ナイロン網糸の紫外線劣化に対する添加剤の効果^{*1}

兼 広 春 之, John E. Kasu, 鈴 木 誠, 稲 田 博 史

(1988 年 5 月 17 日受付)

The Effect of Additives on the Photodegradation of Nylon Netting Twines

Haruyuki Kanehiro,^{*2} John E. Kasu,^{*3} Makoto Suzuki,^{*2}
and Hiroshi Inada^{*2}

The effect of five additives on the photodegradation of two types of nylon netting twines (multifilament and monofilament) was investigated. The ultraviolet irradiation was carried out by using carbon arc light source (Fade meter). The progress of photodegradation of the samples after irradiation was evaluated by measuring the loss of mechanical properties and scanning electron micrograph (SEM) examination.

As the results of the comparison of two kinds of exposure tests on the multifilament nylon, it was estimated that about 200 hours irradiation in the Fade meter was equivalent to approximately 1 year of outdoor exposure to produce the same strength loss.

A remarkable loss in breaking strength and elongation were observed with irradiation time. Of the two nylon netting twines, multifilament nylon was found to undergo degradation at a faster rate than monofilament. The results of breaking strength and elongation on the nylon treated with additives showed that photodegradation of nylon was greatly affected by the treatment with additives. Among five additives used in this study, benzotriazole (702) was observed to have good protective effect against photodegradation of nylon throughout the irradiation period. And the two types of benzophenone (101 and 101S) were also found to have some protective action, whereas the other two additives (antioxidant (412S) and amine (612NH)) have poor effect on the nylon. Photostabilizing effect of additives to nylon evaluated from the irradiation time to halve the initial strength (T_{50}) was found to be in the following decreasing order: 702 < 101S < 101 < 612NH < (101+412S).

漁具資材としての網糸やロープは、使用中に種々の外的作用を受け、次第に劣化していく。材料の劣化に及ぼす外的要因は多種多様であるが、それらの中でもエネルギー因子として非常に大きな影響を及ぼすものとして紫外線がある。

ナイロン繊維はその優れた力学的特性により、漁網やロープとして幅広く使用されているが、繊維の中でも紫外線に対して劣化しやすいとされている。とくに刺網のように透明性が要求されるような用途に使用されることの多いモノフィラメント系や一部のマルチフィラメント系では、紫外線の影響を直接受けやすく、比較的短期間で物性の低下が生じる。

網糸材料の紫外線による劣化については、これまで屋外での太陽光による暴露試験結果がいくつか報告されている。¹⁻²⁾ しかしながら、屋外での暴露試験に際しては、

太陽光の強度や照射量が地理的条件(緯度、高度、方向)、季節、天候、時間などにより大きく左右されるため再現性のある結果を得難いという欠点がある。そこで紫外線の照射条件を一定にでき、また試験時間を短縮できるという利点をいかして、人工光源による照射試験が行われることがある。

本研究では、このような観点から、ナイロン網糸について人工光源としてカーボンアーク灯を使用して紫外線照射試験を行い、網糸の紫外線劣化の現象を明らかにすることを目的とした。また同時に、ナイロン網糸の劣化防止をはかることを目的として、一般にプラスチック材料の紫外線劣化防止剤として使用されている数種類の代表的な添加剤を選び、それらの処理による劣化防止効果について検討を行った。

^{*1} 本研究の要旨は昭和 63 年度日本水産学会春季大会において発表した。

^{*2} 東京水産大学海洋生産学科 (Department of Marine Science and Technology, Tokyo University of Fisheries, Konan, Minato, Tokyo 108, Japan).

^{*3} パプアニューギニア大学漁業学科 (Fisheries Department, University of Papua New Guinea, Private Mailbag, Lae, Papua New Guinea).

実験方法

試料および添加剤 実験にはナイロンマルチフィラメント糸 (210 d/30 本) とモノフィラメント糸 (テグス, 16 号) の 2 種類の網糸を使用した。それらの性状を Table 1 に示した。

また、ナイロンの紫外線劣化に対する添加剤の効果を調べる目的で、Table 2 に示す化学構造が異なる 5 種類の有機化合物を用い、網糸の処理を行った。使用した添加剤は上からベンゾフェノン系の化合物 2 種類 (非水溶性と水溶性の 2 種)、ベンゾトリアゾール系化合物、ニッケル-アミンキレート化合物およびイオウ系化合物である (以下それぞれ、化合物 101, 101S, 702, 612NH, 412S と略記する)。これらの化合物は、一般にプラスチック材料の安定剤として使用されている化合物であり、このうち上から 3 種類の化合物は紫外線吸収剤として、また 612NH と 412S は、それぞれ紫外部に吸収はもたないが消光剤および酸化防止剤として知られている。

実験に際しては、101, 101S, 702, 612NH の 4 種類に

ついては単独で使したが、412S については紫外線吸収剤である 101 との併用とし、計 5 種類の添加剤の系について試験を行った。

網糸の添加剤処理 添加剤による網糸の処理は、Shah and Jain³⁾ の方法に従い、以下の要領で行った。それぞれ添加剤濃度を 1 g/l とした有機溶媒からなる混合溶媒 (101, 101S および 101+412S 混合系の 3 種の添加剤系についてはエタノール: 水=1:1, 702 ではトルエン: エタノール=1: 1, 612NH ではトルエン: エタノール=3: 1 の体積比の組成の混合溶媒を使用した) 中にナイロン網糸を浸漬し、80°C で約 1 時間の浸漬処理後、網糸を十分水洗し、80°C で約 3 時間乾燥を行った。

紫外線照射 本研究で使した紫外線照射装置はカーボンアーク型フェードメータ (FAL-3 型, スガ試験機 (株) 製; JIS L-824 の基準機) であり、紫外部の 380 nm に主ピークをもつ人工光源による促進試験機である。照射条件はふんい気温度 63°C (ブラック・パネル温度) で、0~300 時間の範囲で行った。照射後の試料の物性の変化を調べる為に、0, 10, 24, 50, 100, 200, 300 時間の各

Table 1. Some characteristics of the nylon netting materials used

Material	Construction	Diameter (mm)	Breaking Strength (kgf)	Elongation (%)
Nylon	multifil. 210D/30	1.29	40.8	24.2
Nylon	monofil. 3520D	0.69	18.3	31.4

Table 2. Additives used in the photodegradation test

Additive	Chemical name	Chemical structure
101	2-hydroxy-4-methoxy benzophenone	
101S	2-hydroxy-4-methoxybenzophenone 5-sulfonic acid	
702	2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphenyl)-5-chloro benzotriazole	
612NH	[2,2'-thiobis(4-t-octyl phenolate)]-2-ethylhexyl amine-nickel-(II)	
412S	pentaerythritol-tetrakis-(β-lauryl-thiopropionate)	

The nylon netting twice was treated with 1.0 g/l of additive from an mix-solvent (organic/water) at 80°C for 1 h.

時間ごとに試料を採取した。

本研究ではさらに、促進試験機による照射と屋外での自然暴露下での材料劣化との相関性を調べるために、ナイロンのマルチフィラメント糸 (210d/30 本) について屋外暴露試験を行った。実験は、東京水産大学建物屋上にナイロン網糸を取りつけた木枠を南面向き 45° の角度で設置し、1982 年 11 月から 1983 年 11 月までの 1 年間にわたって屋外暴露試験を行った。網糸試料長は約 120 cm とし、中央部約 30 cm 長が暴露されるように両端を黒布でおおって取りつけた。暴露試験後、1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 カ月の各暴露期間ごとに試料を採取し、破断強度と切断伸度の変化を調べた。

力学的特性の測定 試験試料の強度、伸度の測定はテンシロン万能試験機 (CR-7000, オリエンテック (株) 製) により行った。紫外線照射に用いた試料は各 12 本であり、そのうち力学試験には 6~8 本を使用し、強度、伸度の値としてその平均値を取った。試料の破断伸度の測定にはテンシロン万能試験機と連動された非接触型標点間追尾装置 (U-4210, Wallace Co. Ltd.) を使用し、試料上に印した標点間 (10 cm) の長さを計測した。力学試験は、乾時の試料について 20°C、相対湿度 65% の条件下で行った。力学試験における引張り速度は 100 mm/min で行った。

結 果

繊維の形態による紫外線劣化の比較 本研究では、マルチ糸とモノ糸の 2 種類のナイロン網糸を使用して、紫外線による劣化の比較を行った。Fig. 1 に、添加剤処理をしていないナイロンマルチ糸とモノ糸の強度の紫外線照射時間依存性の結果を示す。照射時間 50 時間までは、マルチ、モノ糸とも強度の低下は小さいが、50 時間以降から低下が急速に進行することが認められる。特に、マルチ糸の強度低下が著しく、300 時間照射時では強度は

Fig. 1. Changes in retained strength of untreated control nylon as a function of irradiation time.

Fig. 2. Changes in retained elongation of untreated control nylon as a function of irradiation time.

Fig. 3. Changes in retained energy of untreated control nylon as a function of irradiation time.

Fig. 4. Changes in retained modulus of untreated control nylon as a function of irradiation time.

初期の 20% 以下にまで低下している。

Fig. 2 は、破断伸度の結果を示したものであるが、強度の場合とほぼ同様な傾向がみられる。伸度についても、マルチ糸の方がモノ糸比べ劣化の進行が速いことが認

Fig. 5. Effect of additives on changes in retained strength during u.v. irradiation. Dotted line in the figure shows untreated control sample. Additives are the same as shown in Table 2.

Fig. 6. Effect of additives on changes in retained elongation during u.v. irradiation. Dotted line in the figure shows untreated control sample. Additives are the same as shown in Table 2.

められる。Fig. 3 に示した破断エネルギーについても、同様の傾向がみられた。

Fig. 4 は、網糸の初期弾性率の変化を示したが、弾性率については、他の力学的特性の結果と異なり、照射時間による低下がほとんどみられない。

このようにナイロン網糸は、比較的短時間の紫外線照射でも物性の低下が起こる。

添加剤の効果 5種類の添加剤により、処理を行ったナイロン網糸の紫外線照射試験の結果を Fig. 5 に示す。図は、強度の照射時間依存性を示しており、図中の点線は添加剤処理をしていない網糸の結果を表す。マルチ糸についてみると、強度の照射時間依存性が添加剤の種類により大きく異なっているのが認められる。特に、添加剤の中でもベンゾトリアソール系化合物の 702 で処理したナイロンが最も強度保持率が高く、300 時間照射時でも 50% 以上の強度を保っている。また、ベンゾフェノン系の 2 種類 (101 と 101S) の化合物についても、702 程ではないが劣化に対する抑制効果が認められる。それに対して、ニッケル-アミン系の 612NH とベンゾフ

ェノン系化合物+酸化防止剤の混合系の (101+412S) の両者については、マルチ糸についてみる限り、劣化抑制効果はほとんどみられない。一方、モノ糸については、紫外線照射にともなう劣化の程度がマルチ糸に比べかなり小さく、添加剤間の効果の差異はマルチ糸でみられたほど顕著ではないが、用いた 5 種の添加剤の系すべてについて劣化抑制効果が認められる。Fig. 6 に示した伸度についても、マルチ、モノとも強度で得られたのと同様の傾向がみられた。

形態的变化 紫外線照射によって生じる網糸の劣化にともなう形態学的変化を電子顕微鏡により調べた。Fig. 7, 8 にはそれぞれ未処理のナイロンおよび添加剤処理 (101S および 702 処理の 2 種類) したナイロンの照射時間ごとの繊維の顕微鏡写真の一例を示す。Fig. 7 より、未処理ナイロンのうち、マルチ糸は 100 時間照射時で繊維表面にクラックの発生が多数みられ、短時間の紫外線照射によって、すでに劣化がかなり進行し始めていることがうかがえる。300 時間照射時には、劣化がさらに進行しており、繊維全体がかなり損傷をうけていることが

Fig. 7. Scanning electron micrographs (SEM) showing the nylon twine surface. Comparison of the damages of untreated multifilament and monofilament nylon netting twines after irradiation by Fade meter for 0–300 h.

Multifilament (M-1, 24 h; M-2, 100 h; M-3, 300 h).

Monofilament (N-1, 24 h; N-2, 100 h; N-3, 300 h).

わかる。それに対し、モノ糸の場合、100 時間照射時ではまだ繊維の外表面部の変化は認められないが、照射200 時間以降からじょじょに微小亀裂の発生がみられはじめる。300 時間照射時では、繊維表面上に多数の微小亀裂の存在がみられ、劣化が進行しつつあることがわかる。これらの電子顕微鏡写真からも、モノ糸に比べマルチ糸の方が劣化しやすいことがわかる。

添加剤処理の有無による比較として、Fig. 8 に 101S および 702 の 2 種について、300 時間照射した試料の電子顕微鏡写真の一例を示す。マルチ糸、モノ糸とも、亀裂の発生や繊維表面が多少損傷をうけているのが認められるが、その度合いは Fig. 7 の未処理の繊維に比べかなり小さい。

考 察

ナイロン繊維の紫外線による劣化が比較的短時間の照射で進行していくことが認められたが、本研究で使用した照射装置は人工光源による促進試験機であり、実際に網糸が使用される屋外での暴露条件との相関性がどの程度あるかについて認識しておく必要がある。促進試験機

による照射と屋外暴露との相関性については、これまで各種のプラスチック材料に対して検討されており⁴⁻⁶⁾単純に照射エネルギー量で対比すると、例えば今回使用したカーボンアーク燈光源の場合、屋外暴露1 年分に相当する照射時間は約 200 時間程度とされている。⁶⁾しかしながら、実際には材料の種類によっても劣化の度合いが大きく異なることがあり、必ずしも厳密な相関性がみられるわけではない。このように、促進試験機による材料劣化の評価には、自然下での劣化との相関性という面で多少問題はあるものの、短時間で試験が行なえ、光エネルギーや波長による劣化のメカニズムを解明するという面ではかなり有効な手段として多くの材料に適用されている。

Fig. 9 に、ナイロンマルチ糸についてフェードメータによる照射と屋外での暴露試験を行った結果の対比を示す。本図は時間軸の目盛を調節することにより両試験を比較したもので、結果をほぼ重ねあわせることが出来た。図より、両試験における強度および伸度の照射時間（暴露期間）依存性はほぼ類似していることが認められる。図の結果から、ナイロン網糸に対して今回使用したフェ

Fig. 8. Some typical SEM of nylon fibers treated with additives after 300 h irradiation by Fade meter.

Multifilament (M-a, treated with 101S; M-b, treated with 702).

Monofilament (N-a, treated with 101S; N-b, treated with 702).

Fig. 9. Relationship between two kinds of exposure tests. Outdoor exposure test was carried out for 1 year through 1982 to 1983 at Tokyo University of Fisheries. Samples (nylon multifilament netting twines) were mounted on racks at an angle of 45° to facing south. In artificial exposure tests, carbon arc type Fade meter was used in the laboratory.

Fig. 10. Relationship between retained strength and retained elongation of nylon after irradiation by Fade meter for 0-300 h. Additives are the same as shown in Table 2.

ードメータは、屋外暴露1年間に相当する照射時間が約200時間程度であると推定できた。

Fig. 1~3 に示したマルチ糸とモノ糸の形態間で見られた劣化度の差は、主として両糸を構成する繊維の太さの違いによるものと思われる。太さの異なる数種類のナイロンモノフィラメント糸（テグス）について紫外線照射試験を行った結果によれば、細いモノ糸程劣化が速いことが認められている。^{*} 同様の結果は、厚みの異なるプラスチックフィルムの劣化についても報告されている。⁷⁾ 今回使用したマルチ糸の単繊維の太さ、およびモノ糸の太さは、それぞれ約 30 μ および約 600~700 μ に相当する。

ナイロンの劣化に対する添加剤の効果を比較するために強度と伸度との関係を Fig. 10 に示す。図には、試験したすべての添加剤の糸について、それぞれ劣化の度合いの異なる試料の強度と伸度との関係を示した。図より、マルチ、モノ糸とも添加剤の有無および種類にかかわらず、ほぼ一本の曲線で表されることがわかる。すでに、ナイロンの紫外線による劣化度が添加剤によって大きく影響をうけることは述べたが、Fig. 10 の結果は添加剤処理により劣化の度合は大きく異なっても、試料の強度と切断伸度の関係はほぼ一定であることを示している。このことは、ナイロンに対する添加剤の効果が、単に紫外線エネルギーを吸収、遮蔽する効果であり、繊維の分子構造に直接影響することによる質的な変化をもたらすものではないことを示唆しているものと思われる。

従って、上記の強度と切断伸度の関係に基づく添加剤の効果判定のほか、初期強度の半減値に到達する時間を一つの目安として、それぞれの添加剤の糸について半減時間の値を Fig. 5 から読取った。モノ糸については300時間照射時においても、強度保持率が50%以上の値であったため、ここではマルチ糸について比較検討を

Table 3. Influence of additives on photodegradation of nylon*

Additive	T ₅₀ breaking strength, Irradiation (h)
control	155
101	180
101S	210
702	<300
101+412S	140
612NH	150

* Nylon multifilament.

行った。その結果を Table 3 に示す。表より、未処理のマルチ糸の強度の半減時間は、約 150 時間であり、それに対してベンゾトリアゾール系の 702 では 300 時間以上と 2 倍以上の値であった。またベンゾフェノン系の 101S および 101 もそれぞれ約 210 および 180 時間と未処理に比べ大きな値を示した。一方、ニッケル-アミン系の 612NH および (ベンゾフェノン系化合物+酸化防止剤) 併用系の (101+412S) については、それぞれ 150 および 140 時間であり、未処理とほとんど差はみられなかった。

これら 5 種類の添加剤の糸のなかで、先にも述べたように 702, 101S および 101 の 3 種はともに紫外線の波長領域に吸収をもつ化合物であり、それに対し 612NH と 412S の 2 種は紫外外部に吸収をもたない、それぞれ消光剤および酸化防止剤として使用されている。これらの結果、本研究で使用した添加剤系のなかで、ナイロンの紫外線劣化の抑制に効果的であったのは、紫外線吸収剤の糸であり、特にその中でもベンゾトリアゾール系が最も抑制効果が大きなことがわかった。

網糸繊維を構成する高分子化合物の紫外線による劣化を防止する方策としては、今回行ったような添加剤処理

* 横沢和彦：東京水産大学卒業論文，1985。

による方法以外に、着色や表面塗装のような光の遮断による方法もある。しかしながら、漁網やロープの使用においては、用途によっては着色や表面塗装のような手段が制限されることがある。ここでは、幅広く利用しうる方策として、添加剤処理の効果について検討を行った。

本研究を進めるにあたり、実験に御協力いただいた伊藤宗利、加瀬康夫の両氏に謝意を表する。

また、本研究の一部は文部省科学研究費補助金によって行われたことを付記し謝意を表する。

文 献

- 1) 土居正三: 日水誌, **16**, 319-320 (1950).
- 2) K. Honda, T. Kikuchi, and I.Okada: *J. Tokyo Univ. Fish.*, **43**, 199-205 (1957).
- 3) C. D. Shah and D. K. Jain: *Textile Res. J.*, **12**, 844-850 (1984).
- 4) 須賀 薊: 建築材料, **11**, 148-153 (1963).
- 5) J. B. Howard: *Poly. Eng. Sci.*, **9**, 286-294 (1969).
- 6) 大石不二夫, 成沢郁夫: プラスチック材料の寿命, 日刊工業新聞社, 東京, 1982, pp. 78.
- 7) 西村興男: 工技院研究報告, **No. 2**, 67-78 (1981)