

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2022 年 5 月 31 日

研究課題	高分子フィルム材料の初期熱酸化劣化反応の分析手法の開発	助成金額
		400 万円
ふりがな	さかい わたる	研究助成申請年度
研究者氏名	坂 井 互	2021 年度
所属機関	国立大学法人京都工芸繊維大学	研究期間
役 職	教 授	2021 年 4 月 1 日～2022 年 3 月 31 日
連絡先	〒606-0962 京都府京都市左京区松ヶ崎御所海道町 TEL 075 (724) 7818 E-mail wsakai@kit.ac.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

【緒言】

パッケージ用プラスチックフィルムは、熱や光、酸素など、外界からの様々な刺激にさらされて化学的な変化を起こして徐々に劣化するが、実際のところ、劣化初期や途中で生じる活性種は不明であることが多く、現在、劣化防止剤の多くは、風邪の症状のみを抑える総合感冒薬の処方と同様、対症療法的に添加されている。近年、例えばマイクロプラスチック問題に関連して高い環境分解性が求められる一方、外壁塗膜については約 30 年間もの長期耐久性が要求されるなど、高分子材料の寿命を計画的に制御することが必須となりつつある。しかし、従来の分析法は短寿命の反応中間体を観測できないため、最終生成物の分析結果から帰納的に推測された劣化反応を元に、反応制御を考えることになる。

そこで本研究は、高感度なラジカル分析法である電子スピン共鳴 (ESR) 測定を応用したスピントラップ法を用いて反応中間体ラジカル種を観測するほか、材料の酸化状態を捉えるケミルミネッセンス (CL) 測定装置を用いて酸化劣化反応の進行を同時測定するシステムを構築し、酸化劣化反応の初期過程を直接的に観測することを試みた。

【実験】

試料として、一般に多用されるアイソタクチックポリプロピレン (PP) を原料とする PP 繊維のほか、ホモ型 (PP-H)、ランダム型 (PP-R)、およびブロック型 (PP-B) の、いずれも劣化防止剤を含まない 3 種の顆粒状 PP を用いた。酸化劣化試料は、酸素 100% の気流下に 80 °C で 1000 h 静置することで調製した。その後、一般に PP は溶液化が困難なため、超臨界二酸化炭素を用いる膨潤浸漬法により、スピントラップ剤 TBNB (2,4,6-tri-*tert*-butylnitrosobenzene) を各 PP 試料中に最大 2 wt% 導入した。PP の加熱劣化によって生じるラジカル種は、TBNB によって捕捉されて長寿命のスピニアダクトとなるが、それを昇温装置付き ESR 測定装置 (JES-T300+DVT3, JEOL 社製) によって観測し、得られた ESR スペクトルのシミュレーション解析によって元ラジカル種を同定して、反応経路を考察した。また、極微弱発光検出装置 (東北電子産業社製) を有効径 8 mm φ の光ファイバーを用いて ESR 共振器に直結し、試料からの CL 発光を ESR スペクトルと同時に測定できるシステムを開発した。

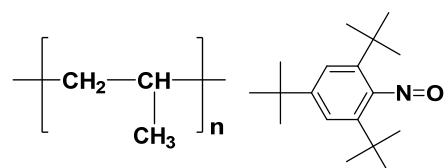


図 1. ポリプロピレンと TBNB の分子構造。

【結果および考察】

PP 繊維の熱劣化の解析

酸化劣化を調べる前に、まず未酸化 PP の場合に生じる反応中間体ラジカル種を昇温 ESR 測定で調べた。TTBNB を含む PP 繊維を加熱すると、**図 2** に示すように、120 °C 付近からシグナルが現れ始め、昇温と共に形状を変えながら 180 °C で最大強度を示した。詳細な解析をシミュレーションによって行った結果、各スペクトル中には PP 主鎖の切断や水素引抜によって生じた 7 つのラジカル種 ($\cdot\text{CH}_3$, $-\cdot\text{CH}-$, $-\cdot\text{C}(\text{CH}_3)-$, $\cdot\text{CH}_2-$, $-\cdot\text{OCH}-$, $-\cdot\text{OC}(\text{CH}_3)-$, $\cdot\text{CH}(\text{OH})-$) に由来するスピンアダクトが混在していることや、昇温とともにそれらの存在比率が大きく変化することがわかり、その他の補助的な分析結果も考慮して、ラジカル種を含む熱劣化反応経路を**図 3** に示すように描くことができた。ここで観測された反応は、熱重量分析ではほとんど変化が検知されない温度領域にあり、熱劣化反応におけるごく初期の、非常に低濃度の現象であると言える。[学術論文 1 で成果発表]

PP 共重合体の熱酸化劣化の解析

続いて、PP の熱酸化劣化を調べるために、一次構造が異なる PP-H, PP-R, および PP-B の熱酸化劣化前後の状態について、上の PP 繊維と同様に昇温 ESR 測定で調べた。例えば、未劣化の PP-R が示すスペクトルは**図 2** とほぼ同様であったが、熱酸化劣化させたあとの PP-R の ESR スペクトルは、**図 4** に示すように大きく異なる形状を示した。上と同様にシミュレーションによってスペクトル解析を行ったところ、酸化後は未劣化 PP では見られなかった $\cdot\text{C}(=\text{O})$ -末端ラジカル由来の成分が多く含まれるほか、他の炭素ラジカルの観測量が減少したことがわかり、酸化劣化した状態から加熱すると、過酸化状態からの分解が非常に促進されると考えられた。

CL-ESR による酸化状態の観測

PP は酸素下において加熱すると、過酸化を通して CL 発光を示す。そのとき、上で観測された反応中間体ラジカル種と何らかの相関性を持つはずである。そこで、未劣化 PP 繊維を ESR 装置の共振器内部で段階的に昇温しながら、ESR スペクトル測定と CL 発光測定を同時に行ったところ、**図 5** に示すように、170°C においてラジカル量が最大濃度を示すと同時に CL 発光量も最大を示し、大変興味深い相関性を示す結果となった。また、PP の酸化 CL 発光は異なる数種類の活性種が関与するという報告がある。そこで光学フィルターを通して CL 発光を観測したところ、**図 6** に示すように、異なる形状の CL プロファイルが得られ、発光する温度と波長が異なる活性種が複数混在することが示唆された。

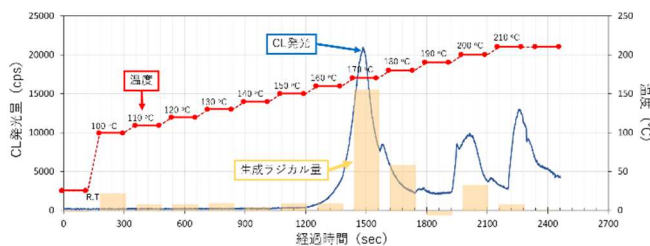


図 5. PP 繊維の酸素下における昇温 CL-ESR 観測: 赤線は温度、青線は CL 発光量、棒グラフは生成ラジカル量を示す。

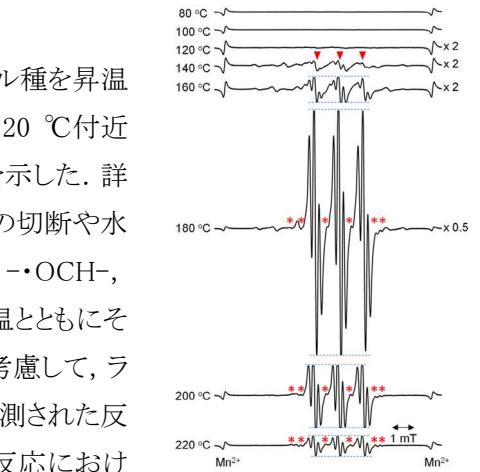


図 2. TTBNB 含有 PP 繊維の昇温 ESR スペクトル。

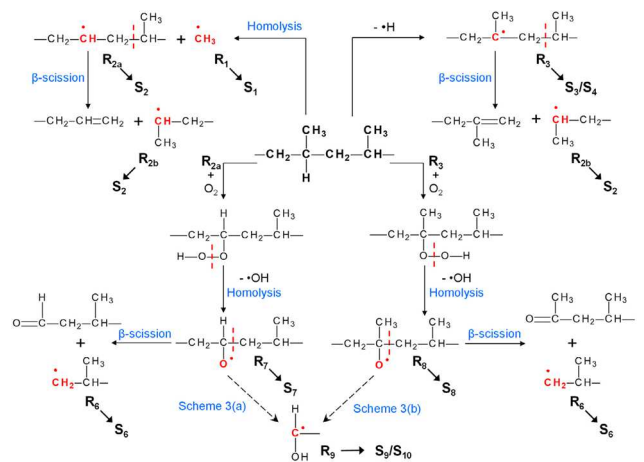


図 3. ESR 測定に基づいて推測された PP の熱劣化反応経路。

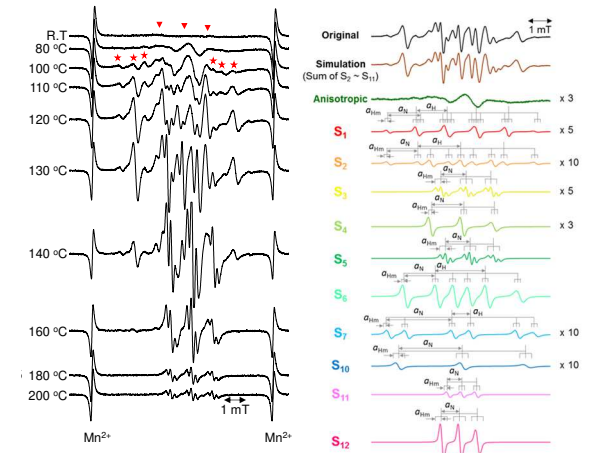


図 4. TTBNB 含有熱酸化劣化後 PP-R の昇温 ESR スペクトル、および 130 °C スペクトルのシミュレーション解析。

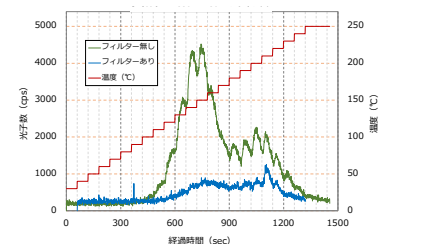


図 6. PP-H の空気下における CL 観測: 赤線は温度、緑線と青線はフィルターの無・有を示す。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

パッケージは、その中身を包みこんで保護するべき存在であり、パッケージ自身の劣化特性を知ることは非常に重要である。本研究で用いるスピントラップ法は、高分子材料の劣化解析においてこれまで直接観測されることがなかった反応中間体ラジカル種を捉えることのできる手法であり、成形温度以下の比較的低温における低濃度の反応を観測する手段であることから、実際の使用環境下における材料の劣化を調べるという目的に適していると言える。ただし、筆者が研究の対象としてきた反応は、素材レベルの単純な系が多いため、本研究の手法やそれを通して得られる成果は、実際のパッケージで用いられるような多成分からなる材料の劣化防止対策に直結するものではないかもしれない。しかし各素材の基礎特性として、それぞれの劣化を調べることには意義があると思われる。

筆者はこれまで、様々な高分子材料を対象に不活性雰囲気下での基礎的な知見を蓄積してきたが、本研究を採択していただいたことにより、「ラジカル種」および「ケミルミネッセンス」という酸化反応に直結する重要なキーワードを、CL-ESR 測定装置によって同時に解析することのできる研究環境を整えることができた。これは、今後の展開において大きな財産である。次の計画として、熱劣化のほかに、材料の「伸び・縮み・擦れ」などの機械的劣化のほか、光劣化あるいは放射線劣化における酸素の影響についても CL-ESR 測定を通じて調べることを考えており、いずれもパッケージ材料との結びつきがあると思われる。さらに、劣化反応だけでなく、電子線照射によってラジカル種を経由する機能化などに対しても本研究の分析手法は応用可能であろう。今後、対象となる高分子材料の種類も含めて、実験条件を幅広く展開して進めていきたい。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績

【学術論文】

1. "Spin trapping analysis of the thermal degradation of polypropylene", Thu Anh NGUYEN, Shota ICHISE, Kenji KINASHI, Wataru SAKAI, Naoto TSUTSUMI, Satoko OKUBAYASHI, *Polymer Degradation and Stability*, **197** (2022) 109871(12 pages), <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109871> (査読あり)

【国際学会発表】

1. **Spin-Trapping Analysis for Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene**, Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi, ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST2021 (オンライン), 2021年8月26日.

2. **Spin-Trapping Analysis for Thermal Degradation Polypropylene Fabric Using Supercritical Carbon Dioxide**, Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi, 3rd JAPAN-ASEAN Seminar 2022 (オンライン), 2022年1月28日.

【国内学会発表】

1. **Spin-Trapping Analysis for Thermal Degradation Polypropylene Fiber Using Supercritical Carbon Dioxide**, [○]Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi, 日本ゴム協会 2021 年年次大会 (オンライン), 2021年5月20日.

2. **Spin-Trapping Analysis for Thermal Degradation Polypropylene Fiber Using Supercritical Carbon Dioxide (スピントラップ法によるポリプロピレン繊維の熱劣化反応解析)** [○]Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi (グエン アン・ツ, 木梨 憲司, 坂井 互, 堤 直人, 奥林 里子), 高分子学会第70回 年年次大会 (オンライン), 2021年5月27日.

3. **Spin-Trapping Analysis for Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene**, [○]Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, 第24回 ESR フォーラム研究会 (オンライン), 2022年1月28日.

4. **高分子材料の酸化劣化とラジカル**, [○]Nguyen Anh Thu, Lim Ming Hui, 木梨 憲司, 坂井 互, 佐藤 哲, マテリアルライフ学会第26回春季年年次大会 (オンライン), 2022年2月24日.

5. **Investigation of Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene using ESR and CL**, [○]Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, and Naoto Tsutsumi, 日本ゴム協会 2022 年年次大会 (オンライン), 2021年5月30日.

6. **CL-ESR 測定法によるポリプロピレンの熱酸化劣化反応の解析**, Nguyen Anh Thu, Lim Ming Hui, 村松 佑太郎, 木梨 憲司, [○]坂井 互, 堤 直人, 細田 覚, 奥林 里子, 佐藤 哲, マテリアルライフ学会第33回研究発表会 (タワーホール船堀), 2022年7月21日・22日 (発表予定)