

平成27年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「無機ガラスに代替可能な透明ナノポリマーアロイの開発」

研究開発成果等報告書

平成28年3月

委託者 関東経済産業局
委託先 株式会社つくば研究支援センター

目次

	頁
第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	5
1-3 成果概要	6
1-4 当該研究開発の連絡窓口	6
第2章 本論	7
2-1 透明ナノポリマーアロイ創製における加工条件の確立	7
2-2 透明ナノポリマーアロイの材料設計指針の確立	12
2-2-1 透明ナノポリマーアロイのポリマー組成と微細構造との相関解明	12
2-2-2 透明ナノポリマーアロイにおけるポリマー組成と力学性能等との相関解明	14
2-2-3 フィラー添加と力学性能等との相関解明	25
1) フィラー添加による力学性能の改善	
2) シリカ系粒子のハードコートによる耐摩耗性の改善	
2-2-4 最適化した透明ナノポリマーアロイのサンプル作製	37
1) 耐久性（耐ヒートサイクル）の評価	
2) 紫外線吸収性の評価	
3) 断熱性（曇りにくさ）の評価	
4) 複屈折性の評価	
2-3 自動車用部材としての透明ナノポリマーアロイの最適化	45
2-3-1 自動車用窓材としての適性評価	45
1) 窓板評価用平板の金型設計	
2) 金型を用いた窓板評価用平板の作製	
3) 金型の最適化と平板作製	
2-3-2 自動車照明カバー薄肉化のための適性評価	50
1) 照明カバー評価用平板の金型設計	
2) 金型を用いた照明カバー評価用平板の作製	
3) 金型の最適化と平板作製	
最終章 全体総括	53

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

【研究背景】

(五) プラスチック成形加工に係る技術に関する事項

1 プラスチック成形加工に係る技術において達成すべき高度化目標

(4) 川下分野特有の事項

2) 自動車に関する事項

① 川下製造業者の抱える課題及びニーズ

ア. 軽量化

自動車産業においては軽量化が喫緊の課題である。自動車各部においてプラスチック（ポリマー）素材を積極的に導入して軽量化が図られているが最後の砦となっているのがガラス窓である。窓材をポリマーに代替すれば40%以上の軽量化が実現する。また、近年、自動車用照明カバーも薄肉化が求められている。

環境・エネルギー問題の解決 ⇒ 自動車の燃費向上
⇒ 自動車の“**軽量化**”が必須

☆ 自動車の窓ガラス等はプラスチック（ポリマー）素材に代替することで**40%以上の軽量化が実現する！**

☆ 無機ガラス（合せガラス）に代替可能な透明ナノポリマーアロイ材料の創製が期待されている！



② 研究開発の背景（これまでの取組など）

自動車業界では、世界的な環境・エネルギー問題に対応するため、特に燃費向上に向けて自動車各部の部品の軽量化を進めてきた。特に、自動車部品をプラスチック（ポリマー）素材に代替することで大幅な軽量化を実現してきたが、ガラス窓の軽量化は実現していない。

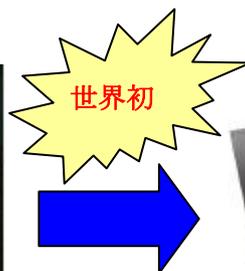
ガラス窓を従来の無機ガラスからポリマー素材に代替することで40%以上の軽量化が図れることから、最近、耐衝撃性に優れたポリカーボネート（PC）を窓材として利用しようとする研究開発が盛んになっている。欧州では、すでに10年前からPC樹脂にハードコートしたものをパノラマルーフ

などに採用し始めている。近年、国内でも PC 樹脂にハードコートしたものが極一部の車（トヨタ・プリウス）の三角窓やパノラマroof等に試採用されているが、この手法ではハードコート処理を必要とするため、大量の有機溶剤を使用するので作業環境の悪化が懸念されるだけでなく、大型のハードコート用の設備を導入する必要があり、コストの増大も招くとの理由から自動車業界では PC のハードコート品を敬遠する動きが強い。

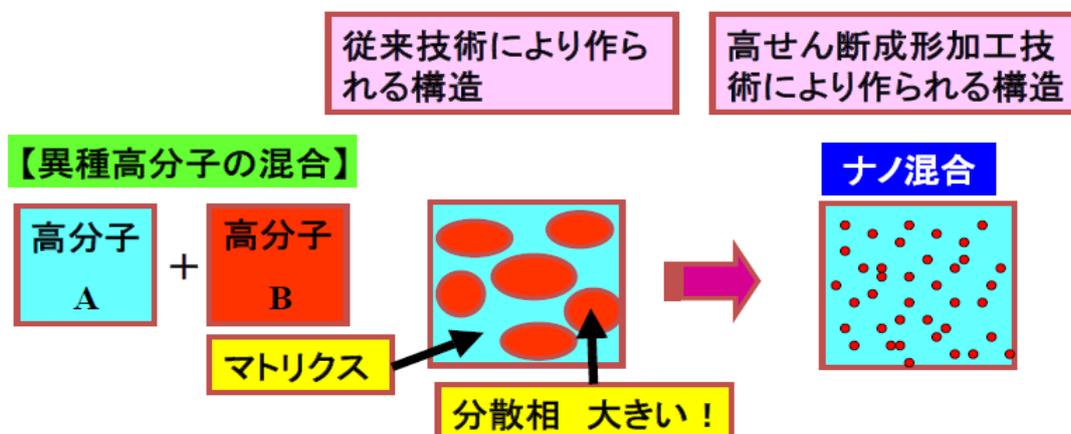
そこで、自動車業界から注目されているのが、本課題で提案している**透明ナノポリマーアロイ創製技術の開発**である。弊社の清水が産総研在職中に発明（開発）した『高せん断成形加工技術』を用いて、共に透明ポリマーとして有名なポリカーボネート (PC) とポリメチルメタクリレート (PMMA) とから成る透明ナノポリマーアロイの創製に世界で初めて成功した。PC と PMMA は相補的な性能を有しており、PC は耐衝撃性や延性に優れ、PMMA は弾性率が高く剛性に優れる。従って、この両ポリマーの透明性を維持しながら、PC と PMMA のアロイ化を図ることにより剛性と延性のバランスのとれた、無機ガラスに代替可能な透明窓材が創製されるはずであるが、従来技術である混練押出技術を用いた PC と PMMA のアロイ化ではナノレベルでの混合ができずにアロイは不透明になってしまい、肝心の透明性を損なう結果となっていた。そこで、弊社の独自技術である、高せん断成形加工技術（特許 4745684、特許 5238926、PCT/JP2009/069919 等）を用いて、PC/PMMA 系の透明ナノポリマーアロイを開発することにより、ハードコートが不要な自動車用窓材の創出が可能となる。さらに、自動車用照明カバーにも透明ナノポリマーアロイの採用が期待されており、照明カバーの薄肉化の実現を目指す。



(混練押出技術の装置)
高いせん断応力を付与できない



(高せん断成形加工技術)
極めて高い高せん断応力を付与可能



③ 研究開発の目的及び目標

環境・エネルギー問題に対応するための次世代自動車を普及させるためには、電気自動車の普及のみならず、自動車各部の“軽量化”による燃費向上が必須である。本事業では、まさしく自動車軽量化の最後の砦と言われているガラス窓を透明ナノポリマーアロイに代替することで40%以上の軽量化を実現することが期待されている。

共に透明ポリマーとして有名なポリカーボネート（PC）とポリメチルメタクリレート（PMMA）は相補的な性能を有しており、PCは耐衝撃性や延性に優れ、PMMAは弾性率が高く剛性に優れる。従って、この両ポリマーの透明性を維持しながら、PCとPMMAのアロイ化を図ることにより剛性と延性のバランスのとれた、無機ガラスに代替可能な透明窓材が創製されることが期待される。

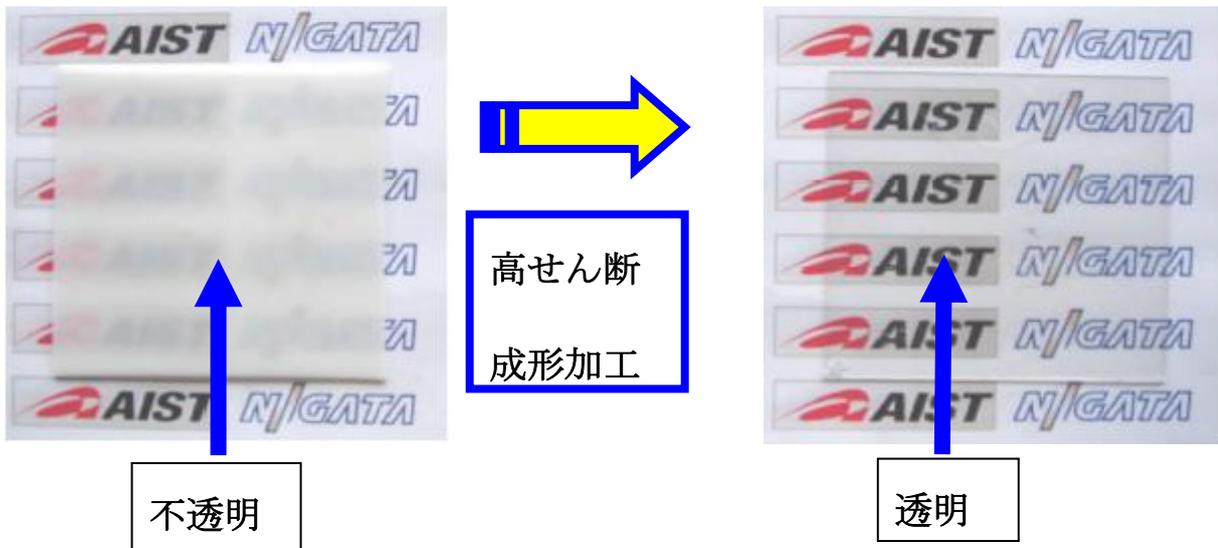
しかしながら、従来技術であるプラスチック成形加工技術（例えば押出成形加工技術）によるPCとPMMAのアロイ化ではナノアロイができないため不透明になってしまい、肝心の透明性を損なう結果となっていた。

PC と PMMA のアロイ化の比較

世界初

(従来技術)

(新技術)



課題

- ・ PC/PMMA のナノアロイ化は不可能
- ・ アロイは不透明となる

特徴

- ・ PC/PMMA のナノアロイ化が可能
- ・ アロイは透明になる

(新技術を実現するために解決すべき研究課題)

弊社清水が産総研在職中に世界に先駆けて開発した高せん断成形加工技術(特許 4745684、特許 5238926、PCT/JP2009/069919 等)を用いることにより、PC/PMMA 系ナノアロイを創製できるので、アロイは透明になり、無機ガラスに代替可能な透明窓材が創製される。本課題において PC/PMMA 系アロイの加工条件—組成—材料物性の相関を解明して透明ナノポリマーアロイの材料設計指針を確立することにより、自動車用窓材への利用ならびに自動車用照明カバーの薄肉化が可能となる。

（高度化目標）

ア. 薄肉化、中空成形、発泡成形技術の向上

ウ. 繊維強化等の複合材料、高速複合材料成形、高精度加工技術の向上

弊社の技術開発担当取締役の清水が産総研在職中に世界に先駆けて開発した高せん断成形加工技術を用いて無機ガラスに代替可能なポリカーボネート（PC）とポリメチルメタクリレート（PMMA）とから成る透明ナノポリマーアロイを開発し、加工条件－組成－力学性能の相関を解明して最適化を行い、自動車用窓材への応用ならびに自動車用照明カバーの薄肉化を進め、自動車のさらなる軽量化に資する。従来技術では、例えば、一般的な混練押出技術を用いた PC と PMMA のアロイ化では不透明になってしまい、肝心の透明性を損なう結果となっていたので窓材や照明カバーの開発は不可能である。

【研究目的及び目標】

1) 研究開発の目的

環境・エネルギー問題に対応するため、自動車産業においては軽量化が喫緊の課題である。自動車各部において、プラスチック（以下、「ポリマー」という。）素材を積極的に導入して軽量化が図られているものの、ガラス窓等については導入が遅れている。

本研究開発では、高せん断成形加工法により透明ナノポリマーアロイを開発し、ガラス窓を従来の無機ガラス等からポリマー素材に代替することで40%以上の軽量化を実現し、自動車の更なる軽量化を図ることを目的とする。

2) 研究開発の目標

本研究開発の目標は、透明ナノポリマーアロイを開発し、自動車用窓材への利用ならびに自動車用照明カバーの薄肉化を図ることである。このような透明ナノポリマーアロイを開発するため、以下の項目を達成すると共に、自動車用窓材ならびに照明カバー薄肉化に必要な物性の技術的目標値として以下の数値を設定し、これらの目標値を達成するための、材料設計指針を確立する。

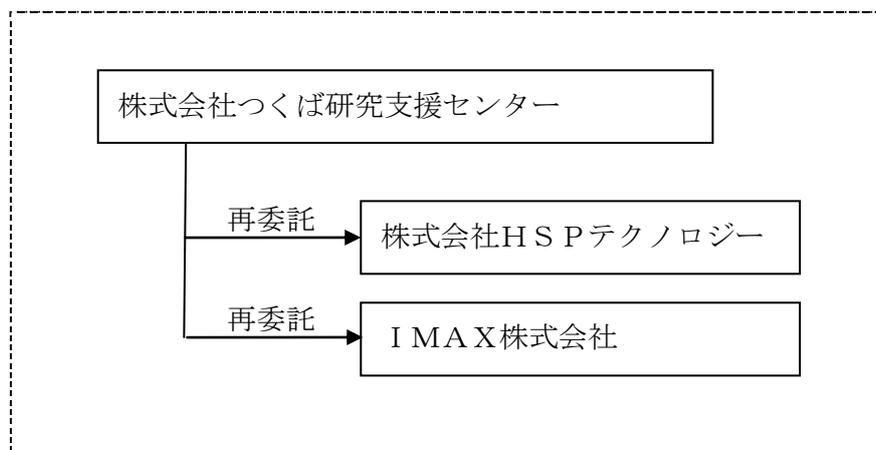
【1】 自動車用部材としての透明ナノポリマーアロイの最適化

（物性の技術的目標値）

- ・ 耐摩耗性（耐傷付き性）：テーパー摩耗試験において Δ 4%以下@100回転
- ・ 力学強度（引張弾性率）：2.5 GPa 以上
- ・ 耐衝撃性（シャルピー衝撃試験ノッチ付き）：45 kJ/m² 以上
- ・ 耐久性（耐ヒートサイクル）：
-30℃×2時間 ⇔ 80℃×2時間（12 サイクル）
- ・ 紫外線吸収性：紫外線透過率 20%以下@300 nm
- ・ 断熱性（曇りにくさ）：熱伝導率 0.5 W/m/K 以下

1-2 研究体制

【研究組織（全体）】



総括研究代表者（P L）
株式会社HSPテクノロジーズ
代表取締役社長 兼 開発部
部長 清水 博

副総括研究代表者（S L）
I MAX株式会社株式会社
常務取締役 三浦 隆寛

【研究員】

〈再委託先〉

（研究員）

[株式会社HSPテクノロジーズ]

氏名	所属・役職
清水 博	代表取締役社長 兼 開発部 部長
増田 一之	取締役 CFO 兼 営業部 部長
塚田 英幸	開発部

[I MAX株式会社]

氏名	所属・役職
三浦 隆寛	常務取締役
小林 弘征	技術開発部 リーダー
青山 幸弘	技術開発部 技術課

【他からの指導・協力者（アドバイザー）】

- ・自動車産業： 自動車メーカーT社、自動車部品メーカーK社
- ・半導体産業： K社
- ・成形加工機産業： T社

1-3 成果概要

高せん断成形加工技術を用いることにより、可視光波長域で80%以上の透過率を有する透明ナノポリマーアロイの創製加工条件を確立した。PMMAの組成比率が増すと、混練時間が長くなり、焼けの発生につながるが、混練時間を短くするには、PCとPMMAとの粘度比を大きくすることで実現できることが分かった。いずれの透明ナノポリマーアロイのTEM写真観察からも分子レベルで相互に溶解した極めて微細かつ均質な構造が形成されており、この微細構造形成により散乱が抑えられる結果となり、アロイの優れた透明性が実証された。

応力-ひずみ特性から得られる引張弾性率、引張強度、破断伸びなどの力学特性が、構成ポリマーの組み合わせ並びに組成によりどのように推移するかの知見を得ることができた。

さらに、透明ナノポリマーアロイを最適化することにより耐摩耗性（耐傷付き性）、耐久性（熱ヒートサイクル）、紫外線吸収性、断熱性（曇りにくさ）などの技術目標値をクリアすることができた。また、アロイ化により複屈折性が低減化することも検証することができた。

また、自動車用部材としての透明ナノポリマーアロイの最適化を図るため、自動車用窓材としての適性評価ならびに照明カバー薄肉化のための適性評価を目指して3mm厚の窓板評価用平板ならびに2mm厚の照明カバー評価用平板を作るべく、金型から設計を進めてきた。これらの金型を用いてそれぞれのテストピースを作製することができた。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

(フリガナ)：タカタ セイシ

氏名： 高田青史

所属組織名：株式会社つくば研究支援センター

所属役職：研究支援部次長

Tel: 029-858-6000 Fax: 029-858-6014

E-mail: tci-is@tsukuba-tci.co.jp

第2章 本論

2-1 透明ナノポリマーアロイ創製における加工条件の確立

株式会社HSPテクノロジーズ 清水 博

可視光波長域における透過率が80%以上となる透明ナノポリマーアロイの創製加工条件を確立するため、各ポリマーの溶融粘度を測定し、さらにはPCとPMMAの粘度の比が成形加工条件に及ぼす効果を検討した。

1) 構成ポリマーを最適選定するための溶融粘度の測定

(実験)

それぞれのPCならびにPMMAは100°Cで12時間、真空乾燥機にて予備乾燥した後、溶融粘度の測定に供した。溶融粘度の測定は、キャピラリーレオメーター(東洋精機製作所製)を用いて、230°Cにて行った。用いたキャピラリーの長さおよび径は、それぞれ10mmと1mmである。溶融粘度のデータは、縦軸に粘度、横軸にせん断速度に対してプロットされる。

(結果)

以下の図2-1-1に示されるように5種類のPC(実線)と4種類のPMMA(破線)の溶融粘度を測定した。図からも明らかなように、PCの溶融粘度は種類に依存して変化している一方、全てのPC粘度はPMMAよりも高くなっていることが分かった。また、PMMAに関しては、4種類の全てがほぼ同じ粘度であることが分かった。

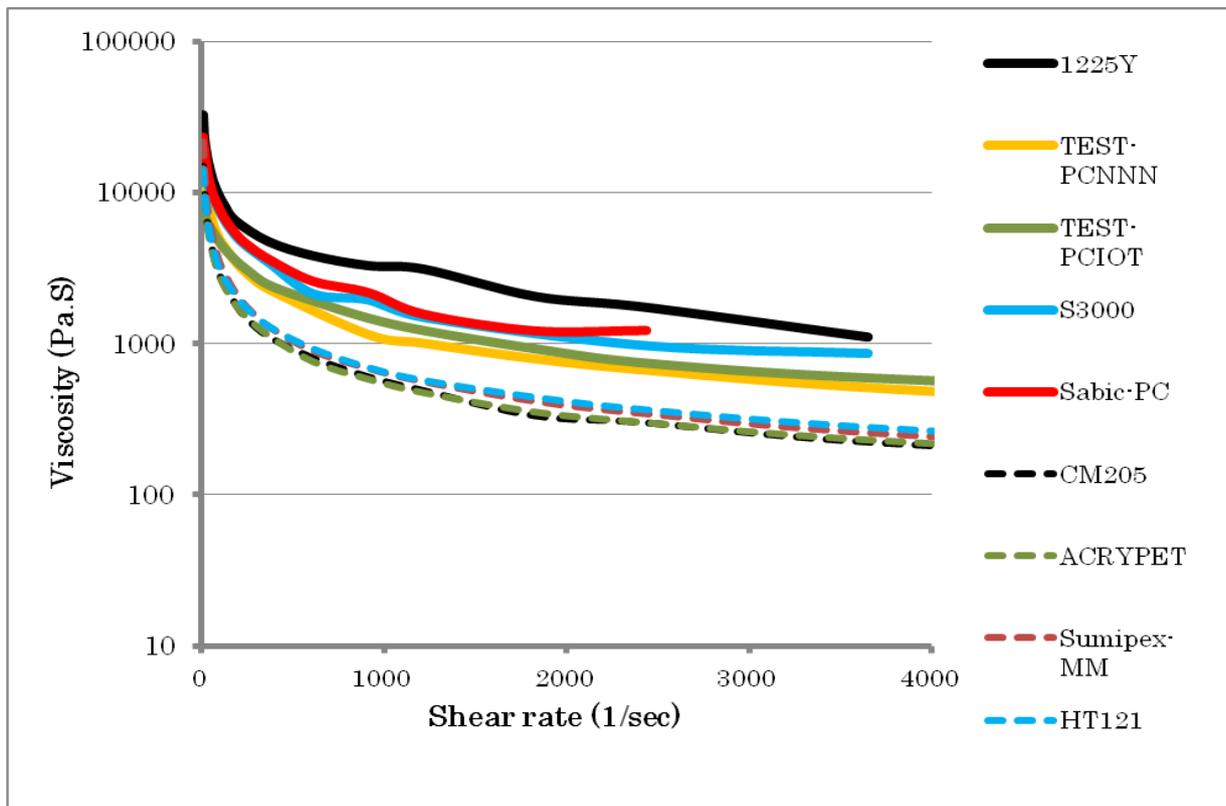


図2-1-1 PCならびにPMMAポリマーの溶融粘度(実線はPC破線はPMMA)

次に、上記で測定したPCとPMMAの粘度の比をプロットしたのが図2-1-2である。ここでの比率は、(PMMAの粘度/PCの粘度)で表している。図2-1-2から、概ね粘度比は2つのグループに大別される

ことが分かった。すなわち、1つ目のグループは、粘度比が0.2前後のものである。これは、PMMAの粘度に対して、PCの粘度が5倍程度高い組み合わせとなっている。2つ目のグループは、粘度比が0.5前後のものである。これは、PMMAの粘度に対して、PCの粘度が2倍程度であり、両者の粘度に近い高い組み合わせとなっている。

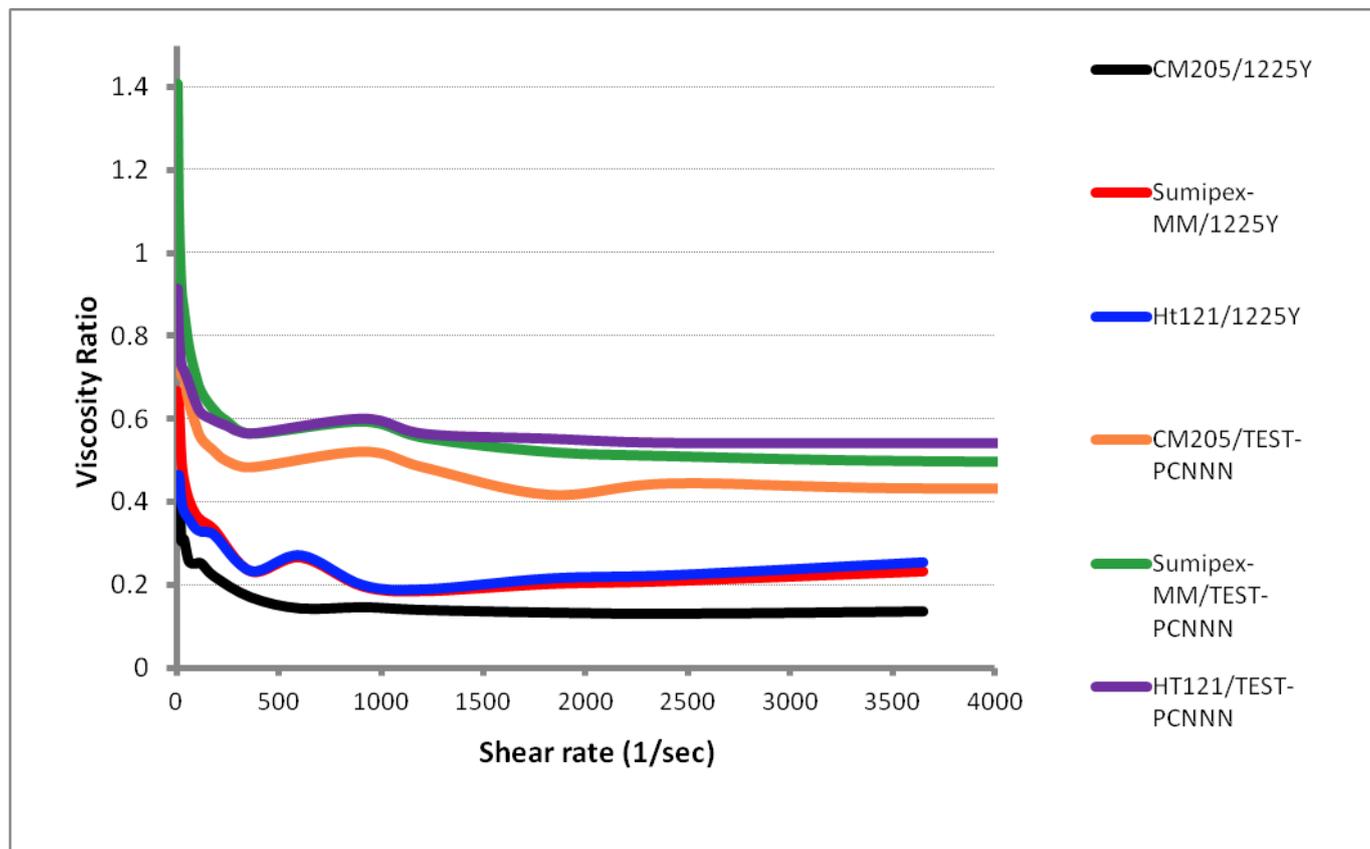


図 2-1-2 ポリマーの粘度比 (PMMA の粘度/PC の粘度)

2) 高せん断成形加工条件の検討

(実験)

高せん断成形加工を実施する際に、各々の PC ならびに PMMA は 100℃で 12 時間、真空乾燥機にて予備乾燥した後、予め所定量の重量組成にて秤量した PC/PMMA ドライブレンド物を二軸混練押出機 (株井元製作所製 IMC-1ADA 型) に投入し、スクリー回転数 100 rpm にて混練した。この混練押出物はストランド状に押出され、それを直ちに小型ペレタイザー (東洋精機製作所 (株) 製 MPETC1) を用いて、ペレット状試料を作製し、これを高せん断成形加工の実験に供した。

高せん断成形加工条件の検討は、成形温度 230℃、スクリー回転数 3000 rpm とし、各々の PC/PMMA 試料が透明になる混練時間を探索した。

(結果)

PC と PMMA の組み合わせ、ならびに構成ポリマー間の組成を変えてアロイを作製し、透明性が発現する加工条件を探索した。ここでは、条件探索を単純化するため、成形温度を 230℃、高せん断スクリー回転数を 3000 rpm に固定し、各アロイが透明になる混練時間を検討した。また、各アロイの組成は、PC/PMMA=90/10、80/20、70/30 の 3 通りとした。

表 2-1-1 にアロイが透明化した高せん断成形加工条件をまとめて示す。

この表からも明らかなように、各アロイにおいて、PMMA の組成比率が増えると、混練時間が増大することが分かった。また、同じ組成においても構成ポリマー間の粘度比が変わることで成形加工条件

に影響を及ぼすことが分かった。すなわち、図 2-1-2 で示された、粘度比が 0.2 前後のグループ（図 2-1-2 の下部 3 つのアロイ系）では、PMMA 組成を増やしても、それ程混練時間の増大はなかったが、粘度比が 0.5 前後のグループ（図 2-1-2 の上部 3 つのアロイ系）では、PMMA 組成が増えると、混練時間が著しく増大することが分かった。

従って、今後は高弾性率の PMMA の利用を考慮すると、PC 側においてもより高粘度タイプのものを選択し、粘度比を大きくすることで混練時間の短縮化を図ることが期待される。

表 2-1-1 PC/PMMA アロイを透明化する高せん断成形加工条件

材料	組成	成形温度 (°C)	スクリー回転 (rpm)	混練時間 (s)
1225Y/CM205	90/10	230	3000	7
	80/20	230	3000	14
	70/30	230	3000	28
TEST-PCIOT/CM205	90/10	230	3000	15
	80/20	230	3000	75
	70/30	230	3000	110
TEST-PCIOT/ACRYPET	90/10	230	3000	25
	80/20	230	3000	60
	70/30	230	3000	110
TEST-PCNNN/CM205	90/10	230	3000	25
	80/20	-	-	-
	70/30	-	-	-
1225Y/Sumipex-MM	90/10	-	-	-
	80/20	230	3000	17
	70/30	-	-	-
1225Y/HT121	90/10	230	3000	25
	80/20			
	70/30			

3) 分光透過率および分光ヘイズ値の測定

(実験)

作製した透明ナノポリマーアロイの分光透過率ならびに分光ヘイズ値は、高せん断成形加工後の試料を熱プレスにより 0.5 mm 厚のシートを作製し、このシートを用いて分光ヘイズメーター（日本電色製 SH7000 型）により 380 nm～780 nm の波長範囲にて測定した。

(結果)

上記で作製した透明ナノポリマーアロイについて分光ヘイズメーターを用いて、可視波長域における全光線透過率 (TT) % および分光ヘイズ値を測定した。図 2-1-3 には、PC、PMMA、および PC/PMMA ナノアロイの分光透過率を示す。図からも明らかなように、PMMA 単体が最も透過率が高く、92%以上の透過率を有している。PC 単体のそれはほぼ 90%である。これに対して PC/PMMA ナノアロイの分光透過率は長波長側では 90%レベルの高い透過率を示すが、短波長側では PMMA の組成が増大するにつれて、透過率が低下することが分

かった。これは、PMMA の組成が増えると、表 1 の成形加工条件からも明らかなように、混練時間が急激に増大するため、成形加工中にポリマーの” 焼け” が発生し、透明ではあるが、” 黄色味” が増してくるためである。

従って、図 2-1-4 の分光ヘイズ値の結果にも、それが反映しているのが良く分かる。すなわち、PMMA 単体、PC 単体、さらには PC/PMMA ナノアロイの 90/10 組成までは極めて小さいヘイズ値であるが、PMMA 組成が 80/20、70/30 と増えていくと急激にヘイズ値が増大してしまうことが分かった。

また、図 2-1-3 には一組の PC/PMMA ナノアロイの分光透過率のみを示したが、図 2-1-5 にはそれら以外の PC/PMMA ナノアロイの分光透過率を示した。この図からも、構成ポリマーの粘度比が小さい組み合わせのアロイ、もしくは粘度比が大きくても PMMA 組成が増えることにより、成形加工条件において混練時間が増大することで、焼けにより黄色味が出てくるのが短波長域での透過率低下に至っていることが示唆された。

今後、このようなアロイの短波長域での透過率低下を抑えるためには、加工条件において混練時間を短くする、もしくはスクリー回転数を下げる、あるいは成形加工時に、適切な酸化防止剤を添加して、” 焼け防止” をするなどの対策を講じる必要があると思われる。

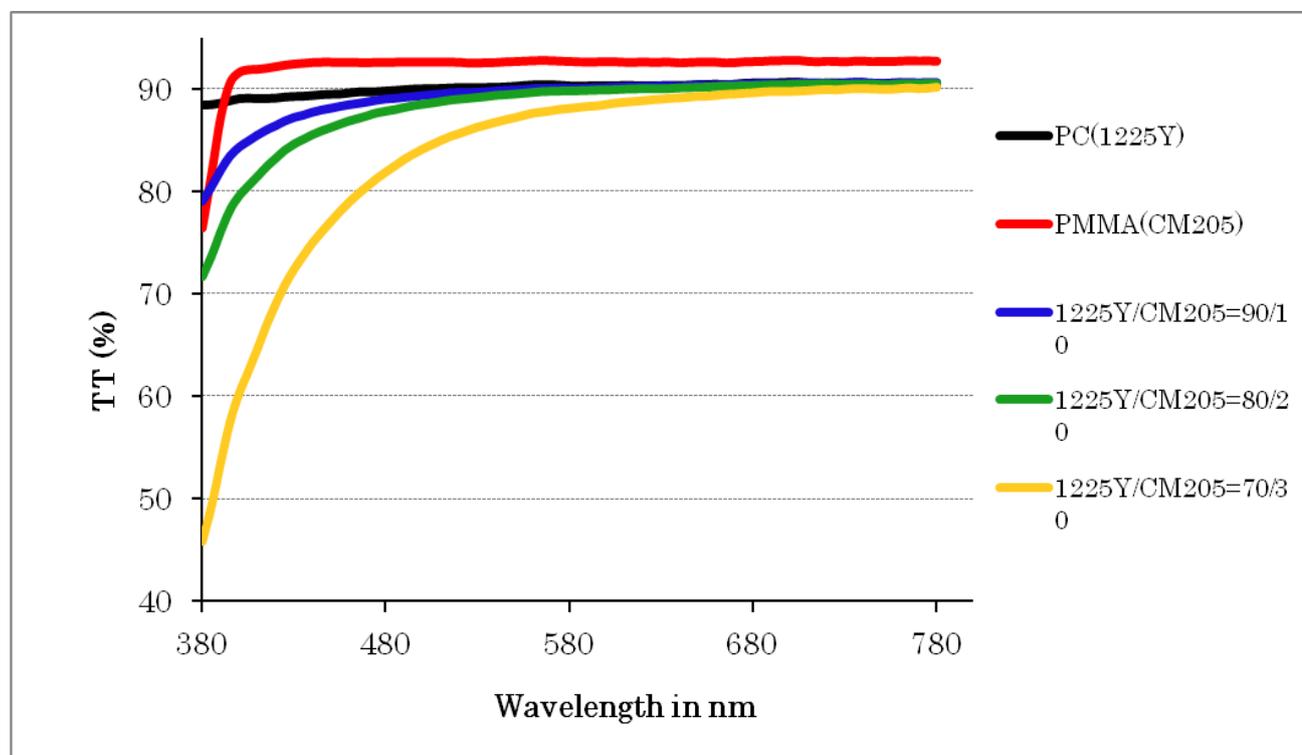


図 2-1-3 PC、PMMA、および PC/PMMA ナノアロイの分光透過率

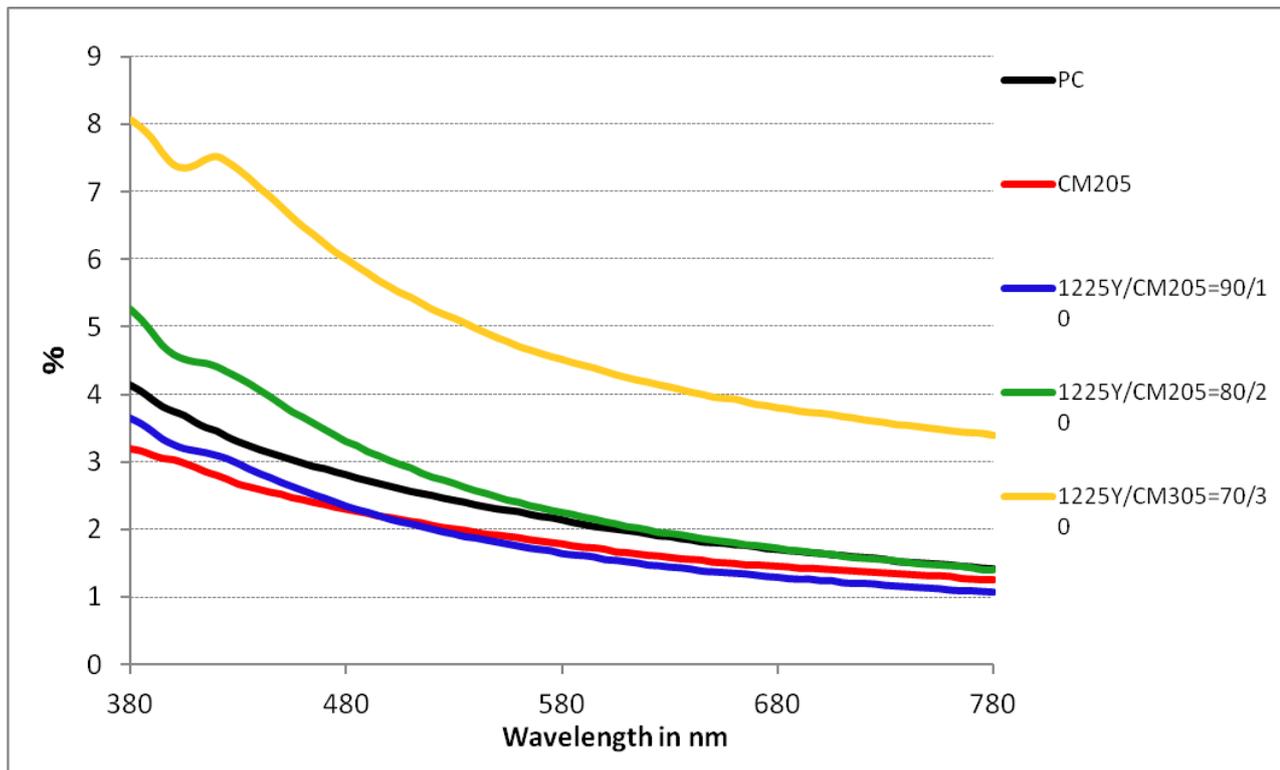


図2-1-4 PC、PMMA、およびPC/PMMAナノアロイの分光ヘイズ値

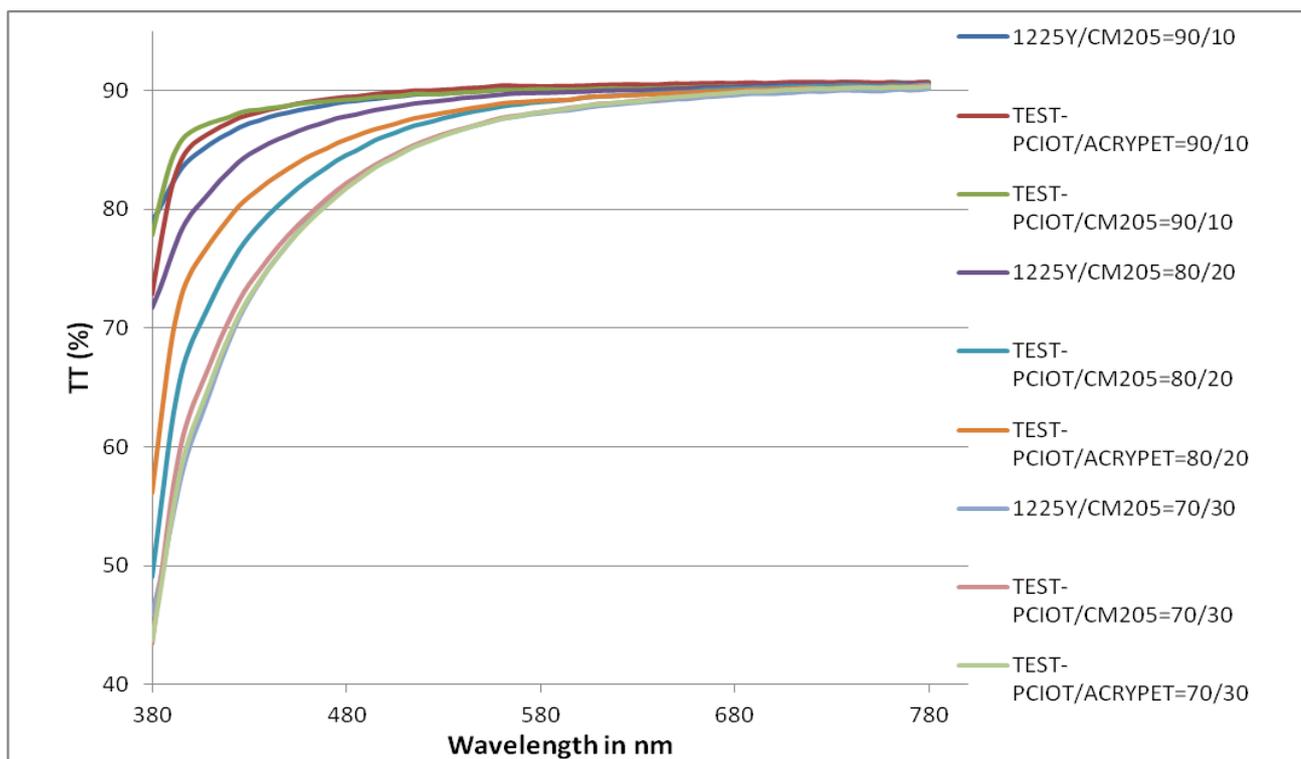


図2-1-5 その他PC/PMMAナノアロイの分光透過率

(まとめ)

可視光波長域で80%以上の透過率を有する透明ナノポリマーアロイの創製加工条件を確立した。PMMAの組成比率が増すと、混練時間が長くなり、焼けの発生につながるが、混練時間を短くするには、PCとPMMAとの粘度比を大きくすることで実現できることが分かった。

2-2 透明ナノポリマーアロイの材料設計指針の確立

株式会社HSPテクノロジーズ 清水 博

2-2-1 透明ナノポリマーアロイのポリマー組成と微細構造との相関説明

(実験)

透過型電子顕微鏡観察は、各々の高せん断成形加工後の押し出し物試料をエポキシ樹脂にて包埋してウルトラマイクローム（ライカ社製UCT）にて超薄切片（厚さ 100 nm）として切り出した試験片を染色剤（ RuO_4 ）で染色した後、透過型電子顕微鏡装置（JEOL 社製 JEM-1230）を用いて、観察した。加速電圧 120 kV にて行い、画像は CCD カメラで取得した。

(結果)

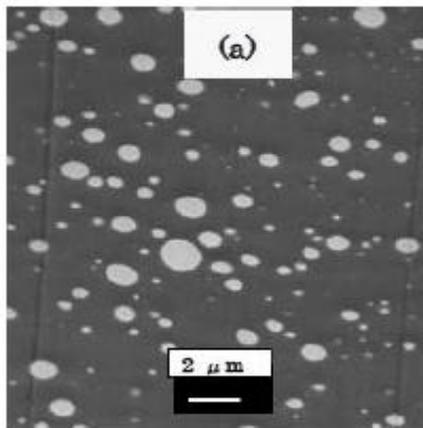
透明ナノポリマーアロイのポリマー組成と微細構造との相関を説明するため、PC/PMMA アロイの微細構造を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察した。

図 2-2-1 には、低せん断成形加工した PC(1225Y)/PMMA(CM205)=80/20 アロイの TEM 写真(a)と高せん断成形加工したアロイの TEM 写真(b)を並べて示した。この写真からも明らかなように低せん断成形加工した場合の PC(1225Y)/PMMA(CM205)=80/20 アロイは白濁しており、写真に示されるように、PMMA 分散相（写真の白い部分）のサイズは 300 ~ 1,500 nm と非常に大きいことが分かった。一方、高せん断成形加工したアロイは透明であり、このアロイでは PMMA 分散相のサイズは 10 nm 前後であり、非常に微細な構造であることが分かった。

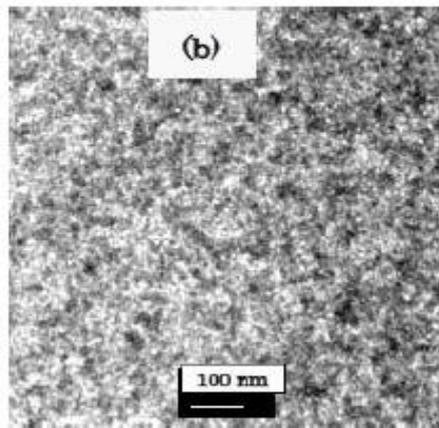
さらに、図 2-2-2 には、構成ポリマーの組み合わせならびに組成を変えた透明ナノポリマーアロイの TEM 写真を示した。図 2-2-2 (1) は TEST-PCNNN/CM205=90/10 アロイの構造であるが、相が分離しておらず、均質な構造となっている。唯一、この写真下部中央に単独の PMMA 分散相が一つ観察されている。図 2-2-2 (2) と (3) は、それぞれ TEST-PCNNN/HT121=80/20 と 1225Y/ HT121=80/20 の構造であるが、これらの構造は極めて微細かつ均質であり、分子レベルで相互に溶解していることが示唆された。一方、図 2-2-2 (4) は、1225Y/CM205=70/30 の構造であり、PMMA の組成が 30% が増えると、微細な構造が観察されている一方で、PC 相に馴染んでいない 50~250 nm サイズの PMMA 相が散見されることが分かった。このように構成ポリマーの組み合わせを変えても、PC/PMMA の組成が 80/20 までは、極めて微細かつ均質な構造が形成され、アロイは分子レベルで相互に溶解しているような写真が観察された。また、PC/PMMA=70/30 組成では、微細な構造が観察されている一方で、PC 相に馴染んでいない MMA 相が出現してくることが分かった。

いずれの透明ナノポリマーアロイの TEM 写真観察からも分子レベルで相互に溶解した極めて微細かつ均質な構造が形成されており、この微細構造形成により散乱が抑えられる結果となり、アロイの優れた透明性が実証された。

低せん断加工(a)及び高せん断加工(b)した
PC/PMMA=80/20ポリマーアロイのTEM写真



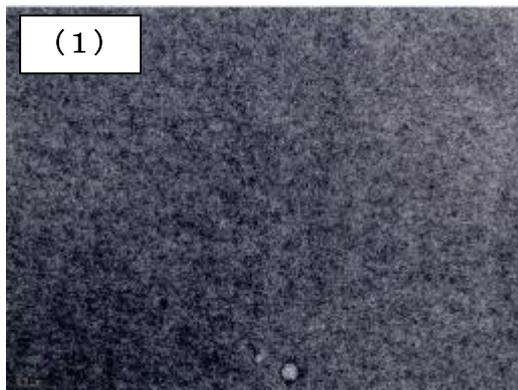
PMMA分散相のサイズは
300~1,500 nm



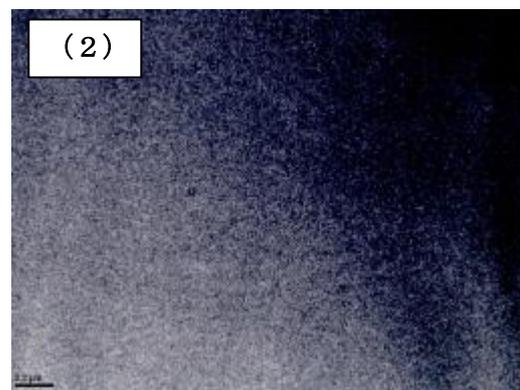
PMMA分散相のサイズは
10 nm前後

上記写真において黒く染色されているのはPC相

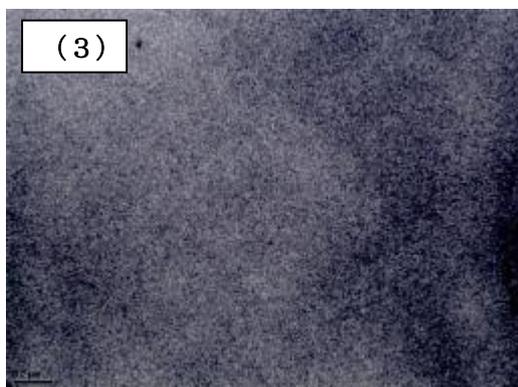
図2-2-1 低せん断成形加工したPC(1225Y)/PMMA(CM205)=80/20アロイのTEM写真(a)
と高せん断成形加工したアロイのTEM写真(b)



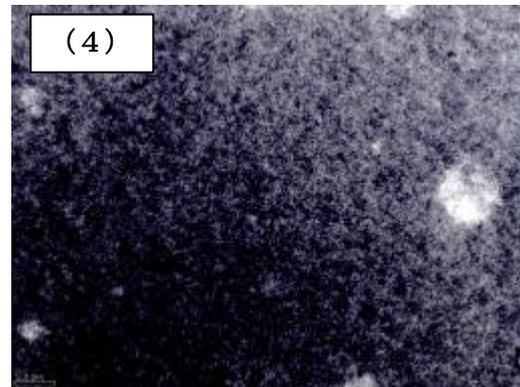
TEM(TEST-PCNNN/CM205=90/10)



TEM(TEST-PCNNN /HT121=80/20)



TEM(1225Y/HT121=80/20)



TEM(1225Y/CM205=70/30)

図2-2-2 PCとPMMAの組み合わせおよび組成を変えた系のTEM写真

2-2-2 透明ナノポリマーアロイにおけるポリマー組成と力学性能等との相関解明

透明ナノポリマーアロイにおけるポリマー組成と力学性能等との相関を解明するため、アロイの力学性能（応力-ひずみ特性、耐摩耗性、耐衝撃性等）を測定した。

1) 応力-ひずみ特性の測定

（実験）

各試料の応力-ひずみ特性の測定は、ASTM D638 に規定された方法に準拠し、まず試料のシートを作製し、そこからダンベル試験片【JIS K7113-2(1/2) 号 (L 60 , W3 mm) 厚みは 0.5 mm】を作製した。このダンベル試験片を引張試験機（オリエンテック社製 Tensilon UTM-300）に取り付け、引張モードにて 20℃、相対湿度 50%の雰囲気下で、クロスヘッド速度 10 mm/min で行った。

（結果）

図 2-2-3 には、PC 単体（1225Y, TEST-PCIOT）および PMMA 単体（CM205, ACRYPET）の応力-ひずみ特性の結果を示した。これらの特性曲線から引張弾性率、引張強度、破断伸びなどの重要な力学性能を解析することができる。この図からも明らかなように PMMA 単体（CM205, ACRYPET）は応力-ひずみ特性の極く初期段階において破断してしまうが、直線部の傾きが急であり、弾性率が高いことがこの曲線からも示唆される。一方の PC 単体（1225Y, TEST-PCIOT）は初期段階における立ち上がりとその傾きは PMMA よりも低いので弾性率は低くなることは予想されるが、破断せずに 100%以上の伸びがあることが分かる。図 2-2-3 の結果だけを見ても、PC と PMMA とは力学性能において、かなり異なる性質を持っていることが分かる。

続いて、図 2-2-4 には PC（1225Y）/PMMA（CM205）アロイの各組成での応力-ひずみ特性の結果を示した。この応力-ひずみ特性の結果から、この構成ポリマーの組み合わせによるアロイでは、その組成を PC/PMMA=90/10 から 80/20, 70/30 と PMMA 組成を増やしていても、優れた伸びを維持していることが分かった。

さらに、図 2-2-5～図 2-2-7 には、構成ポリマーの組み合わせ、ならびに組成を変えて測定した応力-ひずみ特性の結果を示す。PC（TEST-PCIOT）/PMMA（CM205）アロイでは、図 2-2-5 から明らかなように、特に破断伸びが悪くなり、PMMA 組成を増やしていくと、急激にアロイの伸びが損なわれることが分かった。図 2-2-6 に示した PC（TEST-PCIOT）/PMMA（ACRYPET）アロイも同様の傾向にあることが示された。

また、図 2-2-7 には PC（TEST-PCNNN）/PMMA（CM205）=90/10 アロイならびに PC（1225Y）/PMMA（Sumipex-MM）=80/20 アロイの応力-ひずみ特性を示した。PC（TEST-PCNNN）/PMMA（CM205）=90/10 アロイで顕著なのは組成が 90/10 と PMMA 組成が低いのに関わらず、図のように急峻な立ち上がりを見せる一方、すぐに破断してしまう挙動を示した。一方、PC（1225Y）/PMMA（Sumipex-MM）=80/20 アロイは、PC（1225Y）/PMMA（CM205）アロイと同様に、破断伸びに優れ、バランスの良い特性を示した。

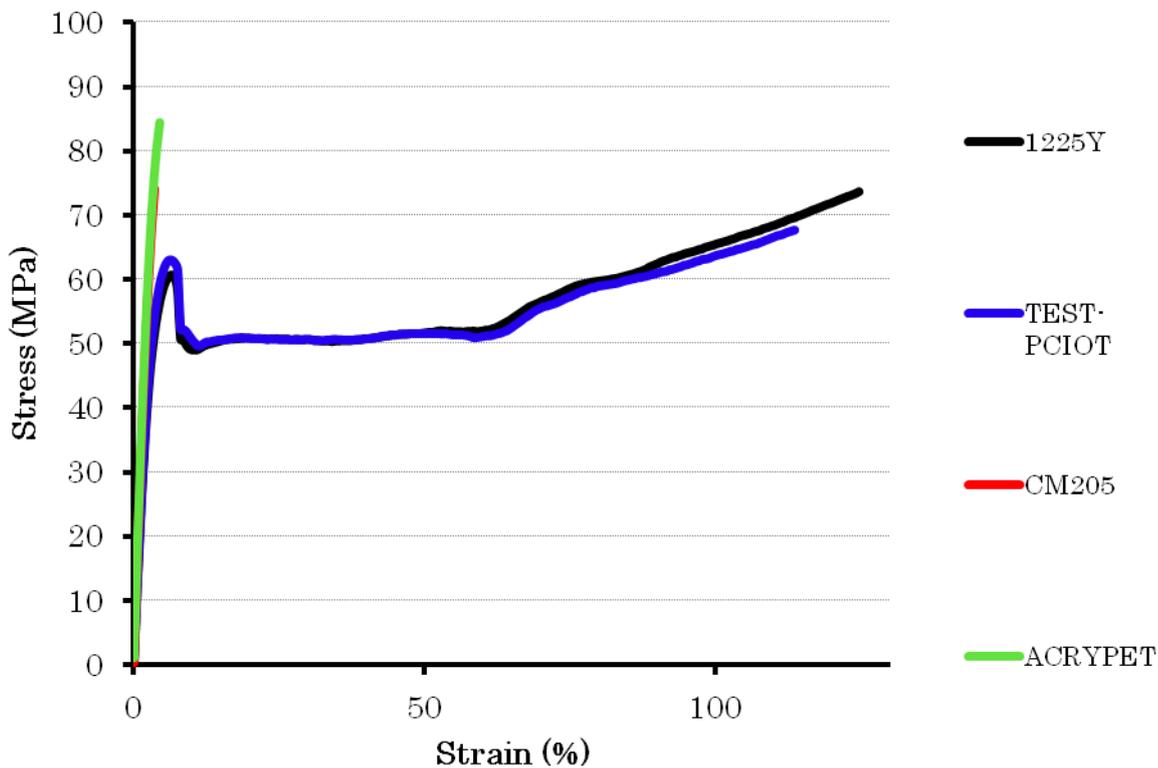


図 2-2-3 PC (1225Y, TEST-PCIOT) および PMMA (CM205, ACRYPET) 単体の応力-ひずみ特性

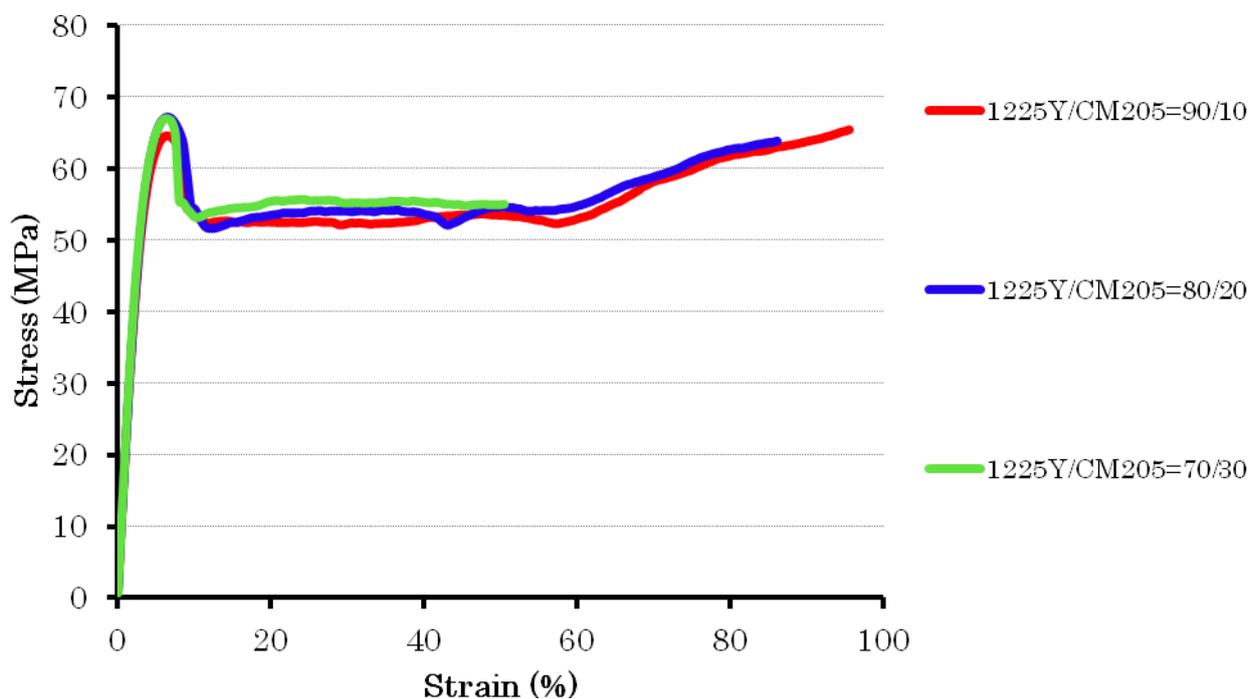


図 2-2-4 PC (1225Y) /PMMA (CM205) アロイの各組成での応力-ひずみ特性

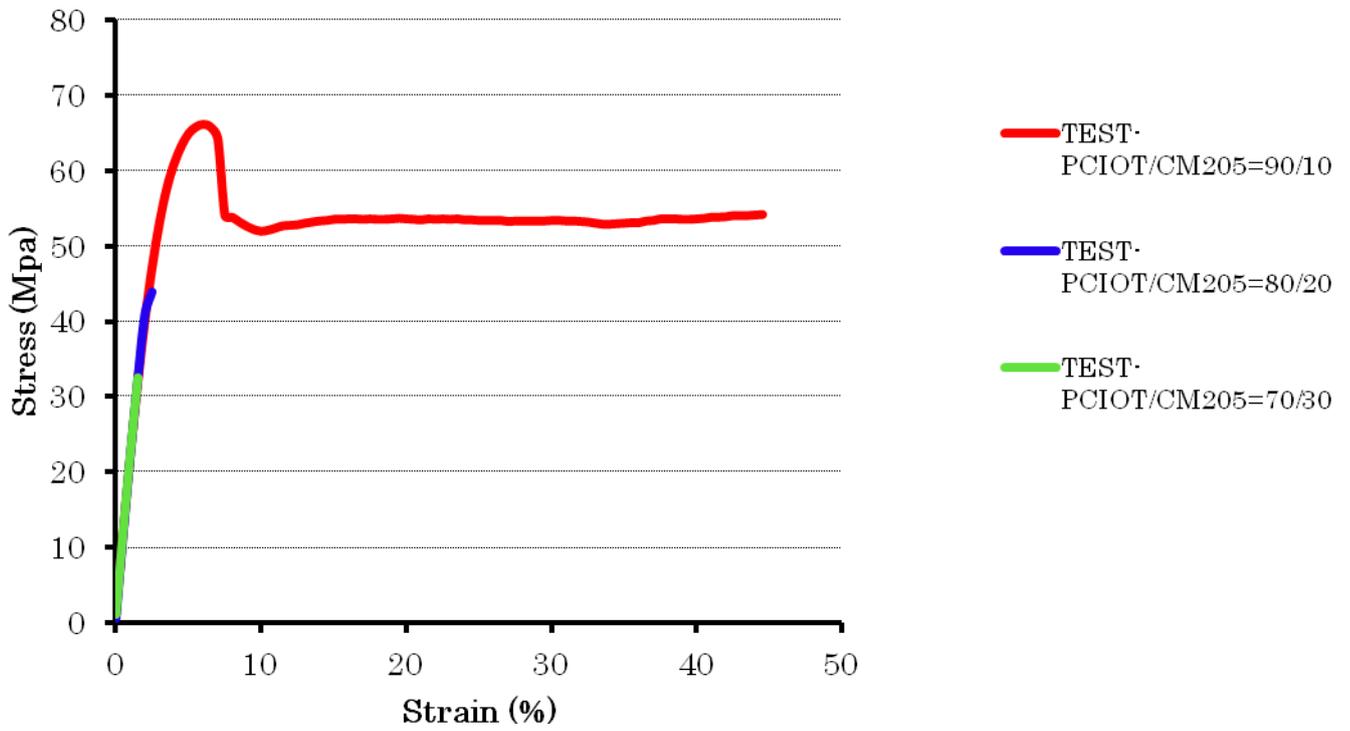


図 2-2-5 PC (TEST-PCIOT) /PMMA (CM205) アロイの各組成での応力-ひずみ特性

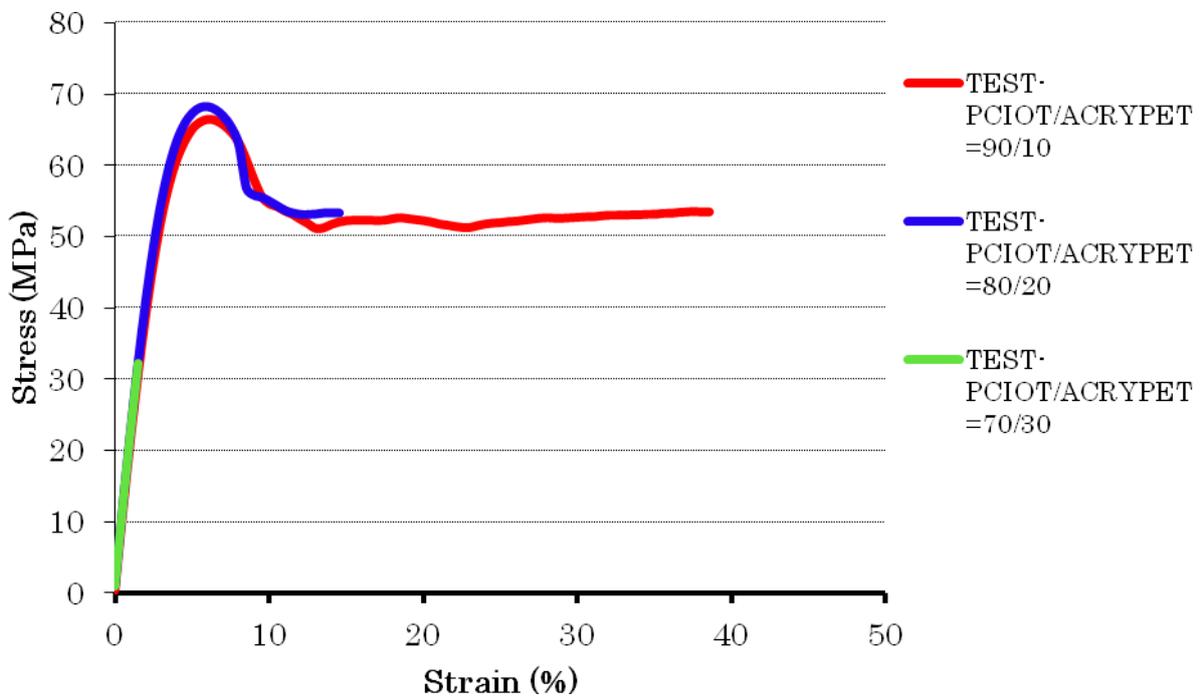


図 2-2-6 PC (TEST-PCIOT) /PMMA (ACRYPET) アロイの各組成での応力-ひずみ特性

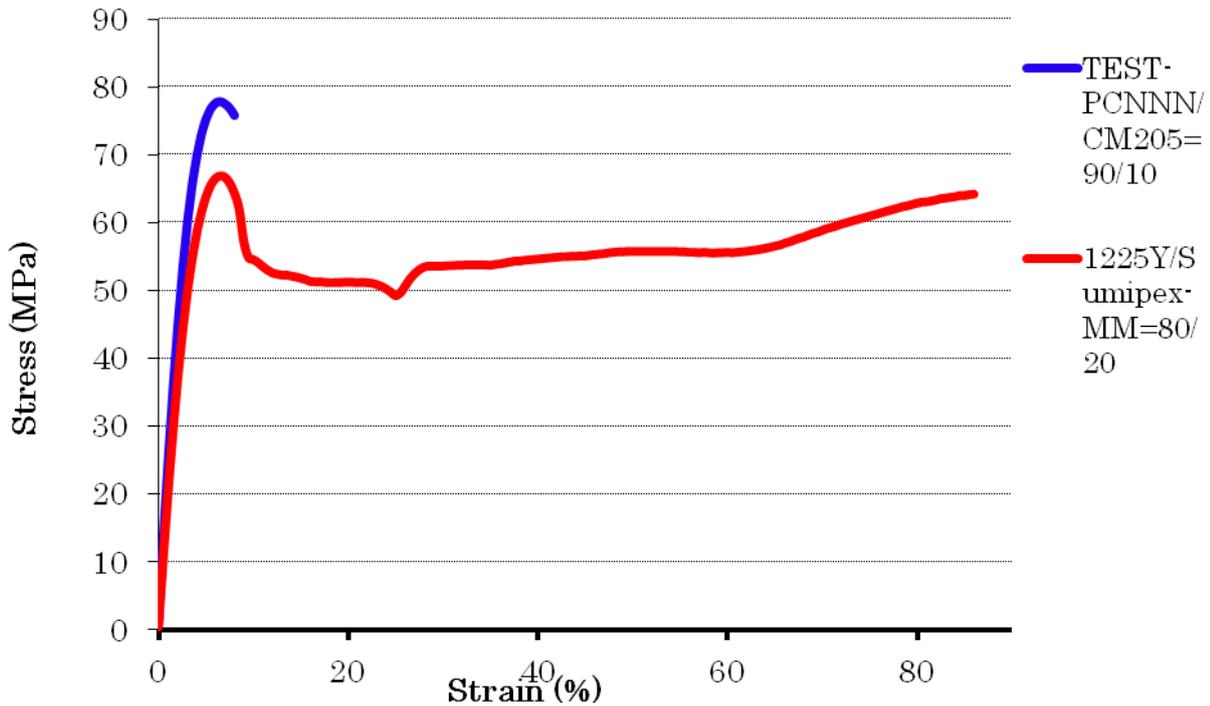


図 2-2-7 PC (TEST-PCNNN) /PMMA (CM205)=90/10 アロイならびに PC (1225Y) /PMMA (Sumipex-MM)=80/20 アロイの応力-ひずみ特性

図 2-2-3 ~ 2-2-7 で示した応力-ひずみ特性の結果から得られた力学性能を表 2-2-1 および表 2-2-2 にまとめて示した。なお、表 2-2-2 の最後の欄にある 1225Y/HT121 アロイは透明化には成功し、シート試料作製もできたが、このシートから力学性能評価用にダンベル状試験片を切り出す際に、クラックが入ってしまい応力-ひずみ特性の測定には供することができなかった。これらの表から、応力-ひずみ特性から得られる力学性能としての引張弾性率、引張強度、破断伸びなどが、透明ナノポリマーアロイの構成ポリマーの組み合わせ、その組成によりどのように推移するかの知見が得られた。一方、力学性能の技術的目標値である、引張弾性率 2.5 GPa 以上というのは、PC (TEST-PCNNN) /PMMA (CM205) =90/10 アロイでのみ達成しているが、今後、弾性率の高い PMMA (HT121) とのアロイ化によっても達成可能だと思われるが、構成ポリマーにも粘度の高い PC が必要になると思われる。

表 2-2-1 PC および PMMA 単体の応力-ひずみ特性から得られた力学性能

	引張強度(MPa)	引張弾性率(GPa)	引張伸び(%)
1225Y	59.66	2.06	123.8
TEST-PCIOT	61.54	2.12	113.7
TEST-PCNNN	75.61	2.55	11.18
CM205	75.94	2.77	3.03
ACRYPET	84.31	2.83	4.98
Sumipex-MM	84.75	3.06	5.41
HT121	80.24	3.16	3.45

表 2-2-2 PC/PMMA 透明ナノポリマーアロイの応力-ひずみ特性から得られた力学性能

PC/PMMA 透明ナノポリマーアロイ		引張強度(MPa)	引張弾性率 (GPa)	引張伸び(%)
1225Y/CM205	90/10	63.3	2.08	94.4
	80/20	66.6	2.20	86.2
	70/30	66.4	2.21	55.4
TEST-PCIOT/CM205	90/10	66.2	2.21	44.3
	80/20	45.2	2.26	2.5
	70/30	36.7	2.25	1.9
TEST-PCIOT/ACRYPET	90/10	66.4	2.20	38.2
	80/20	68	2.28	14.1
	70/30	36.8	2.25	1.9
TEST-PCNNN/CM205	90/10	76.6	2.52	8.16
	80/20	-	-	-
	70/30	-	-	-
1225Y/ Sumipex-MM	90/10	-	-	-
	80/20	67.5	2.12	85.2
	70/30	-	-	-
1225Y/HT121	90/10	-	-	-
	80/20	-	-	-
	70/30	-	-	-

2) 耐摩耗性および耐衝撃性の測定

ここでは、PC/PMMA アロイの耐摩耗性および耐衝撃性を評価するため、テーバー摩耗試験及びシャルピー衝撃試験（ノッチ付）をそれぞれ測定した。

（実験）

テーバー摩耗試験は、各々の PC/PMMA ナノポリマーアロイ試料から作製した 0.5 mm 厚シートを用いて行った。用いた摩耗輪は CS-10F、荷重は 500 g、回数は 100 回（速度 60 rpm）にて実施し、摩耗前後のヘイズ値の差（ ΔH ）を%表示して評価した。

また、シャルピー衝撃試験（ノッチ付き）は、射出成形機にて試験片を作製し（成形温度 250℃と 270℃）、所定のノッチ（切り込み）を入れた後、JIS に準拠した測定方法にて行った

（結果）

表 2-2-3 および表 2-2-4 に、テーバー摩耗試験の結果を示した。また、表 2-2-5 ならびに表 2-2-6 にはシャルピー衝撃試験の結果をまとめて示した。ただし、表 2-2-6 においては、比較のために試験片作製温度を表 2-2-5 の 250℃から 270℃に上げて作製したものの結果を示している。

表 2-2-3 テーパー摩耗試験結果 (5 試料)

試料厚さ: 0.5mm, 摩耗輪: CS-10F, 荷重: 500gf, 回数: 100回, 速度: 60rpm

試料	No.	測定箇所	ヘーズ H (%)		ΔH (%)		
			試験前 H0	試験後 H1	H1-H0	ΔH (%)	
						4箇所平均	n=2平均
1S	4	1	41.3	41.8	0.5	-0.7	2.8
		2	43.3	43.0	-0.3		
		3	43.8	42.3	-1.5		
		4	43.3	41.6	-1.7		
	5	1	30.1	37.5	7.4	6.3	
		2	31.3	37.9	6.6		
		3	33.3	40.2	6.9		
		4	32.5	36.8	4.3		
2S	1	1	41.5	39.3	-2.2	-2.2	0.2
		2	38.5	36.6	-1.9		
		3	42.7	40.8	-1.9		
		4	39.7	36.9	-2.8		
	2	1	39.9	45.7	5.8	2.6	
		2	45.3	45.8	0.5		
		3	43.8	44.8	1.0		
		4	42.8	45.9	3.1		
3S	1	1	36.5	38.0	1.5	4.7	5.1
		2	31.0	35.5	4.5		
		3	29.6	35.8	6.2		
		4	30.7	37.2	6.5		
	2	1	40.2	46.4	6.2	5.5	
		2	42.5	46.5	4.0		
		3	41.2	46.9	5.7		
		4	41.1	47.0	5.9		
4S	1	1	44.8	47.6	2.8	4.6	1.6
		2	44.3	50.3	6.0		
		3	43.0	47.4	4.4		
		4	42.3	47.6	5.3		
	2	1	39.8	41.4	1.6	-1.5	
		2	42.8	39.7	-3.1		
		3	42.8	39.6	-3.2		
		4	41.3	40.2	-1.1		
5S	1	1	44.3	46.1	1.8	2.5	2.9
		2	44.3	45.5	1.2		
		3	44.7	47.3	2.6		
		4	44.1	48.4	4.3		
	2	1	47.9	49.9	2.0	3.4	
		2	47.6	50.8	3.2		
		3	45.2	49.8	4.6		
		4	46.1	49.7	3.6		

表 2-2-4 テーパー摩耗試験結果 (追加 1 試料)

試料厚さ: 0.5mm, 摩耗輪: CS-10F, 荷重: 500gf, 回数: 100回, 速度: 60rpm

試料	No.	測定箇所	ヘーズ H (%)		△H (%)		
			試験前 H0	試験後 H1	H1-H0	4箇所平均	n=2平均
④ PC/PMMA 90/10	1	1	43.8	51.0	7.2	4.9	4.7
		2	44.5	47.5	3.0		
		3	45.5	49.1	3.6		
		4	42.9	48.5	5.6		
	2	1	41.0	45.5	4.5	4.5	
		2	41.5	45.5	4.0		
		3	41.1	44.8	3.7		
		4	39.1	44.9	5.8		

表 2-2-3 および表 2-2-4 に示した計 6 試料の内容と結果をまとめると以下のようになる。

試料名	△H (%)
① PC(1225Y)	2.8
② PC(TEST-PCNNN)	0.2
③ 1225Y/CM205=80/20	5.1
④ 1225Y/CM205=70/30	1.6
⑤ TEST-PCNNN/CM205=90/10	2.9
⑥ 1225Y/HT121=90/10	4.7

以上の結果から、1225Y/CM205=70/30 ならびに TEST-PCNNN/CM205=90/10 アロイは技術目標値である、△H4% 以下を達成した。

表 2-2-5 シャルピー衝撃試験結果 (5 試料)

試料名	試験片寸法 (mm)		シャルピー衝撃値 (kJ/m ²)		破壊 タイプ	ハンマ (J)
	厚	幅	測定値	平均値		
①PC (1225Y)	3.94	7.98	77.9	77	P	4
	3.94	7.98	78.9		P	4
	3.94	7.97	79.7		P	4
	3.94	7.98	76.9		P	4
	3.94	7.97	73.8		P	4
	3.94	7.93	74.8		P	4
	3.94	7.98	78.6		P	4
	3.94	7.97	78.3		P	4
	3.94	7.98	74.7		P	4
	3.94	7.97	74.1		P	4
②特殊 PC (TEST-PC)	3.93	8.00	2.70	2.9	C	0.5
	3.93	8.00	2.71		C	0.5
	3.93	7.98	2.68		C	0.5
	3.93	7.96	2.67		C	0.5
	3.93	7.96	2.70		C	0.5
	3.93	7.94	2.65		C	0.5
	3.93	7.98	2.65		C	0.5
	3.93	8.06	3.77		C	0.5
	3.93	8.03	3.68		C	0.5
	3.93	8.05	2.58		C	0.5
③ PC(1225Y)/PMMA =80/20	3.93	8.03	5.87	6.9	C	2
	3.93	8.02	7.10		C	0.5
	3.93	8.03	7.10		C	0.5
	3.93	8.02	7.10		C	0.5
	3.93	8.02	7.14		C	0.5
	3.93	8.04	6.95		C	0.5
	3.93	8.03	7.14		C	0.5
	3.93	8.02	7.12		C	0.5
	3.93	8.04	5.92		C	0.5
	3.93	8.03	7.19		C	0.5

※破壊タイプ/C: 完全破壊, H: ヒンジ破壊, P: 部分破壊, N: 未破壊

試料	試験片寸法 (mm)		シャルピー衝撃値(kJ/m ²)		破壊 タイプ	ハンマ (J)
	厚	幅	測定値	平均値		
④ PC(1225Y)/PMMA =70/30	3.94	7.98	7.69	7.7	C	0.5
	3.94	8.02	7.82		C	0.5
	3.94	8.05	7.70		C	0.5
	3.94	8.05	7.58		C	0.5
	3.94	8.05	7.55		C	0.5
	3.94	8.07	7.75		C	0.5
	3.94	8.04	7.71		C	0.5
	3.94	8.04	7.56		C	0.5
	3.94	8.04	7.66		C	0.5
	3.94	8.04	7.72		C	0.5
⑤特殊 PC(TEST-PC)/PMMA =90/10	3.92	8.03	2.72	2.7	C	0.5
	3.92	8.03	2.68		C	0.5
	3.92	8.04	2.70		C	0.5
	3.92	8.04	2.69		C	0.5
	3.92	8.05	2.72		C	0.5
	3.92	8.04	2.70		C	0.5
	3.92	8.04	2.65		C	0.5
	3.92	8.02	2.71		C	0.5
	3.92	8.04	2.61		C	0.5
	3.92	8.03	2.63		C	0.5

※破壊タイプ/C: 完全破壊, H: ヒンジ破壊, P: 部分破壊, N: 未破壊

表 2-2-6 シャルピー衝撃試験結果 (追加 4 試料)

試料名	試験片寸法 (mm)		シャルピー衝撃強さ (kJ/m ²)		破壊 タイプ	ハンマ (J)
	厚	幅	測定値	平均値		
① PC/PMMA =80/20	3.93	8.09	4.80	4.8	C	0.5
	3.93	8.08	4.73		C	0.5
	3.93	8.07	4.67		C	0.5
	3.93	8.06	4.73		C	0.5
	3.93	8.06	4.84		C	0.5
	3.93	8.07	4.70		C	0.5
	3.93	8.02	4.70		C	0.5
	3.93	8.03	4.81		C	0.5
	3.93	8.07	4.77		C	0.5
	3.93	8.08	4.76		C	0.5
② PC/PMMA =70/30	3.92	7.96	7.78	7.7	C	0.5
	3.93	7.97	7.69		C	0.5
	3.93	7.98	7.70		C	0.5
	3.93	7.97	7.69		C	0.5
	3.93	8.02	7.82		C	0.5
	3.93	8.03	7.71		C	0.5
	3.93	8.05	7.81		C	0.5
	3.92	8.07	7.66		C	0.5
	3.92	8.07	7.75		C	0.5
	3.93	8.09	7.87		C	0.5

試料	試験片寸法 (mm)		シャルピー衝撃強さ (kJ/m ²)		破壊 タイプ	ハンマ (J)
	厚	幅	測定値	平均値		
③ 特殊 PC/PMMA =90/10	3.91	8.01	2.53	2.5	C	2
	3.92	8.03	2.50		C	0.5
	3.91	8.03	2.52		C	0.5
	3.91	8.02	2.53		C	0.5
	3.92	8.03	2.55		C	0.5
	3.91	8.06	2.54		C	0.5
	3.91	8.08	2.56		C	0.5
	3.91	8.07	2.52		C	0.5
	3.91	8.08	2.53		C	0.5
	3.91	8.08	2.58		C	0.5
④ PC/特殊 PMMA =90/10	3.94	8.06	4.54	4.1	C	0.5
	3.94	8.08	4.16		C	0.5
	3.94	8.08	4.45		C	0.5
	3.94	8.07	4.56		C	0.5
	3.94	8.08	4.57		C	0.5
	3.94	8.08	1.15		C	0.5
	3.94	8.08	4.11		C	0.5
	3.94	8.08	4.57		C	0.5
	3.94	8.07	4.59		C	0.5
	3.94	8.08	4.45		C	0.5

※破壊タイプ/C: 完全破壊, H: ヒンジ破壊, P: 部分破壊, N: 未破壊

表2-2-5と表2-2-6のシャルピー衝撃試験の結果をまとめると以下のようになる。

試料名	衝撃エネルギー【kJ/m ² 】	
① PC(1225Y)	77.0	
② PC(TEST-PCNNN)	2.9	
③ 1225Y/CM205=80/20	6.9	(4.8)
④ 1225Y/CM205=70/30	7.7	(7.7)
⑤ TEST-PCNNN/CM205=90/10	2.7	(2.5)
⑥ 1225Y/HT121=90/10		(4.1)

ただし、()内の値は試験片を270℃で作製した測定結果を示す。

このように、シャルピー衝撃試験の結果では、アロイ系では衝撃値が急激に低下し、一桁台の数値になることが分かった。比較のために、同一サンプルの試験片作製温度を通常の250℃から270℃に上げて作製

したもので同様の測定（表 2-2-6）をした結果も示したが、あまり変化はなかった。

従って、耐摩耗性評価の指標としてのテーバー摩耗試験については、今後弾性率に優れた TEST-PCNNN を活用するのが有効だと思われるが、粘度の高い PC と PMMA との組み合わせのアロイについても検討する余地があると思われる。また、耐衝撃性評価の指標としてのシャルピー衝撃試験（ノッチ付）の結果は、技術的目標値（45 kJ/m²）をクリアーしておらず、課題を残した。特に、今までの透明ナノポリマーアロイは、TEM 観察の結果からも分子レベルで PC と PMMA が相互に溶解している構造であることが分かり、これは透明性のみならず、応力-ひずみ特性における力学性能においては、このような微細構造に裏付けられたアロイの特性が発現していた。シャルピー衝撃試験（ノッチ付）の結果だけが、アロイとしての物性の” 加成型 ” から大きくはずれていることに鑑み、次年度においては耐衝撃性の評価手法を再検討する必要があると考えている。

2-2-3 フィラー添加と力学性能等との相関説明

1) フィラー添加による力学性能の改善

透明ナノポリマーアロイにおけるポリマー組成と力学性能等との相関を解明するため、特に今年度はフィラー添加による力学性能等の改善を目指した。このため、各種フィラーを添加した材料系におけるフィラー分散状態の観察を行うと共に、フィラー添加系の光学特性ならびに力学性能を測定した。力学性能としては、応力-ひずみ特性と耐摩耗性（耐傷付き性）の評価を行った。

【実験】フィラーの選択

透明樹脂に添加するフィラーとしては、以下のものを選択した。

- ・層状ケイ酸塩（合成マイカ）：MEE, MK100
- ・シリカナノ粒子：MT-10
- ・ケイ酸カルシウム

ここで用いた層状ケイ酸塩（合成マイカ）は一般的には凝集した状態であるが、剥離分散すればナノレベルの繊維状になるものである。MEE と MK100 は前者が有機化処理してあるものであり、後者は、有機化処理はされていないが、耐熱性を有するグレードのものである。シリカナノ粒子も通常は凝集しているが、その 1 次粒子径は 15 nm のものである。ケイ酸カルシウムはナノレベルの粒子ではないが、表面硬度を高める効果があるとされているため、比較する目的で用いた。

【測定】

各種フィラーを添加した試料について、以下の各項目の測定を行った。

(1) 光学特性（分光透過率および分光ヘイズ値）の測定

作製したフィラー添加系透明ナノポリマーアロイの分光透過率ならびに分光ヘイズ値は、高せん断成形加工後の試料を熱プレスにより 0.5 mm 厚のシートを作製し、このシートを用いて分光ヘイズメーター（日本電色製 SH7000 型）により 380 nm~780 nm の波長範囲にて測定した。

(2) 透過電子顕微鏡によるフィラーの分散状態の観察

試料中のフィラーの分散状態を調べるため、透過電子顕微鏡（TEM）による断面観察を行った。まず、試料の中央付近を切り出し、エポキシ樹脂に包埋後、アルミ試料ピンに固定した。次に、トリミング、面出しを行い、マイクロトーム（LEICA 社製 ULTRACUT S）を用いて超薄切片を作製し、TEM 観察に供した。TEM 観察は、日本電子製 JEM-2010F 型 電界放射型透過電子顕微鏡を用いて、加速電圧 200 kV にて行った。

(3) 応力-ひずみ特性の測定

各試料の応力-ひずみ特性の測定は、ASTM D638 に規定された方法に準拠し、まず試料のシートを作製し、そこからダンベル試験片【JIS K7113-2(1/2)号 (L 60 , W3 mm) 厚みは 0.5 mm】を作製した。このダンベル試験片を引張試験機 (株エー・アンド・デイ社製テンシロ RTG-1310 型) に取り付け、引張モードにて 20℃、相対湿度 50%の雰囲気下で、クロスヘッド速度 10 mm/min で行った。

(4) 耐摩耗性 (テーバー摩耗試験) の測定

テーバー摩耗試験は、各々の試料から作製した 0.5 mm 厚シートを用いて行った。用いた摩耗輪は CS-10F、荷重は 500 g、回数は 100 回 (速度 60 rpm) にて実施し、摩耗前後のヘイズ値の差 (ΔH) を % 表示して評価した。

【測定結果】

(1) 光学特性 (分光透過率および分光ヘイズ値) の測定

図 2-2-8 には、PC 単体に MEE をそれぞれ 1 %、3 % ならびに 5 % 添加して加工条件を 300 rpm と 1500 rpm とで各々 30 秒混練したサンプルシートの透過率を示した。同様に、図 2-2-9 には、PC 単体に MT-10 をそれぞれ 1 %、3 %、5 % ならびに 10 % 添加して同様の加工条件にて混練したサンプルシートの透過率を示した。さらに、図 2-2-10 には、PC 単体にケイ酸カルシウムを 3 % 添加したシートの分光透過率と PC/PMMA=80/20 アロイにも MT-10 や MK100 を添加した系の分光透過率の結果も一緒に合わせて示した。また、図 2-2-11 には PC 単体ならびに PC/PMMA アロイに各種フィラーを添加した系の分光ヘイズ値の結果を示した。

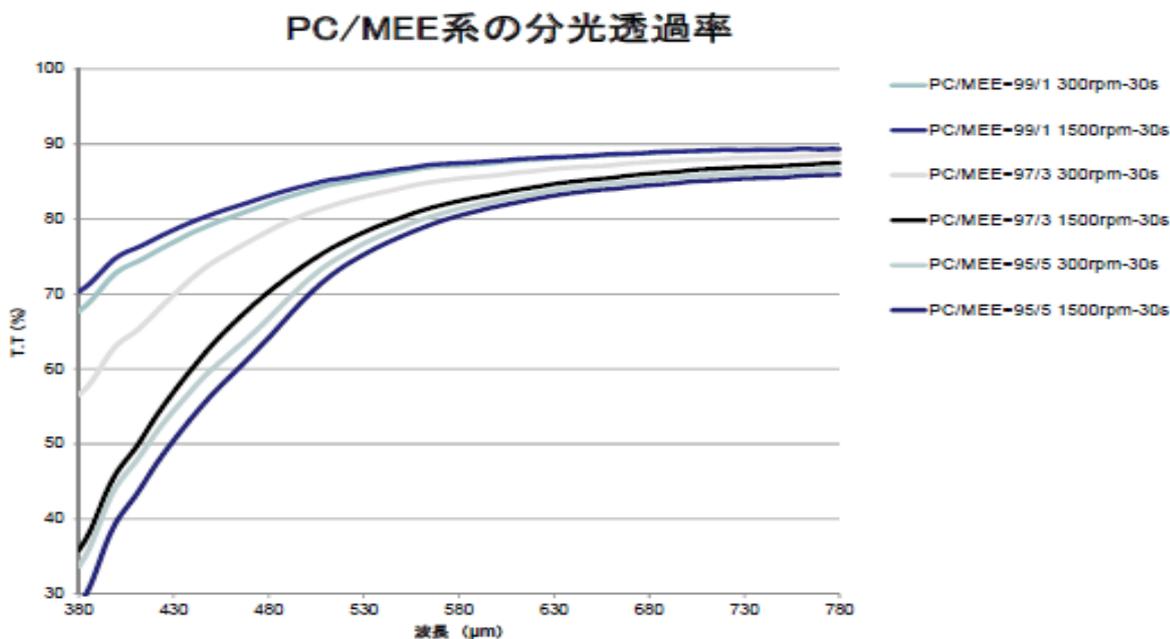


図 2-2-8 PC/MEE 系の分光透過率

図 2-2-8 の分光透過率曲線からも明らかなように、PC 単体に対して MEE の添加量が増えると加工条件によらず紫外部～可視部波長域にかけて、透過率が急激に低下することが分かった。

PC/MT-10系の分光透過率

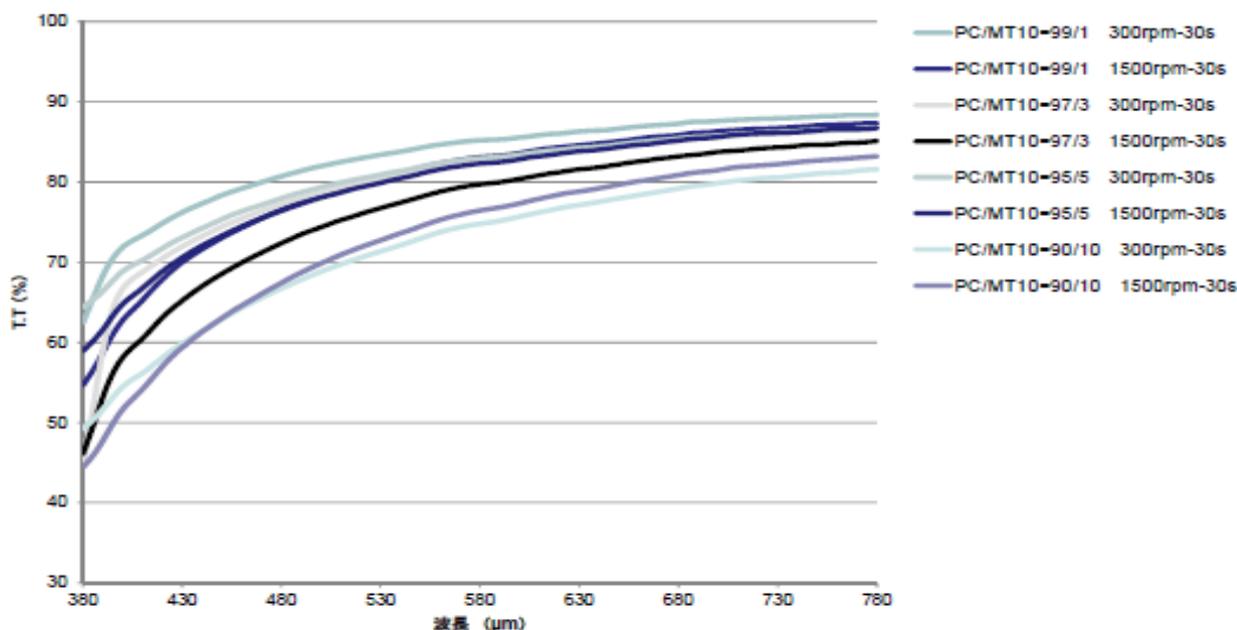


図 2-2-9 PC/MT-10 系の分光透過率

一方、図 2-2-9 から明らかなように、PC 単体に MT-10 を添加していくと、1 % 添加でもすぐに紫外外部波長域の透過率が低下することが分かる。しかしながら、MEE 添加と異なり、10 % まで添加しても、急激に透過率が低下するのではなく、徐々に低下していくことが分かった。

フィラー添加系の分光透過率

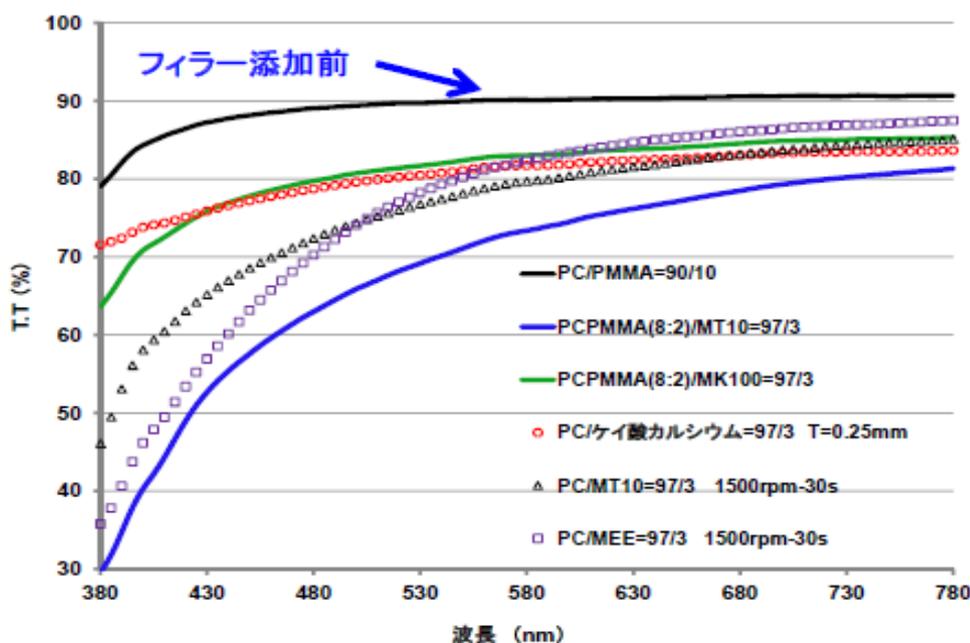


図 2-2-10 PC 単体ならびに PC/PMMA アロイに各種フィラーを添加した系の分光透過率

図 2-2-10 においてフィラー添加前の PC/PMMA=90/10 透明ナノポリマーアロイの透過率曲線を示したよ

うに、この透明アロイにおいては可視波長域において 80 %以上の透過率を有しているが、PC 単体もしくは PC/PMMA 透明アロイに各種フィラーを添加することにより、80 %以上の透過率を維持することが困難となり、特に短波長側では著しく透過率が低下することが分かった。

ただし、あえてフィラー添加におけるフィラーの違いを検討するならば、層状ケイ酸塩においては、有機化処理をしている MEE に比し、有機化処理していない MK100 の方が短波長側の透明性を維持するのには優れている。一方、MT-10 の一次粒子径は小さいが、ミクロンオーダーのケイ酸カルシウムより透過率が下がっており、ポリマー中で MT-10 が大きな塊としてミクロンオーダーで凝集していることがこの結果からも示唆された。

また、図 2-2-1 1 においてはフィラー添加前の PC/PMMA 透明ナノポリマーアロイの分光ヘイズ値を示したように、アロイ自体は極めてヘイズ値が小さいにも関わらず、フィラー添加によりヘイズ値が数十倍も高くなってしまふことが分かった。図 2-2-8 ~ 図 2-2-1 0 の分光透過率のデータからは、フィラー添加量の増大に伴い、透過率が著しく低下することが示されたが、分光ヘイズ曲線からは、これらフィラー添加系試料が、曇りガラス状態であること、即ち、ほぼ“不透明”なシートとなっていることが分かった。

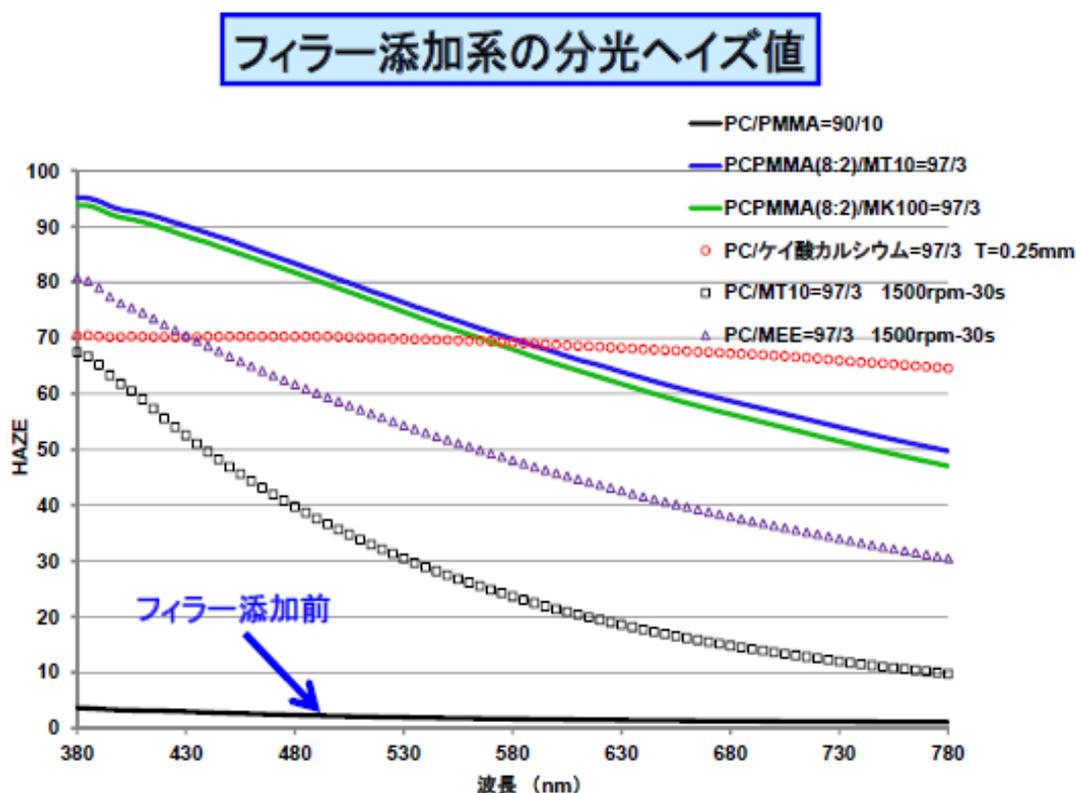


図 2-2-1 1 PC 単体ならびに PC/PMMA アロイに各種フィラーを添加した系の分光ヘイズ値

(2) 透過電子顕微鏡によるフィラーの分散状態の観察

上記の光学特性を理解するためにもフィラーの分散状態を観察することは重要である。図 2-2-1 2 には、PC 単体中における MEE の分散状態を示す TEM 写真を示した。この写真からも明らかなように、MEE 粒子は、小さいものは幅 20~50 nm で長さが 200~400 nm のものが分散しているが、大きなものでは幅が 200 nm で長さが 800 nm サイズで強く凝集している粒子も散見された。これらのサイズから、層状ケイ酸塩である MEE は剥離分散状態とは程遠く、最小単位でも 20 層レベルで積層していることが示唆された。一方、図 2-2-1 3 は PC 単体中に MT-10 を分散させたものの TEM 写真であり、MT-10 粒子も 50 ~ 100 nm サイズで凝集していることが分かった。MT-10 の 1 次粒子径は 15 nm であることから、数個~十数個の粒子が凝集していることが示唆された。しかしながら、この程度の凝集であれば、可視波長に比べて小さいので、散乱が抑

えられ、透明性は良いはずであるが、透過率の結果は、そうっておらず、短波長側での低下が著しい。ただし、図2-2-1 1の分光ヘイズ値の結果からは、フィラー添加系の中では最もヘイズ値が低く、これは他の系に比べ散乱が抑えられていることに起因していると思われる。

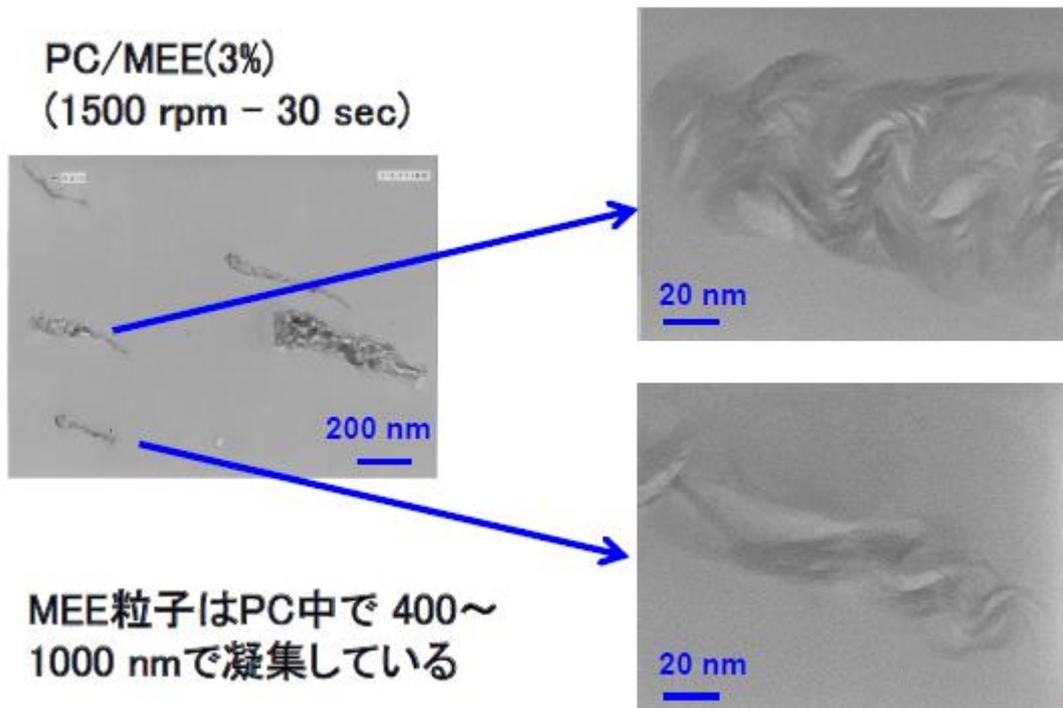


図2-2-1 2 PC中における MEE の分散状態を示す TEM 写真

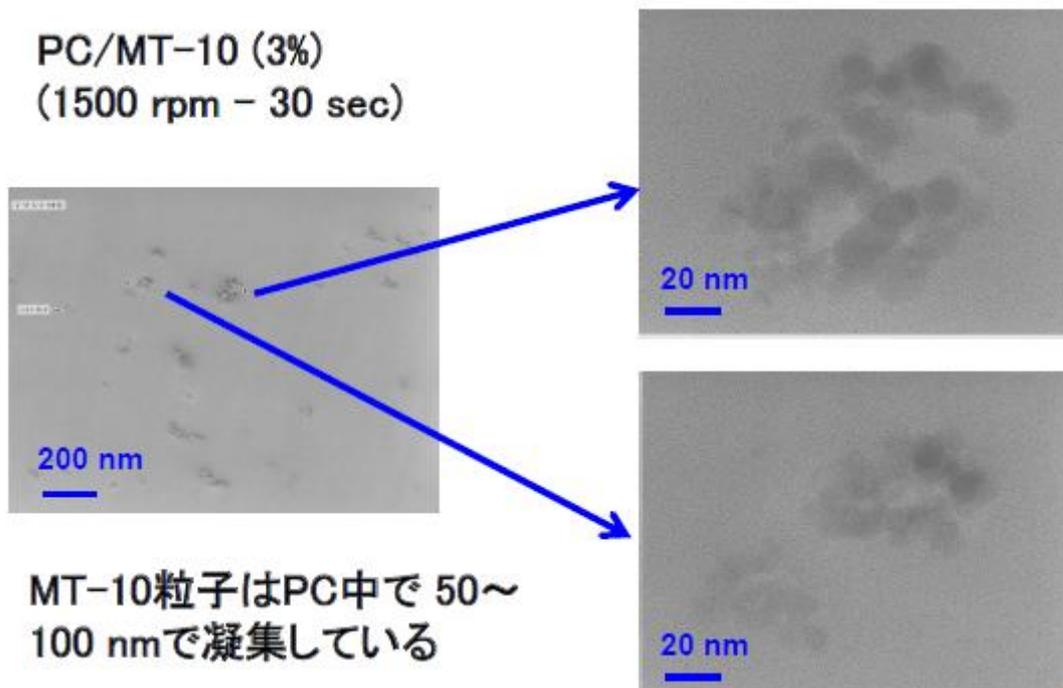


図2-2-1 3 PC中における MT-10 の分散状態を示す TEM 写真

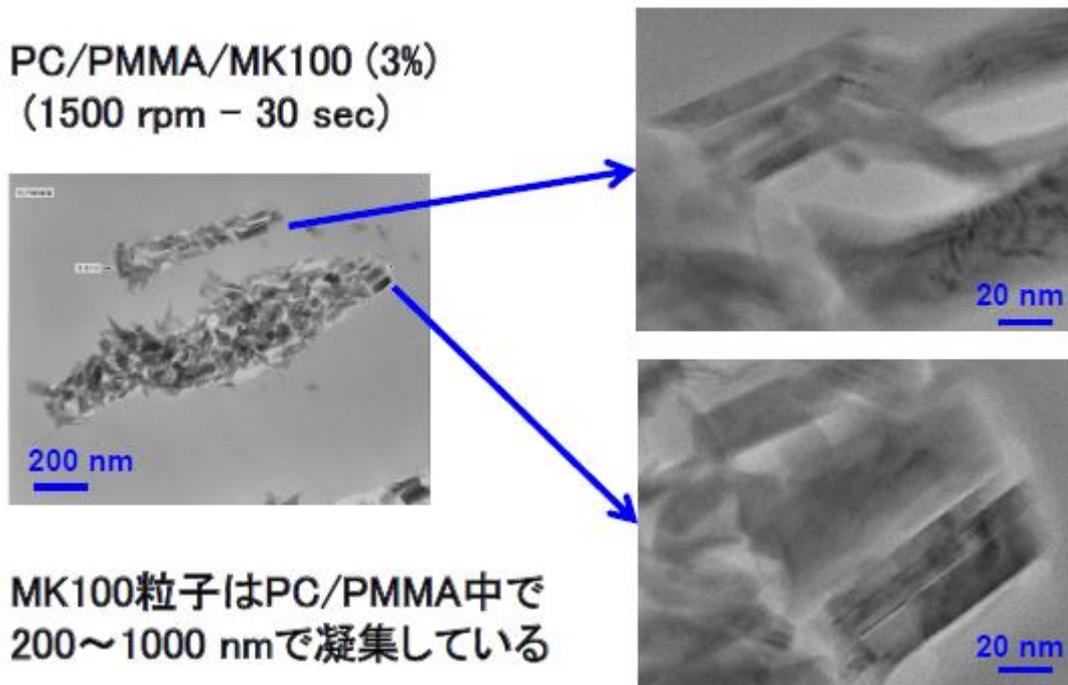


図 2-2-1 4 PC/PMMA 中における MK100 の分散状態を示す TEM 写真

また、耐熱性の層状ケイ酸塩である、MK100 を用いた系では、図 2-2-1 4 の TEM 写真からも明らかなように、小さく剥離分散したものはほとんど観察されておらず、幅が 200~400 nm で長さが 600~ 1,000 nm サイズで凝集している大きな塊となってアロイ中に添加されていることが分かった。これは、MEE が有機化処理されているため、ポリマーとの親和性が高いため、それなりに分散状態が良くなるが、MK100 は有機化処理されていないため、ポリマーとの親和性が悪く、高せん断加工という機械的な応力の付与だけでは分散性が改善されないためだと考えられる。

(3) 応力-ひずみ特性の測定

図 2-2-1 5 には PC 単体ならびに PC/PMMA アロイにフィラーを添加した系の応力-ひずみ特性の結果をまとめて示した。この結果からも明らかなように、PC 単体に比し、フィラー添加系では、伸びが急激に低下する一方で、応力-ひずみ特性の初期立ち上がり部分が急峻になっており、弾性率等が向上したことが示唆される。

図 2-2-1 5 の結果から、引張強度、引張弾性率、そして破断伸びの値をまとめて表 2-2-7 に示した。表から、フィラー添加量の増加に伴い、引張強度ならびに引張弾性率が徐々に増加していることが分かった。しかしながら、昨年度報告したように、透明性を維持しながら、PMMA の組成を増やしていくことで PC/PMMA 透明ナノポリマーアロイの引張弾性率は、目標値である、2.5 GPa に近づいていたが、フィラー添加では、透明性を維持しながらの弾性率の改善は困難であることが分かった。

フィラー添加系の応力-ひずみ曲線

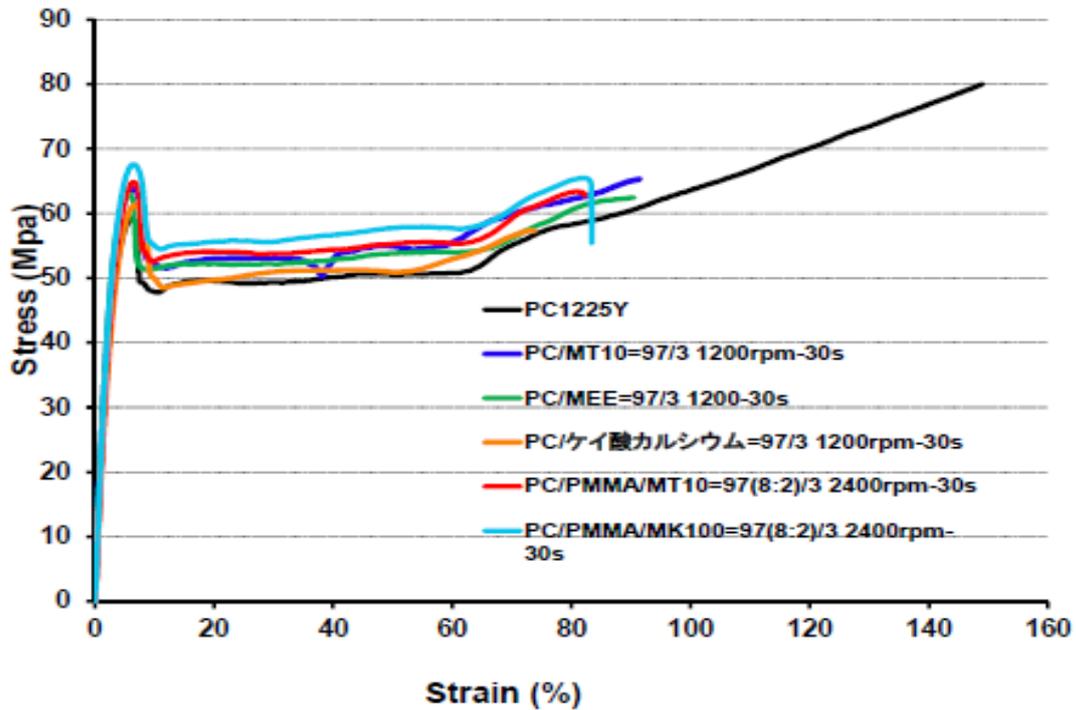


図 2-2-1 5 PC単体ならびにPC/PMMAアロイにフィラーを添加した系の応力-ひずみ特性

表 2-2-7 添加系の応力-ひずみ特性から得られた各種力学性能

フィラー添加系の応力-ひずみ測定結果

材料名	引張強度(MPa)	引張弾性率(GPa)	破断伸び(%)
PC単体	59.7	2.04	149.7
PC/MEE	99/1	62.9	2.03
	97/3	61.7	2.24
	95/5	64.6	2.40
PC/MT10	99/1	62.8	2.15
	97/3	61.2	2.12
	90/10	66.4	2.26
PC/ケイ酸カルシウム	97/3	61.3	2.05
PC-PMMA/MT10	97/3	64.8	2.13
PC-PMMA/MK100	97/3	67.61	2.37

(4) 耐摩耗性 (テーバー摩耗試験) の測定

フィラー添加系の耐摩耗性 (耐傷付き性) の評価を行うため、テーバー摩耗試験を実施した結果を表 2-2-8 ならびに表 2-2-9 に示した。また、これら一連の結果から得られたテーバー摩耗試験の結果を表 2-2-10 にまとめて示した。

表の結果から、PC 単体にフィラーを添加しても、耐摩耗性はわずかに改善されるだけであるが、PC/PMMA アロイにフィラーを添加した場合でも、耐摩耗性の目標値である、 $\Delta H=4\%$ をクリアーする見込みはかなり低いことが分かった。

表 2-2-8 PC 単体ならびに PC/MT-10 及び PC/MEE 3% 添加系のテーバー摩耗試験結果

試料名	No.	測定箇所	ヘーズ H (%)		ΔH (%)		
			試験前 H_0	試験後 H_1	H_1-H_0	4箇所 平均値	n=2 平均値
① PC(単体)	1	1	1.75	29.2	27.5	28	26
		2	1.71	28.7	27.0		
		3	1.98	31.6	29.6		
		4	1.65	31.0	29.4		
	2	1	1.81	25.7	23.9	25	
		2	1.94	26.3	24.4		
		3	1.64	26.9	25.3		
		4	1.84	26.6	24.8		
② PC/MT-10 =97/3	1	1	16.4	38.1	21.7	22	22
		2	14.1	36.6	22.5		
		3	15.5	37.8	22.3		
		4	15.5	36.0	20.5		
	2	1	21.0	40.8	19.8	22	
		2	17.9	40.8	22.9		
		3	16.1	38.6	22.5		
		4	18.5	39.9	21.4		
③ PC/MEE =97/3	1	1	39.3	56.5	17.2	18	16
		2	36.6	54.8	18.2		
		3	39.4	56.4	17.0		
		4	35.5	53.8	18.3		
	2	1	37.9	52.6	14.7	14	
		2	40.7	55.1	14.4		
		3	42.3	56.3	14.0		
		4	44.0	57.0	13.0		

表 2-2-9 PC/PMMA/MT-10 及び PC/PMMA/MEE 各 3% 添加系と PC/ケイ酸カルシウム系の
 テーパー摩耗試験結果

試料名	No.	測定箇所	ヘーズ H (%)		ΔH (%)		
			試験前 H_0	試験後 H_1	$H_1 - H_0$	4箇所平均	n=2平均
① PC/PMMA/ MT-10 (3%)	1	1	59.4	69.2	9.8	9.5	8.8
		2	55.9	66.3	10.4		
		3	58.4	68.2	9.8		
		4	64.4	72.2	7.8		
	2	1	61.7	69.9	8.2	8.2	
		2	68.3	75.3	7.0		
		3	63.7	72.3	8.6		
		4	59.6	68.4	8.8		
② PC/PMMA/ MEE (3%)	1	1	45.4	60.2	14.8	14	12
		2	49.2	62.8	13.6		
		3	52.0	65.0	13.0		
		4	51.2	64.6	13.4		
	2	1	62.6	73.8	11.2	11	
		2	58.1	70.7	12.6		
		3	62.5	72.8	10.3		
		4	63.3	74.1	10.8		
③ PC/ケイ酸 カルシウム (3%)	1	1	60.4	71.8	11.4	11	10
		2	58.0	69.8	11.8		
		3	61.9	71.9	10.0		
		4	64.0	73.6	9.6		
	2	1	66.6	76.3	9.7	9.2	
		2	68.0	76.4	8.4		
		3	67.3	76.1	8.8		
		4	64.9	74.8	9.9		

表 2-2-10 PC 単体ならびにフィラー添加系のテーバー摩耗試験の結果

フィラー添加系のテーバー摩耗試験結果

【実験】・ JIS K 6735に準拠

・摩耗輪 CS-10F、荷重 500 gf、回転数 100 回、速度 60 rpm

・評価 試験前後のヘーズ値測定

$$\Delta H(\%) = (\text{試験後ヘーズ値}) - (\text{試験前ヘーズ値})$$

試料名	$\Delta H(\%)$
PC 単体	26
PC/MT-10 (3%)	22
PC/MEE (3%)	16
PC/ケイ酸カルシウム (3%)	10
PC/PMMA/MT-10 (3%)	8.8
PC/PMMA/MK-100 (3%)	12

2) シリカ系粒子のハードコートによる耐摩耗性の改善

上記のように、フィラーを添加して表面硬度、特に、耐摩耗性を改善しようと試みたが、フィラーの添加はポリマー中でフィラーが凝集しているため、肝心な透明性を損ねてしまう結果となっていた。加えて、フィラー添加系のテーバー摩耗試験の結果から、目標値である $\Delta H(\%) = 4\%$ 以下を達成するのは到底困難だと思われた。

一方、透明ナノポリマーアロイの製品としての実用性能を市場動向やアドバイザー企業からの助言により明確化すると、例えば、製品により以下のように分類されることが分かった。

(イ) 自動車用窓材に求められる耐摩耗性（耐傷付き性）の指標

テーバー摩耗試験で $\Delta H(\%) = 4\%$ 以下

(ロ) スマートフォン等の透明パネル用途に求められる耐摩耗性（耐傷付き性）の指標

鉛筆硬度試験で、7H 以上

加えて、これらの実用性能としての目標をクリアするには、シリカ系粒子のハードコート技術が必須であることが示唆されている。そこで、弊社では、ハードコート (HC) 技術についても従来の研究計画と並行して調査してきた経緯があり、今年度はフィラー添加の手法が目標を達成できないと結論した段階で、HC 技術の導入を積極的に検討することとした。しかも、HC 技術が進歩する状況においても、単独の HC 技術で上記 (イ) と (ロ) の指標をクリアすることができず、別々のアプローチを採用することになった。以下に、透明ナノポリマーアロイに HC 技術を導入することにより耐摩耗性（耐傷付き性）の著しい改善が見られたことを報告する。

【実験】

(1) ハードコート (HC) 液ならびに HC 技術の選択

- (イ) 自動車用窓材に求められる耐摩耗性 (耐傷付き性) をクリアーするための HC 技術として、D 社が開発した、有機・無機ハイブリッド型シリカ粒子を用いて、透明ナノポリマーアロイをディッピング (浸漬) 法により表面をハードコートした。
- (ロ) スマートフォン等の透明パネル用途に求められる耐摩耗性 (耐傷付き性) をクリアーするための HC 技術として、S 社製の八面体状シリカ化合物のコーティング液を用いて roll to roll 法により透明ナノポリマーアロイの表面をコーティングした。

【測定】

上記 HC 後試料を以下の測定に供した。

・光学特性 (分光透過率および分光ヘイズ値) の測定

作製した透明ナノポリマーアロイシートにハードコートを施した後、分光透過率ならびに分光ヘイズ値を分光ヘイズメーター (日本電色製 SH7000 型) により 380 nm~780 nm の波長範囲にて測定した。

・耐摩耗性 (耐傷付き性) の測定

(イ) テーバー摩耗試験は、摩耗輪は CS-10F、荷重は 500 g、回数 は 100 回 (速度 60 rpm) にて実施し、摩耗前後のヘイズ値の差 (ΔH) を % 表示して評価した。

(ロ) 鉛筆硬度試験は、機械式鉛筆硬度試験機を用いて、荷重 750 g にて実施した。

【測定結果】

・光学特性 (分光透過率および分光ヘイズ値)

HC 前後の光学特性 (分光透過率および分光ヘイズ値) の結果をそれぞれ図 2-2-1 6 と図 2-2-1 7 に示した。図 2-2-1 6 において、HC 後試料が短波長部で透過率の低下が観測されたが、これは HC 後に HC 液を乾燥する際に、紫外線照射による乾燥のため、HC 液が黄変したためと考えられる。一方、図 2-2-1 7 においては、HC 後試料が最も低いヘイズ値を示していることが分かった。これは、HC 処理により表面がより一層平滑になったことで、ヘイズ値が下がったものと考えられる。

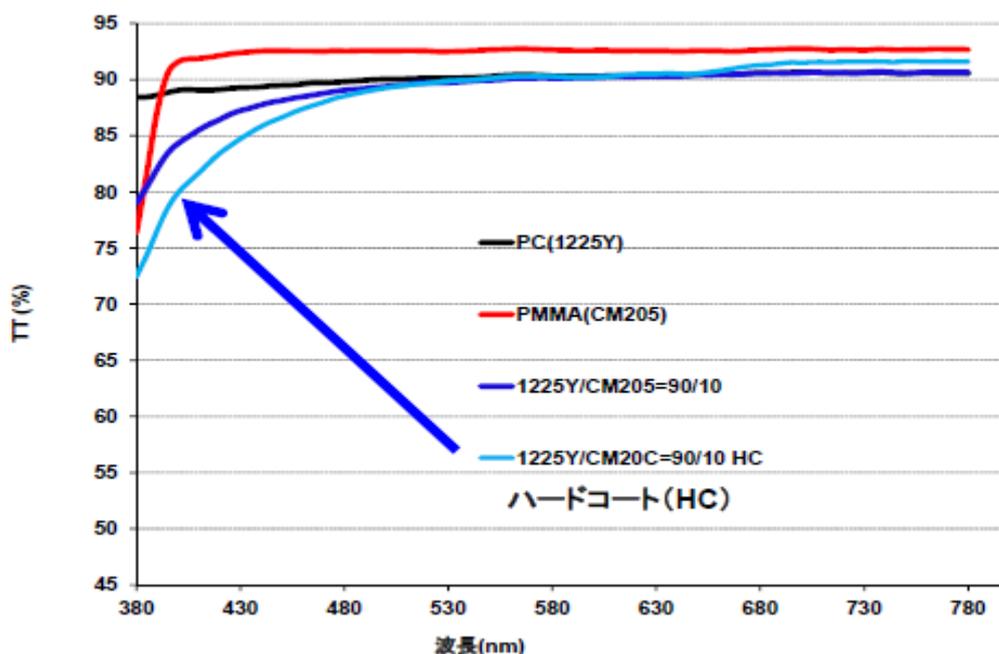


図 2-2-1 6 PC、PMMA 単体および PC/PMMA アロイのハードコート前後の分光透過率

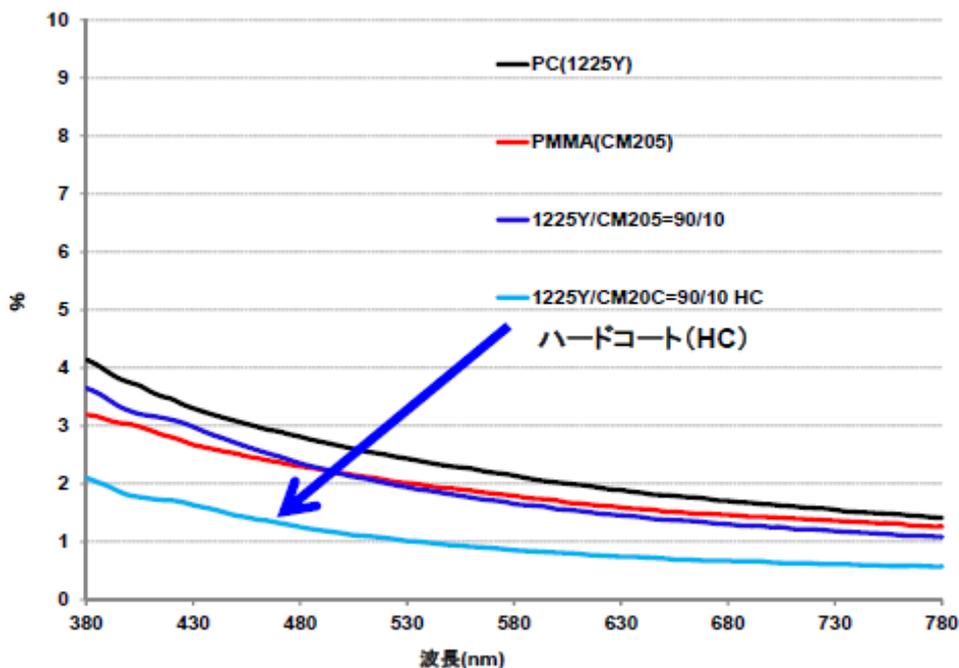


図 2-2-1 7 PC、PMMA 単体および PC/PMMA アロイのハードコート前後の分光ヘイズ値

(2) 耐摩耗性（耐傷付き性）の測定

(イ) テーバー摩耗試験

動研榊が開発した、有機・無機ハイブリッド型シリカ粒子を用いて、透明ナノポリマーアロイをディッピング（浸漬）法により表面をハードコートしたシート状試料についてテーバー摩耗試験を実施した結果を、表 2-2-1 1 に示した。

PC/PMMA=80/20 組成のシートの摩耗試験結果は、少しバラツキがあったものの、その結果の平均値としては、1.98 となり、 ΔH (%) が 2% を下回る結果となった。このように、有機・無機ハイブリッド型シリカ粒子を透明ナノポリマーアロイの表面にコーティングすることにより、耐摩耗性が著しく改善され、本研究開発における耐摩耗性の目標値である、4% 以下を達成することができた。

表 2-2-1 1 ハードコート後透明ナノポリマーアロイシートのテーバー摩耗試験結果

試料名	Δ H (%)
PC/PMMA=80/20(1)	2.7
PC/PMMA=80/20 (2)	2.9
PC/PMMA=80/20 (3)	1.0
PC/PMMA=80/20 (4)	1.8
PC/PMMA=80/20 (5)	1.5
平均	1.98

(ロ) 鉛筆硬度試験

鉛筆硬度試験は、新日鉄住金化学㈱製の八面体状シリカ化合物のコーティング液を用いて roll to roll 法により透明ナノポリマーアロイの表面をコーティングしたシート状試料について実施した。その結果を表 2-2-1 2 に示した。表からも明らかなように、試料の鉛筆硬度は、8 H ~ 9 H となり、透明パネル向けの耐摩耗性（耐傷付き性）の指標となる、鉛筆硬度 7 H を上回る結果となった。この値はすぐにも商品化できるレベルの値である。

表 2-2-1 2 ハードコート後透明ナノポリマーアロイシートの鉛筆硬度試験結果

試料名	鉛筆硬度
PC(1225Y)/PMMA(CM205)=90/10	9 H
PC(1225Y) / PMMA (CM205) = 80/20	8 H
PC(K1300Y) / PMMA(MM) = 80/20	9 H

2-2-4 最適化した透明ナノポリマーアロイのサンプル作製

- 1) 耐久性（耐ヒートサイクル）の評価
- 2) 紫外線吸収性の評価
- 3) 断熱性（曇りにくさ）の評価
- 4) 複屈折性の評価

【実験および測定】

1) 耐久性（耐ヒートサイクル）の評価

透明パネル向けのシートはハードコート（HC）処理後に、反りの評価を行うことが必須となっている。従って、本研究では、透明ナノポリマーアロイにS社製の八面体状シリカ化合物のコーティング液を用いて roll to roll 法により透明ナノポリマーアロイの表面をハードコーティング（HC）したシート状試料について耐久性（耐ヒートサイクル）を含む、以下のような4種類の環境下に暴露後に、以下図2-2-18に示されるような反りの評価を行った。

【4種類の環境暴露試験】

- ・耐熱性試験（90℃ × 1時間）
- ・恒温恒湿試験（85℃ × 85% × 120時間）
- ・熱サイクル試験（-40℃ ⇔ 85℃、各1時間、10サイクル）
- ・スーパーキセノン試験（100時間）

これらの環境暴露後に、試験片シート（60 × 90 × 1 mm）上に 300 g の荷重を載せ、できた隙間の高さをハイトゲージ（ミットヨ製デジマチックハイトゲージ HDS-HC 型）を用いて測定した。この際、試験片の四隅の高さを測定し、最も高い数値を反りの数値とした。

試験項目内容		
耐熱性試験	オープン内でつるして試験	90℃×60分
恒温恒湿試験	オープン内でつるして試験	85℃×85%×120時間
熱サイクル試験	平置き(PMMA面上側)	-40℃⇔85℃、各1時間、10サイクル
スーパーキセノン試験		100h

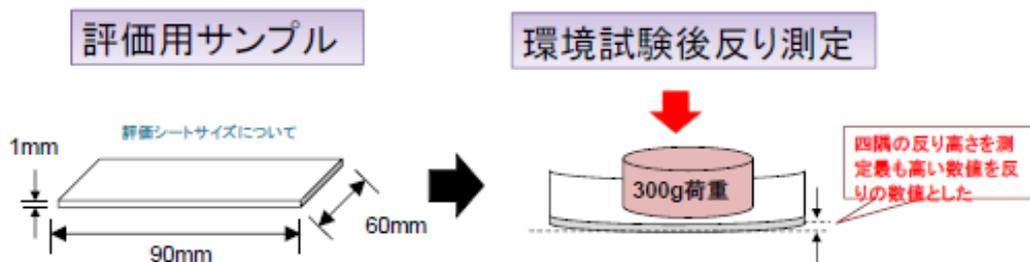


図2-2-18 環境暴露試験の項目と反りの評価

2) 紫外線吸収性の評価

透明ナノポリマーアロイ試料（PC/PMMA=90/10）に以下の2種類の熱線遮蔽材料を濃度を代えて添加し、高せん断加工により、これら熱線遮蔽材料を微視的分散させた。高せん断加工後の試料を手動油圧加熱プレス機により0.5 mm厚のシートを作製し、これらシート状試料の分光透過率（300～2,500 nm）をそれぞれ測定した。分光透過率の測定は株式会社島津製作所製のUV-3150を用いて行った。

熱線遮蔽材料（S社製）

(A) CWO ($\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$)

(B) LaB_6

なお、参考試料はPC/PMMA=90/10に遮蔽材料が添加されていないものである。

ただし、透明ナノポリマーアロイに“熱線遮蔽材料”を添加したのは、紫外線のみならず、近赤外部波長域の熱線と呼ばれている波長域（特に1,100～1,500 nm）を遮蔽することが目的である。

3) 断熱性（曇りにくさ）の評価

透明ナノポリマーアロイ試料（PC/PMMA=90/10）に上記の熱線遮蔽材料を濃度を代えて添加し、それぞれの熱伝導率は以下のような測定法を用い、下記試料形状にて測定した。

【測定法】

熱伝導率測定装置ARC-TC-1型を用いて温度傾斜法により25℃にてシート厚さ方向の熱伝導率を測定した。

【試料】

手動油圧加熱プレス機を用いて各々の試料を以下の形状にシート成形した。

形状：φ50×0.5 t (mm)

4) 複屈折性の評価

従来、通常のPCを使うとシート形状にした際、大きな複屈折が発現してしまい、透明パネル用途などでは、これが問題視されている。そこで、高せん断加工により作製したPC/PMMA透明ナノポリマーアロイの複屈折性を定性的に評価するために、以下のような実験を行った。複屈折性の評価は手動油圧加熱プレス機を用いてサンプルシートを作製し、光学顕微鏡（オリンパスBX51型）に偏光板を直角に挿入し（クロスニコール）、その間にサンプルシートを置いて、露光（露光時間1.1秒）し、カメラ（カールツァイス AxioCam MRc型）で撮影した。

複屈折性の定性的評価のための測定原理と装置の基本的な構成を以下の図2-2-19に示す。すなわち、複屈折性が大きなシートは、クロスニコール条件でも位相をずらして光が侵入してしまうので、後ろに置かれた偏光板を通過してしまうため、視野が明るく見える。これに対して、複屈折性が低いものは、位相のずれがないので、二枚の偏光板により光が遮断されて視野が暗くなる。なお、参照試料としてPC原料や高せん断加工した後のPCを手動油圧加熱プレス機を用いて0.5 mm厚にシート成形したものをを用いた。PC/PMMA透明ナノポリマーアロイについても同様に加熱プレス機を用いて、0.5 mm厚のシートを作製した。

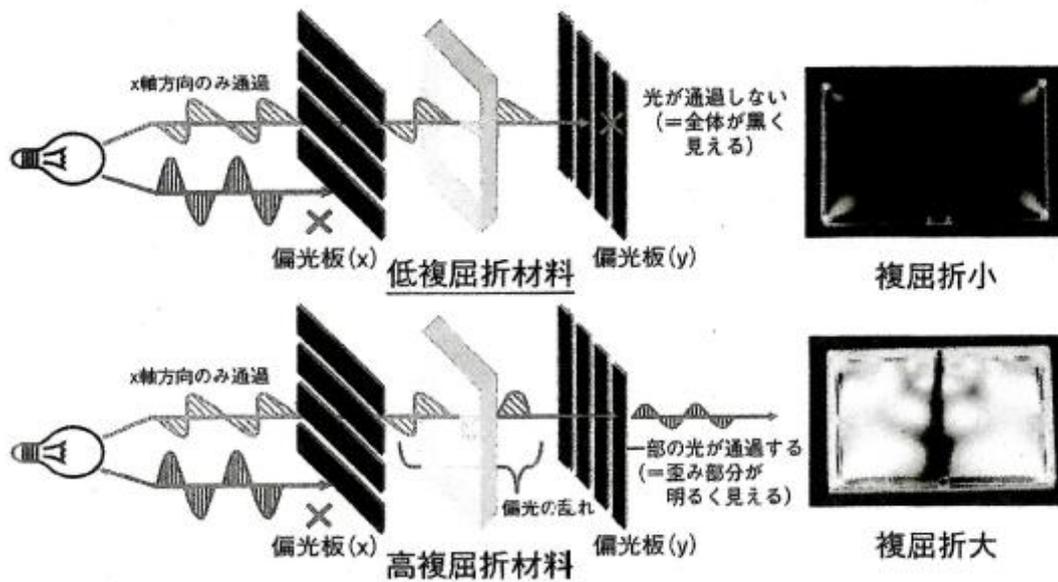


図 2-2-19 偏光板を用いた複屈折性の定性的評価のための測定原理図

【測定結果】

1) 耐久性（耐ヒートサイクル）の評価

4 種類の環境暴露試験後の反り量の結果は以下の通りであった。

- ・耐熱性試験：90℃× 60 分
1.07 mm
- ・恒温恒湿試験：85℃×85%×120 時間
0.49 mm
- ・熱サイクル試験：-40℃ ⇔ 85℃（各1時間、10 サイクル）
0.48 mm
- ・スーパーキセノン試験：100 時間照射
1.19 mm

透明パネル向けシートの一般的な反り量の許容値は 0.6 mm 以内であるので、環境によってはこの基準より大きくなってしまったが、恒温恒湿試験と本課題での目標である熱サイクル試験の結果は良好であった。なお、本測定においてハードコート（HC）処理無のシート試料は、環境に暴露しなくても、平均で 0.44 mm の反り量があり、これがシート試料において付随する反り量の基準となる。従って、環境暴露後にこの基準値を大幅に上回るものが反りを生じさせる要因を作っていると考えられる。特に、恒温恒湿試験と熱サイクル試験の結果は良好で反りが生じないにも関わらず、耐熱性試験ならびにスーパーキセノン試験では、1 mm を超える反りが生じた。今後、この程度の反りでも問題になるようであれば、反りの原因が HC 層からのものなのか、それとも透明ナノポリマーアロイシート層から生じるものなのか、さらには、HC 層と透明アロイシート層の界面により生じるものなのかを特定し、反りを抑えるように工夫する必要がある。

2) 紫外線吸収性の評価

まず、比較のために、アロイを作製する前の PC 単体ならびに PMMA 単体の分光透過率

を図 2-2-20 に示した。この図からも明らかなように、PC も PMMA もどちらも紫外部 300 nm における透過率は、それぞれ 55% と 45% であり、どちらも紫外線を透過している。これに対して、図 2-2-21 には、透明ナノポリマーアロイならびにアロイに紫外線吸収剤として熱線遮蔽材料 CW0 ($Cs_{0.33}WO_3$) を添加した分光透過率を示した。

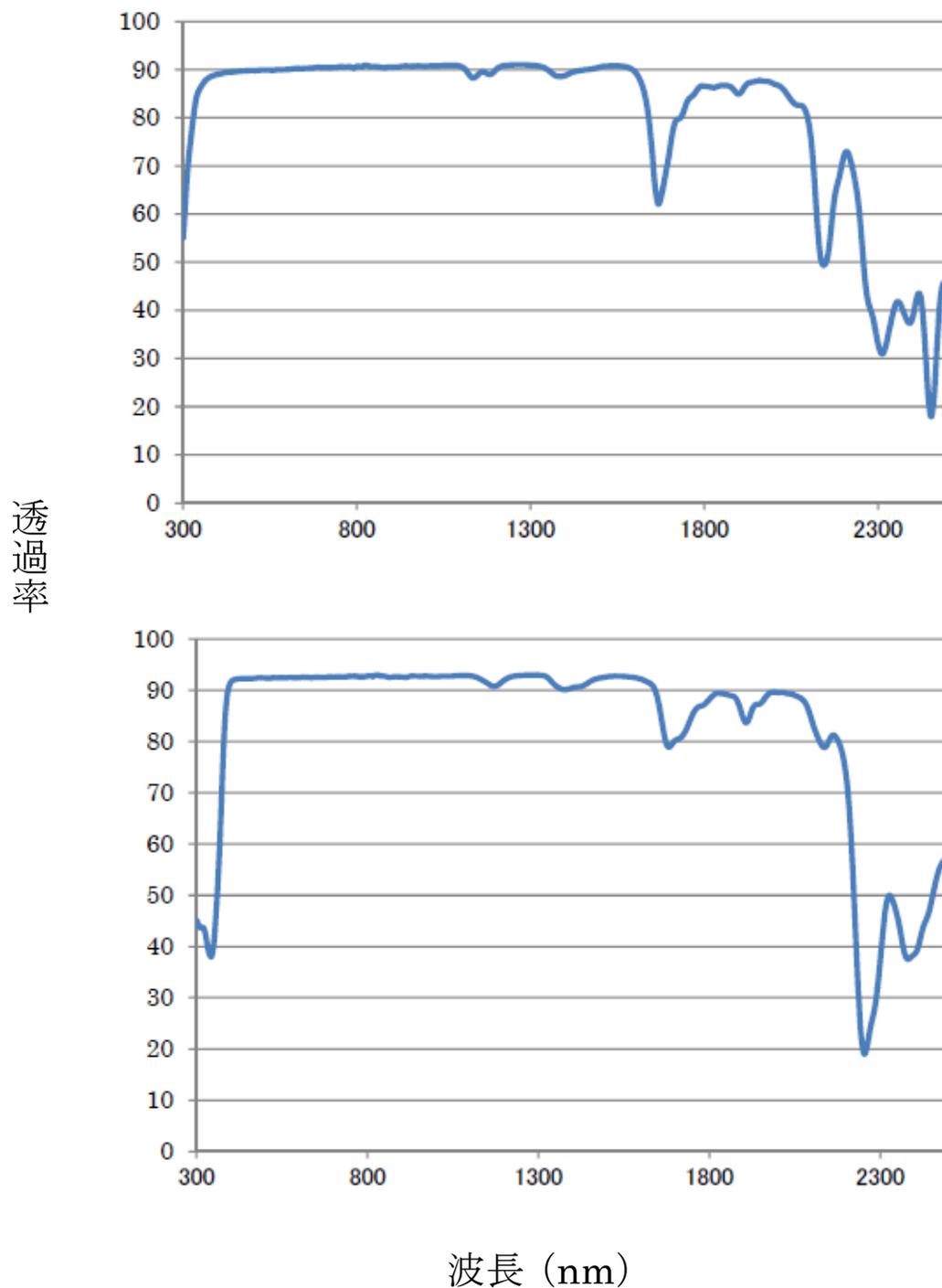


図 2-2-20 PC 単体 (上) ならびに PMMA 単体 (下) の分光透過率

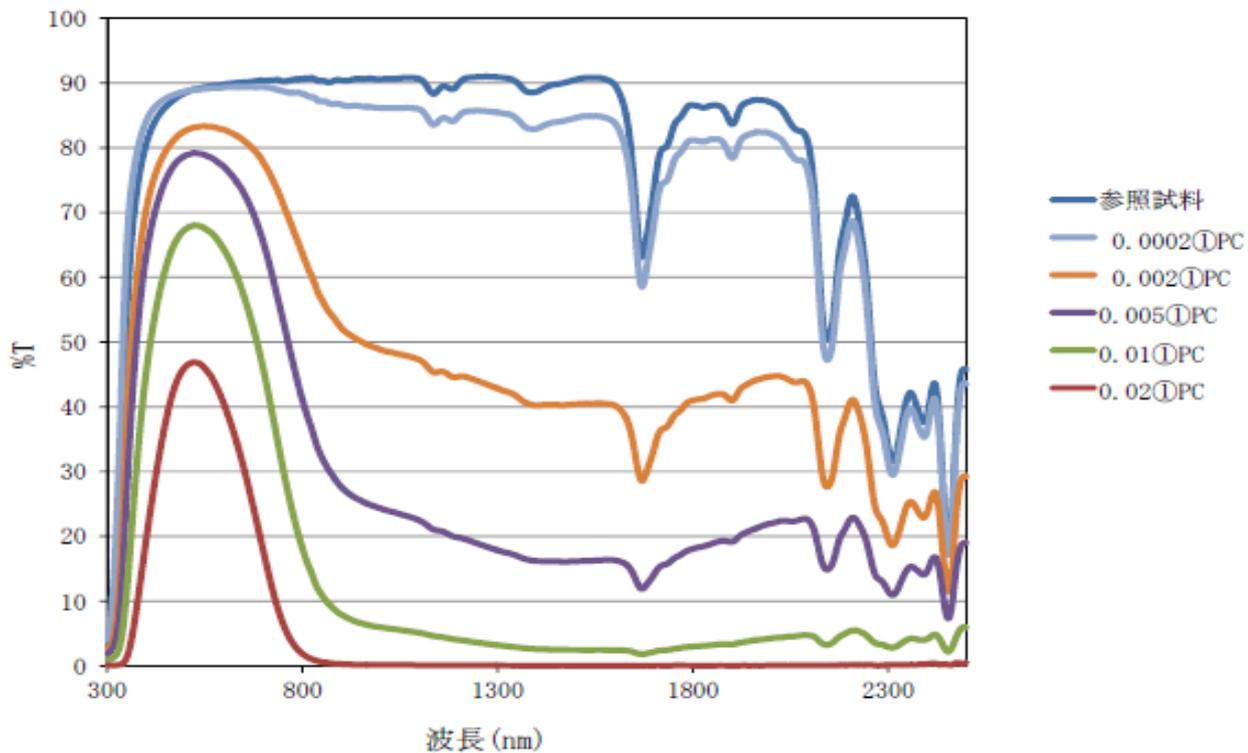


図 2-2-2 1 PC/PMMA透明ナノポリマーアロイならびにアロイに紫外線遮蔽剤 ($\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$) の添加量を変えて測定した分光透過率

図 2-2-2 1 から明らかなように、遮蔽剤として $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ を添加した PC/PMMA 透明ナノポリマーアロイでは紫外部 300 nm での透過率は数%に減少していることが分かる。さらに、紫外線吸収剤を徐々に増やして分光透過率を測ると、紫外部 300 nm の透過率は 10%未満となるだけでなく、可視光波長域の透過率を 80%前後確保しつつ、近赤外部波長域、それも熱線と呼ばれる波長域（特に 1,100 ~ 1,500 nm）の透過率を 20%程度に抑えることができた。一方、図 2-2-2 2 には遮蔽剤として LaB_6 を添加した PC/PMMA 透明ナノポリマーアロイの分光透過率を示した。この遮蔽剤を用いた場合も、紫外部 300 nm での透過率は 10%未満となるが、いわゆる熱線と呼ばれている近赤外部での透過率は下がらないことが分かった。

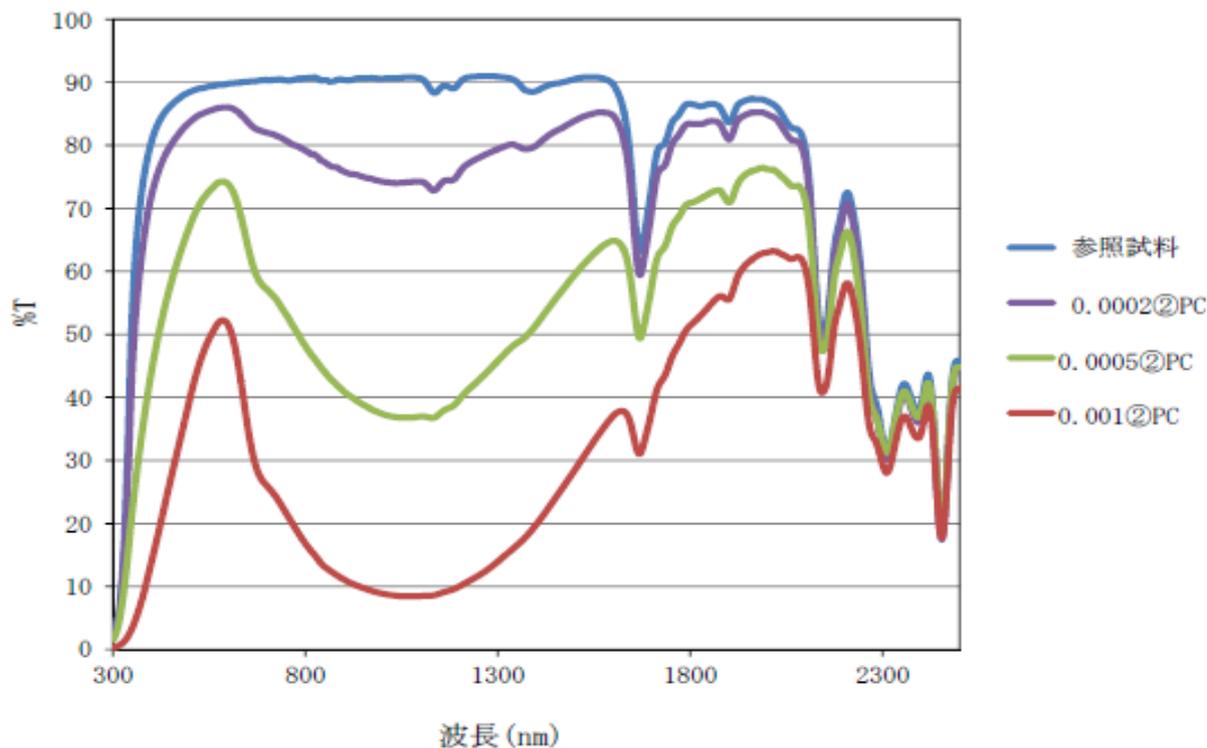


図 2-2-2 2 PC/PMMA透明ナノポリマーアロイに紫外線遮蔽剤 (LaB₆) の添加量を変えて測定した分光透過率

3) 断熱性 (曇りにくさ) の評価

熱伝導率の結果を表 2-2-1 2 に示す。この結果からも明らかなように、熱線遮蔽材料 (Cs_{0.33}WO₃) を濃度を代えて添加したが、添加量がどれも低いためか、それらの熱伝導率は全て 0.25 W/(m・K) であった。この値は通常のガラスの熱伝導率 1.0 よりも小さく、PC/PMMA 透明ナノポリマーアロイに熱線遮蔽材料を添加した系は非常に断熱性 (曇りにくさ) に優れた材質であることが分かった。

表 2-2-1 2 熱伝導率測定結果

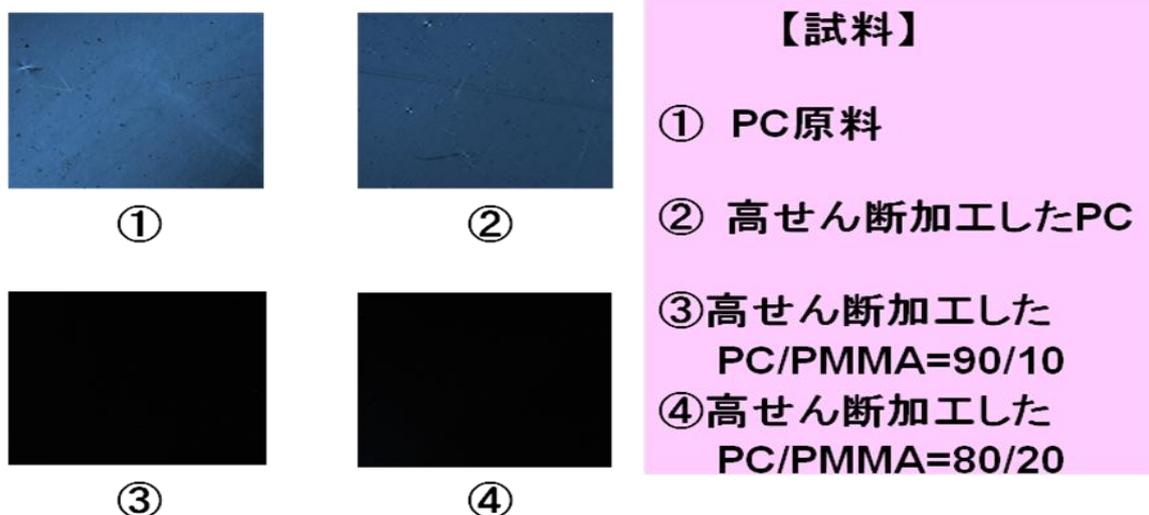
試料名	温度 (°C)	熱伝導率 [W/(m・K)]
0.005①PC	25	0.25
0.002①PC	25	0.25
0.01①PC	25	0.25
PC/PMMA アロイ	25	0.26

4) 複屈折性の評価

図 2-2-2 2 から明らかなように、PC 原料 (①) や高せん断加工した後の PC シート (②) では視野が明るくなっており、複屈折が発現していることが分かる。一方、高せん断加工した透明ナノ

ポリマーアロイのシート（③と④）では視野が暗くなっており、複屈折性が著しく低減化していることが示唆された。

複屈折性評価の結果



①と②は複屈折が大きいいため視野が明るく見えている！

図 2-2-22 クロスニコール下で測定したPCならびにPC/PMMA透明ナノポリマーアロイの複屈折性

(まとめ)

- いずれの透明ナノポリマーアロイのTEM写真観察からも分子レベルで相互に溶解した極めて微細かつ均質な構造が形成されており、この微細構造形成により散乱が抑えられる結果となり、アロイの優れた透明性が実証された。
- 応力-ひずみ特性から得られる引張弾性率、引張強度、破断伸びなどが、構成ポリマーの組み合わせおよび組成によりどのように推移するかの知見が得られた。さらに、一部のアロイの組み合わせでは、弾性率ならびにテーパー摩耗試験の技術目標値を超えることが分かった。
- 可視光波長域における透過率が80%以上となる透明ナノポリマーアロイの最適化を図り、最適化した透明ナノポリマーアロイのサンプルを作製し、各種材料特性の評価を実施した。透明ナノポリマーアロイに両面ハードコートを施したシートに耐久性（耐ヒートサイクル）等の環境下での“反り”評価を行った結果、熱ヒートサイクル試験では、良好な結果となり、技術目標値を達成した。また、熱線遮蔽材料を透明ナノポリマーアロイに分散させたところ、紫外部 300 nm での透過率が数%程度に下がっただけでなく、可視部波長域の透過率を80%程度維持しつつ、熱線に相当する近赤外部の波長域（1100～1500 nm）透過率を20%以下に抑えることができ、目標を達成することができた。この熱線遮蔽材料を分散させたシートの熱伝導率は0.25 W/(m・K)であり、ガラスのそれ（1.0）より小さく、断熱性（曇りにくさ）に優れることが分かり、目標を達成した。さらに、高せん断成形加工により作製した透明ナノポリマーアロイの複屈折は原料のPCに比し、著しく低減化していることが分かった。

2-3-1 自動車用窓材としての適性評価

1) 窓板評価用平板の金型設計

ホットランナー金型を用いて 3 mm 厚の窓板評価用試験片を作製するための射出成形金型の設計を行った。本研究においてホットランナー金型が必要となるのは、PC の射出成形時の設定温度は 280° 近辺が一般的であるが、本研究で開発するナノポリマーアロイは 250° が理想的であると推測される為、製品部まで樹脂を充填する為には、ホットランナー金型が必要となる。一般的なコールドランナー金型では製品部までに樹脂温度が低下し、流動性がわるくなり製品末端部まで充填されない可能性があるからである。

図 2-3-1 には完成したテストピースおよび入れ子の金型設計図を示す。同様に図 2-3-2 にはテストピース用ホットランナー金型図を示す。そして、図 2-3-3 にはホットランナー部の設計図を示す。

図 2-3-1 のテストピースにおいて厚みを 3 mm とすることで窓板評価用試験片を作製する。

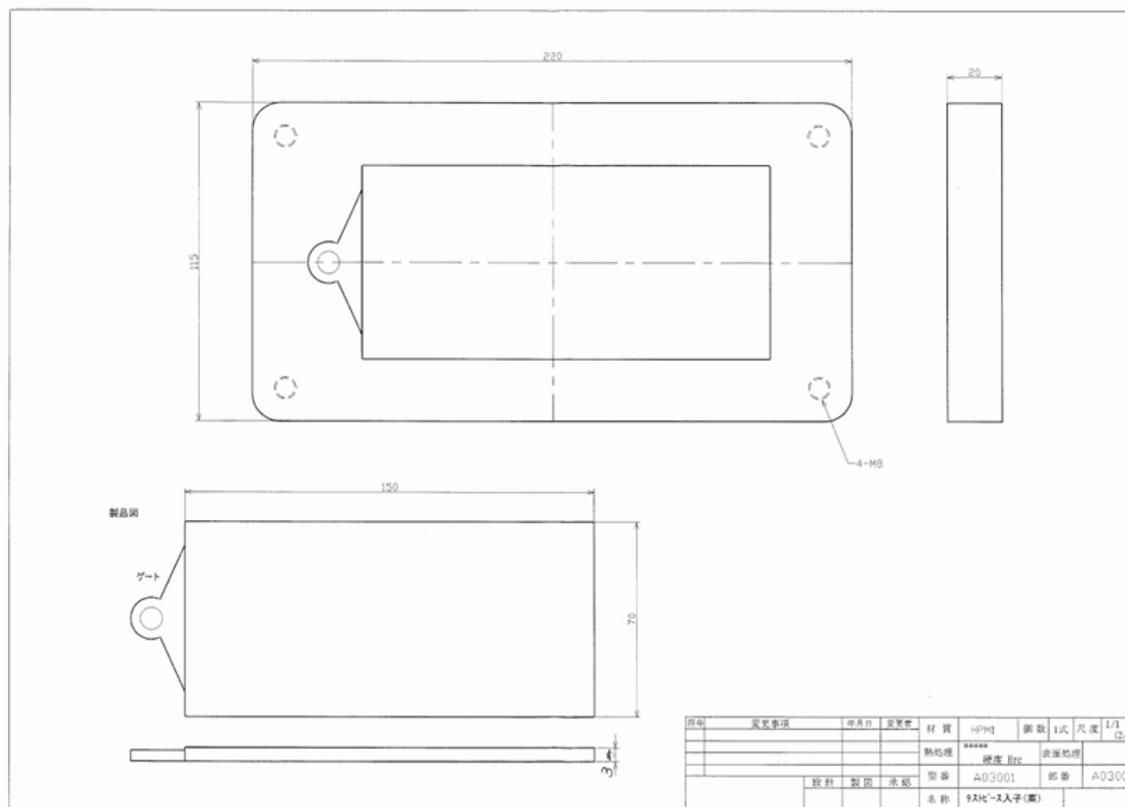


図 2-3-1 テストピースおよび入れ子金型図

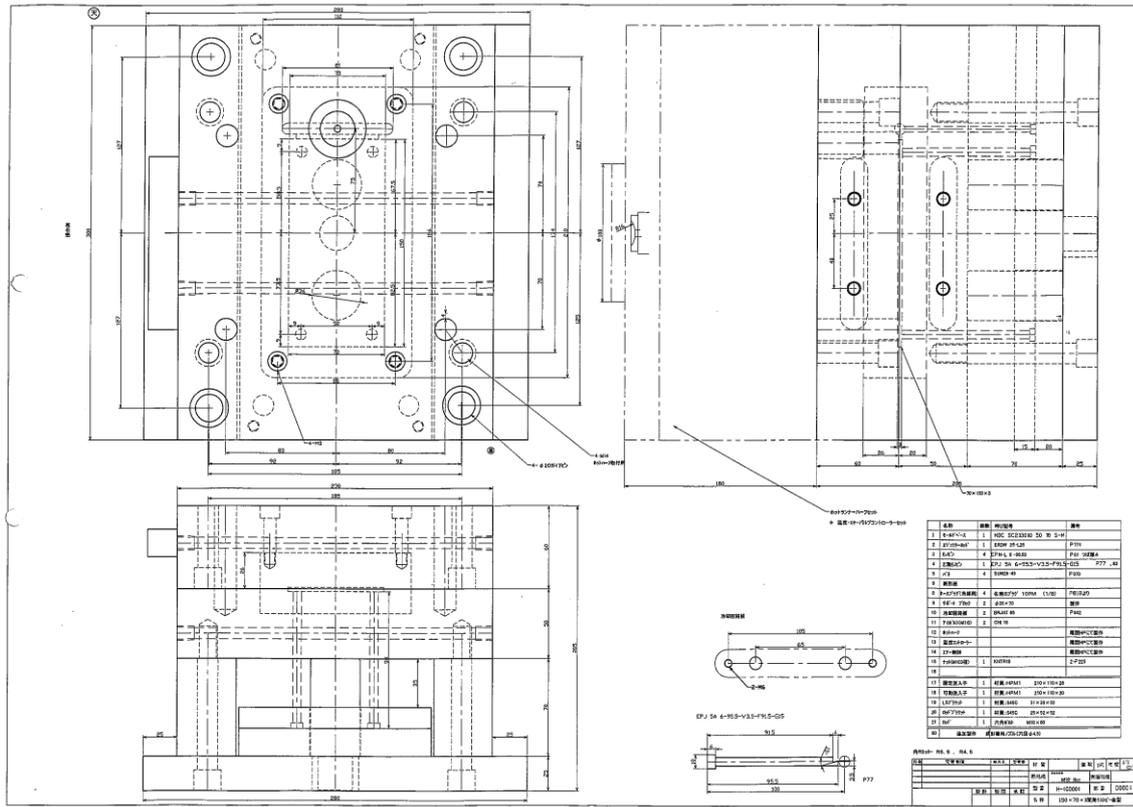


図2-3-2 テストピース用ホットランナー金型図

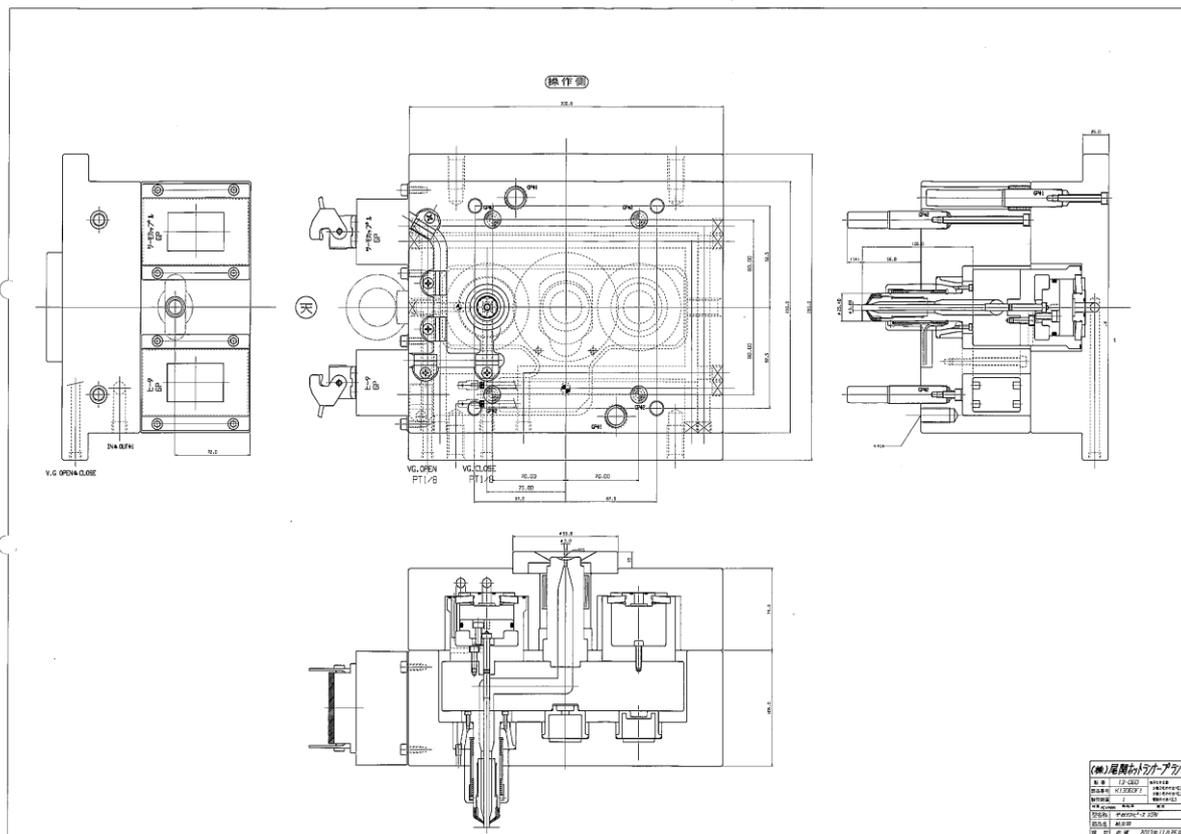


図2-3-3 ホットランナー部設計図

2) 金型を用いた窓板評価用平板の作製

図2-3-4には昨年度完成した設計図を元に作製したテストピース金型及びホットランナーを示す。同様に図2-3-5にはテストピース3mm厚入れ子部品を示す。そして、図2-3-5にはテストピース3mm厚成形品サンプルを示す。

図2-3-1のテストピースにおいて厚みを3mmとすることで窓板評価用試験片を作製した。成形加工条件は、図2-3-6の横にも示したが、金型温度を60℃に設定し、樹脂温度260℃にて、射出時間を6秒、冷却時間を20秒、射出圧力を1,500 kg/cmとして試料を作製した。図2-3-6にサンプルの写真を示したが、上記成形加工条件では、周辺部に白く濁る部分が生じるため、全面的に透明なサンプルとなるような加工条件を最適化する必要があると思われる。

テストピース金型及びホットランナー



図2-3-4 テストピース金型及びホットランナー

テストピース3mm厚入れ子部品

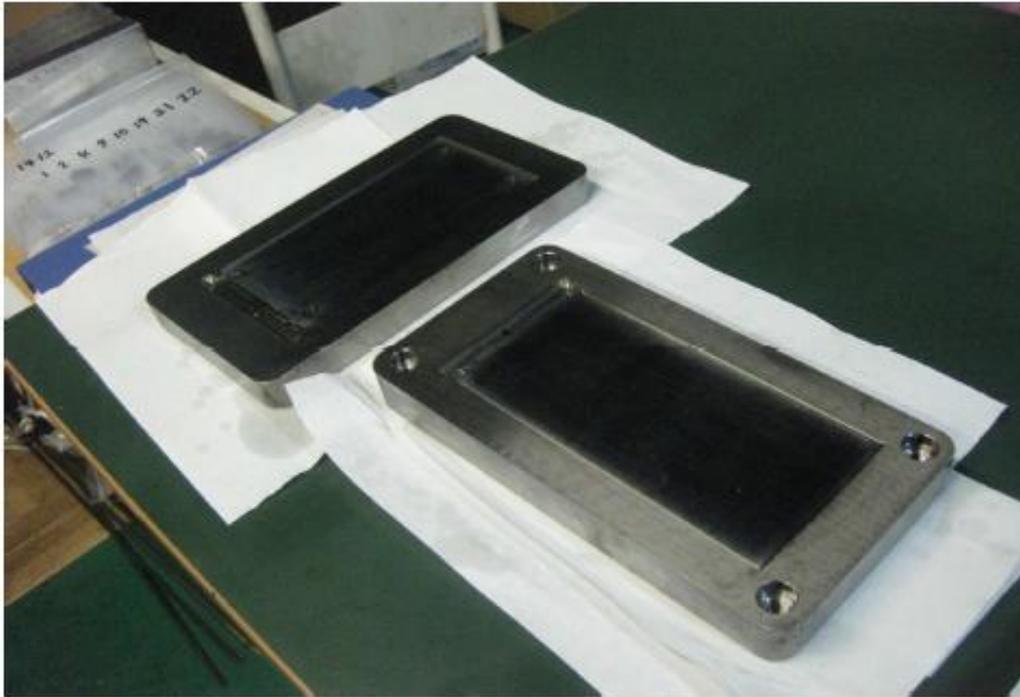


図2-3-5 テストピース3mm厚入れ子部品

テストピース3mm厚成形品サンプル



成形条件
樹脂温度: 260°C
金型温度: 60°C
射出時間: 6sec
冷却時間: 20sec
射出圧: 1500 kg/cm

図2-3-6 テストピース3mm厚成形品サンプル

3) 金型の最適化と平板作製

図2-3-7には平成25年度に完成した設計図を元に最適化して作製したテストピース金型及びホットランナーを示す。また、表2-3-1には窓板評価用テストピース3mm厚成形品の射出成形条件をまとめて示した。

成形加工条件は、金型温度を60℃に設定し、樹脂温度260℃にて、射出時間を20秒、冷却時間を20秒、射出圧力を1,900 kg/cmとして試料を作製した。この射出条件により作製した窓板評価用テストピース3mm厚成形品サンプルの写真を図2-3-8に示す。この図からも明らかのように、良好なテストピースを成形することができた。

成型機及び金型



図2-3-7 テストピース金型及びホットランナー

表2-3-1 窓板評価用テストピース3mm厚成形品の射出成形条件

成形条件 (3.0)

射出【mm/sec】	保圧【kg/cm ² 】	【sec】	計量【kg/cm ² 】	計量位置	50.0【mm】
1 30.0	1 1900.0	5.0	1 30.0	減圧距離	3.0【mm】
2	2		2	減圧速度	10.0【mm/sec】
3	3		3	冷却時間	20.0【sec】

最大保圧速度	30.0	【mm/s】
位置切替	19.0	【mm】
最大射出圧力	1900.0	【kg/cm ² 】
最大射出時間	20.0	【sec】

ヒーター温度				
設定	260.0	250.0	250.0	60.0
現在	260.0	250.0	250.0	74.0

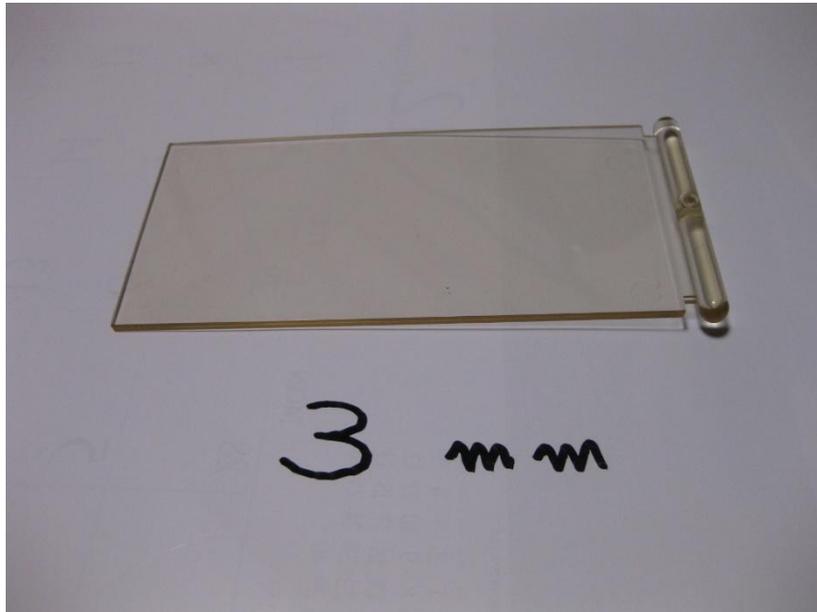


図 2-3-8 テストピース 3 mm 厚成形品サンプル

2-3-2 自動車照明カバー薄肉化のための適性評価

1) 照明カバー評価用平板の金型設計

当該金型も上記と同様であり、図 2-3-1 および図 2-3-2 の金型設計図を用いて、図 2-3-1 のテストピースにおいて厚みを 2 mm とすることで照明カバー評価用試験片を作製する。

なお、図 2-3-1 のテストピースにおいて厚みを 0.5 mm とすることで透明パネル評価用試験片を作製する。

2) 金型を用いた照明カバー評価用平板の作製

照明カバー評価用平板の作製は、図 2-3-1 におけるテストピースで 2 mm 厚入れ子部品を用いることにより行った。基本的には厚さを 3 mm から 2 mm にするだけなので、詳細は割愛する。

3) 金型の最適化と平板作製

照明カバー評価用の 2 mm 厚テストピースについても、以下の表 2-3-2 のような射出条件を用いて作製した。

表 2-3-2 照明カバー評価用テストピース 2 mm 厚成形品の射出成形条件

成形条件 (2.0)

射出【mm/sec】	保圧【kg/cm ² 】	【sec】	計量【kg/cm ² 】	計量位置	50.0【mm】
1	55.0	1	900.0	3.0	【mm】
2		2			減圧速度 10.0【mm/sec】
3		3			冷却時間 17.0【sec】

最大保圧速度	30.0	【mm/s】
位置切替	PARA	【mm】
最大射出圧力	1900.0	【kg/cm ² 】
最大射出時間	15.0	【sec】

ヒーター温度				
設定	260.0	250.0	250.0	60.0
現在	259.9	259.8	249.7	72.7

表 2-3-2 の条件は 3 mm 厚テストピースの条件とは次のように変更している。

- ・射出速度： 30 mm/sec ⇒ 55 mm/sec
- ・保圧ならびに保持時間：1900 kg/cm² で 5 秒 ⇒ 900 kg/cm² で 3 秒
- ・射出時間： 20 秒 ⇒ 15 秒
- ・冷却時間： 20 秒 ⇒ 17 秒

この条件により作製したテストピース 2 mm 厚成形品サンプルの写真を図 2-3-9 に示す。図中にも示したように、位置切替を種々検討したが、図からも明らかなように、金型の全範囲にまで樹脂が行き渡らず、先端が欠けた寸詰まりのような成形品しか作製できなかった。

これは、基本的に樹脂の粘度が高いために先端まで樹脂が行き渡らないことが原因だと考えられる。

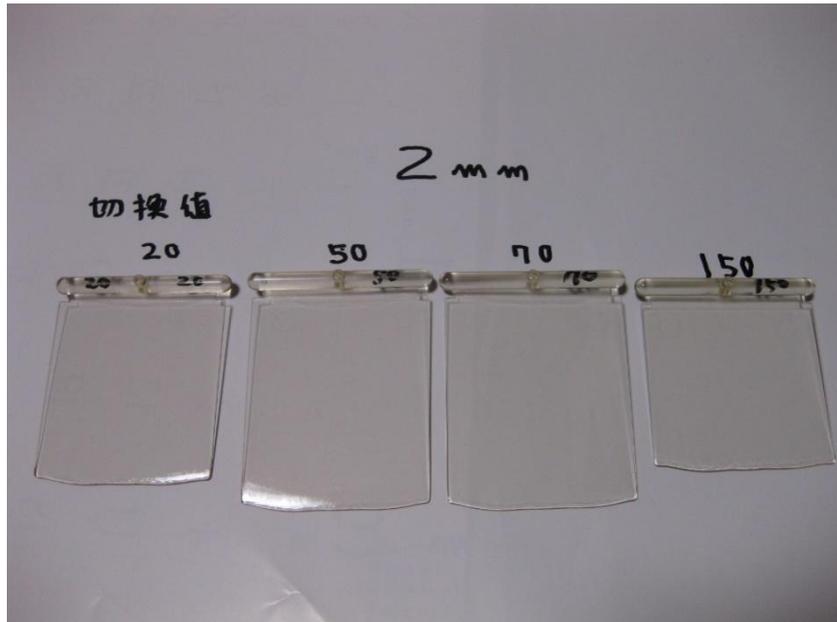


図 2-3-9 テストピース 2 mm 厚成形品サンプル

また、透明パネル用途向けには、0.5 mm 厚のシートを作製するのが一般的であるため、平成 27 年度においては、同様のアロイサンプルを用いて、0.5 mm 厚のテストピース作製についても実施した。0.5 mm 厚テストピースの射出条件を表 2-3-3 に示した。また、この表の射出条件を用いて作製した 0.5 mm 厚成形品の写真を図 2-3-10 に示した。残念ながら、図からも明らかなように、使用した透明ナノポリマーアロイの粘度が高いため、2 mm 厚テストピース以上に、金型内での樹脂の流れが悪くなってしまい、ほとんど先端側に流れていない、不完全な成形品となってしまった。これは、2 mm 厚テストピースについて上で考察したように、本研究開発では、自動車窓材向けの透明ナノポリマーアロイを標榜してきたこともあり、どちらかというと素材的には粘度が高い、弾性率や強度の高いものを希求してきたことに起因している。透明パネル用途には、薄くて、形状も曲面構造のものなどが求められるので、素材の流動性を高める必要があり、そのためには粘度の低い PC 樹脂を用いるべきだと思われる。

表 2-3-3 透明パネル評価用テストピース 0.5 mm 厚成形品の射出成形条件
成形条件 (0, 5)

射出【mm/sec】		保圧【kg/cm ² 】		【sec】		計量【kg/cm ² 】		計量位置 30.0【mm】	
1	100.0	1	1900.0	3.0	1	30.0	減圧距離	3.0	【mm】
2		2	900.0	1.0	2		減圧速度	10.0	【mm/sec】
3		3			3		冷却時間	18.0	【sec】

最大保圧速度	20.0	【mm/s】
位置切替	PARA	【mm】
最大射出圧力	1900.0	【kg/cm ² 】
最大射出時間	15.0	【sec】

ヒーター温度				
設定	260.0	250.0	250.0	60.0
現在	260.0	250.0	250.0	56.7

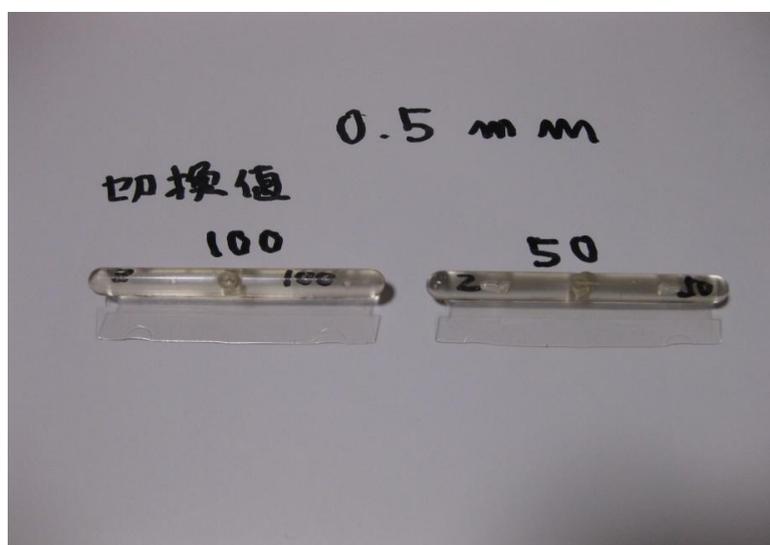


図 2-3-10 透明パネル評価用テストピース 0.5 mm 厚成形品サンプル

(まとめ)

自動車用部材としての透明ナノポリマーアロイの最適化を図るため、自動車用窓材としての適性評価ならびに照明カバー薄肉化のための適性評価を目指して 3 mm 厚の窓板評価用平板ならびに 2 mm 厚の照明カバー評価用平板を作るべく、金型から設計を進めてきた。これらの金型を用いてテストピースを作製したが、力学特性に優れた、粘度の高い透明ナノポリマーアロイを使用したので、3 mm 厚のテストピース作製は良好なものを作製することができた。しかしながら、テストピースの厚みを 2 mm、さらには 0.5 mm にしてしまうと金型内での流動性が乏しくなり、樹脂が金型内でうまく行き渡らないことが分かった。射出成形加工条件を検討すると共に、透明パネル向けに粘度の低い PC についても検討を進めたいと考えている。

最終章 全体総括

株式会社H S Pテクノロジーズ
代表取締役社長 兼 開発部部长
総括研究代表者（P L）清水 博

1) 研究開発成果

高せん断成形加工技術を用いることにより、可視光波長域で80%以上の透過率を有する透明ナノポリマーアロイの創製加工条件を確立することができた。また、応力-ひずみ特性から得られる引張弾性率、引張強度、破断伸びなどの力学特性が、構成ポリマーの組み合わせ並びに組成によりどのように推移するかの知見を得ることができた。

さらに、透明ナノポリマーアロイを最適化することにより耐摩耗性（耐傷付き性）、耐久性（熱ヒートサイクル）、紫外線吸収性、断熱性（曇りにくさ）などの技術目標値をクリアすることができた。また、アロイ化により複屈折性が低減化することも検証することができた。

また、自動車用部材としての透明ナノポリマーアロイの最適化を図るため、自動車用窓材としての適性評価ならびに照明カバー薄肉化のための適性評価を目指して3mm厚の窓板評価用平板ならびに2mm厚の照明カバー評価用平板を作るべく、金型から設計を進めてきた。これらの金型を用いてテストピースを作製することができた。

2) 研究開発後の課題・事業化展開

本事業においては、一貫して自動車用窓材や照明カバーへの利用を念頭に透明ナノポリマーアロイを開発してきた。それらアロイの耐摩耗性についてはアロイをハードコートすることにより当初の技術目標値をクリアすることができたが、アドバイザー企業の自動車メーカーはハードコートを望んでおらず、事業化が中座している。弊社も含め樹脂業界としては、自動車の軽量化のためにはプラスチック窓に代替することが必須であり、耐摩耗性向上のためにはプラスチック窓にハードコートが必要であることは周知であり、プラスチック窓の採用に英断を示したメーカーが今後の業界を牽引すると思われる。一方、スマートフォンやタブレット端末向けの透明パネル用途においては耐摩耗性指標が自動車向け窓材とは異なり、鉛筆硬度で指定されている。本事業において、同様にハードコートにより透明パネル向けの鉛筆硬度もクリアできたが、透明パネル向けの製品化についてはハードコートのプロセスに費用がかかり、こちらも具体的な事業展開は中座している状況である。

一方、車載用透明パネル向けに曲面構造の成形が可能になる透明ナノポリマーアロイが注目されており、この用途には素材に流動性が求められているため粘度の低いPC樹脂に切り替え、事業化を急ぎたいと考えている。