

氏名	河 口 英 樹 かわ ぐち ひで 樹き
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1263 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	塩化ビニル樹脂の耐薬品性に関する基礎的研究

論文調査委員 (主査) 教授 倉田道夫 教授 羽田 宏 教授 河合弘迪

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、化学装置用材料として広く用いられている塩化ビニル樹脂（以下PVCと略す）の、無機薬液中における強度低下及び破断と負荷応力との関係を、実験的に研究した結果をまとめたもので、4章より成っている。

第1章では、PVCに対する無機薬液の拡散挙動と負荷応力の関係を調べている。PVC中の硫酸取着量の定量には、 ^{35}S をトレーサーとするオートラジオグラフ法とフラスコ燃焼法を併用している。硫酸取着量は、PVCよりイオン交換水中に抽出された硝酸イオンの濃度から求めている。樹脂内への薬液の拡散は、数日から100日にわたる時間尺度で起こるきわめて遅い速度過程である。したがって薬液に一定時間浸漬した後、形削盤により樹脂表面から順次薄片を削り出し、各片中の薬液濃度を定量する方法、または薄片を熱圧着成型した樹脂板を用い、薬液浸漬後もとの薄片にはがして定量する方法によって、樹脂内の薬液濃度分布の時間変化を追跡することができる。

これらの方法により、PVCへの濃硫酸の拡散は低温ではフィック型で始まるが、50℃以上では初めから非フィック型になること、また濃硝酸の拡散は終始フィック型と見なし得ることを見出している。さらに硫酸の非フィック型拡散挙動を現象論的に解析して、硫酸の表面濃度が拡散初期には異常に低く、平衡値に達するまでにかかりの時間がかかることを示唆している。

また樹脂を定荷重下で薬液に浸漬する一種のクリープ試験機を作り、薬液の拡散が負荷応力により促進されること、及びこの応力依存性が高温では小さくなることを明らかにしている。

第2章では、PVCと硫酸及び硝酸との化学反応を速度論的に研究している。硫酸中ではPVCの脱塩酸反応が進行し、ポリエーレン構造が生成すると共に分子間架橋が起こること、この反応は硫酸濃度が83%以下では起こらず、きわめて硫酸濃度依存性が大きいことを明らかにしている。拡散初期にはこの脱塩酸反応により硫酸が消費されるため、前章で示唆したように、樹脂表面の硫酸濃度が低く抑えられるものと結論している。

硝酸中では脱塩酸反応は起こらず、酸化反応とそれに伴うPVC主鎖の切断が起こることを、ゲル・パ

ーミエーション・クロマトグラフィーによる重合度分布の測定を行なって明らかにしている。60℃における見掛けの分裂反応速度は、40℃のその約2倍である。また硝酸は、樹脂中のフタル酸エステル系可塑剤と反応して、アルキル硝酸エステルを生成することを、赤外吸収法により明らかにしている。

第3章では、PVCに対する無機薬液の可塑効果を、濃硝酸については薬液に一定時間浸漬した試料の定速引張試験により、また水酸化ナトリウム水溶液については薬液中の定荷重クリープ試験により調べている。硝酸に浸漬した場合、浸漬時間が短かい間は、PVCフィルムのヤング率が浸漬時間と共に低下するが、それ以後は逆に増大し、やがて一定値に収斂することを見出している。短時間側のヤング率の低下は硝酸収着量の増加によるものであり、長時間側の挙動は、平衡収着量まで達したPVC中の硝酸が可塑剤との反応により消費される結果であると説明している。このように硝酸がPVCの可塑剤として作用するのに対し、水酸化ナトリウム水溶液の場合、水酸化ナトリウムは水の可塑効果を抑制する作用を持つことを明らかにしている。

第4章では、PVC板の応力クレイジングを検討している。まず空気中におけるクレイズの発生過程は、応力依存型の確率速度過程であることを示している。高応力下では、クレイズの成長は時間の対数に比例し、試料のクリープ伸びが1.2から1.3%に達すると、クレイズ先端の高分子の配向の影響を受けて停止する。低応力下では、時間の対数に比例するクレイズの成長は、高応力の場合と同程度の時間で一たん停止するが、その後2段目のクレイズ成長が起こる。結果として、高応力の場合より大きなクレイズを生じることなどを明らかにしている。また水及び濃硫酸は、クレイズを、数及び長さのいずれの点についても抑制する効果を持つことを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

塩化ビニル樹脂（以下PVCと略す）は、各種の配管、貯蔵タンク及び反応槽などの耐食用内張り材として、化学工業において広く使用されている。多くの場合、無機薬液または気体と接触し、かつ種々の応力が作用した状態で使用されている。したがって、硫酸、硝酸、水酸化ナトリウムなどの代表的な無機薬液中におけるPVC樹脂の強度低下の諸要因を明らかにし、それらに対する負荷応力の影響を明らかにすることは重要である。

本論文は、(1) 上記の無機薬液のPVCへの拡散、(2) 薬液とPVCの化学反応、(3) PVCに浸入した薬液の可塑効果、及び(4) 薬液の応力クレイジングに及ぼす影響について、実験的研究を行なったもので、得られた成果は次の通りである。

(1) PVCへの濃硫酸の拡散は、樹脂表面での脱塩酸反応を伴うために、非フィック型になる。濃硝酸の場合は、PVCの分裂反応が起こるが、拡散はフィック型で進行し、ほとんど影響を受けない。

(2) 薬液の拡散は、負荷応力により促進されるが、この効果は高温になるほど弱くなる。

(3) 薬液の浸入に伴い、PVCのヤング率は一般に低下するが、この可塑効果の大部分は薬液中の水によるものである。硝酸は水の可塑効果を増進させるが、水酸化ナトリウムは逆に抑制的に作用する。

(4) 樹脂中に含まれるフタル酸エステル系可塑剤は、硝酸と反応してアルキル硝酸エステルを生成する。硝酸に長時間浸漬した試料では、この反応のため水の可塑効果が抑制される。

(5) 空気中における応力クレイズの成長は、応力依存型の確率速度過程として記述できる。高応力下におけるクレイズの成長は時間の対数に比例して進行した後、クレイズ先端の高分子配向により停止するが、低応力下ではこの停止が不完全で、クレイズの2段成長が起きる。

(6) 応力クレイズの数は、水及び濃硫酸中では、空気中の場合に比し、いちじるしく減少する。これは薬液により表面層のクレイズ核が消滅するためである。

以上要するに、本論文はPVC樹脂に対する無機薬液の作用を、拡散、化学反応、及びクレイジングの発生と成長の素過程について実験的に明らかにすると共に、負荷応力の影響を検討して、この分野の研究に新しい知見を加えたもので、實際上、学術上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。