ノ ー ト

Change in the Dynamic Mechanical Properties of Nylon 6 during Photodegradation with Light above 300nm

by

Shoichiro YANO and Mikio MURAYAMA

(Industrial Products Research Institute, 1-1-4, Yatabe-Machi
Higashi, Tsukuba-Gun, Ibaraki 305)

Wavelength dependence of the photodegradation of nylon 6 was investigated by using spectrally dispersed light in the wavelength range of 300 and 550nm. On irradiation with light above 300nm, the dynamic modulus E' was increased at each wavelength between 300 and 500nm. From measurement of $[\eta]$ and X-ray diffraction, it was found that the increase in E' by irradiation was a result of crystallization accompanied by scission reaction between amide groups. Change in E' as a function of irradiation time was linear and was expressed by the equation, $E'(t) = E'_0 + kt$, where $E'(t)$ is the dynamic modulus at time t , E'_0 is that at $t=0$, and k is the rate constant. In the $\tan\delta$ versus temperature curve of nylon 6 irradiated at the wavelength above 300nm, the α -relaxation (85°C) was broadened and the intensity of the β -relaxation at -45°C was lowered. However, behavior of the γ -relaxation (-100°C) was not changed.

ナイロン 6 の 300nm 以上での光劣化と動的粘弾性

矢野 彰 一 郎・村山 三 樹 男*

(原稿受理：1980年2月25日)

1. 緒 言

ナイロン 6 に空气中で紫外線を照射すると、アミド基の切断、NH に対する α 炭素からの水素の引き抜き、酸化に伴う過酸化ラジカルの形成など種々の反応が起こることが知られている^{1)~3)}。しかし、その結果分子鎖の切断が起こる^{4)~8)}のか架橋が起こる²⁾のか研究者によって解釈が異なりあいまいである。これは使用されたランプによる差、すなわち照射した波長によって異なったものと考えられる。

高分子の劣化による分子鎖の切断や架橋は、動的弾性率などの力学的性質によく反映されてくることはすでに報告した⁹⁾。前報^{10)~12)}において、ナイロン 6 に分光された紫外線を照射すると 300nm 以下の波長で弾性率や密度が増大し、これは照射時間の関数としての $[\eta]$ の増加や X 線回折図に変化がないことから、架橋

反応が結果として優勢に起こっていることがわかった。しかしながら、太陽光は 300nm 以上の波長の光を含んでいる¹³⁾ので、ナイロン 6 を屋外で使用するという実的な利用の観点から考えると、300nm 以上の光による劣化の研究がより重要となる。本報ではナイロン 6 に 300nm 以上の波長をもつ紫外線を照射し、光劣化の動的力学的性質に及ぼす影響をしらべた。

2. 実 験

試料は厚さ 30 μm の東レナイロン CM1021 を用いた。目安として、 $[\eta]$ を測定したのち式(1)¹⁴⁾により重量平均分子量を求めると 35,880 であった。

$$M_w = 22.3 \times 10^3 [\eta]^{1.33} \quad (1)$$

原試料は、熱や水分に不安定な擬似六方晶であるので、これをエタノール中で72時間煮沸することにより、安定な α 型ナイロン 6 にしてから使用した。

* 通産省工業技術院製品科学研究所 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1-4

Fig. 1 Spectral energy distribution of a medical lamp and the glass filtered medical lamp, and transmittance of glass.

光劣化の波長依存性をしらべるためには、2 kW キセノンランプからの光をグレーティングにより分光して照射することのできる日本分光 CRM-FA 型照射分光器を用いた。装置の詳細は前報¹²⁾に示した。

〔7〕, X線, 温度分散測定用の試料をつくるために, Fig. 1 のような分光エネルギー分布をもつ東芝 FL-20E (医療用ランプ, 主波長 310nm, 20W) の 300nm 以下の光をガラスでカットした主波長が 325nm のランプを用いて 60°C, 空気中で照射した。

300nm 以上の紫外線を照射しながら動的弾性率 E' の経時変化を測定するためには, 500W キセノンランプからの 365nm 以下の波長をフィルター (東芝色ガラスフィルター, UV-39) によってカットした光を用いた。

動的粘弾性の測定は, VIBRON DDV-IIIC 型 (東洋ボールドウィン) により 110 Hz で行った。温度分散は昇温速度 2°C/min で測定した。X線回折は理学電機ロータフレックスにより Ni 透過した $\text{CuK}\alpha$ 線を用い, 30kV, 30mA で測定した。〔7〕はメタクレゾール中, 25°C で測定した。

3. 実験結果と考察

Fig. 2 は 60°C で 300nm 以上の分光された光を試料に照射し, 各照射波長毎に動的弾性率の変化をプロットしたものである。縦軸は未照射試料の 30°C における動的弾性率 E'_{unirr} に対する各照射波長における動的弾性率 E'_{irr} の比としてあらわした。300nm 以上の長波長の光によっても 100 時間以上長時間照射することにより弾性率が增大することがわかる。約 400nm と 460nm 付近のピークはキセノンランプの分光エネルギー分布¹²⁾における 400 nm と 470nm のピークによく対応している。すなわち, 光の強度の高いところで大きく劣化していることがわかる。Table I³⁾ はポリアミドに含まれる各種の化学結合エネルギーとその対応する波長を示した。300nm 以上では理論的には C-C 結合なども切れることになるが, 実際には 300nm 以下の光でなければ切れないことが知られている。したがって, 300nm 以上の光では主としてアミド基の切断が起こっているものと考えられる。Fig. 2 のような照射による弾性率の増大には, 架橋反応と分子鎖の切断に伴う結晶化が考えられる。そこで〔7〕の変化を測定してみると,

Fig. 2 Wavelength dependence of photodegradation on changes in the dynamic modulus.

Table I. Bond energies and corresponding wavelength.

Chemical Bond	Bond Energy kcal/mole	Wavelength nm
C-N	53.0	539
C-C	79.3	361
C-O	79.6	360
	82.2	350
N-H	92.0	311
C-H	98.7	290

Fig. 3 Change in intrinsic viscosity during photodegradation at the wavelength above 300nm.

Fig. 3 のようになる。照射によって〔7〕は 300nm 以下の照射の場合¹²⁾と逆に大きく減少し, 切断反応が優勢に起こっていることがわかる。このように照射によって〔7〕が減少し, 弾性率が增大するということは, アモルファス領域で分子鎖の切断反応が起こり, 低分子化することにより結晶化が進行するためであると考え

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of unirradiated and irradiated nylon 6. Irradiation was done by using the glass filtered medical lamp at 60°C in air.

Fig. 5 Changes in E' with elapsed time during irradiation at the wavelength above 365nm.

られる。そこでX線回折図をとってみると Fig. 4 のようになる。照射の進行に伴って $2\theta=20^\circ$ の 200 面と、 $2\theta=24.0^\circ$ の 002, 202 面のピークが明らかに増大していることがわかる。これらのことから 300nm 以上の光の照射により、それ程複雑な反応は起こらずアミド基の切断と安定化、それに伴う結晶化が起こり架橋反応は全く起こらないものと考えられる。

次に、キセノンランプからの 365nm 以下の波長をカットした光を照射しながら、 E' の経時変化を測定すると Fig. 5 のようになる。 E' は照射時間と共に切断反応に伴う結晶化を反映して徐々に直線的に増大することがわかる。これらの直線は式(2)のような簡単な速度式で書きあらわすことができる。

$$E'(t) = E'_0 + kt \quad (2)$$

ここで、 E'_0 は $t=0$ での E' 、 k は速度定数である。

このように 300nm 以上の紫外線の照射によりアミド基の切断

Fig. 6 Change in the α -relaxation during the photodegradation by the glass filtered medical lamp.

Fig. 7 Changes in the β - and γ -relaxation during the photo-degradation by the glass filtered medical lamp.

による低分子化とそれに伴う結晶化が起こり、結果として弾性率を増大させることが認められたが、照射によるこのような構造の変化がアモルファス領域における各種の分子運動を反映する α , β , γ などの緩和にどのような変化を及ぼすかを知ることは興味

がある。Fig. 6は300nm以上の光で劣化させた試料と未照射試料の乾燥状態での α 分散を比較したものである。照射によって α 分散はブロードになる。これはアモルファス領域に切断反応と低分子化によって生じた結晶が分子鎖のセグメント運動を束縛するためと考えられる。この効果は300nm以下の照射によって生じる架橋によるそれ¹²⁾と同じである。ナイロン6の β 分散は試料が吸湿すると発現する。そこで、300nm以上の光で劣化した試料と未照射試料を飽和食塩水を入れたデシケーター中30°C(RH 76%)で7日間調湿したものについて、 β 分散と γ 分散を測定するとFig. 7のようになる。アモルファス領域におけるメチレン基の運動を反映する γ 分散¹⁵⁾(-100°C)は照射によって変化しなかった。-45°Cに生じる β 分散(その起因については種々の説があるが、例えばIllersら¹⁶⁾は水の結合したアミド基の運動として)は、300nm以上の光の照射によりピークの高さが減少する。これは劣化の機構に示されるように^{11,9)}、アミド基間に切断が起こることによりアミド基の数が減少するためと考えられる。 E' はアモルファス領域内の分子鎖の切断に伴う結晶化により、分子鎖の運動が束縛され全温度範囲にわたって増大する。

付記 本研究は工業技術院各研究所の共同研究「高分子材料の耐久性」の一環として実施されたものである。

(1979年10月24日 第27回レオロジー討論会において一部発表した。)

文 献

- 1) Rånby, B., and J.F. Rabek, "Photodegradation, Photo-oxidation and Photo-stabilization of Polymers", p. 236 (1975), John Wiley and Sons, New York.
- 2) ネイマン著, 稲葉弥之助, 飯山比呂美共訳, "高分子の劣化—その機構と防止法—", p. 201 (1967), 産業図書.
- 3) Stowe, B.S., R.E. Fornes, and R.D. Gilbert, *Polym. Technol. Eng.*, **3**, 159 (1974).
- 4) Achhammer, B.G., F.W. Reinhart, and G.M. Kline, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **46**, 391 (1951).
- 5) Goodman, J., *J. Polym. Sci.*, **13**, 175 (1954).
- 6) Moore, R.F., *Polymer*, **4**, 493 (1963).
- 7) Stephenson, C.V., J.C. Lacey, Jr., and W.S. Wilcox, *J. Polym. Sci.*, **55**, 477 (1961).
- 8) Heuvel, H.M., and K.C.J.B. Lind, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **8**, 401 (1970).
- 9) 矢野彰一郎, 村山三樹男, 中田外治, 大野正美, 第23回レオロジー討論会講演要旨集, p. 93 (1975), 矢野彰一郎, 村山三樹男, 吉田政夫, 高分子論文集, **32**, 288 (1975).
- 10) 矢野彰一郎, 村山三樹男, 日本レオロジー学会誌, **7**, 34 (1979).
- 11) Yano, S., and M. Murayama, *Polym. Preprints*, **20**, 964 (1979).
- 12) Yano, S., and M. Murayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, to appear, 矢野彰一郎, 村山三樹男, 第26回レオロジー討論会要旨集, p. 133 (1978).
- 13) 例えば, Hirt, R.C., and N.Z. Searle, *Appl. Polym. Symposia*, No. 4, 61 (1971).
- 14) Turzar Z., P. Kratochivil, and M. Bohdanecký, *J. Polym. Sci.*, Part C, **16**, 633 (1967).
- 15) Woodward, A.E., J.A. Saner, C.W. Deeley, and D.K. Kline, *J. Colloid Sci.*, **12**, 363 (1957).
- 16) Illers, K.H., *Makromol. Chem.*, **38**, 168 (1960).