



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## 6-ナイロンの定荷重変形試験(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: 2014-06-02 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小松, 藤男 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3234">http://hdl.handle.net/10258/3234</a>

# 6-ナイロンの定荷重変形試験 (レオロジー) について

小 松 藤 男

## Rheology of 6-Nylon using the Parallel Plate Plastometer

Fujio Komatsu

### Abstract

It is the most important to study the rheology of polymeric materials in order for us to use such as chemical plant materials. By the extension of the Dienes equation, the present writer measured, at the same time, the elasticity, viscoelasticity, viscosity, delayed time and deformation portion of high polyamide, 6-nylon at low rates of shear, using a parallel plate plastometer. The measurement was based on a mathematical criterion for separating the viscous portion of the deformation from the elastic and delayed elastic components. Experimentally, the plate separation was measured at a given temperature as a function of time.

From the experimental data, internal viscosity  $\eta_2$  in viscoelastic element, and external viscosity  $\eta_3$  in pure viscous flow were increased with the degree of polymerization of 6-nylon and Log viscosity varied linearly in accordance with the reciprocal of absolute temperature.

Elasticity  $E_1$  in pure elastic portion was increased, and elasticity  $E_2$  in viscoelastic element was shown to become maximum value, as applied load was large.

Log delayed time varied linearly with the reciprocal of absolute temperature, and the degree of the polymerization, but, at low temperature, for molding of 6-nylon dissimilarly, the above relation was not held; furthermore, it was recognized that the effect of delayed time for applied load was similar to that for RT.

### I. 緒 言

最近、高分子材料が装置材料として利用されつつあるが、特にナイロン等は機械材料の一部として、plastics の形で利用される頻度が増大しつつある。

さて、現今製造されているナイロンには、主として6-ナイロン<sup>1)</sup>、66-ナイロン<sup>2)</sup>、610-ナイロン<sup>3)</sup>、11-ナイロン<sup>4)</sup>、6-66-ナイロン<sup>5)</sup>、6-610<sup>6)</sup>、66-610-6-ナイロン<sup>7)</sup>、4-ナイロン<sup>8)</sup> のものが多く、夫々の国の特異な技術によって、上記の何れかが製造されている場合が多い。此等は一般に、他のプラスチックに比較して、多少高価である事が欠点とされていたものであるが、此等の中でも、6-ナイロンは、他のナイロンに比較し、その生産費が廉価であり、加工の分野においても、容易であるので、最近の現状は、6-ナイロンの製造に傾きつつある。すなわち、6-ナイロンのモノマーとして工業的に重要な  $\epsilon$ -カプロラクタムを経済的に製造するための合成化学的研究が各国において活発に行なわれた結果、従来のフェノール法<sup>9)</sup>、直接酸化法<sup>10)</sup>

(Dupont 社), 光ニトロソ化法<sup>11)</sup> (東洋レーヨン K.K.) および安息香酸法 (SNIA. VISCOOSA 社) が工業化され, 特に光ニトロソ化法は, 従来よりも, process が短縮化され, 6-ナイロンを一層廉価にしつつあり, 更に重合度すなわち粘性の高いものが製造されつつある現況にある。

著者は, 工業的な意味で将来延びるであろう6-ナイロンの繊維としてよりも, プラスチックとしての尚一層の利用のために, その物性, 特に弾性, 粘弾性および粘性の3の性質を同時に究明する必要があると考えた。

従来, 3の性質は, それぞれ, 単独に, それぞれの試験装置によって求められていたものであり, 甚だ不便であった。更に6-ナイロンの重合度並びに荷重, 温度, 時間と歪 (変形) との関係, すなわち, そのレオロジーについては, 未だ不明な点が多い。

著者は, 日本レーヨン株式会社製のものとして,  $\epsilon$ -カプロラクタムより製造した6-ナイロンの各重合度のものにつき, 定温, 定荷重下において, 変形-時間の関係から, Dienes の式<sup>12)</sup>を拡張した式を用いて, 弾性, 粘弾性および粘性の変形部分並びに, それらの絶対値を求め, 更にそれらと重合度との関係, 遅延時間との関係を求める事によって, 6-ナイロンの装置材料としての利用化が一層効果的にするために, この実験を行なったものである。

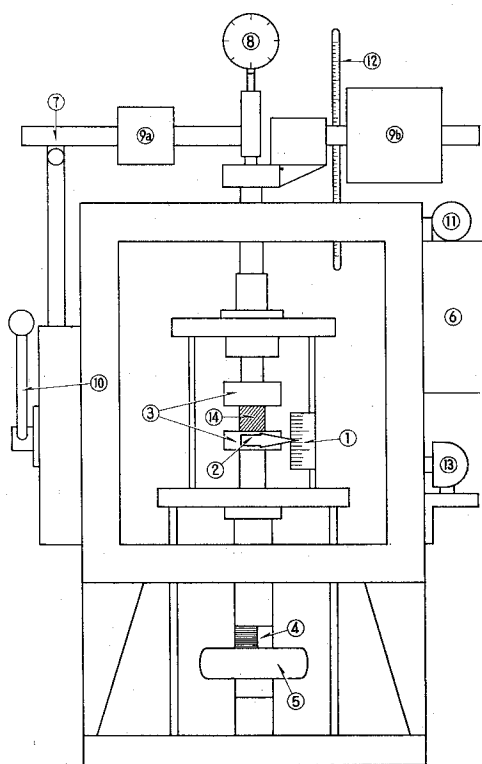
## II. 実験方法

### II-1 実験装置

実験装置は図-1に示されるよう様に, 東洋精機製作所製の Parallel plate-plastometer である。之は室温より 200°C まで加熱定温にする事が出来, その精度は  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  である。又荷重は 0 より 60 kg まで利用される。この機械は, 定温, 定荷重の下に, 試料の高さ ( $h$ ) の減少を strain gauge により観測する。その精度は  $10^{-2}$  mm である。

### II-2 実験試料

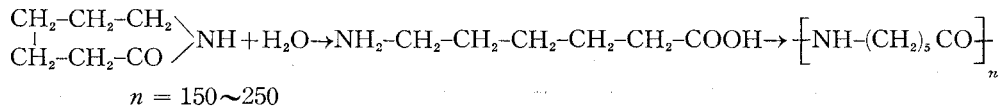
実験に供した各種重合度の6-ナイロンは, 日本レーヨン株式会社製のものとして, 当研究室において,  $\epsilon$ -Caprolactam<sup>13)</sup> から出発して, 之に水 0.3% 加え,  $N_2$  置換を行なった後, 密閉系で,



①目盛板 ②指針 ③アンビル ④マイクロゲージ ⑤ハンドル ⑥配電盤 ⑦荷重レバー ⑧ダイヤルストレインゲージ ⑩小ウエイト ⑪大ウエイト ⑬攪拌用モーター ⑭試料

図-1 実験装置

250~260°C に加熱して、圧力 2~4 kg/cm<sup>2</sup>, 10 時間後に得られた重合度 150~250 のものである。すなわち、



当研究室製のもは、低重合体のものが主で、 $n = 150 \sim 250$  である。会社製のもは、主として高重合体のもので、300, 600, 900 の重合度のものである。これらの重合度測定は、25.5°C で 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液を溶媒として、固有粘度  $[\eta]$  を求め、Flory, Schaeffgen の式  $pm = 15500 [\eta]^{1.31 \sim 1.40}$  より、重合度  $p$  を求めたものである (但し、 $m$ : monomer の分子量)。得られた polymer は、脱水され、更に 2~3 日間、デシケータにおいて乾燥され、試料に供せられた。

### II-3 試料の成型加工

試料 (1) 円柱形の試料の入りうる金型にステアリン酸亜鉛を少量とかし入れ、之に試料を入れ込み、次いで、金型は、電気炉内に入れられる。之は、熔融温度 205~235°C の範囲で加熱され、之に 1 kg の荷重を載せ、5 分後、充分熔融した試料は冷却させられる。之を試料 (1) とした。

試料 (2) 円柱形の試料に成型加工するために、図-2 の様な装置を試作し、試料を粉末または粒状にし、之を射出筒 A に入れ、上部を予熱並びに一次加熱し、下部を二次加熱する。二次加熱は試料軟化点に近い高温すなわち、この場合は 240°C にする。一次加熱温度は 150°C にし、上端は試料の加温されない粉末状のものを入れ、射出棒に附着しない様にし、射出筒の温度部分は 3 帯に分けられる。次いで、220 kg の荷重を加え、室温状態に置かれてある金型へ

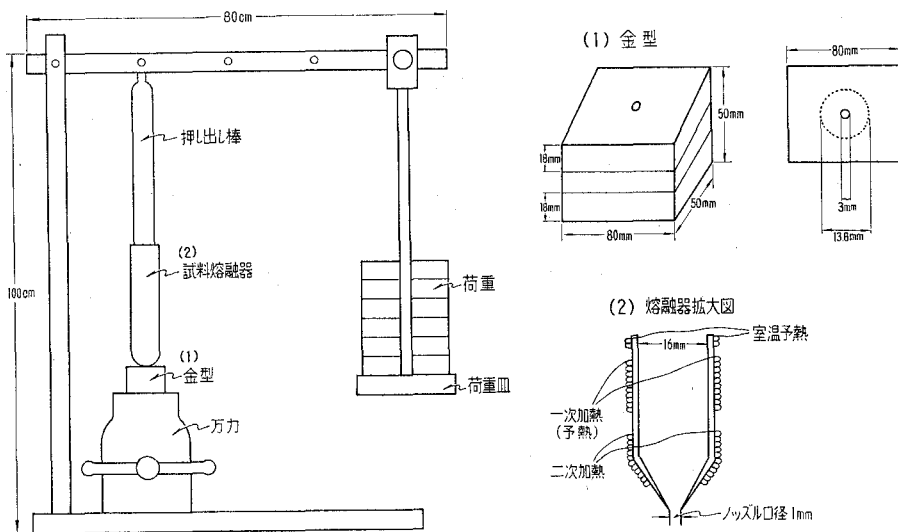


図-2 試料の射出成型装置

射出させる。数分後に、金型より、試料を取り出し、試料 (2) として使用した。すなわち、成型加工における荷重の方法によって、試料を (1), (2) に分類した。これら試料 (1), (2) の加工条件は表-1 に示した。

表-1 試験加工条件

	重合度	熔融温度 (°C)	電気炉内温度 (°C)	荷重 (kg)		重合度	成型加工打込温度 (°C)	金型温度	荷重 (kg)
	試料 (1)	150	220~235	260		1	試料 (2)	300	240
250		210~228	260	1	900	240		室温	220
300		210~228	260	1					
600		210~220	260	1					
900		205~218	260	1					

#### II-4 実験方法

重合度 150~900 の範囲のもの 5 種類を円柱形に金型成型し、平均直径 1.376 cm、高さ 1.376 cm の寸法にしたものが試料として使用される。これを parallel plate plastometer に入れて、20~180°C の範囲で、定荷重 (20, 30, 40, 60 kg) における変形度と時間との関係  $h$  (高さ) ~  $t$  (時間),  $1/h^4 \sim t$  を plot し、図表から、弾性、粘弾性および粘性の部分並びに、それぞれの絶対値を求めた。

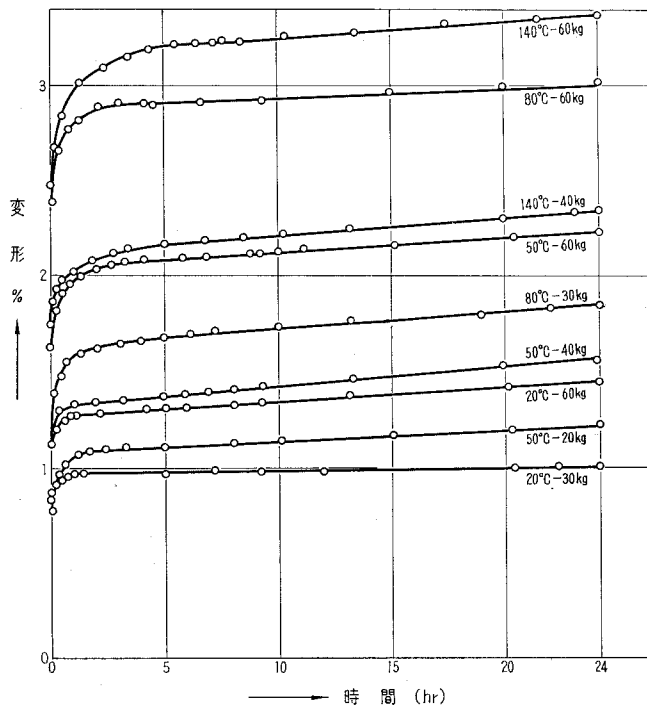


図-3 試料 (1) の重合度 150 における変形 % と時間との関係

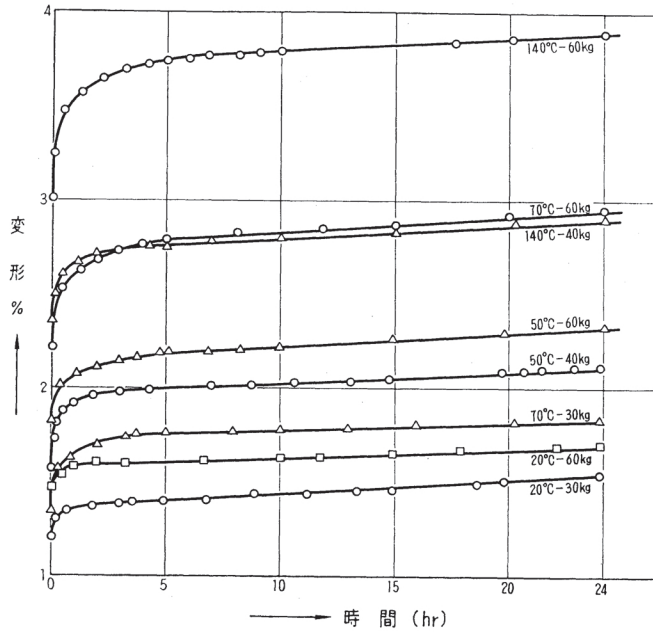


図-4 試料 (1) の重合度 250 における変形 % と時間との関係

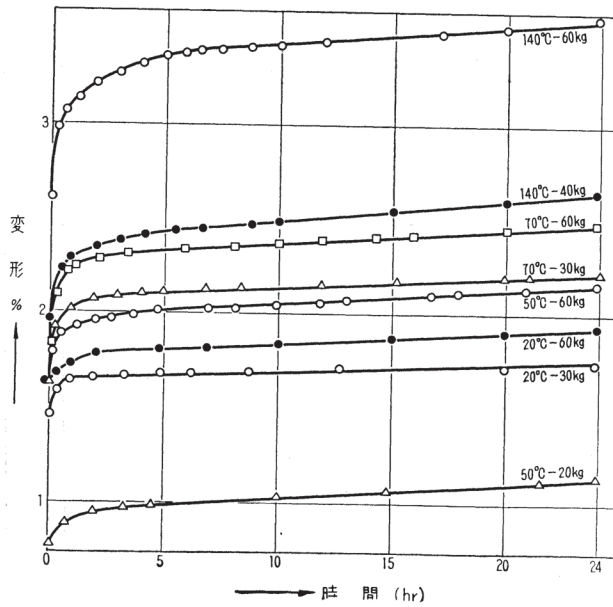
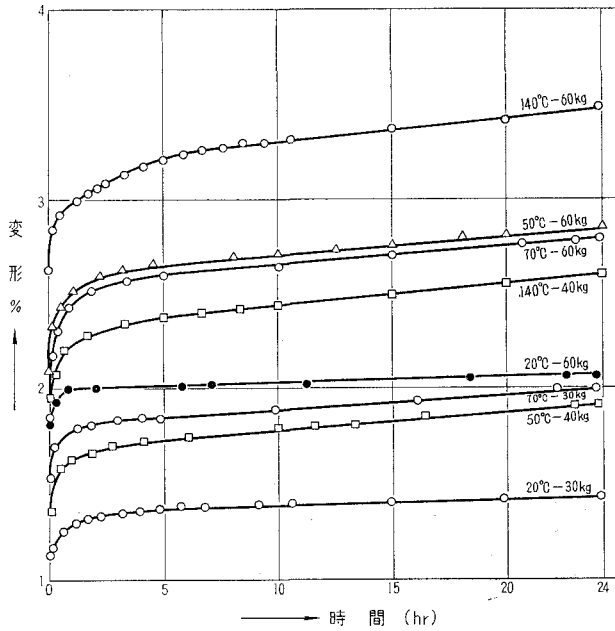
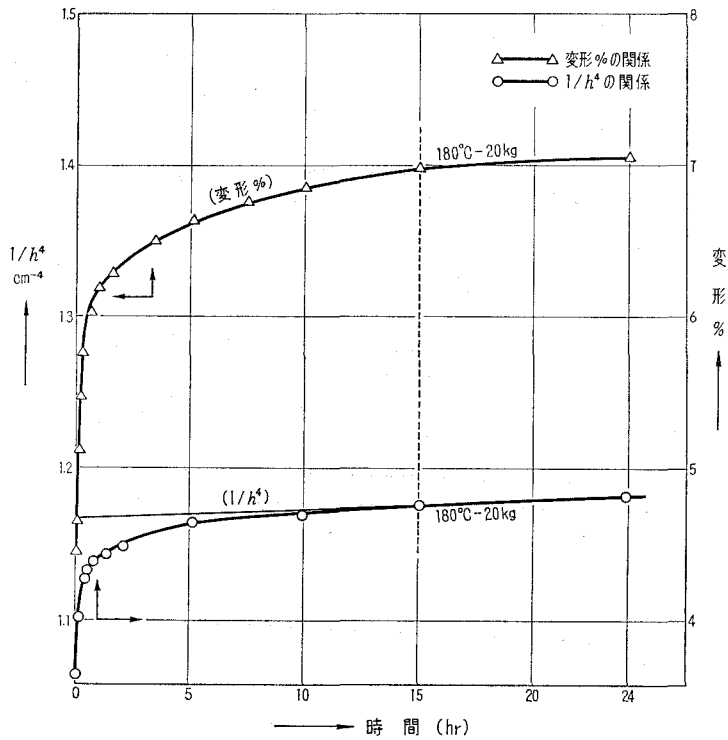


図-5 試料 (1) の重合度 600 による変形 % と時間との関係



図—6 試料 (1) の重合度 900 による変形 % と時間との関係



図—7 試料 (2) の重合度 900 における時間に対する変形 % および  $1/h^4$  との関係 (180°C-20kg)

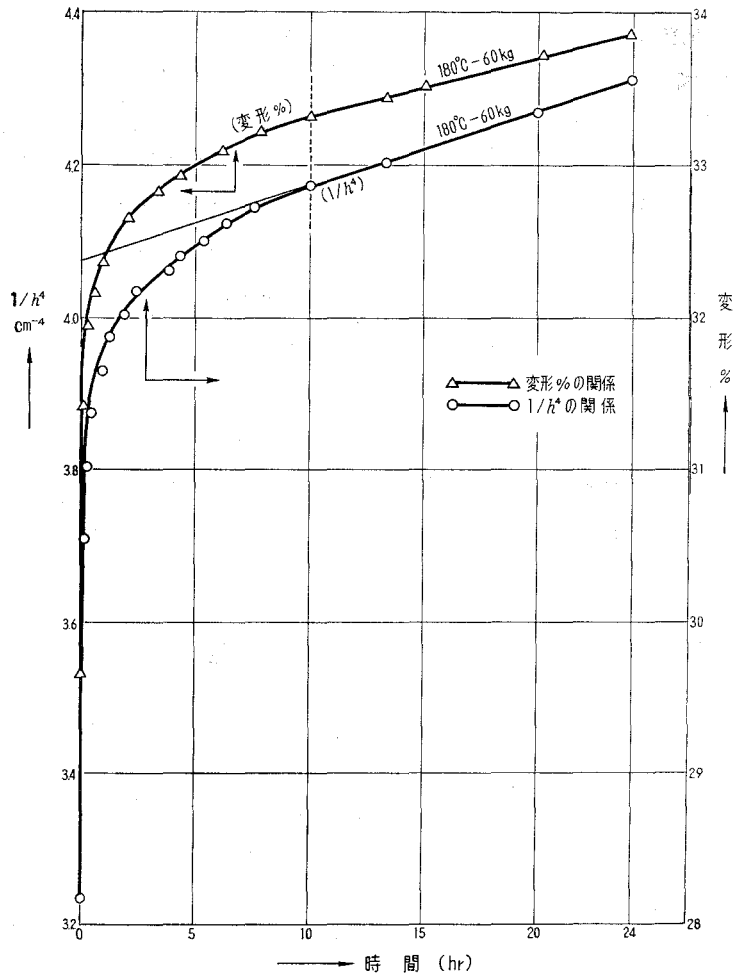


図-8 試料 (2) の重合度 900 における時間に対する変形 % および  $1/h^4$  との関係 (180°C-60 kg)

試料 (1) について、重合度が 150, 250, 600, 900 の場合における変形 % と時間との関係は図-3, 図-4, 図-5, 図-6 に示される。

試料 (2) の重合度 900 における変形 % と時間、および  $1/h^4$  と時間との 2 つの関係は、図-7, 図-8 に示される。図-3~図-6 および 図-7~図-8 からは、明らかに、荷重の増大又は温度の増大によって、変形 % の増大する傾向を示す。

### III. 弾性率, 粘弾性, 粘性率の求め方

#### III-1 粘性率の求め方

図-7, 図-8 から、 $h \sim t$ ,  $1/h^4 \sim t$  の粘性部分すなわち、傾きを示す直線の始点におけるそれぞれの時間は一致する。



図-7では、試料(2)の成型加工のものは、重合度 900 において、 $180^{\circ}\text{C}$ 、20 kg の条件で、15 時間目に、又 図-8 では、試料(2)の成型加工のものは、重合度 900 において、 $180^{\circ}\text{C}$ 、60 kg の条件で、10 時間目に、外部粘性を示し始める。この始点が、変形 % 又は  $1/h^4$  を時間に対して plot しても、一致して現われる。従って、その他の条件下においても同様な事が云える。

ここでは、重合度の代表的例として、900, 300 の場合を纏めてみた。すなわち、試料(2)、重合度 900、 $180^{\circ}\text{C}$ -20 kg の条件で、17 時間目に、試料(2)、重合度 300 のものは、 $180^{\circ}\text{C}$ -20 kg、 $180^{\circ}\text{C}$ -40 kg、 $180^{\circ}\text{C}$ -60 kg のそれぞれの条件では、12 時間目、4 時間目、14 時間目に、それぞれの純粘性的挙動があらわれる。従って、荷重に影響のある事がわかる。又温度の高低によって、一層粘性の始まる時間の変動が顕著となるが、高温によりその変化は甚だしくなる。これらの結果は、図-9、図-10、図-11、図-12 に示す。

一定条件の下で、試料が変形する際の  $1/h^4$  と時間との関係を一般に 図-13 に示し、又粘性を示す式<sup>15)</sup>を表-2 に示す。

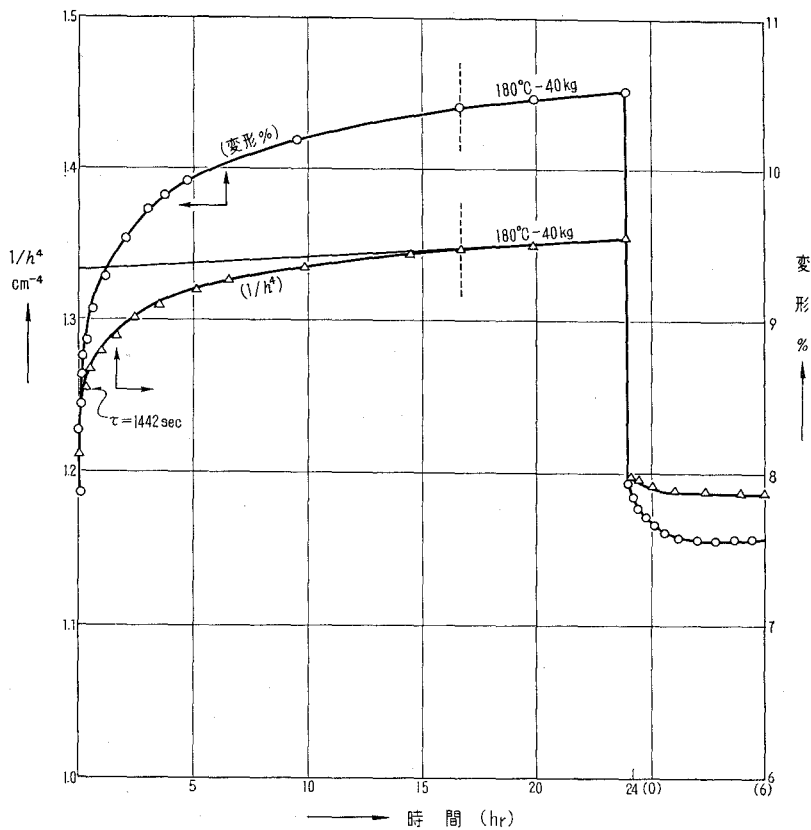
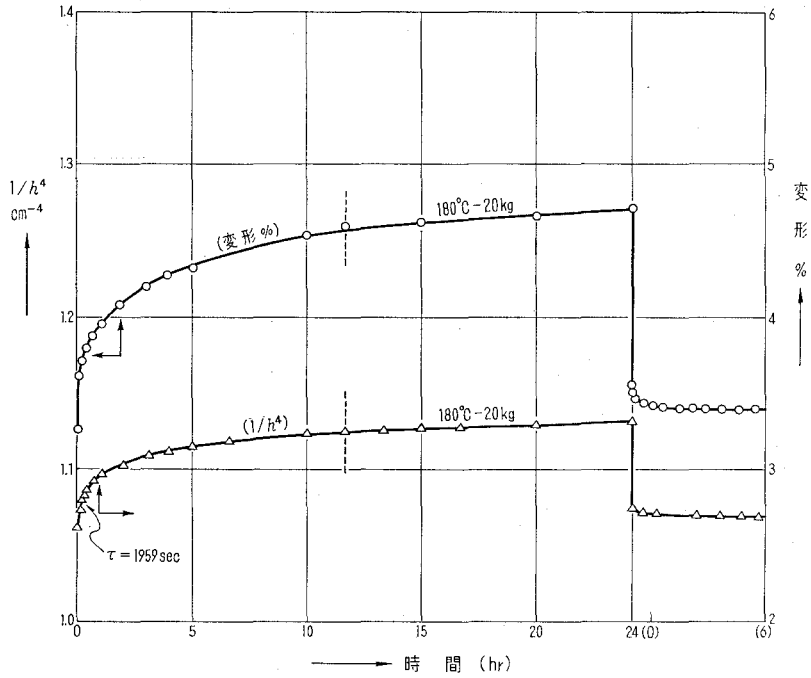
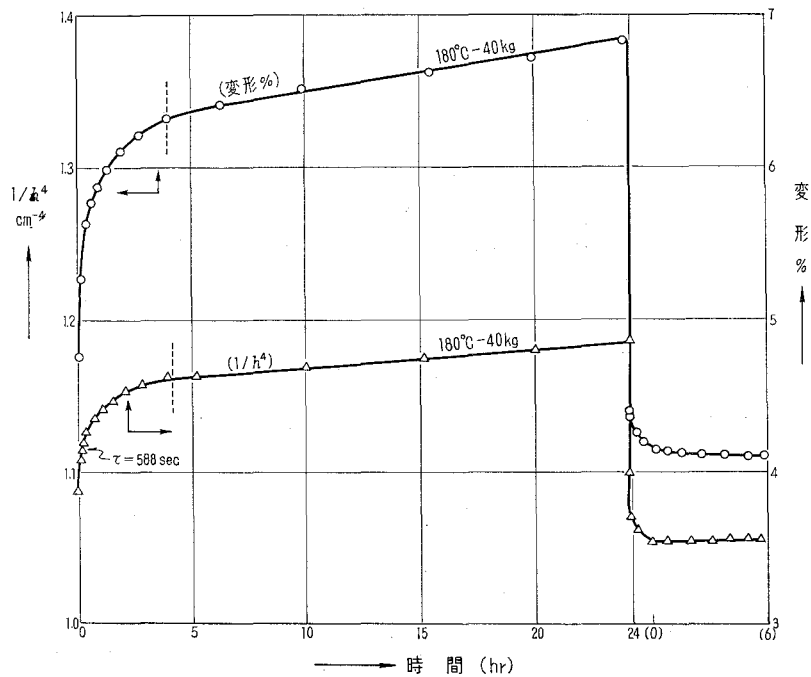


図-9 試料(2)の重合度 900 における時間に対する変形 % および  $1/h^4$  との関係



図—10 試料 (2) の重合度 300 における時間に対する変形 % および  $1/h^4$  との関係 ( $180^\circ\text{C}-20 \text{ kg}$ )



図—11 試料 (2) の重合度 300 における時間に対する変形 % および  $1/h^4$  との関係 ( $180^\circ\text{C}-40 \text{ kg}$ )

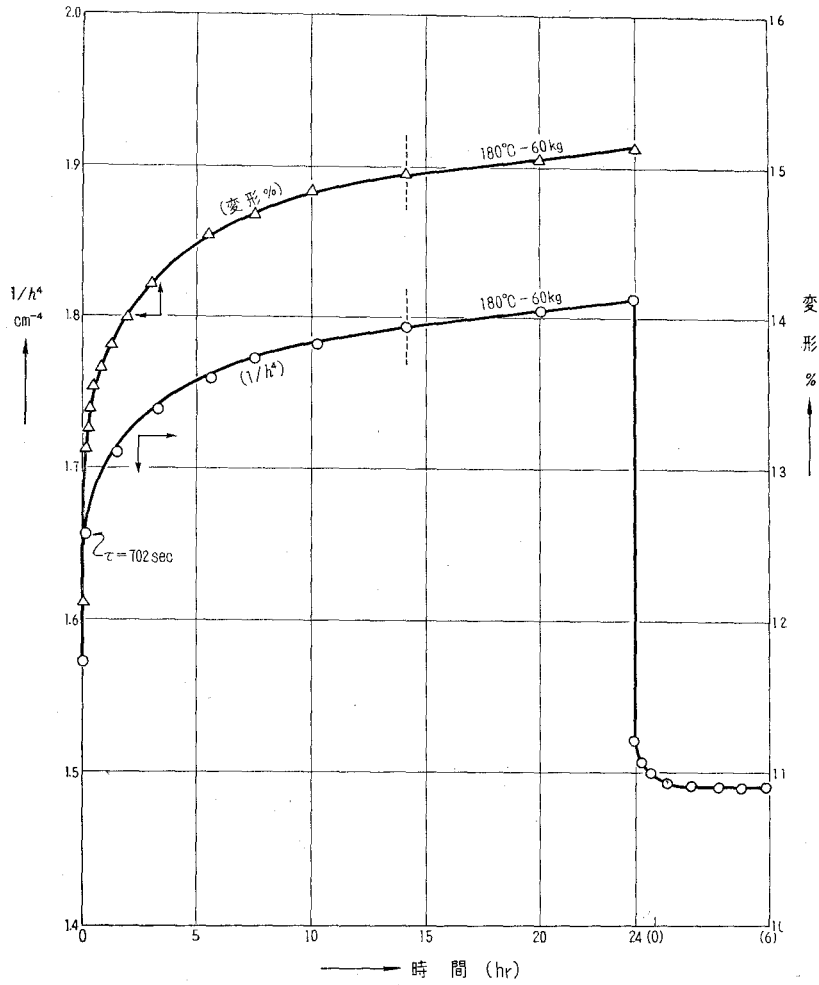


図-12 試料 (2) の重合度 300 における時間に対する変形 % および  $1/h^4$  との関係 (180°C-60 kg)

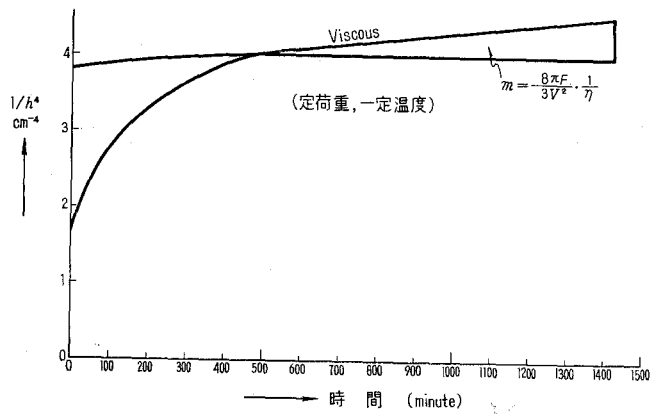


図-13  $1/h^4$  と時間との関係

$z$  軸より荷重又は圧によって、試料の高さ  $h$  が減少し、半径  $r$  が増大する形状を極座標によって表わす事にする。

Dienes の式から 図-13 における直線部分の傾斜は粘性を示す部分である。

この式は Stefan の式 (流動に関する) を拡張した式で、脚注\* においてわかる如く、大別して、4つの条件が附随して成立される。すなわち、

表-2 Dienes の式

$$F = -(3\eta V^2/2\pi h^5) \cdot dh/dt \quad (1)$$

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

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

$$\eta = 8.21 \times 10^6 W/mV^2 \quad (4)$$

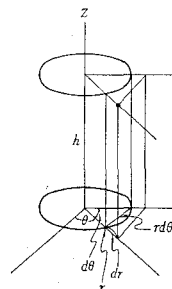
$W$ : kg (荷重)

$h$ : 高さ (試料の)

$\eta$ : 粘性

$V$ : 試料の体積

$F$ :  $W$ kg 荷重を dyne に直す



\* Stefans equation により

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho v \cdot \nabla v = -\nabla p + \eta \nabla^2 v + \frac{1}{3} \eta \nabla \cdot \nabla v$$

$v$ : velocity vector

$\rho$ : density

非圧縮体, velocity が小では,

$$\nabla v = 0, \nabla v \cdot v \approx 0$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = -\nabla p + \eta \nabla^2 v$$

scalar form

$$-\frac{\partial p}{\partial r} + \eta \nabla^2 v_r = \rho \frac{\partial v_r}{\partial t} \quad (1)$$

$$-\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial p}{\partial \theta} + \eta \nabla^2 v_\theta = \rho \frac{\partial v_\theta}{\partial t} \quad (2)$$

$$-\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \nabla^2 v_z = \rho \frac{\partial v_z}{\partial t} \quad (3)$$

$v_r$  に対し,  $v_z=0, v_\theta=0$  (円柱試料により対称的であるので,  $v_\theta=0, h$  が円柱の直径  $R$  より小さい場合,  $v_r$  に対し,  $v_z$  は省略される。)

(1) について slip しない。対称性であれば,

$$\frac{\partial v}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial v_r}{\partial r} \ll \frac{\partial v_r}{\partial z} \quad (4)$$

定常状態では

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} = 0$$

$$\therefore \frac{\partial p}{\partial r} = \eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2}$$

$v_r=0$  ( $z=0, z=h$  のとき)

$$v_r = \frac{1}{2\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial r} (z-h)z \quad (5)$$

unit area length の form にすると,

$$U = \int_0^h v_r \cdot dz = (1/2\eta) \partial p / \partial r \int_0^h (z^2 - zh) dz = -(h^3/12\eta) \partial p / \partial r \quad (6)$$

- (1) newtonian flow であること。
- (2) 非圧縮物質であること。
- (3)  $v_r$  に対し,  $v_z=0, v_\theta=0, h$  の減少は遅いこと。

( $v_r$ :  $r$  方向の速度,  $v_\theta$ :  $\theta$  角の速度,  $v_z$ :  $z$  軸方向の速度)

- (4) アンビルより試料は溢れ出ないこと。

以上の条件が附随しているため, これに対し検討を加えて, 式を利用すべきであるが, 実験条件では, 殆んど, 4条件を満足していると考えられるので, この式を利用することにした。此処で,

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

$1/h^4$  と  $t$  とは, 他因子が一定であれば, 比例する。 $F$  は加える力で,  $V$  は試料の体積を示し,  $\eta$ : 粘性を示すので, 一定温度では, 完全に  $1/h^4$  と  $t$  とは比例することになる。従つて, この関係より, 直線が引かれ, その傾斜  $m$  は,

$$(8\pi F/3V^2)(1/\eta) = m \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\therefore \eta = 8.21 \times 10^6 \cdot W/mV^2$$

( $F \rightarrow W(\text{kg}) \rightarrow \text{dyne}$  に直す)

従つて, 外部粘性は傾斜  $m$  を求め, 試料体積  $V$ , 荷重  $W\text{kg}$  を (4) に代入する事によって求められる。

### III-2 粘弾性, 弾性の求め方

Dienes の式を 4 要素モデルに拡張し<sup>16)</sup>, 粘性の項と同時に粘弾性, 弾性の項を含めたもの

圧縮部分が横に流れるとすると,

$$-dr \cdot r \cdot d\theta \, dh/dt = \partial/\partial r [r \cdot d\theta \cdot U] \, dr \quad (7)$$

$U$  を (7) に代入すると,

$$(12h/h^3)(dh/dt)t = \partial/\partial r (r \cdot \partial p/\partial r) \quad (8)$$

(8) を積分すると

$$p = (3\eta/h^3)(dh/dt)r^2 + c^1 \ln r + c \quad (9)$$

$$r = 0 \rightarrow p \rightarrow \infty, \quad c^1 = 0,$$

$$r = R \rightarrow p \rightarrow \Pi \quad \therefore \quad c = \Pi - (3\eta/h^3)(dh/dt)R^2 \quad (10)$$

$$p = -(3\eta/h^3)(dh/dt)(R^2 - r^2) + \Pi \quad (11)$$

上下の全力は釣合い

$$\int_0^R p \cdot 2\pi r \, dr = F + \int_0^R \Pi \cdot 2\pi r \, dr \quad (12)$$

$p$  を (12) に代入

$$F = -2\pi(dh/dt)(3\eta/h^3) \int_0^R (R^2 - r^2) r \, dr$$

$$V = \pi a^2 h \quad a: \text{半径}$$

$$\therefore F = - \left( \frac{3\eta V^2}{2\pi h^5} \right) (dh/dt)$$

が、表-3、図-14 に示される。従って著者は、6-ナイロンの各重合度につき、表-3 に示す方法により、そのレオロジーを究明した。

表-3 粘弾性、弾性部分

$K(1/h^4) = \underbrace{1/E_1}_{\text{弾性部分}} + \underbrace{1/E_2 [1 - \exp(-t/\tau)]}_{\text{粘弾性部分}} + \underbrace{(1/\eta_3)t}_{\text{粘性部分}}$		
$1/K = 8\pi F/3V^2$		
$K = 3V^2/8\pi F$		
$= V^2 \times 10^{-6}/8.21 W$		
$K$ : standardization factor		
$\eta_3 = 1/Km$	$\eta_3$ : 外部粘性率 (純粘性部分)	
$E_1 = 1/K(I - D_0)$	$\eta_2$ : 内部粘性率 (粘弾性部分)	
$E_2 = 1/KD_0$ ( $\tau=0$ のとき)	$E_1$ : 弾性率 (純弾性部分)	
	$E_2$ (粘弾性部分)	
$\tau = t$ ( $D = (1/e) D_0$ のとき)		
$\eta_2 = E_2 \tau$	$\tau$ : 遅延時間	

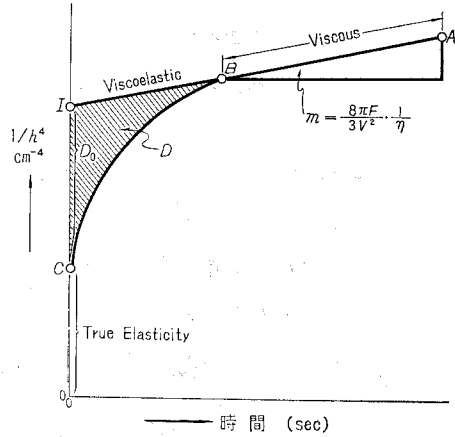


図-14 弾性、粘弾性、粘性部分と時間との関係 ( $1/h^4$  と時間との関係)

すなわち、4要素モデルをスプリングによって変形を示す剛体の弾性率を  $E_1$  (外部)、 $E_2$  (内部)、液体の流動性を dash pot によって示した部分の粘性率を  $\eta_2$  (内部粘性率)、 $\eta_3$  (外部粘性率) とし、外部は純弾性、純粘性部分を表わし、内部は粘弾性部分での弾性粘性で表わすと次の図形になる。

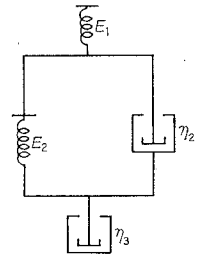


図-14 において、BA は newtonian flow を示す純粘性部分であり、AB の延長が  $1/h^4$  の軸との交りの点を I とすれば、CO は純弾性を示す部分となる。

又、IC 部分を  $D_0$  とおけば、 $D_0$  は遅延時間  $\tau=0$  のときの粘弾性部分を示す事になる。

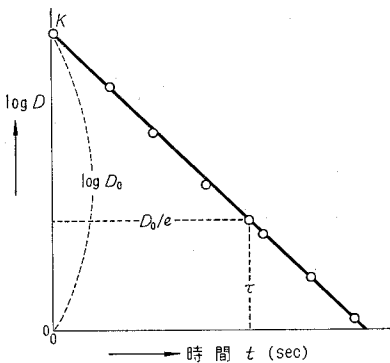


図-15  $\log D$  と  $t$  (時間) との関係

ICB の面積を縦軸に沿って細断して行けば、粘弾性部分が時間と共に対数的に減少して行く事がわかる。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、 $\log D$  と  $t$  とを縦軸に plot すれば、 $D_0/e$  に相当する部分の観測時間  $t$  が遅延時間  $\tau$  となる。それを図示すれば 図-15 になる。この様な方法で 図-15 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  $D_0$  が正確に求められ、従って 図-14 中の CO 部分、即ち時間に依らぬ真の弾性部分が求められる事

になる。

#### IV. 実験結果並びに考察

##### IV-1 粘性 ( $\eta_3$ ) と重合度 ( $p$ ) との関係

荷重および加熱温度が一定の場合においては、粘性率  $\eta_3$  は重合度  $p$  の増大と共に増大する。

##### IV-2 粘性 ( $\eta_3$ ) と加熱温度 ( $T$ ) との関係

荷重および重合度が一定では、粘性率 ( $\eta_3$ ) は温度  $T$  の増大と共に減少する。

##### IV-3 粘性 ( $\eta_3$ ) と荷重 ( $W$ ) との関係

荷重の影響が粘性にあらわれているが、試料 (1) については、明白な関係が示されていない。粘性率に対する重合度、温度、荷重の関係を纏めて図-16 に示す。

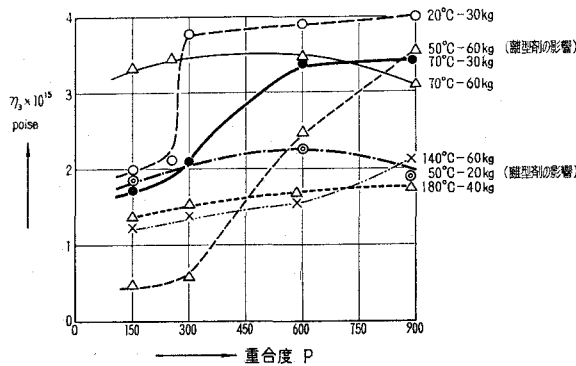


図-16 粘性  $\eta_3$  と重合度  $p$  との関係

試料 (1) については、50°C-60 kg の条件では、離型剤の混入が、低重合度において行なわれた結果、異常に小さな粘性率を示して、温度と粘性率との関係は、上記とは反対の関係を示した。離型剤ステアリン酸亜鉛が粘性低下剤として作用しているものと考察される。

##### IV-4 荷重 ( $W$ ) と弾性率 ( $E$ ), ( $E_2$ ), 粘性率 ( $\eta_2$ ), ( $\eta_3$ ) との関係

###### (A) 重合度 300 の試料について

成型加工 (2) の方法によって得られた試料の中、重合度 300 のものの 180°C における変形の測定結果から、荷重と弾性率、粘性率との関係は、図-17 図-18 に示される。

重合度 300 では、 $\eta_2$ ,  $\eta_3$  はそれぞれ  $10^{12}$ ,  $10^{15}$  poise の order であり、 $E_1$ ,  $E_2$  は  $10^8$ ,  $10^{10}$  dyne/cm<sup>2</sup> の order である。荷重の増大と共に、 $\eta_2$ ,  $\eta_3$  は何れも減少するが、 $E_1$  は逆に 0~60 kg の範囲では増大する。併し  $E_2$  は Maximum の値を示す。

###### (B) 重合度 900 の試料について

成型加工 (2) の方法で得られた試料の中、重合度 900 のものについて、180°C における変形

測定結果では、荷重と弾性率、粘性率との関係は 図-19, 図-20 に示される。

荷重  $W$  の増大と共に、 $\eta_2$  は増大し、 $W=40 \text{ kg}$  のとき、Maximum な値を示す。又、 $\eta_3$  は荷重  $W$  の増大と共に減少する。重合度の増大によって、低荷重では、内部粘性が逆に低下する。又、 $\eta_3$  の荷重による変化も、低重合度の場合と異なり、高荷重において急激に減少する

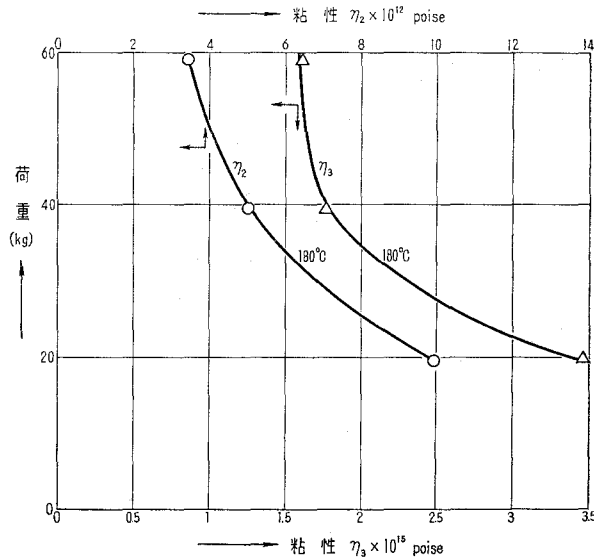


図-17 試料 (2) の重合度 300 における荷重  $W$  と粘性  $\eta_2, \eta_3$  との関係

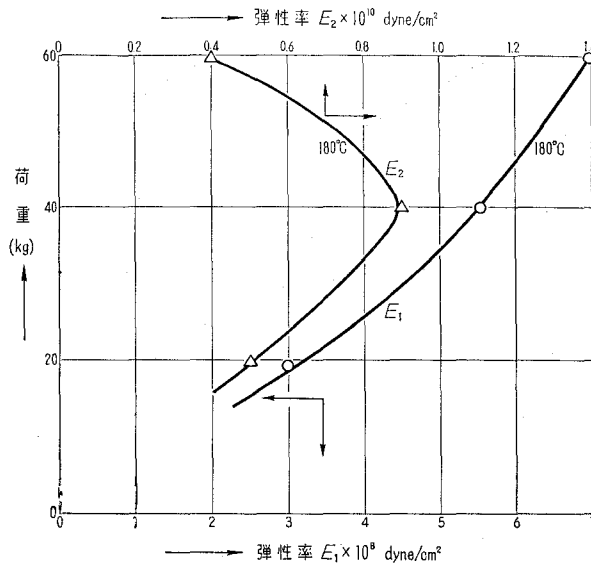
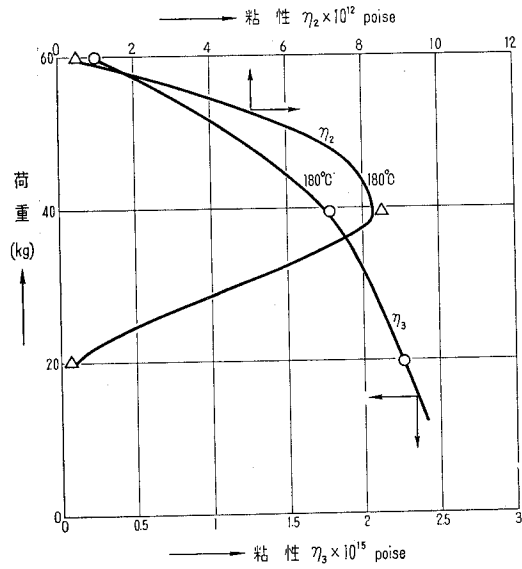


図-18 試料 (2) の重合度 300 における荷重  $W$  と弾性率  $E_1, E_2$  との関係

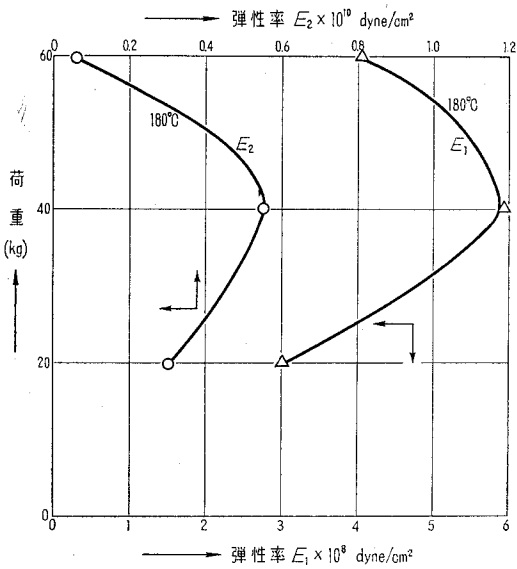


が、低重合度の粘性率( $\eta_3$ )の減少は、その逆で、低荷重において急激な減少を示し、高荷重において緩慢な低下を示す。

又、荷重  $W$  の増大と共に、 $E_1$ ,  $E_2$  は増大し、 $W = 40$  kg において、 $E_1$ ,  $E_2$  はそれぞれ、maximum な値となる。この結果は、低重合度のものと可なり異なった影響を示す。即ち、高



図—19 試料 (2) の重合度 900 における荷重  $W$  と粘性  $\eta_2$ ,  $\eta_3$  との関係



図—20 試料 (2) の重合度 900 における荷重  $W$  と弾性率  $E_1$ ,  $E_2$  との関係

重合度において、弾性率  $E_1$  が  $E_2$  と同様の Maximum な値を示し、純弾性を 40 kg 以上の荷重では示さなくなると考えられる。 $E_2$  は、低重合体と同様、40 kg の荷重において、Maximum な値を示す。従って、重合度が 900 以上の増大では、 $E_1$  は  $E_2$  と同様、ある荷重下において、Maximum な値を示すと推察される。又、 $E_1$ ,  $E_2$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_3$  の値は、低重合度 300 に比較し、order は殆んど変らぬ。

#### IV-5 遅延時間と重合度 $p$ との関係

荷重並びに温度一定の下で、遅延時間  $\tau$  の対数と重合度  $p$  とは、直線関係で示された。この関係は、図-21 に示される。

図-21 は、30 kg 荷重下における 20°C, 70°C の場合であるが、60 kg 以下の荷重では、ほぼ、この関係は満足するので、省略する。

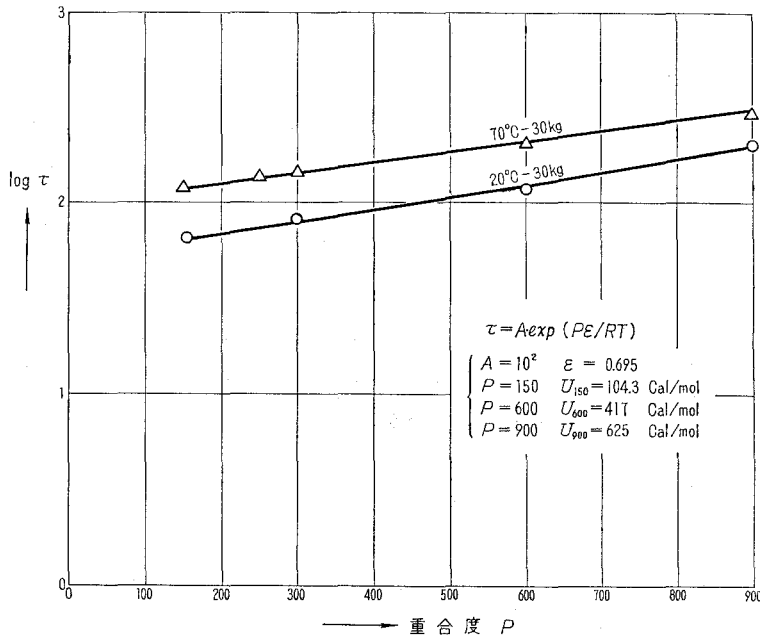


図-21 各種重合度  $p$  と遅延時間  $\tau$  との関係

#### IV-6 遅延時間 $\tau$ と温度 $T$ との関係

遅延時間は高分子材料の粘弾性部分の特徴を示す表現時間である故、温度による影響は甚だ重要な事である。従って此处では、一定荷重下の場合についての実験が行なわれた。

60 kg の定荷重で、高温の範囲内では、重合度 150, 600, 900 について、 $\log \tau$  と  $1/T$  とを plot すれば、直線的に増大する。併し乍ら、重合度 250, 300 では、この関係は、逆に直線的に減少している。すなわち、成型加工の際の離型剤の影響、酸化による影響から、低温における試料の内部エネルギーの減少を伴ったものと考えられる。又、重合度 150 の場合も、低温 20°C

では、 $\log \tau$  の急激な減少を起しているのので、同様の結果であろうと思われる。又、6-ナイロンのガラス転移温度は  $45^{\circ}\text{C}$  附近であるため、 $50^{\circ}\text{C}$  以下は明白な結果を示さないものと考えられる。従って、 $50^{\circ}\text{C}$  以上の高温部では、一般に、温度の上昇で、粘性部分が減少し、遅延時間は小となり、逆に低温では、遅延時間は増大する。その関係を 図-22 に示すと、

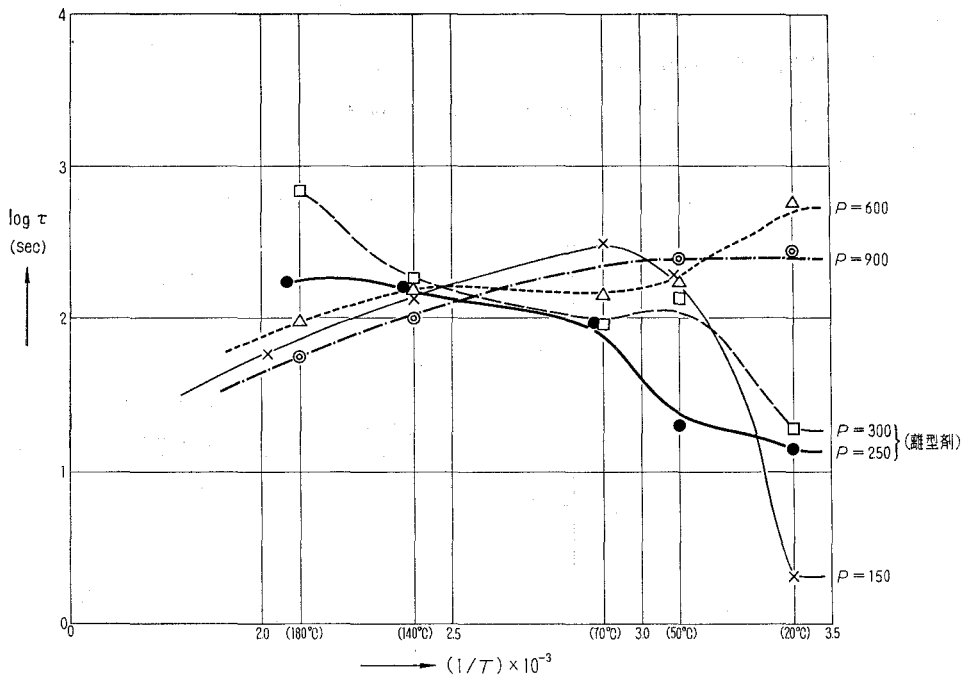


図-22 60 kg 荷重下の各種重合度における遅延時間  $\tau$  と温度との関係

図21, 図22 における遅延時間  $\tau$  と 重合度  $p$  および温度  $T$  との関係から、低温部を除き、また離型剤の影響を除けば

$$\tau = A \exp(p\varepsilon/RT)$$

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

$A$ : Constant

$p$ : 重合度

$R$ : Gas Constant

$T$ : Absolute Temperature ( $^{\circ}\text{K}$ )

$\varepsilon$ : monomer の内部エネルギー

の関係が導かれる。

この関係は低荷重においても、ほぼ成立する。

30 kg 荷重下の場合では、 $A=10^2$ ,  $\varepsilon=0.695 \text{ cal}$  である。各重合度の 1 mol 当りの内部エネ

ルギーは

$$u_{150} = 104.3 \text{ cal/mol} \quad p = 150 \text{ についての内部エネルギー}$$

$$u_{600} = 417.0 \text{ cal/mol} \quad p = 600 \text{ についての内部エネルギー}$$

$$u_{900} = 625.0 \text{ cal/mol} \quad p = 900 \text{ についての内部エネルギー}$$

従って、40 kg, 60 kg 荷重の場合では、恒数に多少の変動はありと考察される。

#### IV-7 遅延時間と荷重 $W$ との関係

遅延時間が温度並びに重合度の間に、一定の関係がある事が分かったが、更に、遅延時間  $\tau$  と荷重  $W$  との関係を求めた結果は表-4 に示される。

表-4 からは、一定温度、一定重合度のものである、遅延時間は荷重  $W$  の増大によって減少している。従って、 $\tau = A \exp(p\epsilon/RT)$  の  $RT$  と同等の効果を持つものと考えられる。

又、表-4 でも、定荷重で、低温度において、温度の上昇が遅延時間を大ならしめているが、ガラス転移点以下における離型剤の影響と思われる。他は、一般に、温度の上昇、又は、荷重の増大で、遅延時間は減少している事がわかった。

#### V. 結 語

著者は、新しい簡単な射出成型加工機を製作し、之によって、円柱形の試料を準備した。

装置材料として6-ナイロンが広く利用されるために、parallel plate plastometer によって、この試料の弾性、粘弾性、粘性の変形 % および、弾性率、粘性率、遅延時間が同時に求められる方法を究明し、更に重合度、

温度、荷重に及ぼす影響を論じた。又成型加工の際の離型剤の影響についても論じた。これらの結果は、ナイロンが装置材料として利用される場合の一助になるものと推察される。

表-4 遅延時間と荷重との関係

$P$ (重合度)	$T$ (°C)	$W$ (荷重) (kg)	$\tau$ (遅延時間) (sec)
150 試料 (1)	20	30	40
	20	60	15
	50	20	60
	50	40	15
250 試料 (1)	50	40	165
	50	60	80*1
	70	30	110
	70	60	100*1
300 試料 (1)	50	20	165
	50	60	120
	70	30	160
	70	60	60
300 試料 (2)	180	20	1959
	180	60	702
600 試料 (1)	50	40	165
	50	60	105
900 試料 (1)	20	30	150
	20	60	75*2
	50	20	220
	50	60	210*2
	70	30	135
	70	60	90
900 試料 (2)	180	40	1442
	180	60	51

最後に6-ナイロンの一部の試料は、日本レーヨン株式会社より提供されたものであり、深甚の謝意を示し、又実験測定並びに成型機試作に協力された佐々木一郎君、西村征一郎君、東海林幸義君に感謝の意を表する。

(昭和40年4月4日、日本化学会、第18年会、講演、関西大学。) (昭和40年4月30日受理)

#### 文 献

- 1) Bouveault: *Bull. Soc. chim.*, [4], 3, 123.  
鶴田・小林・松谷: *工化*, **62**, 1616 (1959).  
P. H. Hermans et al.: *J. Polymer Sci.*, **30**, 81 (1958).  
F. Wiloth: *Z. Physik. chem. N. F.*, **11**, 78 (1957), 10, Mitt.  
H. Klare: *Technologie und chemie der Synthetischen Fasern aus Polyamide*, V. E. B. Verlag Technik, Berlin (1948), p. 88.
- 2) Schmidt: *Mod. Plastics*, 1948, Mar. 125.  
P. D. Coffman et al.: *J. Polymer Sci.*, **2**, 306 (1947).  
V. S. Vanyuskina et al.: *Khim. Prom.*, 1958, 215. *Chem. Abstr.*, **53**, 1111 (1959).
- 3) T. P. Verma et al.: *J. Sci. Ind. Research*, **8B**, 183.  
福本: *東レ集*, **10**, 76 (1955).  
R. Paul et al.: *Compt. rend.*, 230, 1185 (1950).  
B. C. L. Weeden: *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **6**, 380 (1952).
- 4) R. Aelion: *Am. Chim.*, **3**, 5 (1948).  
R. Aelion: *Fibers*, 1956, 79.
- 5) W. E. Catlin et al.: *J. Polymer. Sci.*, **2**, 412 (1947).  
H. Ludewig: *Faserforsch. u. Textiltechn.*, **5**, 171 (1954). F, P. 956, 532.
- 6) W. E. Catlin et al.: *J. Polymer. Sci.*, **2**, 412 (1947).
- 7) 6)と同じ。
- 8) A. P.: **2**, 638, 463; **2**, 739, 959.
- 9) R. L. Kenyon: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1446 (1950).
- 10) A. P.; **2**, 163, 636; **2**, 321, 551.  
太田・手塚: *工化*, **57**, 641, 723, 725 (1954).  
C. Bawn et al.: *Disc. Faraday Soc.*, **10**, 290 (1951).
- 11) 伊藤昌寿・他: *日本化学会第18年会講演要旨集*, p. 591.
- 12) G. J. Dienes, H. F. Klemm: *J. of Applied. Physics*. **17**, 458 (1946).  
G. W. Scott. Blair; *Ind. Eng. chem.*, **37**, 255 (1945).
- 13) 鶴田基弘: *プラスチック材料講座*, ポリアミド, p. 37.
- 14) J. R. Schaefgen, P. J. Flory: *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2709 (1948).  
鶴田: *プラスチック材料講座*, ポリアミド, p. 115.
- 15) M. J. Stefan: *Akad. Wiss. Wien. Math.-Natur. Klasse. Abt. 2.*, **69**, 713-735 (1874)
- 16) W. M. Gearhart and W. D. Kennedy: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, No. 4, 695 (1949).