

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：52501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420766

研究課題名(和文)化学発光法を用いた化学材料評価手法の開発

研究課題名(英文)Development of polymer material degradation evaluation method by using chemiluminescence spectra

研究代表者

佐合 智弘(Sago, Tomohiro)

木更津工業高等専門学校・その他部局等・講師

研究者番号：60648260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：化学材料が劣化する際に生じる極微弱の化学発光(CL)スペクトルはその帰属や解釈については不明な部分が多くあり、劣化過程の詳細な追跡はまだできていない。そこで、発光する分子などの種類(発光種)を同定するとともに、そのCLスペクトルを用いた劣化評価手法の開発を行った。

その結果、化学構造が比較的単純な高分子化合物では、励起カルボニルと一重項酸素が主な発光種であり、その発光波長との関連付けに成功した。また、材料によっては劣化に伴いスペクトル形状が変化し、その変化を追跡することでCLスペクトルを用いた新規劣化評価手法が提唱された。

研究成果の概要(英文)：Chemiluminescence (CL) spectroscopy was studied to develop an evaluation method for organic material degradation. To establish CL spectroscopy as a new method for the evaluation of material degradation, we attempted to measure the CL spectra of various materials and systematically investigate the relationships between the CL spectra and the degradation structures. To elucidate the emission species in organic-material oxidation, CL spectroscopy was applied to the oleic acid oxidation. A detailed analysis suggested the structures of the oxidative products, as well as the plausible emission species. The results implied that the structure of an excited compound affects the emission wavelength. Moreover, in the case of a model compound of polymer materials, its CL spectra changed with the progress of the degradation. The ratio of the emission intensities of the excited carbonyl and singlet oxygen was found to be correlated with the sample degradation.

研究分野：高分子科学

キーワード：化学発光スペクトル 酸化劣化 発光種 一重項酸素 励起カルボニル 劣化評価

1. 研究開始当初の背景

我々の身の回りは有機材料であふれており、特にポリマー素材は日々の生活に欠かせないものである。この有機材料の物性や機能性の向上を目指すために、構造評価は必要不可欠である。

有機材料を使用していると、様々な要因により劣化が進み、材料の性能が低下し、さらにはデバイスの寿命にも大きな影響を与える。例えば、LED 電球にも様々な有機材料が使われているが、中でも発光素子を湿気などから守る封止材は重要である。この封止材は素子の発光による加熱などにより劣化していき、そのバリア性が低下していく。その結果、発光素子に湿気や酸素が到達し、デバイスとして機能しなくなる。つまり、このような材料の劣化評価は、それを用いたデバイスの寿命や耐久性を考える上でも非常に重要である。さらに、劣化の反応過程を材料開発へとフィードバックすることにより、より耐久性のある分子設計も可能になる。

ここで性能低下を起こす主要因としては、酸化や光反応などによる構造の変化の影響が挙げられる。この劣化構造の評価には現在主として、赤外線吸収(IR)測定や核磁気共鳴(NMR)測定などが利用されているが、より高機能材料の開発や耐久性評価のため、既存の手法よりも高感度な劣化評価手法の開発が期待された。

2. 研究の目的

高感度な新規劣化評価手法として、化学発光(CL)スペクトル測定に着目した。酸化劣化等による CL は、これまでにも劣化指標として用いられてきたが、微弱光のため分光することが難しく、総発光量の測定にとどまっていた。しかし近年、新しい技術が開発され、極微弱光においても分光し、スペクトルが得られるようになった。

この CL スペクトル測定を用いることで、IR や NMR 測定では得られない劣化の初期などを高感度にとらえられる可能性がある。また CL は、化学反応により生成した励起物質からの発光であるため、IR や NMR などと異なり、その励起種のエネルギー状態を反映するものと考えられる。これを詳細に解析することで、劣化反応のメカニズムについての情報も得ることが期待された。

このように、どういった励起種が生成しているかという情報や、分子内における電子共鳴の状態や分子間相互作用の影響もスペクトルに反映されると考えられ、反応が起こる瞬間の“その場”の状態観測が可能になると期待されたものの、そのような報告例は無かった。これは、CL スペクトルを解釈するた

めの情報がほとんど無いことに起因していた。特に、過酸化物の分解に伴って生成する励起一重項酸素の発光波長は分かっていたものの、その他、励起カルボニル基など他の発光種についての情報は極めて少なかった。このように不明な点が多い CL スペクトルと発光種の間関係を明確にできれば、酸化に代表される劣化反応のメカニズムを追跡でき、これまでより詳細な劣化メカニズムを評価することが可能になると考えられた。

そこで、化学発光波長と発光種の間関係を明らかにしていくことで、CL スペクトルを用いた化学材料(特にポリマー)の新たな劣化評価手法の開発を目指した。

3. 研究の方法

不明な点が多い CL スペクトルの発光種との関連性を見出し、特に酸化劣化における劣化評価法として CL スペクトル測定を使用できるようにすることを最終目標とし、次のステップで研究計画を立てた。

- (1) モデル化合物を用いたスペクトルの解釈(発光種と発光波長の帰属)。
- (2) 高分子材料への CL スペクトル測定の適用。
- (3) CL スペクトル解釈の基礎の構築と適用事例の検討。
- (4) さらなる高感度化への検討。

また、各段階で CL スペクトル測定だけでなく、IR 測定や NMR 測定により、劣化物の構造同定を行い、その結果から発光種の帰属や CL スペクトル解析へとつなげていった。さらに、発光種の帰属の妥当性を検証するため、理論計算によるアプローチも試みた。

材料(サンプル)の劣化条件としては、様々な材料に共通の劣化の主要因として考えられる、酸化劣化および熱劣化を中心に扱った。

4. 研究成果

- (1) 低分子モデル化合物を用いた CL スペクトルの解釈

本研究では、CL スペクトル測定を用いた高分子材料の劣化評価手法の開発を目指しているが、CL スペクトルの解釈を深めるうえで、高分子材料を用いて研究を進めることはあまり相応しくないと推察された。これは、一般的に高分子の劣化機構が、多岐にわたる反応過程からできているためである。そこで、劣化反応の過程が比較的わかりやすい低分子モデル化合物として、不飽和脂肪酸である不飽和脂肪酸を用いた CL スペクトルの帰属を行った。

不飽和脂肪酸の酸化劣化過程から考えら

れる発光種としては、劣化に伴い生成したカルボニル化合物(励起カルボニル)および一重項酸素が推察された。実際に不飽和脂肪酸の1つであるオレイン酸の熱酸化劣化から得られた CL スペクトルは、劣化の進行に伴い強度が増した(Fig.1)。それらの CL スペクトルを分離して解析を行ったところ、発光波長が既知である一重項酸素に帰属される成分を確認した。しかし、一重項酸素に帰属できない発光成分も存在した。そこで、発光種の化学構造を調べるため、劣化物の IR 測定および NMR 測定を行った。その結果、カルボニル基近傍の化学構造が異なるカルボニル化合物が2種類存在していることを確認した。これら2種類のカルボニル化合物についても、CL スペクトル中の発光成分と帰属した。この帰属より、カルボニル基近傍の化学構造によって、発光波長に差が生じることを示唆した。これは CL スペクトルの基礎的な理解に対して、大変価値のある成果である。さらに、このカルボニル化合物と発光波長の帰属の妥当性については、理論化学による計算から検証し、有意義な結果を得ることができた。[Tomohiro Sago, et al., Chem. Phys. Lett. 565(2013) 138-142.]

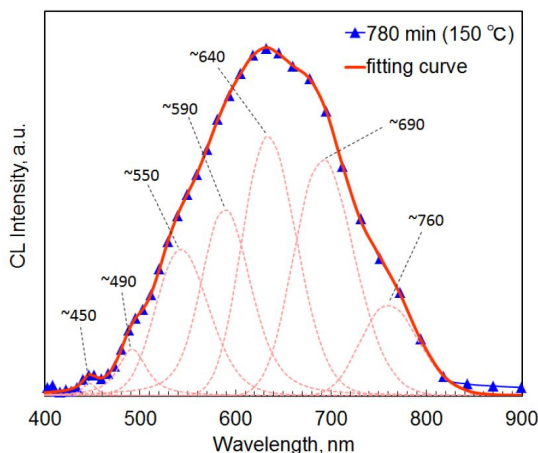


Fig.1. オレイン酸の酸化劣化に伴う CL スペクトル。分離されたピークのうち、590, 640, 690 nm 付近の成分は一重項酸素、450, 490 nm 付近の成分はカルボニル化合物の発光に帰属された。

(2) 高分子材料への CL スペクトルの適用

不飽和脂肪酸の CL スペクトルから得られた成果を基に、高分子材料の劣化評価へと展開した。モデルとする高分子材料は、化学構造が簡単で、酸化劣化しやすく CL スペクトル測定の報告例が無いポリエチレングリコール(PEG)を用い、CL スペクトルを利用した劣化評価法の検討を行った。

その結果、PEG の熱酸化劣化の進行に伴い、発光高度の増大だけでなく、スペクトル形状が変化していくことが確認された。この PEG の劣化に伴う CL の発光種としては、不飽和

脂肪酸と同様に、励起カルボニルと一重項酸素が考えられ、不飽和脂肪酸をもちいた研究より明らかになっている。そこで、PEG の CL スペクトルから各発光種の発光強度を簡易的に見積り、その強度比を取ることで、スペクトル形状の変化を数値化した。この数値化した強度比を1つの指標とし、劣化の進行度に対してプロットすることで、劣化の進行度合いを見積もれることを見出した(Fig.2)。このように、CL スペクトルから得られる指標と重量減少や IR 測定の指標などを関連づけることが、他の材料の劣化評価においても有用な手法であると考えられ、CL スペクトル形状による劣化度の診断が大いに期待できる成果である。

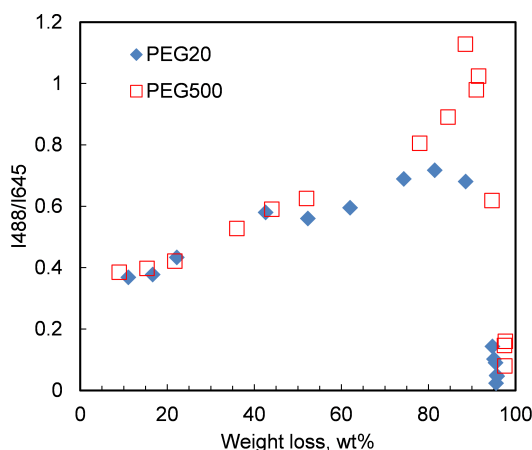


Fig.2. 分子量の異なる2種類のPEGにおけるCL スペクトルから得られた劣化指標と劣化に伴う重量減少との関係。

さらに、PEG の劣化の進行に伴い、発光種の生成比率が変化することも明らかとなった。これまでのポリマー材料の劣化に伴う CL の発光種生成の反応メカニズムとしては“ラッセル機構”という過酸化物の二分子反応が主として考えられてきたが、この反応だけであれば発光種の生成比率に変化はない。従って、他の競合する反応の存在を示唆している。この反応過程について、別途検討を行ったところ、これまでに考えられていなかった新しい劣化反応の過程を示唆する結果が得られている。[Liang Chen, et al., Chem. Phys. Lett. 657(2016) 83-89.]

(3) プローブ分子を用いた CL 増感の検討

PEG などの汎用高分子の劣化に伴う CL は、極めて微弱であり、より高感度な劣化評価手法とするために増感剤の使用を検討した。特に酸化劣化に着目していたため、その反応過程で形成される過酸化物と特異的に反応するプローブ分子を用いた。

プローブ分子だけを酸素雰囲気下で加熱しても、特に発光は見られなかったが、PEG に少量混ぜ込んで同条件に置いたところ、PEG だけの測定では CL スペクトルを検出で

きない状態でも、明らかな CL の発光を観測することができた。なお、使用したプローブ分子が化学発光するという報告や、材料劣化に使用されたという報告例はなく、当該プローブ分子の活用例としても新規のものと言える。

この増感剤を用いる手法は、当初の目的である“材料劣化に伴う CL スペクトルの解釈”からは少し道が外れてしまうものの、今後の検討次第で様々な応用が期待できる成果である。

(4) 劣化以外の CL 発光の評価

劣化反応による CL だけではなく、電子デバイスに用いられるような材料の場合には、材料内にトラップされたキャリアが熱刺激により発光する事例もある。このような発光の理解も、劣化にともなう CL を解釈する上で、重要な役割を果たす。その一例として、イリジウム錯体を用いた熱ルミネッセンス測定を行い、トラップ準位の評価などについて、極めて有用な結果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 10 件)

佐合智弘、萩原英昭、高田徳幸、須田洋幸、化学発光スペクトル測定による化学材料評価法の検討、環境研究機関連絡会 第 11 回環境研究シンポジウム 2013 年 11 月 13 日「一橋大学一橋講堂(東京都千代田区)」

高田徳幸、石井浩、結晶性 Ir(ppy)₃における熱ルミネッセンスの観測、第 61 回応用物理学会春期学術講演会 2014 年 3 月 19 日「青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市)」

佐合智弘、萩原英昭、高田徳幸、須田洋幸、不飽和脂肪酸の熱酸化における化学発光スペクトルの解析、日本化学会第 94 春期年会 2014 年 3 月 27 日「名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市)」

高田徳幸、Thermoluminescence in crystalline tris(2-phenylpyridine) iridium、第 8 回国際有機エレクトロニクスシンポジウム 2014 年 5 月 15-16 日「東京農業工業大学(東京都府中市)」

佐合智弘、萩原英昭、高田徳幸、須田洋幸、化学発光スペクトルによるポリエチレングリコールの劣化評価、第 63 回高分子学会年次大会 2014 年 5 月 30 日「名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)」

佐合智弘、高田徳幸、萩原英昭、須田洋幸、化学発光スペクトルによる高分子材料の劣化評価法の開発、マテリアルライフ学会第 25 回研究発表会 2014 年 7 月 3 日「北陸先端科学技術大学院大学東京サテライト(東京都港区)」

高田徳幸、高感度フーリエ変換型分光光度計を用いた有機材料の熱酸化反応機構解析と電荷トラップ解析、2014 年電子情報通信学会ソサエティ大会(招待講演) 2014 年 9 月 23-26 日「徳島大学(徳島県徳島市)」

Tomohiro Sago, Hideaki Hagihara, Noriyuki Takada, Hiroyuki Suda, Analysis of chemiluminescence spectra in oxidative degradation of unsaturated fatty acid, European Polymer Federation Congress 2015, June 21-26 2015「Dresden(Germany)」

Tomohiro Sago, Hideaki Hagihara, Noriyuki Takada, Hiroyuki Suda, Application of chemiluminescence spectroscopy to degradation assessment of polyethylene glycol, European Polymer Federation Congress 2015, June 21-26 2015「Dresden (Germany)」

佐合智弘、化学発光を用いたポリエチレングリコールの劣化評価、千葉エリア産学官連携オープンフォーラム 2015 2015 年 9 月 11 日「日本大学生産工学部津田沼校舎(千葉県習志野市)」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐合 智弘 (SAGO, Tomohiro)

木更津工業高等専門学校・基礎学系・講師
研究者番号：60648260

(2) 研究分担者

内丸 忠文 (UCHIMARU, Tadafumi)

産業技術総合研究所・機能化学研究部門・
テクニカルスタッフ

研究者番号：00151895

(平成 27 年度より協力研究者)

高田 徳幸 (TAKADA, Noriyuki)

産業技術総合研究所・機能化学研究部門・
主任研究員

研究者番号：70357359