415 ナイロン 66 の機械特性と構造に与える熱処理の影響

Effect of thermal aging on mechanical properties and internal structures in Nylon 66

○正 大石 学 (東レリサーチセンター)
竹田正明 (東レリサーチセンター)

中西加奈 (東レリサーチセンター)

Manabu OISHI, Toray Research Center, Inc., 3-7, Sonoyama 3-chome, Otsu, Shiga
Kana NAKANISHI, Toray Research Center, Inc., 3-7, Sonoyama 3-chome, Otsu, Shiga
Masaaki TAKEDA, Toray Research Center, Inc., 3-7, Sonoyama 3-chome, Otsu, Shiga

Key Words : Nylon 66, Thermal aging, Surface degradation, Elastic modulus, Hardness, Structure

1. はじめに

代表的なエンジニアリングプラスチックの1つであるナイロンは、優れた機械特性や耐薬品・耐油性のため、また熱可塑性樹脂の特徴であるリサイクル性の高さもあり広く利用されている。とくにナイロン 66 は融点がナイロン 6 に比べて高いことから耐熱性に優れ、ラジエータなどの自動車部品にも利用されている。

しかし無機材料の金属やセラミックスに比べると熱や光(紫外線)に対しての耐久性が劣るため、さまざまな観点からの劣化解析が行われてきた。とくに熱劣化に関しては分光学的手法を中心に行われてきたが¹⁻³⁾、局所的な機械特性の変化との関係を検討した例は少ない。

そこで本研究では、非強化形のナイロン 66 に大気中 120℃ の熱処理を施し、機械特性の変化とその原因となる構造変化について調べ、熱劣化機構を考察することを目的とした。

2. 実験

2-1 試料

試料は市販のナイロン 66 であり、充てん材や添加剤が含まれていない非強化グレードと呼ばれるものである。厚さ 15 mm の射出成形板より 80 mm × 15 mm × 7 mm の短冊形試験片を切出し、熱処理を施す供試試験片とした。

2-2 熱処理

大気中 120℃ の熱処理を施した。処理時間は 35 days, 120 days, 365 days の 3 水準とし、未処理品 (23℃ の大気中で 365 days 放置したもの) と比較することとした。

2-3 測定、分析項目

機械特性の変化を調べるために、ナノインデンテーションにより弾性率と硬さを測定した。測定は室温大気中で行った。また、試料の物理的・化学的構造変化をみるために、光学顕微鏡(OM)および走査形電子顕微鏡(SEM)により形態観察、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)により分子量分布および平均分子量、示差走査熱量計(DSC)により熱分析、X 線回折(XRD)により結晶構造解析、フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)により化学構造解析を、それぞれ行った。なお、次章で述べるように、熱処理による構造変化は表面からせいぜい深さ 500 μm 程度と予想されたことから、各種測定や分析は、表面から深さ 200 μm 程度までの領域を中心に行なうこととした。

3. 実験結果

3-1 形態観察

乳白色で平滑な未処理品と比べて、熱処理品の外観は黄色～茶色に変色し、表層には多数のき裂が発生していた。これらの変化は処理時間の長いものほど顕著であった。これらの変化が深さ方向でどこまで及んでいるかを見るために、断面観察を行った。OM 観察像の例を Fig.1 に示す。365days 処理品でも顕著な変色はせいぜい深さ 500 μm 程度までであり、き裂もこの領域内にのみ形成されていることが分かった。

Fig. 1. Cross section of the samples. (a) Not aged, (b) Aged for 365 days at 120℃ in air.

3-2 ナノインデンテーションによる弾性率、硬さ測定

Fig. 2 に表層部の弾性率の測定結果 (各処理水準試料で $n=5$ の測定をまとめて表示) を示す。試験片表面のラフネスのため、とくに浅い領域で弾性率のバラツキが相対的に大きい。測定した範囲では、ほぼ全領域に渡って、熱処理時間の長い方が弾性率は大きくなる結果が得られた。Fig. 3 に熱処理時間と押し込み深さ = 5 μm における弾性率、硬さの関係を示す。弾性率も硬さも、365days 処理品では未処理品の 1.8 ～ 1.9 倍にまで増大していることが分かる。

Fig. 2. Elastic modulus of the samples at surface layer.

3-3 GPC による分子量分布および平均分子量測定

Table 1 に各種平均分子量をまとめたものを示す。これらの結果から、熱処理により分子鎖切断が起こり、分子量の低下が生じていることが明らかである。一方、365 day 処理品の断面を切り出し、中央の内部からサンプリングして同様の測定をしたが、未処理品と比して分子量分布や平均分子量に大きな変化は見られなかった。

Fig. 3. Elastic modulus and hardness vs. aging time. Indentation depth is 5 μm .

Table 1. Average molecular weight of the samples at surface layer. Mn : Number average molecular weight, Mw : Weight average molecular weight, Mz : Z average molecular weight.

Aging time / day	Mn / 1000	Mw / 10000	Mz / 10000
0	9.81	5.95	11.4
35	5.47	3.98	11.5
120	2.99	1.87	5.65
365	2.10	1.69	7.19

3-4 DSC による熱分析

Fig. 4 に各試料の昇温時の吸発熱曲線と融点を示す。これらの結果から、熱処理時間が增大するにつれて、融点は低下していることがわかる。また、詳細な解析が必要ではあるが、融解ピーク面積も増大する傾向がうかがえる。しかし、GPC と同様に、365 day 処理品の内部で同様の測定をしたが、融点や融解ピーク面積には大きな変化は見られなかった。

3-5 XRD による結晶構造の解析

ラメラの厚さ方向に相当する(002)方向と(010)方向の結晶サイズは処理によって不変もしくは微増、(100)方向のピークは処理時間の増大とともにブロードになり、結晶の幅方向のサイズが減少していることが分かった。

3-6 FTIR による化学構造の解析

全反射法により IR スペクトルを得た。未処理品と熱処理品で、いくつかの特徴的な差違が認められた。例として、Fig. 5 に 120 day 処理品から未処理品のスペクトルを差し引いた差スペクトルを示す。カルボニルの C=O 結合や共役系 C=C の生成など、官能基の増大が認められる。

4. 考察

FTIR では処理時間の増大と共に黄変や茶変の原因となる共役系 C=C 結合の増大が認められ、また C=O 結合も増大しており、これらの構造変化は色変化や融点低下をもたらした可能性がある。一方、表層における弾性率や硬さの増大やき裂発生は、表層の結晶や非晶の状態が変化したことを示唆している。DSC の吸発熱曲線の融解ピーク面積が処理時間と共に増大していくとすると、結晶化度の増大が機械特性の変化をもたらしたと解釈できる。確認のため、未処理品と 365 days 処理品の密度を測定すると、後者の方が僅かに大きく、表層が高密度化、すなわち結晶化度増大を支持する結果となった。ただし、結晶化度を正確に議論するためには、DSC 吸発熱曲線のさらに詳細な解析や、分析対象領域をナノインデンテーションの測定対象領域と正確に揃えるなどが必要であり、今後の課題である。また、分子量低下は非晶部の破断伸度を低

Fig. 4. DSC curves of the samples at surface layer

(a) FTIR spectra

(b) Differential spectrum

Fig. 5. FTIR spectra of the samples at surface layer

下させ、表層部のき裂生成に関与していると考えられる。

既述のように表面から 1 mm 以上離れた内部においては、熱分析や GPC の結果は未処理品と処理品で変わらなかったことから、今回の処理条件では顕著な劣化は表層からせいぜい 500 μm 程度までの領域にとどまっていると思われる。このことは、外界から供給された酸素の多くが表層の劣化過程で消費されていることを示唆しており、志智ら³⁾の分光学的な分析結果と大きな矛盾はない。

本研究を進めるにあたり分析や討論に協力頂いた関東レリサーチセンターの藪内恵子、熊澤亮一、高橋義和、石切山一彦博士、平野孝行の諸氏に深謝する。

文献

- 1) C. H. Do, et al., J. Polym. Sci. A, **25**, 2301 (1987).
- 2) C. H. Do, et al., J. Polym. Sci. A, **25**, 2409 (1987).
- 3) 志智, 他, 分析化学, **39**, 33 (1990).