

γ線照射 *n*-パラフィンの熱ルミネッセンス

橋本寿正*, 酒井哲也*

(昭和53年4月21日受理)

Thermoluminescence from γ-ray Irradiated *n*-Paraffins

Toshimasa Hashimoto and Tetsuya Sakai

This paper presents some of the results obtained from a study of thermoluminescence (TL) in γ-ray irradiated normal paraffins above room temperature. The samples used were commercial paraffins of which carbon number was ranging from 21 to 40. After irradiation, samples were warmed from room temperature to above melting points.

A characteristic sharp TL peaks having very narrow half-line width of around 0.5°C were observed for all samples. The sharp peaks were stable and remained constant in spite of varying with heating rate ranging from 1 to 15 °C min⁻¹. Comparison TL glow curve with DSC curve leads to the conclusion that the sharp glow peaks are in good agreement with the solid state transition points.

From these facts, it seems expected that normal paraffins are available as a standard sample to check a temperature calibration for TL experiments of organic materials.

1. 緒 言

高エネルギー線を低温で照射して試料内に作り出した各種トラップは、昇温過程で熱的に解放されて再結合する際発光をともなう場合がある。この現象は熱ルミネッセンス (Thermoluminescence: 以下TLと略す) と呼ばれ、古くから無機結晶を中心に研究されて来たが、有機物なかでも有機高分子を対象とした研究報告の現われたのは比較的最近のことである¹⁾。高分子のTLは、励起されて作り出されたトラップが昇温過程でその物質の分子運動によって放出され再結合するためと一般に解釈されている。したがって高分子のTL研究は、ガラス転移や側鎖の運動のような分子運動の観測手段として行われることが多い²⁾。発光に寄与するものとしてトラップ電子、ラジカル、イオン等が考えられているものの発光機構に関する十分な情報は得られていない。

この方法の利点は、試料の形状を問わず感度の高い上に簡便な所にある。不純物の微量分析に用いた例では、

ESRに匹敵する感度があるとの報告³⁾もあり、熱分析法として、分子運動観測手段や不純物分析などに有力な手段である。

n-パラフィンとはよく知られているように融点の数度低温側にいわゆる固相転移が存在する⁴⁾。我々は、炭素数20から29までのγ線照射 *n*-パラフィンがこの固相転移で発光することを報告した⁵⁾。本報告では、*n*-パラフィンのTLを室温から融解まで観測し測定条件による影響を論じると共に、混合試料についても検討する。あわせて、ポリマーを含む有機物質のTL測定用標準試料として、*n*-パラフィンの利用を考える。

2. 試料および実験

用いた試料は東京化成製の *n*-パラフィンの炭素数21から40までのもので、これらをアセトンまたはエタノール熱溶液から徐冷して再結晶化する方法を数回くり返すことにより精製した。C₂₄H₅₀ について融点から求めた純度は99.4%であった。粉末状の各試料を軽くプレスして厚さ100 μm程度の平板状に成型して測定用とした。一回の測定には約5mgの試料を用いた。各試料にCo⁶⁰からのγ線0.5 Mrad (線量率1 Mrad/h) をドライアイス温度空气中で照射して測定に供した。

TLの測定は、Fig. 1に示すような装置を作製して行

* 東京工業大学有機材料工学科: 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Department of Textile and Polymeric Materials,
Tokyo Institute of Technology, Meguro, 152
Tokyo

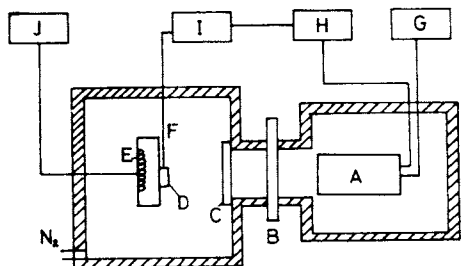


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for thermoluminescence measurements.

- (A) Photomultiplier, (B) Shutter,
- (C) Quartz window, (D) Sample,
- (E) Heater, (F) C-C thermocouple,
- (G) DC power supply, (H) Electrometer,
- (I) X-Y recorder, (J) Temperature controller.

った。試料室と受光部は、試料交換の時の入光を防ぐためのシャッターおよび空気対流による光電子増倍管の昇温を防ぐための石英ガラスで仕切った上、暗黒を保っている。試料室内は窒素ガス置換した。

試料はホットプレート上に銀ペーストでとりつけ、毎分1~15°Cの昇温速度で、20°Cから融解温度以上まで熱せられる。昇温速度の影響をみた実験以外は毎分5°Cで行った。保存条件を一定にするため、照射後ドライアイス温度に保存し、測定時に室温に1時間放置した後実験を開始した。温度測定は、試料のすぐわきにとりつけた銅コンスタンタン熱電対を用いた。

試料からの発光は、光電子増倍管(浜松テレビ社製 R292)で受光した。陰極電圧は、-1000Vで使用し、出力をエレクトロメーター(タケダ理研 TR8651)で増幅後X-Yレコーダーに記録した。このときの暗電流は、 0.2×10^{-9} A程度であった。銀ペーストのみあるいは未照射試料からの発光はほとんど観測されず、暗電流レベルと同一である。分光の実験は試料と受光部の間においた光学フィルターを交換することによって行った。

固相転移点および融点の測定に、Parkin Elmer社製DSC II型を使用した。試料重量は0.5mgで昇温速度を5°C min⁻¹とした。

3. 結果と考察

Fig. 2に、 γ 線0.5Mrad照射 n -C₂₄H₅₀のDSC曲線とTLグロー曲線を示す。 n -パラフィンは、融解直前に結晶族が変化する固相転移の存在が知られているが、DSC曲線の46.7°Cのピークがそれに相当し、50.0°Cのピークは融解によるものである。一方TLグロー曲線は γ 線照射後ドライアイス温度で5時間および1週間保存した試料を毎分5°Cで昇温することにより得たものである。

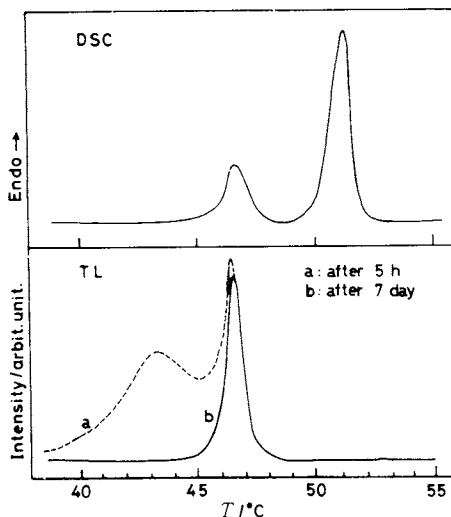


Fig. 2 Thermoluminescence glow curve and DSC curve of irradiated C₂₄H₅₀. A heating rate of 5°C·min⁻¹ was used.

46.6°Cに鋭いピークが見られるが、照射直後はこのピークの低温側にブロードな発光が出現する。ブロードな発光ピークは、DSCに対応ピークがなく、保存時間に対して比較的速く減衰する。46.6°CのTLピークはDSCとの比較から固相転移に対応している事が明らかである。DSC曲線には照射による影響は見られなかった。

固相転移に伴うTLピークは、再現性が良く同一の保存条件のものならば発光量が試料の重さにはほぼ比例する(Fig.3)。このとき試料の厚さをほぼ一定としたので、面積は重さに比例する。発光スペクトルを調べるため光学フィルターを用いた簡単な分光を試みた。C₂₄H₅₀の試料について得た結果をFig.4に示す。およそ570nmを中心とした可視光が大部分である事が知れる。

一般にTLは、ある深さにトラップされた電子が熱的に解放されるものとして理解され、その経過は現象論的にアレニウス型の緩和の過程で説明される。しかし、 n -

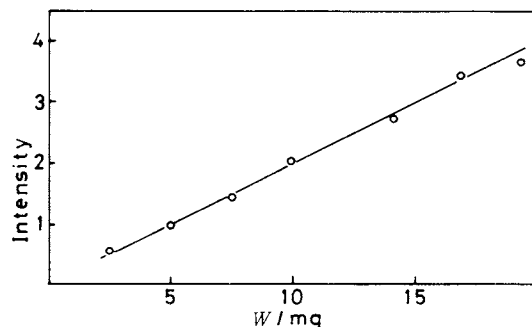


Fig. 3 Relationship between sample weight and TL intensity measured for C₂₄.

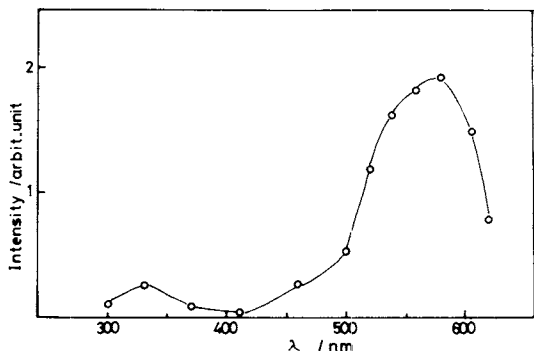


Fig. 4 TL spectrum of the sharp glow peak of C_{24} .

パラフィンの固相転移における発光は、Fig. 2 で明らかのように立ち上りの半値幅が 0.5°C 以内と極めて鋭いピークとなり、アレニウス型の活性化過程とはみなし難い。発光原因が試料の一次相転移によるものとするばまた、昇温速度に影響されないものと考えられる。そこで、熱伝導の影響をできるだけ少なくするため試料の重さを 4 mg 程度とし、熱電対のとりつけ位置に十分注意した上で昇温速度を $1\sim 15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の間で変化させた。その時の TL ピーク温度 (T_{max}) を Fig. 5 に示す。この程度の速度変化に対してピークの温度はほぼ一定であった。この結果も n -パラフィンの TL が相転移に起因した発光である事を示唆している。すなわち結晶内トラップからの解放が相転移という大規模な分子運動に伴って一挙に起こるものと推定される。

炭素数が 34 以上になると TL グロー曲線は、照射直後の C_{24} に見られたような低温側のブロードな成分が増加する。Fig. 6 に $C_{34}\text{H}_{70}$ のグロー曲線を示す。50, 63, 69°C にピークが認められるが、室温に放置した時間を長くすると 69°C のピークのみが残る。この 69°C のピークは結晶転移に対応しており結晶内トラップが関与していると考えられる。一方、 50°C , 63°C のブロードな発光

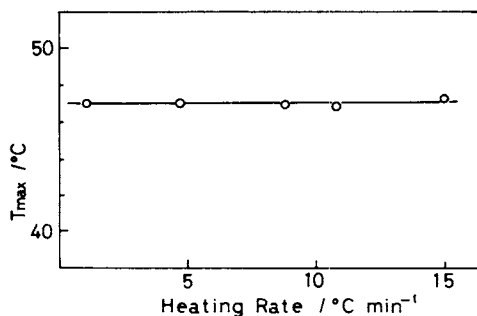


Fig. 5 A plot of heating rate vs the peak temperature in glow curve of C_{24} .

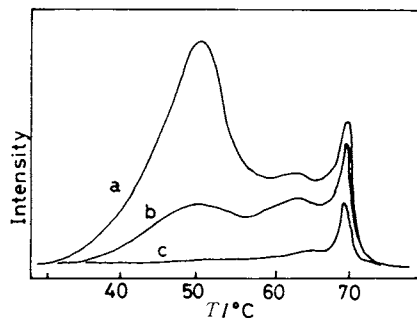


Fig. 6 Effect of aging on TL glow curve of C_{34} . (a) after 1 hr (b) after 8 hr (c) after 40 hr at room temperature.

ピークの原因は不明であるが、不純物や結晶界面等のトラップが関与しているものと推定される。高分子量試料では、純度が 99% 前後と低くなり、そのため不純物の影響で結晶が不完全なものになることを反映しているかも知れない。

Table 1 に、炭素数 20 から 40 までの n -パラフィンの DSC ピーク温度と TL ピーク温度をまとめた。どちらも毎分 5°C の昇温速度で測定した値である。すべての試料が固相転移により一致を示した。いずれの試料でも融解での発光は観測されない。

つぎに二種のパラフィンをモル比 1:1 で熔融混合した試料について測定を試みた。Fig. 7 に C_{23} と C_{25} の混合物およびそれぞれ単独の場合の TL と DSC の結果を示す。DSC 曲線からわかるように、混合物の融点は両者の中間の値をとるが、一方固相転移は 35°C 近傍にピー

Table 1 Peak temperature of DSC and TL for various n -paraffins.

number of carbons in chain	DSC		TL
	T_m / $^{\circ}\text{C}$	T_i / $^{\circ}\text{C}$	T_{max} / $^{\circ}\text{C}$
21	40.2	31.5	31.5
22	43.0	42.5	42.4
23	47.5	39.0	38.9
24	50.0	46.7	46.6
25	53.2	45.7	46.0
26	56.1	52.8	51.4
27	58.9	51.6	51.5
28	61.0	57.5	57.2
29	63.0	57.5	56.9
31	67.0	61.0	61.8
32	68.5	65.5	65.7
34	72.3	69.4	69.0
36	75.8	73.3	72.0
38	78.6	77.5	75.4
40	80.3	75.2	73.6

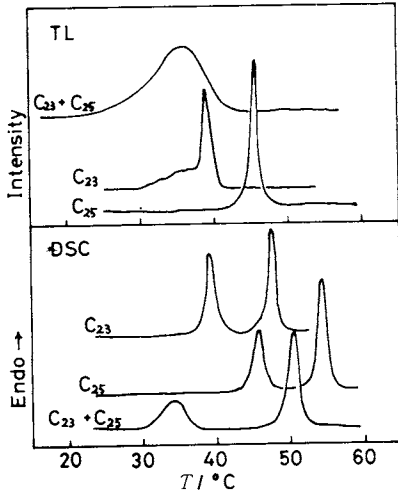


Fig. 7 TL and DSC curves of mixed sample.

クを持ち、 C_{25} の 47°C 、 C_{23} の 39°C のいずれよりも低温側に出現する。また、単独試料よりブロードなものになり明瞭な転移ではなくなっている。TLの結果はDSCとよく対応しており、先に述べたように C_{23} 、 C_{25} は固相転移温度に鋭いピークを持つ。混合物の場合も同様に 35°C にピークを持っている。単独試料に比して、混合物はブロードなピークになっている。

$C_{22}-C_{24}$ や $C_{23}-C_{24}$ の混合系の場合も Fig. 7 の $C_{23}-C_{25}$ の場合とほとんど同様の結果を得た。一般に混合試料のTLは、鋭いピークがまったく観測されず、半値幅も数度以上のブロードなピークを持つ。発光量も単独試料より減少することが多い。Lüthらは、 C_{20} と C_{22} の混合物の熱測定とX線回折による固相転移の研究報告を行っている⁶⁾。それによると、混合によって融点は両者の中間になり転移温度は低温にシフトするとしている。我々の得た混合物に関するTLのピークはまた固相転移に対応しているものと考えてよいだろう。

発光はまた単独試料あるいは混合試料にかかわらず、融解時に観測されなかった。結晶内にあったトラップが、結晶転移のような大規模な運動によって解放され再結合

してしまい、融解まで残っていないものと推論される。

ところで、TL測定は標準となる物質がなく結果の相互比較が困難な状況である。いままで述べてきたように、炭素数 21 以上の n -パラフィンのTLは固相転移という明確な一次転移で起こり、発光は他に例がない程鋭く、かつ昇温速度によるピーク温度変化が少ない。これらのことから、Table 1 から明らかなように n -パラフィンは、約 $30\sim 70^{\circ}\text{C}$ の間の温度較正用標準試料として利用できるのではないだろうか。ただし、発光量の基準として用いるには、照射条件や保存状態を厳密に規定する必要があると思われる。

4. ま と め

γ線照射 n -パラフィン C_{21} から C_{40} までのTLとDSCを測定した。その結果、よく知られている n -パラフィンの固相転移温度で鋭い発光ピークが見られ、一次の相転移のような大規模な分子運動の際に発光現象が起こることを見出した。これらのピークは再現性もよく昇温速度の影響が $1\sim 15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の範囲内ではほとんどなかった。固相転移という明確な温度で発光し、他に例を見ない程鋭く現われることを考慮すれば、TL測定における温度較正のための標準物質として利用できると思われる。

文 献

- 1) R. H. Partridge, in *The Radiation Chemistry of Macromolecules 1* (ed. M. Dole) 193-222 (Academic Press N.Y., 1973).
- 2) J. H. Ranicar and R. J. Fleming, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **10**, 1979 (1972).
- 3)
- 4) M. J. Broadhurst, *J. Res. N.B.S.* **66A**, 241 (1962).
- 5) T. Hashimoto, H. Shimada and T. Sakai, *Nature* **268**, 225 (1977).
- 6) H. Lüth, S. C. Nyburg, P. M. Robinson and H. G. Scott, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **27**, 337 (1976).