

プラスチック・フィルムの紫外線透過率* — II

松井悦造 清水義弘

UV TRANSMISSIONS OF PLASTIC FILMS—II*

Etsuzo Matsui and Yoshihiro Shimizu

Plastic films were estimated as to the UV transmission percentage in the range of wave lengths 220-380 $m\mu$ in a spectrophotometer.

(1) UV transmission of polyethylene adheres to Lambert's law, i. e. "logarithm of transmission percentage of film is inversely proportional to its thickness" (Fig. 1, 2).

(2) Cellophane

Plain cellophane has high transmission percentage at any wave length. The curve of transmission is continuous and smooth. But frequently found an absorption part at 300 $m\mu$ in the curve. This is due to the fact that cellophane contains some amount of unchanged viscose, which is removable in boiling water (Fig. 3, 4).

(3) Polyvinylchloride (PVC)

Pure PVC has high UV transmission (Fig. 5).

Plasticizers do not transmit the UV rays of shorter waves because they have benzene rings in their chemical structures. (Fig. 6).

Plastic PVC compound, being composed with PVC and plasticizer, shows discontinuous transmission curve with an absorption part (Fig. 7).

The plasticizer can be removed from PVC by extracting with solvent (Fig. 8).

With heat treatment, PVC film changes and the position of curve is shifted and finally colored to brown (Fig. 9).

(4) Polyvinylalcohol (PVA)

"Vinylon" film, PVA, is highly transparent in this region of UV (Fig. 10).

In the factory, PVA is produced by saponification of polyvinylacetate. Powdered PVA resin, which is used as the binder etc., contains a small amount of unchanged polyvinylacetate. By precipitation with ethyl alcohol, the resin can be purified (Fig. 11).

With heating PVA, its UV transmission curve moves lower in the graph, and becomes to have an absorption at 280 $m\mu$, which may indicate the existence of the carbonyl group (Fig. 12).

(5) Polyamide

Fig. 13 shows the UV transmission curves of "Nylon 6" films, manufactured in Japan. The curves may be divided into two groups, in regard to the shapes of lines. Curves

* 前報は本研究報告書第6号(昭39)に掲載

* Previous paper: this report, series No. 6 (1964)

406, 465 and 416 belong to one group, and curves 11 and 415 belong to the other group.

Fig. 14, 15, 16—Two samples of polyamide 6, "Nylon" film, made in Japan and a sample of polyamide 11, "Rilsan" film, made in France, are extracted with solvents.

The curves of extracted films are not significantly different from those of original films. This fact probably indicates that these polyamides are pure resins and may contain no ingredient such as plasticizer.

(6) Gamma ray irradiated plastic films.

Films of polypropylene, cellophane, polystyrene, polyester, polycarbonate, polyvinyl-alcohol and polyvinylchloride are irradiated with γ ray of ^{60}Co (Fig. 17-25)

(a) The UV transmission curves of the films irradiated $1 \times 10^6 \text{r}$, are almost the same to those of original films.

(b) In many kinds of films irradiated $7 \times 10^6 \text{r}$, show great difference from original films, with respect to the shapes and positions of their UV transmission curves. And, especially, polycarbonate and PVC color to brown. On the contrary, polystyrene is not influenced, and polyester is only slightly affected by the irradiation.

(1) ポリエチレンの厚さと紫外線透過率との関係

ポリエチレン・フィルムを1枚, 2枚, 3枚……15枚と重ねて, 波長 $260 \text{m}\mu$ におけるそれぞれの紫外線透過率を測定したら Fig. 1 の曲線が得られた. このフィルムは反射光線がほとんどないことが別の測定で判ったので, フィルムの枚数を便宜上フィルムの厚さと考えることができる. 各々の透過率の対数値を方眼紙にプロットすると Fig. 2 の如くほぼ直線になる. すなわちフィル

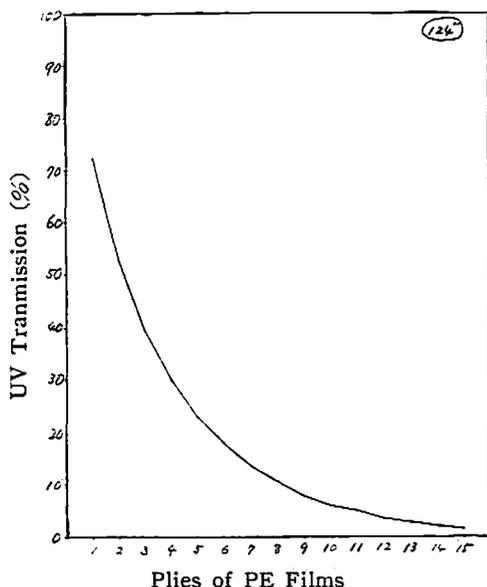


Fig. 1 UV Transmission through 1-15 Plies of Polyethylene Films (I)

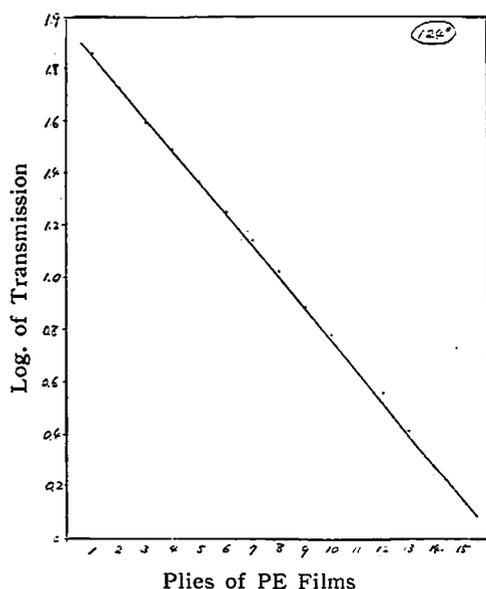


Fig. 2 UV Transmission through 1-15 Plies of Polyethylene Films (II)

μの透過率は厚さの何乗かに逆比例し、Fambert の法則

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon S$$

(但し I_0 は投入光、 I は透過光の強さ、 S はフィルムの厚さ、 ϵ は吸光係数)

に従うことが判る。

(2) セロファン of 紫外線透過曲線

(i) プレンセロファン、防湿セロファンおよび特に紫外線阻止のセロファンの紫外線透過曲線を Fig. 3 に示す。この図でプレんセロファンのうち、#400、#500、#600 は正常なセロファンの曲線である。#300 と #350 の曲線の波長 $300m\mu$ における吸収部のことは後述する。防湿セロファンの透過曲線は短波長域で透過率が通減している。これは防湿塗料のためである。特に紫外線阻止剤を入れたセロファンは内容を紫外線から保護するのが目的である。普通の紫外線防止剤はむしろ樹脂自身を保護するためのものである。

(ii) Fig. 4 のうち、(a) の曲線はエチレングリコールのような軟化剤の入れてない純粹のセロファンの紫外線透過曲線である。(b) の曲線はまだ分解されないビスコースが残存しているセロファンである。このことはすでに北村氏(北村竜太郎、繊維学会誌、18、677(昭和37))が発表している。この試料を熱湯に漬けるとビスコースが溶出して純粹のセロファンの曲線が得られる。

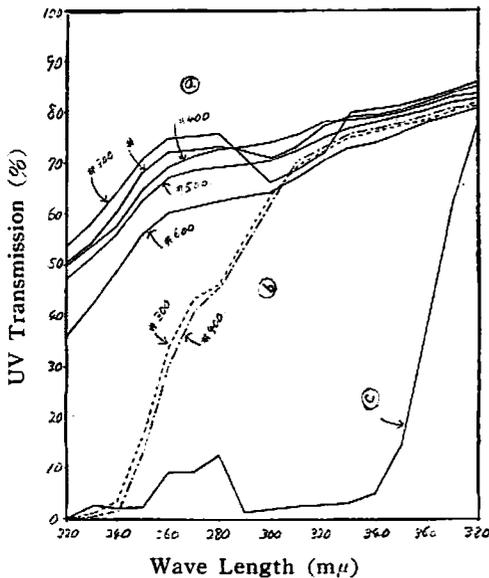


Fig. 3 UV Transmission of Cellophane (I)

- (a) Plain Cellophane
- (b) Moisture Proof Cellophane
- (c) Specially UV Proof Cellophane

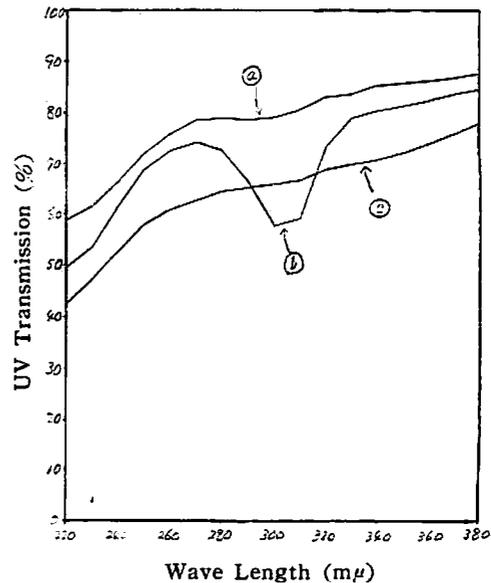


Fig. 4 UV Transmission of Cellophane (II)

- (a) Cellophane, without Softening Agent
- (b) Cellophane, containing viscose
- (c) Boiled (b) in hot water

(3) ポリ塩化ビニル (PVC) の紫外線透過曲線

(i) ポリ塩化ビニルは製造工場では粉末状で生産される。用途により単一重合体も共重合体もあり、必要に応じて多少の助剤も添加されているらしいが、元来ポリ塩化ビニルの化学式から見ると近紫外領域では透過曲線は平滑である筈である。Fig. 5 は各種の“ゼオン”の流延フィルムのものである。

(ii) 可塑剤には種々のフタル酸誘導体やトリ・クレシル・ホスフェートの如きその化学式中にベンゼン核を有するものが多い。Fig. 6 はその数種の例である。ベンゼン核のために短波長のところは全く吸収されて不透明である。

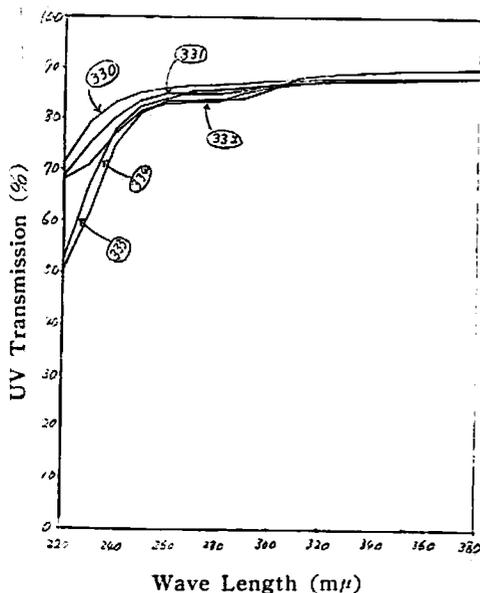


Fig. 5 UV Transmission of Polyvinylchloride (I)
(Various Grades of "Geon" resin)

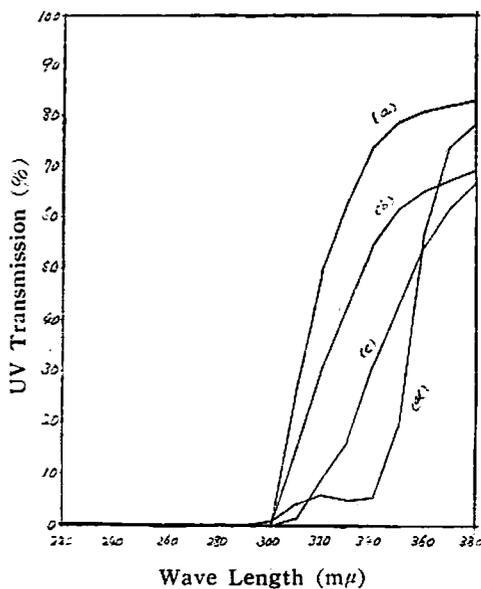


Fig. 6 UV Transmission of Plasticizers (Liquid State)

- (a) Di n-butyl phthalate
- (b) Di (2-ethyl hexyl) phthalate
- (c) Butyl phthalyl butyl glycolate
- (d) Tricresyl phosphate

(iii) Fig. 7 は PVC と可塑剤そのものの透過曲線と、両者を混じた樹脂の透過曲線とである。波長 260~280m μ に吸収部が現われるのはベンゼン核によるものであろうと考えられる。

(iv) Fig. 8 は PVC フィルムの 1 例である。(a) の曲線は元のフィルムであって、曲線の形から推すと、可塑剤が少しは入れてあることが判る。これをエーテルで抽出すると可塑剤が溶出して (b) の曲線になり、純 PVC に近づいて来たことを示す。

(v) Fig. 9 は市販の硬質塩化ビニル・フィルム (少量の可塑剤が存在する) が加熱により変化するのを紫外線透過曲線で示したものである。アメリカにも同じデータがあるが充分な説明

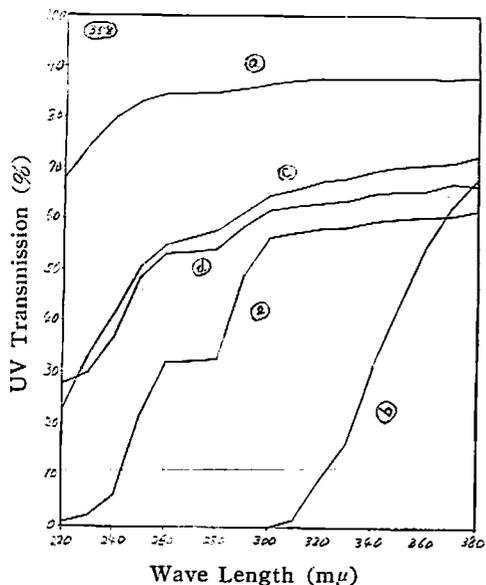


Fig. 7 UV Transmission Curves of Polyvinylchloride (II)
(with or without Plasticizer)

- (a) PVC, original resin
- (b) Plasticizer, butyl phthalyl butyl glycolate
- (c) PVC with 5% plasticizer
- (d) PVC with 20% plasticizer
- (e) PVC with 30% plasticizer

はされていない。

本実験では加熱の初期には図の如く曲線が1点を中心にして傾斜を少しずつ変える。何の理由か判らぬ。加熱時間が長くなると塩化ビニル樹脂の分解が始まり、褐色化し、透過率が低下するので透過曲線は下方に移動する。また加熱により波長280mμに吸収が現われて来る。カルボニル基の吸収のところである。

(4) ポリビニル・アルコール (PVA)

(i) ポリビニルアルコール, "ビニロン" フィルムは近紫外全域にわたって透明である。(Fig. 10) これはその化学構造式中アルコール性水酸基があるだけであることから当然である。

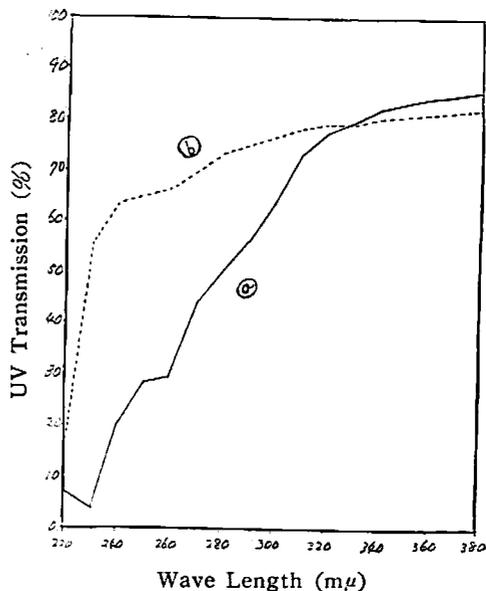


Fig. 8 UV Transmission Curves of Polyvinylchloride (III)
(Heat-shrinkable Film)

- (a) Original PVC film
- (b) Extracted with ether

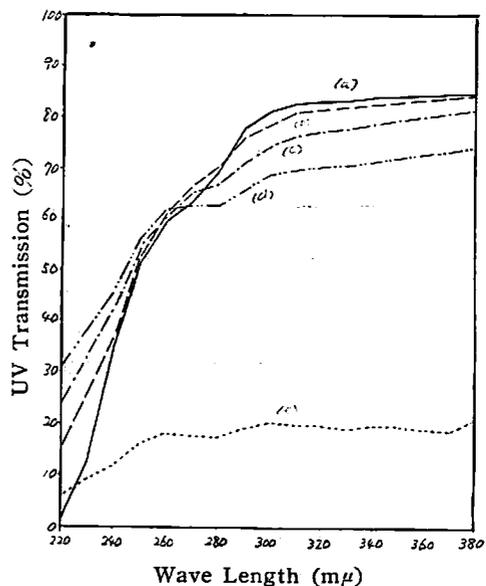


Fig. 9 UV Transmission of Polyvinylchloride Films (IV)
(Effects of Heating)

- (a) Original PVC film
- (b) heated at 185°C for 5 minutes
- (c) " " " 10 "
- (d) " " " 15 "
- (e) " " " 20 "

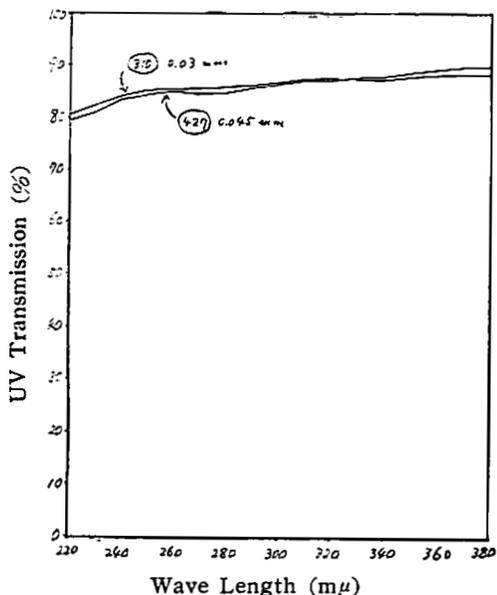


Fig. 10 UV Transmission of Polyvinyl-alcohol (I)
("Vinylon" Films)

(ii) ポリビニル・アルコールはポリ酢酸ビニルを加水分解して作られるが、市販の粉末状ポリビニル・アルコールは鹸化度が87~89%と98~99%とあって、どちらのものもフィルムにして測ってみると、Fig. 11中の(1)の曲線の如く短波長のところの透過率が著しく悪い。これを水に溶かし、アルコールで沈殿させて精製すると(2)の曲線の如く平滑になる。

(iii) ポリビニル・アルコールは熱処理することにより耐水性になる。Fig. 12中の(2)の曲線は130°C、6時間加熱したものの紫外線透過曲線である。(3)の曲線は130°C、6時間加熱したものであるが、波長280 mμ付近に吸収が現われた。これはやはりカルボニル基によるものではなからうか。波長

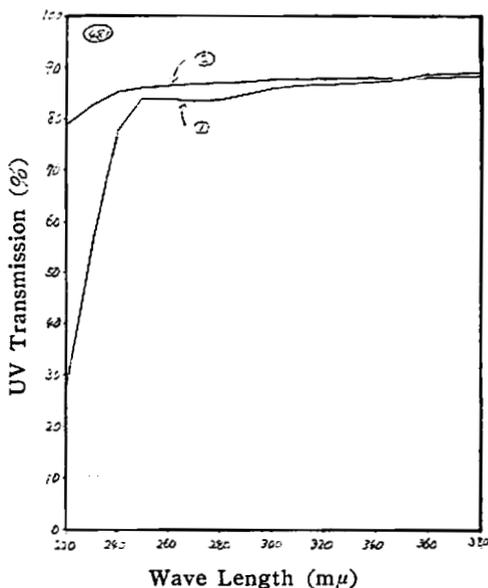


Fig. 11 UV Transmission of Polyvinyl-alcohol (II)
(Result of Purification)

- (1) PVA resin, sap. degree 88%
- (2) Purified resin by precipitation with ethyl alcohol

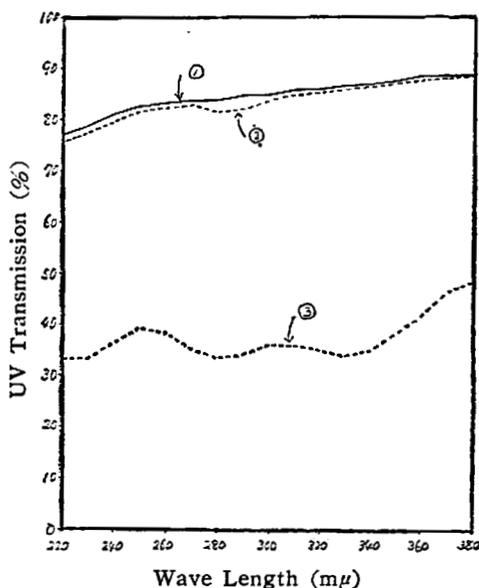


Fig. 12 UV Transmission of Polyvinyl-alcohol (III)
(Effect of Heating)

- (1) PVA film
- (2) Heated at 120°C for 6 hrs.
- (3) Heated at 130°C for 6 hrs.

330 m μ 付近の吸収は何に原因するか今のところ判らない。

(5) ポリアミド

(i) ポリアミド樹脂は -CO・NH- 基を有する。我国では二つの会社が“ナイロン6”を生産している。そのフィルムの紫外線透過曲線は Fig. 13 に示す如くである。波長 230m μ ではどれも透過率が零であるが、透過曲線がそれより 250m μ まで急増し、次に平坦になるものと、漸増型で波長 280m μ で屈折点のある曲線のものがあることがこの図で判る。

(ii) Fig. 14 は“ナイロン6”フィルムとそれの溶剤抽出後の紫外線透過曲線である。

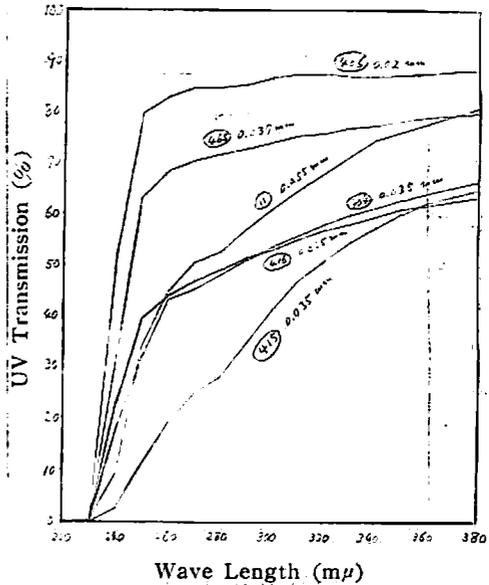


Fig. 13 UV Transmission of Polyamide (I) ("Nylon 6" Films)

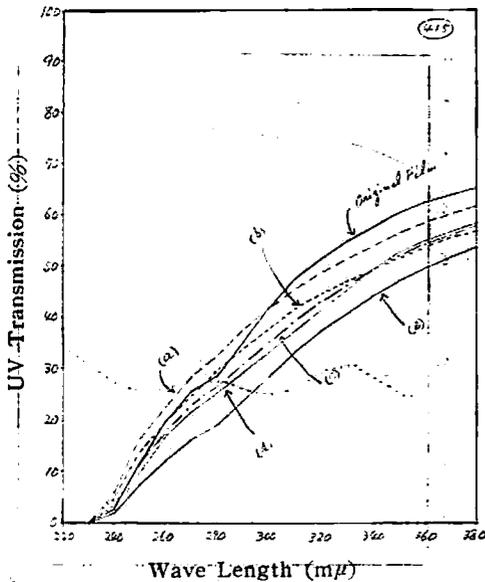


Fig. 14 UV Transmission of Polyamide (II) ("Nylon 6" Film, and after Extracted with Solvents)

- (a) Extracted with acetone
- (b) " ethyl alcohol
- (c) " benzene
- (d) " n-heptane
- (e) " diethyl ether

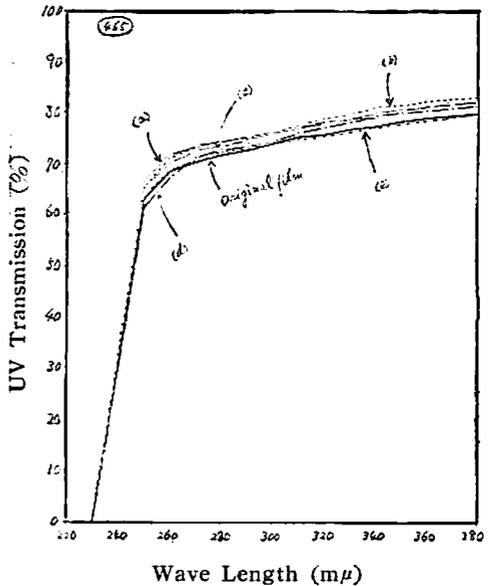


Fig. 15 UV Transmission of Polyamide (III) ("Nylon 6" Film and after Extracted with Solvents)

- (a) Extracted with n-heptane
- (b) " acetone
- (c) " diethyl ether
- (d) " benzene
- (e) " ethyl alcohol

それらの曲線の位置に大差のないのは溶出する夾雑物が余りなかったことを意味する。しかし元のフィルムの透過曲線にあった波長 $280\text{m}\mu$ の屈折点が溶剤抽出でなくなっている。(厚さが増したので曲線の位置が移動しただけである)

(iii) Fig. 15 は急増平坦型透過曲線の“ナイロン6”フィルムとその溶剤抽出後の紫外線透過曲線である。溶剤で抽出されるものはなかった。

(iv) Fig. 16 はフランス製ポリアミド11, “リルサン”フィルムとその溶剤抽出後の透過曲線である。ほとんど変化がない。

(6) プラスチック・フィルムの放射線照射による紫外線透過曲線の移動

プラスチック・フィルムに ^{60}Co による γ 線を $1 \times 10^6\text{r}$ 照射してみた。その紫外線透過曲線の位置が少しばかり移動するものと、ほとんど元と変わらないものがあった。さらに γ 線を $6 \times 10^6\text{r}$ 照射して、合計 $7 \times 10^6\text{r}$ の照射線量では透過曲線の移動が著しくなった。その結果は、

ポリエチレン (Fig. 17), ポリプロピレン (Fig. 18), プレン・セロファン (Fig. 19), ポリカーボネート (Fig. 22, 褐色化), ポリビニール・アルコール (Fig. 23), 硬質塩化ビニル樹脂 (Fig. 24, 褐色化), および内部可塑化塩化ビニル樹脂 (Fig. 25, 褐色化) は透過曲線が著しく移動し、または曲線の形が変わった。透過曲線の位置がほとんど変わらないものはポリスチローズであった。少し曲線が変形しただけのものはポリエステルであった。この二つはその化学構造式中にベンゼンを有するものである。

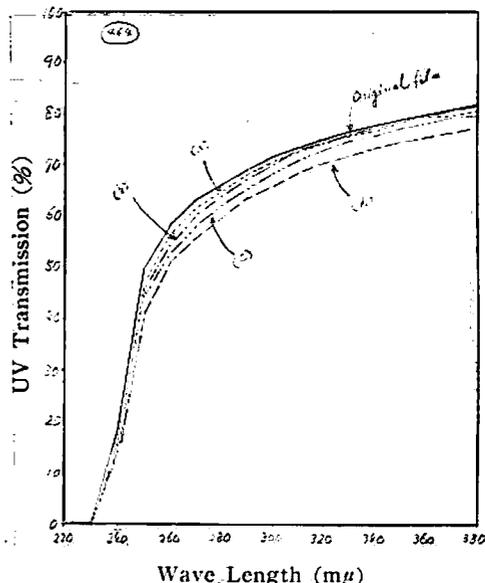


Fig. 16 UV Transmission of Polyamide (N) Polyamide 11 ("Rilsan" France) Film and after Extracted with Solvents

- (a) Extracted with n-heptane
- (b) " " diethyl ether
- (c) " " ethyl alcohol
- (d) " " acetone

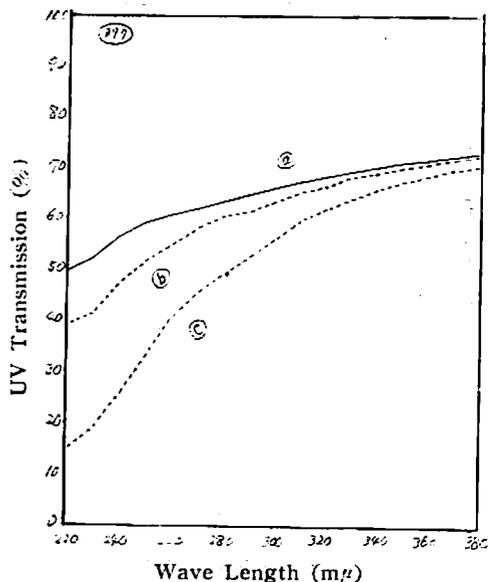


Fig. 17 UV Transmission of γ ray Irradiated Plastic Films (I) Polyethylene, low density.

- (a) Original film
- (b) Irradiated $1 \times 10^6\text{r}$
- (c) Irradiated $7 \times 10^6\text{r}$

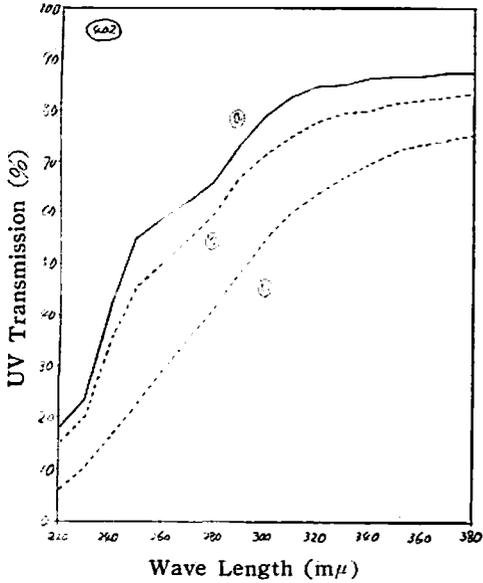


Fig. 18 UV Transmission of γ ray Irradiated Plastic Films (II)
Polypropylene
(a) Original film
(b) Irradiated 1×10^6 r
(c) Irradiated 7×10^6 r

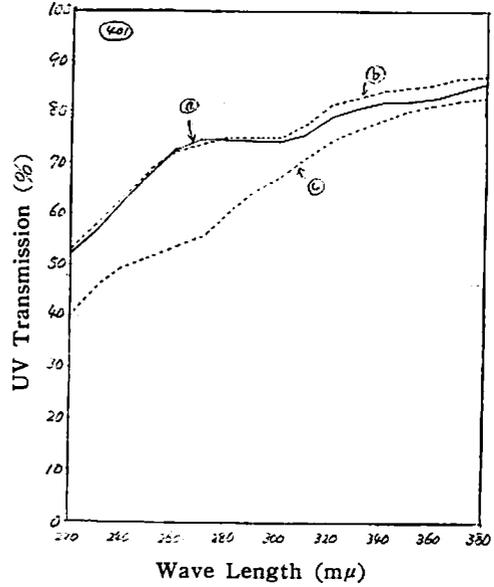


Fig. 19 UV Transmission of γ ray Irradiated Plastic Films (III)
Plain Cellophane
(a) Original film
(b) Irradiated 1×10^6 r
(c) Irradiated 7×10^6 r

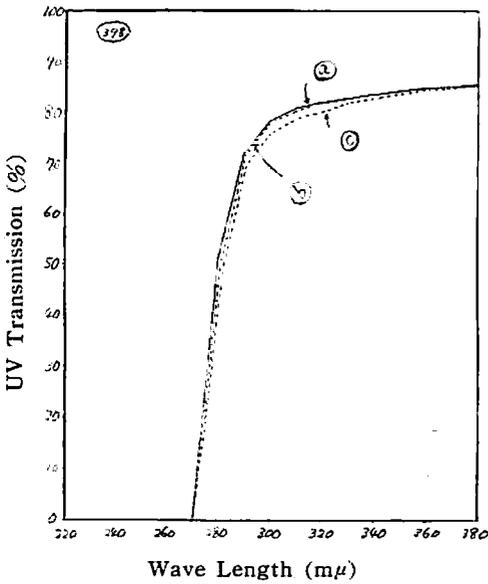


Fig. 20 UV Transmission of γ ray Irradiated Plastic Films (IV)
Polystyrene
(a) Original film
(b) Irradiated 1×10^6 r
(c) Irradiated 7×10^6 r

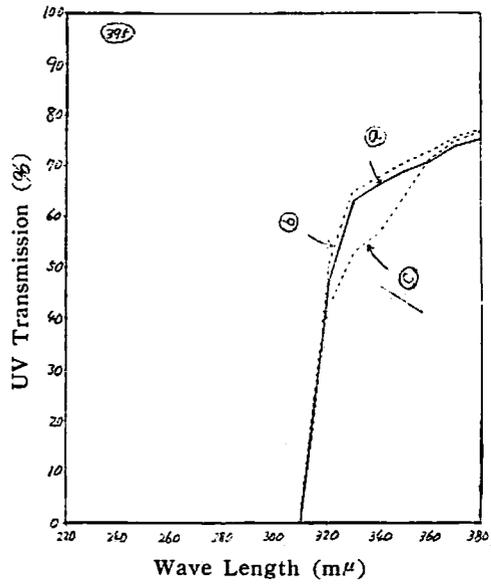


Fig. 21 UV Transmission of γ ray Irradiated Plastic Films (V)
Polyester
(a) Original film
(b) Irradiated 1×10^6 r
(c) Irradiated 7×10^6 r

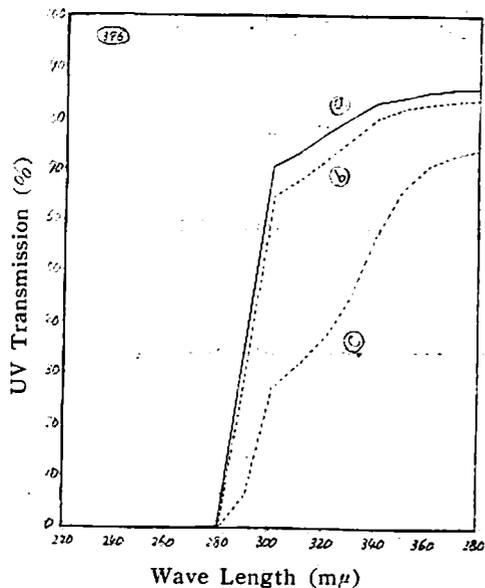


Fig. 22 UV Transmission of γ ray Irradiated Plastic Films (VI)
Polycarbonate

- (a) Original film
- (b) Irradiated 1×10^6 r
- (c) Irradiated 7×10^6 r

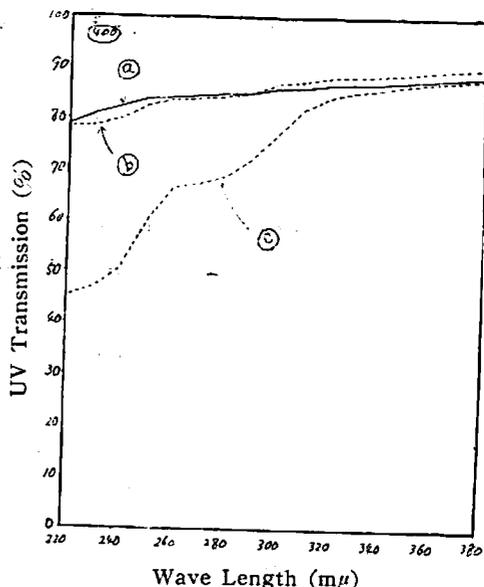


Fig. 23 UV Transmission of γ ray Irradiated Plastic Films (VII)
Polyvinylalcohol

- (a) Original film
- (b) Irradiated 1×10^6 r
- (c) Irradiated 7×10^6 r

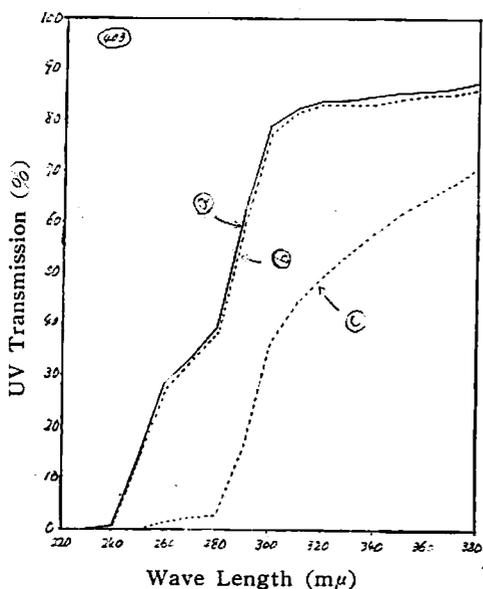


Fig. 24 UV Transmission of γ ray Irradiated Plastic Films (VIII)
Polyvinylchloride Resin, hard.

- (a) Original film
- (b) Irradiated 1×10^6 r
- (c) Irradiated 7×10^6 r

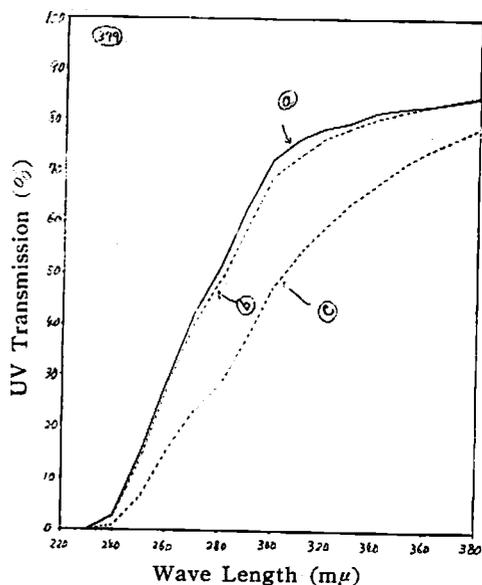


Fig. 25 UV Transmission of γ ray Irradiated Plastic Films (IX)
Polyvinylchloride Resin, inner plasticized

- (a) Original film
- (b) Irradiated 1×10^6 r
- (c) Irradiated 7×10^6 r