

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 22 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550012

研究課題名(和文)ルミネッセンス分光学の確立と高分子への応用

研究課題名(英文)Establishment of luminescence spectroscopy and its application to polymers

研究代表者

中田 宗隆 (NAKATA, Munetaka)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・教授

研究者番号：40143367

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：マルチチャンネルフーリエ変換型微弱発光分光分析装置で、高分子が加熱された際に発する微弱なルミネッセンスをスペクトルとして測定した。一般に、スペクトルは複数の発光種の発光バンドの重ね合わせとなるので、それぞれの発光種に分離する解析法を考案し、新たに「ルミネッセンス分光学」を確立した。実際に、炭化水素系高分子であるポリプロピレンの熱酸化劣化の機構、および炭化フッ素系高分子であるテトラフルオロエチレンのガンマ線照射劣化の機構などを分子レベルで解明した。

研究成果の概要(英文)：Chemiluminescence from polymers during heating was measured as a spectrum with a multichannel Fourier-transform chemiluminescence spectrometer. In general, luminescence spectra are superimposed by emission bands due to some luminophores. We established luminescence spectroscopy to find time- and temperature-dependent spectral profiles of each emission band by a least squares fitting process using Gaussian functions. Mechanisms of thermal oxidative degradation of hydrocarbon polymers such as polypropylene and gamma-irradiated degradation of fluorocarbon polymers such as polytetrafluoroethylene were investigated by the luminescence spectroscopy at the molecular level. It was concluded that peroxides and peroxy radicals play the roles of luminophore and its precursor, respectively.

研究分野：物理化学

キーワード：ルミネッセンス分光法 高分子劣化 ガンマ線照射 反応機構

1. 研究開始当初の背景

(1) 高分子を 100 から 200 に加熱すると、とても弱いけれども発光(ルミネッセンス)が観測される。この現象は古くから知られており、たとえば、ポリプロピレンを加熱したときの発光については、今から半世紀以上も前の 1961 年に Ashby によって報告されている。

(2) 高分子の発光には酸化反応が関与しているため、オキシルミネッセンスとよばれることもある。高分子の酸化反応はひとたび始まると次々と連鎖的におこり、この自動酸化によって高分子は急激に劣化するので、化学メーカーにとっては品質管理に関するとても重大な問題である。様々な酸化防止剤や劣化防止剤などが開発されている。

(3) どのくらいの高分子がどのくらい劣化したのか、どうしたら劣化を抑えることができるのかを知るために、極めて感度の高い化学発光の測定が行われてきた。しかし、高分子からの発光強度の挙動はとても複雑である。その原因は、熱によって様々な酸化反応がおこり、様々な発光種が時間とともにできたり壊れたりするからである。分子というよりも物質といったほうがよい高分子の複雑な化学発光の機構を、物理化学の基礎知識に基づいた分子レベルで解明する必要がある。

2. 研究の目的

(1) これまでは微弱なために強度しか分析あるいは研究に利用されていなかったルミネッセンス(発光)を、他の分光法と同様に、スペクトルとして観測し、様々な劣化現象を分子レベルで解明する「ルミネッセンス分光法」の確立を試みる。

(2) 微弱な発光でも、検出する積算時間を延ばすことによって、スペクトルとして観測できる「マルチチャンネルフーリエ変換型微弱発光分光分析装置」を用いて、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ゴムなどの熱ルミネッセンスをスペクトルとして測定する。

(3) 他の分光法と同様に、観測したスペクトルを複数の発光種の発光バンドに分離するための様々な解析方法を検討する。たとえば、発光バンドがガウス関数で近似できると仮定して、最小二乗法によって各発光種の発光バンドの中心波長、半値幅、強度を求めて、その妥当性を検討する。

(4) 新たに構築したルミネッセンス分光法を用いて、炭化水素系高分子(ポリプロピレン、ゴム)の熱酸化劣化の機構および炭化フッ素系高分子(ポリテトラフルオロエチレン)のガンマ線照射劣化の機構などを分子レベルで解明する。

3. 研究の方法

(1) 高分子からなるペレットあるいはパウダーを乾燥空気中あるいは窒素中で加熱して、生じるルミネッセンスをマルチチャンネルフーリエ変換型化学発光分光分析装置で観測する。炭化フッ素系高分子の場合には、あらかじめ、放射線を照射した試料を用いる。

(2) 得られた発光スペクトルの形状が加熱時間あるいは加熱温度によってどのように変化するかを調べる。炭化水素系高分子の熱酸化劣化の場合には、積算時間 10 分で加熱時間 6 時間まで観測する。

(3) 発光スペクトルがガウス関数の和で表されると仮定して、それぞれの発光種の発光バンドに分離し、何種類の発光種が存在するかを解明する。また、最小二乗法によって発光強度、発光波長などを求め、それぞれの発光種の発光強度と発光波長が加熱時間とともにどのように変化するかを調べる。

(4) 赤外分光法や電子スピン共鳴法など、他の分光法によって得られる情報を併用して、炭化水素系高分子の熱酸化劣化の機構や、炭化フッ素系高分子のガンマ線照射劣化の機構などを分子レベルで解明する。

4. 研究成果

(1) ポリプロピレンの熱酸化劣化の機構の解明

約 150 mg の無添加ポリプロピレンペレットを 25 の試料皿に入れ、乾燥空気中で 180 に加熱して、マルチチャンネルフーリエ変換型発光分光分析装置を使って発光スペクトルを測定した。発光スペクトルの時間変化を図 1 に示す。

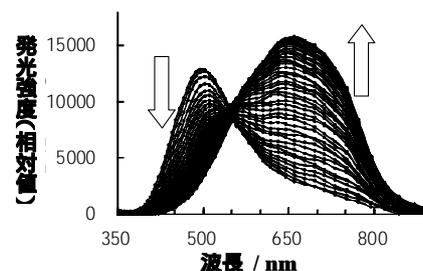


図 1 発光スペクトルの時間変化

図 1 からわかるように、ポリプロピレンを加熱したときの発光は可視光線の領域(350 ~ 850 nm)全体に広がっている。ただし、スペクトルの形状は加熱時間が増加するにしたがって、大きく変化した。図 1 の中の矢印は加熱時間とともに短波長側の発光強度が減少し、長波長側の発光強度が増加していることを示している。つまり、加熱を始めると、最初に 490 nm 付近を中心とする発光が観測され、その後、加熱時間とともに 650 nm 付近を中心とする発光が強くなった。

発光種の発光バンドがガウス関数で表されると仮定して、最小二乗法によるスペクトルのバンド分離を試みた。ただし、波長はエネルギーに比例しない物理量なので、スペクトルの横軸を波長 (nm) から波長の逆数である波数 (cm^{-1}) に変換した後で、ガウス関数を使った最小二乗法のアてはめを行った。その結果、3種類の発光種、つまり、三つのガウス関数を仮定したときに最もよくスペクトルを再現できることがわかった。加熱4時間後の例を図2に示す。黒丸が実測の発光強度の値、破線が最小二乗法で求めた各発光種の発光バンドの計算値、点線が各発光種の発光バンドの発光強度の総和を表している。それぞれの発光バンドのピーク波長は約490 nm、660 nm、730 nmであった。

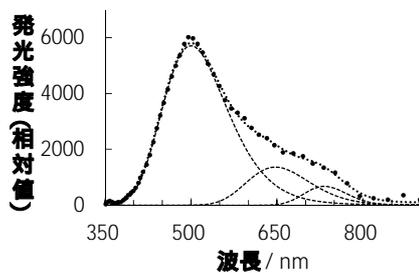


図2 最小二乗法によるバンド分離

それぞれの発光種の発光強度が加熱時間とともにどのように変化するかを図3に示す。発光種 (約490 nm) は加熱直後から急激に発光強度が増加し、その後に減少を始め、200分ごろから再び増加を始めた。一方、発光種 (約660 nm) と発光種 (約730 nm) の発光強度は加熱による酸化劣化が進むにつれて、徐々に強くなった。発光種は熱酸化反応によって生成した励起カルボニルからの発光、発光種とは電子励起状態である一重項酸素分子の二量体 ($(^1\Delta_g)^2$) が電子基底状態 ($(^3\text{g}^-)^2$) に遷移するときの発光であると仮定した。

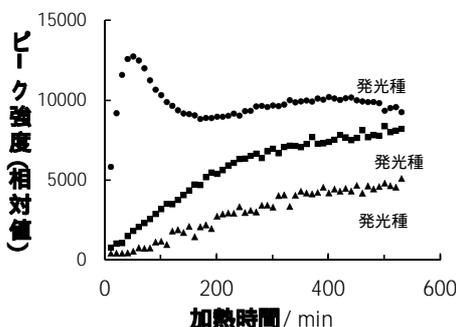


図3 各発光種の発光強度の時間変化

(2) ポリテトラフルオロエチレンのガンマ線照射劣化の機構の解明

約140 kGyのガンマ線を空气中で照射した試料を乾燥空气中で200に加熱して、積算時間を30秒に設定してスペクトルを測定

した(図4)。0~30秒で積算すると、強い発光スペクトルを観測できた。加熱後31~80秒の積算ではスペクトルの強度は約半分に弱くなり、90秒を過ぎると、発光はほとんど観測されなかった。ただし、図4の三つのスペクトルのピーク波長は変わらずに、約490 nmのままであった。つまり、加熱した試料中には1種類の発光種しか存在しないことがわかった。実際に、ガウス関数を使って最小二乗法のアてはめを行うと、確かに一つのガウス関数で実測のスペクトルを再現することができた(図4の破線)。

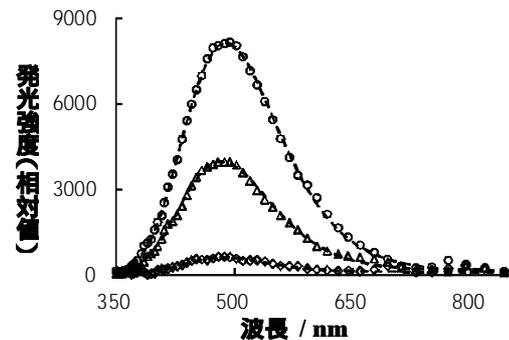


図4 発光スペクトルの時間変化

図5は同じ量の試料を用いて、2秒の積算時間で測定したときの発光強度の時間変化を示したものである。150から200の範囲で、10間隔の一定温度で実験を行った。200では、発光強度は加熱直後に急激に増加して約15秒で最大値となり、その後に減少して、75秒を過ぎると、もはや発光を検出できなくなった。このことは、試料を加熱すると発光種の量が増加し、発光種は発光すると二度と発光できず、すべての発光種が発光すると、発光の検出ができなくなると解釈した。

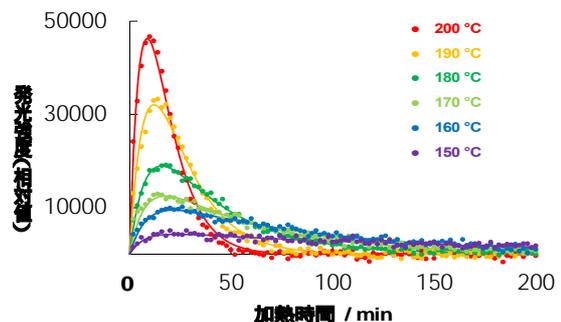


図5 発光強度の時間変化の温度依存性

図5では、加熱温度が少し下がると、発光強度の最大値を示すまでの加熱時間は少し長くなり、最大強度は少し小さくなり、検出限界となる時間は少し長くなった。そして、総発光量を計算すると、どの加熱温度でもほとんど同じ値になった。総発光量は発光種の

総量に比例していると考えてよい。このことは、「試料を加熱しているときに新たな発光種は増加しない。そして、ガンマ線を照射しているときに生成した発光種がすべて発光し終わると、もはや、発光は観測されなくなる」ということの実験的な証明でもある。

一般に、炭化水素系高分子の熱酸化劣化では、過酸化水素が発光種の役割を果たしていると考えられている。そこで、ポリテトラフルオロエチレンの場合には、過酸化フッ素が発光種の役割を果たしていると考えて、ガンマ線照射劣化の機構を図6のように考えた。すなわち、放射線を照射するとフッ素原子が解離して炭素ラジカルが生成する。炭素ラジカルは、ただちに酸素と反応して過酸化ラジカルができる。過酸化ラジカルは解離したフッ素原子と再結合して過酸化フッ素が生成する。

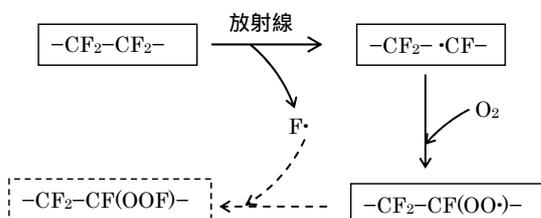


図6 ガンマ線照射劣化の機構

また、図7のような熱発光機構を考えた。すなわち、過酸化フッ素の O-O 結合が加熱によって切断されて $(-CF_2-CF(O\cdot)-)\cdots(\cdot OF)$ が生成し、 OF_2 が脱離して励起カルボニル基が生成し、生成した励起カルボニル基はただちに基底状態に遷移して、発光する。

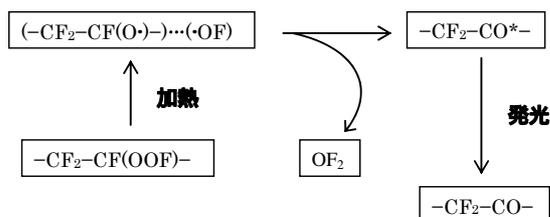
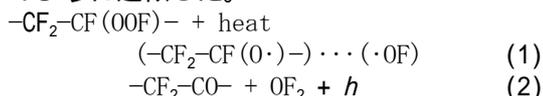


図7 提案した発光機構

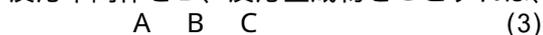
図7に示した発光機構に基づいて、図5の発光強度の時間変化を以下のように解釈した。加熱直後に発光強度が増加する現象は、加熱によって過酸化フッ素の O-O 結合が切断され、反応中間体である $(-CF_2-CF(O\cdot)-)\cdots(\cdot OF)$ が増えるからである。また、加熱してから数 10 秒後に発光強度が減少し始める現象は、 $(-CF_2-CF(O\cdot)-)\cdots(\cdot OF)$ から OF_2 が脱離することによって励起カルボニル基が生成し、 $(-CF_2-CF(O\cdot)-)\cdots(\cdot OF)$ が消費されてその量が減少するからである。過酸化フッ素の総量はガンマ線を照射したときにすでに決定されていて、加熱によって増えることはないので、消費されるにつれて、発光強度

は次第に減少して、最後には消えた。

図5の発光強度の時間変化に対して、動力学的な解析を行った。その際に、励起カルボニル基の寿命は短い(1秒以下)ので、励起カルボニル基は過渡種であると仮定して反応式の中から省略し、図7の反応機構を次のように近似した。



このような反応は、よく知られている典型的な連続一次反応である。反応物を A、そして、反応中間体を B、反応生成物を C とすれば、



と書くことができる。(1)式および(2)式のそれぞれの反応速度定数を k_1 および k_2 とし、反応中間体 B ($(-CF_2-CF(O\cdot)-)\cdots(\cdot OF)$) を発光種として、その量の時間変化を調べて反応速度定数を求めた。得られた k_1 と k_2 を表1に示す。反応速度定数 k_1 は温度に強く依存し、反応の活性化エネルギーがある程度高いことがわかった。一方、反応速度定数 k_2 は温度に依存せず、活性化エネルギーをほとんど必要としないことがわかった。

表1 各温度での反応速度定数

温度/	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}
200	0.1215 ± 0.0053	0.109 ± 0.005
190	0.0617 ± 0.0020	0.110 ± 0.004
180	0.0296 ± 0.0008	0.117 ± 0.004
170	0.0188 ± 0.0005	0.129 ± 0.005
160	0.0122 ± 0.0004	0.117 ± 0.005
150	0.0060 ± 0.0005	0.146 ± 0.009

テトラフルオロエチレンが発光するためには、ガンマ線を照射した時に生成する過酸化フッ素の O-O 結合が切れる必要がある。そのためには活性化エネルギーが必要である。一般に、反応速度定数は活性化エネルギー E_a との間にアレニウスの関係式がある。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

ここで、 T は温度、 R は気体定数、 A は前指数因子 (pre-exponential factor) である。(4) 式の両辺の対数をとると、

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT \quad (5)$$

となる。つまり、反応速度定数の対数は温度の逆数に比例する。実際に、表1のそれぞれの温度で求めた反応速度定数 k_1 の値をプロットすると、図8に示すように直線で近似することができた。この直線の傾きを最小二乗法によって求めると、 -11621 K となった。(5) 式からわかるように、この値は $-E_a/R$ に等しく、気体定数 R の値を使って活性化エネルギー E_a を求めることができ、 97 kJ mol^{-1} となった。この値は過酸化フッ素の O-O 結合を解離するためのエネルギーに等しいと考えられる。

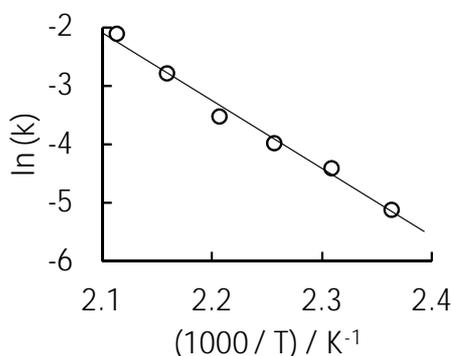


図8 アレニウスプロット

アレニウスプロットを利用して実験的に求めた過酸化フッ素の 0-0 結合の解離エネルギーの値が妥当であるかどうかを評価するために、最近よく利用される量子化学計算（密度汎関数法）を使って解離エネルギーを計算した。高分子のような大きな分子をともに量子化学計算することはできないので、小さな過酸化フッ素をモデル分子として考え、そのエネルギーと、解離してできるアルコキシラジカルと・OF ラジカルのエネルギーの和を求め、その差を 0-0 結合の解離エネルギーとして見積もった。計算結果を表 2 に示す。

表 2 量子化学計算による解離エネルギー

反応物	解離エネルギー / kJ mol ⁻¹
CF ₃ CF ₂ OOF	138
CF ₃ CF(OOF)CF ₃	115
CF ₃ CF ₂ CF(OOF)CF ₂ CF ₃	109

計算結果から、モデル分子の 0-0 結合解離エネルギーはおおよそ 100~140 kJ mol⁻¹ であることがわかった。また、分子の炭素数が大きくなるにつれて、結合解離エネルギーが次第に小さくなった。おそらく、ポリテトラフルオロエチレンの過酸化フッ素では 90~100 kJ mol⁻¹ ぐらいではないかと予想される。この結果は発光強度の時間変化から求めた反応速度定数の温度依存性を利用して、アレニウスプロットによって求めた値 (97 kJ mol⁻¹) とよく一致した。このことは、図 7 で提案した発光機構の妥当性を示していると考えられる。

今回、マルチチャンネルフーリエ変換型発光分光分析装置を用いて、高分子を加熱したときに放射される微弱な発光をスペクトルとして測定できることを示し、それを解析する新しいルミネッセンス分光法を構築した。そして、このルミネッセンス分光法が、複雑な高分子のガンマ線照射による劣化あるいは熱酸化による劣化の機構を分子レベルで解明できる有力な手段であると結論した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

佐藤 親弘、石井 浩、蓮見 正武、山田 恵美、K. R. Millington、中田 宗隆、Chemiluminescence spectral analysis of styrene-butadiene and acrylonitrile-butadiene rubbers using a multichannel Fourier-transform chemiluminescence spectrometer、Polym. Test.、査読有、vol. 43、No. 1、2015、pp. 44-48、<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.02.009>

中田 宗隆、マルチチャンネルフーリエ変換型発光分光分析装置を用いたポリマーの化学発光機構の分子レベルでの解明、分光研究、査読有、vol. 64、No. 1、2015、pp. 270-279、http://www.bunkou.or.jp/prints/print_s_1.html

山田 恵美、野口 剛、赤井 伸行、石井 浩、佐藤 親弘、廣庭 隆行、K. R. Millington、中田 宗隆、Thermal chemiluminescence from γ -irradiated polytetrafluoroethylene and its emission mechanism: Kinetic analysis and bond dissociation energy of fluoroperoxide group、Chem. Phys. Lett.、査読有、vol. 616/617、No. 1、2014、pp. 104-108、<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2014.10.026>

野口 剛、山田 恵美、赤井 伸行、石井 浩、佐藤 親弘、廣庭 隆行、K. R. Millington、中田 宗隆、Thermal chemiluminescence from γ -irradiated polytetrafluoroethylene and its emission mechanism: Investigation by multichannel Fourier-transform luminescence spectroscopy、Chem. Phys. Lett.、査読有、vol. 614、No. 1、2014、pp. 181-185、<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2014.09.031>

中田 宗隆、高分子の立体配座と連鎖反応、現代化学、査読有、vol. 516、No. 3、2014、pp. 56-58、<http://www.tkd-pbl.com/news/nc243.html>

矢野 綾子、石井 浩、佐藤 親弘、赤井 伸行、K. R. Millington、中田 宗隆、The effect of γ -ray irradiation on thermal oxidation of additive-free polypropylene pellets investigated by multichannel Fourier-transform chemiluminescence spectroscopy、Chem. Phys. Lett.、査読有、vol. 591、No. 1、2014、pp. 259-264、<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.11.053>

矢野 綾子、赤井 伸行、石井 浩、佐藤 親弘、廣庭 隆行、K. R. Millington、中田 宗隆、Thermal oxidative degradation

of additive-free polypropylene pellets investigated by multichannel Fourier-transform chemiluminescence spectroscopy, Polym. Degrad. Stab., 査読有, vol. 98, 2013, pp. 2679-2685, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polydeg.2013.09.031>

秋田 冴香、矢野 綾子、石井 浩、佐藤 親弘、赤井 伸行、中田 宗隆、Delayed fluorescence spectra of intact leaves photoexcited by sunlight measured with a multichannel Fourier-transform chemiluminescence spectrometer, Chem. Phys. Lett., 査読有, vol. 574, 2013, pp. 120-123, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.04.062>

廣庭 隆行、石井 浩、佐藤 親弘、中田 宗隆、マルチチャンネルフーリエ変換型微弱発光分光法による放射線照射食品包装材料の検知法の開発、RADIOISOTOPES, 査読有, vol. 62, No. 8, 2013, pp. 525-531, http://www.jstage.jst.go.jp/article/radioisotopes/62/8/62_525/_article/-char/ja/

中田 宗隆、熱ルミネッセンス分光法とは - アミノ酸が赤く光る、現代化学, 査読有, vol. 496, No. 7, 2012, pp. 24-29, <http://www.tkd-pbl.com/news/nc243.html>

[学会発表](計8件)

山田 恵美、野口 剛、赤井 伸行、石井 浩、佐藤 親弘、廣庭 隆行、中田 宗隆、ガンマ線照射したポリテトラフルオロエチレンの熱化学発光機構の解明(2)速度論的解析と過酸化フッ素の結合解離エネルギー、日本化学会春季年会、2015年3月26-29日、千葉県船橋市、日大船橋キャンパス

山田 恵美、野口 剛、赤井 伸行、石井 浩、佐藤 親弘、廣庭 隆行、中田 宗隆、ガンマ線照射したポリテトラフルオロエチレンの熱化学発光機構の解明(1)マルチチャンネルフーリエ変換型微弱発光分光分析装置による研究、日本化学会春季年会、2015年3月26-29日、千葉県船橋市、日大船橋キャンパス

中田 宗隆、Degradation of Polymers Investigated by Multichannel Fourier-Transform Luminescence Spectroscopy, 2014 Korean-Japan Bilateral Symposium on Frontier Photoscience (2014KJFP), 2014年、6月21-23日、Seoul, Korea, Eha University

矢野 綾子、石井 浩、佐藤 親弘、赤井 伸行、廣庭 隆行、中田 宗隆、ポリプロピレンの熱発光スペクトル変化の温度依存性およびガンマ線照射依存性、日本化学会春季年会、2014年、3月27-30日、愛

知県名古屋市、名古屋大学
秋田 冴香、矢野 綾子、石井 浩、佐藤 親弘、赤井 伸行、中田 宗隆、Delayed Fluorescence Spectra of Intact Leaves Photoexcited by Sunlight Measured with a Multichannel Fourier-transform Chemiluminescence Spectrometer, Symposium on photochemistry, 2013年、9月11-13日、愛媛県松山市、愛媛大学
矢野 綾子、石井 浩、佐藤 親弘、赤井 伸行、中田 宗隆、マルチチャンネルフーリエ変換型微弱発光分光分析装置を用いたアスパラゲームの熱化学発光機構、日本化学会春季年会、2013年3月22-25日、滋賀県草津市、立命館大学草津キャンパス

矢野 綾子、廣庭 隆行、石井 浩、佐藤 親弘、赤井 伸行、中田 宗隆、マルチチャンネルフーリエ変換型微弱化学発光分光分析装置を用いたポリプロピレンの酸化劣化の反応機構の解明、日本化学会春季年会、2013年3月22-25日、滋賀県草津市、立命館大学草津キャンパス

秋田 冴香、矢野 綾子、赤井 伸行、石井 浩、佐藤 親弘、中田 宗隆、マルチチャンネルフーリエ変換型微弱発光分光装置による植物の葉の遅延蛍光スペクトルの測定、光化学討論会、2012年9月12-14日、東京都目黒区、東京工業大学

[図書](計1件)

中田 宗隆、技術情報協会、高分子における劣化・破壊現象の写真・データ事例集、第7章、第3節、2014年2月、729 (pp. 174-181)

[その他]

ホームページ等

http://www.tuat.ac.jp/~nakata/index_js.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中田 宗隆 (NAKATA, Nunetaka)

東京農工大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号：40143367