

# ポリ塩化ビニル/DINP のゾル-ゲル転移が階段状応力緩和挙動に及ぼす影響

## The Effect of Sol-Gel Transition of Poly(Vinyl Chloride)/DINP on Step Stress Relaxation Behavior

(山形大学) ○鈴木拓也、(正) 青木雄二、(正) 杉本昌隆、  
Sathish K. Sukumaran、(正) 小山清人

The step-shear stress relaxation behavior of PVC/di-isononyl phthalate (DINP) having PVC content of 45.5 wt% was examined. The time-strain separability was found for the nonlinear relaxation of the samples. The critical gel temperature ( $T_{gel}$ ) was found to be 190 °C from dynamic viscoelasticity. Below  $T_{gel}$  the damping function exhibited a weak strain dependence like the rubber-like behavior. In contrast, above  $T_{gel}$  the damping function showed stronger strain dependence and was very similar to that predicted by Doi-Edwards theory.

**Keywords:** poly(vinyl chloride);sol-gel transition ; step stress relaxation

### 1. 緒言

ポリ塩化ビニル(PVC)は可塑剤の添加量を制御することにより硬質から軟質の材料となるので非常に幅広い分野で用いられている。PVC/可塑剤系は典型的な物理ゲルの一種であり、微結晶が架橋点を形成していると言われている。微結晶による物理ゲル構造は温度上昇によって微結晶が融解しゾル状態に変化することが報告されている<sup>1)</sup>。しかし、PVCは熱安定性が悪く内部構造が複雑であるため、特にPVC濃度の高い系におけるレオロジー挙動の検討は少ない。これまでに低濃度PVC/可塑剤系の応力緩和特性<sup>2)</sup>と伸長レオロジー<sup>3)</sup>に関して報告されているが、高濃度PVC/可塑剤系の応力緩和特性については明らかにされていない。非線形応力緩和挙動から得られるダンピングファンクション<sup>4)</sup>は高分子溶融体の非線形粘弾性挙動を理解する上で重要な情報であるが、その研究例は少ない。そこで本研究では、高濃度PVC/可塑剤系の内部構造が大変形応力緩和特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験

#### 2.1 サンプル

実験試料は重合度 1,300 のPVC、可塑剤としてフタル酸ジイソノニル(DINP)を用いた。この試料は臨界ゲル( $T_{gel}$ )が 190°Cであることが報告されている<sup>3)</sup>。この試料の組成を表 1 に示す。

Table.1 Blend components of PVC/DINP

polymer	degree of polymerization	stabilizer	filler (CaCO <sub>3</sub> )	plasticizer (DINP)
PVC	1300	Ca-Zn	5 %	54.5wt%

#### 2.2 階段状せん断応力緩和測定

動的粘弾性測定装置(Anton Paar 社製 MCR)を用いてひずみ $\gamma$ を0.1~5 の範囲で応力緩和測定を行い、緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ を求め、ひずみと時間を分離することができる範囲で、ダンピングファンクション  $h(\gamma) = G(t, \gamma) / G(t)$  を求めた。平行平板を用いたため、以下の補正式を用いて緩和弾性率の補正を行った。

$$G(t, \gamma_R) = G_a(t, \gamma_R) \left( 1 + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln G_a(t, \gamma_R)}{\partial \ln \gamma_R} \right)$$

### 3. 結果・考察

#### 3.1 階段状せん断応力緩和

図に180, 190, 200 °Cにおける応力緩和曲線を示す。ゲル状態である180°Cでは直鎖状高分子<sup>4)</sup>に比べ、緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ のひずみ依存性は小さいことがわか

Takuya Suzuki, Yuuji Aoki, Sathish K. Sukumaran, Masataka Sugimoto and Kiyohito Koyama  
Dept of Polymer Science and Engineering  
Yamagata University, Yonezawa 992-8510,  
JAPAN  
TEL: 0238-26-3058, FAX: 0238-26-3411  
E-mail:suzuki@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

る。また、ゾル状態である200°Cでの $G(t, \gamma)$ のひずみ依存性は大きく、直鎖状高分子とほぼ同様な挙動であった。

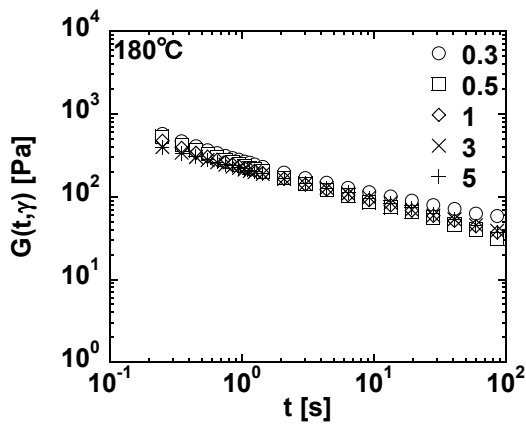


Fig.1 Shear relaxation modulus for PVC/DINP under different step shear strains at 180°C

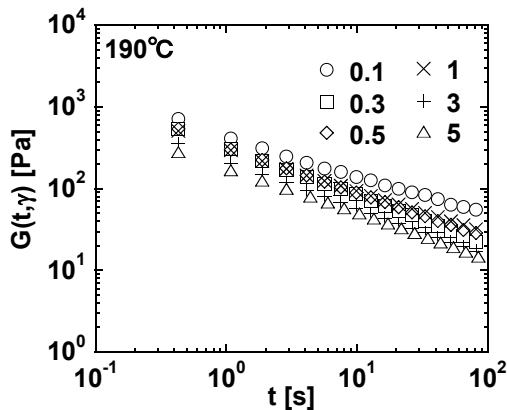


Fig.2 Shear relaxation modulus for PVC/DINP under different step shear strains at 190°C

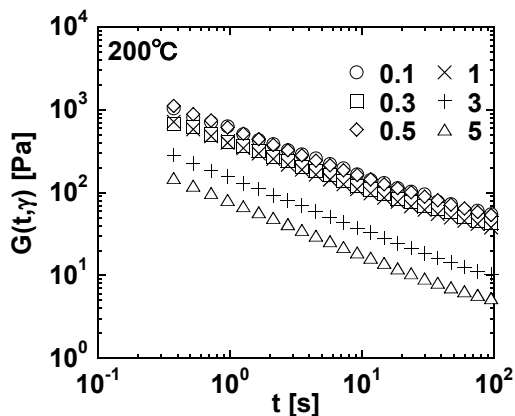


Fig.3 Shear relaxation modulus for PVC/DINP under different step shear strains at 200°C

### 3.2 ダンピングファンクション

図4 に180, 190, 200°Cの $h(\gamma)$ を示す。温度180°CではPVC/DINP系はゲルとして振るまうことが確認されているが<sup>3)</sup>、架橋ゴムと類似の挙動であった。網目構造を形成する微結晶が化学架橋点と同じ役割をはたしているためと考えられる。温度上昇にともなう $h(\gamma)$ のひずみ依存性は大きくなり、200°CではDoi-Edwards理論から予測される単分散・直鎖状高分子の $h(\gamma)$ とほぼ同様の値を示した。

これは、温度上昇にともなう微結晶が徐々に融解することによって、三次元網目構造が消失し直鎖状高分子と同様の $h(\gamma)$ のひずみ依存性を示したためと考えられる。

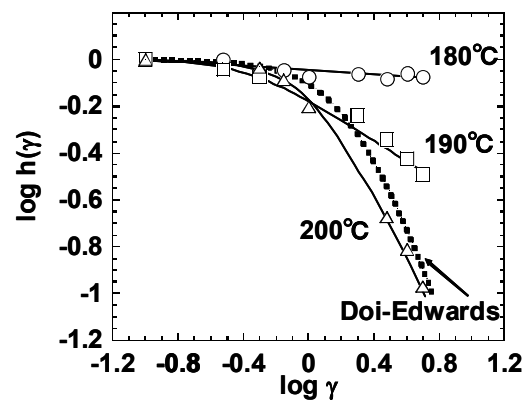


Fig.4 Strain dependence of damping function for PVC/DINP

### 4. 結論

PVC/DINP はゲル状態では架橋ゴムと類似のふるまいをし、ゾル状態では一般的な直鎖状高分子に似た応力緩和特性を示す。

### 5. 参考文献

- [1] Y. Aoki, L. Li, M. Kakiuchi, *Macromolecules*, **31**, 8117-8123 (1998)
- [2] H. Watanabe, T. Sato, K. Osaki, Y. Aoki, L. Li, M. Kakiuchi, M-L. Yao, *Macromolecules*, **31**, 4198-4204 (1998)
- [3] M. Sugimoto, H. Hida, T. Taniguchi, K. Koyama, Y. Aoki, *Rheol. Acta*, **46**, 957-964 (2007)
- [4] K. Osaki, *Rheol. Acta*, **32**, 429-437 (1993)