(昭和53年1月27日受理)

全芳香族ポリアミドに対する放射線照射効果

日本原子力研究所大阪研究所 梶 加名子・岡田 紀夫

RADIATION EFFECTS ON WHOLLY AROMATIC POLYAMIDES

By Kanako Kaji and Toshio Okada

(Osaka Laboratory for Radiation Chemistry,
Japan Atomic Energy Research Institute,
Neyagawa, Osaka 572, Japan)

Radiation effects on poly(*m*-phenylene isophthalamide) (*m*-PIA) and poly(*p*-phenylene terephthalamide) (*p*-PTA) fibers have been studied by use of γ -rays and electron beams.

Deterioration in the mechanical properties was not observed for *m*-PIA or *p*-PTA fiber even after irradiation of 1000 Mrad in vacuo. The presence of air favored the degradation of wholly aromatic polyamides as in case of aliphatic polyamides, although a much larger irradiation dose was needed for the former than for the latter to give the same degradation in mechanical properties by irradiation. The irradiation up to 1000 Mrad with electron beams in air revealed that *p*-PTA is more stable against irradiation than *m*-PIA.

Viscometric studies were carried out on the irradiated fibers. Only a small change in viscosities of *p*-PTA was found even after irradiation both in the presence and absence of air up to a large dose, whereas in *m*-PIA, gel was formed after γ -ray irradiation of about 200 Mrad in vacuo and viscosity decreased to 40% of the original value after γ -ray irradiation of about 500 Mrad in air.

No or a very small change in TGA curves for *m*-PIA and *p*-PTA was observed even after the irradiation of 1000 Mrad, showing that the irradiation at room temperature had no appreciable effect on the thermal degradation of these polymers.

(Received January 27, 1978)

1. 緒 言

全芳香族ポリアミド繊維はすぐれた耐熱性、難燃性を持ち、種々のタイプの全芳香族ポリアミド繊維が開発され、いわゆる high performance fiber として実用化されつつある^{1,2)}。

放射線を固体高分子に照射すると、分子間に架橋が起こり、分子鎖に切断反応が起こって固体高分子の物理的性質が変化することはよく知られている^{3,4)}。

脂肪族ポリアミドに γ 線を照射すると架橋することは古くから知られている。また、架橋と同時に主鎖の切断が起こることも指摘されている^{5,6)}。我々はポリメチレン基の長さの異なる一連の脂肪族ポリアミドに対する γ 線照射効果を研究し、その結果の一部はすでに報告した⁷⁾。しかしながらポリメチレン鎖を芳香環に置き換え

た構造を有する全芳香族ポリアミドに対しては、放射線照射効果の系統的な研究はほとんどされていない。

芳香族ポリアミドは紫外線に対しては、脂肪族ポリアミド同様不安定であり、分子鎖の切断が容易に起こることが報告されている^{8,9)}。しかしながらベンゼン核が放射線照射に対して保護効果があることは、ポリスチレンあるいはスチレンを含む共重合体^{10,11)}、あるいはベンゼン環を導入したセルロース¹²⁾、ポリビニルアルコール¹³⁾に対する照射効果の研究より明らかにされた。

この研究の目的は全芳香族ポリアミドが放射線照射に対してどのような挙動をするかを明らかにすることにある。それによって耐放射線性材料に関する基礎的知識を得ることも出来る。

本報では、全芳香族ポリアミドとしてポリ(*m*-フェニレンイソフタルアミド) (*m*-PIA) およびポリ(*p*-フェ

ニレンテレフタルアミド)(*p*-PTA)をとり上げ、 γ 線あるいは加速器よりの電子線を照射し、機械的性質、溶液粘度の測定、ゲル分率の測定などを行い、照射効果を検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

ポリ(*m*-フェニレンイソフタルアミド)(*m*-PIA)は帝人社のコーネックス[®](Conex[®]), ポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド)(*p*-PTA)はDu Pont社のケブラ[®](Kevlar[®])を用いた。コーネックスは2デニールのステープルヤーン、ケブラは1.5デニールのフィラメントである。

2.2 照射

これらの試料を適量ガラス管に入れ、 10^{-4} mmHg以上の真空中、あるいは空气中で、Co 60 γ 線(2.8×10^5 rad/h)を22℃で照射した。V. d. G. 電子線(3.5×10^5 rad/sec)は空气中で断続照射し、照射温度が50℃以上には上らないよう留意した。なお吸収線量は γ 線の場合、鉄線量計により水の吸収係数を用いて計算した線量率より求めた。電子線の場合は、フィルム線量計(セルローストリアセートフィルム)を用いた。

2.3 機械的性質の測定

インストロン試験器を用い、23℃、65% RHで強度および伸度を測定した。試料長は10mm、引張速度は10 mm/minである。

2.4 溶液粘度の測定、ゲル分率の測定

95%硫酸を溶媒にし、濃度0.1g/dl、30℃における還元粘度を測定した。

ゲル分率の測定は、試料を95%硫酸に30℃で3日間浸漬した後、不溶部分を浮別、水、アルコールで十分洗浄し、減圧乾燥して重量を測定した。百分率で表したゲル分率は、 $\frac{\text{不溶部分の重量}}{\text{試料の重量}} \times 100$ で求められる。

2.5 熱重量分析

真空理工社製、Micro Differential Thermal Balance TGD-3000を用い、空気存在下に昇温速度5℃/分、最高温度700℃の条件で熱重量分析(TGA)を行った。

3. 結果および考察

図1に空气中でCo 60 γ 線を200 Mradまで照射した場合の*m*-PIAと*p*-PTAの照射量による強度保持率の変化を示す。図には2デニールのナイロン6フィラメント

* コーネックスは帝人、ケブラはユニチカおよび東レより恵与された。

Fig. 1 Effect of irradiation on tenacity of polyamides irradiated with Co 60 γ -rays in air, (○) poly(*p*-phenylene terephthalamide), (●) poly(*m*-phenylene isophthalamide), (△) nylon 6.

トを空气中で照射した場合の強度保持率の変化も同時に示した。ナイロン6は真空中 γ 線照射では架橋反応が優先的に起こるが空气中照射では30 Mradの照射で強度は未照射の1/2に低下し、200 Mradも照射すると強度はほとんど0になる。しかしながら、*m*-PIA、*p*-PTAは空气中200 Mradの照射でも強度低下はほとんどみられない。このように、全芳香族ポリアミドである*m*-PIA、*p*-PTAは脂肪族ポリアミドであるナイロン6に比較して著しく耐放射線性があり、ベンゼン核による放射線保護効果は明らかである。

次に*m*-PIAおよび*p*-PTAに対する放射線照射効果を更に詳しく知る目的で、Co 60 γ 線を用いる真空中、空気存在下の照射、V. d. G. 電子線を用いる空気存在下の照射を線量を更に大きくして行った。

表1には*m*-PIAの照射による強伸度の変化を示す。 γ 線真空中照射では、強度の低下はなくむしろやや増大する傾向がみられる。伸度も余り変化がない。一方 γ 線空气中照射の場合は、線量が大きくなると強度、伸度の低下がみられ、脂肪族ポリアミドの場合と同様、酸素の存在が分子の崩壊を促進していることがわかる。しかしながら、ナイロン6の場合、約10 Mradの照射で強度が原繊維の75%にまで落ちるのに反し、*m*-PIAの場合は同様の強度低下を起こすのに約500 Mradの線量を要していることがわかる。次にV. d. G. 電子線照射(空气中)の場合は γ 線空气中照射の場合より強伸度の低下は小さい。これは γ 線に比較して電子線の線量率が約4500倍高いことにより、同じ線量を短時間照射で得ることが

Table 1. Effect of irradiation on mechanical properties of poly(*m*-phenylene isophthalamide)

	Dose (Mrad)	Tenacity _{1/2} (g/d)	Retention of tenacity (%)	Elongation (%)	Retention of elongation (%)
Co 60 <i>r</i> -rays (in vacuo)	0	4.9	100	31	100
	8	5.5	111	35	113
	22	5.2	105	31	100
	103	4.9	100	30	97
	212	5.3	108	35	113
	487	4.9	100	29	94
	1000	5.7	116	29	94
	1430	5.4	110	31	100
Co 60 <i>r</i> -rays (in air)	8	4.9	100	30	97
	16	5.0	102	30	97
	105	4.8	97	30	97
	200	4.5	91	24	80
	338	4.2	86	21	68
	523	3.7	75	17	55
V. d. G. Electrons (in air)	15	5.1	104	30	97
	65	5.5	111	31	101
	103	4.8	97	28	93
	200	5.2	106	29	94
	500	4.4	90	18	58
	1000	4.0	82	16	52

Table 2 Effect of irradiation on mechanical properties of poly(*p*-phenylene terephthalamide)

	Dose (Mrad)	Tenacity (g/d)	Retention of tenacity (%)	Elongation (%)	Retention of elongation (%)
Co 60 <i>r</i> -rays (in vacuo)	0	26.9	100	6.3	100
	15	27.4	102	7.1	113
	500	27.3	101	6.6	105
	1000	28.4	106	7.0	111
Co 60 <i>r</i> -rays (in air)	15	28.6	106	6.8	108
	500	24.7	92	6.5	103
	1000	21.5	80	5.5	87
V. d. G. Electrons (in air)	15	29.2	109	6.9	110
	500	27.3	101	6.5	103
	1000	25.3	94	5.6	89

出来、酸素の試料内への拡散が少くなる結果と考えられる。なお、実際の照射時間は1000Mrad照射に対して*r*線の場合は7~8ヶ月、電子線の場合は約5時間であった。

表2に*p*-PTAの照射による強伸度の変化を示す。*r*線真空中照射の場合は1000Mradの大線量照射においても強伸度の低下はみられない。一方*r*線空气中照射では、強伸度が照射によりやや低下する傾向にある。このことから、*p*-PTAにおいても*m*-PIAと同様、酸素の存在が分子の崩壊を促進していることがわかるが、*m*-

PIAが約500Mradの空气中照射で強度が75%まで落ちるのに比べ、*p*-PTAの場合は、1000Mrad照射でも強度保持率は80%であり、*p*-PTAの方が*m*-PIAに比べてより放射線に対して安定であることが明らかである。V. d. G. 電子線照射(空气中)の場合は、*r*線空气中照射に比べ酸素の影響が少く1000Mradの照射においても強伸度に大きな変化はない。

次に照射による分子量の変化を知る目的で、分子量の目安として還元粘度の変化を測定した。

m-PIA、*p*-PTAの照射による還元粘度の変化を未

Fig. 2 Effect of irradiation on reduced viscosity of poly(*m*-phenylene isophthalamide) and poly(*p*-phenylene terephthalamide), (○) Co 60 γ -rays in vacuo, (●) Co 60 γ -rays in air, (×) VdG electron beams in air.

照射の値を100%として示したのが図2である。*m*-PIAの場合、 γ 線真空中照射では、強伸度の変化は1000 Mradの照射においても僅かであったが、粘度は照射量の増大に伴いかなり大きくなり、230 Mradの照射で溶媒不溶のゲルが生成する。このことから全芳香族ポリアミドの場合も、脂肪族ポリアミド同様、真空中照射の場合は架橋反応が優先して起こっていることがわかる。しかしながら、ナイロン6や610などの脂肪族ポリアミドのゲル化線量が約30 Mradであるのと比較すると、全芳香族ポリアミド *m*-PIAのゲル化には約10倍の線量を要しており、放射線によって変化を受けにくいことは明らかである。*m*-PIAを空气中で γ 線照射した場合は、照射量の増大と共に粘度の減少がみられ、約300 Mradで粘度は未照射の半分になる。これは機械的性質の変化から予想した通り、空气中照射では、主鎖の切断反応が優先的に起こっていることを示している。V. d. G. 電子線照射(空气中)の場合はやはり、主鎖切断反応が優先しているが、照射量の増大に伴う、粘度低下の度合いは γ 線の場合より小さい。これは主鎖の切断反応が空気存在によって促進されること、線量率の高い電子線の場合、空気の繊維内部への拡散が主鎖切断反応に比べて遅い状態になっていることを示している。

次に *m*-PIAの真空中 γ 線照射においては、照射量の増大と共に溶液粘度が増大し、やがて溶媒不溶のゲル部分が生じることがわかったので、架橋の挙動を詳しく検討するために、種々の線量において、ゲル分率の測定

Fig. 3 Influence of the dose on the gel fraction of poly(*m*-phenylene isophthalamide) irradiated with Co 60 γ -rays in vacuo.

を行った。図3にゲル分率-線量曲線を示す。ゲル分率-線量曲線から明らかなように、*m*-PIAを真空中で γ 線照射した場合、200 Mradを超えるとゲル部分が生じ1000 Mrad照射でゲル分率は50%になる。しかしそれ以上線量を大きくしてもゲル化は余り進まない。これは真空中照射においても主鎖切断反応がかなりの割合で起こっていることを示している。

p-PTAの還元粘度は真空中 γ 線照射、空气中 γ 線照射 V. d. G. 電子線照射(空气中)、何れの場合も1000 Mradの照射においても余り変化はない。しかしながら、真空中 γ 線照射の場合はやや粘度が増大する傾向にあり、一方、空气中 γ 線照射の場合はやや減少する傾向がみられ、同じ程度の変化を引起すのに要する線量は *m*-

PIAより大きい、やはり真空中照射では架橋反応が、空气中照射では主鎖切断反応が優先的に起こっていることがわかる。

機械的性質、溶液粘度の照射による変化より、*m*-PIAより*p*-PTAが更に放射線に対して安定であることがわかったが、これは分子の一次構造の差だけではなく、結晶化度の違いがより大きく効いているのではないかと考えられる。*m*-PIAの結晶化度は約35%、*p*-PTAのそれは約70%以上であり、しかも*p*-PTAは非晶部分も剛直な配向した状態にある構造が提案されている¹⁴⁾。

次に、真空中照射でゲル化の進んだ*m*-PIAに対し、照射による架橋と主鎖切断の*G*値を求めるために、次の取扱いを行った。

すなわち、照射量とゲル分率の関係に関してはCharlesly - Pinnerの式がある。

$$S + \sqrt{S} = \frac{0.48 \times 10^6}{M_{n0} \cdot G(X)} \frac{1}{r} + \frac{G(S)}{2G(X)} \quad (1)$$

S : ゼル分率

$G(S)$: 切断の*G*値

$G(X)$: 架橋の*G*値

M_{n0} : 原試料(未照射試料)の数平均分子量

ゲル分率と線量の関係を(1)式にあてはめ、 $S + \sqrt{S}$ を $\frac{1}{r}$ に対してプロットすると図4が得られる。真空中照射*m*-PIAに関してこのプロットはほぼ直線に乗り、この直線の勾配および切片から $G(X)$ ならびに $G(S)$ を求めると、それぞれ0.1および0.2になった。この値は脂肪族ポリアミドに比較して数分の1から1桁小さい値である。

p-PTAの真空中照射の場合は、1000Mradの大線量を照射してもゲル部分は生じないので、Charlesly - Pinnerプロットを適用出来なかったが、原試料の分子量を*m*-PIAと等しく、かつ切断反応は起こらないと仮定すると架橋の*G*値は0.01以下になり、*m*-PIAより更に1桁小さい値になる。

Fig. 4 Charlesby-Pinner plot of poly(*m*-phenylene isophthalamide) irradiated with Co 60 γ -rays in vacuo.

Fig. 5 Effect of irradiation on TGA curves of polyamides in air.
Electron beam irradiation in air.

次に全芳香族ポリアミドの耐熱性に対する照射の影響を検討するために、熱重量分析を行った。*m*-PIA、*p*-PTAならびに比較のために行ったナイロン6に対する空气中におけるTGAの測定の結果を図5に示す。実線は未照射の試料、点線は*m*-PIA、*p*-PTAに関してはV. d. G. 電子線1000Mrad、ナイロン6に関してはV. d. G. 電子線500Mrad照射試料のTGA曲線である。

先ず未照射の試料を比較してみると、熱分解開始温度はナイロン6の300℃に比べ、*m*-PIAは390℃、*p*-PTAは440℃と高くなり、TGA曲線は高温側に移動しており、脂肪族ポリアミドの耐熱性に比して、全芳香族ポリアミドの耐熱性が大きいことを示している。これらの試料を照射した場合、ナイロン6は500Mradの照射で、熱分解開始温度が250℃位まで下り、250℃から400℃にかけて重量損失の増大がみられる。しかしながら、*m*-PIA、*p*-PTAの場合は1000Mradの照射の後にもTGA曲線は全く変化せず、熱分解特性からみた耐熱性は照射によりほとんど影響を受けていないことが明らかとなった。

4. 総 括

全芳香族ポリアミド、ポリ(*m*-フェーレンイソフタル

アミド)(*m*-PIA)およびポリ(*p*-フェーレンテレフタルアミド)(*p*-PTA)に対する放射線照射効果をCo 60 γ 線、およびV. d. G. 電子線を用い検討した。

m-PIA, *p*-PTA 共真空中照射においては1000 Mrad の照射においても強伸度の低下はほとんどなく、むしろやや増大する傾向がみられる。空气中照射においては強伸度は照射によりやや減少し、酸素の存在が主鎖切断反応を促進していることがわかる。しかし、脂肪族ポリアミドのナイロン6が200 Mrad の空气中 γ 線照射で強度が原繊維の4%に減少するのに反し、*m*-PIA の強度保持率は91% *p*-PTAのそれは99%であり、全芳香族ポリアミドが脂肪族ポリアミドに比較して著しく放射線に対して安定であることが明らかになった。

溶液粘度の測定より、全芳香族ポリアミドにおいても脂肪族ポリアミド同様、真空中照射においては架橋反応が、空气中照射においては主鎖切断反応が優先していることが明らかになった。

熱分解特性からみた耐熱性は1000 Mrad の照射後も損なわれていないことがわかった。

付記：本研究の一部は昭和52年6月繊維学会年次研究発表会(東京)において発表したものである。

本研究に際し、御指導頂いた桜田一郎先生に感謝します。

文 献

- 1) W. B. Black and J. Preston, eds.; "High-Modulus wholly Aromatic Fibers", Marcel Dekker Inc., N.Y., 1973.
- 2) Technical Report from Du Pont, 1974.
- 3) E. J. Lowton, A. M. Beuche and J. S. Balwit; *Nature*, **172**, 76 (1953).
- 4) A. Charlesby; "Atomic Radiation and Polymers", Pergamon Press, London, 1959.
- 5) S. A. Pavlova, S. R. Rafikov and B. L. Tsetlin; *DAN SSSR*, **123**, 127 (1958).
- 6) T. G. Majury and S. H. Pinner; *J. Appl. Chem.*, **8**, 168 (1958).
- 7) K. Kaji, T. Okada and I. Sakurada; *TAERI*, **5027**, 26 (1971).
- 8) G. Hargreaves and J. H. Bowen, Jr.; *Text. Res. J.*, **43**, 568 (1973).
- 9) M. I. Morton, *Text. Res. J.*, **44**, 332 (1974).
- 10) P. Alexander and A. Charlesby; *Proc. Roy. Soc.*, **A230**, 136 (1955).
- 11) S. Okamura and Y. Oishi; *Isotopes and Radiation*, **2**, 407 (1959).
- 12) J. C. Arthur, Jr. and T. Mares; *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 2581 (1965).
- 13) 幸寺加名子, 木村藤子, 桜田一郎; 放高協年報, **8**, 43 (1966~1967).
- 14) 田所宏行; 繊維誌, **31**, P-278 (1975).