

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05146

研究課題名(和文) CL-ST-ESR法による高分子材料の熱酸化劣化反応の解析

研究課題名(英文) The Analysis of Thermo-Oxidative Degradation of Polymer Materials by CL-ST-ESR

研究代表者

坂井 互 (SAKAI, Wataru)

京都工芸繊維大学・材料化学系・教授

研究者番号：70263176

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、過酸化を分析するケミルミネッセンス(CL)測定と、短寿命ラジカル種を分析するスピントラップ-電子スピン共鳴(ST-ESR)測定とを同時に行うCL-ST-ESR手法を開発し、高分子材料の熱酸化劣化反応の途中で生じる過酸化物質およびラジカル中間体が示す挙動の相関性を詳しく調べた。その結果、ポリプロピレンは過酸化由来のオキシラジカルやカルボニルラジカルの生成とCL発光との相関性を見出し、ナイロンでは実用温度範囲における熱酸化ラジカル反応の実測と過酸化部位の特定に成功した。本研究の手法により、これまで直接観測されなかった高分子材料の熱酸化劣化反応の解析が可能となり、今後の応用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子材料の劣化反応は主にラジカル反応を介して起こるとされているが、その中間体を直接観察した研究例はほとんどなく、これまでは劣化後の状態から帰納的に分析して反応経路が推測されてきた。本研究は、高分子材料の実際の使用環境下で起こる熱酸化劣化を直接的に観察することを目的として、反応途中に生じる短寿命ラジカル種および過酸化状態を同時に調べることでできる手法CL-ST-ESR法を開発し、いくつかの高分子材料の熱酸化劣化を研究対象として、この有用性を実証することができた。本手法は非常に高感度で直接的な反応解析が可能であり、従来は分析が行えなかった領域の情報を得るための手段となることが大いに期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, a CL-ST-ESR technique that simultaneously performs a chemiluminescence (CL) measurement to analyze peroxidation and a spin-trapping-electron spin resonance (ST-ESR) measurement to analyze short-lived radical species was developed, and the relationship of peroxidants and radical intermediates during the thermo-oxidative degradation of polymer materials was investigated in detail. As a result, a correlation between the formation of peroxidation-derived oxyradicals and carbonyl radicals and CL luminescence in polypropylene was found, and in nylon, the thermo-oxidation radical reactions in the practical temperature range and identified the sites of peroxidation were successfully measured. This method enables the analysis of thermo-oxidative degradation reactions of polymer materials that have not been directly observed before, and is expected to be applied more in the future.

研究分野：高分子材料のラジカル反応の解析

キーワード：高分子劣化 自動酸化反応 ラジカル反応 電子スピン共鳴 ケミルミネッセンス ポリプロピレン
ナイロン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1(共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、我々の生活を支えるプラスチックやゴム製品などの高分子材料は、その寿命に関して改革的な発想が求められている。例えば、使用する環境下において数十年間もの耐久性が求められる一方で、マイクロプラスチックによる海域汚染問題で取り上げられているように、自然界において無害なまま分解する性質も求められている。未来に向けたサステナブル社会の実現のためには、このような一見矛盾するような課題に対して、高分子材料の寿命を能動的に制御するための新たな化学的知見を得ることが重要であるとされている。

高分子材料は、熱、光、水分、酸素、応力、放射線など、様々な要因で劣化が進行する。そのため、我々が使用する高分子材料の多くには劣化防止剤が添加されている。しかし、ヒトが風邪の症状を総合感冒薬で抑え込むのと同様に、劣化防止剤は企業の経験的な知見に基づいて対症療法的に処方されているのが現状であり、劣化の原因となる活性種を詳しく想定した原因療法的な対策はほとんどなされていない。これは、劣化反応の原因種や途中過程に関して、詳しい情報が判明していないからである。しかし、多くの学術的な論文や書物において、高分子の劣化反応は様々なラジカル種を生成しながら進行すると、反応式を使って説明されている。ところが、一般にラジカル種は寿命が短く、すぐに次の物質へ変化してしまうため、実験によって観測することは非常に困難である。そのため、記述されている反応式の多くは、劣化が終了した後の状態を分析した結果をもとに、帰納的に遡って考察することで導き出されている。このように、高分子材料の劣化反応はいまだに不明な点が多いのが現状であり、これは、上述した高分子材料の「寿命の制御」に取り組むうえでも大きな障害となる。

そこで本研究代表者は、まず短寿命ラジカル種を観測することを目標として、スピントラップ(ST)法を用いた研究に着手した。ST法とは、図1に示すように、スピントラップ剤と呼ばれる試薬をあらかじめ高分子の試料に加えておき、劣化反応の途中で生成した短寿命ラジカル種をST剤に捕捉させ、スピニアダクトと呼ばれる長寿命のラジカル種に変換するものである。生成したスピニアダクトは、電子スピン共鳴(ESR)測定により観測することができ、得られたESRスペクトルを解析することで、元のラジカル中間体の分子構造を同定することができる。本研究代表者はこのST-ESR法を用いて高分子材料の劣化反応解析を試み、過去にポリブチレンテレフタレート(PBT)[1]、熱可塑性エラストマー[2]、および脂肪族ポリウレタン[3]について、初期の熱劣化反応経路で生じるラジカル種を明らかにしてきた。

しかしこれらはすべて無酸素下における劣化反応である。一般に高分子材料は、空気中の酸素によってヒドロペルオキシド基(-COOH)を生じ、これに起因する連鎖的なラジカル反応によって劣化が進むとされている。この酸化状態を知る手法として、ケミルミネッセンス(CL)がある。材料を加熱すると図2に示すようにヒドロペルオキシド同士のラジカル反応が進んで微弱な発光が生じ、これを定量的に解析する手法である。しかし、これまで多くの報告は、動的な発光挙動と劣化との相関性を調べるだけにとどまり、具体的にどの発光活性種が劣化過程に寄与するのかをラジカル反応の観点から調べた研究はほとんどなかった。

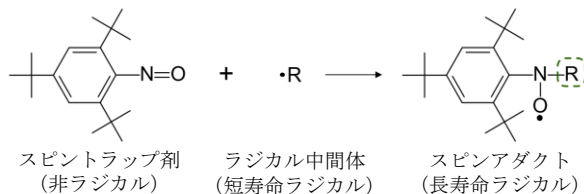


図1. スピントラップ法の原理の概略。

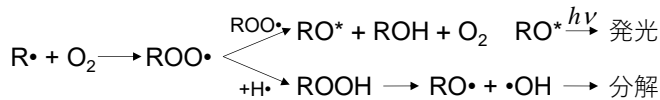


図2. 過酸化物からのケミルミネッセンスと分解の過程。

2. 研究の目的

上記のような背景のもと、本研究は、高分子材料が示す熱酸化劣化反応機構の詳細について、短寿命ラジカル種の生成過程と酸化劣化による CL 発光挙動との相関性を明らかにすることを目的として、上述したスピントラップ-電子スピン共鳴(ST-ESR)測定に加えて、材料の酸化状態を分析するケミルミネッセンス(CL)測定を同時に行う装置である CL-ST-ESR 測定装置を開発し、これを使用して高分子材料の実際の使用環境下において起こる熱酸化劣化を調べた。

3. 研究の方法

初めの研究対象としてポリプロピレン(PP)を取り上げた。PPは我々の身の回りでもっとも多く生産され、使われている汎用プラスチックの一つであるが、一般に耐熱性はあまり高くない。空気中でPPを加熱すると、図3に示すように、メチル基をもつ炭素上の水素が脱離し、酸素が付加することで熱酸化が始まるとされている。しかし、水素脱離後の第三級炭素ラジカルや、ヒドロペルオキシドの分解で生じるオキシラジカルなどを観測した報告例はなく、直接的な証拠はこれまで不明であった。

そこでまず、酸化処理を行っていないPP不織布を対象として、主にST-ESRによるラジカル種の観測を目標とした実験を進め、無酸素下で加熱したときに熱劣化で生じるラジカル種に関する基礎データを収集した。PPは通常の有機溶媒にはまったく溶解しないので、スピントラップ剤(ST剤)をPPに分散させるために、超臨界二酸化炭素(scCO₂)を溶媒とする処理によりST剤を添加した(本学既存設備)。そして本研究代表者が過去にPBTや熱可塑性エラストマーの劣化を調べたときと同様の手法で、室温から220℃の範囲におけるPPの昇温ST-ESR測定を行った。得られたESRスペクトルをコンピュータシミュレーション解析することで生成したラジカル種の同定を行って、無酸素下におけるPPの熱劣化反応機構の基本的な情報を得た。また、ラジカル種の観察以外に、プロトン核磁気共鳴法(¹H-NMR)、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)、示差走査

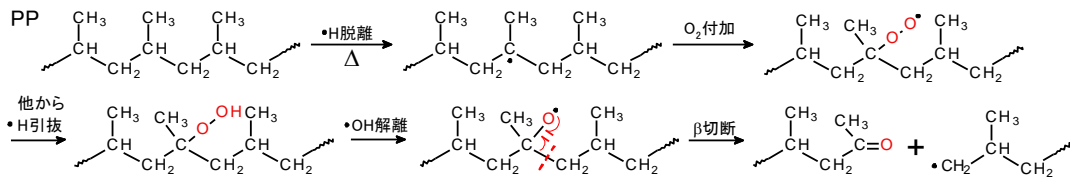


図3. 提唱されているポリプロピレンの熱酸化劣化反応機構の例。

熱量測定法(DSC), 熱重量分析(TGA), 動的機械分析(DMA), および走査電子顕微鏡(SEM)による特性評価も行って、PPの熱分解で起こる官能基の変化や、熱物性の変化、形態変化を分析し、劣化によるラジカル反応との相関性を調べた。

PPの熱劣化を調べつつ、本研究の柱となるCT-ST-ESR装置の開発を進めた。ESR測定装置(本学既存設備)の測定試料を収める共振器部分と、別予算で購入したCL測定装置の受光部とをガラス光ファイバーを介して接続した。このとき、本申請科研費により、(1)CL光センサーである光増倍管(PMT)の高感度化、(2)大断面積光ファイバーへの交換による受光量の増加、(3)ESR装置接合部の改良による外部迷光の完全遮断、および(4)光学フィルター式CL分光機能の追加によるCL発光の分光的観察化、の4点を実行し、ESR測定と同時に超微弱光CLが検出できるよう仕上げた。装置の性能を確認するために、酸化処理済みPP試料を用いて実際にCL測定とESR測定が同時に行えるかどうかを入念に検討した。ただし、この装置の開発は、当時の世界的な電子・半導体部品等の供給遅延の影響を強く受けたため、実際に開発に着手できたのは2022年初頭からとなった。さらに、2023年3月末には、ESR装置の更新があり(学内予算措置)、より高感度な装置に合わせてCL受光部の接続方法や遮光方法を再構築した。

CT-ST-ESR装置の開発を進めつつ、次に、酸素下または酸化処理済みのPPの熱酸化劣化反応についての研究を開始した。劣化防止剤などの添加剤を全く含まないPPを入手し(研究協力者により提供)、未処理PPおよび事前に酸化処理させたPP(OPP)の測定用試料を調製し、ESR測定装置内にセットされたOPP試料からのCL発光を観測しつつ、室温から250℃の範囲内において昇温ESR測定や昇温ST-ESR測定を行って、ラジカル反応とCL発光との相関性を検討した。また、未処理PPに対して酸素気流下での昇温ESR測定を行い、酸化反応を進行させながら観測することも行った。最終的に、他の分析結果も考慮しつつ、PPの熱酸化劣化反応経路を全体的に考察した。

PPの熱酸化劣化反応の解析を通してCT-ST-ESR装置の有用性が確認されたのち、今度は、ポリアミドの一種であるナイロン66(PA66)を対象として、その熱酸化劣化反応をCT-ST-ESR装置により分析した。PA66は耐熱性の高いエンジニアリングプラスチックとして幅広く使われているが、実用温度範囲内における熱酸化劣化反応を詳しく調べた研究はない。そこで添加剤を含まないPA66に溶液キャスト法によってST剤を添加して測定用試料を調製し、室温から240℃の範囲における熱酸化劣化をST-ESR測定およびCT-ST-ESR測定によって分析し、PA66の自動熱酸化劣化の初期反応過程を詳しく考察した。

4. 研究成果

まず初めに、酸化処理を行っていないPP不織布にST剤を添加し、昇温ESR測定を行ったところ、140℃以上において複雑な形状を示すESRスペクトルが観察された。一方でST剤を含まない試料ではESRシグナルは何も表れなかった。これらは、PPが加熱によって分解して複数の短寿命ラジカル種が生じ、それをST剤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。観察されたESRスペクトルは、複数のスピンアダクトによるスペクトルが重畳していたため、シミュレーションにより成分分離を行った。しかし、ここで、本研究で観測されたESRスペクトルは、分子運動が遅い高分子材料特有の、スペクトル左右でやや非対称なピーク形状を示すため、一般に用いられる等方的ESRシミュレーションのソフトウェアでは再現できなかった。そこで、独自のシミュレーション解析を行った。まずPPの構造から生じるラジカル種を捕捉することで生成するスピンアダクトを想定する。次に、ESRの知識や類似構造をもつラジカル種の文献値を参考にしてスペクトル計算の変数を想定し、スピンアダクトごとにESRスペクトルを算出する。さらに、各スペクトルをある比率で足しあわせて1つのスペクトルとし、これを実測スペクトルと比較する。そして、2つのスペクトルの差ができるだけ小さくなるよう、すべての変数と比率について試行錯誤を繰り返した。このシミュレーションは多体問題的な困難をとめない、時間の掛かる複雑な作業であった。シミュレーションの結果、第二級炭素ラジカル $\text{CH}_2\cdot\text{CH}-\text{CH}_2$ または第三級炭素ラジカル $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ の2種類が熱劣化の起点となることが分かった。また、無酸素下の実験であったにもかかわらず、過酸化に由来する α -ヒドロキシ炭素ラジカル $\cdot\text{CH}(\text{OH})$ も観測された。これは、用いたPP不織布が入手前に酸化していたことを示しており、ST-ESR測定はそれを検知することができた。以上の結果は、高分子材料の劣化を専門とする国際雑誌に発表した(発表論文③)。

本研究で開発したCL-ST-ESR装置を図4に示す。既存のESR測定装置(本体JES-X310および加熱制御装置DVT4、JEOL社製)に対して、完全遮光に留意しつつCL測定部(CLA-ID5、東北電子産業社製)に光ファイバーを接続するよう製作し、ESR測定を行いながらもCL受光部のバックグラウンドノイズを、センターの最低限界値まで下げることに成功した。

次に、開発したCL-ST-ESR測定装置を用いて、添加剤を含まないPP試料を使って熱酸化劣化反応を調べた。実験手法としては上記のPP不織布と同等である。図5に、事前に酸化させておいたランダム型PPにスピントラップ剤を添加して、昇温ESRスペクトルを測定した結果、および130℃のスペクトルに対して、シミュレーション解析を行った結果を示す。本実験では S_1 から S_{12} までの12種類のスピンアダクトの生成が確認され、PP試料の種類や酸化の程度によって現れるラジカル種に違いが見られた。

図5のシミュレーションにより分離したラジカル成分のラジカル量の温度依存性(図6)およびPPのCL発光の温度依存性(図7)を考察し、PPの熱酸化劣化反応は、図8の経路をたどるとした。すなわちPPは、まず主鎖第三級炭素において水素脱離またはメチル基脱離によって分解し、続く過酸化によって生じたヒドロペルオキシド基($-\text{COOH}$)はさらに分解してオキシラジカル($-\text{O}\cdot$)を生成し、その β 切断によってアルデヒド基やカルボニル基を生成しながら主鎖切断が起きると結論づけることができた。以上の結果は、高分子材料を専門とする国際雑誌に発表した(発表論文②)



図4. 開発したCL-ST-ESR測定装置. 左上から、ESR試料部、ESR試料遮光カバー、ESRとCLを光ファイバー接続部、装置全体、CL検出部。

さらに、CL 受光部に透過波長帯が異なる数種のバンドパスフィルターを挿入して、酸化済み PP から発する CL の波長分布を詳しく調べたところ、融点以下および以上において、それぞれ約 450 nm 以下および以上に発光ピークをもつ 2 種の CL 発光が観察されることが分かった。これは異なる CL 発光種が 2 種類存在することを示す。一般に CL 発光の反応経路は、カゴ反応一分子反応型や、衝突型二分子反応型など、いくつかの反応経路が存在すると考えられており、今回の結果はそれらの違いが観測されたと思われる。しかし、過去の文献にはさまざまな考察が書かれており、本研究の結果と合わない記述も見られる。この現象は非常に興味深いので、今後も追加実験を行って検討を進める。

最後に、66 ナイロン (PA66) の実用温度範囲内における酸化劣化について、上述の PP と同様に CL-

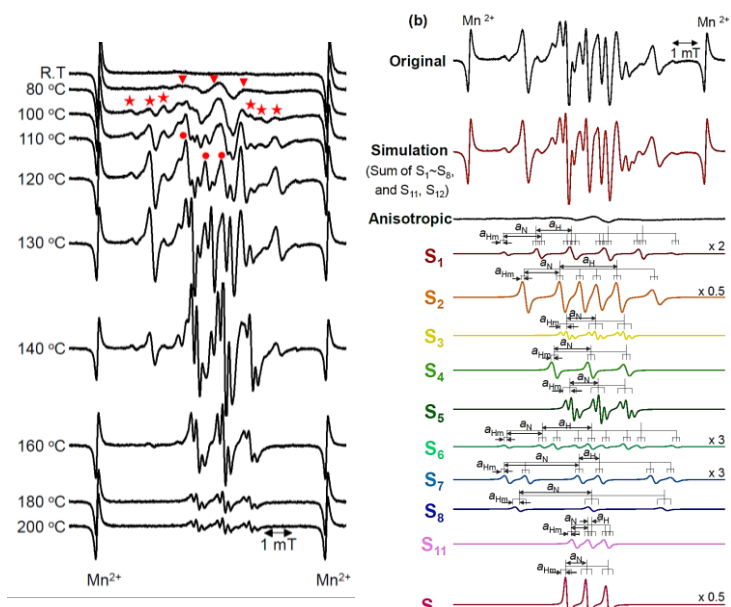


図 5. 左: スピントラップ剤入り酸化済み PP (OPP-R) の昇温 ESR 測定により得られた ESR スペクトル。右: 130 °C スペクトルに対するシミュレーション結果 (実験, シミュレーション, 各スピニアダクト成分)。

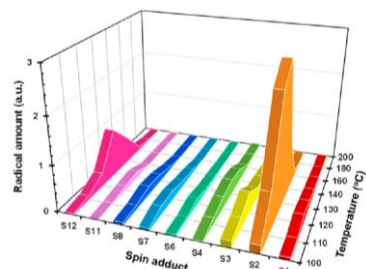


図 6. OPP-R の昇温 ESR 測定により得られた各スピニアダクトの生成ラジカル量の温度依存性。

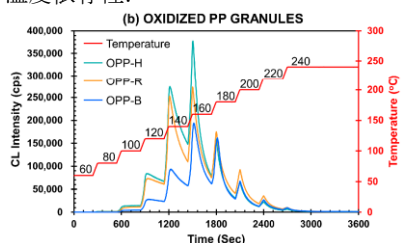


図 7. 各種 PP の昇温 CL 強度曲線。

ST-ESR 法による分析を行ったところ、過酸化に基づくラジカル種に由来するスピニアダクトの出現と、CL 発光挙動の相関

性の一致から、PA66 の過酸化劣化の開始点がアミド基のアミン隣接炭素上であることを突き止めることができた。融点以下の比較的低い温度範囲における熱劣化による分子構造の変化は、FT-IR や NMR のような一般的な分光分析ではほとんど検出できなかった。従って、この結果は、CL-ST-ESR 法が、高分子材料の実用温度範囲での直接的な分析に対して、非常に有用であることを示す。この PA66 に関する結果は、高分子材料を専門とする国際雑誌に発表した (発表論文①)

以上、本研究は、新規に開発した CL-ST-ESR 法による分析が、高分子材料の熱酸化劣化反応の解析に対して非常に有用であることを示すことができた。今後さらに、装置感度や解析手法の改善を行いつつ、ゴムや繊維などの他の高分子材料の劣化反応解析についても適用を試みたい。本 CL-ST-ESR 法は、非常に高感度で直接的な反応解析が可能であるので、従来は分析が行えなかった領域での、より詳細かつ実用的な情報を得るための手段となることが大いに期待される。

<引用文献>

① Sono, M.; Kinashi, K.; Sakai, W.; Tsutsumi, N., "Spin-Trapping Analysis of Thermal Degradation Reaction of Poly(butylene terephthalate)", *Macromolecules*, 2017, 50(1), pp.254-263.

DOI:10.1021/acs.macromol. 6b01942

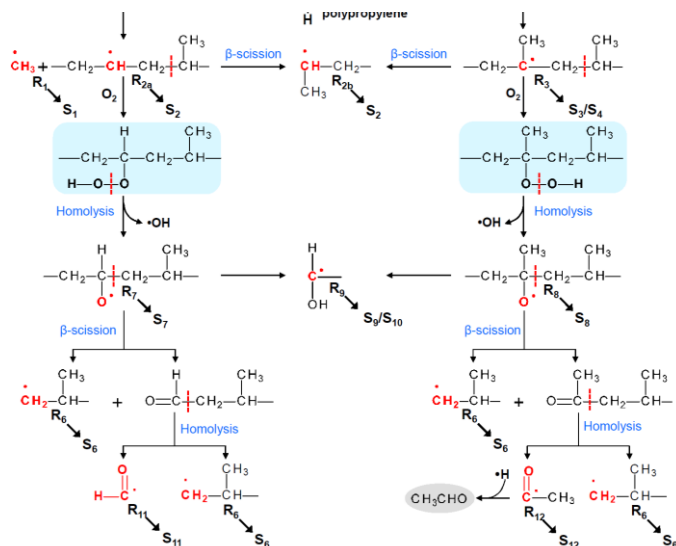


図 8. CL-ST-ESR 測定により導き出された PP の熱酸化分解反応経路。S_x はスピントラップで観察されたことを意味する。

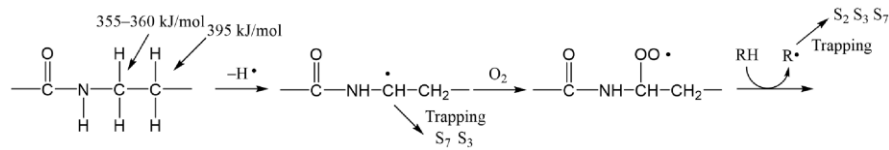


図 9. CL-ST-ESR 法により導き出された PA66 (ナイロン 66) の初期の熱酸化劣化反応経路 (発表論文①より)。

② Sono, M.; Kinashi, K.; Sakai, W.; Tsutsumi, N., “Spin-Trapping Analysis and Characterization of Thermal Degradation of Thermoplastic Poly(ether-ester) Elastomer”, *Macromolecules*, 2018, 51(3), pp.1088-1099.

DOI:10.1021/acs.macromol.7b02654

③ 坂井 互, 「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」, デザントスポーツ科学 2020 年, 41 号, pp.260-271.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

① Kurima Akihiro, Nguyen Thu Anh, Kinashi Kenji, Sakai Wataru, Tsutsumi Naoto, “Direct observation of the thermo-oxidative degradation of PA66 by spin-trapping ESR analysis”, *Polymer Degradation and Stability*, 査読有, 215 巻, 2023, 110429

DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110429 (オープンアクセスではない)

② Nguyen Thu Anh, Lim Hui Ming, Kinashi Kenji, Sakai Wataru, Tsutsumi Naoto, Okubayashi Satoko, Hosoda Satoru, Sato Tetsu, “Spin Trapping Analysis of Radical Intermediates on the Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene”, *Polymers*, 査読有, 15 巻, 2023, 200

DOI: 10.3390/polym15010200 (オープンアクセス)

③ Thu Anh Nguyen, Shota Ichise, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi, “Spin trapping analysis of the thermal degradation of polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*, 査読有, 197 巻, 2022, 109871

DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109871 (オープンアクセスではない)

[学会発表] 計 23 件(うち招待講演 10 件/うち国際学会 6 件)

① [○]Wataru SAKAI, Radical Reaction Analysis of Polymer Materials by Electron Spin Resonance, (国際学会), 2024

② [○]坂井 互, ゴム材料におけるラジカル反応解析, 日本ゴム協会, 令和5年度広島高分子材料研修会(広島ゴム技術員会 2月例会講演会)(招待講演), 2024

③ [○]坂井 互, 高分子材料の劣化とラジカル反応解析, クラレ, くらしき研究センター特別講演(招待講演), 2024

④ [○]坂井 互, スピントラップ法による高分子材料の劣化反応のラジカル解析, 高分子学会, 高分子計算機科学研究会(招待講演), 2023

⑤ [○]坂井 互, 高分子材料の劣化反応とラジカル反応解析, 東京工業大学特別講演会(招待講演), 2023

⑥ [○]坂井 互, スピントラップ法による高分子材料の劣化反応のラジカル解析, 第 26 回 ESR フォーラム研究会(招待講演), 2023

⑦ [○]坂井 互, Nguyen Anh Thu, 木梨 憲司, 細田 覚, 佐藤 哲, CL-ESR 分析によるポリプロピレンの熱酸化劣化反応の解析, マテリアルライフ学会, 第 34 回研究発表会, 2023

⑧ [○]坂井 互, スピントラップ法による高分子材料の劣化反応のラジカル解析, 高分子学会主催・高分子同友会・高分子に関する最新の技術および市場を勉強する会(招待講演), 2022

⑨ [○]Thu Anh Nguyen, Yutaro Muramatsu, Kenji Kinashi, and Wataru Sakai, “SPIN TRAPPING & CHEMILUMINESCENCE ANALYSIS OF THERMO-OXIDATION OF POLYPROPYLENE”, マテリアルライフ学会主催:第 15 回ケミルミネッセンス研究会(招待講演), 2023

⑩ [○]坂井 互, スピントラップ法によるゴム材料の劣化反応のラジカル解析, 日本ゴム協会・第 282 回ゴム技術シンポジウム(招待講演), 2022

⑪ [○]Wataru SAKAI, Radical Analysis of Polymer Degradation Mechanism by Spin-Trapping Method, KIT-ASEAN Joint Symposium 2023(国際学会), 2023

⑫ [○]Thu Anh Nguyen, Yutaro Muramatsu, Kenji Kinashi, and Wataru Sakai, “Investigation of Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene Using Simultaneous CL-ESR Measurement”, 日本ゴム協会第 33 回エラストマー討論会, 2022

⑬ [○]Thu Anh Nguyen, Yutaro Muramatsu, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, and Naoto Tsutsumi, “Investigation of Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene Using Simultaneous CL-ESR Measurement”, 第 61 回電子スピンスサイエンス学会年会(国際学会), 2022

⑭ [○]坂井 互, スピントラップ法によるゴム材料の劣化反応のラジカル解析, 日本ゴム協会・第 160 回環境劣化研究分科会(招待講演), 2022

⑮ [○]NGUYEN Anh Thu, KINASHI Kenji, SAKAI Wataru, “Oxidation Degradation of Polymer Materials”, 第 25 回 ESR フォーラム研究会, 2022

⑯ [○]Thu Anh NGUYEN, Kenji KINASHI, Wataru SAKAI, Naoto TSUTSUMI, “Investigation of Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene using ESR and CL”, 日本ゴム協会 2022 年年次大会, 2022

⑰ [○]坂井 互, 高分子材料の酸化劣化に関するラジカル反応解析 ~ケミルミネッセンスおよび電子スピン共鳴による同時観測~, マテリアルライフ学会主催:第 14 回 ケミルミネッセンス研究会(招待講演)2022

⑱ Nguyen Anh Thu, Lim Ming Hui, 木梨 憲司, [○]坂井 互, 佐藤 哲, 高分子材料の酸化劣化とラジカル, マテリアルライフ学会第 26 回春季年次大会, 2022

⑲ [○]Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi, “Spin-Trapping Analysis for Thermal Degradation Polypropylene Fabric Using Supercritical Carbon Dioxide”, 3rd JAPAN-ASEAN Seminar 2022(国際学会), 2022

⑳ [○]Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, “Spin-Trapping Analysis for Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene”, 第 24 回 ESR フォーラム研究会, 2021

㉑ [○]Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi, “Spin-Trapping Analysis for Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene”, ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST2021(国際学会), 2021

㉒ [○]Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi, “Spin-Trapping Analysis for Thermal Degradation Polypropylene Fiber Using Supercritical Carbon Dioxide”, 高分子学会第 70 回年次大会(国際学会), 2021

㉓ [○]Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi, “Spin-Trapping Analysis for Thermal Degradation Polypropylene Fiber Using Supercritical Carbon Dioxide”, 日本ゴム協会 2021 年年次大会, 2021

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 木梨 憲司(KINASHI Kenji), 堤 直人(TSUTSUM Naoto), 細田 覚(HOSODA Satoru), 佐藤 哲(SATO Tetsu), 奥林 里子(OKUBAYASHI Satoko), NGUYEN Anh Thu, 栗間 昭宏(KURIMA Akihiko)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nguyen Thu Anh, Lim Hui Ming, Kinashi Kenji, Sakai Wataru, Tsutsumi Naoto, Okubayashi Satoko, Hosoda Satoru, Sato Tetsu	4. 巻 15
2. 論文標題 Spin Trapping Analysis of Radical Intermediates on the Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 200-200
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/polym15010200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Thu Anh Nguyen, Shota Ichise, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, Satoko Okubayashi	4. 巻 197
2. 論文標題 Spin trapping analysis of the thermal degradation of polypropylene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 109871-109871
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109871	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kurima Akihiro, Nguyen Thu Anh, Kinashi Kenji, Sakai Wataru, Tsutsumi Naoto	4. 巻 215
2. 論文標題 Direct observation of the thermo-oxidative degradation of PA66 by spin-trapping ESR analysis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 110429-110429
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110429	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件（うち招待講演 10件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Thu Anh NGUYEN, Kenji KINASHI, Wataru SAKAI*, Naoto TSUSTUMI
2. 発表標題 Investigation of Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene using ESR and CL
3. 学会等名 日本ゴム協会2022年年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 NGUYEN Anh Thu, KINASHI Kenji, SAKAI Wataru
2. 発表標題 Oxidation Degradation of Polymer Materials
3. 学会等名 第25回ESRフォーラム研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Thu Anh Nguyen, Yutaro Muramatsu, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, and Naoto Tsustumi
2. 発表標題 Investigation of Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene Using Simultaneous CL-ESR Measurement
3. 学会等名 第61回電子スピンサイエンス学会年会（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Thu Anh Nguyen, Yutaro Muramatsu, Kenji Kinashi, and Wataru Sakai
2. 発表標題 Investigation of Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene Using Simultaneous CL-ESR Measurement
3. 学会等名 日本ゴム協会第33 回エラストマー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Thu Anh Nguyen, Yutaro Muramatsu, Kenji Kinashi, and Wataru Sakai
2. 発表標題 SPIN TRAPPING & CHEMILUMINESCENCE ANALYSIS OF THERMO-OXIDATION OF POLYPROPYLENE
3. 学会等名 マテリアルライフ学会主催：第15回ケミルミネッセンス研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂井 互
2. 発表標題 スピントラップ法によるゴム材料の劣化反応のラジカル解析
3. 学会等名 日本ゴム協会・第160回環境劣化研究分科会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂井 互
2. 発表標題 スピントラップ法によるゴム材料の劣化反応のラジカル解析
3. 学会等名 日本ゴム協会・第282回ゴム技術シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂井 互
2. 発表標題 スピントラップ法による高分子材料の劣化反応のラジカル解析
3. 学会等名 高分子学会主催・高分子同友会・高分子に関する最新の技術および市場を勉強する会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi
2. 発表標題 Spin-Trapping Analysis for Thermal Degradation Polypropylene Fiber Using Supercritical Carbon Dioxide
3. 学会等名 日本ゴム協会2021年年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi
2. 発表標題 Spin-Trapping Analysis for Thermal Degradation Polypropylene Fiber Using Supercritical Carbon Dioxide
3. 学会等名 高分子学会第70回年次大会 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi
2. 発表標題 Spin-Trapping Analysis for Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene
3. 学会等名 ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai
2. 発表標題 Spin-Trapping Analysis for Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene
3. 学会等名 第24回ESRフォーラム研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Thu Anh Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, and Satoko Okubayashi
2. 発表標題 Spin-Trapping Analysis for Thermal Degradation Polypropylene Fabric Using Supercritical Carbon Dioxide
3. 学会等名 3rd JAPAN-ASEAN Seminar 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Nguyen Anh Thu, Lim Ming Hui, 木梨 憲司, 坂井 互, 佐藤 哲
2. 発表標題 高分子材料の酸化劣化とラジカル
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第26回春季年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂井 互
2. 発表標題 高分子材料の酸化劣化に関するラジカル反応解析 ~ケミルミネッセンスおよび電子スピン共鳴による同時観測~
3. 学会等名 マテリアルライフ学会主催：第14回 ケミルミネッセンス研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Wataru SAKAI
2. 発表標題 Radical Analysis of Polymer Degradation Mechanism by Spin-Trapping Method
3. 学会等名 KIT-ASEAN Joint Symposium 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂井 互, Nguyen Anh Thu, 木梨 憲司, 細田 覚, 佐藤 哲
2. 発表標題 CL-ESR分析によるポリプロピレンの熱酸化劣化反応の解析
3. 学会等名 マテリアルライフ学会, 第34回研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂井 互
2. 発表標題 スピントラップ法による高分子材料の劣化反応のラジカル解析
3. 学会等名 第26回ESRフォーラム研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂井 互
2. 発表標題 高分子材料の劣化反応とラジカル反応解析
3. 学会等名 東京工業大学特別講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂井 互
2. 発表標題 スピントラップ法による高分子材料の劣化反応のラジカル解析
3. 学会等名 高分子学会，高分子計算機科学研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂井 互
2. 発表標題 高分子材料の劣化とラジカル反応解析
3. 学会等名 クラレくらしき研究センター特別講演（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 坂井 互
2. 発表標題 ゴム材料におけるラジカル反応解析
3. 学会等名 日本ゴム協会, 令和5年度広島高分子材料研修会(広島ゴム技術員会2月例会講演会)(招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Wataru SAKAI
2. 発表標題 Radical Reaction Analysis of Polymer Materials by Electron Spin Resonance
3. 学会等名 KIT-ASEAN Joint Symposium 2024(国際学会)
4. 発表年 2024年

[図書] 計0件

[産業財産権]

[その他]

Functional Polymer Design Laboratory http://www.cis.kit.ac.jp/~fpd/ 京都工芸繊維大学・研究者総覧・坂井 互 https://www.hyokadb.jim.kit.ac.jp/profile/ja.2f965ca8f50ea3fc4fdbfb781cece39a.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	木梨 憲司 (KINASHI Kenji)	京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授 (14303)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	堤 直人 (TSUTUMI Naoto)	京都工芸繊維大学 (14303)	
研究協力者	細田 覚 (HOSODA Satoru)	京都工芸繊維大学 (14303)	
研究協力者	佐藤 哲 (SATO Tetsu)	東北電子産業	
研究協力者	奥林 里子 (OKUBAYASHI Satoko)	京都工芸繊維大学 (14303)	
研究協力者	NGUYEN Anh Thu (NGUYEN Anh Thu)	京都工芸繊維大学 (14303)	
研究協力者	栗間 昭宏 (KURIMA Akihiro)	京都工芸繊維大学 (14303)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関