

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-Todd<sup>35)</sup> 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-Kaghan<sup>36)</sup> 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.....