

Hierarchical structure and mechanical properties of PVC/DOP

(山形大) ○ (学) 松本直樹, (正) Sathish K. Sukumaran, (正) 杉本昌隆
(アキレス(株)) (正) 設楽雄作

Polyvinyl chloride (PVC) particles have a complex hierarchical structure whose size spans the micron to nanoscales. Upon application of heat and shear, the hierarchical structure, especially at the micron to submicron scales, disintegrates and modifies the tensile strength and breaking strain. While similar behaviour is expected also in plasticizer added PVC, the relationship is poorly understood. Therefore, we investigated the effect of heat and shear on the properties of PVC/dioctyl phthalate (DOP). Upon increasing the sample preparation temperature, we found that both the tensile strength and the breaking strain increased. For the sample prepared at 140 °C, dynamic viscoelasticity data indicated that two different activation energies were needed to describe the temperature dependence of the frequency dependent moduli, one each for the low and high temperature regions. We believe this is related to the progressive disappearance of the interface at the micron to submicron scales at higher temperatures.

Keywords: polyvinyl chloride, hierarchical structure, mechanical properties, activation energy.

1. 緒言

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に変化することから幅広い分野で使用されている。PVC は Fig.1 に示すように複雑な階層構造をしており、これらの構造は成形加工時に加わる熱・せん断によって崩壊・融着が起きるとされている。可塑剤無添加のとき階層構造内の一次粒子が崩壊することがモロフォロジー観察や活性化エネルギーから予測されている^[1-3]。

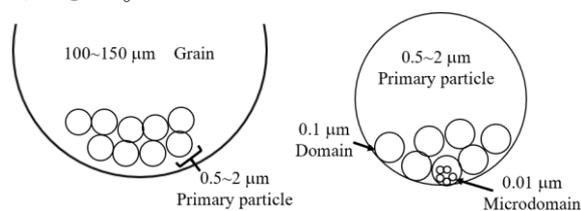


Fig.1 Hierarchical structure of PVC^[1] (redrawn)

加えて引張強度や破断ひずみが向上することが知られており、可塑剤無添加系では強度との関

係性が知られている。しかし可塑剤を添加した時に可塑剤が階層構造や力学物性にどのように影響を与えるのか、どのように入り込むのかは十分に分かっておらず本研究では PVC/可塑剤系において加工条件による力学物性と構造を活性化エネルギーや構造解析の観点から調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料作製

サンプルとしてパウダー状の PVC と可塑剤であるフタル酸ジオクチル (DOP) を二本ロールで混練とシーティングを行い、加工温度 (T_w /°C) は 140~190°Cで行った。また、内部構造を均一化させた試料の作製のためにパウダー状の PVC/DOP サンプルを THF に溶解させ(約 2 週間)、その後、THF を室温で揮発させた (約 2 週間)。

2.2 力学物性

力学物性評価は 7 号ダンベル試験片を用いて一軸引張試験 (室温 24~25 °C、試験速度 10mm/min) を行った。

2.3 動的粘弾性測定

回転型レオメータで平行プレート用いて測定を行った。通常の状態では治具とステージ

*Naoki Matsumoto, Sathish K. Sukumaran,
Masataka Sugimoto, Yusaku Shidara
Graduate School of Organic Materials Science,
Yamagata University
*4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan
Tel: 0238-26-3058, Fax: 0238-26-3411
Email: sugimoto@yz.yamagata-u.ac.jp

の間に滑りが起きる可能性があるためサンドペーパー#40を使用して滑りを軽減させた。 $T_{tr}=140^{\circ}\text{C}$ のサンプルを使用し測定温度は $T=140\sim 180^{\circ}\text{C}$ で測定を行った。

3. 実験結果および考察

Fig.2 に加工温度が引張強度と伸びに及ぼす影響を示す。加工温度の上昇とともに引張破断強度、破断ひずみともに向上し、 $T_{tr}=170^{\circ}\text{C}$ 程度でほぼ一定の値になった。溶媒キャストサンプルでは熱をかけなかったにもかかわらず $T_{tr}=170^{\circ}\text{C}$ サンプルと同等の高い強度と伸びを示した。

構造変化を考察するため Fig.3 に示す通り $T_{tr}=140^{\circ}\text{C}$ サンプルを用いて動的粘弾性測定を $140\sim 180^{\circ}\text{C}$ で行った。 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ と $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ のそれぞれの温度範囲で合成曲線が描けることが分かった。この合成曲線から活性化エネルギー E_a を求めると高温側での流動の E_a が高くなることが分かった。低温側では Fig.1 に示した一次粒子の凝集体構造が保持されており粒子同士の相互作用は弱く粒子界面での滑りにより E_a は低くなったと考えられる。しかし、高温ではいくつかの結晶が融解し、粒子界面での絡み合いなどの相互作用が生じたものと考えられる。一旦、高温印加サンプルを冷却固化させると再結晶や分子鎖の絡み合いによって Fig.4 に示すように高温での加工で高い破壊エネルギーになったと考えられ、溶媒キャストのように構造を崩壊させ均一化させることが可能になるといえる。

数 nm~数十 nm のモロフォロジー変化を観察するため小角 X 線散乱 (SAXS) や広角 X 線回折 (WAXD) を行ったが加工温度による違いはみられなかった。

4. 結言

加工温度の上昇とともに引張破断強度や破断ひずみが向上した。さらに $T_{tr}=170^{\circ}\text{C}$ 以上のサンプルで高い活性化エネルギーを示した。これはこの臨界温度以上または溶媒への全溶解により内部構造が崩壊したことによると考えられる。しかし、粒子崩壊に関して小角 X 線散乱や広角 X 線回折では加工温度による違いがなかったの でさらに大きなスケールの静的光散乱や TEM 観

察を行う予定である。

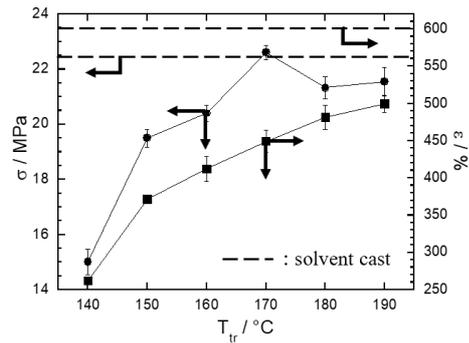


Fig.2 Effect of sample preparation temperature on tensile strength (●, left axis) and breaking strain (■, right axis). The dashed lines correspond to the solvent cast sample.

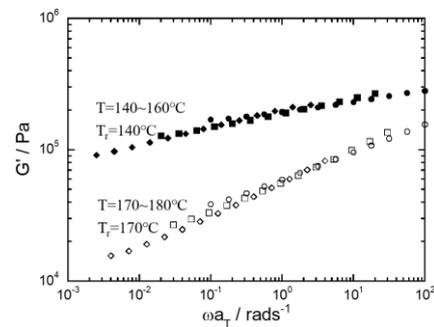


Fig.3 Master curves of storage moduli for the $T_{tr}=140^{\circ}\text{C}$ sample.

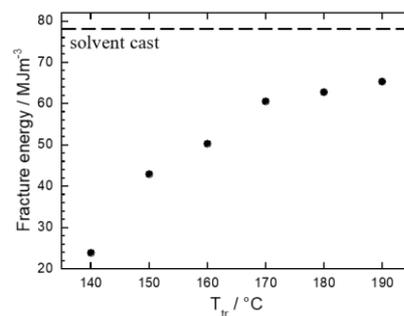


Fig.4 Effect of sample preparation temperature on fracture energy. The dashed line corresponds to the solvent cast sample.

参考文献

- 1) 井上秀樹, 松井俊満, 石松博史 : 成形加工, **6**, 721 (1994)
- 2) E. A. Collins, A. P. Metzger : *Polymer Engineering and Science*, **10**, 57 (1970)
- 3) James W. Summers : *Journal of Vinyl Technology*, **3**, 107 (1981)