

氏 名	坂 奥 喜 一 郎 さか おく き いち ろう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 38 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 12 月 22 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	高分子結晶におよぼす放射線的作用に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 堀 尾 正 雄 教 授 桜 田 一 郎 教 授 岡 村 誠 三

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、最高加速電圧 300KV の超高圧電子顕微鏡の電子源を放射線源として高分子単結晶を照射しつつ、電子顕微鏡拡大像および電子線回折像を測定する新しい手段によって、放射線的作用を研究した結果を記述したもので6章からなっている。

第1章において著者は、この実験に用いた超高圧電子顕微鏡の構造と性能とについて説明し、加速電圧が 75—300KV の範囲に変化できること、線量率（電子線密度）は試料室においては、 $1-10^4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲に変化出来ることを述べ、さらにこの実験におけるように $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の線量率において照射するときは、単一非弾性散乱による試料の温度上昇は僅か数 10°C の程度であることを示している。この超高圧電子顕微鏡を応用することにより、電子線の波長および線量率を変化しつつ試料を照射し、形態ならびに内部構造の変化を確認することが可能となり、研究上多くの利点の得られることが述べられている。

第2章においては、ポリエチレン単結晶に対する電子線的作用が詳細に記されている。従来の多くの放射線化学の研究においては、試料の厚さが大きいため、電子の多重散乱を惹起し、一次電子と二次電子の作用が重複し、非弾性衝突の数を求めることが困難となり、一次素過程と最終効果との関係を基本的に論ずることが不可能であった。ここに著者は、単一非弾性散乱の系において電子線的作用を研究することを企図し、厚さ約 100Å のポリエチレンの単結晶を試料とした。この単結晶を加速電圧 300KV の電子線にて照射するとき、線量 $130 \mu\text{A min}/\text{cm}^2$ において moire 像は消滅し、電子線回折像は不鮮鋭となり、結晶格子に乱れを生じたことが推論される。また面間隔の拡大が起こり、特に (200) 面の間隔は最も大きい比率をもって拡大される。その結果、ある線量に達すると、(200) と (110) 面の反射が融合して一つのハローとなる。このハローに該当する分子間距離は約 4.6Å であるが、この値は、分子を六方最密状態においたときの分子間距離 4.59Å とよく一致する。すなわち電子線照射によって、結晶内の分子間隔に乱れを生じ、最後には六方最密に近い状態に到達するものと推定される。一方電子線照射によって、単結

晶の耐熱性および耐溶剤性は増加する。著者はこれら一連の現象を電子線による架橋結合の形成に帰している。

第3章において著者は、ポリエチレン単結晶の電子線回折がハローに変化する現象を非晶化と呼び、それを種々な条件のもとにて観察し、定量的解析を行なっている。まず非晶化に要する線量は、電子の加速電圧が一定である限り、線量率に依存しない。それに反して非晶化に要する線量は、加速電圧によって著しい影響を受ける。加速電圧 75—300KV の範囲内では、電圧が高くなるとともに所要線量は直線的に増加する。一方、単結晶は単一非弾性散乱の系であるから、電子と原子との非弾性衝突の確率は加速電圧の関数として表出される。著者は加速電圧が 75—300KV の電子と炭素原子との非弾性衝突の確率を Borries-Koppe の式に従って計算し、衝突確率の逆数に対応する阻止厚 (Bremsdicke) が加速電圧とともにほぼ直線的に増加することを示している。しかも阻止長が加速電圧により増加する率は、非晶化に要する線量の増加率と大体一致し、非弾性衝突の確率が所要線量を決定する基盤となることを立証している。また著者は、非弾性衝突の確率を基礎として、ポリエチレン単結晶を非晶化させるに要する非弾性衝突の数を計算し、炭素原子約 9 個あたり 1 個の割合で非弾性衝突が起こった場合に完全非晶化に至ると概算している。さらにポリエチレン単結晶が非晶化するために受けるエネルギーについても粗な近似であるが、一つの計算方法を提案し、それによって $2 \cdot 10^3 \text{ rad}$ の値を得ている。なお温度を $-150^\circ - 100^\circ \text{C}$ の範囲に変化して非晶化に要する所要線量を測定した結果、著者の単結晶の照射実験においては -150°C から 20°C の間では温度による影響はほとんど見られないが、 100°C に達すると所要線量が顕著に低下することが述べられている。これは温度が上昇するとともに分子運動が活発となり、架橋反応が促進されることに基づくと考えられている。

第4章はナイロン6、ポリオキシメチレンおよびポリエチレンオキサイドの単結晶について行なった研究結果を記している。ナイロン6の単結晶においても、回折像は電子線照射によって不鮮鋭化し、最後に一つのハローとなり、いわゆる非晶化がおこる。非晶化に要する線量は、ポリエチレンの場合と同様に、電子の加速電圧とともに直線的に増加する。

ポリオキシメチレンの単結晶はらせん転位により成長し、電子顕微鏡にて観察するとき明瞭な moire 像を示すものが得られる。これを加速電圧 300KV の電子線で照射するとき、約 $100 \mu\text{A min/cm}^2$ の線量において moire 像は消滅する。ポリオキシメチレンの単結晶はこれまでのものと異なり、照射とともに回折斑点は不鮮明化することなく、高次の干渉から次第に消滅し、最後に全く回折像を示さなくなる。これは分子分裂のために分子は次第に小さくなり、最後に揮発するものと推察される。この場合にも回折像が完全に消滅するに要する線量は、電子の加速電圧とともに直線的に増加し、その関係はポリエチレンの場合と原則的に同じである。

ポリエチレンオキサイドの単結晶の回折像は照射とともに不鮮鋭化し、最後にはハローとなり非晶化する。非晶化に要する線量が、加速電圧とともに増加する点はこれまでの場合と同様であるが、所要線量は総体に小さい。以上いずれの場合にも、所要線量と加速電圧との間にはポリエチレン単結晶の場合と同様の関係の成立することが記されている。

第5章では、単結晶における変化と対比するために、多重散乱の系としてポリエチレン皮膜の電子線照

射について記している。厚さ 0.07 mm の高密度ポリエチレン皮膜を階段状に積み重ねて写真乾板上におき、加速電圧 100—300KV の電子線で照射したのち現像し、黒化度を測定すると、ある一定の厚さにおいて最高の黒化度を示す。最高の黒化度を与える厚さは加速電圧が高くなる程大きくなる。300KV の電子線の場合には皮膜の厚さ 0.35 mm にて最大の黒化度を示す。これは二次電子が作用にあずかっていることをもの語る。上記皮膜をつみ重ねて加速電圧 300KV の電子線をもって照射し、線量 $22.5\mu\text{A min/cm}^2$ を与えたのち、表面から 1 枚ずつ順次に X 線回折に付し、(110) 面の反射強度を測定し、その減少によって電子線の作用を評価すると、矢張り表面から 0.35 mm の所において最も大きい影響を受けていることが確認された。著者はこれを二次電子の作用が重複することに帰するとともに、多重散乱の系における照射効果と層の厚さとの関係を明らかにしている。

第 6 章は γ 線で照射したポリエチレン皮膜の応力—ひずみ曲線、動的弾性率および熱収縮を測定した結果を記し説明を与えている。

論文審査の結果の要旨

この論文は、最高加速電圧 300KV の超高压電子顕微鏡の電子源を放射線源となし、高分子の単結晶を電子線によって照射しながら、電子顕微鏡拡大像および電子線回折像を合せ観察し、放射線の作用を研究する新しい方法を開拓した結果について述べている。この超高压電子顕微鏡を用いることにより、線量率（電子線密度）を広い範囲に変化することが可能となり、また加速電圧を変化することにより、波長の異なる電子線による照射効果を観察することができる。さらに単結晶を試料とすることにより、従来の多くの研究とは異なり、放射線の作用を単一非弾性散乱の領域において観察し、電子と被照射原子との非弾性衝突の数を基盤として照射効果を解析する試みが可能となる。

試料としては、ポリエチレン、ナイロン 6、ポリオキシメチレンおよびポリエチレンオキサイドの単結晶を作成し、実験に供している。これらの単結晶を電子線にて照射するとき、ある線量において moire 像が消滅し、結晶格子の乱れが著しくなったことが推定される。ポリオキシメチレンを除く他の三者においては、照射とともに電子線回折像は不鮮明化して最後に一つの非晶性ハローに変化する。著者はこの過程の中におこる結晶の面間隔の変化、耐熱性および耐溶剤性の増加等を観察し、架橋のために面間隔の乱れが生じたことを推論している。またポリオキシメチレンの場合には、ある線量に達するとき、回折象は完全に消滅する。これは、分子分裂のために微小となった分子が揮発するためであろうと推論されている。

このようにある一定の変化を与えるに要する線量は、線量率には依存しないが、電子線の波長によって著しく変化することが、本論文に示された多数の実験によって証明されている。著者は、加速電圧 75—300KV の範囲内にて、単一非弾性散乱系における電子と炭素原子との非弾性衝突の確率を算定し、衝突確率の減少に対応して、所要線量が増加することを明らかにし、そのことを阻止厚（Bremsdicke）と所要量線とが、同じ傾向のもとに加速電圧とともに直線的に増加する実験事実によって証明している。またこの原理に基いて、一定の変化を与えるに必要な非弾性衝突の数ならびに試料が電子線から受けるエネルギーの概数を計算している。

なお著者は単結晶の照射実験に対比して、多重散乱の起こる系では、二次電子の作用が層の厚さによ

て異なることをポリエチレンの電子線照射皮膜のX線回折像の観察によって立証している。

このように著者は、放射線化学の研究に加速電圧可変の超高圧電子顕微鏡を用いる新しい方法を開拓し、放射線化学研究の基礎的な諸問題を取り扱うことに成功したもので、その研究は学術的にも、実際的にも貢献するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。