

氏 名	くりま あきひろ 栗間 昭宏
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1 1 0 0 号
学位授与の日付	令和 5 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 物質・材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	スピントラッピング法を用いたポリアミド 66 の熱劣化機構に関する研究
審 査 委 員	(主査)教授 坂井 亙 教授 藤原 進 准教授 木梨 憲司

論文内容の要旨

エンジニアリングプラスチックの一種であるポリアミド 6,6 (PA66) は、その優れた耐熱性から、繊維だけでなく車のエンジン回りなどにも広く使用されている。PA66 の熱劣化は 1950 年代から研究されてきたが、多くはその融点以上、300 °C 以上の条件における内容であり、実際に使用される温度範囲での研究例はほとんどない。これは、低温では劣化反応生成物が少ないことや、反応中間体のラジカル種の寿命が短いため、分析が非常に困難なためである。しかし近年、より過酷な条件で長期間使用できるポリアミド材料が求められており、そのためには実使用温度における熱劣化反応機構を理解する必要がある。そこで本申請者は、PA66 が実際に使用される環境下での熱酸化劣化反応機構を明らかにすることを目的として、あらかじめスピントラップ剤を添加した試料を調製しておき、熱劣化で生成したラジカル中間体を捕捉して安定化させ、その電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルを測定して元ラジカル種を同定するという、スピントラッピング ESR (ST-ESR) 測定法を用いて主な分析を行い、他にいくつかの通常の分析手法と、材料の過酸化部位からの発光を敏感に検出するケミルミネッセンス (CL) 法を用いて劣化反応を調べた。本論文の構成は、緒言と 2 つの章、およびまとめからなる。

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、上記のような高分子材料および PA66 の劣化研究に関する背景、ESR 測定法およびスピントラップ法の原理、ならびに CL 測定法について、既往の研究も取り上げつつ説明した。

第 1 章では、基礎的な検討として無酸素下の真空において、240 °C までの温度範囲で起こる PA66 の熱劣化の機構について、ST-ESR 法のほか、フーリエ赤外分光法 (FT-IR) や、熱重量／示差熱分析 (TG/DTA)、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ (GPC) の分析法も用いて調べた。TG/DTA 分析では大きな熱劣化による重量減少や熱量変化は見られなかったが、FT-IR 分析により第 2 級アミン基がわずかに生成することが確認され、また GPC 分析では主鎖の切断による分子量低下がわずかに確認された。一方、ST-ESR 分析により ESR スペクトルを測定し、詳細なスペクトルシミュレーション解析を行って加熱時に発生するラジカル種を調べたところ、主鎖切断により生成する $\bullet\text{CH}_2$ -ラジカルのほか、いずれかの $-\text{CH}_2-$ から水素脱離により生成する $-\bullet\text{CH}-$ ラジカルの生成が確認された。過去の研究例で、NA66 を 160 °C 以下で数百時間、熱酸化

劣化させると、アルデヒドおよびアミンの生成、ならびに $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ における C-N 結合の減少が生成物分析により観測されており、劣化の開始反応種として NH 基の隣の $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{NH}-$ ラジカルの生成が予想されている。本章の真空下の実験では、どのメチレン基から $-\dot{\text{C}}\text{H}-$ が発生したか特定できなかったが、この存在を確認できたことは、大変重要である。

第 2 章では、実環境に近い空気下における熱酸化劣化を、第 1 章と同様の温度範囲で調べた。ST-ESR 測定を行い、詳細なスペクトル解析の結果、第 1 章の真空条件下で検出された $\dot{\text{C}}\text{H}_2-$ ラジカルおよび $\dot{\text{C}}\text{H}-$ ラジカルに加え、空気下ではさらに 2 つのラジカル中間体による ESR シグナルの存在が観測され、それらは、NH 隣接メチレンラジカル $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{NH}-$ および主鎖切断ラジカル $\dot{\text{C}}(\text{O})-\text{NH}-$ であることがシミュレーションによりわかった。通常、酸素の存在下ではラジカルの失活も加速されるため、反応中間体の測定が困難になることも予想されたが、本研究では ST-ESR によってラジカル中間体を検出することに成功した。また、同条件下の昇温 CL 分析において、過酸化に伴う発光の開始温度が $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{NH}-$ ラジカルの生成温度と一致した。さらに、FT-IR や核磁気共鳴法 (NMR) により、アミノ基、アルデヒド基、およびメチル基の増加が観測された。これらの結果から、空気下における PA66 の熱酸化劣化は、NH 隣接メチレン基のラジカル化および酸素付加により反応が開始すると結論することができる。最後にまとめとして、PA66 の熱酸化劣化の反応機構について、上記で見出された一連のラジカル反応について、全体的に整理して述べた。本論文のように、実際の使用環境下で起こるポリアミドの劣化において生成する微量なラジカル種について、推定であった反応経路を直接的な観測を通して明らかにした研究例は初めてである。この論文の分析手法は、他のプラスチック類の劣化評価にも適用できると考えられ、本研究の内容は、学術的かつ工業的にも非常に価値が高い。

論文審査の結果の要旨

一般にナイロンなどでよく知られるポリアミドは、近年、耐熱性の向上が求められている。しかし、その熱劣化に関する研究は、これまで主に熔融成形に関わる 300 °C 以上の高温の調査がほとんどであった。そこで本論文では、ポリアミド 6,6 (PA66) が実際に使用される空气中 240 °C 以下の温度範囲において起こる熱酸化劣化反応機構を解明することを目的として、主に高感度な電子スピン共鳴 (ESR) 装置によるスピントラッピング法による詳細な分析のほか、酸化の程度を高感度に解析する化学発光 (CL) 測定や、いくつかの通常の特性解析が行われた。

緒言では、研究全体に必要な基礎知識として、高分子材料の劣化反応の研究に関する一般論のほか、ポリアミドの劣化に関する既往の研究が紹介されたほか、本論文の重要な分析手法である ESR およびスピントラップ法の原理ならびに CL 測定法などについて、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、無酸素状態である真空下の反応が調べられた。スピントラップ剤が添加された PA66 の昇温 ESR 測定により、80 °C から熱劣化によって短寿命ラジカル中間体が PA66 から生じたことが示された。非常に緻密なスペクトルシミュレーション解析により、PA66 主鎖から第一級炭素ラジカル ($\dot{\text{C}}\text{H}_2-$) および第二級炭素ラジカル ($-\dot{\text{C}}\text{H}-$) が生成することが示された。平均分子量のわずかな減少も見られ、PA66 は 200 °C 以下において、主鎖メチレン基の水素脱離の β 切断で分解することが示唆された。しかし、5 種あるメチレン基のどれが反応するのかは判明しなかった。

第 2 章では、第 1 章と同様な実験が空気下で行われた。加熱後の PA66 より、アミノ基、アルデ

ヒド基、およびメチル基の生成が微量観測され、酸素による反応の差異が示された。また、不溶ゲル化部分の生成、および可溶部分の平均分子量の大きな減少があり、空気下では分解と架橋が同時に多く起こることが分かった。スピントラップ法で調べたところ、あらたにアミノ基隣接メチレンラジカル ($-\bullet\text{CH}-\text{NH}-$) およびカルボニルラジカル ($\bullet\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-$) の生成が確認された。さらに、酸化で生じるヒドロペルオキシド基 ($-\text{COOH}$) に由来する CL 発光が、アミノ基隣接メチレンラジカルと同じ温度で増加することが分かった。

以上の分析結果に対して総合的な考察がなされ、PA66 の熱酸化劣化の初期反応は、約 100 °C 付近からアミノ基隣接メチレン基の水素脱離によって開始し、つづく過酸化および β 切断により進行すると結論することができた。本研究のように、従来の分析手法では解析不可能であった、実際の使用環境下で起こる微量な熱酸化劣化を分析して一連の反応機構を解明できたことは、学術的のみならず工業的な観点からも大きな意義がある。今後、需要が増えと考えられる高分子材料の長期寿命予測法や寿命制御法の技術開発にもつながる重要な研究成果であると言える。

本申請論文は、査読制度のある学術雑誌に掲載済みで、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 Reaction of Polyamide 66”, Akihiro Kurima, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, and Naoto Tsutsumi, *Polymers*, **14**(2022), 4748. DOI: 10.3390/polym14214748
2. “Direct observation of the thermo-oxidative degradation of PA66 by spin-trapping ESR analysis”, Akihiro Kurima, Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, *Polymer Degradation and Stability*, **215**(2023) 110429. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110429