The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	γ線照射されたポリテトラフロロエチレンの熱ルミネッセンス
Author(s)	冨田, 彰宏
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29712
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【7】

氏名・(本籍)	冨田彰宏（とみたあきひろ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1509 号
学位授与の日付	昭和43年6月19日
学位授与の要件	理学研究科物理学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**γ線照射されたポリテトラフロロエチレンの熱ルミネツセンス**
論文審査委員	(主査) 教授 川西 政治 (副査) 教授 堀江 忠男 教授 国富 信彦 教授 石黒 政一 助教授 菊池 理一 助教授 野桜 俊一

論文内容の要旨

γ線照射されたポリテトラフロロエチレン (PTFE) の熱ルミネッセンスの研究を行ない，その機構を明らかにした。

観測した温度範囲(−196°C〜+150°C)では，PTFEのグロー曲線中に7つのグローピークが126C°，104°C，38°C，22°C，−8°C，−67°C，及び−96°C に出現する。これらのグローピークは温度の高い方から順番にそれぞれ α, α', α'', β, γ, δ, 及び ε と名ずけた。α, α', 及び ε グローピークは照射時に酸素ガスが存在する時にのみ出現し，α'' グローピークは真空中で照射した時にのみ出現する。

β, γ, 及び δ グローピークは照射時の雰囲気によらずいつも出現する。最も強いグローピークは真空中照射の時は δ であり，照射時に酸素ガスが存在するときは ε である。

これらのグロピークの分光測定及びピーク温度におけるグローの減衰時間の測定を行なった。また γ 線照射による PTFE の結晶化度の変化を測定した。さらに参考のために PTFE と構造の類似したポリクロロトリフロロエチレン，ポリエチレン，ポリスチレンの熱ルミネッセンスについて同様な測定を行なった。

これらの結果に基ずいて γ 線照射された PTFE の熱ルミネッセンスの機構は無機の結晶の同現象について一般に認められている機構と同様であると結論した。つまり低温でトラップに捕捉されている電子が昇温と共に熱的に解放され，ルミネッセンス中心と再結合し，その際に光が放出されるという機構であり，グロー曲線中に現れるいくつかのグローピークは γ 線照射された PTFE 中に異なる種類のトラップがいくつか存在するからであると結論した。

そしてこれらのルミネッセンス中心及び電子トラップについては次のような同定を行なった。PTFE のルミネッセンス中心はただ1種類のみであり，それは γ 照線射によって電離された PTFE 中のカルボニールイオンであり，発光はカルボニールの $\pi^* \rightarrow n$ の遷移によるものである。ε グロ

ピークは γ 線照射によって PTFE の非晶質部分に生じた酸化ラジカル $-CF_2CFO\dot{O}CF_2-$ 及び $-CF_2CF_2O\dot{O}$ の電子親和力によって捕捉されていた電子によるものであり，δ と γ グローピークは同様にそれぞれ γ 線照射によって PTFE の結晶部分に生じたラジカル $-CF_2\dot{C}FCF_2-$ と $-CF_2\dot{C}F_2$ の電子親和によって捕捉されていた電子によるものである。β グローピークは PTFE についてよく知られている室温付近に存在する結晶転移と関係づけられた。弱いグローピーク α, α', α'' を生じる電子トラップについては明確な同定ができなかったが，これらも多分上記に類したラジカルか又は酸素ガス或は弗素ガスの電子親和力によってトラップされている電子によるものと想像される。

なお，これらのトラップの深さについて無機の結晶の熱ルミネッセンスについて一般に認められている方法で実験的に求めると，α に対しては 0.075～1.0 eV，β に対しては 2.0～2.8 eV，γ に対しては約 0.55 eV，δ に対しては約 0.40 eV，ε に対しては約 0.30 eV と約 0.10 eV なる値が得られた。

論文の審査結果の要旨

熱ルミネッセンスの研究は，無機の結晶では固体のバンド構造や不純物及び格子欠陥のエネルギー準位についての知見を与えるものとして，数多くの研究がなされ有用な成果を得ているが，高分子の熱ルミネッセンスの系統的な研究は余りなされていない。またその発光構構に関しても現在不明な点が多い。

本論文は，電気伝導度，放射線照射効果の研究上にも興味あり，又化学組成上高純度のものが得られる点で polytetrafluoroethylene (PTFE) についてその熱ルミネッセンスの研究を行ない，その発光機構を解明したものである。

本論文では，γ 線照射した PTFE の熱ルミネッセンスの詳細な測定結果より，次のような機構を提起している。PTFE の熱ルミネッセンスの一般的な機構は，無機の結晶の同現象について一般的に認められている機構とよく類似している。つまり低温でトラップ準位に捕捉された電子が昇温と共に熱的に解放され，ルミネッセンス中心と再結合しその際に光を放出する。分光測定の結果より，PTFE のルミネッセンス中心はただ一種類のみであり，それは γ 線照射により電離された PTFE 中のカルボニールイオン $(\overset{-}{C}=0)^+$ であると同定している。なおこの結果は参考として測定された他の高分子 (polyethylene) (polystyrene) 及び (polychlorotrifluoroethylene) にも共通して適用できることも示唆している。またグロー曲線中に現われるいくつかのグローピークは，γ 線照射された PTFE 中に異なる種類のトラップがいくつか存在するとし，それぞれのトラップの深さを実験的に求めた。そしてこれらのトラップのうち主なるものは γ 線照射によって生じたラジカル $-CF_2\dot{C}FCF_2-$ と $-CF_2\dot{C}F_2$ 及び過酸化ラジカル $-CF_2CFO\dot{O}CF_2-$ と $-CF_2CFCF_2O\dot{O}$ 等の電子親和力によるものであると結論し，それぞれのラジカルとグローピークの対応を明確に示している。

以上富田君の研究は，γ 線照射された PTFE の熱ルミネッセンスの詳細な研究を始めて行なうと共にその機構を明らかにしたものである。特に PTFE で放射線により生成された各種ラジカルとそれぞれの電子トラップを対応せしめ，その発光センターを $(\overset{-}{C}=0)^+$ と同定し，その熱ルミネッセン

スの機構を明確にしたのは新しい試みである。このような高分子中の浅い電子トラップについての知見は，高分子における放射線誘起電流の機構解明に役立つであろう。そして全般的に今後の高分子物性研究にとって重要な足がかりを与えるものである。よって本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。