資 料

色材, 73 [12], 607-614 (2000)

化学発光と高分子の劣化

多留 康矩*

1. はじめに

夏, 夜空に乱舞するホタル, 夏祭に露店で手に入れた発光玩具は神秘的で, 子供心に夢を与えてくれた。

近年, 高感度の光電子管の開発により, 微弱発光 ($10^{-13} \sim 10^{-15}$ W/cm²) の測定が可能となり, 化学発光分析による高分子の劣化機構の研究が活発に行われている。そこで, はじめに化学発光現象について簡単に解説し, つぎに, 高分子の劣化機構と化学発光との関連性を紹介し, 色材関係に関する化学発光分析の可能性を考える。

2. ルミネセンス (Luminescence)¹⁾

ルミネセンスとは, 物質がエネルギーを吸収して光を発する現象“発光”を総称している。

2.1 分子軌道エネルギーと光ルミネセンス¹⁾

物質がエネルギー (光, X 線, 熱, 音, 応力, 電気, 化学等) を吸収すると, 分子軌道の電子はエネルギーの低い基底状態からエネルギーの高い励起状態になる。この分子や電子の励起状態はつぎの 2 つの経路をたどって基底状態にもどる。

- ① 吸収した过剩エネルギーと等しいエネルギーを光と熱として放出して基底状態 S_0 にもどる (失活過程)。
- ② 吸収した过剩エネルギーの一部を他の基底状態の分子 (電子) に移行し, 残りのエネルギーを光と熱として放出して基底状態 S_0 にもどる (エネルギー移動過程)。

光ルミネセンスの発光機構を Jablonski の (図-1) にもとづいて説明する。分子の基底状態の軌道電子 (S_0) はエネルギーを吸収し, 幾つかの励起一重項状態でエネルギー準位の $S_1, S_2, \dots$ 状態を生ずる。この励起状態の分子は周りの分子と衝突し, エネルギーの一部を他の分子に移行しながら最低励起一重項状態 (S_1) になる (内部変換)。この S_1 状態の分子は光を放出するか (失活過程), エネルギーを他の分子に移行して (エネルギー移動過程) 基底状態にもどる ($S_1 \rightarrow S_0$)。この際の発光をけい光とよび, 遷移時間は $10^{-5} \sim 10^{-9}$ 秒と速い。ま

図-1 発光の概念図¹⁾

た, S_1 状態分子の電子の一部はスピンを逆転させ, 最低励起三重項状態 (T_1) に変化 ($S_1 \rightarrow T_1$) した後, 基底状態 S_0 に遷移する際に放出される光をリン光と称する。

2.2. 化学発光 (Chemiluminescence : CL)

化学発光とは, 『化学反応によりエネルギー的に励起された分子が基底状態にもどる際に光を放つ現象』である。つまり図-2 に示すように, 反応系 $A+B$ がエネルギーの吸収 (活性化エネルギー ΔE_a) により遷移状態 $(A+B)^*$ を経て準安定なエネルギー状態の分子 C^*+D となり, これが安定な生成物 $C+D$ になるときに, 余分なエネルギー ΔE_c を光として放出する (化学発光)。この ΔE_c は ΔE_a とエンタルピー ΔH とに

$$\Delta E_c < \Delta E_a + \Delta H \quad (1)$$

2.2.1. 化学発光種

大気中で化学発光をとまなう化学反応はほとんどの場合が酸化反応である。すなわち, 分子 $A+B$ は酸化されて生成物の準安定状態 C^*+D となり, 光を放出して基底状態になるが, その際, 光の放出にはつぎの 2 通りの機構がある。

- ① 準安定状態 C^*+D からの励起エネルギー E_c を光として

平成 12.8.9 受理

Chemiluminescence and Polymer Degradation

Yasunori TARU

* 武蔵工業大学工学部化学教室

東京都世田谷区玉堤 1-28-1 (〒158-8557)

[氏名] たる やすのり

[現職] 武蔵工業大学教育研究センター 教授

[専門] 高分子物性・分析

[経歴] 日本大学理工学部博士課程卒業

図-2 A + B → C* + D → C + D 反応における化学発光の仕組み

直接放出する。

- ② 励起エネルギーを共存している蛍光物質に移行し、蛍光物質が光を放出する。

炭化水素系のおもな発光種は励起カルボニル $\text{C}=\text{O}^*$ であるが、励起一重項酸素 $^1\text{O}_2^*$ から発光する。 $^1\text{O}_2^*$ からの強いスペクトル波長は 634 と 703 nm である。

2.2.2. 化学発光の量子収率

化学発光のスペクトル強度を示す量子収率 Φ_{CL} は次式により示される。

$$\Phi_{\text{CL}} = \Phi_{\text{C}} + \Phi_{\text{E}} + \Phi_{\text{F}} \quad (2)$$

ここで、 Φ_{C} は生成物の化学反応収率、

Φ_{E} は励起状態分子の生成収率、

Φ_{F} は化学反応により生じた励起分子の蛍光量子収率である。

量子収率 Φ_{CL} は温度、溶媒、PH、触媒等の反応条件の影響を受ける。代表的な化学発光の Φ_{CL} は、ルミノールで 0.036 で、ホタルでは 0.88 である。

3. 微弱化学発光測定装置の概要

微弱光 (10^{-13} W/cm^2 以下) を検出するには、高感度の光電子増倍管を用い、可視光 (300~650 nm) を光子 (光子) で計数する方法が用いられている。図-3 はケミルミネセンスアナライザーの構成図で、この装置の試料室の温度は 200°C まで可変でき、セル内の気体も置換できる。試料用セルはステンレス製でその大きさは 50×50 mm で、試料は液体でも固体でもよい。また、フィルターによりスペクトルの波長分析が可能である。測定する際には、照明光による迷光を除くために、赤色燈下で測定作業を進めることが必要である。

なお最近、可視光～近赤外領域 (300~1400 nm) の化学発光測定装置が開発され、近赤外スペクトルの波長分析により可視光からでは分析困難な劣化機構の研究が可能となった。

4. 高分子の劣化機構

図-4 は高分子の劣化時のおもな現象と分析法を模式的に示

図-3 ケミカルミネセンスアナライザ OX-7 (東北電子産業 KK で開発) のブロック図¹⁾

したものである。高分子鎖は、外部エネルギー (光、熱、応力) により大気中の物質 (O_2 , H_2O , SO_x 等) と反応し、劣化現象を引き起こす。劣化初期では、分子鎖の切断・酸化・架橋等の化学組成の変化 (ミクロな化学現象) が起きる。その高分子はさらに、熱膨張・収縮の繰り返しや風雨などの環境変化により表面に形状変化・ワレ発生等の外観の変化や膜の物性変化が進む (物理現象) ので、劣化初期の情報を得るにはマイクロ分析法が有効である。さらに、マイクロ分析法の一つである化学発光法は、ペルオキシラジカルやヒドロペルオキシドの反応に起因する情報を得るもので、赤外分析法や X 線光電子分析法より早期に劣化を知るが可能である。このことから、化学発光測定は高分子の劣化早期の組成変化を知るに有効であると考えられる。

つぎに、高分子の酸化劣化概要を述べる。高分子の酸化反応機構は不明瞭のことが多いが、ここでは、ペルオキシラジカル $\text{ROO}\cdot$ の 2 分子分解反応による化学発光種 $\text{C}=\text{O}^*$ の生成機構を述べる¹⁾。図-5 に酸化反応スキームを示すが、高分子鎖は外部からのエネルギーにより切断してアルキルラジカル $\text{R}\cdot$ を生じる ([1]式)。この $\text{R}\cdot$ が酸素と反応してペルオキシラジカル $\text{ROO}\cdot$ となる ([2]式)。この $\text{ROO}\cdot$ はエネルギー的に不安定のため、その一部は室温で短時間 (20~30 分) で励起カルボニル基 RCO^* を経て、安定な RCO となる ([3]式)。一方、一部の $\text{ROO}\cdot$ は $\text{R}'\text{H}$ と反応して、室温で安定なヒドロペルオキシ基 $\text{R}'\text{OOH}$ に変化する ([4]式)。つまり、酸化反応により生じた $\text{ROO}\cdot$ の一部は、短時間の 2 分子分解反応により、 RCO^* を生成し、化学発光し ([2]式)、一部は室温で比較的安定な $\text{R}'\text{OOH}$ となる ([4]式)。この $\text{R}'\text{OOH}$ は加熱により 2 分子分解を起こして $\text{ROO}\cdot$ を生成し ([5]式)、さらに RCO^* と

図-4 高分子の劣化現象と分析法

図-5 高分子の酸化劣化スキーム

なり（【3】式）化学発光する。したがって、高分子の酸化劣化の過程で、化学発光の起因となる官能基は $\text{ROO}\cdot$ か $\text{R}'\text{OOH}$ である。なお、【8】式は $\text{ROO}\cdot$ とラジカル補足剤AHとの酸化抑制反応である。

5. 化学発光から求まる高分子劣化の情報

図-6-A²⁾は、ポリプロピレン（PP）を空气中でUV照射した直後の発光強度 I_{CL} の経時変化で、発光の要因は $\text{ROO}\cdot$ の分解反応による（図-5-【3】式） RCO^* の生成によると考えられる。図-6-B³⁾のピーク1は、UV照射したPPを室温で空气中に1週間保存した後、 N_2 中で加熱したときの I_{CL} 強度で、発光の要因は $\text{R}'\text{OOH}$ の2分子分解反応（図-5-【5】式）を経たのち、【3】式の反応により発光する意味している。

図-7⁴⁾は、UV照射したアイソタクチックポリプロピレン（IPP）を N_2 中で昇温させたときの I_{CL} で、 α ピーク（65°C）は $\text{ROO}\cdot$ の分解反応による発光で（【3】式）、 β ピーク（165°C）は $\text{ROO}\cdot$ にくらべて安定な ROOH の高温分解反応

図-6 UV照射PPの化学発光
A: UV照射直後（室温）²⁾
B: N_2 中50~180°Cで測定³⁾
1: UV照射PPの一週間後
2: 試料1の加熱測定後の再加熱

（【5】式）による発光を意味している。

5.1 熱による高分子の酸化劣化とCL発光

図-8⁵⁾は、ポリエチレン（PE）を空气中-200°Cでそれぞれ

図-7 UV照射IPPのN₂中で加熱したI_{CL}強度⁴⁾

図-8 熱履歴の異なるPEのAr中90°C加熱のI_{CL}と加熱時間⁵⁾

図中の数字は空气中200°Cでの加熱時間(hr)を表す

1, 2, 3時間加熱した後、これをAr-90°Cでの加熱時間とI_{CL}との関係で、そのピーク面積ΣI_{CL}は、酸化により生成したROOHの量に比例し(図-5-【5】式に相当)、材料の酸化劣化の履歴を示唆している。

図-9⁶⁾は、ポリオレフィン系の4種類の高分子をO₂中で加熱し、それをN₂中で加熱した際のΣI_{CL}(ROOH量に比例)とFT-IR分析から算出したカルボニル基(>C=O)量との関係である。三級水素をもつIPP、ポリブテン(PB)、ポリ-4-メチルペンテン(P4MP)の生成>C=O量に対する化学発光量は高密度ポリエチレン(HDPE)にくらべて多い。このことは、ポリオレフィン系高分子の加熱酸化の活性点劣化は三級水素の結合炭素であることを意味している。たとえば、PPでは、β位炭素が酸化活性点となり、(3)~(4)式の反応が進み

(3)

図-9 空气中で加熱酸化のポリオレフィン系のΣI_{CL}と>C=O量の関係⁶⁾

ΣI_{CL}はN₂中で加熱測定した値

図-10 O₂中200°Cで加熱酸化したポリオレフィン系の加熱時間とI_{CL}の関係⁶⁾

さらに、ROOHの2分子分解反応によって>C=O*が生成する(5式)。その反応をつぎに示す。

図-10⁶⁾は、IPP、シンジオタクチックポリプロピレン(SPP)、HDPEをO₂-160°Cで加熱し、そのI_{CL}と加熱時間の関係で、-CH₃の結合立体配座が異なるIPPとSPPで耐候性が大きく違う。

図-11⁷⁾は、IPP、低密度ポリエチレン(LDPE)、HDPEおよび線状低密度ポリエチレン(LLPE)をO₂-170°Cで加熱し、そのI_{CL}と加熱時間の関係で、それぞれの化学発光は2段

図-11 O_2 中 $200^\circ C$ で加熱酸化したポリオレフィン系の加熱時間と I_{CL} との関係⁷⁾

階である。FT-IR 分析の結果から、第1ピークは高分子中の非晶相の酸化によるもので、第2ピークは加熱により溶解した結晶相の酸化によるものである。

図-12⁷⁾は、酸化防止剤を1%添加したLDPEと、それをヘキサン中で2~3回抽出し、それぞれを $O_2-180^\circ C$ で加熱したときの I_{CL} と加熱時間との関係で、酸化劣化に対する酸化防止剤（データ1）の効果があらわれている。

5.2 紫外線による高分子の酸化劣化とCL発光

高分子鎖の結合は紫外線UVにより切断し、図-5に示す反応が進行する。室温での紫外線照射直後では $ROO\cdot$ の2分子分解反応によるCL発光が、また、大気中でUV照射した高分子を不活性ガス中で加熱する際は $ROOH$ の2分子分解によるCL発光が認められる。

図-12 LDPEの化学発光と酸化防止剤の働き⁷⁾ (O_2 中 $180^\circ C$ で測定)

1: 酸化防止剤を添加したLDPE
2, 3: 試料1をヘキサンで抽出したLDPE

図-13 PPのUV照射時間 t_{UV} と ΣI_{CL} およびFR-ITから算出した $>C=O$ 量の関係⁹⁾
 ΣI_{CL} は N_2 中で $170^\circ C$ 加熱測定した値

図-13⁹⁾は、PPを大気中でUV照射したのち、 $N_2-170^\circ C$ で加熱した際の ΣI_{CL} と紫外線照射時間 t_{UV} の関係、およびFT-IR測定から求めた $>C=O$ 量 (1720 cm^{-1}) と t_{UV} の関係である。 ΣI_{CL} は3段階で変化 ($0\sim 2\text{ hrs}$, $2\sim 15\text{ hrs}$, $15\text{ hrs}\sim$) するのに対して、FT-IR測定 (1720 cm^{-1}) から求めた $>C=O$ 量の増加は $t_{UV}=20\text{ hrs}$ 以後である。この結果、化学発光による劣化の検出はIRより鋭敏であり、化学発光により酸化劣化を早期に検出できるものと考えられる。

図-14⁷⁾は、表-1に示した7種の酸化劣化防止剤をそれぞれ添加したPPをUV照射した後、これを $N_2-170^\circ C$ で加熱した際の ΣI_{CL} とUV照射時間 t_{UV} との関係で、Irgaflex添加の場合をのぞいて、光酸化劣化抑制の効果が認められる。

図-15⁹⁾は、UV照射したLDPEフィルムの N_2 -加熱の ΣI_{CL} と屋外展張寿命との関係で、フィルムの寿命は ΣI_{CL} に比例する。

図-14 UV 照射した酸化防止剤を添加した PP の UV 照射時間 t_{UV} と ΣI_{CL} の関係⁸⁾
CL は N_2 中で $170^\circ C$ 加熱測定した

表-1 酸化劣化防止剤

印	PP+添加剤	添加物の機能
■	イ 未添加	—
+	ロ Irgafos を 0.5 %	ROOH 分解
□	ハ Irganox 1010 を 0.5 %	ラジカル補足
×	ニ ロを 0.5 % に ハを 0.5 %	
◇	ホ Hostanox SE 2 を 0.5 %	ROOH 分解
△	ヘ Tinuvin 770 を 0.5 %	ラジカル捕捉
*	ト Cyasorb UV 531 を 0.5 %	UV 吸収

図-15 UV 照射した LDPE の屋外展張寿命時間 (day) と ΣI_{CL} の関係⁹⁾

図-16 PP の UV 照射時間 t_{UV} と ΣI_{CL} の関係³⁾
CL は N_2 中で $170^\circ C$ 加熱測定した

5.3 紫外線を短時間照射した PP の CL スペクトルに関する理論

色材関係において、開発した塗料の耐候性をしらべることが必要となるが、耐候性試験には長期間屋外暴露試験、およびキセノンウエザメーターや紫外線を用いた促進劣化試験が導入されているが、結果がまとまるまでに～1年を必要とし、耐候性試験の時間短縮が求められている。また、実際に塗布した塗装品を再塗装を行うことが必要となるが、その際、塗装品の表面劣化の進行程度と塗膜の保証残余期間を迅速に且つ正確に診断することも必要である。このため、塗膜劣化を科学的に早期予測する技術の開発が求められ、化学発光分析の導入の可能性が検討されている。

図-16 は PP フィルムの紫外線照射時間 t_{UV} との関係で、照射初期の $t_{UV}=15 \text{ min}$ に ΣI_{CL} のピークがあらわれる。そこで、この CL スペクトルの理論について紹介する³⁾。

反応速度論では、高分子の励起カルボニル RO^* の量は ROOH 基に依存する。

PP 中の ROOH 基の濃度 $[ROOH]$ と UV 照射時間 t_{UV} との関係は、(8)式である。

$$[ROOH] = \frac{k_f}{k_f - k_d} \cdot C_0 [\exp(-k_f t) - \exp(-k_d t)] \quad (8)$$

ここで、 C_0 は PP の β 位炭素の濃度で、 k_f は ROOH 基の生成速度定数で、 k_d は ROOH の分解速度定数である。高分子と UV 照射条件が定まれば、 k_f と k_d は定数となる。(8)式より、光酸化初期における ΣI_{CL} 、およびこのピークに相当する UV 照射時間 t_{max} は(9)式および(10)式となる。

$$\Sigma I_{max} = \frac{k_f}{k_d} \cdot C_0 \cdot \exp(-k_f t_{max}) \quad (9)$$

$$t_{max} = \frac{1}{(k_f - k_d)} \cdot \ln(k_f/k_d) \quad (10)$$

(9)式および(10)式から、CL の全発光強度のピーク ΣI_{CL} が生じる可能性があり、 $2 < k_f/k_d > 5$ で、 $10 < t_{max} < 20 \text{ min}$ となる。

図-17 γ 線照射したPEの加熱温度と I_{CL} の関係¹⁰⁾
CLは N_2 中で加熱測定した
熱処理は N_2 中150°C・1時間加熱した

図-18 γ 線照射したLDPE前後の加熱温度と I_{CL} の関係¹⁰⁾
CLは N_2 中で加熱測定した。○：未照射，●：240 KGy照射

一方、実測値は $t_{max} \approx 15$ minである。この分子構造的な理由は、モノマーから高分子を重合する際に添加したラジカル開始触媒が球晶と無定型との境界領域に残っており、UV照射初期にラジカルの生成を促進すると考えられている。

5.4 γ 線による高分子の劣化とCL発光

高分子材料の放射線劣化の研究に対しても化学発光法が応用されている。図-17⁹⁾は酸素下で ^{60}Co - γ 線を照射したPEフィルムの化学発光を N_2 雰囲気下で測定した結果で、低線量照射(2 Mrad)でも強い発光が認められる。また、これを N_2 中-150°Cで1時間熱処理すると、発光源($>C=O^*$)や前駆体($ROO\cdot$, $ROOH$ 等)は完全に消失する。

図-18¹⁰⁾の●印は、結晶化度が40%のLDPEを O_2 中で ^{60}Co - γ 線を240 KGy照射し、これを N_2 中-10°C/minで加熱した際の I_{CL} と加熱時間との関係で、 $t_1=10$ min (温度は113~137°C)と $t_2=17$ min (温度は163~171°C)に2つのピ

図-19 延伸ナイロン6の延伸応力と I_{CL} ¹¹⁾
(室温, 延伸速度=2.5 mm/min)

ークが認められる。FT-IR測定等から、第1ピークは結晶中にトラップされているラジカル $ROO\cdot$ が結晶の融解により分解するためである(図5の【3】式)。また、第2ピークは、非晶相中の $ROOH$ が分解する(図5の【5】式)。

5.5 機械的応力による高分子のCL発光

高分子鎖に応力を加えると、分子鎖間の摩擦、分子鎖の配向や切断などにより化学発光を生じる。このため、化学発光は応力負荷下での高分子材料の劣化機構や耐久性評価についての情報を与えてくれる。応力による発光の要因は下記(イ)、(ロ)、(ハ)の何れかである。

- (イ) 分子鎖の切断によるラジカルの生成と酸化成長反応により発光する。
- (ロ) 分子鎖の切断により生じた結合電荷が再結合したときに余剰エネルギーにより発光する。
- (ハ) 材料破壊によって生じた新しい表面が形成され、その際の余剰エネルギーにより発光する。

図-19¹¹⁾はナイロン6フィルムを室温で延伸したときの応力と発光強度の時間変化である。フィルムを延伸すると降伏応力の50~60%に達した付近から発光が生じ、発光強度は応力の増大とともにさらに増加する。また、延伸を停止させ、応力を緩和すると、これに対応して発光が低下し、さらに再度の延伸により再び発光が増す。この要因は上記の(イ)で、分子鎖が応力により切断し、アルキルラジカル $R\cdot$ が生成し(ESRから確認)、ラジカル $R\cdot$ の酸化が進む(図-5-【2】式、-【3】式)。

6. 結 語

あらゆる物質の変化には化学発光がともない、化学発光の研究は多い。しかし、高分子の劣化機構は複雑で、劣化機構と化学発光の理論的な理由付けも少ない。このため、本論では、高分子の劣化と化学発光との現象論を中心に紹介した。また、化学発光法による塗膜の劣化の研究も始まったばかりで、研究課題が山積されている。化学発光と塗膜の劣化機構との関係を解明するには、塗料の組成を出来るだけ単純な組み合わせにし、基礎的な研究を積み上げていくことが必要である。化学発光法は非常に魅力有る分析手法であり、今後に期待する。

文 献

- 1) Zlatkevich : "Luminescence Techniques in Solid State Polymer Research", Marcel Dekker, INC.
今井 一洋編集 : "生物発光と化学発光", 広川書店.
- 2) 多留 康矩 : 未発表
- 3) G. A. Geroge and M. Ghaemy : *Polymer Degradation and Stability*, **33**, 411 (1991).
- 4) Z. Osawa, M. Someya, Y. Shong, F. Konoma : *Polymer Degradation and Stability*, **43**, 461 (1994).
- 5) H. Kihara, S. Hosoda : *Polymer J.*, **22**, 763 (1990).
- 6) Z. Osawa, K. Tsurumi, F. Konoma : *Materials Life*, **2**, No. 3, 162 (1990).
- 7) R. Setnescu, S. Jipa, Z. Osawa : *Polymer Degradation and Stability*, **60**, 377 (1998).
- 8) G. A. Geroge and M. Ghaemy : *Polymer Degradation and Stability*, **34**, 37 (1991).
- 9) 小室 英信 : 東北電子産業レポート, (10), 6 (1992).
- 10) R. Setnescu, S. Jipa, Z. Osawa : *Polymer Degradation and Stability*, **61**, 109 (1998).
- 11) S. Hosoda, Y. Seki. H. Kihara : *Polymer*, **34**, 4602 (1993).