京都工芸繊維大学

氏　　名	ぐえん あん とぅー NGUYEN ANH THU
学位(専攻分野)	博　士（学術）
学位記番号	博甲第 1077 号
学位授与の日付	令和 5 年 3 月 24 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　物質・材料化学専攻
学位論文題目	Thermal and Oxidative Degradation of Polypropylene Studied by Spin Trapping Method （スピントラッピング法を用いたポリプロピレンの熱および酸化劣化に関する研究）
審査委員	(主査)教授　坂井　亙 教授　藤原　進 准教授　木梨　憲司 愛媛大学客員教授　田嶋　邦彦

論文内容の要旨

ポリプロピレン（PP）は，1950 年代に高効率な重合触媒の発見とともに工業生産され，現在，包装品、家庭用品、医療機器、布地や繊維など，広く使用されている．しかし PP は，成形過程などの高温条件，特に酸素が存在する環境において劣化しやすいことが知られており，PP の分子鎖中に存在する第三級炭素部位がラジカル反応を起こしやすいためとされている．しかし，熱分解中に生成するラジカル種の寿命は非常に短いため，直接的に観測された報告例はなく，PP の熱酸化劣化反応の詳細はいまだ十分に解明されていない．

そこで本論文では，PP の熱酸化劣化において生じるラジカル中間体を直接的に観測し，その分子構造の同定を通して反応機構を解明する事を目的として，非酸化 PP および酸化済み PP のそれぞれを対象として，電子スピン共鳴（ESR）測定の応用的手法であるスピントラップ法を用いた生成ラジカル種の解析，通常の分析手法，DSC，DMA，TGA，および IR による解析のほか，化学発光（CL）の測定も併せて行われた．本論文は，緒言に続き，非酸化 PP および酸化済み PP それぞれを対象とする研究の 2 つの章による本論のほか，結語などからなる．

第 1 章では，非酸化 PP 不織布の窒素雰囲気下における熱劣化が調べられた．PP を比較的低温で溶解できる溶剤がないため，短寿命ラジカル種を捕捉するためのスピントラップ剤は，60 °C かつ 20 MPa の超臨界二酸化炭素を用いる膨潤法により PP 中に添加され，約 1 wt%導入された．室温から 220 °C まで段階的に加熱しながら各温度で ESR 測定を行い，各スペクトルに対して生成が予想されるラジカル種に基づくシミュレーションを行った．幾多の試行錯誤の結果，各スペクトルは 7 種のラジカル中間体に由来する 10 種のスペクトル成分の重ね合わせであると分かった．同定されたラジカルの分子構造および出現温度より PP の熱劣化反応機構を推測した．まず第三級炭素上の均等開裂によるメチルラジカルおよび主鎖第二級炭素ラジカル対生成，または水素脱離による主鎖第三級炭素ラジカルの生成が確認され，これら 2 つの経路で劣化が開始することが明らかとなった．続いて，これらラジカルからの主鎖 β 切断反応により第二級炭素ラジカルが生成することも分かった．さらに，主鎖アルコキシラジカルが観察されたことから，用いた PP 試料が製造工程や保存中に既に酸化してヒドロペルオキシド基が生成していたことも示唆された．

第 2 章では，ホモポリマーPP のほか，エチレン単位を有するランダムおよびブロック共重合体

の顆粒状 PP を用い，酸素下 90 °C で 1000 時間かけて強く酸化させた試料の熱劣化挙動を検討した．スピントラップ法 ESR 測定では，あらたにカルボニルラジカルに由来する成分が観測され，酸化で生成したヒドロペルオキシドの分解から，鎖末端アルデヒドや鎖末端ケトンを経由してそれらが生成する経路の存在が示差された．また，化学発光（CL）を測定したところ，ヒドロペルオキシドに由来する発光強度が未処理 PP の 100 倍以上となった．これらはカゴ反応や 2 分子反応による CL 機構の存在を示唆し，両分解反応で生成するカルボニル基がカルボニルラジカルの生成源と考えられた．さらに，3 種類の酸化済み PP 試料のうち，ホモポリマーにおいて最も強い CL 発光と最も多量のカルボニルラジカルが観測されたことから，エチレン単位を持つことが PP 材料の耐酸化性能の向上につながることが化学的に証明された．

以上，本論文では，PP 材料の熱酸化劣化反応に対してスピントラップ法を適用することで，実際に生じるラジカル中間体の解析に成功し，反応機構を推測することができた．これまで生成物の分析から帰納的な推測により行われてきた熱劣化反応解析に対して，スピントラップ法は反応中間体の実測に基づく演繹的な反応機構の考察を可能にするものであり，本論文の成果は，高分子材料の劣化研究における新たな研究手段として一石を投じるものである．

論文審査の結果の要旨

本論文は、汎用プラスチックの一種であるポリプロピレン（PP）を研究対象とし、これまで直接的に観測されたことのなかった PP の熱酸化劣化において生成する短寿命ラジカル中間体の種類や挙動、ラジカル種を高感度に分析できる電子スピン共鳴（ESR）測定の応用手法であるスピントラッピング法を用いて詳細に解析し、通常の DSC や TGA、DMA、FTIR による特性解析のほか、化学発光（CL）による結果も併せて詳しく考察することで、PP の熱酸化劣化の反応機構の詳細を明らかにしたものである。

緒言では、本論の第 1 章および第 2 章の研究に必要な基礎知識として、高分子材料および PP の劣化、ならびに ESR およびスピントラップ法の原理について、既往の研究も取り上げつつ必要十分に解説されていた。

第 1 章では、酸化処理を行っていない PP 繊維について調べられた。適当な溶剤がない PP に対して、近年 PP の染色にも使われる超臨界二酸化炭素（$scCO_2$）を用いた膨潤法によりスピントラップ剤（TTBNB）を PP 媒体中に導入することに成功し、ESR による劣化解析を可能にした。TTBNB を 1 wt%含む PP 試料を加熱すると 140 °C 以上において ESR シグナルが現れはじめ、180°C で最大となった。これは PP の熱劣化によって生じた短寿命ラジカル種を、TTBNB が捕捉して長寿命化したからであり、実際的な劣化条件下で生じたラジカル中間体の観測に成功したことを示す。得られた ESR スペクトルは複数のラジカル種による成分が重畳しており、これを非常に根気強くシミュレーション解析することで、7 種のラジカル中間体に由来する計 10 種の成分からなることを突き止めた。各成分の温度挙動を考慮して、PP の熱劣化は主として主鎖第三級炭素原子におけるメチル基脱離および水素脱離によって始まること、さらにこれらの反応によって生じたラジカル中間体からの β-切断反応も起こることが導き出され、PP の熱劣化反応が系統的な経路で示された。さらに、水酸基に隣接する炭素ラジカルやアルコキシラジカルの存在も確認され、用いた PP 試料の製造過程や保存期間における酸化履歴を知ることもできると説明された。

第 2 章では、熱酸化劣化を解析する目的で研究が行われた。試料は、ホモポリマーPP のほか、

エチレン単位をそれぞれ 5%または 14%含むランダム共重合体 PP およびブロック共重合体 PP が用いられ、あらかじめ酸素気流下 90 °C で 1000 時間酸化処理を行い、第 1 章と同様に調べられた。$scCO_2$ 膨潤処理によって TTBNB を導入された各 PP の昇温 ESR 測定を行ったところ、未処理 PP とは異なる形状の ESR スペクトルが観測された。詳細なスペクトルシミュレーションの結果、第 1 章で観測された 10 種のラジカル成分が異なる比率で生成したほか、新たにカルボニルラジカルに由来する 2 成分が加わった。酸化済 PP の化学発光量は未処理 PP の 100 倍以上となり、多量のヒドロペルオキシドによるカゴ反応や 2 分子分解による CL 機構の存在を示差するとともに、ESR で観測されたカルボニルラジカル生成につながると考えられた。また、ホモポリマーPP において最も高い CL 強度と最も多量のカルボニルラジカルが観測されたことから、エチレン単位を共重合成分として加えることが, PP 材料の耐酸化性能の向上につながることが反応面から示された。

以上、PP が示す熱劣化および熱酸化劣化の反応機構について、申請者がラジカル反応の観点から解析することで得られた結論は、従来の解析手法では観察し得なかった重要な情報を含んでおり、高分子材料の熱酸化劣化反応機構に関する重要な知見をもたらす、学術的に重要な基礎研究であると評価することができる。また本研究で獲得した解析手法や知見は、他の一般的なポリマー材料の劣化反応解析にも応用可能であり、高分子材料の長期の寿命予測や寿命制御につながるものである。

本申請論文は、査読制度のある学術雑紙に掲載済みの、申請者が筆頭著者である次の論文 2 編が基礎となっている。

1. “Spin trapping analysis of the thermal degradation of polypropylene”, Thu Anh Nguyen, Shota Ichise, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi. *Polymer Degradation and Stability*, **Vol. 197**, 109871(14 pages), 2022. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109871
2. “Spin Trapping Analysis of Radical Intermediates on the Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene”, Thu Anh Nguyen, Lim Ming Hui, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, Satoko Okubayashi, Satoru Hosoda, and Tetsu Sato. *Polymers*, **Vol. 15**(1), 200(20 pages), 2023. DOI: 10.3390/polym15010200