

氏名	かき 垣 うち 内 むね 崇 たか 孝
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2071 号
学位授与の日付	平成 13 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLY(VINYL CHLORIDE) GELS AND SOLS (ポリ塩化ビニルのゲルおよびゾルの粘弾性的性質)
論文調査委員	(主 査) 教授 尾崎 邦宏 教授 堀井 文敬 教授 升田 利史郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、可塑剤中のポリ塩化ビニル (PVC) ゲルおよびゾルの粘弾性的性質と微結晶を架橋点として PVC 鎖が構成する分岐・架橋構造に関する研究成果をまとめたもので、9 章より成っている。

第 1 章は序論であり、研究の背景と目的が述べられている。PVC のゲルは、PVC 微結晶を架橋点とする物理ゲルである。これまでの研究では、「PVC ゲルの粘弾性は不均質なゲル網目の長距離連結性を反映する」という視点が徹底していなかったため、構造と粘弾性の関係が十分に解明されていない。本研究では、この視点から、PVC ゲルおよびゾルの長距離構造を、主に粘弾性量を通じて明らかにしようとしている。

第 2 章では、本研究で用いる PVC 試料の分子特性と PVC ゲルおよびゾルの調製方法が説明されている。また、本研究で行う粘弾性および誘電測定の実験の原理と実験の詳細が説明されている。

第 3 章では、フタル酸ジオクチル (DOP) を可塑剤とした PVC 系が、濃度 (c) 上昇に伴って示すゾル-ゲル転移点における臨界ゲルの粘弾性が検討されている。分子量が異なる二つの PVC 試料を成分とする混合系の臨界ゲル化濃度 (c_g) が高分子量成分に支配されることなどを見出し、ゲル網目の長距離連結性が網目の構成鎖長で決まることが明らかにされている。

第 4 章では、PVC/DOP 系が温度 (T) の上昇に伴って示すゲル-ゾル転移に焦点が当てられ、 c_g の T 依存性が検討されている。統計熱力学に基づいた修正 Eldridge-Ferry 解析を $c_g(T)$ に適用した結果、臨界 PVC ゲルが昇温によってゾル化する際に最初に溶解する PVC 微結晶は 2 本の PVC 鎖で構成され、それぞれの鎖のモノマー単位 20 個程度が結合したものであることが明らかにされている。

第 5 章では、DOP 中の PVC ゾルの粘弾性が詳細に検討されている。ゾルの定常コンプライアンス J が、分子溶解した均質 PVC 溶液で期待される J より遙かに大きいことから、ゾル中では PVC 微結晶が一部溶け残って部分網目構造が形成されることが示されている。この未溶微結晶の存在は誘電測定からも確認されている。さらに、この部分網目の分岐構造はゲル化点からの相対距離 $\varepsilon = (c - c_g) / c_g$ で決まることも見いだされている。

第 6 章では、第 5 章の解析方法を拡張し、PVC/DOP ゲルの平衡剛性率 G_e の T および c 依存性が詳細に検討されている。その結果、分子量が異なる PVC のゲルの G_e は、ゲル化点からの相対距離 $\varepsilon = (c - c_g(T)) / c_g$ に対して普遍的依存性を示し、ゲル網目の長距離連結性が ε で決定されることが明らかにされている。

第 7 章では、第 5 章、第 6 章の解析方法に基づいて、様々な可塑剤中の PVC ゲルおよびゾルの粘弾性に対する可塑剤の溶解性の効果が検討されている。溶解性の低下に伴って c_g が低下し、ゲル網目および部分ゾル網目がより不均質になることが明らかにされている。

第 8 章では、DOP 中の PVC 臨界ゲルの非線形粘弾性が検討され、臨界ゲルの非線形性が均質溶液に比べて遙かに弱いことが見いだされている。さらに、臨界ゲル網目のフラクタル構造を反映して網目鎖の収縮と配向緩和の時定数がほぼ一致

するために、このような弱い非線形性が発現することが明らかにされている。

第9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、ポリ塩化ビニル（PVC）が可塑剤中で形成するゲルおよびゾルの粘弾性を詳細に検討し、濃度 c がゲル化濃度 c_g に等しい臨界ゲル、 $c > c_g$ の高発達ゲルおよび $c < c_g$ のゾルについて、構造との関係を明らかにしたもので、9章よりなる。本論文で得られた結果は以下のように要約される。

(1) PVC の溶解性が異なる種々の可塑剤中において、PVC のゲル化濃度 c_g は溶解性の増加と共に増加すること、PVC の微結晶がゲル網目の物理的架橋点となっていること、最も壊れやすい架橋点の構造などを明らかにした。

(2) c_g は PVC の分子量分布に強く依存し、ゲル網目の長距離連結性が高分子量成分の鎖の拡がりによって決定されることを明らかにした。

(3) 臨界 PVC ゲル ($c = c_g$) の粘弾性は、大変形下および高速流動下においても、ほとんど非線形性を示さないことを示し、フラクタル分岐構造の臨界ゲル網目においては配向緩和と収縮緩和の時定数がほぼ一致することを明らかにした。

(4) 種々の温度、濃度において、未発達ゾル ($c < c_g$) の定常コンプライアンスおよび高発達ゲル ($c < c_g$) の平衡剛性率は、ゲル化点からの相対距離 ε に対する普遍的依存性を示すことを見出した。この結果より、未発達ゾル中でも PVC 微結晶を物理的架橋点とする部分網目が形成され、その網目サイズや分岐の程度が ε で決まること、また、高発達ゲル中の連結網目の分岐の程度も ε で決まることを明らかにした。

以上要するに、本論文は PVC が可塑剤中で形成するゲルおよびゾルの粘弾性を詳細に検討し、濃度 c がゲル化濃度 c_g に等しい臨界ゲル、 $c > c_g$ の高発達ゲルおよび $c < c_g$ のゾルについて、微結晶を架橋点として生じる分岐・網目構造の特性を明らかにしたもので、学術上、実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13年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。