放射線重合法によるポリマー含浸コンクリートの適正重合条件*

大 岸 佐 吉** 小 野 博 宣*** 棚 橋 勇****
 荒 木 邦 夫***** 吉 田 健 三***** 笠 原 佑 倅*****
 笠 井 昇*****

Optimum Conditions on Gamma-Rays Polymerization
 in Polymer-Impregnated Concrete

by

Sakichi OHGISHI

(Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

Hironobu ONO

(Chubu Institute of Technology, Kasugai)

Isamu TANAHASHI

(Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

Kunio ARAKI, Kenzō YOSHIDA, Yukō KASAHARA and Noboru KASAI
 (Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki)

The temperature dependence of the optimum exposure dose for polymerization of polymer-impregnated concrete (PIC) was examined on the mortar specimens containing MMA monomer cured by gamma-rays at the dose rate of 0.9×10^6 R/hr. In addition, the strength of PIC irradiated with gamma-rays in water was compared with that of the one polymerized in air. Furthermore, the effect of size on the attenuation of gamma-rays in mortar was discussed in the present paper.

Judging from the strength of PIC, the optimum total exposure dose is dependent upon the dose rate and temperature. It is necessary to increase the exposure dose when PIC is polymerized at lower temperatures (Fig. 9). If the polymerization is carried out at the optimum exposure dose, the strength of PIC takes almost the same value, regardless of the dose rate and temperature (Fig. 7). No significant difference is found between the strengths of PIC polymerized in air and in water (Fig. 10). As the exposure dose attenuates about half per 4 cm thickness of mortar, the exposure dose of over one megarep is required at the center of cross section or at the shadow face of mortar.

(Received Jan. 14, 1975)

1 緒 言

ポリマー含浸コンクリート (PIC) の製作と物性に
 関する研究は現在、加熱重合法に関するものが大勢を
 占めており、たとえば大浜らの熱水中重合などがある。

放射線重合法は加熱重合法とは異なった特徴を有す
 るが、これに関する研究は BNL^{1)~4)6)9)~11)} における一連の研究
 のほか、H. C. Yuan, K. SE. Bjergbakka および

G. J. Rotarin⁸⁾ など 2, 3 の研究があるにすぎず、放
 射線重合法の重合条件と PIC の物性との基本的関係
 についてまだ解明すべき諸点が多い。

本論文はメタクリル酸メチル (MMA) を種々のふ
 ん囲気温度のもとでγ線照射で重合し、温度と PIC
 の強度上の適正線量との関係を明らかにしたものであ
 る。また空中照射と水中照射の強度比較、ならびに被
 照射体寸法が放射線減衰に基づく重合特性と物性に及
 ぼす影響を検討し、あわせて PIC のアニーリング効
 果を試験した。

2 試 験 方 法

2・1 モルタル基材の製作と前処理

使用セメントは普通ポルトランドセメント (N社製、

* 本報を「繊維補強ポリマー含浸コンクリート (FPIC) の研究
 (第4報)」(Mechanical Properties of Fiber Reinforced
 Polymer Impregnated Concrete, IV) とする。

原稿受理 昭和50年1月14日

** 正 会 員 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町

*** 正 会 員 中部工業大学 春日井市松本町

**** 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所町

***** 日本原子力研究所 高崎市綿貫町

比重=3.15, ブレーン値=3190 cm²/g, σ_{98} =409 kg/cm²). 細骨材は 2.5 mm の川砂 (比重=2.63, 粗粒率=2.92, 吸水率=1.22%/wt, 大井川産) を使用した。

基材とするモルタルの重量調合比は次のごとく統一した。フロー値=194 (mm)

セメント：砂：水=1：2：0.45

供試体の寸法は 4×4×16 (cm), ただし圧縮ヤング率測定用は 5φ×10 (cm) とした。

モルタル基材は, 材令14日まで20℃水中養生した後, 温度 150℃で5時間乾燥し, 室温に冷却したのち, 2~3 Torr の減圧下で2時間脱気したうえ, MMA を 4 kg/cm² の圧力下で1時間含浸せしめ, 最後に熔融パラフィン (融点, 42℃) 中に供試体をひたし, 所望の条件下で放射線重合を行なった。ただし, 水中照射の場合はラッピングを施さない。強度の基準は標準養生モルタル (コントロール材) の4週材令の値によった。強度は3個の平均値を原則とした。

なお MMA は市販品 (安定剤約 8 ppm) を精製せずに使用した。

2・2 放射線重合方法

γ線による放射線重合は, ⁶⁰Co-板状線源 (長さ 1200, 高さ 300 mm, 120 000 Ci) によって行なった。Co ガラス線量計によって測定した線源廻りの照射時点における空間線量率の平面分布 (照射台上 15 cm の高さ) は Fig. 1 のごとくである。

所望の線量率 (dose rate) の線上に供試体の前面を合わせて, 直立に配列して放射線重合を行なった。水中での照射は, 水を満たした厚み 1 mm の SUS-304 製容器 (8^u×16^t×20^h cm) 中に供試体 3 個を直立し

Fig. 1. Distribution curves of dose rate of gamma-rays on irradiation.

(前面の水の厚み 0.5 cm), この容器をさらに同材質, 同厚さ, 幅 20 cm, 深さ 25 cm (等線量率面に沿った槽の長さ 60~120 cm) の水槽内に湯浴 (外槽の前面の水の厚さ 0.5 cm) させて照射を行なった。

水と鉄板の線吸収係数をそれぞれ, $\mu=0.0641$ cm⁻¹, 0.425 cm⁻¹ とし build up factor, $B=1$ と仮定し上記 2 材 4 層の遮蔽による線量率の減衰割合は

$$(I_x/I_0) \times 100 = (Be^{-\sum_{i=1}^n \mu_i x_i}) \times 100 = 86 \rightarrow 90 (\%)$$

と積算される。しかし上面と外周からの入射を考慮すると約90%と推定される。

供試体周りの試験水温は, 14℃, 25℃, 40℃および60℃の4段階であり, この恒温の保持は外槽内にそれぞれ定温水を還流させて円滑かつ正確に調節した。Fig. 2 は水中照射の様子を示す。

Fig. 2. Radiation polymerization in water.

一方空中照射は, 試験空気温度17℃, 30℃および60℃の3段階について行ない, 照射側のみ 0.5 mm 厚のビニルシートを貼った合板製箱内に供試体を直立させ, 定温空気を還流しながら放射線重合を行なった。この場合の線量率の減衰は無視しうる。

3 試験結果と考察

3・1 ふん囲気温度と PIC の重合特性

Fig. 3 は前記 4 温度段階における 1×10^6 R/hr 線上 (実質 0.9×10^6 R/hr) で水中照射をした場合の供試体中心の重合中の温度記録を示す。Fig. 4 に示すように熱的な誘導期 t_i , および反応ピーク時間 t_p を定義し, 各ふん囲気温度について整理すると Fig. 5 のごとく示される。Fig. 5 には空中照射の場合も併記した。

ここで t_i と t_p の対数値を絶対温度について描くと, Fig. 6 に示すごとく両者が(1)式に表わされる関係になることが認められ, Arrhenius の(2)式と同型式となる。

$$\ln t = (\Delta E/RT) - \ln A \quad (1)$$

$$k = Ae^{-\Delta E/RT} \quad (2)$$

ここに ΔE =活性化エネルギー, R =ガス定数, T =温度 (°K), A =定数, $B=\Delta E/R$, k =反応定数

Fig. 3. Reaction temperature curves of PIC irradiated in water.

Fig. 4. Thermal induction period t_i and reaction temperature peak time t_p in radical polymerization.

Bから見掛けの活性化エネルギー $\Delta E = 4.0$ kcal/mol が求められる。同一条件下では空中照射と水中照射で反応の遅速にほとんど差が認められない。

また MMA に触媒 AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1% 添加した場合は、無添加に比べ 60°C 水中照射においてピーク時間が 3~5 分程度早まるが、触媒併用の効果はあまり認められない。

3・2 ふん囲気温度と適正照射量の関係

PIC の強度上、線量率によって照射量を変える必要

Fig. 5. Relationship between ambient temperature and t_i or t_p .

Fig. 6. $\ln(t_i)$ or $\ln(t_p)$ vs. absolute temperature ($1/T$).

があり、その場合の適正線量についてすでに報告した¹⁴⁾。本項ではふん囲気温度と適正照射線量との関係について検討する。

Table I は前記種々の温度下で水中照射で重合された PIC の圧縮強度 σ_c と曲げ強度 σ_b の試験結果を示す。いずれも重合がほぼ完了していると考えられ、そのポリマー含有率 ϕ 、ヤング係数などの諸物性をコントロール材と対比して Table II に表示した。

Table I の結果に基づき、 0.9×10^6 R/hr における各水温下で重合した PIC の σ_b と照射線量との関係を Fig. 7 に示す。同じく Fig. 8 は σ_c に関するもの

Table I. Strength of MMA-PIC polymerized in water various irradiation conditions.

Strength	Compressive strength of PIC σ_c (kg/cm ²)						Flexural strength of PIC σ_b (kg/cm ²)					
	2 MR	4 MR	5 MR	6 MR	8 MR	12 MR	2 MR	4 MR	5 MR	6 MR	8 MR	12 MR
Exposure dose												
Ambient temp.												
14°C	—	1790	—	—	1829	1715	—	312	—	—	326	301
25°C	—	1809	—	1815	—	1739	—	316	—	331	—	303
40°C	—	1818	1835	—	—	—	—	315	327	—	—	—
60°C	1805	1865	—	1858	—	1810	314	328	—	316	—	309
60°C*	1909	1789	—	1867	—	1850	298	303	—	320	—	358

Specimens: $4 \times 4 \times 16$ cm, Dose rate: 0.9×10^6 R/h, Strength of control member at age of 28 days is shown in Table II

* With catalyst AIBN of 1 wt % added to monomer, Test method of strength; JIS R 5210.

Table II. Mechanical properties of control and MMA-PIC polymerized by gamma-rays.

	Polymer loading (%/wt)	Compressive strength σ_c (kg/cm ²)	Flexural strength σ_b (kg/cm ²)	Tensile strength σ_t (kg/cm ²)	Modulus of elasticity (10 ⁵ kg/cm ²)			$\epsilon_{c, fal}$ ($\times 10^{-6}$)	$\epsilon_{t, fal}$ ($\times 10^{-6}$)
					$1/3E_c$	$1/3E_b$	$1/3E_t$		
Control	0	577	94.6	41	2.86	3.1	2.00	2600	370
PIC(MMA)	6.7~7.6	1715~1865	301~331	166	3.64	4.3	2.66	4500	750

E_c : for compression, E_b : for flexion, E_t for tension,
 σ_c, σ_b, E_b : $4 \times 4 \times 16$ cm, $\sigma_t, E_c, E_t, \epsilon_c, \epsilon_t$: $5 \phi \times 10$ cm.

Fig. 7. Relation between total exposure dose and flexural strength of PIC polymerized in water at several temperature levels.

Fig. 8. Relation between total exposure dose and compressive strength of PIC polymerized in water at several temperature levels.

である。

Fig. 7 によれば PIC の強度が最大となる線量 (これを適正線量 optimum exposure dose と呼ぶ) は温度により異なり, ふん囲気温度が低くなるほど適正線量を増す必要のあることがわかる. 過少線量では反応は未完となり, 過大では含有ポリマーの放射線劣化により, とともに強度は減少する. この傾向は Fig. 8 でも同様である. すなわち 0.9×10^6 R/hr のもとでは, ふん囲気水温が 60°C, 40°C, 25°C および 14°C での適正線量をそれぞれ 3.5 MR, 4, 5, および 8 MR と評価できる.

しかも温度が異なっている, 照射線量が適正であれば強度曲線は同一高さの峰をもち, ほとんど等しい

強度になることが認められる (Fig. 7). 重合温度にかかわらず, 最終的には等しい補強効果が得られるものと理解される.

Fig. 3 に示す PIC の反応温度曲線によれば, 温度ピークは照射開始後, 60°C では 1 hr-10 min, 40°C で 1-45, 25°C で 2-15, および 14°C で 2-50 である. しかし Fig. 7 に示すごとく, たとえば 14°C での適正線量の所要時間は約 8 時間 (8 MR) と評価され, 両者の時間に大きな差があり, ピークが必ずしも重合の完結を意味せず, さらに相当量の照射を継続する必要がある. したがってポリマー含有率によって, 適正線量を判断することはできない.

3・3 適正線量の温度依存性と加熱重合法との比較

放射線重合において PIC の強度を支配する二つの重要因子, すなわち照射線量率と重合ふん囲気温度に関して前報の結果と本実験の結果を統合するとき, 照射重合の適正線量を Fig. 9 のようにまとめて表示することができる.

一方過酸化ベンゾイル (BPO) ¹³⁾ 1~3% を添加した加熱重合に関する筆者の既報の実験より ($\ln t_p \sim 1/T$) の関係から得られる活性化エネルギーは BPO=1%, 3% で $\Delta E=15, 12$ kcal/mol である. この値は理論値より 4~7 kcal/mol 小さい. これは反応による温度上昇のためと考えられる.

Fig. 9. Relation among the ambient temperature, dose rate and optimum total exposure dose.

3・4 空中照射と水中照射の対比

Fig. 10 は種々の照射線量において28℃下の空中照射と水中照射を行なった PIC の強度比較を示す。水中照射の方法は 2・2 項記載のとおりである。

この結果によれば両照射方式はほとんど等しい強度値を示し、両方式間には強度上の優劣はないものと考えられる。しかし照射量が過大の場合の PIC の強度低下は水中照射において小であり、被覆工程を要しないこととあいまって有利である。

Fig. 10. Comparison of strength of PIC polymerized in air or water at 28°C.

3・5 放射線減衰による PIC 強度の寸法依存性

大寸法の被照射体では、放射線の減衰によって内部での重合が完結しないことが考えられ、本項では重合速度分布の寸法依存性を検討する。

Fig. 11 に示すように供試体15個を3行5列の配置で1ブロックを構成し、照射側端面を $1 \times 10^6 \text{ R/hr}$ の空間線量率線の上に合わせた場合のブロック内での線量率の減衰を Co ガラスを用いて実測した結果を Fig. 11 に示す。

Fig. 11. Attenuation curves of gamma-rays through mortar specimens.

1* 線量計素子

この図には1ブロック供試体の両側面と上面を、厚み 10 cm の鉛板でトンネル状に遮蔽し、一面だけから照射した場合と、全く鉛遮蔽のない場合の値が示されている。後者は上界からの照射と両側面からの散乱照射が付加され、減衰が前者より小である。遮蔽のある場合は、照射面からの距離 $l=14 \text{ cm}$ のところで線量率は約 $1/10$ に減衰する。

鉛遮蔽を付した状態で5時間放射線照射 (20℃) をした後の各列3個の供試体のポリマー含有率 ϕ および強度値と各列の照射線量との関係を Fig. 12 に示す。第1列から第3列まで ($l=0 \sim 12 \text{ cm}$) は重合が完結しており、PIC の強度は妥当な値を示しているが、第4列以遠では重合が不完全なために ϕ と強度がともにはなはだしく低下している。Table III は1ブロックの各位置での供試体の全照射線量と、前背面の線量率比 (uniformity ratio) を示している。これにより約 4 cm 厚さごとに線量率は半減することが知られる。Fig. 12 にみられるように第3列の強度値が第1列、第2列よりも大である。この原因としては、 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線がコンクリートを通過することにより、エネルギーが

Fig. 12. Polymer loading and strength of PIC at different distance from radiation face.

Table III. Exposure dosage and strength of PIC at different distance from radiation face, as shown in Fig. 12.

Distance ; l (cm)		0	4	8	12	16	20
Lead-shielded	Dose rate (MR/hr)	1.00	0.59	0.29	0.14	0.08	0.05
	Total dose (MR)	5.0	2.95	1.45	0.70	0.40	0.25
	Uniformity ratio	1.7	2.0	2.1	1.8	1.6	—
	σ_c	1357 1595 1697 1023 554					
	σ_b	264 350 370 261 123					
	(kg/cm²)						
Non-shielded	Dose rate (MR/hr)	1.00	0.66	0.43	0.31	0.23	0.13
	Total dose (MR)	5.00	3.30	2.15	1.55	1.15	0.65
	Uniformity ratio	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	—

減少し, それによる放射線の吸収の増大 (エネルギー依存性), および線量率効果などが関与しているとも推理される. しかしこれらの要因の影響についてはさらに検討を要すると思われる.

以上の結果から, 大断面の部材をほぼ妥当な強度値 ($\sigma_c > 1500 \text{ kg/cm}^2$) を得る程度に重合させるには, コンクリートによる放射線の減衰を計算上考慮し, 約 $2.5 \times 10^5 \text{ R/hr}$ で $1 \sim 1.25 \text{ MR}$ 以上の照射を確保する必要がある. この見解は線量率と PIC 強度に関する前報の結果に全く符合する.

3・6 PIC 強度のアニーリング効果

放射線重合法 ($1 \times 10^6 \text{ R/hr}$ で 5 MR) で MMA-PIC を形成し, これをさらにアニーリング温度 80°C , 120°C , 150°C および 180°C で 3 時間熱処理を行なった場合についての強度を, 無処理の場合と比較検討した.¹⁾ 熱処理操作の要点は, 昇温速度 0.5°C/min , 定温 3 時間保持, 60°C までの降温速度 0.05°C/min である.

Fig. 13 は上記 4 段階でアニーリングを終えた PIC の σ_c と σ_b を無処理 (20°C) の場合を含めて示している. 熱処理効果は σ_b に関してほとんど認められないが, σ_c では高温処理ほど強度は高まり, 180°C において 403 kg/cm^2 の増加 ($=31.2\%$) となり顕著な効果が認められる. いまアニーリング後の強度とアニーリング温度との関係 ($\ln \sigma_c \sim 1/T$) で描くと PMMA のガラス転移温度 $T_g \approx 100^\circ\text{C}$ を境とし二本の折線接続となり (図は省略), $100^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 以上での処理が必要である.

Fig. 13. Annealing effects on strength of PIC polymerized by gamma-rays. (Specimens; $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$)

しかしアニーリングの効果は田沢など実験者により一様ではなく, 効果の存否を判断する場合の強度増加率は, 処理温度のみならず, 無処理材の強度値の大小, 寸法, ポリマー含有率, 重合度, 基材の組成などに支配されるので, 各種の報告を通じ同一の効果を期待することは適当ではないと考えられる.

4 結 論

以上, 温度範囲 $14^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ のもとで MMA 含浸モルタルを水中と空中で放射線重合を行ない, 重合特性と強度に関する考察の結果を次のごとく要約できる.

(1) ふん囲気温度が高いほど重合反応は早期に完結し, 熱的にみた反応誘導期と反応ピーク時間の両対数値は, 絶対温度の逆数に比例する.

(2) 放射線法における重合反応の見掛けの活性化エネルギー $4E$ は 4 kcal/mol であるが, 加熱重合法では触媒濃度で異なり, $\text{BPO} = 1 \sim 3\%$ において $15 \sim 12 \text{ kcal/mol}$ である.

(3) PIC の強度上の適正線量 (optimum exposure dose) は, ふん囲気温度の影響をうけ, 低温下重合ほど線量を増す必要がある. たとえば $1 \times 10^6 \text{ R/hr}$ のもとでは 14°C で約 8 MR , 60°C では 3.5 MR の照射を要する.

(4) PIC が適正線量で重合されれば, 照射線量率の強弱およびふん囲気温度の高低にかかわらず, 同一の強度値となる.

(5) 過量照射によるポリマーの放射線劣化に基づく PIC の強度低下は, 12 MR 以下の範囲では実用上問題にならない.

(6) 空中照射と水中照射の両方式間には, 重合反応特性および PIC の強度について特に有意差はない. よって水中照射方式は被覆工程を省くことができ, また過量照射による強度劣化を緩和できる点で有効である.

(7) 比重 2.2 前後のコンクリートでは厚み 4 cm ごとに放射線強度が約半減するので, 大寸法の被照射体の重合においては, コンクリート内部および照射背面での総線量が $2.5 \times 10^5 \text{ R/hr}$ 以下の線量率において 1 MR 以上を確保する必要がある.

(8) PIC 強度に関するアニーリングの効果は, 熱処理温度 180°C 以下の範囲において, 曲げ強度に対して効果はなく, 圧縮強度は処理温度が高いほど効果的であり, 180°C で約 30% 増加した.

(9) アニーリング効果は, 処理温度のみならず基材の組成と寸法, 無処理材の強度値とポリマー含有率などに支配されるので, 評価にあたっては諸種の条件に留意する必要がある.

謝 辞

本研究には原研重松試験場長, 照射施設課ならびに名工大山田久技官, 学生松永勝己君のご協力を得た. 付記して謝意を表わす.

参 考 文 献

- 1) Auskern, A., BNL 12890 (1968).
- 2) Steinberg, M., L.E. Kukacka, etc., BNL 50134 (T-509) USBR GEN. Rep. 41 (1968).

- 3) Dikeov, J. T., L. E. Kukacka, and J. E. Backstrom, Jour. of ACI, 66 [10] (1969).
- 4) Steinberg, M., L. E. Kukacka, *etc.*, BNL 50218 (T-560) and REC-OCE-70-1 (1969).
- 5) Yuan, H. C., and W. W. Hsu, Munchen (IAEA-SM-123/28) (1969).
- 6) Ausken, A., BNL 14595 (1970).
- 7) Bjegbakke, K. SE., A. V. Z. Fordós, and M. S. J. Winter, Risø-M-1295 (1970).
- 8) Rotariu, G. J., and L. A. Miller, Conference on Radiation and Isotope Techniques in Civil Eng., Brussels, Rep. No. 34 (1970).
- 9) Dikeou, J. T., W. C. Cowan, *etc.*, BNL 50275 (T-602) and REC-ERC-71-6 (1971).
- 10) Kukacka, L. E., A. Auskern, *etc.*, BNL 50390 and REC-ERC-73-12 (1973).
- 11) Manning, D. G., and B. B. Hope, Cement and Concrete Research, Vol. 1 (1971).
- 12) 大浜嘉彦, 材料, **22**, 57 (1973).
- 13) 大岸佐吉, 小野博宣, 材料, **22**, 1070 (1973).
- 14) 大岸佐吉, 荒木邦夫, 小野博宣, 笠原佑倅, 棚橋 勇, 笠井 昇, 材料, **23**, 1050 (1974).