

熔融粘度と可塑性流れの關係に就いて

富久宏太郎・古川 淳二

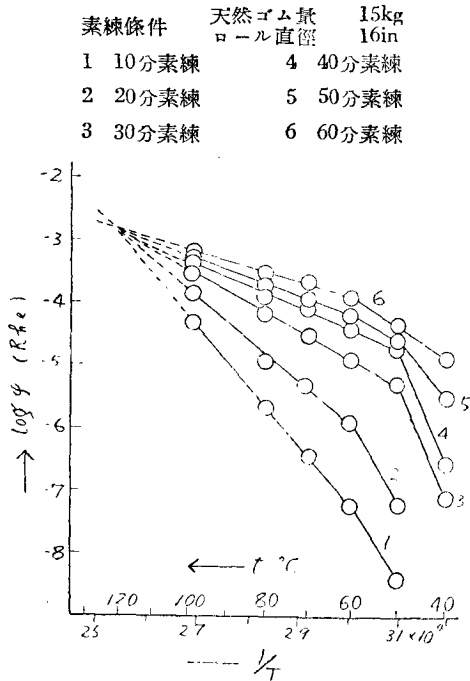
ゴムの可塑性流れの温度係数を測定したが、此の時も或温度範囲では液體に於ける Andrade の式が適合する。

即ち流動度 ϕ (C.G.S)單位即ち Rhe)は

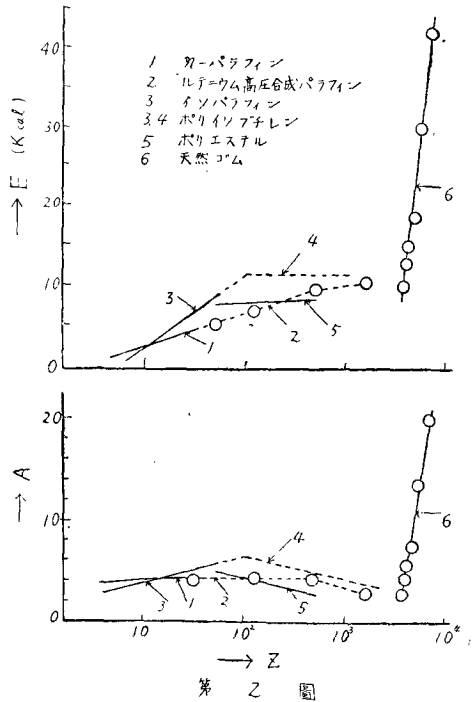
$$\log \phi = A - \frac{E}{2.3J3RT} \quad (1)$$

となる。60°C以下ではずれるが、60~100°Cではよく適合する。そしてここに興味があるのは種々の素練度のゴムの直線が或温度(125°C)で全部一點に交ることである。これは外挿したので尙實驗を要するが、この點で全部一様の流動度となり、この點を境とし流動度の順位は逆になることになる。

第 1 圖



第 2 圖



この事は結局(1)式のE(eal/mol)とAの間に直線關係のある事を示すもので

$$E = 1820A + 5200$$

が得られた。之を他の合成ゴムや又 HouwinKの合成樹脂のデータ⁽¹⁾よりE, Aを調べてみる

と系統が同一でないものを一緒にしてもEとAは大體直線關係があるのではないかと思われる。

EとAが直線關係にあるのは各々が重合度の函數であり、實際 $\log Z$ (Zはカーボン數)と直線關係にある事が判つたのでその爲である。即ちこの試料の溶液粘度より重合度を求め $\log Z$ とA, Eを點綴すると次の直線關係が得られた。

$$E = 123800 \log Z - 433600$$

$$A = 68 \log Z - 241$$

これより次の通りとなる。

$$E = 1820 A + 5200$$

此の關係は液體又は他の熔融粘度の時にも見られるのであつてパラフィン⁽²⁾, ルテニウム 觸媒による高壓合成パラフィン⁽³⁾, イソパラフィン⁽⁴⁾, ポリエステル⁽⁵⁾のデータより $\log Z$ との關係を求めてみると大體直線となる。最近坂口康義氏⁽⁶⁾はポリイソブチレンでこの關係のある事を指摘された。又 Linke⁽⁷⁾によるとアルキルパラフィン, n-パラフィンのA, EはZと直線關係にある。これを第2圖に示した。

これによると $\log Z$ と共にA, Eは直線的に増加する。ポリエステルではEは一定でAが直線的に下がるが之はEyringの云う如くセグメントを作るとAは逆に減少するものと思われるが之はEyringの粘度式により理解される。⁽⁸⁾以上の結果よりみるとゴムの可塑性流れは他の液體粘度でセグメントを生じていない場合と類似の關係があるがEもAも共に傾斜が極めて大きい事が判る。

第 1 表

| 名 稱 | E cal/mole | A | Tc°C | Tc における粘度 poise | 実験者 | Z |
|------------------|--------------------------|----------------------|--------|--------------------|-------|---------------|
| n-パラフィン | 3750 $\log n$ - 1200 | 1.21 $\log n$ + 2.49 | 404° | 0.00063 | Evans | 5~18 |
| イソパラフィン | 9500 $\log n$ - 7450 | 3.28 $\log n$ + 0.57 | 362° | 0.000725 | Evans | 5~48 |
| 天 然 ゴ ム | 123800 $\log n$ - 433600 | 68 $\log n$ - 241 | 125° | 725 | 著 者 | 3800~ 8000 |
| ポリイソブチレン | 8300 $\log n$ - 6000 | 2.54 $\log n$ + 1.32 | 473° | 0.000708 | 坂 口 | 5~100 |
| n-アルキルベンツール | 213n + 330 | 0.0787n + 2.938 | 318.7° | 0.00155 | Linke | 8~21 |
| n-アルキルクロ ペンタン | 186n + 308 | 0.0674n + 2.665 | 331° | 0.0331 | Linke | 13~24 |
| n-パラフィン | 208.3n + 258.5 | 0.0515n + 3.127 | 612° | 0.000871 | Linke | 5~11 |

又この結果他の液體の粘度, 熔融粘度にても前述の臨界點があるがこれもゴムとは異り極めて高い所になる。

ゴムの可塑性流れにおけるE, Aの大きい事及びその $\log Z$ との傾斜の大きい事は Eyringの粘度式の viscous flow の volume λ_2, λ_3 とZとの關係に歸して考える事も可能であり又ゴムの流動に於ける弾性的性質より網状からみあいによる分子の切斷等の現象も考えられる。これらの理論的考察は次の報告にのべたい。尙本研究は文部省科學研究費によつた。

文 献

- 1) R. Houwink ; Physikalsche Eigenschaften und Feinbau von Natur and Kunstharz.
- 2) E. B. Evans ; J.Inst. Petrol. Techn. 1938, 24, 34, 321, 537.
- 3) H. Pichler, H. Bnffleb ; Brennst. chem. 1940, 21, 285.
- 4) E. B. Evans ; J. Inst. Petrol. Techn. 1938, 24, 321.
- 5) P. J. Flory ; J. Amer. chem. Soc. 194), 62, 1357.
- 6) 坂口康義 ; 昭和22年9月13日工業化学會関西常會京大會場講演。
- 7) R. Linke ; Zeitschrift für phyk. Chem. A, 1940, 187, 227.
- 8) 古川淳二, 富久安太郎 ; ゴムの可塑性に関する研究, 昭和22年10月4日工業化学會関西常會講演。

ゴムの膨潤に関する研究

第2報 膨潤壓の測定及びその理論的考察

古川 淳二・岩崎 忠雄

生ゴムの膨潤壓 p とゴム濃度 C の間には Posnjak の実験式(1)がある。(Koll. chem. Bei heft, 3, 443, 1921 又 Stamberger, Koll-Z., 53, 90, 1930)

$$p = p_0 C^k \quad (1)$$

又理論的には滲透壓の延長と考えた Schulz の式がある。(Z. phys. Chem. A, 158, 237, 1932)即ち vantHoff の滲透壓の式に 溶質の容積補正 S を考え(2)式を導いたが, このとき S は p と共に變り(1)と同形の(3)式なる実験式があり, ここで $S = 1/c$ とおくと膨潤の場合となり k と ν とは同一となる事ものべている。

$$p = \frac{C}{1 - CS} \frac{RT}{M} \quad (2)$$

$$p = kS^{-\nu} \quad (3)$$

筆者は容積補正 S が變る事の理由に乏しい事よりこれを一定として乾燥ゴムの容積 V_0 を補正したがその代り負壓 p_0 を補正して(4)式が實驗によくあてはまる事を見出した。

$$p = k \cdot \frac{g}{V - V_0} - p_0 \quad (4) \quad g \text{はゴムの重量}$$

負壓 p_0 は氣體の van der Waals の式の壓力補正の如きものであるがこのときは濃度により變らず一定で, ゴムのからみあいや網狀結合による膨潤抵抗ともゆうべきものであらう。又第1項は起膨潤力ともゆうべきもので 溶質と溶劑の間の結合力の函數であるがこれを溶質の熱運動によるものとも考へる見方も出来るわけでこのときは(5)式の如くなる。しかし M はゴム分子の分子量でなく熱運動部分の單位の大きさ(1種のセグメント)を考へねばならぬ。

$$p = \frac{g}{V - V_0} \cdot \frac{RT}{M} - p_0 \quad (5)$$