

平成25年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「不燃透明複合材とそれを用いた照明カバーの製造技術の開発」

## 研究開発成果等報告書

平成26年3月

委託者 東北経済産業局

委託先 公益財団法人みやぎ産業振興機構

## 目 次

### 第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	3
1-2	研究体制	4
1-3	成果概要	8
1-4	当該研究開発の連絡窓口	13

### 第2章 本論

2-1	不燃透明材の製作及び量産化プロセスの確立	
2-1-1	板材の十分な不燃性の確立	14
2-1-2	透明性（光透過性）の向上	23
2-1-3	照明カバーの量産可能なプロセスの確立	26
2-2	厚膜塗工に適した粘土の開発	
2-2-1	低粘性合成粘土の開発	31
2-2-2	耐久性に優れた粘土の開発	37
2-2-3	スプレー塗工に適した粘土の開発	45
2-3	LED照明器具の試作と評価	
2-3-1	光拡散性の評価	48
2-3-2	耐久性の評価	59

### 第3章 全体総括

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

現在、鉄道車両に使用されている電照カバー類のほとんどが不燃性の基準を満たしていない従来からのGFRP製のものや、アクリル、ポリカーボネート類のプラスチックが使用されている。その理由としては、透明性、不燃性、安全性を併せ持った良い素材が未だ存在しないことがあげられ、不燃性の基準を満たした透明度のある素材の開発が待ち望まれていた。本研究では、宮城化成のGFRP技術と産総研の粘土膜（クレスト）技術を融合させ、不燃透明材を開発する。

GFRP/クレストの新規複合材にて、財団法人日本鉄道車両機械技術協会が実施している、国土交通省の定める鉄道車両用材料の燃焼判定試験における不燃性の認定を取得する。さらに同協会において、建築材料の不燃性試験にも用いられるコーンカロリメータ発熱性試験においても、鉄道車両用の不燃材としての基準値をクリアする。上記基準を満たした上で、さらに光透過率を60%以上まで向上させる。

製品化に向けて、不燃透明材の量産化プロセスを確立する。具体的には、難燃化樹脂を用いた真空含浸（VaRTM）工法によるGFRP製造工法の確立、およびスプレー塗工法等を用いた粘土コート膜のコーティング工法を確立する。

不燃性が求められている鉄道車両用照明カバー及びLED照明を試作し、評価を行う。また、川下企業（日本車両製造㈱）から評価を受け、改良を行う。

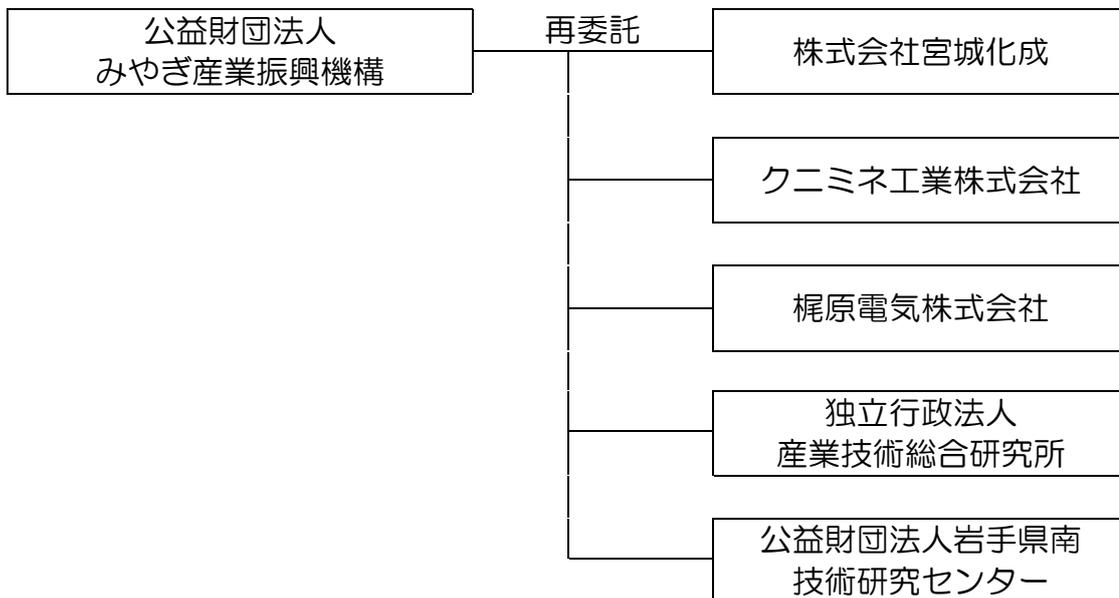
なお、上記技術の開発目標は、下表の通りである。

メインテーマ	サブテーマ	現状値	目標値	関連No.
不燃透明材の製作及び量産化プロセスの確立	不燃性の確立	難燃性	不燃性	2-1-1
	光透過性の向上	40%	60%	2-1-2
	量産プロセスの確立 成形サイクルの向上	12h	1h	2-1-3
厚膜塗工可能に適した合成粘土の開発	低粘性合成粘土の開発	分散不可	4000mPa・s	2-2-1
	耐久性に優れた粘土の開発	20%	5%	2-2-2
	スプレー塗工に適した粘土の開発	塗工不可	塗工可能	2-2-3
LED照明器具の試作と評価	光拡散性の向上	—	現状の10%UP	2-3-1
	耐久性（85℃、85%RH）	—	3000hクリア	2-3-2

1-2 研究体制

1-2-1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織(全体)

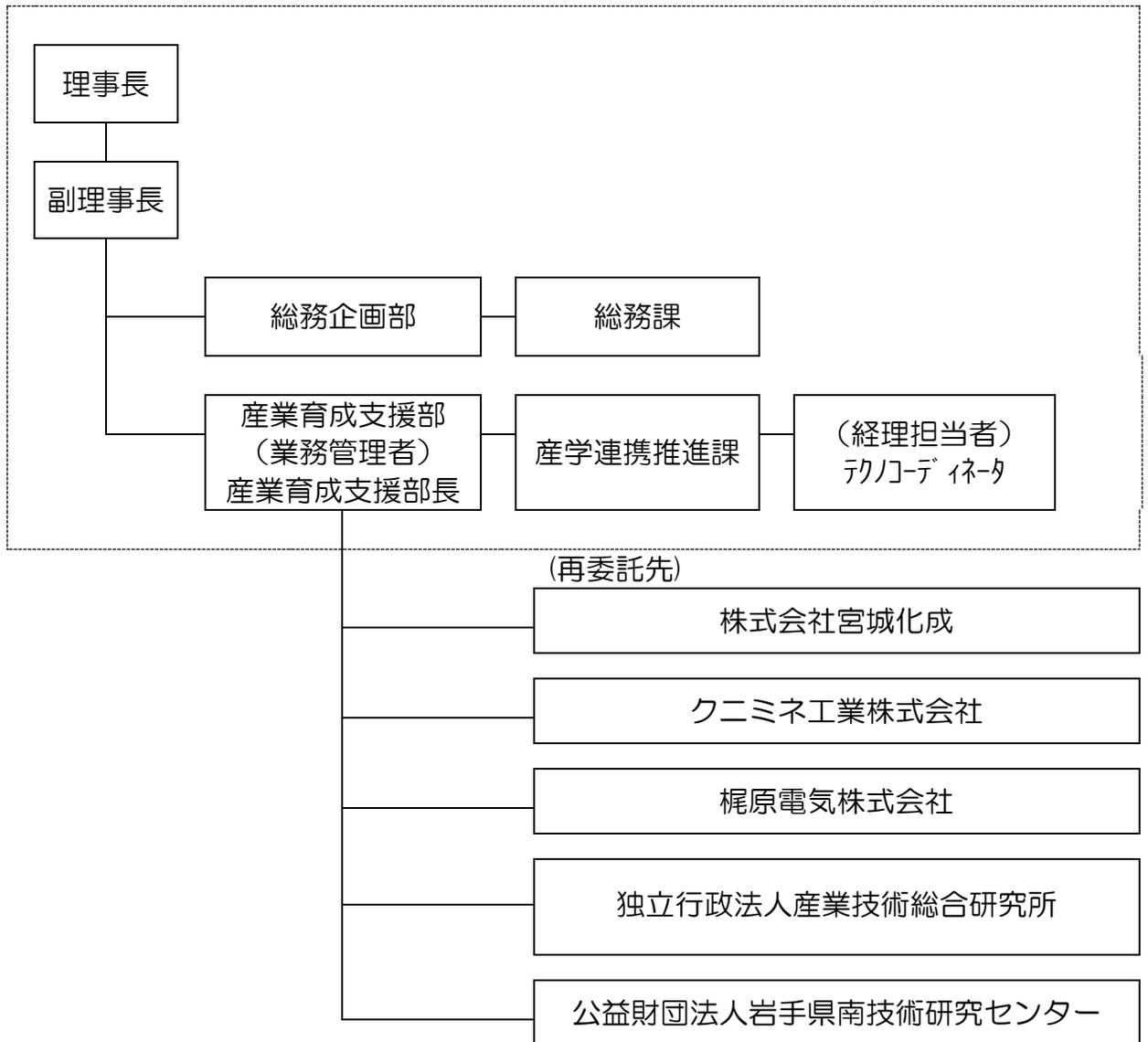


総括研究代表者 (PL)  
株式会社宮城化成  
代表取締役 小山 昭彦

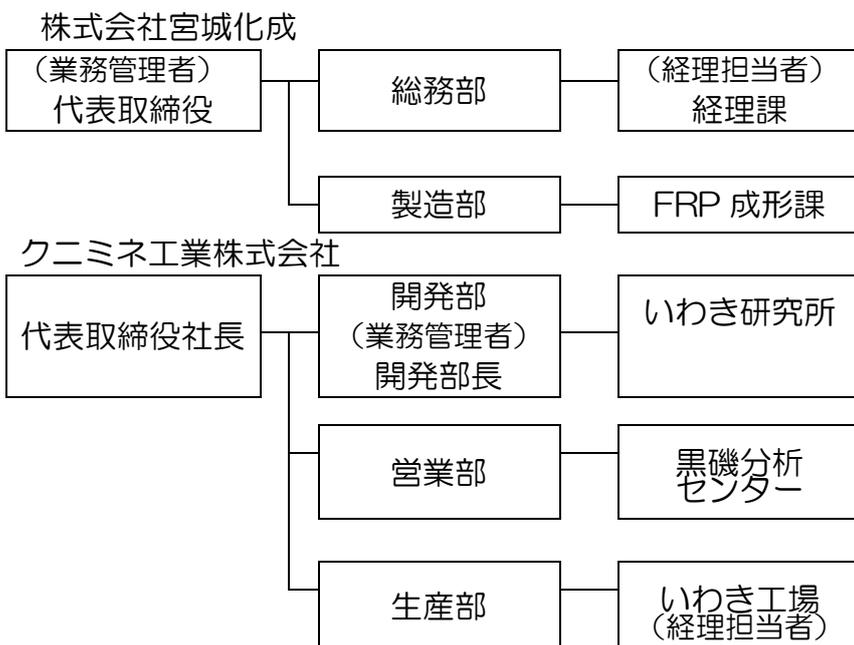
副総括研究代表者 (SL)  
独立行政法人産業技術総合研究所  
コンパクト化学システム研究センター  
先進機能材料チーム  
研究チーム長 蛸名 武雄

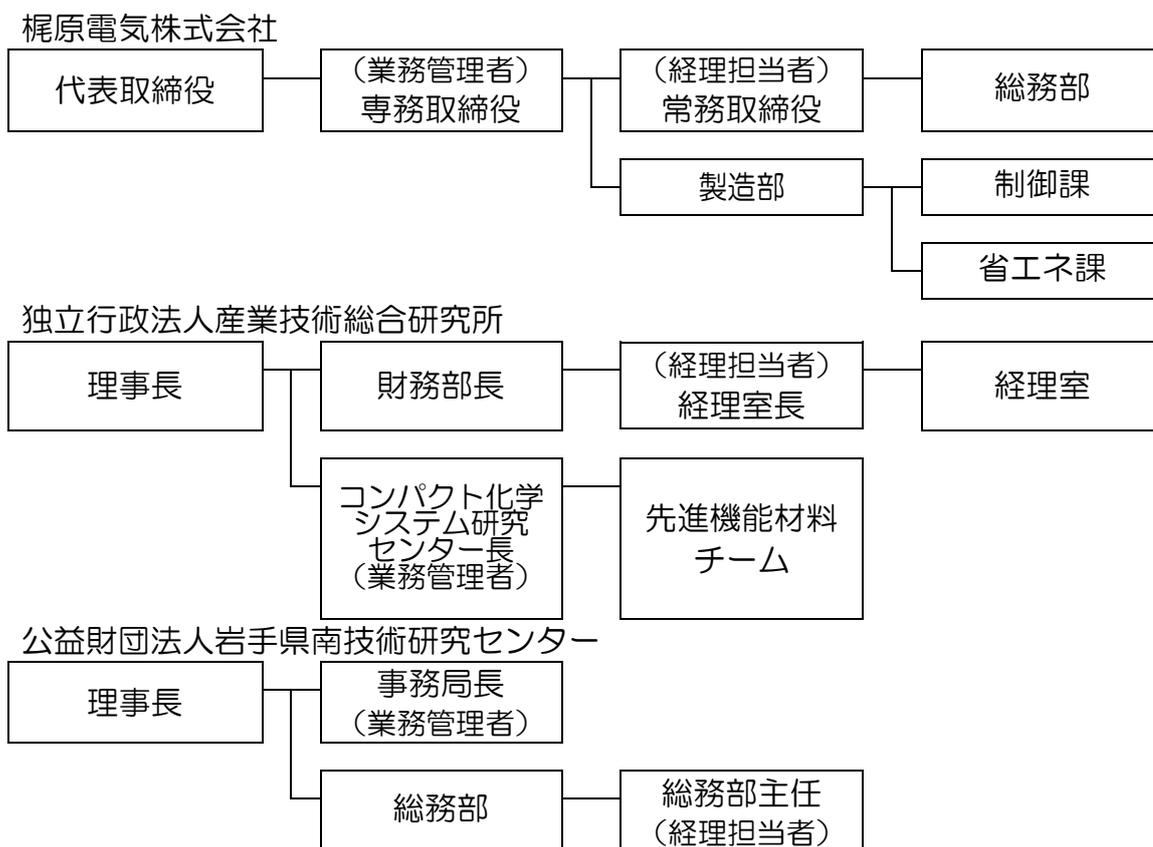
2) 管理体制

① 事業管理者 [公益財団法人みやぎ産業振興機構]



② (再委託先)





(2) 研究員及び管理員（所属・役職）

【事業管理者】公益財団法人みやぎ産業振興機構

①管理員

氏名	所属・役職
中塚 朝夫	産業育成支援部 部長
菊地 智	産業育成支援部 産学連携推進課 課長
片桐 正幸	産業育成支援部 産学連携推進課 課長補佐
八重樫順一	産業育成支援部 産学連携推進課 テクノコーディネータ
小野寺桂三	産業育成支援部 産学連携推進課 技術力向上アドバイザー
石川 宙生	産業育成支援部 産学連携推進課 主査

【再委託先（研究員）】

株式会社宮城化成

氏名	所属・役職
小山 昭彦	代表取締役
伊藤 佑輝	企画開発課長

## クニミネ工業株式会社

氏名	役職・所属
黒坂 恵一	開発部 開発部長
伊藤 弘志	開発部 いわき研究所 主任研究員
篠木 進	開発部 いわき研究所 ファインケミカルグループリーダー
須田 健太郎	開発部 いわき研究所
小倉 陽子	開発部 いわき研究所

## 梶原電気株式会社

氏名	役職・所属
梶原 功一郎	専務取締役
石垣 輝昭	製造部 省エネ課 主任

## 独立行政法人産業技術総合研究所

氏名	役職・所属
蛭名 武雄	コンパクト化学システム研究センター 先進機能材料チーム 研究チーム長
林 拓道	先進機能材料チーム 主任研究員
中村 考志	先進機能材料チーム 研究員
岩田 伸一	先進機能チーム
夏井 真由美	先進機能チーム

## 公益財団法人岩手県南技術研究センター

氏名	役職・所属
手島 暢彦	主任技師

## (3) 協力者 (アドバイザー)

氏名	主な指導・協力事項
西口 隆公	エポキシ樹脂についての助言及び評価
大島 聡	鉄道車両用照明カバーについての助言及び評価
白井 康博	サイン用光拡散照明カバーについての助言及び評価
伊藤 正明	サイン用光拡散照明カバーの粘着シートによる加飾について助言及び評価
南條 弘	不燃透明材の開発全般についての助言

## 1-3 成果概要

### 【1】 不燃透明材の製作及び量産化プロセスの確立

#### 【1-1】 板材の十分な不燃性の確立

研究当初は、コーンカロリメータ装置のように不燃性を定量化できる装置導入までの間、アルコール燃焼試験にて進めた。樹脂、ガラス繊維、無機材の種類及び配合比率を変えた板材を製作し、各板での不燃性の評価を行い、用いる基材の候補選定を進めた。

板材の成形工法は、従来のハンドレーアップ工法からV a R T M工法に切り替えて検討を進めた。可燃成分である樹脂含有率はV a R T M工法を採用する事で、従来63%の数値を、最終年度までに、33%までに低減することが可能となった。

この際、アルコール燃焼試験結果から、樹脂はナガセケムテックス製の開発品である難燃透明エポキシ樹脂を用い、樹脂に対する無機材（シリカ）の添加量は30～35%程度が最適である事を確認した。

次に、GFRP基板と粘土コート膜の接着層の研究を行った。その結果、一時ポリシザンコートによる接着層形成を試みたが、工業的にはGFRP表面のフレイム処理のほうが、性能およびコストで優れている事が分かり、最終的にフレイム処理を接着層形成プロセス条件に採用した。

また、導入した不燃性試験装置を用いて、板材の不燃性評価を繰返し行った。無機材の配合量やGFRPの厚み、粘土コート膜の膜厚を変化させ、鉄道車両用材料のアルコール燃焼試験及びコーンカロリメータ試験規格を両立できる板材の設計値を検討し、板材の設計値を定める事が出来た。

その設計値を基に製作した板材で、一時不燃相当の基板設計が可能と思われたが、アルコール燃焼試験方法で、一般社団法人 日本鉄道車両機械技術協会の試験方法とのずれがあることが分かった。アルコールの燃焼時間に差があったため、着火時間判定に差異を生じていたことが明らかとなり、再度板材の設計値の見直しが進められた。

GFRP基板表面のコート膜の研究は、透明性に優れる合成粘土で進められ、アルコール燃焼試験に耐える膜質の改善検討を進めた。前述した、板材の設計値の見直しにより、燃焼中の膜強度への要求条件は、一層厳しくなり、合成粘土膜構造での不燃認定を取得する事は出来なかった。

そこで、開発方針を透明性を犠牲にしても膜強度を重視する事へ方針転換を図り検討を進めた結果、天然粘土クニピアF(KP)を100%使用した粘土コート層を形成する事で、本研究の目標値の一つである一般社団法人 日本鉄道車両機械技術協

会の不燃認定を取得する事が出来た。しかし、天然粘土膜を使用することで、合成粘土コート膜GFRP基板で得られていた全光線透過率は、60%以上の値から40%台に後退した。

不燃性を維持しつつ全光線透過率の改善を図るため、合成粘土（Li-FST）とクニミネ工業が新規開発したカリウム処理天然粘土（K-KP）との混合粘土膜の検討を進めた。その結果、粘土膜の強度を維持しながら、全光線透過率を満足できる最適な混合比率を見出す事が出来た。詳細は【1-2】に記載した。

最適な混合比率で調整した混合粘土液をGFRP基板にコーティングする事で、今期2回目的一般社団法人 日本鉄道車両機械技術協会での不燃認定を取得でき、本研究の目標である、不燃透明材の開発に成功した。

### 【1-2】透明性（光透過性）の向上

当初、透明性を有する合成粘土コート膜を、GFRP表面コート層に選択し、GFRP基板の板厚と無機材添加量による全光線透過率への影響について研究を行った。板厚が厚くなる程、また無機材の添加量が増える程、全光線透過率は低下する事が確認された。この段階で、基板の全光線透過率は30%程度であった。

GFRP基板の透明性向上を目的とし、無機添加材（シリカ）の屈折率を樹脂及びガラス繊維の屈折率に近付ける検討を進めた。最終的に、樹脂やガラス繊維の屈折率に近い結晶シリカ（屈折率1.55, 平均粒径6 $\mu$ m）を選択する事で、全光線透過率を大幅に向上させる事が出来た。また、樹脂、硬化剤、無機材を混合分散する際の、自転公転ミキサーによる混練・脱泡工程に加え、真空脱泡工程を追加する事で、成形体に残留する気泡を大幅に低減でき、一時、板材の全光線透過率（TT）=63%まで改善した。

しかし、不燃性との両立が難しく、粘土コート膜の見直しを進めた結果、天然粘土（KP）コート膜GFRP基板とすることで、最初の不燃材認定を取得出来た。しかし、この時の全光線透過率は、60%から40%台に後退した。

不燃性と光透過性の両立を目指して、膜強度に優れる天然粘土（KP）と光透過性に優れる合成粘土（Li-FST）との、混合粘土コート膜GFRP基板の検討を進めた。しかし、既存粘土の適用だけでは、不燃性と全光線透過率の両立は困難であった。

そこで、新規に開発された、天然粘土（K-KP）と合成粘土（Li-FST）を組み合わせることで、全光線透過率60%以上を有する混合粘土コート膜の組成範囲を、従来の天然粘土（K-KP）の混合比率で、20%が限界であったものを40%まで引き上げることに成功した。これにより光透過性を維持しながら、粘土膜強度の改善する見通しを得ることができた。

最終的に、混合粘土（Li-FST）60：天然粘土（K-KP）40に対して、バイン

ダー添加率15%の組成を有する混合粘土コート膜を確立することで、不燃認定を取得でき、全光線光透過率61%を有する、不燃透明材の開発に成功した。

### 【1-3】照明カバーの量産可能なプロセスの確立

樹脂、ガラス繊維、無機材の種類及び配合比率を変えた板材を製作し、各板材の不燃性の評価を行った。また、ハンドレーアップ工法とV a R T M工法による樹脂含有率の比較を行った。

上記より、樹脂はナガセケムテックス製の開発品である透明エポキシ樹脂に対する無機材（シリカ）の添加量は、樹脂に対して30~35%程度が最適であるとの結果を得た。また、樹脂含有率はV a R T M工法で行った場合、42%まで低減化できた。

初年度に得られた新規複合材の構成及び成形条件の知見をもとに、V a R T M工法用の金型及び生産設備の仕様設計を進めた。そして灯具カバー試作用金型（温調付）及びエポキシ樹脂注入機を製作し、最終年度には、連続樹脂注入機を製作した。これらの設備を使い、V a R T M工法による照明カバーの試作を繰り返す事で、量産の為のプロセス確立と、製品の安定製造を行う為の研究を進め、各種条件の最適化を図った。最終的に、V a R T M工法にて、製品として問題ない照明カバーの試作に成功した。

具体的には、無給油式パッケージコンプレッサ（タンク付）、真空排気装置、デジタル粘度計LVDVIプライム、連続樹脂注入機、塗装用ブースの導入を行い、照明カバーの試作を行った。成形試作を重ねる事で、金型の温度、樹脂の注入位置、型締め及び型内の真空度、樹脂の粘度、硬化時間等の最適な製造条件を確立した。

また、クニミネ工業株式会社の開発により、低粘性化が図られ、最適化された塗工用粘土液を使用して、GFRP基板上への塗装テストを繰り返した。テスト結果をクニミネ工業株式会社にフィードバックすることで、スプレー塗装可能な粘土液を作ることに成功した。

以上により、目標としていたV a R T M工法でGFRPの成形品を製作し、開発した粘土液をスプレー塗工でコーティングする、成形サイクル1hの量産化プロセスを確立出来た。

## 【2】 厚膜塗工に適した粘土の開発

### 【2-1】 低粘性合成粘土の開発

合成スティブンスサイトの夾雑イオン濃度および層間イオン種と粘度の関係について確認し、洗浄によって夾雑イオン濃度を下げ、層間イオン種を  $\text{Na}^+$  から  $\text{Li}^+$  に交換することで低粘度化が図れることが分かった。また粘土結晶端面の OH 基を F にて置換した F 型スティブンスサイトをベース粘土として使用することで粘度をより低く抑えられることが確認され、低粘性合成粘土として F 型スティブンスサイト  $\text{Li}^+$  処理品（以下 Li-FST）の開発に至った。

ただし Li-FST は成膜性に難があり、合成粘土のみでは不燃認定の取得が出来なかったため、成膜性向上策として天然粘土であるクニピア F（以下 KP）を使用することとし、吸湿率向上策として層間イオン種を  $\text{Na}^+$  から  $\text{K}^+$  に交換（以下 K-KP）、透明性と成膜性の両立を図るべく Li-FST/K-KP の混合、膜強度の確保として有機バインダー添加と処方改良を進めていき、透明性と不燃性を両立した粘土膜塗工液の開発に至った。その粘性は合成粘土の既存品と比較して大幅な低粘度化が実現でき、最終処方粘土膜塗工液は有効成分（粘土+バインダー）5%にて  $650\text{mPa}\cdot\text{s}$  となり、 $4,000\text{mPa}\cdot\text{s}$  以下という開発目標をクリアできた。

### 【2-2】 耐久性に優れた粘土の開発

最終処方粘土膜塗工液に使用した Li-FST および K-KP の特性把握を実施した。その結果、Li-FST、K-KP 共にイオン交換率が 90%以上となり適切にイオン交換されていることが分かった。またそれらを用いた粘土膜の吸湿率はイオン交換処理前と比較して大幅に減少したことから、イオン交換処理による耐水性付与効果が確認された。

その後、有機バインダーを混合した最終処方粘土膜の吸湿率を評価し、乾燥後の加熱処理および表面改質を施すことで吸湿率は 4.8%となり、吸湿率 5%以下という開発目標をクリアできた。

また、合成粘土の成膜性向上を目的とした合成条件見直しを実施し、反応温度を上げ、反応時間を延ばすことで結晶サイズの増大が確認され、それに伴い成膜性も向上することが判明した。

### 【2-3】 スプレー塗工に適した粘土の開発

最終処方粘土膜塗工液を用いて実際にスプレー塗工を実施し、スプレー塗工可能な有効成分濃度と粘度を把握した。

その結果、塗工液の有効成分濃度が 6.0~6.5%であれば安定してスプレー塗工できることが分かり、両塗工液の粘度測定結果から、 $\eta_6$  粘度： $13,000\sim 19,500\text{mPa}\cdot\text{s}$  を粘度設計値と決定した。

### 【3】LED照明器具の試作と評価

#### 【3-1】光拡散性の評価

光拡散性の評価を行うために、LED 投光器ランプと LED 蛍光灯型照明器具の製作を行った。製作した LED 投光器ランプと LED 蛍光灯型照明器具に、宮城化成が製作した新規複合材と従来品である乳白材を取付け、照度測定を行い光拡散性の評価を繰り返し行った。

最終的に不燃認定を得られた新規複合材と、不燃認定が得られる前の新規複合材及び市販のアクリル乳白材をLED投光器に装着して、照度測定を行い光拡散性の評価を行った。

その結果、光源直下から半径2mの範囲においては、不燃認定が得られた新規複合材の照度が一番高く、光拡散性が良いという結果が得られた。

また、【1-3】の量産プロセスの確立で製作した照明カバーを評価するための、LED照明器具の設計及び製作を行った。製作したLED照明器具に、不燃認定を得られた仕様で製作した照明カバーを取付け、明るさや見え具合などの評価を行った。

#### 【3-2】耐久性の評価

500 時間、1000 時間、3000 時間における耐久性試験（ダンプヒート試験）を行った。引っ張り試験（JIS K 7164）および3点曲げ試験（JIS K 7017）にてn=3とし評価を行った。

その結果、引っ張り試験においては、破断応力が500時間および1000時間では約160MPaであり、伸びは約0.9%であった。3000時間では148MPa、伸びは約1.3%であり、耐久性試験の前後で約30%の強度低下が確認された。また、500時間以降の強度低下はほとんど確認できなかった。3点曲げ試験では、曲げ応力が200MPa程度（1000時間を除く）、弾性率が約13GPa～16GPaとなり、耐久性試験の前後で約40%の強度低下が確認された。

強度低下が確認されているものの、照明用カバーとして使用する場合には問題ないレベルであると考えられる。

ダンプヒート試験に加え、250時間、および500時間における屋外曝露試験を行った。

その結果、引っ張り試験において、破断応力が0時間～500時間では170MPa～180MPa、弾性率は約14GPaであり、伸びは約1.2%であった。3点曲げ試験では、曲げ応力が320MPa程度、弾性率が10～15GPaであった。3点曲げ試験における弾性率の低下傾向が見られるものの、引っ張り、曲げのいずれにおいても著しい強度の低下は確認されなかった。外観等に関しても、目視レベルではほとんど変化はなく、また分光測色計における測定でもほとんど変化は見られなかった。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人みやぎ産業振興機構

〒980-0011 宮城県仙台市青葉区上杉1丁目14-2

TEL：022-225-6638 FAX：022-263-6923

E-mail：[koudo@joho-miyagi.or.jp](mailto:koudo@joho-miyagi.or.jp)

産業育成支援部長 中塚 朝夫

産業育成支援部 産学連携推進課 菊地 智

片桐 正幸 石川 宙生 八重樫 順一

## 第2章 本論

### 2-1 不燃透明材の製作及び量産化プロセスの確立 【宮城化成／ナガセケムテックス／産総研】

#### 2-1-1 板材の十分な不燃性の確立

##### 1) 不燃透明材の基本設計概略

不燃透明材を開発するにあたり、アルコール燃焼試験で予備実験を進め、予め考えられた不燃メカニズム（図1）に従い、構成材料の選定を進めた。

透明性の観点から、粘土層として、透明性とガスバリア性を有する合成粘土を主体に検討を進める事とした。また、GFRP基板では、成形樹脂に、難燃性・透明性が要求されることから、ナガセケムテックスで新規に開発された、難燃透明エポキシ樹脂を適用し、ガラス繊維および各種無機添加材（シリカ等）の種類及び配合を変えた板材を試作して、不燃性評価のための、アルコール燃焼試験を繰り返した。

その間、粘土コート膜とGFRP基板の間での剥離が生じ、粘土コート膜の割れ発生場所が激しく着火・燃焼することが観測された事により、GFRP/粘土コート膜間の密着性が不燃性確立の大きな要因であることが確認された。

GFRP/粘土コート膜間の密着性について検討した結果、解決策として無機系ポリマーである、ポリシラザンをGFRPの接着層として有効であることを確認した。またガスバリア性を有する粘土コート層の膜強度補強と傷防止のハードコート層として、最表面にポリシラザンを使用する事を、不燃透明材の基本設計として開発をスタートした。（図1）

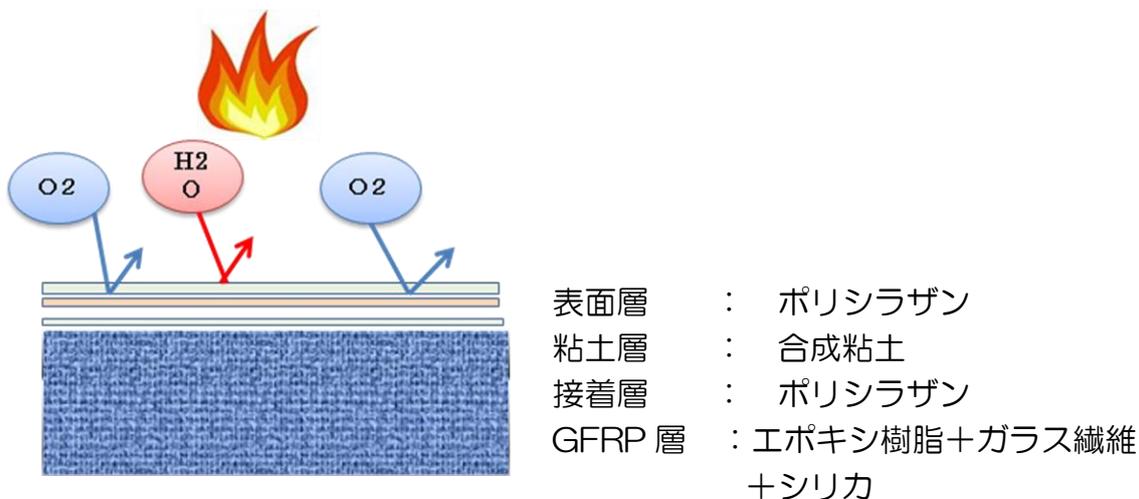


図1 考えられた不燃のメカニズムと不燃透明材の基本設計概略図

## 2) 鉄道車両用材料の不燃認定規格について

鉄道車両用材料の燃焼性規格に関して

「解説 鉄道に関する技術基準（車両編）車両関係技術基準調査研究会編  
車両関係技術基準作業部会編」

より、抜粋して①、②に記す。

### ① 鉄道車両用材料燃焼試験法Ⅰ（アルコール燃焼試験）

試験方法は、鉄道車両用材料燃焼試験法に従い、B5判のサンプル板を45°傾斜に保持し、サンプル板の下面中心の垂直下方25.5mmのところ純エチルアルコール0.5ccの入った容器を置き、着火して燃料が燃え尽きるまで放置する。判定は、燃焼中と燃焼後に分けて行い、下記の表1により区分される。

図2に試験方法Ⅰ略図。

本研究の目標値は、表1中区分の不燃性に相当する。

表1 鉄道車両用材料の燃焼性規格  
(アルコール燃焼試験判定規格及び試験方法)

区分	アルコール燃焼中				アルコール燃焼後			
	着火	着炎	煙	火勢	残炎	残じん	炭化	変形
不燃性	なし	なし	僅	—	—	—	100mm以下の変色	100mm以下の表面的変形
極難燃性	なし	なし	少ない	—	—	—	試験片上端に達しない	150mm以下の変形
	あり	あり	少ない	弱い	なし	なし	30mm以下	
難燃性	あり	あり	普通	炎が試験片の上を越えない	なし	なし	試験片上端に達する	縁に達する変形、局部的貫通孔

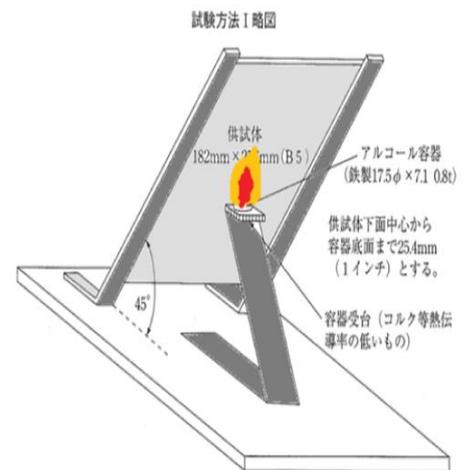


図2 試験方法Ⅰ略図

### ② 鉄道車両用材料燃焼試験法Ⅱ（コーンカロリメータ試験）

試験方法は、ISO5660-1に準じた方法により、100×100mmのサンプル板に対して、50kW/m<sup>2</sup>の輻射熱を10分間照射する。判定は、試験時間中に計測された総発熱量(MJ/m<sup>2</sup>)および最大発熱速度(kW/m<sup>2</sup>)、並びに着火時間(秒)で行う。図3、4に試験方法Ⅱの装置外観と試験方法の略図を示す。また、不燃材は、表2の規格値を満足する必要がある。



図3 試験装置外観

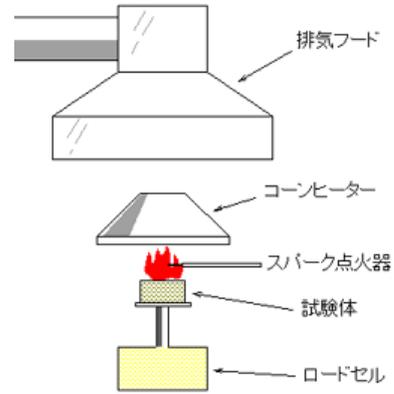


図4 試験方法Ⅱ略図

総発熱量 (MJ/m <sup>2</sup> )	着火時間 (秒)	最大発熱速度 (kW/m <sup>2</sup> )
8 以下	—	300 以下
8 を超え 30 以下	60 以上	

表2 コーンカロリメータ試験判定規格

### 3) GFRP基板設計と粘土コート膜の検討

#### ① GFRP基板厚みと不燃性の関係

先の簡易アルコール燃焼試験に基づき決定した基本設計仕様で試作された基板を、(社)鉄道車両機械技術協会での試験評価を実施した。

結果は、試験方法Ⅰのアルコール燃焼試験段階で、試験中に、粘土コート膜の割れが生じ激しく燃え上がる「可燃性」の判定であった。また、導入されたコーンカロリメータ試験装置を用いての所内評価では、着火時間までの規格が60秒以上であるべきところ、40秒前後で着火してしまう事が確認でき、定性的に決めた当初の基本設計の見直しを進めた。

GFRPの基材設計値である、試料の板厚みとコーンカロリメータ試験での着火時間との関係について調査した。結果を図5に示す。試料板厚みと着火時間との間には、比例関係があることが確認された。これにより、試験法Ⅱのコーンカロリメータ試験で、着火時間60秒以上の規格を満足するためには、試料総厚み2.5mm以上が必要である事が確認された。(図5左図)しかし板厚みが3mm前後になると、規格の一つである総発熱量が上限の30MJ/m<sup>2</sup>を超えてしまう事から(図5右図)、板厚のばらつきも考慮して、試料厚み2.5~3.0mmをコーンカロリメータ規格が満足できる設計基準とした。一方、アルコール燃焼試験では試料板厚みの増加で、着火時間の遅延効果は確認されたが、試験中に表面の粘土コート膜が割れ着火を生じてしまう事が確認され、板厚み要因だけでは不燃条件を満足出来ない事が確認された。

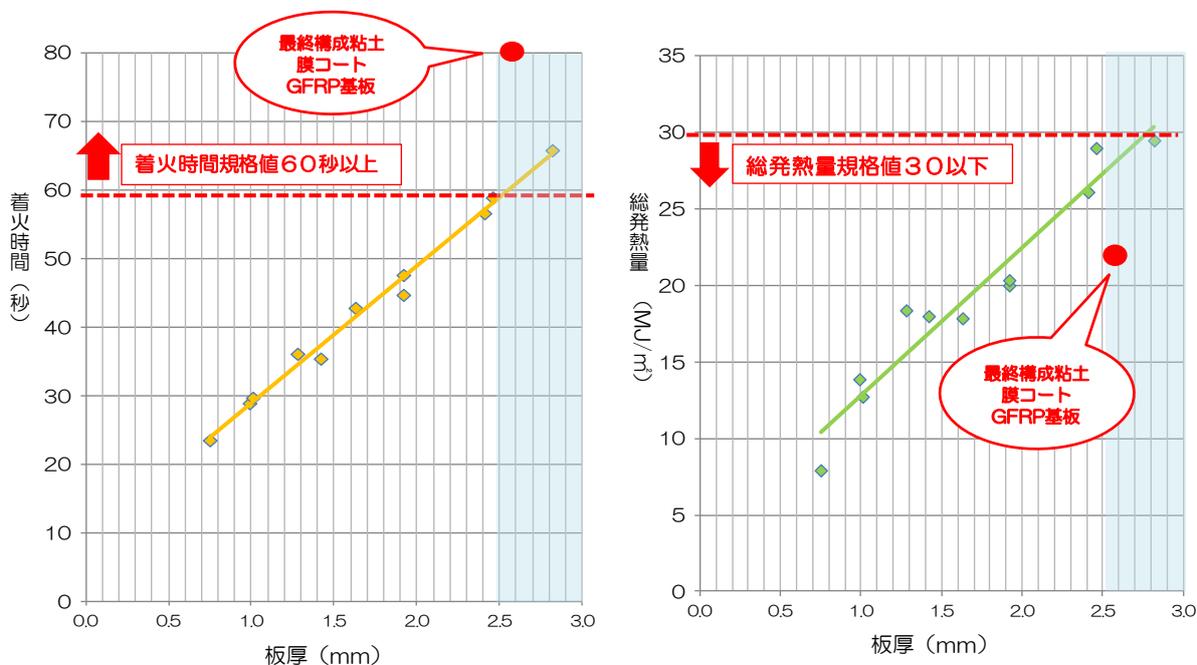


図5 試料厚みと着火時間および総発熱量の関係 (コーンカロリメータ試験)

## ② 合成粘土コート膜厚みと不燃化のための設計基準

合成粘土コート膜について、コート膜厚みと不燃化のための設計基準について検討を行なった。

前記で得られた設計値に基づき、GFRP基板厚みおよび構成を一定とし、粘土コート膜（Li-FST、トレジン15%）の塗工厚みを変えた試料を、アルコール燃焼試験およびコーンカロリメータ試験に供した。それぞれの試験で得られた着火時間を、膜の塗工厚みを横軸に取り、グラフ化したものを図6に示す。

アルコール燃焼試験では、アルコールが燃え尽きる90秒前後まで、着火しない事が不燃認定の規格であり、また、コーンカロリメータ試験では、着火に至るまでの時間が60秒以上であることが規格値となっている。

したがって、粘土コート膜（Li-FST、トレジン15%）塗工のGFRP基板が、両認定試験での着火時間規格を同時に満足する必要があるため、選択できる塗工厚み範囲は限定されてくる。得られた図6のグラフから、塗工厚み300~400 $\mu\text{m}$ tの範囲で粘土膜塗工を行う事が、不燃化に必要な事が明らかになった。

以上の結果を受けて、粘土膜コートに際し、使用するバーコーターは、湿式厚み400 $\mu\text{m}$ tの仕様を適用することとした。この場合、乾燥上がりの粘土コート膜の厚みは、 $14 \pm 2 \mu\text{m}$ tである。

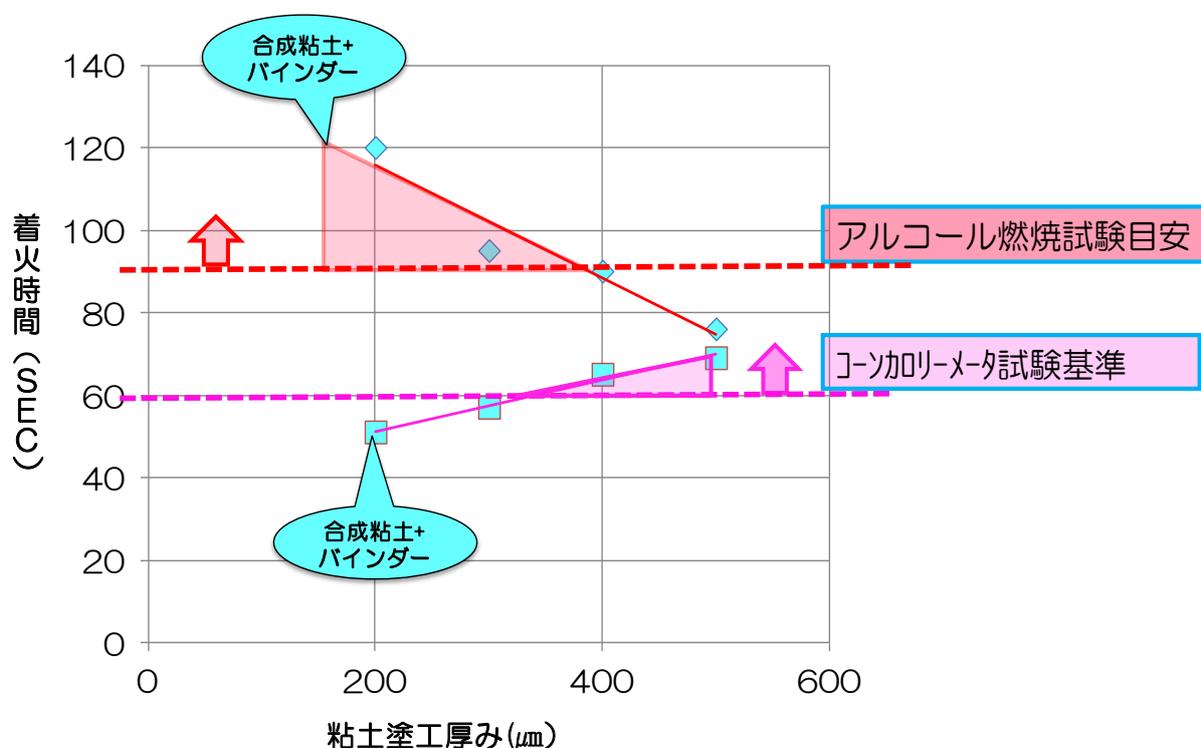


図6 粘土膜コート厚みと認定評価試験での着火時間との関係

### ③ 合成粘土コート膜 とバインダー添加効果についての検討

粘土コート膜用の粘土として、透明性の高い、合成粘土（Li-FST）、（NH<sub>4</sub>-FST）の検討を進めた。合成粘土の研究は、クニミネ工業にて進められた。合成粘土は、一般的に硬くて脆い膜質をもつため、バインダー添加による膜強度の改善が必要であった。バインダーとして、水系ナイロンエマルジョン（ナガセケムテックス製トレジン）、ポリオレフィン系のバインダーであるS-1（仮称）およびアクリル系バインダーであるS-2（仮称）の3種類について検討を進めたが、NH<sub>4</sub>-FST 粘土は、バインダー分散時に、バインダーの凝集現象が発生することが確認されたため、検討対象を、合成粘土のLi-FSTに一本化した。

Li-FST 粘土コート膜の強化のため、3種のバインダーによる添加効果をアルコール燃焼試験で確認した結果を図7に示す。ここで、コート膜の割れがなく試験中に着火が起きなかったバインダーは、トレジンおよびS-1の2種に絞られ、添加量が増すほどコート膜割れが抑制される傾向が確認出来た。次に、アルコール燃焼試験で不燃相当と確認された2種のバインダーに関して、添加量20%の粘土コート膜 GFRP 基板試作しコーンカロリメータ試験に供した。その結果 S-1 ではコート膜割れが生じ、60秒以下で着火する結果となった。一方、トレジンに関してコート膜の割れはなく不燃相当の結果となった。これらの検討結果から、合成粘土コート膜に対して、水系ナイロンエマルジョンが、添加量15～30%の範囲で、コート膜割れ抑制に有効であることが確認された。

上記の検討結果を反映した試料で、認定評価試験を実施した。しかし、一部の試料で、アルコール燃焼試験中の着火現象が認められ、極難燃性と判定される結果となった。コート膜作成に際し、局所的な、コート膜の密着強度不足も含めコート膜の強度不足が膜割れ発生の原因となり着火現象に至ったと考えられ、更なるコート膜強度の改善が必要となった。

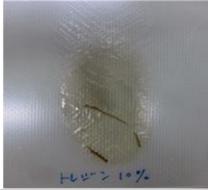
添加量 (%) バインダー	5	10	20
ナイロン系 トレジン			
ポリオレフィン系 S-1			
アクリル系 S-2			

図7 アルコール燃焼試験結果（各種バインダーと添加量の関係）

#### ④ 天然粘土コート膜と不燃性について

透明性は悪くても、着火のトリガーとなる粘土コート膜の割れ防止の観点から、柔軟性を有する天然粘土の可能性検討を行った。

従来から、幅広い分野で使用実績のある、天然粘土モンモリロナイトの精製品である“クニピア F（クニミネ工業）（KP）”を用いた。合成粘土にくらべ、粘土粒子のアスペクト比が大きく、水溶性ゲル調整が容易で製膜性に優れる粘土であり、バインダー無添加でも、均一な粘土コート膜を構成できるものである。

先に図6で示した、合成粘土 Li-FST（バインダー含む）コート膜の塗工厚みと、アルコール燃焼試験および、コーンカロリメータ試験の各着火時間のグラフに、天然粘土100%のコート膜GFRP基板の試験結果を付加して、図8に示す。

天然粘土（クニピアF、バインダー0%）コート液をバーコータ400 $\mu$ m tで塗工した GFRP 基板の場合、その着火時間は、いずれの燃焼試験においても、規格に対して十分な余裕度を持って、不燃規格を満足することが確認された。この際、燃焼中にみられるコート膜の割れは発生していない。ただし、透明性は、合成粘土コート膜の場合に較べて劣っている。

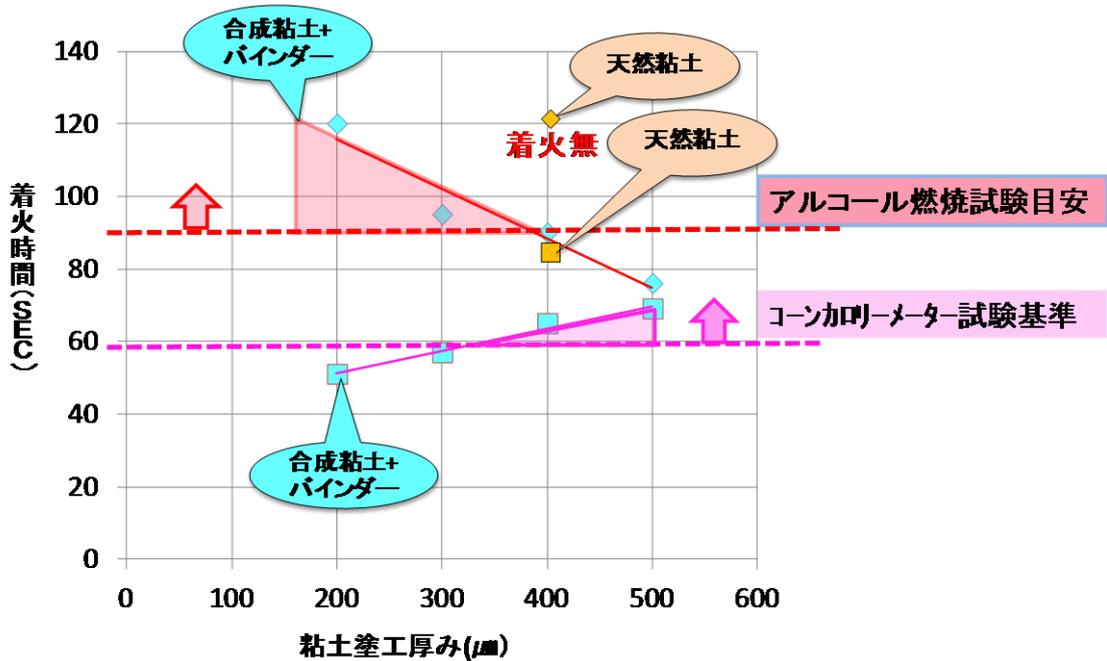


図8 粘土膜コート厚みと認定評価試験での着火時間との関係

これらの確認結果にもとづき試料を作成して、認定評価試験に供された。第Ⅰ試験のアルコール燃焼試験で不燃判定を得る事が出来、引き続き第Ⅱ試験のコーンカロリメータ試験でも不燃判定を得る事が出来た。コーンカロリメータ試験結果を図9に示す。天然粘土クニピア F (KP) コート膜 GFRP 基板で、日本鉄道車両機械技術協会の不燃材の認定を得る事が出来た。

ただし、天然粘土を採用することで、合成粘土コート膜の時に  $TT = 60\%$  以上であった全光線透過率が、 $TT = 40\%$  に後退してしまい、不燃認定と全光線透過率の目標値達成をめざし、さらなる検討を進めた。

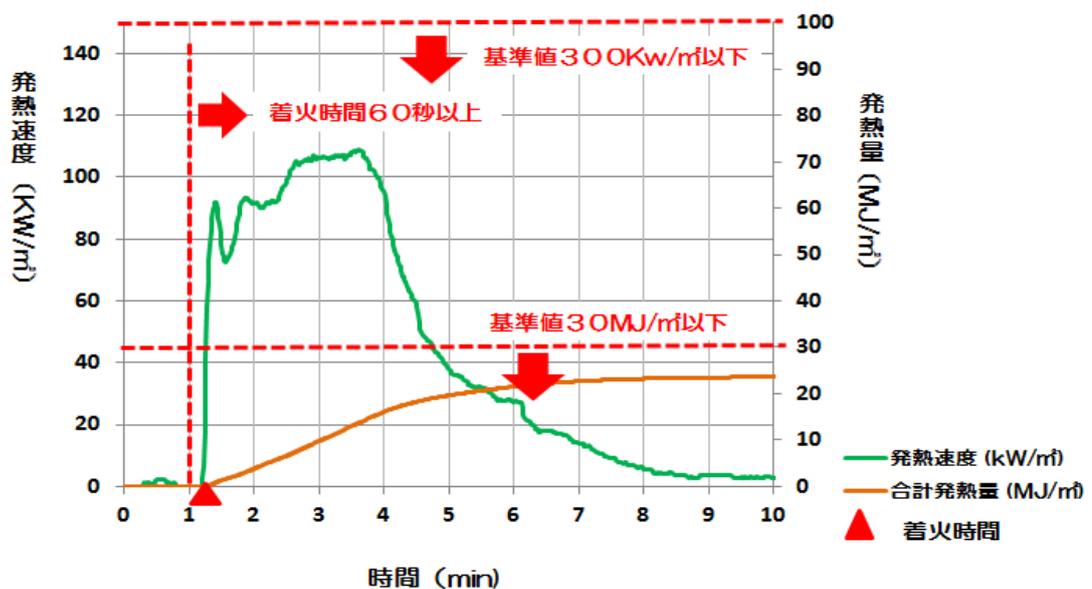


図9 天然粘土100%コート膜GFRPのコーンカロリメータ試験結果

## ⑤ 混合粘土コート膜と不燃性検討

前述のとおり、透明性に優れるが、粘土コート膜の膜割れを起こしやすい合成粘（Li-FST）と、透明性に劣るが、膜割れを起こさずに不燃材認定が取得できた、天然粘土（クニピアF：KP およびK処理クニピアF：K-KP）の、混合液による粘土コート膜の検討を進めた。

それぞれに改良が進んだ、Li-FST と K-KP 粘土との混合比率に関して、全光線透過率60%以上が得られる組成範囲を検討した結果、Li-FST 60：K-KP 40 の混合比率粘土膜での可能性が確認された。

しかし粘土のみでは膜強度が弱く、アルコール燃焼試験では、膜割れと着火現象が確認された。そこでバインダーによる膜強度の向上策を検討し、先に検討された水系ナイロンエマルジョン（トレジン）を検討した。

添加量15%、20%試料で膜割れ発生がなく着火もない事が確認された。また、コート膜表面の変色・変形に関しては、何れの試料も規格値を満足していたが、バインダー添加量の増加とともに徐々に大きくなる傾向が確認されたため、最適バインダー添加量を15%とした。

これらの結果から、試作された試料で、アルコール燃焼試験で粘土コート膜の膜割れ発生が無くしたがつて、試験中の着火現象も観察されなかった試料で不燃判定を得る事が出来た。更に、コーンカロリメータ試験規格値の最大発熱速度・総発熱量及び60秒以上の着火時間をすべて満足できることが確認できた。コーンカロリメータ試験結果を図10に示す。

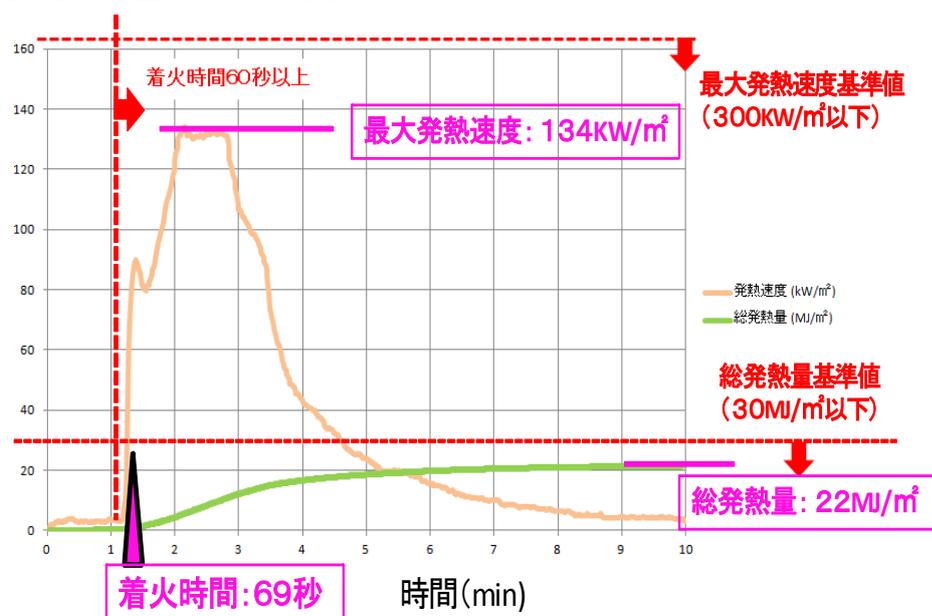


図10 コーンカロリメータ試験結果  
(Li-ST+K-KP,トレジン15%)

以上の事から、本研究の目標である、不燃透明複合材を試作し、財団法人日本鉄道車両機械技術協会の不燃性の認定を取得する事が出来た。得られた、開発品の概要は以下の通りである。

GFRP : ガラス繊維強化型透明エポキシ  
混合粘土組成: Li-FST 60+ K-Kp40 (トレジン 15%)  
トップコート: ポリシラザン  
(全光線透過率: TT=61%)

## 2-1-2 透明性 (光透過性) の向上

### 1) GFRP 基板の仕様検討

当初、難燃化のための無機材フィラーは、熱的安定性の点からシリカを選択し、樹脂流動性に優れた球状シリカを使用した。樹脂およびガラス繊維との光屈折率のマッチングが悪く、試作されたGFRP基板の全光線透過率は30~40%程度であった。本研究の全光線透過率の目標値は60%以上であることから、無機材フィラーの光屈折率を樹脂等のGFRP基板の基材とマッチングさせる必要があった。エポキシ樹脂および内部に含まれるガラス繊維の光屈折率は、1.55および1.56である事から、シリカの中でも光屈折率がそれらの基材に近い値を持つ、結晶性シリカ (光屈折率1.55) を選択した (表3)。

光屈折率のマッチングを計ったGFRP基板を試作し、GFRP基板の厚みと全光線透過率の関係について調査した。結果を図11のグラフに示す。先に示した、GFRP基板の設計基準である、基板厚み2.5mm以上 t 以上の条件下でも全光線透過率は70%以上の値が得られ、目標値TT60%以上を十分に対応出来る事が確認された。更に、合成粘土コート膜を施したGFRP基板について測定し、全光線透過率TT=63%が得られた。(図11グラフ中 緑色の点)

最終的に、フィラーとして結晶性シリカ (光屈折率 1.55) を選択し、樹脂の流動性を改善する成形条件の検討を進めた結果、結晶性シリカの添加量を35%とし、板厚み2.5~3.0mm t のGFRP基板で、全光線透過率TT=60%以上を確保できる見通しを得ることが出来た。これにより、以下のGFRP基板構成成分を決定した。

エポキシ樹脂（ナガセケムテックス） 透明難燃エポキシ樹脂）  
 フィラー（龍森） 結晶性シリカ；添加量 35%）  
 ガラス繊維（日東紡） ガラスクロス）

表3 各種GFRP構成基材の光屈折率

物質名	適用	光屈折率	出典
透明難燃エポキシ	GFRP構成樹脂	1.55	ナガセケムテックス
ガラス繊維	GFR ガラス繊維	1.56	(株)日東紡
溶融シリカ	添加物(フィラー)	1.45	(株)龍森
結晶性シリカ	同上	1.55	(株)龍森
水酸化アルミニウム	同上	1.65	(株)セイシン企業 HP
水晶	(参考)	1.45	(株)セイシン企業 HP
粘土鉱物(スティブンスイト)	透明粘土膜原料	1.48~1.53	粘土ハドブック P70

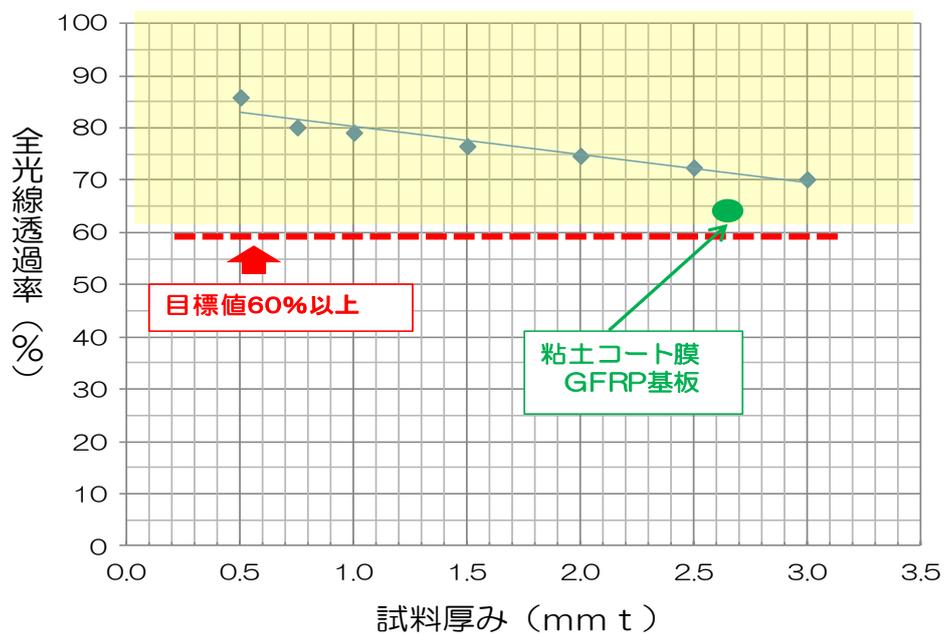


図1.1 GFRP基板の厚みと全光線透過率の関係

## 2) 粘土コート膜による全光線透過率の改善

粘土コート膜に関しては、不燃条件の検討と並行して全光線透過率の向上策を模索した。これまでに、Li-FST 100%コート膜のGFRP基板では、TT=65%前後、KP 100%コート膜のGFRP基板では、TT=40%前後が得られていた。しかし、いずれの基板においても、透明性と不燃性の両立は出来なかった。

そこで、光透過性の良い合成粘土 (Li-FST) に、天然粘土を添加した混合粘土コート膜 GFRP 基板とする事で、全光線透過率 (TT) は低下するが、目標値 TT = 60%以上の光透過性を確保出来るかどうかの検討を進めた。

従来の KP 粘土では添加量 20%の混合粘土コート膜が限界であったが、新規に開発された、K-KP 粘土では、高濃度化された粘土の為、あまり全光線透過率を落とさずに、添加量を増した混合粘土コート膜を形成する事が可能となった。K-KP 粘土では、添加率 40%でも TT=60%以上が確保できる事が確認でき (図 12)、最終目標値 TT=60%以上を確保する事が可能となった。

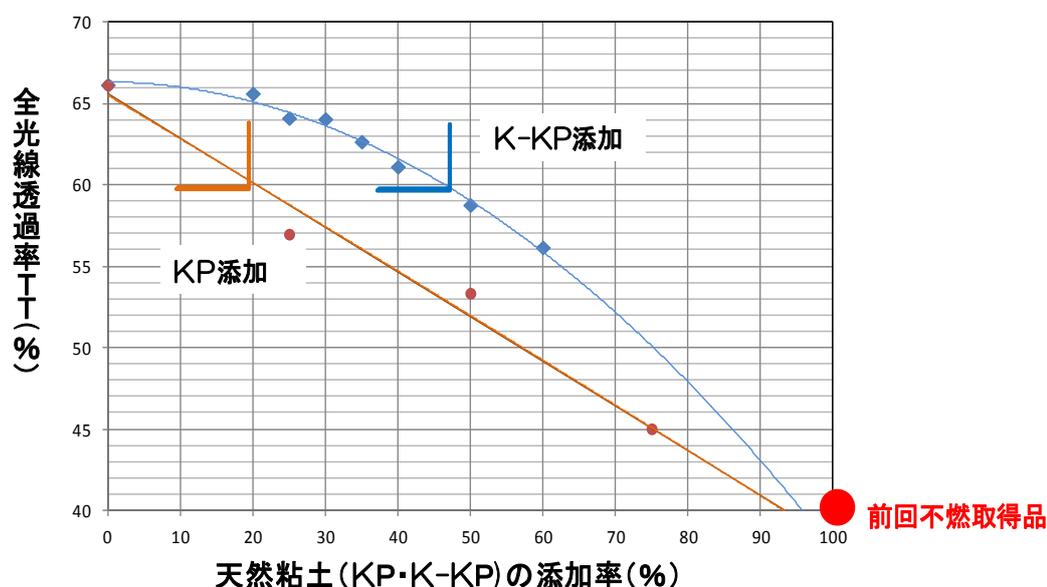


図 12 Li-FST への KP あるいは K-KP の添加率と全光線透過率 (TT) の関係

最終的に、混合粘土 (Li-FST 60 : K-KP 40) コート膜 GFRP 基板で、TT = 61% を有する透明不燃基板の認定を得る事が出来た。

これらは、従来のクニピア F (KP) に変わり、K 型処理をしたクニピア F (K-KP) を導入した事で、合成粘土 (Li-FST) への天然粘土添加量のアップ (20% → 40%) が可能になり、得られた混合粘土膜が、膜質の改善効果、全光線透過率の向上効果を合わせ持ち、かつ、天然粘土並みの製膜性の良さを兼ね備えた事による。

## 2-1-3 照明カバーの量産可能な製造プロセス確立

### 1) 基材樹脂含有率の低減検討（成形法の選定）

不燃性を向上させるために、GFRPの樹脂含有率を出来る限り低減させる（50%以下）検討を進めた。基材としてのガラス繊維（無機材料）の種類及び無機材質フィラー、樹脂等を変えて、GFRPの基板の試作を繰り返し成形体の樹脂含有率を計測し、最適な組み合わせを検討した。

その結果、従来工法のハンドレイアップ成形よりも成形体の樹脂含有率が少なく成形出来るVaRTM工法を選定して検討を進めた。

VaRTM工法は基材部分を真空にし、樹脂注入を行う為、オープン工法のハンドレイアップ成形よりも緻密な樹脂成形が可能であり、樹脂含有率の低減に有効である。図13にVaRTM工法の略図を示す。型の上に、GFRP基材である、ガラスクロスを任意形状にセットした後、パッキングフィルムで密閉する。パッキングフィルムには樹脂注入口と真空引きの為の出口が設けられている。無機フィラーが添加され、最適粘度に調整された樹脂が、真空引きにより減圧されたパッキングフィルム内に、樹脂注入口から導入されるとガラスクロスの間隙を埋めながら充填され真空引き出口に到達する。この間に内在する気泡は排出され、欠陥の少ない緻密な樹脂成体が得られる事となる。

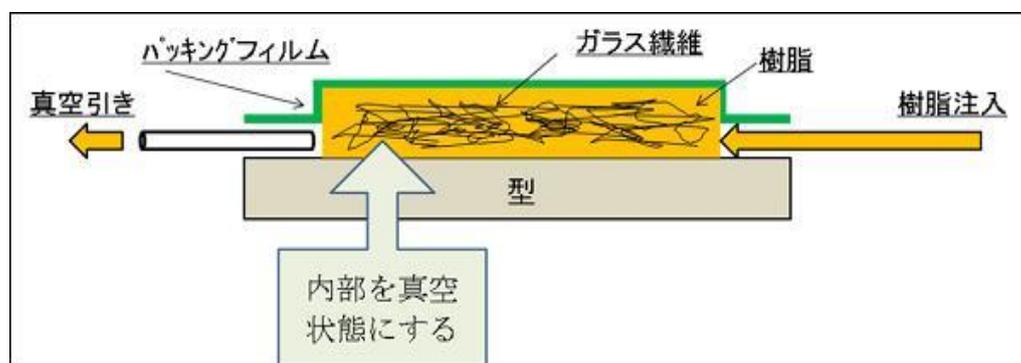


図13 VaRTM工法の略図

樹脂含有率の低減には、本研究の目標である不燃性要因・全光線透過率要因（例えば、フィラーの種類・量・形状等々）の基材条件を満たしながら、樹脂調整・注入作業条件（成分比・粘度・流れ性等々）の最適化を計る必要があった。表4にその一例を示す。

GFRP樹脂の不燃化を計るための、フィラーを3種類選択し、VaRTM工法適用時のフィラー添加量と樹脂流動性の関係を調査した結果である。フィラーとして、一般的な難燃添加材とシリカについて記載している。その結果、添加剤として先のシリカが添加量を増しても樹脂の流動性が確保できる事がわかり本研究の、フィラーとしてシリカが選択された。

表4 難燃剤添加による樹脂流動性の検討結果

添加量(%) 添加剤	10	20	30	40	特記事項
水酸化アルミニウム Al(OH) <sub>3</sub>	○	○	△	×	
シリカ (SiO <sub>2</sub> )	○	○	○	△	龍森DI-5000
硝酸アルミニウム 九水和物 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	×	×	×	×	キュア時 80°Cから 水が発生し硬化 せず

流動性判定 ○非常に良い △やや悪い ×非常に悪い

以上の検討を重ね、最終的に最適化された、VaRTM工法では、成形体の樹脂含有率が33%の値が得られた。これは汎用的に用いられるハンドレイアップ成形での樹脂含有率61%にくらべて概略半減できる結果を得る事が出来た。因みに、開発当初にVaRTM工法で得られた樹脂含有率は42%であり、不燃材開発の過程で、成形体のより緻密・均一化が進んだ事を意味している。(図14)

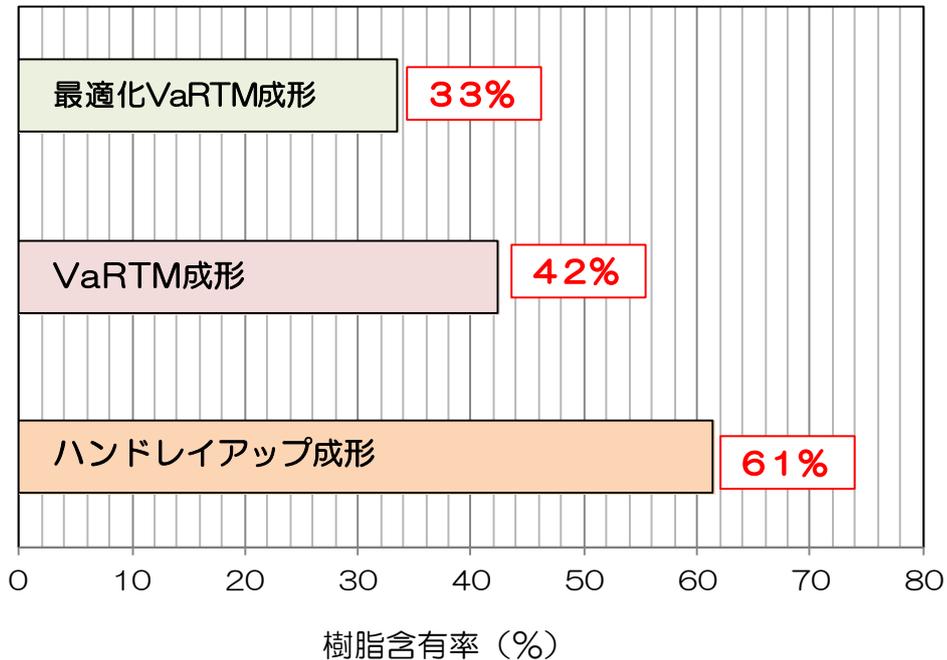


図14 樹脂成型工法と樹脂含有率の比較

## 2) 確立された量産工程と成形サイクルの低減

新規複合材の確立された基本設計値をもとに、VaRTM工法用の生産設備と灯具カバーを設計、製作をして導入した。

これらのVaRTM工法用設備を使用して、目標値である成形サイクル1h以内の達成に向け、研究を進めた。具体的には、金型温度、樹脂の注入位置、型締及び型内の真空度、樹脂の粘性、温度、硬化時間等の検討をし、最適な製造条件を確立することで、照明カバーの試作に成功した。最終的に確立した成形フローを図14に示す。

表5は本研究の目標である、照明カバー（700mm×420mm、 $S=0.294\text{m}^2$ ）を、VaRTM工法を用いて、確立した条件に従って製造した場合の、各工程時間を比較したものである。①に関しては、VaRTM実験装置の最大成形サイズが、300×350mm、 $S=0.105\text{m}^2$ である事から、照明カバー相当の面積を製造出来た場合を仮定して時間計算を行った。また、②に関しては、本研究で導入された、連続樹脂注入機で得られた工程時間を示す。

①の当初の製造条件に対し、②の工程サイクル時間は、53%にまで短縮されている事が確認された。また、②の条件で、成形型や容器等の増強により、工程中の製品滞留時間をなくすことで、照明カバー1本当たりの成形サイクルを、0.8h程度にまで、短縮できる見通しが得られた。従って、本研究の目標値である、成形サイクル1h以内の達成の見通しが得られた。

表5 成形工程サイクル時間比較

工程	ライン	①VaRTM実験工程 (分)	②樹脂連続注入機 VaRTM工程 (分)	③工場生産ライン想定 (分)
樹脂調整（混練・脱泡）		300	8	成形型等の増設による 合理化ライン設定
型組立・セット		45	10	
樹脂注入		135	68	
分解・キュアー		300	300	
表面処理		15	5	
最終処理		60	60	
製造時間総計/本		855	451	43
		14.3h	7.6h	0.8h

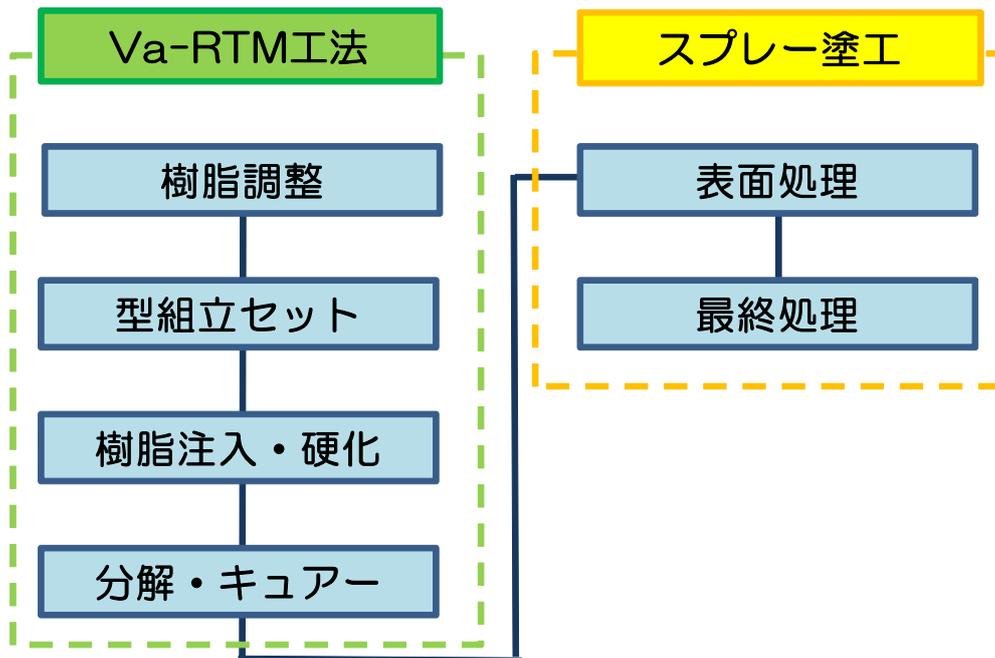


図15 確立した成形フロー

次に、スプレー塗工可能な粘土コート液の開発を行なった。これまでの粘土コート液は、スプレー塗工が困難であり、刷毛塗り、ディップコーティング、キャストリング、バーコーター等を用いて塗工していた。しかし、量産には適さないため、スプレー塗工可能な粘土コート液の検討をした。

粘土コート液はクニミネ工業が開発をした粘土を使用し、塗装テストを繰り返して行い、そのテスト結果をクニミネ工業にフィードバックする事で、スプレー塗工可能な粘土コート液の開発に成功した。この粘土コート液を使用し試作照明カバーにスプレー塗工を行なった写真を図16に示す。

また、粘土コート液乾燥厚みに関して、塗工量の最適化を図ることにより、不燃対応基準値の範囲以内での粘土コート膜の形成が可能である事が分かった



図16 試作照明カバーのスプレー塗工

以上の、条件により、目標としていた不燃性を有し、光透過性に優れた証明カバーの試作に成功した。最終工程まで完了した照明カバーの試作品を、梶原電気で製作したLED照明器具にセットした時の写真を（図17）に示す

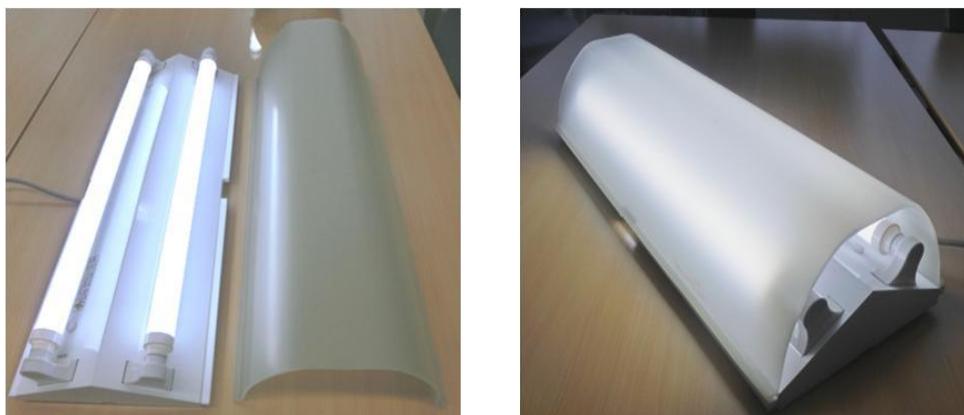


図17 最終構成で製作した試作カバーと灯具

## 2-2 厚膜塗工に適した粘土の開発

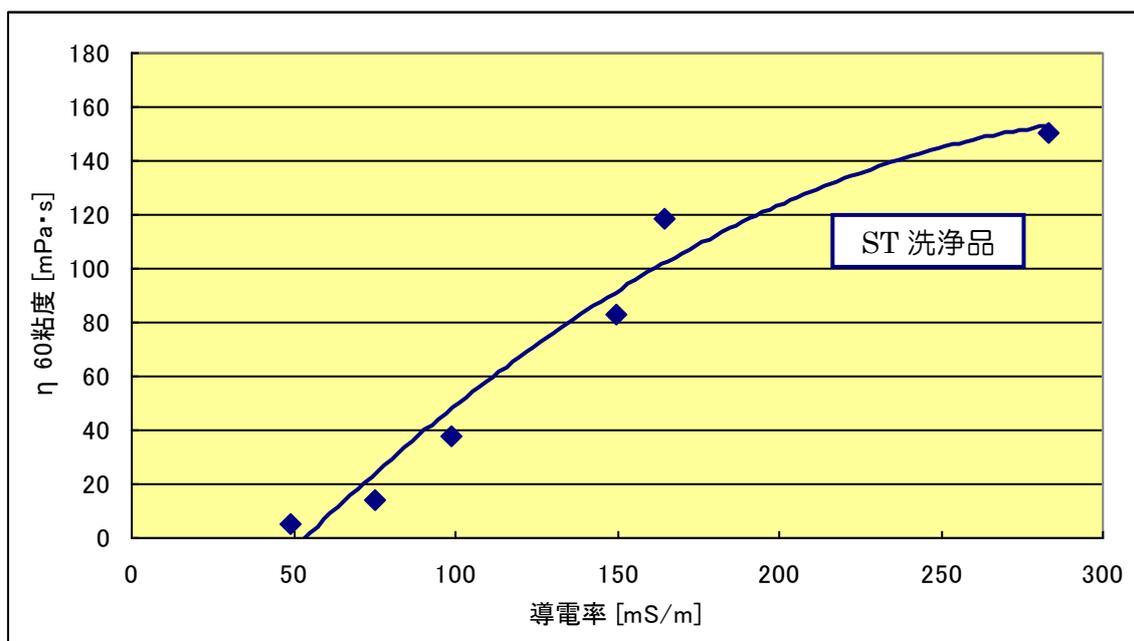
### 2-2-1 低粘性合成粘土の開発 【クニミネ工業、産総研】

#### 1) 合成粘土の粘性コントロール手法の確立

既存の天然粘土は有色であり透明膜には適さないため、透明膜用途では合成粘土が主に検討されているが、合成粘土は夾雑イオンが多く、ゲル化により極めて高粘度となる。そのため、高固液比で分散することが困難であり、スプレー塗工により厚膜を形成することが不可能である。

そこでスティブンサイト合成品であるスメクトン ST（以下、ST）を用いて洗浄度合いの異なる試料を数点作製し、2%分散液にて導電率と粘度を測定することで、夾雑イオン濃度と粘性の相関について確認を実施した。

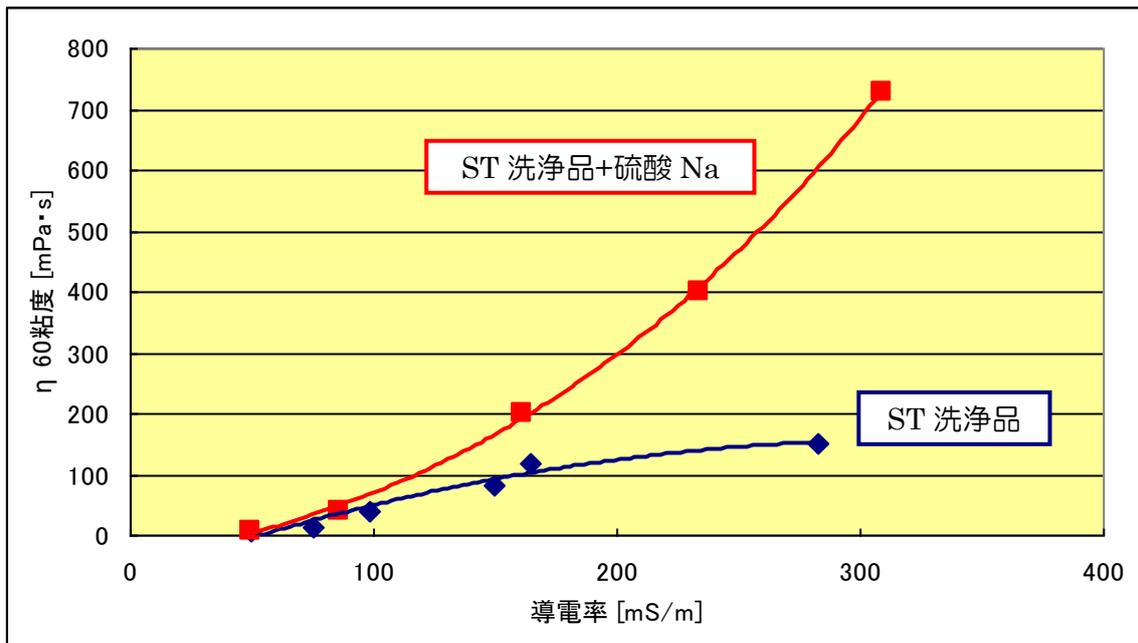
その結果、両者に強い相関が認められ、洗浄処理により導電率を下げることで粘性低下が可能であることが分かった。



洗浄度合いの異なるSTの2%分散液における導電率と粘度の関係

またスプレー噴射時は低粘度で塗布後は高粘度とするためにはチキソトロピー性を有する必要があるため、そのコントロール手法として、ST 洗浄品の分散液に電解質を加えた場合の粘性挙動について検討を行った。尚、加える電解質は硫酸 Na を使用し、添加後の分散液の導電率と粘度の相関について確認を実施した。

その結果、電解質を除去した場合と洗浄した試料に電解質を加えた場合では、同一導電率であっても粘度が大きく異なるものの、洗浄後に電解質を加えることで粘度が上昇する傾向が見られたため、電解質添加によって粘性挙動をコントロールできることが示唆された。

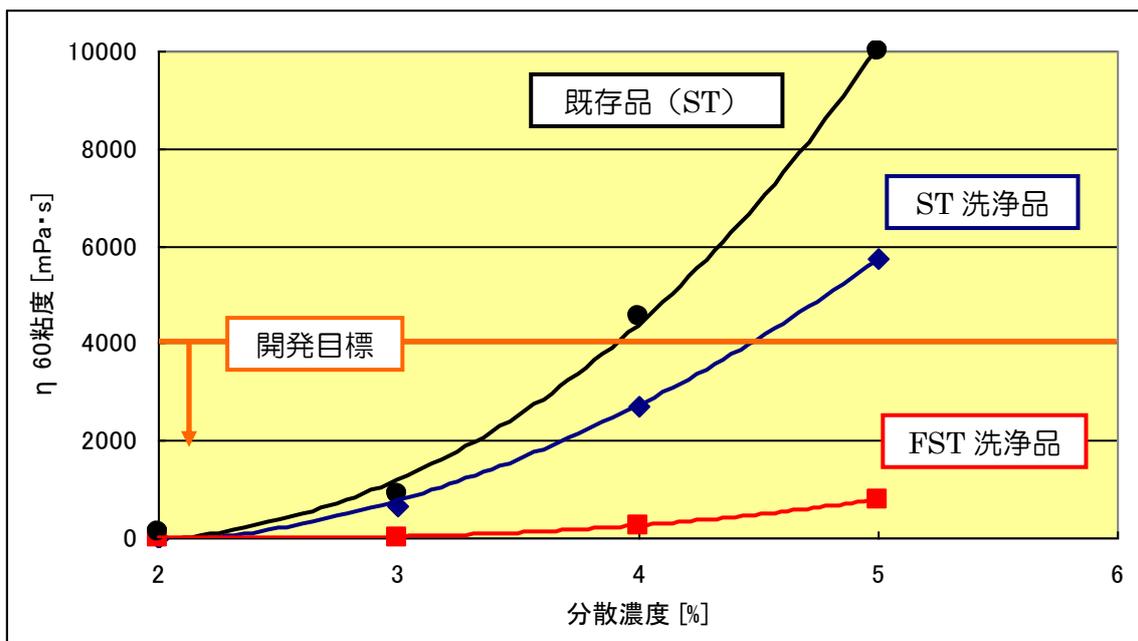


洗浄品と電解質添加品の2%分散液における導電率と粘度の比較

## 2) 使用する合成粘土の決定

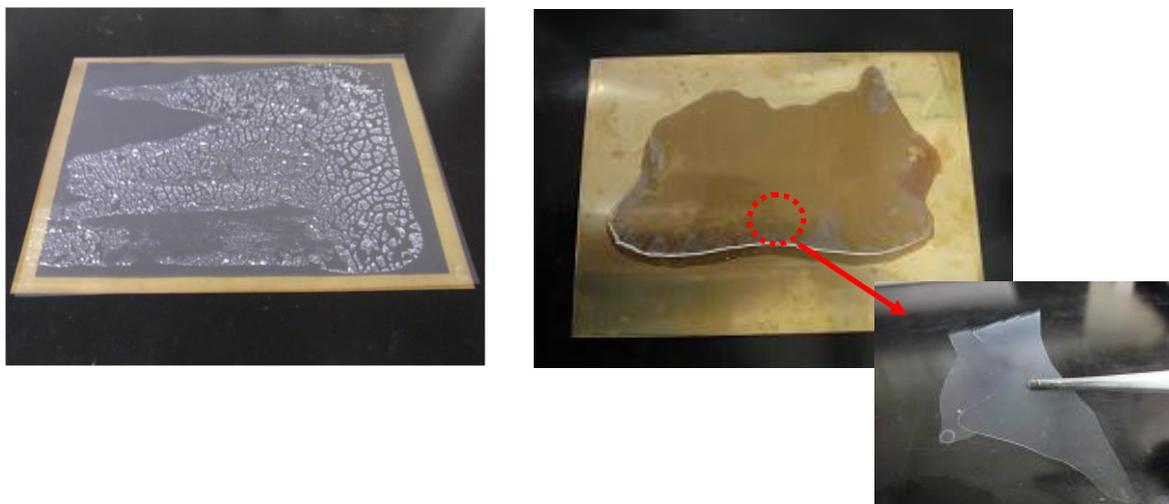
ST と開発品である粘土結晶の端面 OH 基を F に置き換えて合成した F 型スティブンスイト（以下、FST）を洗浄し、2%分散液の導電率を約 50mS/m まで下げた各洗浄品を用いて分散濃度と粘度の相関について確認した。

その結果、ST 洗浄品は 5%分散液にて 5720mPa・s と開発目標をクリアすることはできなかったものの、FST 洗浄品は 777mPa・s となり、FST 洗浄品を使用することで開発目標をクリアできることが分かった。



夾雑イオンを除去した各合成粘土の分散濃度と粘度の比較

また ST と FST について成膜性の確認を実施した。ST は粘土単体での自立膜の作製が困難であったが、FST は粘土単体での自立膜の作製が可能であることが分かり、成膜性の観点からも優れている FST を本事業におけるベース粘土として使用することを決定した。

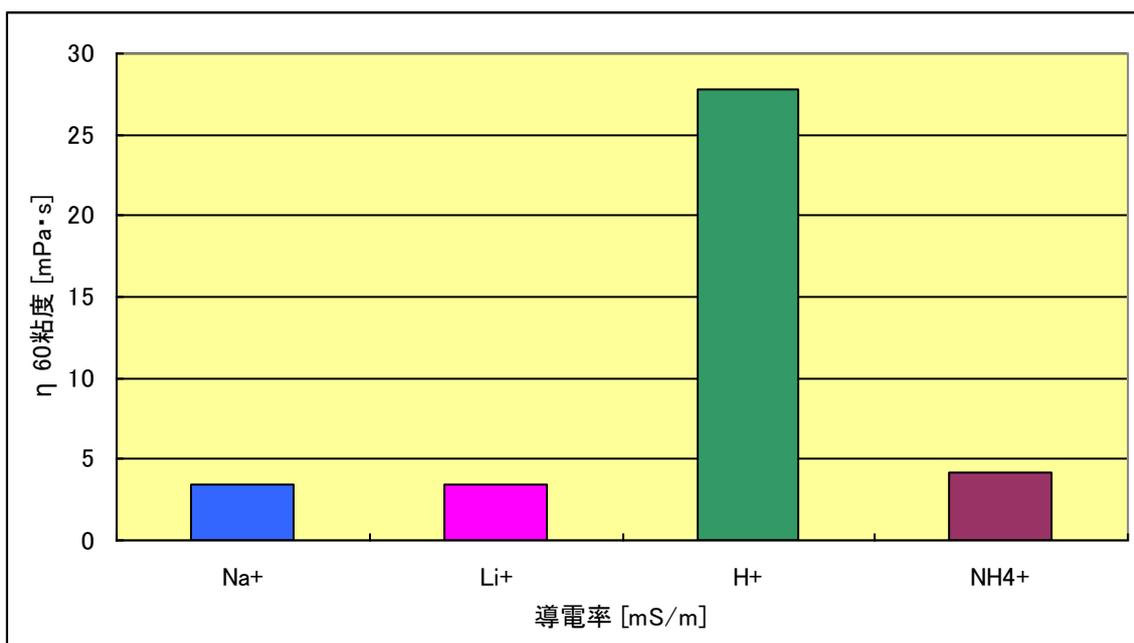


各合成粘土の成膜状況（左：ST 自立膜、右：FST 自立膜）

### 3) FST イオン交換処理品の粘性評価

FST は耐水性に乏しく、高湿度環境下における粘土膜の長期安定性に難があるため、耐水性付与策として層間イオン種のイオン交換を検討した。まず  $\text{Li}^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  にイオン交換した FST（以下、Li-FST、H-FST、 $\text{NH}_4$ -FST）を調製し、同濃度にて粘度を測ることで層間イオン種と粘度の関係性を確認した。

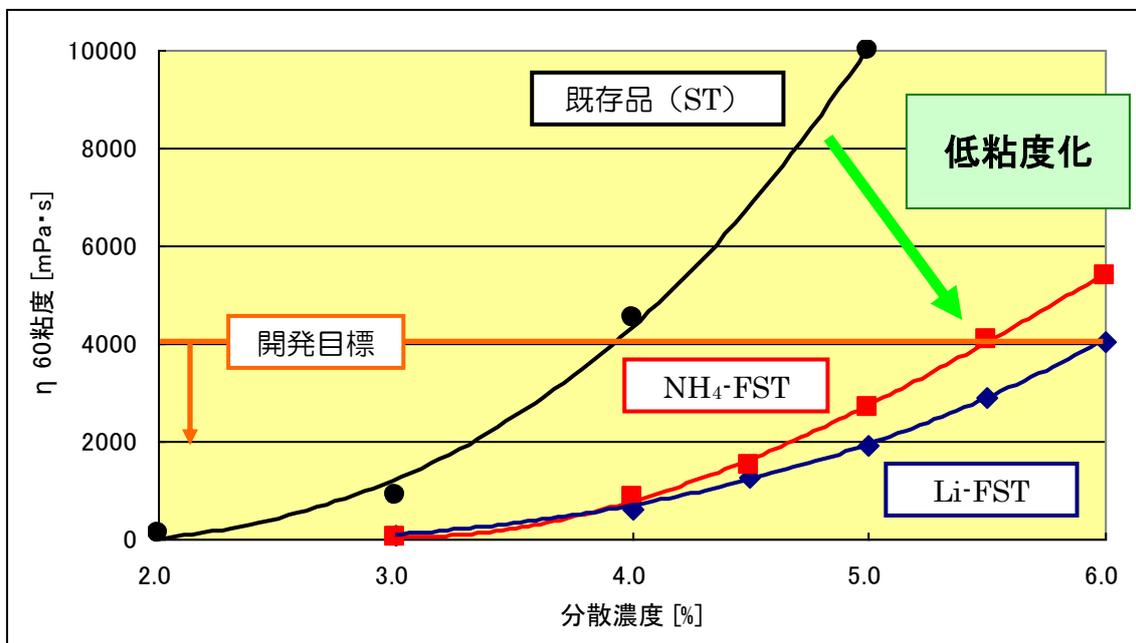
その結果、処理前 FST ( $\text{Na}^+$ ) と比較して Li-FST、 $\text{NH}_4$ -FST は大きな差異が見られなかったのに対し、H-FST は特異的に高粘度となることが分かった。



層間イオン種と粘度の関係

次に Li-FST 及び NH<sub>4</sub>-FST の粘性推移を把握するため、分散濃度と粘度の相関について確認した。

その結果、Li-FST、NH<sub>4</sub>-FST 共に 5%分散液にて 4000mPa・s 以下という開発目標をクリアできることが分かり、既存品と比較して大幅に低粘度化した合成粘土の開発に成功した。



既存品と各種 FST イオン交換品の分散濃度と粘度の比較

ただしその後の検討において、NH<sub>4</sub>-FST は溶脱 Mg<sup>2+</sup> (詳細は 2-2-2 参照) の影響が懸念されたため、本事業にて使用する合成粘土は Li-FST に絞った。

#### 4) 天然粘土の使用可否確認

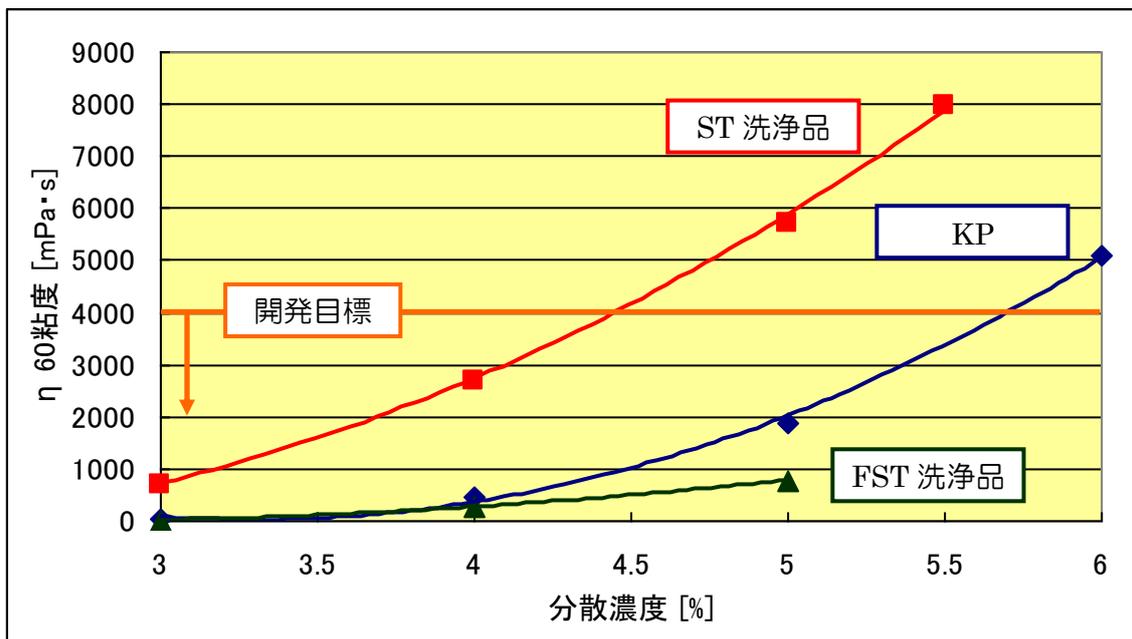
1-1にて述べたとおり、Li-FST を用いた粘土膜処方では不燃認定が取得できなかったため、粘土自体の成膜性向上を図る目的で天然粘土であるクニピア F (以下、KP) を使用することとした。

天然粘土である KP は合成粘土である ST や FST と比べて結晶サイズが大きく、粘土単体でも柔軟性のある自立膜の調製が可能であることが確認された。



KP を用いた粘土膜の成膜状況

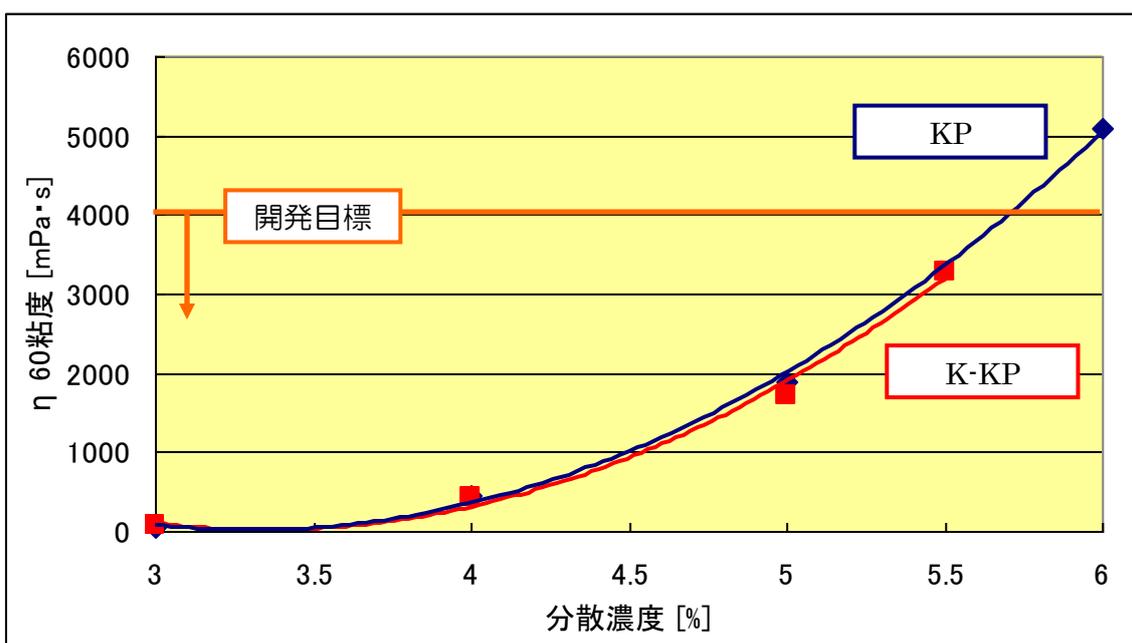
次に KP の粘性推移を把握するため、分散濃度と粘度の相関について確認した。  
 その結果、FST 洗浄品よりも高い粘度を示したものの、5%分散液にて  
 4000mPa・s 以下という開発目標をクリアできることが分かった。



各種検討粘土の分散濃度と粘度の比較

ただし KP は耐水性に乏しく、高温環境下における粘土膜の長期安定性に難があるため、耐水性付与策として K<sup>+</sup>処理品（以下、K-KP）の使用へと切り替えた。  
 K-KP の粘性推移を把握するため、K<sup>+</sup>にイオン交換した KP を調製し、高固液比の分散液を調製して粘性評価を実施した。

その結果、K 処理による著しい粘度変化は見られず、K-KP も 5%分散液にて  
 4000mPa・s 以下という開発目標をクリアできることが分かった。



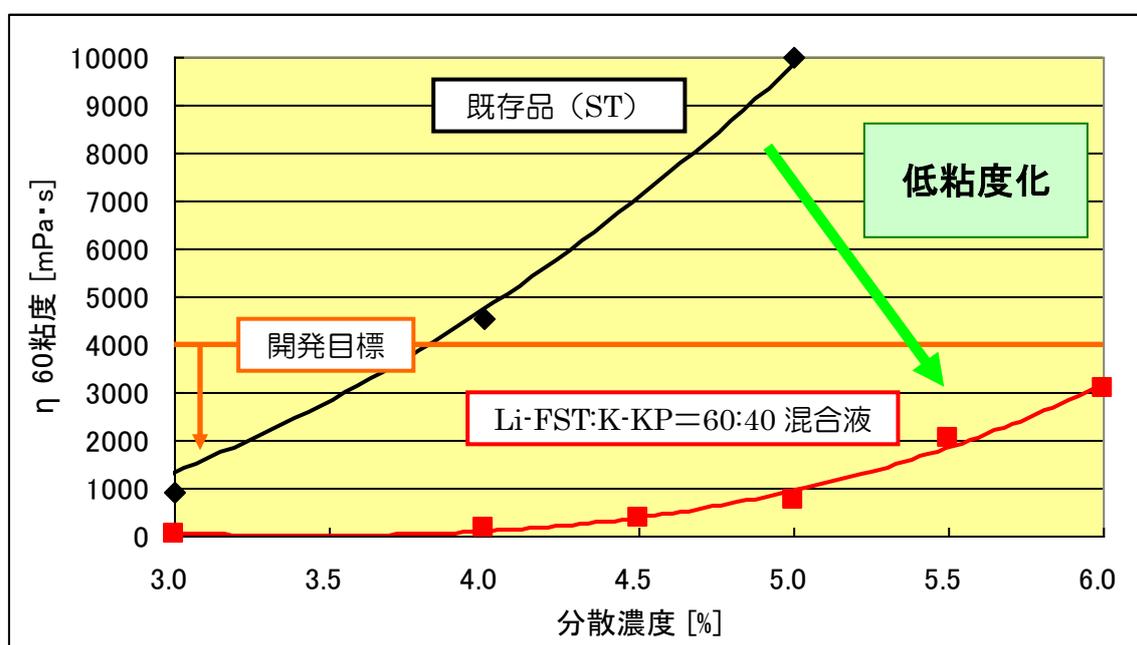
KP と K-KP の分散濃度と粘度の比較

## 5) Li-FST/K-KP 混合分散液の粘性評価

天然粘土は有色であり透明性が低いため、GFRP/粘土コート膜品の全光線透過率60%以上という開発目標クリアには難がある。そこでLi-FSTとK-KPを混合することで全光線透過率の目標クリアを狙うこととした。

Li-FSTとK-KPの混合分散液による検討を実施した結果、1-1~1-2にて述べた通り、Li-FST:K-KP=60:40の割合にて混合することでGFRP/粘土膜コート品の全光線透過率60%以上という開発目標をクリアできることが分かったため、その混合分散液の粘性推移を把握するため、分散濃度と粘度の相関について確認した。

その結果、5%分散液にて4000mPa・s以下という開発目標をクリアできることが分かり、既存品と比較して大幅に低粘度化した透明粘土膜用の粘土分散液の開発に成功した。

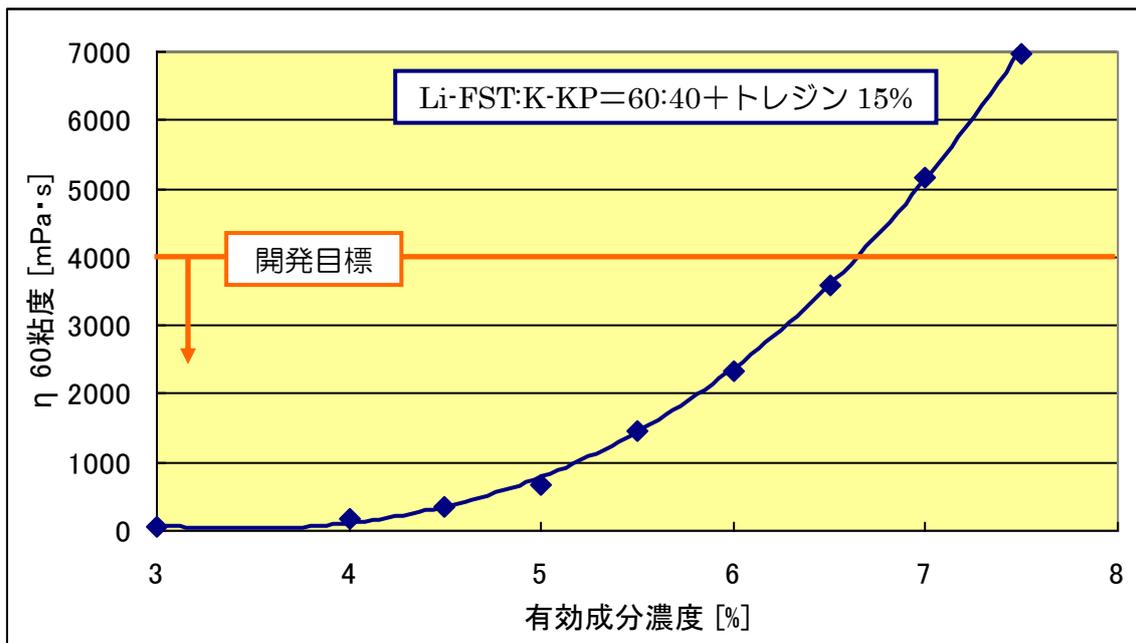


既存品とLi-FST:K-KP=60:40混合液の分散濃度と粘度の比較

## 6) バインダーを添加した粘土膜塗工液の粘性評価

1-1にて述べた通り、Li-FST:K-KP=60:40の混合分散液を用いたGFRP/粘土コート膜品では不燃認定取得できるだけの膜特性を持っていないことが分かり、有機バインダーとして水系ナイロンエマルジョン（以下、トレジン）を15%添加する必要があることが分かった。そこでLi-FST:K-KP=60:40混合液に対し粘土固形分比15%のトレジンを添加した粘土膜塗工液について有効成分濃度と粘度の相関について確認した。ここでの有効成分濃度は液中の粘土固形分とトレジン有効成分を足した重量の比率とした。

その結果、有効成分5%にて4000mPa・s以下をクリアしており、粘度目標の他、透明性、不燃性を兼ね備えた粘土膜塗工液の開発に成功した。



最終処方粘土膜塗工液の有効成分濃度と粘度の関係

## 2-2-2 耐久性に優れた粘土の開発 【クニミネ工業、産総研】

### 1) 各種イオン交換粘土の物性評価

高湿度環境下において GFRP と粘土コート膜の密着性及び接着性の維持、また不燃性や透明性の長期安定化を図るためには、粘土自体の耐湿性（耐水性）向上が必要である。永久電荷を有する粘土鉱物は層間イオン種によって特性を変化させることができ、KP は  $\text{Li}^+$  及び  $\text{K}^+$ 、FST は  $\text{H}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  に層間イオンを置き換えることで耐湿性付与が見込める。KP に関しては Li-KP では耐湿性を発現させるために高温での熱処理が必要となるため K-KP に絞り、また FST に関しては H-FST では粘度が高くなる傾向が見られたため、Li-FST、 $\text{NH}_4$ -FST について物性評価を実施した。

まず各種イオン交換品のイオン交換率を確認するため、層間イオン組成の確認を実施した。その結果、K-KP、Li-FST の 2 点はイオン交換率が 90% を超えており、適切にイオン交換されていることが分かった。一方、 $\text{NH}_4$ -FST の交換率は約 55% と低く、処理前 FST と比べて  $\text{Mg}^{2+}$  の量が大幅に増加していることが分かった。この現象は  $\text{NH}_4^+$  の解離によって生じた  $\text{H}^+$  によって粘土結晶の溶解が進み、 $\text{Mg}^{2+}$  の溶脱が生じたものと想定され、その後の検討において、 $\text{NH}_4$ -FST は溶脱  $\text{Mg}^{2+}$  の影響により有機バインダーを凝集させ、均質な粘土膜を得られないことが分かったため（詳細は 1-1 参照）、本事業にて使用する合成粘土は Li-FST に絞った。

		天然粘土	
		KP	K-KP
浸出陽イオン (meq/100g)	Na <sup>+</sup>	105.7	0.5
	K <sup>+</sup>	0.5	122.8
	Mg <sup>2+</sup>	0.8	0.4
	Ca <sup>2+</sup>	9.0	1.0
	Total	116.0	124.7
			K 交換率
			98.5%

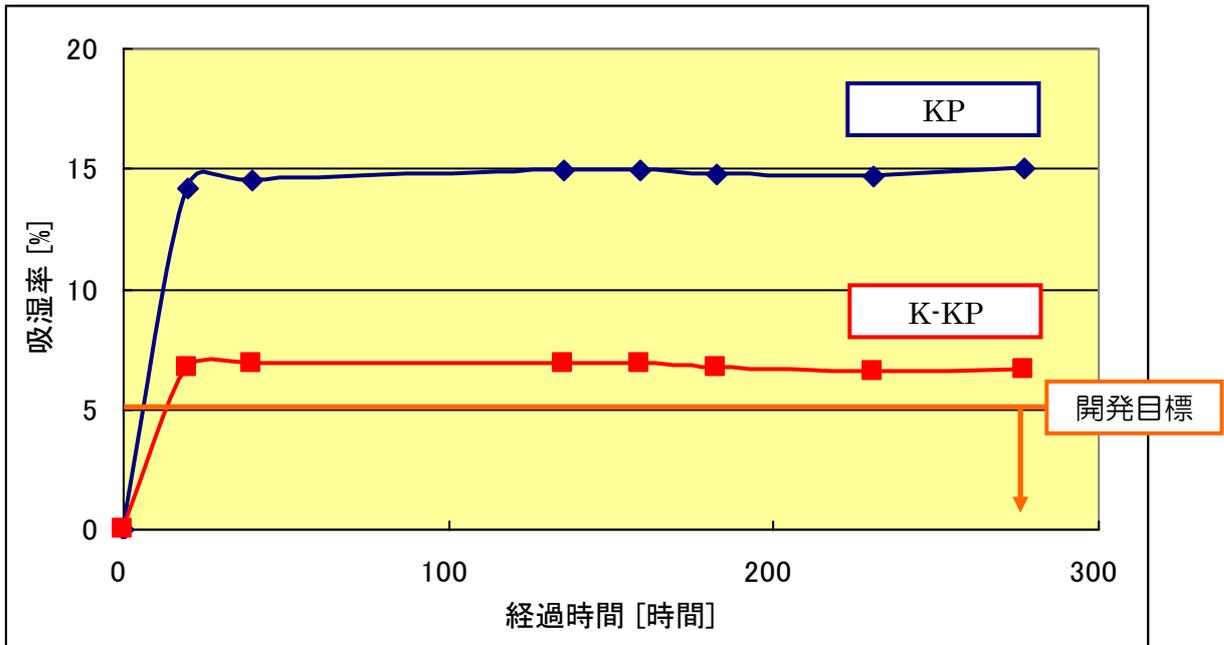
K-KP のイオン交換処理前後の物性比較

		合成粘土		
		FST	Li-FST	NH <sub>4</sub> -FST
浸出陽イオン (meq/100g)	Na <sup>+</sup>	77.7	0.0	1.6
	K <sup>+</sup>	0.0	0.4	0.0
	Mg <sup>2+</sup>	12.6	2.8	46.6
	Ca <sup>2+</sup>	1.6	0.2	0.7
	Li <sup>+</sup>	—	58.5	—
	Total	91.9	61.9	48.9
			Li 交換率	NH <sub>4</sub> 交換率
			94.5%	55.6%

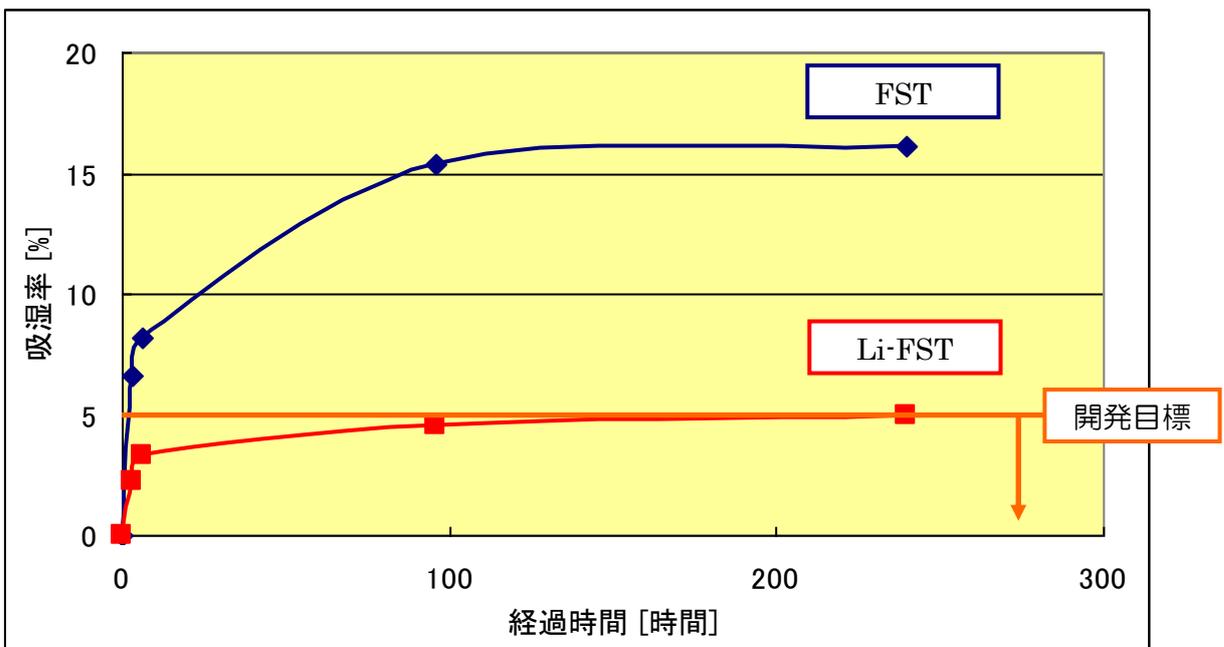
Li-FST、NH<sub>4</sub>-FST のイオン交換処理前後の物性比較

次に使用粘土として絞られた K-KP、Li-FST を用いた粘土膜の吸湿率測定を実施した。吸湿率は 40℃/90RH%の恒温恒湿槽に粘土膜を入れ、その重量変化を秤量することで算出した。

その結果、処理前が共に吸湿率 15%以上あったのに対し、K-KP の吸湿率は 6.7%と開発目標である吸湿率 5.0%以下をクリアできなかったものの、Li-FST の吸湿率は 4.9%となり、イオン交換を施すことで吸湿率が大幅に低下することが確認された。



KP、K-KP 膜の吸湿率の比較

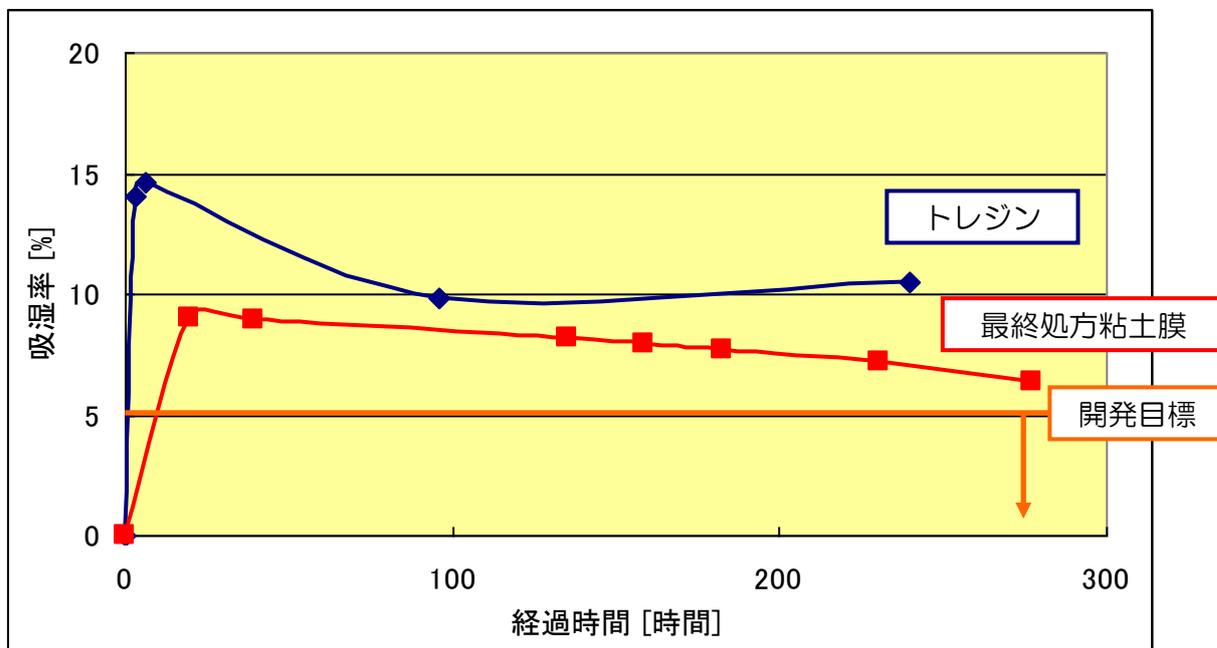


FST、Li-FST 膜の吸湿率の比較

## 2) バインダーを添加した粘土膜塗工液の吸湿率評価

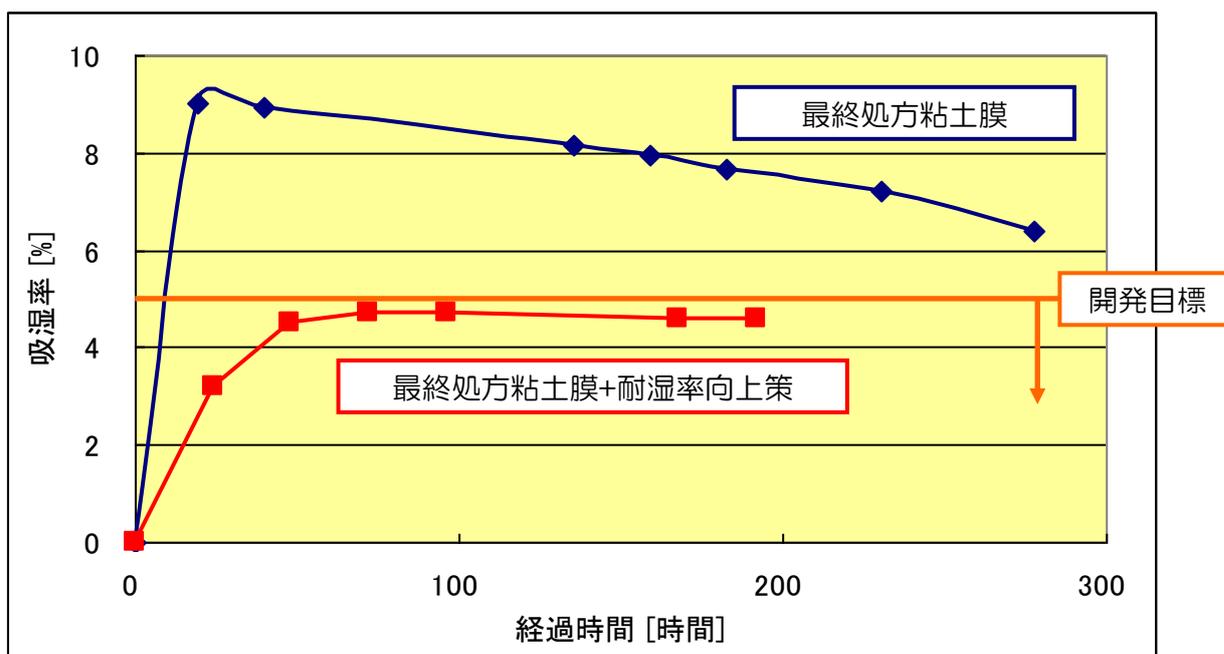
バインダーとして使用するトレジンと Li-FST : K-KP=60 : 40 混合液に対し粘土固形分比 15%のトレジンを添加した粘土膜について、吸湿率測定を実施した。

その結果、トレジンの吸湿率が 10.5%と高いことが分かり、最終処方粘土膜も 6.4%と開発目標である吸湿率 5.0%以下をクリアできないことが分かった。



トレジン及び最終処方粘土膜の吸湿率結果

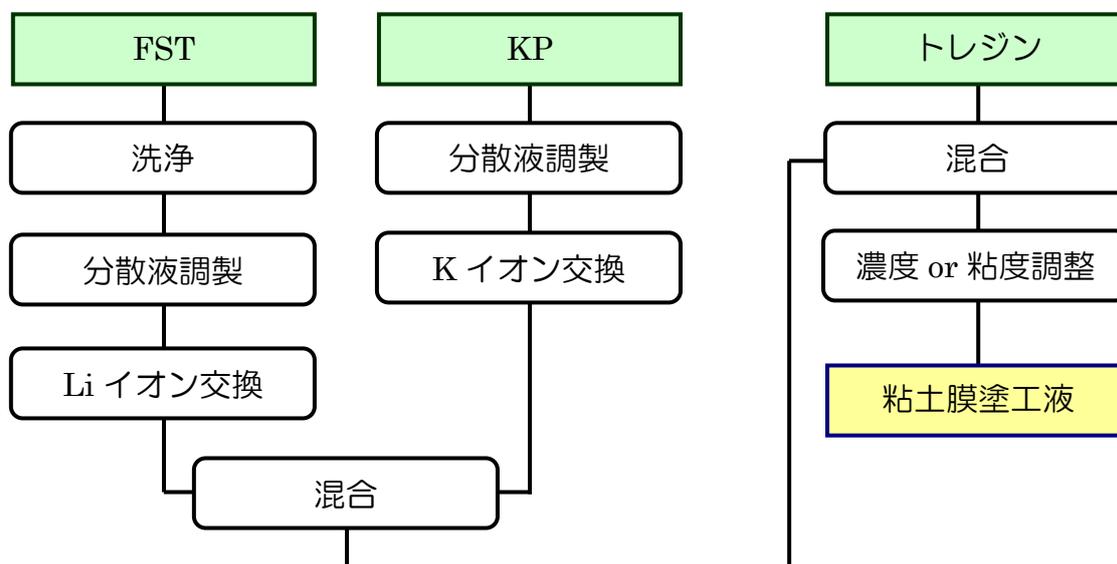
そこで、吸湿率向上策として粘土膜調製条件の改良、粘土膜の表面改質を行った。その結果、粘土膜の吸湿率 4.8%まで減少し、開発目標である吸湿率 5%以下をクリアする設計の開発に成功した。



耐湿率向上策を施した最終処方粘土コート膜の吸湿率の比較

### 3) 粘土膜塗工液の製造プロセス

Li-FST : K-KP=60 : 40 混合液に対し粘土固形分比 15%のトレジンを追加した粘土膜塗工液を用いることで、不燃性、透明性、粘度、耐湿性という特性面の開発目標がすべてクリアできた。確立した研究室レベルにおける粘土膜塗工液の製造プロセスは下記の通りとなる。



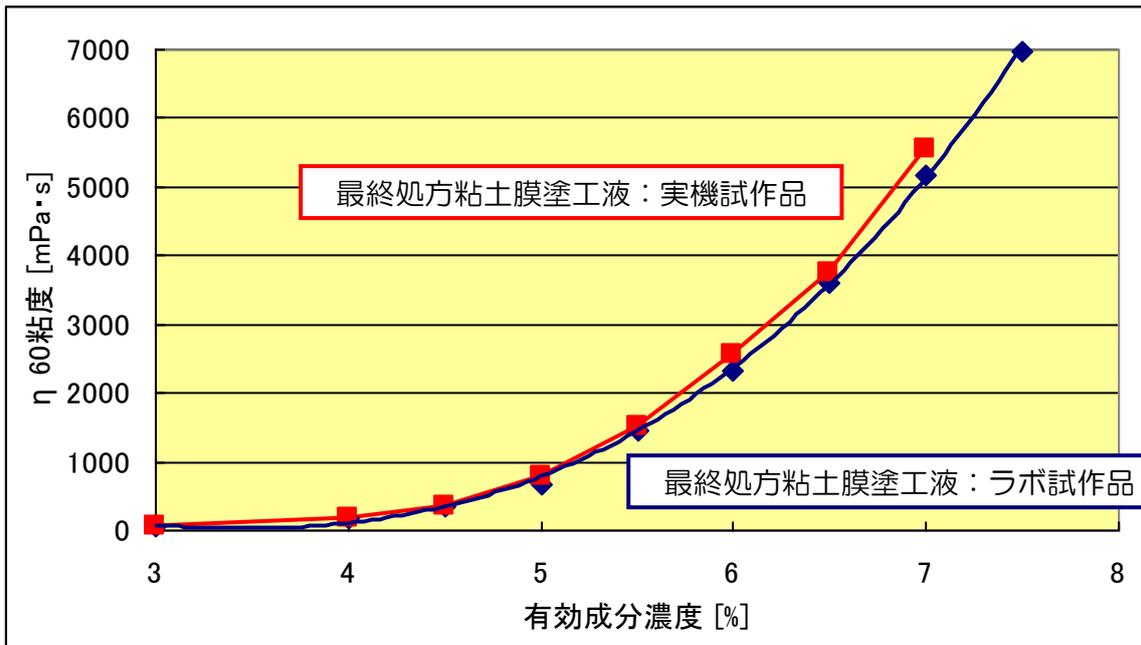
最終処方粘土膜塗工液のプロセスフロー

また上記製造プロセスを元に実機試作を実施し、Li-FST、K-KP 両実機試作品の物性評価と、それらを用いた最終処方粘土膜塗工液の粘性評価を実施した。

その結果、研究室での試作品と同等品が得られており、保有設備にて実製造可能であることが確認された。

		K-KP		Li-FST	
		ラボ試作品	実機試作品	ラボ試作品	実機試作品
浸出陽イオン (meq/100g)	Na <sup>+</sup>	0.5	0.7	0.0	0.8
	K <sup>+</sup>	122.8	131.8	0.4	0.1
	Mg <sup>2+</sup>	0.4	0.3	2.8	2.9
	Ca <sup>2+</sup>	1.0	0.0	0.2	0.3
	Li <sup>+</sup>	—	—	58.5	61.9
	Total	124.7	132.7	61.9	66.0
		K 交換率		Li 交換率	
		98.5%	99.3%	94.5%	93.8%

K-KP、Li-FST 実機試作品の物性評価

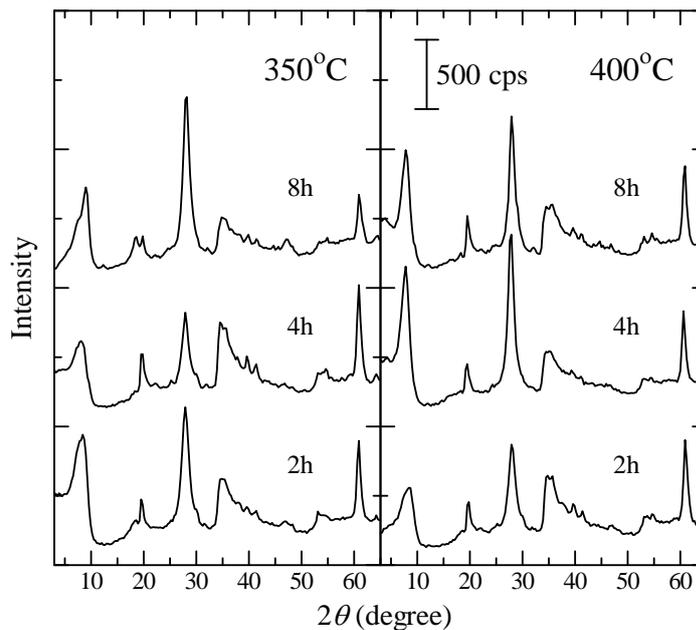


粘土膜塗工液最終処方 実機試作品の物性評価

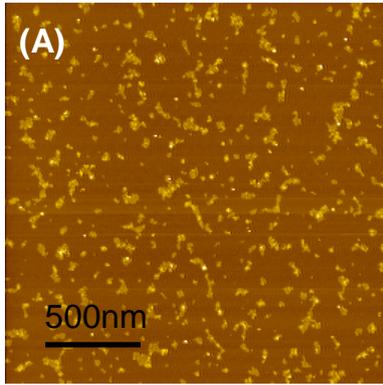
#### 4) 粘土合成技術の開発

不燃性を高めるためには表層となる粘土膜のガスバリア特性を高めることが必要である。そこで、バリア性能は成膜性とも密接に関係していることから、更に成膜性の向上を図るべく合成条件の見直しを行った。

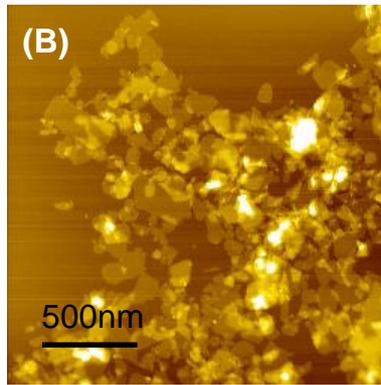
その結果、反応温度を従来の 250℃から 350℃、400℃と高めることにより結晶性が高まり、更に結晶サイズの増大も得られることが分かった。



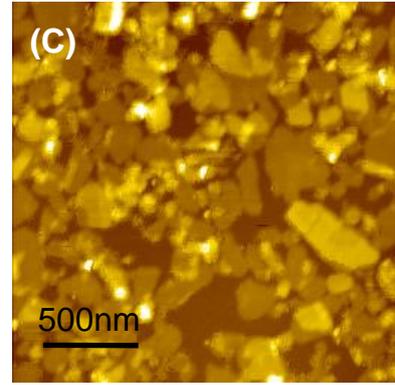
水熱反応温度 350℃、400℃における反応時間と結晶性の推移



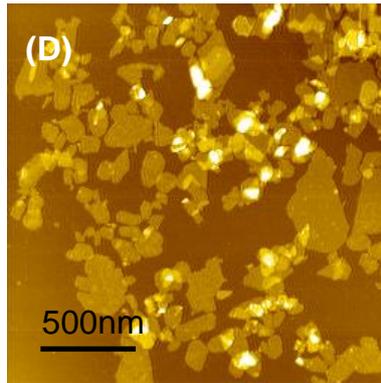
スティブンサイト 250°C×4h  
(ST 既存品)



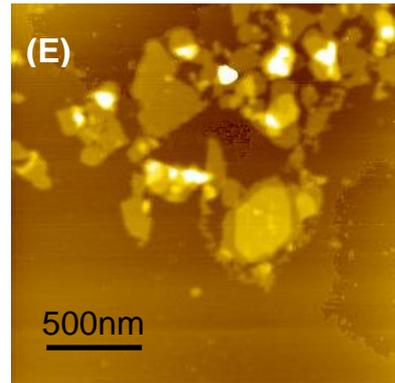
スティブンサイト 350°C×4h



スティブンサイト 400°C×4h



スティブンサイト 350°C×8h



スティブンサイト 400°C×8h

### 水熱反応温度 350°C、400°Cにおける結晶サイズの比較

また結晶サイズ増大による成膜性の変化を確認し、併せて GFRP/粘土コート膜品のアルコール燃焼実験を実施した。

その結果、ST 単体では自立膜の調製が不可能であったが、結晶サイズ増大 ST は自立膜の調製が可能となり、結晶サイズ増大による成膜性の向上が確認された。また GFRP/粘土コート膜品のアルコール燃焼試験結果は、バインダー無添加でも膜割れは発生せず、不燃相当の評価結果が得られた。ただし粘土コート膜の透明性は減少しており、結晶サイズと粘土コート膜の透明性に相関関係があることが確認された。



Li-FST+トレジン 5%

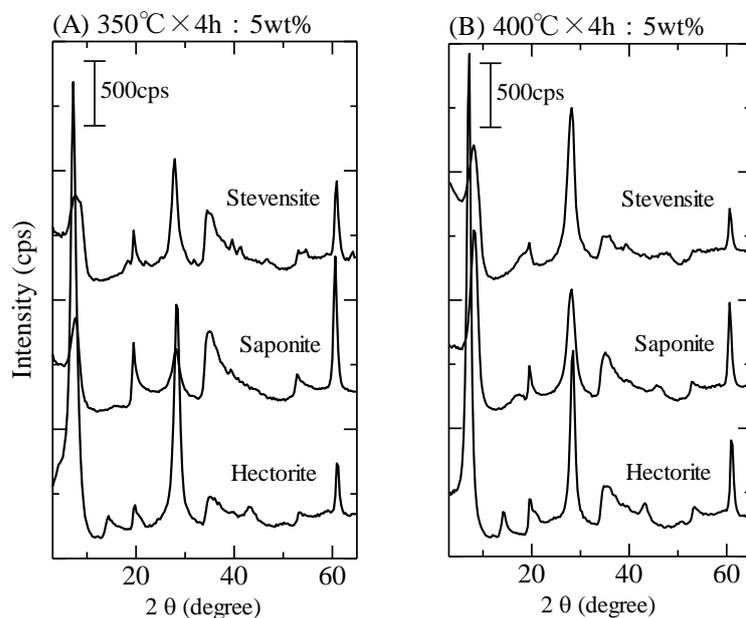


結晶サイズ増大 ST 単体

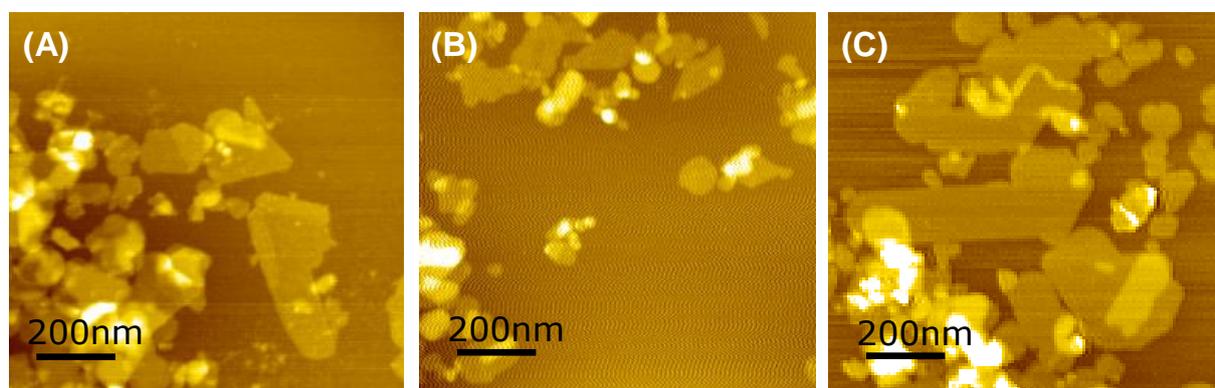
GFRP 粘土コート膜品のアルコール燃焼試験結果の比較

次に粘土組成をスティブンサイトの他、サポナイト及びヘクトライトの 2 点についても反応時間と反応温度を振って合成を実施した。

その結果、サポナイトはスティブンサイトと同等の結晶性を示したが、ヘクトライトはより結晶成長が進行する傾向が見られ、結晶サイズ増大が図られた。



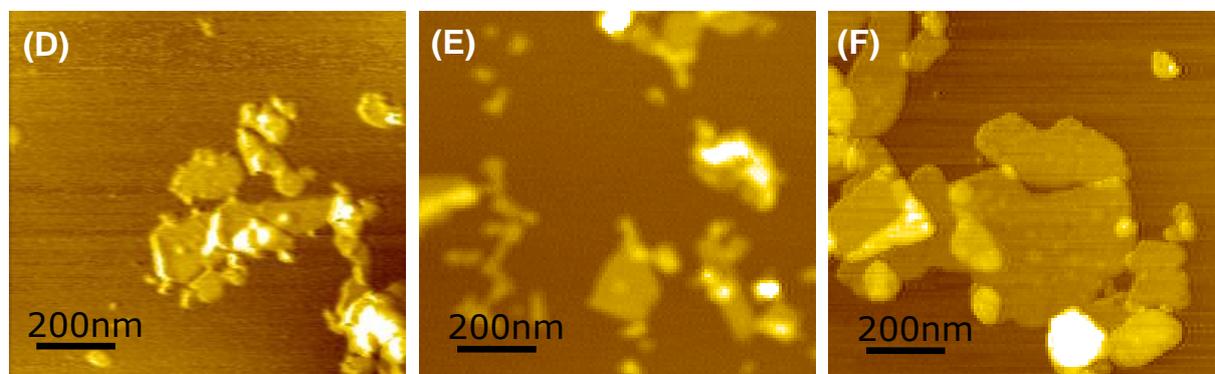
ゲル組成の異なる合成粘土の結晶性の推移



スティブンサイト 350°C×4h

サポナイト 350°C×4h

ヘクトライト 350°C×4h



スティブンサイト 400°C×4h

サポナイト 400°C×4h

ヘクトライト 400°C×4h

ゲル組成の異なる合成粘土の結晶サイズの比較

## 2-2-3 スプレー塗工に適した粘土の開発 【クニミネ工業、産総研】

### 1) 粘土膜塗工液最終処方成分構成把握

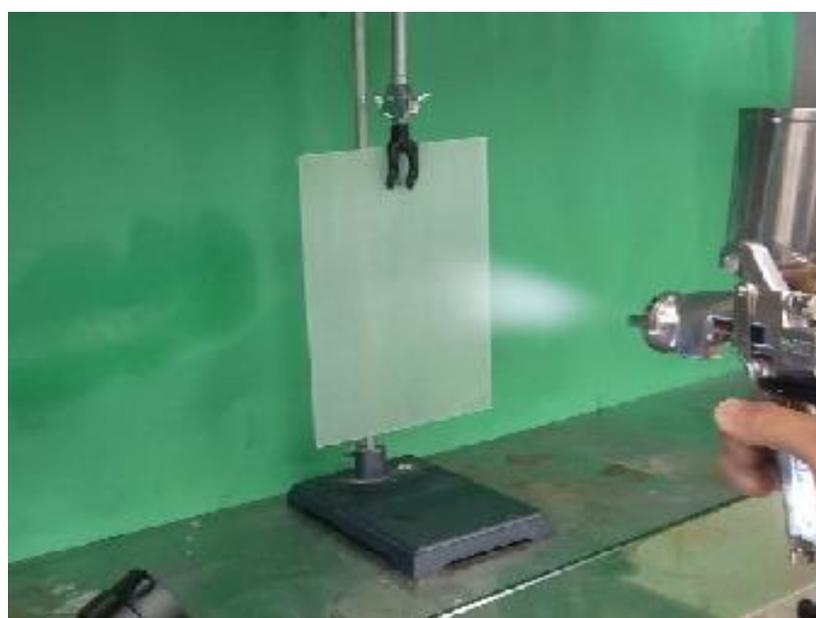
1-1にて、Li-FST : K-KP=60 : 40 混合液に対し粘土固形分比 15%のトレジンを追加した粘土膜を wet400 $\mu\text{m}$  で塗工することで不燃認定を取得できたため、その粘土コート膜の成分構成と乾燥膜厚について確認を実施した。

その結果、最終処方粘土膜塗工液の有効成分は 5.6%で、乾燥後の粘土膜厚は 14.4 $\mu\text{m}$  であることがわかった。

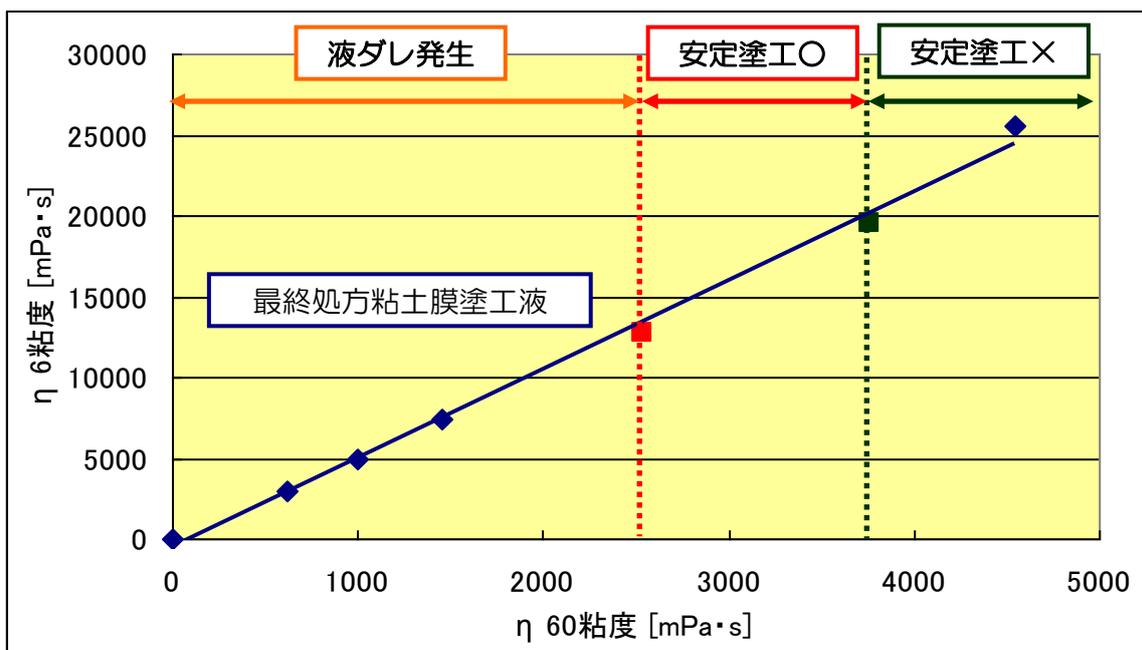
### 2) スプレー塗工に適した有効成分濃度と粘度の確認

最終処方粘土膜塗工液の有効成分濃度を振ってスプレー塗工可否を確認し、スプレー可能な有効成分（粘土+バインダー）濃度の把握と粘度設計値を確認した。

その結果、有効成分 5.6%では液ダレが発生し、6.0%では液ダレが見られなかったため、有効成分 6.0%をスプレー可能範囲の下限であることが分かった。また有効成分 7.0%まで実施したがスプレー自体は可能であり、スプレー可能範囲の厳密な上限を見出すことはできなかった。ただし有効成分 7.0%はスプレー容器からの塗工液供給が安定しない傾向が見られたため、スプレーでの安定塗工が可能な範囲を有効成分 6.0~6.5%とし、それらの B 型粘時計の数値から粘度設計値を $\eta_6$  粘度 : 13000~19500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$  とした。 $\eta_60$  粘度に関しては、スプレー容器からの安定供給が可能であれば問題無くスプレーでき、またスプレー噴射圧力にまだ余力があったことから基準にならないと判断し粘度設計値から除外した。



スプレー塗工試験の状況



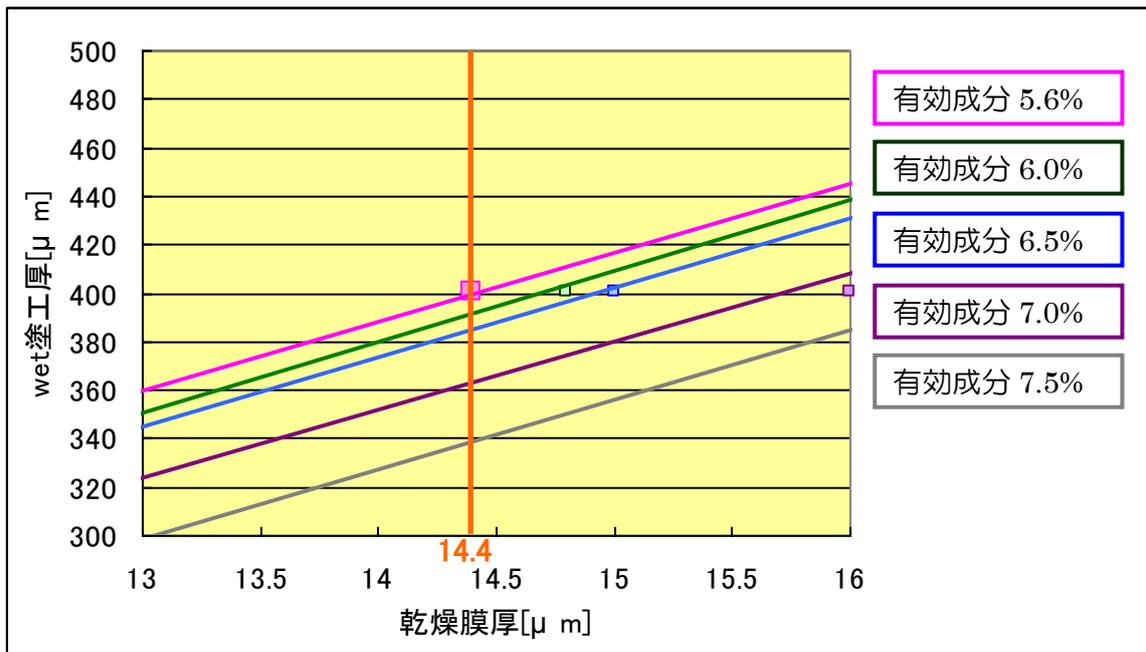
最終処方粘土膜塗工液のスプレー塗工試験結果

	有効成分濃度 [%]	$\eta_{60}$ 粘度 [mPa·s]	$\eta_6$ 粘度 [mPa·s]
液ダレしない粘度の下限	6.0	2540	12700
安定塗工可能な粘度の上限	6.5	3760	19500
最終的な粘土膜塗工液の設計値	6.0~6.5	—	13000 ~19500

スプレー塗工試験結果より得られた粘度設計値

最後に、スプレー塗工条件の基礎データとして、有効成分別の wet 塗工厚と乾燥後の粘土膜厚の相関確認を実施した。

その結果、有効成分濃度が高くなるにつれて同 wet 膜厚でも粘土膜の厚さが厚くなることが分かった。また相関図より得られた近似式を用いて計算することで、有効成分 6.0%で wet391  $\mu\text{m}$ 、6.5%で wet384  $\mu\text{m}$  にて塗工することで不燃認定を取得した粘土膜厚：14.4  $\mu\text{m}$  になることが確認された。



異なる有効成分の粘土膜塗工液による wet 膜厚と乾燥後の粘土コート膜厚の関係

有効成分濃度 [%]	wet 膜厚(Y)と乾燥後の粘土膜厚(X)の近似式	乾燥膜厚 X [μm]	Wet 塗工厚 Y [μm]
5.6	$Y=28.48X-10.95$	14.4	400
6.0	$Y=29.31X-31.03$	14.4	391
6.5	$Y=28.66X-28.26$	14.4	384
7.0	$Y=28.14X-42.49$	14.4	363
7.5	$Y=28.74X-75.40$	14.4	338

異なる有効成分の粘土膜塗工液による乾燥膜厚 14.4 μm となる wet 塗工厚の概算値

## 2-3 LED照明器具の試作と評価

【梶原電気／産総研／岩手県南技術センター】

### 2-3-1 光拡散性の評価

平成23年度は、LED投光器とLED蛍光灯型照明器具を試作いたしました。照度分布等のデータを測定し、岩手県南技術センターによる強度特性などを行う。それらのデータをフィードバックし、最適な不燃透明材の構成及び製造条件に反映させて行く考えです。

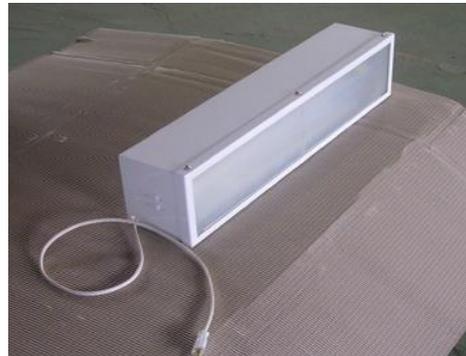
一般的には光拡散性板は、樹脂にシリカ球などを混合して光の散乱を発生させているが、今回の開発品は主に不燃材の内部に広がるグラスウールのネットワークにより光を散乱させせる。そのため、光拡散性がより顕著であり、より光拡散性の優れたLED投光器等となることが期待されております。

LED投光器ランプとLED蛍光灯型照明器具を試作し、新複合材と従来材との照度測定を行った。

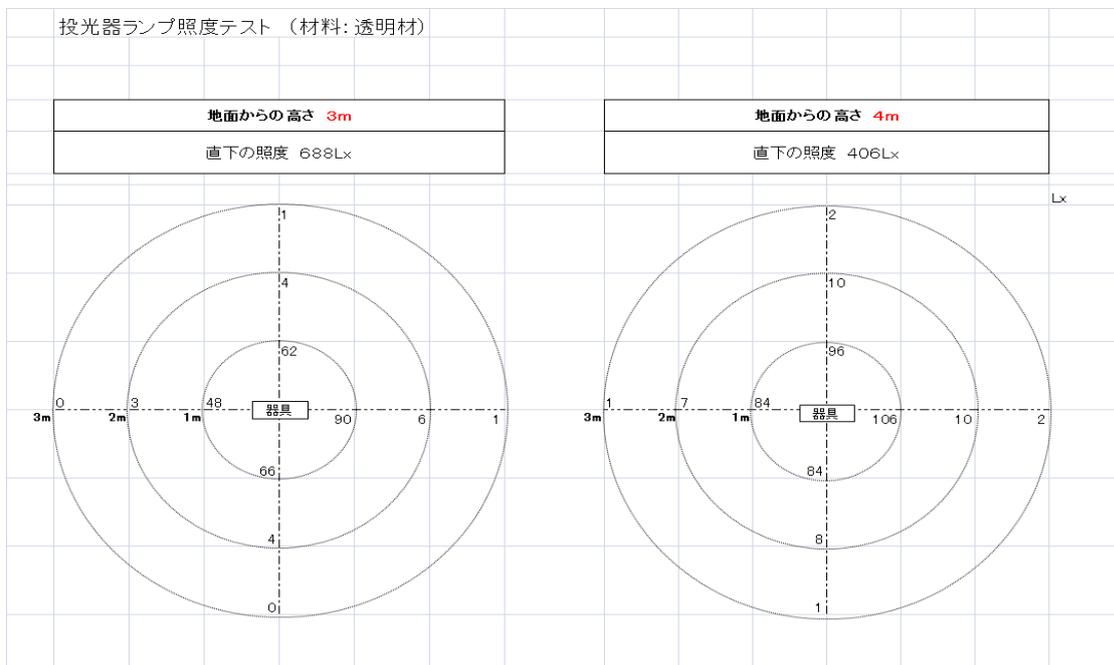
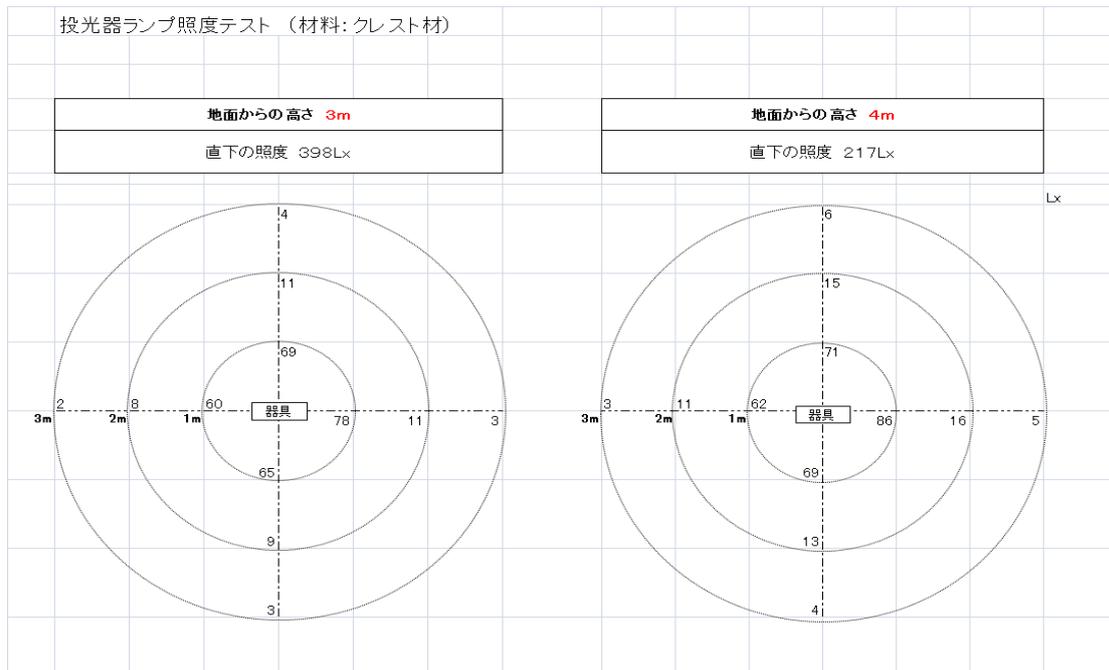
#### ①投光器型（外観写真）



#### ②蛍光灯型（外観写真）

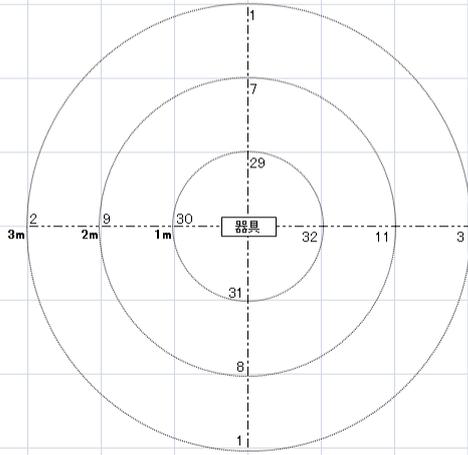


<測定結果>

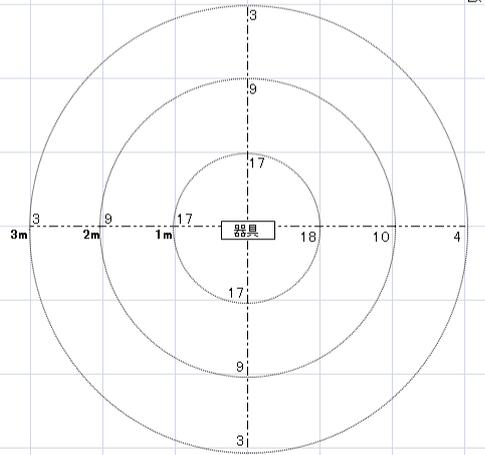


LED10W照明器具ランプ照度テスト (材料: クレスト材)

地面からの高さ <b>2m</b>
直下の照度 51Lx

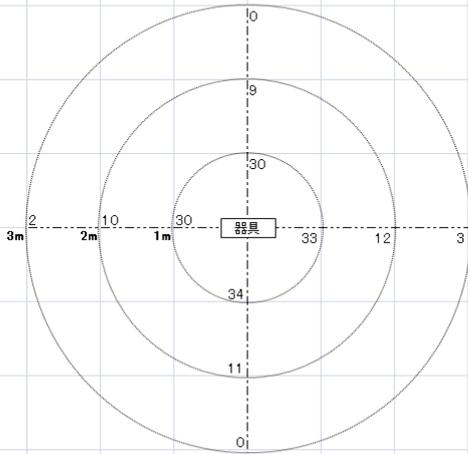


地面からの高さ <b>3m</b>
直下の照度 22Lx

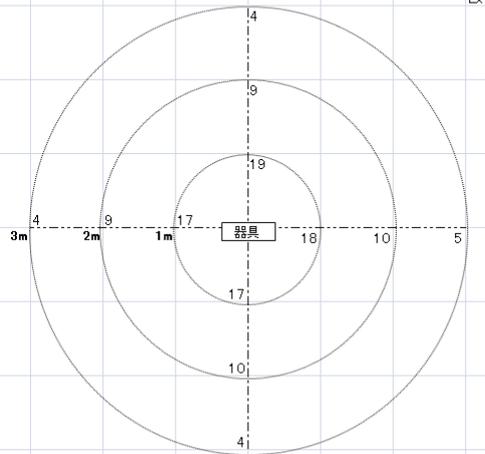


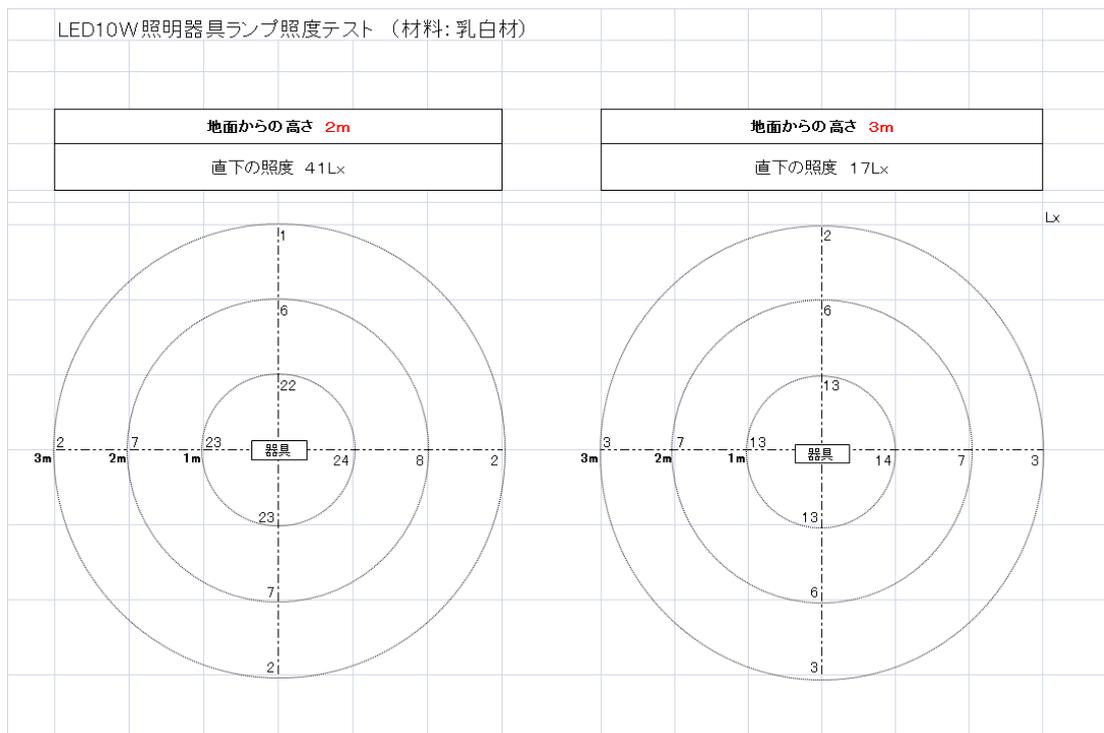
LED10W照明器具ランプ照度テスト (材料: 透明材)

地面からの高さ <b>2m</b>
直下の照度 50Lx



地面からの高さ <b>3m</b>
直下の照度 23Lx





<結果のまとめ>

**照度測定 LED投光器型ランプ18W**

地面から器具までの高さ 3m

LX 平均値

	光源直下	光源から半径1m	光源から半径2m	光源から半径3m
新複合材カバー	398	68	10	3
透明材カバー	688	67	4	1

**照度測定 LED蛍光灯型照明器具ランプ10W**

地面から器具までの高さ 2m

LX 平均値

	光源直下	光源から半径1m	光源から半径2m	光源から半径3m
新複合材カバー	51	31	9	2
透明材カバー	50	32	10	1
乳白材カバー	41	23	7	2

光拡散性においては、投光器型は透明材の方が、直下での照度がいいが、光源から離れるにつれて新複合材の方が、光拡散効果により離れた地点での照度が良くなっている。

蛍光灯型の方は新複合材と透明材とは、ほとんど照度が変わらないものの、乳白材と比較をすると直下及び光拡散ともに新複合材の方が優れている。

このことから光拡散性を持続したまま、透明度（不純物除去）を上げることが今後の課題となる。

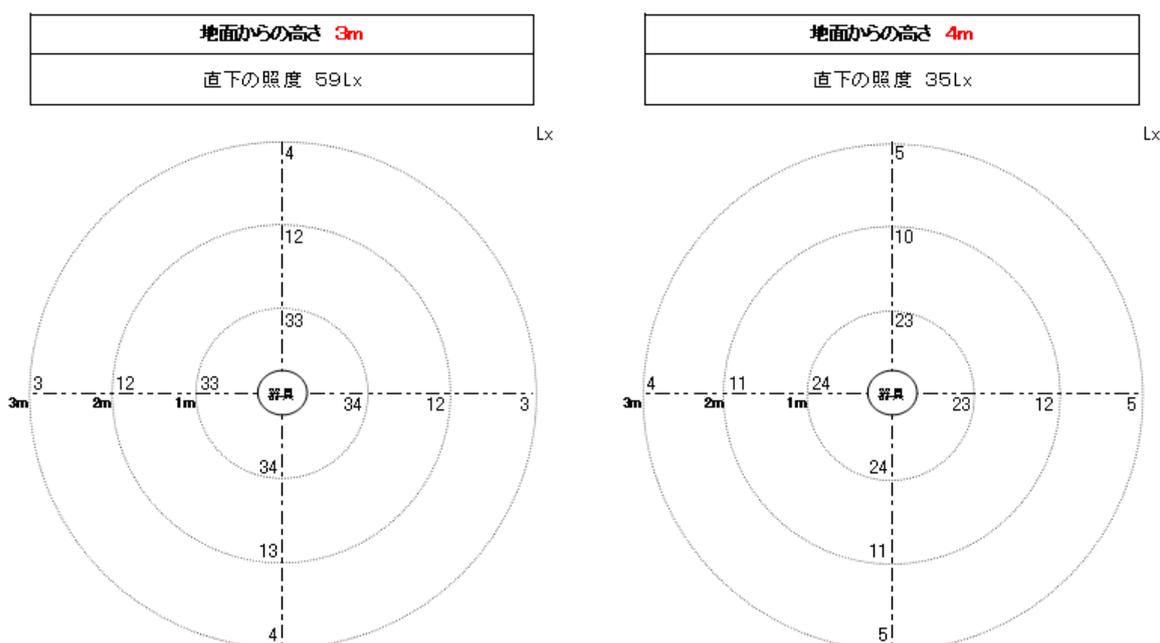
2年目となる平成24年度は、前年度のLED投光器ランプとLED蛍光灯型照明器具の試作品を使用し、厚さ1mmの新複合材と新たに製作いたしました厚さ2.5mmの新複合材で照度測定を行い、比較いたしました。

照度の方はやはり1.5mm厚くした分、軒並み明るさが下がってしまいました。光拡散性の方は投光器型、蛍光灯型ともにあまり変わっておりませんでした。

一方で乳白材（厚さ3mm）と比較したところ新複合材の方が、全体的に多少明るく勝っております。

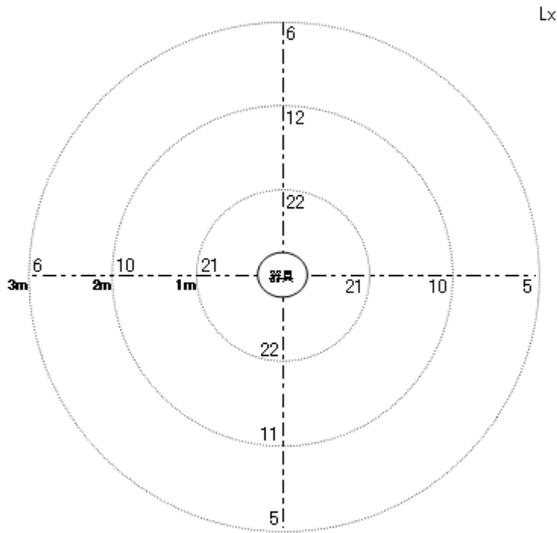
以前課題でありました不純物の方は、今回の2.5mm新複合材には入っていないなかったものの厚くした分、暗くなってしまいました。このことから透明度を上げることが重要だと考えております。

投光器ランプ照度テスト（材料:クレスト材 厚さ2.5mm）

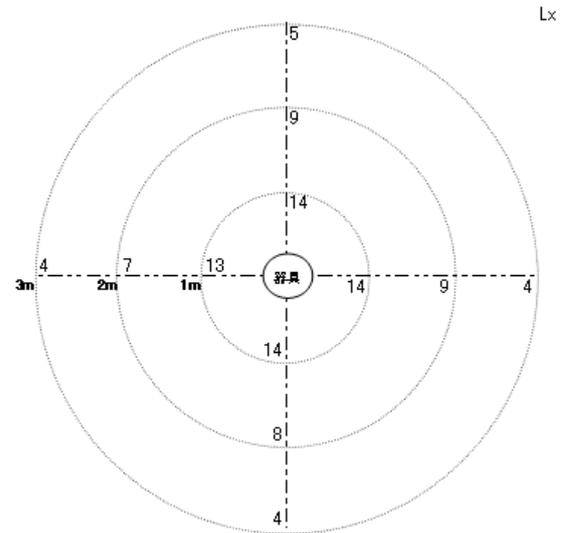


投光器ランプ照度テスト (材料:乳半材 厚さ 3mm)

地面からの高さ <b>3m</b>
直下の照度 28Lx

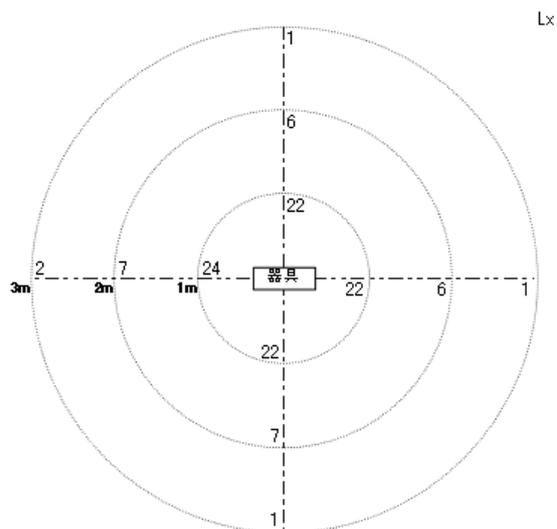


地面からの高さ <b>4m</b>
直下の照度 17Lx

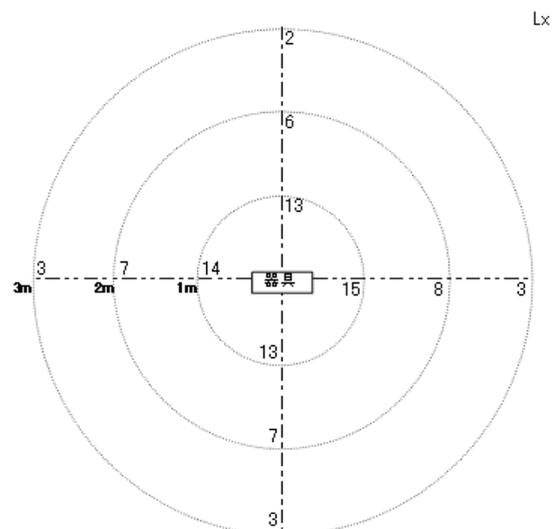


LED10W照明器具ランプ照度テスト (材料:クレスト材 厚さ 2.5mm)

地面からの高さ <b>2m</b>
直下の照度 39Lx



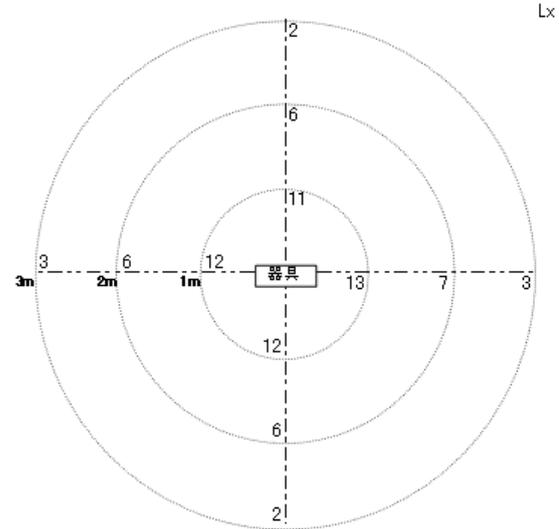
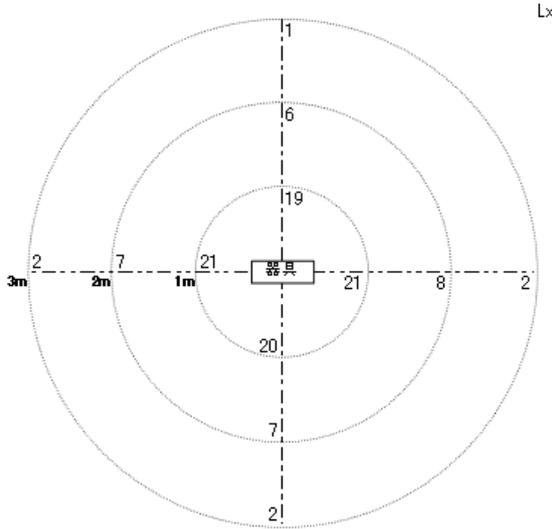
地面からの高さ <b>3m</b>
直下の照度 17Lx



LED10W照明器具ランプ照度テスト (材料:乳白材 厚さ 3mm)

地面からの高さ 2m
直下の照度 33Lx

地面からの高さ 3m
直下の照度 15Lx



照度平均値

照度測定 LED投光器型ランプ18W

地面から器具までの高さ 3m

新複合材カバー	厚さ 1mm		厚さ 2.5mm		厚さ 1mm		厚さ 2.5mm		厚さ 1mm		厚さ 2.5mm		Lx 平均値			
	光源直下				光源から半径1m				光源から半径2m				光源から半径3m			
	398	→	59		68	→	34		10	→	12		3	→	4	
	約85%DOWN				約50%DOWN				約20%UP				約33%UP			

照度測定 LED蛍光灯型照明器具ランプ10W

地面から器具までの高さ 2m

新複合材カバー	厚さ 1mm		厚さ 2.5mm		厚さ 1mm		厚さ 2.5mm		厚さ 1mm		厚さ 2.5mm		Lx 平均値			
	光源直下				光源から半径1m				光源から半径2m				光源から半径3m			
	51	→	39		31	→	23		9	→	7		2	→	1	
	約23%DOWN				約26%DOWN				約22%DOWN				約50%DOWN			

<参考データ>

照度測定 LED投光器型ランプ18W

地面から器具までの高さ 3m

乳白材カバー 厚さ 3mm	Lx 平均値			
	光源直下	光源から半径1m	光源から半径2m	光源から半径3m
	28	22	11	6

照度測定 LED蛍光灯型照明器具ランプ10W

地面から器具までの高さ 2m

乳白材カバー 厚さ 3mm	Lx 平均値			
	光源直下	光源から半径1m	光源から半径2m	光源から半径3m
	33	20	7	2

最終年度の平成25年度は、LED投光器の試作品を使用し、アルコール燃焼試験不燃認定品の複合材カバー（厚さ2.2mm）と昨年度の認定前の複合材カバー（厚さ2.5mm）で照度測定を行い、光拡散性の比較を行いました。

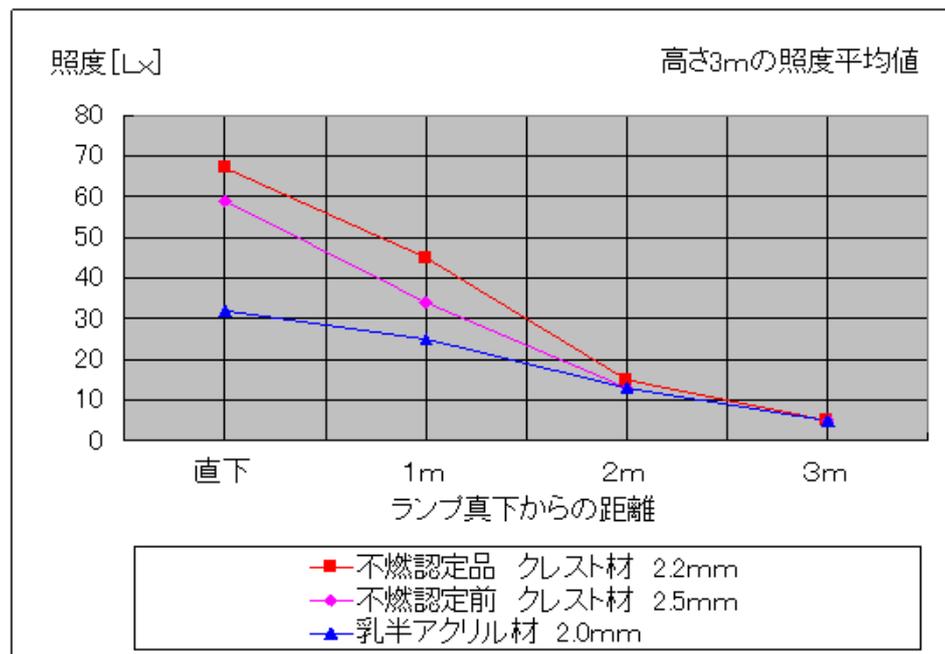
照度測定の結果の方は、不燃認定品複合材カバー（厚さ2.2mm）の方が、光拡散性、照度とも同等以上の評価が得られました。

また、乳半材（2mm）も同様に比較をしたところ、不燃認定品複合材カバーの方が、明るく勝っておりました。

## 投光器ランプ照度グラフ

高さ3mの平均照度

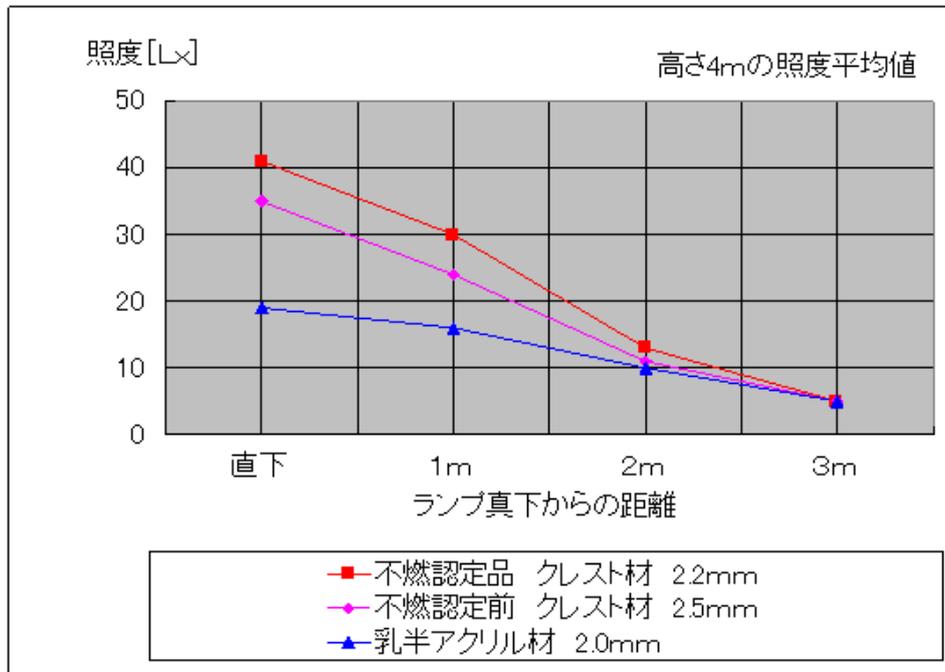
	直下	1m	2m	3m
<b>不燃認定品 クレスト材 2.2mm</b>	<b>67</b>	<b>45</b>	<b>15</b>	<b>5</b>
不燃認定前 クレスト材 2.5mm	59	34	13	5
乳半アクリル材 2.0mm	32	25	13	5



## 高さ4mの平均照度

Lx

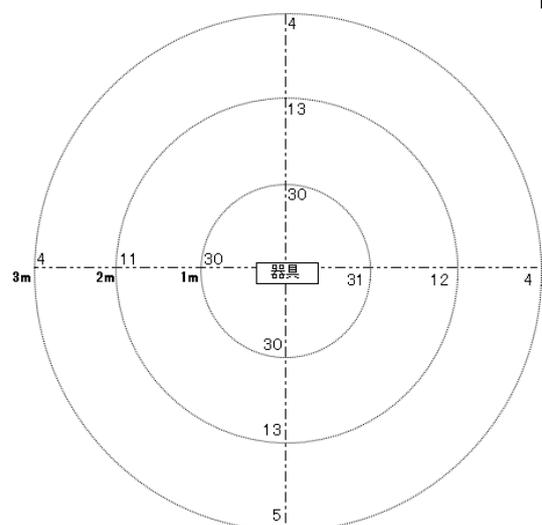
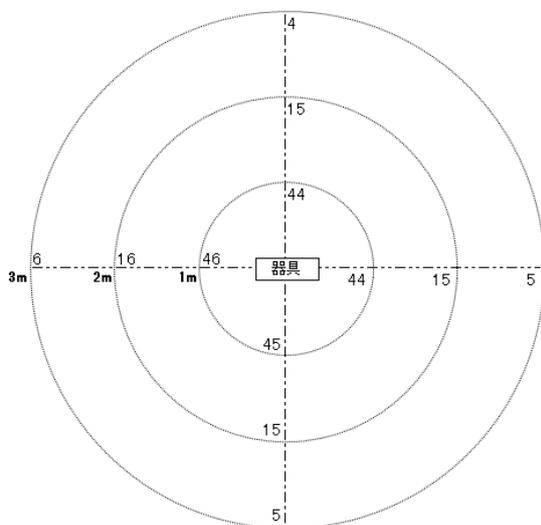
	直下	1m	2m	3m
不燃認定品 クレスト材 2.2mm	41	30	13	5
不燃認定前 クレスト材 2.5mm	35	24	11	5
乳半アクリル材 2.0mm	19	16	10	5



投光器ランプ照度テスト (材料: 不燃認定品クレスト材 厚さ2.2mm)

地面からの高さ 3m
直下の照度 67Lx

地面からの高さ 4m
直下の照度 41Lx

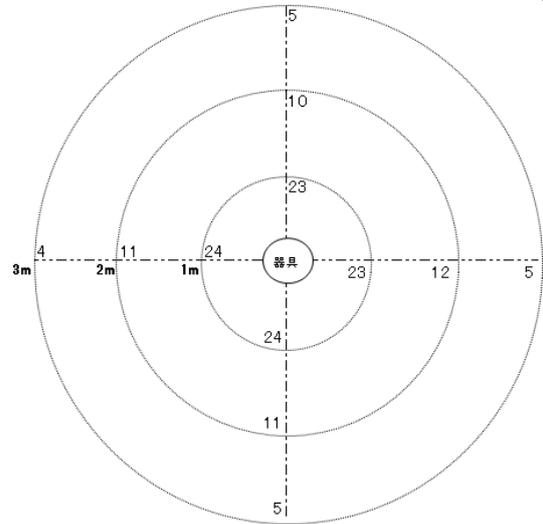
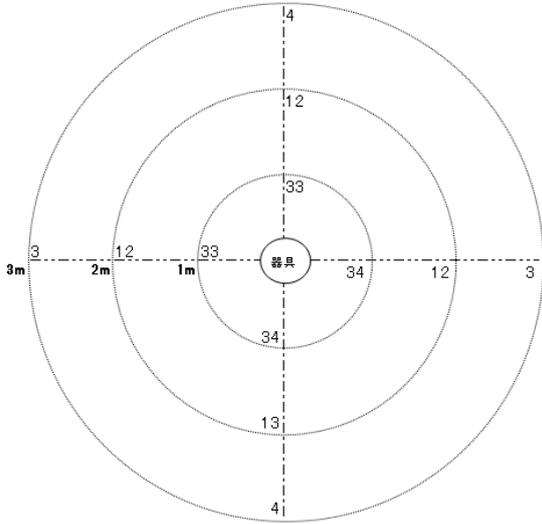


Lx

投光器ランプ照度テスト（材料: 不燃認定前クレスト材 厚さ 2.5mm）

地面からの高さ <b>3m</b>
直下の照度 59Lx

地面からの高さ <b>4m</b>
直下の照度 35Lx

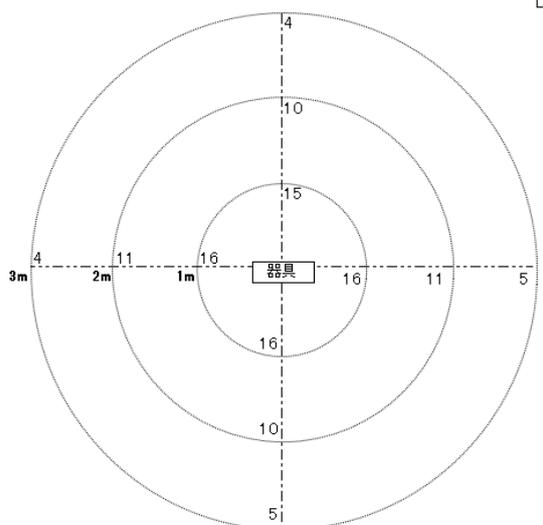
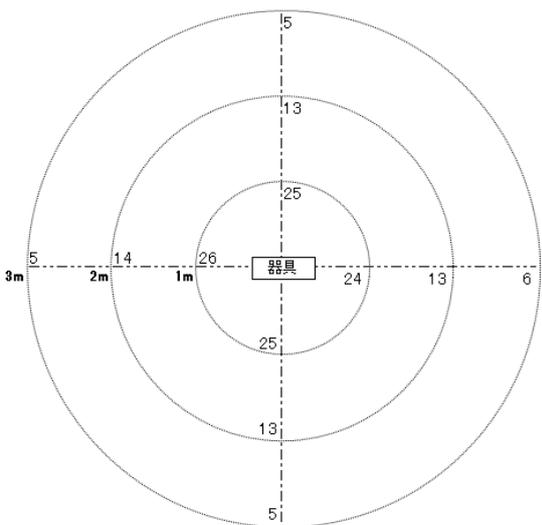


Lx

投光器ランプ照度テスト（材料: 乳半材 厚さ2mm）

地面からの高さ <b>3m</b>
直下の照度 32Lx

地面からの高さ <b>4m</b>
直下の照度 19Lx



Lx

参考 屋外暴露試験 風景



## 2-3-2 耐久性の評価

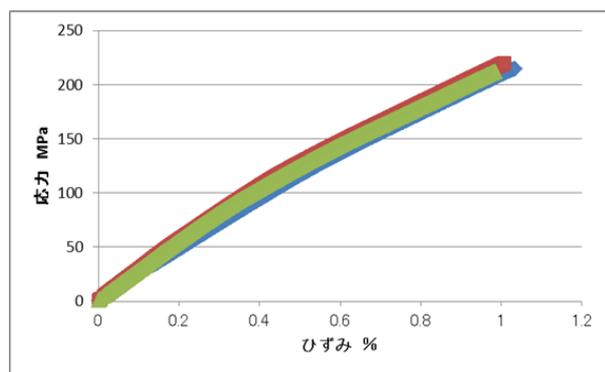
500 時間、1000 時間、3000 時間における耐久性試験（ダンプヒート試験）を行った。引っ張り試験（JIS K 7164）および3点曲げ試験（JIS K 7017）にて  $n=3$  とし評価を行った。

その結果、引っ張り試験においては、破断応力が 500 時間および 1000 時間では約 160MPa であり、伸びは約 0.9%であった。3000 時間では 148MPa、伸びは約 1.3%であり、耐久性試験の前後で約 30%の強度低下が確認された。また、500 時間以降の強度低下はほとんど確認できなかった。3点曲げ試験では、曲げ応力が 200MPa 程度（1000 時間を除く）、弾性率が約 13GPa~16GPa となり、耐久性試験の前後で約 40%の強度低下が確認された。

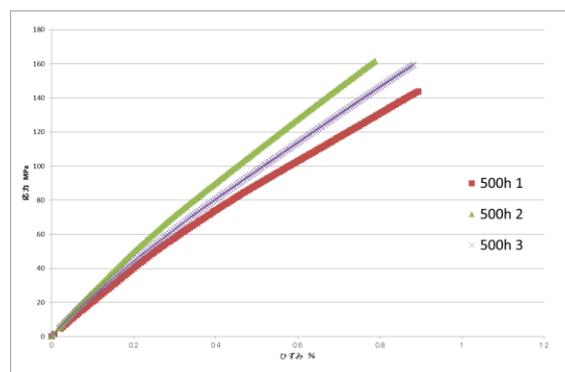
強度低下が確認されているものの、実際のカバーとして使用する場合は問題ないレベルであると考えられる。

表6 耐久性試験の引っ張り強度試験結果

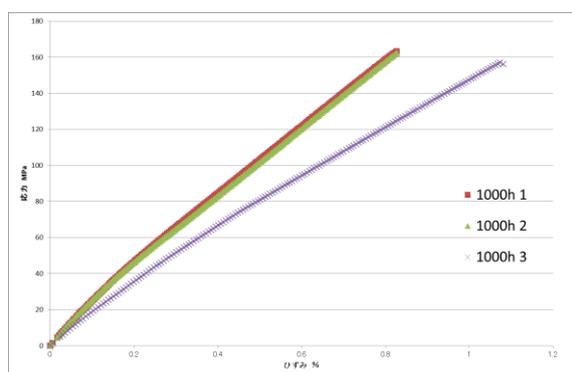
	厚み mm	幅 mm	断面積 mm <sup>2</sup>	最大荷重 kN	最大応力 MPa	弾性率 GPa	伸び %
試験前	2.53	26.04	65.70	13.70	215	22	1.0
500hr	2.59	25.85	66.97	10.59	158	18	0.9
1000hr	2.59	25.67	66.44	10.43	157	19	0.8
3000hr	2.58	25.33	65.32	9.64	148	11	1.3



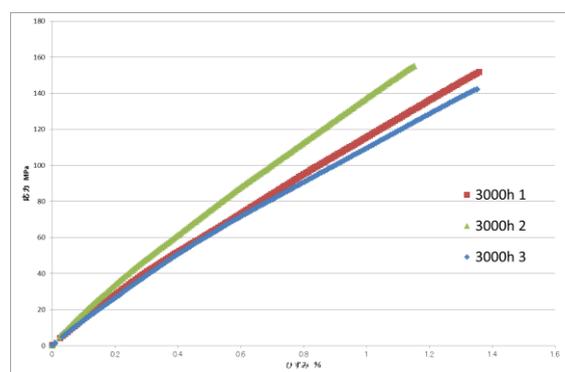
試験前の引っ張り強度試験



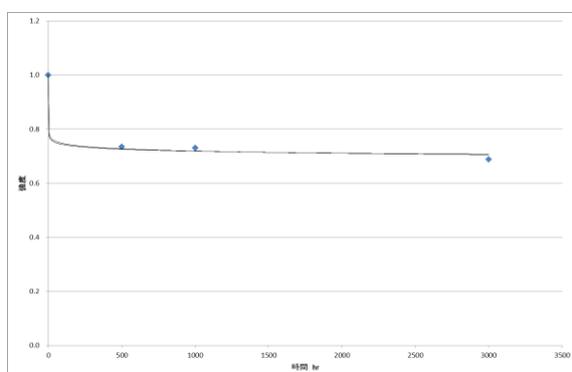
500時間の引っ張り強度試験



1000時間の引っ張り強度試験



3000時間の引っ張り強度試験

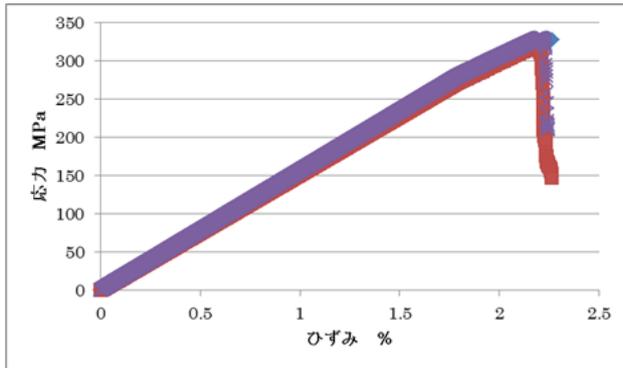


試験開始前を1とした強度の経時変化

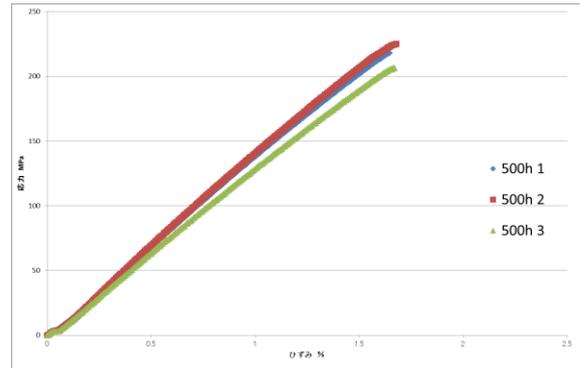
試験条件  
試験速度 2mm/min  
標点距離 100mm

表7 耐久性試験の3点曲げ強度試験結果

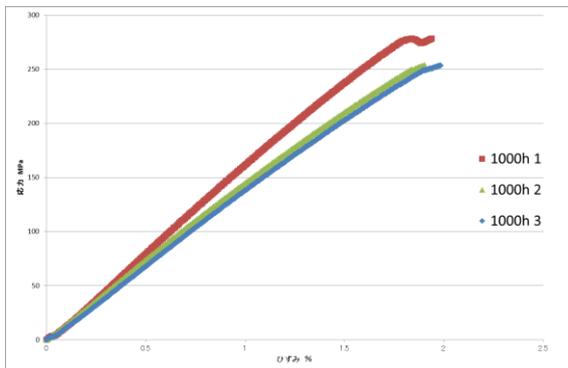
	厚み mm	幅 mm	断面積 mm <sup>2</sup>	最大荷重 N	最大応力 MPa	弾性率 GPa
試験前	2.62	15.63	40.96	570	325	15
500hr	2.64	16.20	42.77	395	211	14
1000hr	2.58	15.67	40.41	451	262	16
3000hr	2.62	15.98	41.88	354	196	13



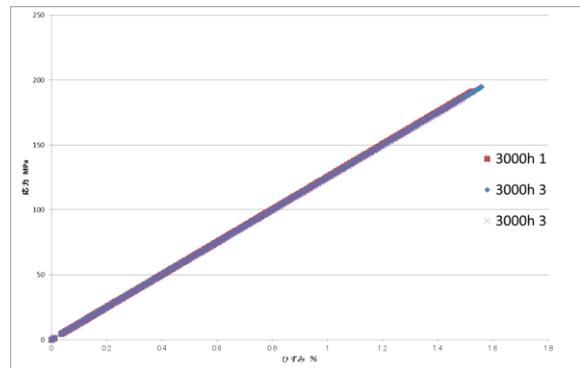
試験前の3点曲げ試験結果



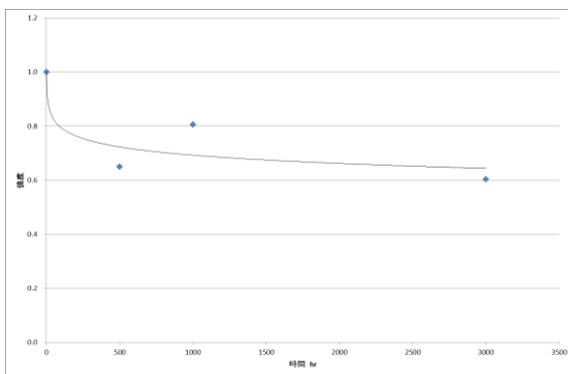
500時間の3点曲げ試験結果



1000時間の3点曲げ試験結果



3000時間の3点曲げ試験結果



試験開始前を1とした強度の経時変化

試験条件  
試験速度 2mm/min  
標点距離 40mm

## 耐候性試験における強度試験結果

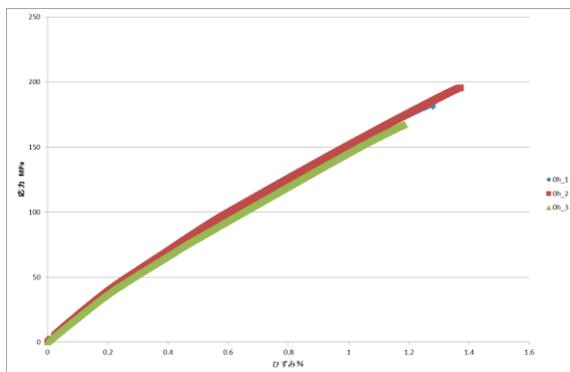
250時間、500時間における屋外曝露試験を行った。評価は引っ張り試験（JIS K 7164）および3点曲げ試験（JIS K 7017）に従った。なおn=3として試験を行った。

試験を行った結果、引っ張り試験においては、破断応力が0時間～500時間では170MPa～180MPa、弾性率は約14GPaであり、伸びは約1.2%であった。3点曲げ試験では、曲げ応力が320MPa程度、弾性率が10～15GPaであった。3点曲げ試験における弾性率の低下傾向が見られるものの、引っ張り、曲げのいずれにおいても著しい強度の低下は確認されなかった。

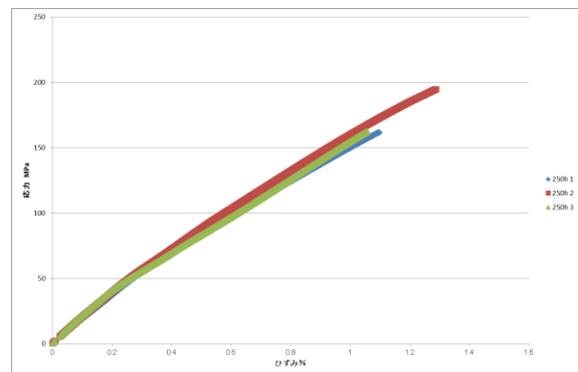
外観等に関しても、目視レベルではほとんど変化はなく、また分光測色計における測定でもほとんど変化は見られなかった。

表8 屋外曝露試験の引っ張り強度結果

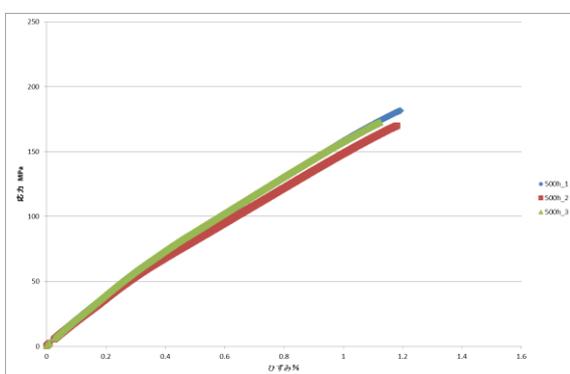
	厚み mm	幅 mm	断面積 mm <sup>2</sup>	最大荷重 kN	最大応力 MPa	弾性率 GPa	伸び %
試験前	2.44	25.82	62.90	11.44	182	14.2	1.28
250h	2.45	25.40	62.23	11.10	173	14.9	1.20
500h	2.42	25.01	60.58	10.58	175	14.9	1.17



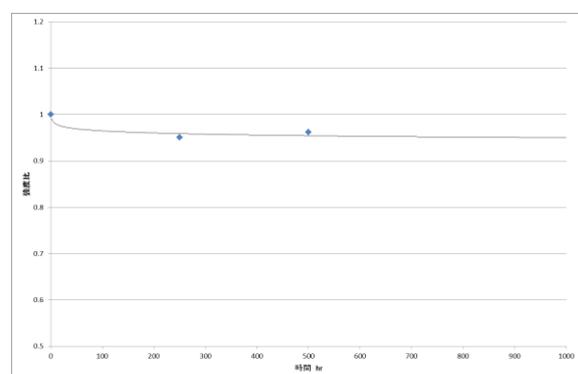
屋外曝露試験前の引っ張り強度



250時間曝露の引っ張り強度



500時間曝露の引っ張り強度

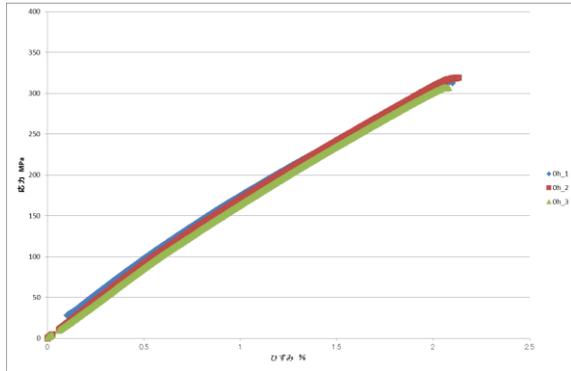


試験開始前を1とした強度の経時変化

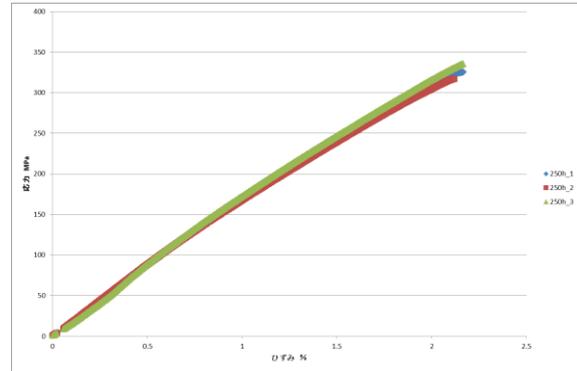
試験条件 試験速度 2mm/min 標点距離 100mm

表9 屋外曝露試験の3点曲げ強度結果

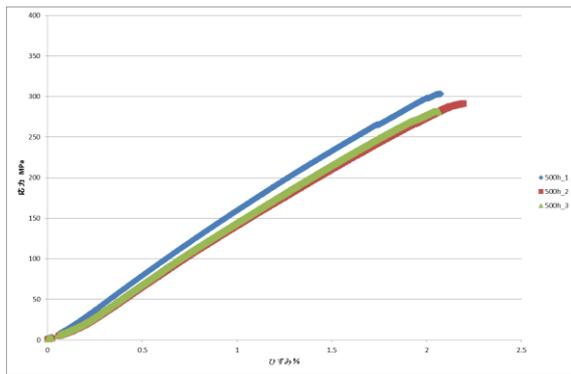
	厚み mm	幅 mm	断面積 mm <sup>2</sup>	最大荷重 N	最大応力 MPa	弾性率 GPa
試験前	2.35	14.98	35.26	431	314	14.4
250h	2.37	15.39	36.46	466	326	13.8
500h	2.37	15.03	35.63	407	292	10.9



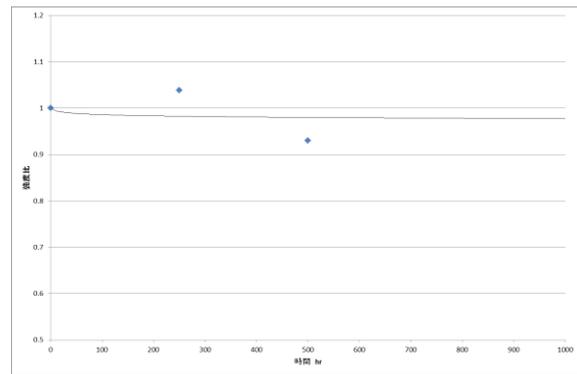
屋外曝露試験前の3点曲げ強度



250時間曝露の3点曲げ強度



500時間曝露の3点曲げ強度



試験開始前を1とした強度の経時変化

試験条件 試験速度 2mm/min 標点距離 40mm

## 屋外曝露試験における外観及び色調変化

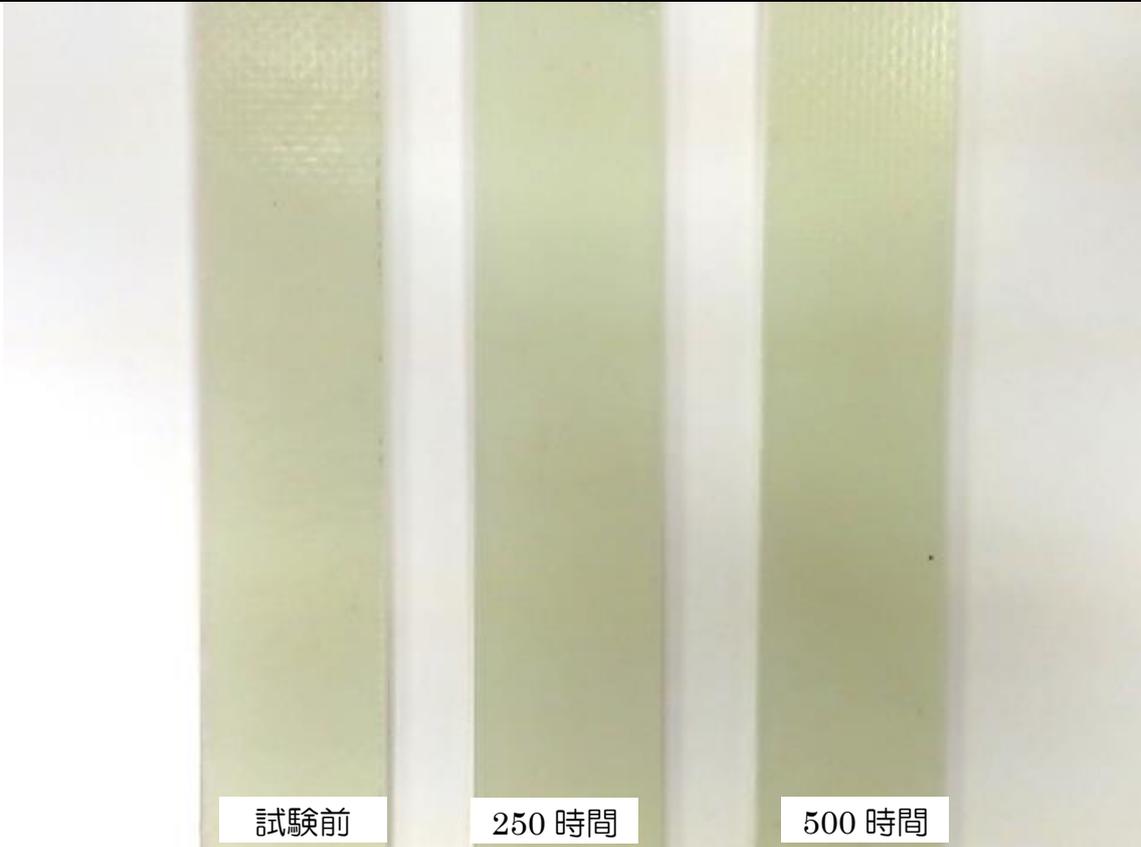
屋外曝露試験の前後における試料の外観を表10に示す。目視レベルでは色調の変化はほとんど確認できなかった。全光線透過率についてもおおむね60%以上と目標値以上であった。

また分光測色計における測定でも、数値の変化は僅かでありほとんど変化が無いといえるレベルと考えられる。

目標値である全光線透過率60%以上を保持している事が確認できた。

表10 屋外曝露試験のサンプル外観と色調変化

	全光線透過率%	La*	a*	b*
試験前	60.25	41.39	-1.25	-1.10
250h	60.78	39.65	-1.22	-1.16
500h	60.29	38.74	-1.10	-0.99

試験前                      250時間                      500時間

屋外曝露試験の試料外観

### 第3章 全体総括

本研究の目標は、下記の通りである。すなわち、GFRP／クレストの新規複合材にて、財団法人日本鉄道車両機械技術協会で実施している、国土交通省の定める鉄道車両用材料の燃焼判定試験における不燃性の認定を取得する。さらに同協会において、建築材料の不燃性試験にも用いられるコーンカロリーメータ発熱性試験においても、鉄道車両用の不燃材としての基準値をクリアする。上記基準を満たした上で、さらに光透過率を60%以上まで向上させる。

製品化に向けて、不燃透明材の量産化プロセスを確立する。具体的には、難燃化樹脂を用いた真空含浸（VaRTM）工法によるGFRP製造工法の確立、およびスプレー塗工法等を用いた粘土膜のコーティング工法を確立する。

不燃性が求められている鉄道車両用照明カバー及びLED照明を試作し、評価を行う。また、川下企業（日本車両製造㈱）のサンプルの評価を受け、改良を行う。

#### 【1】不燃透明材の製作及び量産化プロセスの確立

サブテーマ「不燃性の確立」に関して、宮城化成と産総研が共同で産総研東北センター事業所内で集中的に検討を推進することによって、鉄道車両用材料のアルコール燃焼試験及びコーンカロリーメータ試験の不燃性の基準を満たすことができる板材の設計値を確定することができた。具体的には、不燃透明材に用いられる、樹脂、ガラス繊維、無機材の種類、および配合比率についてスクリーニング、および最適な配合組成を決定し、基本構成が確定した。その結果、日本鉄道車両機械技術協会で不燃性の取得をすることができた。サブテーマ「光透過性の向上」に関して、これまで光透過性が40%であったところ、樹脂およびガラス繊維の屈折率に近い結晶シリカを用いること、樹脂、硬化剤、無機材を混合し、真空脱泡することにより、天然粘土に合成粘土を加える工夫を行ったことなどにより、目標値の60%を超える不燃透明材を開発し、目標を達成するに至った。サブテーマ「量産プロセスの確立 成形サイクルの向上」に関して、VaRTM工法用の金型及び生産設備の仕様設計を行い、照明カバーサンプルを製作した。金型の温度、樹脂の注入位置、型締め及び型内の真空度、樹脂の粘度、硬化時間等の最適な製造条件を確立し、さらに連続樹脂注入機を導入し、条件最適化を行うことにより、気泡を含まない高品質の照明カバーの試作に成功し、プロセス解析から52分のサイクルで量産できることが示され、目標である成形サイクル時間を、計算上であるが達成した。

#### 【2】厚膜塗工に適した粘土の開発

サブテーマ「低粘性合成粘土の開発」に関して、クニミネ工業株式会社で開発した低粘性粘土分散液で塗工テストを実施し、スプレー塗工が可能であることを確認した。具体的には、使用する粘土塗工層の原料の候補である、合成スティブンスイトについて、製品化時に想定しているスプレー塗工を可能とするべく、ペーストの低粘度化に取り組んだ。リチウム交換合成スメクタイトとカリウム交換天然スメクタイトを混合することによって、合成スメクタイトの既存品と比較して大幅な低粘度化が実現でき、最終処方粘土膜塗工液は有効成分5%にて650mPa・sとなり、4,000mPa・s以下という開発目標を達成した。サブテーマ「耐久性に優れた粘土

の開発」に関して、これまで吸水率が20%であったところ、有機バインダーを混合した最終処方粘土膜の吸湿率を評価し、乾燥後の加熱処理、トップコート塗布等の工程を追加することで吸湿率は4.8%となり、吸湿率5%以下という開発目標を達成した。サブテーマ「スプレー塗工に適した粘土の開発」に関して、最終処方粘土膜塗工液を用いて実際にスプレー塗工を実施し、スプレー塗工可能な濃度と粘度を把握した。その結果、塗工液の有効成分濃度が6.0~6.5%であれば安定してスプレー塗工でき、目標を達成した。

### 【3】LED照明器具の試作と評価

サブテーマ「光拡散性の向上」に関して、梶原電気株式会社において照明カバーの試作及び光拡散性の評価に使用するLED照明器具の検討及び設計を行った。また、不燃性の基準をみだす設計値で製作した板材の照度測定を行った。LED投光器ランプとLED蛍光灯型照明器具の試作を行い、不燃透明複合材と従来品の照度測定を行い比較したところ、投光器型、蛍光灯型の両者について、開発品である不燃透明複合材は従来の透明材と同等以上の光拡散性があることが確認できた。具体的には、【1】で試作した照明カバーをLED照明器具に取り付け、照度と照明からの角度をパラメータとして評価したところ、照明直下での明るさが従来品32Lxに対し、開発品67Lxで109%UPとなり、直下から2メートル離れた場所での明るさが従来品1.33Lxに対し、15.3Lxとなり、15%UPとなった。以上、直下の明るさ、および光の広がりについて、現状の10%UPを実現し、目標を達成した。サブテーマ「耐久性(85℃、85%RH)」に関して、3000時間経過後においても基本的に供試体の劣化は観察されず、3000時間の耐久性を実証した。さらに、500時間の屋外暴露試験においても、変色、全光線透過率とも有意な変化は認められず目標を達成した。財団法人岩手県南技術研究センターにおいては、クレーストをコーティングしたGFRP板の強度試験を行い、一般的なGFRP板と同等の数値が得られた。またクレーストとGFRPの密着性の試験を行ったところ、密着性に関しては十分との結果が得られた。

開発の途中段階において、日本車両製造からサンプル板の評価を受けた。その際に外観の改善と軽量化について指摘を受けた。この指摘を改善する対策を講じて、最終的には、指摘項目について改善した試料を作製する方法を確立した。