



定荷重下における各種6-6・6-6・10共重合ナイロンのレオロジーについて

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-06-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小松, 藤男, 八幡, 壽雄, 東海林, 幸義, 幸正, 弘 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3455

定荷重下における各種 6-6・6-6・10 共重合 ナイロンのレオロジーについて

小松 藤男・八幡 寿雄
東海林 幸義・幸正 弘

Rheology of 6-6・6-6・10 Nylon using the Parallel Plate Plastometer

Fujio Komatsu, Toshio Yahata, Yukiyoshi Shyoji
and Hiroshi Koshyo

Abstract

First, in order to decrease the defect of 6-Nylon on processing and utilize such chemical plant materials, we have synthesized all sorts of 6-6・6-6・10 Nylon copolymer using ϵ -caprolactam, 6-6 Nylon salt and 6-10 Nylon salt as raw monomer materials. Consequently, it was recognized for us that its softening point is the lowest for the copolymer that have been synthesized with nearly equimolar compositions, and that the processing for moulding is very good.

Secondly, using a parallel plate plastometer, on the conditions of constant loading and temperature, from the measurement of strain for time, we have studied the rheology and have been able to obtain the master curve relating to compliance, time and temperature, and furthermore, the relation between delayed time and temperature, and the distribution function of delayed time.

I. 緒 言

高分子材料の品質改良の手段として共重合は、古くから使用されてきた方法であるが、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのように価格が安く、それぞれに特徴をもった汎用高分子材料が市場に大量、供給されるに及んで、用途もおのずから決まり、一応の落ち着きを見せてきたが、最近、再び各種高分子材料の汎用性を拡大するための手段として共重合が注目を集めるようになった。

一方、ナイロンは繊維としてその耐摩性、延伸性などの数多くのすぐれた力学的性質を有することから、繊維工業に一大改革もたらされたが、最近では、その機械的性質の優秀性が見出された事により、これはナイロンプラスチックとして装置材料に利用されつつある。このような広範な利用を満す上に、それぞれの用途に適合した各種のナイロンが必要であろうと著者は考えた。

又、従来、高分子物性である弾性、粘弾性、粘性は、それぞれ単独の試験装置によって

求められ甚だ不便であった。従って、前報*において6-ナイロンについて行ったように、今回も著者は、弾性、粘弾性、粘性の三部分を同時に究明する必要性を考え、今後益々、その使用頻度が増大しようとする6-6-6-6-10共重合ナイロンの物性をparallel plate plastometerを用いて究明した。

6-6-6-6-10共重合ナイロンはε-カプロラクタムと6-6ナイロン塩、6-10ナイロン塩をモノマーとして、モル比の違った条件で28種類のもものが合成された。

合成された共重合ナイロンについて、著者は上記試験機を用いて、定温定荷重下における変形～時間の関係から、Dienesの式を拡張した式^{1),2)}により、弾性、粘弾性及び粘性の各定数を求め、さらに遅延時間と温度との関係を、これらの結果から見出した。著者は、次いで、基準温度におけるコンプライアンスと時間との関係を示す合成曲線を作成して、各種組成のナイロンについて温度-時間換算則^{3),4)}の成立の可否を検討し、さらに遅延分布函数にまで発展させ、又、成型加工性の良否を検討するために、定温定荷重下の弾性率(E_1)、粘性率についての三成分系図を描き、6-6-6-6-10共重合ナイロンが装置材料として利用される場合に、一層効果的になるために、本研究を行なった。

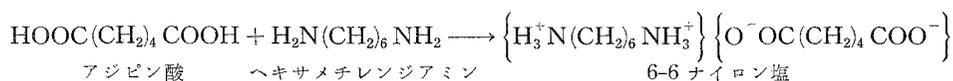
II. 実験試料

実験に供した6-6-6-6-10共重合ナイロンは、直接、著者等によって合成されたものであるが、その合成過程は、モノマーの合成、6-6-6-6-10共重合ナイロンの合成に分けられる。

II-1 モノマーの合成

II-1-a 6-6ナイロン塩の合成⁵⁾

250 mlの三角フラスコへ14.60 g (0.100 mole)の再結晶したアジピン酸を入れ、さらに、無水エタノール110 mlを加えてあたため、アジピン酸を溶解し、その溶液は室温まで冷却される。これに20 mlの無水エタノールに溶解した11.83 g (0.102 mole)のヘキサメチレンジアミンを定量的に加え、かきまぜると、自然に発熱して直ちに結晶が析出する。一夜放置してからナイロン塩を口別し、無水エタノールで洗滌し、空気乾燥によって、エタノールが除去される。その収量は25.5 g (97%)である。塩の生成促進に2%の過剰のジアミンが用いられる。この塩は白色結晶で、融点は196~197°C、1%水溶液のpHは約7.6である。



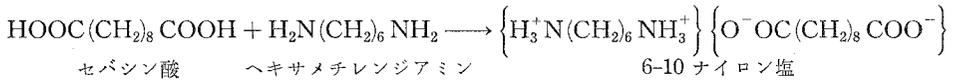
II-2 6-10-ナイロン塩の合成

この化合物は、6-6-ナイロン塩の項で述べた方法でアジピン酸の代わりにセバシン酸を用い

* 小松藤男：室工大研報 5, 135 (1969).

て合成した。

6-10 ナイロン塩の融点は 172~173°C で、その 1% 水溶液の pH は約 7.6 である。収量は約 85% である。



II-2' 6-6-6-10 共重合ナイロンの合成^{7),8)}

上記のようにして得られた 6-6 ナイロン塩、6-10 ナイロン塩と 6 ナイロンモノマーとして ε-カプロラクタムが 6-6-6-10 共重合ナイロンの合成用モノマーとして使用された。

反応装置は 図-1 に示される。ε-カプロラクタム、6-6 ナイロン塩、6-10 ナイロン塩があるモル比でよく混合されて 500 ml 三口フラスコ内に仕込まれ (例えば、6/6-6/6-10 のモル比を 55:15:30 とする時は、ε-カプロラクタム 29.3 g、6-6 ナイロン塩 16.3 g、6-10 ナイロン塩 45.0 g を仕込む) 純水 150 ml を加えて、1 mmHg まで徐々に減圧され、その後、ピロガロール、硫酸、塩化カルシウム中を通して、酸素、水分、炭酸ガスが除去された窒素が導入され、常圧に戻される。この操作を三度繰返し、最後に窒素を導入、常圧になって後、マントルヒーターによりモノマーが加熱される。温度の上昇に伴い、水をトラップにとり、コックを開いて圧力の上昇を防ぎ常圧にする。2 時間程度で、加えた水と同量の水がトラップに溜まり、それ以後温度は急上昇し始める。反応温度はモノマーの配合比によって幾分異なるが、221~290°C で常圧反応が行なわれ、さらに温度 163~248°C で減圧反応 (約 1 mmHg) が行なわれ、縮合が完了された。表-3 に各組成における常圧及び減圧反応温度が示された。

表-1

試料番号	常圧反応時間 (hr)	減圧反応時間 (hr)	固有粘度 [η] (poise)
1	10.0	2.0	0.302
2	8.5	2.5	0.376
3	31.0	8.2	0.331
4	15.0	0.5	0.275
5	6.3	14.0	0.323
6	20.0	2.0	0.312
7	5.0	0.25	0.264
8	8.2	10.7	0.331
9	3.0	15.3	0.340
10	22.5	3.5	0.223
11	30.0	0.5	0.250
12	18.0	15.0	0.332
13	32.5	12.0	0.331
14	6.0	1.5	0.285
15	25.0	6.5	0.315
16	9.0	5.0	0.330

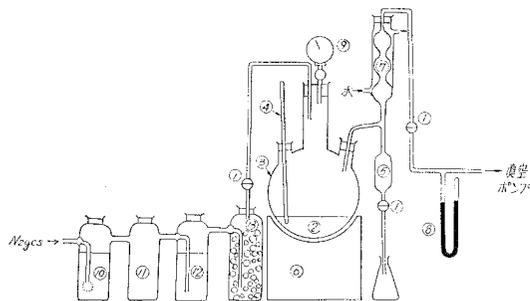


図-1 反応装置

- ① コック ② 反応物 ③ 三口フラスコ
- ④ 温度計 ⑤ 吸水トラップ ⑥ マントルヒーター
- ⑦ コンデンサー ⑧ マノメーター ⑨ 圧力計 ⑩ ピロガロール ⑪ 空ビン
- ⑫ 硫酸 ⑬ 塩化カルシウム

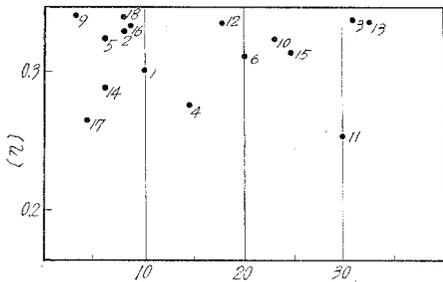


図-2 常圧反応時間と [η] の関係

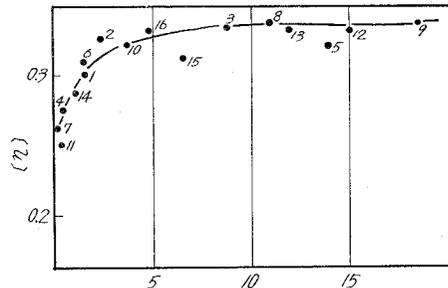


図-3 減圧反応時間と [η] の関係

反応時間については、常圧、減圧共に種々時間を変えて合成を行ない、ポリマーの固有粘度の測定を Ostwald の粘度計で行なった結果、図-2、図-3 及び表-2 を得た。図-2 から減圧反応時間がほぼ一定の場合には、常圧反応時間が增大しても固有粘度 [η] の増大の傾向は認められない。この事から常圧反応時間は生成するポリマーの固有粘度には余り影響しないことがわかった。

一方、図-3 から明らかなように、常圧反応時間がほぼ一定の場合には減圧反応時間が増大すると、固有粘度 [η] が増大し、2.5 時間程度で固有粘度は平衡値に達する。それ以後縮合はほとんど進まないことがわかった。このことから、常圧反応においては、低分子量のポリマーが生成し、減圧反応において、縮合反応がほとんど進行しているものと推測された。以上の結果から、常圧反応時間 9 時間、減圧反応時間 3 時間以上が成型加工、紡糸し得る高い固有粘度を

表-2 各種配合比 6-6-6-6-10 共重合ナイロンの反応条件

6-6-6-6-10 共重合ナイロン			常圧反応温度 (°C)	常圧反応時間 (hr)	減圧反応温度 (°C)	減圧反応時間 (hr)	6-6-6-6-10 共重合ナイロン			常圧反応温度 (°C)	常圧反応時間 (hr)	減圧反応温度 (°C)	減圧反応時間 (hr)
6	6-6	6-10					6	6-6	6-10				
100	0	0	286	10.0	246	4.0	10	10	80	287	10.0	245	4.5
70	30	0	275	10.2	233	4.0	65	20	15	268	10.0	223	4.0
50	50	0	280	10.0	237	4.5	40	40	20	266	10.0	219	4.0
30	70	0	274	10.0	235	4.4	15	65	20	269	10.0	230	4.0
0	100	0	290	13.5	246	6.0	20	40	40	267	10.0	224	4.0
0	70	30	280	10.0	240	4.2	20	15	65	262	10.0	227	4.0
0	50	50	284	10.5	238	4.5	40	20	40	262	10.0	220	4.0
0	30	70	279	10.0	242	4.0	55	30	15	258	10.0	198	4.5
0	0	100	288	13.5	248	6.0	30	55	15	256	10.0	212	4.0
30	0	70	283	10.0	244	4.0	15	55	30	258	10.0	216	4.0
50	0	50	276	10.0	238	4.0	15	30	55	254	10.0	185	4.0
70	0	30	275	10.0	242	4.5	30	15	55	255	10.0	196	4.0
80	10	10	285	10.0	245	4.0	55	15	30	252	10.0	200	4.0
10	80	10	284	10.0	242	4.5	33	33	33	251	10.0	163	4.0

得る条件として適当と考える。表-2 に各組成における常圧及び減圧反応時間を示す。

反応が完了されて後、熔融状態で反応物を三つ口フラスコから水中に流出させ、良く、水分を除去、減圧乾燥器に試料は保存された。

II-3 試料の成型加工

試料を成型するため、著者は、図-4 のような射出成型機 (山城精機製作所製) を使用した。この成型機の最大許容油圧は 50 kg/cm^2 で、ノズルから試料が射出される時にはその 20 倍の圧がかかる。成型温度は、 $0 \sim 300^\circ\text{C}$ まで変えることが出来る。

射出成型のサイクルは、(1) 金型を閉じる。(2) ピストンが前進して金型に原料が充填する。(3) ピストンが後退して原料を加熱シリンダに供給する。(4) 一定時間、全型中で冷却されてから金型を開き成型品を除去する。以上の各工程が繰返される。

尚、図-5 は金型の正面図で圧縮クリープ用の高さ、直径共に 1 cm の円柱と引張りクリープ用の 2 号ダンベルが一度に成型されるようにしてある。著者の実験では円柱の型が利用された。

表-3 に各種配合比の 6-6-6-6-10 共重合ナイロンの成型条件をまとめて記した。この成型条件は透明性、凹凸、気泡、流動性の諸点において最高の条件である。

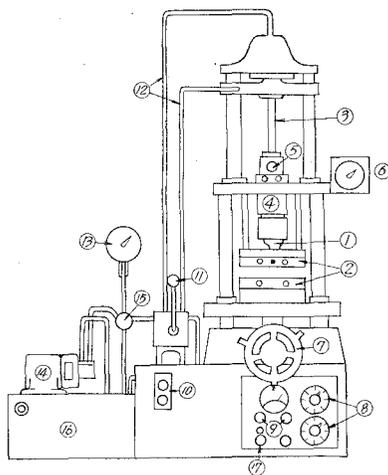
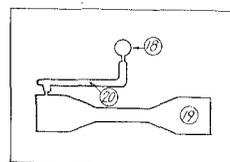


図-4 (a) 射出成型機 (V-2 型)



(b) 金型

図-5

- ① シリンダー ② 金型 ③ プランジャー ④ ヒーター (0.7 kW 240 V)
- ⑤ 試料投入口 ⑥ 温度指示計 ⑦ ハンドル ⑧ スライダック ⑨ ヒューズ
- ⑩ スイッチ ⑪ レバー ⑫ 油管 ⑬ 油圧計 ⑭ モーター ⑮ パルプ
- ⑯ 油タンク (55 ℓ) ⑰ ヒータースイッチ ⑱ 円柱型 ⑲ 2号ダンベル型
- ⑳ ゲート

表-3 一各種配合比の共重合ナイロン成型条件

6-6-6-6-10 共重合ナイロン組成 (モル比)			射出圧 (kg/cm^2)	射出温度 ($^\circ\text{C}$)	金型温度 ($^\circ\text{C}$)	圧滞留時間 (sec)	冷却時間 (sec)
6	6-6	6-10					
100	0	0	800	185	38	15	75
70	30	0	800	162	52	"	"
50	50	0	600	154	56	"	"
30	70	0	600	160	54	"	"
0	100	0	800	187	50	"	"
0	70	30	600	171	48	"	"
0	50	50	600	151	49	"	"

6-6-6-6-10 共重合ナ イロン組成 (モル比)			射 出 圧 (kg/cm ²)	射 出 温 度 (°C)	金 型 温 度 (°C)	圧 滞 留 時 間 (sec)	冷 却 時 間 (sec)
6	6・6	6・10					
0	30	70	600	163	52	15	75
0	0	100	800	182	58	"	"
30	0	70	800	161	54	"	"
50	0	50	800	149	50	"	"
70	0	30	600	152	54	"	"
80	10	10	800	171	56	"	"
10	80	10	800	166	54	"	"
10	10	80	600	164	53	"	"
10	20	15	600	142	58	"	"
40	40	20	600	138	44	"	"
15	65	20	600	150	45	"	"
20	40	40	600	132	42	"	"
20	15	65	600	133	48	"	"
40	20	40	600	130	45	"	"
55	30	15	600	125	51	"	"
30	55	15	600	130	53	"	"
15	55	30	600	127	47	"	"
15	30	55	600	125	45	"	"
30	15	55	600	119	44	"	"
55	15	30	600	131	43	"	"
34	33	33	600	135	41	"	"

II-4 試料の性状

II-4-a 融点の測定

合成したポリマーは粉碎機により細粉され、硫酸浴によって融点を測定した。

II-4-b 分子量の測定

i) 浸透圧法⁹⁾

試料溶液は 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g/100 ml EtOH とし、半透膜として、脱硝コロジオン膜^{10),12)} が使用された。まず、コロジオン膜¹²⁾ を作成するには、シャーレーに水銀を入れ、その上にコロジオン溶液 (コロジオン 5 ml, エチルエーテル 2 ml, エタノール 2 ml) を流してふたをして 10 分間放置し溶液を一様に拡げ、再び蓋をとって 1 時間放置乾燥せしめる。乾燥後 50°C 位の温水をゲル膜に注ぎ、脱溶媒せしめる。後、静かに膜を水銀面よりはがし、数日間、新しい蒸留水でゲル膜を洗滌する。このコロジオン膜は、アルコールに溶解するので、脱硝し、再生セルローズとして用いられる。脱硝方法は Montonna の方法¹³⁾ により、125 ml の濃厚アンモニアに 325 ml の水、50 ml のエタノールを加えたものに硫化水素ガスを飽和させて作っ

た水酸化アンモニウム溶液にコロジオン膜を 1.5~2 時間浸して脱硝コロジオン膜がつくられる。これを充分水洗して、用いられる溶媒え調整を行なう。当実験室においては、約一年間保存し調整されたものが使用に供せられた。

高分子の浸透圧測定に Osmometer が用いられた。即ち、図-6 に示されるような、Zisman-Myerson¹⁴⁾ 型が用いられた。図-6 のようなガラス製の薄い形のセルの両側に半透膜をはりつけ、これを金属の側板で支持する。セル中に測定しようとする溶液を入れ、osmometer を純溶媒中に入れ、一定温度で平衡に達したときの液柱の高さを、カセットメータで読みとる。測定方法は動力法¹⁵⁾ によった。この結果から外挿法¹⁵⁾ によって、平衡圧が求められた。浸透圧の基礎式 (1) からわかるように

$$dh/dt = -k(h-h_0) \quad (1)$$

h : 液面差, h_0 : 平衡圧, t : 時間, k : 定数

$\Delta h/\Delta t$: 移動速度, $\Delta h = h_2 - h_1$, $h = (h_1 +$

$h_2)/2$: 液面差

液面差の移動速度と液面差をプロットすれば、直線関係が示され、移動速度を 0 へ外挿した値が平衡圧

h_0 である。

平衡圧から分子量を算出するには、van't Hoff の式¹⁶⁾ (2) が用いられた。

$$\pi = (RT/M)C + AC^2 \quad (2)$$

即ち、平衡圧を浸透圧に換算し、横軸に C 、縦軸に π/C をとれば、直線関係が成立し、その切片より分子量は算出された。

測定結果の一例を、図-7、図-8 に示す。

ii) 粘度法

6 ナイロン、6・6 ナイロン、6・10 ナイロンのホモポリマーの分子量は、粘度法によって測定された。溶媒として各々、 m -クレゾール、90% ギ酸、50% 硫酸を用い、Ostwald 粘度計により固有粘度 $[\eta]$ が決定され、分子量の算出には次式が用いられた。

$$6 \text{ ナイロン}; M = 10400 [\eta]^{1.61} \quad (7)$$

30°C メタクレゾール

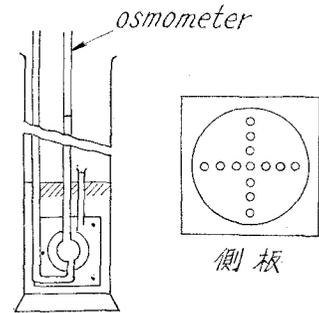


図-6 osmometer

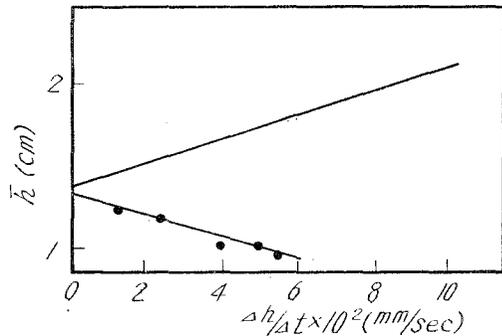


図-7 液面差 h とその移動速度 $\Delta h/\Delta t$ との関係

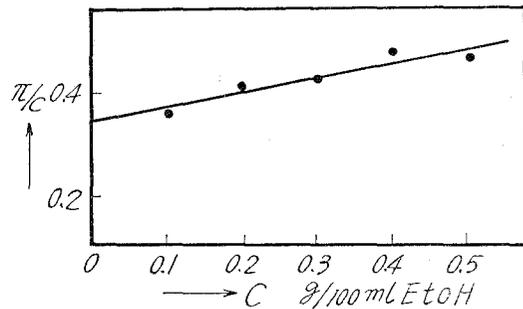


図-8 $\pi/c \sim c$ プロットの一例

6・6 ナイロン; $M=13000$ [7]¹⁻³⁹ 30°C 90% ギ酸

6・10 ナイロン; $M=14800$ [7]¹⁻²³ 30°C 50% 硫酸

II-4-c 密度の測定

各配合比の円柱形試料の密度は、浮沈法によって測定された。即ち、混合溶媒として四塩化炭素と99% エタノールを用い比重計によって、密度が測定された。

II-4-d 合成物中の未反応物及びポリマーの検出

合成物中には未反応物として ϵ -カプロラクタム、6-6 ナイロン塩、6-10 ナイロン塩が、又6-6・6-6・10 ナイロンのホモポリマーの混入も考えられる。これらの物質の混入は、合成物の物性に多少なりとも影響を与え、真の物性を示さなくなる。従って、i) 溶解度分別法、ii) ペーパークロマトグラフィ法¹⁸⁾によって検出が行なわれた。

著者は、実験によって得られたナイロン及びモノマーの水、エタノールに対する溶解度を表-4に示した。

粉末共重合ナイロン約5gを正確に秤量し蒸留水100mlに5時間還流し乍ら溶解させる。表-4から明らかなように、モノマー以外は水に溶解しない。室温まで冷却した後、ガラス濾斗で濾過し、充分乾燥後秤量し、減量を算出し、さらに、モノマーを除去した後の試料をエタノール100mlによって還流し溶解させ、その結果、試料は全部溶解し透明な溶液となったので、ホモポリマーの混入はないと推測された。

ii) ペーパークロマトグラフィ法

溶解度分別によって、ホモポリマーの混入は認められなかったが、著者はペーパークロマトグラフィ法によって、その混入を確認した。

0.1g/100ml ギ酸の溶液を各種ナイロンについて作り、ロ紙(2cm×40cm) No. 54が用いられ、展開溶媒として87% ギ酸を用い、発色剤として Solacet Fast Blue 2 BS¹⁹⁾ が用いられた。ロ紙にマイクロペットで0.005ml 溶液をつけ、87% ギ酸を深さ2cm 位入れた高さ45cmの密閉容器につるした。室温で3時間経過後、とり出し風乾し80°Cの発色溶液に2分間程浸し発色させた。

著者の実験によって得られた6ナイロン、6-6ナイロン、6-10ナイロンの R_f 値は、それぞれ0.55, 0.21, 0.014であることが分かった。Cora, W. Ayersの報告¹⁸⁾によれば、ホモポリマーの三つの値の中間に6-6・6-6・10共重合ナイロンの R_f 値があるはずであり、また共重ナイロンにホモポリマーが混入した場合、2以上のスポットが現われる筈である。合成されたナイロンについての

表-4 ナイロン及びモノマーの溶解度

	99% エタノール 25°C	水 25°C
ϵ -カプロラクタム	31.24%	85%
6・6 ナイロン塩	0.02	49
6・10 ナイロン塩	0.07	42
6 ナイロン	0	0
6・6 ナイロン	0	0
6・10 ナイロン	0	0
6-6・6-6・10 ナイロン	19.53	0

R_f 値は表-5に記されたが、その値は、ほぼ、ホモポリマーの中間にあり、又、スポットは唯一つ測定された。

以上の事から、合成ナイロンにはホモポリマーの混入は三組成による合成の際に、ないと著者は判断した。

II-4-e 赤外線吸収スペクトルによる測定^{20), 21)}

充分乾燥した共重合ナイロンを射出成型機により、薄膜(0.03~0.07 mm)を作り、不透明膜なる故25段多重反射式赤外分光光度計(日立製作所製)によって赤外吸収スペクトルを測定した。種々の配合比の共重合ナイロンについてスペクトルを測定したが、配合比による変化は認められず、ほぼ一致した結果が得られた。測定例を図-9に示す。

図-9からは、 3.4μ , 6.8μ , 3.0μ , 6.1μ の吸収帯は、それぞれ、C-H伸縮振動、 CH_2 の変角振動、及びペプチッド結合を示している。以上、試料の性状試験を各種行なった結果は表-5に示される。

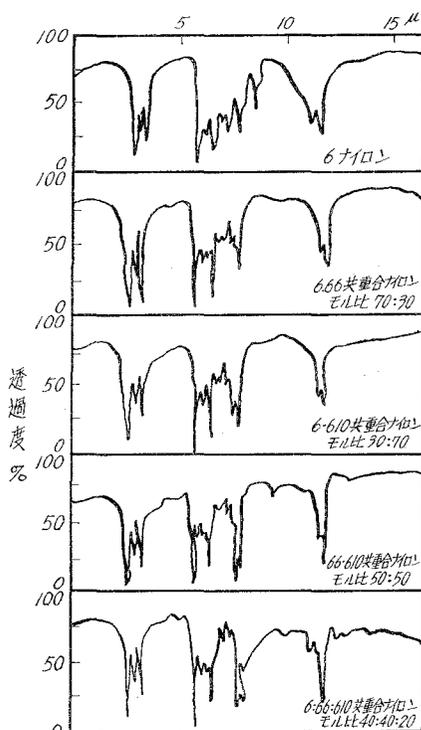


図-9 代表組成の赤外線吸収スペクトル

表-5 各種組成ナイロンの性状試験値

各種組成ナイロン(モル比)			融点 (°C)	分子量	密度 (g/cm ³)	合成物質中の未反応物 (%)	R_f 値 (87% ギ酸)
6	6.6	6.10					
100	0	0	218	42,800*	1.162	—	0.026
70	30	0	185	35,100	1.153	0.04	(0.055)
50	50	0	186	55,400	1.142	0.06	0.020
30	70	0	180	29,800	1.138	0.01	—
0	100	0	208	31,200*	1.159	—	(0.021)
0	70	30	193	30,100	1.141	0.03	0.020
0	50	50	170	45,800	1.147	0.02	0.026
0	30	70	188	41,300	1.146	0.06	—
0	0	100	202	39,000*	1.166	—	(0.014)
30	0	70	180	45,600	1.162	0.05	0.021
50	0	50	165	31,500	1.140	0.00	0.025
70	0	30	173	34,600	1.133	0.04	0.020
80	10	10	195	41,900	1.142	0.07	—
10	80	10	182	28,600	1.127	0.11	—
10	10	80	185	26,200	1.123	0.07	0.024

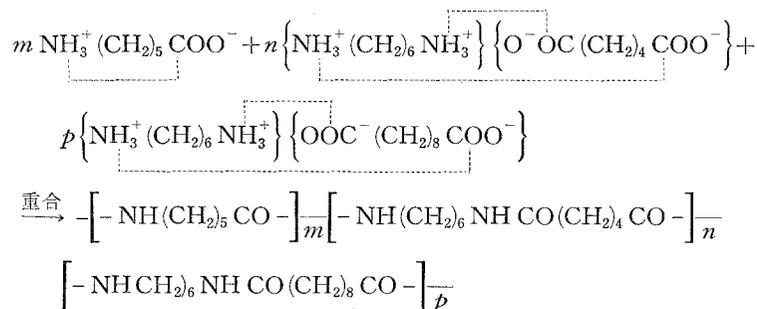
各種組成ナイロン (モル比)			融 点 (°C)	分 子 量	密 度 (g/cm ³)	合成物質中 の未反応物 (%)	R _f 値 (87% ギ酸)
6	6・6	6・10					
65	20	15	164	36,400	1.136	0.02	—
40	40	20	152	49,200	1.145	0.04	—
15	65	20	169	34,900	1.132	0.05	0.026
20	40	40	150	53,700	1.147	0.00	—
20	15	65	166	54,100	1.135	0.00	0.021
40	20	40	150	48,300	1.126	0.01	0.020
55	30	15	142	51,000	1.136	0.03	0.025
30	55	15	132	38,900	1.125	0.04	—
15	55	30	138	49,700	1.122	0.05	—
15	30	55	136	59,200	1.126	0.03	0.021
30	15	55	125	52,100	1.130	0.01	0.026
55	15	30	138	57,400	1.128	0.00	—
34	33	33	140	54,600	1.125	0.02	0.023

* は粘度平均分子量その他は数平均分子量。

II-4-f 共重合ナイロンの構造の推定

得られた各種の6-6・6-6・10共重合ナイロンの構造は複雑になるが、次の様に考えられる。

即ち



但し、 m 、 n 、 p はモル数を示すが、この場合は、得られた共重合体の部分的重合度を示す事になる。この構造形式は一例に過ぎず、各構成体をA、B、Cで表わせば

$A_m-B_n-C_p$ 、 $A_m-C_p-B_n$ 、 $B_n-A_m-C_p$ 、 $B_n-C_p-A_m$ 、 $C_p-A_m-B_n$ 、 $C_p-B_n-A_m$ の組合わせがあるが、これは理想的な状態を示して、配列を裏返しすれば、三の例に集約する事が出来る。しかし、実際には、 $A_{m_1}-B_{n_1}-C_{p_1}-A_{m_2}-C_{p_2}-B_{n_1}-A_{m_3}-A_{m_4}-B_{n_3}-C_{p_3}-C_{p_4}-\dots$ の如く合成される事が出来るが、之を連続的に追跡する事が不可能である。この場合の m_1 、 n_1 、 $p_1 \dots$ の数字は次の如く表わす。

$$m = \sum_{i=1}^{i=g} m_i, \quad n = \sum_{i=1}^{i=g} n_i, \quad p = \sum_{i=1}^{i=g} p_i$$

従って、得られた共重合ナイロンは上記代表例として考え、重合度 m, n, p で表わしたがその配列は考えには入れなかった。

III. 測定方法

III-1 実験装置

実験装置は 図-10 のような parallel plate plastometer (東洋精機製作所製) が用いられた。この装置では、室温 \sim 200°C ($\pm 0.05^\circ\text{C}$ の精度)、0 \sim 60 kg までの条件が利用出来る。従って、定荷重、定温にして、円柱試料の歪の時間的追跡が行なわれる (ストレインゲージの精度 1/100 mm)。

III-2 測定原理

一般に高分子に応力が加わった場合、その歪 \sim 時間曲線は、図-11 のようになる。ここで AB 部分は純粘性流動に相当し、この流動式としては、非圧縮性粘性流動の運動方程式から導かれた Dienes の式がよく知られている。

Dienes の式については

- i) 物質が非圧縮性
- ii) 流れは粘性流動
- iii) きわめて遅い。
- iv) アンビルより、試料は溢れない。

を条件としているが、著者の実験においても、この四点を満足していると考えて、そのまま式が利用された。表-6 に Dienes 式を示すと

表-6

$$F = -(3\eta V^2/2\pi h^5) \cdot dh/dt \quad (3)$$

$$1/h^4 = (8\pi F/3h V^2) t + C \quad (4)$$

$$m = (8\pi F/3V^2) \cdot 1/\eta \quad (5)$$

$$= (8.21 W \times 10^6/V^2) \cdot 1/\eta \quad (6)$$

W: kg (荷重)

h: 高さ (試料)

η : 粘性

V: 試料の体積

F: W kg 荷重を dyne に直すときの値

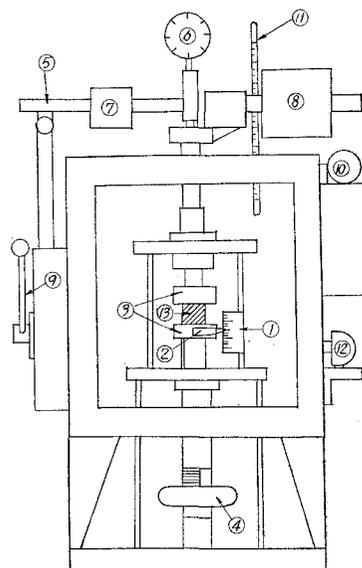


図-10 parallel plate plastometer

- ① 目盛板 ② 指針 ③ アンビル ④ ハンドル
- ⑤ 荷重レバー ⑥ ダイアルストレインゲージ ⑦ 小ウェイト ⑧ 大ウェイト
- ⑨ レバー ⑩ パイメタル ⑪ 温度計 ⑫ 攪拌用モーター ⑬ 試料

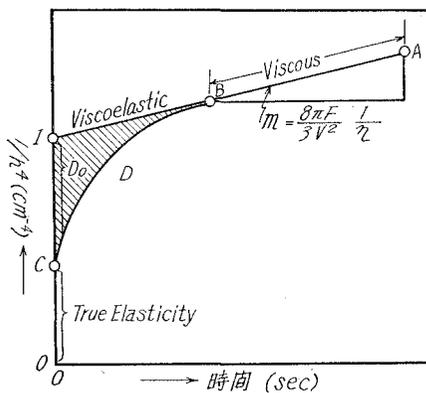


図-11 $1/h^4$ と時間との関係

(4) 式で, F, V, η は一定で, $1/h^4$ と t とは比例関係にある。従って, この関係から, 直線が引かれ, その勾配 m が (5) 式に示される。外粘性率は勾配を求め, V, W を (6) 式に代入することにより求められる (6) 式)。

さらに, この変形挙動をモデルとして 図-12 に示されるようなバネとダッシュポットで表わした四要素モデルで示し, バネ (弾性率 E_1) は CO 部で, 純弾性を示し, バネ (弾性率 E_2) とダッシュポット (粘性率 η_2) との並列の組み合わせは CB の粘弾性を示し, ダッシュポット (粘性率 η_3) は, 式 (6) に表わされるような純粘性部を示している。式 (3) は, さらに四要素モデルに拡張され, 粘性項と同時に粘弾性, 弾性項を含めたものが表-7 に示すように表わされた。

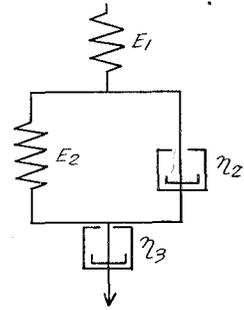


図-12

図-11 のクリープ曲線で AB の延長が $1/h^4$ 軸と交わる点を I として IC の部分を D_0 とおくと D_0 は遅延時間 τ が $\tau=0$ のときの粘弾性部分を示す。ICB の面積を縦軸に沿って細断して行けば, 粘性部分が時間と共に

表-7 Dienes の拡張式と各定数の算出式

$$K(1/h^4) = \underbrace{1/E_1}_{\text{弾性項}} + \underbrace{(1/E_2)[1 - \exp(-t/\tau)]}_{\text{粘弾性項}} + \underbrace{(1/\eta_3)t}_{\text{粘性項}} \quad (7)$$

$$1/K = 8\pi F/3V^2 \quad (8)$$

$$K = 3V^2/8\pi F = V^2 \times 10^{-6}/8.21W \quad (9)$$

$$\eta_3 = 1/Km \quad (10)$$

$$E_1 = 1/K(I - D_0) \quad (11)$$

$$E_2 = 1/KD_0 \quad (\tau=0 \text{ のとき}) \quad (12)$$

$$\tau = t \quad (D = D_0/e \text{ のとき}) \quad (13)$$

$$\eta_2 = E_2\tau \quad (14)$$

指数関数的に減少して行くことが分かる。遅延時間は粘弾性の変形部分 $D = D_0/e$ のときの時間 $\tau = t$ である。従って, $\log D \sim t$ 軸に関してプロットすれば, D_0/e に相当する部分の観測時間が遅延時間 τ となる。それを図示したものが 図-13 である。

このような方法で, 図-13 の傾斜を示す直線の $\log D$ 軸との交わりを求め, これを K とすれば, KO は $\log D_0$ に相当し, これから粘弾性部分の始点 D_0 が求められ, 図-11 の CO 部分, 即ち, 時間によらぬ真の弾性部分が求められる。著者は以上のような方法により, Dienes 式を拡張した式によって, 弾性, 粘弾性, 粘性の各定数を算出し, そのレオロジーを究明した。

III-3 測定方法

本実験は定荷重, 定温度で行なわれたが, 荷重は 20, 40, 60 kg の 3 種, 温度は各々の荷重について 30, 40, 60, 80, 100°C の 5 種を変えて行ない, 測定は 24 時間に亘って行なわれ, その時間間隔は, 始めは 10 秒間隔, 1 分以上では, 0.5 分間隔, 10 分以上では 5 分間隔, 1 時間以上では, 始めは 20 分間隔, 3 時間以上では 1 時間間隔である。

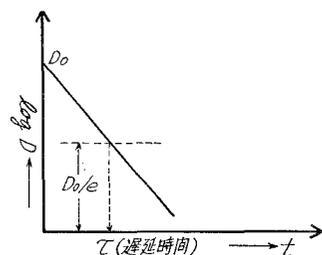


図-13 $\log D$ と t との関係

IV. 実験及び解析結果

定温、定荷重で測定された各種配合比の6-6-6-6-10共重合ナイロンの時間に対する変形%の関係は図-14~42に示される。これから明らかに時間経過に伴い、変形%は増大し、又荷重の増大、温度の上昇に伴い変形%が増大する。又一般に、配合比が等モルに近づくにつれて変形%も増大することがわかる。

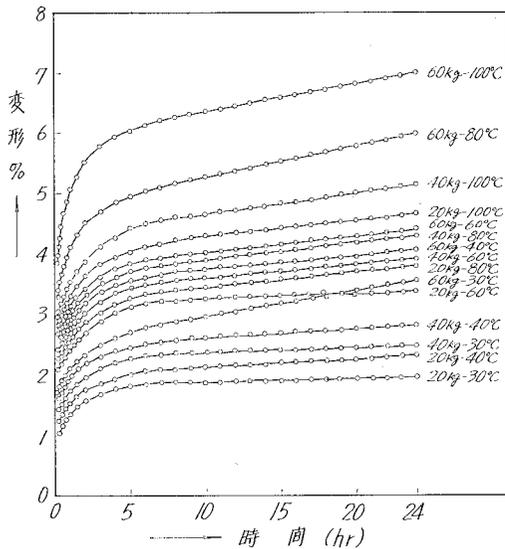


図-14 6-6-6-6-10 (100:0:0) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

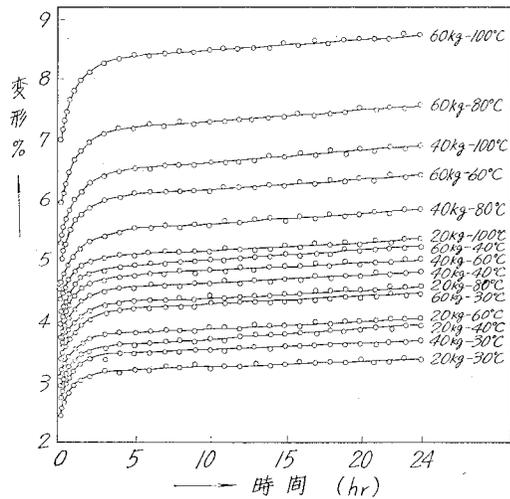


図-15 6-6-6-6-10 (70:30:0) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

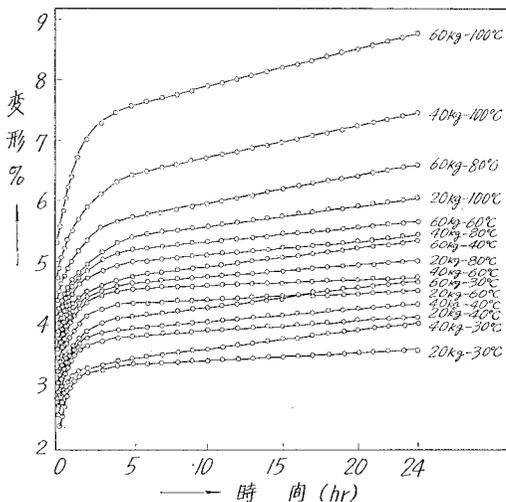


図-16 6-6-6-6-10 (50:50:0) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

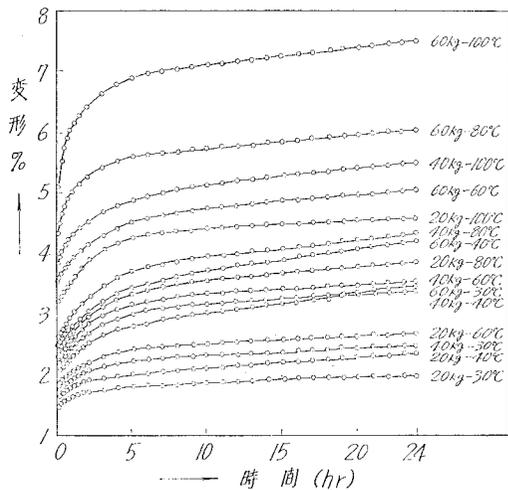


図-17 6-6-6-6-10 (30:70:0) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

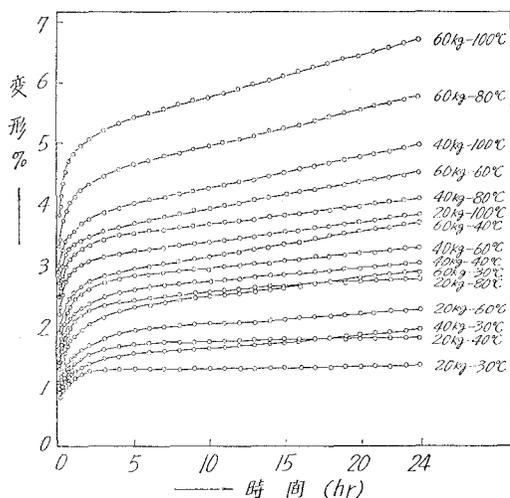


図-18 6-6-6-6-10 (0:100:0) 共重合
ナイロンの変形 % と時間との関係

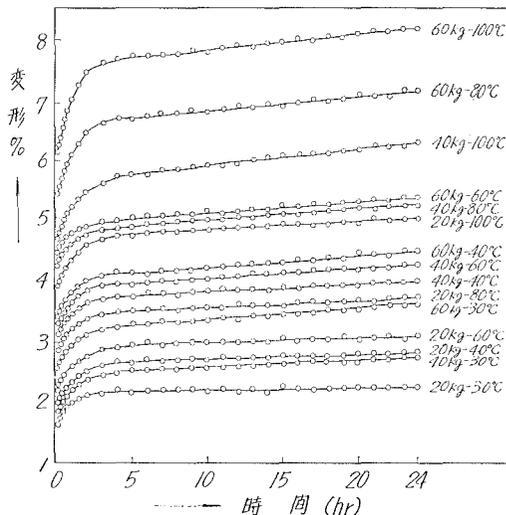


図-19 6-6-6-6-10 (0:70:30) 共重合
ナイロンの変形 % と時間との関係

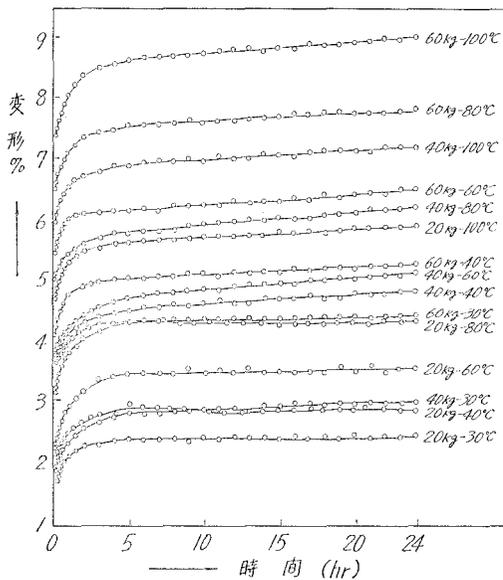


図-20 6-6-6-6-10 (0:50:50) 共重合
ナイロンの変形 % と時間との関係

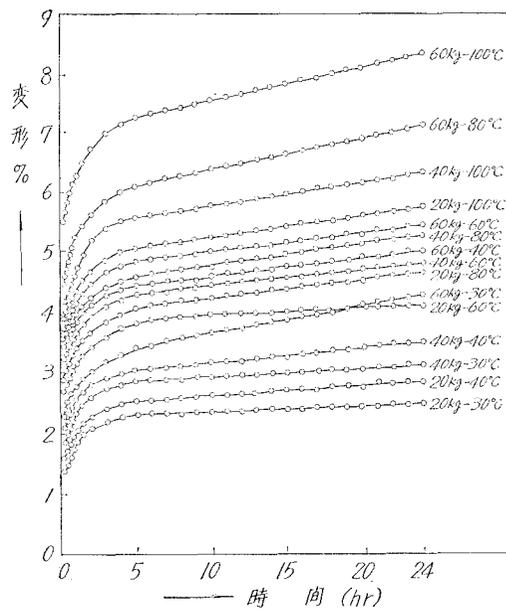


図-21 6-6-6-6-10 (0:30:70) 共重合
ナイロンの変形 % と時間との関係

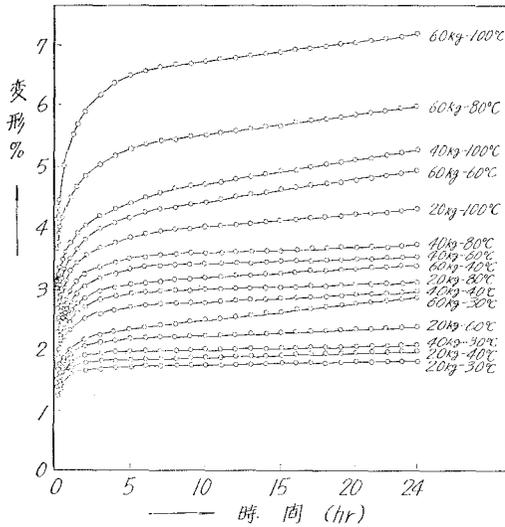


図-22 6-6-6-6-10 (0:0:100) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

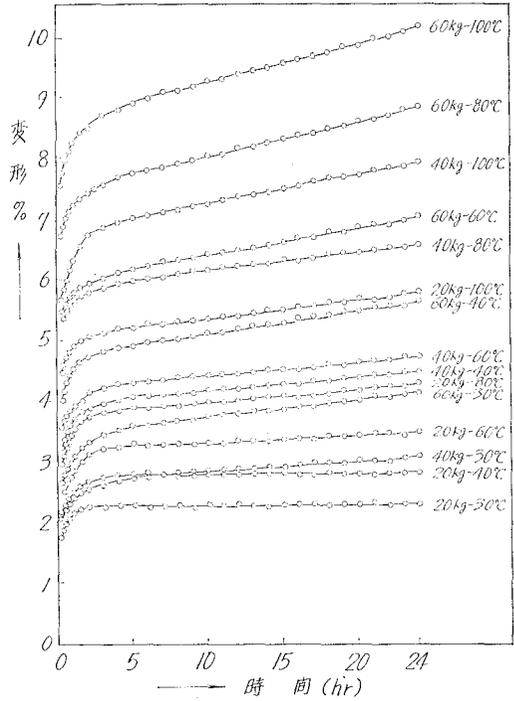


図-23 6-6-6-6-10 (30:0:70) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

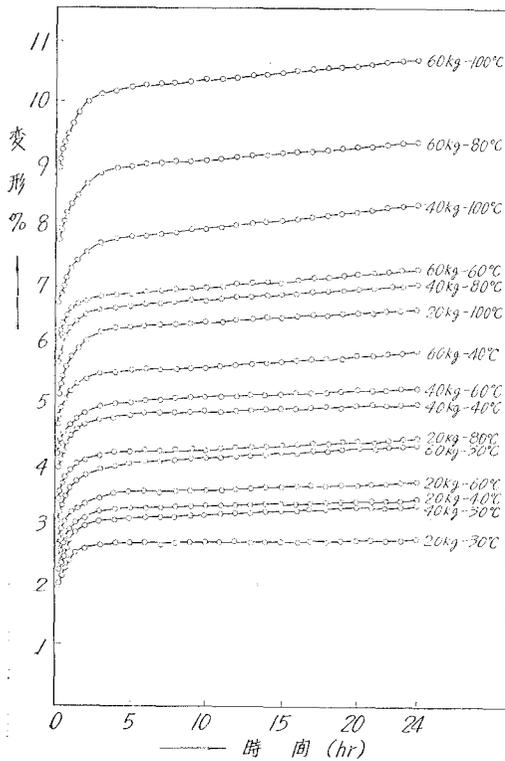


図-24 6-6-6-6-10 (50:0:50) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

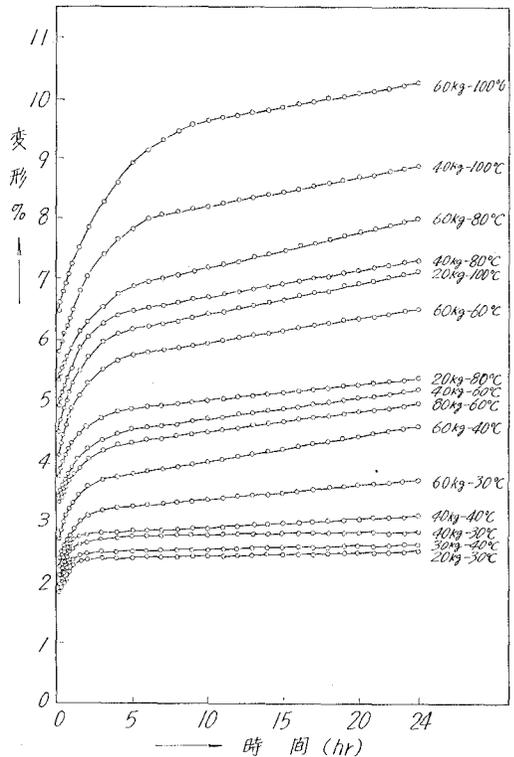


図-25 6-6-6-6-10 (70:0:30) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

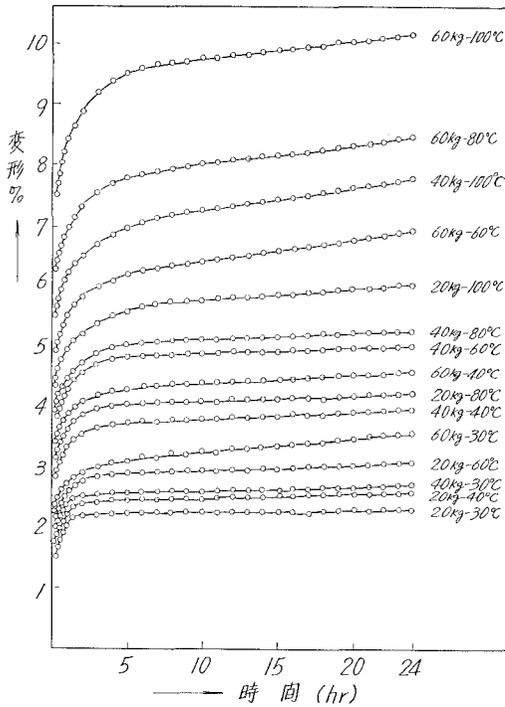


図-26 6-6-6-6-10 (80:10:10) 共重合
ナイロンの変形%と時間との関係

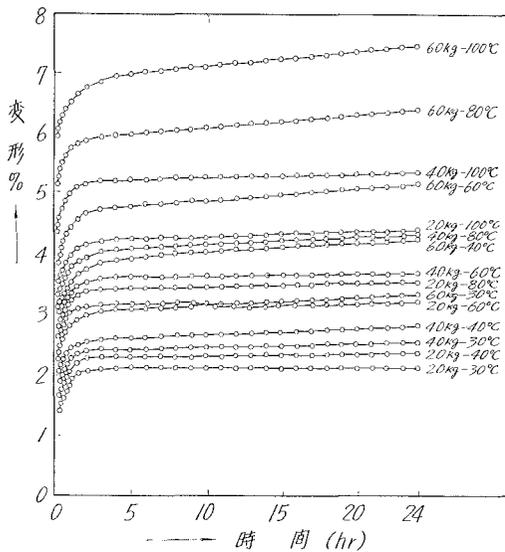


図-28 6-6-6-6-10 (10:10:80) 共重合
ナイロンの変形%と時間との関係

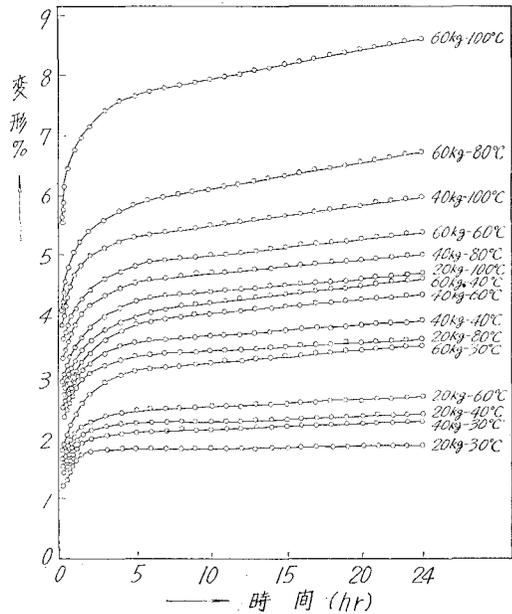


図-27 6-6-6-6-10 (10:80:10) 共重合
ナイロンの変形%と時間との関係

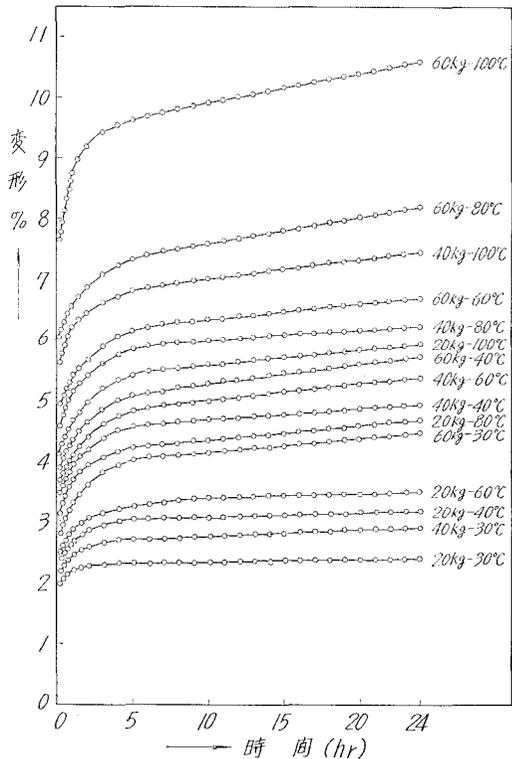


図-29 6-6-6-6-10 (65:20:15) 共重合
ナイロンの変形%と時間との関係

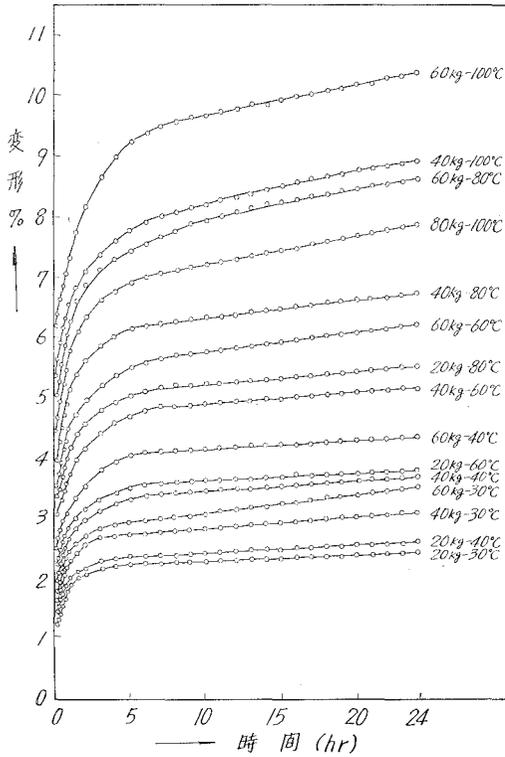


図-30 6-6-6-10 (40:40:20) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

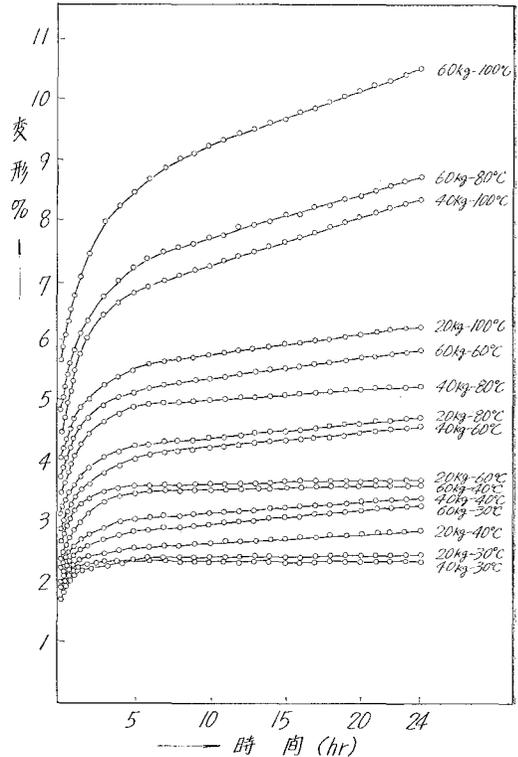


図-32 6-6-6-10 (20:40:40) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

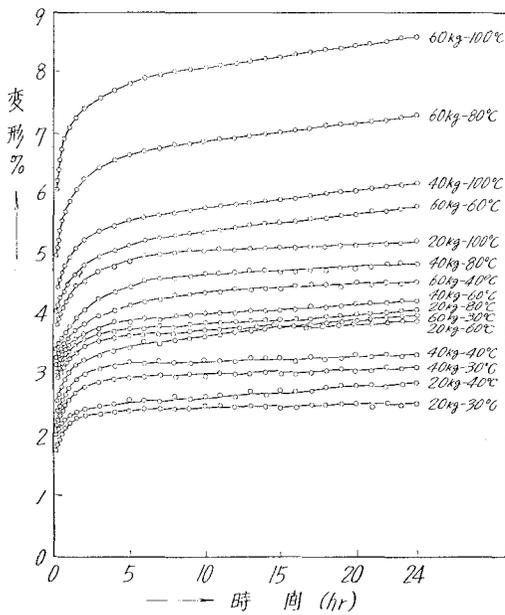


図-31 6-6-6-10 (15:65:20) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

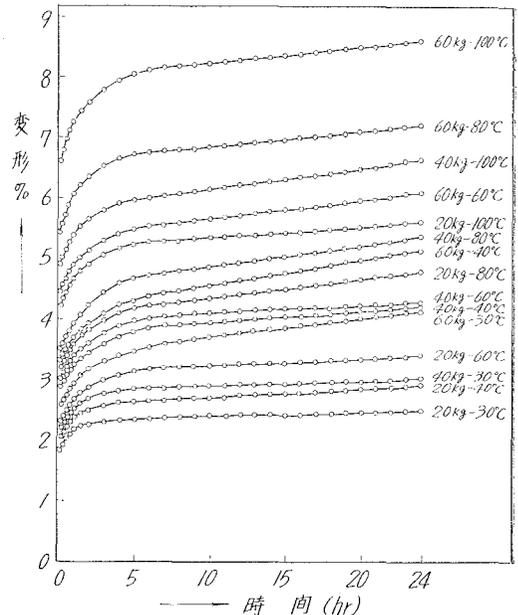


図-33 6-6-6-10 (20:15:65) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

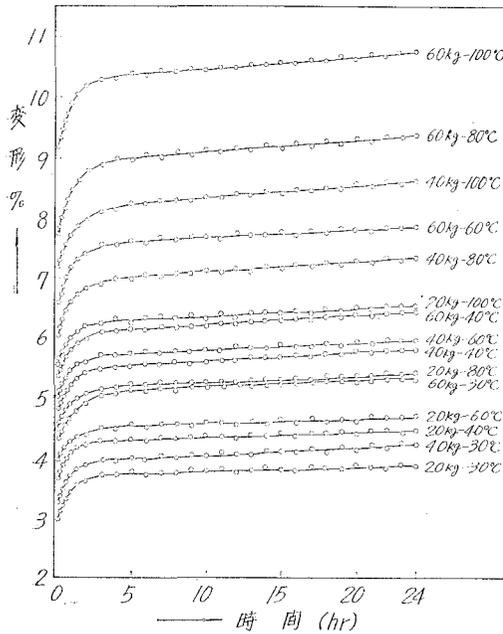


図-34 6-6-6-6-10 (40:20:40) 共重合
ナイロンの変形 % と時間との関係

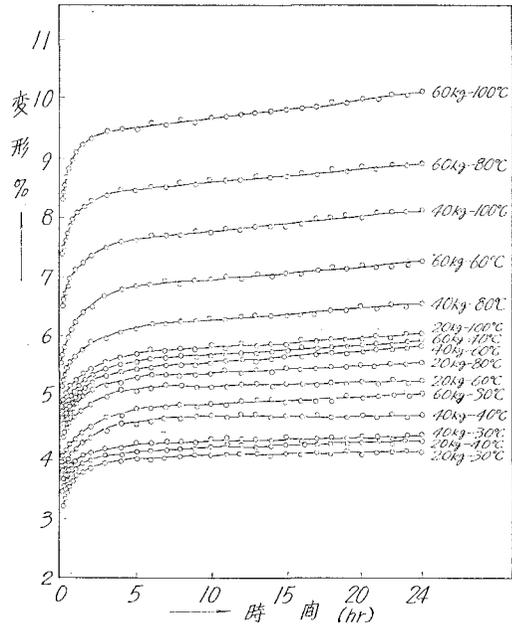


図-35 6-6-6-6-10 (55:30:15) 共重合
ナイロンの変形 % と時間との関係

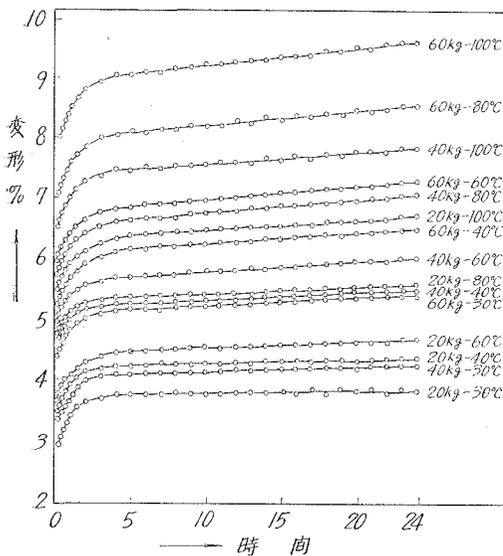


図-36 6-6-6-6-10 (30:55:15) 共重合
ナイロンの変形 % と時間との関係

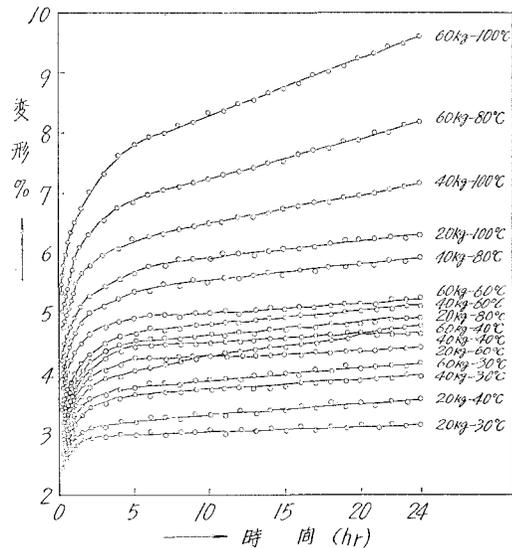


図-37 6-6-6-6-10 (15:55:30) 共重合
ナイロンの変形 % と時間との関係

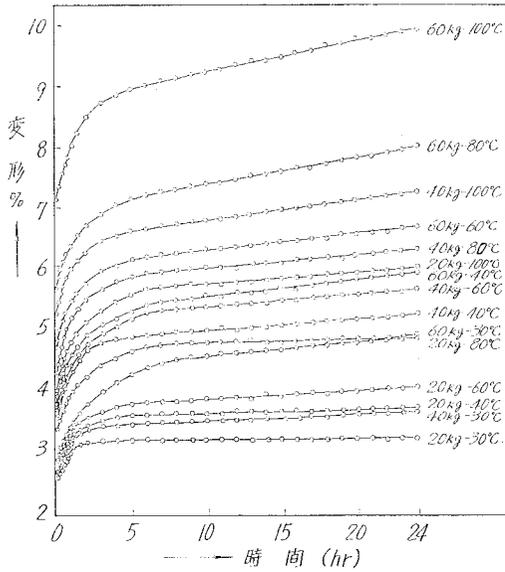


図-38 6-6-6-6-10 (15:30:55) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

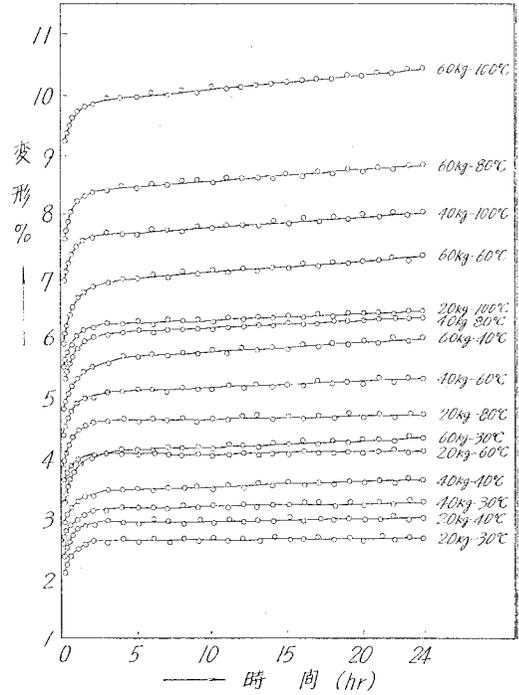


図-39 6-6-6-6-10 (30:15:55) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

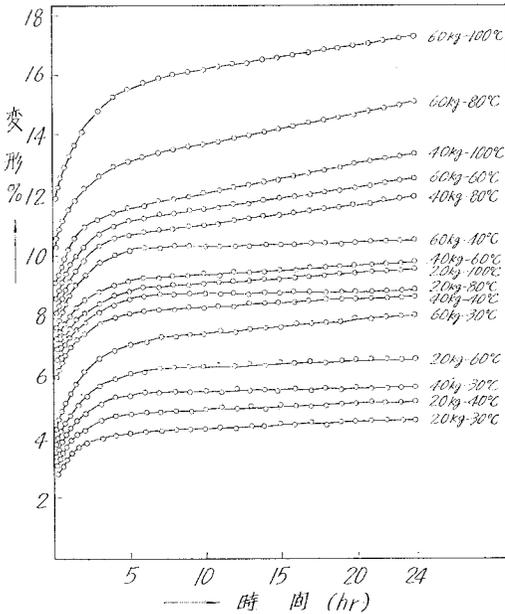


図-40 6-6-6-6-10 (55:15:30) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

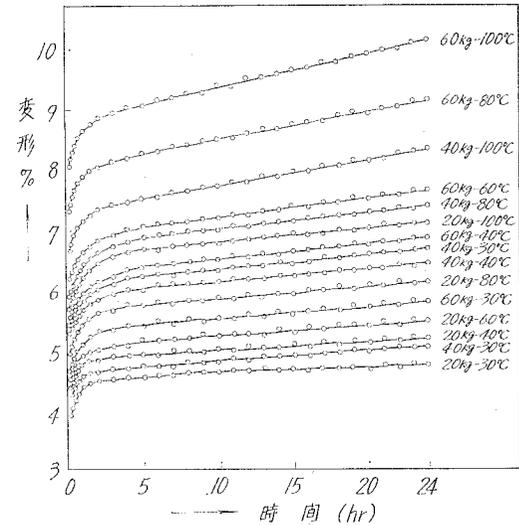


図-41 6-6-6-6-10 (34:33:33) 共重合ナイロンの変形%と時間との関係

V. 考 察

V-1 弾性率 (E_1) と荷重 (W) との関係

図-42~69に各種組成の共重合ナイロンの弾性率 (E_1) と荷重との関係がプロットされている。これから明らかに荷重の減少に E_1 は減少し、総じて良い直線性を示すことがわかったが、ある共重合体組成では高温では直線性からずれ、低温では直線性を示す場合がある。図-12の四要素モデルのバネ (弾性率 E_1) は Hooke の法則に従うもので、弾性率は応力と歪との比 ($E_1 = s/\eta$) として表わされる。従って、図-14~41の時間と変形 % との関係から、応力の増大と共に歪も増加するが、応力の増大に比し、歪の増加分はそれ程大きくないことを示し、Hooke

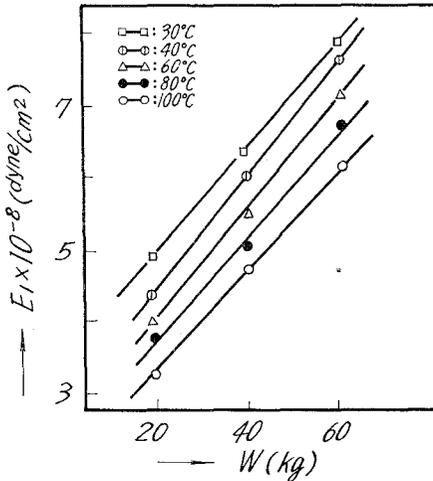


図-42 6-6-6-6-10 (100:0:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

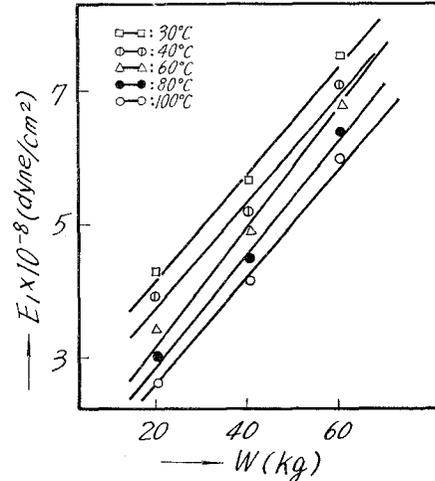


図-43 6-6-6-6-10 (70:30:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

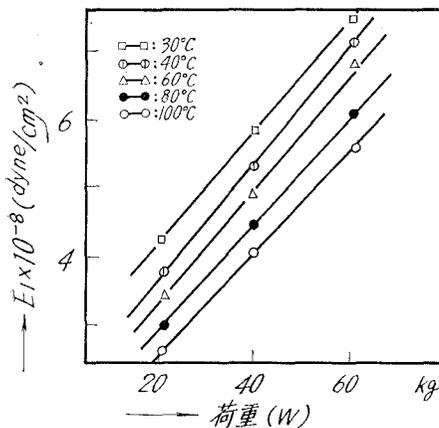


図-44 6-6-6-6-10 (50:50:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

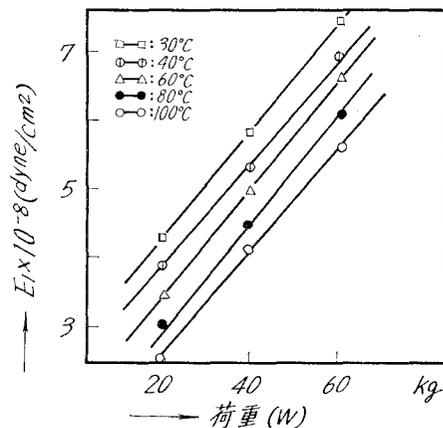
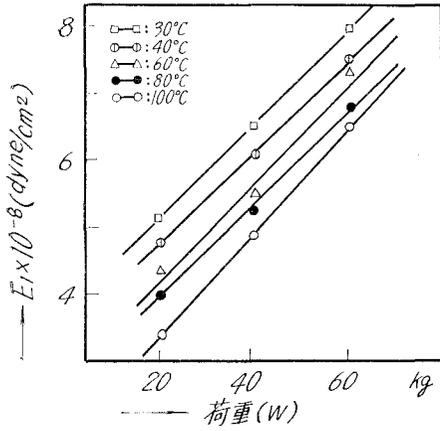
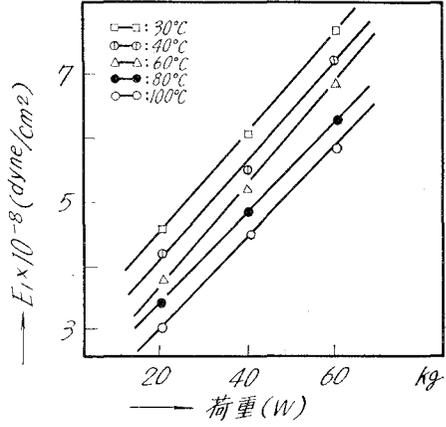


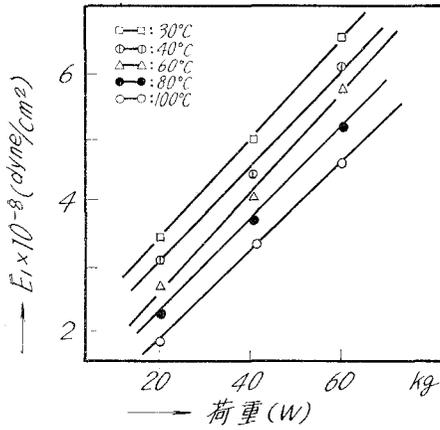
図-45 6-6-6-6-10 (30:70:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係



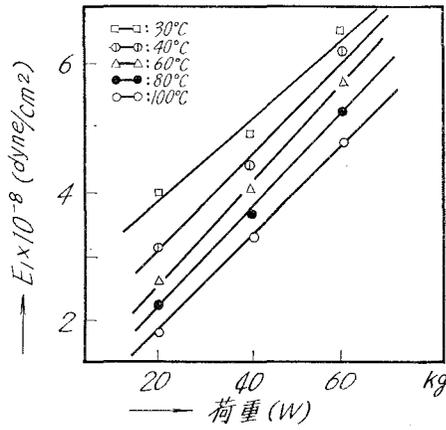
図—46 6-6-6-6-10 (0:100:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係



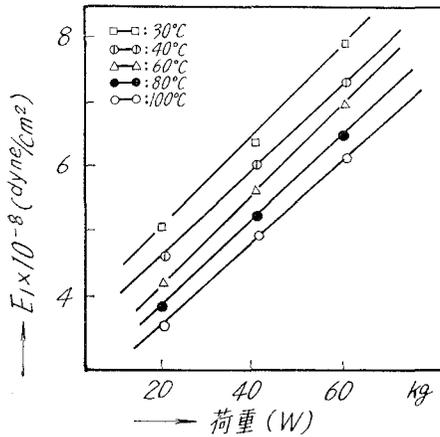
図—47 6-6-6-6-10 (0:70:30) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係



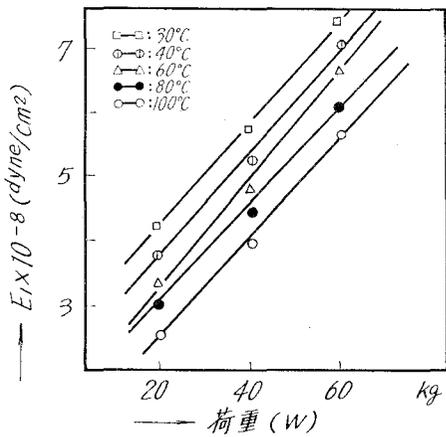
図—48 6-6-6-6-10 (0:50:50) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係



図—49 6-6-6-6-10 (0:30:70) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係



図—50 6-6-6-6-10 (0:0:100) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係



図—51 6-6-6-6-10 (30:0:70) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

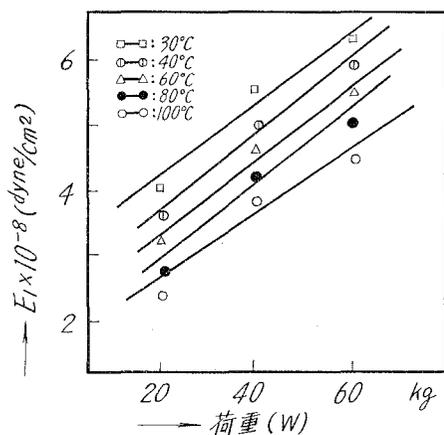


図-52 6-6-6-6-10 (50:0:50) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

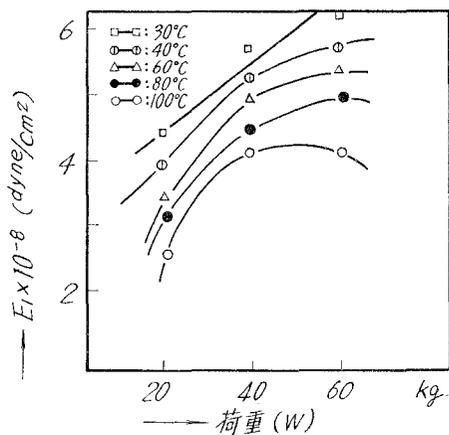


図-53 6-6-6-6-10 (70:0:30) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

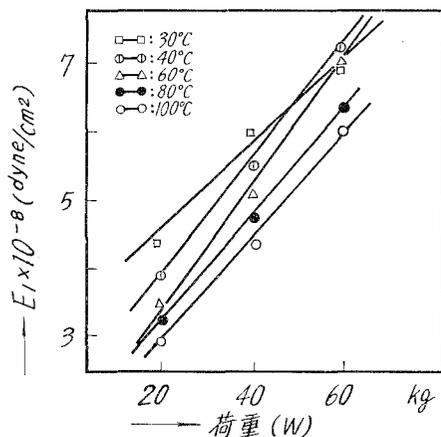


図-54 6-6-6-6-10 (80:10:10) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

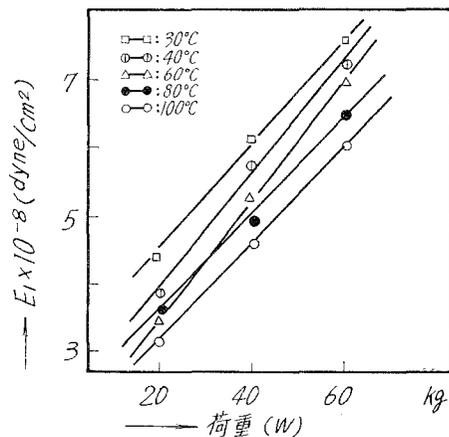


図-55 6-6-6-6-10 (10:80:10) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

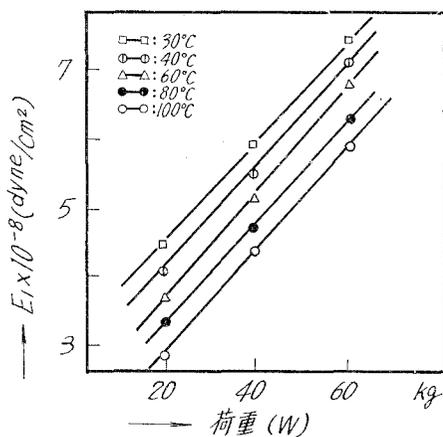


図-56 6-6-6-6-10 (10:10:80) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

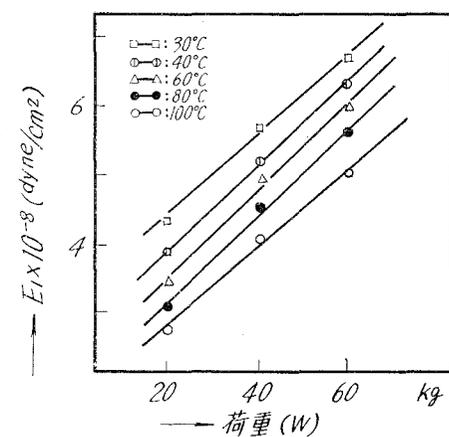


図-57 6-6-6-6-10 (65:20:15) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

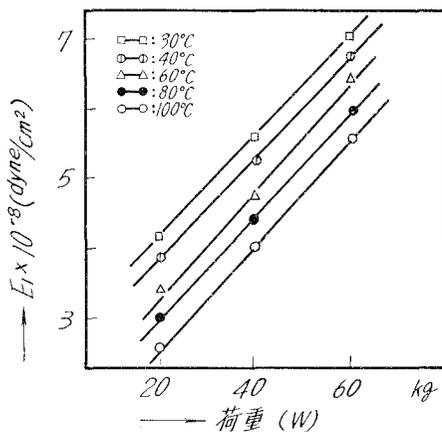


図-58 6-6-6-6-10 (40:40:20) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

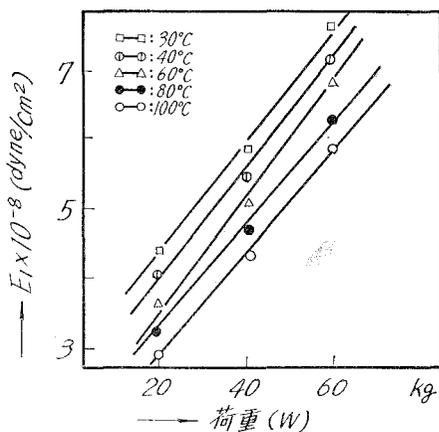


図-59 6-6-6-6-10 (15:65:20) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

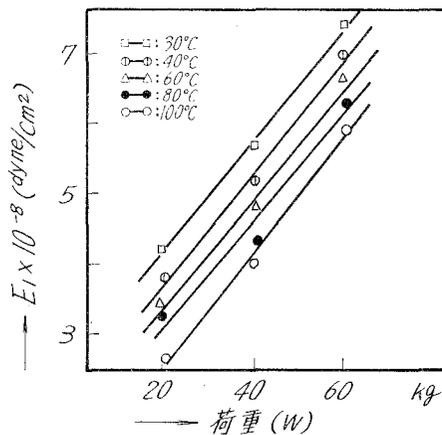


図-60 6-6-6-6-10 (20:40:40) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

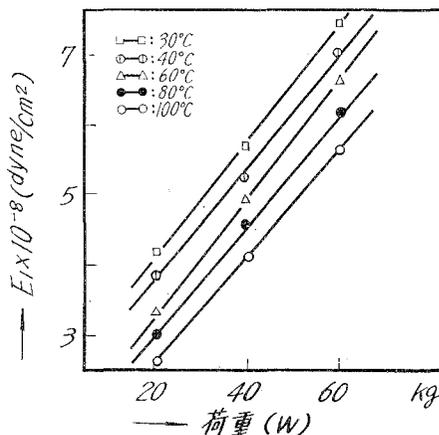


図-61 6-6-6-6-10 (20:15:65) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

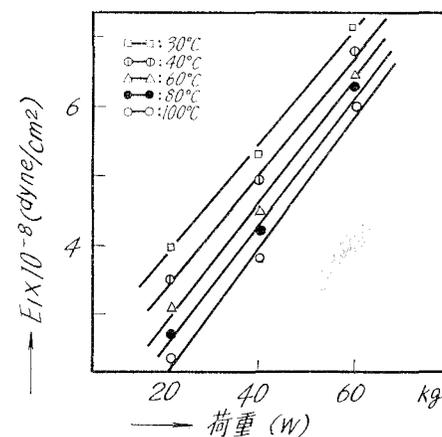


図-62 6-6-6-6-10 (40:20:40) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

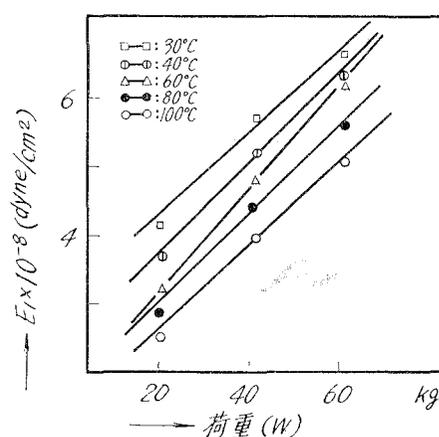


図-63 6-6-6-6-10 (55:30:15) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

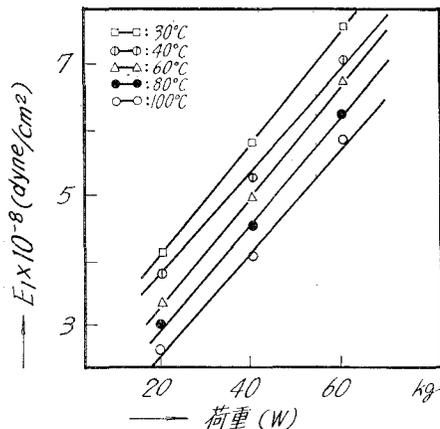


図-64 6-6-6-6-10 (30:55:15) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

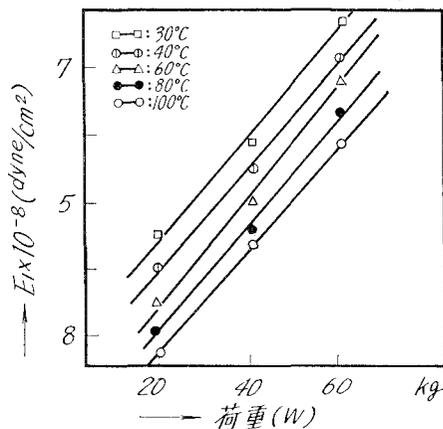


図-65 6-6-6-6-10 (15:55:30) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

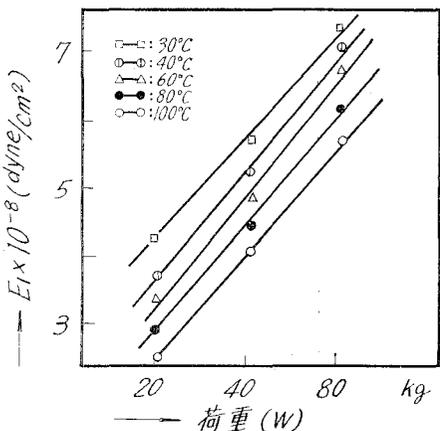


図-66 6-6-6-6-10 (15:30:55) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

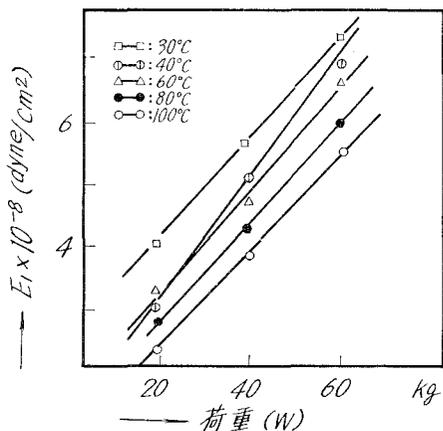


図-67 6-6-6-6-10 (30:15:55) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

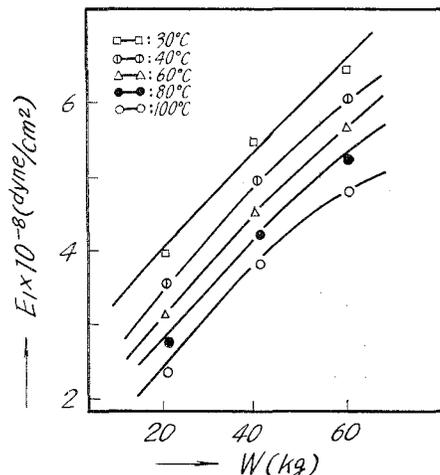


図-68 6-6-6-6-10 (55:15:30) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

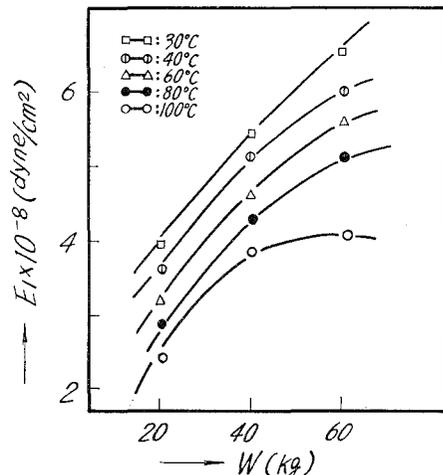


図-69 6-6-6-6-10 (34:33:33) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と荷重 (W) の関係

の法則が適用出来ない範囲の状態を示し、弾性率が一定値を示していない事が明らかである。この事は、高分子物質の瞬間的歪による弾性率挙動は、単純な Hooke の法則に従う理想的バネだけでは説明されないと考察される。

V-2 弾性率 (E_1) と温度 ($t^{\circ}\text{C}$) との関係

図-70~97 に各種組成の共重合体ナイロンについての弾性率 (E_1) と温度 (t) との関係がプロットされている。これから、荷重が一定の場合には、弾性率は温度の増大とともに減少する傾向にある。

その弾性率の減少の度合は荷重が大きい程、著しいことが観察される。この事は、低温下のポリマー分子の熱運動は低調であり、分子は密な状態となり、温度が上昇するにつれて、分子間距離は増大し比容積は増し、その距離がある値に達すると分子の横すべりが可能となるた

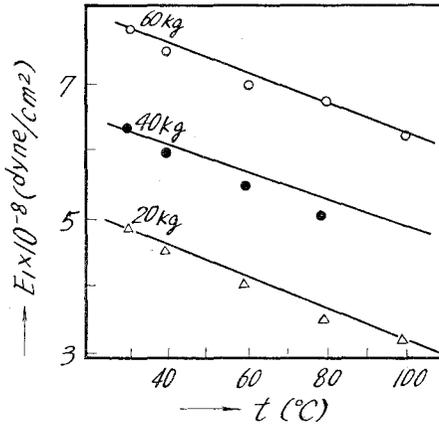


図-70 6-6-6-6-10 (100:0:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

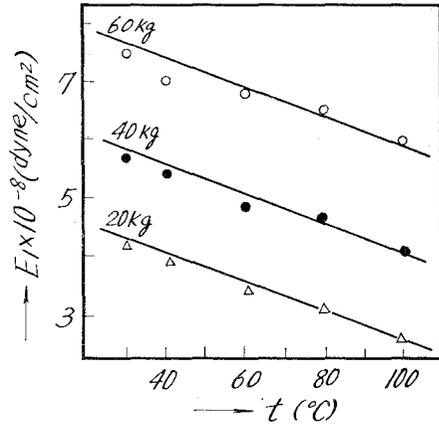


図-71 6-6-6-6-10 (70:30:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

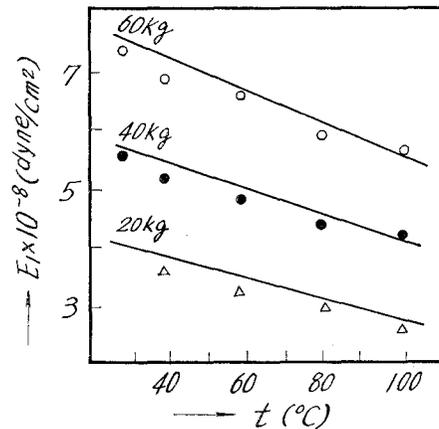


図-72 6-6-6-6-10 (50:50:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

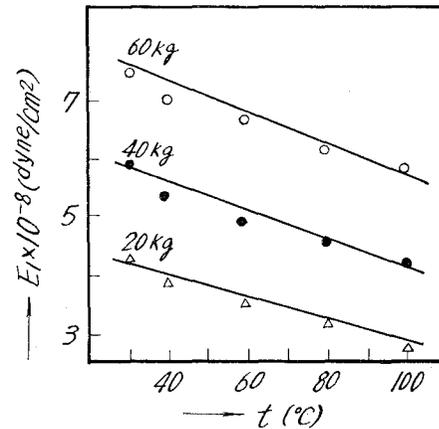


図-73 6-6-6-6-10 (30:70:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

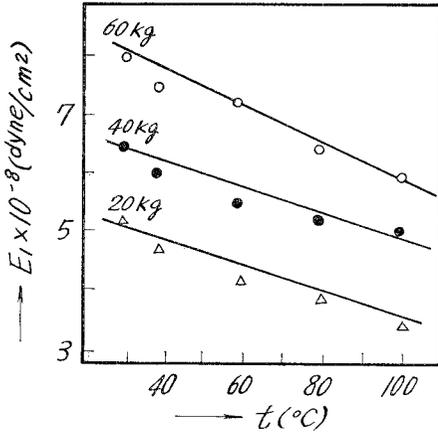


図-74 6-6-6-6-10 (0:100:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

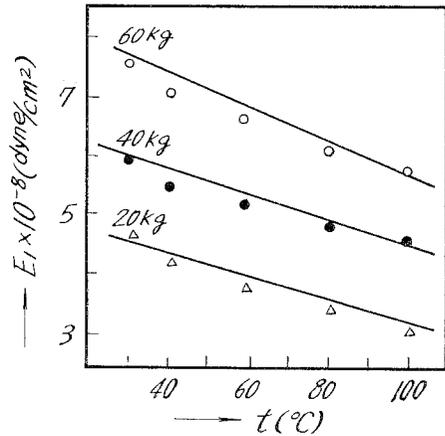


図-75 6-6-6-6-10 (0:70:30) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

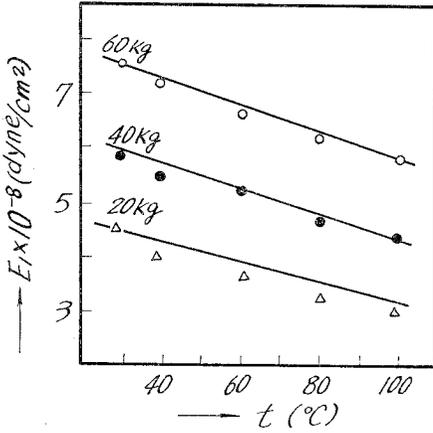


図-76 6-6-6-6-10 (0:50:50) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

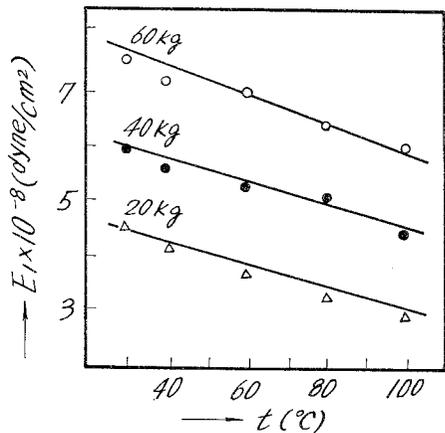


図-77 6-6-6-6-10 (0:30:70) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

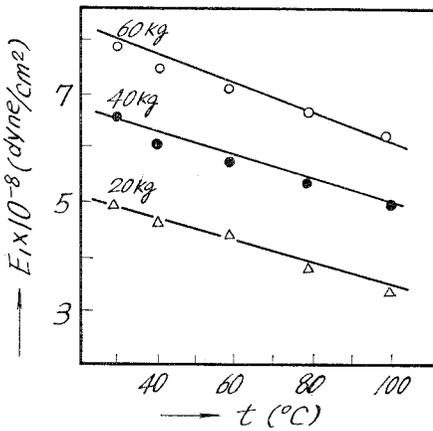


図-78 6-6-6-6-10 (0:0:100) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

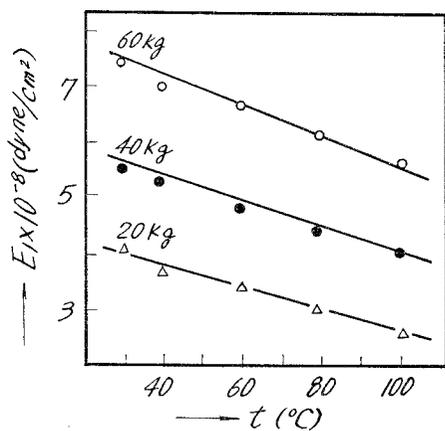


図-79 6-6-6-6-10 (30:0:70) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

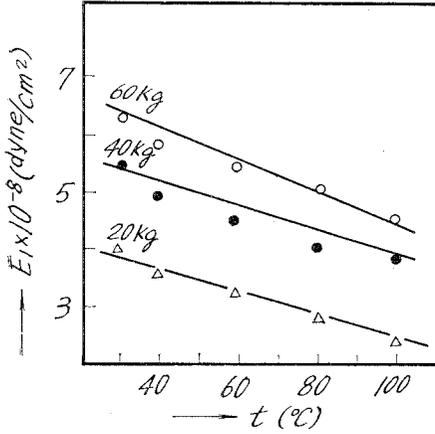


図-80 6-6-6-6.10 (50:0:50) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

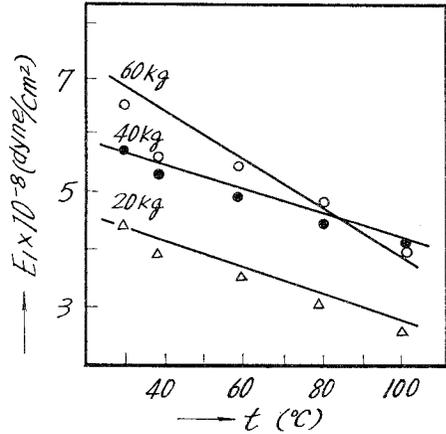


図-81 6-6-6-6.10 (70:0:30) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

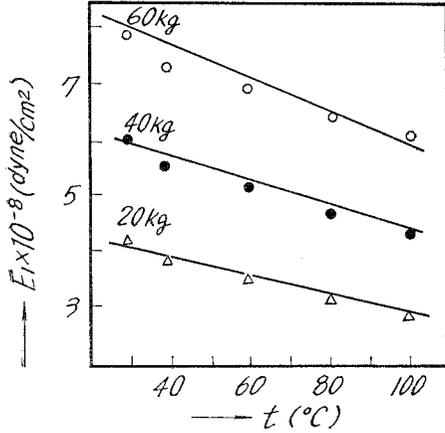


図-82 6-6-6-6.10 (80:10:10) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

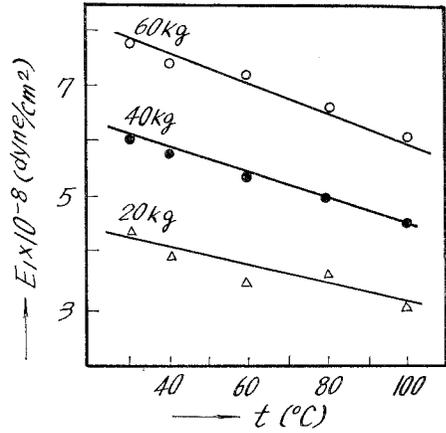


図-83 6-6-6-6.10 (10:80:10) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

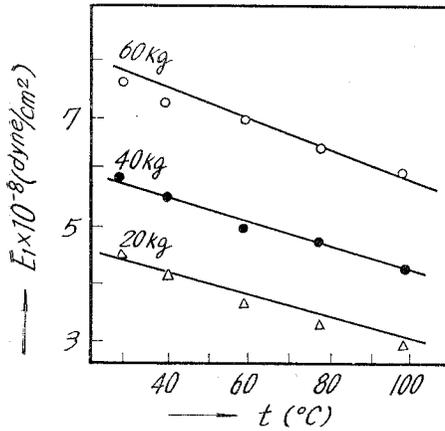


図-84 6-6-6-6.10 (10:10:80) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

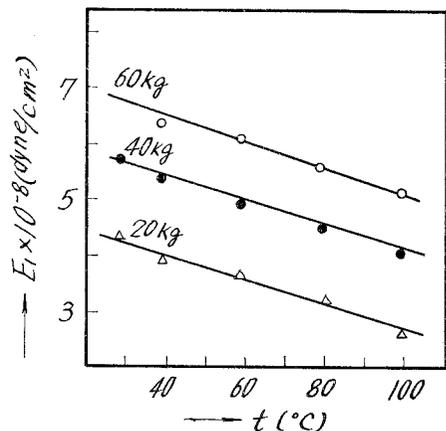


図-85 6-6-6-6.10 (65:20:15) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

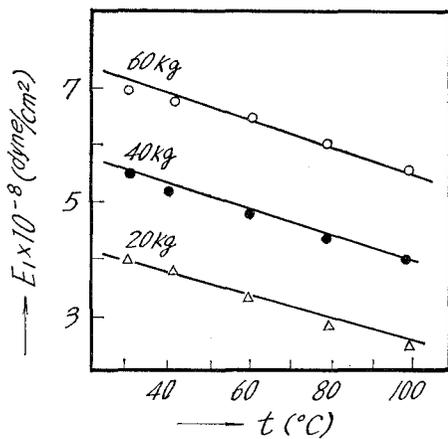


図-86 6-6-6-6-10 (40:40:20) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

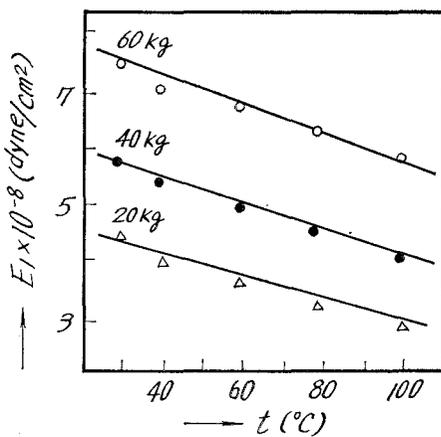


図-87 6-6-6-6-10 (15:65:20) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

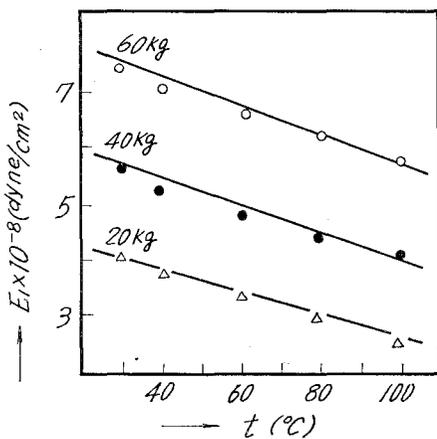


図-88 6-6-6-6-10 (20:40:40) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

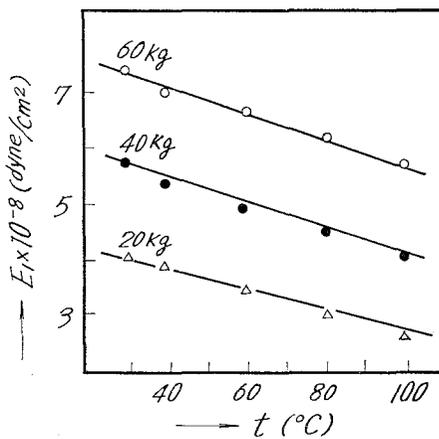


図-89 6-6-6-6-10 (20:15:65) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

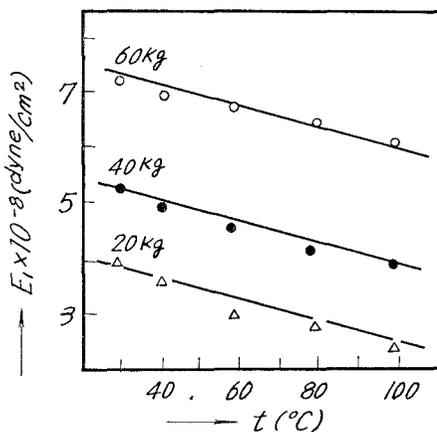


図-90 6-6-6-6-10 (40:20:40) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

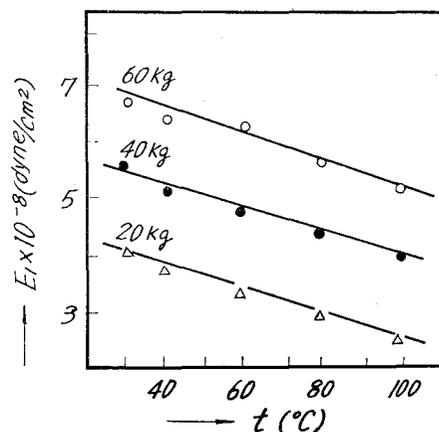


図-91 6-6-6-6-10 (55:30:15) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

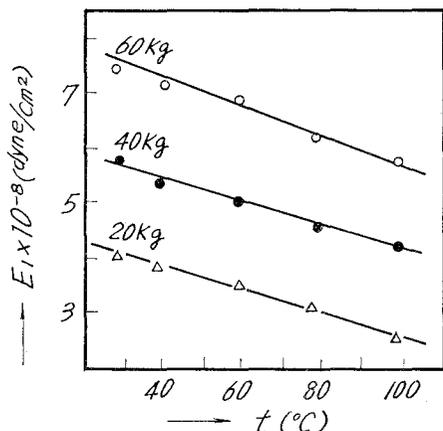


図-92 6-6-6-6-10 (30:55:15) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

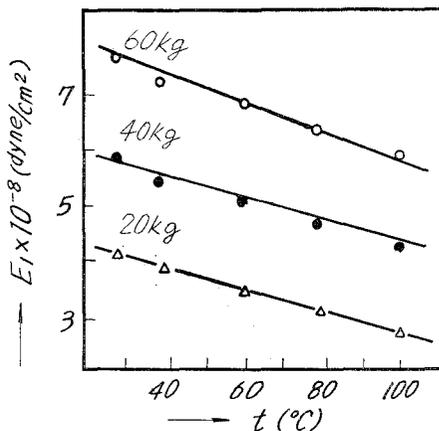


図-93 6-6-6-6-10 (15:55:30) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

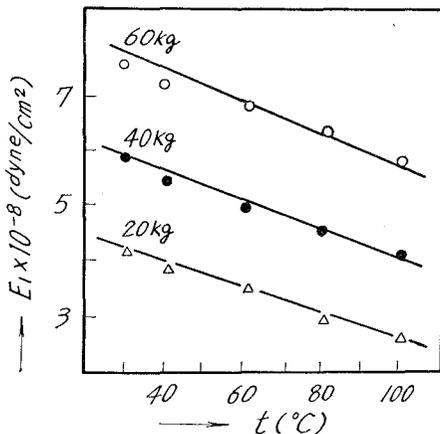


図-94 6-6-6-6-10 (15:30:55) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

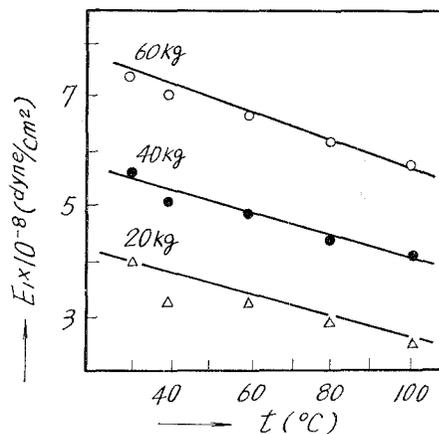


図-95 6-6-6-6-10 (30:15:55) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

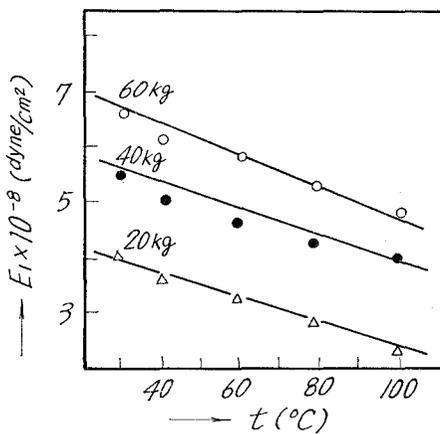


図-96 6-6-6-6-10 (55:15:30) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

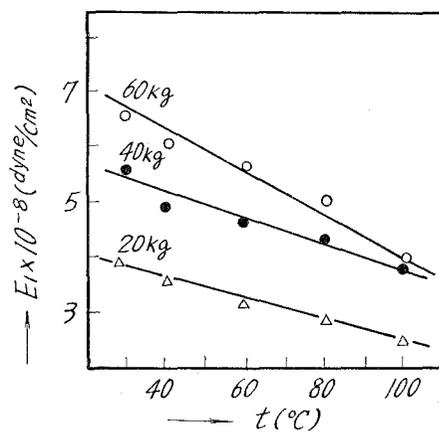


図-97 6-6-6-6-10 (34:33:33) 共重合ナイロン弾性率 (E_1) と温度 (t) の関係

め物性は変化し、そのポリマーは柔軟性を示し、僅か乍らゴム状を示すことから、その弾性率も温度の増加と共に低下される事が理解される。

V-3 弾性率 (E_2) と温度 ($t^{\circ}\text{C}$) との関係

図-98~125 に各組成の共重合体ナイロンについて (E_2) の弾性率と温度との関係が示される。この場合も弾性率 (E_1) と温度との関係の項で述べたと同じ理由によって、温度の増大に伴い、弾性率 (E_2) も減少する傾向が観察される。

即ち、高分子のクリープ特性は温度により非常に大きく変化し、ガラス転移温度より充分低い温度においては高分子は高い弾性率をもち堅い。もし、温度が非常に低く、高分子鎖のセグメント運動が起り得ないならば、時間を長くかけても、クリプはほとんど起らない。温度が

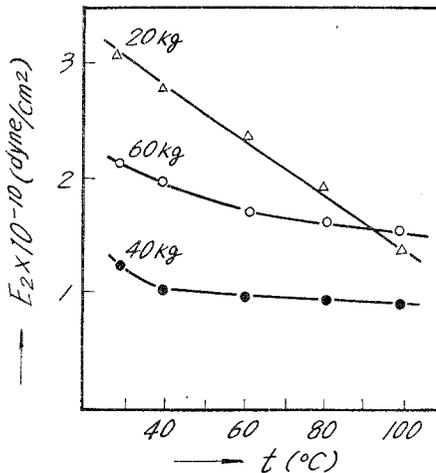


図-98 6-6-6-6-10 (15:30:50) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

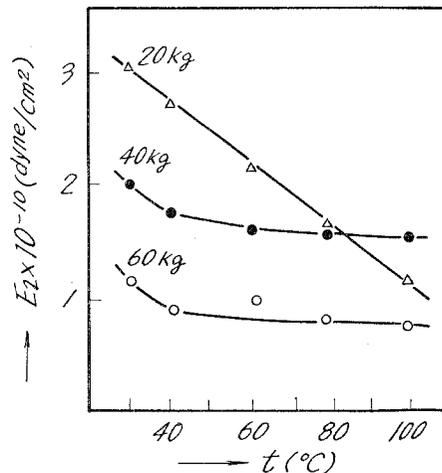


図-99 6-6-6-6-10 (30:15:55) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

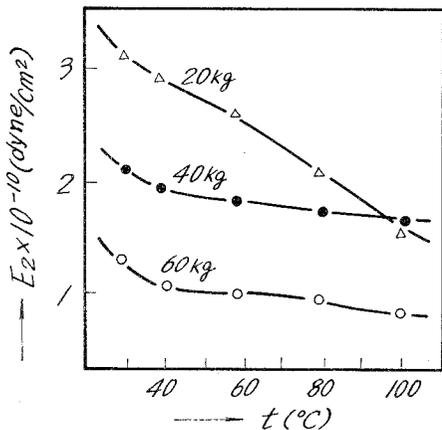


図-100 6-6-6-6-10 (20:40:40) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

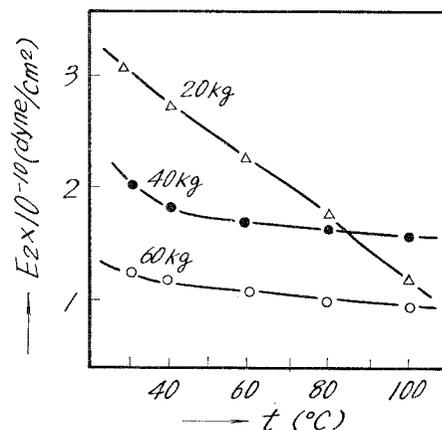


図-101 6-6-6-6-10 (20:15:65) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

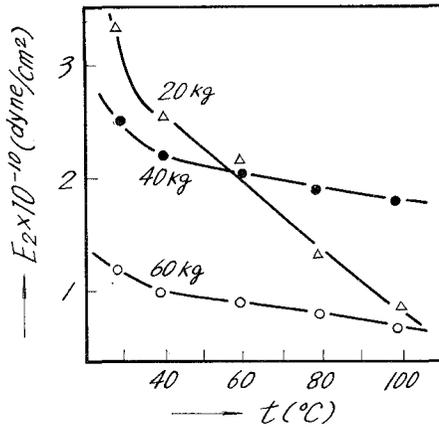


図-102 6-6-6-6-10 (40:20:40) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

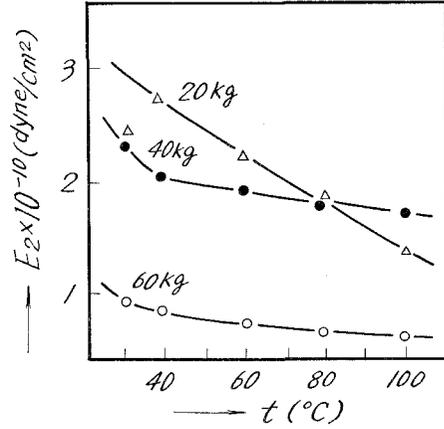


図-103 6-6-6-6-10 (55:30:15) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

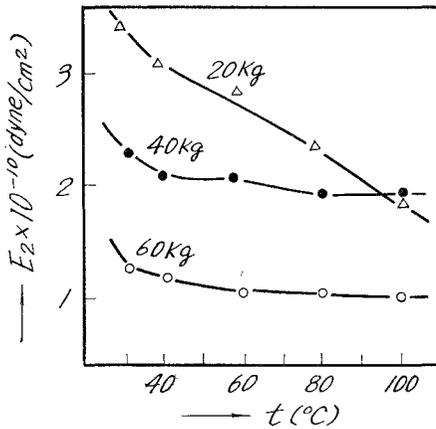


図-104 6-6-6-6-10 (30:55:15) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

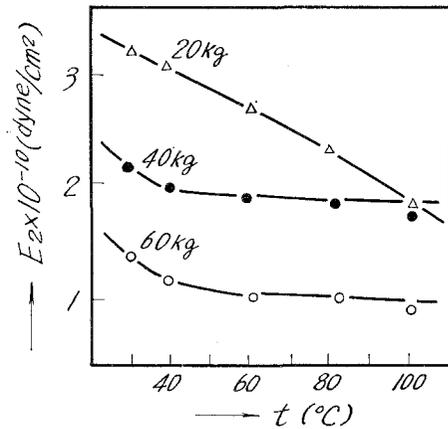


図-105 6-6-6-6-10 (15:55:30) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

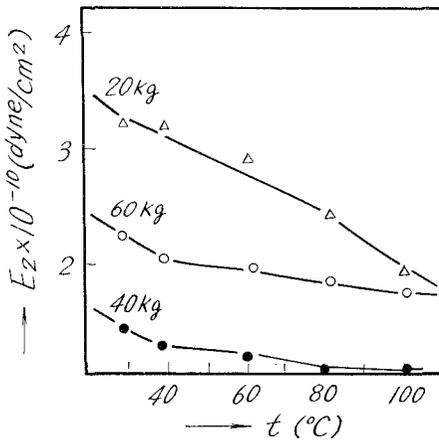


図-106 6-6-6-6-10 (0:50:50) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

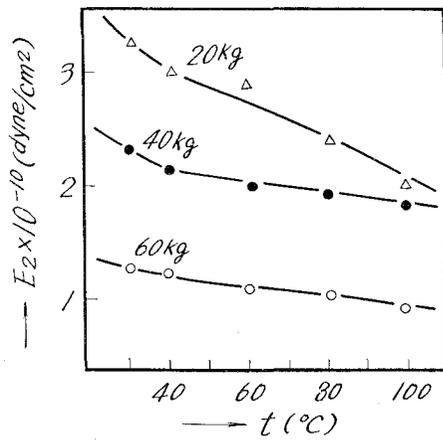


図-107 6-6-6-6-10 (0:30:70) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

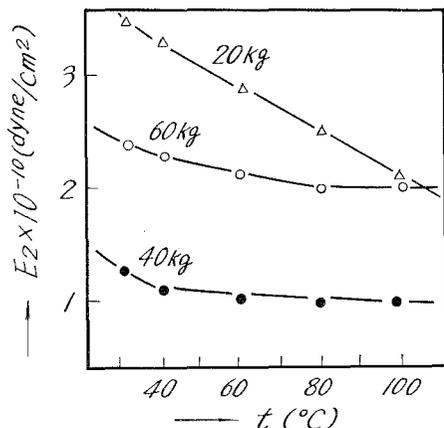


図-108 6-6-6-6-10 (0:0:100) 共重合ナ
イロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

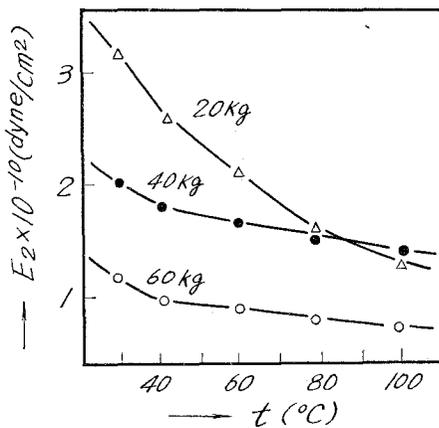


図-109 6-6-6-6-10 (30:0:70) 共重合ナ
イロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

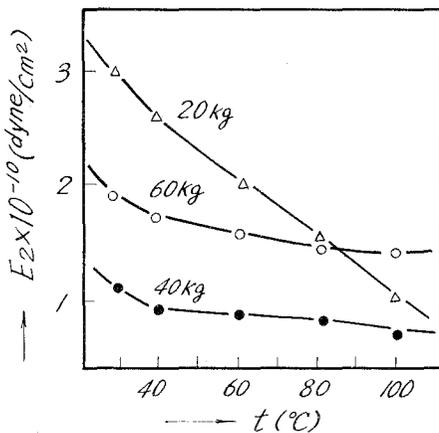


図-110 6-6-6-6-10 (50:0:50) 共重合ナ
イロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

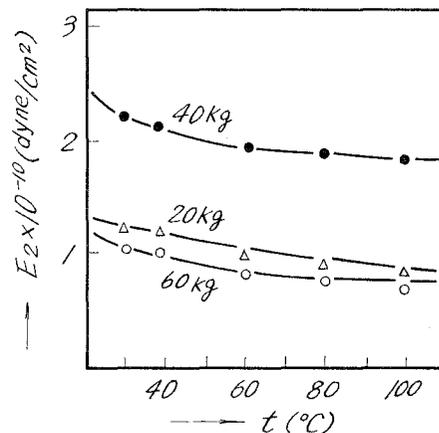


図-111 6-6-6-6-10 (70:0:30) 共重合ナ
イロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

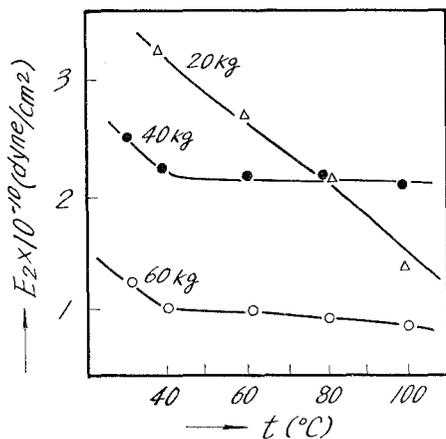


図-112 6-6-6-6-10 (100:0:0) 共重合ナ
イロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

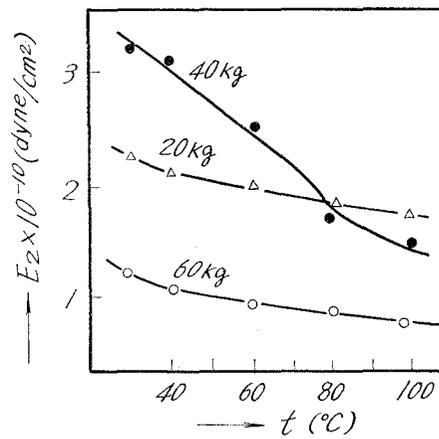


図-113 6-6-6-6-10 (70:30:0) 共重合ナ
イロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

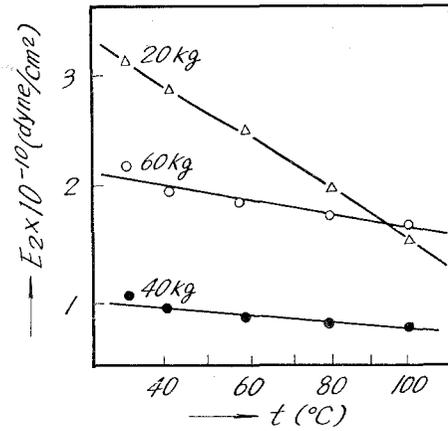


図-114 6-6-6-10 (50:50:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

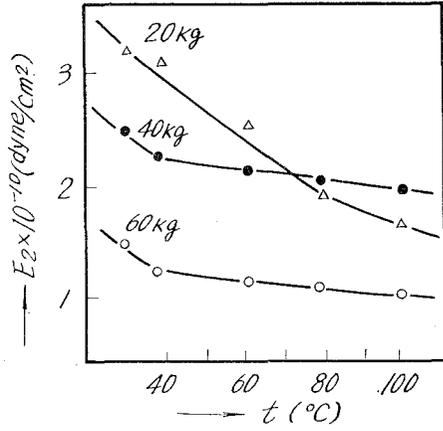


図-115 6-6-6-10 (30:70:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

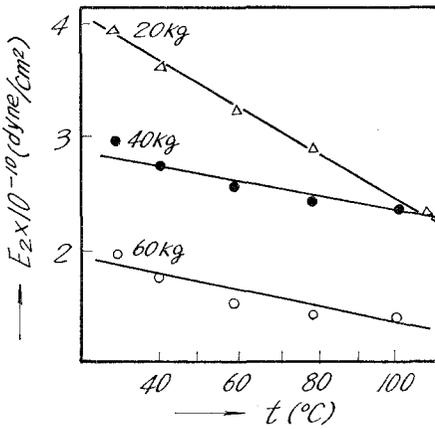


図-116 6-6-6-10 (0:100:0) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

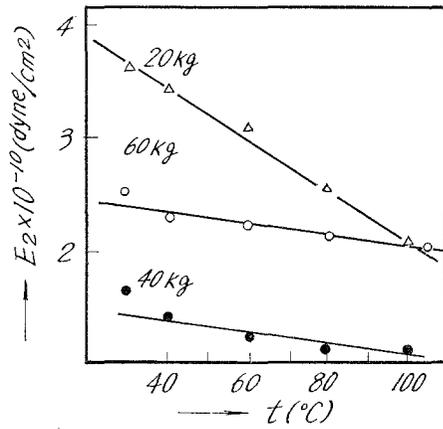


図-117 6-6-6-10 (0:70:30) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

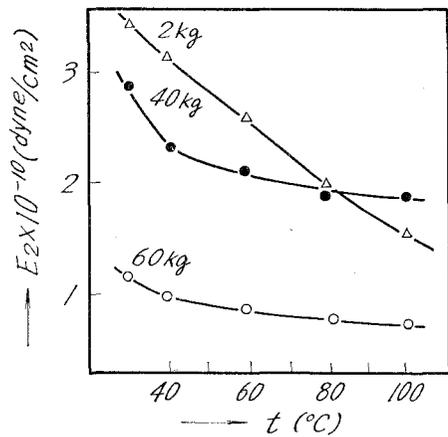


図-118 6-6-6-10 (80:10:10) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

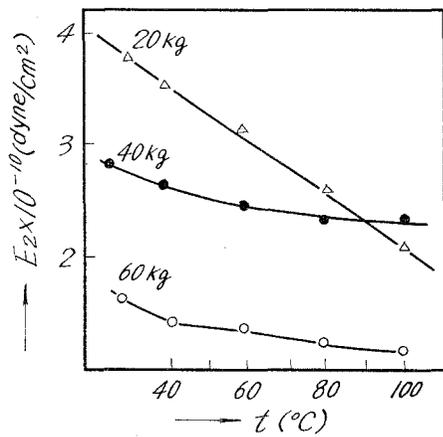


図-119 6-6-6-10 (10:80:10) 共重合ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

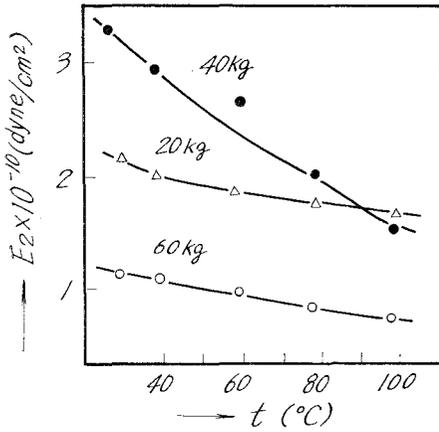


図-120 6-6-6-6-10 (10:10:80) 共重合
ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

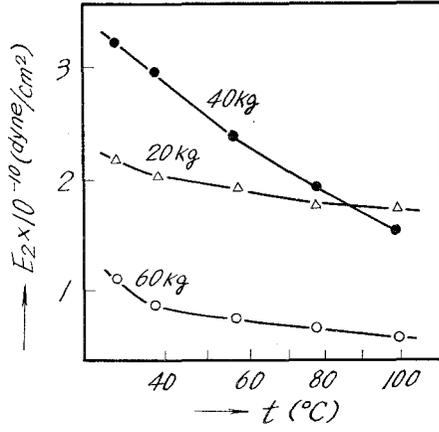


図-121 6-6-6-6-10 (65:20:15) 共重合
ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

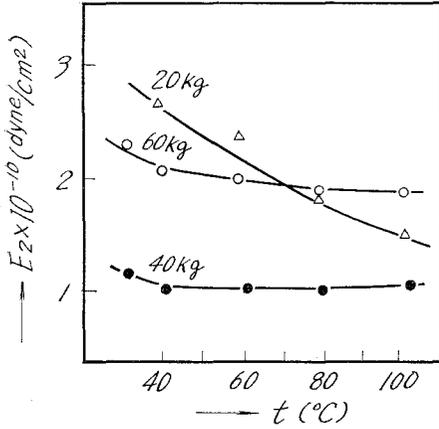


図-122 6-6-6-6-10 (40:40:20) 共重合
ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

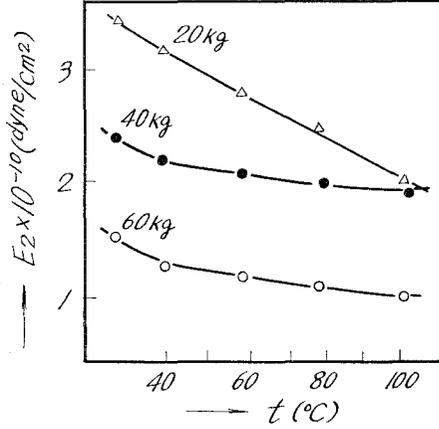


図-123 6-6-6-6-10 (15:65:20) 共重合
ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

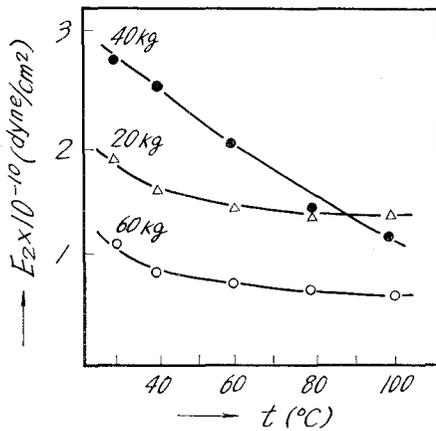


図-124 6-6-6-6-10 (55:15:30) 共重合
ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

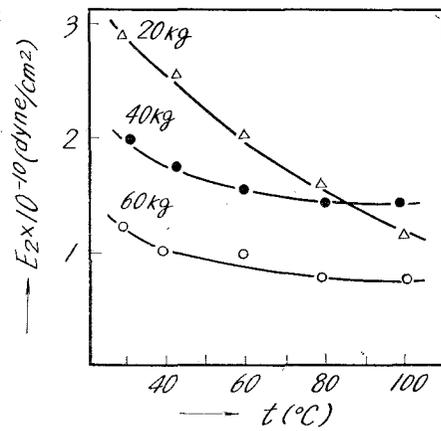


図-125 6-6-6-6-10 (34:33:33) 共重合
ナイロン弾性率 (E_2) と温度 (t) の関係

高くなると共に、セグメントの分子運動が起り、歪が増大するのみならず、クリープ速度も増大する。高分子鎖セグメントが定まった位置に凍結されている限り、それに作用している応力は緩和されない。しかし、応力のかかっている分子鎖は、可能性さえ生ずれば、何時でも運動して応力を緩和させる。一つのセグメントから除かれた応力は他のセグメントに加えられ、それをもう少し引張るようになり、さらに、これらの分子鎖やセグメントが機会を与えられるたびに動き、時々応力を緩和させる。高分子鎖セグメントにかかっている応力は、鎖がその隣接分子に対してすべることが出来るときには、緩和される。

図から、温度一定の場合の荷重による影響が明確でないが、これのみに限らず、粘弾性部分においては、弾性と粘性の両挙動がお互いに複雑にからみ合い、それらを個々にとり出すことが難しいこと、さらに解析手段として図-11のDの部分の差をとるときに明確さを欠くことに起因するものと考察される。

V-4 粘性率 (η_3) と温度 ($T^{\circ}\text{K}$) との関係

粘性率 (η_3) と温度との関係が図-126~153に示される。これらの図から、粘性率 (η_3) は温度の増大と共に減少し、直線部分と曲線部分から成っているように考えられる。ほぼ、330 $^{\circ}\text{K}$ 以上の温度において、 η_3 と $1/T$ とは直線性を、それ以下の温度では、粘性率は急上昇するのが認められる。この直線性と曲線性との変曲点は共重合ナイロンのガラス転移点 30~40 $^{\circ}\text{C}$ と一致する。即ち、弾性率 (E_2) と温度との関係の項で一部ふれたが、この異常現象は、温度の上昇による高分子鎖セグメントの運動を活発にし、ガラス転移点以下では、分子は凍結状態になり、クリープ速度は遅く、粘性率は非常に高く、ガラス転移点に近くになるにつれて分子の熱運動が盛んになり、粘性率は、急激な下降を示す。ガラス転移以上では分子は流動し始め大きな塑性変形が可能になり、ニュートン流動に従って、粘性率は直線的に低下する。又、直

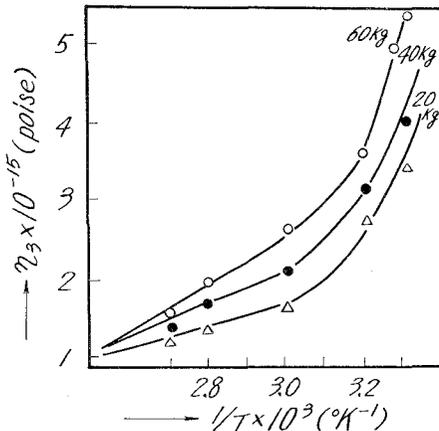


図-126 6-6-6-10 (100:0:0) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

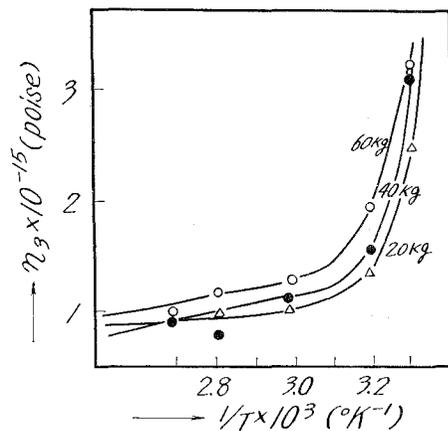


図-127 6-6-6-10 (70:30:0) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

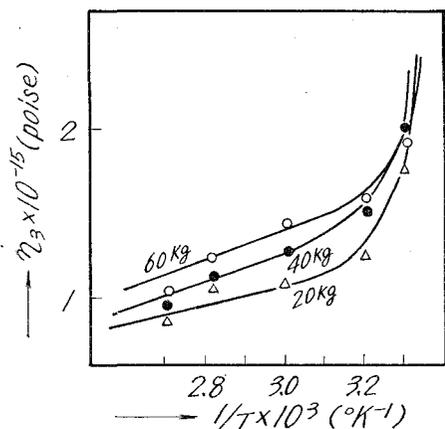


図-128 6-6-6-6-10 (50:50:0) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

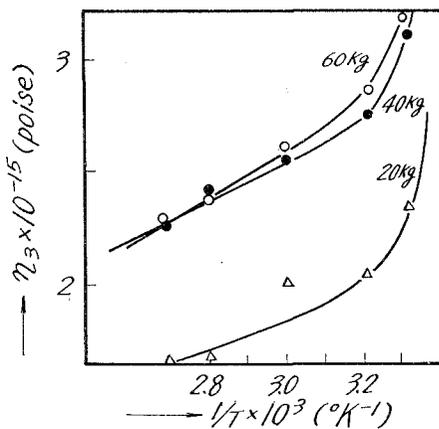


図-129 6-6-6-6-10 (30:70:0) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

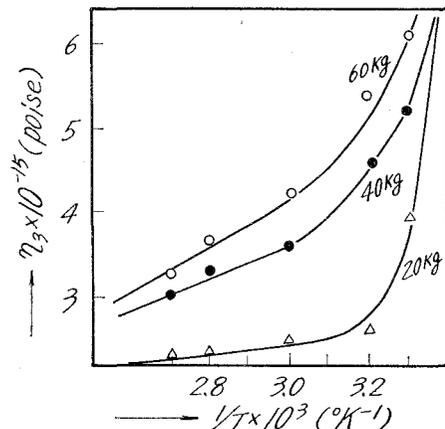


図-130 6-6-6-6-10 (0:100:0) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

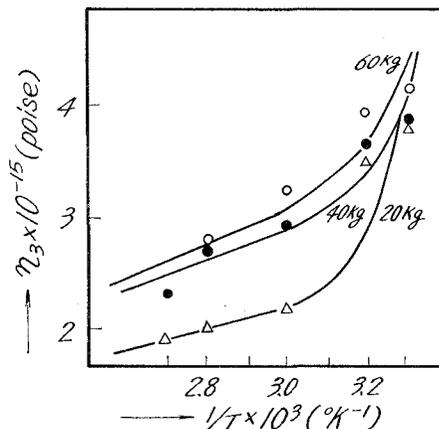


図-131 6-6-6-6-10 (0:70:30) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

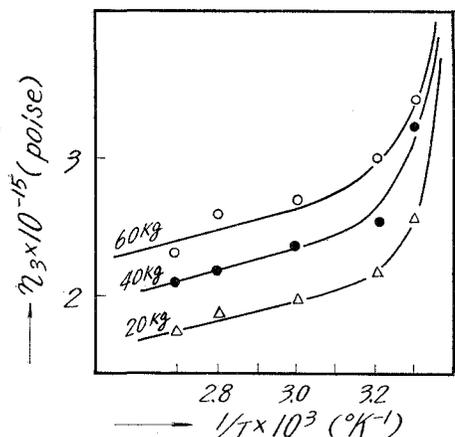


図-132 6-6-6-6-10 (0:50:50) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

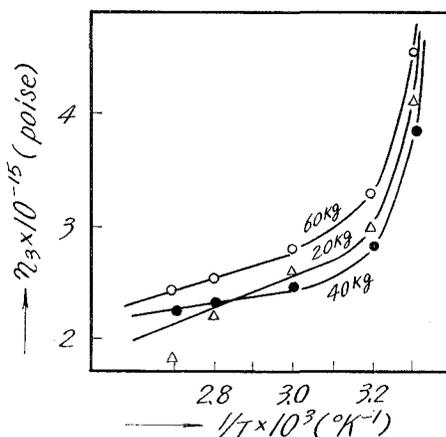


図-133 6-6-6-6-10 (0:30:70) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

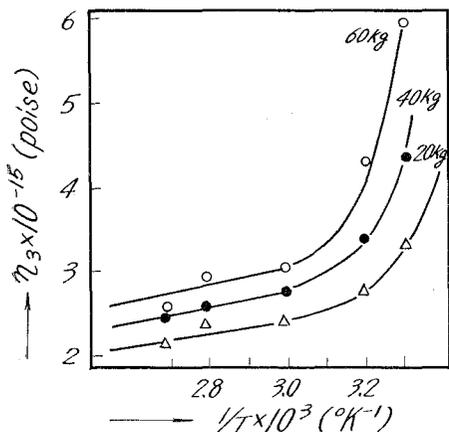


図-134 6-6-6-6-10 (0:0:100) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

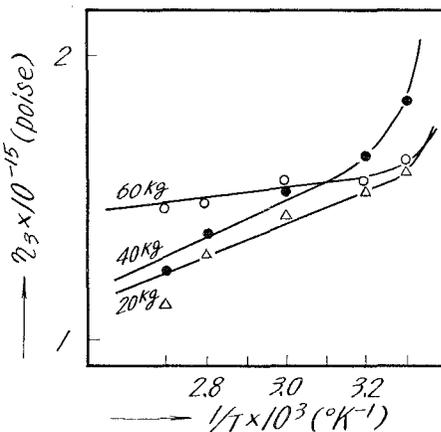


図-135 6-6-6-6-10 (30:0:70) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

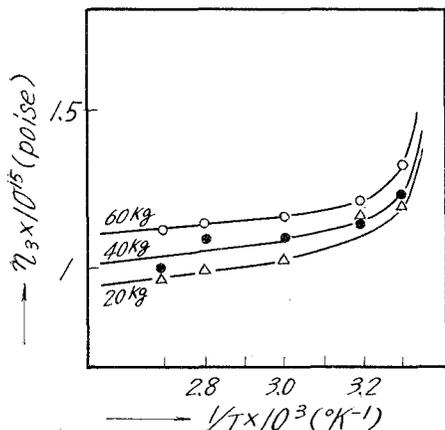


図-136 6-6-6-6-10 (50:0:50) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

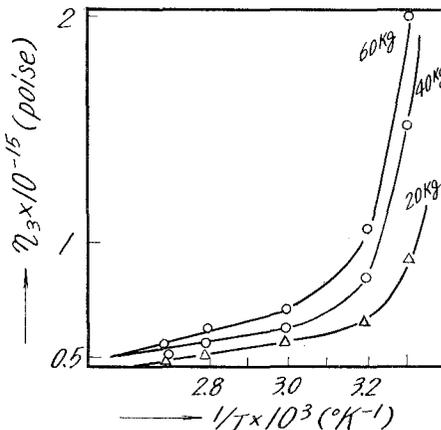


図-137 6-6-6-6-10 (70:0:30) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

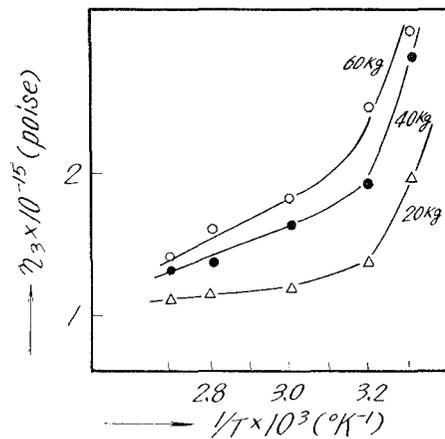


図-138 6-6-6-6-10 (80:10:10) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

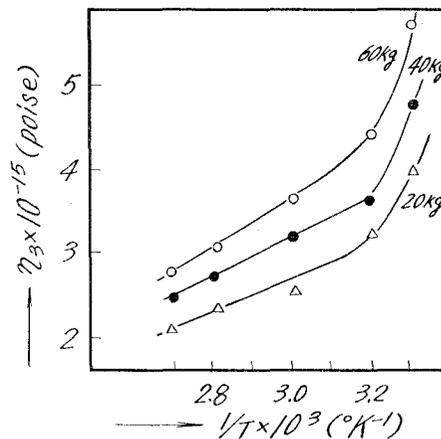
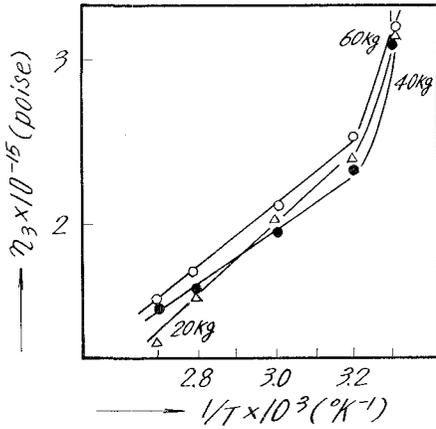
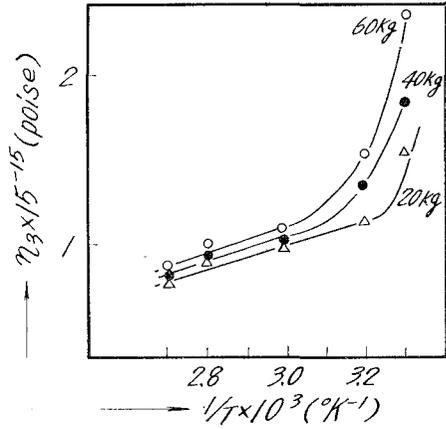


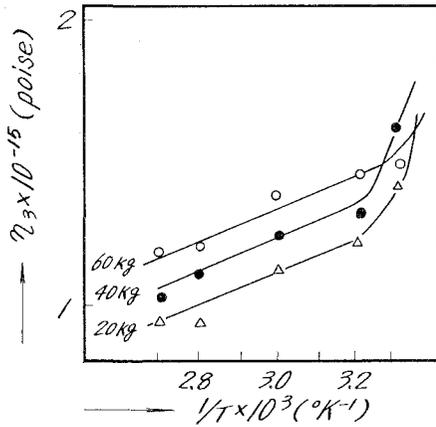
図-139 6-6-6-6-10 (10:80:10) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係



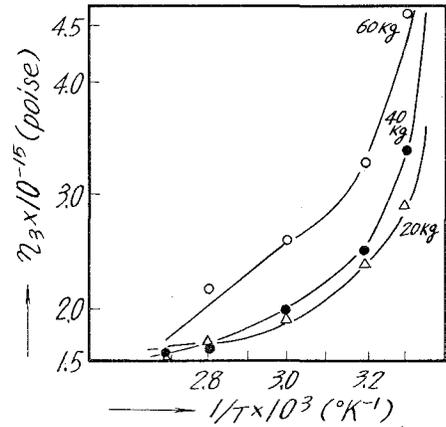
図—140 6-6-6-6-10 (10:10:80) 共重合
ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係



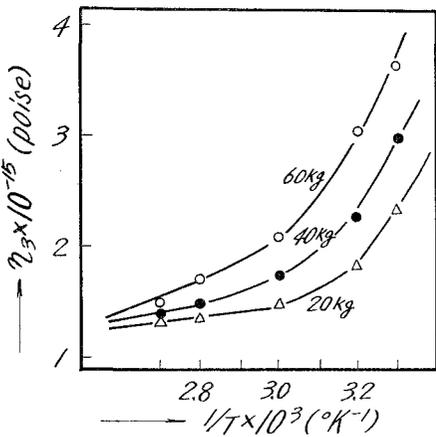
図—141 6-6-6-6-10 (65:20:15) 共重合
ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係



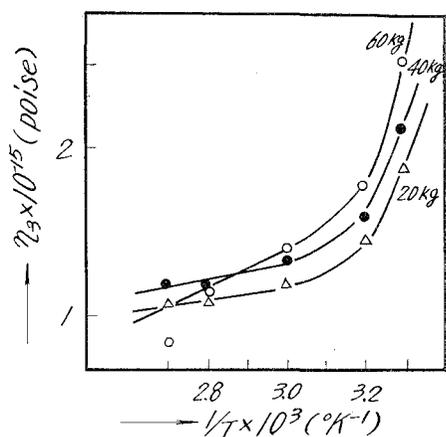
図—142 6-6-6-6-10 (40:40:20) 共重合
ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係



図—143 6-6-6-6-10 (15:65:20) 共重合
ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係



図—144 6-6-6-6-10 (20:40:40) 共重合
ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係



図—145 6-6-6-6-10 (20:15:65) 共重合
ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

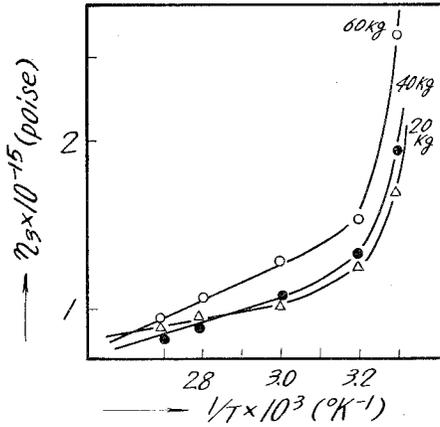


図-146 6-6-6-6-10 (40:20:40) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

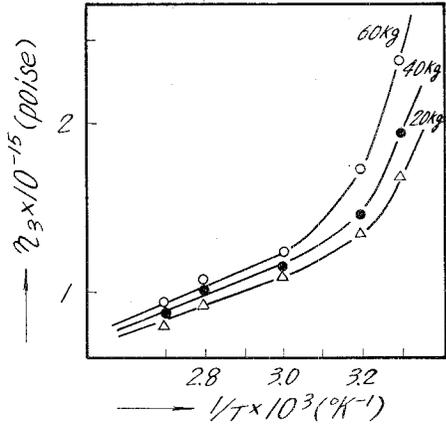


図-147 6-6-6-6-10 (55:30:15) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

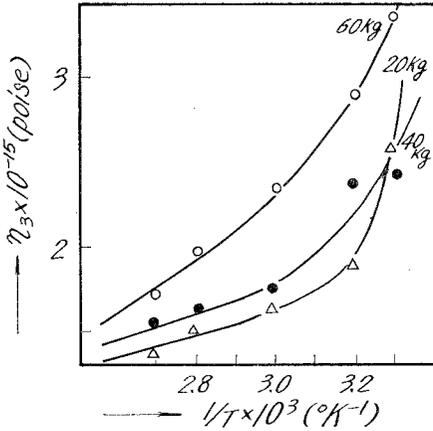


図-148 6-6-6-6-10 (30:55:15) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

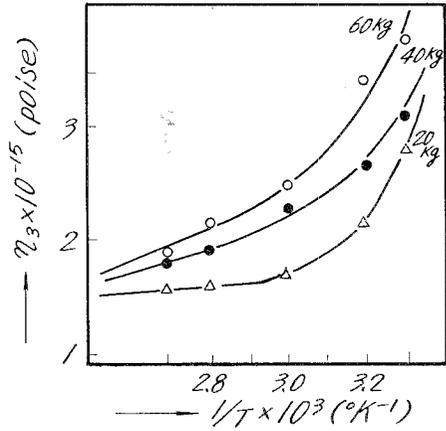


図-149 6-6-6-6-10 (15:55:30) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

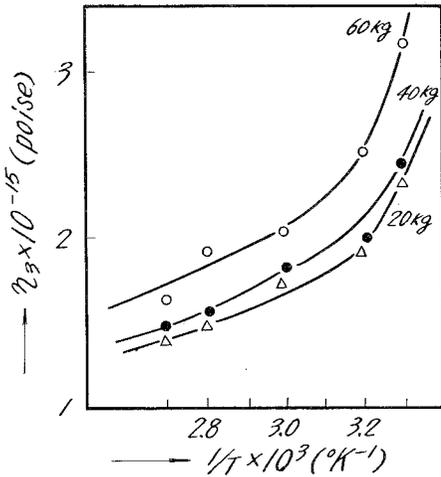


図-150 6-6-6-6-10 (15:30:55) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

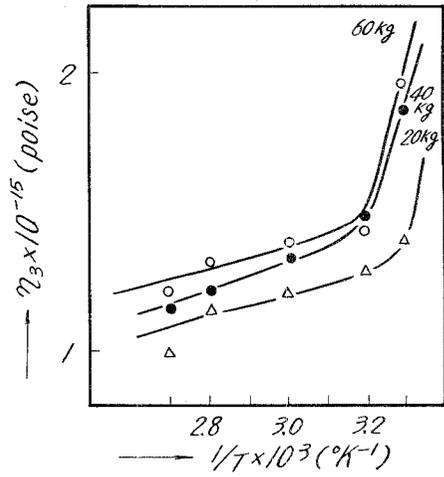


図-151 6-6-6-6-10 (30:15:55) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

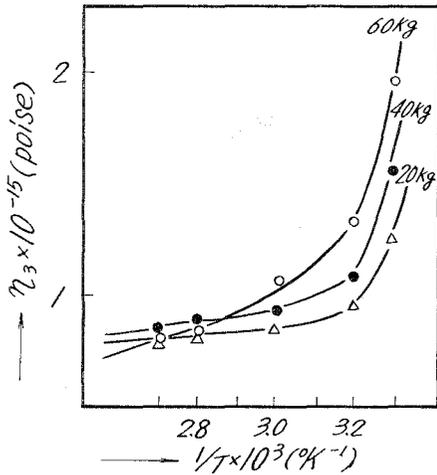


図-152 6-6-6-6-10 (55:15:30) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

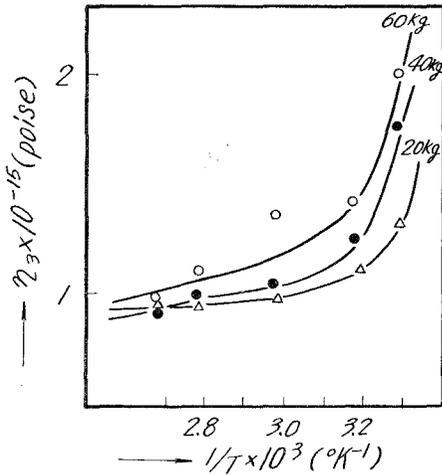


図-153 6-6-6-6-10 (34:33:33) 共重合ナイロン粘性率 (η_3) と温度 (T) の関係

線部分では、荷重が大きくなるにつれて、粘性率の減少度は大きくなることが観察された。

V-5 粘性率 (η_2) と温度 ($T^{\circ}\text{K}$) との関係

粘性率 (η_2) と温度との関係は図-154~181に示され、 η_3 と $1/T$ との関係と同様、 η_2 は温度の上昇に伴い、減少し、直線と曲線部分とから成り、ガラス転移点から温度が低くなると粘性率は急上昇を示すことがわかる。

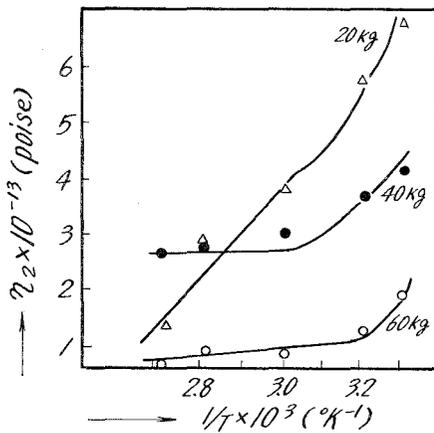


図-154 6-6-6-6-10 (100:0:0) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

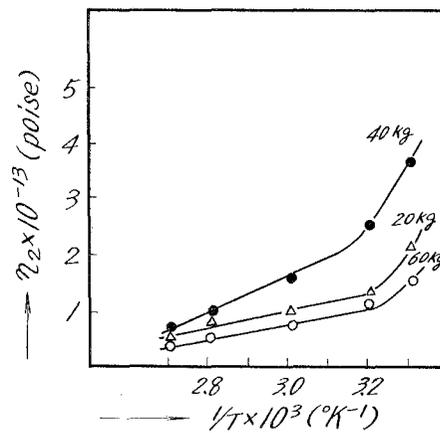


図-155 6-6-6-6-10 (70:30:0) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

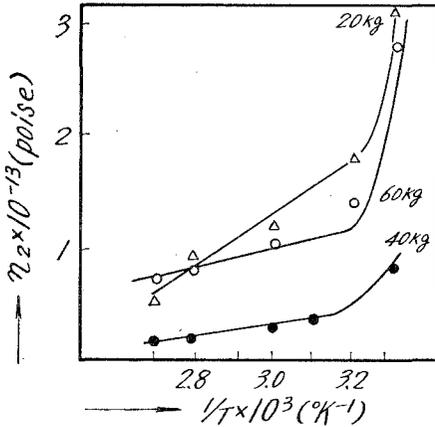


図-156 6-6-6-6-10 (50:50:0) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

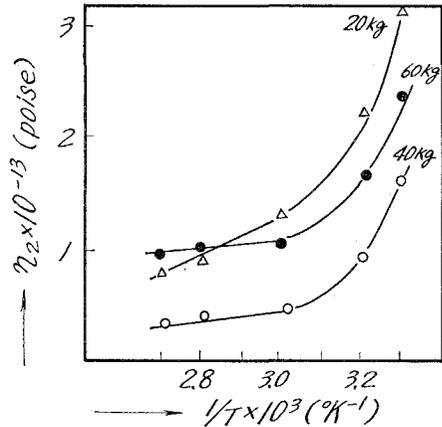


図-157 6-6-6-6-10 (30:70:0) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

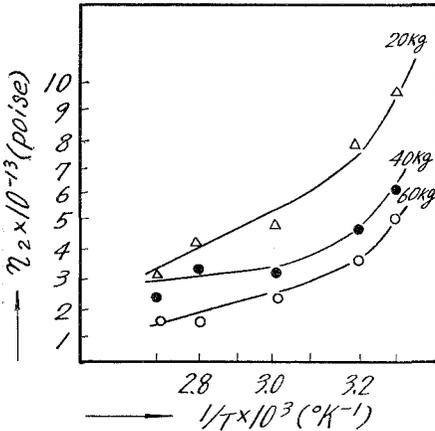


図-158 6-6-6-6-10 (0:100:0) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

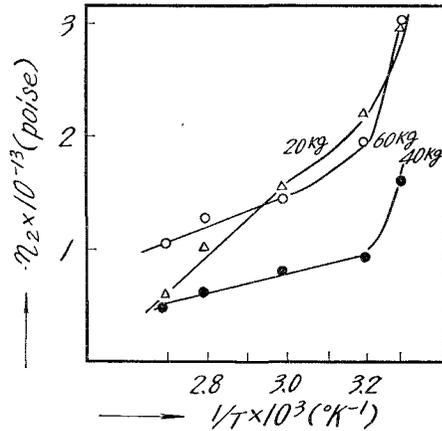


図-159 6-6-6-6-10 (50:0:50) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

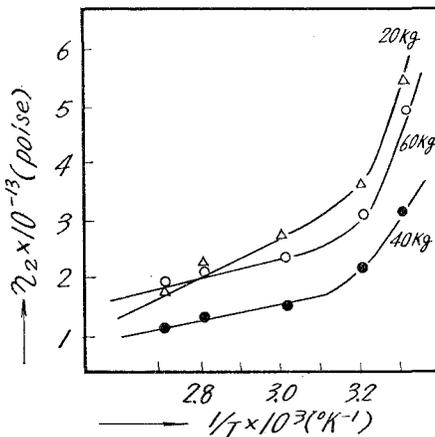


図-160 6-6-6-6-10 (0:70:30) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

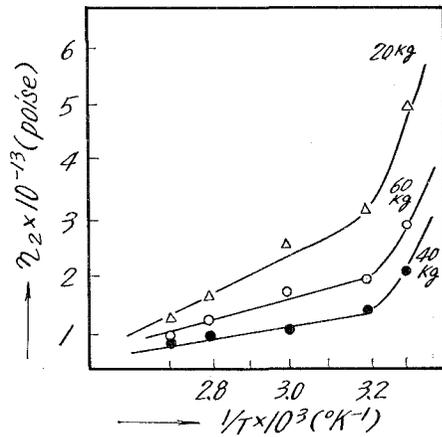


図-161 6-6-6-6-10 (0:50:50) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

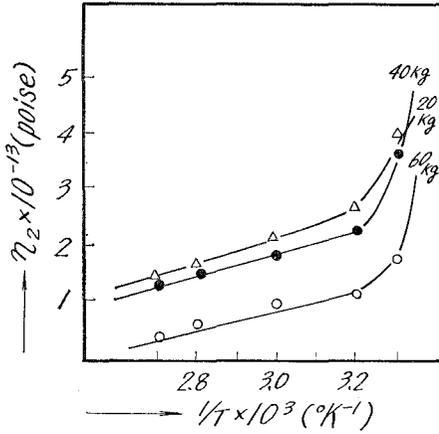


図-162 6-6-6-6-10 (0:30:70) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

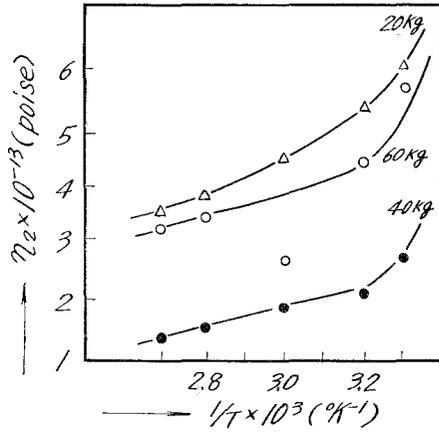


図-163 6-6-6-6-10 (0:0:100) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

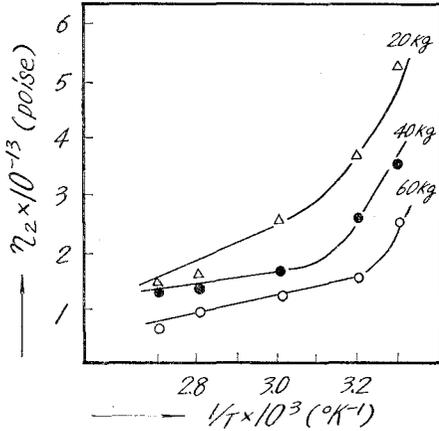


図-164 6-6-6-6-10 (30:0:70) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

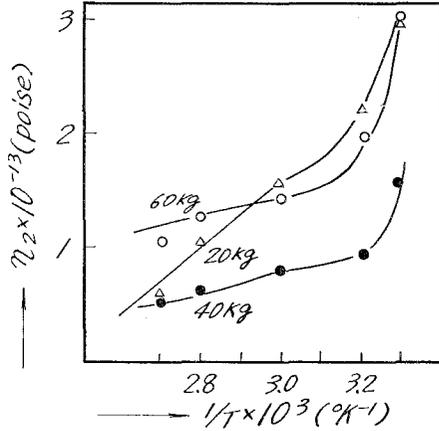


図-165 6-6-6-6-10 (50:0:50) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

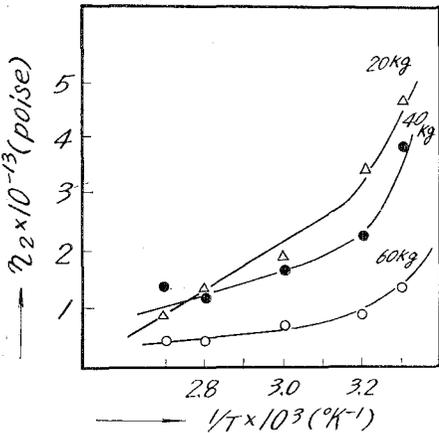


図-166 6-6-6-6-10 (80:10:10) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

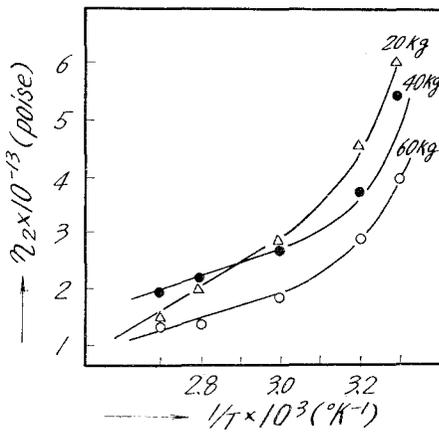
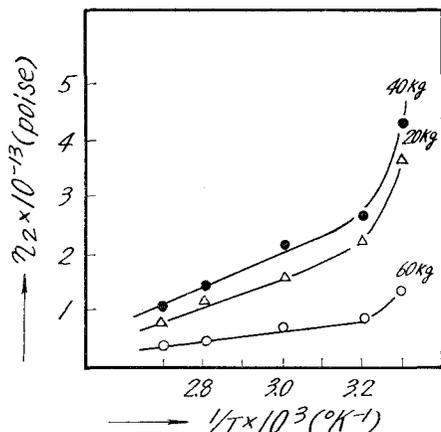
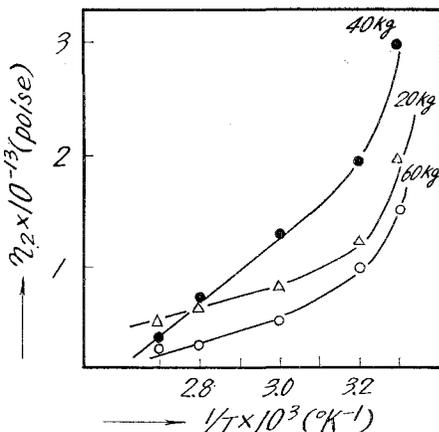


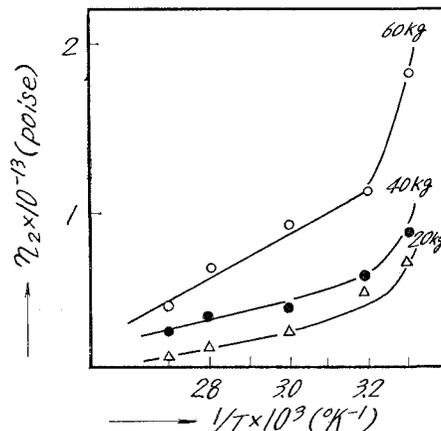
図-167 6-6-6-6-10 (10:80:10) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



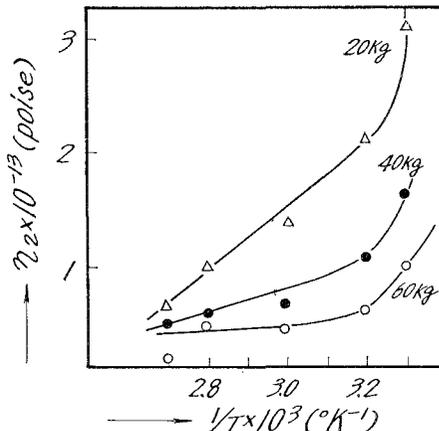
図—168 6-6-6-6-10 (10:10:80) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



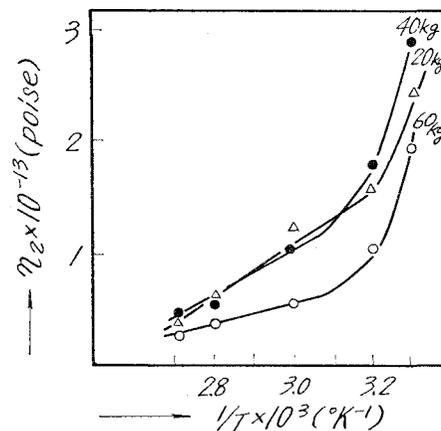
図—169 6-6-6-6-10 (65:20:15) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



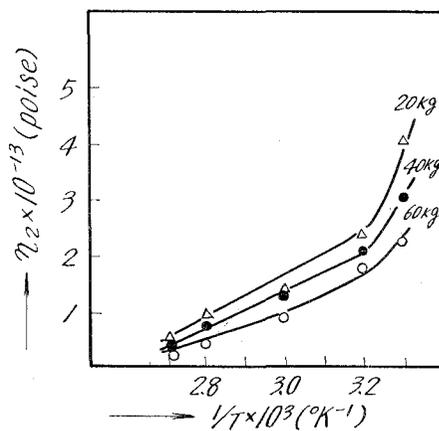
図—170 6-6-6-6-10 (40:40:20) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



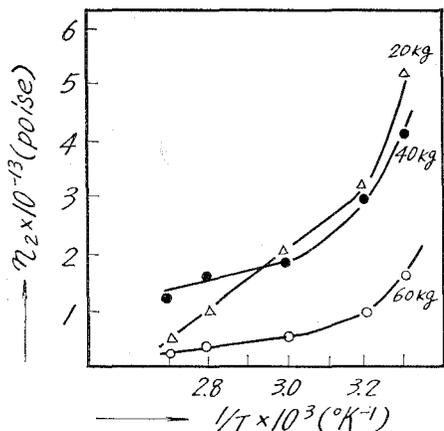
図—171 6-6-6-6-10 (15:65:20) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



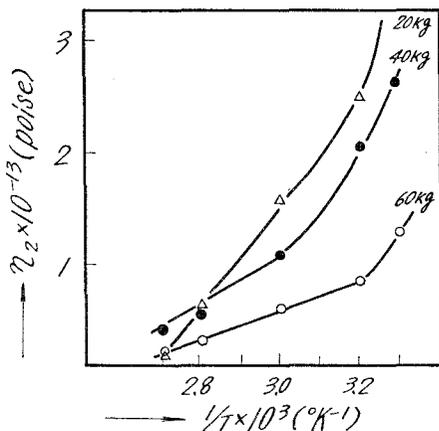
図—172 6-6-6-6-10 (20:40:40) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



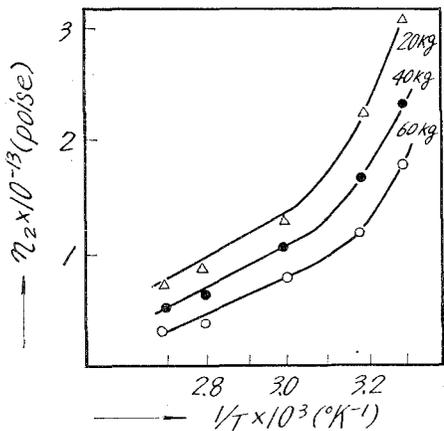
図—173 6-6-6-6-10 (20:15:65) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



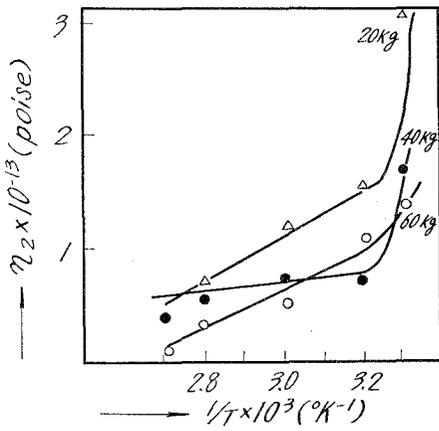
図—174 6-6-6-6-10 (40:20:40) 共重合
ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



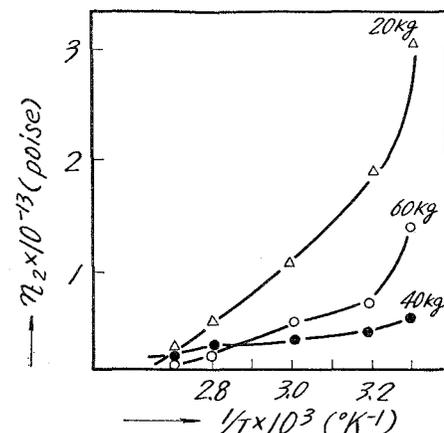
図—175 6-6-6-6-10 (55:30:15) 共重合
ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



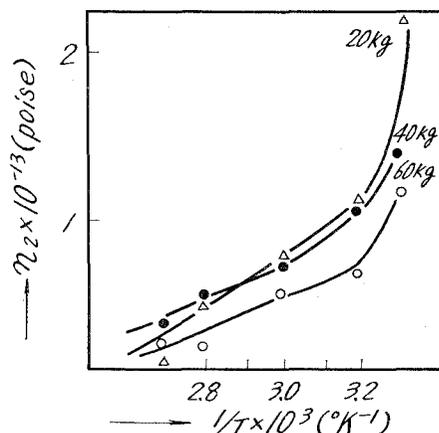
図—176 6-6-6-6-10 (30:55:15) 共重合
ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



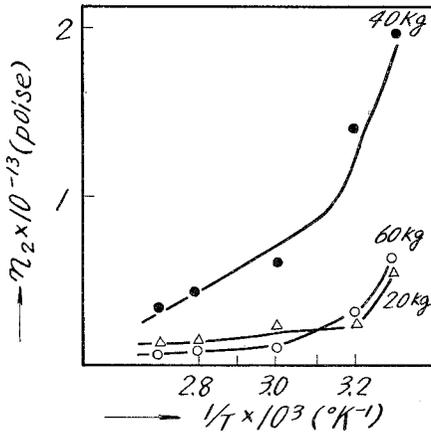
図—177 6-6-6-6-10 (15:55:30) 共重合
ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



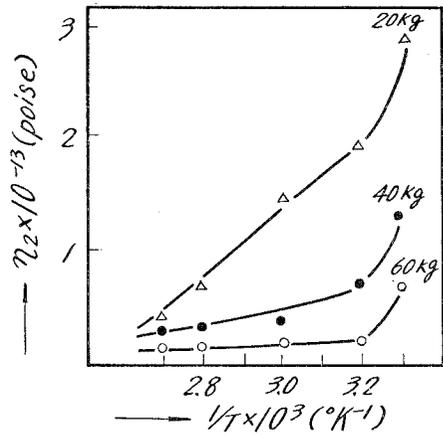
図—178 6-6-6-6-10 (15:30:55) 共重合
ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



図—179 6-6-6-6-10 (30:15:55) 共重合
ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



図—180 6-6-6-10 (55:15:30) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係



図—181 6-6-6-10 (34:33:33) 共重合ナイロン粘性率 (η_2) と温度 (T) の関係

V-6 遅延時間 (τ) と温度 ($T^\circ\text{K}$) との関係

H. Eyring 等の粘性理論²²⁾によれば、遅延時間と温度との関係が、次のように提示されている。即ち

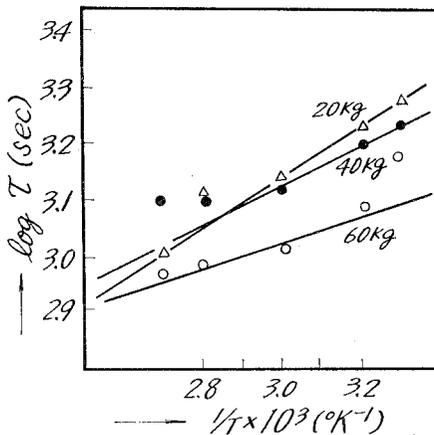
$$\tau = A \exp(U/RT)$$

A : 定数, R : gas constant, U : potential energy.

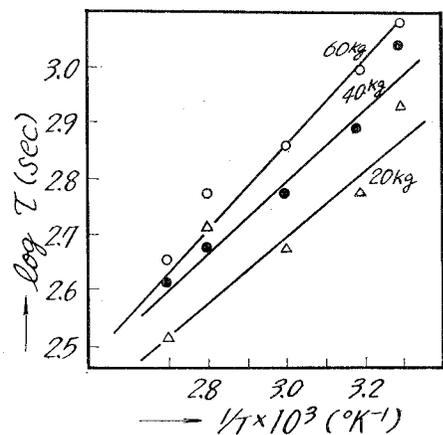
$U = p \cdot \epsilon$ (ϵ : 1モル当りのポテンシャルエネルギー, p : 重合度)

式から、遅延時間の対数値と $1/T$ とは直線関係が成立する。従って、その勾配から、ポテンシャルエネルギーが、切片からは、定数 A の値が算出される。

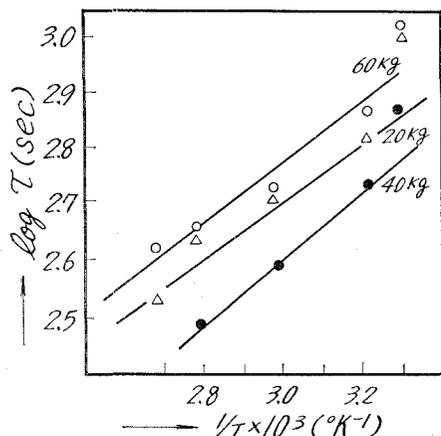
図—182~207に $\log \tau \sim 1/T$ の関係が示され、これらの図より、遅延時間 τ は温度の増大に



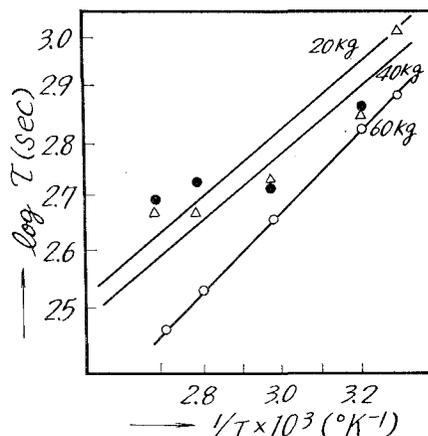
図—182 6-6-6-10 (100:0:0) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係



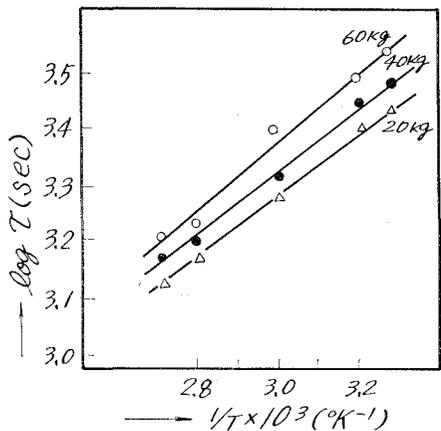
図—183 6-6-6-10 (70:30:0) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係



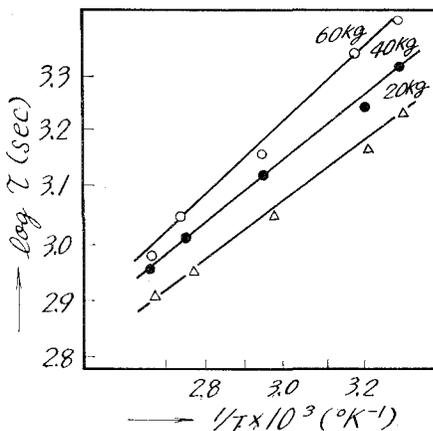
☒-184 6-6-6-6-6-10 (50:50:0) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係



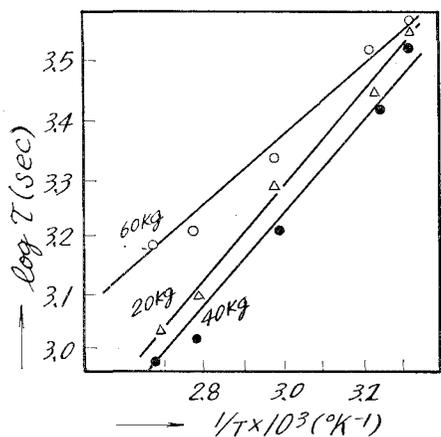
☒-185 6-6-6-6-6-10 (30:70:0) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係



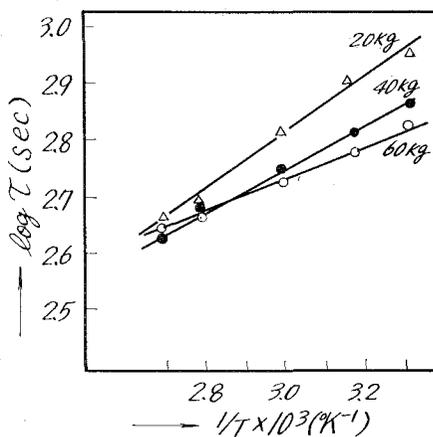
☒-186 6-6-6-6-6-10 (0:100:0) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係



☒-187 6-6-6-6-6-10 (0:70:30) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係



☒-188 6-6-6-6-6-10 (0:50:50) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係



☒-189 6-6-6-6-6-10 (0:30:70) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

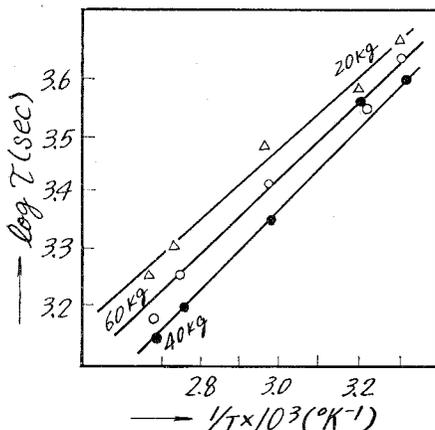


図-190 6-6-6-6-10 (0:0:100) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

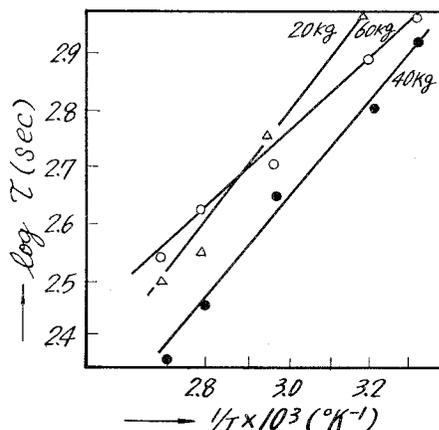


図-191 6-6-6-6-10 (30:0:70) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

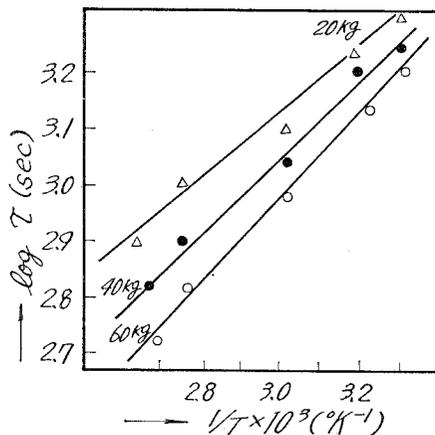


図-192 6-6-6-6-10 (50:0:50) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

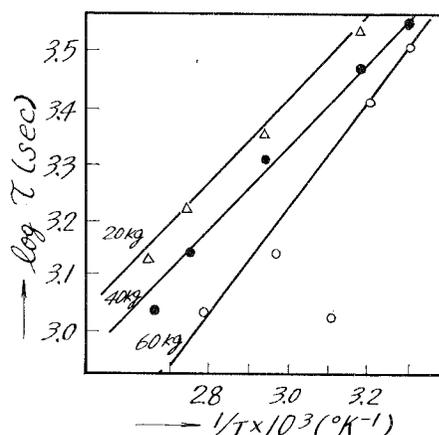


図-193 6-6-6-6-10 (70:0:30) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

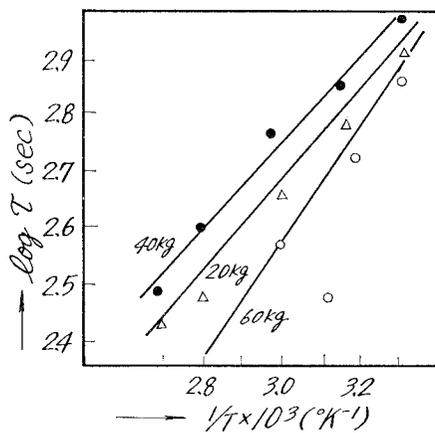


図-194 6-6-6-6-10 (80:10:10) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

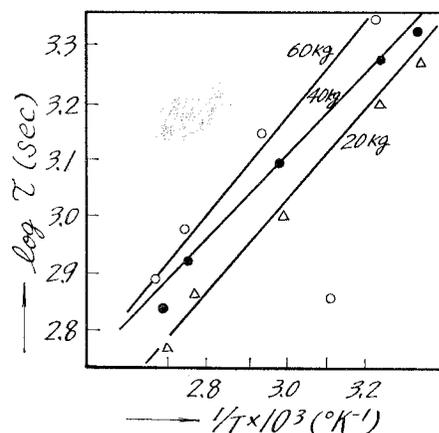


図-195 6-6-6-6-10 (10:80:10) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

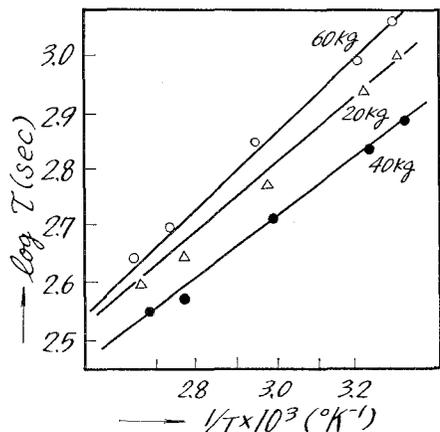


図-196 6-6-6-6-10 (10:10:80) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

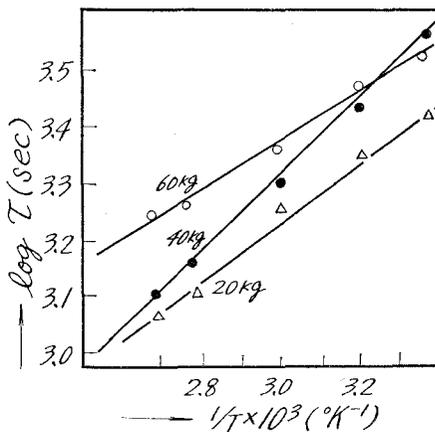


図-197 6-6-6-6-10 (65:20:15) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

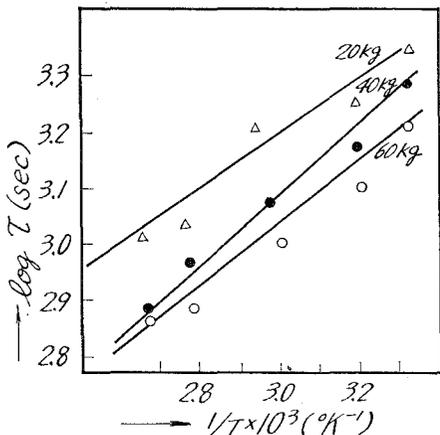


図-198 6-6-6-6-10 (40:40:20) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

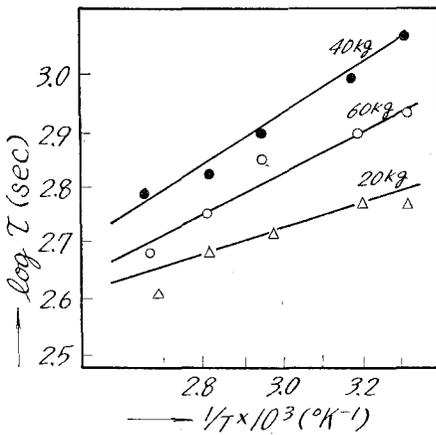


図-199 6-6-6-6-10 (15:65:20) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

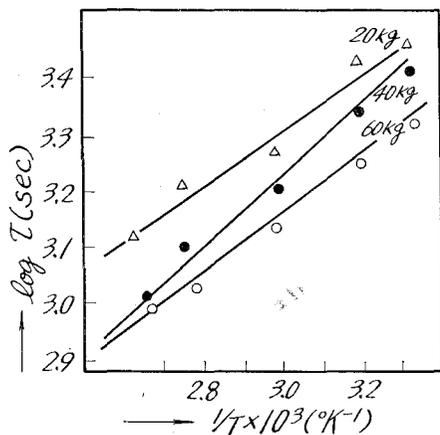


図-200 6-6-6-6-10 (20:40:40) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

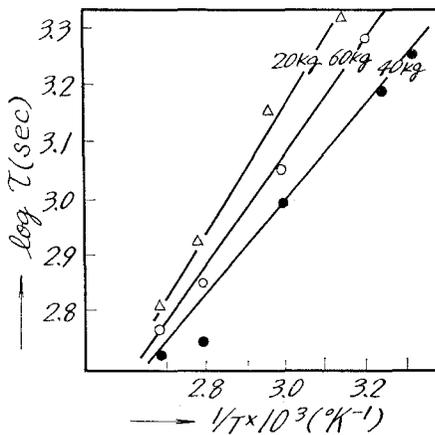


図-201 6-6-6-6-10 (20:15:65) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

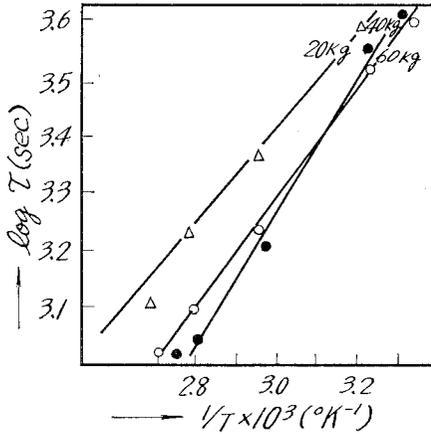


図-202 6-6-6-6-10 (40:20:40) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

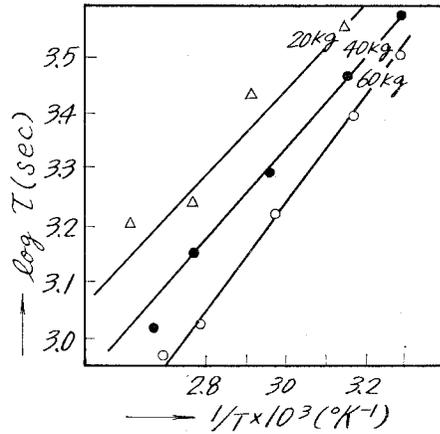


図-203 6-6-6-6-10 (55:30:15) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

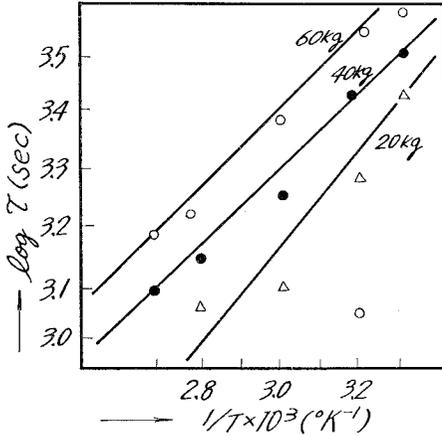


図-204 6-6-6-6-10 (15:30:55) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

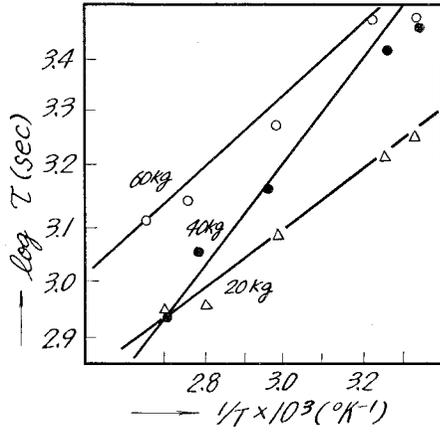


図-205 6-6-6-6-10 (30:15:55) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

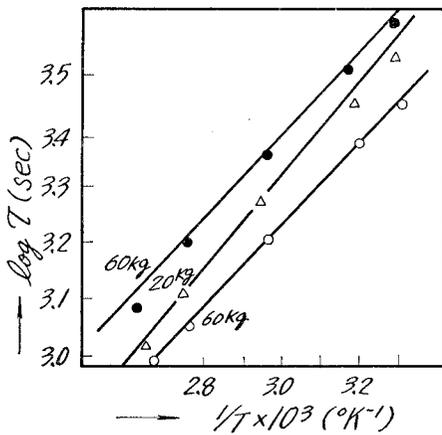


図-206 6-6-6-6-10 (55:15:30) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

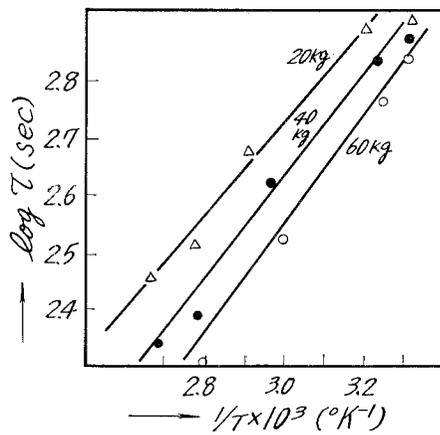


図-207 6-6-6-6-10 (34:33:33) 共重合ナイロン遅延時間 (τ) と温度 (T) の関係

表—8 各種共重合ナイロンのポテンシャルエネルギー

ナイロン組成 (モル比) 6-6-6-6-10	荷重 (kg)	ポテンシャル エネルギー (cal/mole)	A×10 ⁻³	ナイロン組成 (モル比) 6-6-6-6-10	荷重 (kg)	ポテンシャル エネルギー (cal/mole)	A×10 ⁻³
100:0:0	20	890.5	2.78	70:0:30	20	889.7	3.78
	40	1547.6	1.40		40	1005.6	2.78
	60	1135.6	2.56		60	1500.8	1.61
70:30:0	20	553.6	6.38	80:10:10	20	568.9	6.50
	40	768.9	5.94		40	896.9	3.65
	60	1205.5	2.48		60	2005.0	1.03
50:50:0	20	750.7	6.01	10:80:10	20	889.1	6.22
	40	1005.1	2.78		40	695.9	3.67
	60	1500.8	1.61		60	1306.7	3.07
30:70:0	20	1025.3	2.97	10:10:80	20	1500.8	1.57
	40	1568.9	1.38		40	1805.7	1.38
	60	2005.8	1.03		60	2205.6	0.85
0:100:0	20	323.3	7.05	65:20:15	20	758.9	6.00
	40	553.1	4.07		40	2000.7	1.30
	60	2004.1	1.08		60	1595.6	1.02
0:70:30	20	568.1	3.98	40:40:20	20	768.0	5.32
	40	729.3	3.69		40	1560.8	1.50
	60	1500.6	1.67		60	1278.5	3.15
0:50:50	20	782.0	5.59	15:65:20	20	658.9	6.45
	40	983.1	2.58		40	1001.9	2.81
	60	1505.0	1.55		60	1865.7	1.24
0:30:70	20	1500.1	1.57	20:40:40	20	789.5	5.74
	40	2500.9	1.32		40	2005.8	1.03
	60	1808.7	0.89		60	1423.7	2.05
0:0:100	20	1980.1	1.05	20:15:65	20	328.9	7.63
	40	2027.5	0.98		40	656.4	6.50
	60	3401.7	0.14		60	1200.8	2.96
30:0:70	20	787.7	5.74	40:20:40	20	758.7	5.92
	40	1013.5	3.04		40	2075.5	0.95
	60	1502.2	1.56		60	1401.6	1.78
50:0:50	20	689.7	6.23	55:30:15	20	769.9	5.85
	40	1307.5	1.78		40	990.3	2.81
	60	1896.0	1.20		60	1708.2	1.57

ナイロン組成 (モル比) 6-6・6-6・10	荷重 (kg)	ポテンシャル エネルギー (cal/mole)	$A \times 10^{-3}$	ナイロン組成 (モル比) 6-6・6-6・10	荷重 (kg)	ポテンシャル エネルギー (cal/mole)	$A \times 10^{-3}$
30:55:15	20	335.1	7.03	30:15:55	20	398.5	6.89
	40	785.4	5.72		40	1168.4	2.46
	60	1058.5	2.87		40	756.3	5.32
15:55:30	20	1006.2	2.75	55:15:30	20	789.5	5.76
	40	453.3	6.75		40	1689.1	1.72
	60	2758.6	1.02		60	2000.7	1.02
15:30:55	20	358.8	6.4	34:33:33	20	1060.1	2.30
	40	958.9	3.54		40	1405.7	1.23
	60	1665.6	1.29		60	1915.0	1.12

伴い減少する。

著者は、図から、各種組成、各荷重下のポテンシャルエネルギー及び定数 A の値を求め、それらをまとめて表-8 に示した。表から、等モル組成の共重合体に近づくにつれて、ポテンシャルエネルギーは、増加する傾向が見られ、又荷重の大なる程、一般的に、ポテンシャルエネルギーも大きいことがわかった。

V-7 各ナイロンについての、温度・時間に関するコンプライアンスの 合成曲線 (マスターカーブ) の作成について

V-7-a 合成曲線の作成目的

Leaderman²³⁾ は粘弾性体においては、時間と温度が等価であり、ある温度におけるデータが単に曲線を移動させるだけで異なった温度で得られたデータと重なり合うことを示している。さらに Tobolsky, Ferry は、一連の温度で何桁かの時間にまたがる唯一本の曲線を時間の対数軸に沿って移動させ、曲線を作るように考察した。もし、この合成曲線を作成させることが可能であれば、次の 2 点を知ることが出来る。

i) ある基準温度で、測定不可能な非常に微少な時間から相当に広い時間にまたがる曲線が得られ、広く研究の見通しがたち、さらに実際に、それだけ長時間測定した場合の労力が省かれる。

ii) 基準温度における合成曲線を、もとの各温度で求められたコンプライアンス曲線に戻す場合、その測定温度範囲の未知のコンプライアンス曲線を移動量から推定出来る。

以上の観点から、ナイロンを装置材料として用いる場合、得られたデータを一本の曲線で示すことが出来れば、非常に便利であるために、著者は、温度・時間換算則に基づき、荷重を一定にした場合について、時間に関するコンプライアンスの合成曲線の作成を試み、併せてその成立の可否を比較検討した。

V-7-b 合成曲線の作成方法

Ferry によれば、コンプライアンスの温度・時間換算則は、次式で表わされている。

$$J_{T_0}(t) = (T^{\rho}/T_0^{\rho}) J_T(a_T t, T)$$

ここで、 T_0 : 基準温度、 T : 任意の温度、 t : 時間、 J_{T_0} : 基準温度におけるコンプライアンス、 J_T : 任意温度におけるコンプライアンス、 ρ : 任意温度における試料密度、 ρ_0 : 基準温度における試料密度、 a_T : シフトファクタ。

この式は、任意の温度 T で測定した値に T^{ρ}/T_0^{ρ} を乗じて、これを時間 t に対して目盛ると各温度での測定点が集まり、各温度での測定値は、すべて基準温度における値に引き直され、温度変化がタイム、スケール変化に換算されることが示される。これを具体的に示せば、次の如くなる。

図-208 で、温度 T において、各時間 (対数) における J を縦軸にして $\log t$ を横軸に目盛る。これらの曲線を形を変えずに横軸に平行に $\log a_T$ だけずらすと T_0 における合成曲線を得ることを示す。ここで、合成曲線を作る際、曲線を左側の方へ移動させる時は、移動を正と考え、右側へ移動させる時は、負と考える。従って、各温度で実際に測定できるタイムスケールの範囲が、あまり広くなくても、適当に決めた基準温度 T_0 の曲線を固定し、他の各温度の曲線を、所定の方角にずらして、よく重なるように、つないで行くと、 T_0 で広いタイムスケールをもつ合成曲線を得る。この際に、各曲線をずらした距離を見れば、これが各温度の $\log a_T$ の値を示し、この意味で a_T は移動係数 (shift factor) と云われる。

さらに、遅延現象程の活性化エネルギーは、温度によって変わるので、見かけの活性化エネルギー ΔH_a が次式により定義される。

$$\Delta H_a = R (d \ln a_T / d(1/T)) = 2.303 R [d \log a_T / d(1/T)]$$

R : gas constant, T : 絶対温度 (°K)

即ち、 ΔH_a は縦軸に $\log a_T$ 、横軸に $1/T$ をプロットしたときに得られる直線の勾配から求められた。図-209~264 にマスターカーブが示される。総じて重なりは良好であった。重ならない点は、主として、元のコンプライアンス-時間の曲線の長時間においてであり、これは密度の変化のためと思われる。また、各組成について見掛けの活性化体エネルギーは、表-9 に示される。しかし、大部分荷重の増加と共に、増大する傾向が見られた。

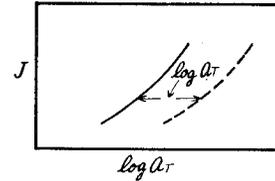
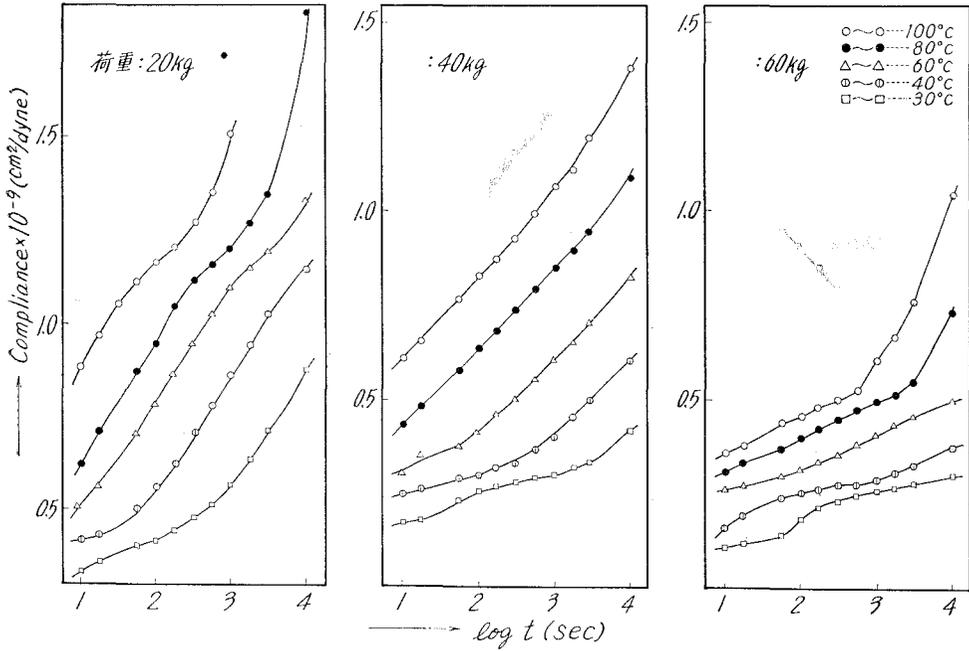
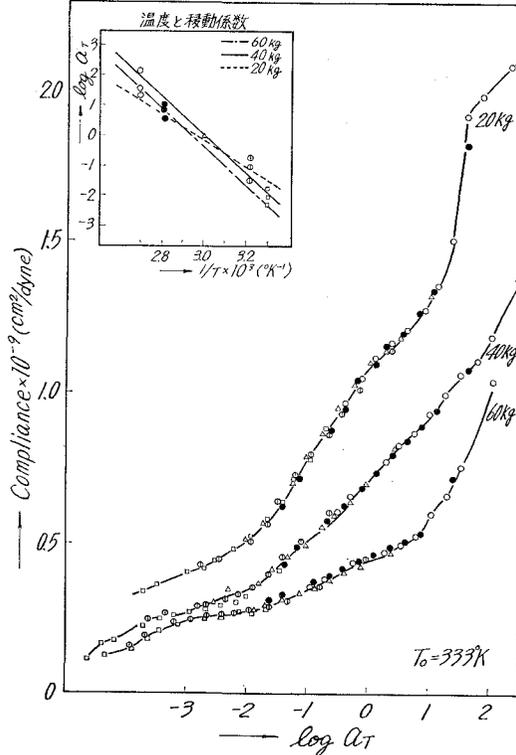


図-208 J と a_T の関係



図—209 6-6-6-10 (100:0:0) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係



図—210 6-6-6-10 (100:0:0) 共重合ナイロンのマスターカーブ

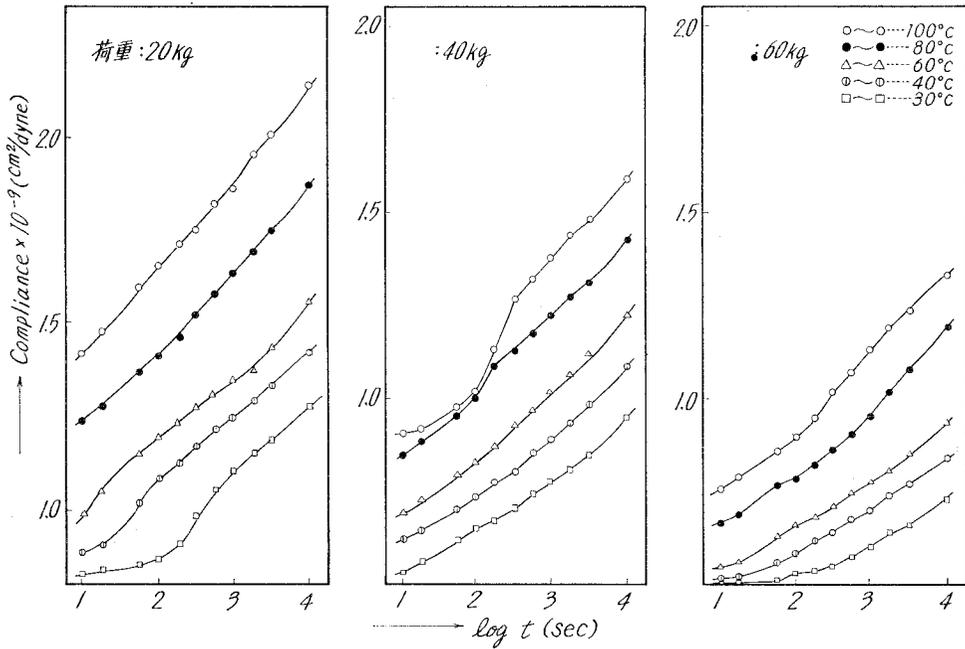


図-211 6-6-6-6-10 (70:30:0) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係

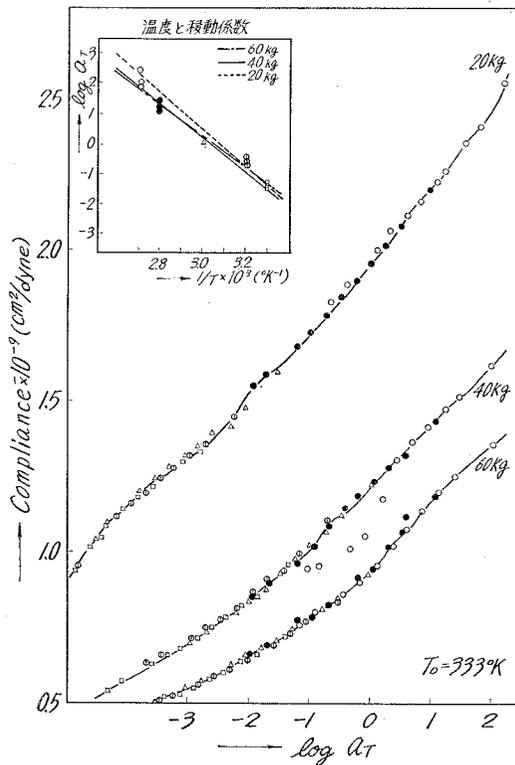
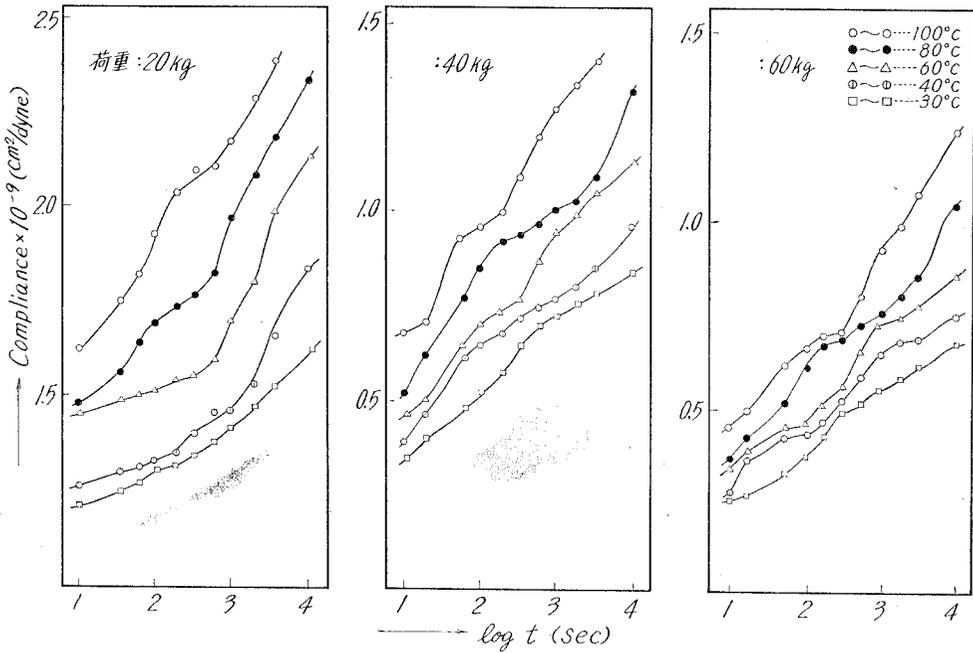
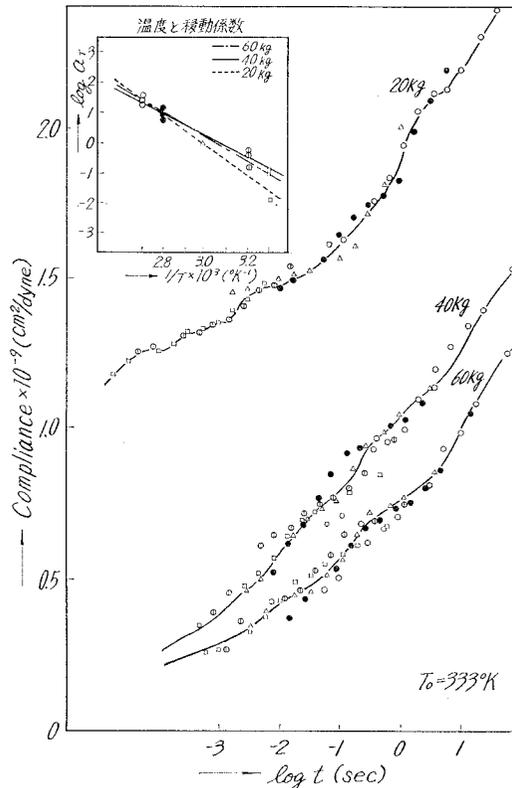


図-212 6-6-6-6-10 (70:30:0) 共重合ナイロンのマスターカーブ



図—213 6-6-6-6-10 (50:50:0) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係



図—214 6-6-6-6-10 (50:50:0) 共重合ナイロンのマスターカーブ

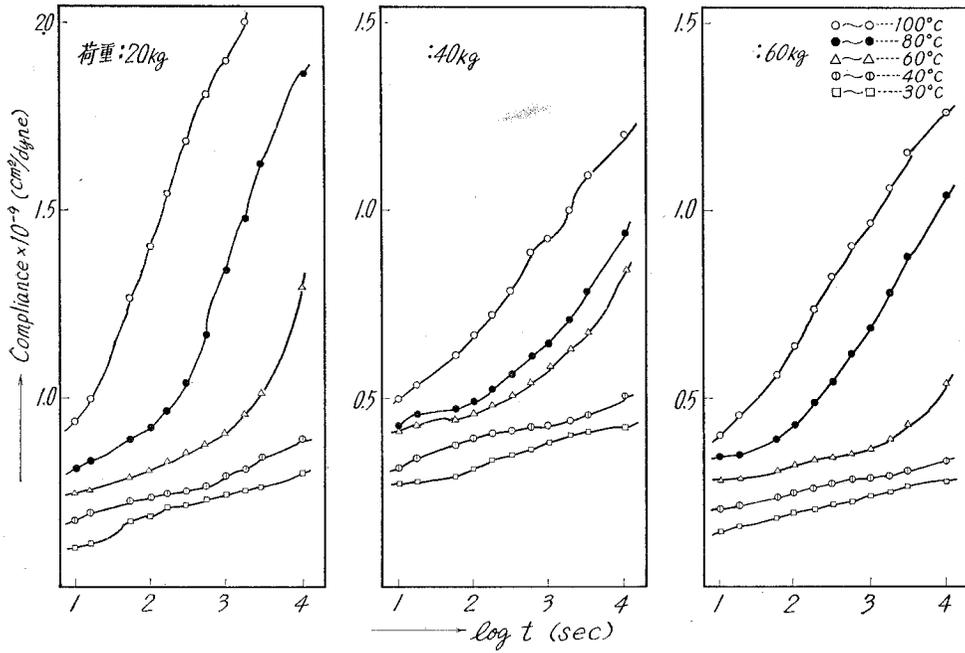


図-215 6-6-6-6-10 (30:70:0) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance との関係

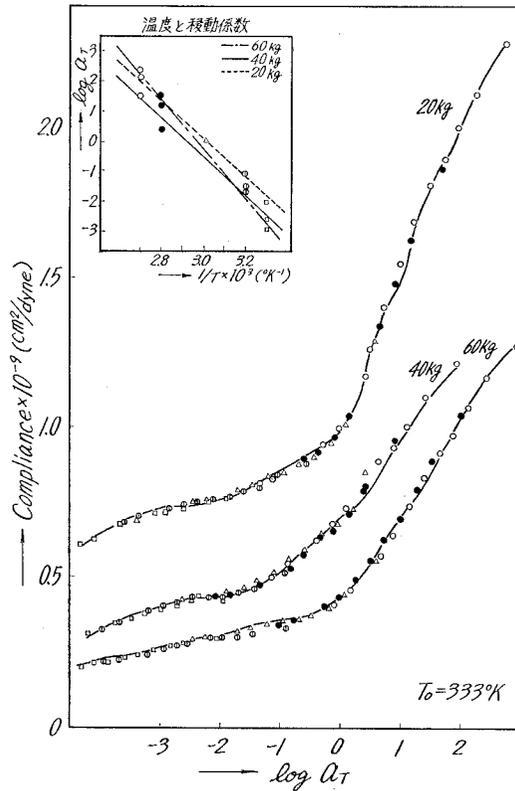
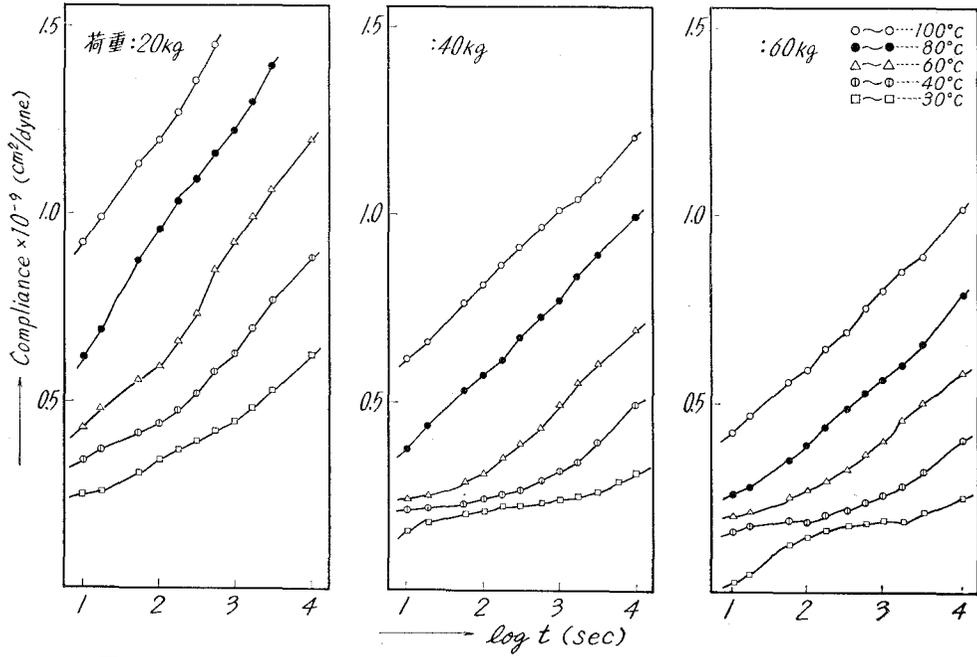
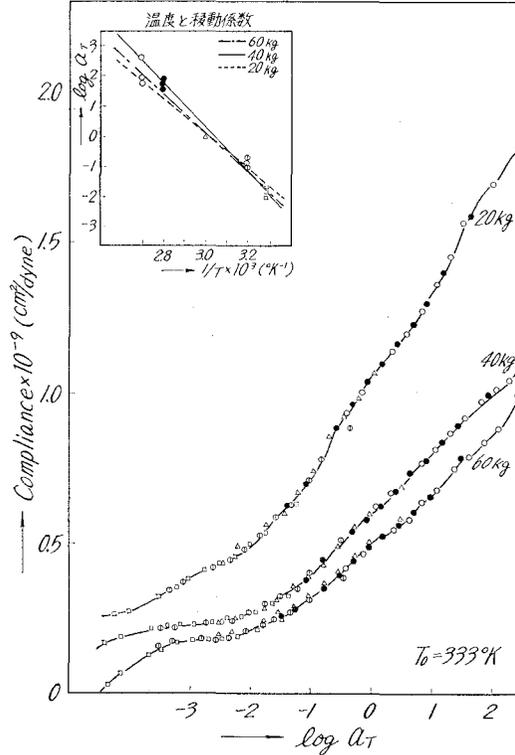


図-216 6-6-6-6-10 (30:70:0) 共重合ナイロンのマスターカーブ



図—217 6-6-6-6.10 (0:100:0) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance との関係



図—218 6-6-6-6.10 (0:100:0) 共重合ナイロンのマスターカーブ

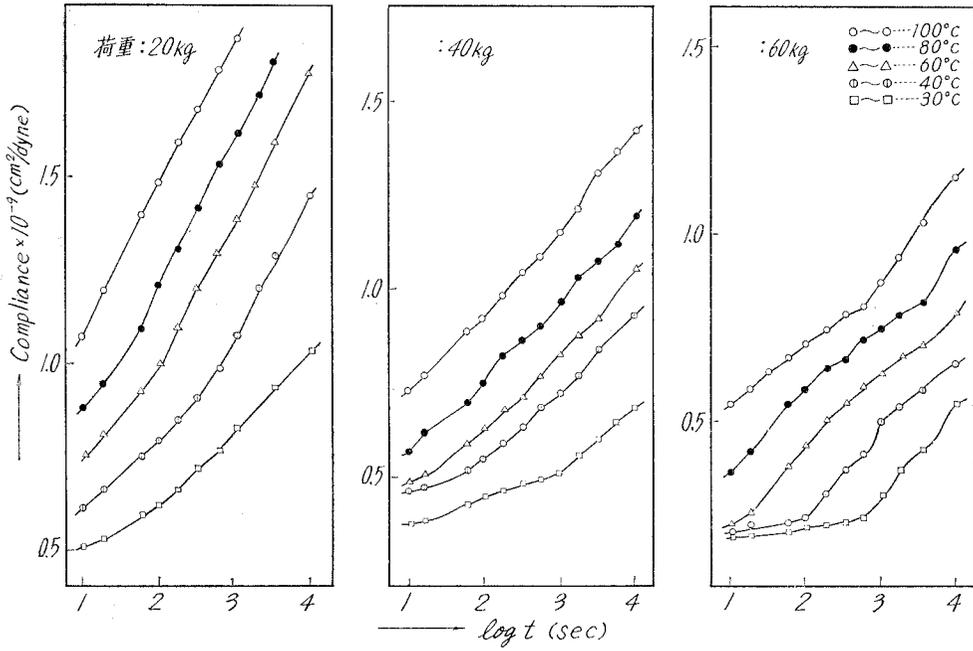


図-219 6-6-6-6-10 (0:30:70) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係

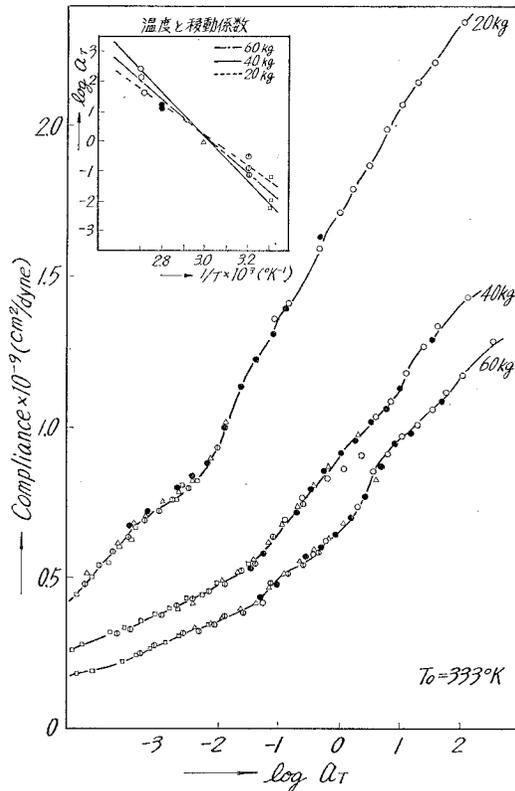


図-220 6-6-6-6-10 (0:30:70) 共重合ナイロンのマスターカーブ

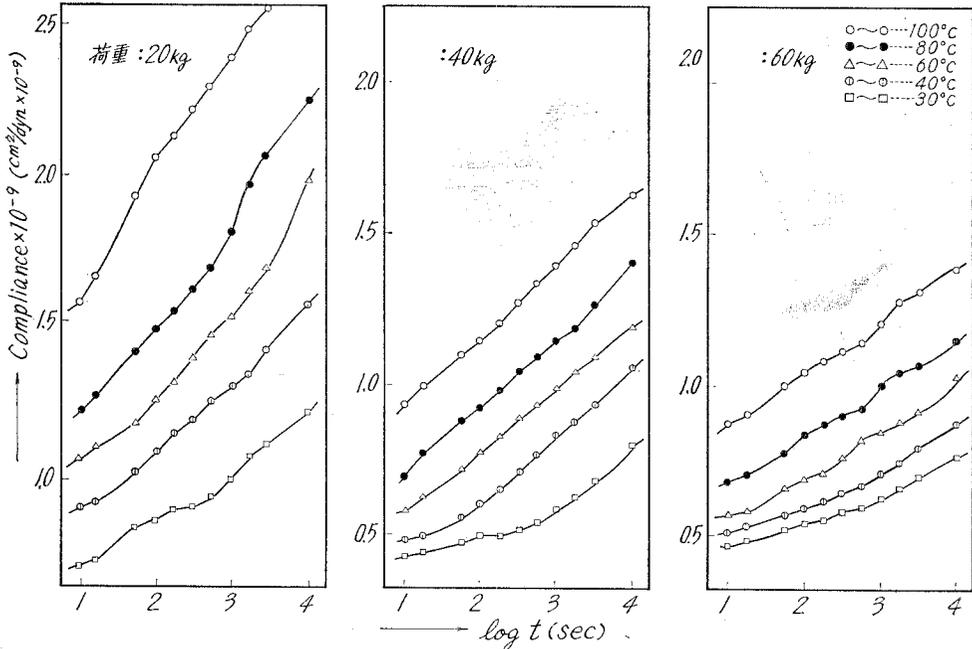


図-221 6-6-6-10 (0:50:50) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係

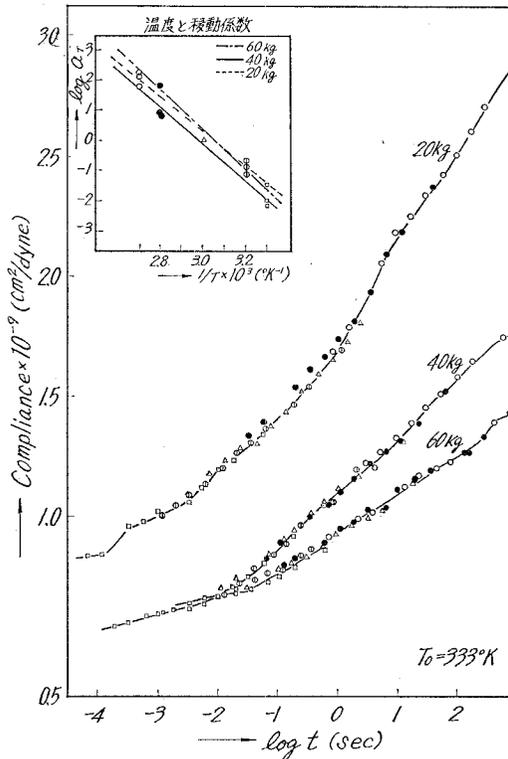


図-222 6-6-6-10 (0:50:50) 共重合ナイロンのマスターカーブ

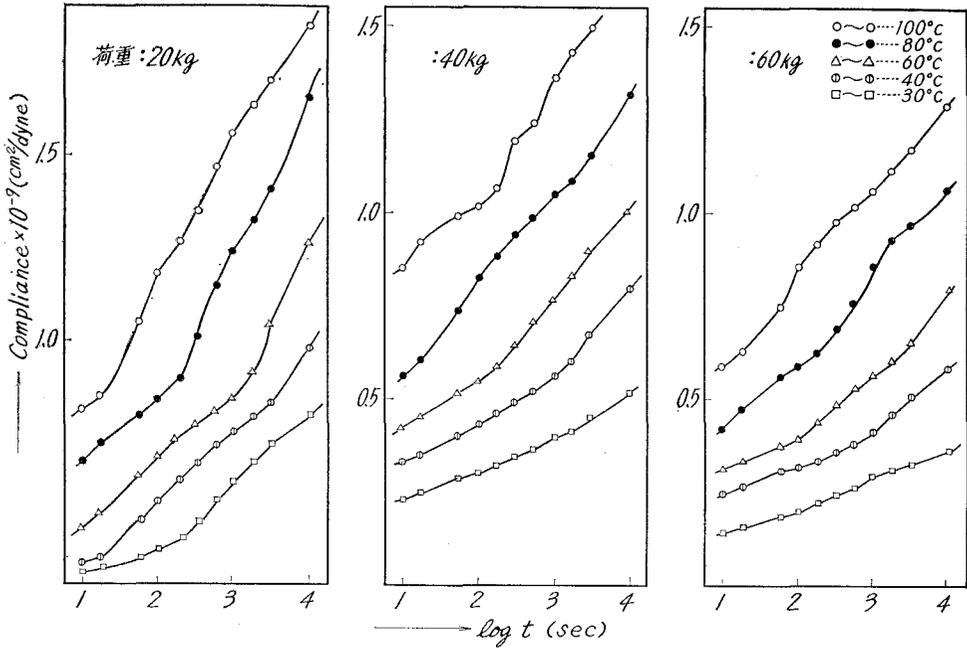


図-223 6-6.6-6.10 (0:30:70) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係

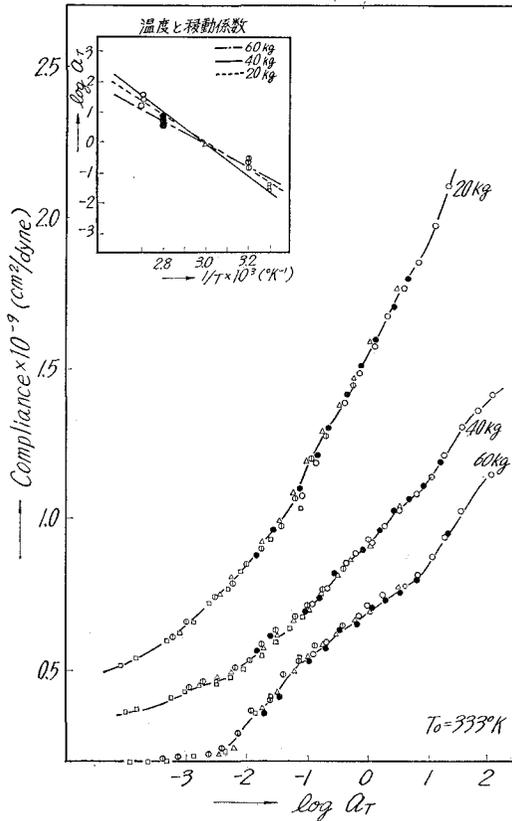
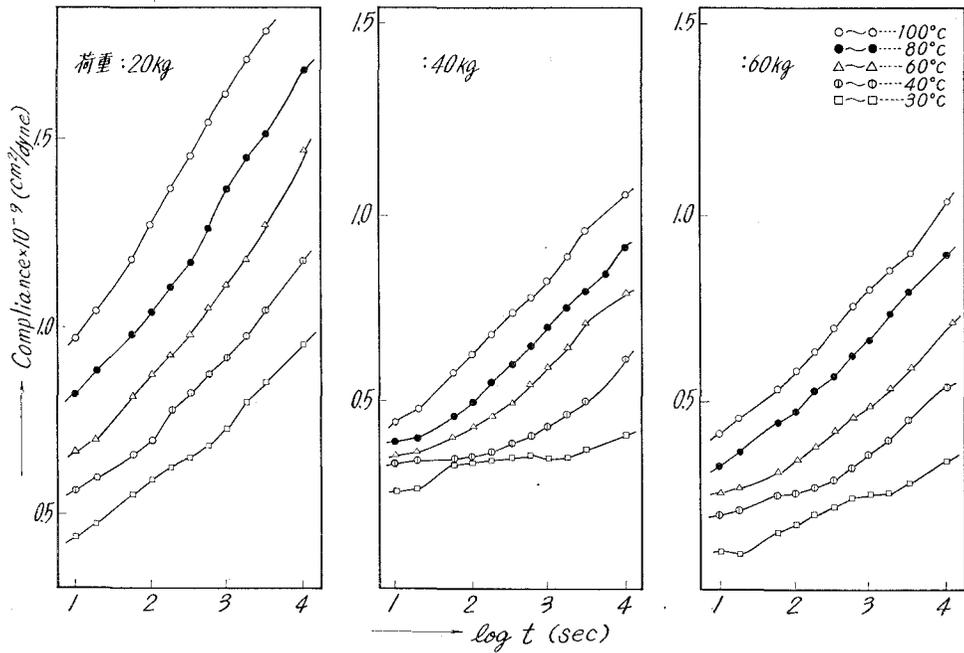
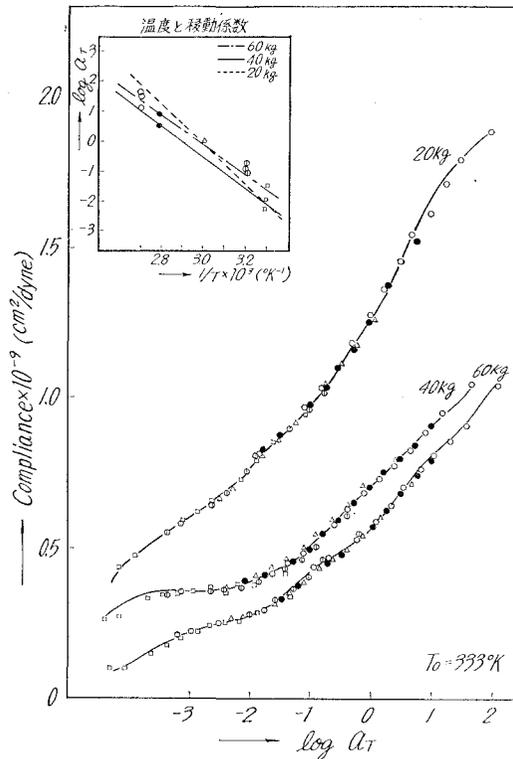


図-224 6-6.6-6.10 (0:30:70) 共重合ナイロンのマスターカーブ



図—225 6-6-6-6-10 (0:0:100) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係



図—226 6-6-6-6-10 (0:0:100) 共重合ナイロンのマスターカーブ

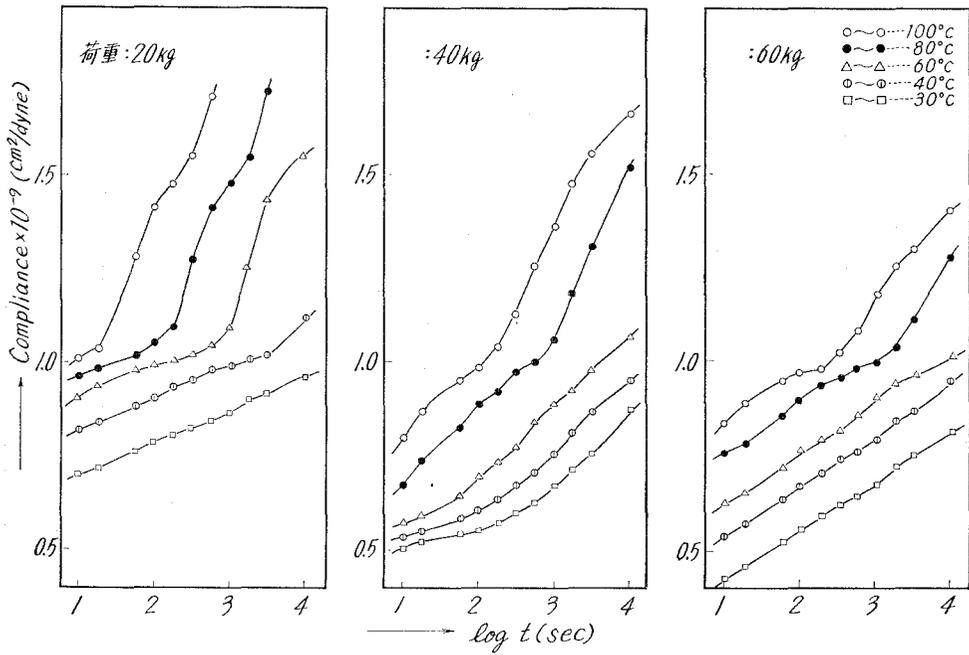


図-227 6-6-6-6-10 (30:0:70) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance との関係

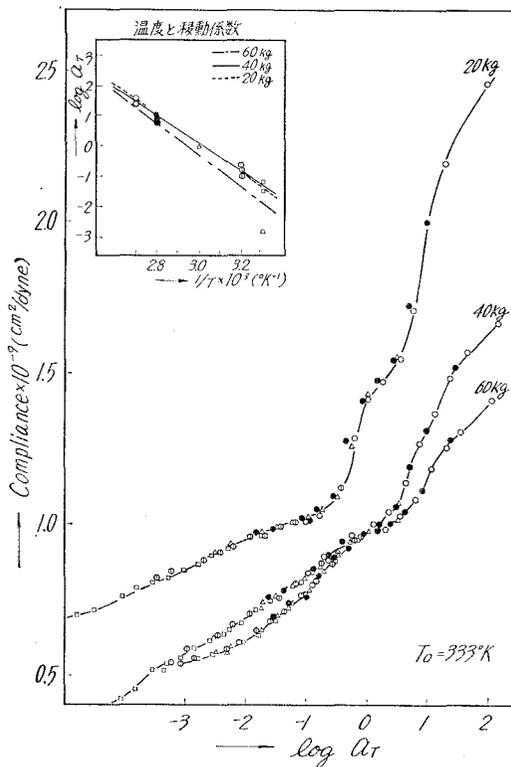


図-228 6-6-6-6-10 (30:0:70) 共重合ナイロンのマスターカーブ

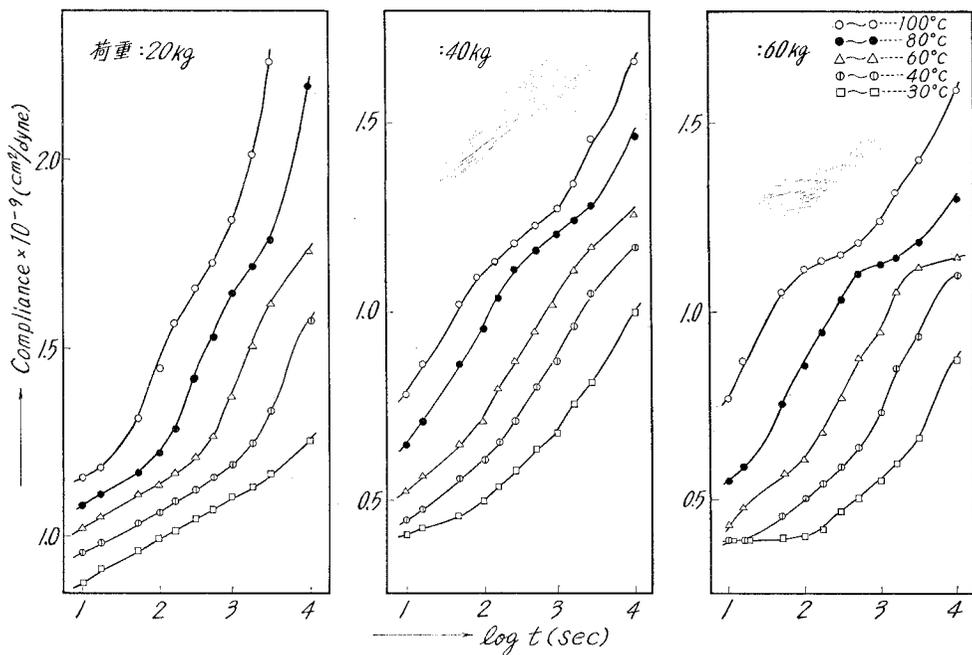


図-229 6-6-6-10 (50:0:50) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係

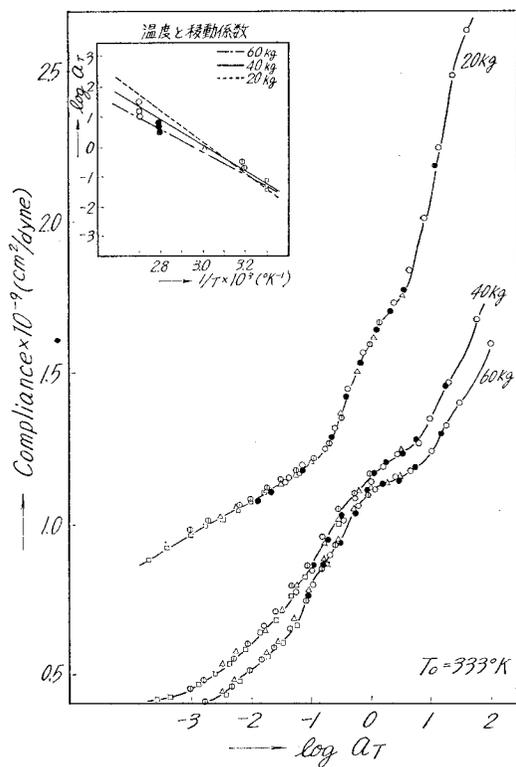
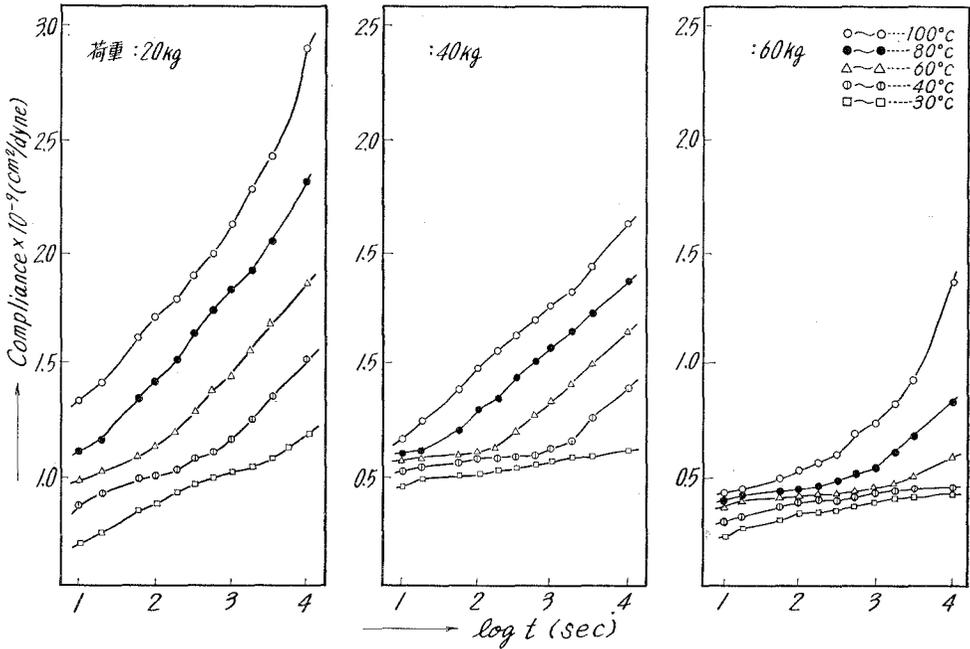
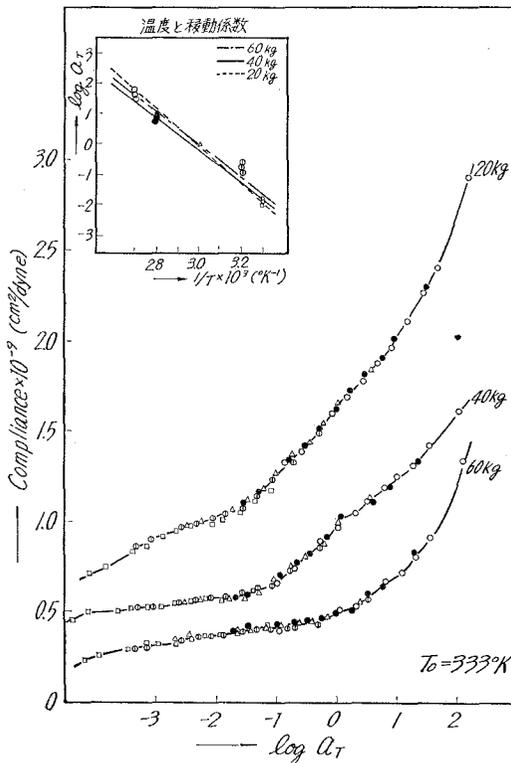


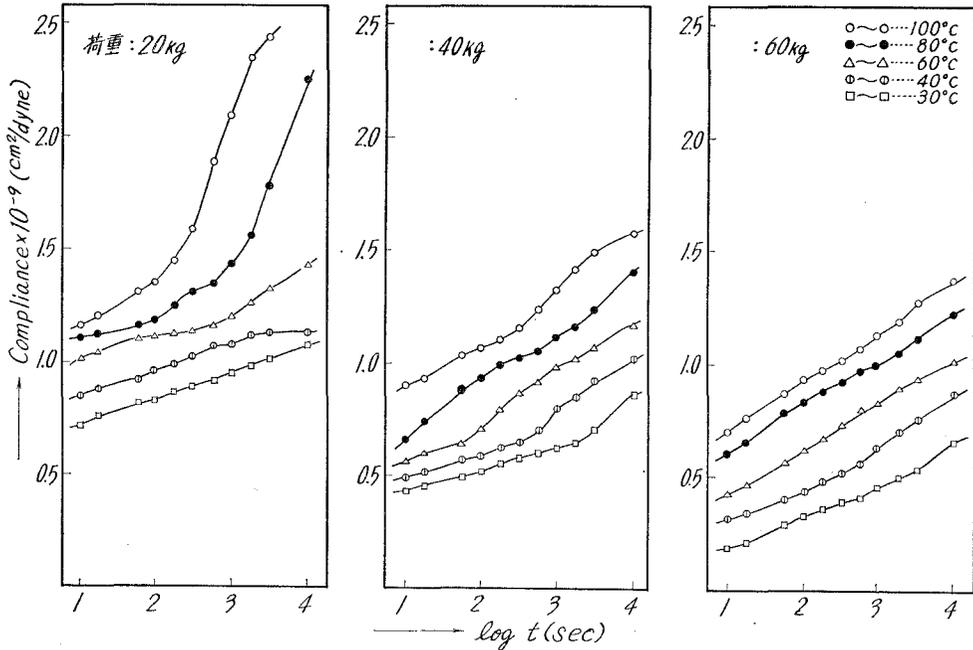
図-230 6-6-6-10 (50:0:50) 共重合ナイロンのマスターカーブ



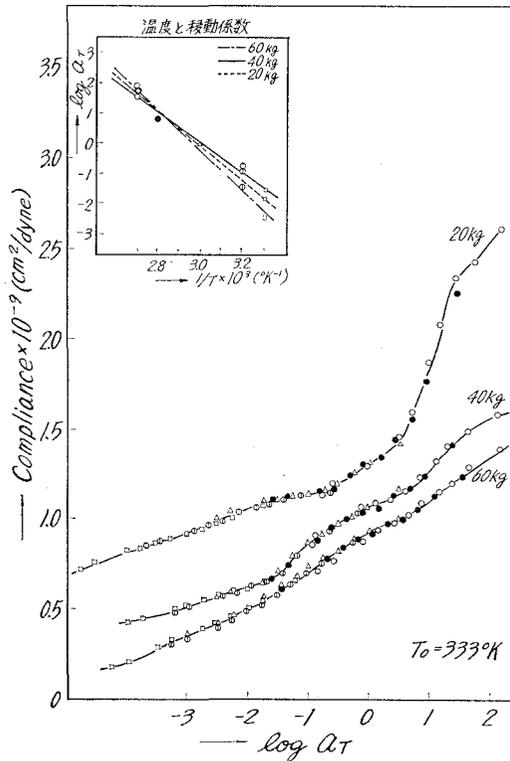
図—231 6-6.6-6.10 (70:0:30) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係



図—232 6-6.6-6.10 (70:0:30) 共重合ナイロンのマスターカーブ



図—233 6-6-6-10 (80:10:10) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance との関係



図—234 6-6-6-10 (80:10:10) 共重合ナイロンのマスターカーブ

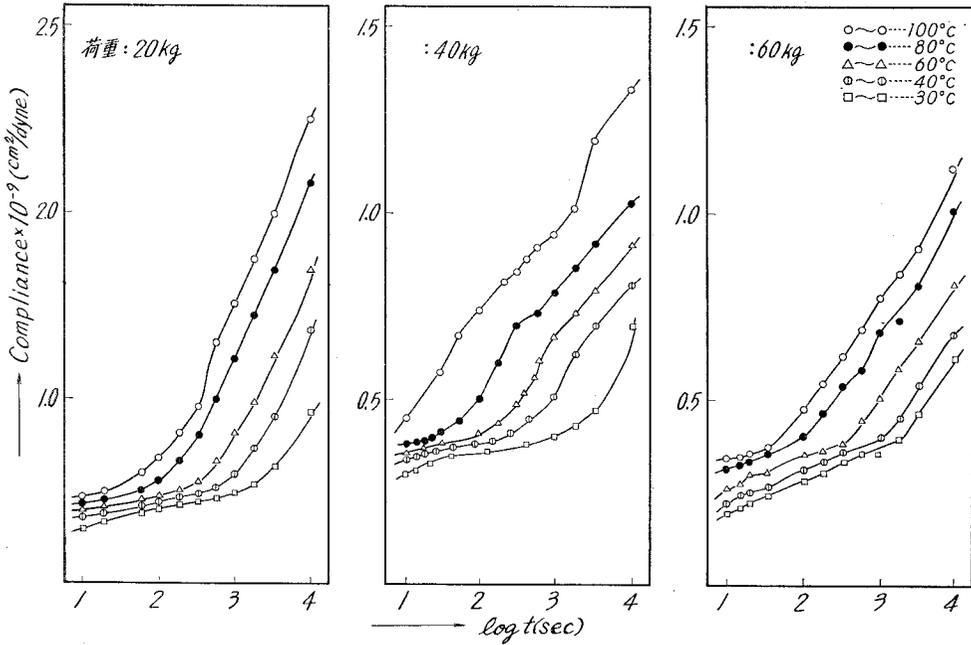


図-235 6-6-6-6-10 (10:80:10) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance との関係

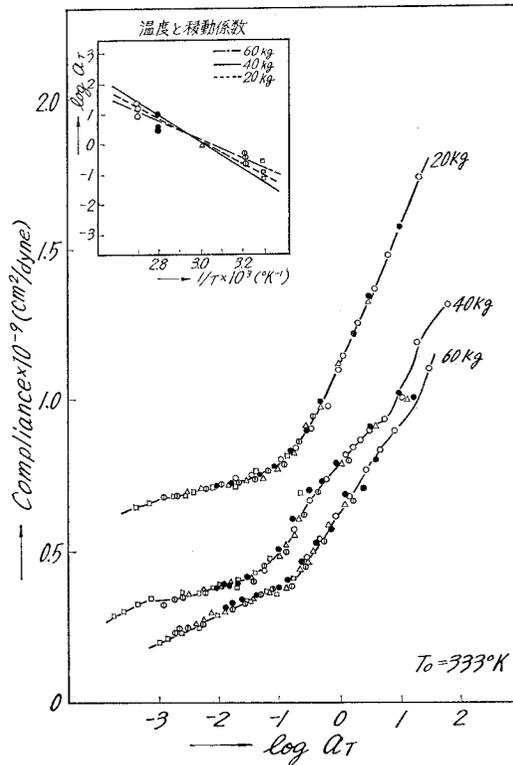
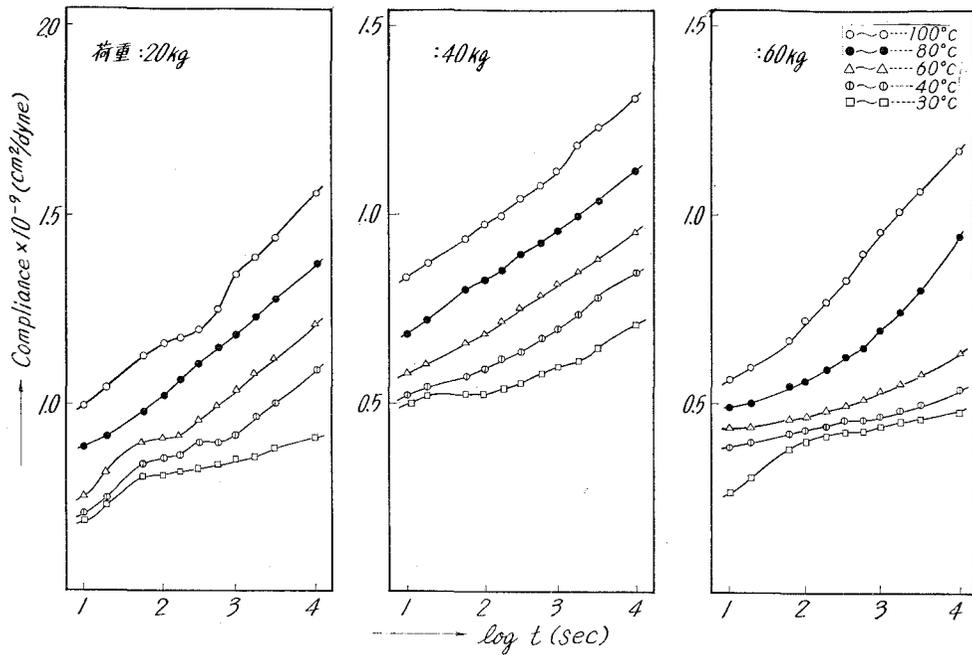
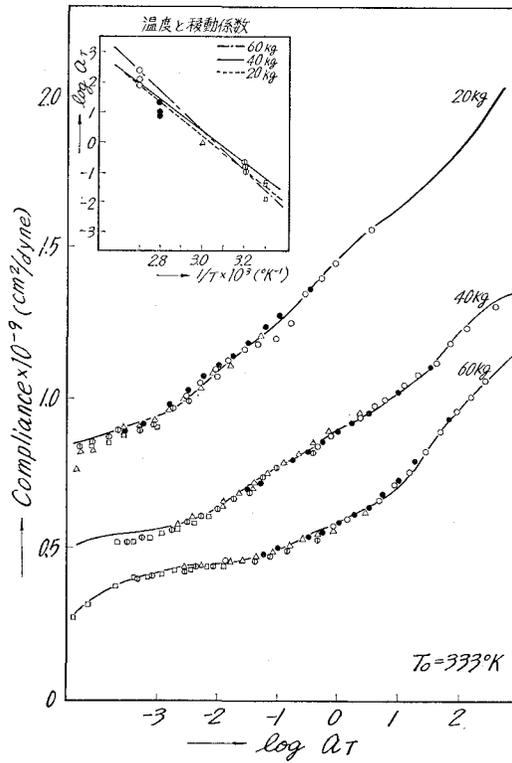


図-236 6-6-6-6-10 (10:80:10) 共重合ナイロンのマスターカーブ



図—237 6-6-6-10 (10:10:80) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係



図—238 6-6-6-10 (10:10:80) 共重合ナイロンのマスターカーブ

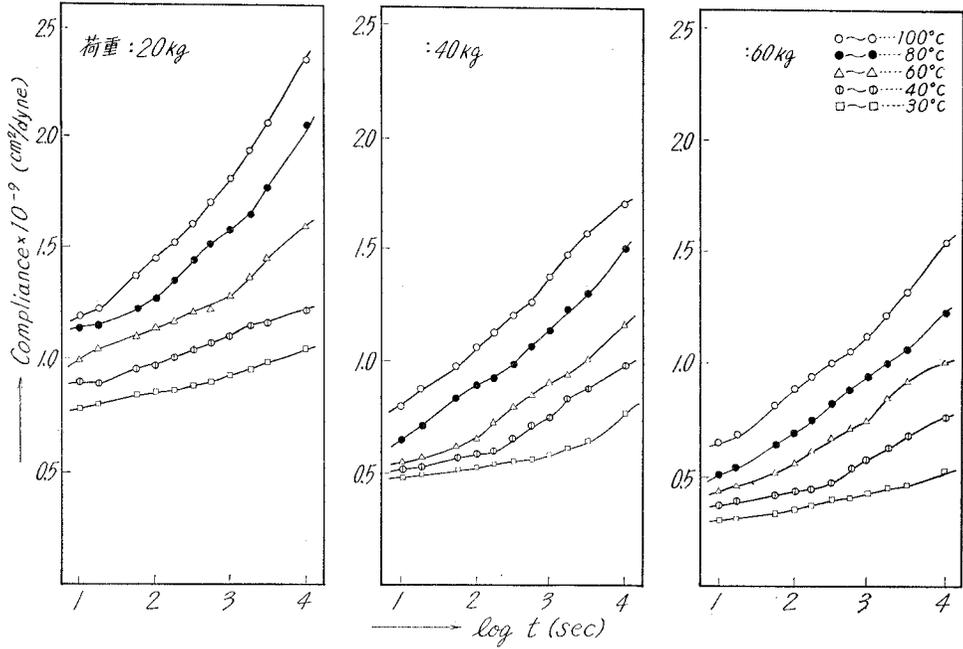


図-239 6-6・6-6・10 (65:20:15) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance との関係

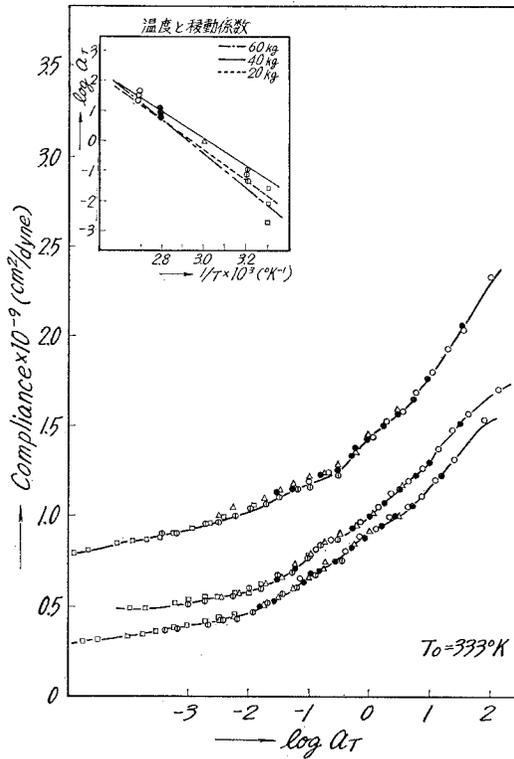
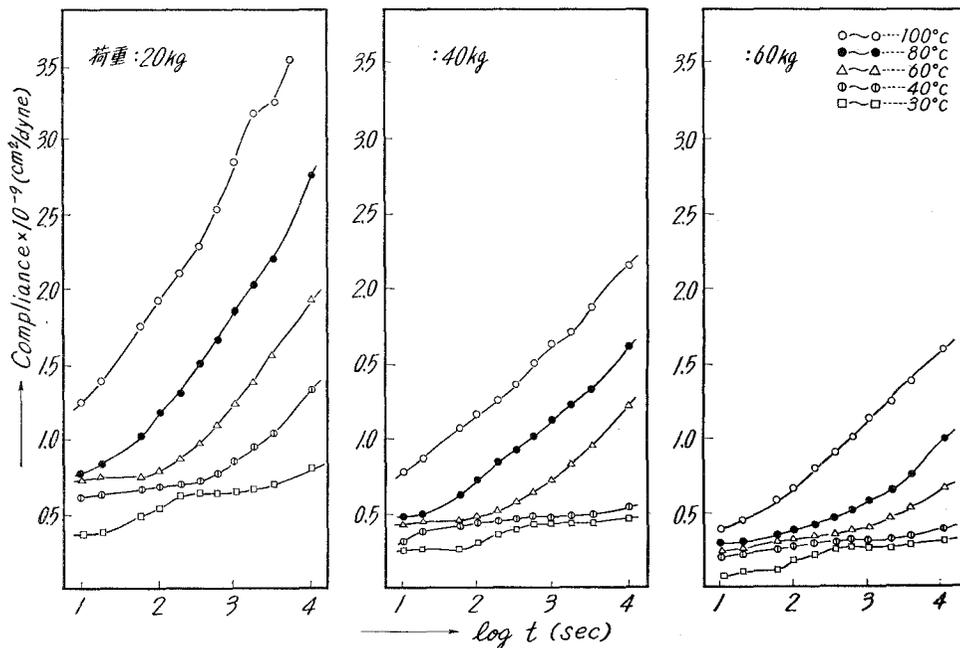
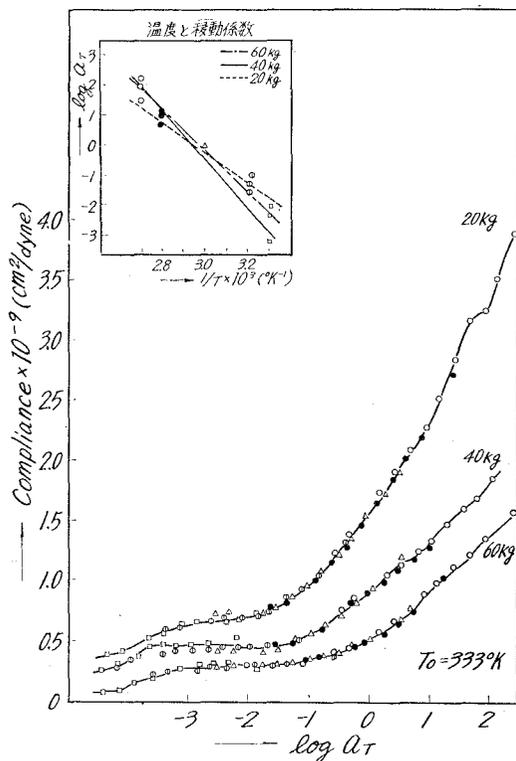


図-240 6-6・6-6・10 (65:20:15) 共重合ナイロンのマスターカーブ



図—241 6-6-6-10 (40:40:20) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係



図—242 6-6-6-10 (40:40:20) 共重合ナイロンのマスターカーブ

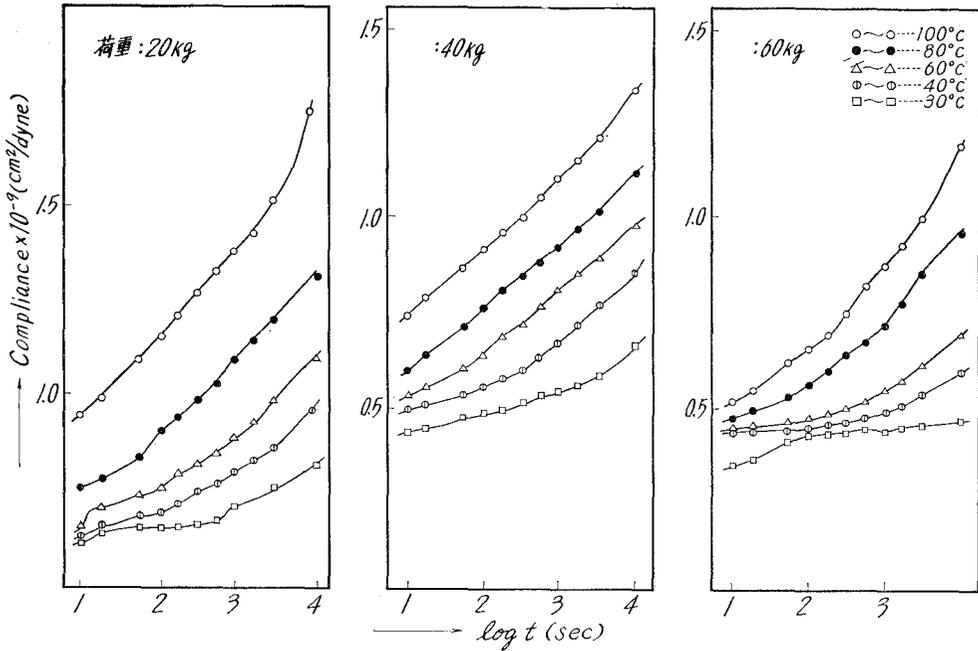


図-243 6-6.6-6.10 (15:65:20) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係

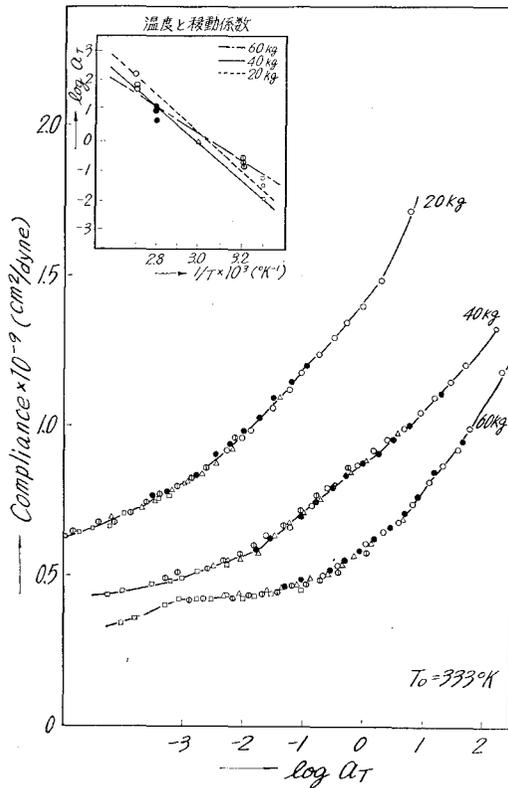


図-244 6-6.6-6.10 (15:65:20) 共重合ナイロンのマスターカーブ

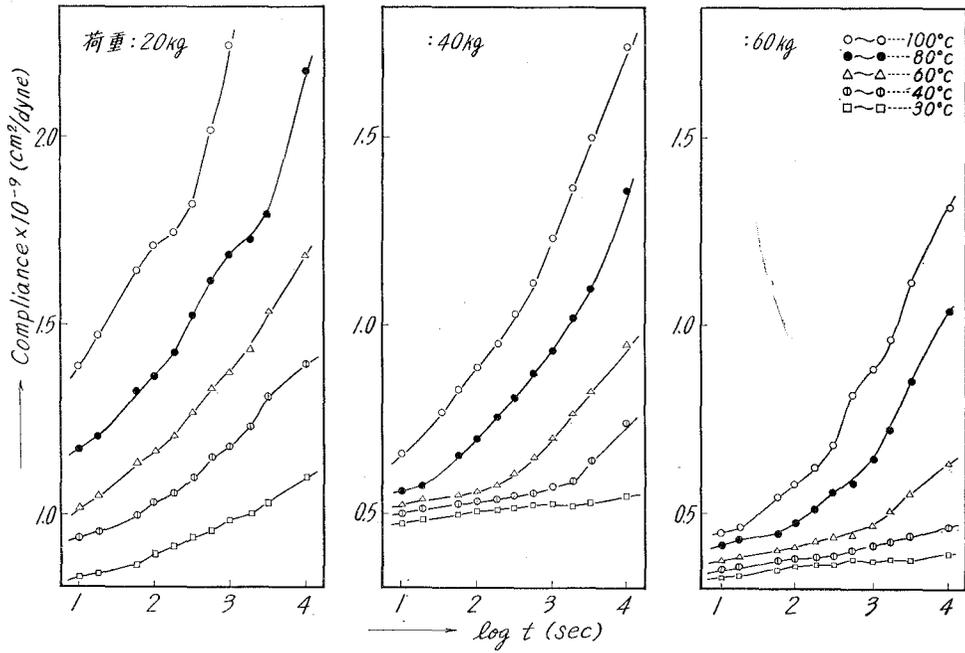


図-245 6-6-6-10 (20:40:40) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance との関係

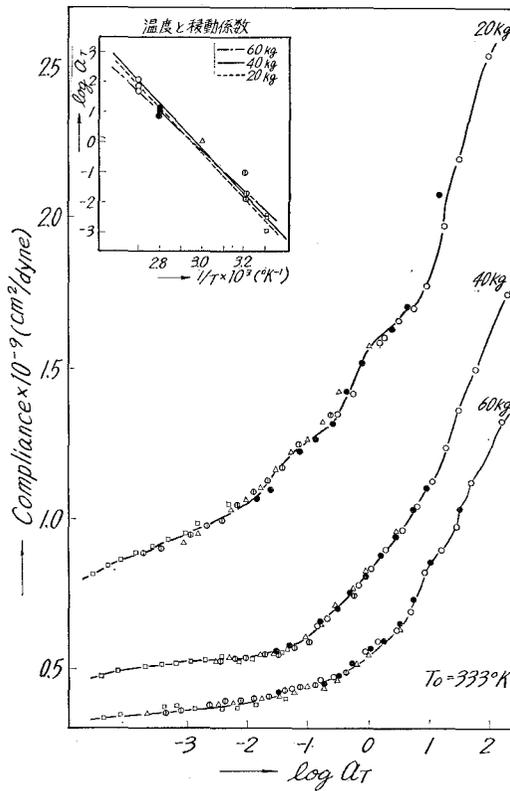
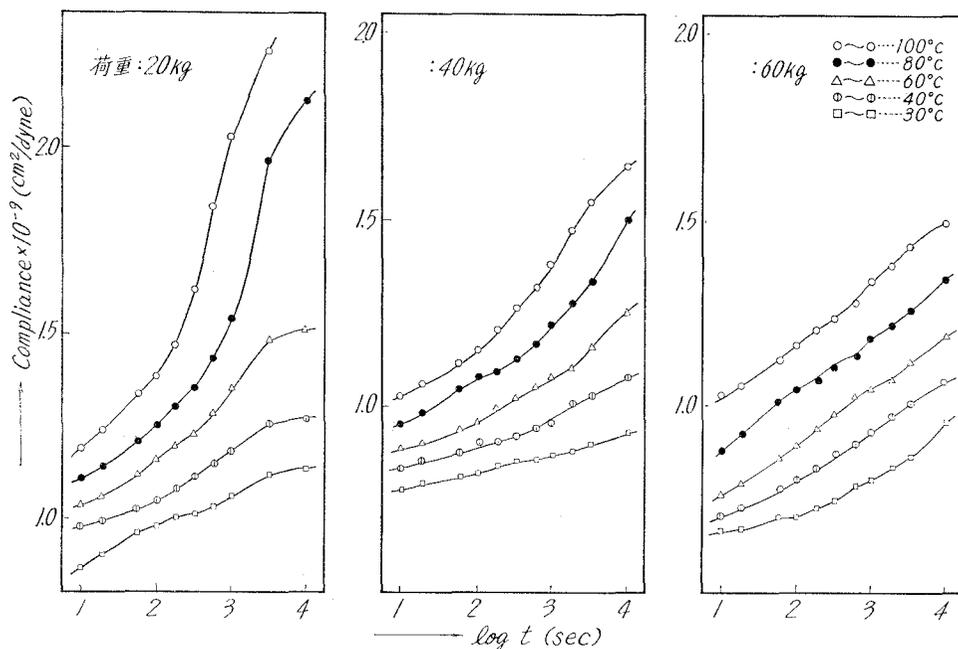
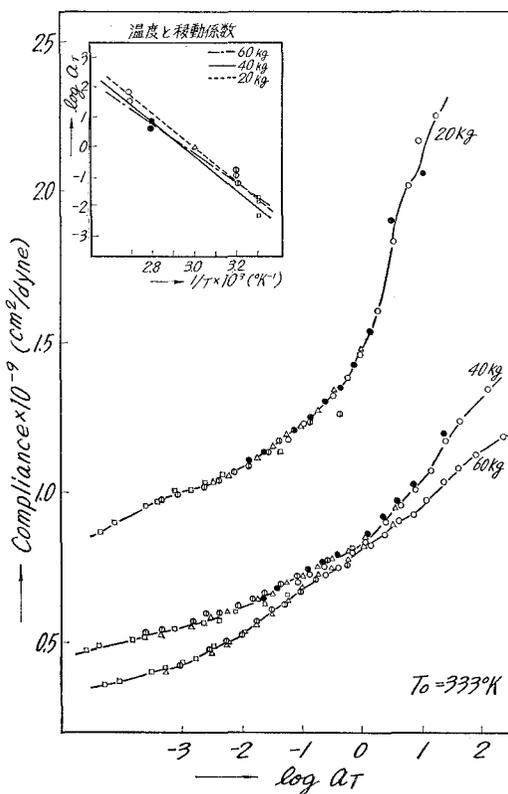


図-246 6-6-6-10 (20:40:40) 共重合ナイロンのマスターカーブ



図—247 6-6-6-6-10 (20:15:65) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係



図—248 6-6-6-6-10 (20:15:65) 共重合ナイロンのマスターカーブ

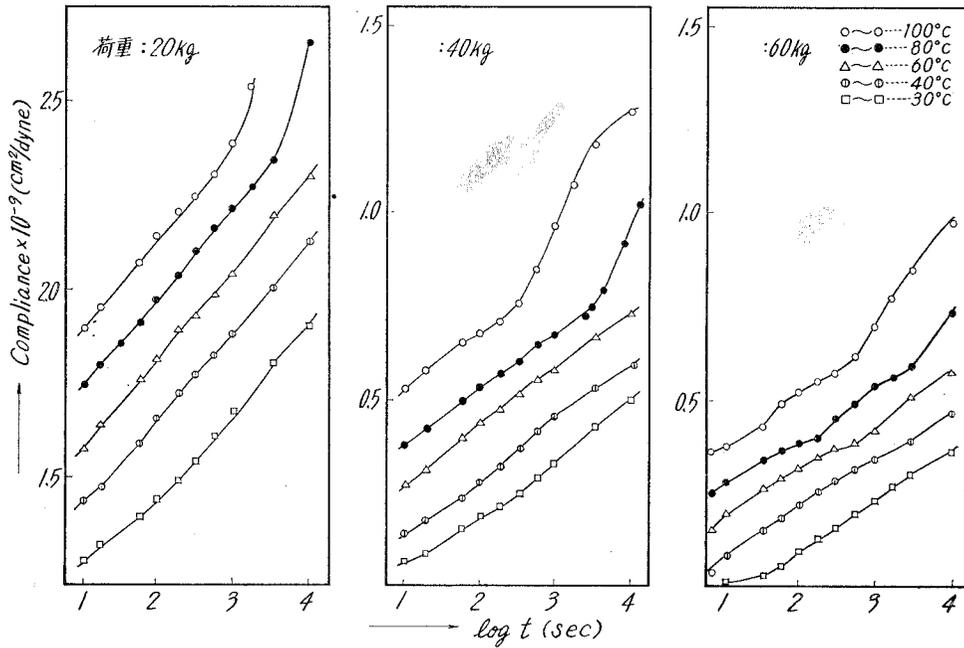


図-249 6-6-6-6-10 (40:20:40) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係

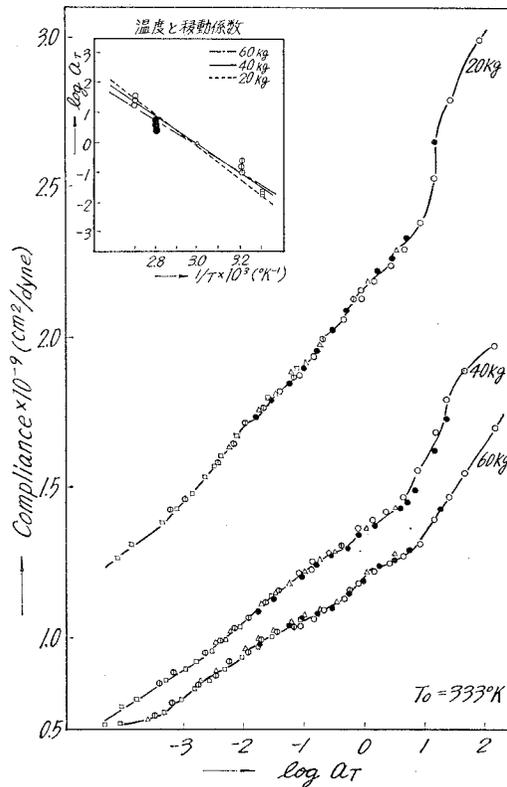


図-250 6-6-6-6-10 (40:20:40) 共重合ナイロンのマスターカーブ

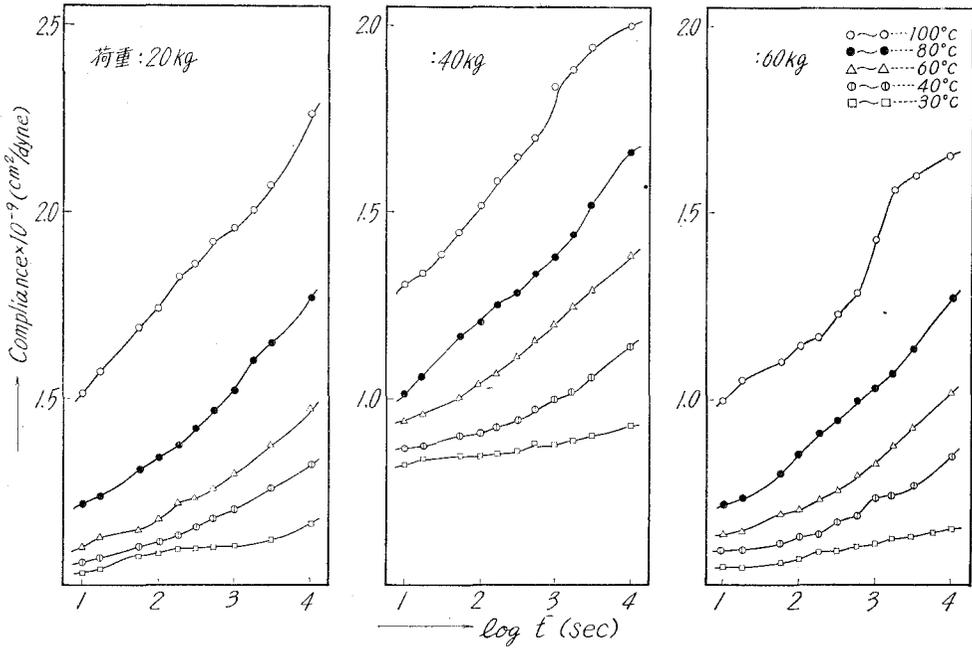


図-251 6-6-6-6-10 (55:30:15) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係

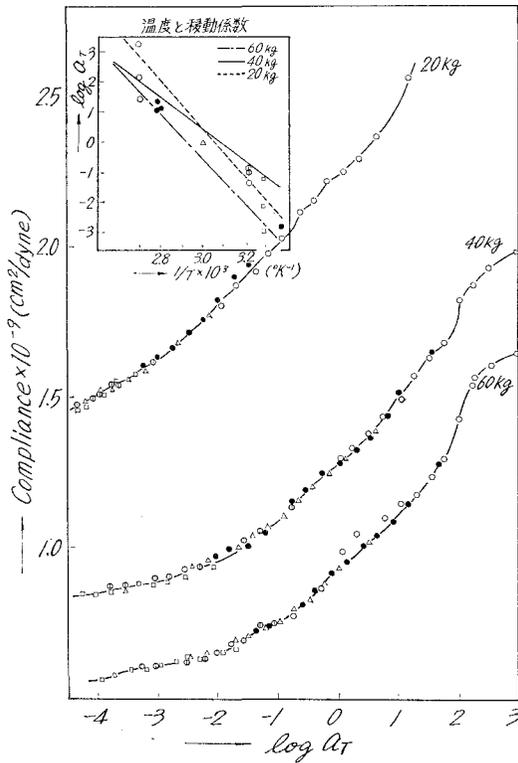


図-252 6-6-6-6-10 (55:30:15) 共重合ナイロンのマスターカーブ

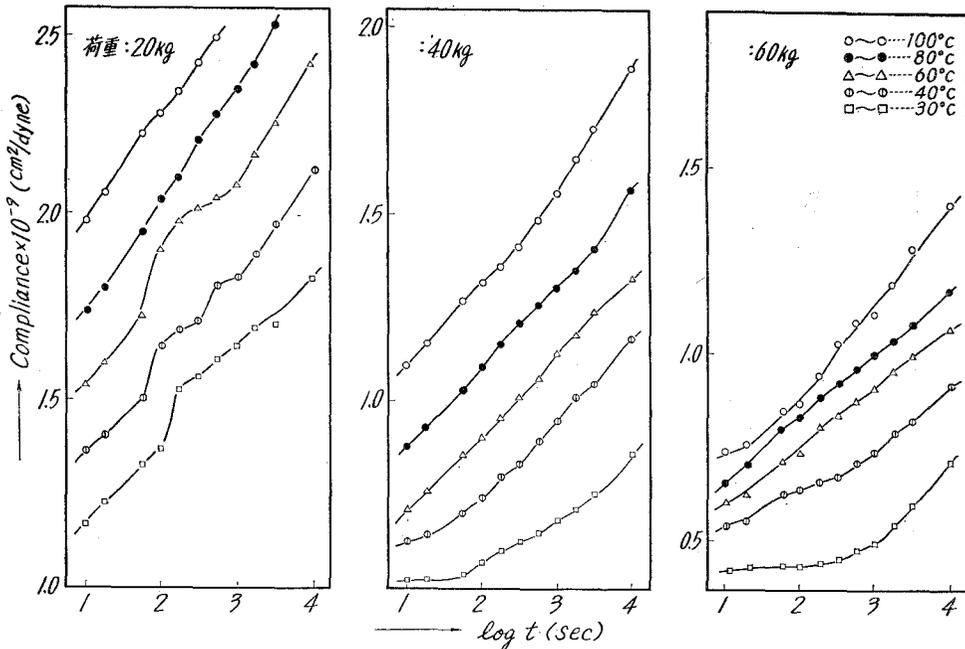


図-253 6-6-6-10 (30:55:15) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係

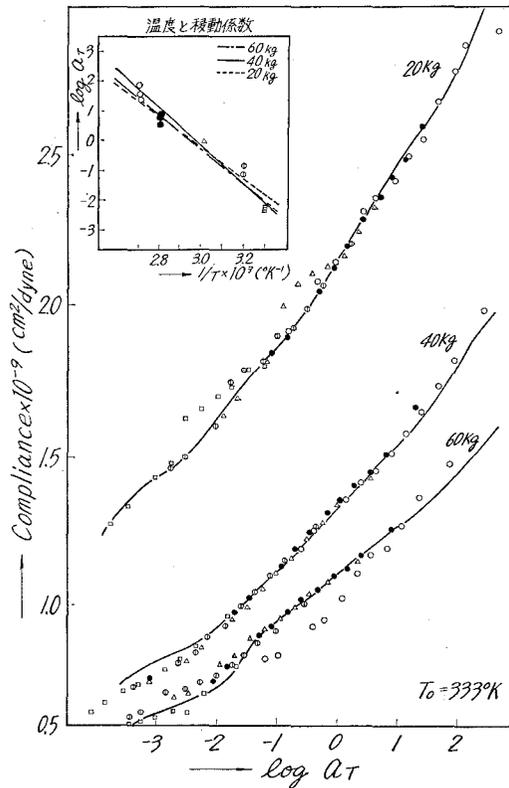


図-254 6-6-6-10 (30:55:15) 共重合ナイロンのマスターカーブ

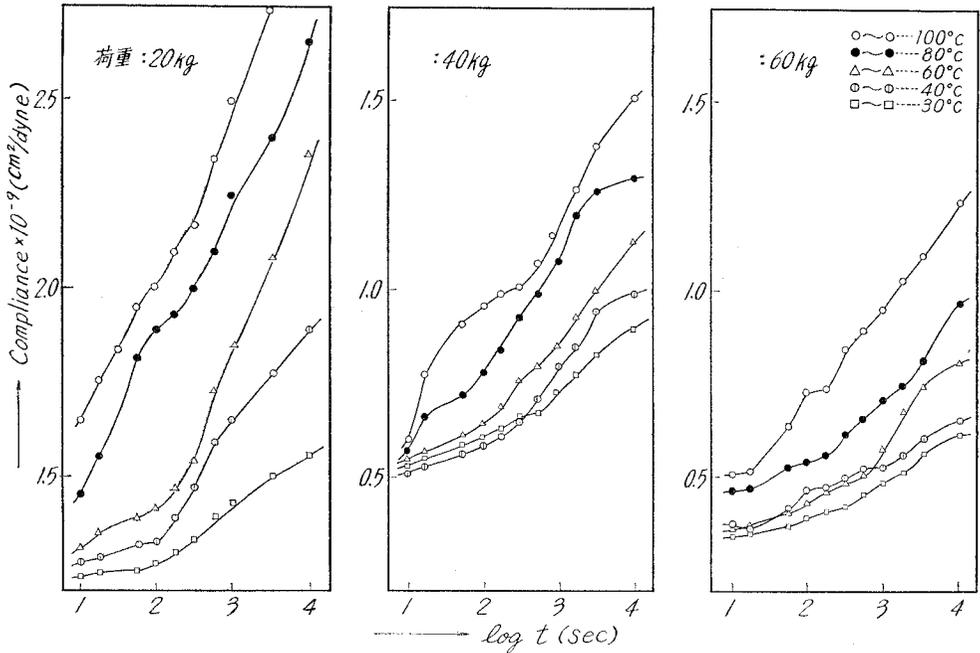


図-255 6-6・6-6・10 (15:55:30) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係

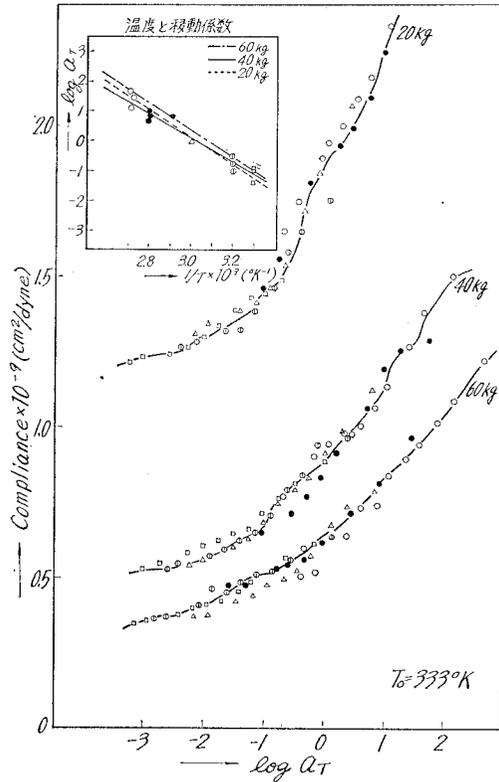
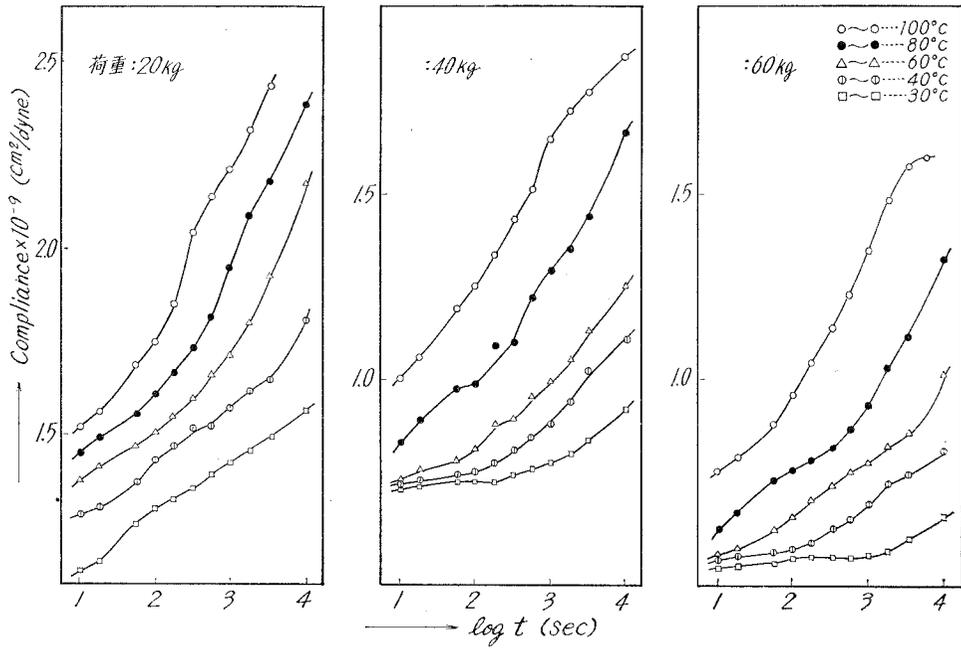
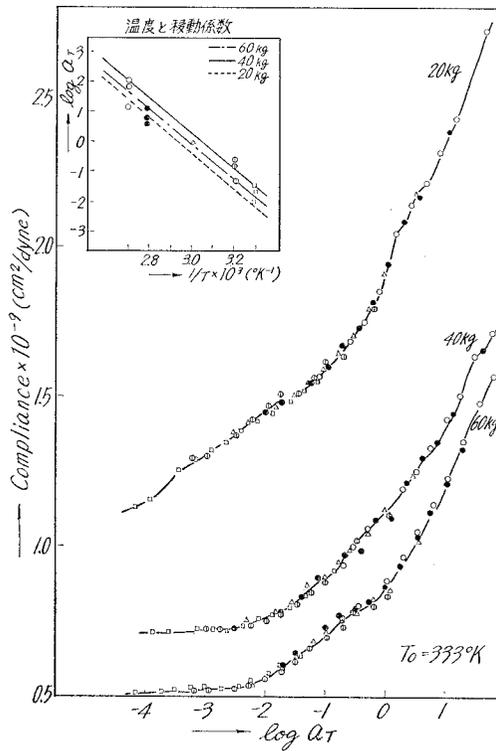


図-256 6-6・6-6・10 (15:55:30) 共重合ナイロンのマスターカーブ



図—257 6-6-6-6-10 (15:30:55) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係



図—258 6-6-6-6-10 (15:30:55) 共重合ナイロンのマスターカーブ

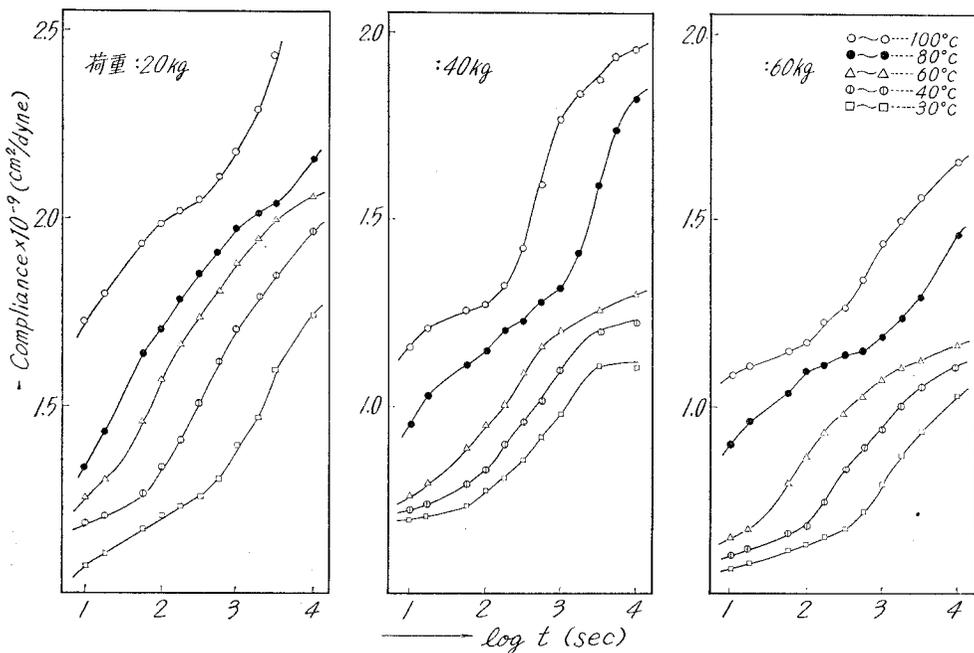


図-259 6-6-6-10 (30:15:55) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係

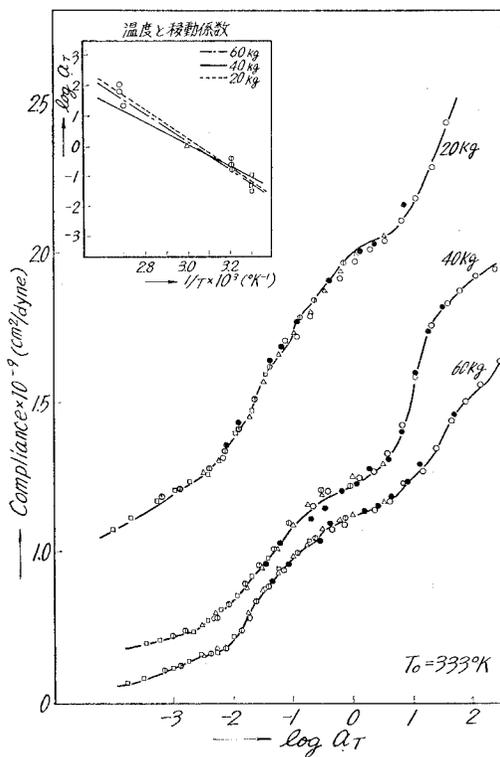
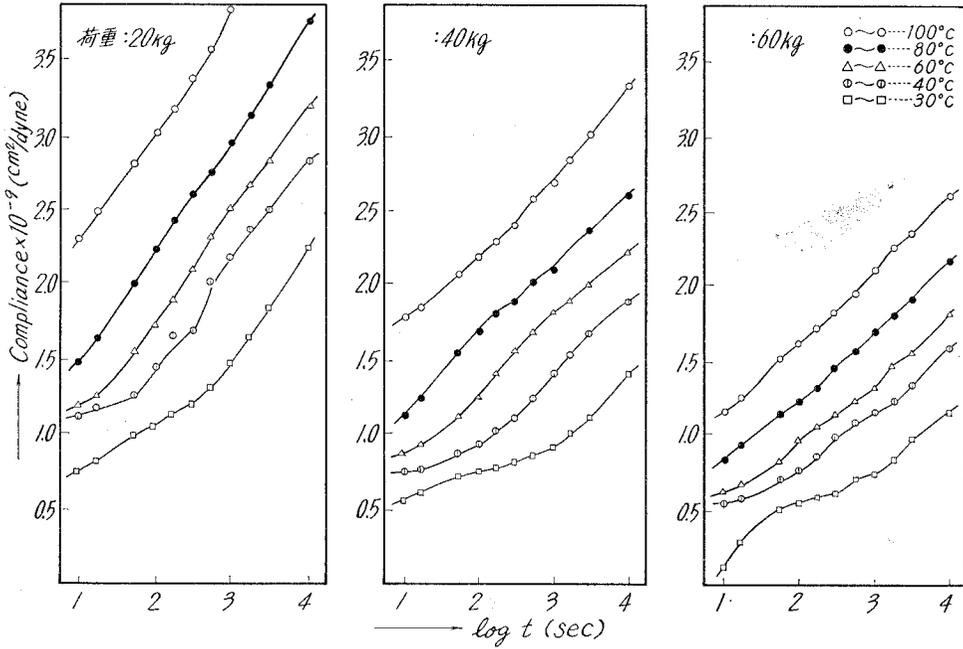
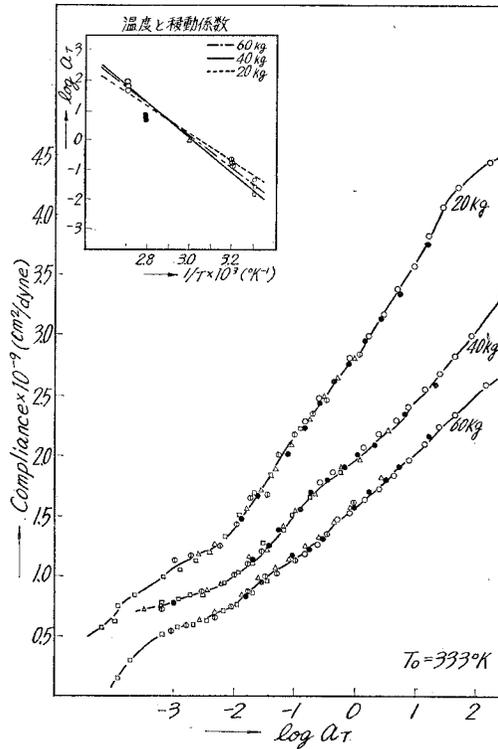


図-260 6-6-6-10 (30:15:55) 共重合ナイロンのマスターカーブ



図—261 6-6-6-10 (55:15:30) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance との関係



図—262 6-6-6-10 (55:15:30) 共重合ナイロンのマスターカーブ

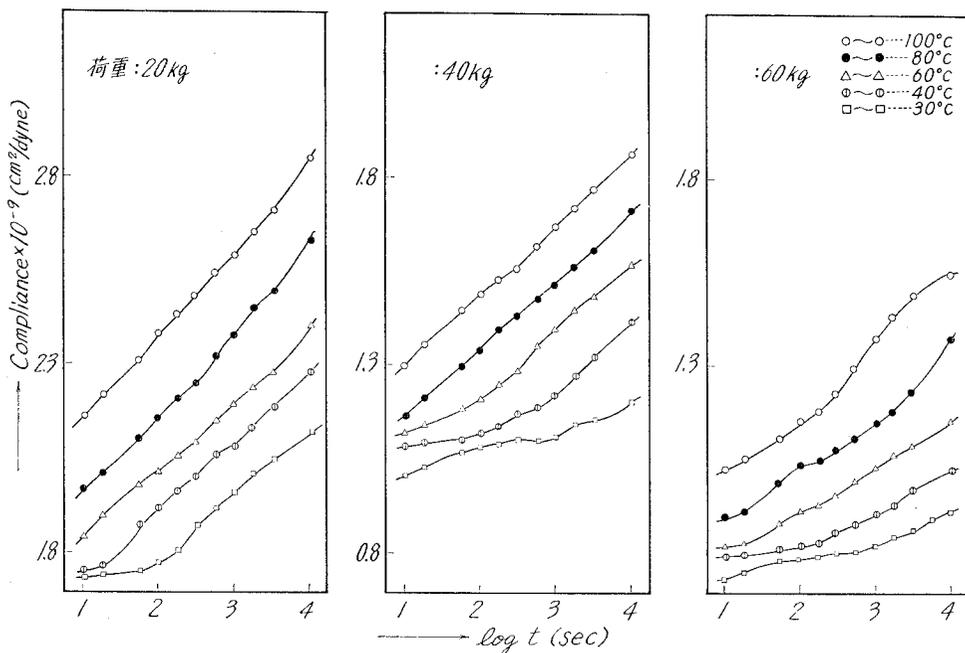


図-263 6-6-6-6-10 (34:33:33) 共重合ナイロンの $\log t$ と Compliance の関係

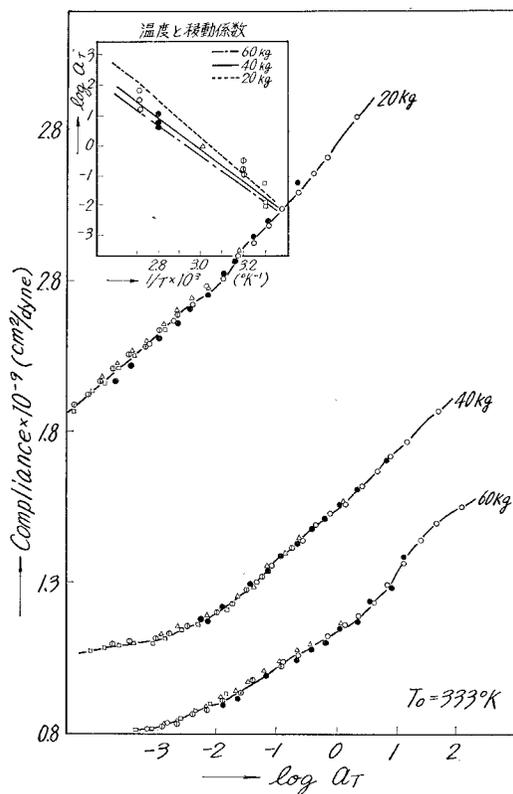


図-264 6-6-6-6-10 (34:33:33) 共重合ナイロンのマスターカーブ

表-9 各ナイロンの見かけの活性化エネルギー

ナイロン組成 (モル比) 6-6・6-6・10	荷 重 (kg)	見かけの活性 化エネルギー (kcal/mole)	ナイロン組成 (モル比) 6-6・6-6・10	荷 重 (kg)	見かけの活性 化エネルギー (kcal/mole)
100:0:0	20	45.6	70:0:30	20	20.4
	40	56.7		40	41.5
	60	49.7		60	59.4
70:30:0	20	34.8	80:10:10	20	25.8
	40	67.5		40	37.6
	60	88.9		60	45.8
50:50:0	20	40.7	10:80:10	20	38.5
	40	56.8		40	25.6
	60	78.4		60	42.3
30:70:0	20	60.5	10:10:80	20	20.8
	40	78.9		40	40.6
	60	90.5		60	62.1
0:100:0	20	56.3	65:20:15	20	30.1
	40	65.7		40	59.3
	60	80.4		60	49.4
0:70:30	20	23.8	40:40:20	20	31.0
	40	56.7		40	57.9
	60	80.5		60	40.5
0:50:50	20	34.8	15:65:20	20	25.6
	40	49.7		40	37.4
	60	56.9		60	49.8
0:30:70	20	20.9	20:40:40	20	30.5
	40	76.5		40	53.4
	60	58.1		60	50.7
0:0:100	20	68.3	20:15:65	20	25.8
	40	73.5		40	38.9
	60	80.7		60	49.5
30:0:70	20	37.4	40:20:40	20	21.7
	40	48.9		40	48.9
	60	61.5		60	33.3
50:0:50	20	27.8	55:30:15	20	30.1
	40	41.5		40	45.6
	60	50.8		50	61.7

ナイロン組成 (モル比) 6-6-6-6-10	荷 重 (kg)	見かけの活性化エネルギー (kcal/mole)	ナイロン組成 (モル比) 6-6-6-6-10	荷 重 (kg)	見かけの活性化エネルギー (kcal/mole)
30:55:15	20	28.7	30:15:55	20	28.7
	40	35.6		40	51.7
	60	44.5		60	43.5
15:55:30	20	22.4	55:15:30	20	32.5
	40	58.9		40	50.6
	60	39.6		30	73.4
15:30:55	20	22.8	34:33:33	20	33.5
	40	31.9		40	51.0
	50	50.7		60	75.7

V-8 各種組成の6-6-6-6-10共重合ナイロンの弾性率 (E_1), 粘性率 (η_3) についての三成分系図における考察

著者は28種類の6-6-6-6-10共重合ナイロンについて、荷重、温度が、弾性率、粘性率、遅延時間に及ぼす影響及び関係について考察したが、ここでは更に、組成の違いによる影響を見るために、定温、定荷重下で測定した E_1 , η_3 の値をプロットして、三成分系図を描いた (図-265~294)。

W. E. Catlin 等は、同じ6-6-6-6-10共重合ナイロンの組成を種々変え、硬度試験より得た弾性率、及び溶解性、軟化点を測定し、三成分系図を得ている。この場合には、三成分系図の中心部に行く程、弾性率、軟化点は減少し、溶解性は増すと報じているが、著者の実験においても、三成分系の外側から徐々に、 E_1 , η_3 は減少する傾向が見られる。一般に、 E_1 が減少することは好ましくないが、ナイロン樹脂は、他の高分子物質に比し、弾性率の諸因子 (例えば温度) に対する影響は小さく、成型加工時における一番の問題点は、6ナイロン等のホモポリマーの軟化点が高いために、射出成型機のシリンダの温度分布が不均一で、その流動性を均一にすることが難しいことである。これらの図から、 E_1 の値が三成分系図の中心部に進むにつれて、それ程、変化がないのに比し、 η_3 の変化は激しく、ホモポリマーに比較して、可なり異なった値を持つ。この事は、ナイロンの流動性を増大し、低温度で成型し得ることを示している。

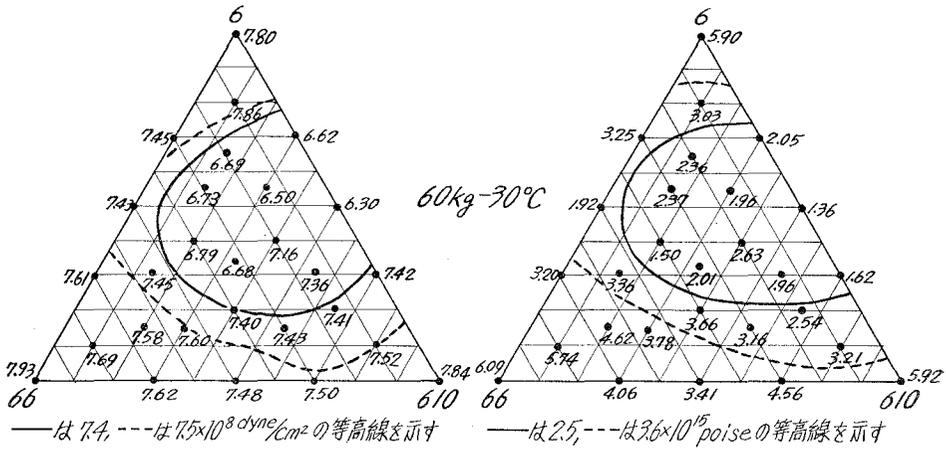


図-265 弾性率 (E_1) $\text{dyne/cm}^2 \times 10^{-8}$

図-266 粘性率 (η_3) $\text{poise} \times 10^{-15}$

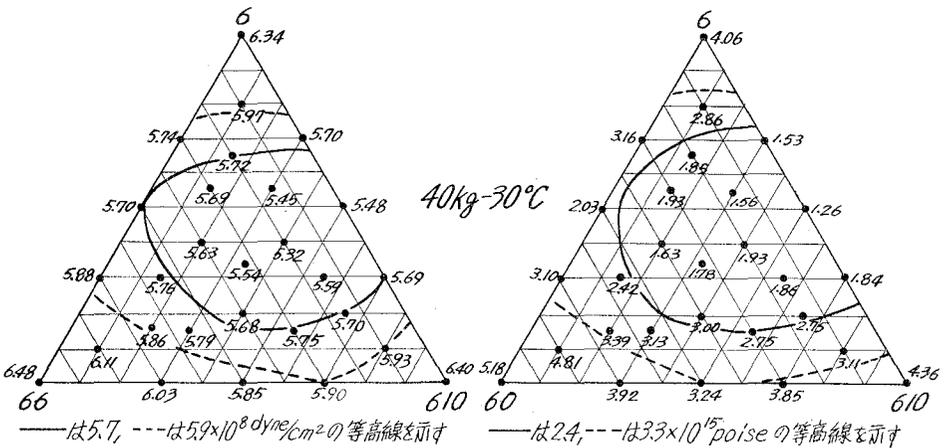


図-267 弾性率 (E_1) $\text{dyne/cm}^2 \times 10^{-8}$

図-268 粘性率 (η_3) $\text{poise} \times 10^{-15}$

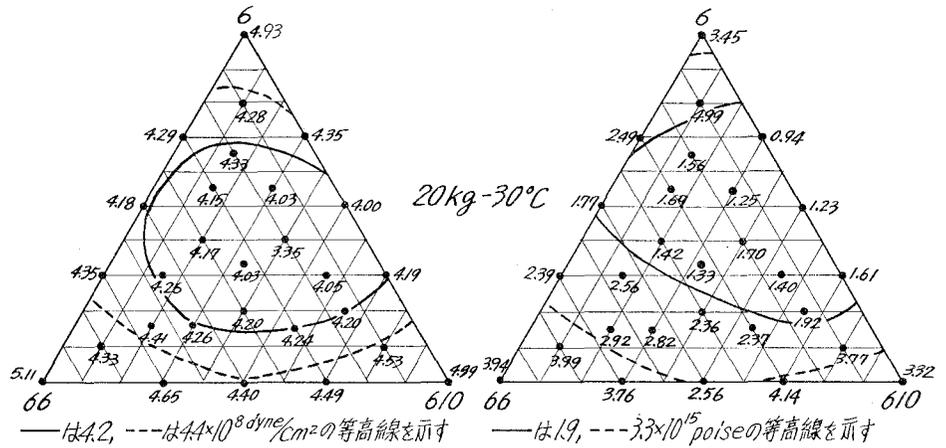


図-269 弾性率 (E_1) $\text{dyne/cm}^2 \times 10^{-8}$

図-270 粘性率 (η_3) $\text{poise} \times 10^{-15}$

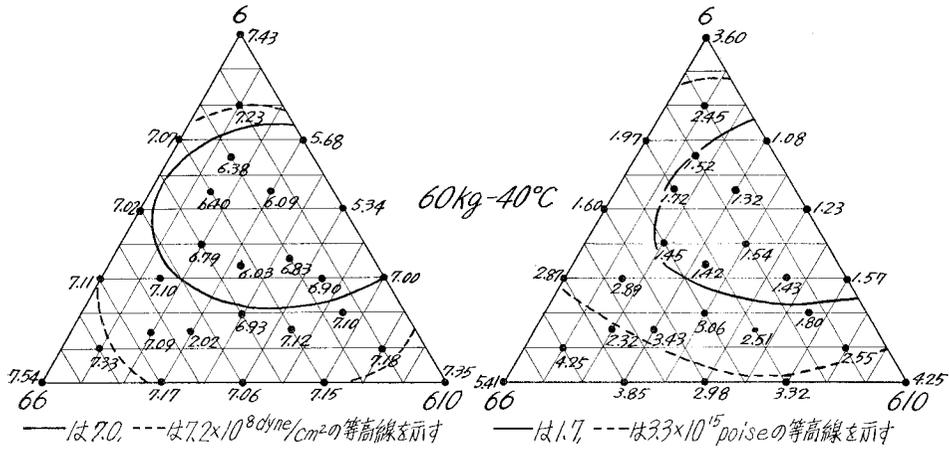


図-271 弾性率 (E_1) dyne/cm² × 10⁻⁸

図-272 粘性率 (η_3) poise × 10⁻¹⁵

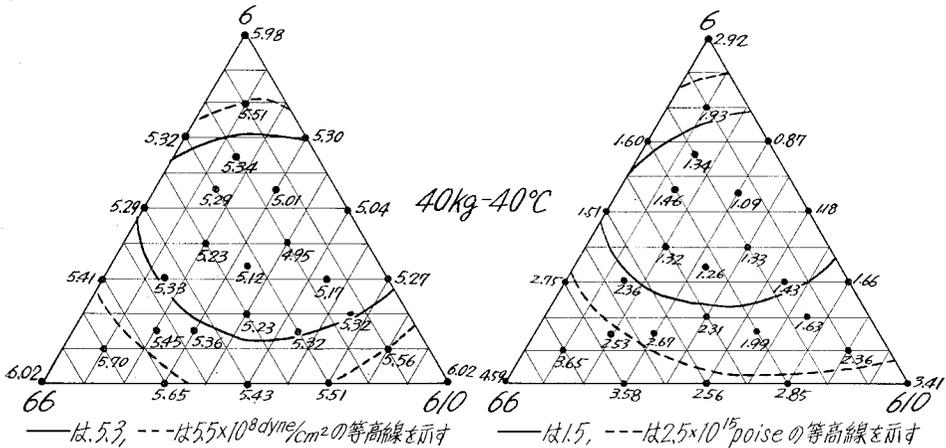


図-273 弾性率 (E_1) dyne/cm² × 10⁻⁸

図-274 粘性率 (η_3) poise × 10⁻¹⁵

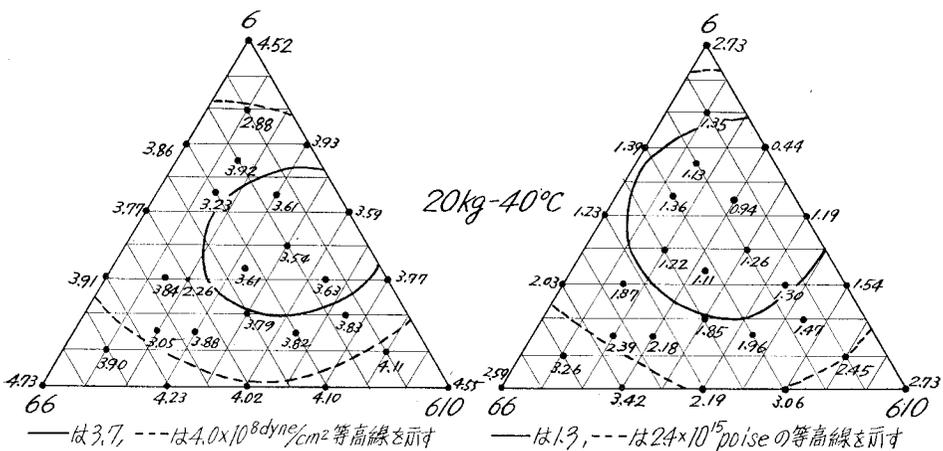


図-275 弾性率 (E_1) dyne/cm² × 10⁻⁸

図-276 粘性率 (η_3) poise × 10⁻¹⁵

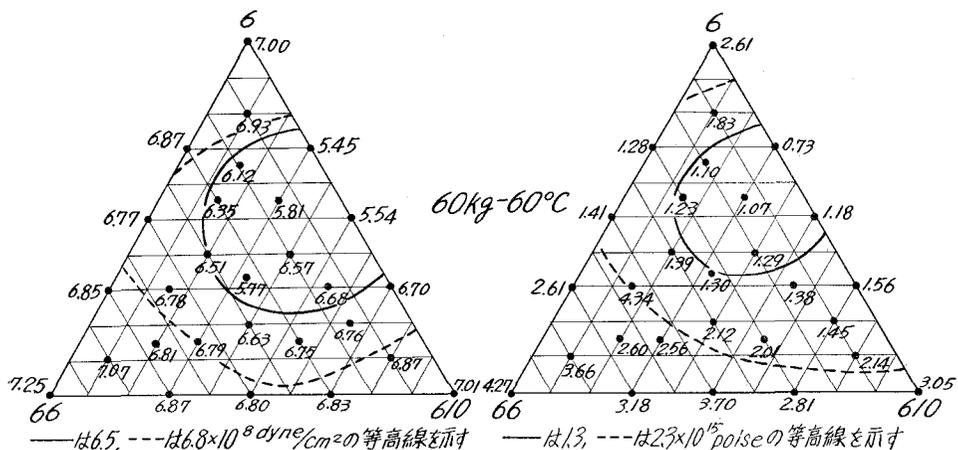


図-277 弾性率 (E_1) dyne/cm² × 10⁻⁸

図-278 粘性率 (η_3) poise × 10⁻¹⁵

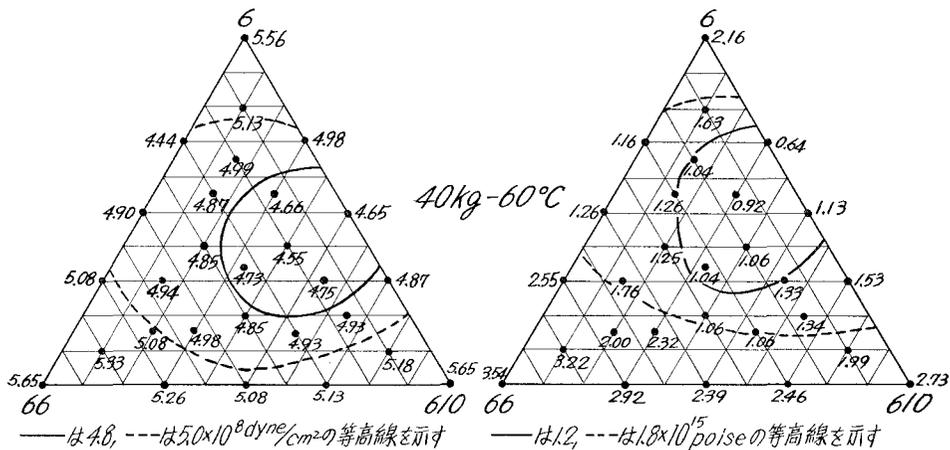


図-279 弾性率 (E_1) dyne/cm² × 10⁻⁸

図-280 粘性率 (η_3) poise × 10⁻¹⁵

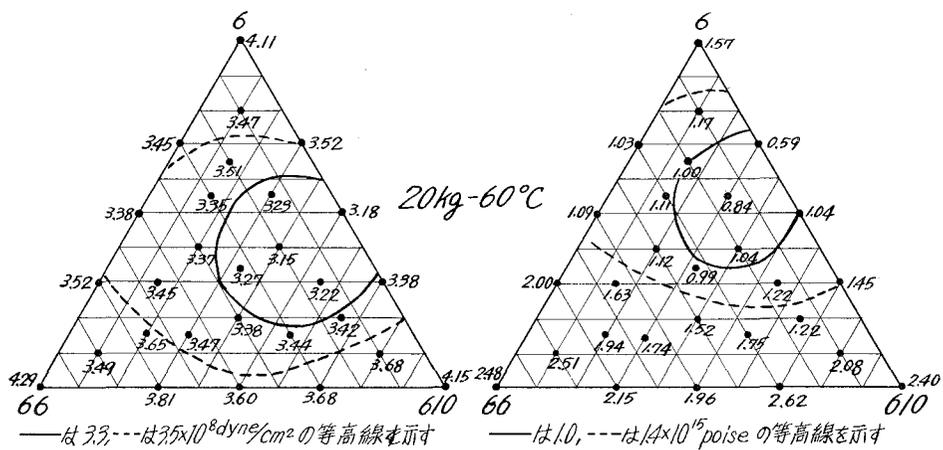


図-281 弾性率 (E_1) dyne/cm² × 10⁻⁸

図-282 粘性率 (η_3) poise × 10⁻¹⁵

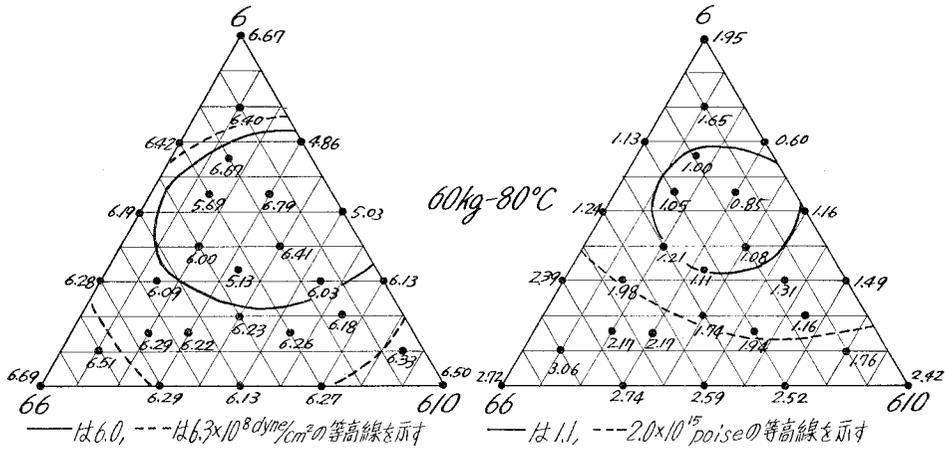


図-283 弾性率 (E₁) dyne/cm² × 10⁻⁸

図-284 粘性率 (η₃) poise × 10⁻¹⁵

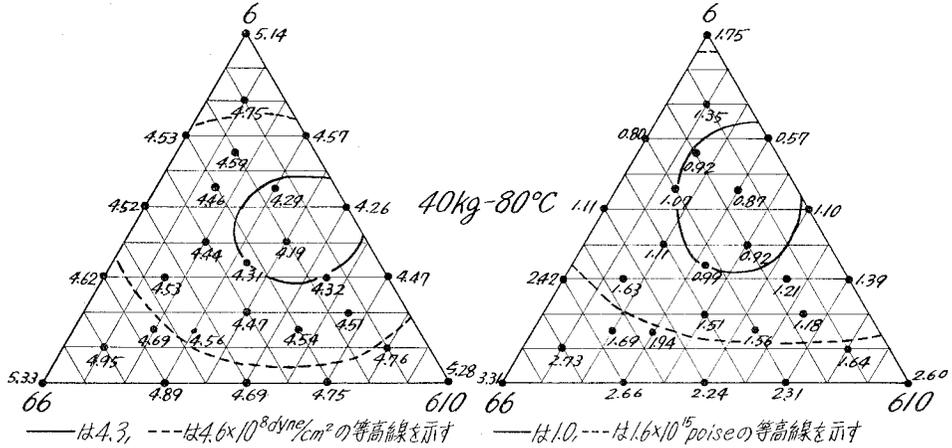


図-285 弾性率 (E₁) dyne/cm² × 10⁻⁸

図-286 粘性率 (η₃) poise × 10⁻¹⁵

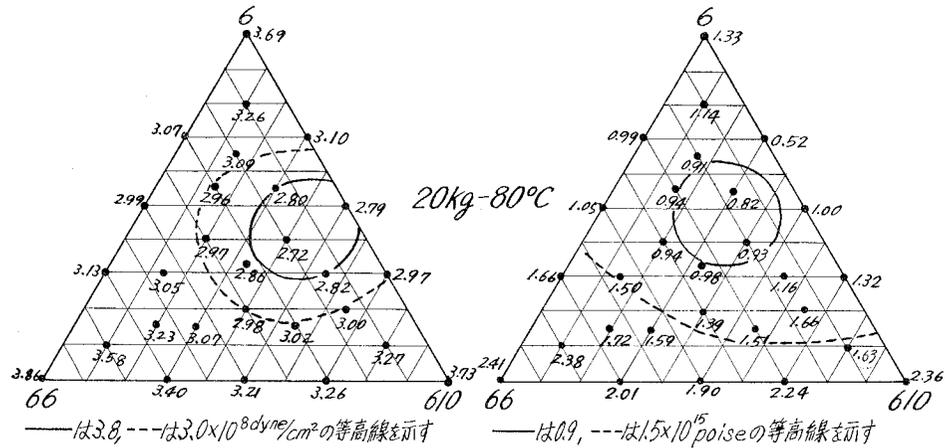


図-287 弾性率 (E₁) dyne/cm² × 10⁻⁸

図-288 粘性率 (η₃) poise × 10⁻¹⁵

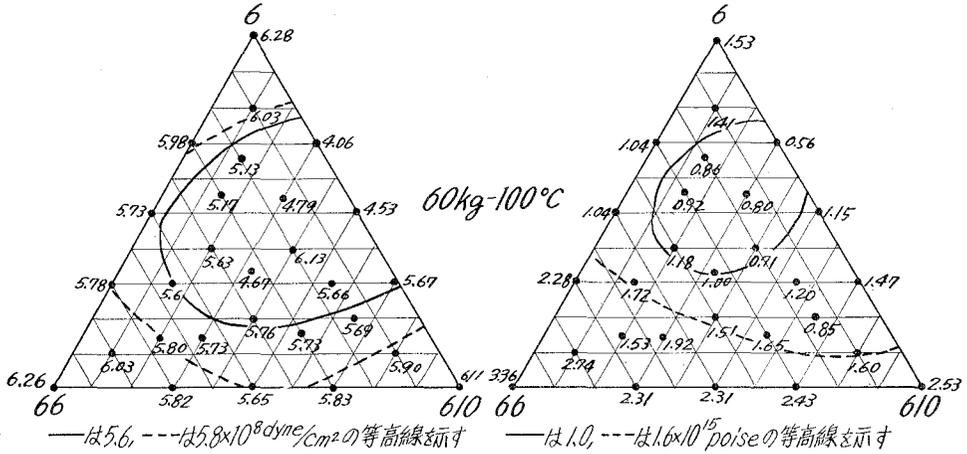


図-289 弾性率 (E_1) dyne/cm² × 10⁻⁸

図-290 粘性率 (η_3) poise × 10⁻¹⁵

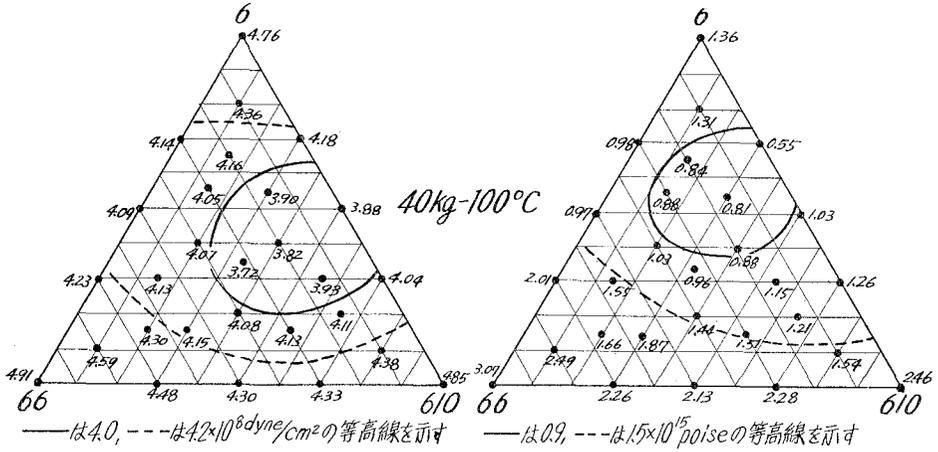


図-291 弾性率 (E_1) dyne/cm² × 10⁻⁸

図-292 粘性率 (η_3) poise × 10⁻¹⁵

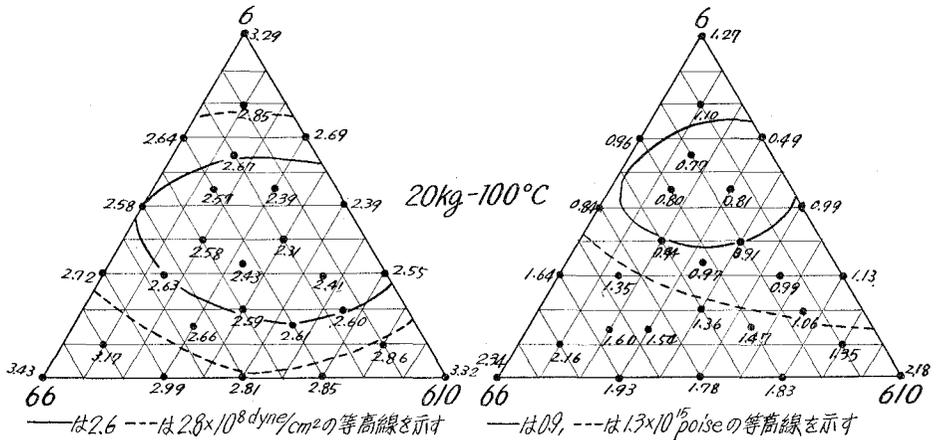


図-293 弾性率 (E_1) dyne/cm² × 10⁻⁸

図-294 粘性率 (η_3) poise × 10⁻¹⁵

V-9 遅延分布函数

ここに使用された四要素モデルによって、クリープ曲線の持つ特徴の大部分は説明されるが、実際にはいかなる材料のクリープ曲線も、唯一の遅延時間を持つモデルで表わされる程簡単ではない。クリープは単純模型の場合のように、一桁の時間内で起ることはなく、いく桁にもわたって起る。実在する材料は、いく桁かの時間範囲に分布した数多くの遅延時間を持っている。

遅延時間の分布を正確に計算する事は繁雑で、時間のかかる仕事であるので、これには簡単な近似法が存在する。

その方法によれば、クリープ曲線の勾配を、 $\log t$ に対してプロットすればよい。遅延時間の分布を表わす函数は $L(\tau)$ で、これは次式で近似化される。

$$L(\tau) = d/d \ln t [Jt] = 1/2.303 d/d \log t (J(t))$$

著者は V-7 で得られた合成曲線の各時間における勾配を求めて、図-295~322 を得た。図

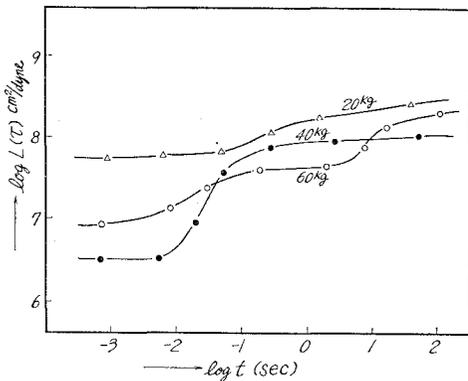


図-295 6-6-6-6-10 (34:33:33) 共重合
ナイロン遅延分布函数

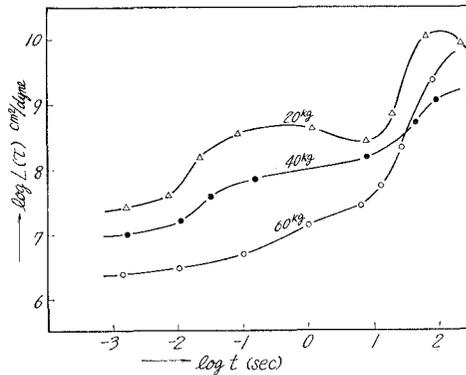


図-296 6-6-6-6-10 (100:0:0) 共重合
ナイロン遅延分布函数

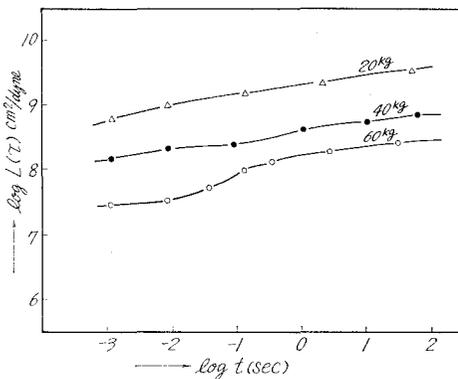


図-297 6-6-6-6-10 (70:30:0) 共重合
ナイロン遅延分布函数

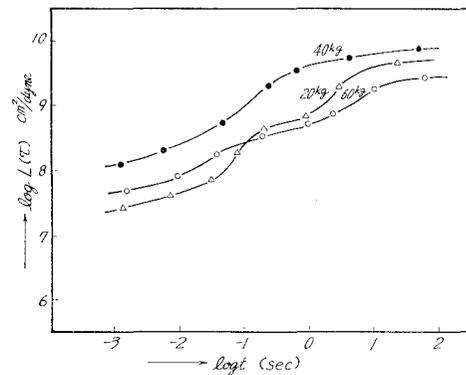
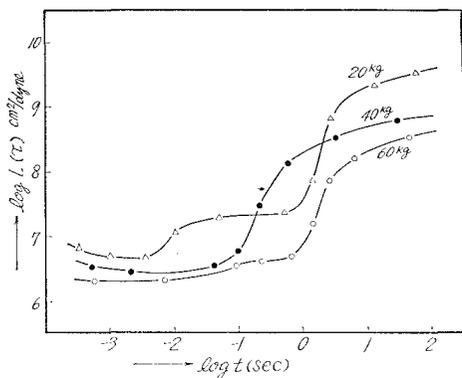
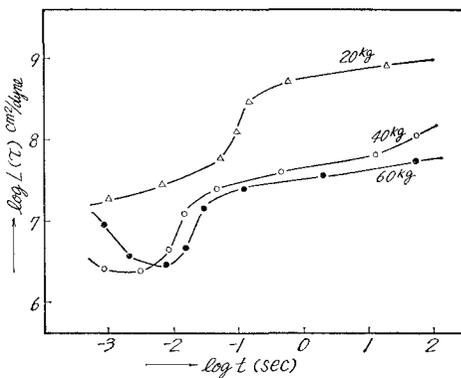


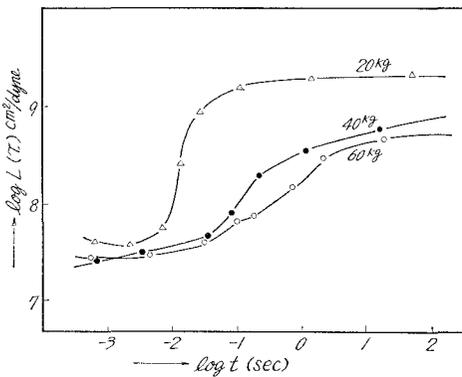
図-298 6-6-6-6-10 (50:50:0) 共重合
ナイロン遅延分布函数



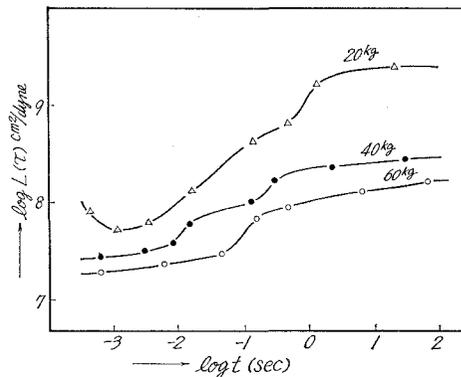
図—299 6-6-6-10 (30:70:0) 共重合
ナイロン遅延分布函数



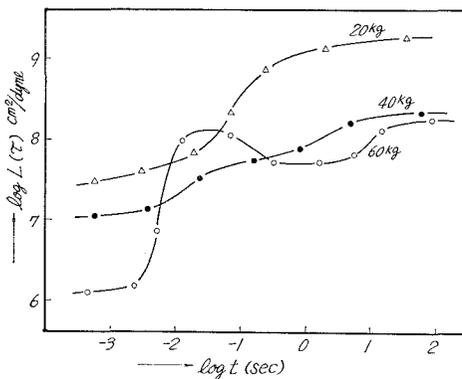
図—300 6-6-6-10 (0:100:0) 共重合
ナイロン遅延分布函数



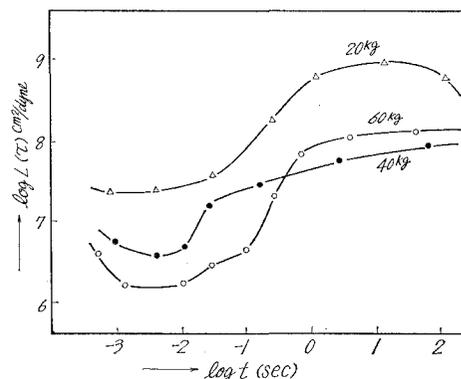
図—301 6-6-6-10 (0:70:30) 共重合
ナイロン遅延分布函数



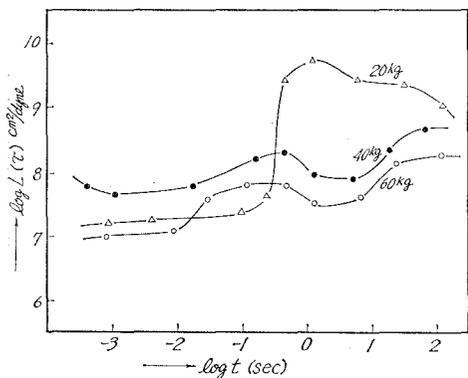
図—302 6-6-6-10 (0:50:50) 共重合
ナイロン遅延分布函数



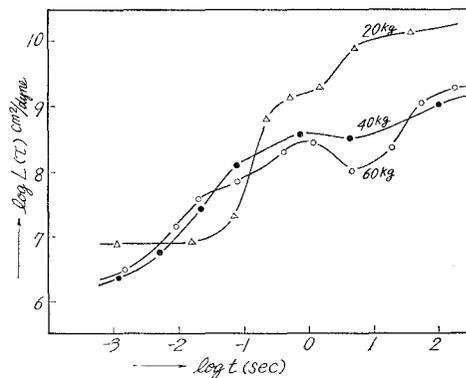
図—303 6-6-6-10 (0:30:70) 共重合
ナイロン遅延分布函数



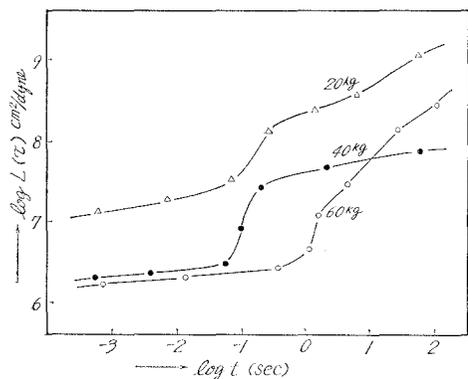
図—304 6-6-6-10 (0:0:100) 共重合
ナイロン遅延分布函数



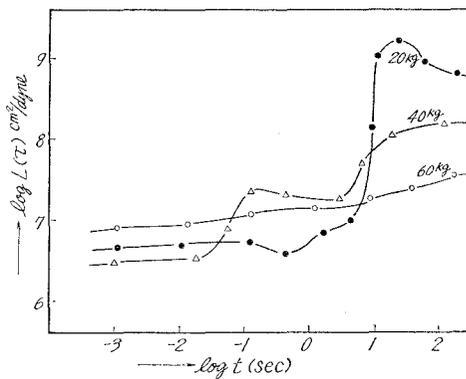
図—305 6-6-6-6-10 (30:0:70) 共重合
ナイロン遅延分布函数



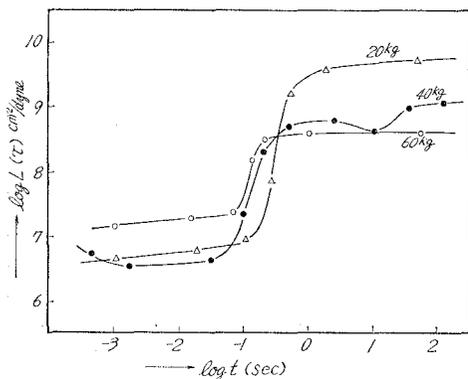
図—306 6-6-6-6-10 (50:0:50) 共重合
ナイロン遅延分布函数



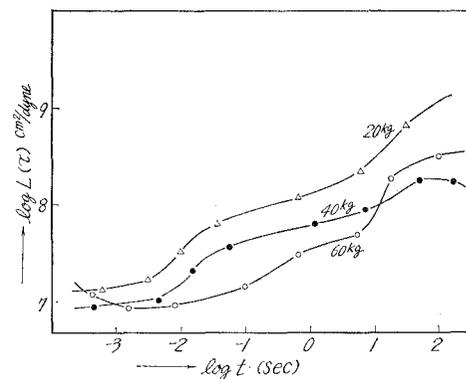
図—307 6-6-6-6-10 (70:0:30) 共重合
ナイロン遅延分布函数



図—308 6-6-6-6-10 (80:10:10) 共重合
ナイロン遅延分布函数



図—309 6-6-6-6-10 (10:80:10) 共重合
ナイロン遅延分布函数



図—310 6-6-6-6-10 (10:10:80) 共重合
ナイロン遅延分布函数

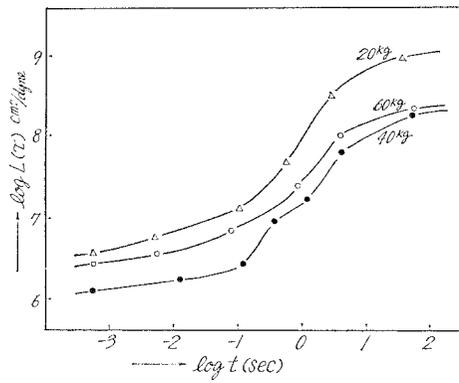


図-311 6-6-6-6-10 (65:20:15) 共重合
ナイロン遅延分布函数

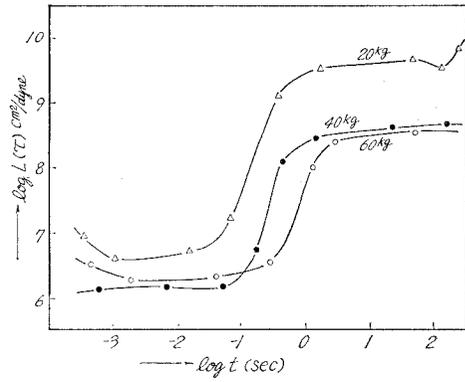


図-312 6-6-6-6-10 (40:40:20) 共重合
ナイロン遅延分布函数

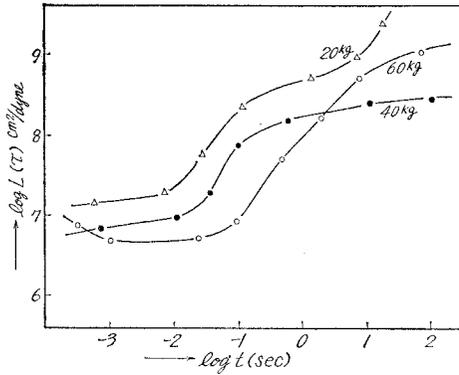


図-313 6-6-6-6-10 (15:65:20) 共重合
ナイロン遅延分布函数

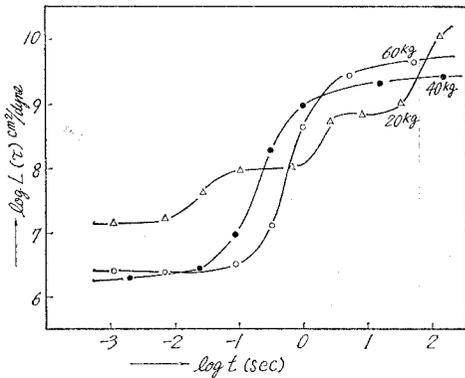


図-314 6-6-6-6-10 (20:40:40) 共重合
ナイロン遅延分布函数

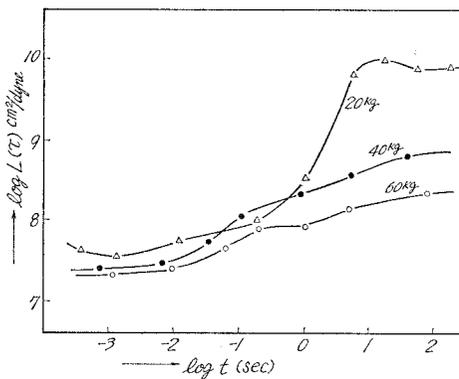


図-315 6-6-6-6-10 (20:15:65) 共重合
ナイロン遅延分布函数

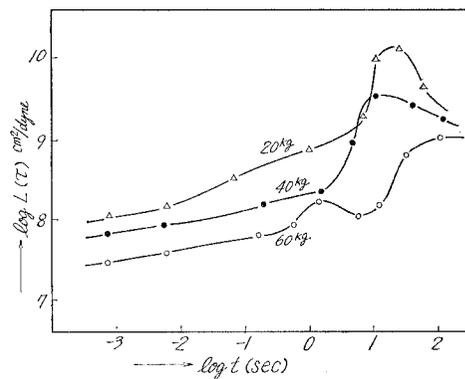


図-316 6-6-6-6-10 (40:20:40) 共重合
ナイロン遅延分布函数

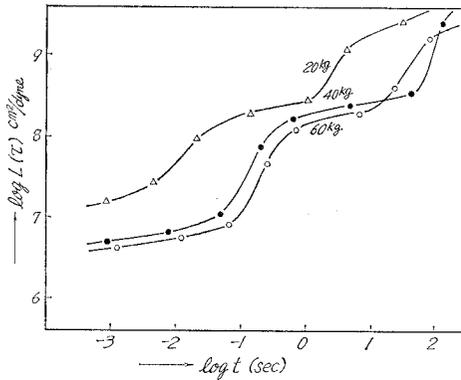


図-317 6-6-6-6-10 (55:30:15) 共重合
ナイロン遅延分布函数

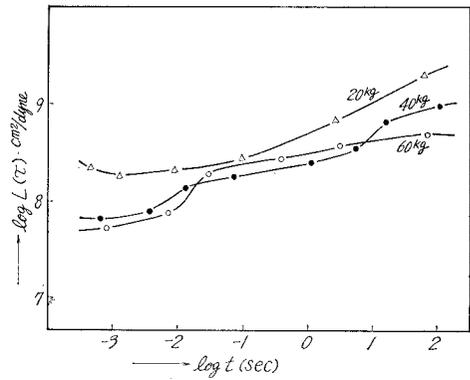


図-318 6-6-6-6-10 (30:55:15) 共重合
ナイロン遅延分布函数

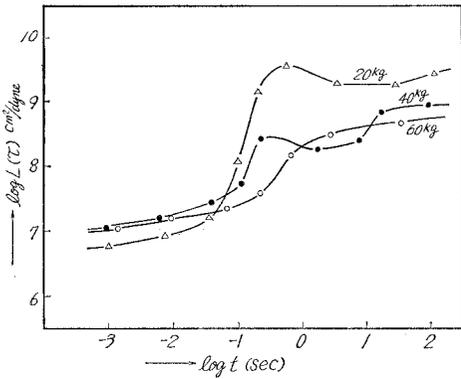


図-319 6-6-6-6-10 (15:55:30) 共重合
ナイロン遅延分布函数

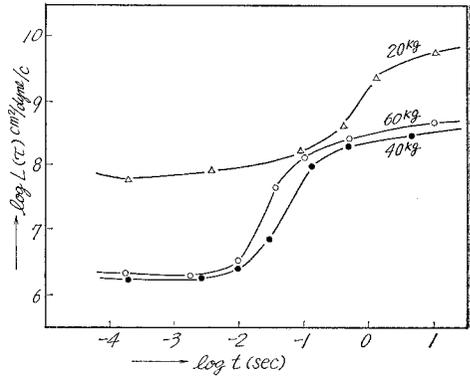


図-320 6-6-6-6-10 (15:30:55) 共重合
ナイロン遅延分布函数

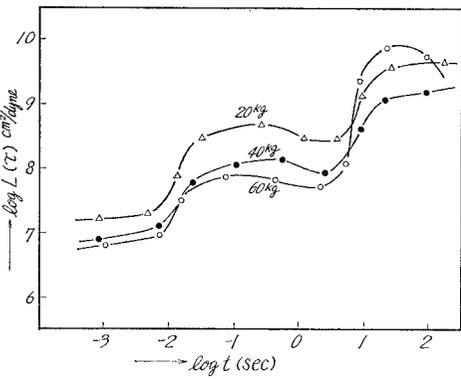


図-321 6-6-6-6-10 (30:15:55) 共重合
ナイロン遅延分布函数

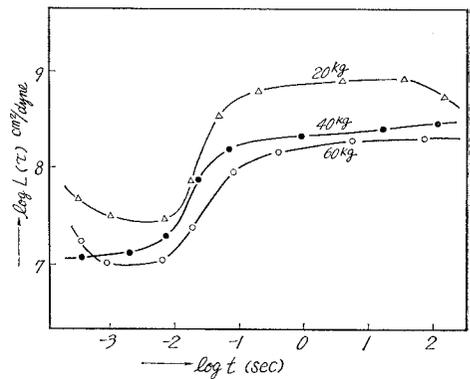


図-322 6-6-6-6-10 (55:15:30) 共重合
ナイロン遅延分布函数

で勾配の急なところほど、遅延時間が他のところより数多く存在している。

VI. 結 語

以上、著者は当実験室で合成した 28 種類の 6-6-6-10 共重合ナイロンを試料として、射出成型機により円柱状に金型成型したものを parallel plate plastometer にかけて、温度荷重一定の場合について、弾性、粘弾性、粘性の各部から、 E_1 , E_2 , η_2 , η_3 の絶対値を出し、それらと温度及び荷重との関係を求め、更にナイロンの粘弾性要素の時間による性質を示す遅延時間と温度との関係を式によって表わすことが出来、各ナイロンの特性を比較検討した。最終的に著者は、荷重一定、時間に対するコンプライアンスの合成曲線を作成し、総じて比較的良好に、合成曲線を描き得ることを確認した。又、合成曲線から、その遅延分布函数を求めることが出来た。成型加工性の検討には、弾性率、粘性率についての三成分系図を描くことにより、共重合モル比が等モル比に近くなるにつれて、流動状態が極めて良好になることも確認された。これらの結果は、ナイロン共重合体が高分子材料としての成型加工性の点から、充分有効に使用され得ると考える。

最後にこの実験に終始協力された帰山明俊君に感謝の意を表する。

(昭和 44 年 4 月 4 日、日本化学会、第 22 年会講演発表—東京都 サンケイホール会場)

(昭和 44 年 4 月 25 日受理)

文 献

- 1) W. M. Gearhart, W. D. Kennedy: Ind. Eng. Chem., **41**, 695 (1949).
- 2) 高分子学会レオロジー委員会: レオロジー測定法, p. 111 (共立社).
- 3) 小野重治訳: 高分子の力学的性質, p. 151 (化学同人).
- 4) 中川鶴太郎: レオロジー, p. 405 (みすず).
- 5) 星野敏雄訳: 高分子合成法, p. 53 (朝倉).
- 6) 星野敏雄訳: 高分子合成法, p. 61 (朝倉).
- 7) 鶴田基弘: プラスチック材料講座 9, p. 49 (日刊工業新聞).
- 8) W. E. Catlinet.: J. Polym. Sci., **8**, 412 (1947).
- 9) 高分子実験学講座 6, p. 67 (共立).
- 10) 高分子実験学講座 6, p. 121 (共立).
- 11) 井上友治: 日化, **75**, 1158 (1958).
- 12) 河合 徹: 実験化学講座 8 上, p. 43 (共立).
- 13) R. E. Montanna, L. T. Jilk.: J. Phys. Chem., **45**, 1374 (1941).
- 14) 石川・河合: 工化, **55**, 736 (1952).
- 15) 高分子実験学講座 6, p. 111 (共立).
- 16) W. R. Krigbraumet: J. Am. Chem. Soc., **75**, 1775 (1953).
- 17) 星野敏雄訳: 高分子合成法, p. 113 (朝倉).
- 18) Cora W. Ayers: J. appl. chem., **4**, 444 (1954).
- 19) Cora W. Ayers: Analyst., **78**, 382 (1953).

- 20) 島内武彦； 赤外線吸収スペクトル解析法 (南江堂).
- 21) 化学増刊 27: “共重合体の合成と物性”, p. 59 (化学同人).
- 22) 井本立也: レオロジー入門, p. 114 (化学).
- 23) 神岡 周・他: 高分子実験学講座 3, p. 164 (共立).