

論文

高分子酸化劣化初期過程のオキシルミネセンス法による解析

孫 玲, 近藤弓紀子, 桐澤宏治, 森川淳子, 橋本寿正

(受取日: 2003年7月14日, 受理日: 2003年8月7日)

Analysis of Oxidation and Degradation of Polymers in Early Stage by Oxyluminescence Method

Ling Sun, Yukiko Kondo, Koji Kirisawa, Junko Morikawa, and Toshimasa Hashimoto

(Received July 14 2003; Accepted August 7, 2003)

The oxyluminescence method was applied to fabric and subjected to a constant heating rate in air. Compared with conventional thermogravimetry, the luminescence was observed in a temperature region that is about 150 °C lower than conventional standards. This temperature region corresponds to the early stage of oxidation and degradation of the selected materials. This method was used on each silk sample according to the apparent activated energy distribution, spectrum of luminescence and contrast with IR absorption spectrum. After thorough analysis, it was determined that the oxyluminescence is particularly useful in investigating the oxidation and degradation processes of polymeric materials, especially when compared with conventional method such as TGA and FT-IR.

1. 緒 論

高分子材料の酸化または劣化特性は、材料の設計上重要で、熱分析の大きなテーマとして研究されてきた。一般に高分子の耐熱性を議論するときは、熱天秤測定を中心とした熱分析が行われるが、酸化初期の反応をとらえるというより、主鎖切断によるガス化を含む大規模な反応温度域での測定結果で評価することになる。これに対し、長期保存で徐々に蓄積されたダメージの程度を推定する方法は少なく、たとえば文化財である貴重な資料の保存という観点からも酸化劣化初期過程の方法論の確立は重要である。

オキシルミネセンス法(OL)または熱ルミネセンス法(TL)は、試料中のトラップ電子などのイオン再結合や酸化による発光量を一定昇温速度での温度の関数として測定する熱分析法の一種である。^{1,2)} これらの方法は破壊試験に属するが、試料形状を問わない事と測定試料が数ミリグラム

以下と少量ですむという高感性に特徴がある。^{3,4)} 例えば酸素存在下で高分子などの有機物を昇温すると、ほとんどの物質で酸化して発光する。高分子の酸化発光機構は、種々の提案がなされているが、カルボニル基の生成との関連性、過酸化ラジカルの生成など原因とする説が有力である。^{5,6)} 基本的にOL法は現象論的な方法で、発光機構の考察とは無関係に解析され、発光総量からは反応サイトの数、曲線の形からは反応次数または見かけの活性化エネルギーが求められる。^{7,8)}

本研究では、いくつかの繊維状高分子材料を試料とし、室温から300 °Cまで空気中で昇温したときの発光を温度の関数として観測し、TGA, FT-IRの結果と合わせて酸化劣化性の評価法としての可能性を検討した。特に、熱分解が、はっきり重量減少として観測される温度より低温で、酸化初期過程を中心に熱分析法としての可能性を探った。同時に、光測定であることの利点の一つである分光法の適用も試みた。

2. 実験

2.1 試料調製

用いた試料は、市販の織物状高分子材料、絹、羊毛、レーヨン、ビニロン、ポリノジック、アセテート、ポリ塩化ビニル（関西衣生活研究会）である。すべて平織物状にした繊維で表面積を多くし、測定中の空気との接触をしやすいとしている。オキシルミネセンス測定用標準試料として、約1 cm²程度に切りだした物を用いたが、重量は試料によって6～12 mgであった。発光量は、基本的には試料初期重量で規格化して比較した。

絹については、紫外線光照射実験を以下の条件で行った。光源にはキセノンランプを用い、波長範囲300～800 nm、放射照度約650 W m⁻²の条件下、室温空气中で240時間まで、照射時間を変えて行った。

2.2 測定装置

発光曲線は、当研究室で組み立てた装置を用いて観測した。⁹⁾ 試料は、空气中、不活性ガス中、減圧下といった雰囲気を変えられるクライオスタット中の銅製試料台に密着させ、毎分5 K min⁻¹で定速昇温した。特に空气中での測定をオキシルミネセンス(OL)、得られた結果をグロー曲線と呼ぶ。¹⁰⁾

また、見かけの活性化エネルギー分布を詳細に求めるため、昇温降温を繰り返す部分昇温法と呼ばれる方法を採用した。すなわち一定温度 T_s まで空气中で昇温して測定後急冷し、ついで $T_s + 10$ まで昇温して測定する操作を繰り返した。常に新しい立ち上がりを観測する方法は、発光を与える酸化反応の見かけの活性化エネルギー分布を反応の各段階で求める方法である。^{11,12)}

発光観測は、石英窓を通じて接続された光電子増倍管（浜松ホトニクスR292）を用い、作動電圧・1000 V、ダークカレント0.2 nA程度で使用した。出力電流は、微小電流計で増幅の後、温度の関数として記録された。発光のスペクトルを得るために、試料とセンサーの間にニコンG250モノクロメーターを設置し、昇温測定中に約300～800 nm範囲を1スキャン約1分程度で往復させ平均してその温度範囲（約10）のスペクトルとした。

2.3 比較測定

TGAはパーキンエルマー社TG7装置を用い、約20 mgの試料について、窒素気流中昇温速度5 K min⁻¹で重量減少測定を行った。

FT-IRは、パーキンエルマー社製Spectrum One型装置を用い、ダイヤモンド表面2回反射法で、熱処理試料そのままの形状でATR測定した。測定面は約1 mm × 1 mmである。凹凸のある試料なので、スペクトルの平均化を測るため、同一形状の9カ所を測定し、再現性を確認した。

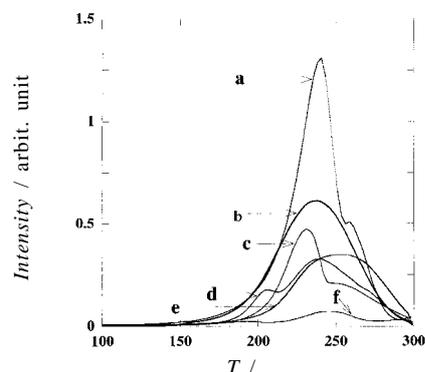


Fig.1 OL glow curves of various polymeric fabrics: a) Wool, b) Rayon, c) Vinylon, d) Polynosic, e) Acetate, f) Poly vinyl chlorid.

3. 結果と考察

3.1 OL曲線とTG曲線

Fig.1はいろいろな織物状高分子材料のOLグロー曲線である。いずれも150前後から発光が観測されはじめ、200～250でピークをもっている。原料樹脂の種類によって、これらの曲線の形状、ピークの数、発光総量は異なる。一般的な傾向として、融解またはガラス転移温度以上で発光が観測されはじめ、温度と共に急増し、試料が解重合するか、または酸化サイトが完全に酸化するまで起こる。^{13,14)} 同一の試料について熱天秤測定を行ったが、OLが観測される温度域では重量減少が起こらず、すべての試料で重量減少がもっとも盛んになるのは300以上で、ピークは350当たりであった。従って、TGAと比べOLは酸化分解のかなり初期過程を観測していることになる。

Fig.2(a)はキセノンランプ光を照射した絹のグロー曲線である。絹は表面積が大きく、本研究で採用した試料の中では、1桁前後大きな一つの発光ピークを示している。発光は150当たりから立ち上がり230でピークを持っている。重さを変えた絹織物試料を空气中で昇温したときの発光は、いずれも同じ温度でピークをもち、発光量は試料量にほぼ比例した。紫外線照射による効果は、図で明らかのように、ピーク面積を減らしながら、低温側へシフトしている。

熱分解挙動を調べる方法として、従来から熱天秤法が有力な方法とされてきた。Fig.2(b)は、光照射させた絹のTG曲線である。重量減少は200から300にかけて起こるが、この温度範囲では照射を受けたものが減少しやすい傾向にある。一方400近傍以上では照射を受けた方が残存率が高く炭化しやすいことを示す。ただし、本実験装置では、300以上のOL測定はできず、高温での直接の相関は不明であった。

両方の測定結果の比較で明らかのように、OLとTG曲線

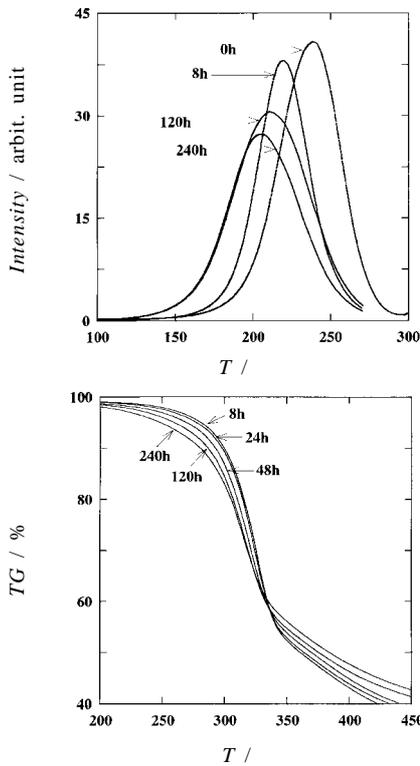


Fig.2 (a) OL glow curves of untreated silk and treated silk irradiated by xenon lamp in different times: 8 h, 120 h, and 240 h. (b) TGA curves of silk treated by xenon lamp in different times: 8 h, 24 h, 48 h, 120 h, 240 h.

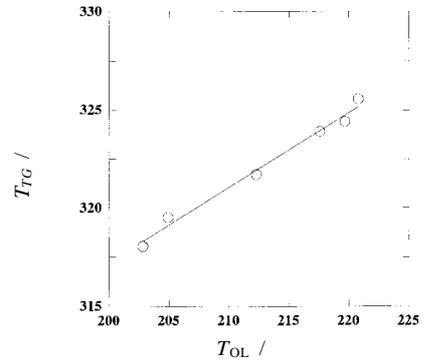


Fig.3 Relation between OL peaks and derivative TG peaks of UV treated silk with various irradiated times.

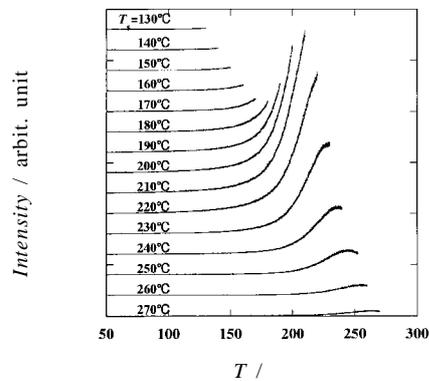


Fig.4 OL glow of untreated silk obtained by repeating partial heating and cooling.

が変化する温度域は違う。これは主鎖への酸素の導入に伴う双極子の発現段階 (OL) と主鎖切断によるガス化 (TG) の違いに基づくものと推定される。Fig.3はOLピーク温度とTG微分曲線のピーク温度の関係を示す。両者は、照射時間とともにピーク温度が低下しており、直線的な関係がある。これは、反応初期で生じた構造変化が、後段の熱分解と無関係ではないことを示している。

3.2 活性化エネルギー分布

オキシルミネセンス法は、温度の関数として観測する熱分析の一種であり、高分子試料を減圧下あるいは窒素雰囲気昇温しても、発光はほとんど観測されなかった。したがって、酸素と高分子の化学反応であることは明らかであるが、本測定系では試料を酸化させるのに十分な酸素が存在する条件なので、発光強度はその原因となるサイト数 n_0 (例えば酸化されやすい結合など)の残りに比例する一次反応と仮定することができる。この反応形式をアレニウス型とすると、発光の温度依存性は次式で与えられる。^{15,16)}

$$I(T) = n_0 S \exp \left[-E/kT - S/\beta \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT \right] \quad (1)$$

この式で、 E は活性化エネルギー、 S は頻度因子、 β は昇温速度である。グロー曲線の初期段階部分は、第二項を無視してアレニウス型で近似して以下のように書き換えることができる。^{17,18)}

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

そこで、昇降温を繰り返す部分昇温法を適用して、反応各段階でのグロー曲線を得た。未処理絹についての結果をFig.4に示す。図中に示した温度 (T_s) は昇温を停止した温度であり、130 から 10 間隔で 270 まで昇降温を繰り返した。 T_s 付近での反応による発光が観測される。Fig.3の変化をアレニウスプロットし、式(2)に当てはめると、温度の逆数と発光強度の対数は、ほぼ直線関係となった。したがって勾配から見かけの活性化エネルギーが求められる。

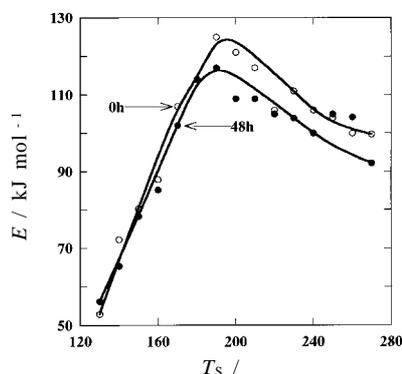


Fig.5 Plots of apparent activation energies against T_s , calculated from partially heated OL glow curves of untreated silk and treated silk by xenon lamp for 48 h.

Fig.5は、未処理絹および紫外線光を48時間照射した試料について、各反応段階の活性化エネルギーを T_s に対してプロットしたものである。低温域では処理温度とともに、活性化エネルギーが上昇しているが、200 付近で飽和し、その後は緩やかに減少に転じている。これは、酸化反応が大きく分けて2種類あることを示している。また、紫外線照射試料では、立ち上がり部分は未処理と同様であるが、200 以上では減少傾向が同じでありながら値はより低い傾向を示す。すなわち、活性化エネルギー変化からみた光照射の影響は、高温側にあるが、TGAでも200 以上では若干ながら重量減少が起り始めている。照射によって分解ガスが出やすくなっていることを考えると、熱処理で分子切断が起りやすくなり、ガスの放出と同時に末端が酸化されて発光も起こるものと推定される。

以上のようにオキシルミネセンス法は、発光を現象論的にとらえる方法で、発光原因となる機構を推定することはできないが、DSCなどと異なり反応過程の活性化エネルギー分布などを容易に求めることができる。

3.3 カルボニルとの関係

酸化発光は、カルボニル基の生成量との関係が議論されることが多い。Fig.6は、いろいろな温度において酸素存在下で熱処理した絹のFT-IRの吸収スペクトルの一部分である。絹は主成分がタンパク質で、特有の吸収スペクトルピークが存在している。ここで注目したのは、 1628 cm^{-1} の大きなピークとそのすぐ隣の 1696 cm^{-1} のピークである。両者はともにカルボニル基に由来し、前者は分子中に、後者は末端に関係していることが知られている。¹⁹⁻²¹⁾ 両ピークの相対的な透過係数をベースラインとピークトップの差とし、種々の温度で酸化した試料について、熱処理温度に対してプロットしたのがFig.7である。透過率は、熱処理で変化の少ないメチ

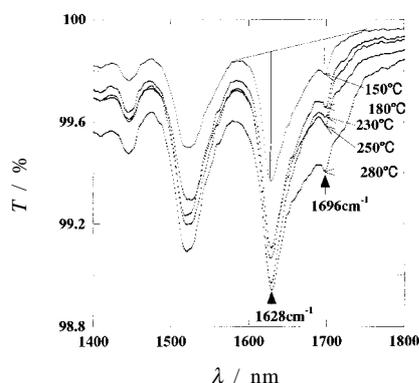


Fig.6 FT-IR spectra of carbonyl groups of silk heat treated at various temperatures as indicated in the figure.

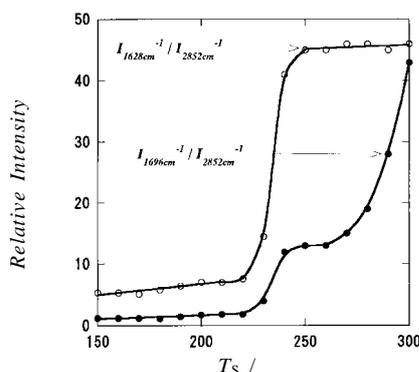


Fig.7 The relative intensity of carbonyl band of silk as a function of heat treatment temperature in the main chain (1628 cm^{-1}) and in the end chain (1696 cm^{-1}).

レン基の伸縮振動 2852 cm^{-1} を内部標準として規格化した。

未処理絹には本来的なカルボニル基が存在するが、 1628 cm^{-1} のピークは空気中での熱処理が進むと200 あたりから増え、OLのピーク温度に相当する240 まで急上昇した後は一定である。この傾向はグロー曲線の初期段階は、主鎖内のカルボニル生成に関係していることがわかる。

一方、末端基が関係するカルボニル基による 1696 cm^{-1} の吸収は、240 まではすこし増大し、さらに高温の260 あたりから急激な増大が観測される。末端カルボニルは分子切断で生じると考えられるので、260 以上では分子切断による末端の酸化が発光に寄与していることを示唆するものである。

3.4 分光結果

オキシルミネセンスは、分光することで発光メカニズムを推

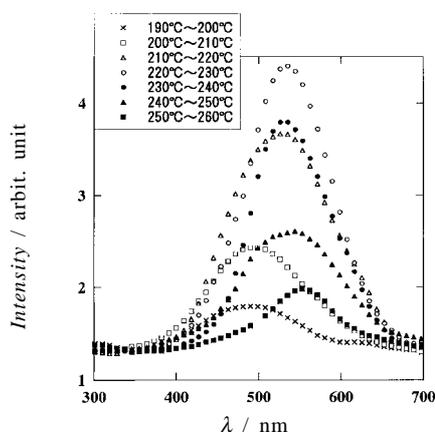


Fig.8 Spectroscopic analysis of OL glow curve of silk in heating process in the air.

定する結果を得ることが期待できる。²²⁾ 通常高分子の発光は、発光量が少なく分光データを用いた議論は非常に限られている。酸化メカニズムは高分子物質の種類によって異なるのは当然であるが、発光スペクトルは約500 nm 当たり集中しており、酸化反応中でもある特定の反応たとえば過酸化ラジカルが強く発光に関与することが指摘されてきた。^{20,21)}

本件に用いた絹は、表面積が大きく酸化発光が非常に強いので、反応各段階での分光測定が可能であった。Fig.8は、未処理絹について得た発光スペクトルで、図中に示した温度範囲での測定結果であることを示す。220 ~ 230 のカーブが一番大きい、グロー曲線のピーク温度に対応する。いずれも500 ~ 600 nm 周辺の波長の発光であることがわかる。未処理絹では、ピーク波長が短く、高温での発光ほど長い波長へシフトしている。例えば、190 ~ 200 と250 ~ 260 はほぼ同じ発光強度であるが、同一のグロー曲線でも初期と後期で中心の波長は相当異なっており、発光サイトの電子状態が違っていることを少なくとも示している。^{22,23)} 熱処理でカルボニル基が導入されるとき、励起状態から基底状態へ結合電子が失活するときに生じるエネルギーに起因すると考えられるが、240 前後から長波長成分が増大傾向にある。TGA、活性化エネルギー分布、IRの結果をあわせて考察すると、低温では主鎖に酸素導入された発光であるのに対し、高温では末端に酸素導入されるために、エネルギーが下がって長波長の発光となるものと推定される。

Fig.9は、分光器で指定した四つの波長で得たグロー曲線である。発光強度は試料の重さで規格化してある。450 nmでの発光は少なく、400 nmではほとんど観測されなかった。また、550 nmが一番大きくピーク温度は230 で通常のOLとほぼ一致している。600 nmになると高温側での発光の比率が高く、また発光強度そのものは低下傾向にある。全体と

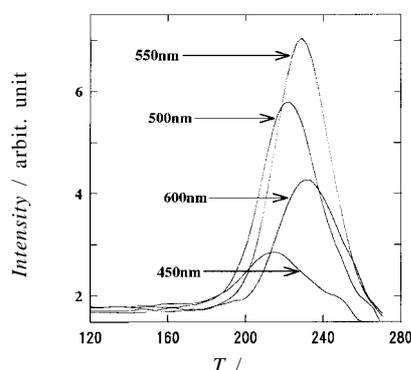


Fig.9 OL glow curves of silk observed through a spectroscope fixed at 450, 500, 550, and 600 nm when heating in the air.

して明らかな傾向は低温側での発光は短波長であり、高温側は長波長主体のグローとして現れる。前者は主鎖中にカルボニル基の生成による発光、後者が分解末端のカルボニル基の生成による発光ピークと推定される。このように、分光器を用いることで、特定の反応を選択的に観測する新しい熱分析であることを示している。

4. 結論

絹を中心に、高分子材料のオキシルミネセンスを測定して以下の結論を得た。

織物状高分子材料は空気中で昇温すると、ほとんどすべての材料で微弱な発光が観測される。この発光は、熱分解で重量減少する温度よりはるかに低く、着色が認められる程度の段階で発生する。初期の劣化過程の測定法として有効である。

絹について、発光曲線の見かけの活性化エネルギー分布、赤外吸収とのカルボニル基の生成、発光スペクトルを検討した結果、OLグロー曲線は二つの領域で分けることができ、前者は分子中への酸素の取り込み、後者が末端への酸素の取り込みと考えると妥当という結論に達した。

オキシルミネセンス法は、現象論的な方法であるが、高感度性ととも、分光手法を取り入れることで、新たな酸化分解メカニズムを知る方法として、有力であると結論した。

文献

- 1) G. E. Ashby, *J. Polym. Sic. L*, 99 (1961).
- 2) D. J. David, *Thermochim. Acta* 3, 277 (1972).
- 3) A. M. Wynne and W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* 13, 393 (1975).
- 4) A. M. Wynne, W. W. Woodland, *Thermochim. Acta* 14, 61 (1976).
- 5) G. A. George, *Developments in Polymer Degradation-*

- 3, Applied Science Publishers London (1981).
- 6) L. Zlatkevich, *Polyp. Eng. Sci.* **24**, 1421 (1984).
- 7) T. Hashimoto, *Netsu Sokutei* **14**[1], 12-19 (1987).
- 8) R. H. Partridge: *The Radiation Chemistry of Macromolecules 1*, P. 193, Academia Press, N. Y. (1973).
- 9) T. Hashimoto, N. Takei, and A. Takaku, *Netsu Sokutei* **15**[2], 70-74 (1988).
- 10) M. P. Schard and C. A. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 997 (1964).
- 11) F. Manyasek, D. Berek, M. Michko, M. Lazar, and Y. Pablinetz, *Vysokomol. Soedin* **3**, 1104 (1961).
- 12) M. P. Scard and C. A. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 985 (1964).
- 13) R. E. Barker, Jr., J. H. Daane, and P. M. Rentzepis, *J. Polym. Sci. Part A* **3**, 2033 (1965).
- 14) M. Ladang, J. Vanderschueren, J. Niezette, and R. Vanderschueren, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1219 (1983).
- 15) W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **71**, 129 (1983).
- 16) C. H. Husueh and W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **99**, 43 (1986).
- 17) G. F. J. Garlick and A. F. Gibson, *Proc. Phys. Soc.* **60**, 574 (1948).
- 18) J. T. Randall and M. H. F. Willkins, *Proc. R. Soc. A* **184**, 366 (1945).
- 19) R. J. DeKock and P. A. H. M. Hol, *Rec. Trav. Chim.* **85**, 102 (1966).
- 20) A. M. Wynne and W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **14**, 61 (1976).
- 21) Y. Y. Sun, Z. Shao, P. Hu, and To. Yu, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **35**, 1405-1414, (1997).
- 22) L. Zlatkevich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **23**, 1691 (1985).
- 23) W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **99**, 61 (1986).

要 旨

織物状高分子材料の酸化劣化評価のため、酸素存在下での昇温過程で発光を観測するオキシルミネセンス法の適用を試みた。多くの織物では、熱安定性評価法として広く用いられている熱天秤法(TGA)と比較して、150 程度低温側で発光ピークが観測され、酸化劣化初期過程の評価に有効な方法であることを明らかにした。さらに、発光量の多い絹について、本法の特徴である見かけの活性化エネルギー分布測定、発光スペクトル解析、IR スペクトルとの対比をすることなどで、オキシルミネセンス法が酸化の評価法として、従来の熱分析では得られない独特な情報が得られる方法であると結論した。

孫 玲 Ling Sun
 東京工業大学大学院理工学研究科, Dept. of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Tokyo Institute of Technology, TEL. 03-5734-3093, FAX. 03-5734-3093, e-mail: sunling@o.cc.titech.ac.jp
 研究テーマ: 高分子の熱安定性と熱分解
 趣味: 旅行

近藤弓紀子 Yukiko Kondo
 東京工業大学大学院理工学研究科, Dept. of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Tokyo Institute of Technology, TEL. 03-5734-3093, FAX. 03-5734-3093, e-mail: ykondo@o.cc.titech.ac.jp
 研究テーマ: 生体物質の熱伝導
 趣味: 手芸

桐澤宏治 Koji Kirisawa
 東京工業大学大学院理工学研究科, Dept. of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Tokyo Institute of Technology, TEL. 03-5734-3093
 趣味: 読書

森川淳子 Junko Morikawa
 東京工業大学大学院理工学研究科, Dept. of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Tokyo Institute of Technology, TEL. 03-5734-3093, FAX. 03-5734-3093, e-mail: jmorikaw@o.cc.titech.ac.jp
 研究テーマ: 新しい熱分析法の開発
 趣味: 水泳

橋本寿正 Toshimasa Hashimoto
 東京工業大学大学院理工学研究科, Dept. of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Tokyo Institute of Technology, TEL. 03-5734-2435, FAX. 03-5734-2435, e-mail: toshimas@o.cc.titech.ac.jp
 研究テーマ: 有機材料熱物性
 趣味: 音楽鑑賞