口頭発表要旨フォーマット2ページ

空白

25 mm 四方

ポリブチレンテレフタレートの熱劣化反応機構に関する スピントラップ法による解析 14pt, bold (¹京工繊大院工芸科・²京工繊大材化) 12pt [○]宗野 雅代¹・木梨 憲司²・坂井 互²* 12pt

【序論】11pt プラスチックやゴムなどの高分子材料 は、一般に熱・光・応力・化学物質などの作用などに よって徐々に劣化する.そのため、プラスチック製 品の耐久性・長寿命化の観点から、劣化反応を防止・ 抑制することが重要となる.このような場合、一般 には、劣化の症状に合わせて多種の劣化防止剤が、 経験的かつ対症療法的に高分子材料に添加される. これは、劣化の原因となる反応中間体の多くが短寿 命のラジカル種であり、それを捉えて同定・定量す ることが非常に困難なために、劣化反応機構が十分 に深く解明されていないからである.

われわれはこれまで、高分子材料の劣化反応の解 析に対してスピントラップ法による解析を試み、有 用な結果を得てきた. 2-メチル-2-ニトロソプロパン (MNP)を添加した PBT オリゴマー試料の 110 ℃ アニ ーリングにおける ESR スペクトルを Figure 2 に示 す. その結果,異方性を示す AIのほか,等方的なス ペクトル成分である 0.8 mT 間隔の 3 本線の N および 1.5 mT 間隔の3本線のWの,計3成分のラジカル種 が出現した. スペクトルシミュレーションにより, Nは主鎖切断によって生じたアシルラジカル、Wは MNP 自身の分解によって生じた三級炭素ラジカル と帰属できた. AI は異方性を示すため, 主鎖炭素ラ ジカルと考えられるが、解析が困難であった. そこ で、今回は、PBT の劣化反応全体を明らかにするた め、オリゴマーよりもさらに低分子のモデル化合物 であるジ-n-ブチルテレフタレート(DBT) 用いた実験 結果の内容を報告するとともに、イオントラップ型 質量分析(HPLC-ESI-MS)の併用を行うことによっ て,スピンアダクトの詳しい同定を行った.

【実験】PBT低分子モデル化合物として,DBTおよび同位体置換体である重水素化DBT(d-DBT)を合成した.窒素置換を行った低分子モデル化合物に



spin-trapping radical spin adduct reagent intermediate (long-**Figure 1.** Basic scheme of spin-trapping method.



Figure 2. ESR spectra of PBT-oligomer /MNP on thermal annealing at 110 °C. Three spin adducts were observed; anisotropic <u>AI</u>, isotropic narrow 3-line <u>N</u> and wide 3-line <u>W</u>. Mn^{2+} peaks are standard for magnetic field.



Figure 3. Materials used in this

11pt

○そうのまさよ、きなしけんじ、さかいわたる^{2*} 11pt
*京都工芸繊維大学材料化学系、〒606-0962 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

E-mail address: d4811505@edu.kit.ac.jp 11pt

MNP を添加し, 遮光下で 100 min 撹拌を行った. MNP の濃度 は 0.2 wt%とした. 次に, 直径 2 mm の精密ガラス管にシリンジ を用いて 50 µL の試料を注入後, さらに直径 3 mm の精密ガラ ス管に入れ, 上部をガスバーナーで封管した. サンプルの形状 を Figure 4 に示す.

ESR 測定は JEOL 製 JES-TE300 (X バンド)を用い,上記を 5 mm¢の ESR 管に挿入し,温度可変装置(ES-DVT2, JEOL)を用いて R.T.~200 ℃の温度範囲で加熱しながら測定を行った.

C R.I.~200 Cの温度範囲で加熱しなから測定を行った.
Figure 4. Thin glass tube solution in the solution of the solution

【結果と考察】Figure 5 に、DBT を 130 °Cに昇温して得られた ESR スペクトルと、それに対 するシミュレーション結果を示す.スペクトルは(d)3本線($a_N = 1.54 \text{ mT}$),(e)6本線($a_N = 1.50 \text{ and } a_H = 0.18 \text{ mT}$),(f)3本線($a_N = 0.80 \text{ mT}$),の3成分のスピンアダクトから構成される. それぞれ、三級炭素ラジカル由来の3本線、二級炭素ラジカル由来の6本線、およびアシル ラジカルの反応中間体から生じたスピンアダクトと帰属した.

Figure 2 のオリゴマーの結果と比較す ると,<u>W</u>および<u>N</u>の3本線はそれぞれ (d) および(f) と同様のスピンアダクト であると考えられる.従って,残りの一 成分の<u>AI</u>は(e)の6本線に該当するも のと考えられ,主鎖のメチレン鎖の水素 引抜によって生じた高分子ラジカルをト ラップしたため,<u>AI</u>は異方性を示したと 考えられる.同様の実験を d-DBT につい ても実施した.

ー方, LC-ESI-MS の結果においては, DBT の水素引き抜きによって生成したラ ジカルに由来するスピンアダクトに基づ く, 質量数 m/z 364 (酸化型) および 365 (ラジカル型) のイオンを検出した.

以上の測定結果から,総合的に反応経路を考察した結果を Scheme 1 に示す.ま ずエステル基に隣接するα炭素の水素が引き抜かる.その後エステル結合部位がβ 切断によって分解が進行すると考えられる.この反応は,PBTの熱劣化においても同様に起こると考えられ,主鎖切断を引き起こすと結論づけた.



Figure 5. Simulation analysis for ESR spectrum of DBT/MNP 0.2 wt% after annealing at 130 °C for 120 min.



Scheme 1. Thermal degradation reaction of DBT.

