

## ポリクロロプレンの毛管流動

高 木 利 治  
橋 本 勉  
川 崎 信 弘

## Capillary Flow of Unvulcanized Polychloroprene

Toshiharu Takagi  
Tsutomu Hashimoto  
Nobuhiro Kawasaki

Flow curves  $\eta_{app}(\dot{\gamma})$  of polychloroprene were obtained using a capillary type "Koka-shiki Flow Tester". The  $\eta_{app}(\dot{\gamma})$  was transferred to  $\eta'(\omega)$  because of their similarity in form, and the relaxation spectrum  $Hs(\theta)$  was derived by linear viscoelastic theory.

It was concluded that the polychloroprene whose relaxation spectrum resembles that of natural rubber has a good character in its processing such as roll working and extrudability.

## 1. 緒 言

天然ゴムを起源とするゴム工業においては、その歴史的な理由のため、加工技術や操作基準が天然ゴムに合うようにできあがっている。したがって歴史の新しい合成ゴムはその物性基準としては、天然ゴムと同じ内容の機械的刺激に対する応答を示すことが要求されている。

機械的刺激を与える操作に対していかなる応答をなしたら良いゴムといえるであろうか。この「加工性の良し悪し」というものの指標とすべき刺激と応答との間に存在する物質関数を何にとればよいかという問題に対して二宮、安田<sup>1)</sup>は次のような明快な結論を出している。以下彼らの論文を引用すれば、

「連続体が一定のひずみ速度で連続的に変形される場合の応力挙動は次のような一般式で完全に記述される。

$$S_{12} = \eta_{app} \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$S_{11} - S_{33} = \beta_1 \dot{\gamma}^2 \quad (2)$$

$$S_{22} - S_{33} = \beta_2 \dot{\gamma}^2 \quad (3)$$

$$\beta_1 \propto \eta_{app}^2, \beta_2 \approx 0 \quad (4)$$

ここで、 $S_{12}$  は切線応力、 $(S_{11} - S_{33})$  および  $(S_{22} - S_{33})$  は各々法線応力であって  $\dot{\gamma}$  はひずみ速度である。 $\eta_{app}$ 、 $\beta_1$  および  $\beta_2$  はいずれも  $\dot{\gamma}$  に依存するが、その模様は物質固有のものであり、いちおう物質関数とみなさ

れるものである。上記のような関係からすれば、 $\beta_1 \propto \eta_{app}^2$  の間に問題は残るが、変形と応答——ひずみ速度  $\dot{\gamma}$  と応力  $S$ ——の間には  $\eta_{app}(\dot{\gamma})$  が一般的な物質関数とみなされる。さらに  $\eta_{app}(\dot{\gamma})$  は次の形式的類似関係<sup>2)</sup>

$$\eta'(\omega) \simeq \eta_{app}(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma} = c\omega} \quad (5)$$

により  $\eta'(\omega)$  という線形粘弾性量にひきうつせるが、 $\eta'(\omega)$  は線形粘弾性現象論<sup>3)</sup>によって、

$$\eta'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\theta}{1 + \omega^2 \theta^2} Hs(\theta) d \ln \theta \quad (6)$$

のように記述されるから、結局緩和スペクトル  $Hs(\theta)$  を物質関数にえらべば合理的かつ好都合であるという結論たどりつく」というわけである。

したがって、ずり速度に巾広い分布をもつ加工操作においては巾広い範囲の緩和スペクトルを知ることが必要である。さらにはその緩和スペクトルが天然ゴムのそれに似ておれば加工性良好の必要条件が得られたということになるわけである。

著者らは未加硫ポリクロロプレンについてキャピラリー型高化式フローテスターを用いて流動曲線を求め、さらに他の粘弾性曲線を導いて、加工作業性の良し悪しを判定しようとした。

まずロール作業性の良いものと悪いものの二種類につ

いての流動曲線  $\tau(\dot{\gamma})$  あるいは  $\eta_{app}(\dot{\gamma})$  を高化式フローテスターから求め、Neoprene W を基準とした場合の作業性を判定した。つぎに(5)式の実験則から線型粘弾性量  $\eta'(\omega)$  を得て、最終的に緩和スペクトル  $H_s(\theta)$  を導いた。クロロプレンの緩和スペクトル  $H_s(\theta)$  と天然ゴムのそれとを対応させることにより作業性の良し悪しの検討を行なった結果、天然ゴムの緩和スペクトルはクロロプレンの場合も作業性の指標となるであろうと結論した。

2. 実験

試料のクロロプレンはロール作業性の良いものをCR-A, 悪いものをCR-Bとした。ロール作業性の良し悪しの判定は実際のロール作業の難易から行なった。また試料の粘度平均分子量はCR-Aは33万, CR-Bは35万であった。

高化式フローテスターの測定には、市販品の状態にしたチップ状のものをそのまま使用した。測定温度は80, 100, 120°Cであるが、データは100°Cで整理した。またキャピラリーのダイは管端補正のため10/1 と 2/1 とを使用した。荷重は  $\log P$  において適当間隔で加えた。

高化式フローテスターのようなキャピラリー型粘度計は、一般に単位時間流量Qとその際のキャピラリー両端の圧力差Pとが観測される。非ニュートン流動の場合のずり速度の式は次のように導かれている。

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\gamma}_a}{4} \left( 3 + \frac{d \log \dot{\gamma}_a}{d \log \tau} \right) \quad (7)$$

ここで  $\tau = RP/2L_c$ ,  $\dot{\gamma}_a = 4Q/\pi R^3$ , Rはキャピラリーの径, そして  $L_c$  は管端長を補正した値である。(7)式はつぎのように書き直され,

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \left( 3 + \frac{d \log Q}{d \log P} \right) \quad (8)$$

つまり流量Qと圧力差Pとの各々の対数のこう配が求めればずり速度は算出される。また非ニュートン粘度は次

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (9)$$

式で算出できる。ここで  $\tau$  はずり応力である。

また粘弾性体の毛管流動では縮流動果のため、実際の流動では管長が見掛け上長くなると考えられている。この管長補正には種々考えられているが<sup>2, 4)</sup>, 本報告では管長の異なる二種のダイを用いる荒井<sup>2)</sup>の方法を採用した。つまりつぎの式による。

$$L_c = L + k \quad (10)$$

$$k = \frac{L_1 P_2 - L_2 P_1}{R(P_1 - P_2)} \quad (11)$$

ここでLは真の管長,  $L_c$  は補正された管長, k は補正值である。

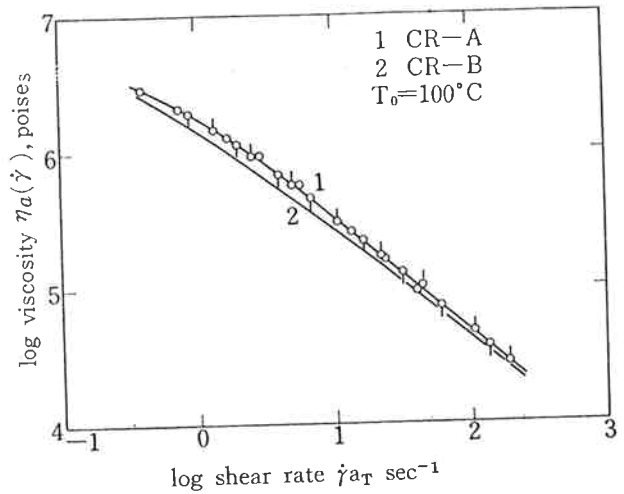


Fig. 1 Flow curves  $\eta_a(\dot{\gamma})$  of polychloroprene from Koka-shiki Flow Tester.

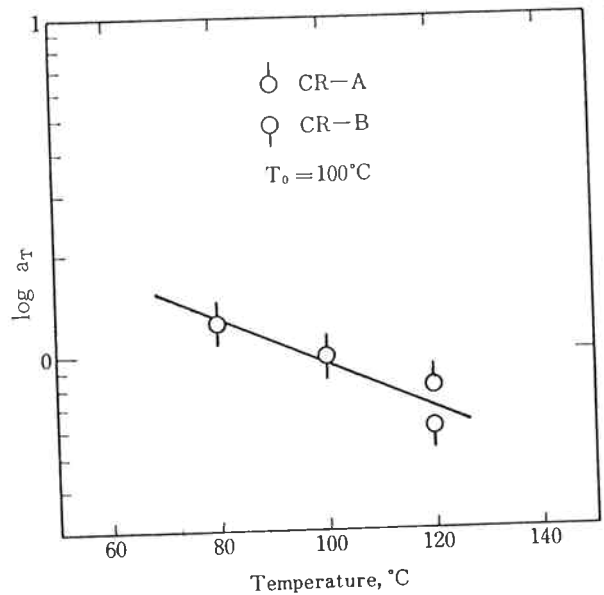


Fig. 2 Variation of the shift factor  $a_T$  of polychloroprene with temperature. The reference temperature is 100°C

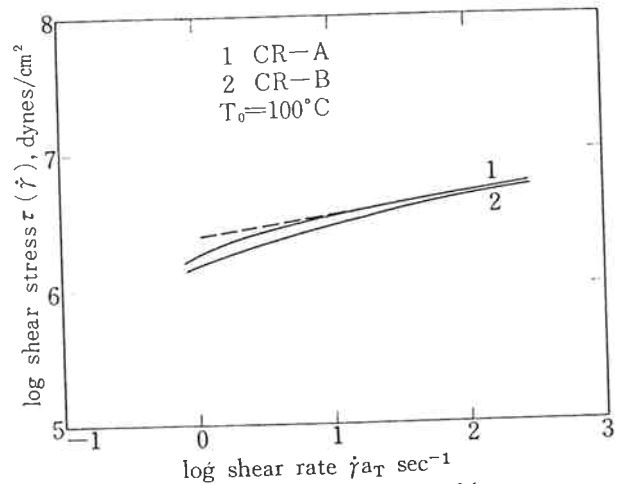


Fig. 3 Flow curves  $\tau(\dot{\gamma})$  of polychloroprene from Koka-shiki Flow Tester

3. 結 果

Fig. 1 は高化式フローテスターを用いて得たクロロプレンの粘度のずり速度依存性を示す流動曲線である。これらの流動曲線は80, 100 および120°Cで測定したものを

$$\eta(\dot{\gamma}) = (a_T T \rho / T_0 \rho_0) \eta_0(\dot{\gamma} a_T) \quad (12)$$

にしたがって100°Cを基準として移動重ね合わせた合成曲線である。(12)式を用いるにあたり  $\rho$  は Maynard<sup>5)</sup>らの値を外挿して得た。

Shift Factor  $a_T$  の温度依存性の図を Fig. 2 に示しておく。Fig. 1 で試料の粘度はひずみ速度の増大とともに減少しているが、これは高分子濃厚溶液や熔融高分子の粘度挙動に見られる一般的傾向である。加工性の良いCR-Aは悪いCR-Bに比べて $10^0 \sim 10^1 \text{sec}^{-1}$ の間ここの配の変化が見られる。

Fig. 3 はずり応力  $\tau(\dot{\gamma})$  で表わした流動曲線である。McCabe & Mueller<sup>6)</sup>が測定した Neoprene W の  $\tau(\dot{\gamma})$  曲線とCR-Aのそれとは良く似ている。つまり、ずり速度  $10 \text{sec}^{-1}$  を境としてずり速度の大なる方は直線に小なる方は直線よりずれるという傾向である。Neoprene W はCRのなかでも作業性が良いわけであり、CR-Aの作業性の良さは  $\tau(\dot{\gamma})$  の類似性で裏づけられているのかもしれない。いっぽうCR-Bはなだらかな曲線であり、押し出し物の面の smoothness を得るためのずり速度の境界が明確でなく、したがって、ロール作業性などに良い結果を示さないと考えられる。

Fig. 4 は緩和スペクトルの図である。この図を得るためには、まず Fig. 1 の非線型粘弾性量  $\eta_a(\dot{\gamma})$  を(1)式を用いて線型粘弾性量  $\eta'(\omega)$  に直した。この際 shift 量Cには種々提案された値があるが<sup>7)</sup>、今回はスペクトルの傾向を見るのが目的であるためC = 1とした。つぎに  $\omega \eta' = G''$  により損失弾性率  $G''$  を求めたのち、つぎの0次近似法により

$$H_s(\theta) = \frac{2}{\pi} G''(\omega) \Big|_{\theta=1/\omega} \quad (13)$$

緩和スペクトル  $H_s(\tau)$  を得た。図中に天然ゴム<sup>1)</sup>のスペクトルを示しているが、CR-Aは縦横軸に適当に shift させるだけでほぼ完全に天然ゴムのスペクトルに一致させることが可能である。いっぽう、CR-Bはほぼその操作は不可能である。

4. 考 察

未加硫ゴムの加工操作においては、機械の種類や操作条件に多少の違いがあるにしても、そのひずみ速度には分布があるわけであり、刺激と応答との間に単一の平均的数値を持ち込むことは大いに危険であり、また不可能に近い。前述したように、ゴム工業界の操作基準が天然ゴムに合うようにできあがっているからには、われわれが合成ゴムを扱う場合は、刺激と応答との間で理想的分

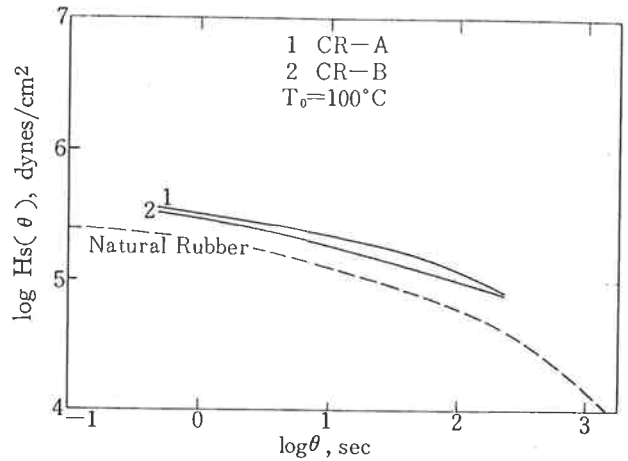


Fig. 4 Relaxation spectra of natural rubber<sup>1)</sup> and polychloroprenes

布を示している天然ゴムの緩和スペクトルに似るようにすればよいという意見はここに因を發している。

今回の報文のデータから加工性に関して分子論的考察を行うには危険があるが、少なくともCR-Bの加工性の悪さはスペクトルの終端領域がすそを持つような傾向からして巨大分子量物がゲル状のものが混じっていることが原因となっているのかもしれない。つまり定常流動において弾性エネルギーとして貯蔵される部分の尺度となる定常状態コンプライアンス  $J_e$  は、大きい分子量のものが少しでも存在すれば非常に大きくなることが知られており、 $J_e$  の多少が高分子物質の粘弾性的特異な挙動を左右するからである。

最後に、高化式フローテスターによる流動曲線作成に協力していただいた近森孝枝氏に感謝します。

文 献

- 1) 二宮和彦, 安田絃市; “日本ゴム協会誌”, 第39巻, 第12号, 1006 (1966).
  - 2) 荒井定吉; “高分子化学”, 18, 8 (1961).
  - 3) B. Gross; “Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity”, (1953). Herman et cie, Paris.
  - 4) E. B. Bagley; *J. Appl. Phys.*, 28, 624 (1957).
  - 5) J. T. Maynard, W. E. Mochel; *J. Polymer Sci.*, 13, 235 (1954).
  - 6) C. C. McCabe, N. N. Mueller; *Transactions of the Society of Rheology*, V, 329-340 (1961).
  - 7) 荒井定吉; “高分子化学”, 18, 292 (1961).
- 安田絃市, 二宮和彦; “日本ゴム協会誌”, 第93巻第8号, 577 (1966).
- T. W. Dewitt; *J. Appl. Phys.*, 26, 889 (1955).
- M. C. Williams, R. B. Bird; *Phys. Fluids*, 5, No. 9 (1962).
- S. Onogi, T. Fujii, H. Kato, S. Ogiwara; *J. Phys. Chem.*, 68, 1598 (1964).