

スピントラップ法によるポリウレタン素材の 熱機械劣化反応機構に関する研究

京都工芸繊維大学 坂 井 互

Investigation of Thermo-Mechanical Degradation Mechanism of Polyurethane Materials by Spin-Trapping Method

by

Wataru Sakai

Kyoto Institute of Technology

ABSTRACT

Generally, it is said that the polymer materials degradation is caused via a radical species by factors such as heat and light, oxygen, the mechanical stress. However, it has been very rare that the reaction intermediates were observed under a real condition so far. The indicated reaction schemes were actually determined inductively from the results of the product analysis after the reaction.

In this study, the thermo-mechanical degradation of the saturated hydrocarbon polyurethane was investigated using a Spin-Trapping Method, which prolongs the life time of the radical species long enough to be measured by common electron spin resonance (ESR) measurement. If the spin adduct by spin-trapping was detected by ESR, the molecular structure of the original radical can be assigned from the ESR spectrum of spin adduct. As a result, the milled polyurethane did not show any kinds of radical signals by ESR. It was thought that the enough stress was not applied on the main chain due to its low molecular weight. On the other hand, on heating between 140 °C and 180 °C, five spin adducts were successfully observed by ESR. Those spin adducts were derived from $\cdot\text{OCH}_2$ - and $\cdot\text{CONH}$ - radicals produced by dissociation of urethane O-CONH bonding, as well as $\cdot\text{CH}$ - radical produced by dehydrogenation

on the main chain CH_2 and $\cdot\text{CH}_2$ - radical produced by β -scission on the main chain. Using spin-trapping method, we could clarify that the radical reactions occur on the thermal degradation of polyurethane, which had not been known until now, and show the usefulness of the spin-trapping method for the investigation of degradation analysis of polymer materials

要 旨

一般に高分子材料は、熱や光、酸素、応力などの要因によって、ラジカル種を經由して劣化が起るとされている。しかし、実際の条件下で反応中間体のラジカル種が観測された例はこれまでほとんどなく、提案されている反応式の多くは、反応後の生成物の解析結果から帰納的に求められたものである。そこで本研究は、スピントラップ法によりラジカル種の寿命を長くすることで、ラジカル種を解析できる電子スピン共鳴 (ESR) による測定を可能とし、飽和炭化水素系ポリウレタンの熱機械劣化の途中で生成する短寿命ラジカル種の観測を試みた。結果として、振動型粉砕器により粉砕したポリウレタンからはラジカル種を観測することはできなかったが、試料を加熱すると、 $140\text{ }^\circ\text{C} \sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ において、ウレタン結合の O-CONH 部位における均等開裂によって生じる $\cdot\text{OCH}_2$ -ラジカルおよび $\cdot\text{CONH}$ -ラジカル、ならびに、水素引抜で生じる主鎖 $\cdot\text{CH}$ -ラジカルおよびその β 切断によって生成する $\cdot\text{CH}_2$ -ラジカルに由来する計5種のスピニアダクトを観測することに成功した。我々は、ポリウレタンにおいて、これまで知られていなかったラジカル的な反応経路で熱劣化が起こることを明らかにし、スピントラップ法による高分子材料の劣化反応解析における有用性を示した。

緒 言

近年、ウェアやシューズをはじめとする様々な

スポーツ用具において、その機能性をより向上させるため、様々な新規高分子材料の開発が行われている。それらのなかで、優れた伸縮性や軽量性を有するポリウレタン素材は、クッション材や弾性繊維など、幅広く利用されている。一般にポリウレタンとは、図1(a)に示すようなウレタン結合を有するポリマーのことであり、基本的にはジイソシアネートおよびジオールからの重付加により合成され、実際には、短鎖ポリウレタンをハードセグメントとし、長鎖のポリエーテルやポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどをソフトセグメントとして有するポリウレタンエラストマーもポリウレタンに含まれる¹⁻³⁾。ポリウレタンの合成に際しては、ウレタン結合へのイソシアネート付加によるアロファネート結合、および重合時の加水により生成するウレア結合への付加によるビュレット結合による架橋が起こる(図1(b))。

一方、一般に高分子材料は、熱や光、酸素、応力などの要因によって劣化することがよく知られている^{1, 2, 4-6)}。例えばポリウレタンの熱劣化に関

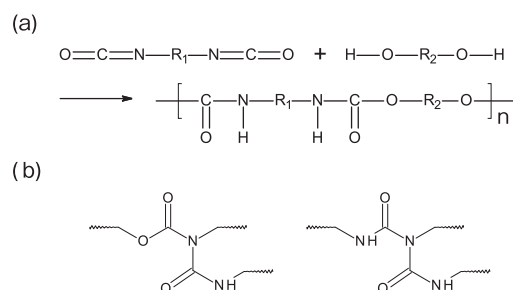


図1 (a)ポリウレタンの一般構造式、ならびに (b)アロファネート結合およびビュレット結合

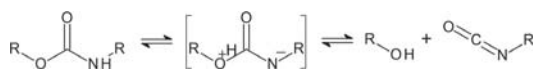


図2 ウレタン結合の平衡熱解離反応

しては、図2に示すような分子内両性イオン種による平衡的な熱解離反応が起こるとされている¹⁾。

前述のアロファネート結合およびビュレット結合は、120℃～180℃の温度領域で熱分解するとされている⁷⁾。また芳香環を有するジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を含むポリウレタンについて、77 Kで紫外線 (UV) を照射すると、図3に示すように、イソシアネート基の光分解反応が起こることが、ラジカル種の構造を分析が可能な電子スピン共鳴 (ESR) 測定により確認されている⁸⁾。

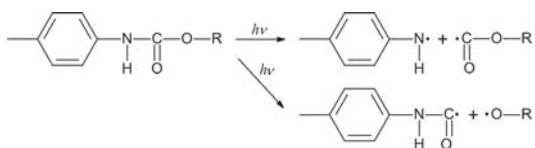


図3 MDI系ポリウレタンに起きる光分解反応

上記のように、一般には高分子材料の劣化反応の多くは、様々なラジカル反応を通して進行するとされている^{2,5,6)}。しかし、赤外分光 (IR) や、光吸収 (UV-Vis)、核磁気共鳴 (NMR) などの分光分析や、サイズ排除体積クロマトグラフィ (SEC) や質量分析 (MS) などの分子量分析など、化学的構造を調べるためによく用いられる手法は、いずれも原理的にラジカル種を特定することはできない。またESRによる分析であっても、反応中間体ラジカル種の寿命が非常に短いため実条件下で直接観測された例はなく、ほとんどの研究がラジカル種の寿命が延びる極低温における光照射や放射線照射によるものである。したがって、これまで提案されてきたラジカル反応式の多くは、反応後の生成物を基に帰納的に考察されたものである。

高分子材料の耐久性向上に関して、劣化防止剤を用いて原因療法的な対処を適切に行うためには、反応中間体の詳細を知ることは非常に重要である。そこで筆者は、実環境に近い条件で反応中間体ラジカル種を観測するために、近年「スピントラップ法」を応用した高分子劣化の研究を進めてきた。スピントラップ法の概略を図4に示す。

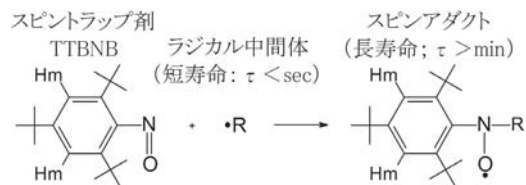


図4 スピントラップ法の概略:スピントラップ剤TTBNBによるラジカル中間体の捕捉と長寿命化

あらかじめ反応系内にスピントラップ剤と呼ばれる試薬を添加しておき、短寿命なラジカル中間体が生成すると、それを捕捉して長寿命なラジカル種であるスピニアダクトへと変換することでESR観測を可能とする。1968年にJanzenによって提案され^{9,10)}、おもに低分子化合物のラジカル反応解析に応用されてきた。近年では生体内のフリーラジカルや活性酸素種など、水溶液系の反応解析にも使われているが¹¹⁻¹⁴⁾、高分子材料については、ほとんど応用されてこなかった。しかし筆者は反応中間体を観測するためにスピントラップ法を用い、ポリ乳酸やポリメタクリル酸メチル、スチレンブタジエンゴム (SBR) などのほか、ポリブチレンテレフタレート (PBT)¹⁵⁾ や、熱可塑性ポリエーテルエステルエラストマー (TPEE)¹⁶⁾ など、様々な高分子材料が示す熱劣化におけるラジカル反応過程を明らかにし、スピントラップ法が高分子材料の劣化反応解析に有用なツールとなり得ることを示してきた。

本研究では、スピントラップ法を用いてポリウレタンの熱機械劣化反応の解析を行い、耐久性向上の手がかりとなる反応中間体ラジカル種の特定

を試みた。先述したように、エラストマー型のポリウレタンの場合、劣化反応はウレタン結合付近のみならず、他の結合種を有するソフトセグメント部位の反応も同時に起こる。ソフトセグメントについては、例えば筆者が以前調べたTPEEも同様なポリエチレングリコール(PEG)鎖を有しており、熱劣化においてPEG単位内でのホモリシスや、水素引き抜きに続く β 切断が起こることを、スピントラップ法を用いて既に明らかにしている¹⁶⁾。そこで、本研究においては、基本骨格であるウレタン結合周辺の分解を中心に調べるために、ジイソシアネートおよびジオールのみから飽和炭化水素系ポリウレタンを合成し、その熱機械劣化反応についてスピントラップ法を用いた解析を行うこととした。

1. 研究方法

1. 1 用いた試料

本研究で用いた化合物の構造を図5に示す。ポリウレタンを合成するために、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI, 東京化成工業)、ブタンジオール(BD, 富士フィルム和光純薬)、および超脱水エタノール(EO, 富士フィルム和光純薬)を購入したまま用いた。スピントラップ剤には2,4,6-トリ-*tert*-ブチルニトロソベンゼン(TTBNB, 富士フィルム和光純薬)を、購入したまま用いた。溶媒として、アセトン(富士フィルム和光純薬)およびヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP,

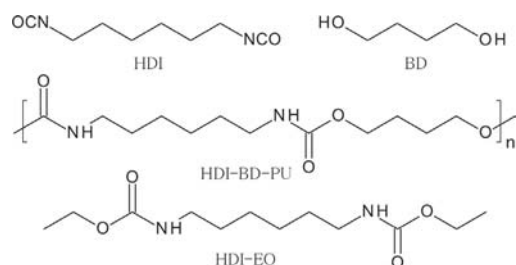


図5 本研究で用いたモノマー(HDI および BD), ならびに合成したポリウレタン(HDI-BD-PU) および低分子モデル化合物(HDI-EO)

富士フィルム和光純薬)を用いた。

1. 2 ポリウレタンおよび低分子モデル化合物(HDI-EO)の合成

ポリウレタン(HDI-BD-PU)の合成は、HDIとBDをモル比1.0:1.0で混合し、窒素雰囲気下、190℃で120 min加熱することで行った。HFIPおよびアセトンによる再沈殿を2回行って精製し、室温の窒素雰囲気下で48 h、および真空下で6 h乾燥した。また、低分子モデル化合物(HDI-EO)の合成は、HDIとEOをモル比1.0:1.2で混合し、窒素雰囲気下50℃で300 min加熱することで行い、エタノールからの再結晶を2回行って精製し、室温で6 h真空乾燥した。各合成物について、NMR測定¹⁷⁾およびFT-IR測定を行って分子構造を解析し、目的とするウレタン結合を有する化合物が得られたことを確認した。

1. 3 ESR測定用試料調製

HDI-BD-PUまたはHDI-EOをHFIPに溶解させ、その仕上がり濃度が2 wt%となるようにそれぞれTTBNBを加えて攪拌した。その後、テフロンシャーレ上にキャストして、自然乾燥および真空乾燥をそれぞれ48 hおよび3 h行った。HDI-BD-PUはおそらく分子量が十分でないためヒビ割れのあるフィルムとなり、HDI-EOは粉末状であった。HDI-BD-PUは100 mgをそのまま、HDI-EOは19 mgを外径2 mmの精密ガラス管中に封管したのち、それぞれ外径5 mmφの合成石英製ESR測定用試料管(JEOL, No. 193)に入れ、窒素置換したのちに封管したものを測定用試料とした。上記HFIPは、溶存酸素を窒素置換によって除去してから用いた。また上記の調製作業は全て、スピントラップ剤自身の劣化を防ぐため、窒素雰囲気下かつ550 nm以下の波長の光を含まない環境光のもとで行った。

1. 4 特性解析

各試料の熱物性を、DSC測定 (DSC Q-2000, TA Instruments) および TGA 測定 (Discovery TGA, TA Instruments) を用いて行った。昇温速度はいずれも 10 °C/min とし、窒素雰囲気下で測定した。

1. 5 機械的粉碎

ポリウレタン試料の機械的劣化を調べるために、自作の振動型粉碎器を用いて凍結粉碎を行った。粉碎は、小型ステンレス製容器内に試料をステンレス球と共にに入れて密閉し、77 K で 10 min 冷却したのち、77 K に保ったまま振動数 10 Hz で 10 min または 35 Hz で 2 min 行った。試料を室温に戻したのち、90 mg を ESR 試料管に移し、室温で ESR 測定を行った。これら全ての作業は乾燥窒素雰囲気下で行った。

1. 6 ESR スペクトル測定

ESR スペクトルを、Xバンド ESR 測定装置 (JES-TE300, JEOL) を用いて測定した。測定条件は、マイクロ波周波数約 9.1 GHz、マイクロ波強度 2.0 mW、変調周波数 100 kHz、変調幅 0.032 mT または 0.1 mT とし、時定数 0.03 s かつ掃引時間 1 min のもと、掃引回数 4 回で積算した。また磁場標準物質として Mn^{2+} を用いた。

熱劣化を調べるときは、ESR 本体に附属した温度制御装置 (DVT3, JEOL) を用い、室温から 250 °C まで段階的に昇温しながら ESR 測定を行った。

1. 7 ESR スペクトル解析

ESR スペクトルは、スピン相互作用を及ぼす原子の核スピン数やその原子上の不対電子の電子密度の大小によって、幾本ものピークに分裂した超微細構造 (*hfs*) を示し、そのピーク間隔の超微細結合定数 (*hfcc*) を元に、ラジカルの分子構造を帰属することができる。そこで、観測された各

ESR スペクトルについて、各スピアダクトのスペクトル分離、および各スペクトルの *hfs* 解析を、コンピュータシミュレーションによって行った。観測された全てのピークに対して下記の微分曲線強度 $I'(H)$ のローレンツ型関数を用いたフィッティングを行い、スペクトル全体が測定スペクトルと十分に一致するように、全てのピークに対して、*hfcc*、積分強度面積 S_I 、共鳴中心磁場 H_0 、およびピーク間距離 ΔH_{pp} の各変数を最適化した。また、あるラジカル種のスペクトルの中心磁場から、ラジカル種に固有の *g* 値を算出した。通常、ESR スペクトルは微分型のシグナル形状を有するが、スペクトルを 2 回積分した値を用いることで、相対的なラジカル量を比較することができる。

$$I'(H) = \frac{8\sqrt{3}}{\pi} \frac{S_I (H - H_0) / (\Delta H_{pp} / 2)}{\Delta H_{pp}^2 [3 + \{(H - H_0) / (\Delta H_{pp} / 2)\}^2]^2}$$

2. 結果および考察

2. 1 DSC 測定

合成したポリウレタン EDI-BD-PU および低分子モデル化合物 EDI-EO の窒素雰囲気下における DSC 測定結果を図 6 に示す。EDI-BD-PU の 1 回目測定は、1 °C 付近にガラス転移点と思われるわずかな変曲を示し、2 回目測定では約 130 °C から始まり 166 °C にピークをもつ融解を示した。観測された T_m は、過去の文献値である 184 °C¹⁸⁾ と比較してかなり低い値であることから、本研究で

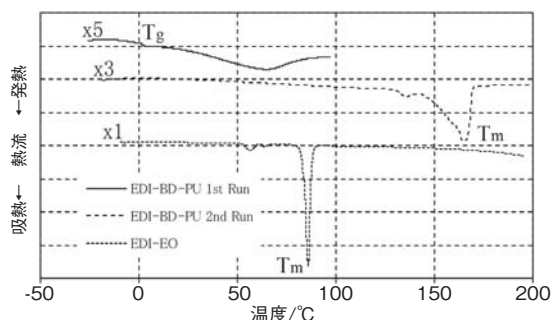


図6 合成したEDU-BD-PUおよびEDI-EOのDSC曲線

合成されたEDI-BD-PUは重合体ではあるものの、重合度の低い結晶性のオリゴマーであることが示唆された。EDI-EOは、56℃付近の小さな吸熱のほか、86℃に鋭い融点を示した。56℃の吸熱は乾燥により除去しきれなかったエタノールに由来すると思われる。

2.2 TGA測定

図7に、ポリウレタンEDI-BD-PUおよび低分子モデル化合物EDI-EOの、窒素雰囲気下におけるTGA曲線について、全体図および部分拡大図を示す。EDI-BD-PUを昇温すると80℃までに数%の重量減少が見られ、さらに昇温すると、250～400℃にかけて大きく約60%減少し、続いて約500℃までに完全分解した。EDI-EOは80℃以下で数%の階段状の減少が観測された。さらに昇温すると約170℃から約300℃にかけて大きな重量減少を示し、いったん平坦部を示したのち、約500℃で完全に分解した。

EDI-BD-PUについて、約100℃までに見られた数%の重量減少は、乾燥で除去しきれなかつ

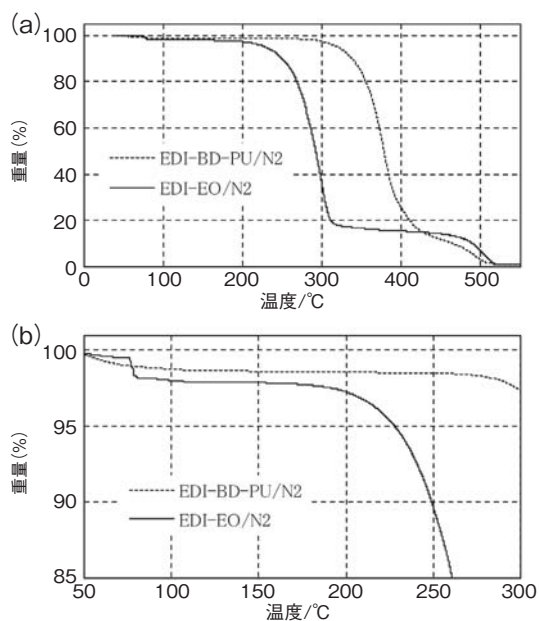


図7 EDU-BD-PUおよびEDI-EOのTGA曲線:
(a) 全体図および(b) 拡大図

たキャスト溶媒HFIP (沸点約58℃)の蒸発と思われる。その後、250℃までにおいてほとんど重量減少がみられなかった。一般的にウレタン結合の熱分解は150～250℃で起こるとされており⁷⁾、本研究のEDI-BD-PUにおけるウレタン結合の分解は、揮発成分を生みだすほどの分解には至らなかったと考えられる。さらに高温の250～400℃において約80%の減少が起きたが、これは主鎖メチレン鎖の分解をともなう分解と考えられる。いったん劣化速度が遅くなったのち、450～500℃にかけて完全分解した。

EDI-EOについて、80℃以下で見られた数%の減少は再結晶で用いたエタノールの蒸発と思われる。170℃から始まった重量減少は、ウレタン結合の分解に由来する低分子成分の揮発と考えられるが、320℃においてポリマーと同様に約20%が450℃まで残った。これは架橋反応もしくはある程度の炭化反応が進んだためと考えられる。

2.3 HDI-BD-PUの粉碎後ESRスペクトル

ポリウレタンEDI-BD-PU/TTBNB試料について、77Kで凍結粉碎したのちに室温でESR測定を行ったところ、どのようなESRシグナルも観測されなかった。当研究室では過去に、ポリスチレンやブタジエンゴムなど数種の合成樹脂について、同様な粉碎法を用いて機械的劣化における反応中間体ラジカル種を観測することに成功している。今回ラジカル種が全く観測されなかったのは、合成したポリウレタンの重合度が不十分であったために、粉碎応力が分子鎖に十分に伝わる前に分子間の解離が優先的に起き、主鎖切断が起きなかったためと思われる。ポリウレタンの合成法を再検討することで、機械劣化による結果が得られることが期待される。

2.4 HDI-BD-PUの昇温ESRスペクトル

図8に、スピントラップ剤を添加したポリウレ

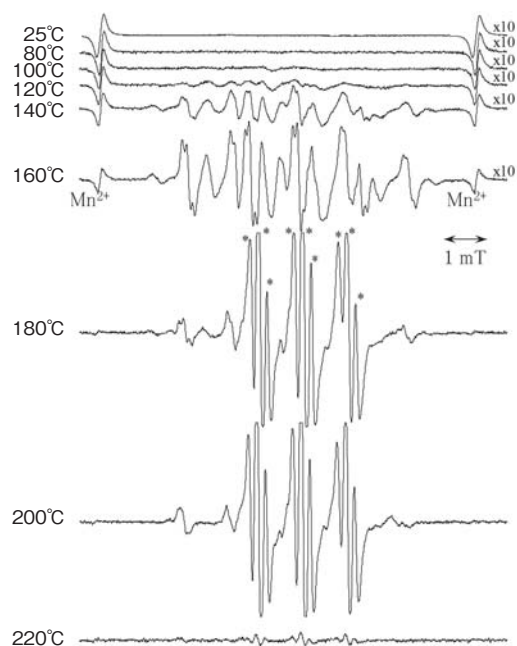


図8 HDI-BD-PU/TTBNBの段階的昇温ESRスペクトル (変化を見やすくするために25°C~160°Cは10倍の倍率で表示)

タンEDI-BD-PU/TTBNB試料の、窒素雰囲気下における昇温ESRスペクトルを示す。昇温前はどのようなシグナルも観測されなかったが、120°Cからいくつかのピークが現れた。TTBNBを加えない試料においては、昇温過程においてどのようなシグナルも観測されなかった。したがって、図8で観測されたシグナルは、ポリウレタンが熱劣化することで生じたラジカルをTTBNBが捕捉することで、長寿命のスピンアダクトが生じたことを示す。さらに昇温すると160°Cにかけて複雑な超微細構造を示すシグナルの強度が増大し、160°Cからは中央付近に9本線(*印)が急激に成長して200°Cまで支配的となった。しかし、220°Cにおいてほとんど全てのシグナルが消滅した。これはスピンアダクトそのものの寿命が220°Cより上で短いと思われる。

2.5 HDI-EOの昇温ESRスペクトル

図9にスピントラップ剤を添加した低分子モデル化合物EDI-EO/TTBNB試料の、窒素雰囲気下

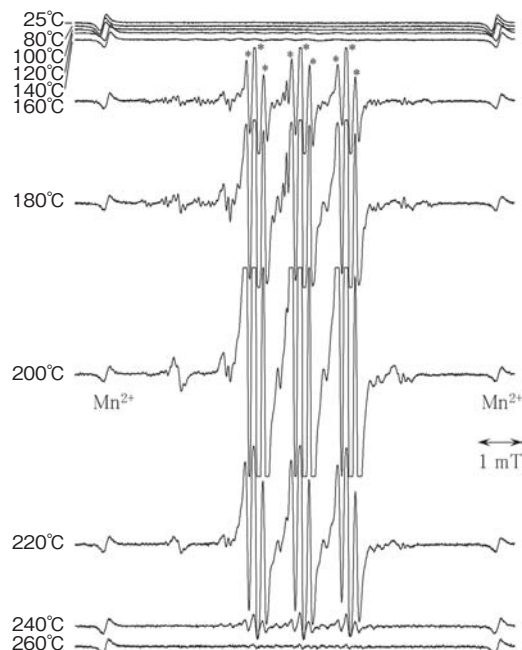


図9 HDI-EO/TTBNBの段階的昇温ESRスペクトル

における昇温ESRスペクトルを示す。昇温前はどのようなシグナルも観測されなかったが、160°Cからスピンアダクトによるシグナルが大きく現れた。スペクトルは、図8のポリウレタン試料でも見られた中央付近の9本線(*印)が常に支配的であり、ポリマーの場合と比較して、特に9本線の両側の超微細構造を構成する各ピークの形状が鋭く観察された。これは、生成したスピンアダクトの分子量が低く、分子運動がより速いためと考えられる。220°Cまでに9本線以外のシグナル形状が変化し、240°C以上でほとんど全てのシグナルが消滅した。

2.6 スペクトルシミュレーション

昇温ESR測定によって得られたスペクトルは、熱劣化で生じた様々なラジカル種にもとづく複数のスピンアダクトによるESRスペクトルが重畳している。そこで、スペクトルシミュレーションによる解析を行った。ある温度で測定したスペクトルに対して、熱分解によって生成するスピンア

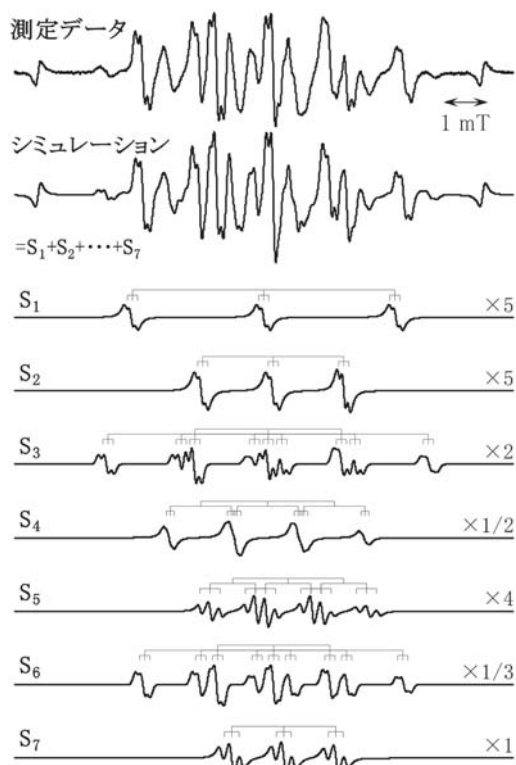


図10 HDI-BD-PU/TTBNBの160 °Cにおける ESRスペクトルのシミュレーション解析

ダクトをいくつか想定し、それらが示すであろう ESR スペクトルを類似化合物の文献値や ESR の一般的な知見に基づいて計算し、それらを足し合わせたものが実測スペクトルと一致するように *hfcc* 値 (a_x) や g 値などの各変数を最適化させた。例として、EDI-BD-PU/TTBNB の 160 °C 昇温スペクトルに対するシミュレーション例を図 10 に示す。解析結果として、図 10 下部に示すように、160 °C で観測されたスペクトルは、 $S_1 \sim S_7$ の 7 つのスピニアダクト成分を用いて再現できることが分かった。各スピニアダクトのスペクトルを再現するための *hfcc* 値および g 値の全てを表 1 に記す。

S_1 は、幅広い a_N 値をもつことから酸素中心ラジカルに由来すると考えられ¹⁹⁾、主鎖ウレタン結合の切断で生じた $\cdot\text{O}-\text{CH}_2$ -ラジカルを捕捉することで生じたスピニアダクトと帰属した。ニトロキシド基の窒素 N および 2 個のベンゼン環水素 H_m により、 $3 \times 3 = 9$ 本線のピークを示す。

S_2 も 9 本線であるが、近隣の水素原子の相互作用がなく、 a_N 値が標準的な 1.4 mT 付近であ

表 1 スペクトルシミュレーションにより推定されたスピニアダクトの構造と各 ESR パラメータ

スピニアダクト		<i>hfcc</i> /mT および g 値		参考文献	推定されたスピニアダクト
		HDI-BD-PU	HDI-EO		
S_1	a_N	2.60	2.610	2.869 ¹⁹⁾	
	a_{Hm}	0.10	0.080	—	
	g	2.0061	2.0063	—	
S_2	a_N	1.40	1.400	1.34 ²⁰⁾	
	a_{Hm}	0.10	0.100	—	
	g	2.0051	2.0052	—	
S_3	a_N	1.45	1.422	1.346 ²¹⁾	
	a_{Ha}	1.72	1.755	1.799	
	a_{Hm}	0.11	0.075	0.083	
	g	2.0056	2.0057	2.0060	
S_4	a_N	1.32	1.315	1.37 ²³⁾	
	a_{Ha}	1.20	1.200	0.68	
	a_{Hm}	0.08	0.087	—	
	g	2.0058	2.0060	—	
S_5	a_N	1.10	1.090	N/A	
	a_{Ha}	0.90	0.870		
	a_{Hm}	0.20	0.090		
	g	2.0038	2.0031		
S_6	a_N	1.12	1.050	1.050	
	a_{Ha}	1.45	1.484	1.460	
	a_{Hm}	0.10	0.090	0.103	
	g	2.0050	2.0051	2.0054	
S_7	a_N	1.03	1.027	1.03 ²⁴⁾	
	a_{Hm}	0.20	0.189	0.19	
	g	2.0038	2.0037	2.0038	

ることから、 $\cdot\text{CO-NH-}$ ラジカル由来であると考えられた²⁰⁾。これらの結果より、ウレタン結合のO-CONHの部位で均等開裂が起きることが分かった。

S_3 も標準的な a_N 値であるが、近隣の水素原子の相互作用を受けて、ニトロキソ基の窒素N、メチレン上の2個の水素 H_a 、および2個のベンゼン環水素 H_m による、 $3 \times 3 \times 3 = 27$ 本線を示し、 $\cdot\text{CH}_2-$ ラジカル由来と帰属される²¹⁾。このラジカルは結合解離エネルギーが高いC-C間結合よりも、より低いN-C間やO-C間での開裂により生じると考えられるが²²⁾、今回の測定では、対ラジカルの $\cdot\text{NH-}$ や $\cdot\text{OCO-}$ に由来するスピニアダクトによるESRシグナルは観測されなかった。したがって、この $\cdot\text{CH}_2-$ は主鎖の均等解離で生成するのではなく、二次的な反応によって生じたと考えられた。

S_4 および S_5 は、どちらも主鎖メチレンからの水素脱離によって生じた $\cdot\text{CH-}$ ラジカルに由来すると帰属され、窒素N、メチレン上の水素 H_a 、および2個のベンゼン環水素 H_m による、 $3 \times 2 \times 3 = 18$ 本線のピークを示す²³⁾。ただし、 S_5 は a_N が約1.0 mTと小さい値であること、また g 値も低い値を示すことから、立体障害の効果によって生じたアニリノ型のスピニアダクトと帰属した。

S_6 および S_7 は、TTBNBのみの試料について加熱ESR測定を行って得たスペクトルを詳しく検討した結果、ポリウレタンの劣化からではなく、スピントラップ剤自身の分解から生じた第一級炭素ラジカルおよび第三級炭素ラジカル²⁴⁾を捕捉したことで生じたものと断定した。

次に、低分子モデル化合物EDI-EO/TTBNBの160℃昇温スペクトルに対するシミュレーションを図11に示す。結果として、ポリウレタンの場合と同様に、 $S_1 \sim S_7$ の同じスピニアダクト成分を用いて再現することができた。表1に示すように、 $hfcc$ の各パラメータはポリウレタンの場合と

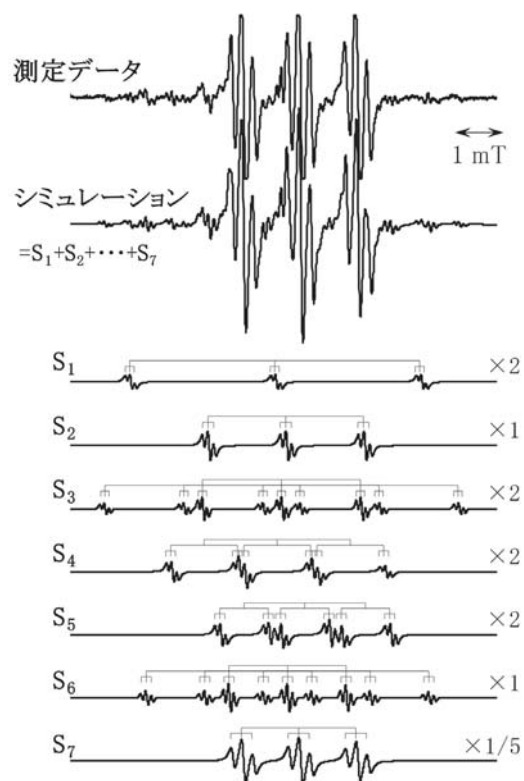


図11 HDI-EO/TTBNBの160℃におけるESRスペクトルのシミュレーション解析

非常に近い値を用いることができた。さらに、分子運動がより活発な液体状態であることからピーク間距離 ΔH_{pp} を小さくすることで、より細部の超微細構造まで再現することができた。

以上、同じウレタン結合構造を持つポリマーおよび低分子モデル化合物の熱劣化反応において、その昇温ESRスペクトルからシミュレーション解析において同じスピニアダクトを帰属することができたことから、飽和炭化水素系ポリウレタンの熱劣化においては、表1に示すスピニアダクトの元ラジカル種、つまり、 $\cdot\text{O-CH}_2-$ 、 $\cdot\text{CO-NH-}$ 、 $\cdot\text{CH}_2-$ 、および $\cdot\text{CH-}$ の各ラジカル種が生成することが明らかとなった。

2.7 各スピニアダクトの生成量

上記のスペクトルシミュレーションの結果を元に、HDI-BD-PUの120～200℃における各スベ

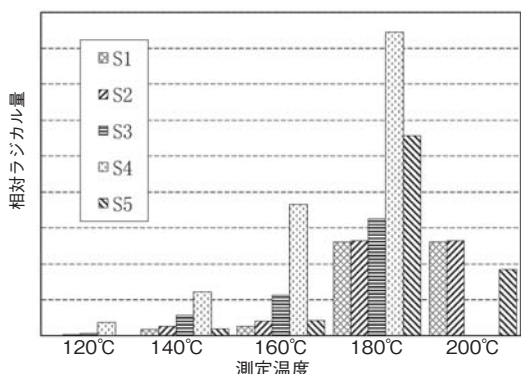


図12 HDI-BD-PU/TTBNBにおいて生成した各スピニアダクト, S₁~S₅の相対ラジカル量

クトルを各スピニアダクトに成分分離し、それぞれのスペクトルの二重積分値から相対ラジカル量を求めた。ポリマーとは無関係なS₁~S₅の成分のみについて、結果を図12にまとめる。これより、180℃において最も多くラジカルが生成したことが分かる。また、180℃以下において、-CH-に由来するS₄が最も多い。C-H結合の結合解離エネルギーは比較的高いので²²⁾、このラジカルは、S₁~S₃のような主鎖切断型ラジカルによるメチ

レン鎖からの水素引抜により生成したと考えられる。

2. 8 推定された熱劣化反応

以上のスピントラップ法を用いたESRスペクトル解析結果を元に、本研究で用いた飽和炭化水素系ポリウレタンの熱劣化反応式を推定し、それらを図13に示す。まず初めに加熱によってウレタン結合のCO-O部位の均等開裂によって、 $\cdot\text{O}-\text{CH}_2$ および $\cdot\text{CO}-\text{NH}$ - を末端にもつポリマーラジカル $\cdot\text{P}_1$ および $\cdot\text{P}_2$ が生じる。これらのラジカルからは、水素移動が起こればイソシアネート基とヒドロキシ基が生成する。緒言で述べたように、ウレタン結合はイソシアネート基およびヒドロキシ基への解離平衡が起こるとされているが、本研究のようにラジカル経由でも同様な反応が起こることが示唆される。主鎖の開裂で生じた末端型ラジカルは、さらに水素引抜により主鎖中に $-\text{CH}-$ を生み出す。この主鎖ラジカル $\cdot\text{P}_4$ からは様々な β 切断や末端分解が起こると考えられ、

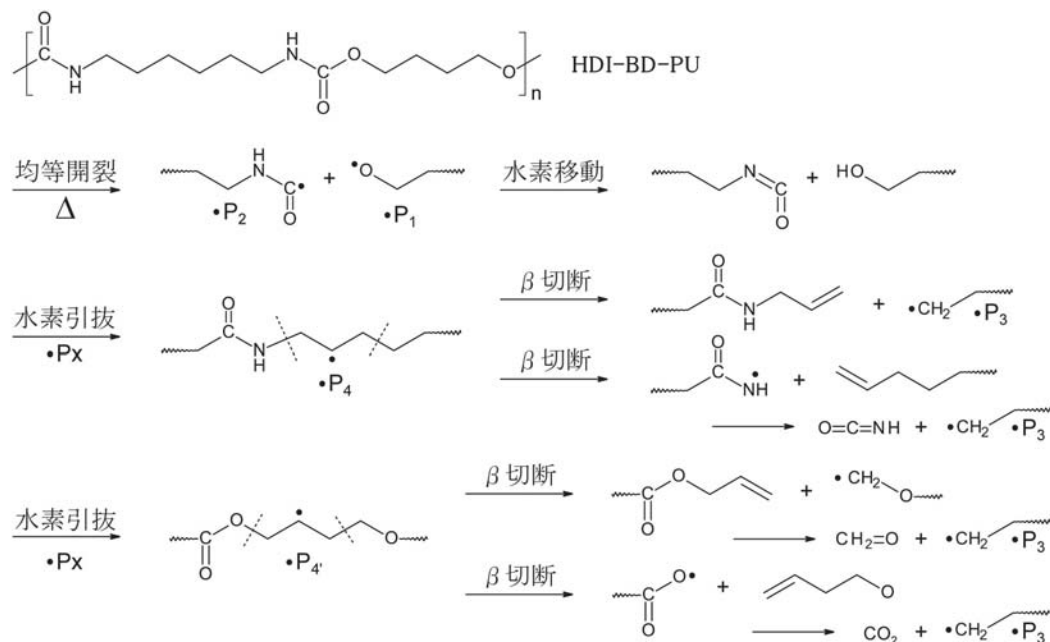


図13 スピントラップ法により推定されたポリウレタンの初期熱劣化反応経路

低分子化合物とともに $\cdot\text{CH}_2$ -ラジカルを末端にもつポリマーラジカル $\cdot\text{P}_3$ が生じ、分子量が低下する。本研究において、これら $\cdot\text{P}_1 \sim \cdot\text{P}_4$ のラジカル存在を、いずれもスピントラップ法により確認することができた。以上の反応は200℃以下の測定で観測された結果に基づくものであり、TGAで観測された300℃から始まる大きな熱分解に先行する、低濃度の初期的な分解機構である。

3. 結 語

以上、電子スピン共鳴 (ESR) の応用技法であるスピントラップ法を用いることで、ポリウレタンの熱劣化において生成するラジカル反応中間体を観測し、それらの構造を帰属することに成功した。その結果より、熱劣化反応過程はウレタン結合の均等解離によって始まり、連鎖的な反応によって進行すると考えられた。ポリウレタンの熱劣化において生じたラジカル種を観測した研究報告は、本報が世界で初めてである。今回、ポリウレタンの機械的劣化についてもスピントラップ法による解析を試みたが、用いたポリウレタンの重合度が不十分なため、期待された結果が得られなかったと思われた。合成法を改良して重合度の高いポリウレタンが得ることで、機械劣化の反応解析が可能となるはずである。

劣化反応の詳細を調べることは、ウレタン材料の耐久性を原因療法的に向上させるうえで、学術的のみならず工業的な観点からも重要であり、スピントラップ法はそのための強力な分析手段となりうる。今回の発見を基として、今後もさらにスピントラップ法を用いたポリウレタン素材の劣化に関する研究を精力的に展開していく所存である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、助成を賜りました財団法人石本記念デサントスポーツ科学振興財団

に厚く御礼申し上げます。また、本研究の遂行にあたり多大なご助力をいただきました京都工芸繊維大学材料化学系の堤直人教授、木梨憲司准教授、ならびに様々な分析実験を根気よく実行してくれた修士課程2回生の藤浪正季君に心から感謝申し上げます。

文 献

- 1) 佐藤重剛, ポリウレタンの分解と再生の化学, 日本ゴム協会誌, **45**(5): 429-434(1972)
- 2) 高分子の劣化・変色メカニズムとその対策および評価方法, R&D支援センター(2014)
- 3) Xiea F., Zhanga T., Bryante P., Kurusingale V., Colwellb J.M., Laycocka B., Degradation and Stabilization of Polyurethane Elastomers, *Prog. Polm. Sc.*, **90**: 211-268(2019)
- 4) 古川陸久, ポリウレタンの環境劣化, 高分子加工, **45**(10):434(1996)
- 5) 大武義人(監修), 高分子材料の劣化と寿命予測, サイエンス&テクノロジー社(2009)
- 6) 大澤善次郎, 高分子劣化・長寿命化ハンドブック, 丸善出版社(2011)
- 7) Simon J., Barla F., Kelemen-Haller A., Farkas F., Kraxner M., Thermal Stability of Polyurethanes, *Chromatographia*, **25**(2):99-106(1988)
- 8) 大澤善次郎, 永島孝作. ポリウレタンおよびそのモデル化合物の光分解, 高分子論文集, **36**(2) : 109-116(1979)
- 9) Janzen E. G., Blackburn B. J., Detection and Identification of Short-lived Free Radicals by an Electron Spin Resonance Trapping Technique, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**: 5909-5910(1968)
- 10) Janzen E. G., Spin Trapping, *Acc. Chem. Res.*, **4**: 31-40(1971)
- 11) 電子スピンサイエンス学会監修, 電子スピンサイエンス&スピントクノロジー入門, 日本学会事務センター(2003)
- 12) 山内淳, 磁気共鳴-ESR-電子スピンの分光法, サイエンス社(2006)
- 13) 河野雅弘, 吉川敏一, 小澤俊彦, 生命科学者のための電子スピン共鳴入門, 講談社サイエンティフィック(2011)
- 14) 大庭裕範, 山内清語, 電子スピン共鳴分光法, 共立出版社(2017)

- 15) Sono M., Kinashi K., Sakai W., Tsutsumi N., Spin-Trapping Analysis of Thermal Degradation Reaction of Poly(butylene terephthalate), *Macromolecules*, **50**(1):254–263(2017)
- 16) Sono M., Kinashi K., Sakai W., Tsutsumi N., Spin-Trapping Analysis and Characterization of Thermal Degradation of Thermoplastic Poly(ether-ester) Elastomer, *Macromolecules*, **51**(2), 1088-1099 (2018)
- 17) Edward G. Brame Jr., Raymond C. Ferguson, George J. Thomas, Identification of Polyurethane by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Anal. Chem.*, **39**(4):517-521(1967)
- 18) 岩倉義男, ウレタン化反応, *高分子*, **13**(6):425-430(1964)
- 19) Rosenthal I., Mossoba M. M, Riesz P., Photoinduced Reactions of Dibenzoyl Peroxide as Studied by EPR and Spin-Trapping, *J. Magn. Reson.*, **47**(2):200-208 (1982)
- 20) Motten AG; Chignell CF. Spectroscopic Studies of Cutaneous Photosensitizing Agents. III. Spin Trapping of Photolysis Products from Sulfanilamide Analogs, *J. Photochem. Photobiol., C*, **37**(1):17-26 (1983)
- 21) Pierre G., Tabner B. J., Interaction between Radicals Derived from Two Di-t-Alkyl Peroxides with Some Monomers and Polymers, *Macromolecules*, **32**(11):3620-3625(1999)
- 22) Luo Y. R., *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, *CRC Press*(2007)
- 23) Kapustina N. I., Popkov A. Y., Gasanov R. G., Nikishin G. I., Oxidation of Secondary Cyclic Alcohols by Pb(OAc)₄ Catalyzed by Cu(II) Compounds, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, **37**: 2095-2099(1988)
- 24) Qu B. J., Xu Y. Shy W. F., Rándy B., Photoinitiated Cross-Linking of Low-Density Polyethylene. 7. Initial Radical Reactions with Model Compounds Studied by Spin-Trapping ESR Spectroscopy, *Macromolecules*, **25**: 5220-5224(1992)