

高分子溶融物の流動性

神戸博太郎

高分子溶融物の流動性は高分子成型加工の基礎的問題として高分子レオロジーの重要問題の一つである。溶融物の粘度は分子量、温度などとともにずり速度によって変化する。非ニュートン性は擬塑性流動と考えられる。高分子溶融物の毛細管流動においては、粘度の圧力による変化、流入口における管長補正効果、流出物の形の不規則性の発現とその原因の解明、流出物の弾性回復による外径の増大と法線応力効果などの問題がある。さらに Weissenberg 効果を利用した求心ポンプの原理と応用、溶融物の劣化などを述べる。

はじめに

高分子のレオロジーには三つの主対象がある。第一は高分子の希薄溶液の粘度で、Staudinger が高分子の分子量と溶液粘度の関係が分子量の決定に使えることを指摘して以来広く開拓されてきた概念である。現在ではこれはいわゆる固有粘度「 η 」として個々の分子の性質、すなわち分子の大きさ、形、屈曲性、分枝などを判定する基準となった。この場合には連続した液体と考えられる溶媒中に固体分子が懸垂したために生ずる流動に対する抵抗の増加がみかけの粘度に対してどのように影響するかを考察することが必要で、水力学的理論と呼ばれる体系が形作られている。これによって鎖状高分子の統計的な形態の概念が確立され、さらに発展して濃厚溶液の粘弾性の理論的裏付けの方向に向かっており、今日の高分子レオロジーの理論的基礎を与えている。

第二は実用材料として高分子の力学的特性に関するものである。繊維、プラスチック、ゴムなどとして、高分子は広い範囲にわたって実用化されているが、これらはいずれも固体として用いられるものであり、弾性、強度、可撓性、耐摩耗性などが他の固体に比べて優れた特徴をもっている。この分野においては主として天然物を合成高分子物におきかえる方向に努力が集中されている。したがってこれらの特性を調べるにも、天然高分子に対する研究方法が改良されて合成高分子に及ぼされている。天然物の実用性能の試験は古くから行なわれているが、これらの試験法はいずれも特定の物質に対して固有のものとして考案されており、そのためにいわゆる材料試験法が各物質ごとに規定されるという不便さがあった。この方面ではレオロジーの概念の確立とともに統一された基準で物質にとらわれない試験法の確立という方向への努力がつけられている。この際従来の方法ではとくく便宜的に取り入れられていた時間の影響が重視され、定応力クリープ、定ひずみ応力緩和の二つの基準的方法といわゆる動的方法の採用によって、固体の力学的

性質を緩和スペクトルまたは遅延スペクトルの形で表現することの重要性が認識されてきた。この分野では各物質に対するこれらのスペクトルの実験的測定と、固体の構造との関係を裏付ける理論的解釈がもっとも重要である。

第三の分野は、主として成型法の発展に伴って生じた。高分子物質はその特徴として使用目的に応じて一定の形に成型加工することができる。たとえばプラスチックの構造部品の形を整えるためには、切削などの二次加工を用いる場合もあろうが、多くの場合は加熱して軟化したものを加圧して型の中に圧縮成型し、冷却後取り出して一定の形を与えるといういわゆる molding の方法がとられる。繊維や棒、板、パイプ、フィルムなどを作るときには溶融した材料を加圧して細孔や細隙から押し出して成型する。これも molding である。あるいは calendaring といって厚い板状物を熱ロールの間を通して、押し広げていく方法もある。

このような成型加工を行なうにはいずれも多少とも温度を上げ、高分子が軟化したところで成型する。いわゆる熱塑性を利用するのである。これは成型に要するパワーを節約すると同時に成型加工の時間的短縮をはかるといふ経済的理由もあろうが、低温で加工すると流動性が悪く、ちぎれたり、割れたりすることが多いというのが大きな理由であろう。そこで成型加工法の研究には高分子物の加熱溶融した状態における流動性を調べることが必要になる。実際には型の構造や大きさ、型やノズルの表面の性質なども製品の性状に大きく影響するから、流動性だけ調べても、必ずしも製品の一義的なコントロールはできないであろうが、このような性質が重要であることは否めないであろう。

この分野のレオロジーは前に挙げた二つの研究対象に比べると、それほど多くの成果が上がっているとはいえないが、現在の問題としては極めて重要であり、研究の範囲も広く、注目に値する。このような理由から本文では主として第三の研究対象に焦点を合わせてみることに

した。この問題に関しては金丸教授¹⁾および高柳教授²⁾によるゆきとどいた総説があり、とくに昨年工化誌上に掲載された金丸教授の編集による高分子材料の成型加工に関するシンポジウム³⁾は今日の情勢をあますところなく伝えており、あえて付け加えることもない。しかし、せっかくな紙面を与えられたので、レオロジーの立場で興味のあるものだけをまとめてみた。工業の見地および物性論の見地からの解説は上記の総説および、T. G. Fox⁴⁾の著書、松前氏⁵⁾の解説などを参照されたい。

溶 融 粘 度

高分子溶融物* といえ厳密にはナイロンのような結晶性高分子物の融点以上の状態をさすべきであろう。しかし成型法との関係を考えるならば、ポリスチレンのような無定形高分子物のガラス転移点以上の温度における状態も含めて考える方が都合がよい。この状態の高分子は本質的には流体であるから、その流動性の基本が粘度にあることはいうまでもない。その意味で溶融粘度** についての研究は古くから行なわれている。

溶融物は濃厚溶液とはほぼ同じくらいの粘度をもち、同様に非ニュートン性を示すので、理論的にも実験的にもほぼ同じ歩調で研究されてきた。この方面でとくに注目すべき成果はいずれも実験式であるが、溶融粘度の温度変化と粘度と分子量との関係である。

粘度 η の温度変化 (絶対温度 T) については古くアンドレードの式

$$\eta = Ae^{E/RT} \quad (A, E: \text{定数}) \quad (1)$$

が成立することが認められ、アイリングの理論的裏付けもあって、流動の活性化エネルギーとして E を求めることが広く行なわれてきた。この式の適用範囲は比較的狭い温度範囲に限られるが、Williams-Landel-Ferry⁶⁾ はもっと広い範囲で成立する、いわゆる WLF 式を提出した。

$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{T_s}} = \frac{-8.86(T-T_s)}{101.6+(T-T_s)} \quad (2)$$

ここに η_T, η_{T_s} はそれぞれ絶対温度 T, T_s における粘度である。 T_s は各物質に特有の値で、その実測値は多くの高分子に対してガラス転移点 T_g よりほぼ 50°C 高いことが示された。(2) をかき直して

$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = \frac{-17.44(T-T_g)}{51.6+(T-T_g)} \quad (3)$$

これよりガラス転移点 T_g が既知の高分子の溶融粘度が直ちに計算できる⁴⁾。

Fox-Flory らは高分子の溶融物および濃厚溶液に対して

$$\eta = K Z_w^{3.4} \quad (Z_w \geq Z_c) \quad (4)$$

が成立することを見出した⁴⁾。ここで Z_w は重量平均鎖長であり、(4) 式はその物質特有の Z_w の値、 Z_c より大きい範囲で成立するもので、3.4 乗則と呼ばれている。 Z_c の値は溶融物ではほぼ 1,000 である。Fox-Losh-aek⁷⁾ はポリエステル、ポリアミドなどの溶融物について、 $Z_w < Z_c$ の範囲では 1.5 乗則が成立するといっている。

(4) 式は線状高分子に対して成立するものであるが、分枝があるとこれから外れてくる。しかし Peticolas-Watkins⁸⁾ はポリエチレンにこの式を適用し、分岐度 (100C 原子当たりの CH_3 の数) N_c において、粘度の値に

$$\eta(\text{corr.}) = \eta e^{2.35N_c} \quad (5)$$

という補正をすれば、3.4 乗則が成立することを示した。

Bueche⁹⁾ は分子のからみ合いを考慮した模型を用い、3.4 乗則を理論的に導いた。

非ニュートン性

高分子溶融物の粘度は、測定に用いたずり速度 $\dot{\epsilon}$ またはずり応力 p によって変化する。McCormick ら¹⁰⁾ は非ニュートン性は分子量分布に関係があり、分布が狭く、分子量の小さいものほどニュートン性であることを示した。

高分子溶融物は一般に降伏値を示さないので、その流動はいわゆる擬塑性 (pseudo-plastic) 型となる。したがって、流動方程式はベキ関数型

$$\dot{\epsilon} = k p^n \quad (k, n: \text{定数}) \quad (6)$$

または多項式型

$$\dot{\epsilon} = a p^n + b p^m \quad (a, b, n, m: \text{定数}) \quad (7)$$

が用いられることが多い^{3), 11)}。たとえば林田¹¹⁾ はスクリーナー押出機の解析に際して、(6) 式または

$$\eta \dot{\epsilon} = p + b p^3 \quad (\eta, b: \text{定数}) \quad (8)$$

が成立することを示した。Marker ら¹²⁾ はポリエチレンに対して

$$\dot{\epsilon} = a p + b p^2 \quad (a, b: \text{定数}) \quad (9)$$

が成立するものとし、非ニュートン性に関与する p の二次項の係数が分枝に関係していることを示した。

Eyring¹³⁾ はその粘性理論から

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{\beta} \sinh \alpha p \quad (\alpha, \beta: \text{定数}) \quad (10)$$

または

$$p = \frac{1}{\alpha} \sinh^{-1} \beta \dot{\epsilon}$$

を導いた。Ree-Eyring¹⁴⁾ はこの式を高分子溶融物に適用して、さらに一般的な

$$p = \sum_n \frac{x_n}{\alpha_n} \sinh^{-1} \beta_n \dot{\epsilon} \quad (x_n, \alpha_n, \beta_n: \text{定数}) \quad (11)$$

*melt, 従来熔融物と書かれていたが、当用漢字の制限にあい、最近では溶融物となった。溶は液体の中に溶けるという意味の字であるから、あまり適切ではない。これに対して金丸教授³⁾は“融液”という語を案出された。この方が合理的であるが、まだポピュラーなことばになっていない。英語では溶融高分子 (molten polymer) ということが多い。

**melt viscosity, しばしば bulk viscosity と呼ばれているが、bulk viscosity は volume viscosity の意味に使われることもあるので好ましくない。

を導いた。

Spencer ら¹⁵⁾ はポリスチレンの毛細管流動において流動度 ϕ に対して

$$\phi = \frac{\dot{\epsilon}}{p} = \frac{1}{\eta} \left[1 + k_0 p + \frac{(k_0 p)^2}{2!} + \frac{(k_0 p)^3}{3!} + \frac{(k_0 p)^4}{4!} \right] \quad (k_0: \text{定数}) \quad (12)$$

が成立することを示した。(12) は p の小さいときには指数関数に近くなり、 p の大きいところではベキ関数に近くなる。 ϕ は常に正の値で、 p の正、負によって値が変わるものではない。その意味で、(12) 式および(9)から導いた ϕ が p の奇数次の項を含むことには問題がある¹⁶⁾。

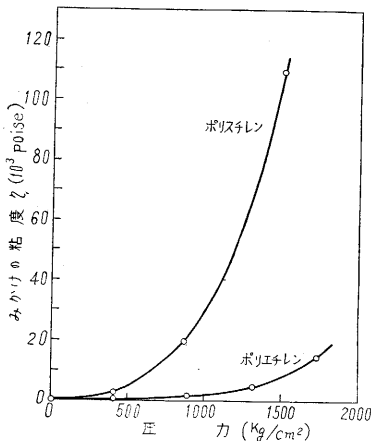
Bueche¹⁷⁾ は非ニュートン流動の一般式を求めようとしているが、簡単な形にはまとめられず、理論的にもまだ難点が残っている¹⁸⁾。

毛細管流動

高分子溶融物においては、押出成型、射出成型などに関連して、細孔または細管から高压で押し出されるとき流動がもっとも重要である。この場合に現われる重要な事実をとり上げてみよう。

(a) 圧力による粘度の変化 高分子溶融物は僅かながら圧縮性を示す¹⁹⁾。Maxwell-Matsuoka²⁰⁾によれば溶融ポリスチレンで約 70kg/cm² の圧力により約 1% の体積の減少がみられるという。そこで押出機などで高压を加えたときの粘度の変化が問題になる。

Maxwell-Jung²¹⁾ はポリスチレンと分枝ポリエチレンの溶融物に 1,700 kg/cm² までの静水圧をかけた状態で、粘度の測定を行なった(第1図)。196°C のポリスチレンは 600kg/cm² 付近で粘度の急上昇を示し、1,300 kg/cm² に達すると



第1図 粘度の圧力変化 (Maxwell-Jung²¹⁾による)

程度の圧力が用いられている。

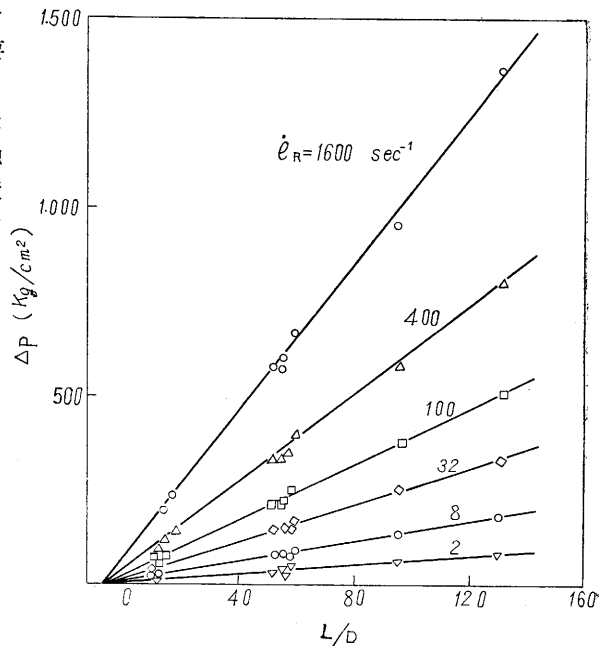
149°C のポリエチレンは 1,300kg/cm² くらいまでは圧

*真のずり速度は計算によって求められる¹⁹⁾。

力とともに粘度の徐々な上昇を示すが、この辺から結晶化が始まり急激な上昇がみられる。1,700kg/cm² では大気中の値の 14 倍くらいの粘度となる。溶融ポリエチレンの粘度はポリスチレンに比べてかなり小さいが、比較的低压から急上昇を示すのが特徴である。しかし実際には低压で十分流動性があるから、粘度に対する圧力の効果はあまり問題とならない。

Maxwell-Jung²¹⁾ の実験では高い静水圧が働いているが毛細管の両端に加えられる圧力差はあまり大きくない。これに対して Metzner ら²²⁾ は圧力差が大きくなる場合の方が実際問題に近いので、このことを取り扱った。

押出型の粘度計で、毛細管の両端に生ずる圧力差 Δp と、毛細管の長さとの比 L/D との関係は、毛細管に働くずり速度 $\dot{\epsilon}_R$ (ずり速度は毛細管内で分布があるので、管の内壁に働くみかけの値 $4Q/\pi R^3$ をとる*)、 Q は単位時間の液の流量、 R は管の半径)のある一定の値に対して、一つの直線で表わされる(第2図)。160°C のポリ



第2図 管長補正ポリエチレン、160°C、垂直切口流入口 (Metzner ら²²⁾による)

エチレンで $\dot{\epsilon}_R = 1,600 \text{ sec}^{-1}$ の場合に Δp が小さいところから 1,000 kg/cm² にいたるまでこの直線関係が保たれることから、Metzner らは圧力の影響はみられないといっている。

(b) 管長補正 毛細管流動に対してハーゲン・ポアゼイユの法則が成立するならば

$$\Delta p = 4\eta \dot{\epsilon}_R (L/D) \quad (13)$$

となるので、一定の $\dot{\epsilon}_R$ に対しては Δp と L/D の関係は原点を通る直線となるはずである。しかし高分子溶融

物に対する実測値 (第 2 図) は直線とはなるが原点を通らない。Bagley²³⁾ は直線が原点を通るようになるだけ、 L/D に補正項を加えて、これを管長補正とした。160°C のポリエチレンの管長補正は $L/D=3\sim 6$ であるから、 L/D が 10 以下の短い毛細管を用いるときにはこの補正が極めて重要になってくる。

この補正は粘性流体に対する Couette の管長補正と同じ形になるが、その値がはるかに大きくなるので、単なる流入部における粘性抵抗の効果だけに基づくものではない²⁴⁾。Metzner ら²²⁾ は流入部の形の影響を検討した。第 2 図は流入部が垂直の切口をもっている場合であるが、頂角 20° および 160° の円錐形の流入部をもつ場合の結果と比較してみると、 L/D が十分に大きければ流入部の形はあまり影響しないことが明らかにされた。

(c) 流出物の形の不規則性 高分子溶融物が円筒形の毛細管から押し出されて出口で冷却凝固するとき、 Δp が小さいときには円筒状でなめらかな表面をもつ棒状のものができる。しかしある程度以上の Δp (したがってずり応力) をかけて大きいずり速度で流出させると、流出物の表面が波状になったり、らせん状に捲いたり、表面が割れてちぎれちぎれになったりした不規則な形のもので出てくる。このような現象の現われ始める臨界ずり応力は $10^6\sim 10^8$ dyne/cm² である。この現象は、押出成型の流出速度に制限を与えるので、臨界ずり応力なるべく小さくするようにするために、その原因についていろいろの研究がなされている^{22), 25)}。

Spencer¹⁵⁾ は毛細管流動においては物質内部に働くずり応力に分布があり、ずり応力の比較的大きい管壁に近い周辺部分においては軸に近い中心部分よりも分子の配向がいちじるしいので、管を出たところで急激に冷却する際、次の項でべる弾性回復が起こるときに、周辺部分の方がいちじるしくちぢむために一種の挫屈が起こるといふ説を立てた。Spencer はさらに臨界応力において、流出物の直径 d と管径 D との比 d/D が一定になるといっているが、Metzner²⁵⁾ はこの比は必ずしも一定にならないことを示した。

Westover-Maxwell²⁶⁾ は不規則な形が現われるのは乱流を生ずるためであるとしたが、この場合のレイノルズ数は 10^{-4} 以下であって乱流とはなりえないことが指摘されてこの説も否定された²⁵⁾。

これらに対して Tordella²⁷⁾ は臨界ずり応力に対して管の直径はあまり影響しないが、長い管を用いると、その値が小さくなることを見出し、とくに流入口の形が大きい影響をもつことを認めた。そこで Tordella はこれらの不規則性の発生は流入部における高分子溶融物の内部で破壊が行なわれるためであるとし、写真によってこれを明らかにした。Schott-Kaghan²⁸⁾ も流入口を円錐形に

すると臨界ずり応力が大きくなることを見出し、Clegg²⁹⁾ は円錐の頂角を 20° くらいにすると、臨界ずり応力が垂直な切口の場合の 10 倍になることを認めた。

Metzner ら²²⁾ は Tordella, Clegg らの測定は $L/D < 20$ の短い管が用いられていることを指摘し、160°C のポリエチレンでは $L/D=8.7\sim 35$ 、円錐頂角 40°~180° の範囲の変化に対して臨界ずり速度が変化を示さないことを認めた。ただし頂角を 20° にすると臨界ずり速度は 2~3 倍になる。このことから Metzner ら²²⁾ はしいて円錐形の流入口を用いなくても、 L/D を十分に大きくすれば十分大きな臨界ずり速度をうることができるといっている。

Spencer¹⁵⁾ は臨界ずり速度の温度依存性から、その値が溶融物の緩和時間に逆比例するとしている。Metzner ら²²⁾ は臨界ずり応力は温度に無関係であるとして、ある温度における臨界ずり速度が判れば、あらかじめ定めたずり応力-ずり速度関係から、他の温度における臨界ずり速度が求められるとした。Metzner ら²²⁾ が垂直切口の流入口をもつ管について求めた臨界ずり速度は第 1 表の通りである。

第 1 表 160°C のポリエチレンの臨界ずり速度

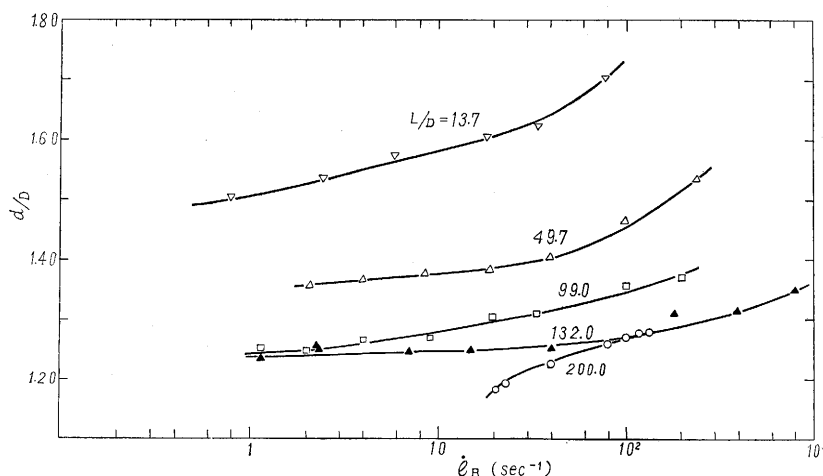
L/D	臨界 $\dot{\epsilon}_R$
10~20	25~70 sec ⁻¹
35~55	40~90
100~135	75~120
200	160~170

Metzner ら²²⁾ はポリエチレンを管の中に流入してから、5~18 時間放置して、流入により生じた効果が十分に緩和されてから押し出すと流出物の形に不規則性がみられないことを示した。このことは不規則性の原因が流入口にあるという Tordella の考えを支持するものである。一方流出口の方は形をかえてもほとんど影響がないことが確かめられた。

(d) 弾性回復 毛細管から押し出された直後の高分子溶融物の直径 d は毛細管の内径 D よりもいくらか大きい。この現象はゴム工業では古くから知られており、1893 年に Barus³⁰⁾ が記述しているので、Houwink³¹⁾ はこれを Barus phenomenon と呼んでいる。

前項で述べたように、Spencer¹⁵⁾ は流動による分子の配向とその結果生ずる弾性的張力の分布を考えたが、毛細管から出たところで弾性回復が起こるので、流出物はちぢむと同時に直径が大きくなると考えた。Houwink³¹⁾ も流速の分布から同様な説明を加えている。

これに対して Philippoff³²⁾ は粘弾性流動に特有の法線応力効果が毛細管の場合には軸方向の張力となって現われ、これが流出口における回復の原因となるとした。Metzner ら²²⁾ も同様に法線応力効果による回復と考えたが、流入口の効果も関係しているといっている。第 3 図



第3図 流出物のふくらみ，ポリエチレン，160°C，
垂直切口流入口 (Metznerら²²⁾による)

は 160°C におけるポリエチレンの測定結果であるが、 d/D が $\dot{\epsilon}_R$ と L/D の両方に関係していることが判る。一般に短い管の場合には流入口の円錐形の頂角を小さくすると、 d/D が小さくなるが、長い管ではこのような影響はみられない。第3図にみられるように $L/D > 133$ ではずり速度が大きいところでは、 L/D による d/D の変化はみられなくなる。

毛細管の場合には物質内に働くずり速度に分布があるので、応力にも分布があり、実測量との比較をするためには、体積要素における流動方程式を装置の境界条件にしたがって積分しなければならぬ。毛細管内に働くずり応力に対してはこのような積分は一般の流動方程式に対して可能である¹⁹⁾が、法線応力についてはこの種の計算はまだ行なわれていない。Metznerら²²⁾は、流動方程式としてベキ関数型の(6)式を用い、ずり速度の分布を求め、これより Oldroyd³³⁾によって求められた d/D の理論式をつかって、ポリエチレンとポリプロピレンの弾性効果を比較した。その結果ポリプロピレンの方が弾性がいちじるしいことが認められ、粘性流動のずり速度とずり応力の関係はあまりちがわないのに、押出機の効率に相違があることが予想されることを示した。

Tordella²⁷⁾は流出物の形の不規則性が現われる臨界ずり応力は弾性応力と粘性応力との比として与えられるとしたが、Metznerら²²⁾の計算ではこの比がポリエチレンに比べるとポリプロピレンは約300倍になる。この比の値は L/D によってちがうが、これも臨界ずり応力流入口の効果が含まれていることを示している。

法線応力効果

溶融物の流動に弾性を伴うことは明らかであるが、このことは回転粘度計などの回転型の流動でもっとはつきり現われる。弾性そのものは流動を開始または停止し

たときの遷移現象としてあらわれるのがもっと一般的であるが、定常流動においては法線応力効果となって現われるのが特徴である。

回転型流動における法線応力効果は Weissenberg によって指摘され、Weissenberg 効果と呼ばれている。この場合には回転軸に向かって圧力が発生するので、液は回転軸の方向に押しよせてくる。

たとえば弾性のいちじるしい液体中で丸棒を回転させると、液は棒の周りにはい上がってくる。あるいは2枚の円板の一方を回転し他を回転軸の方向に動けるようにしておく、回転とともに板の間

隙は次第に開いてくる。そのとき、静止板の中央に孔をあけ、間隙が変わらないように押えておくと、液は孔から押し出される。この装置をつかい、液を周辺から補充してやれば中央に集まったものが、その孔から押し出されるので、一種のポンプができる。このポンプは遠心ポンプの逆方向に液を送るので、求心ポンプ (centripetal pump) と呼ばれている^{22), 34)}。

Maxwell-Scalora³⁴⁾はこの原理を用いて高分子溶融物の新しい押出機を考案し、この方法が液の弾性を利用しているので、elastic melt extrusion または rheoelastic extrusion と呼んだ。この種の粘弾性体では一般にずり速度の大きい方が法線応力効果が大きくなり、弾性による押出効率がよくなるはずだが、一方ずり速度の増大とともに粘性抵抗がますので、溶融物の押出速度を最大にする適当なずり速度というものが存在する。温度を上げると粘度は小さくなるが、弾性の方も小さくなるから、やはりあるずり速度において流量がもっとも大きくなる温度というものがある。

Maxwell-Scalora³⁴⁾はこの押出機の利点として次のことを挙げている。まず圧力があまり大きくならず、2~3kg/cm² であって、スクリュウ押出機の中の圧力と比べるとはるかに小さい。また滞留時間が短いので熱劣化を受けにくい。この押出機はポリエチレン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどにも使えるが、可塑性ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどでは材料が金属と接着し易いので、ずり速度が大きくなって弾性効果が現われ易い。

回転部と固定部の間隙を変えて、試料の圧縮比を大きくすれば、溶融物の中のガスを抜くことができる。これによりフォーム (foam) の密度を適当に調節することも可能である。またポリエチレンに50%くらいまでのカーボンブラックを約10秒の滞留時間で十分混合する

ことができるし、架橋剤の配合に用いれば、架橋がすすんで弾性が増加するにつれて押し出しやすくなるという従来の押出機ではなかった特徴もある。

劣 化

前節で述べたように高分子溶融物は比較的高温で取り扱われるので熱劣化を受け易い。また空気中の酸素によって酸化される。そのために押出機の滞留時間はなるべく短いことが望ましい。前節の弾性効果を利用した押出機の考案もこの要請に応える一つの方法である。溶融粘度の測定においても、できるだけ空気に触れないようにし、短時間で測定を完了しないと、測定中に粘度の値が変化してしまう。

しかし逆に一定温度における溶融粘度の時間的変化を追跡して、高分子の劣化の機構を調べることもできる。たとえば Marshall-Todd³⁵⁾ はこの方法でポリエチレン・テレフタレート熱分解を調べている。

また高分子溶融物に大きいずり応力を作用させると、機械的劣化を起こすことがある。Schott-Kaghan³⁶⁾ は溶融物を毛細管を通して反復して流動させ、流過回数とともに粘度の変化を調べた。その結果、低密度のポリエチレン DYNH では 188 または 262°C で 4 回通したのでは粘度は変化しないが、341°C で 10 回通すと粘度は約 56 % 低下する。また高密度ポリエチレン Marlex-6,000 では 163°C で 5 回通したときには粘度の変化がみられず、274°C で 10 回通すと、低密度の場合と逆に、粘度が約 29% 上昇した。低密度ポリエチレンでは粘度の減少は熱劣化の効果と考えられるが、高密度の Marlex は低密度のものに比べると約 16 倍の末端二重結合をもっているため、酸化をうけて分枝や架橋を生じ、粘度が上昇するものと考えられる。いずれにしてもこの種の実験には機械的劣化と同時に熱劣化あるいは酸化を伴うので、純粋に機械的劣化だけを調べることは難しい。

文献調査に協力してくれた高野正治氏に感謝する。

(1961. I. 23)

文 献

- 1) 金丸鏡, 高分子 **7**, 290, 333 (1958); 金丸鏡, 深沢義朗, 工化 **63**, 396 (1960).
- 2) 高柳素夫, 高分子 **3**, 27 (1954); **7**, 106(1958); 工化 **62**, 1071 (1959).
- 3) 金丸鏡編, 工化 **63**, 371-464 (1960).
- 4) T. G. Fox, G. Gratch, S. Loshaek, "Rheology (Ed. F. R. Eirich)", I, p. 431, Acad. Press, New York, 1956.
- 5) 松前重義, 高分子 **9**, 1069(1960).
- 6) W. L. Williams, R. F. Randell, J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3701(1955).
- 7) T. G. Fox, S. Loshaek, J. Appl. Phys. **26**, 1080(1955).
- 8) W. L. Peticolas, J. M. Watkins, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5083(1957).

- 9) F. Bueche, J. Chem. Phys. **20**, 1959(1952); **25**, 599(1956).
- 10) H. W. McCormick, F. M. Brower, L. Kin, J. Polymer Sci. **39**, 87(1959).
- 11) 林田建世, 工化 **63**, 384(1960).
- 12) L. Marker, R. Early, S. Aggarwal, J. Polymer Sci. **38**, 381 (1959).
- 13) H. Eyring, J. Chem. Phys. **4**, 283(1936).
- 14) T. Ree, H. Eyring, J. Appl. Phys. **26**, 793(1955).
- 15) R. S. Spencer, R. E. Dillon, J. Coll. Sci. **3**, 163 (1948); **4**, 241(1949); R. S. Spencer, J. Polymer Sci. **51**, 591(1950).
- 16) 神戸博太郎, ゴム協会誌 **30**, 1000(1957).
- 17) F. Bueche, J. Chem. Phys. **22**, 1570(1954).
- 18) 池田勇一, 材料試験 **6**, 235(1957).
- 19) R. S. Spencer, G. D. Gilmore, J. Appl. Phys. **20**, 502(1949).
- 20) B. Maxwell, S. Matsuoka, S. P. E. Journ. **27**, No. 2, 13 (Feb., 1957).
- 21) B. Maxwell, A. Jung, Mod. Plast. **35**, No. 3, 174(Nov., 1957).
- 22) A. B. Metzner, E. L. Carley, I. K. Park, Mod. Plast. **37**, No. 11, 133(July, 1960).
- 23) E. B. Bagley, J. Appl. Phys. **28**, 624 (1957); **29**, 109(1958).
- 24) 荒井定吉, 青山宏, 鈴木功, 工化 **63**, 418(1960).
- 25) A. B. Metzner, Ind. Eng. Chem. **50**, 1577(1958); **51**, 225(1959).
- 26) R. F. Westover, B. Maxwell, S. P. E. Journ. **13**, No. 8, 27(Aug., 1957).
- 27) J. P. Tordella, J. Appl. Phys. **27**, 454(1956); S. P. E. Journ. **13**, No. 8, 36(Aug., 1957); Trans. Soc. Rheol. **1**, 203(1957); Rheol. Acta **1**, 216(1958).
- 28) H. Schott, W. S. Kaghan, Ind. Eng. Chem. **51**, 844(1959).
- 29) P. L. Clegg, "The Rheology of Elastomers (Ed. P. Mason, N. Wookey)", p. 174, Pergamon Press, London, 1958.
- 30) C. Barus, Am. J. Sci. (3) **45**, 87(1893).
- 31) R. Houwink, "Elasticity, Plasticity and Structure of Matter," p. 203, Cambridge, 1937.
- 32) W. Philippoff, Trans. Soc. Rheol. **1**, 95(1957); **2**, 263(1958).
- 33) J. G. Oldroyd, Proc. Roy. Soc. **A 245**, 278(1958).
- 34) B. Maxwell, A. J. Scalora, Mod. Plast. **37**, No. 2, 107(Oct., 1959).
- 35) I. Marshall, A. Todd, Trans. Faraday. Soc. **49**, 67(1953).
- 36) H. Schott, W. S. Kaghan, Mod. Plast. **37**, No. 7, 116(March, 1960).

正 誤 表 (1月号)

頁	段	行	種別	正	誤
11	左	9	本 文	静的引張の場合以外は	すべて
12	右	下から 2	文 献	第 2 報	第 1 報
"	"	下から 1	"	109(1961)に...	108(1961, 1), 1 に.....