

# PVC/DOPゲルの物理架橋が微小振幅振動せん断に及ぼす影響

山形大院理工 ○鈴木拓也、 Satish K. SUKUMARAN、 杉本昌隆、 小山清人

Effect of Physical Crosslinking of PVC / DOP Gel on Small Amplitude Oscillatory Shear

T. Suzuki, Satish K. SUKUMARAN, M. Sugimoto, K. Koyama

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

ABSTRACT: Dynamic viscoelasticity of PVC/di-octyl phthalate(DOP) PVC weight 20% content was measured for several various PVC molecular weights and various temperatures. The equilibrium modulus,  $G$ , depended on the temperature. However, at a constant relative distance from the gel point, the frequency dependent  $G$  for the different molecular weight sample were nearly identical. Assuming classical rubber elasticity, these result suggest that the structure of the gel essentially depends only on  $\alpha$  and independent of PVC molecular weight.

## 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。加えて軟質PVCより、さらに可塑剤の添加量の多いPVC/可塑剤系は、熱可塑性エラストマーとして使用されている。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。PVC/DOPゲルの平行弾性率 $G_e$ はゲル化濃度の相対距離である $\varepsilon$ に依存し、ゲル化点近傍では網目のサイズが $\varepsilon$ と分子量に比例することが示唆されている<sup>1)</sup>。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、そのレオロジー挙動とゾル-ゲル転移温度からの相対距離との関係を調べることを目的とした。

## 2. 実験方法

PVC試料として

PVC6 ( $M_w=61.9k$  g/mol,  $M_w/M_n=2.0$ )、

PVC10 ( $M_w=102k$  g/mol,  $M_w/M_n=2.02$ )、

PVC17 ( $M_w=173k$  g/mol,  $M_w/M_n=2.24$ )

の三つの異なる分子量のPVCと可塑剤としてフタル酸ジオクチル(DOP)を用いた。PVCが20wt%、DOPが80wt%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。各試料をPVC6、PVC10、PVC17と呼称する。これらの試料の動的粘弾性測定をARES(TA Instruments)を用いて行った。なお、動的粘弾性測定は線形挙動の範囲内で行い、 $\alpha = |T - T_{gel}| / T_{gel}$ から求められる温度の相対距離( $\alpha$ )で整理した。

## 3. 結果と考察

図1、図2にそれぞれPVC6、PVC10、PVC17の $G'$ の周波数分散曲線を示す。これらのグラフでは $G'$ の値は周波数に依存していないため、ゲル状態にあることがわかる。 $\alpha$ が大きい ( $T_{gel}$ から離れている) とき、 $G_e$  は

たがいに近い値を示すことがわかった。T<sub>gel</sub>に近いα(0.05)ではPVC6、PVC10では同等の値を示すが、分子量が一番高いPVC17では値が小さかった。この理由はT<sub>gel</sub>に近い温度ではαの誤差が大きいためと考えられる。図3、4に架橋点間分子量(M<sub>x</sub>)とαの関係を示す。M<sub>x</sub>は分子量によらずαに依存することがわかる。また、古典ゴム論から導き出した架橋点間分子量(図3)では各サンプルのM<sub>w</sub>より大幅に高い値となっている。これらの結果は、PVC/DOPゲルのフラクタル網目構造はαによって決定されることを示唆する。

#### 4. 文献

- 1) M. Kakiuchi, Y.Aoki, H.watanabe, K.Osaki, *Macromolecules*, **34**, 2987, (2001)

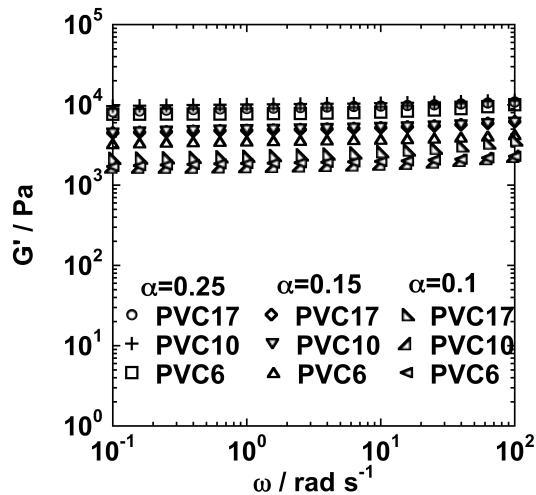


Fig.1 Storage modulus  $G'$  of PVC6,10,17 plotted against frequency  $\omega$  at various  $\alpha$ .

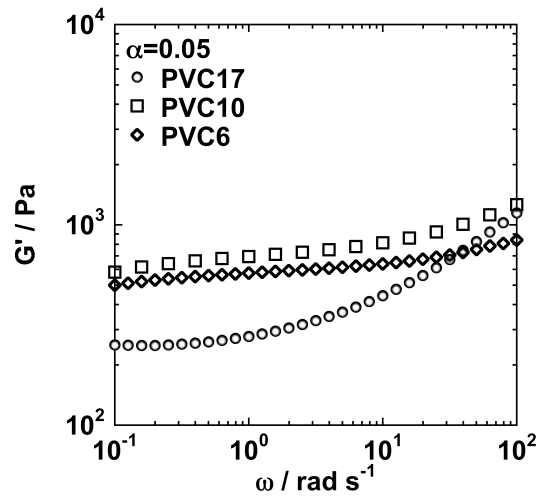


Fig.2 Storage modulus  $G'$  of PVC6,10,17 plotted against frequency  $\omega$  at  $\alpha(0.05)$ .

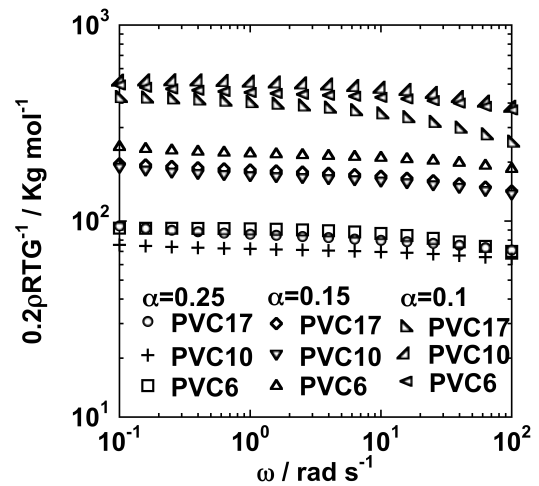


Fig.3 Molar mass of PVC6,10,17 plotted against  $\omega$ .

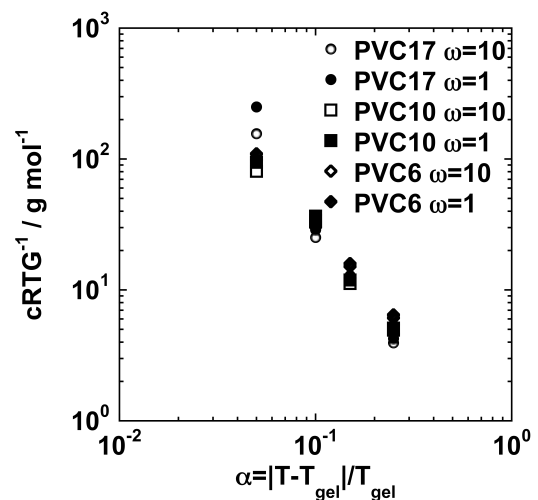


Fig.4 Average molecular weight of the network of PVC6,10,17 plotted against relative distance.