

照射熱ルミネッセンスによるポリエチレンの低温相転移の研究

Radiothermoluminescence Study of Low-Temperature Transitions in Polyethylene

固体試料に γ 線、X線、電子線などの電離性放射線を低温で照射し、徐々に温度を上げると捕捉されていた二次電子と親イオンの再結合などが起こって発光する現象があり、本論文¹⁾では照射熱ルミネッセンス(Radiothermoluminescence, RTL)と呼んでいる。これは従来から熱刺激ルミネッセンス(Thermally Stimulated Luminescence, TSL)と呼ばれている²⁾。この発光現象を利用して相転移、結晶の格子欠陥などについて知見を得ようとする試みは古くから無機結晶について広く行われているが、高分子物質についての研究例は少ない。

さて、標題の研究であるが、種類の異なるポリエチレン(PE)試料(低密度3種, 高密度3種)に -196°C で ^{60}Co の γ 線を1 Mrad照射した後 $10\sim 12^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の昇温速度で加熱し、発光を光電子増倍管で検出し(試料量0.1 mgで測定可能)、いわゆるグロー曲線を測定した。Boyer³⁾によればPEは -120 、 -80 および -30°C 付近に三つの低温転移(LTT)を示す。これらの転移はPEの真の T_g (ガラス転移, β 転移)と呼ばれ、体膨張計、熱分析、熱機械分析、ESR測定などにより総合的に研究されているが、これらの測定法のうち一種だけを単独に用いたときは上記三つの転移を十分に解析できない。しかるにTSL法によれば、他の測定法の助けを借りずに十分解析できる。著者らはPEのLTTの各々を特定の構造をもった領域(ラメラ表面や準結晶領域など)の分子運動に帰属させるために、異なる分子量をもった一連の単分散試料についてグロー曲線を測定し、それらの結果をNMRのデータと比較して考察した。結局、 -130°C 付近の転移は結晶領域の欠陥、PE鎖の折れ曲り、突起などに、 -95°C 付近の転移はラメラ表面における側鎖端やループ部

分に、 -75°C 付近の転移はラメラ面から突き出した主鎖の末端やゆるいループ部分に、そして -40°C 付近の転移はラメラ間を連結するPE鎖の分子運動に対応させることができる。なお、井口ら⁴⁾はTSL法をポリオキシメチレンウィスカーの構造研究に用い、他の方法で作成したポリオキシメチレン結晶のグロー曲線と比較して、低温領域におけるルミネッセンスが現われないことからウィスカーが完全な結晶であることを証明している。今後、DTAやDSCなどの通常の熱分析装置では測定しにくい低温領域における有機化合物の相転移、高分子のガラス転移および結晶の不完全性の研究に対する有力な方法としてTSL法が発展すると思われる。

最後に用語の問題で一言付け加えたい。ある測定法が新たに開発されたとき、あるいは新しい分野に使用されはじめたとき、応々にして用語の混乱、不統一が起こるが、この場合もその例の一つであろう。Zlatkevichら¹⁾は標題に示したように照射熱ルミネッセンス、RLTといい、単に熱ルミネッセンス(Thermoluminescence, TL)と呼ばれることもある^{5,6)}。いずれも一理ある名称であるが、私は同じような分子運動の開放に伴って起こる熱刺激電流(Thermally Stimulated Current, TSC)との対応のよさから熱刺激ルミネッセンス、TSLがよいと思う。いずれ統一する必要があると思うが、命名法委員会の判定を待ちたい。

文 献

- 1) L. Y. Zlatkevich and N. T. Crabb, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **19**, 1177 (1981).
- 2) P. Bräunlich, P. Kelly, and J.-P. Fillard, "Thermally Stimulated Relaxation in Solids" (ed. by P. Bräunlich), Springer, N.Y. (1979), p. 35.
- 3) R. F. Boyer, *Macromolecules* **6**, 288 (1973).
- 4) 橋本寿正, 酒井哲也, 井口正俊, 高分子学会予稿集 **26**(2), 385(1977).
- 5) 神戸博太郎編, 熱分析, 講談社(1975), p.39.
- 6) 橋本寿正, 酒井哲也, 熱測定 **6**, 6(1979).

(柴崎芳夫)