

# 高分子材料の発光熱分析

橋 本 寿 正\*

## Thermo- and Oxy-luminescence of Polymers

Toshimasa Hashimoto

This review deals with the recent development of thermoluminescence (TL) and oxy-luminescence (OL) applied to polymers. In a typical TL measurement, light intensity illuminated from samples can be observed as a function of temperature. The obtained curve is usually called a glow curve containing one or more glow peaks. It is found a strict correlation between the TL glow curves and the relaxation spectra obtained from classical methods for polymeric materials. The pattern of TL glow curves, in both shape and intensity, vary in a characteristic manner reflecting the higher-order structure of polymer molecules.

When polymers are heated in air or oxygen atmosphere at high temperature, a light emission caused by oxydation is observed as a function of temperature. This phenomenon is called OL. The OL peak in a glow curve can be attributed to the molecular relaxation of each polymer.

The luminescent measurement, one of the most sensitive thermal analysis, applicable to a wide range of complex material. It is also suggested that future development of this analysis in various research fields.

### 1. はじめに

熱分析法は、ある物理量を温度の関数として捕らえる手法と定義されているが、その物理量として光の変化を検知する熱分析法が幾つか提案されている。昇温過程での発光は、物質内の電子遷移、特にパイ電子の励起状態から基底状態への遷移によって生じる。この励起状態を作製する方法によって、分析法としての呼び名が異なっているが、手法やデータの解析法は本質的に同じである。とりわけ古くから知られた方法に、熱ルミネセンス(Thermoluminescence: TL)がある。これは、絶縁材料を液体窒素温度などの低温で紫外線、X線などの高エネルギー線を照射して励起状態を凍結し、次いで昇温過程での励起状態の消失を光として検知する方法である。

発光強度の変化を温度の関数としてプロットしたものを一般にグロー曲線と呼んでいる。無機単結晶の場合は、

微量の不純物に基づくトラップ単位に対応した温度にグローピークが出現する。高分子材料のグロー曲線にも通常いくつかのピークが出現する。これらのピークとマトリックス高分子の分子運動とは良い対応関係にある。グロー曲線の物理的な意味や発光原因については不明な点が残されているが、DSCやTGAと比較して高感度な方法になることがしばしばおこる。このため、微細な構造変化や酸化等の化学変性に伴う分子運動変化の研究などに応用されている。

もう一つの代表的な発光熱分析はオキシルミネセンス(Oxyluminescence: OL)と呼ばれる酸化に伴う発光である。このOLは高分子の材料解析法としてやや特殊で特異な方法に分類されるものと言えるが、DSCなどでは検知できないわずかな酸化を捉えることができる高感度測定である。本稿では、TLとOLの現状を展望し、主として高分子材料の評価法としての発光熱分析について検討する。

### 2. 現象論的解析

#### 2.1 グロー曲線

TLグロー曲線の理論的取扱いは、RandallとWilkins<sup>1)</sup>

\* 東京工業大学工学部有機材料工学科

東京都目黒区大岡山 2-12-1 〒152

Department of Textile and Polymeric Materials,  
Tokyo Institute of Technology,  
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

による一次反応式, GarlickとGibson<sup>2)</sup>による二次反応式の解析に始まる。基本的には、記録されたグロー曲線各々のピークの活性化エネルギー、頻度因子ならびに反応次数を決定することによって解析される。この解析に際しグロー曲線の縦軸の物理的な意味や、光量の絶対値に関係なく現象論的に取り扱うことができる。

今測定している物理量  $I$  の時間変化は、一次反応の場合、

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = ns \exp(E/kT) \quad (1)$$

となる。ここで  $I(t)$  は今測定している変化量の時刻  $t$  における強度、 $n$  は  $I$  を生じるサイトの数、 $s$  は頻度因子、 $E$  は活性化エネルギー、 $k$  はボルツマン定数である。ここで昇温速度  $\beta$  で定速昇温したならば、温度  $T$  は、

$$T = T_0 + \beta t \quad (2)$$

で表される。

(1)、(2)式からグロー曲線として次式が得られる。

$$I(T) = n_0 s \exp(-E/kT) * \exp\left\{-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right\} \quad (3)$$

二次反応の場合は同様に、

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = s n^2 \exp(-E/kT) \quad (4)$$

および

$$I(T) = \frac{n_0^2 s \exp(-E/kT)}{\{1 + (n_0 s / \beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\}^2} \quad (5)$$

で表される。

図1は、(3)式に適当なパラメータを入れて計算した時の一次のグロー曲線を示す。パラメータを変化させて得たこのような理論曲線と実測値を比べて最適の  $E$  と  $s$

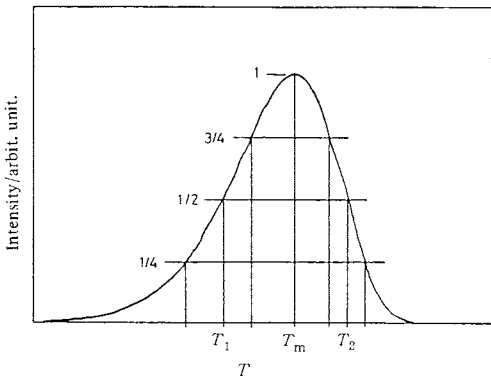


Fig. 1. A thermoluminescence peak showing the temperatures of  $T_1$ ,  $T_2$  and  $T_m$ .

を決定する方法を、カーブフィッティング法と呼ぶ。しかし、実際は、曲線全体をフィッティングするのはむずかしい。特に高分子材料のTLにおける活性化エネルギーには、トラップ・脱トラップの問題と、分子運動の問題とが複雑に絡まっていることも、この困難さの一因をなしている<sup>3)</sup>。あまり厳密に求めてもその意味を説明しにくいこともしばしば起こる。そこで、各パラメータを算出する方法として、以下に述べる様々な簡便法がいくつか提案されている。

## 2.2 活性化エネルギー

2.1で述べた関係式を用いると、実測したグロー曲線からピークの活性化エネルギーを求めることができる。活性化エネルギーは、各化学反応の活性化エネルギーまたはトラップの深さを示す。

算出する手法はいくつか提案されているが、まず(3)、(5)式右辺の積分項が無視できる程度の低温側(ピークの値の1/3程度まで)では、

$$\ln I = \text{Const.} - E/kT \quad (6)$$

となり、 $\ln I$  と  $1/T$  のアレニウスプロットの勾配から活性化エネルギー  $E$  が算出できる。これを初期勾配法と呼ぶが、暗電流(ベースライン)に起因したノイズのため比較的大きな誤差を生じやすい。

またグロー曲線の極大となる温度を  $T_m$  とすれば  $(dI/dT)_{T=T_m} = 0$  となる。(3)式を微分して0とおけば、次の関係式が得られる。

$$\beta E/kT_m^2 = s \exp(-E/kT_m) \quad (7)$$

両辺の対数をとって、

$$\ln(\beta/T_m^2) = \ln(ks/E) - E/kT_m \quad (8)$$

となる。

(8)式により、昇温速度  $\beta$  をいくつか変えた時の  $T_m$  を求め、 $\ln(\beta/T_m^2)$  と  $1/T_m$  のプロットの傾きから  $E$ 、切片から  $s$  が決定される<sup>4)</sup>。

この他グロー曲線のピークの半幅幅から  $E$  を推定する方法がいくつか提案されている。半幅幅法には図1に示した様に、高温側( $T_2$ )および低温側( $T_1$ )のピーク高さが半分となる温度とピーク温度( $T_m$ )が利用される。さらにピーク高さの1/4になる温度を使用する場合もある。この方法の中でもっとも単純な方法は、ピーク温度より高温側のグロー曲線と横軸とに囲まれる面積を三角形に近似する方法(つまり面積を  $I_{\text{max}}(T_2 - T_m)/\beta$  とする)である。一次及び二次の反応式に対しそれぞれ(3)、(6)式より

$$E = kT_m^2/(T_2 - T_m) \quad (9)$$

$$E = 2kT_m^2/(T_2 - T_m) \quad (10)$$

が与えられる<sup>5)</sup>。Chen<sup>6)</sup>によって、半幅幅法の改良と精度について詳しく報告がなされて以来、この方法は簡便

であるという利点を生かして、より高い精度の値の得られる式が模索されている<sup>7~14)</sup>。一例として、以下の実験式を示すにとどめたい。

$$E(1st) = 2kT \{ [1.25 T_m / (T_2 - T_1)] - 1 \} \quad (11)$$

$$E(2nd) = 2kT \{ [1.77 T_m / (T_2 - T_1)] - 1 \}$$

$$E(1st) = 1.51 \{ k T_m T_1 / (T_m - T_1) \} \quad (12)$$

$$E(1st) = 2.29 \{ k T_m^2 / (T_2 - T_1) \} \quad (13)$$

$$E(1st) = 0.978 k T_m^2 / (T_2 - T_m) \quad (14)$$

$$E(2nd) = 1.706 k T_m^2 / (T_2 - T_m)$$

これら提案された多くの式は、一長一短があって決定的なものではなく実験の目的に合ったものを用いるのが望ましい。

### 3. 熱ルミネセンス

熱ルミネセンス(TL)を含む熱発光分析は、図2に示した様な測定システムが基本となる<sup>15)</sup>。通常は極めて微弱な発光であるため、受光器である光電子増倍管はぎりぎりの高感度で使用する必要がある。さらに、試料以外の発光は極力おさえ、試料台及び試料室内は完全な暗黒に保たれていなければならない。熱分析の常識でもある一定昇温速度の維持は、発光熱分析でも同様に重要なポイントであることは言うまでも無い。光の観測は非接触でよいので、試料の形状は問題にならないという特徴がある。これらの特徴は、試料が特殊なもので少量しか入手できない場合などに威力を発揮する。

TLは、1-10ミリグラムの試料(絶縁体であることが必要)に高エネルギー線を照射して励起状態を作るのが最初の手順である。この時の線源の選択および線量はグロー曲線に大きな影響を与えるが、高分子の分子運動観測に用いる限りにおいて、活性化エネルギーやカーブの形状に線源にもとづく差異は見られない。図3はポリエチレンの室温以上でのTLについて求めた発光量と線量の関係を示す<sup>16)</sup>。線源として<sup>60</sup>Coガンマ線を使用した。低

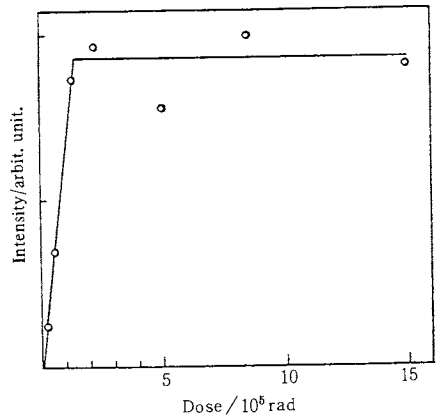


Fig. 3. Maximum intensity of TL peak observed in polyethylene sample vs total dose.

線量側は発光量と線量がほぼ比例関係にあるが、1Mrad程度で飽和する傾向がある。これはポリマの種類によらず同様な傾向を示す。一方ESRから見たラジカルの量はもっと高い線量で飽和を示す。この高分子TLの低線量での飽和は、研究の初期から知られていて、発光原因として遊離ラジカルは考えられないという根拠とされてきた<sup>17)</sup>。

この様な線量とTL発光量との直線的な関係を積極的に利用して、中性子線その他の放射線モニターとしての応用が、無機塩のTLで確立されている<sup>18)</sup>。

TLはとくに絶縁体の電子の状態を調べる方法として高感度で応用例も多いが、このTLの結果のみから材料の物性についての結論を引き出すのは困難である。したがって、他の方法と同時測定する方向が一般的におこなわれている。多くの場合同様な電子の挙動を観測できる熱刺激電流が併用されている<sup>19~21)</sup>。

発光は、ポリマ中の極微量の不純物や添加物に依存するが、この物質を特定するのは困難なことが多い。発光原因を探る方法として、発光スペクトルを調べてモデル物質のリン光スペクトルと比較する方法<sup>22)</sup>や、意識的に染料(増感剤)を導入してTLの変化を見る方法<sup>23,24)</sup>が検討されている。

このほか、系統的なデータの収集も、熱分析法の一つとして総合的に検討するときには、重要な方向であろう。さきに述べた様に高分子の場合、キャリアの脱トラップは、高分子の分子運動と密接に関係している。このことは、高分子鎖がトラップとして作用していることを意味している。したがって、TLは高分子鎖の配列のしかた(高次構造)に強く影響される。TLに対する高次構造の影響を見た実験結果を図4、図5

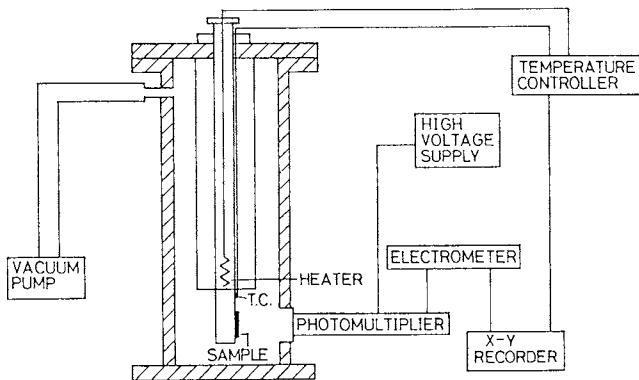


Fig. 2. The scheme of TL and OL apparatus.

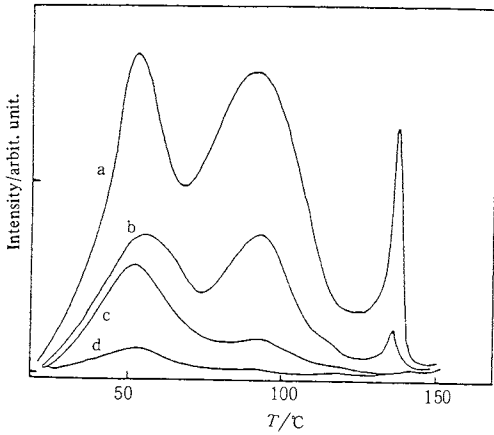


Fig. 4. TL glow curves of pressure-crystallized polyethylene.  
Crystallization conditions:  
(a) 500 MPa at 220 °C,  
(b) 400 MPa at 205 °C,  
(c) 300 MPa at 190 °C,  
(d) 200 MPa at 170 °C.

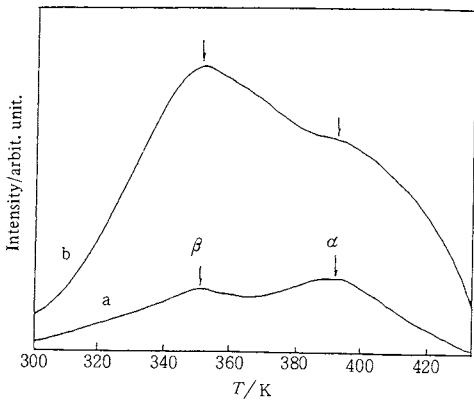


Fig. 5. TL glow curves of polystyrene: (a) untreated, (b) densified at a pressure of 300 MPa.

に示す。図4は、結晶化条件の異なるポリエチレンのTLグロー曲線を示している<sup>16)</sup>。これらの試料には同一量の不純物が存在するはずであるが、高圧力下で十分大きく完全に近い結晶が成長した試料ほど、発光量が大きいことがわかる。図5は、非晶性高分子の代表であるポリスチレンのガラス転移のTLを示す<sup>25)</sup>。高圧力下でガラス化させた試料の方が発光が大きく現れ、高分子ガラスのTLでも微細構造の差異が大きく反映されていることがわかる。

以上述べたように、TLは高分子構造の微妙な変化を捉えることができ<sup>26~28)</sup>、タイヤコードの疲労による分子運動の変化などにも貴重な情報を与えている<sup>29)</sup>。

TLは、ブロック共重合体やポリマーブレンドなど複雑な系の固有分子運動や構造の研究に有効であるという報告もある<sup>30~32)</sup>。

#### 4. オキシルミネセンス

多くの高分子材料は、酸素の存在下で加熱されると、150-300°Cで酸化する。この時微弱な発光を示す。この発光を昇温過程で測定し、温度の関数として捉えた熱分析法をAshby<sup>33)</sup>は、oxyluminescence (OL)と命名した。同様な測定に対し、研究者グループによって命名法が異なっていて、thermochemiluminescence (TCL)<sup>34)</sup>、photothermal analysis (PTA)<sup>35)</sup>、light emission (LE)<sup>36)</sup>などとも呼ばれている。また単に、chemiluminescenceと呼ぶグループ<sup>37~39)</sup>もある。

このOLの特徴として、(1)酸素が存在しないと生じない、(2)発光強度は酸素濃度を反映する。(3)酸化安定剤の影響が大きいのが挙げられている。このような特徴ある研究手段として提唱されて以来、OL法は酸化機構の研究、安定剤の効果に関する研究を中心に、高分子の酸化劣化の研究に貴重な情報を与えてきた。

OL法の利点は、TLと同様に測定に必要な試料の量が数ミリグラムと少なくともよいことである。また例えば酸素吸収法では数千時間要する実験がわずかに数分で検出できるといった迅速性にある。この方法は高分子材料に限らずほとんどすべての有機物の酸化に適用できる<sup>40~44)</sup>。IRやNMRなどの分光法やDSCなどの熱分析と比較して基礎的な背景に不明な点が多いが、光検出器である光電子増倍管はもっとも高感度なセンサーの一つであるので、ユニークな高感度熱分析法として発展するものと考えられる。

OLが一般に対象としている光の量は、人間の目で感じないほど微弱なレベルである。Ashby<sup>33)</sup>は10ミリグラムのポリプロピレンについて空気中でのOLの発光強度は $10^{-11}$ から $10^{-8}$ ルーメン(1m)であると報告している。Scardら<sup>45)</sup>も同様に、OLは約 $10^{-10}$  lm程度の光であると報告している。さらにWynneら<sup>36)</sup>高感度の光電子増倍管を用いたフォトンカウンティング法によって、毎秒 $10^{-10}$ 個の光量子までを測定できることを結論している。

発光スペクトルは、直接発光機構と関連しているので多大な関心を集めているが、発光量が少ないせいもあって実測した報告例は少ない。最も簡単な方法でかつ初期の研究でも採用された方法に、カットフィルタまたはバンドパスフィルタを用いる方法がある<sup>33,34,46)</sup>。

最近では分光器を組み込んだOL装置が提案され、ポリエチレンオキシサイドの酸化時の発光スペクトルが報告

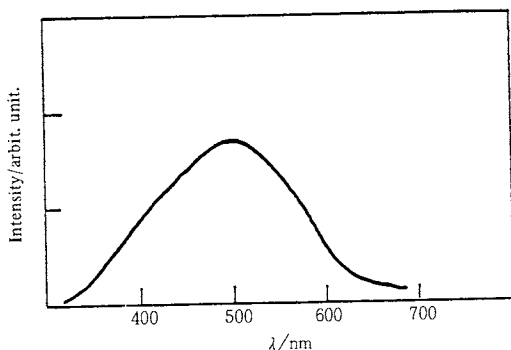
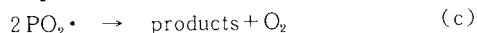
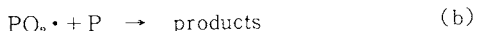


Fig. 6. Wavelength distribution curve for the OL of poly(ethylene oxide) at 300°C (ref. 47).

された<sup>47)</sup>。そのOLスペクトルを図6に示す。それによると波長範囲は370-700 nmに及び、中心波長は500 nmである。この値は、すでにフィルタでの測定結果で知られた値とよい一致を示す。ポリマの種類によらず500 nm(緑色)の光であるという報告の多いのは注目される。

以上で述べた測定結果を基にOLの機構についていくつかの提案がなされている。Ashby<sup>33)</sup>は光量子一つあたり $10^4$ 個のカルボニル基が生成されることを見いだした。SchardとRussell<sup>45)</sup>は、酸化されやすい第3級炭素原子数の増加が、OLプロセスに大きく関係すると報告した。DekockとHol<sup>46)</sup>はポリプロピレンと酸素との反応は複雑であり、そのOLの原因を直接確かめられないため、dicumylperoxideとポリプロピレンを混ぜたモデルシステムを窒素中で測定した。この試料から得られるOLスペクトルとポリプロピレンのOLスペクトルがよく似ていることを示した。このモデルシステムの発光は、acetophenoneのリン光であることから、ポリプロピレンのOLもまたacetophenoneのリン光であるとの結論を導いている。

WynneとWendlandt<sup>36)</sup>はポリマーの熱劣化で生じる過酸化ラジカル $PO_2\cdot$ がOLプロセスに関与していると考えた。彼らによると酸素が存在している場合、熱分解で生じたポリマーフリーラジカルP $\cdot$ は一部ヒドロパーオキシドラジカル $PO_2\cdot$ あるいはヒドロパーオキシド分子 $PO_2H$ を生じ、それぞれが以下の停止反応によって酸化物を生成する。



(a)は窒素中でも起こり、(b)、(c)は酸素の存在下のみで起こるため、(b)、(c)がOLの原因となる反応であると結論した。同様に、Zlatkevich<sup>48)</sup>も発光強度

はROOHの濃度に比例することから発光原因をヒドロパーオキシドに求めている。

発光原因は不明確としても、OLのグロー曲線の現象論的な処理によって、各反応の見かけの活性化エネルギーが決定できる。さらに、酸化反応は酸素の導入で開始されるので、一定の温度に等温的に保った試料に酸素を導入し、その時の減衰を測定することも容易である。ここで、雰囲気窒素を酸素から酸素に変えるとそれに応じてOLがすばやく立ち上がることから、OLは基本的にポリマー表面が関与しているという指摘もなされている<sup>45)</sup>。解析にあたって、このような表面積の影響や酸素の拡散も考慮する必要がある。

ScardとRussell<sup>49)</sup>は、最初にOL反応の見かけの活性化エネルギー $E_a$ を算出し報告した。彼らは種々の温度で発光強度を測定し、そのアレニウスプロットから $E_a$ を求めた。その結果、 $E_a$ と発光強度との間には相関関係がなく、ポリプロピレンの $E_a$ として $97.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を報告した。この値は他の方法で求められているポリプロピレンの酸化の活性化エネルギー $109 \sim 113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ に近く、さらにManyasekら<sup>50)</sup>によって報告されたヒドロパーオキシド生成の $E_a$ の値 $100 \sim 105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ともよい対応が見られた。このことは $RO_2\cdot$ が発光に関与しているという考え方の証明にもなるとしている。Wendlandt<sup>51)</sup>は、昇温速度の変化にもなうグロー曲線のピーク温度の変化から、Kissingerの式<sup>52)</sup>とMurray-Whiteの式<sup>53)</sup>を適用して活性化エネルギー $E_a$ と頻度因子 $s$ を求め、ナイロン6・9、ポリビニルステアリン酸、ポリエチレンのそれぞれの値を、 $147 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1.1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 、 $98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 4.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、 $95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と報告している<sup>52)</sup>。これらの値は、研究者によらずほぼ一定であり、一般にOLは過酸化物が関与しているものと推定される。OLはポリマー中の酸化安定剤の効果についての検討に最も多く応用されている。Ashby<sup>33)</sup>はポリプロピレンに安定剤として4-4'-thiobis(6-tert-butyl-o-cresol)を混入したものを試料とし、安定剤の濃度によって発光強度が減少することを示した。SchardとRussell<sup>49)</sup>は種々の濃度の4-4'-thiobis(3-methyl-6-tert-butylphenol)についてOLを検討し、Ashbyと同様の結果を得ている。またCollinsとWendlandt<sup>54)</sup>はピーク温度およびベースラインから立ち上がる温度のいずれもが、安定剤の濃度の関数であることを見出した。

以上述べたようにポリマーのOLに関してかなりの研究が蓄積されていて、レビューもなされている<sup>57)</sup>。現在報告されている高分子をまとめ、表1に示す。

ところで、我々はこのOLをポリアクリロニトリル(PAN)の熱変性の研究に応用した<sup>58)</sup>。PANは、200°C

Table 1. Polymers known to exhibit oxyluminescence.  
(W. W. Wendlandt Ref. 57)

Polymer	Ref.
Polypropylene	33, 34, 37, 38, 45, 49
Polyethylene	33, 35, 45, 49, 56
Polyisobutylene	33
Polyurethane	33, 45, 49
Polychloroprene	33
Poly(methyl methacrylate)	33, 35, 45, 49
Polystyrene	33, 35, 45, 49
Poly(vinylidene chloride)	33
Polyhexamethylene adipamide (Nylon)	33
Poly(vinyl chloride)	33, 35
Polyoxymethylene	33, 45
Polyacrylonitrile	33, 39
Polytetrafluoroethylene	45
Poly(ethylene terephthalate)	45
Nylon 6/6	39, 40, 45
Nylon 6	40, 45, 49
Nylon 6/10	40, 45
Ethylene propylene rubbers	42
Dicumyl peroxide in polypropylene	46
Alathon 1 (polyethylene)	36
Ivithene	39
Nalgene	39
Polycarbonate	34, 39
Poly(vinyl pyrrolidone)	39, 51
Nylon 6/9	40
Nylon 6/12	40
Nylon 6/T	40
Nylon 12	40
Poly(vinyl formal)	51
Poly(vinylidene fluoride)	51
Poly(vinyl fluoride)	51
Poly(vinyl alcohol) 100% hydrolyzed	51
Poly(vinyl stearate)	51
Poly(vinyl butyral)	51
Chlorinated polyethylenes	51
Poly(diallyl isophthalate)	51
Poly(diallyl phthalate)	51
Polycaprolactone	51
Poly(acetal)	51
Poly(acrylamide)	51
Poly(1,4-cyclo-hexanedimethylene terephthalate)	51
Poly(1,4-butylene terephthalate)	51
Poly(butyl methacrylate)	51
Cellulose acetate	41
Cellulose propionate	41
Ethyl cellulose	41
Cellulose acetate butyrate	41
Hydroxypropyl cellulose	41
Cellulose sulfate	41
Cellulose triacetate	41

前後で熱処理すると、側鎖ニトリル基の閉環反応が生じる。この反応過程は、酸素中と真空中では相当異なっているとされているが、両者を分離して検討するのが難しい。そこで、まず試料を真空中で昇温し、適当な条件熱処理した後そのまま室温まで冷却した。次いで室温で空気を導入したが、ここでは発光は生じない。空气中で昇温すると発光が観測され、図7に示すOL曲線がえられる。ピークを100℃と150℃に持つ大きな発光を示す。無酸素状態では、このような発光は全く生じない。比較のため、 $\gamma$ 線照射TLを示したが、両者のピーク位置や曲線の型は非常によく一致している。したがって、PAN真空熱処理物のOLもまた分子運動に依存していることが推定される。図7の曲線は空气中処理物では得られないことから、PANを真空熱処理して生じた酸化されやすい中間生成物が発光に関係していることが推定される。また230℃で種々の時間熱処理を行った試料のOL曲線を図8に示す。曲線の形や発光量が、処理時間とともに

変化していることがわかる。図のようにOLでは大きな変化として観測される試料でも、同時に測定したDSCには全く吸発熱は観測されなかった。したがって、OLは反応のごく初期の段階か、ごく表面の反応をとらえているものと考えられるが、いずれにしても高感度な測定であることはまちがいない。

5. おわりに

光を検知する熱分析方法は、光電子増倍管という極めて高感度なセンサのお陰で、他の熱分析とはひと味異なる手法となっている。比較となる測定に乏しいため、発光のメカニズムに関して未だ不明な点が残されているが、従来の熱分析では検知できないわずかな反応をとらえる可能性を秘めている。より高度な材料解析が必要な時に威力を発揮すると思われる。

測定法としての確固とした地位を築くには、動力学的な解析法の確立、分光による発光センターの解明などが中心課題となろう。しかし、測定側からのアプローチだけでなく、明確にキャラクター化がなされた系統的な試料の測定からデータを整理して、現象を帰納する作業も有効な方向である。

文献

- 1) J. T. Randall, M. H. F. Willkins, *Proc. R. Soc. A* **184**, 366 (1945)
- 2) G. F. J. Garlick, A. F. Gibson, *Proc. Phys. Soc.* **60**, 574 (1948)
- 3) M. Ladang, J. Vanderschueren, J. Niezette, R. Vanderschueren, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1219 (1983)
- 4) A. Bohun, *Czech J. Phys.* **4**, 91 (1954)
- 5) C. B. Lushchick, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* **101**, 641 (1955)
- 6) R. Chen, *J. Appl. Phys.* **40**, 570 (1969)
- 7) C. Christodoulides, *J. Phys. D* **18**, 1501 (1985)
- 8) C. Christodoulides, *J. Phys. D* **18**, 1665 (1985)
- 9) C. Christodoulides, *J. Phys. D* **19**, 1555 (1986)
- 10) P. W. Levy, *Rad. Effects* **72**, 259 (1983)
- 11) P. W. Levy, *J. Lumin.* **31** and **32**, 133 (1984)
- 12) P. W. Levy, *Nucl. Tracs* **10**, 21 (1985)
- 13) R. K. Bull, S. W. S. McKeever, R. Chen, J. F. Rhodes, M. D. Brown, *J. Phys. D* **19**, 1321 (1986)
- 14) M. C. Ball, C. M. Marsh, *Thermochim. Acta* **91**, 15 (1985)
- 15) 橋本寿正, 日本熱測定学会編, “熱分析の基礎と応用”, (1985)p.20
- 16) T. Hashimoto, K. Ogita, S. Umemoto, T.

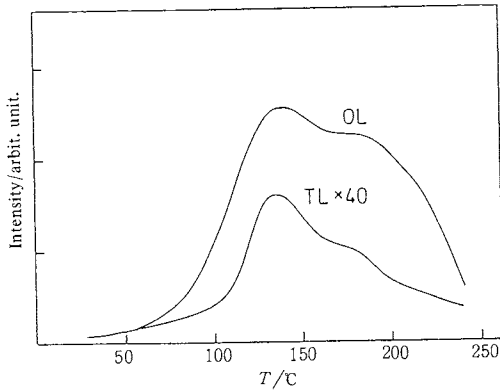


Fig. 7. Typical TL and OL glow curves for heat-treated PAN.

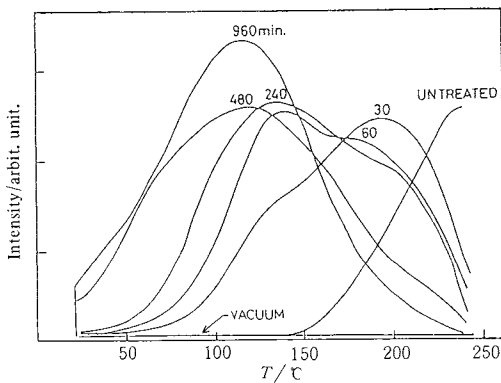


Fig. 8. OL glow curves of PAN films heat-treated at 230°C in vacuum for various periods as indicated in the figure.

- Sakai, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **21**, 1347 (1983)
- 17) R. H. Partridge, "Radiation Chemistry of Macromolecules", Academic Press New York (1972)
- 18) C. M. Sunta, K. S. V. Nambi and D. T. Khatri, *Bull. Rad. Protect.* **2**, 7 (1979)
- 19) Y. Takai, K. Mori, T. Mizutani, M. Ieda, *J. Polym. Sci. B* **16**, 1861 (1978)
- 20) L. Y. Zlatkevich, *Rubber Chem. Technol.* **49**, 179 (1976)
- 21) L. F. Pender, R. J. Fleming, *J. Phys. C* **10**, 1571 (1977)
- 22) J. Pospisil, I. Chudacek, E. Donth, *Polym. Bull.* **12**, 149 (1984)
- 23) A. Linkens, J. Vanderschueren, *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 3081 (1978)
- 24) J. Vanderschueren, A. Linkens, J. Niezette, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **24**, 697 (1986)
- 25) T. Hashimoto, S. Umemoto, T. Sakai, *Rep. Polym. Sci. Polym. Phys. Jpn.* **22**, 231 (1979)
- 26) T. Hashimoto, T. Sakai, M. Iguchi, *J. Phys. D* **12**, 1567 (1979)
- 27) G. G. A. Bohm, *J. Polym. Sci.* **14**, 437 (1976)
- 28) E. Donth, *Polym. Bull.* **8**, 211 (1982)
- 29) 劉 嘉, 団野哲也, 橋本寿正, 宮坂啓象, 纖維學誌, **40**, T-185 (1984)
- 30) G. G. A. Bohm, K. R. Lucas, W. G. Mayes, *Rubber Chem. Technol.* **50**, 714 (1977)
- 31) J. Pospisil, I. A. Tale, *Polym. Bull.* **9**, 40 (1983)
- 32) T. Inoue, T. Kobayashi, T. Hashimoto, T. Tanigami, K. Miyaska, *Polymer Comm.* **25**, 148 (1984)
- 33) G. E. Ashby, *J. Polym. Sci.* **L**, 99 (1961)
- 34) R. E. Barker, Jr., J. H. Daane, P. M. Rentzepis, *J. Polym. Sci. Part A* **3**, 2033 (1965)
- 35) D. J. David, *Thermochim. Acta* **3**, 277 (1972)
- 36) A. M. Wynne, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **14**, 61 (1976)
- 37) L. Zlatkevich, *Polym. Eng. Sci.* **24**, 1421 (1984)
- 38) G. A. George, "Developments in Polymer Degradation-3," Applied Science Publishers London (1981)
- 39) A. M. Wynne, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **13**, 393 (1975)
- 40) W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **68**, 383 (1983)
- 41) W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **68**, 387 (1983)
- 42) R. J. DeKock, P. A. H. M. Hol, *Int. Syn. Rubber Symp. Lect.* **4**, 53 (1969)
- 43) G. D. Mendenhall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 225 (1977)
- 44) L. Zlatkevich, *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.* **21**, 571 (1983)
- 45) M. P. Scard, C. A. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 985 (1964)
- 46) R. J. DeKock, P. A. H. M. Hol, *Rec. Trav. Chim.* **85**, 102 (1966)
- 47) W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **99**, 61 (1986)
- 48) L. Zlatkevich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **23**, 1691 (1985)
- 49) M. P. Schard, C. A. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 997 (1964)
- 50) F. Manyasek, D. Berek, M. Michko, M. Lazar, Y. Pablinetz, *Vysokomol. Soedin* **3**, 1104 (1961)
- 51) W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **71**, 129 (1983)
- 52) C. H. Husueh, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **99**, 43 (1986)
- 53) H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **57**, 217 (1956)
- 54) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957)
- 55) P. Murray, J. Whyte, *Trans. Br. Ceram. Soc.* **54**, 204 (1955)
- 56) L. W. Collins, W. W. Wendlandt, *Isr. J. Chem.* **22**, 233 (1982)
- 57) W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **72**, 363 (1984)
- 58) 高久 明, 橋本寿正, 武井信広, 清水二郎, 纖維学会昭和60年度年次大会研究発表会講演要旨集, 東京(1985) p.79