

ポリ塩化ビニルの動的粘弾性測定

— 可塑剤の影響 —

応用技術部 大久保信明

1. はじめに

可塑剤は、熱可塑性ポリマーに添加することにより、その材料のガラス転移点を低下させ塑性加工を容易にしたり、最終製品に適度な柔軟性を与えるなどの目的で使用されています。可塑剤のほとんどは、ポリ塩化ビニル(PVC)の軟質製品(フィルム, シート, 電線被覆材等)に使用されていますが、PVCのほかにポリ酢酸ビニルやポリ塩化ビニリデン, またはポリアミド(ナイロン)などにも使用されています。また可塑剤の種類としては、フタル酸エステル系, リン酸エステル系, または脂肪酸エステル系などがあり、目的や用途によって使い分けられています。

動的粘弾性測定では、可塑剤によりポリマーを可塑化した場合の粘弾性挙動の変化を評価することができます。可塑剤の種類や濃度の違いによる特性の違いが評価できることから、最終製品に要求される特性を確認する上で有用な方法として広く利用されています。

今回は、PVCの動的粘弾性挙動におよぼす可塑剤の影響について測定した例を紹介します。可塑剤としてPVCに最も多く使用されているDOP(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)を用い、可塑化した場合の粘弾性特性の違いや、可塑剤の濃度の違いによる変化を調べた結果を報告します。

2. 実験

試料は、可塑化を行っていないPVCと、10wt%および20wt%のDOPにより可塑化したPVCの

3種類で、各試料はプレス成形により厚さ約2mmの板状に成形し、粘弾性測定用の試験片としました。

装置は、SDM5600HレオステーションにDMS 120粘弾性スペクトロメータ(バンディングモジュール)を接続して使用しました。変形モードは曲げモードとし、測定周波数を0.5, 1, 2, 5, および10Hzの5種類としました。測定温度範囲は-120℃から150℃までとし、昇温速度2℃/minで測定しました。

3. 測定結果

図1に、PVCの粘弾性スペクトルを示します。これは温度分散と周波数分散の同時測定の結果で、0.5Hzから10Hzまでの5種類の測定周波数における E' , E'' , および $\tan \delta$ 曲線です。PVC(図1)の測定結果では、高温側より α および β の2つの分散が見られます。これらの分散の帰属としては、 α 分散は主分散(ガラス転移)を、また β 分散は局所モード緩和をそれぞれとらえたものと考えられます¹⁾。

図2および図3に、DOP濃度10wt%および20wt%のPVCの粘弾性スペクトルをそれぞれ示します。PVCを可塑化すると、主分散(ガラス転移)が低温側にシフトし、さらに可塑剤の濃度が高くなるとともに主分散がより低温側に観測されています。

図1~3の各測定結果における、測定周波数1Hzの E' 曲線および $\tan \delta$ 曲線を、図4および図5にそれぞれ示します。また図6に、各試料の主分散にともなう見かけの活性化エネルギー ΔE ²⁾の解析結果を示します。

これらの結果から、各試料の -100°C と 120°C における貯蔵弾性率 E' 、主分散における損失弾性率 E'' と $\tan \delta$ のピークトップ温度、および主分散における見かけの活性化エネルギー ΔE についてまとめた結果を、表1に示します。貯蔵弾性率 E' の比較(図4, 表1)では、各試料ともガラス領域ではほぼ同じ弾性率が得られているのに対して、転移後のゴム領域の弾性率はDOP濃度が増すにつれて低くなる傾向が見られます。この弾性率の低下は、可塑剤の濃度の増加に伴うポリマー成分の希釈と、からみ合い点間の分子量が増大することによって生じるとされています³⁾。

$\tan \delta$ 曲線の比較(図5, 表1)では、DOP濃度の増加とともに、主分散のピーク温度が低温側にシフトするとともに、ピーク幅が広がっています。このピーク幅の広がり、DOPによる可塑化によってガラス転移における緩和の温度幅が広がったことを示しています。また主分散にともなう見かけの活性化エネルギー ΔE の比較(図6, 表1)では、DOP濃度の増加とともに活性化エネルギーは小さくなっています。このことから、可塑剤の濃度が高いほどガラス転移が起こりやすくなっていることがわかります。

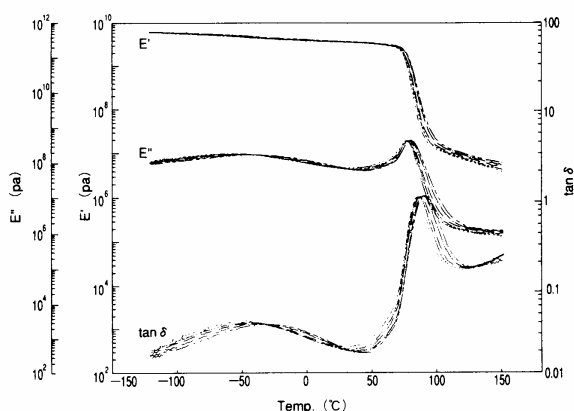


図1 PVCの粘弾性スペクトル

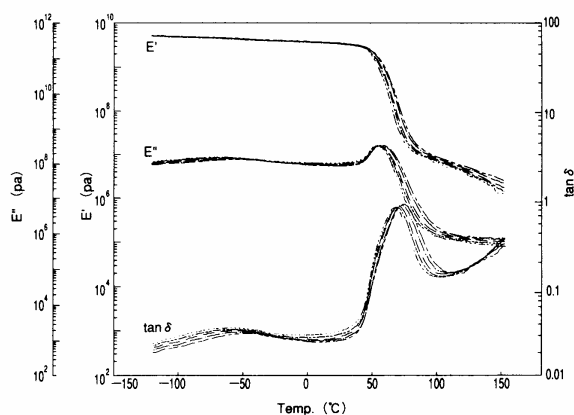


図2 DOP10wt%により可塑化したPVCの粘弾性スペクトル

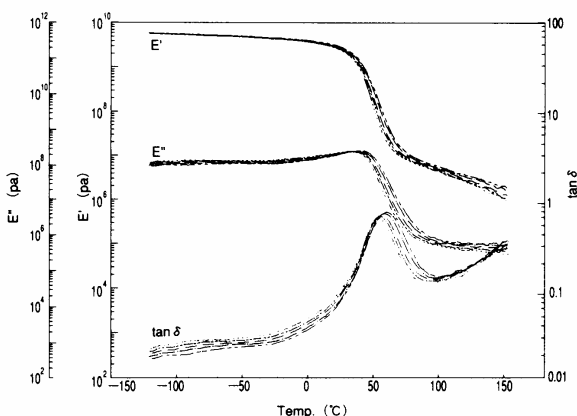


図3 DOP20wt%により可塑化したPVCの粘弾性スペクトル

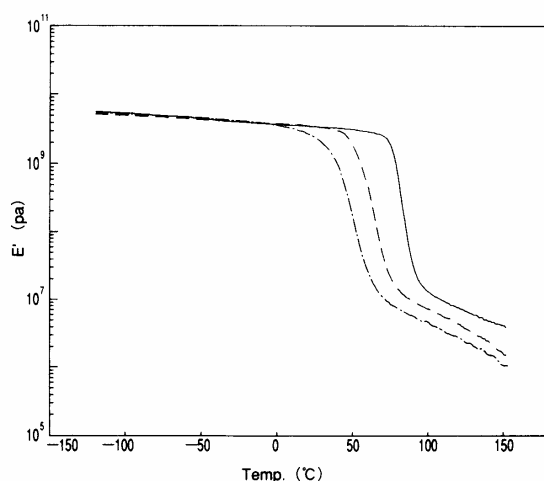


図4 DOP 0wt%, 10wt%, および20wt%の各試料における E' 曲線の比較

測定周波数: 1 Hz

—————: DOP 0wt%

-----: DOP 10wt%

- · - · - ·: DOP 20wt%

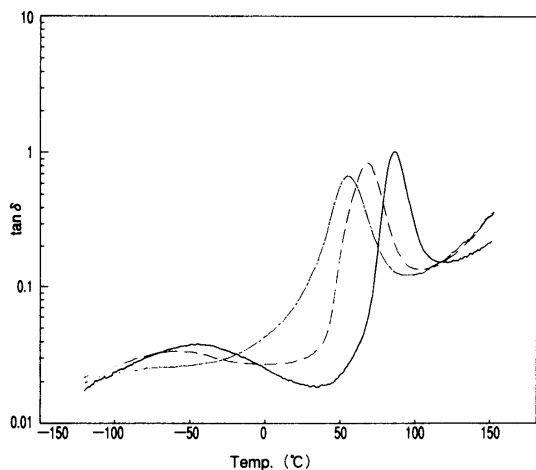


図5 DOP 0wt%, 10wt%, および20wt%
の各試料における $\tan \delta$ 曲線の比較

測定周波数: 1 Hz
 —————: DOP 0wt%
 - - - - -: DOP 10wt%
 - · - · - ·: DOP 20wt%

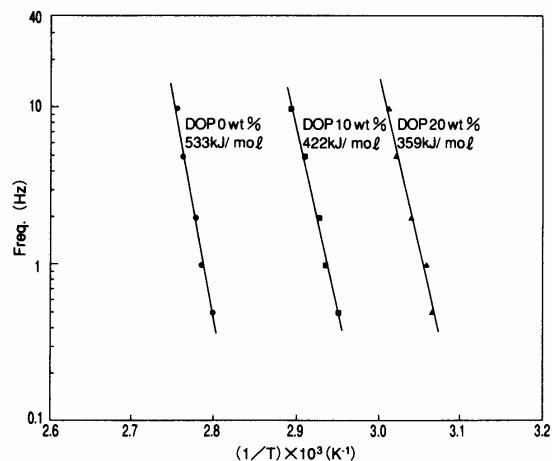


図6 各試料の主分散における見かけの
活性化エネルギー解析結果

表1 各試料の貯蔵弾性率, 主分散のピーク温度, および主分散における見かけの活性化エネルギー

DOP濃度 (wt%)	E' (Pa) ¹⁾		ピークトップ温度 (°C) ¹⁾		ΔE ²⁾ (kJ/mol)
	-100°C	120°C	E''	$\tan \delta$	
0	5.3×10^9	7.4×10^6	78.6	85.9	533
10	5.0×10^9	4.2×10^6	52.9	67.7	422
20	5.3×10^9	2.7×10^6	32.5	54.0	359

- 1) 測定周波数1Hzにおける値
 2) 主分散における $\tan \delta$ ピークより算出した結果

4. おわりに

今回は, 動的粘弾性測定により, ポリ塩化ビニル (PVC) の粘弾性特性におよぼす可塑剤の影響について調べた例を紹介しました。試料は, 可塑化していないPVCと, 10wt%および20wt%のDOP(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)により可塑化したPVCの3種類で, DOP濃度の増加にともなうガラス転移温度の低温側へのシフトや, ゴム領域における E' の低下等の粘弾性特性の変化が観測されました。

参考文献

- 1) 和田八三九, 高分子の固体物性, 培風館 (1971)
- 2) 大久保信明, アプリケーションブリーフDMS No.7, エスアイアイ・ナノテクノロジー (1990)
- 3) F. Bueche, "Physical Properties of Polymers", Interscience, New York (1962)