フッ素樹脂塗装鋼板の加工性に及ぼす ポリフッ化ビニリデン樹脂 (PVDF) の結晶構造の影響

川 西 勝 次*

Effect of Crystalline Forms of Polyvinylidene fluoride (PVDF) on PVDF Resin Coated Steel Sheet Bendability

Katsuji KAWANISHI*

The effect of crystalline forms of polyvinylidene fluoride (PVDF) on PVDF resin coated steel sheet bendability was investigated. Bendability was lowered at higher cooling temperatures or by heating. Infrared spectrum measurement showed that the α crystalline PVDF increased and β crystalline PVDF decreased at higher cooling water temperatures. In contrast, both α and β crystalline PVDF were increased by heating. The relationship between bendability and crystalline PVDF was determined by multiple regression analysis. Results indicated that α crystalline was a stronger factor than β crystalline in the deterioration of the bendability. The elongation of α and β crystalline clear films were measured. β crystalline has approximately eight times as much elongation percentage as α crystalline.

Key Words: Polyvinylidene fluoride, Bendability, Crystalline

1. 緒 言

亜鉛系めっき鋼板上に各種塗料をコーティングした塗装鋼板が屋根・壁などの建築材料に非常に多く使用されている。近年、メンテナンスフリー・都市の景観重視傾向が強まる中、塗料に使用される樹脂系の中でもポリフッ化ビニリデン樹脂 (PVDF) を含有したフッ素樹脂塗装鋼板は非常に高耐久性を有している¹⁾ ため、ますます使用される機会が増えつつある。

PVDFは、結合エネルギーが116kcal/mol という非常に強い C-F 結合を有しているため、耐久性あるいは耐薬品性に優れており、平板部において通常20年の保証がなされている。

一方、加工部については、PVDFが結晶性高分子であるために、加工時に塗膜割れが生じやすく、加工部から腐食が進行するなどの加工部耐久性が従来より問題となっていた。

フッ素樹脂塗装鋼板の加工性の劣化については、PVDFの結晶化が原因であるということが報告されている²⁾。PVDFの結晶化を促進させる影響因子としては、焼付後の冷却速度^{3), 4)}あるいは冷却終了温度^{5), 6)}の影響について報告例がある。冷却速度の影響については、瀬戸³⁾らは、PVDFの結晶をX線回折法により分析し、X線回折より得られた(110)面の積分強度と焼

付後の冷却速度との間に良好な相関関係があることを見出している。また、冷却終了温度の影響については、白神⁵⁾らは、フッ素樹脂塗装鋼板の加工性と冷却終了温度とに相関があり、40℃以下に冷却すると加工性が著しく向上し、この加工性はPVDF結晶のX線回折ピークの半値幅と良く対応していると報告している。

しかしながら、フッ素樹脂塗装鋼板塗膜中の結晶構造と加工性の関係については、未だ十分に知られていないのが現状である。PVDFは結晶化条件により、3種類の結晶構造を取ることが知られている⁷⁾。 α 型結晶は、TGT $\bar{G}$ のコンフォメーションをとり、 β 型結晶はTTTT、 γ 型結晶はTTTGT $\bar{G}$ である。これらPVDFの異なる結晶構造のフッ素樹脂塗装鋼板の加工性に及ぼす影響について、特にPVDFの結晶構造である α 、 β 型結晶を分離して解析した報告例は皆無である。

本報では、フッ素樹脂塗装鋼板を冷却水温度を変化させて製造した場合と、その後80℃で加熱した場合の加工性の変化を調査するとともに、その時の α 型および β 型PVDF結晶を赤外吸収スペクトルを用いて分析することにより、PVDFの結晶構造の加工性に及ぼす影響について検討した。

2. 実 験

2. 1 塗装鋼板の作製方法

フッ素樹脂塗装鋼板の作製は、0.6mm厚さの溶融亜鉛めっき鋼板 (JIS G 3302 Z 27) にクロメート処理を施し、その上にプライマーを乾燥膜厚が5 μ mになるようにバーコーターを用いて塗装し、その後210℃×45s

* 住友金属工業(株) 鹿島製鉄所 (〒314 茨城県鹿嶋市大字光3番地)

Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
(3, Hikari, Kashima-shi, Ibaraki 314)

で焼付した。さらにその上にPVDFとアクリル樹脂を配合した上塗り塗料を乾燥膜厚が20 μ mになるように塗装し、その後249℃*60sで焼き付けした。上塗り塗料に関しては、焼付後は20~70℃に保温した水槽ですべて急冷を行った。今回使用した上塗り塗料は、樹脂成分としてはPVDFとアクリル樹脂、他に酸化チタンなどの着色顔料と若干の添加剤が配合されている。溶剤には、イソホロンを用いた。また、配合したPVDFとアクリル樹脂のブレンド比は重量比で80/20である。

2. 2 加工性

25mm幅の試験片に密着曲げを行い、曲げ部を10倍ルーペで観察しクラック発生の無い最小板挟み数で評価した。なお、試験は2回行い最小板挟み数が異なった場合はその平均をとった。

2. 3 赤外吸収スペクトル

パーキンエルマー社製FT-IR、システム2000を用いてATR法により赤外吸収スペクトルを測定した。またクリスタルにはKRS-5を用いた。

PVDFには α 、 β 、 γ の3つの結晶構造が存在するが、それぞれの結晶構造で赤外吸収スペクトルで得られるチャートが異なっている。特にC-F伸縮に由来するピークに特徴があるが、本報では、 α 型結晶には794 cm^{-1} のピークを用い、 β 型結晶には840 cm^{-1} のピークを用いて定量した。また γ 型結晶については、このような常温・大気圧付近での雰囲気下では存在しないとして定量については省略した。これらPVDFの各結晶構造の定量には、1720 cm^{-1} のアクリル樹脂のC=O伸縮のピークをベースピークとして、PVDFの各結晶構造との比をとることにより樹脂皮膜中の結晶量(Q_α 、 Q_β)を求めた。

$$\alpha \text{ 型の結晶量: } Q_\alpha = A_{794\text{cm}^{-1}} / A_{1720\text{cm}^{-1}}$$

$$\beta \text{ 型の結晶量: } Q_\beta = A_{840\text{cm}^{-1}} / A_{1720\text{cm}^{-1}}$$

但し、 $A_{794\text{cm}^{-1}}$: 794 cm^{-1} に表われる α 型結晶のC-F伸縮の吸光度

$A_{840\text{cm}^{-1}}$: 840 cm^{-1} に表われる β 型結晶のC-F伸縮の吸光度

$A_{1720\text{cm}^{-1}}$: 1720 cm^{-1} に表われるC=O伸縮の吸光度

2. 4 引張試験

東洋ボールドウィン社製テンシロンUTM-11-5-HSを用いて、引張スピード5mm/minで行い、樹脂フィルムの引張伸び率を測定した。樹脂フィルムは、ブリキ板上にPVDF溶解液を塗布し、溶剤を揮発させた後に水銀アマルガム法により単離した。

3. 実験結果および考察

3. 1 フッ素樹脂塗装鋼板の加工性

PVDFを含んだ上塗り塗料を塗装焼付けした後に、

Fig. 1 Effect of cooling water temperature on bendability of PVDF resin coated steel sheet.

所定温度に保温した水槽で急冷した。水槽の温度を20~70℃に変化させた時の加工性を評価した結果およびその後に80℃で2時間エージングした後に加工性を評価した結果をあわせて図1に示す。

フッ素樹脂塗装鋼板の加工性は、冷却水温度が20~50℃までは0 Tと優れた加工性を示すが、60℃では0.5 T、70℃では1 Tと冷却水温度が高くなると加工性は若干低下することが分かる。これらの結果は白神⁶⁾らの結果と良く一致しており、冷却水温度の加工性に及ぼす影響が確認できる。また、これらのフッ素樹脂塗装鋼板を80℃雰囲気下で2時間エージングすることにより加工性が劣化することが分かる。その場合も冷却水温度が低い方が加工性が良好であり、冷却水温度20℃で1.5 T、冷却水温度30~40℃で2 T、冷却水温度50~60℃2.5 T、冷却水温度70℃で3 Tとなっている。

3. 2 赤外吸収スペクトルによる α 型および β 型PVDFの結晶量の測定

PVDFの α 型および β 型結晶はそれぞれ異なった溶剤からキャストすることにより選択的に作成することが可能である⁸⁾。すなわち、アセトンからキャストすると α 型結晶が、ヘキサメチルフォスフォリクトリアミドからキャストすると β 型結晶が得られる。そこで、このように溶剤からキャストして得た α 型および β 型結晶を赤外吸収スペクトルの測定を行った。その赤外吸収チャートを図2に示す。 α 型結晶には794 cm^{-1} と870 cm^{-1} にC-F伸縮のピークが見られ、 β 型結晶には840 cm^{-1} と870 cm^{-1} にC-F伸縮のピークが見られる。このように、PVDFはその結晶構造により赤外吸収スペクトルに違いが生じており、これらピークを用いて、次に α 型・ β 型結晶の定量を行った。PVDFを含んだ上塗り塗料を塗装焼付けした後に、20℃に保温した水槽で急冷したフッ素樹脂塗装鋼板の樹脂皮膜の赤外吸収スペクトルを図3に示す。

α 型結晶に由来する794 cm^{-1} のピークと β 型結晶に

由来する 840cm^{-1} のピークを用いて、 1720cm^{-1} のアクリル樹脂のカルボニル基 $\text{C}=\text{O}$ のピークを基準として上塗り樹脂皮膜中の α 型および β 型結晶の定量 (Q_α , Q_β) を行った。その結果を図 4 に示す。 α 型結晶は冷却水温度が高くなるにつれて急激な増加傾向を示している。また、それらを 80°C 雰囲気下で 2 時間エージングすると、いずれの冷却水温度の場合も同程度ずつ増加しているのが分かる。一方、 β 型結晶は冷却水温度が高くなるにつれて、 α 型とは逆に減少傾向を示している。しかし、 80°C 雰囲気下で 2 時間エージングした場合には、 α 型結晶と同様にいずれの冷却水温度においても結晶量は同程度ずつ増加していることが認められる。このよう

に α 型結晶と β 型結晶とは冷却水温度によって異なった傾向を示すことが明らかになった。

次に、樹脂皮膜中の PVDF のそれぞれの結晶構造すなわち α 型・ β 型結晶の加工性に及ぼす相対的な寄与率を求めるために、重回帰分析を行った。重回帰分析により、結果となる変量 (Y : 被説明変量) と原因と考えられる変量 (X : 説明変量) との間に (1) 式のような一次式を導き、それぞれの説明変量の影響度を調べた。

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 \dots\dots\dots (1)$$

図 1 の加工性の結果を被説明変数とし、図 4 の α 型および β 型結晶の量 Q_α , Q_β を説明変数として、重回帰分析を行った。その結果、 R^2 乗すなわち決定係数は 0.93 となっており、これは重回帰分析に用いた変数の適合性が良いことを示すものである。それぞれの影響度 (a_1 , a_2) の値については、 α 型結晶 3.08, β 型結晶 0.79 となり、 α 型結晶の方が加工性に及ぼす影響が大きく、加工性を大きく低下させる効果があることが示唆される。

そこで、アセトンおよびヘキサフッスホルトリアミドを用いて、 α 型および β 型結晶のキャストフィルムを作成して、引張試験に供し引張伸び率を求めた。その結果を図 5 に示す。引張伸び率は α 型結晶が 16.7%, β 型結晶が 129.0% となっており、 β 型結晶の方が α 型結晶よりも約 8 倍の伸び率があることが判明した。 β 型結晶ではトランス型のジグザグ構造を取るために、分子間の相互作用が弱くなりより高い引張伸び率を示したのではないかと考えられる。

したがって、フッ素樹脂塗装鋼板の上塗り樹脂皮膜中には、引張伸び率の高い β 型結晶と引張伸び率の小さい α 型結晶とが混在しており、焼付後の冷却水温度が高くなると引張伸び率の小さい α 型結晶が増加するとともに、引張伸び率の高い β 型結晶が減少するために、加工性が低下するようになる。また、 80°C 雰囲気下でエージングすると、すべての冷却温度域で α 型および β 結晶共に結晶の割合が増加しているために、すべての冷却温度域で加工性の低下が認められる。

Fig. 2 Infrared spectra of α form and β form crystalline of PVDF.

(a) α form crystalline of PVDF

(b) β form crystalline of PVDF

Fig. 3 Infrared spectrum of PVDF resin coated film.

Fig. 4 Effect of cooling water temperature on amount of α and β form crystalline of PVDF.
(a) α form crystalline (b) β form crystalline

Fig. 5 Elongation percentage of α form and β form crystalline of PVDF.

4. 結 言

フッ素樹脂塗装鋼板の加工性に関して、PVDFの異なる結晶構造である α 型および β 型結晶の影響について検討した。得られた知見を以下に要約する。

- ① フッ素樹脂塗装鋼板の加工性は、冷却水温度が高くなると低下した。
- ② フッ素樹脂塗装鋼板の加工性は、 80°C 雰囲気下でエージングすることにより、いずれの冷却水温度で製造した場合も低下した。
- ③ 赤外吸収スペクトルにより、PVDFの α 型結晶およ

び β 型結晶の定量分析を行った結果、 α 型結晶は冷却水温度が高くなると増加し、 β 型結晶は冷却水温度が高くなると減少した。しかし、エージングすることにより α 型および β 型結晶ともにすべての冷却水温度域において増加した。

④ 重回帰分析の結果、 α 型結晶の方が β 型結晶よりも加工性を低下させる影響が大きいたことが判明した。

⑤ 溶剤よりキャストした α 型および β 型PVDF結晶のクリアフィルムの引張伸び率を測定した結果、 β 型結晶の方が α 型結晶よりも約8倍の伸び率を有しており、 α 型結晶の増加が加工性低下に及ぼす影響の大きいことが確認された。

(Received January 9, 1997; Accepted June 5, 1997)

文 献

- 1) 川合 慎, 金子堅次郎, 大隅直美; 第14回防錆防食技術発表大会講演予稿集, 14, 121 (1994)
- 2) 川西勝次; 色材協会誌, 69, 429 (1996)
- 3) 瀬戸浩二, 阪本安平, 木村 肇, 片山道雄, 下村順一; 材料とプロセス, 5, 1683 (1992)
- 4) 加藤良一, 川原栄次, 前北たか彦; 日新製鋼技報, 51, 114 (1984)
- 5) 白神健志, 阪本安平, 木村 肇, 片山道雄, 下村順一; 材料とプロセス, 5, 1682 (1992)
- 6) 片山道雄, 藤村 享, 下村順一, 白神健志, 阪本安平; 材料とプロセス, 5, 1681 (1992)
- 7) 黒川 孝臣; ふっ素樹脂ハンドブック, p. 366 (日刊工業新聞社, 1990)
- 8) 田所宏行, 田代孝二; 高分子, 29, 805 (1980)