

アクリル共重合体の添加が PVDF の発泡成形性に与える影響

Effect of acrylic copolymer on foamability of PVDF

(山形大) ○ (学) 川島稜大, (正) Sathish K. Sukumaran, (正) 杉本昌隆,
(株) クレハ) 山口慧, ((株) クレハ) 川崎正博

Polyvinylidene fluoride (PVDF) has excellent electrical properties, and superior heat and weather resistance. Foaming of PVDF has attracted attention due to the potential for further weight reduction and improved heat insulation. Being semicrystalline, PVDF has poor foamability. Addition of a compatible acrylic copolymer(H-acrylic) to PVDF increased the expansion ratio approximately three-fold. While the increase is believed to be due to the strain hardening exhibited by the PVDF/H-acrylic blend, the relationship remains poorly understood. Therefore, using H-acrylic of different molecular weights blends at several compositions, we have varied the strain hardening and investigate its effect on the foamability of PVDF.

Keywords: Polyvinylidene fluoride, foaming, start-up elongation

1. 緒言

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) はフッ素樹脂由来の優れた耐熱性、耐候性を持ち、様々な分野で使用されている。また、近年その発泡体は軽量化、断熱性の向上といった点から研究されている。しかし、PVDF は結晶性高分子であるため、融点付近で粘弾性が大きく変化する。そのため、発泡に適した温度域が狭く、気泡構造の制御が困難である。これまで PVDF と相溶性である PMMA を添加し、発泡挙動が改善されたと報告されている¹⁾。また、粘弾性改善のために分子量の大きな変成アクリル樹脂を添加することで発泡倍率が約20倍に向上したと報告されている²⁾。これはひずみ硬化性の影響だと考察されている。しかし、発泡倍率とひずみ硬化性の関係は詳細に理解されていない。そこで我々は粘弾性を制御するために分子量の異なる変成アクリル樹脂を添加し、PVDF の発泡挙動に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2-1. サンプル

PVDF ((株) クレハ) と分子量の異なる 2 種類

*Ryota Kawashima, Sathish K. Sukumaran,
Masataka Sugimoto, Kei Yamaguchi, Masahiro
Kawasaki
Graduate School of Organic Materials Science,
Yamagata University,
Kureha Corporation
4-3-16 Jonan Yonezawa, 992-8510, Japan
Tel: +81-238-26-3058, Fax: +81-238-26-3411
Email: sugimoto@yz.yamagata-u.ac.jp

の変成アクリル樹脂 (H-acrylic, 三菱ケミカル (株)) を用いた。分子量を表 1 に示した。PVDF と H-acrylic を二軸混練機にて 230 °C で熔融混練した。

Table.1 Molecular weight of sample

	重量平均分子量 (M _w)
PVDF	300,000
H-acrylic 145	1,450,000
H-acrylic 310	3,100,000

2-2. レオロジー測定

動的粘弾性は回転型レオメータ (Pysica MCR30, Anton Paar 社) を用いて評価した。温度 210°C、ひずみ 10%、周波数 0.01~100 rad/s で測定した。

2-3. 発泡実験

発泡実験はオートクレーブを用いた。発泡温度 167°C、含浸圧力 15MPa、6 時間 CO₂ を含浸させた。その後、大気圧まで急減圧し、1 分後に水で急冷することにより発泡体を得た。得られた発泡体は凍結破断し、断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。気泡径を SEM 画像より測定した。発泡倍率(Er)は発泡前後の比重差により算出した。また、今回気泡径のばらつきを評価するために変動係数(CV)を用いた。計算式を以下に示す。

$$CV = \frac{\sigma}{d} \quad (1)$$

ここで、CVは変動係数、 σ は標準偏差、 d は平均気泡径である。

3. 結果考察

3-1. せん断動的粘弾性測定

図1にPVDF/H-acrylicブレンドの G' の周波数依存測定の結果を示した。低周波数領域において、H-acrylicを添加した系はPVDF単体と比べ G' の傾きが穏やかになっている。このことから長時間緩和成分を有していると考えられ、添加量に応じて効果が大きいことが分かった。これはPVDF中でのH-acrylic同士の絡み合いの影響だと考えられる。そのため、式(2)と(3)から絡み合いの数(Z)を計算した。

$$M_e \propto c^{-1} = M_e \propto \phi^{-1} \quad (2)$$

$$Z = \frac{M_w}{M_e \phi^{-1}} \quad (3)$$

ここで、 M_e は絡み合い点間分子量、 c は濃度、 ϕ はH-acrylicの体積分率、 Z は絡み合いの数、PMMAの絡み合い点間分子量は 1.2×10^4 である。

H-acrylic145/10wt%の Z と同じになるようにH-acrylic310/5wt%ブレンドし比較を行ったが、期待よりも G' の傾きは穏やかにならなかった。

3-2. 発泡実験

図2に(a)PVDF単体、(b)H-acrylic145/5wt%、(c)H-acrylic145/10wt%、(d)H-acrylic310/5wt%の発泡体断面のSEM画像を示した。PVDF単体(a)は小さい気泡が集まっている箇所があり、ばらつきがあった。一方、H-acrylic添加系では比較的均一な気泡であった。表2に発泡倍率(Er)と平均気泡径(d)、変動係数(CV)を示す。ErはPVDF単体で7.9倍に対し、H-acrylic145/10wt%は約20倍と大きく改善されたが、H-acrylic310/5wt%は約12倍だった。また、H-acrylic添加系ではCV値が小さくなったことから気泡のばらつきが減少していることが分かる。これは、H-acrylicを添加したことで、粘弾性が改善され、破泡が抑制されたからだと考えられる。

4. 結言

PVDF/H-acrylicブレンドでは G' が緩和され、発泡挙動にも影響を与えた。特に、H-acrylic145は顕著であった。しかし、この原因はまだ不明であり、今後、伸長粘度測定などのレオロジー測定

を行い、粘弾性と発泡成形性のさらなる検討を行う。

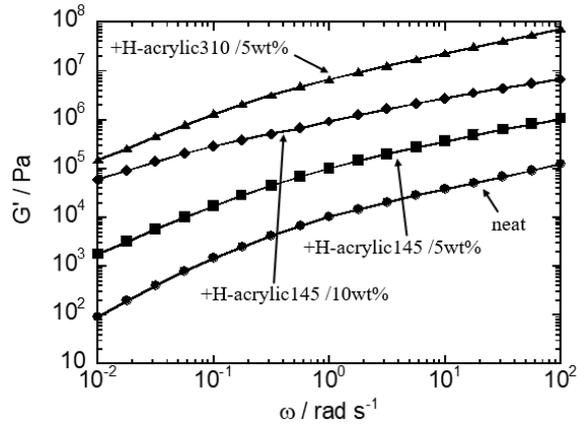


Fig. 1 Frequency dependency of storage modulus (G') of PVDF/H-acrylic blends at 210°C

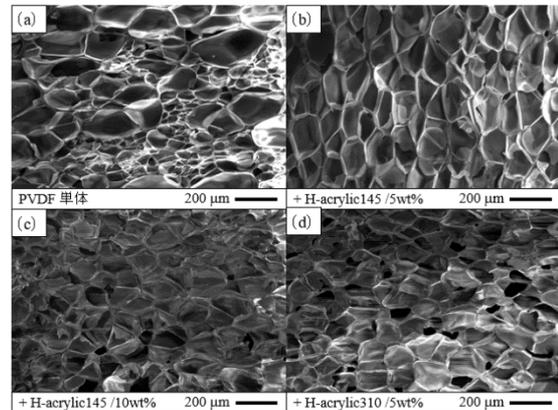


Fig. 2 SEM images of foams for (a)PVDF, (b)H-acrylic145/5wt%, (c)H-acrylic145/10wt%, (d)H-acrylic310/5wt% at 167°C. Blowing agent :CO₂

Table.2 Expansion ratio (Er) and coefficient of variation (CV) of PVDF/H-acrylic polymer foamed at 167°C

Sample	Er	$d / \mu\text{m}$	CV
PVDF	7.9	92.4	0.57
+H-acrylic 145 /5wt%	13.9	135.8	0.19
+H-acrylic 145 /10wt%	19.6	142	0.21
+H-acrylic 310 5wt%	12.2	131.3	0.22

参考文献

- 1) S. Siripurapua, Y. Gay, J. Royer, J. Desimone, J. Spontak, *Polymer*, **43**, 5511, (2002)
- 2) 渡邊重拓 山形大学 修士論文 (2020)