

氏名	そうの まさよ 宗野 雅代
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	博 甲 第 8 8 7 号
学位授与の日付	平成 30 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	Spin-Trapping Analysis and Characterization of Thermal Degradation Reaction of Poly(butylene terephthalate) and Poly(ether-ester) Elastomer (ポリブチレンテレフタレートおよびポリエーテルエステルエラストマーの熱劣化反応に関するスピントラッピング分析と特性解析)
審査委員	(主査)教授 堤 直人 教授 田嶋邦彦 教授 藤原 進 准教授 坂井 互

論文内容の要旨

本論文は、序論、第 1 章、および第 2 章、から構成されている。

序論では、高分子材料の劣化とその解析に関する歴史紹介のほか、本論文中で用いられた主要な解析手法である電子スピン共鳴 (ESR) を用いたスピントラップ法に関する基礎的な知見が述べられている。

第 1 章においては、ポリブチレンテレフタレート (PBT) の熱劣化によって生じる短寿命ラジカル中間体を同定するため、これまでほとんど用いられなかったスピントラップ法を適用した研究内容が記載されている。まず、PBT に炭素ラジカルを捕捉しやすいスピントラップ剤である 2-メチル-2-ニトロソプロパン (MNP) を添加し、熱劣化により 100°C 付近から生じたラジカル中間体を MNP にトラップさせ、生成したスピンアダクトの ESR シグナルを観察することに成功した。しかし、強い運動異方性のためにスペクトル解析が不可能であった。そこで次に、分子量が数千程度の PBT オリゴマーを合成して測定した結果、ベンゾイルラジカル由来のスピンアダクトによる狭い 3 本線成分、MNP 自身の分解に由来する広めの 3 本線成分、および異方性成分が確認された。シミュレーションによりスピンアダクト成分を分離し、濃度変化を調べた結果、異方性成分の増加のあとにベンゾイルラジカル成分が増加することが分かった。さらに、PBT の低分子モデル化合物であるジブチルテレフタレート (DBT) を用いて、ESR や高速液体クロマトグラフイオントラップ型質量分析法 (HPLC-ESI-MS) を用いて解析が行われた。ESR スペクトルは、オリゴマーと同様に、ベンゾイルラジカル由来の成分、および MNP に由来する成分が観測されたほか、第二級炭素ラジカル由来の 6 本線が見いだされた。HPLC-ESI-MS によって、DBT の水素引き抜きラジカルに由来するスピンアダクトに対応する質量数のイオン種が検出された。総合的な考察により、PBT の初期の熱劣化反応は、主鎖 α 炭素の水素引き抜きに始まり、続いてエステル結合部位の β 切断によって進行すると結論づけられている。

第 2 章では、ハードおよびソフトセグメントとして、それぞれ PBT 鎖およびポリエチレンオキ

シド (PEO) 鎖からなる熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー (PBT-co-PEO) が研究対象とされた。組成の異なる 3 種の PBT-co-PEO が、PEG オリゴマーを用いる 2 段階の縮重合法により合成された。スピントラップ剤として 2,4,6-トリ-*tert*-ブチルニトロソベンゼン (TTBNB) を添加し、それらの空気下あるいは窒素下における熱劣化が調べられた。さらに、HPLC-ESI-MS や、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC)、動的粘弾性測定 (DMA)、熱重量分析 (TGA) などの特性解析を行い、質量数、分子量分布、機械的物性、ならびに重量の変化を調べることで、PBT-co-PEO の熱劣化反応機構を多面的に考察している。まず、TGA 測定によって、PBT-co-PEO の空気下における熱劣化過程が 4 段階で進行することが示された。室温から 120 °C にかけての第 1 段階では数%の重量減少を示し、第二級炭素ラジカルおよび第一級炭素ラジカルが生成することがスピントラップ法によって確認され、PBT の劣化以外に、PEO 部位における水素引き抜きおよび C-C 結合の解離も起こると考えられた。また、空気下 120 °C 一定加熱において、ゲル化や少量のランダム主鎖切断のほか、PBT-PEG1000-PBT 構造に由来する特徴的なオリゴマーの生成が GPC 測定によって確認された。また、DMA 測定においてゲル化に由来する弾性率の上昇が観測され、第二級炭素ラジカル間の架橋によって、ゲル化が起こると考えられた。重量減少の第 2 段階は 120 °C から 340 °C にかけてであり、PEO 含有量と相関性があり、スピニアダクト量も増加したことから、PEO 部位の劣化が支配的とされた。第 3 段階は 340 °C から 450 °C にかけてであり、PBT 含有量と相関性があったため、PBT 部位の劣化であるとされた。第 4 段階の 450 °C から 600 °C にかけては、空気下ではすべて 0%に至る酸化劣化が起きることが分かった。さらに、低分子モデル化合物であるジメトキシエタン (DME) やジエトキシエタン (DEE) を用い、PBT-co-PEO で観測された反応中間体と同じラジカル種に由来するスピニアダクトを観測するとともに、HPLC-ESI-MS によって、予想されたスピニアダクトに対応するイオン種が検出され、ポリマー試料の考察を裏付けた。結論として、PBT-co-PEO 熱可塑性エラストマーの熱劣化は、PBT および PEO 主鎖のエステル結合に隣接する α 炭素の水素引き抜きや、PEO 鎖の C-C 結合の酸化分解によって始まること、PEO 鎖は 120 °C 以上で酸化分解し、PBT 鎖は 340 °C 以上で分解することなど、複雑な反応経路によって劣化することが明らかになったとされた。

最後に、スピントラップ法によってラジカル反応中間体を直接同定することは、反応経路に対する演繹的な考察が可能となり、スピントラップ法が高分子材料の劣化反応機構の解析に対して非常に有用であると結論づけている。また、スピントラップ法による ESR 分析が、これからの高分子材料の研究開発における強力な解析手法として発展することを強く期待すると述べて、本論文を締めくくっている。

論文審査の結果の要旨

高分子材料が示す劣化反応は、これまでの様々な研究の結果、酸素による自動酸化反応を含めて、連鎖的なラジカル反応を経由して進むとされている。しかし、一般的な分析手法はラジカル種を調べられないため、反応機構の途中は、反応生成物の解析から帰納的に考察されてきた。電子スピン共鳴 (ESR) はラジカル種を検出できる手法であるが、短寿命の反応中間体の測定はやはり難しく、高速流通法や、時間分解法、凍結法などの特殊な ESR 測定法も考案されたが、反応系は限定され、劣化環境も実際とは大きく異なる。一方、スピントラップ法も、同様の目的で既

に 1970 年頃が開発されていたが、原則として分子運動が抑制されない溶液系で ESR 測定することが望ましいと考えられてきたため、これまで高分子材料への使用例はほとんどなく、溶液や熔融状態のポリマーあるいはオリゴマーに適用された報告が散見されるだけであった。しかし、高分子材料の劣化反応途中に生じるラジカル種を詳しく知ることは、高分子材料の原因療法的な劣化防止策や、安定性向上、寿命予測に非常に役立つと考えられる。

そこで本審査論文は、このスピントラップ法に再注目し、それを高分子材料の劣化反応解析に適用することを試み、ポリブチレンテレフタレート (PBT) や、PBT 鎖およびポリエチレンオキシド (PEO) 鎖の両方を有する熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー (PBT-co-PEO) の、熱劣化反応中に生じる各ラジカル反応中間体をスピントラップ法により観測し、見事に成功した。また、高速液体クロマトグラフィーイオントラップ型質量分析法 (HPLC-ESI-MS) によってスピントラッピングの事実を検証したり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) や、動的粘弾性測定 (DMA)、熱重量分析 (TGA) による特性解析を行ったりすることで多面的に考察し、各材料の初期の熱劣化反応機構を明らかにした。

本論文は、これまで実際には不明であったラジカル反応中間体の存在を、スピントラップ法を用いて直接的に明らかにしたという点で非常に画期的である。高分子材料の劣化反応解析における有用な手法として、さらなる展開が大きく期待される。また ESR 測定だけに頼らず、質量分析によってスピントラッピングを実証したことや、通常の実験手法によって観察された劣化反応の進行とスピントラップ法による結果との間に相関性を示したことが、論文内容の信頼性を高めている。本論文の内容は、学術的のみならず工業的な観点からも注目されると予想され、高分子材料分野への貢献度が非常に高いと評価できる。

研究内容は、以下の 2 篇の論文にまとめられている。その他、計 4 回の国際会議での研究発表がなされた。

発表論文

- 1) Masayo Sono, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, and Naoto Tsutsumi, “Spin-Trapping Analysis of Thermal Degradation Reaction of Poly(butylene terephthalate)”, *Macromolecules*, 2017, **50**(1), 254-263.
- 2) Masayo Sono, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, and Naoto Tsutsumi, “Spin-Trapping Analysis and Characterization of Thermal Degradation of Thermoplastic Poly(ether-ester) Elastomer”, *Macromolecules*, 2018, **51**(3), 1088-1099.

参考

国際学会におけるポスター発表

- 1) Masayo Sono, Kenji Kinashi, Wataru Sakai and Naoto Tsutsumi, “Spin-Trapping Analysis for Thermal Degradation Reaction of Poly(butylene terephthalate)”, *Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2012 (APES2012)*, Tsinghua University, Beijing, People's Republic of China (October 2012).
- 2) Masayo Sono, Kenji Kinashi, Wataru Sakai and Naoto Tsutsumi, “Spin-Trapping Analysis for Thermal Degradation of Poly(butylene terephthalate)”, *Polymer Degradation Discussion*

Group 2015 (PDDG2015), Stockholm, Sweden (August 2015).

- 3) Masayo Sono, Kenji Kinashi, Wataru Sakai and Naoto Tsutsumi, “Spin-Trapping Analysis for Degradation of Poly(trimethylene terephthalate)”, International Symposium on Advances in Sustainable Polymers (ASP-16), Kyoto, Japan (August 2016).
- 4) Masayo Sono, Kenji Kinashi, Wataru Sakai and Naoto Tsutsumi, “Spin-Trapping Analysis for Thermal Degradation of Poly(butylene terephthalate)”, International Rubber Conference 2016 (IRC2016), Kitakyushu, Japan (October 2016).