composition of ^{85}Kr radiation source analyzed by mass spectrometry.

Component gas	Content (Vol. %)
Kr	99.24
(^{85}Kr)	(3.14)
N_2	0.21
O_2	0.007
Ar	0.197
H_2	0.102
CO_2	0.092
H_2O	0.073
Hydrocarbon	0.079

Table 2 Measures of the width of molecular weight distribution calculated from molecular weight distribution curves.

Absorbed dose (rad)		\bar{M}_w/\bar{M}_n
^{85}Kr	1.9×10^4	2.75
	3.7×10^4	2.36
	5.6×10^4	2.16
^{60}Co	2.1×10^4	2.07
	4.2×10^4	1.99
	6.3×10^4	1.96
	8.4×10^4	1.95

Table 3 Measures of the width of molecular weight distribution calculated from molecular weight distribution curves for the samples after fractionating the fraction of high molecular weight from the resulting polymer by ^{85}Kr source.

Absorbed dose (rad)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1.9×10^4	1.99
3.7×10^4	2.05
5.6×10^4	1.91

Table 4 Mean LET in MMA for various radiation sources.

Radiation	Mean energy (MeV)	Mean LET (keV/ μ)	
		in water ¹⁹⁾	in MMA*
^{192}Ir γ	0.382	21.5	19.6
^{137}Cs γ	0.662	20.7	18.9
^{60}Co γ	1.23	19.7	18.0
^{35}S β	0.0495	25.1	22.9
^{85}Kr β	0.24	21.5	19.6
^{32}P β	0.693	20.0	18.3

* values calculated from values in water

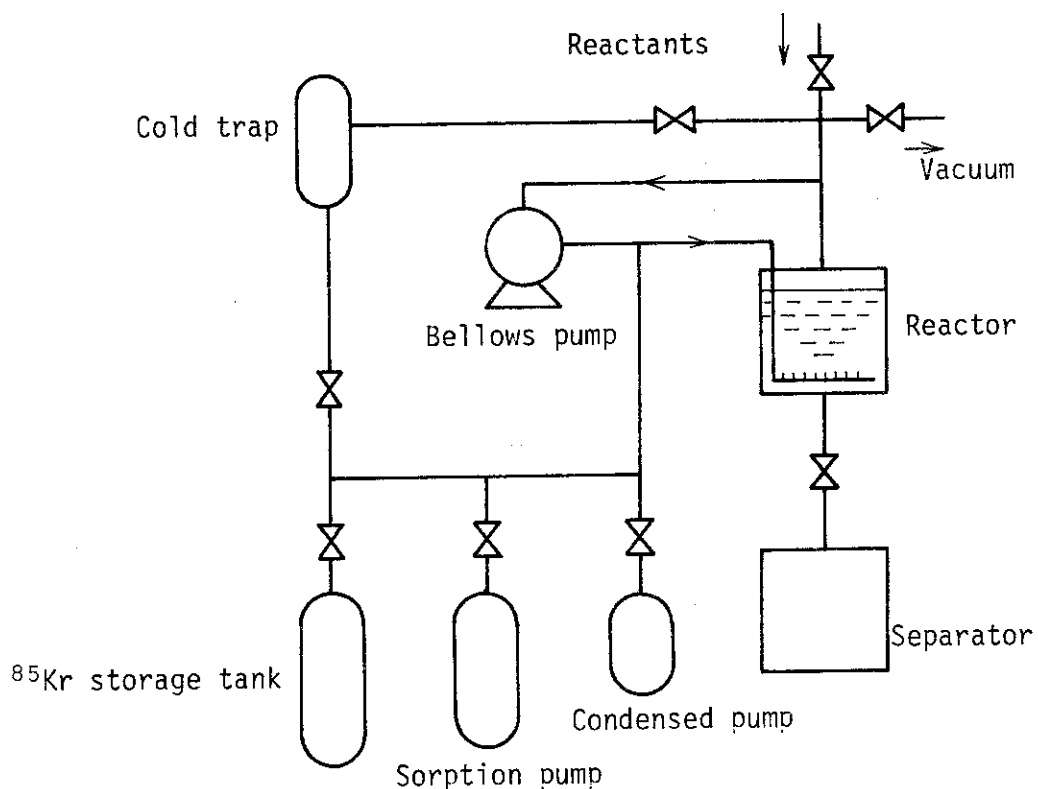


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

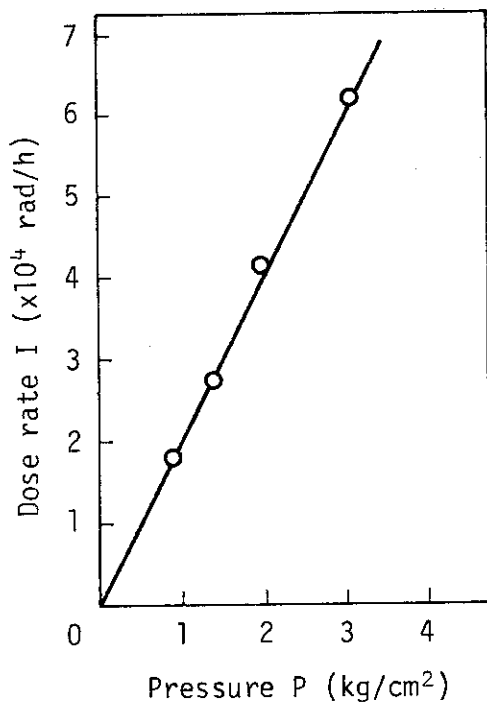


Fig. 2 Relation between absorbed dose rate in MMA and pressure of ⁸⁵Kr source. Irradiation temperature: 22°C.

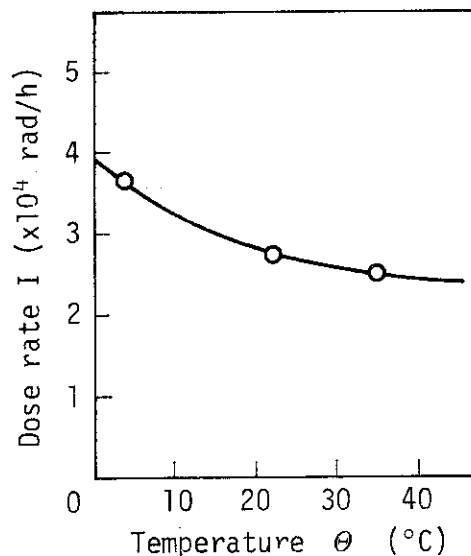


Fig. 3 Relation between absorbed dose rate in MMA and irradiation temperature. Pressure of ⁸⁵Kr source: 1.4 kg/cm².

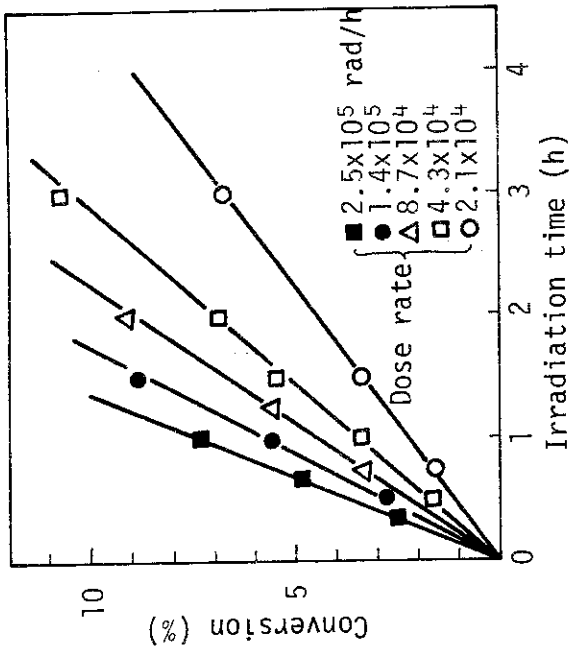


Fig. 5 ^{60}Co γ -ray induced polymerization of MMA at various dose rates. Temperature: 22°C .

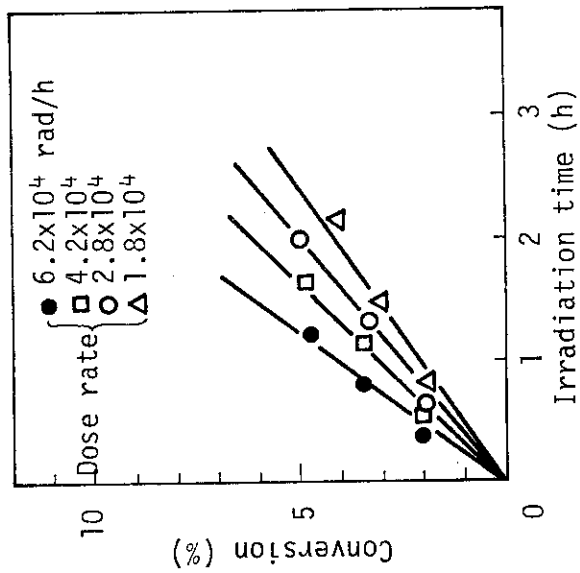


Fig. 4 ^{85}Kr β -ray induced polymerization of MMA at various dose rates. Temperature: 22°C .

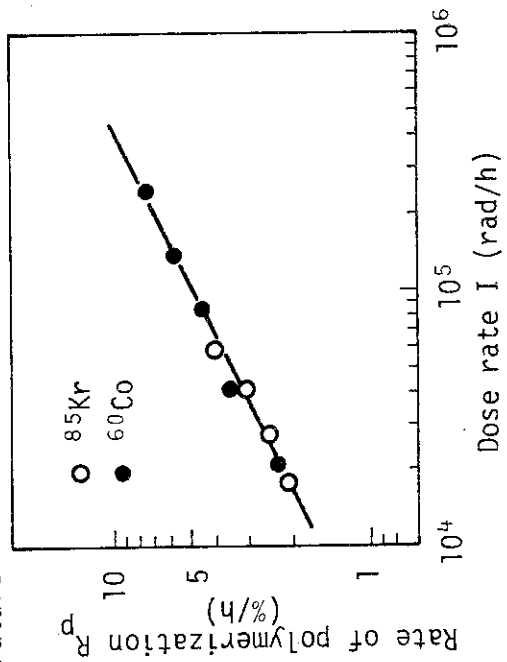


Fig. 6 Effect of dose rate on the polymerization rate of MMA. Temperature: 22°C .

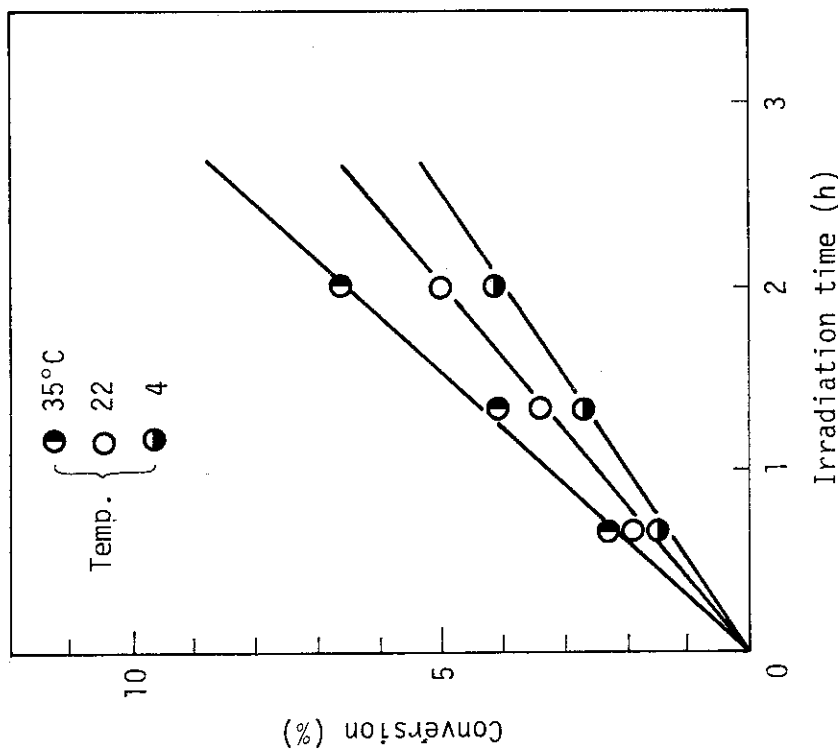


Fig. 7 ^{85}Kr β -ray induced polymerization of MMA at various temperatures. Pressure of ^{85}Kr source: 1.4 kg/cm^2 .

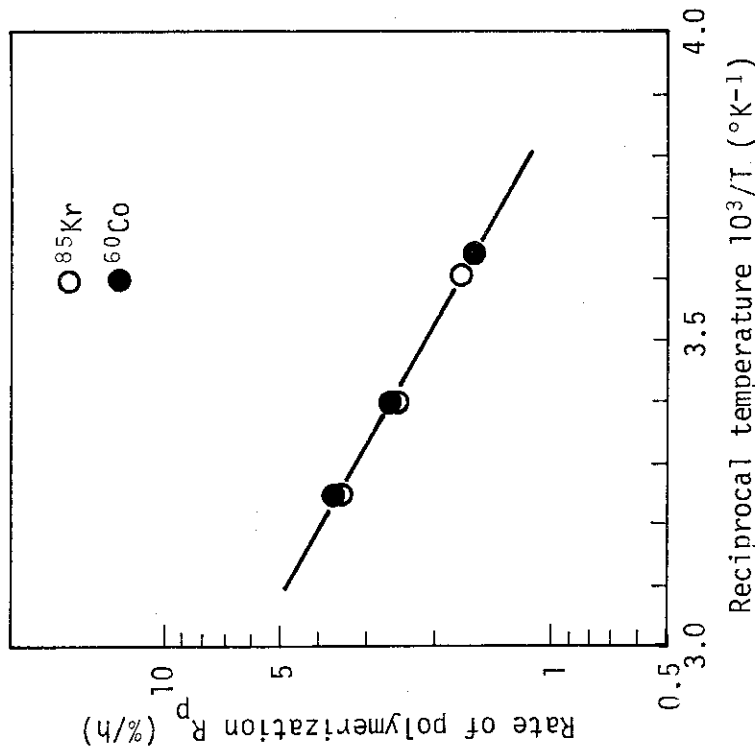


Fig. 8 Effect of temperature on the polymerization rate of MMA. Dose rate: $2.8 \times 10^4 \text{ rad/h}$.

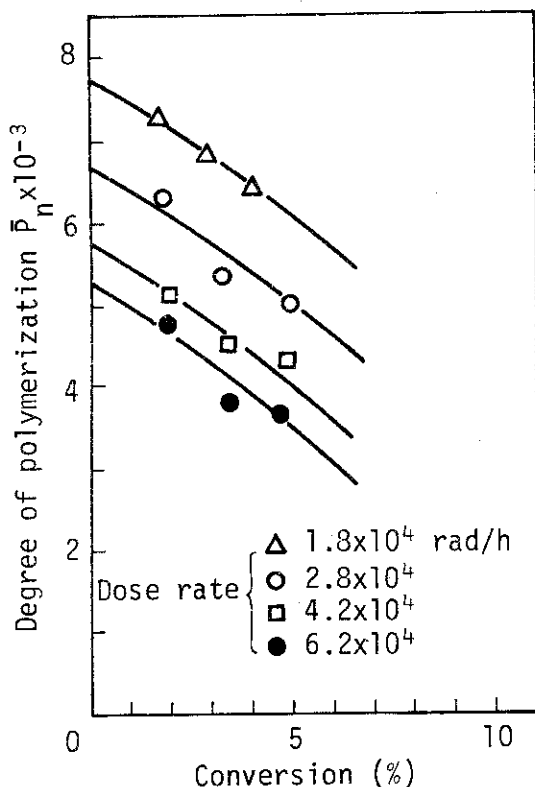


Fig. 9 Changes in the degree of polymerization for the ^{85}Kr β -ray induced polymerization of MMA at various dose rates. Temperature: 22°C.

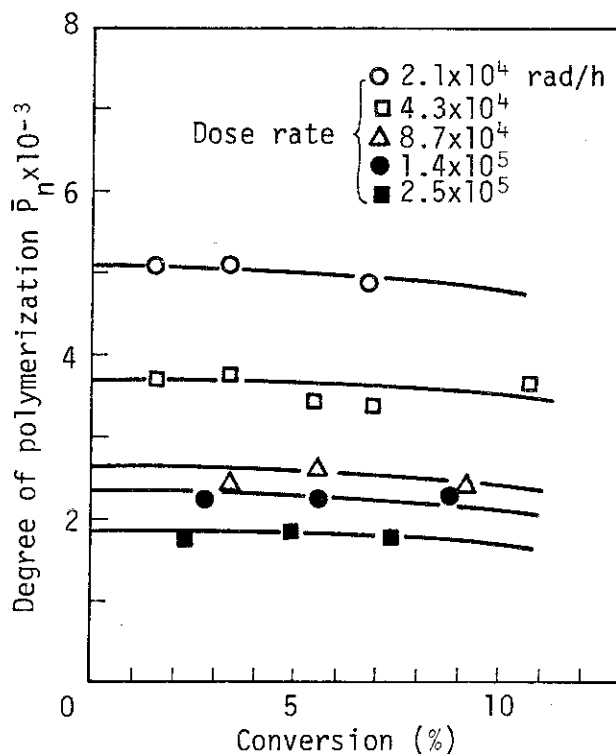


Fig. 10 Changes in the degree of polymerization for the ^{60}Co γ -ray induced polymerization of MMA at various dose rates. Temperature: 22°C.

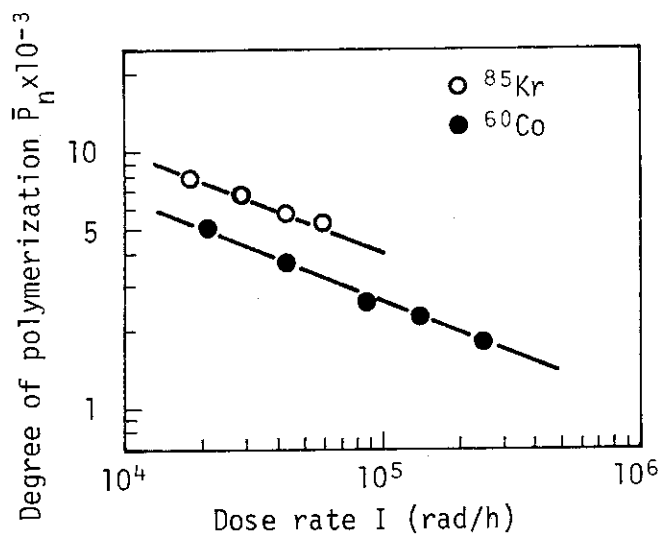


Fig. 11 Effect of dose rate on the degree of polymerization in the polymerization of MMA. Temperature: 22°C.

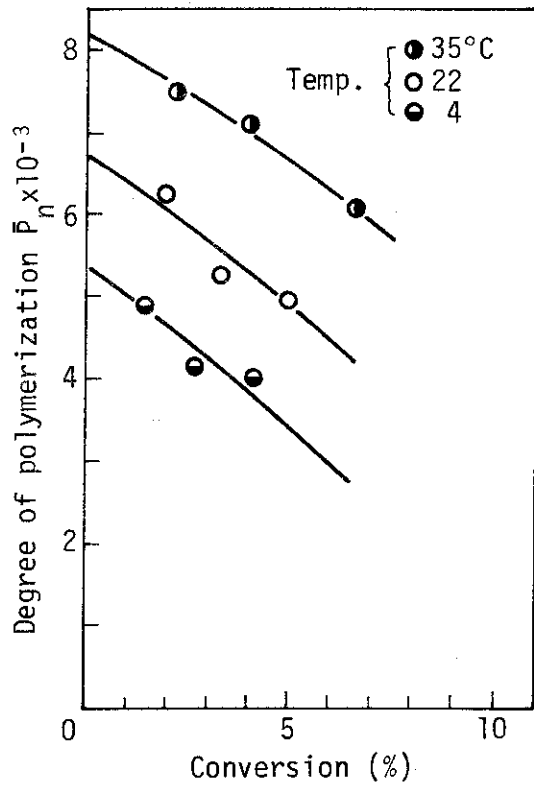


Fig. 12 Changes in the degree of polymerization for the ⁸⁵Kr β-ray induced polymerization of MMA at various temperatures. Pressure of ⁸⁵Kr source: 1.4kg/cm².

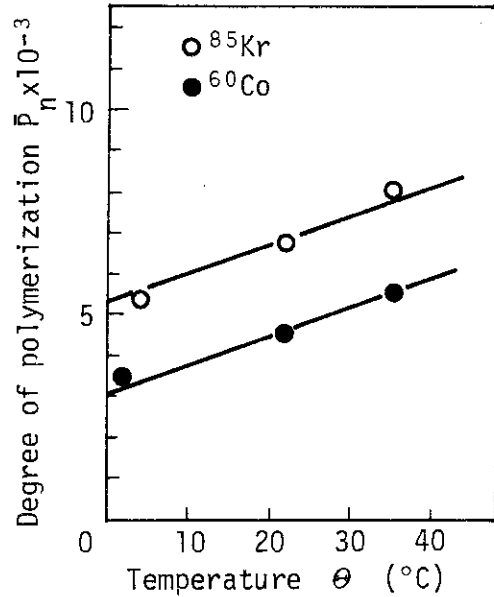


Fig. 13 Effect of temperature on the degree of polymerization in the polymerization of MMA. Dose rate: 2.8 × 10⁴ rad/h.

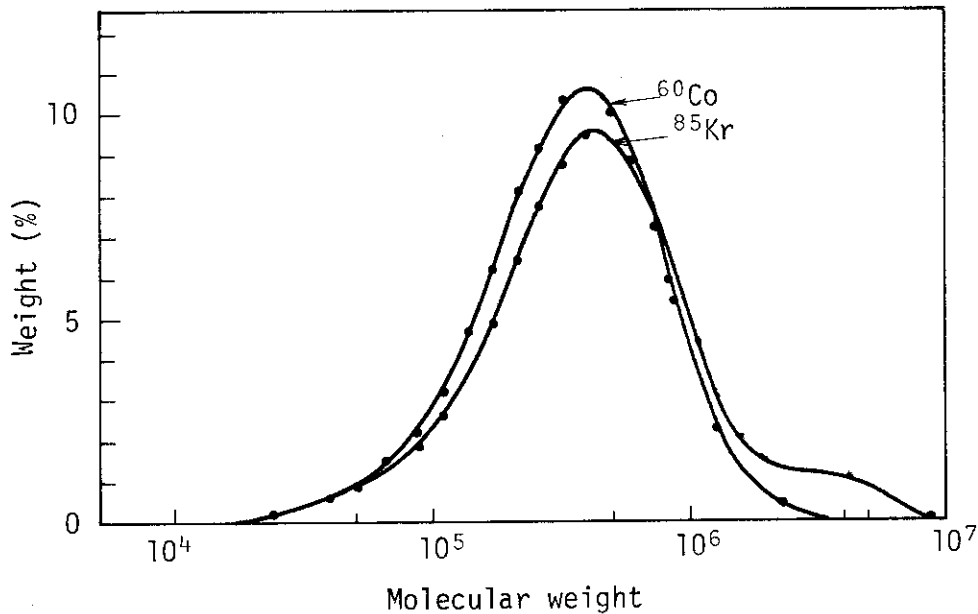


Fig. 14 Molecular weight distribution curves of the polymer in the polymerization of MMA. Dose rate: 2.8 × 10⁴ rad/h, Temperature: 22°C.

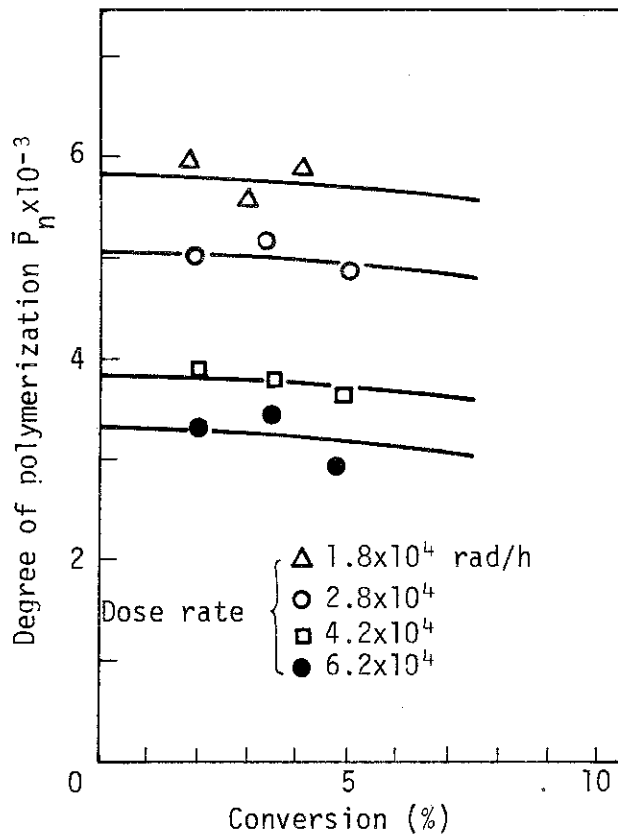


Fig. 15 Changes in the degree of polymerization for the samples after fractionating the fraction of high molecular weight from the resulting polymer by ^{85}Kr source. Temperature: 22°C .

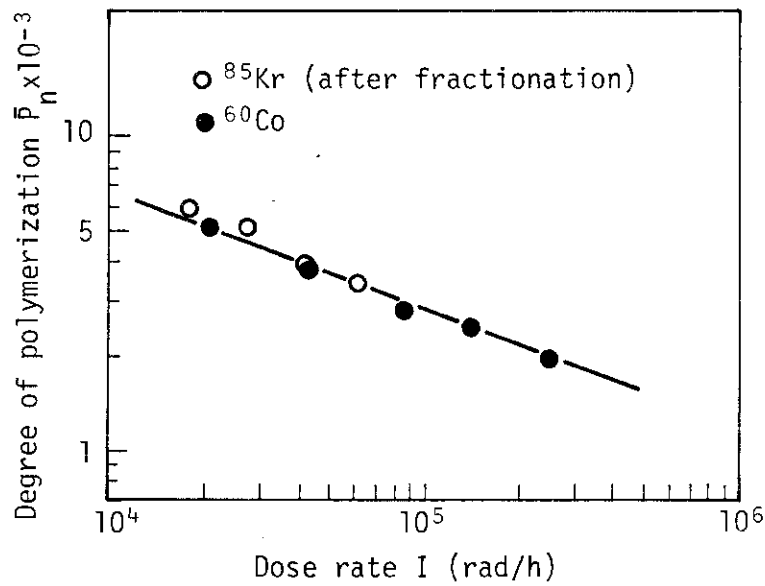


Fig. 16 Effect of dose rate on the degree of polymerization for the samples after fractionating the fraction of high molecular weight from the resulting polymer by ^{85}Kr source. Temperature: 22°C .

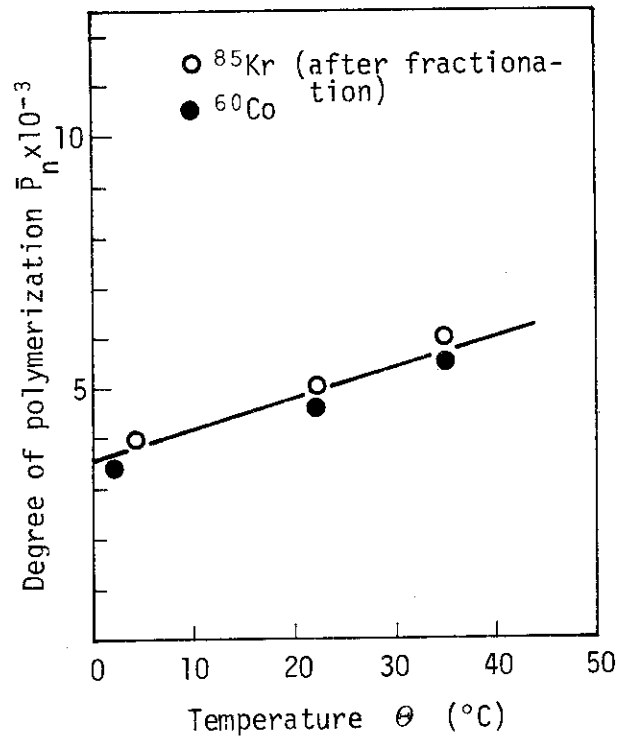


Fig. 17 Effect of temperature on the degree of polymerization for the samples after fractionating the fraction of high molecular weight from the resulting polymer by ^{85}Kr source. Dose rate: 2.8×10^4 rad/h.

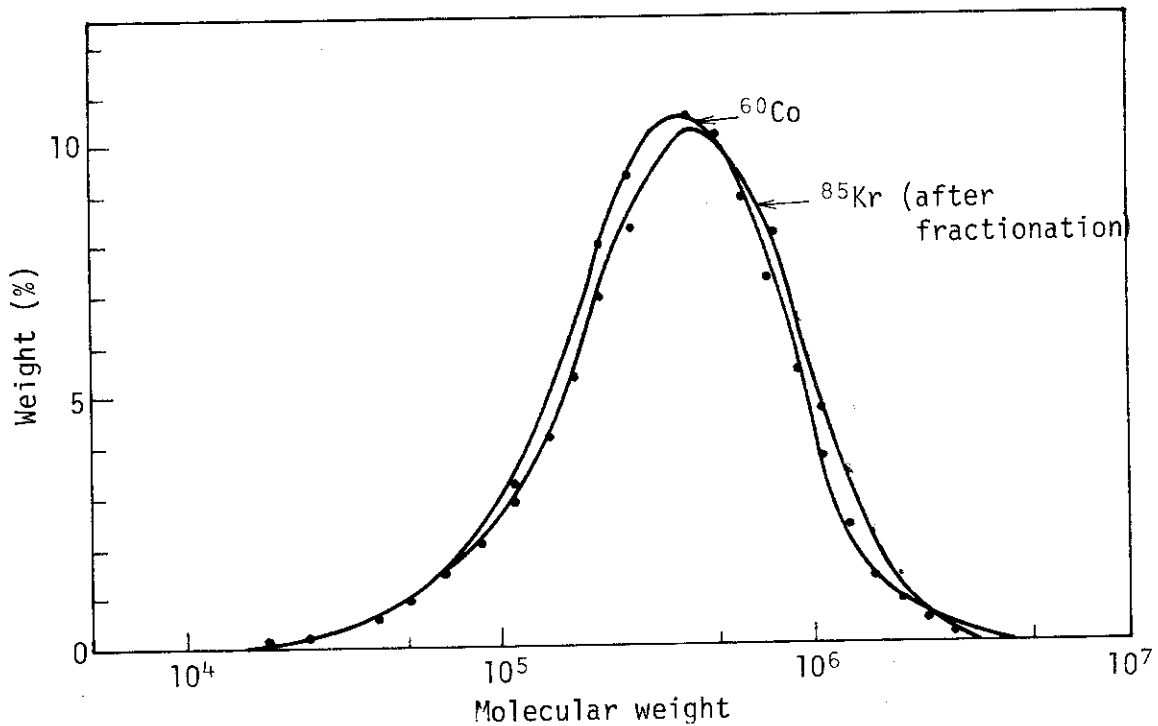


Fig. 18 Molecular weight distribution curve for the sample after fractionating the fraction of high molecular weight from the resulting polymer by ^{85}Kr source. Dose rate: 2.8×10^4 rad/h, Temperature: 22°C .