

化学材料の劣化評価を目指した 化学発光スペクトルの解析

SATテクノロジー・ショーケース2014

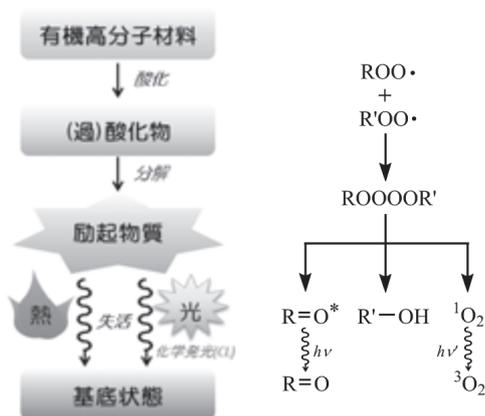
■ はじめに

有機材料の酸化劣化において、主に過酸化物が分解されたときに化学発光(ケミルミネッセンス, CL)が観測される。このCLは極めて微弱であり、これまでスペクトル測定が難しかったが、近年、この微弱光をスペクトル測定する手法が開発された。CLスペクトルは発光種の化学構造の情報や、分子内における電子共鳴および分子間相互作用の影響などを反映している可能性が考えられるため、有機材料の劣化状態を評価する手法としての活用が望まれている。

しかし現在のところ、CLスペクトルの解析から反応過程や発光種の考察をするには至っていない。これは、CL発光種と発光波長の関連付けなど、CLスペクトルの基礎的な理解が不十分だからである。これらを明らかにし、CLスペクトルの詳細な解釈ができれば、劣化評価手法として有用なツールとなることが期待される。

■ 活動内容 [1]

CLスペクトルを用いた化学材料の新たな劣化評価手法の開発を目指し、酸化反応におけるCLスペクトルと発光種の間関係を明らかにすることを試みた。



CLの原理(左)と、過酸化物分解反応の例(ラッセル機構[2], 右)

モデル化合物として、一価の不飽和脂肪酸であるオレイン酸を用いて、加熱による酸化反応(熱酸化)に伴うCLスペクトルを測定し、赤外線吸収(IR)測定および核磁気共鳴(NMR)測定によって酸化構造の同定をすることで、CLスペクトルと発光種の関連づけを検討した。

オレイン酸の熱酸化過程において、CLスペクトルは、およそ400~850 nmの範囲で幅広く観測された。また、予備的な熱酸化処理を行うと、処理時間の増加につれて、発光強度が増加したが、スペクトルの形状にはほとんど変化がなかった。

オレイン酸の酸化で考えられる発光種は、ラッセル機構で示される励起カルボニルと一重項酸素である。このうち、一重項酸素については分子の励起エネルギー準位による考察から発光波長が既に解明されているが[3]、励起カルボニルについてはその周辺の化学構造によって発光波長が変化することが考えられる。実際に得られたスペクトルをピーク分離したところ、一重項酸素の発光成分に加えて、複数の励起カルボニル発光種が存在することが示唆された。IR・NMRから劣化物のカルボニル化合物の構造の同定を行うことで、励起カルボニルと発光ピークの関連付けに成功するとともに、カルボニル周辺の分子構造の違いが発光波長に影響を与えることを明らかにした。

このようなピーク分離による発光種の帰属は、CLスペクトルによる劣化構造の議論への第一歩であり、今後高分子材料の劣化評価への展開などが期待される。

■ 関連情報等 (特許関係、施設)

- [1] T. Sago, H. Ishii, H. Hagihara, N. Takada, H. Suda, *Chem. Phys. Lett.* 565 (2013) 138.
 [2] G.A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 3871.
 [3] A.U. Khan, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 2105.

代表発表者 佐合 智弘(さごう ともひろ)

所属 (独)産業技術総合研究所
環境化学技術研究部門

問合せ先 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第五
TEL:029-861-2749 FAX:029-861-4457
t.sagou@aist.go.jp

■キーワード: (1)化学発光スペクトル
(2)酸化反応
(3)劣化評価