

氏名	まつ い たつ ろう 松 井 達 郎
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3743 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	ポリスルファイドゴムの架橋反応及びそのシーリング材への応用に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 谷 垣 昌 敬    教 授 糴 谷 信 三    教 授 大 嶋 正 裕

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリスルファイドゴムの架橋反応及びポリスルファイドゴムのシーリング材への応用に関する研究についてまとめたものであり、6章からなっている。

第1章は緒論であり、ポリスルファイドゴムの歴史と現状について述べ、その中での本論文の位置づけを行っている。

第2章ではポリスルファイドゴムの重合過程を詳細に検討した。モジュラスの挙動は従来のタフニング理論では説明できなかった。重合中にトリクロロプロパンからの架橋構造以外に新たな架橋反応が生じていることを、<sup>13</sup>C-NMRを用いて見出した。この両者の和がゴムの300%伸張下でのモジュラスと良い相関を得た。この新たに生成する架橋反応の反応機構を推定した。

第3章ではポリスルファイドゴムの用途であるシーリング材の硬化速度の解析を行った。シーリング材には1液型と2液型があり、前者は大気中の湿気を吸収して硬化する。シーリング材の硬化速度を物質の反応と拡散を伴う移動境界値問題として捉え、理論解析した。従来は境界面での反応は瞬間反応を仮定していたが、本論文では境界面の両相に濃度分布が存在するとし、時間軸と硬化時間は独立であるとして求めた解析解は初めての試みであり、その値は数値解と一致し、この理論解析解は正しい。移動面での境界条件について2つのケースで解析した。無次元硬化時間 $\theta$ が1以上ではこの理論解と擬定常モデルが共に一致した。更に半無限距離と有限距離についても検討したが共に同じ結論を得た。

第4章では硬化速度の実測値とモデルの妥当性を検証した。実験条件では $\theta$ が1以上であるので、実験との比較は擬定常で十分である。各種シーリング材の実験より求めたパラメーターを用いた計算値は実測値と良く一致した。シリコーンシーラントでの水分拡散係数は他の素材の10倍以上の値を示した。硬化に必要な水分量も他の素材の2-3倍であった。透湿度が大きいほど硬化速度が速いことを計算値と実測値から明らかとした。しかし低湿度条件での硬化速度は透湿度だけでなく、硬化機構によるところが大きいことも判明した。

第5章ではシーリング材の粘度特性について検討した。施工時に垂れないこと、作業し易いことを要求されるシーリング材の粘度は低いせん断速度では非常に高く、高いせん断速度では低い。この粘度特性を実測し、Ellisモデルに適用しパラメーターを決定した。本モデルを用いて生産設備を設計した結果、実測値と良く一致した。低いせん断速度では粘度は温度に依存しないが、高いせん断速度では粘度は温度に依存する。前者はシーリング材に含有する充填材の表面に負荷された電気的相互作用によるが、後者は van-der-Waals カによるものと考察できた。

第6章では従来にない全く新しい1液ポリスルファイドポリマーの開発とその1液シーリング材の開発に成功した。従来のポリスルファイド系1液シーリング材は他の素材に比べ低湿度での硬化速度が非常に遅かった。他の素材はO-Si結合を利用していることに着目して同族のS-Si結合を導入することにより、新しい湿気過敏性1液用ポリスルファイドポリマーを開発した。このポリマーの合成法は簡単であり、このポリマーと従来のポリスルファイド系硬化剤を組み合わせることによりさまざまな1液硬化系を形成することができることを示した。その中でも特にイソシアネートプレポリマーと組み合わせたものは、その硬化速度は低湿度領域においても、シリコーン以上に速く、その硬化物物性は2液シーリング材以上の性

能を示した。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文はポリサルファイドゴムの重合中に新たに生成する架橋反応及びポリサルファイドゴムのシーリング材への応用に関する研究の結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ポリサルファイドゴムは重合中にトリクロロプロパンからの架橋構造以外に新たな架橋反応が生じることを見出し、この両者の和がゴムの300%伸張下でのモジュラスと良い相関が得られることを明らかにした。
2. ポリサルファイドゴムの用途としてシーリング材が挙げられる。シーリング材の硬化速度を物質の反応と拡散を伴う移動境界値問題として捉えて解析した。境界面の両相に濃度分布が存在するとし、時間軸と硬化時間は独立であるとして求めた近似解析解は数値解と一致した。また、無次元時間 $\theta$ が1以上では、擬定常モデルがこの近似解析解と一致することを明らかとした。
3. 硬化速度の実測値とモデルの妥当性を検証した。実験条件では $\theta$ が1以上であるので、実験との比較は擬定常で十分である。実験より求めたパラメーターを用いた計算値は実測値と良く一致した。透湿度が大きいほど硬化速度が速いことが計算値と実測値から明らかとなった。
4. シーリング材の粘度特性を実測して Ellis モデルに適用した結果、実測値と良く一致した。低いせん断速度では粘度は温度に依存しないが、高いせん断速度では粘度は温度に依存する。前者は充填材の電氣的相互作用によるが、後者は van-der-Waals 力によることを明らかにした。
5. S-Si 結合を導入した新しい湿気過敏性1液用ポリサルファイドポリマを開発した。このポリマを用いた1液シーリング材、特にイソシアネートプレポリマと組み合わせたものは、その硬化速度が低湿度領域においてもシリコン以上に速く、硬化物物性は2液シーリング材以上の性能を示した。

以上、要するに本論文は、ポリサルファイドゴムの重合中に生ずる架橋反応と物性の関係を明らかにすると共に、そのポリマーを用いたシーリング材の硬化速度を解明したものであり、その結果に基づいて新しい1液型ポリマーの開発に成功しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年2月26日、論文内容とそれに関連した事項について試問をおこなった結果、合格と認めた。