

電線用塩化ビニル樹脂混和物の可塑性

山本三郎* 大内末夫**

Studies on the Plasticity of Polyvinyl Chloride Compounds for Electric Wires

By Saburo Yamamoto and Suelo Ōuchi
Hitachi Electric Wire Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

As the insulating material for electric wires, many high polymers including natural and synthetic rubber, polyvinyl chloride, polyethylene, "Nylon", "Amilan", etc. are generally in use.

These thermoplastic materials are made into the insulation of electric wires through extruding method.

In view of the importance of searching out the best conditions of the extruding process, therefore, the writers have made an exhaustive study on the "rheology" of these materials and the main points of the study are those that follow.

- 1) Trial making of extrusion type plastometer.
- 2) i) Experiments on the flowing time of the various plasticizer concentration compound of polyvinyl chloride resins.
ii) Experiments on the velocity distribution of flow of polyvinyl chloride compound.
iii) Calculation of the three constants of the plastic flow of those compounds
- 3) i) Observation on the thermo-properties between load and flowing volume of "Geon", "Extruvín" and "Vinylite" (commercial polyvinyl chloride compounds).
- 4) i) Trial making of the compression type plastometer.
ii) Observation on the plastometer viscosity of polyvinyl chloride compounds.

〔I〕 緒 言

電線用被覆物として用いられる高分子物質の中天然ゴム、合成ゴム、塩化ビニル、ポリエチレン、ナイロン、アミラン等の最適押出作業条件を把握するため、高分子物質の物理的性質中特に可塑性及び粘度の面より研究を進めた。本報告に於ては、塩化ビニル樹脂混和物の流れ即ち可塑性について実験したのでこれについて報告する。可塑性については、いろいろの定義のしかたがあるが簡単に言うと可塑性とは成型しやすさ、押出しやすさ

を表わす性質である。更に厳密に定義すると構成組織を流動させるという方法を用いて材料に新しい形状を与えるとき、その製造過程及び完成後に必要な性質である。一般に温度の上昇とともに可塑性が良くなるものを熱可塑性 (Thermo Plasticity) があるという。完成後に必要な性質すなわち形状保持の能力については、これは全く別箇の性質であつて独立に論じた方がよいという意見もある。一語にひつくるめて一つの性質として考えた人は Karrer⁽¹⁾ である。彼はゴムに対して可塑性を変形能力と形状保持の積で表わした。この方法は工業上有意義であるが、諸種の性質を一つの常数にまとめたところに

* ** 日立製作所日立電線工場

第1表 可塑性の研究

Table 1. Study of Plasticity

研究者	年次	内容	材料
J. Williams	1924	圧縮型プラスチックメーターを考案した。	ゴム
J. H. Dillon	1924	押出プラスチックメーターを考案した。	ゴム
Herschel Bulkley	1926	可塑性を3つの定数で表わした。	—
E. Karrer	1929	可塑性と形状保持力とを一つの性質として考えた最初の人。可塑性=変形能力×形状保持力	ゴム
R. Houwink	1939	実験的に3定数を求めた。	—
N. M. Faate	1944	細管の流れについて発表した。	ポリスチレン
F. D. Dexter G. J. Dienes	1950	歪力をうける時間が重要な因子であることを推論し、流出量に対する理論式を出した。	塩化ビニル—醋酸ビニル樹脂混和物
R. S. Spencer	1950	活性化エントロピーを配向に関係するものと然らざるものに分けて考え、歪速度—歪力の関係式を提出した。	ゴム、ビニル等線状無定形高分子物
村上(東大)	1951	押出式プラスチックメーターで可塑性の流れの3定数を求めた。	グリセリン、ポリビニル—アルコール水溶液、グリース
日立	1951	押出式プラスチックメーターで可塑性の流れの3定数を求めた。	塩化ビニル、天然ゴム
	1952	圧縮式プラスチックメーターで可塑性計粘度を求めた。	塩化ビニル、天然ゴム

無理がある。又 N. M. Faate⁽²⁾ はポリスチレンの可塑性の流れの研究として細管の流れについて発表している。F. D. Dexter 及び G. J. Dienes⁽³⁾ は歪力をうける時間が重要な因子であることを推論し、それから圧力—流出量の非直線的な関係を説明し、Hagen-Poiseuille の式に時間の項を導入している。又 R. S. Spencer⁽⁴⁾ も歪速度—歪力の関係式を提出している。一方 Herschel-Bulkley は可塑性を3定数であらわしており、R. Houwink⁽⁵⁾ はこの3つの定数を実験結果に基づいて決定している。村上⁽⁶⁾⁽⁷⁾(東大) は変形能力ということだけでも一つの定数のみであらわし得ないことを例証し、グリセリンその他についてこの3定数の決定を行つてい。そしてまず変形能力についてこれを Herschel-Bulkley の式(後出(1)式参照)の3つの定数 η^* , n , f であらわすようにした。このうち

(1) η^* , f が小さい程速度勾配 $\frac{du}{dy}$ が大きくなり、流れは容易である。

(2) n が1より大きいとき τ の大きいところで流れがよくなる。なお降伏剪断応力 f が正であることは可塑性の特長である。 f は成型品の形状保持能力にも関係を持つている。(1)式は物性論的に導かれたものでなく、実験的に算出されたものである。可塑性を測定する測定装置としては、J. Williams⁽⁸⁾ の提案した圧縮型プラスチックメーターがあるがこれは理論的であり、実際工業界にも使われているが、速度勾配の極めて低いところしか実験し得ないので実際の意義が小さいともいわれている。

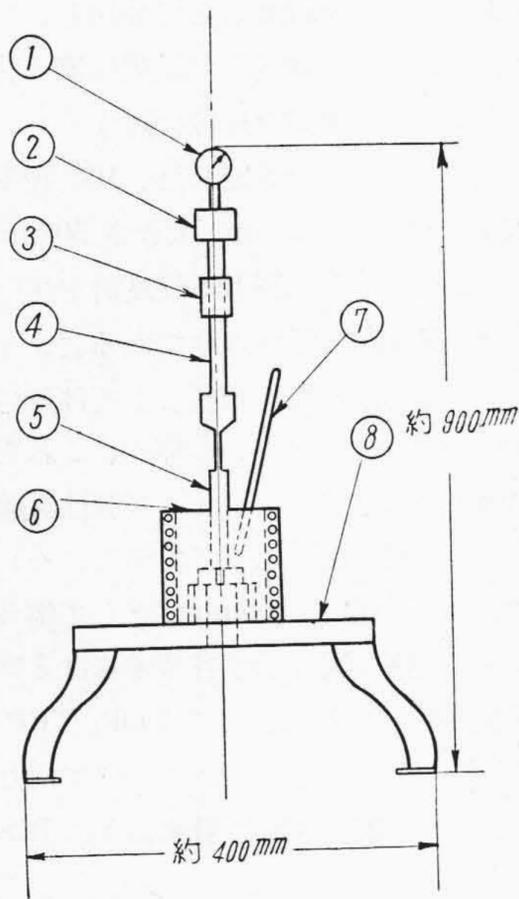
J. H. Dillon⁽⁹⁾ はこの欠点を除くために押出式プラスチックメーターを考案した。以上は本研究に関係ある可塑性及びプラスチックメーターに関する文献の紹介であつて、これをまとめると第1表の通りである。又その他可塑性に関する文献^{(10)~(14)} が2, 3出ている。前述したように従来の文献には電線用熱可塑性高分子物質の可塑性の3定数は求められていないので、押出式プラスチックメーターを作製し、これを使つて塩化ビニル樹脂混和物を対象として、可塑性の実験を終り、可塑性の3定数を計算した。次に引続き圧縮型プラスチックメーターを試作し、これを恒温槽中にとりつけ、これを使用して塩化ビニル樹脂混和物の可塑性計粘度を測定した。これは可塑性をしらべる目安として実験を行つたものであつてこれらについて報告する。可塑性計粘度は厳密な物理的意味はもたせにくい、圧縮型プラスチックメーターの実験条件を一つの要素に入るとそのプラスチックメーターでみられる一つの見掛上の粘度であつて可塑性の一つの尺度と看做すことができる。

(II) 押出式プラスチックメーターによる可塑性の測定

(1) 押出式プラスチックメーターの構造及び測定方法

押出式プラスチックメーターとして、第1図及び第2図に示すものを作製した。第1図は全体図であり、第2図は押出部分の詳細を示した。押出部分の本体⑥は18-8不銹鋼を使用した。これは塩化ビニル押出の場合、その発生する塩酸ガスにおかされないためである。加熱方法は⑥

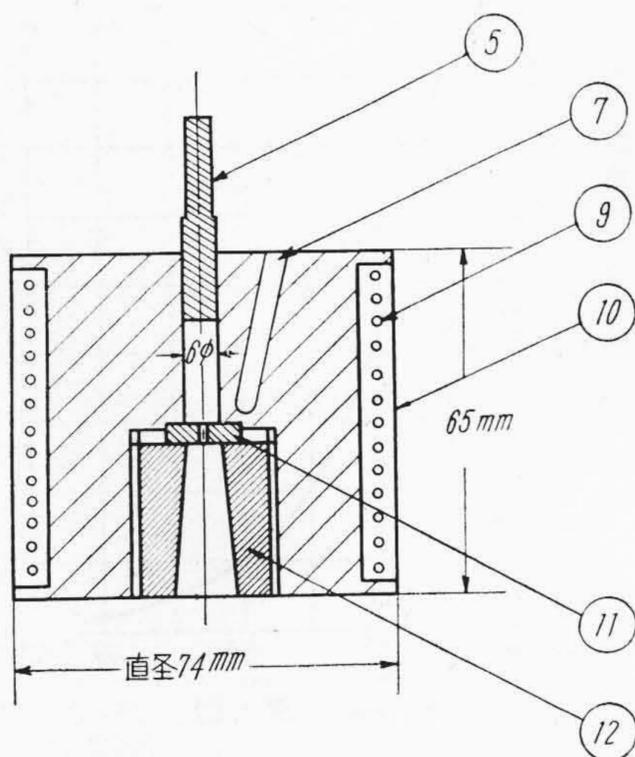
の周囲にニクロム線⑨をまき、電熱方式にした。加圧方法は重りを荷重伝達棒にのせて行う。この場合の荷重は、重りと荷重伝達棒の和であつて荷重は自由に変えること



第1図 押出式プラストメーター

- ① ダイヤルゲージ ② 荷重 ③ 案内 ④ 荷重伝達棒
- ⑤ プランチャ ⑥ 本体 ⑦ 水銀寒暖計 ⑧ 測定器台

Fig. 1. Extrusion Type Plastometer



第2図 押出式プラストメーター押出部

- ⑤ プランチャ ⑦ 水銀寒暖計 ⑨ ニクロム線
- ⑩ ガラステープ ⑪ オリフィス (孔径 1φ)
- ⑫ オリフィス支え

Fig. 2. Extruding Part of Extrusion Type Plastometer

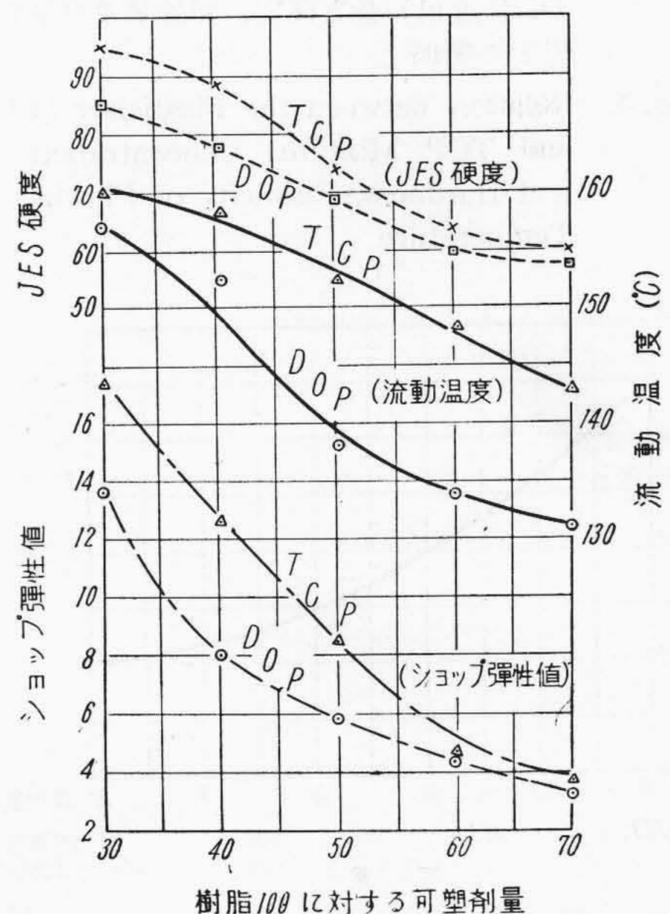
が出来る。押出量はダイヤルゲージ①を用いて測定する。温度は寒暖計⑦をオリフィスの近く迄挿入出来るようにして出来るだけ押出される部分の温度を読み取るようにした。次にオリフィス⑪を本体に挿入し、これにオリフィス支え⑫をねじこみ、オリフィス⑪を固定する。

温度調節は、電圧調節器 (スライダックス) を使用した。本測定機では流動温度及び流出量が測定出来る。流出量の測定方法は本体 6mm の穴に試料を入れ、プランチャ⑤を上部より挿入し、15分間予熱する。予熱が終れば加圧して、時間は測秒計で流出量はダイヤルゲージでよみとつた高さから算出する。なお流動温度の測定は室温のまま試料を本体 6mm の穴に入れ、プランチャ⑤を上部より挿入し、荷重を加えた後電熱器により温度を次第に上昇させる。その速度は 60°~100°Cの間では、4.3~4.8°C/min 位に上昇させ、ダイヤルゲージの指針が振れ始めた時の温度を測定した。

(2) 塩化ビニル樹脂混和物の実験結果

(A) 流動温度の測定

試作した押出式プラストメーターを使用して塩化ビニルの可塑剤の種類及び配合量をかえた場合の実験を行つた。塩化ビニル樹脂 (PVC (Polyvinyl Chloride) と略称する))はカネカ (重合度 $\bar{P}=1800$) を、可塑剤としては、TCP (Tricresyl Phosphate) 及び DOP (Diocetyl Phtha-

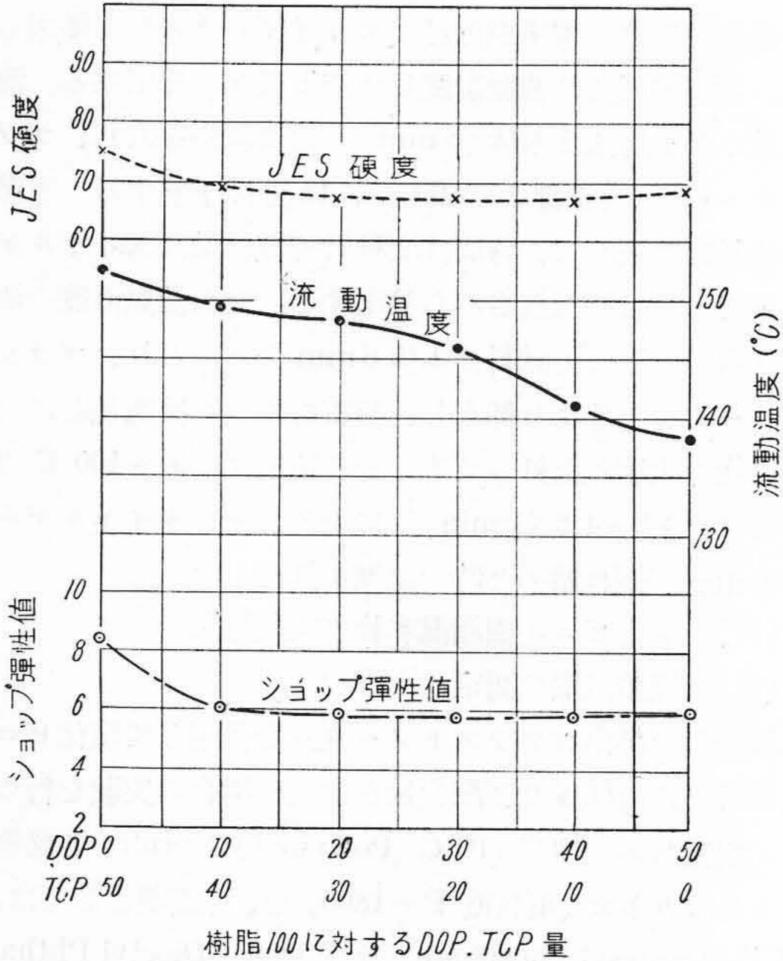


第3図 塩化ビニル樹脂混和物の可塑剤量と硬度弾性及び流動温度の関係

Fig. 3. Relation between the Plasticizer Concentration of PVC Compound and Hardness, Elasticity or Flowing Temperature

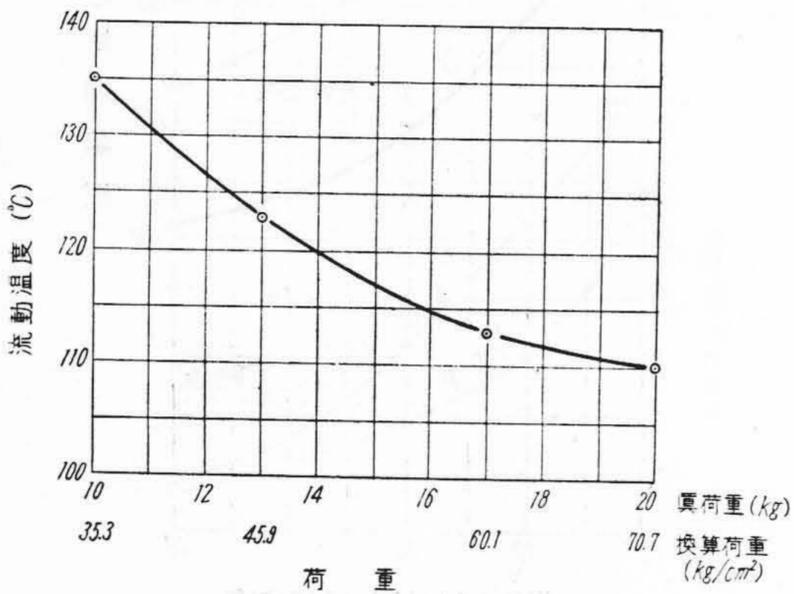
late) を使用し樹脂 100 部に対してそれぞれ可塑剤量 30, 40, 50, 60, 70 部を配合して、これに安定剤ステアリン酸鉛 1.5 部を加えた。次に大きさ 6 吋×12 吋、回転比 1:1.13 のロールを使用し、ロール温度は可塑剤の配

合別に応じて、145°C~150°C の範囲で約 10 分間混練した。後電熱式プレスを使用し温度 160°C で 2t×100mm×150mm の大きさに 5~10 分間プレスした。これを旋孔器により直径約 6φ (mm)、厚さ 2mm の円柱の試料を作り 3 枚重ねて 6mm として使用し、押出式プラスチックメーターで流動点を測定した結果は第 3 図の通りである。この流動温度の傾向を比較検討するため、JES 硬度及びショップの弾性値を測定した。JES 硬度は次のようにして求めた。厚さ約 2mm、大きさ 50mm×60mm の試料を 3 枚重ねて、島津製 JES 硬度計を用いて測定した。その結果は第 3 図に示す通りである。ショップ弾性値は次のようにして求めた。試料としては厚さ約 2mm、大きさ 50mm×60mm のものを作り、これを 3 枚重ね合わせて約 6mm の厚さとしてショップ弾性試験器を用いて測定したものは第 3 図の通りであつて、ハンマーの重量は 200 gr、落下の高さ 250 mm として第 5 回目の打撃を読みとつた。第 3 図に示す各測定点は 5 回の平均値を示している。次に可塑剤として DOP, TCP 混用のものについても前と全く同じ試験法によつて得た結果は第 4 図の通りである。第 3, 4 図に示すように JES 硬度、シ



第 4 図 塩化ビニル樹脂混和物の可塑剤 (DOP, TCP 混用) 量と硬度、弾性値及び流動温度の関係

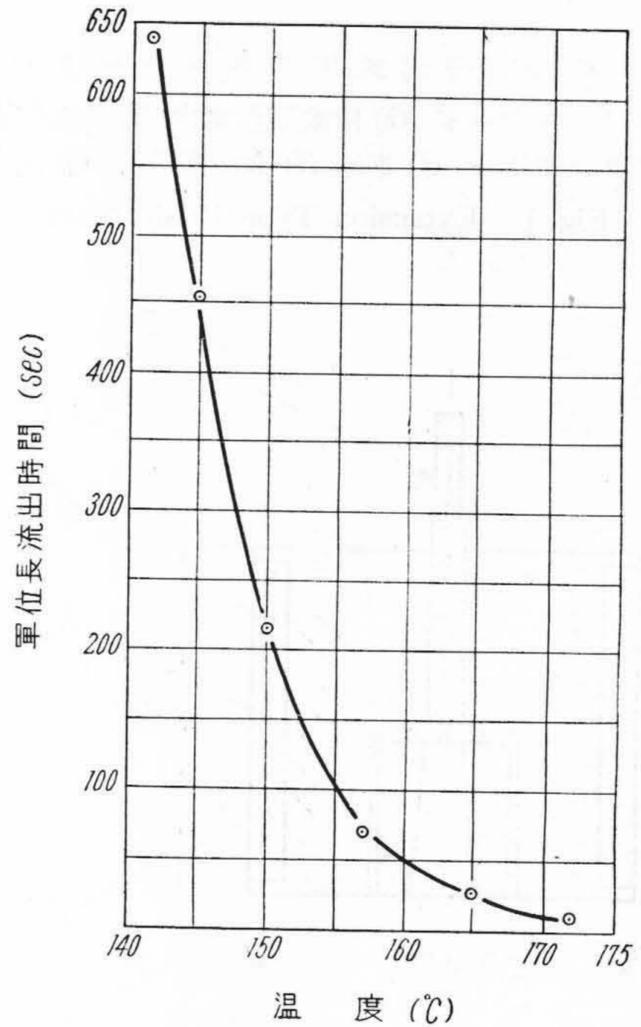
Fig. 4. Relation between the Plasticizer (DOP and TCP Mixture) Concentration and Hardness, Elasticity or Flowing Temperature



第 5 図 塩化ビニル樹脂混和物の荷重と流動温度の関係

配合 { PVC 100
DOP 60
ステアリン酸鉛..... 1.5

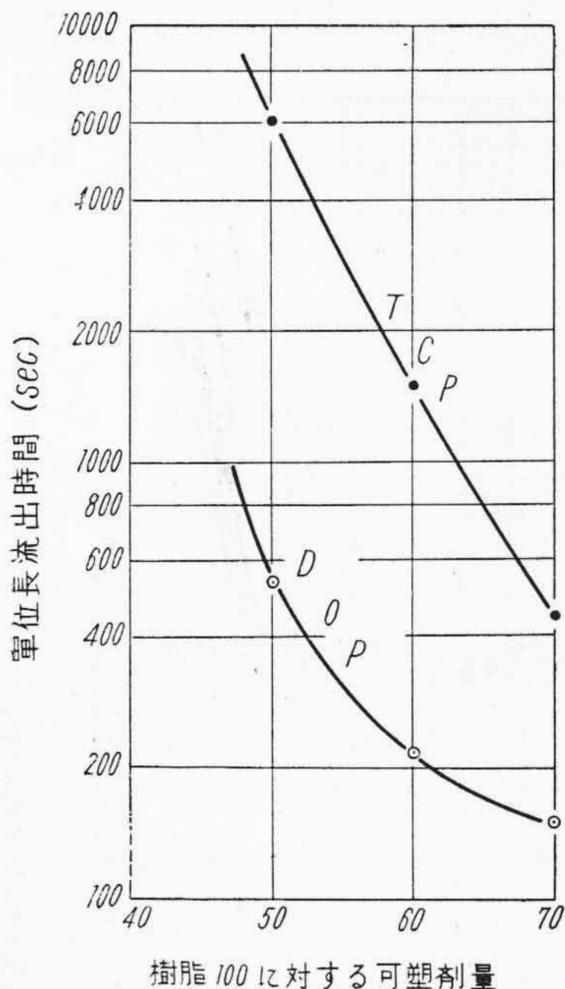
Fig. 5. Relation between the Load and Flowing Temperature of PVC Compound



第 6 図 塩化ビニル樹脂混和物の温度と流出時間の関係

配合 { PVC 100
DOP 60
ステアリン酸鉛..... 1.5
測定荷重..... 35.3 kg/cm²

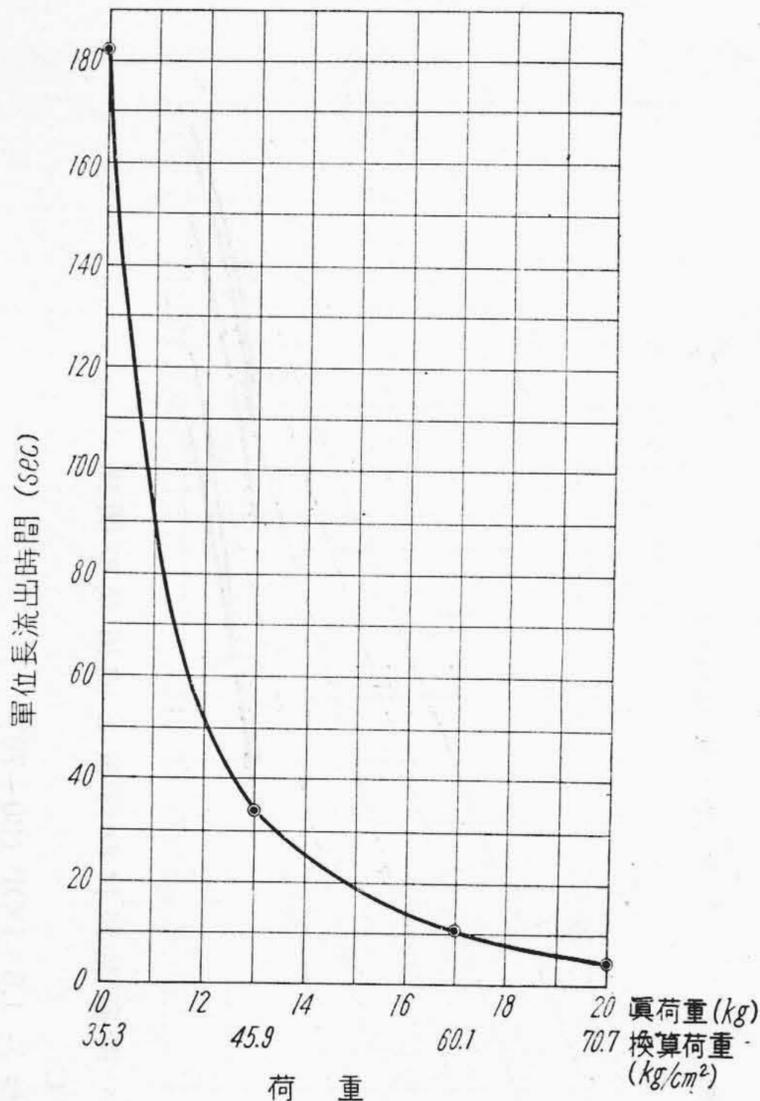
Fig. 6. Relation between the Temperature and Flowing Time of PVC Compound



第 7 図 塩化ビニル樹脂混和物の可塑剤量と流出時間の関係

配合 { PVC 100
可塑剤 40~70
ステアリン酸鉛 1.5
測定荷重 35.3 kg/cm²
測定温度 150°C

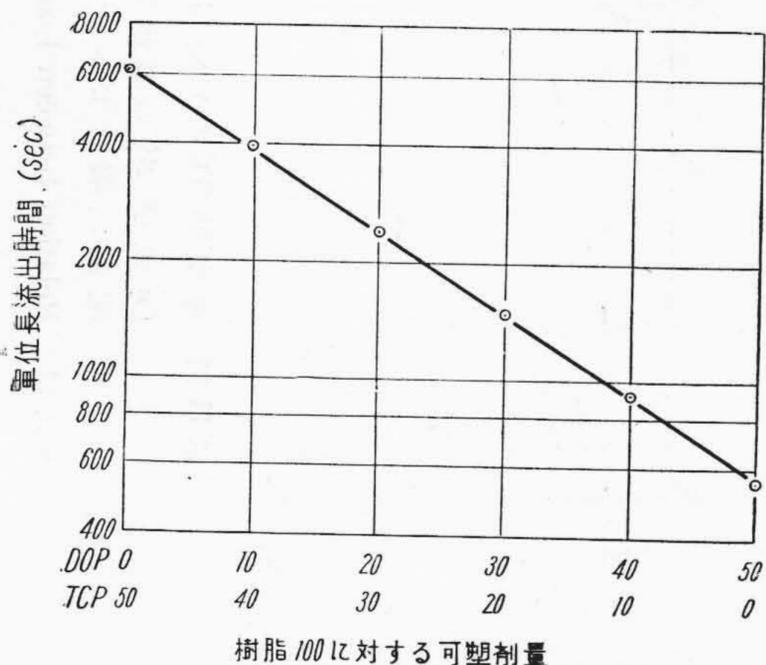
Fig. 7. Relation between the Plasticizer Concentration of PVC Compound and Flowing Velocity



第 9 図 塩化ビニル樹脂混和物の荷重と流出時間の関係

配合 { PVC 100
DOP 60
ステアリン酸鉛 1.5

Fig. 9. Relation between Load and Flowing Time of PVC Compound



第 8 図 塩化ビニル樹脂混和物の可塑剤 (DOP TCP 混用) 量と流出時間の関係

測定荷重 35.3 kg/cm²
測定温度 150°C

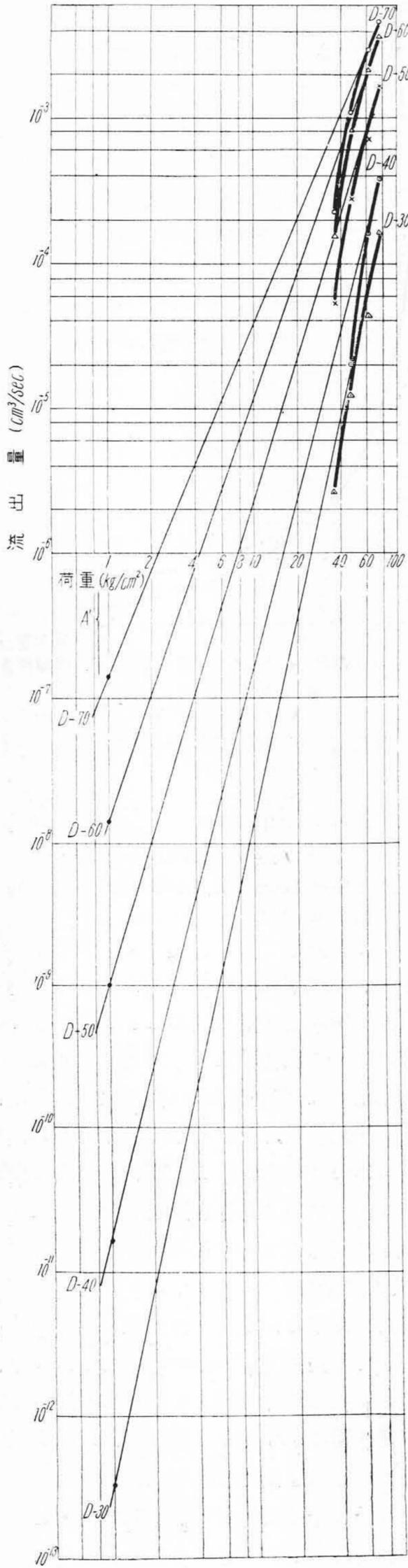
Fig. 8. Relation between the Plasticizer (Mixture of DOP and TCP) Concentration of PVC Compound and Flowing Time

ヨップの弾性値、流動温度の各可塑剤に対する曲線の傾向はおおむね同一傾向を示していることが判る。次に流動温度は荷重によつて変化することは当然考えられる。

即ち荷重が小であれば流動温度は高くなり、反対に荷重が大となると流動温度は小さくなるはずである。塩化ビニル樹脂 (カネカ P=1800) 100 部、可塑剤 DOP 60 部安定剤ステアリン酸鉛 1.5 部を配合したものにつき荷重と流動温度を測定したものは第 5 図に示す通りである。

(B) 流出量の測定

まず流出量を測定するにあたり流出温度を決定する必要がある。そのため荷重 35.3 kg/cm² の場合につき、塩化ビニル樹脂混和物の流出温度と単位長の流出時間を測定した結果は第 6 図に示す通りであつて、160°C 以上になると分解温度に近づき変色するおそれがある。また 140°C 近辺になると単位長当りの流出時間が大となつて実験の能率が悪くなるから 150°C を第 6 図から判断して塩化ビニル樹脂混和物の流出量測定温度として選んだ。TCP 及び DOP それぞれの可塑剤量の変化に応ずる単位長当りの流出時間の測定結果は第 7 図の通りである。

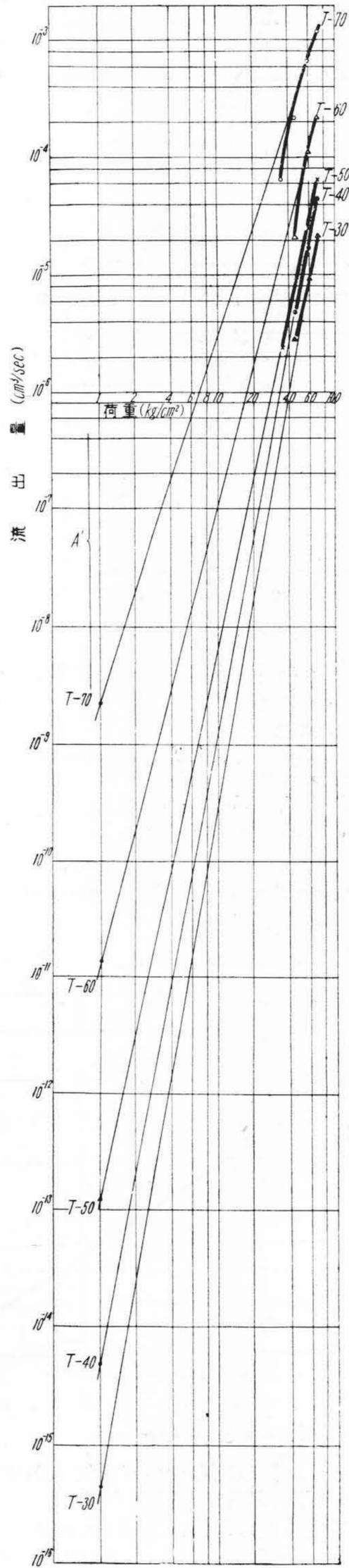


第 10 図 可塑剤 DOP を使用した場合の塩化ビニル樹脂混和物の荷重と流出量の関係

(*n* 及び *A'* の算出図表) 測定温度: 150°C

配合: 塩化ビニル樹脂 100+スチレン酸鉛 1.5+DOP (30~70)

Fig. 10. Relation between Load and Flowing Volume of PVC Compound Containing DOP Plasticizer



第 11 図 可塑剤 TCP を使用した場合の塩化ビニル樹脂混和物の荷重と流出量の関係

(*n* 及び *A'* の算出図表) 測定温度: 150°C

配合: 塩化ビニル樹脂 100+スチレン酸鉛 1.5+TCP (30~70)

Fig. 11. Relation between Load and Flowing Volume of PVC Compound Containing TCP Plasticizer

TCP, DOP 混用の場合の流出時間は第8図に示してある。次に荷重と単位長流出時間との関係は第9図のようになる。第9図と同一要領で DOP の配合量を 70, 60, 50, 40, 30 部及び TCP 70, 60, 50, 40, 30 部の試料につき荷重をかえて単位長流出時間を求め、これより流出量を計算して図示すると第10図、第11図の通りとなる。これは可塑性の3常数算出のため必要となるものである。次にこの可塑性の3常数の算出理論について述べる。

〔III〕 押出式プラスチックに於ける流出量より可塑性の3常数算出の理論⁽⁶⁾

Herschel-Bulkley⁽⁵⁾ によると一般に可塑性物の流れは

$$\left. \begin{aligned} \eta^* \frac{du}{dr} &= -(\tau - f)^n & \tau \geq f \\ \frac{du}{dr} &= 0 & \tau < f \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(1)$$

で表わされる、ここで

- $D = \frac{du}{dr}$: 流れの方向の速度勾配
- η^* : 粘性係数に相当する流れの常数
- τ : 単位面積当りの剪断応力
- f : 単位面積当りの降伏値

今オリフィス中の流動の状況を第12図のようになるものと仮定する。即ち流速の分布が A, C, D, B のようになり、剪断応力が降伏値 f に達しないところでは E, C, D, F の部分が固体と同じように流れるものである。

(1) 式が成立つとき、この仮定は成り立たなくてはならない⁽¹⁵⁾。管の長さを l として、その両端の圧力を P_1, P_2 とすれば、

$$\pi r^2 (P_1 - P_2) = 2 \pi r l \tau$$

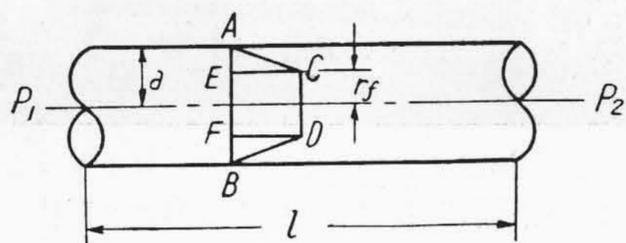
これより

$$\tau = \frac{P_1 - P_2}{2l} r \dots\dots\dots(2)$$

(2) 式はプラグ E, C, D, F の中でも成立するから、 $r = r_f$ のところで考えると、

$$f = \frac{P_1 - P_2}{2l} r_f \dots\dots\dots(3)$$

(2), (3) 式より



第12図 流速分布
Fig. 12. Distribution of the Flowing Velocity

$$\tau - f = \frac{P_1 - P_2}{2l} (r - r_f) \dots\dots\dots(4)$$

(1), (4) 式より

$$(\tau - f)^n = \left(\frac{P_1 - P_2}{2l} \right)^n (r - r_f)^n = -\eta^* \frac{du}{dr} \dots\dots(5)$$

ここで、 $r - r_f = x$ とおいて変数を r から x にかえる、

$$\frac{du}{dx} = -\frac{1}{\eta^*} \left(\frac{P_1 - P_2}{2l} \right)^n x^n$$

これから u を求めると、

$$u = -\frac{1}{\eta^*} \left(\frac{P_1 - P_2}{2l} \right)^n \left\{ \frac{(r - r_f)^{n+1}}{n+1} + C \right\}$$

C は積分常数である、これを求める。

$r = a$ のとき $u = 0$, すなわち壁面にすべりが無いとすれば

$$\frac{(a - r_f)^{n+1}}{n+1} + C = 0 \dots\dots\dots(6)$$

この C を用いると、

$$u = \frac{1}{n+1} \frac{1}{\eta^*} \left(\frac{P_1 - P_2}{2l} \right)^n \{ (a - r_f)^{n+1} - (r - r_f)^{n+1} \} \dots\dots\dots(7)$$

単位時間に流れる流量のうち第12図の ECDF の部分を V_2 , それ以外の部分を V_1 , それらの和を V とすれば

$$\begin{aligned} V_1 &= \int_{r_f}^a u 2\pi r dr = \frac{2\pi}{n+1} \frac{1}{\eta^*} \left(\frac{P_1 - P_2}{2l} \right)^n \int_{r_f}^a \{ (a - r_f)^{n+1} - (r - r_f)^{n+1} \} r dr \\ &= \frac{2\pi}{n+1} \frac{1}{\eta^*} \left(\frac{P_1 - P_2}{2l} \right)^n (a - r_f)^{n+2} \left\{ \frac{(a + r_f)}{2} - \left(\frac{a - r_f}{n+3} \right) - \left(\frac{r_f}{n+2} \right) \right\} \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

(7) 式より

$$u r_f = \frac{1}{n+1} \frac{1}{\eta^*} \left(\frac{P_1 - P_2}{2l} \right)^n (a - r_f)^{n+1} \dots\dots(9)$$

$$\begin{aligned} V_2 &= \pi r_f^2 \times u r_f = \frac{2\pi}{n+1} \frac{1}{\eta^*} \left(\frac{P_1 - P_2}{2l} \right)^n (a - r_f)^{n+1} \frac{r_f^2}{2} \dots\dots\dots(10) \end{aligned}$$

(8), (10) 式より

$$\begin{aligned} V &= V_1 + V_2 = \frac{2\pi}{n+1} \frac{1}{\eta^*} \left(\frac{P_1 - P_2}{2l} \right)^n (a - r_f)^{n+1} \left\{ \frac{a^2}{2} - \frac{(a - r_f)^2}{n+3} - \left(\frac{a - r_f}{n+2} \right) r_f \right\} \dots\dots\dots(11) \end{aligned}$$

3) 式より

$$\frac{P_1 - P_2}{2l} = \frac{f}{r_f} \quad (\text{但し } r_f \neq 0 \text{ のとき})$$

これを使うと (11) 式は

$$\begin{aligned} V &= \frac{2\pi}{n+1} \frac{1}{\eta^*} \left(\frac{f}{r_f} \right)^n (a - r_f)^{n+1} \left\{ \frac{a^2}{2} - \frac{(a - r_f)^2}{n+3} - \frac{(a - r_f)r_f}{n+2} \right\} \end{aligned}$$

$$V = \frac{2\pi}{n+1} \frac{f^n}{\eta^*} \left(\frac{a}{r_f}\right)^n a^3 \left(1 - \frac{r_f}{a}\right)^{n+1} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{\left(1 - \frac{r_f}{a}\right)^2}{n+3} - \frac{\left(1 - \frac{r_f}{a}\right) \frac{r_f}{a}}{n+2} \right\} \dots (12)$$

ここで $\frac{r_f}{a} = \mu$ とおくと

$$V = \frac{2\pi}{n+1} \frac{f^n}{\eta^*} \frac{a^3}{\mu^n} (1-\mu)^{n+1} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{(1-\mu)^2}{n+3} - \frac{(1-\mu)\mu}{n+2} \right\} \dots (13)$$

$n=1$ のとき

$$V_{n=1} = \pi \frac{f}{\eta^*} \frac{a^3}{\mu} (1-\mu)^2 \left\{ \frac{1}{2} - \frac{(1-\mu)^2}{4} - \frac{(1-\mu)\mu}{3} \right\} \dots (14)$$

$\mu=0$ のとき (12) より $r_f=0$ となる。(11) 式を用いると

$$V_{\mu=0} = \frac{2\pi}{n+1} \frac{1}{\eta^*} \left(\frac{P_1-P_2}{2l}\right)^n a^{n+1} \left(\frac{a^2}{2} - \frac{a^2}{n+3}\right) \dots (15)$$

$\mu=0$ でかつ $n=1$ ならば (15) 式より

$$V_{n=1, \mu=0} = \frac{\pi a^4 (P_1-P_2)}{8l\eta^*} \dots (16)$$

(16) 式は Hagen-Poiseuille の流量式となる。

(15) 式より

$$\log V_{\mu=0} = \log \frac{\pi}{n+3} \frac{a^{n+3}}{(2l)^n} \frac{1}{\eta^*} + n \log (P_1-P_2) \dots (17)$$

また (13), (15) 式から

$$\frac{V}{V_{\mu=0}} = \frac{2\pi}{n+1} \frac{f^n}{\eta^*} \frac{a^3}{\mu^n} (1-\mu)^{n+1} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{(1-\mu)^2}{n+3} - \frac{(1-\mu)\mu}{n+2} \right\} \left\{ \frac{(n+3)(2l)^n \eta^*}{\pi a^{n+3} (P_1-P_2)^n} \right\}$$

これに (12), (13) 式をつかうと、

$$\frac{V}{V_{\mu=0}} = \frac{2(n+3)}{n+1} (1-\mu)^{n+1} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{(1-\mu)^2}{n+3} - \frac{(1-\mu)\mu}{n+2} \right\} \dots (18)$$

故に

$$V = V_{\mu=0} \frac{2(n+3)}{n+1} (1-\mu)^{n+1} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{(1-\mu)^2}{n+3} - \frac{(1-\mu)\mu}{n+2} \right\} \dots (19)$$

ここで

$$\mu = \frac{r_f}{a} = \frac{2lf}{a(P_1-P_2)}$$

μ の値を非常に小さくすれば、(18) 式より

$$\frac{V}{V_{\mu=0}} \cong 1 \text{ となる。}$$

故に

$$\log V = \log V_{\mu=0} \text{ } (\mu \ll 1 \text{ に対して}) \dots (20)$$

(19) 式より μ の任意の値に対しては、

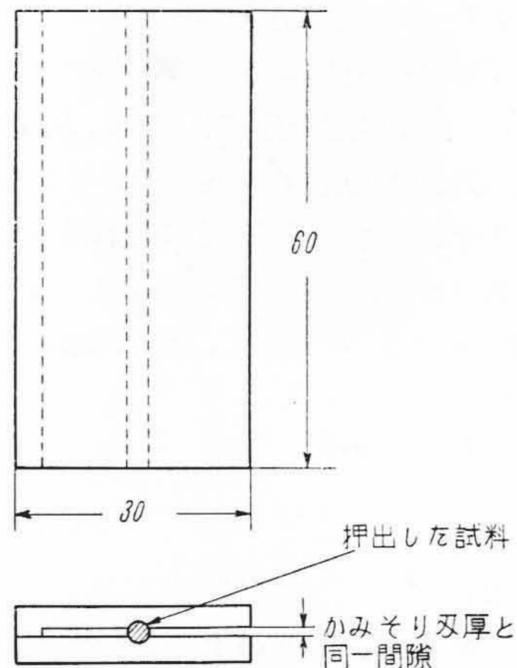
$$\log V = \log V_{\mu=0} + \log \frac{2(n+3)}{n+1} + (n+1) \log(1-\mu) + \log \left\{ \frac{1}{2} - \frac{(1-\mu)^2}{n+3} - \frac{(1-\mu)\mu}{n+2} \right\}$$

$$\log V = \log V_{\mu=0} - U$$

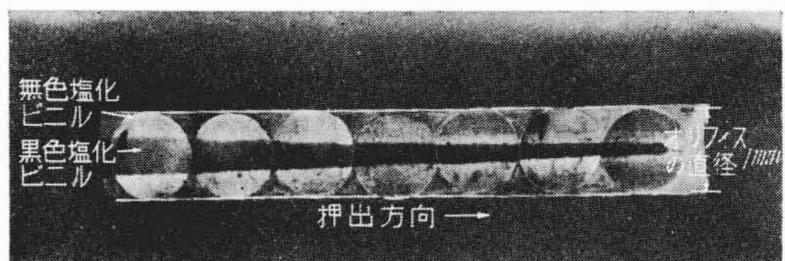
$$\text{但し } -U = \log \frac{2(n+3)}{n+1} + (n+1) \log(1-\mu) + \log \left\{ \frac{1}{2} - \frac{(1-\mu)^2}{n+3} - \frac{(1-\mu)\mu}{n+2} \right\} \dots (21)$$

〔IV〕 塩化ビニル樹脂混和物の押出式プラストメーターによる流線の形状

押出式プラストメーターを使用して可塑性の3常数を求めた文献は前述のようにグリセリン、ポリビニルアルコール水溶液、グリース等はあるが、電線用熱可塑性高分子質については求められていない。電線用熱可塑性高分子物質のうちまず塩化ビニル樹脂混和物についてこれを求めるに当つて前記の流出量より可塑性の3常数算出の理論の仮定が成立するや否やを実験的に確かめることは重要なことである。本理論の仮定は第12図の流速分布に於てオリフィス中の流動の状況がオリフィス周囲で流速



第13図 試料切断ガイド
Fig. 13. Sample Cutting Guide



第14図 押出式プラストメーターのオリフィス内の塩化ビニル樹脂混和物の形状
Fig. 14. Distribution of the Flowing Velocity of PVC Compound in the Orifice of Extrusion Type Plastometer

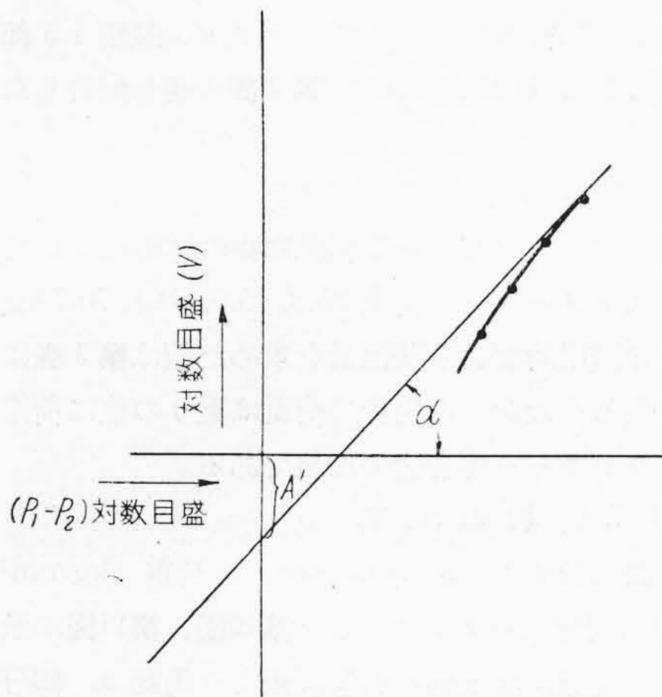
が零であることである。これを実験的に確かめることとした。まず塩化ビニル混和物の試料を着色剤によつて無色黒色の2種類のもを作り、無色黒色の塩化ビニル樹脂混和物を重ねて押出式プラストメーターで外径1mmのオリフィスより押出した。本試料を中央部から2つに切るのであるが本試料は外径1mm程度の細い紐であるのでこれを中央部から2つにさくには技術を要するのでこの細い紐を入れるガイドを作つておく、第13図に示すようなガイドと安全カミソリの刃でオリフィスから押出した試料を2つ割にして写真をとつた結果は第14図に示すように中央部の流速は大であつて、オリフィス周囲の速度は小であり中央部のものに比較すると周囲の流速は無視し得る程度に小であることを実験的に確かめ得たわけであつて塩化ビニル樹脂混和物に前述の理論が成立することが立証されたわけである。

〔V〕 押出量についての理論値と実験値の比較検討

まず実験値より可塑性の3常数の算出方法について述べる。(1)式が成立して第12図に示した流速分布を持つという仮定が正しいならば、実験結果のVとP₁-P₂との関係は(21)式(前出)に従うことになる。今P₁-P₂の大きいところを考えるとμは小さくなるのでこのとき(20)式が近似的に成り立つわけである。実験結果よりVとP₁-P₂との関係を対数目盛に図示すると1つの曲線を得る。そこで(P₁-P₂)の大きいところで漸近線をつくり、縦軸を切つたところでその縦軸の長さをA'、横軸となす角をαとすれば第15図に於て漸近線の方程式はA=log A'とおくと

$$\log V = A + \tan \alpha \cdot \log (P_1 - P_2) \dots \dots \dots (22)$$

で表わされる。次に(22)、(20)と(17)式から



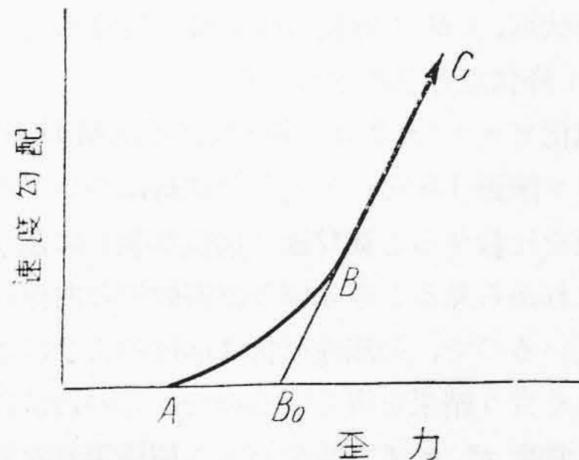
第15図 V と (P₁-P₂) との関係
Fig. 15. Relation between V and (P₁-P₂)

$$\left. \begin{aligned} A &= \log \frac{\pi a^{n+3}}{(n+3)(2l)^n \eta^*} \\ n &= \tan \alpha \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (23)$$

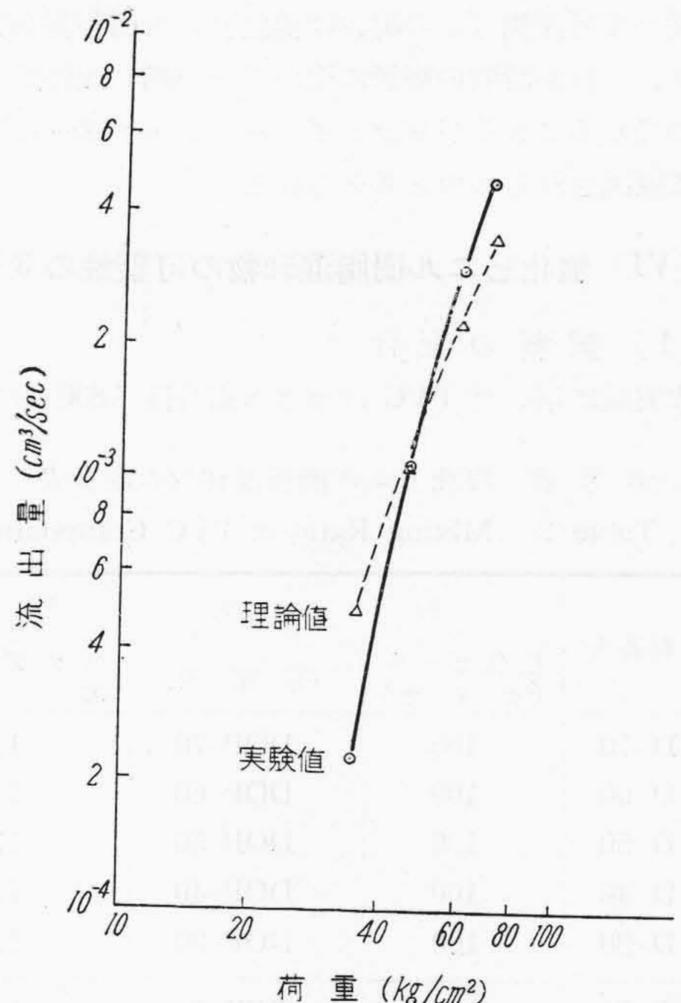
(23)式より可塑性の3常数のうちn, η* が与えられることになる。またfの値は(3)式より r_f=aとして、

$$f = \frac{P_1 - P_2}{2l} a \dots \dots \dots (24)$$

となる。この(P₁-P₂)は荷重をかけて流れが正におころうとするときのP₁-P₂を測定するわけである。又



第16図 速度勾配と歪力の関係
Fig. 16. Relation between Velocity Gradient and Stress



第17図 流出量—荷重の実験値と理論値の比較
配合 { PVC 100
DOP 70
ステアリン酸鉛 1.5
測定温度 150°C

Fig. 17. Comparison between the Observed Value and Calculated Value of the Relation between Flowing Volume and Load

荷重と押出量の実験結果から図表により求めることも出来る、以上により可塑性を表わす 3 常数 n, η^*, f が実験値より算出されることになる。なお降伏値には次の 3 種があるがこの f はそのうち下限降伏値に相当する。即ち一般に⁽¹⁶⁾ 実在の無定形物質には弾性的な挙動と粘性的な挙動とが同時にあらわれる。第 16 図(前頁参照)に於て速度勾配と歪力の関係が、十分小さい歪力値 A 以下に於ては弾性域を、十分大きい歪力 B 以上に於ては塑性域を示すことにする。この場合 A を下限降伏点、 B を上限降伏点、 CB の延長の歪力軸に於ける交点 B_0 を Bingham 降伏点と名付けている。

次に塩化ビニル(カネカ) 100 部、可塑剤 DOP 70 部、ステアリン酸鉛 1.5 部を配合した試料についての実験値と理論値を比較すると第 17 図(前頁参照)に示す通りである。これから見ると理論値及び実験値の曲線は非常に近寄っている、又流線形状は前述のように本理論の仮定とよく合う結果を得ているので、この方法により可塑性の 3 常数 η^*, n, f を塩化ビニル樹脂混和物の可塑剤の種類及び配合量を変えた場合について求めてみる。なお理論値と実験値の相異の理由は第 2 図に示したプランジャー⑤とシリンダーの間隙間の中に押出行程の進むに従つて可塑物(この場合は塩化ビニル樹脂混和物)が入り、これが時間の経過に従つて多少増し流体抵抗が加わつてくること及びプランジャーとシリンダーの固体摩擦に原因されるものと考えられる。

〔VI〕 塩化ビニル樹脂混和物の可塑性の 3 常数

(1) 試料の配合

本実験に用いた PVC はカネカ重合度 1800 のもので

第 2 表 塩化ビニル樹脂混和物の配合表

Table 2. Mixing Ratio of PVC Compound

試料番号	配 合 剤		
	塩化ビニル (カネカ)	可 塑 剤	ステアリン 酸 鉛
D-70	100	DOP-70	1.5
D-60	100	DOP-60	1.5
D-50	100	DOP-50	1.5
D-40	100	DOP-40	1.5
D-30	100	DOP-30	1.5
T-70	100	TCP-70	1.5
T-60	100	TCP-60	1.5
T-50	100	TCP-50	1.5
T-40	100	TCP-40	1.5
T-30	100	TCP-30	1.5

備考: DOP は協和発酵製、TCP は大八化学製、塩化ビニルは鐘淵化学製。

第 3 表 塩化ビニル樹脂混和物の流出量 (cm³/sec)

Table 3. Flowing Volume of PVC Compound

試料番号	換 算 荷 重 (kg/cm ²)			
	35.3	45.9	60.1	70.7
D-70	22.5×10 ⁻⁵	108.7×10 ⁻⁵	298×10 ⁻⁵	470×10 ⁻⁵
D-60	15.5×10 ⁻⁵	72.5×10 ⁻⁵	218×10 ⁻⁵	369×10 ⁻⁵
D-50	5.24×10 ⁻⁵	27.4×10 ⁻⁵	70×10 ⁻⁵	166×10 ⁻⁵
D-40	—	2.0×10 ⁻⁵	16.1×10 ⁻⁵	38.2×10 ⁻⁵
D-30	0.263×10 ⁻⁵	1.24×10 ⁻⁵	4.42×10 ⁻⁵	16.6×10 ⁻⁵
T-70	6.37×10 ⁻⁵	23×10 ⁻⁵	66.5×10 ⁻⁵	120×10 ⁻⁵
T-60	—	2.14×10 ⁻⁵	11.3×10 ⁻⁵	21.8×10 ⁻⁵
T-50	0.24×10 ⁻⁵	0.9×10 ⁻⁵	2.5×10 ⁻⁵	6.5×10 ⁻⁵
T-40	—	0.48×10 ⁻⁵	1.7×10 ⁻⁵	4.2×10 ⁻⁵
T-30	—	0.283×10 ⁻⁵	0.922×10 ⁻⁵	2.23×10 ⁻⁵

第 4 表 3 常数の表

Table 4. Table of 3 Constants

試料番号	可 塑 性 の 3 常 数		
	n	η^* sec (kg/cm ²) ⁿ	f (kg/cm ²)
D-70	2.43	0.296	0.256
D-60	2.93	0.588	0.675
D-50	3.34	2.32	1.07
D-40	3.78	32.8	1.37
D-30	4.22	384	1.51
T-70	3.08	2.14	0.931
T-60	3.73	44.5	1.21
T-50	4.71	251	1.39
T-40	5.58	342	1.49
T-30	5.98	1,090	1.54

あつてこれに熱安定剤としてステアリン酸鉛 1.5 部及び可塑剤として DOP, TCP を第 2 表の通り配合したものである。

(2) 荷重と流出量の関係

上記配合の塩化ビニル樹脂混和物の試料について押出式プラストメーターの荷重 35.3, 45.9, 60.1, 70.7 kg/cm² の場合の流出時間より流出量を求めた値は第 3 表に示す通りである。なおこの場合の荷重は重りの他に荷重伝達棒、プランジャー等を含めた値である。

(3) 3 常数の決定

第 3 表に示す流出量 (cm³/sec) と荷重 (kg/cm²) の関係を両側対数のグラフにとり第 10 図、第 11 図に示すようにこの曲線に漸近線を引き図表より角度 α 、線分の長さ A' を読みとり、(23) 式より算出する。次に $(P_1 - P_2)$ は荷重をかけて流れがまさにおころうとする時の $(P_1 -$

P_2) を測定するのであるが時間がかかるので次の方法を用いた。即ち流出量と荷重の曲線を引きこの曲線と荷重座標との交点に於ける $P_1 - P_2$ の値を読みとりこれに理論値の流出量と実験値の図表計算を併用した。以上の方法により算出した PVC 混和物の可塑性の3常数 η^* , n , f の値は第4表に示す通りとなった。即ち Herschel-Bulkley の式

$$\eta^* \frac{du}{dy} = -(\tau - f)^n \dots\dots\dots (1) \text{(前出)}$$

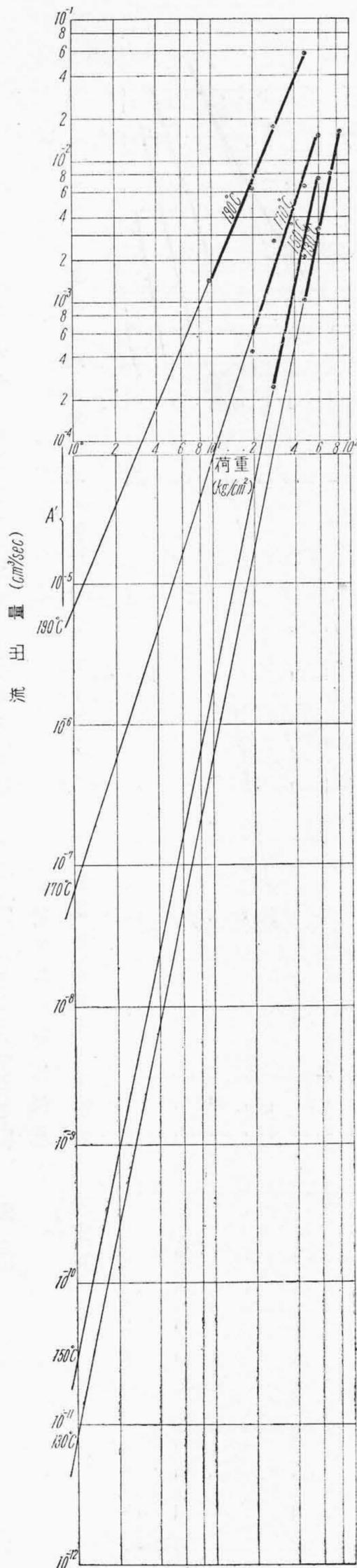
に於いて可塑性の3常数のうち η^* , f が大きくなると、流出量は小となり、 n が大きくなると流出量は大となるわけであつてこれら可塑性の3常数を PVC 混和物について(温度 150°C の場合) 求め得た。第4表に示すように PVC (カネカ) 100 部に対し、可塑剤 DOP 及び TCP を 70 部から 30 部配合したものと 150°C に於ける n は約 2.4~6.0 の範囲に亘ることになる。又 η^* は 0.3 から 1,089 の広範囲にひろがり、 η^* の影響は可塑性に対して非常に大きく影響するものであることが明らかになった。 f の場合は 0.256 から 1.536 の範囲になる。

〔VII〕 塩化ビニル樹脂混和物の押出式プラスチックによる可塑性の温度特性

以上 PVC 混和物について可塑剤の種類及び配合量と荷重を変えて可塑性の3常数を求めたわけである。測定温度としては実験に最も適当な 150°C を選び、 150°C 1点だけを測定したわけである。しかし可塑性の3常数 n , η^* , f は温度との関係があるはずであるから次に可塑性の3常数の温度特性を求めることとした。試料としては前の実験にならつて、カネカ ($\bar{P} = 1800$) のものに TCP 又は DOP を配合したものをを用いるべきであつたが $\bar{P} = 1800$ のカネカの手持ちがなかつたため試料として PVC 混和物ジオン (グッドリッチ、ケミカル、コーポレーション製)、エクストルービン (オムニ、プロダクト、コーポレーション製)、ビニライト (ペークライト、コーポレーション製) の3種を用いた。これらは可塑剤等の配合剤の入つている PVC 混和物である。測定温度は $190, 170, 150, 130^\circ\text{C}$ の4点で行つた。以上の条件で押出式プラスチックの荷重を変えて実験した結果は第18図~第20図に示すような流出量と荷重との関係を得た。この両側対数のグラフにとつた流出量と荷重との曲線に漸近線を引き、図表より角度 α 及び線分の長さ A' を読みとり(23)式により n , η^* を求めた。

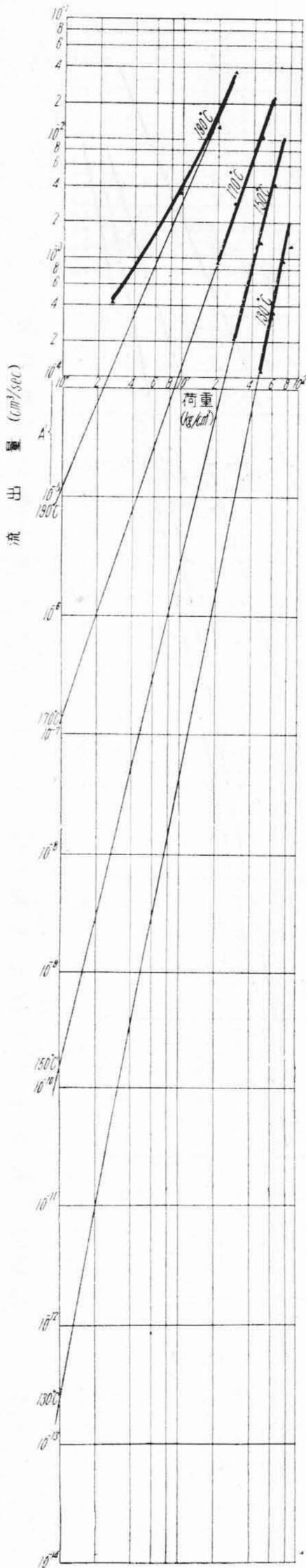
$$\left. \begin{aligned} A &= \log \frac{\pi a^{n+3}}{(n+3)(2l)^n \eta^*} \\ n &= \tan \alpha \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (23) \text{(前出)}$$

なお上記流出量と荷重の曲線が直線的関係にある場合はその直線と荷重座標軸との角度 α 及び線分の長さ A' を



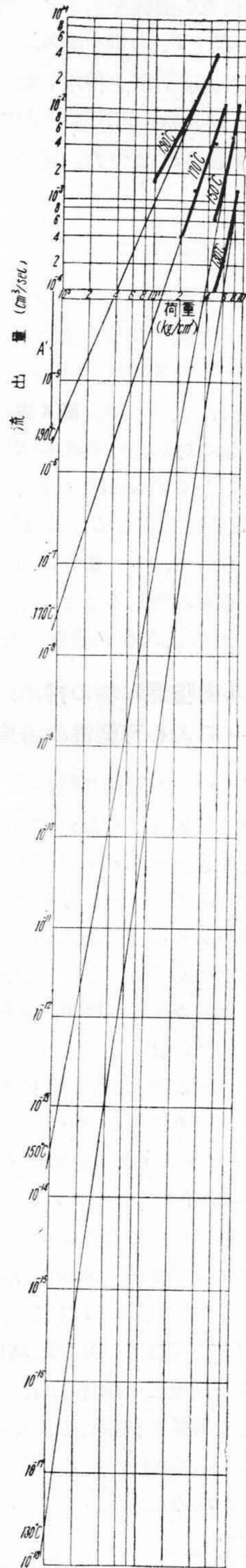
第18図 塩化ビニル樹脂混和物(ジオン)の荷重と流出量の温度特性 (n 及び A' の算出図表)

Fig. 18. Thermo-Properties between Load and Flowing Volume of PVC Compound (Geon)



第 19 図 塩化ビニル樹脂混和物 (エクストルービンの) の荷重と流出量の温度特性
(n 及び A' の算出図表)

Fig. 19. Thermo-Properties of Load and Flowing Volume of PVC Compound (Extrudin)



第 20 図 塩化ビニル樹脂混和物 (ビニライト) の荷重と流出量の温度特性
(n 及び A' の算出図表)

Fig. 20. Thermo-Properties of Load and Flowing Volume of PVC Compound (Vinylite)

第5表 3 常数の表 (温度特性)
Table 5. Table of 3 Constants (Thermo-Properties)

試料番号	可塑性の3常数		
	n	η^* sec (kg/cm ²) ⁿ	f (kg/cm ²)
G-190	2.34	0.00552	0.128
G-170	2.99	0.0612	0.447
G-150	4.71	0.452	0.932
G-130	4.92	1.16	1.18
E-190	2.36	0.00324	0.0971
E-170	2.99	0.0439	0.381
E-150	4.22	0.487	0.932
E-130	5.31	8.05	1.87
V-190	2.48	0.00806	0.166
V-170	3.24	0.0703	0.527
V-150	6.20	3.28	1.54
V-130	8.14	71.2	2.44

読みとつた。次に $(P_1 - P_2)$ は荷重をかけて流れがまさにおころうとする時の $(P_1 - P_2)$ をはかるのであるが、この場合には曲線がほとんど直線に近いので曲線と荷重座標との交点に於ける $(P_1 - P_2)$ の値を読みとり、

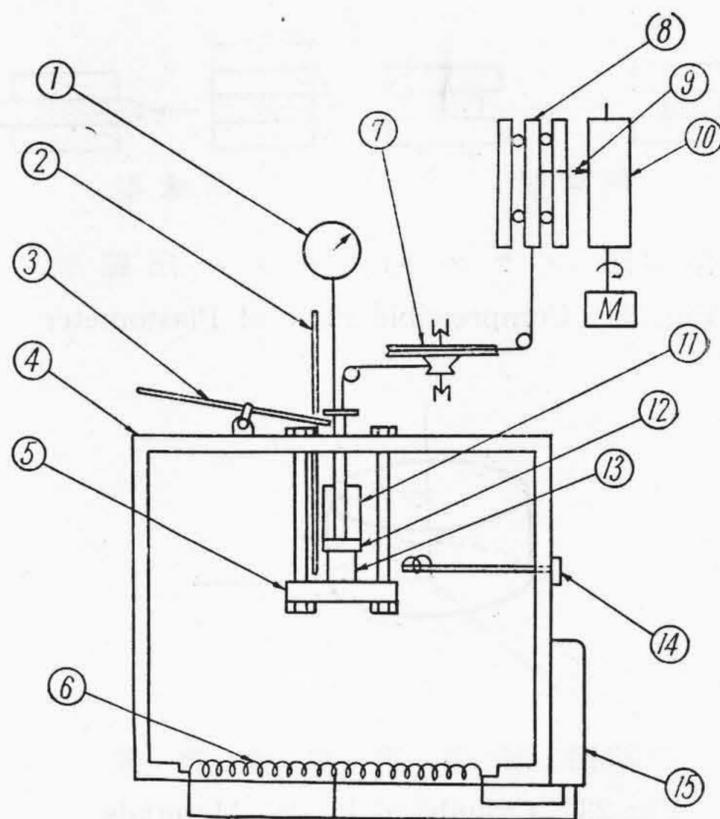
$$f = \frac{(P_1 - P_2)}{2l} a \dots \dots \dots (24) \text{ (前出)}$$

但し a : オリフィスの半径 l : オリフィスの長さ
(24) 式より求めた。デオン、エクストルービン、ビニライトの測定温度 190, 170, 150, 130°C に於ける可塑性の3常数の値は第5表に示すような値を得た。この結果からも明らかのように η^* は温度変化に対して非常に大きな変化を示しており可塑性に対し温度条件は可塑剤量にも劣らない重要な因子であることが明らかになった。即ち PVC 混和物について温度上昇により可塑性のよくなることは常識として考えられていたが本実験により可塑性の3常数につきその温度特性を数値的に求め得られたわけである。

〔VIII〕 圧縮型プラストメーターによる可塑性計粘度の測定

(1) 圧縮型プラストメーターの構造及び測定法

試作した圧縮型プラストメーターは可塑性計粘度を測定する目的のものであつてその構造は第21図に示す通りである。本測定器は恒温槽中にとりつけてあり試料を恒温槽中に入れたまゝ希望の温度に上昇させ外部で測定し得るように試作した。恒温槽の大きさは 600×600×500 mm であり、上部圧縮板は 21t×60φ (単位 mm) の円板である、下部圧縮板は 20t×170角 (単位 mm) の寸



第21図 圧縮型プラストメーター

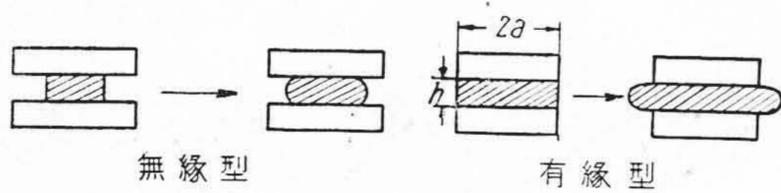
- ① ダイヤルゲージ
- ② 水銀寒暖計
- ③ 上部圧縮板レバー
- ④ 恒温槽
- ⑤ 下部圧縮板
- ⑥ ヒーター
- ⑦ 圧縮高さ拡大装置
- ⑧ V溝摺動板
- ⑨ 記録鉛筆
- ⑩ 記録円筒
- ⑪ 荷重
- ⑫ 上部圧縮板
- ⑬ 試料
- ⑭ スパイラルバイメタル
- ⑮ 温度調節用リレー

Fig. 21. Compression Type Plastometer

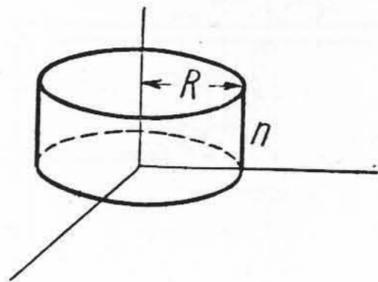
法である。なお第21図の⑧, ⑨, ⑩は記録装置である、この装置は可塑性計粘度測定には使用しなかつた。測定方法は第21図に示す④の恒温槽の温度 130°±1°C に上昇させ、③は上部圧縮板レバーで⑫の上部圧縮板及び⑪の荷重を上げて試料を上部圧縮板と下部圧縮板の間に入れる。そして試料の予熱として 30 分放置する、予熱が終れば③のレバーをはずして試料の上に荷重をかける。この場合荷重は試料にかゝる重さが 5 kg になるように製作した。次に試料が圧縮される変形過程を測秒計と①のダイヤルゲージで測定する。

測定上の注意事項としては⑫の上部圧縮板と⑤の下部圧縮板との間隙を零にしたときのダイヤルゲージの読みを零に合わせておくこと及び測定には振動が非常に影響するので防震用ゴムを測定器の下に置いた。恒温槽の温度調節は⑭のスパイラルバイメタルと⑮の温度調節用リレーで自動的に温度を調節する。

(2) 圧縮型プラストメーターによる高分子物質の変形
圧縮型プラストメーターの理論はよく知られており(17)(18)(19)この型式のプラストメーターで高分子物質の変形をしらべた研究は多くの研究者によつて報告(20)~(22)されている。

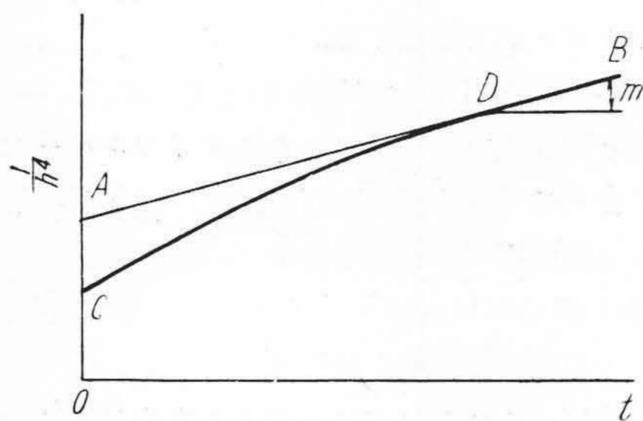


第 22 図 プラストメーター圧縮板
Fig. 22. Compressible Plate of Plastometer



第 23 図 同筒形粘性物質
Fig. 23. Cylindrical Plastic Materials

又塩化ビニル樹脂と可塑剤系の関係についても報告⁽²³⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾がある。一方ガラスの粘性係数が $\eta=10^9 \sim 10^{14}$ (1,000~1,400°C Na₂O, SiO₂系ガラス)の範囲であることが測定されている⁽²⁷⁾。この粘度の範囲は PVC 混和物の可塑性計粘度とほぼ同一範囲である。今 PVC 混和物の可塑性計粘度を測定するに当り一応圧縮型プラストメーターについてのべることにする。今 Newton 流動をする円筒形の粘性物質を考え、その粘性係数を η (Poise) とする。このような円筒試料が 2 枚の平行板の間で一定の荷重 F (dyne) を受けて変形するとき円筒試料の高さ h と荷重 F 及び時間 t (sec) との間には平行板の種類によつて次の 2 つの関係が成立つことが知られている。即ち第 22 図に示した通り試料が平行板の間にはさまれている場合である。今第 23 図に示す円筒の高さ h (cm) はその半径 R (cm) にくらべて十分小さいものとする。無縁型の場合



第 24 図 $1/h^4$ と t との関係
 h : 高さ (cm) F : 力 (dyne) V : 容積 (cm³)
 η : 粘度 (Poise) t : 時間 (min)
 m : スロープ (cm⁻⁴・sec⁻¹) W : 荷重 (kg)
Fig. 24. Relation between $1/h^4$ and t

$$F = -\frac{3V^2}{2\pi h^5} \eta \frac{dh}{dt} \dots\dots\dots (25)$$

又は t について積分して

$$\frac{1}{h^4} = \frac{8\pi F}{3V^2} \cdot \frac{t}{\eta} + C_1 \dots\dots\dots (26)$$

ここに V : 試料の容積 (cm³)

C_1 : $t=0$ のときの $\frac{1}{h^4}$ の値

有縁型の場合即ち試料が平行板の間を完全に満たす場合

$$F = -\frac{3\pi a^4}{2h^3} \cdot \eta \cdot \frac{dh}{dt} \dots\dots\dots (27)$$

又は t について積分して

$$\frac{1}{h^2} = \frac{4F}{3\pi a^4} \cdot \frac{t}{\eta} + C_2 \dots\dots\dots (28)$$

ここに a : 平行板の半径 (cm)

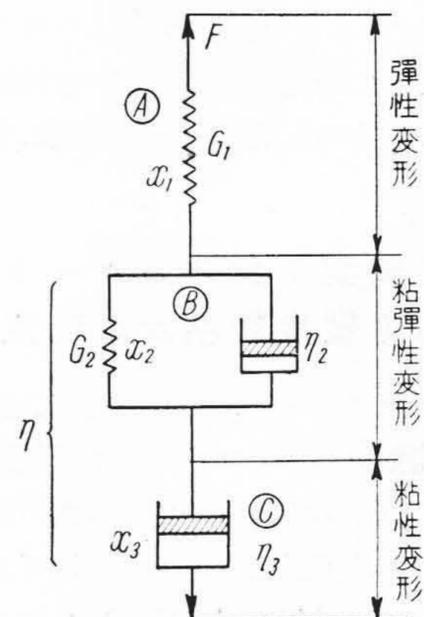
C_2 : $t=0$ のときの $\frac{1}{h^2}$ の値

(25), (26) 式は Williams のプラストメーターのような広い平行板の間に小さな薄い円筒試料が完全に満たされる場合に成立つ関係式であつて、本条件は今回試作した圧縮型プラストメーターにあてはまるからこの場合について説明を進めてみる。無縁型プラストメーターで円筒型試料の変形を追跡して h と t との関係を求め、 $\frac{1}{h^4}$ と t との関係を図に画くと第 24 図の AB で示されるように直線関係が求められることがわかる。これから η を求めるには、 AB のスロープ m を求め、kg ではかつた荷重を W とすると

$$m = \frac{8\pi F}{3V^2 \eta} \dots\dots\dots (29)$$

$$\text{から } \eta = \frac{8.21 \times W \times 10^6}{mV^2} \dots\dots\dots (30)$$

が成立つからこれから η (Poise) が求められる。しかし



第 25 図 弾性、粘弾性、粘性変形の組合せモデル
Fig. 25. Combined Model of Elasticity, Viscoelasticity and Viscodeformation

多くの高分子物質では $OA \rightarrow AB$ のような純弾性変形について純粘性変形があらわれるような理想的な変形は見られないで普通 $OC \rightarrow CD \rightarrow DB$ のように粘弾性的な CD の部分が表われる。これは変形に有限の緩和時間をもつ弾性余効的な部分が表われる。これは変形に有限の緩和時間をもつ弾性余効的な部分があり、この部分では η が時間の函数として作用するために起るものと解釈することが出来る。このような変形は第25図にモデルで示したような弾性機構 A , 粘弾性機構 B , 及び粘性機構 C の組合せを考えると理解に役立つ。今第25図に示したように弾性変形にあづかる機構をスプリング A (弾性係数 G_1), 粘弾性変形にあづかる機構をピストン (粘性係数 η_2) とスプリング (弾性係数 G_2) との並列した B , 粘性変形にあづかる機構をピストン C (粘性係数 η_3) で示す。この機構に力 F が作用したとする。 B と C と組合せた機構が変形する粘性係数を η とする。又 B 及び C の変形をそれぞれ x_2, x_3 とすると $x_2 + x_3 = y$ と置いて、

$$\eta \frac{dy}{dt} = F \dots\dots\dots (31)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dx_2}{dt} + \frac{dx_3}{dt} \dots\dots\dots (32)$$

$$\eta_3 \frac{dx_3}{dt} = F \dots\dots\dots (33)$$

$$\eta_2 \frac{dx_2}{dt} + G_2 x_2 = F \dots\dots\dots (34)$$

(34) 式から

$$x_2 = \frac{F}{G_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_2}}\right)$$

但し $\frac{\eta_2}{G_2} = \lambda_2$

$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{F}{G_2 \lambda_2} e^{-\frac{t}{\lambda_2}} \dots\dots\dots (35)$$

(7), (8) 及び (9) 式の関係から

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_3} + \frac{1}{G_2 \lambda_2} e^{-\frac{t}{\lambda_2}} \dots\dots\dots (36)$$

機構 B のために (36) 式のような関係式になつて、 η は t の函数となつてくる。この関係を (25) に入れて積分すると

$$F \int_0^t \left(\frac{1}{\eta_3} + \frac{1}{G_2 \lambda_2} e^{-\frac{t}{\lambda_2}} \right) dt = - \int_0^K \frac{3V^2}{2\pi h^5} dh$$

$$F \left[\frac{1}{\eta_3} t + \frac{1}{G_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_2}}\right) + \frac{1}{G_1} \right] = \frac{3V^2}{8\pi h^4}$$

$$\frac{8\pi F}{3V^2} \left[\frac{1}{\eta_3} t + \frac{1}{G_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_2}}\right) + \frac{1}{G_1} \right] = \frac{1}{h^4}$$

こゝで F (dyne) を荷重 (kg) でおきかえると

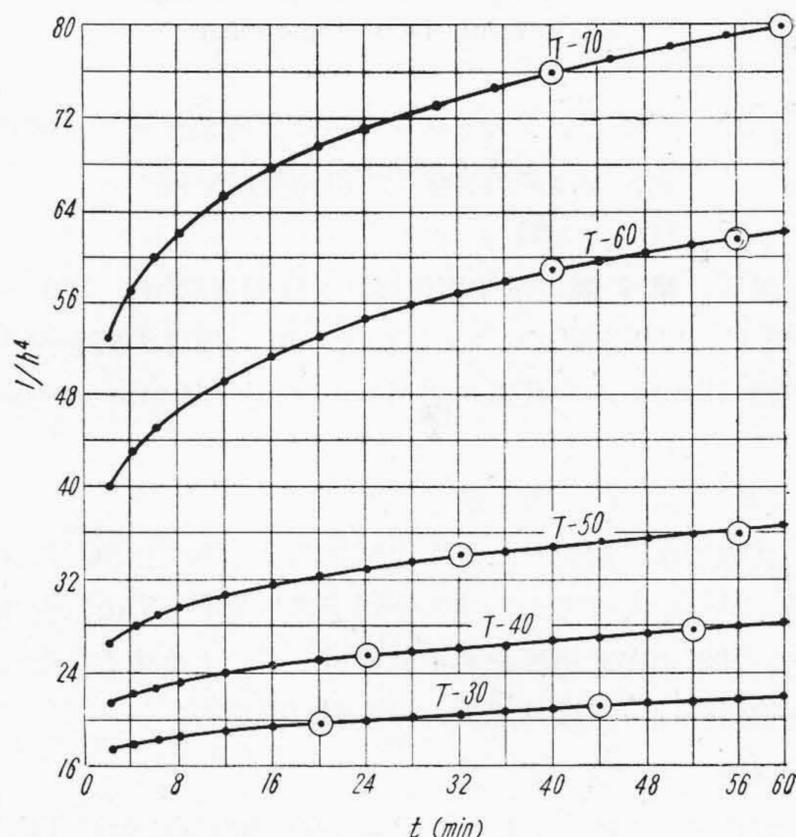
$$K = \frac{V^2 \times 10^{-6}}{8.21 \times W} \text{ として}$$

$$K \frac{1}{h^4} = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_2}}\right) + \frac{1}{\eta_3} t \dots\dots\dots (37)$$

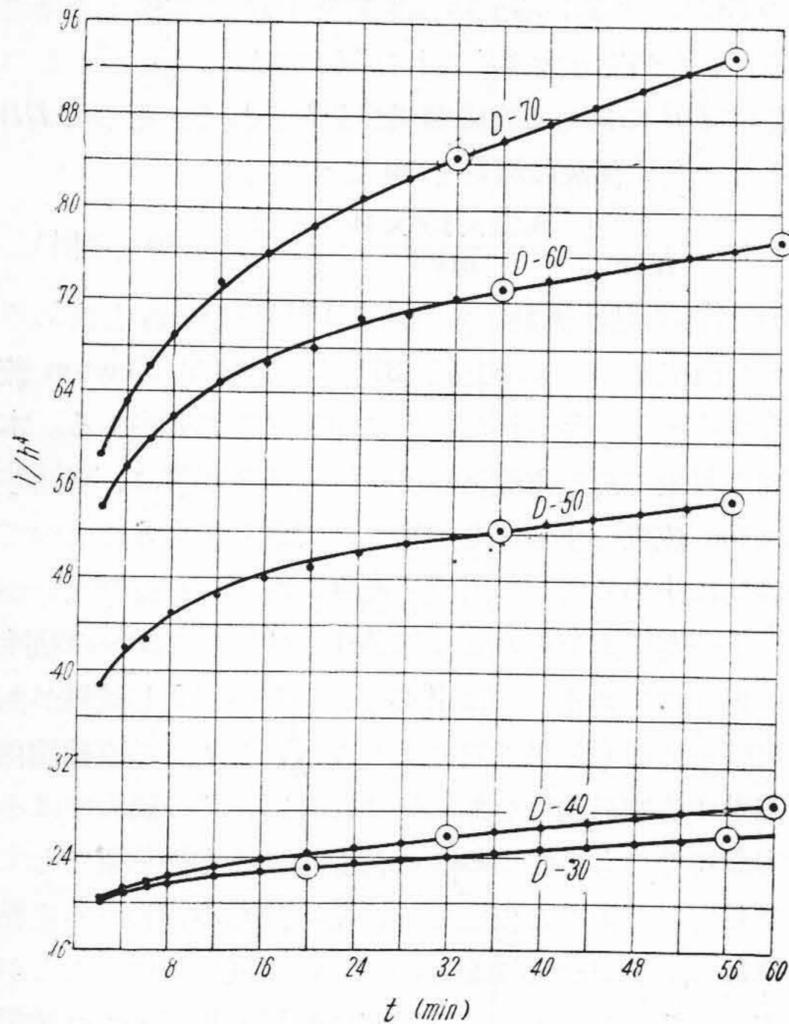
この (37) 式の第2項が粘弾性変形 CD に関する項であるが、 t が充分大きくなれば緩和されて $\frac{1}{h^4}$ と t との関係は DB にあたる直線関係があらわれる。そして DB にあたる粘性係数の傾斜を m とすると、

$$\eta_3 = \frac{1}{K \cdot m} = \frac{8.21 \times 10^6 \times W}{m V^2} \dots\dots\dots (30) \text{ (前出)}$$

(30) 式から粘性流動にあづかる主粘性係数 η_3 を求めることが出来る。こゝに上記 (37) 式は試料が Newton 流動をするとして導かれたことに注目する必要がある。本研究の対象である電線用熱可塑性高分子物質は、普通非 Newton 流動をすることが知られており歪力 S によつて一義的に決めることの出来る速度勾配 D を持たないから、上の関係式をそのまま無条件で使用して試料の粘性を一義的に決めることは出来ない。しかしもし試料がある実験条件のもとで上記のような $\frac{1}{h^4}$ と t との直線関係を満足する変形過程をあらわすならば、その過程中はその実験条件のもとで Newton 流動をする粘性物質としての挙動をしたものと仮定して、その流動の行われる主粘性係数 η_3 を試料の流動性の一つの尺度と看做すことが出来る。そしてこの一つの尺度は試料が非 Newton 流動をする限り厳密な物理的意味はもたせにくいがプラストメーターの実験条件を一つの要素に入れるとそのプラストメーターでみられる一つの見掛上の粘度となる。この可塑性計粘度を流動度をしらべる目安としてみた。



第26図 可塑剤 TCP を使用した場合の塩化ビニル樹脂混和物の時間と変形量の関係 (m の算出図表) 温度: 130°C 配合塩化ビニル樹脂 100+ステアリン酸鉛 1.5+TCP (30~70)
Fig. 26. Relation between the Time and Deformed Volume of PVC Compound, Containing TCP Plasticizer



第 27 図 可塑剤 DOP を使用した場合の塩化ビニル樹脂混和物の時間と変形量の関係 (m の算出図表) 温度: 130°C 配合塩化ビニル樹脂 100+ステアリン酸鉛 1.5+DOP (30~70)
Fig. 27. Relation between the Time and Deformed Volume of PVC Compound Containing DOP Plasticizer

(3) 圧縮型プラストメーターによる塩化ビニル樹脂混和物の変形状態及び可塑性計粘度

(A) 試 料

試料は第 2 表に示す塩化ビニル樹脂混和物を $160^{\circ}\sim 165^{\circ}\text{C}$ で 20 分間プレスし、約 5mm の厚さの板を作り直径 10mm の旋孔器を使用して直径約 10mm の円柱を作った。

(B) 試 験 方 法

試験方法は前記したような試験器を $130^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ に保持し試料を入れてから 30 分間予熱し荷重 (5kg) を加え、試料の変形過程をダイヤルゲージで追及する。なお測定操作は恒温槽外部から行う事が出来る。

(C) 実 験 結 果

塩化ビニル樹脂 (カネカ P=1800) 100 部に対し TCP 70 部から 30 部配合して上記のような試料を作り上記方法によつて実験した結果、時間と変形量の函数 ($1/h^4$) の関係は第 26 図に示すようになった。又 DOP 配合のものについての実験結果は第 27 図に示すような結果となった。

(D) 可塑性計粘度の算出

第 6 表 スロープ (m) 及び可塑性計粘度 (η) の値
Table 6. Values of Slope (m) and Plastometer Viscosity (η)

試 番	m ($\text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$)	η (Poise)
T-70	0.0048	14.2×10^9
T-60	0.0029	25.0×10^9
T-50	0.0015	47.6×10^9
T-40	0.0013	55.0×10^9
T-30	0.00099	71.8×10^9
D-70	0.0063	13.8×10^9
D-60	0.0030	24.6×10^9
D-50	0.0023	33.3×10^9
D-40	0.0017	38.9×10^9
D-30	0.0012	61.7×10^9

備考: 試料高さは 5 mm.

第 26 図及び第 27 図より曲線が直線となつた部分即ち図中に二重円を記入した 2 点間のスロープを求めると第 6 表に示す通りである。このスロープ (m) の値を代入して (30) 式により可塑性計粘度を算出した。

$$\eta = \frac{8.21 \times W \times 10^6}{m \times V^2} \dots \dots \dots (30) \text{ (前出)}$$

但し W : 荷重 (kg) V : 体積 (cm^3) m : スロープ
その結果は第 6 表に示す通りである。即ち電線用熱可塑性高分子物質の可塑性計粘度を測定するため圧縮型プラストメーターを試作し、これを恒温槽中にとりつけ希望の温度で可塑性計粘度を測定して十分使用目的にかなうことを確かめ、本圧縮型プラストメーターを使用して温度 $130^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ で塩化ビニル (カネカ P=1800) に TCP, DOP 等の可塑剤を 70 部から 30 部に亘つて配合し、可塑性計粘度を測定した結果は TCP 配合のものは $14.2 \times 10^9 \sim 71.8 \times 10^9$ Poise であり、DOP 配合のものは $13.8 \times 10^9 \sim 61.7 \times 10^9$ Poise の範囲にあることが判つた。以上押出式プラストメーターを試作して速度勾配の大きい所で非 Newton 流動としてあつかつて可塑性の 3 常数を求め、又圧縮型プラストメーターを試作してこれを使用して速度勾配の小さい所で Newton 流動としてあつかつて可塑性計粘度を測定したが前者の η^* と後者の η との関係については求めていないので引続き検討する考えである。

〔IX〕 結 言

以上を総括すると、

(1) 押出作業条件の 1 つとして電線用熱可塑性高分子物質の可塑性を測定するため押出式プラストメーターを試作しこれについて実験の結果は精度良好で実験に使用し得ることを確かめた。

(2) 本押出式プラスチックを使用して塩化ビニル樹脂(カネカ重合度 $\bar{P}=1800$) 100部に対し、可塑剤 DOP, TCP を 70部から 30部の間で配合した試料について可塑性の 3 常数 η^* , n , f を実験と理論の両面から算出した結果は第 4 表の通りとなつた。即ち η^* は 0.3 から $1089 \left\{ \sec\left(\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}\right)^n \right\}$ の広範囲に広がり可塑性に対して最も大きく影響する。 n は 2.4 から 6.0 の範囲に、 f は 0.256 から 1.54 (kg/cm^2) の範囲に分布することが判つた。

(3) 塩化ビニル樹脂混和物の押出式プラスチックのオリフィス中に於ける流線の分布を実験的に確かめその形状を写真にとることが出来た。

(4) 押出式プラスチックによる押出量に関し理論値と実験値が非常に近よつてゐることを確かめた。

(5) 塩化ビニル樹脂混和物デオン、エクストルーベン、ビニライトの 3 種について可塑性の 3 常数の温度特性を求めた結果は第 5 表に示すような結果を得た。即ち可塑性に影響を及ぼす温度条件は可塑剤量にも劣らない程重要な因子であることが明らかになつた。

(6) 電線用熱可塑性高分子物質の可塑性計粘度を測定するため圧縮型プラスチックを試作し、これを恒温槽中にとりつけ希望の温度で可塑性計粘度を測定して十分使用し得ることを確かめた。

(7) 本圧縮型プラスチックを使用して温度 $130^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ で塩化ビニル(カネカ $\bar{P}=1800$) に TCP, DOP 等の可塑剤を 70部から 30部に亘つて配合し、可塑性計粘度を測定した結果は TCP 配合のものは $14.2 \times 10^9 \sim 71.8 \times 10^9$ Poise であり、DOP 配合のものは $13.8 \times 10^9 \sim 61.7 \times 10^9$ Poise の範囲にあることが判つた。

終りに貴重なる御討論御指導を戴いた日立製作所中央研究所前所長鳥山先生、日立研究所鶴田部長、御指導御鞭撻を戴いた日立電線工場前原前工場長、斎藤工場長、内藤部長、山野井部長御指導並びに文献蒐集に御援助を戴いた久本課長に厚くお礼申し上げる次第である。

参 考 文 献

- (1) E. Karrer: Ind. Eng. Chem. 21 770 (1929)
- (2) N. M. Faate: Ind. Eng. Chem. 36 (3) 244-248 (1944)
- (3) F. D. Dexter and G. J. Dienes: J. Coll. Sci. 5 (3) 228-238 (1950)
- (4) R. S. Spencer: J. Polym. Sci. 5 (5) 591-608 (1950)
- (5) R. Houwink: Chem. u. Techn. d. Kunststoffe. 29 (Leipzig 1939)
- (6) 村上: 高分子化学 8 232 (1951. 5)
- (7) 村上: 日本機械学会、第 531 回講演会前刷 (昭 26. 12)
- (8) J. Williams: Ind. Eng. Chem. 16 362 (1924)
- (9) J. H. Dillon and V. Johnston: Physics 4 225 (1933)
- (10) A.S.T.M.: D-569-44T. 863 (1944)
- (11) W. H. Hillert: Ind. Rub. World 124 (3) 324 (1951)
- (12) F. D. Dexter and G. J. Dienes: J. Coll. Sci. 5 (3) 228 (1950)
- (13) 横田: 物理学会誌 6 (1) 31 (昭 26. 1~2)
- (14) 村上: 化学と工業 5 520 (1952)
- (15) 真島正市: 粘度測定法 P. 100 (共立社刊行) (昭 8. 9)
- (16) 金丸競: 高分子材料 114. 144 (修教社書店発行) (昭 26. 10)
- (17) J.R. Scott: Trans. Inst. Rub. Ind. 7, 2 (1931)
- (18) R. Houwink: Phys. Eigenschaften u. Feinbau von Natur-und Kunstharzen, 18 24 (1934)
- (19) G.J. Dienes and H.F. Klemen: J. App. Phys. 17 458 (1946)
- (20) M.W. Gearhart and W.D. Kennedy: Ind. Eng. Chem. 41 695 (1949)
- (21) 小出、久保田、高盛: ゴム協会誌 24 1, 16 (昭 26. 1)
- (22) 小出、久保田、高盛: ゴム協会誌 24 298 (昭 26. 10)
- (23) 小出、久保田、高盛: ゴム協会誌 24 193 (昭 26. 7)
- (24) 久本、川和田、吉川: 日立評論 34 71 (1952)
- (25) G.J. Dienes: J. Coll. Sci. 2 131 (1947)
- (26) G. J. Dienes and F. D. Dexter: Ind. Eng. Chem. 40 2319 (1948)
- (27) J. P. Poole: J. Amer. Ceram. Soc. 32 215 (1949)

日立製作所社員社外寄稿一覧(昭和27年11月受付分)

投 稿 先	題 名	執筆者所属	執 筆 者
電 気 学 会	F 型内絡点標定器の基礎資料	日立研究所 日立研究所	箕川俊雄 星武夫
東大理工研究特別 委員会総合報告誌	電気駆動式超遠心機の試作	中央研究所 中央研究所 中央研究所	河合鱗次郎 須藤卓郎 後藤保之
品 質 管 理	事務のミステークの実験計画法	日立工場	篠田六郎
ディーゼル自動車	ディーゼル車用「日立ダイナモ」について	多賀工場	亀田遠三
ダイヤモンド社	日立製作所の職制について	本 社	中村隆一
電 気 学 会	汽力発電所設計に於ける今日の傾向	本 社	小関陽一
電 気 学 会	短形ヒステレシス曲線を持つ超薄磁性合金テープ	本 社	小関陽一
電 気 計 算	最近の水銀整流器	日立工場	毛利銓一
オ ー ム 社	変圧器の冷却について	日立工場	阿部春雄
ダイヤモンド社	工程管理の改善	亀戸工場	名取四郎
日本産業車輛協会	日立防爆型ディーゼル機関車に就て	本 社	五十嵐慶吉
電 力	屋外取付用積算電力計について	多賀工場	米岡正四郎
鉄 と 鋼	高炭素高クロムダイス鋼に及ぼすタングステンの影響	安来研究所 安来研究所	小柴定雄 永島祐雄
日本金属学会誌	高炭素クロム鋼の恒温変態とその応用について	安来研究所 安来研究所	小柴定雄 西沼輝美
電 力	昭和 27 年度に於ける技術の進歩と研究の成果	本 社	吉山博吉
工業化学雑誌	エナメル線皮膜の導体への接着性(第11報) (接着力から見た耐熱度と寿命)	日立電線工場	間瀬喜好
鉄道電化協会	3,000 kW 単極風冷水銀整流器	日立工場	毛利銓一