室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

6-6ナイロン及び6-10ナイロンの定荷重下におけるレオロジー

メタデータ	言語: Japanese
	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, 大場, 允雄
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3456

6-6 ナイロン及び 6-10 ナイロンの定荷重下におけるレオロジー

小松藤男・八幡寿雄
東海林幸義・大場允雄

Rheology of 6-6 and 6-10 Nylon Using a Parallel Plate Plastometer

Fujio Komatsu, Toshyo Yahata, Takayoshi Shoji
and Mitsuo Oba

Abstract

In the previous report, to utilize 6-Nylon such as chemical plant material, we studied its rheology by the method of static measurement. Recently, in connection with that, using a parallel plate plastometer, we have studied rheology of 6-6 and 6-10 Nylon, and obtained the parts of viscosity, viscoelasticity and elasticity.

From the result, the equation of relation between delayed time and tempearture has been able to obtain. Furthermore, we have tried to obtain the master curves with compliance for time and temperature. As the result, in the each case of 20 kg and 60 kg loading for 6-6 Nylon and of 40 kg and 60 kg loading for 6-10 Nylon, it has been shown for us that the time-temperature superposition principle of compliance was held.

I. 緒　　言

最近ナイロン等の高分子が装置材料として利用される頻度が増大しつつある。現在製造されているナイロンは主として6-ナイロン[1]，6·6-ナイロン[2]，6·10ナイロン[3]，11-ナイロン[4]，6-6·6ナイロン[5]，6-6·10ナイロン[6]，6-6·6-6·10共重合ナイロン[7]，4-ナイロン[8]等であるが，各国の技術及び入手原料により上記のいずれかが製造されている場合が多い。我が国では，主として6-ナイロンが主として工業化されていたが，最近では，これに次いで，6-6ナイロン，6-10ナイロンが工業化されており，将来は，8-ナイロン[9]，9-ナイロン[10]，12-ナイロン[11),12]等のポリアマイドも工業化され，プラスチックスとしての重要な位置を占める日も遠くないと予想される。

6-ナイロンは光ニトロソ化法[13]（東洋レーヨン株式会社）が工業化されて以来，コストダウンが行なわれ，今後繊維としてよりも，装置材料として利用されることが増えると期待されることから，その物性が前報[14]において求められた。さらに，6·6ナイロン，6-6·10ナイロン，

6-6·6·6-10 共重合ナイロン，11 ナイロンについても，同様なことが期待される。特に，6-6 ナイロン，6-10 ナイロンは現今さらにコストダウンが計画されつつある[15] 状況にある。

高分子を装置材料として使用する場合最も重要な事は，「材料の変形」ということである。

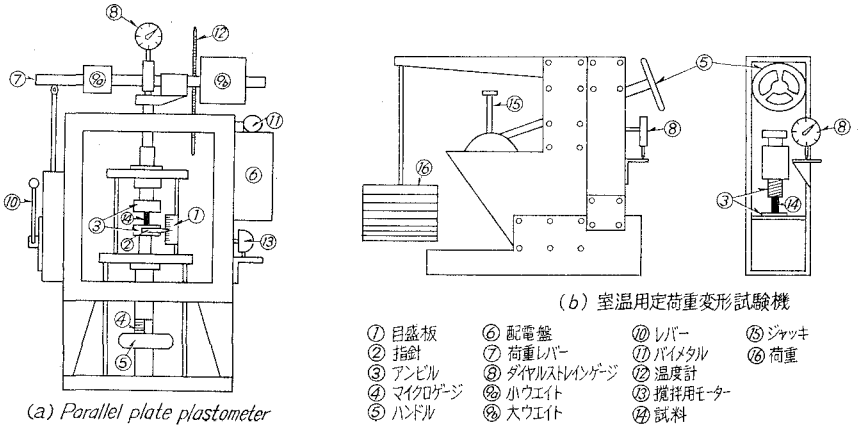
従来，高分子物性である弾性，粘弾性，粘性はそれぞれ単独に，それぞれの試験装置により求められ，非常に不便であった。その上，現今まで，プラスチックとしての特質である荷重，時間，温度と歪との関係，即ちそのレオジーについての研究が，余り行なわれていなかった。従って，著者は，6-ナイロンについて行なわれた手法により，6-6 ナイロン，6-10 ナイロンについて，弾性，粘弾性，粘性の三つの部分を同時に究明しようとした。

そこで，著者は，東洋レーヨン社製 6-6-ナイロン，6-10 ナイロンについて，Parallel Plate Pastometer を用い，無縁型法により，室温～180°C，20～60 kg～450 kg 下における変形～時間の関係から，Dienes[16] の式を拡張した式により，弾性，粘弾性及び粘性部分並びにそれらの絶対値を求め，さらに遅延時間と温度との関係式を見出し，これらの結果から，合成曲線を作成して各ナイロンについて，温度・時間換算則の成立の可否を比較検討し，ナイロンが装置材料としての利用が今後においてより効果的になされるために本研究が行なわれた。

II. 実 験 方 法

II-1 実 験 装 置

実験装置として図-1 の (a), (b) に示されるような Parallel Plate Plastometer（東洋精機製作所製）が使用された。(a) の機械は室温から 200°C まで加熱出来，温度の調節はバイメタル方式によって行なわれる。又荷重は 0～60 kg まで利用出来る。所定の状態に調節ののち，ハンドル ⑤ を廻し，試料の高さに応じてアンビル間を定め，試料を試料台にのせ，レバー ⑭ を下げ，徐々に荷重を加え，試料の高さ (h) の減少をダイヤル ⑧ により観測する。(b) の機械は荷



図—1　実 験 装 置

重を 450～45 kg まで変えることが出来ることになっており，ジャッキ⑮で荷重の錘⑯を持ち上げ，無負荷状態にして，試料の高さに応じ，アンビル③間を調節し，ジャッキを下げて試料に荷重をかけ，その高さ (h) の減少をダイヤルゲージ⑧により観測する。

(a), (b) ともにダイヤルストレインゲージの精度は 1/100 mm である。

II-2 実験試料

実験に供した試料は東洋レーヨン株式会社製の 6·6 ナイロン (重合度 290), 6-10 ナイロン (重合度 78) である。

6·6 ナイロン[2] はアジピン酸とヘキサメチレンジアミン，6·10 ナイロン[3] はセバチン酸とヘキサメチレンジアミンを，夫々原料として，水分子がとれて重合する縮合重合反応により得られたものである。

① 6-6 ナイロン (85% ギ酸で再結晶して精製：m.p 265°C)

$$\underset{\text{アジピン酸}}{HOOC(CH_2)_4COOH} + \underset{\text{ヘキサメチレンジアミン}}{NH_2(CH_2)_6NH_2} \longrightarrow \left\{H_3^+N(CH_2)_6NH_3^+\right\}\left\{\bar{O}OC(CH_2)_4COO^-\right\} \xrightarrow[\text{重合}]{}$$

$$\underset{\text{6·6 ナイロン}}{\left[CO(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH\right]_n}$$

② 6-10 ナイロン (m-クレゾールを良溶媒，メタノールを貧溶媒として沈澱法により精製；m.p 230°C)

$$HOOC(CH_2)_8COOH + NH_2(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow \left\{H_3^+N(CH_2)_6NH_3^+\right\}\left\{\bar{O}OC(CH_2)_8COO^-\right\} \xrightarrow[\text{重合}]{}$$

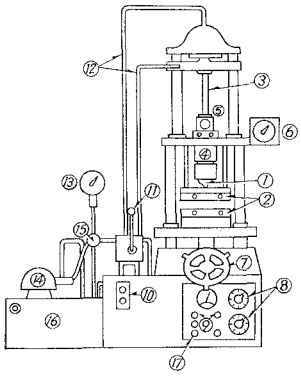
$$\underset{\text{6·10 ナイロン}}{\left[CO(CH_2)_8-CONH-(CH_2)_6-NH\right]_n}$$

ナイロンは一般に吸水性であり，含水量がすべての機械的性質に影響をあたえることが知られており[17]，さらに成型時には融けたナイロンが発泡して成型品に気泡を生じて，順調な成型操作が出来なくなることを防ぐために，試料は予め，減圧乾燥器にて真空度 760 mmHg，温度 26°C に保ち，脱水乾燥して成型の際に，その中より試料をとり出し，直ちに成型された。又得られた成型品も同じ条件で実験装置にかけるまで保存された。東洋レーヨン製の 6·10-ナイロンと，実験室において，重合反応によって得られたものとは条件によっては変わらぬものが得られたが，実際には，東洋レーヨン製が用いられた。この重合度は沈降平衡法で測定されたものである。又 6·6 ナイロンは著者等により，25°C で 85% ギ酸を溶媒として，固有粘度 [η] を求め，$pm=34300\,[\eta]$[18),19)] より p 重合度を求めた。但し，m は繰り返し単位当りの分子量である。

II-3 試料の成型加工

円柱型の試料[20] を成型するために，著者等は，図-2 (a) のような射出成型機 (山城精機製作所製) を使用した。

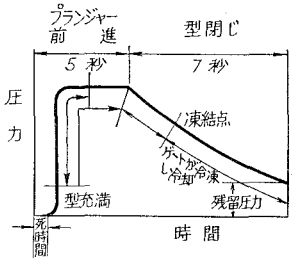
成型操作としては，スイッチ⑩により，油タンク⑯中の油を少量モーターで油管⑫に送って，次にヒータースイッチ⑰を入れて試料の最適融解温度になるまでスライダック⑧で調節する。所定温度に保って後，ハンドル⑦を廻し，上下の金型②を完全に合せる。射出圧力は油圧計⑬を見ながら，バルブ⑮の開閉とレバー⑪により調節できる。最大許容油圧は50 kg/cm² で射出圧はその20倍の力がかかる。試料は⑤より入れ，レバー⑪を作動せしめプランジャ③を下げて，融解プラスチックスを金型に入れさせ，ある冷却時間の後，プランジャを戻し，ハンドルを廻して金型を開くことにより成型品を得ることが出来る。



図—2　射出成型機 (V-2 型)

従って，射出成型のサイクルを要約して，(1) 金型が閉じる。(2) プランジャが前進して金型に試料を充填する。(3) プランジャが後退し試料を加熱シリンダーに供給する。(4) 一定時間金型中にて冷却されてから金型が開き，成型品をとるという工程の繰返しとなる。6-6 ナイロン，6-10 ナイロンについての各成型サイクルは，図-3 に与えられる。

図-3 はプランジャーが前進を始めてから，金型が冷却を終えて開く迄の金型にかかる圧力の変化を時間で示したものである。



図—3　成型サイクル

成型品に気泡やへこみを生じなくするためには，上記の射出成型サイクル，さらに表-1 に示される成型加工条件が最も良かった。

表—1　試料の成型加工条件

試料	射出温度 (°C)	射出圧力 (kg/cm²)	金型温度 (°C)	収縮率 (%) 高さ	収縮率 (%) 径
6-6 ナイロン	265～280	760	80～120	0.5～0.6	0.2～0.6
6-10 ナイロン	230～260	760	80～120	0.3～0.4	0.2～0.4

尚，収縮率は成型直後の高さ，径，1週間放置し，ほぼ，収縮状態が平衡と見做し，その時の高さ，径より計算により求めた。

ナイロンは固体状態において，分子の一部は規則正しく結晶構造を有しており，結晶構造の他は，いわゆる非結晶部分である。また，一つの分子は，その一部が結晶部分に，他の一部が非結晶部分にあるという構成をとっており，ナイロンの機械的性質は，この結晶部分及び非

結晶部分の両者に負うという事が既に知られている[21]。従って，同じ成型加工条件をもったサイクルで射出成型を行なっても，結晶形態はナイロンが冷却される時の状態により定まるので必ずしも同一の結晶化度密度を持った成型品を得るとは限らない。

本実験では，成型機中で，融解温度から金型温度に試料が急冷されたのち，その成型品を空気中にて約1時間徐冷し約一昼夜，減圧乾燥器中に保存した後，試料の密度あるいは結晶化度を測定し，同じようなものを選んで，実験装置に用いられる試料とした。

本実験に使用した各ナイロンの 25C° における密度及び結晶化度は 表-2 に示される。

表—2　各ナイロンの密度及び結晶化度 (25°C)

試　　料	密　度 (g/cm³)	結晶化度
6-6 ナイロン	1.12～1.13	21.4～21.5
6-10 ナイロン	1.05～1.06	7.5～10.0

表—3　各ナイロンの平均高さと径

試　　料	高　さ (cm)	径 (cm)
6-6 ナイロン	1.0	1.0
6-10 ナイロン	1.0	1.0

密度の測定法は浮沈法[21]により，各ナイロンとも，溶媒として四塩化炭素，99% エタノールを使用した。結晶化度の測定は，密度法により[22]

$$\alpha = d_c(d-d_a)/d(d_c-d_a)\times 100\% \qquad (1)$$

(1) 式から，結晶化度 α を算出した。ここで，d は，一定温度においての試料全体，d_c は結晶部分，d_a は無定形部分の密度で，本実験では d_c, d_a は，25°C においての文献[23] を利用した。

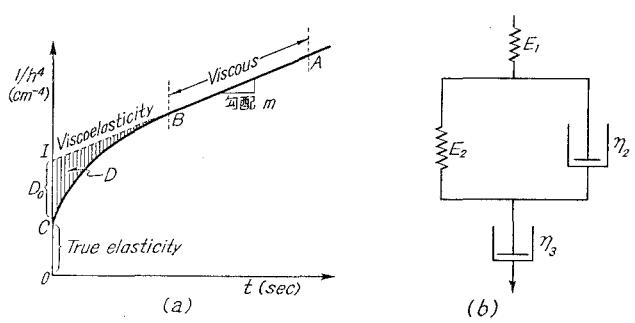
又，成型によって得られた試料は，表-1 に示される通り，若干の収縮があることから，成型後に真空乾燥器にて保存した後，実験装置に用いる直前に試料をとり出し，サンドペーパー (180 番) を用いて高さ，径を統一し実験に共した。表-3 に実験に供された試料の平均高さ，径が示された。

II-4　測 定 原 理

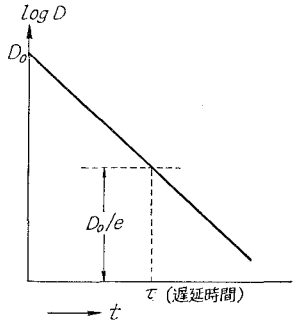
高分子に圧縮力が加わった場合，その変形曲線は 図-4 (a) のようになる。この変形は一般に 図-4 (b) の四要素モデル[16] で説明される。即ち四要素モデルの中で，開いたバネ (E_1) は真の弾性で，図-5 (a) の CO 部，平行なバネ (E_2) とダッシュポット (η_2) の組合せは粘弾性を表わし，図-4 (a) の BC 部に相当する。また，AB は外部粘性部になる。これらから全体の伸びを表わす式は Dienes の式[16] で示されるが，この式については，

(1) 物質が非圧縮性　(2) 流れはニュートン性　(3) 流れはきわめて遅い　(4) アンビルより試料がはみ出さない (無縁型)

以上の 4 項目を条件としているが，実験条件では，ほぼ，この 4 点を満足していると考えて，Dienes の式をそのまま利用し，従って四要素モデルの理論に従って解析した。



図—4　クリープ曲線と四要素モデル



図—5　log D と t との関係

アンビルより試料がはみ出さない場合，いわゆる無縁型では，Dienes の式は (2) で示される。

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

(2) 式で $1/h^4$ と t とは，他の因子が一定であれば比例する。F は加える力で，一定温度では完全に $1/h^4$ と t とは比例する。この関係から直線が引かれ，その勾配 m は，

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

従って

$$\eta = 8.21\times10^6\times W/mV^2 \qquad (4)$$

これより，外部粘性率は勾配 m (図-4 (a) の m に相当する) を求め，V, W を (3) 式に代入することにより求められる。さらに Dienes の式を四要素モデルに拡張し，粘弾性項と同時に粘弾性弾性項を含めたものが 表-4 に示される。表-4, 図-4 (b) においては，

η_3:　外部粘性率 (poise)
η_2:　内部粘性率 (poise)
E_1:　純弾性部分の弾性率 (dyne/cm²)
E_2:　内部弾性率 (dyne/cm²)
τ:　遅延時間 (sec)
V:　試料の体積 (cm³)

を表わしている。

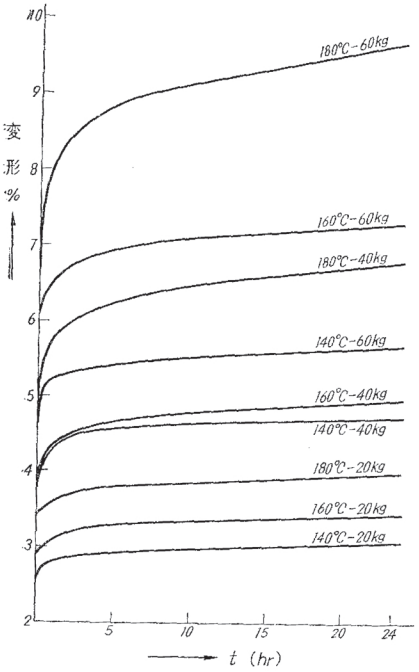
表—4　Dienens の拡張式と各実数の算出式

$$K(1/h^4) = \underbrace{1/E_1}_{\text{弾性項}} + \underbrace{1/E_2(1-e^{-t/\tau})}_{\text{粘弾性項}} + \underbrace{\frac{1}{\eta_3}\,t}_{\text{粘性項}}$$

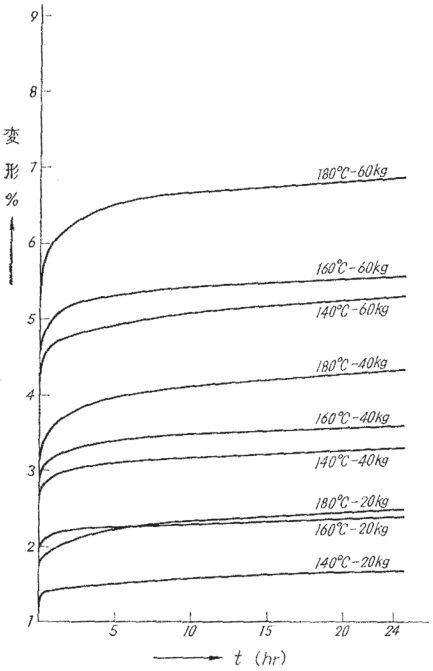
$1/K = 8\pi F/3V^2$
$K = 3V^2/8\pi F = V^2\times10^{-6}/8.21\,W$
$\eta_3 = 1/Km$
$E_1 = 1/K(I-D_0)$
$E_2 = 1/KD_0$　($\tau=0$ のとき)
$\tau = t$　($D=D_0/e$ のとき)
$\eta_2 = E_2\tau$

図-4 (a) のクリープ曲線で，AB の延長が $1/^4h$ 軸と交わる点を I とし，IC の時分を D_0 とおくとき，D_0 は遅延時間 $\tau=0$ のときの粘弾性部分を示す。ICB の面積を縦軸に沿って切り，この曲線 BC と直線 ABI との差を計算し，これを時間に対して片対数用紙にプロットすると，ほとんど直線を形成する。それを縦軸まで延長し，D_0 で切るが，このグラフで D_0/e に相当する部分の観測時間 t が遅延時間となる。これは 図-5 に示される。

従って，著者等は，以上のような方法により，四要素モデルにおける各定数を算出し，そのレオロジーを究明した。



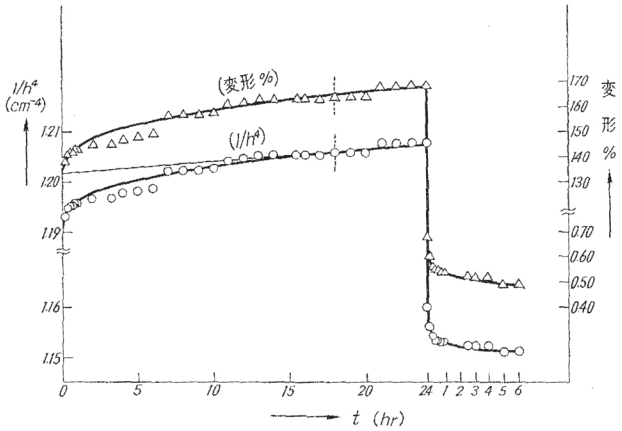
図—6　6-10ナイロンの変形%と時間の関係



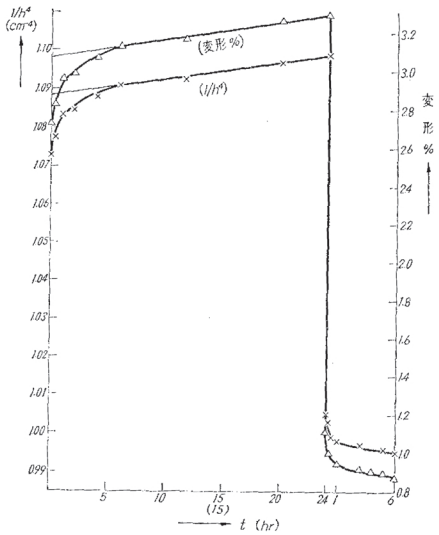
図—7　6-6ナイロンの変形%と時間の関係

II-5　実験方法

6-10ナイロン，6-6ナイロンを円柱型に射出成型し，高さ，径が表-3に示される寸法のものが試料として使用された。これを Parallel Plate Plastometer にかけ，定荷重 (270 kg, 350 kg, 450 kg 並びに 20 kg,



図—8　6-6ナイロンの時間に対する変形%及び $1/h^4$ の関係 (140℃-20 kg)

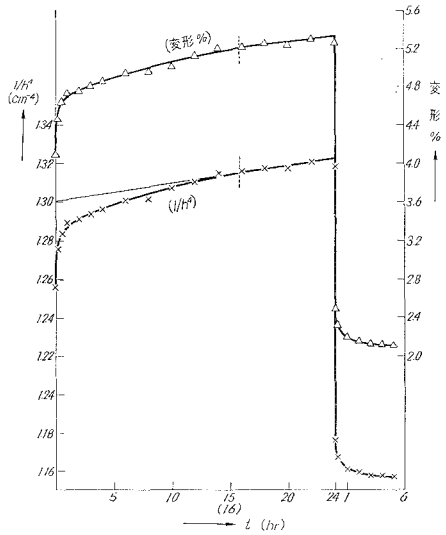


図—9　6-6ナイロンの時間に対する変形%及び $1/h^4$ の関係 (140℃-40 kg)

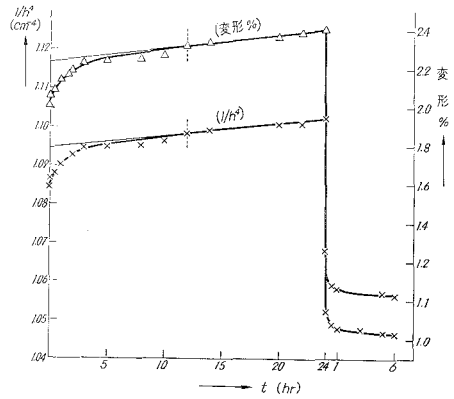
40 kg, 60 kg) において，室温並びにに 140°C, 160°C, 180°C おける試料の高さ h の変形 (%)～時間，$1/^4h \sim t$ をプロットし，II-4 に述べた原理に従い，弾性，粘弾性，粘性の部分並びにそれぞれの絶対値を求めた。又，これらの測定値を用いて，コンプライアンスを算出し，温度，時間に関するコンプライアンスの合成曲線の作成を試みた。

III. 実 験 結 果

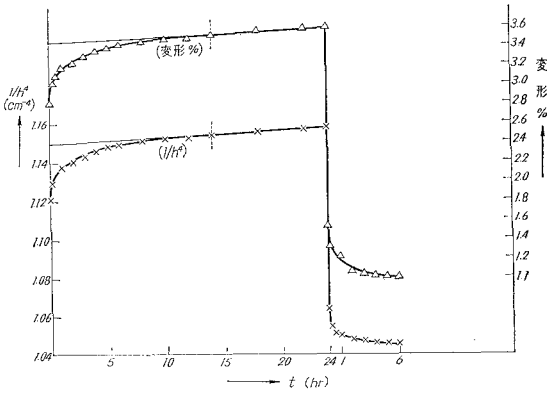
6·6 ナイロン，6·10 ナイロンの時間に対する変形 % との関係は図-6～図-7 に示され，又図-8～図-31 には，夫々の時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係が示される。これから，明らかに温度の増大により，又荷重の増大により変形は増大する。



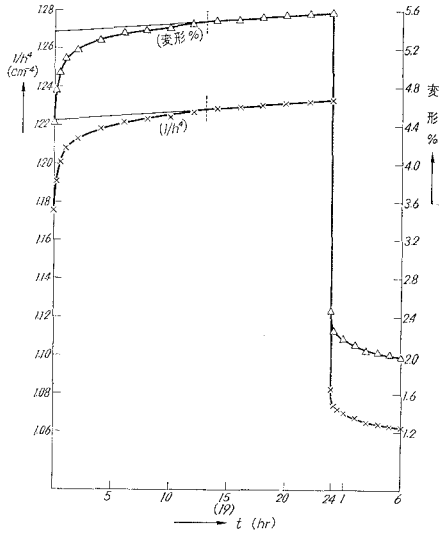
図—10　6-6 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (140°C-60 kg)



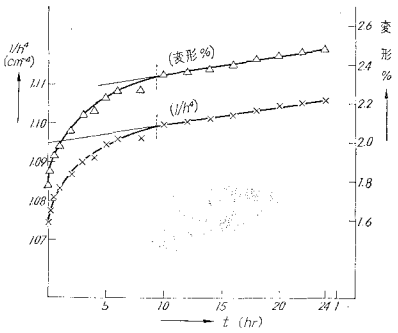
図—11　6-6 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (160°C-20 kg)



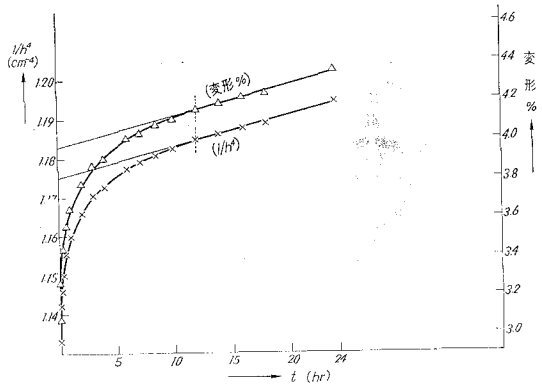
図—12　6-6 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (160°C-40 kg)



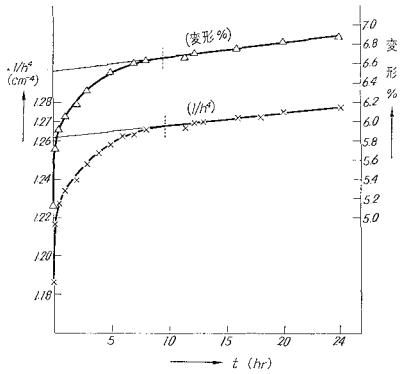
図—13　6-6 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (160°C-60 kg)



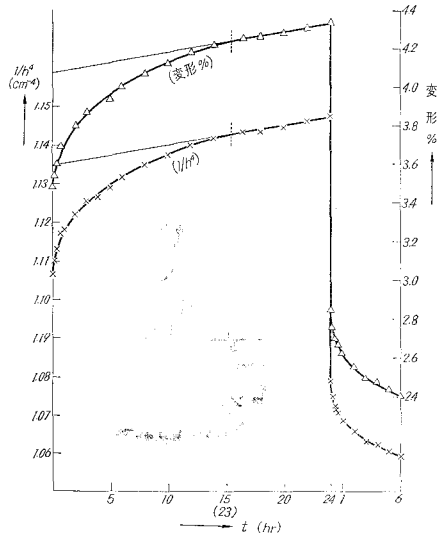
図—14　6-6 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (180°C-20 kg)



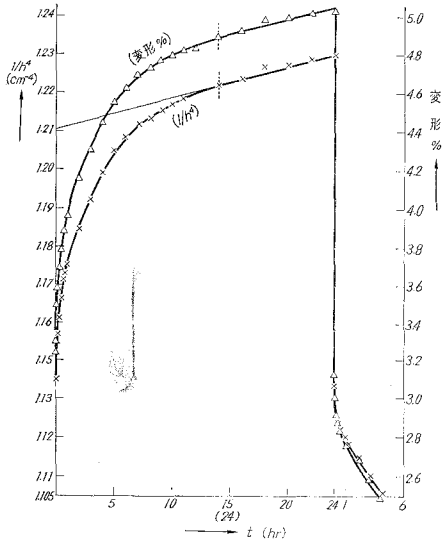
図—15　6-6 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (180°C-40 kg)



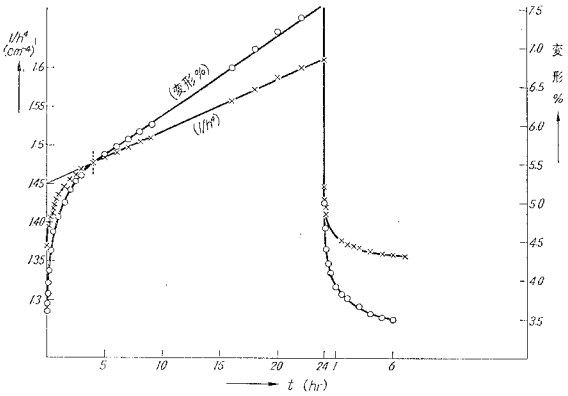
図—16　6-6 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (180°C-60 kg)



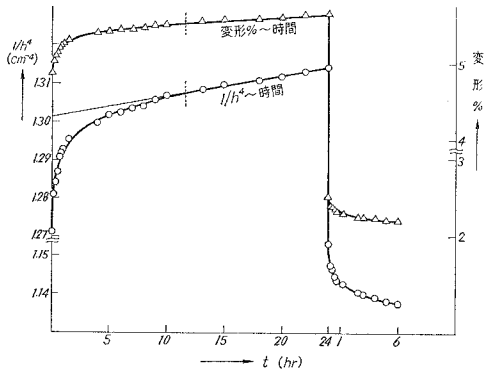
図—17　6-6 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (常温-270 kg)



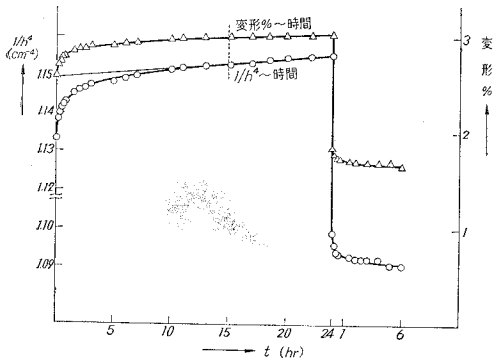
図—18　6-6 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (常温-350 kg)



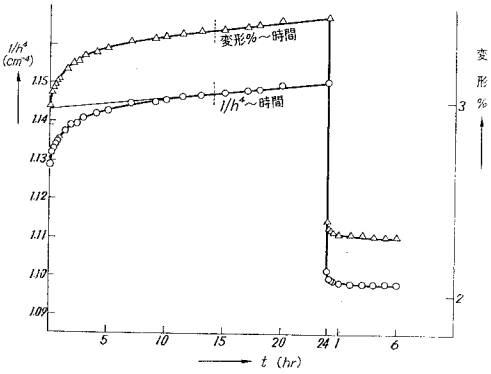
図—19 6-6 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (常温-450 kg)



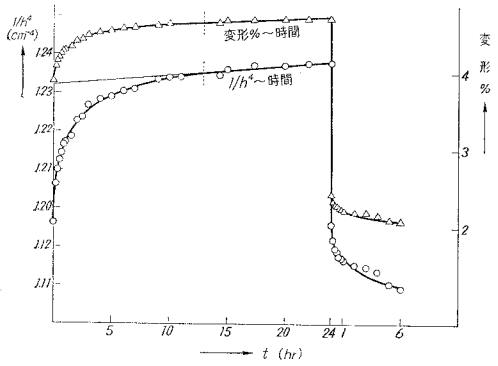
図—22 6-10 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (140°C-60 kg)



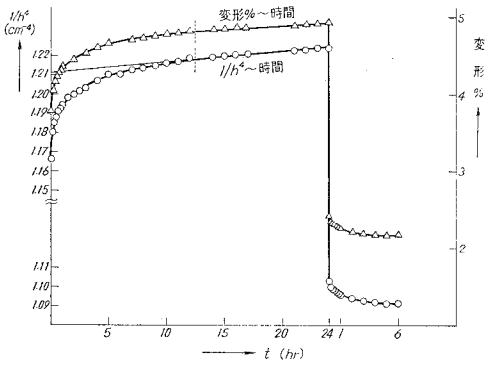
図—20 6-10 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (140°C-20 kg)



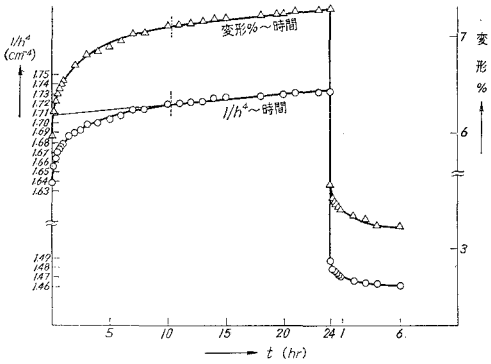
図—23 6-10 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (160°C-20 kg)



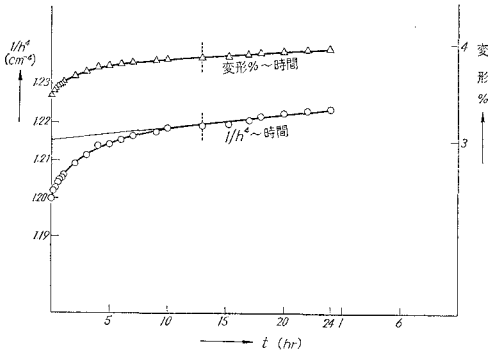
図—21 6-10 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (140°C-40 kg)



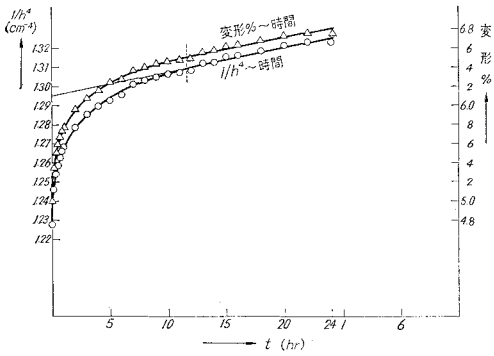
図—24 6-10 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (160°C-40 kg)



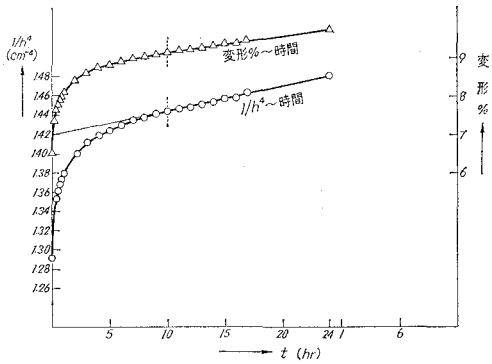
図—25　6-10 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (160°C-60 kg)



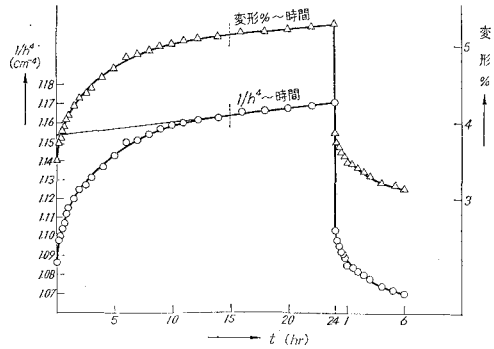
図—26　6-10 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (180°C-20 kg)



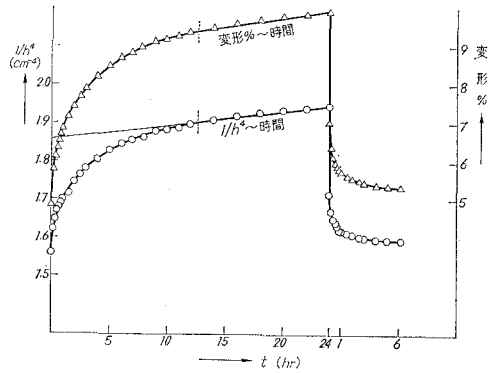
図—27　6-10 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (180°C-40 kg)



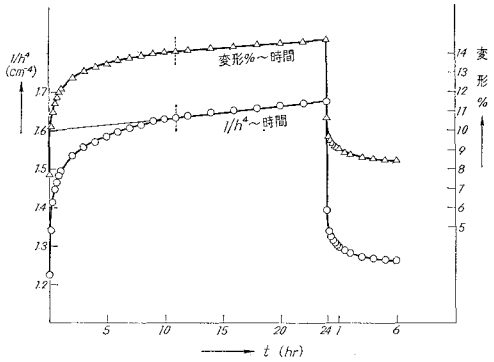
図—28　6-10 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (180°C-60 kg)



図—29　6-10 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (常温-270 kg)



図—30　6-10 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (常温-350 kg)



図—31 6-10 ナイロンの時間に対する変形 % 及び $1/h^4$ の関係 (常温-450 kg)

表—5 6-6 ナイロンの実験結果

温度 (℃)	室温			140			160			180		
荷重 (kg)	270	350	450	20	40	60	20	40	60	20	40	60
$K\times10^9$	0.2644	0.2102	0.1175	3.3538	1.4946	1.1673	3.5317	1.7307	9.252	3.6054	1.8021	1.0182
$E_1\times10^{-8}$ (dyn/cm³)	34.034	41.025	61.268	2.4970	6.2123	6.6881	2.6063	5.1078	9.0147	2.5729	4.8358	8.0900
$E_2\times10^{-10}$ (dyn/cm³)	16.163	9.3284	13.951	3.9755	6.0827	4.2834	3.5393	3.1747	4.5031	1.5409	2.1019	2.0461
$\eta_3\times10^{-15}$ (poise)	2.462	21.411	4.6243	4.2934	5.4195	3.4036	3.0531	6.1181	8.2651	2.1936	2.5502	5.2801
$\eta_3\times10^{-14}$ (poise)	25.796	10.299	7.95	7.0366	3.8706	6.9905	3.3977	3.5049	4.9849	1.4978	1.9674	1.8415
τ (sec)	15960	11040	5700	17700	6360	16320	9600	11040	11070	9720	9360	9000
時間	変形 %			変形 %			変形 %			変形 %		
10 sec	3.4680	4.5823	6.0680	2.5327	3.7990	4.7273	2.8900	3.6200	1.7872	3.4141	4.8000	6.2251
20	3.4778	4.6489	6.6990	2.5628	3.8492	4.7778	2.9200	3.6800	2.1064	3.4444	4.8500	6.4343
30	3.4975	4.7008	6.9903	2.5729	3.8693	4.8182	2.9500	3.7100	2.2340	3.4545	4.9000	6.5538
1 min	3.5271	4.8511	7.6990	2.5930	3.8995	4.8687	2.9800	3.7800	5.9782	3.4849	5.0000	6.7032
5	3.6650	5.3830	9.4369	2.6834	4.0402	5.0101	3.0300	3.9600	6.1383	3.5253	5.2300	7.1116
10	3.7438	5.7660	10.2136	2.7035	4.1005	5.0505	3.0500	4.0600	6.2234	3.5253	5.3500	7.3506
30	3.8916	6.3723	11.4757	2.7638	4.2211	5.1616	3.0900	4.2200	6.4043	3.5758	5.5900	7.7888
1 hr	4.1182	6.8511	12.2039	2.7940	4.3116	5.2727	3.1200	4.3500	6.5426	3.6162	5.7700	8.0876
2	4.3251	7.4255	12.7670	2.8643	4.4221	5.3333	3.2000	4.4500	6.6489	3.6768	5.9600	8.4163
3	4.4532	7.9149	13.0874	2.8945	4.5025	5.3333	3.2400	4.5200	6.7021	3.7172	6.0800	8.5956
5	4.7094	8.4894	13.4563	2.9045	4.5427	5.4343	3.2800	4.6600	6.7979	3.7778	6.2200	8.8147
10	5.0345	9.1809	14.0583	2.9749	4.6432	5.5253	3.3400	4.7800	6.8830	3.8586	6.4700	9.1434
12	5.1034	9.3617	14.1748	2.9870	4.6432	5.5455	3.3600	4.8300	7.1064	3.8586	6.5000	9.2032
14	5.1330	9.4787	14.2913	2.9980	4.6533	5.5556	3.3700	4.8500	7.1277	3.8687	6.5800	9.2928
16	5.1921	9.5957	14.3689	3.0090	4.6870	5.5758	3.3800	4.8700	7.1809	3.8990	6.6400	9.3625
18	5.2020	9.7021	14.4369	3.0352	4.7035	5.5960	3.4000	4.9000	7.2128	3.9192	6.6800	9.4522
20	5.2315	9.7766	14.5340	3.0452	4.7035	5.6162	3.4300	4.7100	7.2447	3.9394	6.7300	9.5420
24	5.2808	9.9043	14.6602	3.0553	4.7136	5.6566	3.4400	4.9400	7.2872	3.9596	6.7600	9.6318

本実験では，時間間隔として 10 秒から測定を始め，1 分まで 10 秒単位で，以後，3 分，5 分，7 分，10 分，そして 30 分まで 5 分単位で，ついで，40 分，1 時間，1 時間 30 分，これ以後，24 時間までは 1 時間単位で測定が行なわれた。これらは 表-5 (6-6 ナイロン)，表-6 (6-10 ナイロン) に示された。

これらのデータからわかる通り，粘弾性の終える時間，即ち粘性の始まる時間は，8 時間～13 時間に集中している事がわかる。即ち，変形 % と時間との関係と，$1/h^4$ と時間との関係の何れの場合にも，粘性の始まる時間は一致している[14]。

何れも，荷重が増大するにつれ，又，温度が増大するにつれ，粘性の始まる時間が早くな

表—6　6-10 ナイロンの実験結果

温度 (℃)	室温			140			160			180		
荷重 (kg)	270	350	450	20	40	60	20	40	60	20	40	60
$K\times10^9$	0.2641	0.1543	0.1560	3.0262	1.5139	0.9574	3.0572	1.7671	0.8630	3.0572	1.6964	1.0947
$E_1\times10^{-8}$ (dyn/cm³)	34.531	39.956	45.040	2.8882	5.4710	8.1353	2.8880	4.7924	7.0077	2.7250	4.7463	6.8889
$E_2\times10^{-10}$ (dyn/cm³)	6.6428	2.7577	3.6210	3.7982	2.7537	5.9683	3.1451	18.533	2.1458	2.1806	1.1122	0.9717
$\eta_3\times10^{-15}$ (poise)	19.4712	6.4489	7.1377	4.6548	9.3466	7.0264	4.2053	3.5497	3.5855	3.5010	1.6358	1.2789
$\eta_2\times10^{-14}$ (poise)	7.7208	3.0280	2.7158	4.2160	2.8088	5.3715	3.2081	1.8367	1.8025	2.1588	0.9676	0.6705
τ (sec)	11700	10980	7500	11100	10200	9000	10200	9900	8400	9900	8700	6900
時間	変形 %			変形 %			変形 %			変形 %		
10 sec	3.4500	3.2200	3.5985	1.2162	2.7228	4.0000	1.1900	2.8000	4.3912	1.7500	3.0700	5.1010
20	3.4851	3.2400	3.6146	1.2369	2.7426	4.1015	2.0100	2.8200	4.4378	1.7800	3.1300	5.1287
30	3.4851	3.2700	3.6500	1.2575	2.7525	4.1624	2.0300	2.8500	4.5174	1.8200	3.1500	5.2005
1 min	3.4851	3.3200	3.7292	1.2781	2.7921	4.2030	2.0300	2.8700	4.5572	1.8300	3.2100	5.3069
5	3.5225	3.4900	3.9688	1.3605	2.8119	4.3858	2.0600	2.9600	4.6766	1.8400	3.2600	5.6139
10	3.5446	3.5800	4.1354	1.3812	2.8119	4.4772	2.0700	3.0300	4.7562	1.8400	3.3500	5.7228
30	3.6833	3.7800	4.5104	1.4224	2.8515	4.6294	2.0900	3.1000	4.9453	1.9300	3.5100	5.9307
1 hr	3.7129	3.9600	4.8229	1.4327	2.7505	4.7310	2.1400	3.1800	5.0945	1.9800	3.6400	6.0594
2	3.8020	4.1500	5.1771	1.4533	2.9802	4.7513	2.1900	3.2300	5.1841	2.0600	3.7700	6.1782
3	3.8713	4.3000	5.3646	1.4533	3.0594	4.7513	2.2300	3.2900	5.2239	2.1400	3.8600	6.3267
5	3.9406	4.5500	5.6354	1.4842	3.1188	4.9137	2.2400	3.3900	5.3333	2.2300	3.9500	6.5149
10	4.1118	4.7900	6.0938	1.5770	3.1554	5.0558	2.2700	3.4700	5.4129	2.3500	4.1000	6.6400
12	4.1782	48.300	6.2604	1.6182	3.200	5.1168	2.3200	3.4800	5.4527	2.3600	4.1500	6.7300
14	4.2178	4.8900	6.4479	1.6285	3.2250	5.1980	2.3400	3.5600	5.4925	2.3800	4.1800	6.7400
16	4.2475	4.9200	6.7500	1.6285	3.2250	5.2081	2.3400	3.5600	5.5005	2.4000	4.2100	6.7624
18	4.2575	4.9800	6.9896	1.6388	3.2250	5.2386	2.3400	3.5600	5.5323	2.4300	4.2300	6.7723
20	4.2772	4.9900	7.2188	1.6388	3.2574	5.2386	2.3700	3.5700	5.5522	2.4500	4.3400	6.8317
24	4.3366	5.0300	7.5000	1.6801	3.2970	5.2589	2.4100	3.5900	5.5821	2.4800	4.3500	6.8713

り[14]，粘性流動直線の勾配が増大するのが観察される。

又，最大荷重，最大温度での，最大温度，最小荷重での，最小温度，最大荷重での，最小温度，最小荷重での 24 時間後の変形 % は表-7 に示される。但し，各ナイロンとも，最大荷重は 60 kg，最小荷重は 20 kg，最大温度は 180℃，最小温度は 140℃ とした。

表—7　各ナイロンの極端な条件での変形 % の比較 (24 時間後)

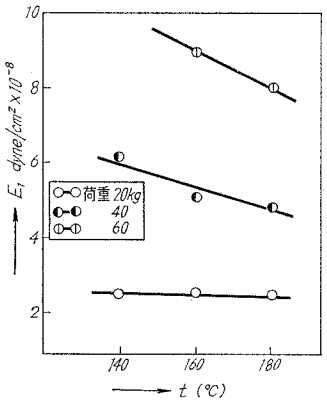
各ナイロン	最大荷重 最大温度	最大荷重 最小温度	最小荷重 最大温度	最小荷重 最小温度
6-6 ナイロン	9.6%	5.7%	4.0%	3.1%
6-10 ナイロン	6.9%	5.3%	2.5%	1.7%

6-6 ナイロン，6-10 ナイロンとも測定温度が融点より多少離れているので，最大荷重，最大温度での変形 % はそれ程大きくはない。総じて，温度，荷重の増大で，変形 % は増大する。

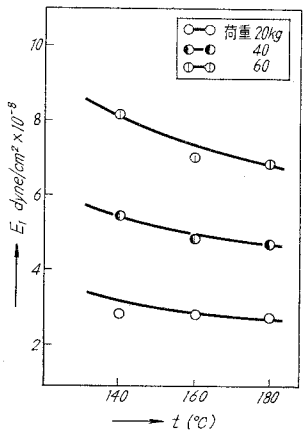
IV. 考　　察

IV-1　弾性率 (E_1) と温度との関係

図-32，図-33 に，6-6 ナイロン，6-10 ナイロンの弾性率 (E_1) と温度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 E_1 は温度の増大に伴い減少する傾向にある。その減少の傾向は荷重が大きくなる程，著しくなることが観察される。



図—32　弾性率 (E_1) と温度との関係 (6-6 ナイロン)



図—33　弾性率 (E_1) と温度との関係 (6-10 ナイロン)

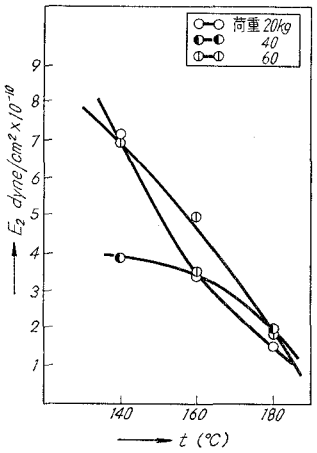
この事は，鎖状高分子の最も確率の高い形態は全体として丸まった状態であることから，その状態に，ある方向から，外力を加えられると，元来，分子の形態における距離は，長く伸びた場合に比し，異常に小さくなるため，丸まった形は力の方向に垂直にかなり容易に伸びることが考えられる[24]。それ故，温度が低い状態では，丸まった状態の確率の高いものに近く，弾性率も大きいが，温度がさらに高くなるにつれて，それだけ，分子の丸い形態も不安定とな

り，ついには，流動状態をとり易く，弾性率は減少するものと考えられる。

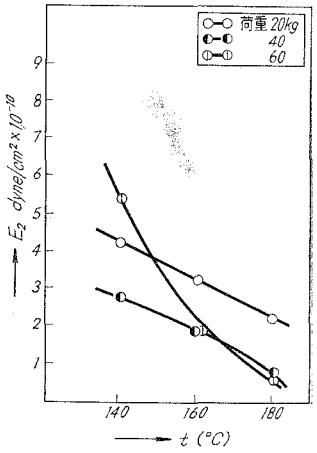
IV-2 弾性率 (E_2) と温度との関係

6-6ナイロン，6-10ナイロンの弾性率 (E_2) と温度との関係は 図-34，図-35 に示される。

測定温度が，何れも，ガラス転移温度 (約45℃) 以上である関係上，弾性率 E_2 は，温度の上昇と共に減少するのが観察される。一般には，ガラス転移点において，弾性率 E_2 が最大となる傾向が示されるが，11ナイロンでその傾向を観察しているので，同様の結果を示すものと著者は考察している。E_2 は E_1 に比較して，温度の上昇による減少度は大となることも観察される。



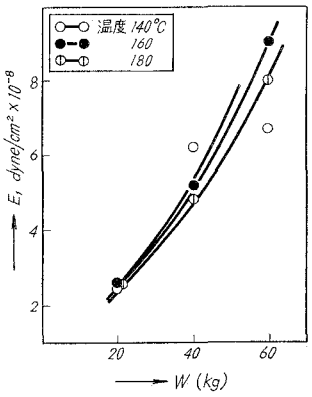
図—34 弾性率 E_2 と温度の関係 (6-6ナイロン)



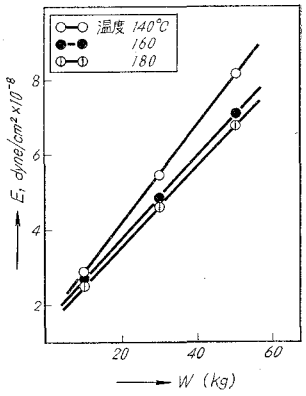
図—35 弾性率 E_2 と温度の関係 (6-10ナイロン)

IV-3 弾性率 (E_1) と荷重 (W) との関係

6-6ナイロン，6-10ナイロンの弾性率 (E_1) と荷重との関係は 図-36，図-37 に示される。



図—36 弾性率 E_1 と荷重の関係 (6-6ナイロン)



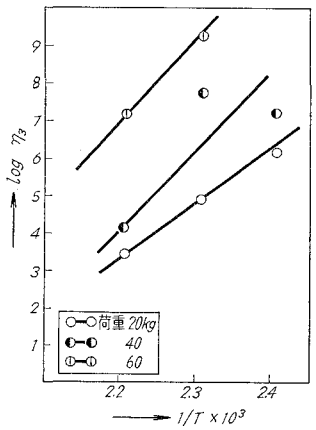
図—37 弾性率 E_1 と荷重の関係 (6-10ナイロン)

これから明らかに，荷重の増大に伴い弾性率 E_1 は増大していることが認められる。

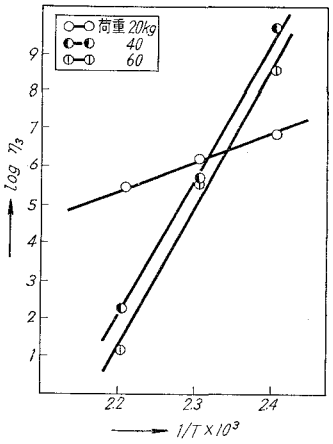
IV-4　粘性率 (η_3) と温度との関係

ナイロン 6·6，ナイロン 6·10 の粘性率 η_3 と温度との関係は 図-38，図-39 に示される。

何れも，縦軸に $\log \eta_3$，横軸に $1/T$ (T: 絶対温度) をとると，測定温度がガラス転移点以上である点から，$\log \eta_3$ と $1/T$ とは直線性を示している。何れも温度の上昇に伴い，粘性率の減少が観察されるが，ガラス転移点では，その値は最大値を示すが，その図表は省略する。



図—38　$\log \eta^3$ と $1/T$ の関係
(6-6 ナイロン)

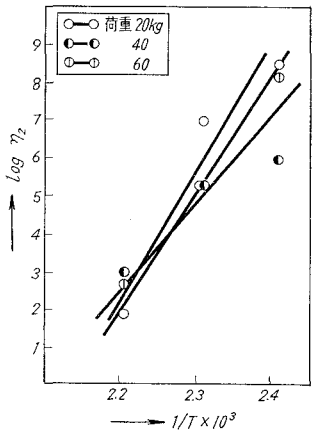


図—39　$\log \eta_3$ と $1/T$ の関係
(6-10 ナイロン)

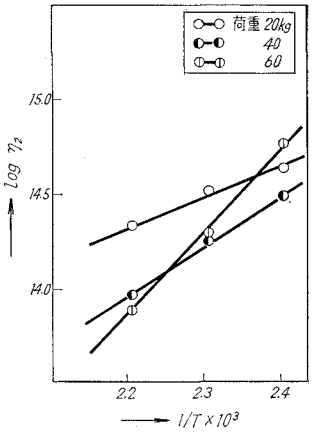
IV-5　粘性率 (η_2) と温度との関係

6-6 ナイロン，6-10 ナイロンの粘性率 (η_2) と温度との関係は，図-40，図-41 に示される。

IV-4 と同様に，縦軸は $\log \eta_2$，横軸は $1/T$ でプロットされている。粘性率 (η_2) は温度の



図—40　$\log \eta_2$ と $1/T$ の関係
(6-6 ナイロン)



図—41　$\log \eta_2$ と $1/T$ の関係
(6-10 ナイロン)

上昇に伴い，減少し，$\log \eta_2$ と $1/T$ (T: 絶対温度) とは直線性を示し，その上，荷重が増大するにつれて，粘性率の減少は大きいということが観察された。

IV-6　遅延時間 (τ) と温度との関係

H. Eyring らの粘性理論[25),26)] によれば，遅延時間 (τ) と温度との間の関係が提出されている。即ち

$$\tau = A\exp(U/RT) \tag{5}$$

従って，この式の両辺を常用対数にして表わせば，

$$\log \tau = \log A + (U/2.303R)\cdot 1/T \tag{6}$$

即ち，遅延時間の対数値と $1/T$ とは直線関係を示す。ここで，

A: 定数，R: Gas Constant，U: ポテンシャルエネルギーで，モノマー 1 mol 当りの活性化エネルギーを εcal/deg.mole とすると，U は $p\varepsilon$ にあたる。

式 (6) から，その勾配が求められ，それよりポテンシャルエネルギーが，又，その切点からは常数 A の値がわかる。

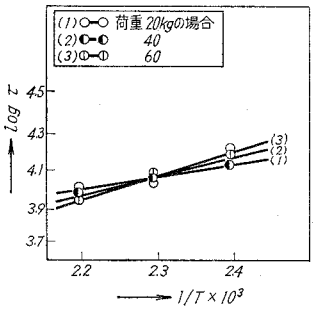
従って 表-5～表-6 から得られた遅延時間 (τ) の対数値と測定温度を絶対温度に直したその逆数を図示した結果は 図-42, 図-43 に示される。

以上により得られたポテンシャルエネルギー，モノマー 1 mole 当りの活性化エネルギー，常数 A の値を 表-8 にまとめる。

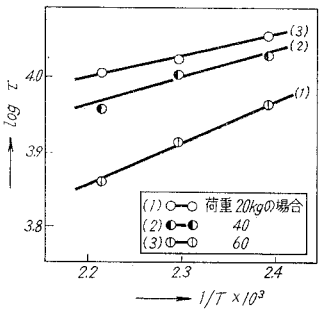
表—8　各ナイロンのポテンシャルエネルギーと定数

	荷　重 (kg)	ポテンシャル エネルギー (kcal/mole)	$A\times10^{-3}$
6-6 ナイロン	20	1.266	2.36
	40	2.080	0.90
	60	5.308	5.35
6-10 ナイロン	20	1.984	1.05
	40	1.804	1.16
	60	3.437	1.54

この表からわかる通り，常数 A の値に多少の変動が認められる。さらに，(5) 式，(6) 式からも分かる通り，温度の増大に伴い，遅延時間が減少することが明らかに認められた。



図—42　$\log\tau$ と $1/T$ の関係 (6-6 ナイロン)



図—43　$\log\tau$ と $1/T$ の関係 (6-10 ナイロン)

V-7 遅延時間 (τ) と荷重 (W) との関係

表-5, 表-6 からわかるように，遅延時間は荷重が増大するにつれて一般に小さくなって行く。この事は遅延時間が温度の増大と共に，減少するということと同様な効果を持つものと考えられる。さらに，各ナイロンのポテンシャルエネルギーは表-8 に示す通り，荷重の増大と共に，増大するのは，それだけ，分子間の凝集エネルギーが増加するためであろうと考察される。

IV-8 6-6 ナイロン, 6-10 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

IV-8-(a) 合成曲線の作成目的

Leaderman 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ことだけで，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[27]。さらに Tobolsky と Ferry は一連の温度で幾桁もの時間にまたがる唯1本の曲線に変える方法を研究している[28]。即ち，これは，いろいろの温度で求められたコンプライアンス曲線を時間の対数軸に沿って移動させ，曲線の各部分が全て重なり合う1本の連続した曲線を作るようにするものである。もし，この合成曲線を作成することが可能であるならば，次の2点を知ることが出来る。

(1) ある基準温度で，測定不可能な非常に微小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立ち，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。

(2) 基準温度における合成曲線を元の各温度で求められたコンプライス曲線に戻す場合，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1本の曲線で示すことが出来れば，非常に便利であるため，著者に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。

IV-8-(b) 合成曲線の作成方法

Ferry によると，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[29]。

$$J_{T_0}(t) = (T\rho/T_0\rho_0)\, J_T(a_T t,\ T) \qquad (7)$$

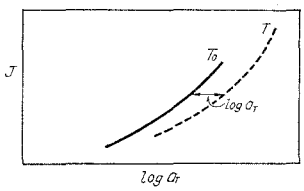
ここで，T_0: 基準温度，T: 任意の温度，t: 時間，J_{T_0}: 基準温度におけるコンプライアンス，J_T: 任意の温度におけるコンプライアンス，ρ: 任意の温度における試料の密度，ρ_0: 基準温度における試料の密度，a_T: シフト・ファクター (移動係数)

この式は，任意の温度 T で測定した値に $(T\rho/T_0\rho_0)$ 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全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を示している。

これらを具体的に示すと次のようになる。

図-44 において，温度 T において各時間（対数）における J (Compliance) を縦軸にして $\log t$ を横軸にして目盛る。これらの曲線を形を変えることなく横軸に平行に $\log a_T$ だけ，ずらすと温度 T_0 における合成曲線を得るということを示す。



図—44　J と a_T の関係

ここで，合成曲線を作る際，曲線を右側の方へ移動させる時は移動を正と考え，左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出来るタイム・スケールの範囲が余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向にずらして，よく重なるようにつないでゆくと，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ると，これが各温度の $\log a_T$ の値を示し，この意味で a_T は移動係数と云われる。

さらに遅延現象過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。

$$\Delta H_a = R\frac{d\ln a_T}{d(1/T)} = 2.303R\frac{d\log a_T}{d(1/T)} \qquad (8)$$

IV-8-(c)　作成結果並びに考察

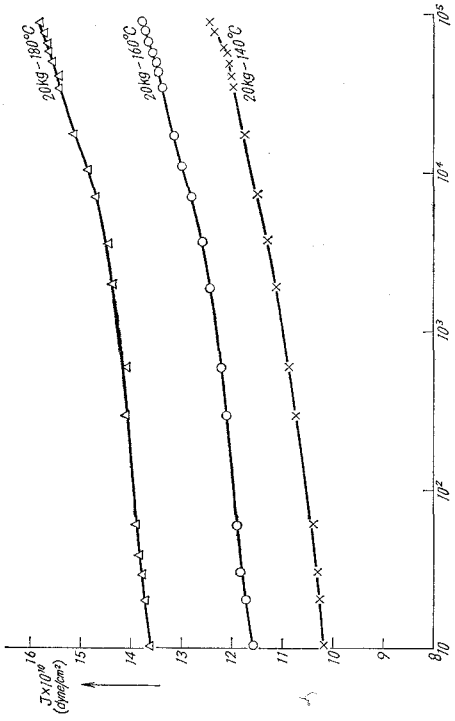
図 45～図-52 には，以上の方法に基づいた合成が作成されている。この作成では，試料の密度は変化しないものと見做し，従って $T\rho/T_0\rho_0=1$ として行なった。

又 表-9 には，式 (8) に基づいて算出した各ナイロンの見かけの活性化エネルギーが示される。

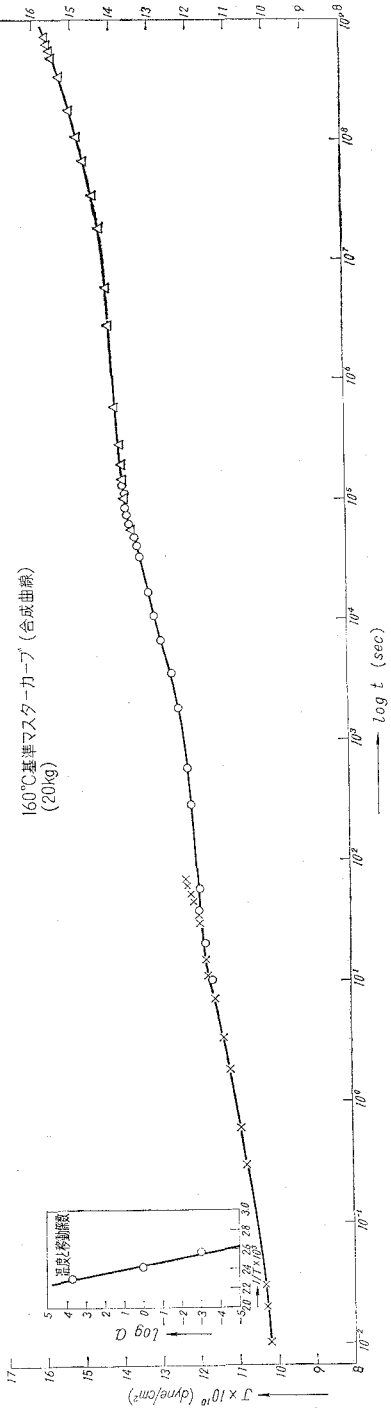
表—9　各ナイロンの見かけの活性化エネルギー

	荷重 (kg)	見かけの活性化エネルギー (ΔH) (kcal/mole)	定数 (A_0)
6-10 ナイロン	20	—	—
	40	33.95	$10^{18.9}$
	60	95.40	10^{53}
6-6 ナイロン	20	102.8	$10^{57.4}$
	40	—	—
	60	98.1	10^{54}

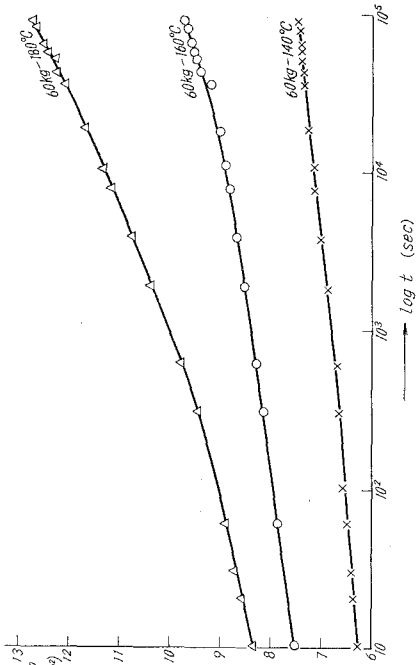
図-45～図-52 までには，6-6 ナイロンの 40 kg 荷重の場合，並びに 6-10 ナイロンの 20 kg 荷重の場合には，重ならないため，除かれているが，他の場合は，ほとんど，カーブの重なりは良好であった。重ならない例は，主として，コンプライアンス～時間の曲線における 24 時間目近くの点において，密度の変化が起き $\rho T/\rho_0 T=1$ が成立しないために起るものと考察される。



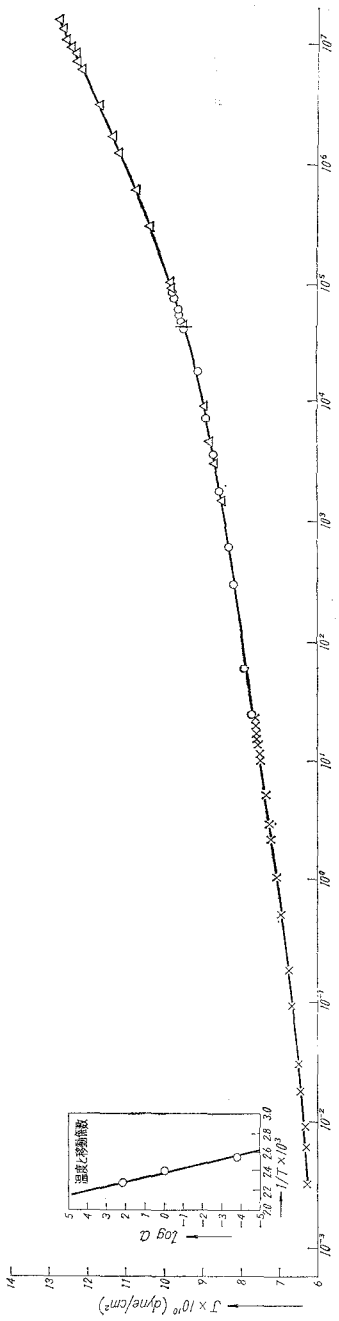
図—45 6-6ナイロンの Compliance J と時間との関係 (20 kg 荷重下における)



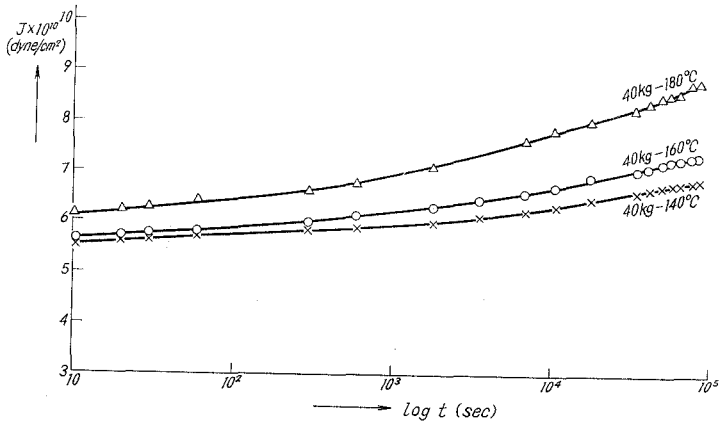
図—46 6-6ナイロンの 160°C 基準温度 master curve (20 kg 荷重下)



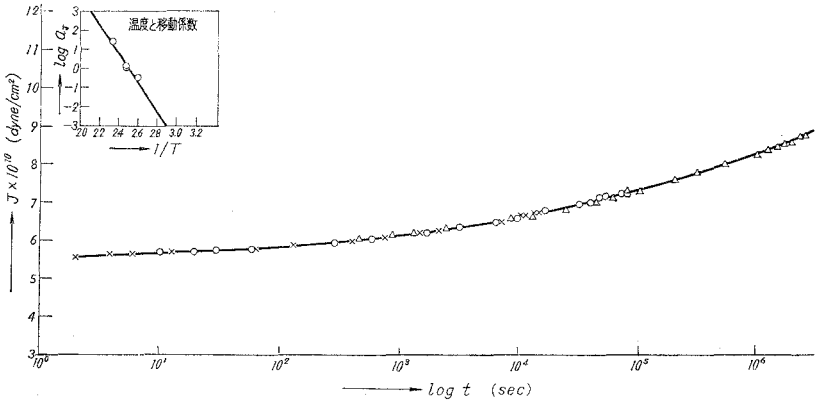
図—47　6-6 ナイロンの Compliance J と時間との関係 (60 kg 荷重下における)



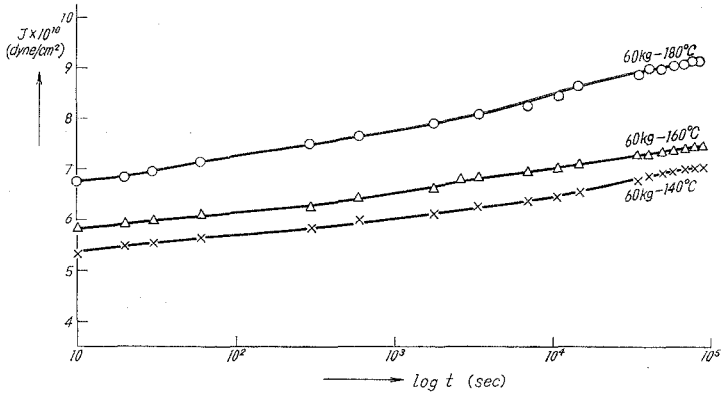
図—48　6-6 ナイロンの 160°C 基準温度における master curve (60 kg 荷重下における)



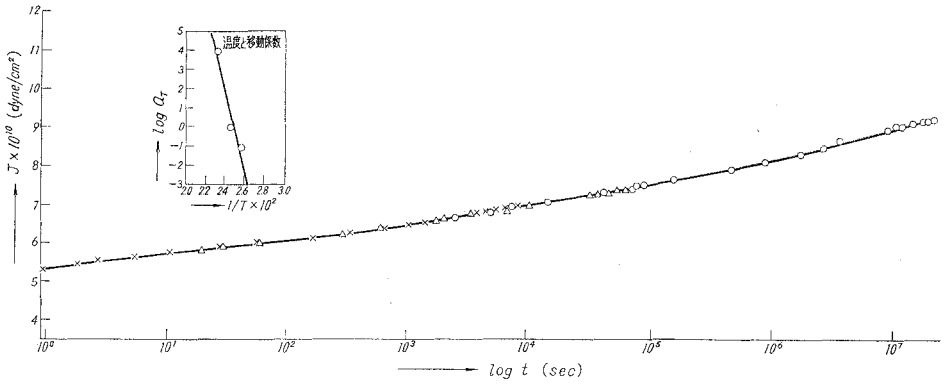
図—49 6-10 ナイロンの Compliance と時間との関係 (40 kg)



図—50 6-10 ナイロンの 160°C 基準温度の master curve (40 kg 荷重)



図—51 6-10 ナイロンの Compliance と時間との関係 (60 kg 荷重下)



図—52　6-10 ナイロンの 160°C 基準温度の masler curve (60 kg)

V. 結　　語

著者等は，6-6 ナイロン，6-10 ナイロンの，それぞれ重合度が 290, 78 の 2 種類について，射出成型された試料を Parallel plate plastometer にかけ，定温，定荷重下の条件で，変形と時間との関係から，E_1, E_2, η_2, η_3 の絶対値を求め，さらに，それらと温度，及び荷重との関係，及び，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で表わすことが出来，最後に，温度時間換算則の成立するコンプライアンスの合成曲線を作成し，一部を除いて，大部分は，比較的良好に合成曲線を描き得ることを確認した。これにより，変形のメカニズムを示すことが出来，合わせて装置材料として使用される場合の一助となると考える。

最後に 6-6 ナイロン，6-10 ナイロンの試料の一部は東洋レーヨン株式会社より提供されたものであり，深甚の謝意を表し，実験，データの一部を処理された奥田武（卒業生）氏に感謝の意を表する。（日本化学会，北海道地方大会，室蘭工業大学にて発表，昭和 41 年 8 月）

（昭和 44 年 4 月 25 日受理）

文　　献

1) 鶴田・小林・松谷： 工化, **62**, 1616 (1959).
2) P. D. Coffmann： J. Polymer Sci., **2**, 306 (1947).
3) 福本： 東洋レイヨン集, **10**, 76 (1955).
4) R. Aclion： J. Am. Chem, Soc., **3**, 5 (1948).
5) W. E. Catlin et all： J. Polymer Sci., **2**, 412 (1947).
6) 5) と同じ.
7) 5) と同じ.
8) A. P.： **2**, 638, 463；**2**, 739, 959.
9) 渡辺正元； ナイロン, p. 278.
10) 渡辺正元； ナイロン, p. 84.
11) G. Wike： Angew, Chem., **69**, 397 (1957).

12) 高分子学会高分子機械材料委員会： ナイロン樹脂ガイドブック, p. 10.
13) 伊藤昌寿・他： 日本化学会第 18 年会講演要旨集, p. 591.
14) 小松藤男： 室蘭工業大学研究報告, **5**, No. 1, p. 135-154 (1965).
15) 高分子学会高分子機械材料委員会： ナイロン樹脂ガイドブック, p. 10.
16) G. J. Diens and H. F. Klemn： J. of Applied Physics., **17**, 458 (1946).
G. W. Scott. Blair： Ind. Eng. Chem., **37**, 255 (1945).
W. M. Gearhart and W. D. Kennedy： Ind. Eng. Chem., **41**, No. 4, 695 (1949).
17) 鶴田基弘： プラスチック材料講座, ポリアミド, p. 96-97.
18) 鶴田基弘： プラスチック材料講座, ポリアミド, p. 115.
19) 福原周也： 高分子実験学講座 3, 高分子の重合度測定, p. 67-150.
20) W. M. Gearhart and W. D. Kennedy： Ind. Eng. Chem., **41**, No. 695 (1949).
21) 鶴田基弘： プラスチック材料講座, ポリアミド, p. 77.
22) 高分子学会高分子機械材料委員会： ナイロン樹脂ガイドブック, p. 59.
23) 高分子学会高分子機械材料委員会： ナイロン樹脂ガイドブック, p. 60.
24) 井本立也： レオロジー入門, p. 114.
25) 井本立也： レオロジー入門, p. 82-91.
26) 神原　周・他： 高分子実験学講座 3, 高分子の物性 I, p. 11.
27) 小野木重治： 高分子の力学的性質, p. 85-87.
28) 神原　周・他： 高分子実験学講座 3, 高分子の物性 I, p. 164-165.