

PVC/可塑剤系における伸長レオロジーの温度依存性

山形大学 ○平山健太郎、青木雄二、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人

Temperature Dependence of Elongational Rheology of PVC/Plasticizer System

K. Hirayama, Y. Aoki, M. Sugimoto, T. Taniguchi, K. Koyama
Yamagata University

ABSTRACT : The dynamic viscoelasticity and elongational viscosity of PVC/di-octyl phthalate (DOP) having PVC content of 20 wt% were measured at various temperatures. From the dynamic viscoelastic measurements, the critical gel temperature (T_{gel}) was found to be 150 °C. Below T_{gel} , the elongational viscosity of the PVC/DOP exhibited strain hardening and did not depend on strain rate. The stress decreased steeply with elevating temperature. These changes in elongational rheology are attributed to the gradual disappearance of the PVC crystallites worked as the cross-linking junctions.

1. はじめに

ポリ塩化ビニル(PVC)は可塑剤を添加することで硬質から軟質の材料となるため非常に幅広い分野で用いられている。また PVC/可塑剤系は、物理架橋ゲルを形成することが知られているが、試料の作製方法や熱履歴によりその性質が大きく変化する場合がある。しかし、一般的に PVC/可塑剤系は高温で PVC と可塑剤の熱混練により作製されているため、熱履歴は不明確である。またそれらの伸長レオロジー挙動は、ほとんど明らかにされていない。そこで本研究では、溶媒キャスト法により熱履歴を制御した試料を作製し、その伸長レオロジー挙動を調べることを目的とした。

2. 実験方法

$M_w=1.02 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n=2.02$ の PVC と可塑剤としてフタル酸ジオクチル(DOP)を用いた。PVC が 20 wt%、DOP が 80 wt% になるようにテトラヒドロフラン(THF)溶液を調整し、攪拌を約 2 週間行った。その後、約 2 週間をかけて THF を揮発させて PVC/可塑剤系を調整した。この試料の動的粘弾性測定と一軸伸長粘度測定を ARES (TA Instruments)を用いて行なった。尚、動的粘弾性測定は線形挙動の範囲内で行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に PVC/可塑剤系の G' の周波数分散曲線を示す。臨界ゲル温度(T_{gel})では

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n \quad (1)$$

$$G''(\omega)/G'(\omega) = \tan \delta = \tan(n\pi/2) \quad (2)$$

の関係が成立することが報告されている。^{1),2)} これまで PVC/可塑剤系の臨界指数 n の値は 0.75 であることが報告されている。³⁾⁻⁵⁾ Fig. 1 に示した 150°C における G' の両対数プロットの傾きが 0.75 であることから 150°C が T_{gel} であると考えられる。

次に T_{gel} 以下での一軸伸長粘度測定の結果を示す。Fig. 2 と Fig. 3 に、60°C と 135°C の一軸伸長粘度曲線を、Fig. 4 には 60°C、100°C、135°C の応力-ひずみ曲線を示す。Fig. 2 と Fig. 3 から伸長粘度のひずみ硬化性を示すことがわかる。この結果は溶融混練試料による過去の研究と一致した。⁶⁾

これは T_{gel} 以下では PVC/可塑剤系中の微結晶が擬似架橋点になり、網目構造を形成しているため、伸長粘度の急激な増大を示したと考えられる。Fig. 4 に示すように、測定した三種類のひずみ速度、0.1、0.3、1.0 s^{-1} における伸長応力-ひずみ曲線はほぼ一致した。このことより本試料は 135 $^{\circ}C$ 以下ではひずみ速度に依存しないことがわかる。また、0.1~1.0 s^{-1} のひずみ速度範囲では架橋ゴムと非常に似た挙動を示していると言うことができる。また、Fig. 4 より弾性率は昇温とともに低下していることがわかる。これは PVC/可塑剤系の架橋形成点である微結晶の数が T_{gel} に近づくにつれて次第に減少していくためと考えられる。

4. 文献

- 1) H.H.Winter, F.Chambon, *J. Rheol.*, **30**, 367 (1986)
- 2) F.Chambon, H.H.Winter, *J. Rheol.*, **31**, 684 (1987)
- 3) K. te Nijenhuis, H. H. Winter, *Macromolecules*, **22**, 411 (1989)
- 4) L. Li, Y. Aoki, *Macromolecules*, **30**, 7835 (1997)
- 5) L. Li, Y. Aoki and M. Kakiuchi, *Macromolecules*, **31**, 8117 (1998)
- 6) M. Sugimoto, H. Hida, T. Taniguchi, K. Koyama, Y. Aoki, *Rheol Acta*, **46**, 957, (2007)

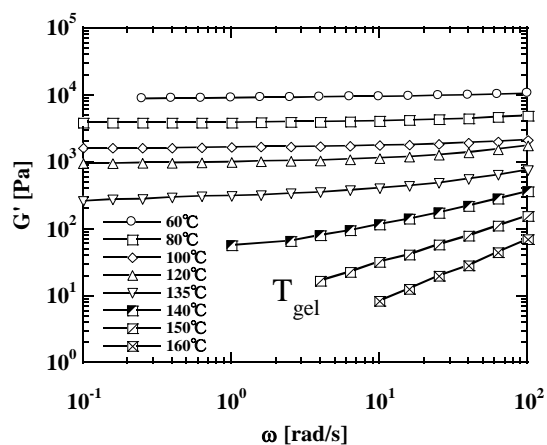


Fig. 1 Storage modulus G' plotted against angular frequency ω for various temperatures.

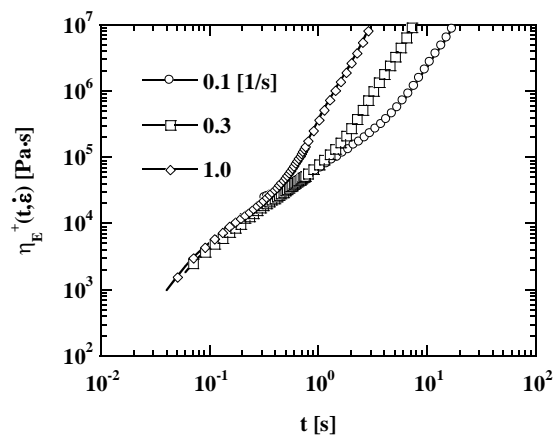


Fig. 2 Time dependence of uniaxial elongational viscosity at various strain rates at 60 $^{\circ}C$.

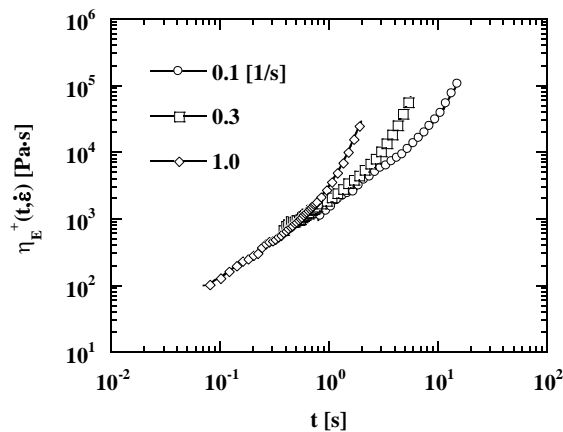


Fig. 3 Time dependence of uniaxial elongational viscosity at various strain rates at 135 $^{\circ}C$.

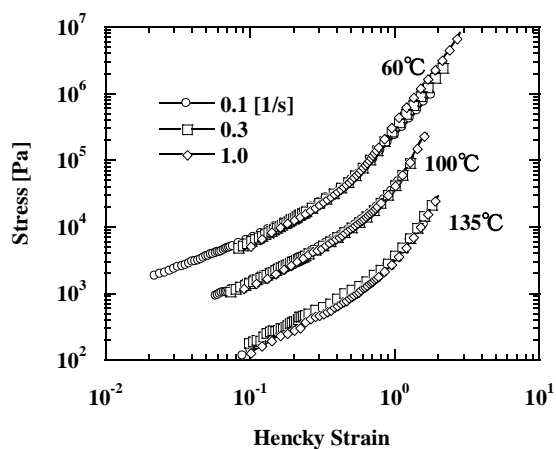


Fig. 4 Relation between stress and Hencky strain at various temperatures and various strain rates.