

J A E R I - M

85-044

P M M A および低密度ポリエチレンの
放射線熱蛍光グロー曲線

1 9 8 5 年 3 月

松田 光司・中瀬 吉昭・熊切 康人*
辻 良夫*

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

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura,
Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1985
編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

PMMA および低密度ポリエチレンの放射線熱蛍光グロー曲線

日本原子力研究所高崎研究所大阪支所

松田光司・中瀬吉昭・熊切康人*

辻 良夫 *

(1985年2月18日受理)

低温で高分子物質などの有機物に放射線を照射し、その後温度を上げると昇温過程で光を放出する。これらの発光は、不純物サイトに捕獲された電子が発光中心と再結合したとき、あるいは電荷移動が原因で発生すると考えられているが定説はない。

本研究では、プラスチック線量計として代表的なPMMA、および低密度ポリエチレンの熱蛍光グロー曲線を測定し、雰囲気ガス圧力、不純物等の影響を調べた。PMMA 中では 110 K に安定したグローピーク 1 個のみが観測された。しかし、このピークは、ガス圧力の減少とともに小さくなり、He, 10^{-5} Torr の雰囲気では全く消失した。その代り 200 K ~ 250 K の範囲に鋭い立ち上りをもったピークが 2 本観測された。一方低密度ポリエチレンの放射線熱蛍光グロー曲線には、雰囲気ガス圧力 760 Torr において、低温ピーク (120 K)、中温ピーク (180 K)、高温ピーク (250 K) が観測された。これら 3 つのピークについて雰囲気ガス圧力の影響、不純物の除去効果を調べた結果、低温ピークはポリエチレン表面あるいは内部に拡散した励起ガス原子、分子が周囲のマトリックスを励起して作った発光中心によるもの、中温ピークは不純物発光中心によるものと考えられ、高温ピークはポリエチレン本来の発光中心に対応していることがわかった。

* 近畿大学

Thermoluminescence Glow Curves of Irradiated
PMMA and Low Density Polyethylene

Koji Matsuda, Yoshiaki Nakase, Yasuhito Kumakiri^{*}
and Yoshio Tsuji^{*}

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

(Received February 18, 1985)

Light emission from polymers is observed when polymers preirradiated with ionizing radiation at low temperature are heated gradually. The light emission is supposedly resulted from recombination of electrons with active centers produced in polymers or from some other processes involving charge transfer, but no definite explanation has been given at present on the thermoluminescent centers.

This report describes our studies on the effects of impurities contained in polymers and pressure of ambient gases on the thermoluminescent glow curve of PMMA and low density polyethylene, which are often used for plastic film dosimeters. In the glow curve of PMMA, only one peak was observed at 110 K in an H₂ or He atmosphere at 760 Torr, but the intensity of the peak decreased with decreasing the H₂ or He gas pressure. At 10⁻⁵ Torr H₂ or He atmosphere the peak disappeared, and two sharp peaks appeared in the temperature range from 200 to 250 K. On the other hand, in the glow curve of low density polyethylene, three peaks were observed at 120 K, 180 K and 250 K in the presence of H₂ or He gas at 760 Torr. The effects of pressure of ambient gases and impurities in the polyethylene on these peaks indicate that the peak at 120 K is due to luminescent center produced on the surface or just below the surface of the matrix by collision of excited atoms or molecules of gases with polymer molecules, the peak at 120 K is originated from

* Kinki University

impurities in the matrix, and the peak at 250 K corresponds to luminescent center produced in polyethylene matrix.

Keywords; Thermoluminescence, Glow Curve, Irradiation, PMMA, Polyethylene, Emission, Plastic, Polymer, Impurity, Dosimeter

目 次

1.はじめに	1
2.実験方法	1
2.1 実験装置と熱蛍光の観測	1
2.2 熱蛍光測定装置	3
2.2.1 本体部	3
2.2.2 ミラー回転部	3
2.2.3 遮蔽板	5
2.2.4 石英窓	5
2.2.5 クライオスタット	5
2.2.6 光電子増倍管	5
2.2.7 高圧電源	5
2.2.8 直流増巾器	5
2.2.9 対数増巾器	7
2.2.10 デジタルプログラム温度コントローラ	7
2.2.11 記録計	7
2.2.12 真空排気系	7
3. PMMAの熱蛍光	12
3.1 試 料	12
3.2 PMMAの磷光	12
3.3 PMMAのグロー曲線	14
4. 低密度ポリエチレンの熱蛍光	18
4.1 試 料	18
4.1.1 ソックスレー抽出法による精製	18
4.1.2 再沈澱法による精製	18
4.1.3 試料の成型	19
4.2 低密度ポリエチレンの磷光	20
4.3 低密度ポリエチレンのグロー曲線	20
4.3.1 グロー曲線に与える雰囲気の影響	20
4.3.2 グロー曲線に与えるガス充填時期の影響	20
4.3.3 グロー曲線に与える不純物の影響	21
4.3.4 低温ピークと高温ピークの活性化エネルギー	21
5. ま と め	27
謝 辞	28
文 献	28

Contents

1.	Introduction	1
2.	Experimental Methods	1
2.1	Experimental Apparatus and Measurements of Thermoluminescence	1
2.2	Apparatus for Measurement of Thermolumi- nescence	3
2.2.1	Chamber	3
2.2.2	Mirror Rotating System	3
2.2.3	Shutter	5
2.2.4	Quartz Window	5
2.2.5	Cryostat	5
2.2.6	Photomultiplier	5
2.2.7	High Voltage Power Supply	5
2.2.8	DC Ampliphier	5
2.2.9	Logarithmic Ampliphier	7
2.2.10	Programmed Temperature Controller	7
2.2.11	Recorder	7
2.2.12	Vacuum System	7
3.	Thermoluminescence of PMMA	12
3.1	Sample	12
3.2	After Glow from Irradiated PMMA	12
3.3	Glow Curves of PMMA	14
4.	Thermoluminescence of Low Density Polyethylene	18
4.1	Sample	18
4.1.1	Purification by Soxhlet Extraction	18
4.1.2	Purification by Precipitation	18
4.1.3	Preparation of the Sample Sheets	19
4.2	After Glow from Irradiated Low Density Polyethylene	20
4.3	Glow Curves of Low Density Polyethylene	20
4.3.1	Effects of Environment on the Shapes of the Glow Curves	20
4.3.2	The Change of the Glow Curve Shapes by the Introduction of Environmental gases at Different Stages of Thermolumines-	

cence Process	20
4.3.3 Effects of Additives or Impurities on the Shapes of the Glow Curves	21
4.3.4 Activation Energies of the Decay Process of Luminescent Centers Estimated from Glow Peaks at Low and High Temperature Regions	21
5. Concluding Remarks	27
Acknowledgements	28
References	28

1. はじめに

高線量領域の γ 線、電子線の吸収線量を測定するための一方法としてプラスチックの着色が利用されている。この原理は、プラスチックに放射線を照射した際に生じた光学密度変化と吸収線量とを対応させたもので、多くの種類のプラスチックが利用されている。¹⁾ しかしながら光学密度変化量と吸収線量が直線関係にあり、また照射後の光学密度の経時変化が少いプラスチックはそれ程多くはない。厳密に云えば、これらの条件を十分に満足するものは現在のところ見つかっていないといつてよい。しかしながら実用的な観点から精度を多少犠牲にしてもプラスチックのもつ特徴を評価して使用に供されている材料は少くない。線量範囲や照射後の測定条件を限定すれば十分利用できるものがある。現在実用に供されている代表的なものとしては、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、セルローストリアセテート (CTA)、ブルーセロファン、低密度ポリエチレン等があり、 10^5 rad から 10^7 rad までの吸収線量測定に利用されている。これらプラスチック線量計の着色機構が明らかにされれば前述の欠点も改善される可能性があるが、この方面的研究はあまり進んでいない。PMMA に関しては K. H. Chadwick²⁾ 等が生成ラジカルとの関連で説明を試みているがまだ十分とはいえない。CTA に関しては著者等も着色機構の解明を試みた³⁾ が添加物等が混入されているので現象が複雑であり、満足できる結果を得るまでには至っていない。市販のプラスチック線量計には、製造過程の便宜、使用する際の特徴を生かすためにいろいろな添加物を加えることがあり、それらの添加物が着色を特徴づけている場合が多い。

われわれは、プラスチック線量計の着色機構を解明する手段として線量計の放射線熱蛍光を測定し、他の測定手段 (ESR, DSC, TSC 等) により得られる結果と対応させながら進む方法を試みようと考えた。

本報告では、プラスチック線量計として代表的なポリメチルメタクリレート (PMMA) と低密度ポリエチレン (LDPE) を対象に放射線熱ルミネッセンスのグロー曲線を観測し、発光機構や荷重担体の移動機構と着色機構との関連を明らかにする第一歩として試料に含まれる不純物と霧囲気圧力の影響について調べた結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 実験装置と熱蛍光の観測

Fig. 2.1 に熱蛍光測定装置を示す。本装置は次の 2 点に留意して作られている。すなわち、

- i) 装置内の霧囲気圧力を自由に変えることができる。
- ii) 電子線を照射したあと、試料を移動させずにミラー (凹面鏡) の角度を変えることにより、試料からの熒光および熱蛍光を光電子増倍管 (EMI 社製、6256 B) で観測できる。

以後に測定手順を示す。

1. はじめに

高線量領域の γ 線、電子線の吸収線量を測定するための一方法としてプラスチックの着色が利用されている。この原理は、プラスチックに放射線を照射した際に生じた光学密度変化と吸収線量とを対応させたもので、多くの種類のプラスチックが利用されている。¹⁾しかしながら光学密度変化量と吸収線量が直線関係にあり、また照射後の光学密度の経時変化が少いプラスチックはそれ程多くはない。厳密に云えば、これらの条件を十分に満足するものは現在のところ見つかっていないといつてよい。しかしながら実用的な観点から精度を多少犠牲にしてもプラスチックのもつ特徴を評価して使用に供されている材料は少くない。線量範囲や照射後の測定条件を限定すれば十分利用できるものがある。現在実用に供されている代表的なものとしては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、セルローストリアセテート(CTA)、ブルーセロファン、低密度ポリエチレン等があり、 10^5 rad から 10^7 rad までの吸収線量測定に利用されている。これらプラスチック線量計の着色機構が明らかにされれば前述の欠点も改善される可能性があるが、この方面的研究はあまり進んでいない。PMMAに関しては K. H. Chadwick²⁾ 等が生成ラジカルとの関連で説明を試みているがまだ十分とはいえない。CTAに関しては著者等も着色機構の解明を試みた³⁾が添加物等が混入されているので現象が複雑であり、満足できる結果を得るまでには至っていない。市販のプラスチック線量計には、製造過程の便宜、使用する際の特徴を生かすためにいろいろな添加物を加えることがあり、それらの添加物が着色を特徴づけている場合が多い。

われわれは、プラスチック線量計の着色機構を解明する一手段として線量計の放射線熱蛍光を測定し、他の測定手段(ESR, DSC, TSC等)により得られる結果と対応させながら進む方法を試みようと考えた。

本報告では、プラスチック線量計として代表的なポリメチルメタクリレート(PMMA)と低密度ポリエチレン(LDPE)を対象に放射線熱ルミネッセンスのグロー曲線を観測し、発光機構や荷重担体の移動機構と着色機構との関連を明らかにする第一歩として試料に含まれる不純物と雰囲気圧力の影響について調べた結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 実験装置と熱蛍光の観測

Fig. 2.1に熱蛍光測定装置を示す。本装置は次の2点に留意して作られている。すなわち、

- i) 装置内の雰囲気圧力を自由に変えることができる。
- ii) 電子線を照射したあと、試料を移動させずにミラー(凹面鏡)の角度を変えることにより、試料からの燐光および熱蛍光を光電子増倍管(EMI社製、6256B)で観測できる。

以後に測定手順を示す。

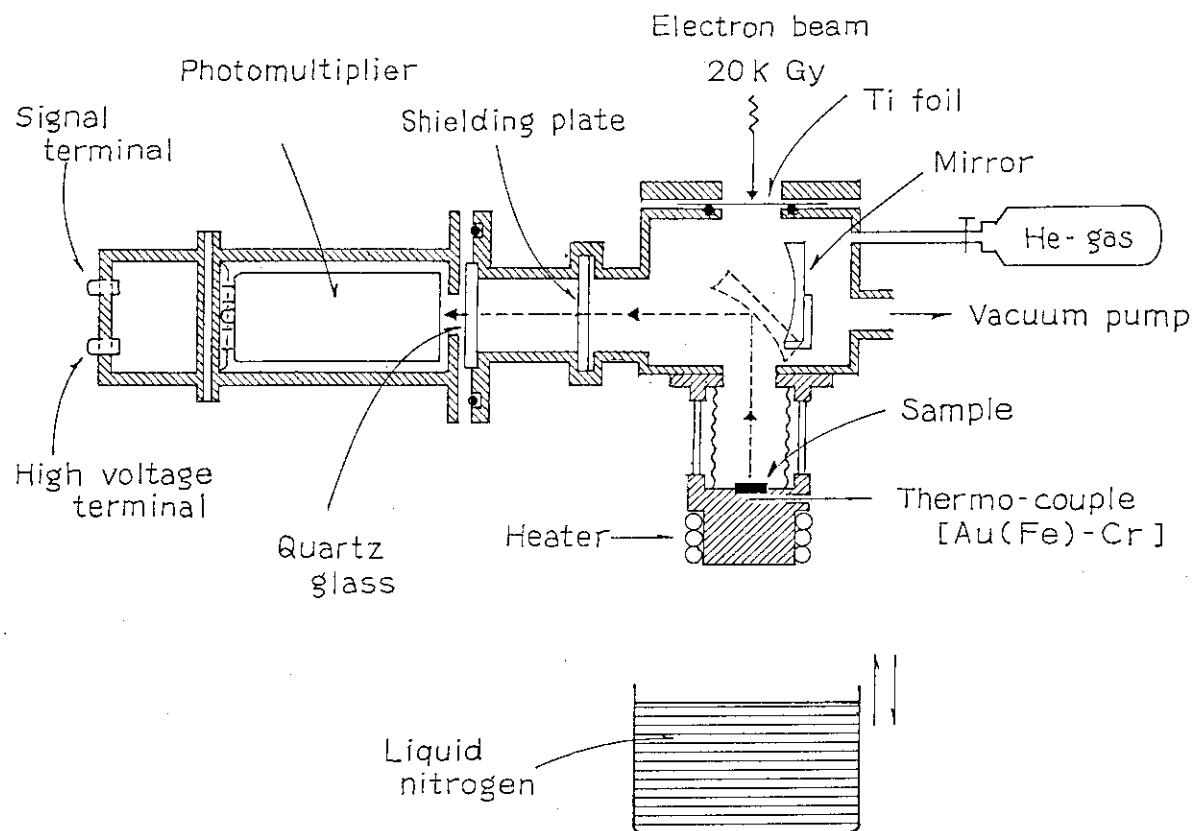


Fig. 2.1 Experimental apparatus for thermoluminescence measurement.

まず最初、試料（ $24\text{ mm}\phi \times 1\text{ mm}$ 厚）を真鍮製のクライオスタット⁴⁾の試料室に設置し、室温で油拡散ポンプにより 10^{-5} Torrまで排気し、試料に付着している水分等を除去する。真空度 10^{-5} Torr で 30 分程度放置し、クライオスタット全体を液体窒素温度 77 K に冷却する。試料温度が安定した後、光電子増倍管に電圧を印加（1000 V）し暗電流を測定する。暗電流は実験毎に多少変動するが通常は 5×10^{-9} A 程度である。試料の温度は試料の下部 2 mm の位置に熱電対を挿入して測定した。試料温度を 77 K に保ちながら、ミラーを立てた状態で電子線を照射した。試料室の真空を保持するために設けた電子線取入口の窓箔は、厚さ 30 μ の Ti 箔を用いた。電子線発生器はパンデグラーフ加速器を用い、加速電圧 1.5 MeV、電子電流 30 μ A の電子線をスポットのまゝ照射した。加速器窓から試料までの距離は 17 cm である。この条件で 20 秒照射すると試料の吸収線量は 20 kGy となる。吸収線量は CTA フィルム線量計⁵⁾により測定した。本報告の吸収線量はとくに断わらない限り 20 kGy に統一した。照射終了後ミラーを 45° に倒して試料からの発光を観測した。高電圧印加後の測定系にはドリフトがあるが 10 分程度で安定し、燐光および熱螢光グロー曲線への影響はなくなる。燐光は時間とともに減衰し、約 30 分経過すると落付くのでそれを待ってデジタルプログラム温度コントローラー（真空理工社製）により等速昇温を開始した。昇温速度は 10 K/min である。発光は光電子増倍管により増幅し、対数アンプを通して温度の関数として X-Y レコーダー（理化電機社製）に記録した。また熱螢光測定と同時に装置内の雰囲気圧力の変化も記録した。試料雰囲気の圧力を変える場合には、試料室を一度 10^{-5} Torr に排気した後、所定圧の He ガスあるいは H₂ ガスを充填し、圧力値が安定した後、液体窒素温度に冷却した。雰囲気ガスに H₂, He を選んだ理由は

- i) 高純度のガスが入手できる。
- ii) 液体窒素温度で試料表面に液化しない。
- iii) 熱容量が小さいため試料系を一定温度に保ちやすい。

等による。なお、Fig. 2.2 に測定系のブロックダイアグラムを示しておく。

2.2 热螢光測定装置

以下に装置各部の詳細について説明する。

2.2.1 本体部

ミラー回転部を収納している本体容器は真鍮製であり、照射窓は電子線の透過性および 10^{-5} Torr の真空に耐えることなどを考慮して厚さ 30 μ のチタン箔を用いた。また所定圧のガス雰囲気を得るためにガス充填口を設けた。さらに試料室の圧力を測定するため、ピラニー式圧力測定器および電離真空計を設置した。

2.2.2 ミラー回転部

照射直後より燐光および熱螢光グロー曲線を観測するために、垂直位置にして電子線の通路からはずしてあった凹面ミラーを 45° 回転傾斜させて試料からの反射光を光電子増倍管のカソード面に焦点を結ぶように入射させた。またミラーを回転させるために本体部の側壁よりロッドを挿

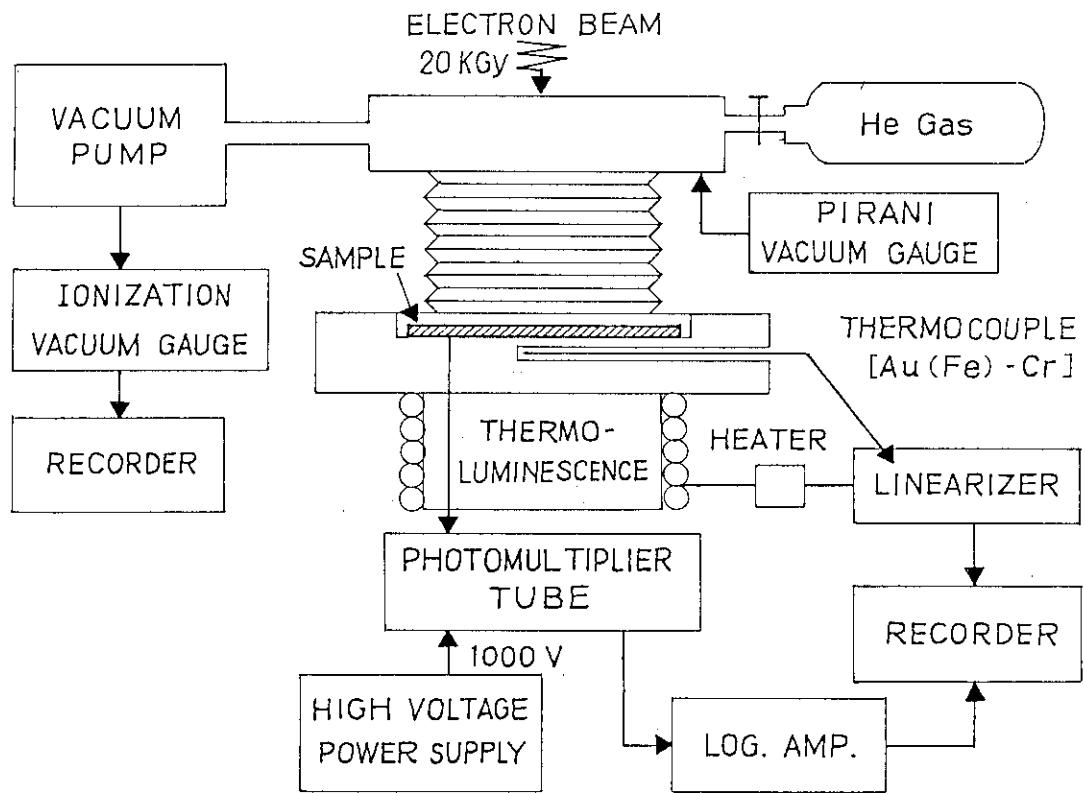


Fig. 2.2 Block diagram of thermoluminescence measurement system.

入しているが挿入口は真空もれを起さないようにO-リング（フッ素系ゴム）の二重構造とした。凹面ミラーは凹面ガラスにアルミを蒸着したものである。

2.2.3 遮蔽板

電子線照射時に散乱電子線により、真空保持用窓としての石英ガラスや光電子増倍管の石英窓が照射され熒光を発するので、その前面に真鍮の遮蔽板を設置した。遮蔽板の詳細をFig. 2.3に示す。熱蛍光観測時は外部より挿入されたロッドにより遮蔽板を光路からはずすことができる。

2.2.4 石英窓

本体内部の圧力を保ちつつ、光電子増倍管に試料の発光を送れるよう石英ガラス（65 mm ϕ , 5.5 mm t）の窓を用いた。用いた石英ガラスの透過スペクトルをFig. 2.4に示す。また光電子増倍管の入射窓にも石英ガラスが用いられている。

2.2.5 クライオスタッフ

クライオスタッフは本体部への熱伝導をできるだけ少なくして、一定速度で昇温でき、再現性のある昇温特性をもつものでなければならない。またその内部は光学的にも外部からの光を遮断できなくてはならないので、断熱、光遮断、さらには低温に耐えることなどを考慮して試料台座には真鍮を用い、本体部への接続は真鍮製のうすいベローズを使用した。ベローズは内部を真空に排気すると縮むので細い（2 mm ϕ ）の真鍮棒で補強した。内部台座には試料を設置するための凹部（へこみ）を設け、台座下部外側にニクロム線を巻いて昇温できるようにした。試料の温度は試料皿の下1 mm の位置に低温特性のよい金（鉄0.07%）－クロメル熱電対（オメガ社製、0.2 mm ϕ ）を挿入して測定した。熱電対の温度－起電力特性をFig. 2.5に示す。

2.2.6 光電子増倍管

発光の観測には感度および波長特性のすぐれた 6256 B (EMI 社製) を用いた。Fig. 2.6 に波長に対する感度曲線を示す。Fig. 2.7 には外観と電気的特性を示す。

2.2.7 高圧電源

光電子増倍管への高電圧供給にはFLUKE 社製の高圧電源を用いた。

型式 Model 415B, 1751 (0 ~ 3000 V)

使用電圧 1000 V

2.2.8 直流増巾器

光電子増倍管により得られた光電流はTAKEDA 理研社製の直流増巾器を用いて増巾した。

型式 TR-8651 ($10^{-11} \sim 10^{-3}$ A)

使用範囲 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ A

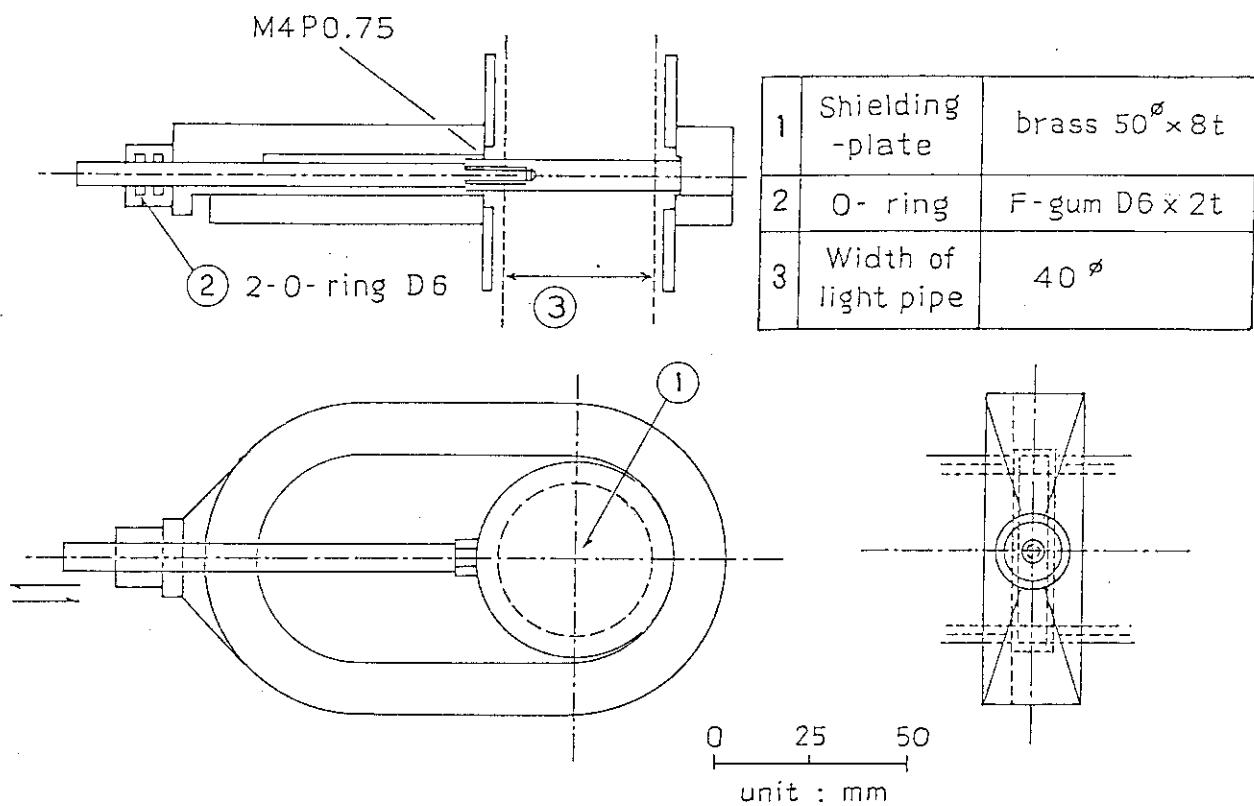


Fig. 2.3 Cross sectional view of the radiation shielding plate.

2.2.9 対数増巾器

熱蛍光グロー曲線に観測されるグローピーク強度は試料の種類、出現する温度によって大きく変化するので記録は対数表示が適当である。出力信号（電流）の対数変換にはTELEDYNE PHILBRICK 社製の対数アンプを使用した。Fig. 2.8 に電気回路と入力電流－出力電圧特性を示す。

2.2.10 デジタルプログラム温度コントローラー

試料の等速昇温を行うために真空理工社製のリニアライザを使用した。

型 式	HPC - 3081
使用温度範囲	77 ~ 330 K
使用昇温速度	10 K/min
温度検出部	Au (Fe 0.07%) - Cr 熱電対
自動制御方式	PID 制御

この機器のプログラムユニットは、使用熱電対に対応する起電力を発生させ、この起電力とクライオスタットに設置した熱電対の起電力との差をPID演算回路に入力し、制御信号をとり出してプログラムと熱電対の起電力との偏差が0になるようサイリスタの動作により負荷電流を決めるようになっている。P（比例帯）、I（積分時間）、D（微分時間）の条件はZiegler Nichols⁶⁾の限界感度法により決定した。今回使用した設定条件は、P = 90%，I = 51 sec，D = 12 secである。リニアライザのコントロールベーシックユニットをFig. 2.8 に示す。

2.2.11 記録計

目的に応じて次の2台のX Y 記録計を使用した。

1) Model RW - 101 T (理化電機社製)

熒光の減衰および熱蛍光グロー曲線の記録

熒光測定条件	X 軸（経過時間）	200 sec/cm
	Y 軸（熒光強度）	0.1 V/cm
熱蛍光測定条件	X 軸（温 度）	0.2 mV/cm
	Y 軸（グロー強度）	0.1 V/cm

2) Model RW - 11 (理化電機社製)

雰囲気圧力の変化の記録

X 軸（温 度）	0.2 mV/cm
Y 軸（雰囲気圧力）	1 V/cm

2.2.12 真空排気系

1) 油回転ポンプ (日本真空社製)

排気速度	60 l/min
到達圧力	10^{-3} Torr

2) 油拡散ポンプ (日本真空社製)

Model PFL-04

排気速度 400 l/sec

到達圧力 10^{-7} Torr

ヒーター定格 AC 100 V, 600 W

3) 圧力測定器

電離真空計 GI-D 3型 (日本真空社製)

測定範囲 $10^{-3} \sim 10^{-9} \text{ Torr}$

ピラニ式真空計 GP-2T型 (日本真空社製)

測定範囲 $20 \sim 10^{-3} \text{ Torr}$

ダイヤフラム式圧力計 VD-76A (日本真空社製)

測定範囲 $760 \sim 1 \text{ Torr}$

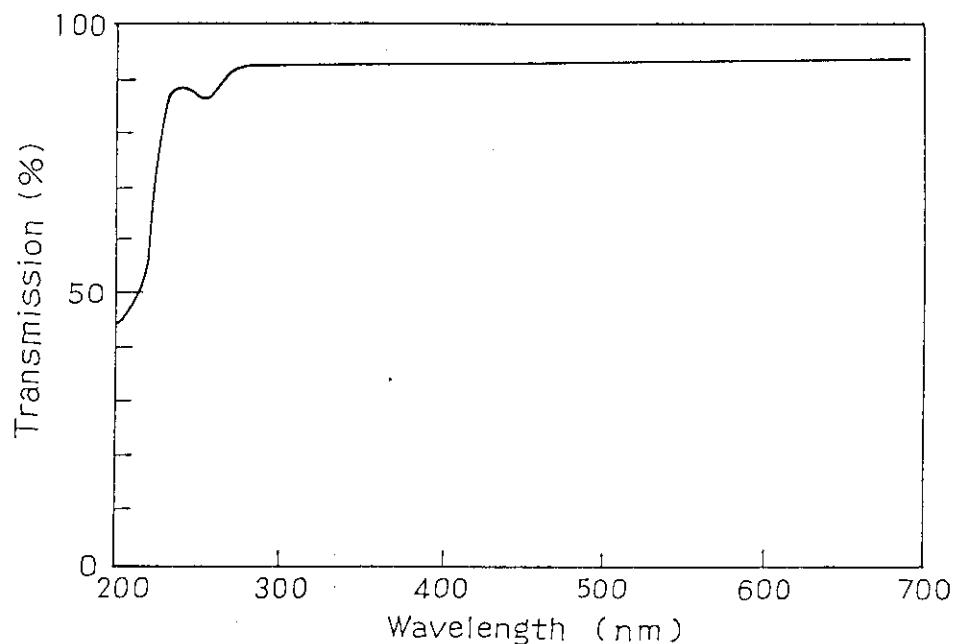


Fig. 2.4 Transmission spectrum of quartz window.

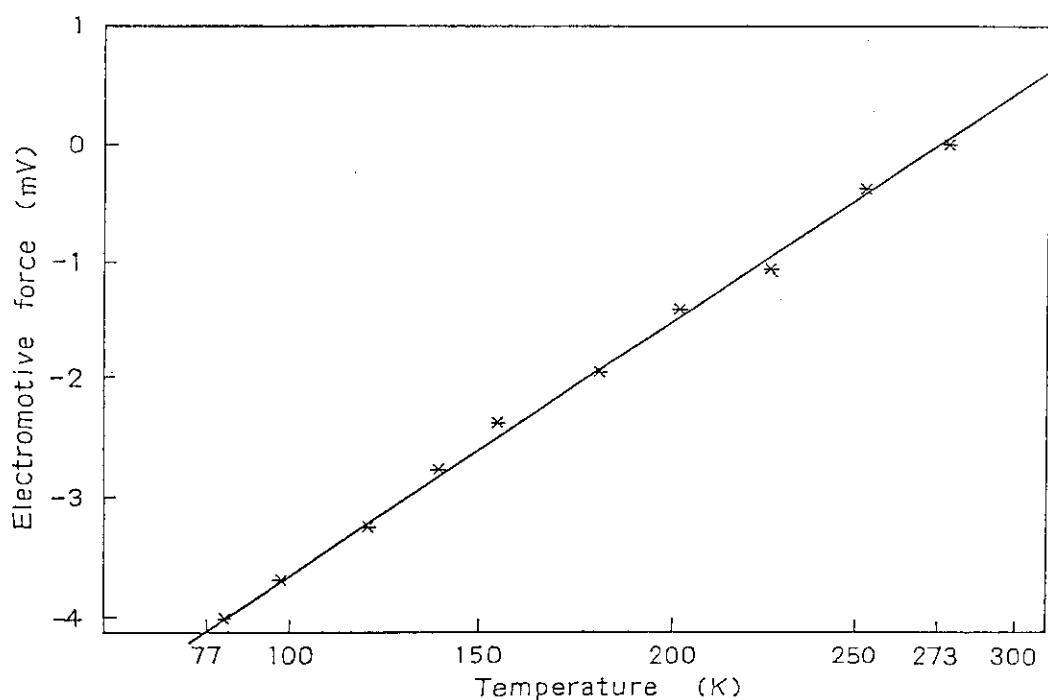


Fig. 2.5 Electromotive force as a function of temperature for Au(0.07%Fe)-Chromel thermocouple.

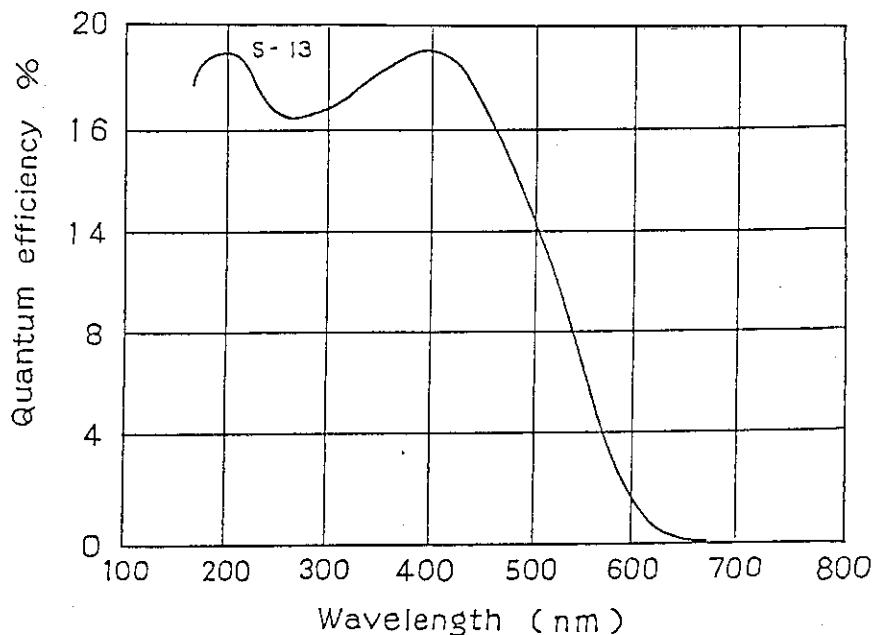
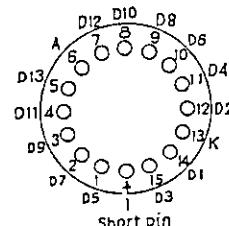


Fig. 2.6 Spectral response of photomultiplier
(EMI 6256B)

Cathode to D1 300V Max.
Recommended cathode to D1 voltage: 150 V
Cathode to anode 2,500 V, Max.
(subject to not exceeding)(5,000 A/lm)
Overall sensitivity : rated 2,000 A/lm
 ; Max. 5,000 A/lm
Max. anode current (mean) 1 mA
Max. anode dissipation 1 IV
Max. tolerable cathode current 3 μ A
Max. operating temperature 333 K
Min. operating temperature 193 K
Anode pulse rise time 10 n sec
Anode pulse f.w.h.m.: 15 n sec
Transit time 55 n sec
Capacitance, anode to all dynodes 8 pF
Dark current shot noise(1 lumens) 6.3×10^{-14} A
(1 watts) 8.5×10^{-17} A



unit : mm

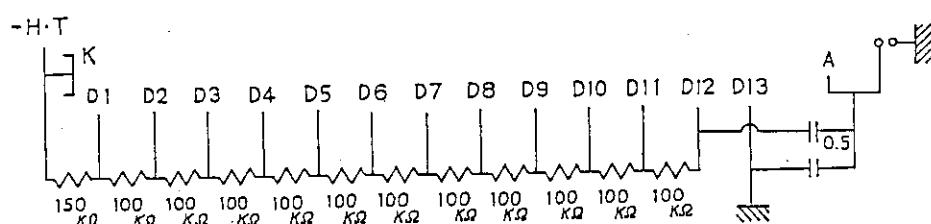
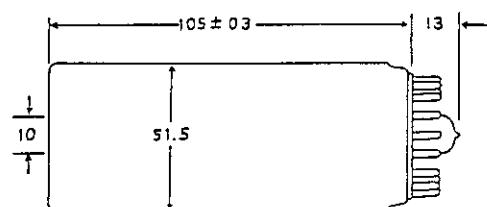
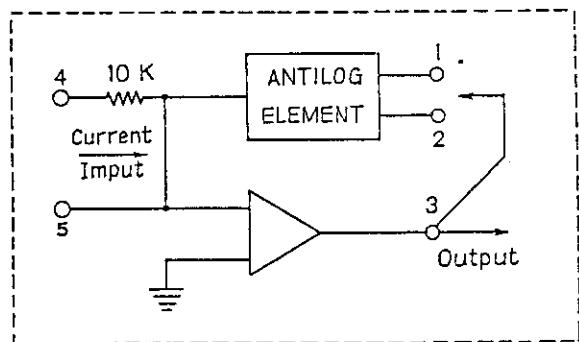


Fig. 2.7 Specification and electrical ratings of
photomultiplier (EMI 6256B)



Log Current Operation 4362
Note: For the 4363, the current flows are reversed.

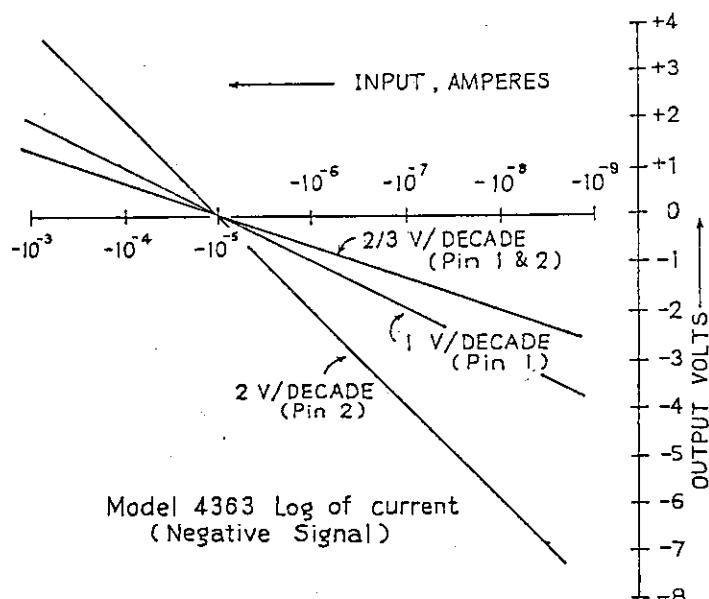


Fig. 2.8 Logarithmic ampliphier (Teledyne Philbrick 4363).

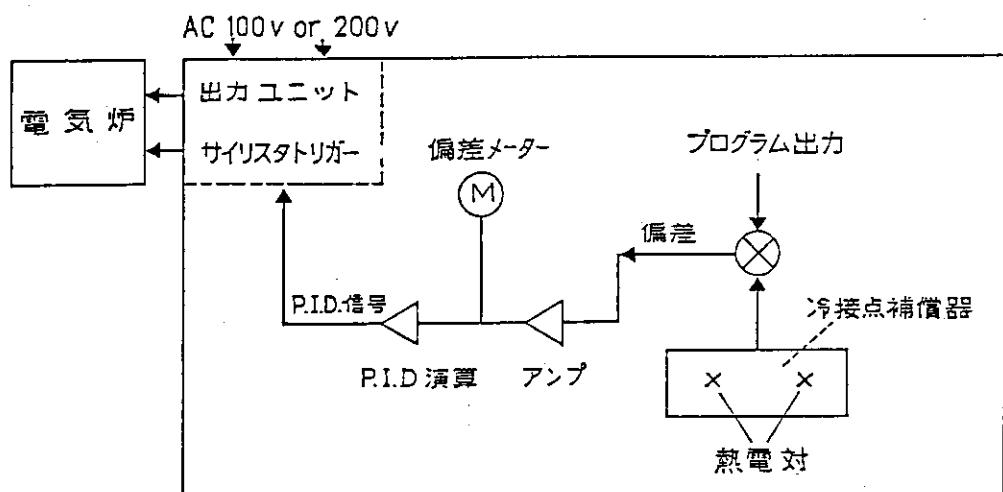


Fig. 2.9 Control basic unit of the heating system of cryostat.

3. PMMAの熱蛍光

PMMAは結晶部分を含まない非結晶性ポリマーの代表的なものである。可視領域では透明であり、室温で放射線エネルギーを吸収するとわずかに黄色に着色する。線量計としては紫外領域314 nmにおける光学密度変化を吸収線量と対応させて使用する¹⁾。液体窒素温度で放射線照射を受けると（20 kGy程度の場合）こげ茶色に着色し、昇温とともにある温度領域でこげ茶色は消え、黄色い着色だけが残る。また液体窒素温度で照射した試料を室温にもどして光学密度を測定すると、観測される値は、室温で照射した場合の半分程度であることが知られている²⁾。これらの事実から室温での着色の進行を低温で凍結して昇温過程でゆっくりと観測できれば着色の機構に関する情報が得られると思われる。このような考えのもとにPMMAの熱蛍光グロー曲線の測定を行った結果を述べる。

3.1 試 料

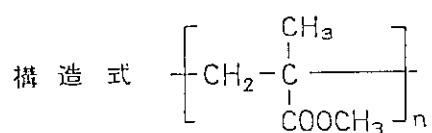
用いた試料は、日東樹脂社製（商品名クラレックス），厚さ1 mmのフィルムであり、フィルム線量計としてラジエ工業（株）から市販されているものと同等品である。このフィルムを24 mm φに打抜いて使用した。一般的な諸特性をTable 3.1に示す。また試料雰囲気を一定の条件に保つためにクライオスタットの試料容器内を一度真空（ 10^{-5} Torr）に引き、適当な圧力のガスを充填した。ガスとしては液体窒素温度で液化しないHe, H₂を用いた。この操作は空気中のH₂OやO₂の影響を除くためでもある。Table 3.2に用いたガスの等級、不純物濃度を示す。

3.2 PMMAの螢光

77Kで照射した試料からは、照射後螢光が観測される。照射後1分における螢光の大きさは 10^{-7} A程度である。Fig. 3.1にPMMAの螢光の減衰特性を示す。螢光は初期には急激に減衰するが、20分以降は時間とともに徐々に減衰する。Fig. 3.1の結果が直線を示さないことから発光種は2種類以上存在するものと思われる。発光種の分析にはHarrisonの方法⁸⁾が簡便であり、この解析法により発光種の数を求めた。Fig. 3.2に示すように螢光の減衰曲線を(A)とする。つぎに(A)の減衰が比較的安定した50ないし60分程度の直線に近い部分を照射直後まで延長し、ベースラインとする。螢光(A)の強度とベースラインの強度の差を対応した経過時間についてプロットし、曲線(B)を得る。(B)についても(A)の場合と同じ操作を行い、(C)を得る。(C)はほぼ直線とみなすことができる。これ以上の解析はグラフの読み取りの誤差が大きくなるので困難である。以上の結果から螢光の減衰曲線は少なくとも3種の発光中心よりなっていることがわかる。

Fig. 3.1にみられるように、照射後約30分における螢光強度は 5×10^{-9} A程度であり、この値は暗電流値と同程度で、グロー曲線には殆んど影響を与えない。したがって、グロー曲線の観測は照射終了後30分より昇温を開始して行った。

Table 3.1 PMMAの諸特性



d^{25} 1.19 ~ 1.20

η_D 1.482 ~ 1.521

軟化点 80 ~ 125°C

成型温度 120 ~ 160°C

可視光透過率 92 %

安定性と透過性の最もすぐれた樹脂。

熱分解を受け易く、一部単量体に分解する。

放射線照射によって架橋とともに崩壊を起す。

加水分解を受け易い。

Table 3.2 H₂, Heガスの不純物濃度

a) Heガス
等級 ZERO-A (製鉄化学工業(株)製)
品質規格

O ₂	Ar	N ₂	CO	CO ₂	THCC ₁	SO ₂	NO _x	H ₂ O	PURITI
<2P	---	<10P	<2P	<2P	<5P	---	---	<10P	>99.995%

圧力調整器 YBR型

(注) P : PPm の略

b) H₂ガス
等級 ZERO-u (製鉄化学工業(株)製)
品質規格

O ₂	Ar	N ₂	CO	CO ₂	THCC ₁	SO ₂	NO _x	H ₂ O	PURITI
<0.1P	---	<0.5P	<0.1P	<0.1P	<0.1P	---	---	<2P	>99.995 %

圧力調整器 YBR型

3.3 PMMA のグロー曲線

3.3.1 He 雰囲気におけるグロー曲線

Fig. 3.3 に 760 Torr の He 中における PMMA のグロー曲線を示す。試料を取替えて 2 度測定を行った結果を示したが非常に再現性が良いことがわかる。グロー曲線には 110 K にピークが観測され、180 K 付近に小さな肩が存在する。110 K ピークの発光強度は 10^{-8} A 程度であった。

3.3.2 真空雰囲気 (10^{-5} Torr) におけるグロー曲線

Fig. 3.4 に真空中 (10^{-5} Torr) におけるグロー曲線を示す。3 本の曲線は同一試料を繰返し測定した場合の結果である。He 雰囲気において観測された 110 K のピークは全く消失して 1 回目の照射では 220 K 付近に鋭い立上りをもった発光が観測された。この発光は 2 回目、3 回目にはピークを与える温度や形が異ってくる。1 回目、および 2 回目の測定でみられる鋭い立上りをもった発光が放電による雑音でないことは試料からの光路に遮蔽板を入れると発光が全く観測されなくなることから明らかである。He 雰囲気における 110 K のピークは真空において消失することから励起 He 原子が何らかの形で発光中心の生成に関与しているものと推測される。

3.3.3 グロー曲線の雰囲気圧力依存性

Fig. 3.5 は He 雰囲気の圧力を変化させた場合のグロー曲線を示す。He 雰囲気 760 Torr 中では 110 K にピークが観測されるが、圧力が減少するにしたがって小さくなり、 10^{-5} Torr では全く消滅してしまっている。圧力が 10^{-3} Torr 以下になると 220 K 付近に鋭い立上りの発光によるピークが 1 本ないし 2 本観測される。前述したように、この発光は真空中では必ず出現し、電気的雑音ではないことから低温ピークを与える生因が圧力の減少とともに高温側に移動したのではないかと考えられるが詳細は明らかではない。

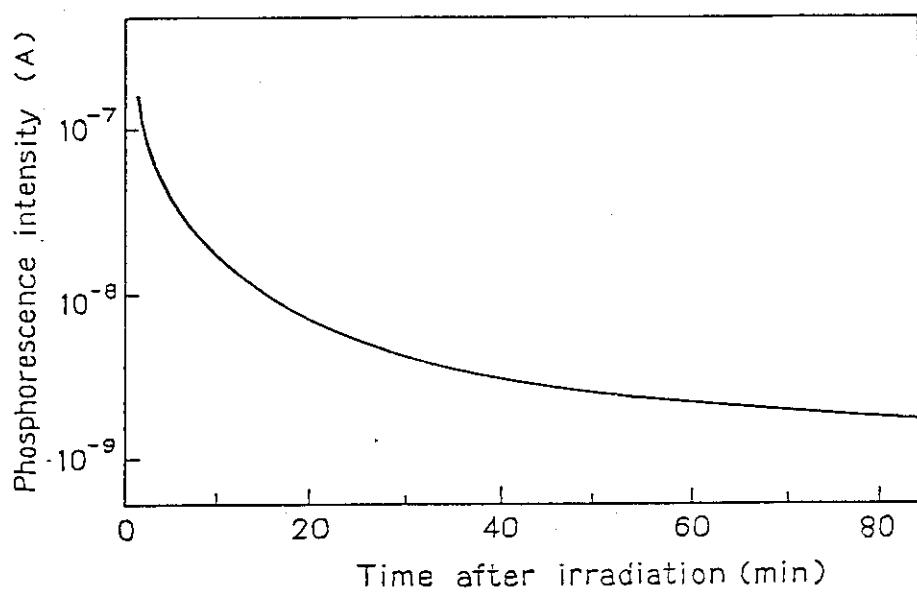


Fig. 3.1 Phosphorescence intensity of PMMA as a function of time after irradiation.

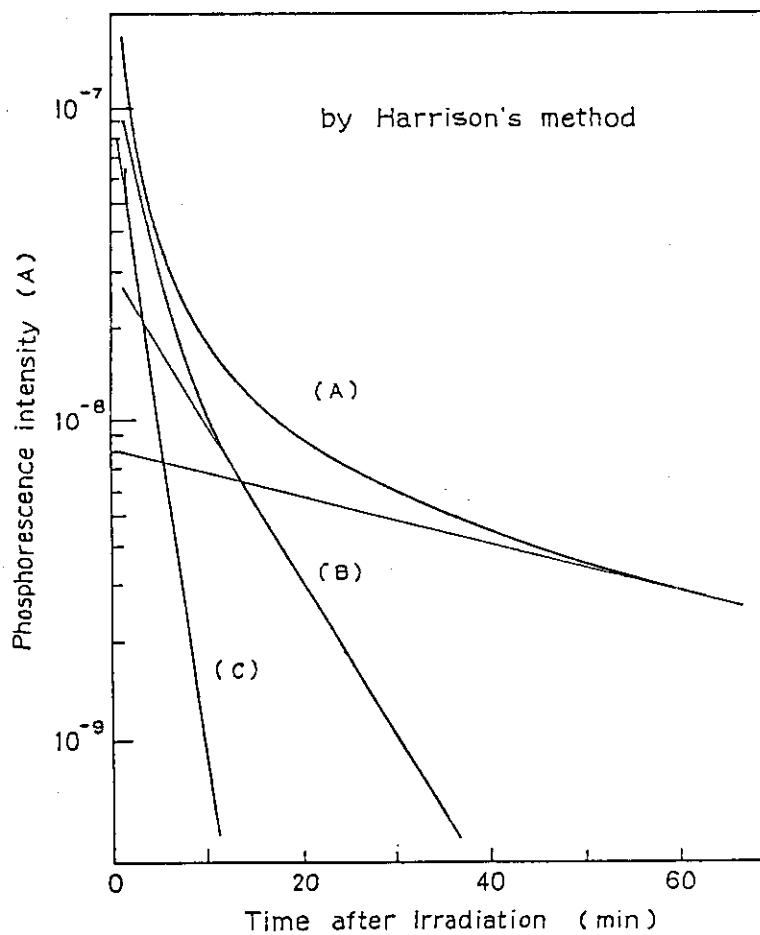


Fig. 3.2 Analysis of phosphorescent species in PMMA.

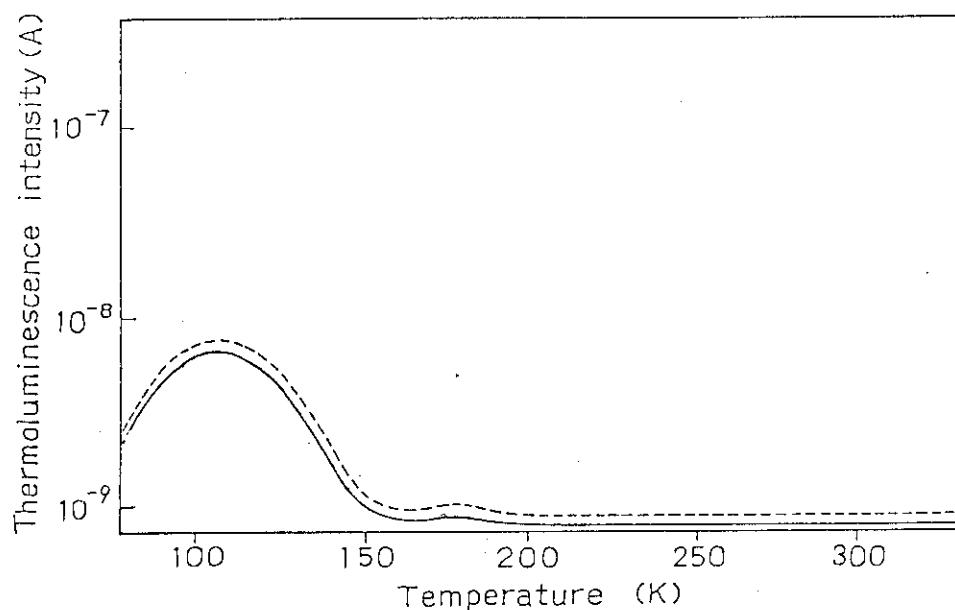


Fig. 3.3 Reproducibility of thermoluminescence
for irradiated PMMA.

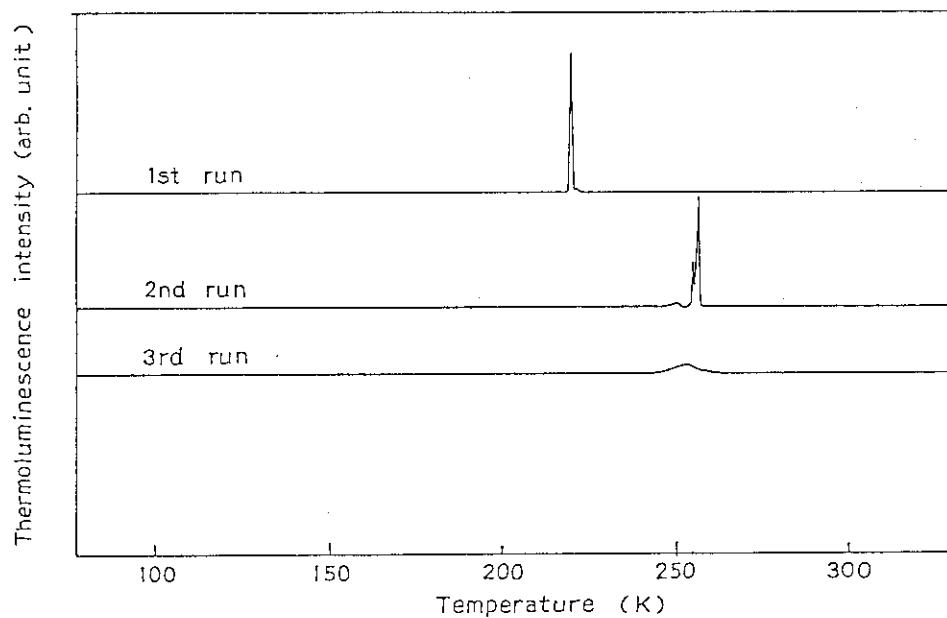


Fig. 3.4 Thermoluminescence glow curves of PMMA
on repeated irradiation in vacuo.

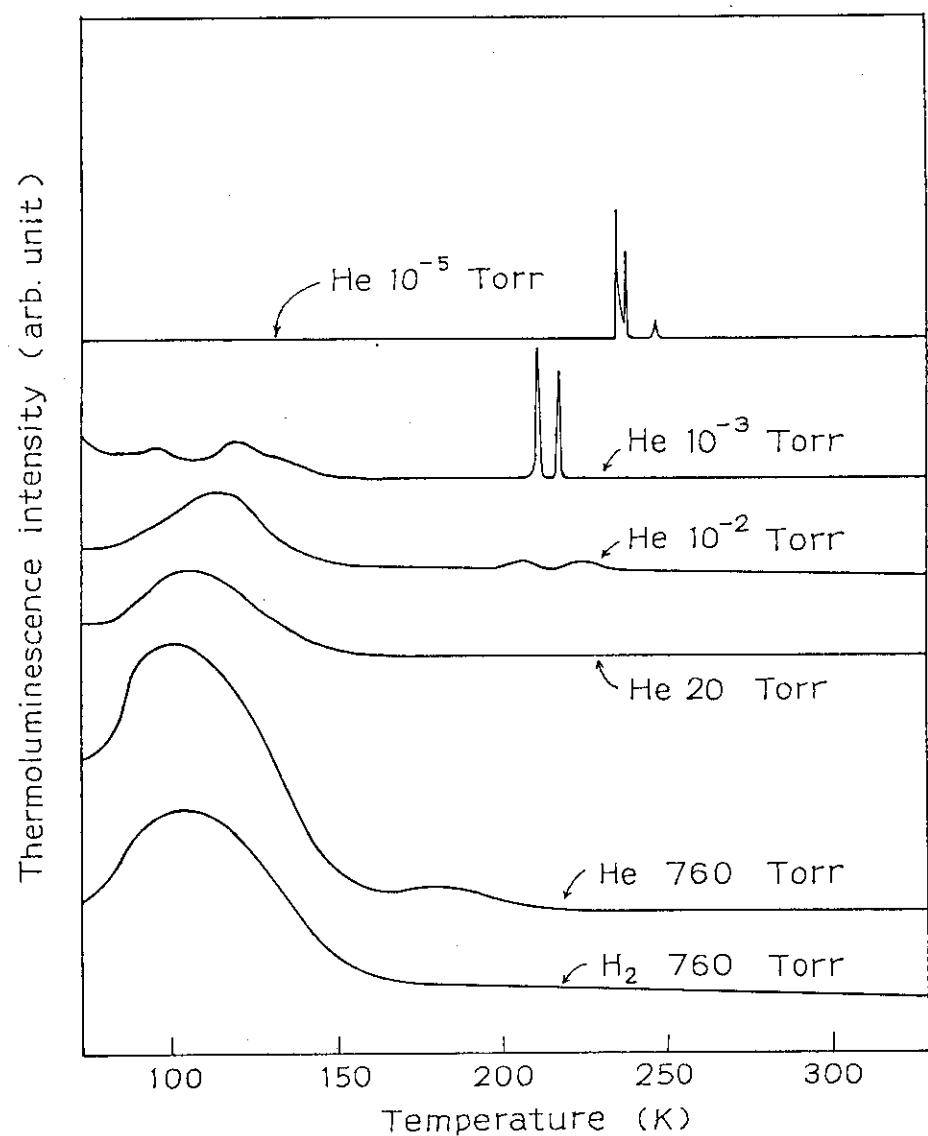


Fig. 3.5 Pressure dependence of thermoluminescence glow curves for irradiated PMMA (Clarex).

4. 低密度ポリエチレンの熱蛍光

ポリエチレンは一次構造がポリマー中で最も簡単であり、熱蛍光の測定試料としてしばしば取上げられている⁹⁾。また、製造時の条件により結晶構造を変えることができ、結晶部分と非結晶部分が熱蛍光に与える影響を調べるために適当な試料である。また透明度の高い低密度ポリエチレンはプラスチック線量計としても開発が進められている。ポリエチレンの場合もPMMAと同様液体窒素温度で放射線照射を受けると(20 kGy程度)こげ茶色に着色し、昇温とともに退色する。低密度ポリエチレンの低温域における吸収スペクトルの測定に関してはG.C.Meggitt達の報告¹⁰⁾があるが直接的な情報が得られるので着色との関連を調べるには有効な手段であると考えられる。

本研究では市販の低密度ポリエチレンを用いて熱蛍光グロー曲線を測定し、雰囲気圧力および添加物のグロー曲線におよぼす影響について調べた。また温キシレン、エタノール溶液から再沈殿して得た精製試料についても測定を行った。

4.1 試 料

用いた試料は市販のスミカセン(住友化学社製G 201 F)およびユカロン(三井油化社製2F-30R)である。この他に添加物の影響を調べるため、スミカセンをキシレン溶液から再沈殿したものおよびソックスレー抽出したものを精製試料として用いた。

4.1.1 ソックスレー抽出法による精製

Fig. 4.1に精製に用いたソックスレー抽出器を示す。円筒炉紙Sに市販のペレット(3 mm ϕ)を入れ油浴で温めて溶剤A(エタノール)を沸騰させるとエタノール蒸気は最高部の還流冷却器Cで液体となり、容器D中にたまり試料中の不純物を溶出する。不純物を含んだ溶剤はサイホンの作用で再び下のフラスコAにもどす。このように一定量の溶剤を循環させることによりポリエチレンペレット中の不純物を抽出した。抽出時間をかえて24 hr, 48 hr, 72 hr, 168 hrの四種類の試料を作成した。

4.1.2 再沈殿法による精製

キシレンにポリエチレンペレット(1.0重量%)を投入し、

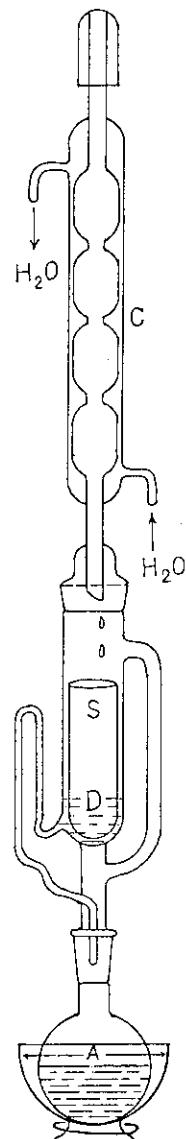


Fig. 4.1
Soxhlet extraction system.

約 130°C に加熱して完全に溶解させ、エタノール中にポリエチレンを再沈殿させて試料とした¹¹⁾。精製手順を下記に示す。

- i) キシレン 500 ml を丸底フラスコに入れ、マントルヒーターにより約 130°C に加熱した。その中にポリエチレンペレット 5 g を入れ溶解した。
- ii) 溶解した時点で保温漏斗（ドライヤー使用）によりろ過した。保温漏斗を使用したのは温度低下によりポリエチレン結晶が析出するのを防ぐためである。
- iii) ii) の操作によりキシレンに不溶の不純物をろ紙で除去した後、エタノール 300 ml を加えた。ポリエチレンは非溶剤であるエタノール中に沈殿してくる。エタノールは沈殿剤であることのほかに不純物を溶解させ、かつキシレンと完全に混合する。このようにして不純物をポリエチレンから分離させた。
- iv) 数分おいた後、アセトンを多量 (5 l) に加え、キシレンをアセトンに溶解させた。つぎにこの溶液をろ紙を入れた漏斗でろ過し、精製されたポリエチレンをろ紙上に集めた。アセトンを用いたのは蒸気圧の低いキシレンが精製ポリエチレン中に残るのを出来るだけ防ぐためである。ろ紙上に集められた精製ポリエチレンは粉末状であり溶媒を含んでいるので 60°C, 10⁻² Torr の減圧乾燥器で一夜乾燥した。

4.1.3 試料の成型

市販のポリエチレンおよび精製ポリエチレンは粒状あるいは粉末状をしているので熱プレス成型器により成型し照射試料とした。ステンレス製のプレス熱板（成型容器 200 × 200 × 1 mm）を 150°C に保ち、粒状あるいは粉末状試料を投入し、1 分間徐々に加圧した。最終的に 100 気圧とし、1 分間保持した。その後、試料の入ったプレス熱板を氷水 (0 °C) に投入して急冷した。急冷したのは試料を熱板からはがれやすくするためである。取出した 1 mm 厚のポリエチレンシートを 24 mm φ の打抜き器により打抜いて照射試料とした。Table 4.1 にスミカセンの諸特性を示した。

Table 4.1 スミカセン(G 201F) の諸特性

密 度	0.92 g/cm ³
結 晶 度	52 %
平均分子量	21,000
絶対固有抵抗	> 10 ¹⁸ μΩ·cm
引張り強さ	127 kg/m ²
伸 び	650 %
スティフネス	1760 kg/cm ²
衝撃強さ	16 ft·lb/in
せい化温度	-80 °C
軟化温度	112 °C
誘電率	2.28

4.2 低密度ポリエチレンの発光

Fig. 4.2にスミカセンの発光減衰特性および熱蛍光グロー曲線を示す。いずれもHe雰囲気760 Torr中である。スミカセンの発光はPMMAの発光に比べ1桁程度発光強度が高く減衰も速い。照射後終了後1分における発光の大きさは 1×10^{-6} A程度である。発光は時間とともに減衰し、約60分経過すると 1×10^{-8} A程度に落ちる。この値は暗電流値の約2倍であるがポリエチレンの熱蛍光はPMMAに比し2桁程発光強度が高いのでグロー曲線の測定の際には殆んど無視出来る値である。したがって60分後からグロー曲線の測定を開始することにした。

発光の発光種に関してはPMMAの場合と同様にHarrisonの方法⁸⁾により解析を行った。その結果、低密度ポリエチレンの発光もPMMAと同様3種類以上の発光種より成っていることがわかった。

4.3 低密度ポリエチレンのグロー曲線

Fig. 4.3にスミカセンおよびユカロンのグロー曲線を示す。雰囲気圧力はHe 760 Torrである。スミカセンはユカロンよりもやや発光強度が高い。各試料3個について測定を行ったが再現性は頗る良好であった。120 K, 180 K, 250 Kにピークがあり、これはCharlesby等の結果¹²⁾とよく一致している。120 Kのピーク強度はPMMAからの110 Kのピーク強度と比較すると2桁程度高い。この事実はPMMAには結晶部分が存在しないことから、発光の原因と考えられるトラップ電子や発光中心がポリエチレン分子鎖の結晶部分に多く存在することを示唆しているものと思われる。

4.3.1 グロー曲線に与える雰囲気圧力の影響

Fig. 4.4に雰囲気圧力を変化させた場合のスミカセンのグロー曲線を示す。観測される3つのグローピークを以後それぞれ低温ピーク(120 K), 中温ピーク(180 K), 高温ピーク(250 K)と称することにする。Heガス 760 Torrにおける低温ピークは、系の雰囲気圧力を低下させて測定すると 10^{-3} Torr付近からその強度が急激に減少し、 10^{-5} Torrではほとんど消滅する。また中温ピークも圧力の減少とともに消滅していくことがわかる。一方、250 K付近の高温ピークはほとんど発光強度が変化せず、低圧領域では高温側(250 → 270 K)へシフトする。これら3つのグローピークのうち120 Kのピークの消滅現象はPMMAの110 Kのピークの消滅現象と非常によく似ており雰囲気ガスが低温ピークの生因として働いていることが考えられるが詳細は明らかでない。

4.3.2 グロー曲線に与えるガス充填時期の影響

スミカセンを真空中で照射後、77 KでHeガスを充填して発光減衰特性とグロー曲線を観測した。Fig. 4.5に 10^{-5} Torr雰囲気において照射を行い、発光が減衰していく過程でHeガスを充填した場合の発光強度の変化を示す。照射後3分経過後5 Torr程度Heガスを充填すると発光は急激に上昇した。上昇後はその値から徐々に減衰始めた。10分経過後再びHeガスを充填し10

Torr 程度になると、燐光の上昇程度は少いが初回と同様の現象が観測された。He ガスは液体窒素に浸した細管を通して液体窒素温度に下げて充填しているので試料の温度上昇が原因とは考えられない。この結果は燐光の発光サイトがHe ガスと何らかの反応を起しているものと考えられるが詳細は明らかでない。He ガスの充填は1時間後に 760 Torr になるように徐々に行い、燐光が安定した時点でグロー曲線の測定を行った。その結果はFig. 4.6 に示すように高温ピークのみが観測され、低温ピークは観測されなかった。この結果から、低温ピークの出現には照射時の He ガスの存在が必要であることがわかる。He ガスの代りに H₂ ガス、Air を用いた場合も He ガスの場合とはほぼ同様の結果が得られた。ただし、Air の場合は He や H₂ に比べて低温ピークの形の再現性が悪く複雑な凸凹をもったピークが観測された。また Air の場合のみ低温ピーク、120 K より低い温度位置、100 K に小さい肩が観測された。この肩の現われる原因是 Air に含まれる O₂ が液体窒素温度で液化し、試料の表面に存在したためであろうと考えられる。

真空中におけるグロー曲線測定中の系の圧力は Fig. 4.7 に示すように高温ピークが出現する前、200 K 付近で1桁程度上昇する。これはポリエチレン分子の主鎖が運動を始める温度、すなわち β -Mechanical dispersion 温度に対応していることから分子鎖間に存在していた気体分子が放出されたものと考えられる。これらの気体分子の発生と高温ピークとの関連は現在のところ不明である。

4.3.3 グロー曲線に与える不純物の影響

熱蛍光を与える捕獲中心や発光中心の生成は、試料中に含まれる不純物の影響を受けることが考えられるので精製試料についてグロー曲線の測定を行った。Fig. 4.8 に真空中における各種精製試料のグロー曲線を示す。真空中での測定のため低温ピークは観測されない。未精製試料では中温域、高温域にピークが観測されるがエタノールによる不純物抽出時間が長くなるにつれて、中温域ピークは減少し、かつピーク全体が高温側に移動していく。1% キシレン溶液から再沈殿させて不純物を除いた試料では 270 K に鋭い高温ピークのみが観測される。これらの結果より中温域ピークは、不純物の影響をうけ易い発光中心によるものであることが推測される。270 K の高温ピークは 4.3.1 で検討したように雰囲気ガスにも、また不純物にも影響されにくいポリエチレン自体の発光中心によるものと考えられる。

4.3.4 低温ピークと高温ピークの活性化エネルギー

捕獲中心から放出された電子あるいは発光中心と再結合する species は再捕獲等の二次過程を経ない、つまり一次過程で反応するものと仮定すると、発光強度、I と絶対温度、T との関係は、簡略化すると次の式であらわされる。

$$I = I_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (1)$$

ここで、

I : 温度 T における発光強度

I₀ : 照射直後の発光強度

k : ボルツマン定数、 1.38×10^{-23} (joule/deg.)

ΔE : 活性化エネルギー

発光強度の対数を、温度の逆数に対して、グロー曲線のピークの立上り部分についてプロットすると直線を示す部分が存在した。この直線部の傾きと(1)式から活性化エネルギーを求めるとき、低温ピークに対しては 0.12 ± 0.05 eV、高温ピークに対しては 0.36 ± 0.05 eV であった。この結果から低温ピークを与える捕獲 species (主として電子と考えられる) の深さは高温ピークを与える捕獲 species の深さの約 $1/3$ であると考えられる。

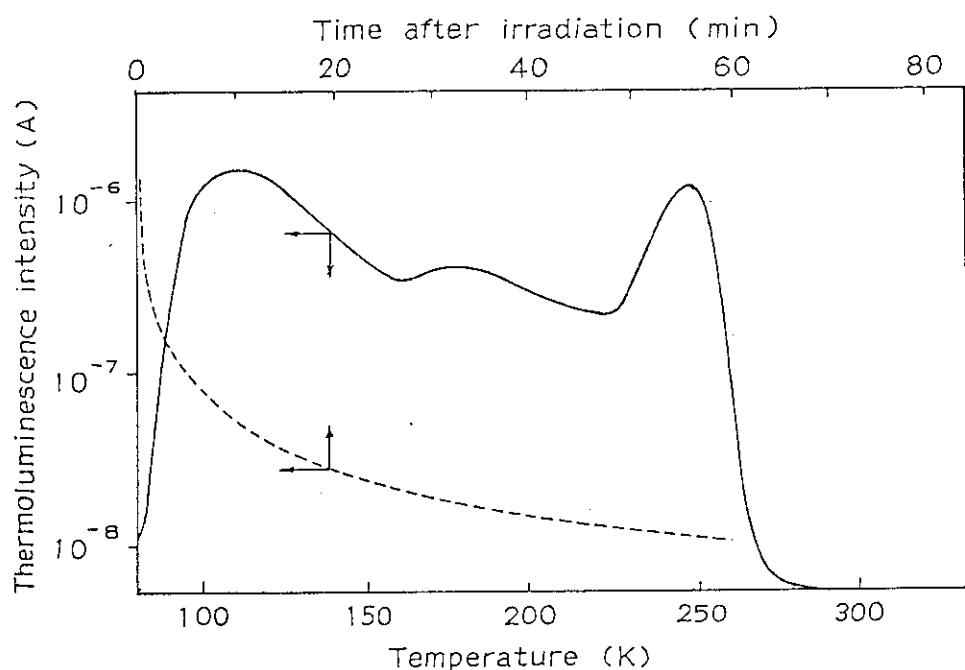


Fig. 4.2 Thermoluminescence glow curves and phosphorescence as a function of time after irradiation, for irradiated low density polyethylene (Sumikathene).

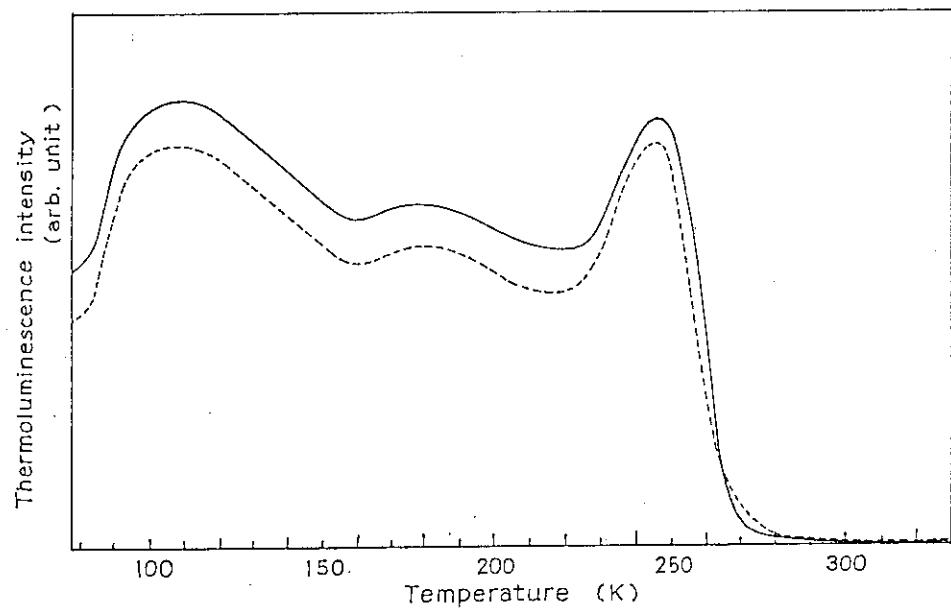


Fig. 4.3 Reproducibility of thermoluminescence glow curves of low density polyethylene, — ; Sumikathene, --- ; Yukalon.

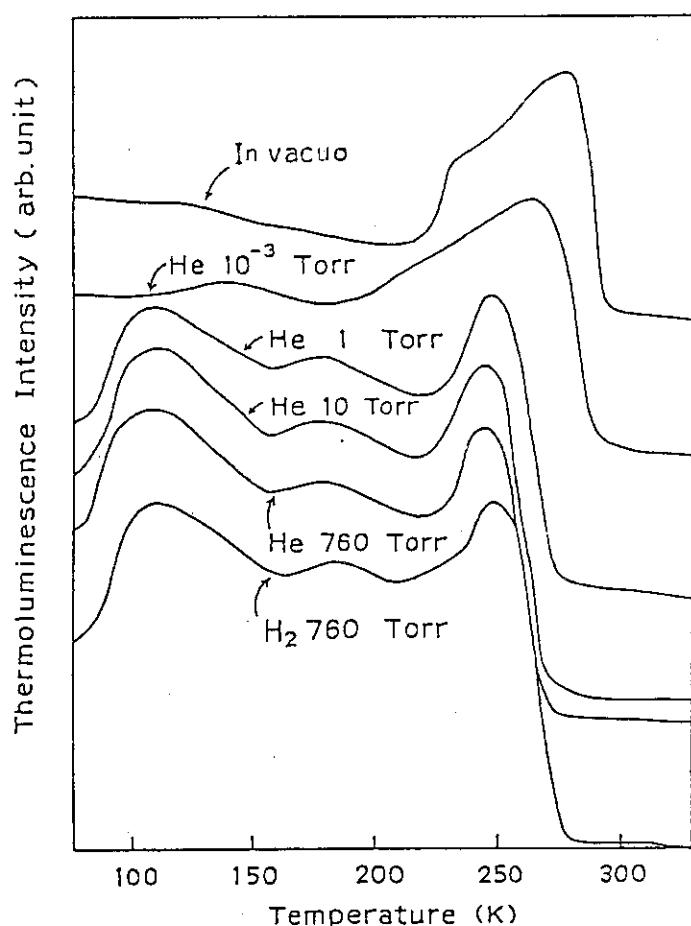


Fig. 4.4 Pressure dependence of thermoluminescence glow curves of low density polyethylene.

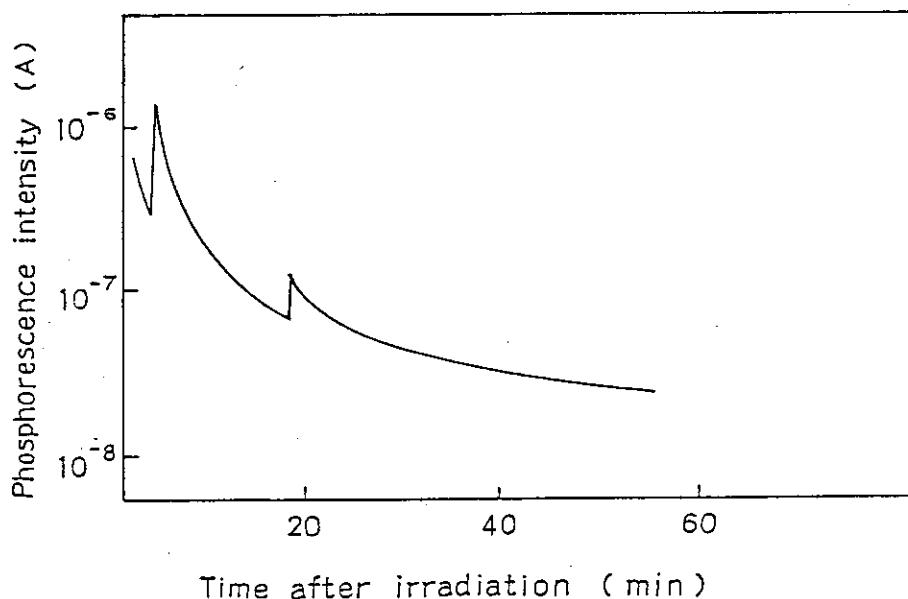


Fig. 4.5 Change of the Phosphorescence intensity by introducing He gas at different stages of afterglow decay process.

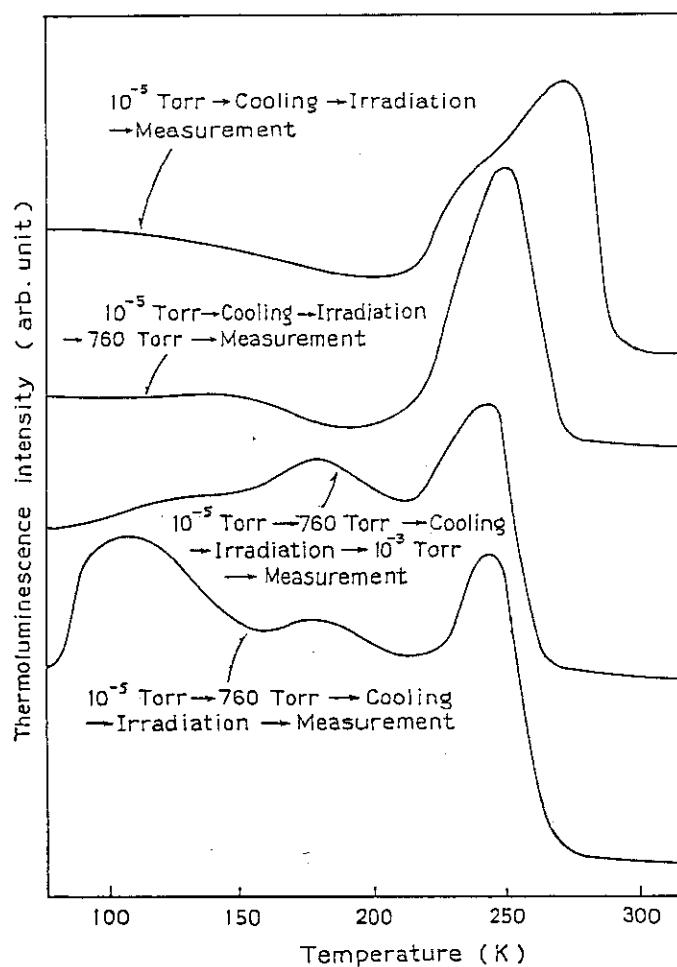


Fig. 4.6 Changes of the glow curves of Sumikathene on introducing He gas at different stages of thermoluminescence process.

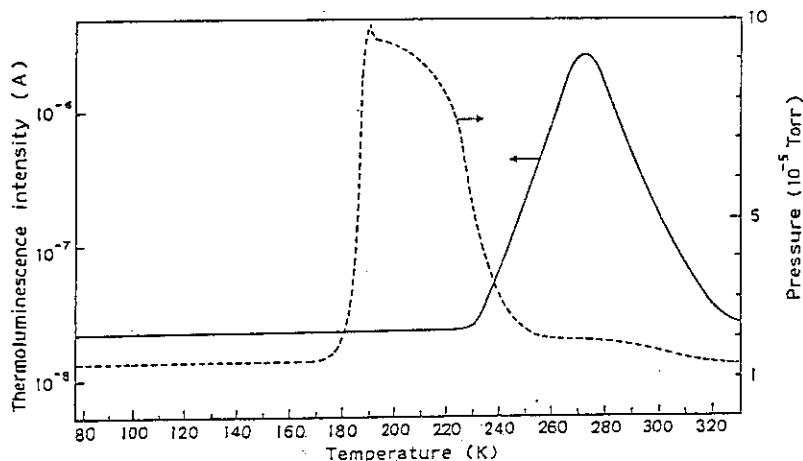


Fig. 4.7 Change of ambient pressure and glow intensity of Sumikathene during thermoluminescence measurement,
—; glow intensity,
---; ambient pressure.

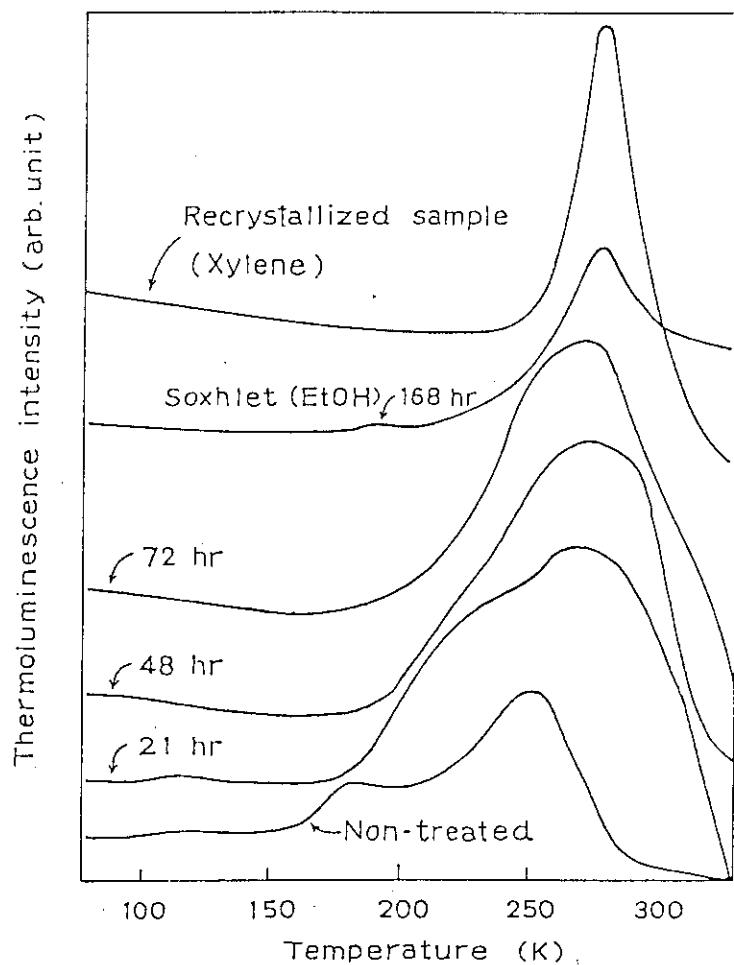


Fig. 4.8 Effect of impurity on thermoluminescence glow curves of low density polyethylene measured at the pressure of 10^{-5} Torr.

5. ま と め

試料の雰囲気圧力を自由にかえることができ、また照射後の試料を移動させることなく熱蛍光グロー曲線を観測できる装置を試作して、PMMA と低密度ポリエチレンを対称に実験を行った。熱蛍光グロー曲線の解析は無機の単結晶のように構造がシンプルな対象に関してはかなり進んでおり理論的な解析も試みられているが有機物とくに高分子物質については報告例も少く、発光を与える species の同定を行った研究は殆んどない。この原因は高分子物質自体が複雑な構造をもっており、製造条件のわずかな相異、例えば熱処理温度、添加物、酸素の影響等が微妙に効いてくることによる。

PMMA は非晶性ポリマーの代表的なものとして Fleming 等¹³⁾ もグロー曲線の測定を行っているが光量が少いためにわれわれの得た結果以上のこととはわかっていない。表面に凍結する水や酸素の影響を除くために 10^{-5} Torr の真空中で測定を行った結果、110 K に存在する唯一のグローピークが消滅してしまうことを発見したが、これは励起ガス原子、分子が発光中心の生成に関与している可能性があることを示唆するものとして興味深い結果であった。この現象を詳しく調べることは今後のテーマの 1 つになり得ると思われる。

一方、ポリエチレンに関しては、構造の最も簡単な高分子として多くの研究が行われている。ピークの数も 3 つあり、それぞれが特徴のある挙動を示す上に光量も多い。またこれらのピークは、ポリエチレンに生成する遊離基の減衰挙動¹⁴⁾ とかなりよい対応を示すことも知られている。低温ピークに関しては、PMMA と同様の消滅現象が観測された。励起ガス原子、分子との関連は発光スペクトルを測定することにより明らかに出来る可能性があるので今後スペクトル測定の準備を進めたい。中温ピークは温度位置も不安定であり、添加物濃度の影響を微妙に受け易いことがわかった。このピークについて、Charlesby 等¹⁵⁾ はカルボニル基との関連を議論しているが、カルボニル基はポリエチレン製造時点での成型のために加える温度と酸素の存在により生成されるので添加物効果といえるかどうか疑問が残るところである。中温ピークは再沈殿による精製でかなりきれいに消滅しているが、照射線量を変えた場合にどのようになるか調べる必要がある。高温ピークは、添加物にも雰囲気ガスにも影響されない、かなり安定なピークであることから、ポリエチレン自体の分子構造と関連があるようと思われるが、照射条件の異った場合、たとえば線量依存性はどうか、発光スペクトルの変化はどうか、などを調べないと詳細を議論することはできない。

燐光に関しては PMMA、ポリエチレンとともに低温側のピーク（110 K、120 K）と関連が深い。すなわち低温ピークの現れない真空中では殆んど観測されない。He 雰囲気であってもグローピークの小さい PMMA では小さく、低温ピークの大きいポリエチレンではそれに比例して大きい。また目視によるとどちらも青白い光が観測される。いずれにしてもグロー曲線の観測だけでは不明な点が多く、他の測定結果との対応づけ（たとえば熱刺激電流、ラジカルの減衰、発光スペクトルの変化等）が必要である。いまは地道なデータの蓄積が必要な段階であると考えられる。

謝　　辞

本研究を進めるにあたっては、栗山前支所長、畠田支所長から有益な助言をいただいた。永井副主任研究員には実験結果についての議論に加って頂いた。これら諸氏に謝意を表する。

文　　献

- 1) 大放射線量実用測定法, (財) 放射線照射振興協会編 (1978)
- 2) K.H. Chadwick et al., IAEA Report SM-160/4 (1973)
- 3) K. Matsuda and S. Nagai, JAERI-M 8471 (1979)
- 4) Private communication (1983)
- 5) R. Tanaka et al., JAERI-M 82-033 (1982)
- 6) 安部多喜男他, 自動制御, コロナ社, 146 (1980)
- 7) Y. Nakase, JAERI-M 83-199, 75 (1983)
- 8) S.E. Harrison et al., IEEE Trans. Nucl. Sci., 10, 118 (1963)
- 9) Y. Nakai and K. Matsuda, Japan. J. Appl. Phys., 4, No.4, 264 (1965)
- 10) G.C. Maggitt et al., Rad. Phys. Chem., 13, 45 (1979)
- 11) 神原周編, 高分子実験学講座, 12, 103 (1958)
- 12) A. Charlesby and R.H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A271, 170 (1963)
- 13) R.J. Fleming et al., J. Polym. Sci., Part A-2, 6, 1283 (1968)
- 14) H. Kashiwabara, Japan. J. Appl. Phys., 3, 384 (1964)
- 15) A. Charlesby and R.H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A283, 312 (1965)

謝 辞

本研究を進めるにあたっては、栗山前支所長、畠田支所長から有益な助言をいただいた。永井副主任研究員には実験結果についての議論に加って頂いた。これら諸氏に謝意を表する。

文 献

- 1) 大放射線量実用測定法, (財) 放射線照射振興協会編 (1978)
- 2) K.H. Chadwick et al., IAEA Report SM-160/4 (1973)
- 3) K. Matsuda and S. Nagai, JAERI-M 8471 (1979)
- 4) Private communication (1983)
- 5) R. Tanaka et al., JAERI-M 82-033 (1982)
- 6) 安部多喜男他, 自動制御, コロナ社, 146 (1980)
- 7) Y. Nakase, JAERI-M 83-199, 75 (1983)
- 8) S.E. Harrison et al., IEEE Trans. Nucl. Sci., 10, 118 (1963)
- 9) Y. Nakai and K. Matsuda, Japan. J. Appl. Phys., 4, No.4, 264 (1965)
- 10) G.C. Maggitt et al., Rad. Phys. Chem., 13, 45 (1979)
- 11) 神原周編, 高分子実験学講座, 12, 103 (1958)
- 12) A. Charlesby and R.H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A271, 170 (1963)
- 13) R.J. Fleming et al., J. Polym. Sci., Part A-2, 6, 1283 (1968)
- 14) H. Kashiwabara, Japan. J. Appl. Phys., 3, 384 (1964)
- 15) A. Charlesby and R.H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A283, 312 (1965)