

平成29年度採択
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「セルロースナノファイバー複合中間膜を用いた
高耐衝撃性合わせガラスの開発」

研究開発成果等報告書

令和2年3月

担当局	中部経済産業局
補助事業者	公益財団法人富山県新世紀産業機構
間接補助事業者	新光硝子工業株式会社
	公立大学法人富山県立大学

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

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

1-3 成果概要

1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

【1. CNF のアクリルモノマーへのナノ分散技術の開発】

【2. 架橋反応の検討】

【3. CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの試作】

【4. 衝撃破壊挙動解析】

第3章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果

3-2 研究開発後の課題

3-3 研究開発後の事業化展開

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

(1) 研究開発の背景

新光硝子工業株式会社は創業以来 60 余年、ガラス製品（富山県の地域資源）の特長である質感と透明感を活かし、曲げガラス・合わせガラス・複層ガラス等の製造加工を行ってきた。その間培った高精度の曲げガラス加工技術や品質には高い評価を得ており、これまで全国の著名な建造物に使用され、商業ビルの内外装、ショーケース、および鉄道車両用曲げガラス分野では国内トップシェアを有している。2015 年春に開業した北陸新幹線のフロントガラスでは、従来の新幹線よりも視野を広くするために大型化され、より高難易度の加工を求められたが、当社の弛まぬ努力と経験により課題を解決し採用されたことで、テレビや新聞等でも取上げられ、当社の技術力が業界以外にも広く知られるきっかけとなった。

新光硝子工業株式会社の独自技術である樹脂合わせガラス（既存コア技術）においては、ポリカーボネート(PC)とガラスを貼り合わせることで、安全ガラスとして耐貫通性に優れ、工作機械安全窓や建設機械キャビンに使用されている他、JIS R 3212（自動車用安全ガラス試験方法）の落球試験に準拠し、鉄道高速車両（500 系）の側窓等に採用された実績がある。

合わせガラスの市場では、建築部材はもちろんのこと、工作機械や自動車のフロントウィンドウシールド、路線バスの前面行き先表示器ガラス、鉄道車両の前面及び側面ガラス、情報機器モニター用ガラス、防犯ガラス等に広く使用されている。

新光硝子工業株式会社では過去に、特に防犯ガラス用途として海外メーカーの特殊な中間膜を導入した合わせガラスで防犯性能試験に合格したが、原料供給の問題および品質安定性の問題等が発生し事業化を断念した経緯があり、中間膜の強化は大きな課題であった。

工作機械等の産業用機械分野では、目視による確認ができるように窓が設置されている。この窓には「安全性」「視認性」「耐摩耗性」「切削油（クーラント液）に耐える耐薬品性」が要求されており、これまでは当社既存コア技術である「ガラス-PC 合わせガラス」により顧客の要求を満たしてきたが、近年の工作機械における高機能化から「より高度な安全性」への強い要求がある。現状、マシニングセンタでは、想定される衝撃エネルギーにおいて EN12417:2001 Annex A（規定されている試験方法で貫通しないこと）を満足すること、輸出用大型旋盤機にいたっては、例えば ISO 23125:2015 Annex A に規定されている C3 クラスの認証（8000J の運動エネルギーを持った規定された形状の飛翔体が衝

突しても貫通しないこと）が必要条件であること等、十分な安全性を担保する高い「耐衝撃性」が求められてきている。また、建設機械等の重機においても同様に、例えば解体作業中に落下物が発生する等、非常に危険な作業を伴うため、オペレーターが作業するキャビンには高い安全性が求められている。

（２）研究開発の目的

当社既存コア技術による合わせガラスにより「視認性」「耐摩耗性」「耐薬品性」はクリアしてきたが、「安全性」については、これを担保する耐衝撃性能は構成材である PC 板に大きく依存している。「耐衝撃性」を高めるには PC 板を厚くすれば解決できるが、一方で高コスト化や品質面での不安定化、厚肉化による設計自由度の低下および高重量化等のデメリットが生じてくる。

前述の市場要求を満たすため、他のフィラーでは実現できない透明性が保持され軽量かつ高強度であり、資源豊富な新規ナノ材料であるセルロースナノファイバー（CNF）に着目した。当社の合わせガラス中間膜は、高分子の液体を硬化させており、ある程度の衝撃吸収能を有しているが、この中間膜に CNF を複合化させることで高機能性を付加し、安全性の向上、総厚みの薄肉化による軽量化等を図ることで、世界初の CNF を導入した高耐衝撃性安全ガラスを開発する（図１－１）。

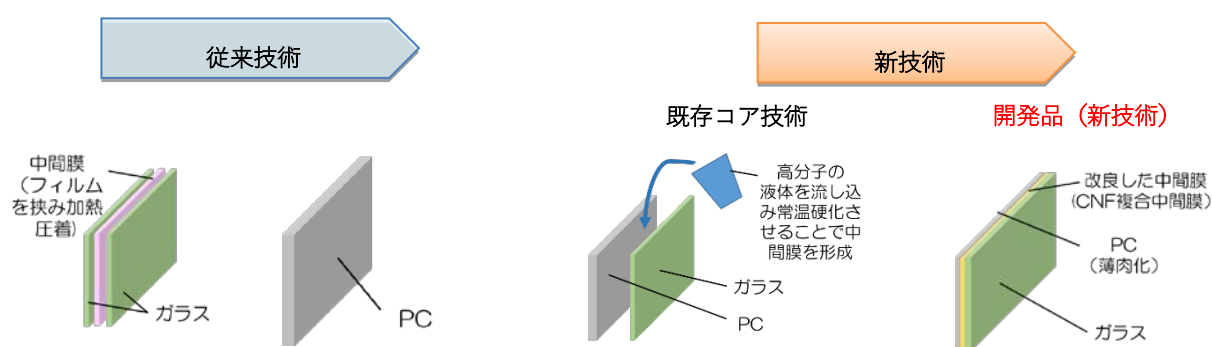


図１－１ 開発品の概要

（３）研究開発の目標

【１．CNF のアクリルモノマーへのナノ分散技術の開発】

【１－１】分散技術の確立

ビーズミルを使用することにより、CNF の最大粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のサイズでアクリルモノマーへ分散させることを目標とする。

【１－２】CNF 分散液を使用した CNF 複合中間膜の特性評価

CNF 分散液を使用して製作した CNF 複合中間膜について、表 1－1 に示す目標を達成する。

表 1－1 CNF 複合中間膜における達成目標

項目	自社従来中間膜	CNF 複合中間膜
可視光透過率(%)	90	90 以上
ヘーズ値(%)	0	5 以下
中間膜の靱性値(kJ/m ³)	5	10 以上

【２．架橋反応の検討】

現行の当社の合わせガラス用アクリル系モノマーは、硬化開始から完了までに約 8 時間を要するが、これを 4 時間以下に短縮させる。

【３．CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの試作】

【３－１】合わせガラスの特性評価

CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスは、フロート板ガラス(FL)と PC とを CNF 複合中間膜で貼り合わせて試作し、表 1－2 に示す光学特性および耐衝撃性を目標とする。

表 1－2 新規開発品の達成目標

項目	合わせガラス 構成材料	新規開発品 (CNF 複合中間膜導入品)
可視光透過率(%)	FL3/中間膜(t=2)/PC3	85 以上
ヘーズ値(%)	FL3/中間膜(t=2)/PC3	5.0 以下
落錘衝撃試験 (EN12417:2001 Annex A)	FL5/中間膜(t=2)/PC5	衝撃エネルギー値 550J で貫通 しない。

※ FL3:フロート板ガラス(t=3) FL5:フロート板ガラス(t=5)

PC3:ポリカーボネート(t=3) PC5:ポリカーボネート(t=5)

【3－2】合わせガラスの信頼性評価

CNF 複合中間膜を使用した合わせガラスについて、表 1－3 を目標とする。接着性試験は、合わせガラスを規定されたサイズに切り出し、万能材料試験機を使用して、ガラスの接着性試験の場合はガラス面に対して垂直方向に引張荷重、PC の接着性試験の場合には PC 面に対して平行に引張荷重を加えて破断時の応力を評価する。また、熱冷サイクル試験は、恒温恒湿層にて-20～60℃の温度プログラムを 30 サイクル実施し、試験後の外観を目視により評価する。いずれの評価項目においても、これまで実績のある自社従来製品と同等の水準を目標とする。

表 1－3 新規開発品の達成目標

項目	自社従来製品	新規開発品 (CNF 複合中間膜導入製品)
ガラスへの接着性	9MPa	9MPa
PC への接着性	3MPa	3MPa
熱冷サイクル試験	気泡・き裂等の異常が発生し ない。	気泡・き裂等の異常が発生し ない。

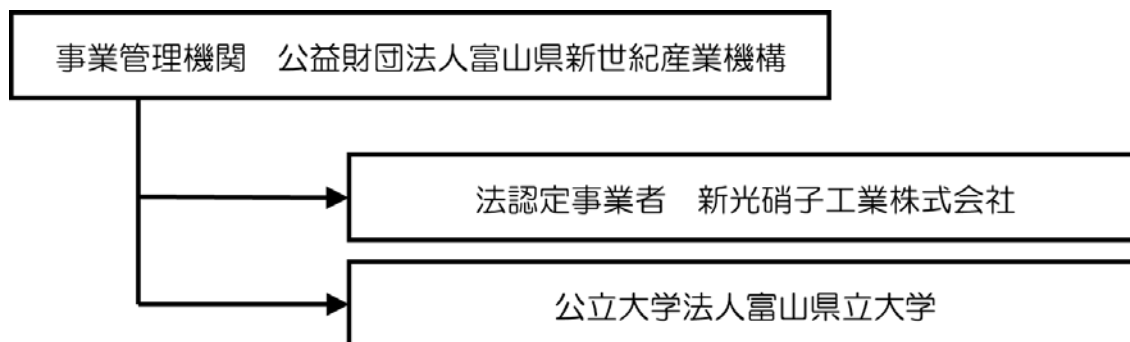
【4. 衝撃破壊挙動解析】

陽解法有限要素法を用いた合わせガラスの衝撃破壊挙動に関する数値シミュレーションにおいて以下を目標とする。

- CNF 複合中間膜の力学特性を適切に表現できる材料モデルを構築する。
- 厚さ 12mm（ガラス 5mm、CNF 複合中間膜 2mm、PC5mm）の合わせガラスに対して、衝撃エネルギー550J を有する加撃体が貫通しない CNF 複合中間膜の要求特性（靱性）を見出す。
- 合わせガラスの耐衝撃性を悪化させずに合わせガラスの厚さ 12mm 未満となるような、ガラス・CNF 複合中間膜・PC の部材構成を見出す。
- ISO 23125:2015 Annex A「旋盤用ガードの衝撃試験方法」に規定されている C3 クラス（8000J の運動エネルギーを持った規定された形状の加撃体が衝突しても貫通しないこと）をクリアすることができる部材構成の条件を見出す。

1－2 研究体制

(1) 研究組織



プロジェクトリーダー（PL）

所属：新光硝子工業株式会社

役職：専務取締役

氏名：末永 孝光

サブリーダー（SL）

所属：公立大学法人富山県立大学

役職：客員教授

氏名：永田 員也

(2) 研究者氏名

【事業管理機関】

- ・公益財団法人富山県新世紀産業機構

管理員

氏 名	所属・役職
二口 友昭	イノベーション推進センター長
土肥 義治	イノベーション推進センター次長
杉森 博	イノベーション推進センター次長 連携促進課長
九曜 英雄	イノベーション推進センター ものづくり研究開発センター次長
野村 美和	イノベーション推進センター プロジェクト推進課 課長補佐
源 卓也	イノベーション推進センター プロジェクト推進課 主事
高川 恭輔	イノベーション推進センター プロジェクト推進課 主事

【間接補助事業者】

- ・新光硝子工業株式会社

研究員

氏 名	所属・役職
末永 孝光	専務取締役
屋敷 和秀	企画開発部 係長
松下 直人	企画開発部 主任

- ・公立大学法人富山県立大学

研究員

氏 名	所属・役職
真田 和昭	工学部 機械システム工学科 教授
竹井 敏	工学部 医薬品工学科 教授
永田 員也	工学部 機械システム工学科 客員教授

1-3 成果概要

【1. CNF のアクリルモノマーへのナノ分散技術の開発】

【1-1】分散技術の確立

- CNF をアクリルモノマーへ分散させるための分散技術は、CNF のアスペクト比の関係で、当初目標としていた「最大粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下」の目標は達成できなかったが、平均繊維長で約 $3\ \mu\text{m}$ のサイズで分散させることが可能となった。

【1-2】CNF 分散液を使用した CNF 複合中間膜の特性評価

- CNF 複合中間膜における引張特性は、従来品の中間膜よりも向上し、靱性値としては、 4.9kJ/m^2 から 6.7kJ/m^2 に向上した。
- CNF 複合中間膜の透明性は、可視光透過率では CNF 濃度 0.5%以下で目標値である 90%以上を達成し、曇り度を示すハーズ値では CNF 濃度 0.1%で目標値である 5.0%以下を達成した。

【2. 架橋反応の検討】

- 中間膜の硬化時間はその硬化プロセスを見直し、従来品の 8 時間から 4 時間へ短縮することが可能となった。

【3. CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの試作】

【3-1】合わせガラスの特性評価

- CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの耐衝撃性は、落錘衝撃試験で従来品よりも約 20%の向上を達成した。
- 第三者機関での衝撃試験では、従来品よりも PC 厚さを約 10%薄くした CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの方が耐衝撃性は高い結果が得られた。

【3－2】合わせガラスの信頼性評価

- CNF 複合中間膜とガラスとの接着性は従来品とほぼ同程度であり、十分な接着性を有していることを確認できた。
- CNF 複合中間膜と PC との接着性は、従来品より少し低下しており、接着性向上のために今後の追加研究が必要である。
- CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスは、-20～80℃の温度範囲において耐久性は十分であることを確認できた。

【4. 衝撃破壊挙動解析】

- 合わせガラスの衝撃破壊挙動を適切に表現できる解析モデルを構築することができた。
- 構築した解析モデルを用いて、加撃体の質量や速度の影響、中間膜界面の接着性の影響を把握した。
- 合わせガラス厚さ 12mm において、構成部材厚さの影響を解析し、最も耐衝撃性が高くなる部材構成やコストを考慮した部材構成を見出した。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

所属：新光硝子工業株式会社 企画開発部

所在地：富山県砺波市太田 1889-1

氏名：屋敷 和秀

TEL：0763-33-1779

FAX：0763-33-1796

MAIL：kikaku02@shinkoglass.co.jp

第2章 本論

【1. CNF のアクリルモノマーへのナノ分散技術の開発】

【1-1】分散技術の確立

CNF の熱可塑性樹脂への分散は、一般的には2軸混練機によって分散されているが、本事業で用いる合わせガラス用の中間膜は、2枚の被着体（ガラスや PC）の間に空隙を設け、液体のアクリル系の樹脂（アクリルモノマー）をその空隙に充填させて化学反応させることにより中間膜になるものであり、このアクリルモノマーへ CNF を分散させるために 2 軸混練機を用いることは適切ではない。そこで、本研究では、ビーズミルを用いて分散させることを検討した。

富山県立大学では、実験用ビーズミルを用いて結晶性ナノセルロース（CNC）の分散実験を行い、ビーズの粒径を検討した。ビーズ径 0.8 mm、0.5 mm、0.1 mm、0.05 mm、0.03 mm のものを用い、アジテータ回転数 3000 rpm(周速 7.4 m/s)、12 分間 CNC 濃度 1～5 %で解砕した。図2-1 に各径のビーズを用いた分散実験結果を示す。

ビーズ径が小さくなればなるほど、数十 μm 程度のサイズの CNC 凝集粒の量は少なくなっている。分散が進んでいるように見えるが、分離したビーズを観察すると相当量の CNC が残留しており、メッシュで大粒子が濾過されていることも考慮する必要がある。ビーズ径が比較的大きな 0.8mm ϕ や 0.5mm ϕ では CNC の径状は針状若しくは扁平状になっており、ビーズの粉碎力が大きいためこのような形状になったと思われる。一方で、0.1mm ϕ 以下の比較的小さなビーズを使用した場合では、CNC の形状は歪な球状であり、おそらくビーズの粉碎力が小さいために CNC 凝集粒の表面を削り取るような作用が発生していたのではないかと考え

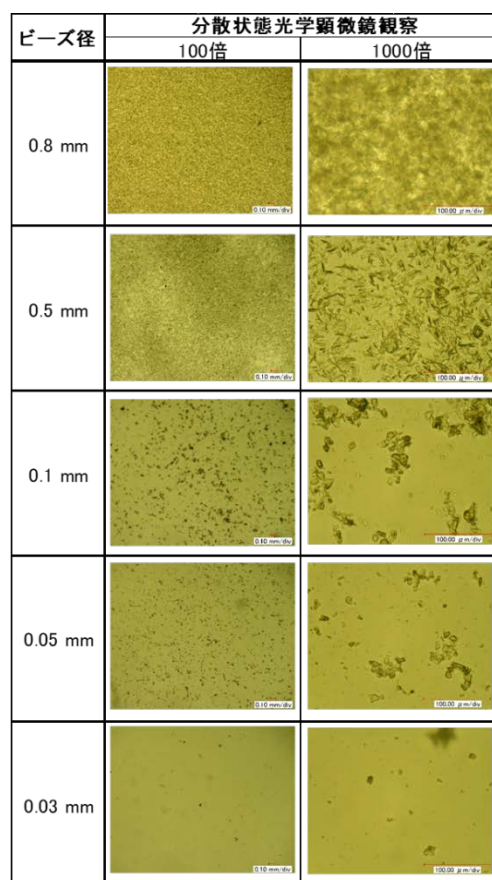


図2-1 実験用ビーズミルによる
媒体ビーズ径の実験結果

れる。この実験で得られた分散液の外観は、混合解砕直後は乳白色であり、不透明であった。但し、0.05 mm や 0.03 mm の粒径の小さなビーズを使用した場合には淡い乳白色であり、透明度があつた。

新光硝子工業株式会社では、富山県立大学で得られた知見を基にビーズミル量産試作機を用いた CNF-アクリルモノマー分散実験を行った。図2-2および図2-3にそれぞれ試作した CNF 分散液の CNF(繊維径 20 nm、長さ 10 μ m 以上)を 0.1 および 1.0%充填した分散液の外観、2000 倍光学顕微鏡写真を示す。さらに、図2-4に繊維径 20 nm で繊維長が 1 μ m (CNF-Short) および 10 μ m 以上 (CNF-Standard) の 2 種類の CNF 複合中間膜の透過型電子顕微鏡写真を示す。CNF 0.1% 分散液では凝集した CNF 繊維同士の絡み合いがほとんど無く、繊維同士が凝集していない高分散 CNF 複合中間膜を得ることができた。一方、CNF 1.0% 分散液では CNF 繊維の絡み合いがほぐれているが、分散した CNF 繊維同士が時間経過とともに数百 nm のオーダーで再凝集していることが分かった。

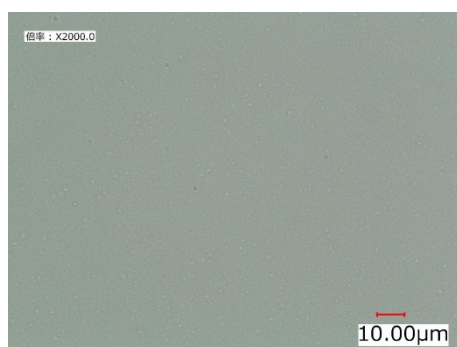


CNF 0.1% 分散液

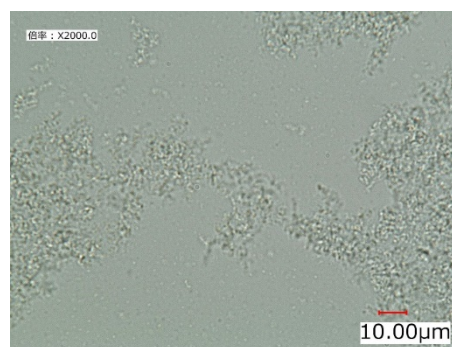


CNF 1.0% 分散液

図2-2 ビーズミル量産機で調整した CNF 分散液の外観



CNF 0.1% 分散液



CNF 1.0% 分散液

図2-3 ビーズミル量産機で調整した CNF 分散液の光学顕微鏡写真 (×2000)

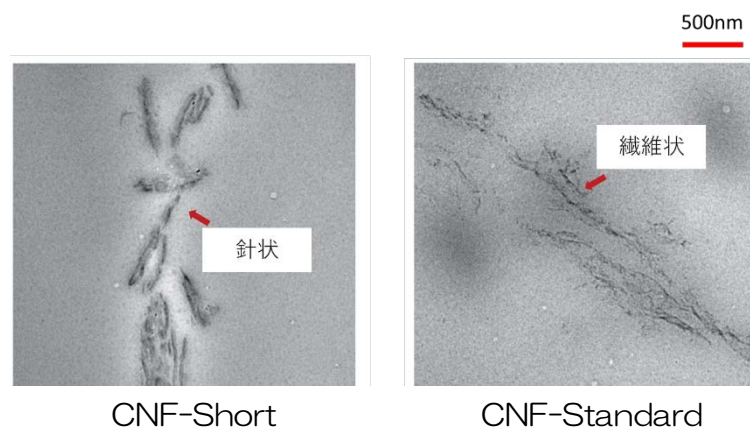


図 2-4 CNF 複合中間膜の透過型電子顕微鏡写真

【1-2】CNF 分散液を使用した CNF 複合中間膜の特性評価

【1-1】で試作した CNF 分散液を使用した CNF 複合中間膜について光学特性および引張特性を測定した。CNF 複合中間膜の試作は、離型性のある 2 枚のフィルムの間に 2mm の空隙を設け、硬化剤を配合した CNF 分散液を充填して常温で硬化させた。硬化時にはこのフィルムの外側 2 面にガラスを設置し平滑性を保持した。硬化後、ガラスおよびフィルムを除去し、中間膜のみを取り出して各試験片形状に調整した。

CNF 複合中間膜の光学特性は、紫外可視赤外分光光度計を用いて可視光透過率およびヘーズ値を測定した。可視光透過率は、JIS R3106 に準拠して測定し、ヘーズ値は JIS K7136 を参考にして測定した。表 2-1 に測定結果を示す。可視光透過率は、CNF 濃度 0.5%以下の範囲で技術的目標値を達成した。また、ヘーズ値は、CNF 濃度 0.1% で 1.9%であり技術的目標値を超える結果が得られた。

CNF 複合中間膜の引張特性は、引張試験機を用いた引張試験により評価した。試験方法は、JIS K6251 に準拠し、クロスヘッド速度 500mm/min、つかみ具間距離 85mm、試験温度 23℃とした。また、試験片形状は、ダンベル状 5 号形試験片とし、標線間距離を 25mm とした。図 2-5 および図 2-6 は、それぞれ CNF-Standard および CNF-Short を用いて試作した CNF 複合中間膜の S-S 曲線である。CNF-Standard の場合では、CNF 濃度 0.5%までは濃度の増大とともに応力が増大した。CNF 濃度 1.0%の場合は、0.0%よりも応力は増大したが、0.5%よりも減少した。CNF-short の場合では、CNF 添加により応力が増大したが、濃度依存性は認められなかった。応力の向上は CNF-standard の方が大きく、S-S 曲線から計算されるひずみ

エネルギーを靱性値として算出すると、CNF 添加量 0.0%では 4.9kJ/m^3 であるのに対し、CNF 添加量 0.25%では 6.7kJ/m^3 であり、約 30%向上することができた。

表2－1 CNF 複合中間膜の可視光透過率およびヘーズ値測定結果

CNF 濃度(%)	可視光透過率(%)	ヘーズ値(%)
0.0 (Blank)	92.4	0.5
0.1	91.8	1.9
0.25	91.2	-
0.5	90.2	-
1.0	87.2	-

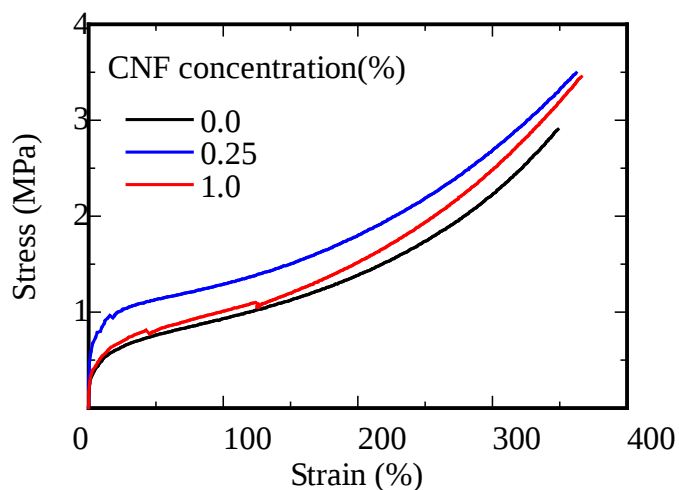


図2－5 CNF-Standard 複合中間膜の S-S 曲線

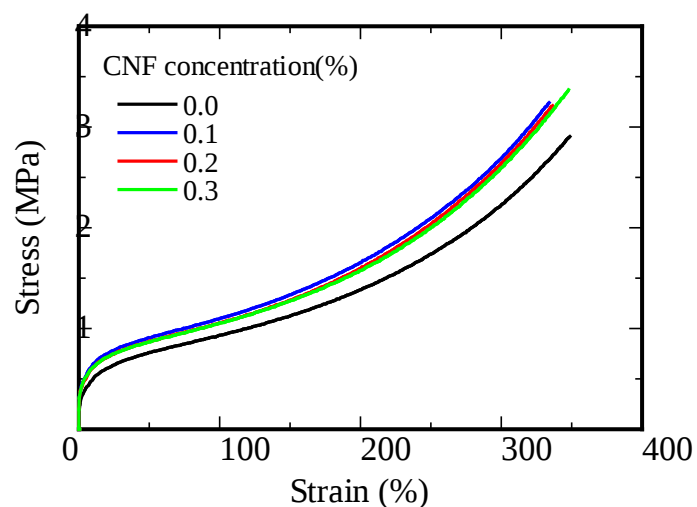


図2－6 CNF-Short 複合中間膜の S-S 曲線

【2. 架橋反応の検討】

（1）硬化プロセスの見直し

従来の硬化プロセスは、主剤と硬化剤を配合して混合・脱泡した後に 2 枚のガラスの間の空隙にこの混合液を充填させ、常温で硬化させる方法である（従来法）。この従来法よりも硬化時間短縮を達成できる方法として紫外線（UV）や電子線（EB）により硬化させる方法が挙げられ、導入の可能性を模索したが、ガラスや PC を介して照射させなければならないことや中間膜の厚さが比較的厚いこと、照射面積が広いこと、アクリルモノマーの配合設計を見直す必要があること等から実現が困難であると判断した。そこで、現行の硬化系をベースに硬化時間短縮を試みた。具体的には、前述の混合液を密閉した状態で規定時間反応させたものを 2 枚のガラスの間の空隙に充填させる方法（プレ反応法）とした。反応速度は、硬化反応に寄与する C=C 結合の減少量の分析と、ゲル分率の測定によって評価した。C=C 結合の分析は、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）を用いて行い、50×50mm の 2 枚のガラスの間に 2mm の空隙を設け、配合した混合液を充填し、任意の経過時間にシリンジでサンプリングしたものを測定した。測定は、全反射測定法(ATR 法)により行った。ゲル分率の測定は、FT-IR を用いた C=C 結合の分析と同様にサンプリングを行い、ヘキサンで洗浄してポリマー成分のみを取り出し、洗浄前と洗浄後の重量比を算出した。図 2-7 にプレ反応法と従来法の反応速度を示す。横軸を経過時間、縦軸を転化率とし、転化率が増大すると硬化反応が進んでいることを意味している。FT-IR による測定では、従来法は 7 時間で転化率が 90%を超えているが、プレ反応法では 5 時間で 90%を超えている。ゲル分率による測定では、従来法は 7 時間で 90%を超えており、プレ反応法は、4 時間で 90%を超えている。FT-IR による測定とゲル分率による測定とでは結果に少し差異が生じており、従来法は FT-IR による測定よりもゲル分率の方が転化率は低い傾向で、プレ反応法は逆にゲル分率の方が転化率は高い傾向である。このことから、従来法とプレ反応法で硬化反応の経過に違いがあると考えられる。従来法の 6 時間経過時に着目すると、FT-IR では転化率約 80%であるのに対し、ゲル分率では約 70%となっており、この段階では硬化は不十分であると判断される。すなわち、実際の製造工程を考慮すると、硬化が十分でない液状の中間膜の流出や、中間膜にき裂、気泡が生じる可能性があるため次工程に移行できない状態である。一方、プレ反応法の 4 時間に着目すると、FT-IR による測定では約 80%、ゲル分率では約 90%でその後は横ばいであることから、4 時間で硬化は

ほぼ終了していると言える。すなわち、実際の製造工程では、この時点で次工程に移行できる状態である。以上のことから、従来法では約 8 時間の硬化時間が必要だったものがプレ反応法では 4 時間に短縮することができたといえる。

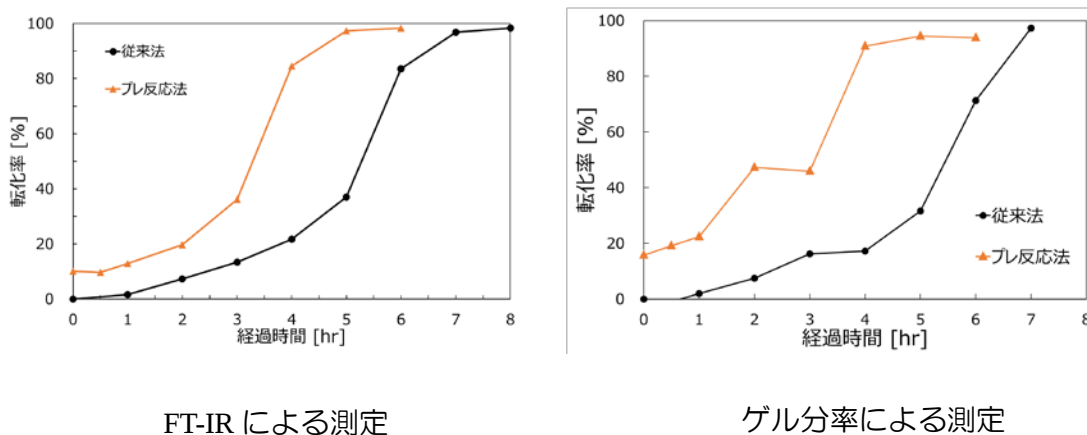


図 2-7 プレ反応法と従来法の反応速度

(2) 中間膜成分の組成調整

従来法からプレ反応法へ硬化プロセスを見直したことで硬化時間の短縮が可能になったが、硬化させた中間膜の引張特性とガラスへの接着性を評価したところ従来法よりも低下していることが判明した。そこで、このプレ反応法に加えて、中間膜成分の組成を少し変更することで引張特性および接着強度を調整した（プレ反応組成変更品）。中間膜の引張特性は、引張試験機を用いて引張試験により評価し、試験方法は【1-2】で行った引張試験と同様とした。図 2-8 に引張試験で得られた S-S 曲線を示す。従来法と比較するとプレ反応法は全ひずみ領域において応力は低下しているが、プレ反応法組成変更品は同等以上の引張応力が得られた。中間膜のガラスへの接着性は、プレ反応法組成変更品を用いて合わせガラスを製作し、引張試験機を用いた接着性試験により評価した。試験は、クロスヘッド速度 30mm/min、試験温度 23℃とした。試験体は、部材構成をガラス(t=5)/中間膜(t=2)/ガラス(t=5)、寸法を 40×40mm とし、試験機に取り付けられるように図 2-9 に示すような治具に接着した。試験結果を表 2-2 に示す。従来品と比較すると、プレ反応法は破断応力が少し低下しているが、プレ反応法組成変更品は破断応力および破断時の破壊状態はほぼ同等の結果が得られた。これにより、新たな課題となっていたプレ反応法の引張特性および接着性の低下を解決すること

ができた。このプレ反応法組成変更品の反応速度は、当初のプレ反応法よりも少し遅い結果（図2-10）となっており、今後の追加研究により組成変更の最適化を行っていく。

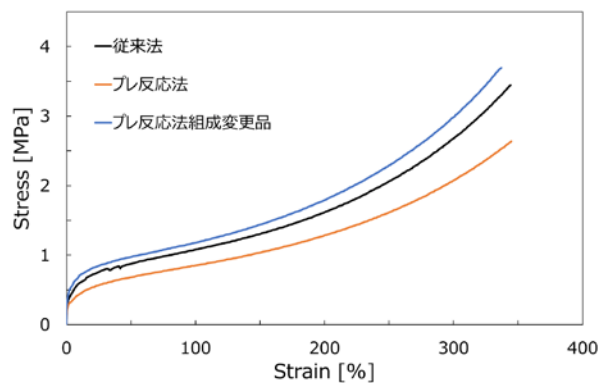


図2-8 各硬化プロセスで得られた中間膜のS-S曲線

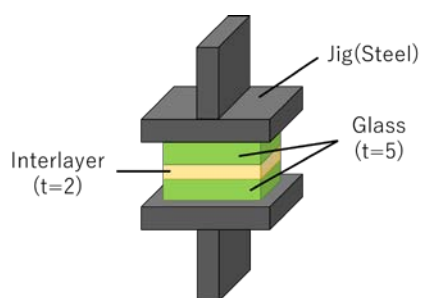


図2-9 治具の取付けイメージ

表2-2 接着性試験結果

種類	破断応力 [MPa]	破壊状態比 [%]	
		凝集破壊	界面剥離
従来法	11.2	90.0	10.0
プレ反応法	8.0	98.3	1.7
プレ反応法 組成変更品	11.6	88.3	11.7

凝集破壊：樹脂膜内での破壊
界面剥離：ガラスと樹脂膜との剥離

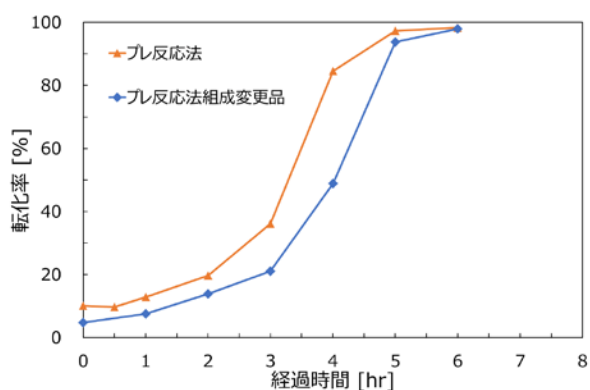


図2-10 各硬化プロセスの反応速度

【3. CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの試作】

【3-1】合わせガラスの特性評価

CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスについて、耐衝撃性評価および光学特性の測定を行った。合わせガラスの耐衝撃性は、落錘型衝撃試験装置を使用した落錘衝撃試験により評価した。試験方法は、衝撃子先端形状を EN12417 Annex A に規定された形状とし、初回の試験を 350J に設定して試験を行い、合格した場合は衝撃エネルギーを増大させ、不合格だった場合は衝撃エネルギーを減少させて、2 回目の試験を行った。これを繰り返し行い、衝撃エネルギーの合格と不合格の境界を見極めた。試験体は、部材構成をガラス(t=5)/中間膜(t=2)/PC(t=5)とし、寸法は 500×500mm とした。試験温度は 23℃とし、試験体は試験直前まで 23℃の環境に保管し試験体の温度を管理した。落錘衝撃試験で得られた CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの耐衝撃エネルギーを表 2-3 に示す。CNF 添加量 0.0%（従来品）は 450J まで貫通しない結果であったが、CNF の添加量が 0.5%までは添加量とともに耐衝撃性が増大し、0.5%では 550J で貫通しない結果であった。これは、当初掲げていた技術目標値の水準であり、耐衝撃性の目標を達成することができた。図 2-1 1 は、衝撃エネルギー 450J における合わせガラスの破壊の様子である。従来品は、ガラスが放射状にき裂が発生しているのに対し、CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスは円周状のき裂が支配的であった。図 2-1 2 は、衝撃エネルギー 550J における合わせガラスの破壊の様子である。450J よりも衝撃エネルギーが増大したため、全体的にガラスが激しく損傷している。特に従来品と CNF 1.0%は、耐えきれずに加撃体が貫通している。従来品は、450J の放射状き裂から円周状のき裂に変化した。損傷が激しく細かな亀裂が無数に発生している。CNF 0.25%と CNF 0.5%を比較すると、0.5%の方が加撃体衝突箇所よりも周囲部の方が損傷は激しい傾向であった。CNF 濃度が増大した CNF 1.0%では、従来品とは逆に 450J での円周状き裂から放射状き裂に変化した。より詳細に破壊の様子を観察するために高速度カメラをレンタルし、落錘衝撃試験における試験体の破壊の様子を確認したところ、従来品と CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスおよびその CNF 濃度の違いで、破壊進展の様子が異なることが分かった。この破壊進展の違いが、耐衝撃性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。また、高速度カメラで撮影した加撃体衝突から貫通までの加撃体の変位量は約 80mm であり、合わせガラスの加撃体衝突箇所付近の変形量が周囲部よりも大きいことを考慮しても、中間膜の伸びは 100%

以内であると考えられ、【1－2】で得られた S-S 曲線の低ひずみ領域の引張特性が耐衝撃性を向上させる上で重要であることが示唆される。

CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの光学特性は、紫外可視赤外分光光度計を使用して可視光透過率およびヘーズ値を測定した。【1－2】と同様に、可視光透過率は、JIS R3106 に準拠して測定し、ヘーズ値は JIS K7136 を参考にして測定した。CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの可視光透過率およびヘーズ値を表2－4に示す。CNF 濃度が増大すると、可視光透過率は減少し、ヘーズ値は増大する傾向であった。可視光透過率は CNF 濃度 0.5%以下、ヘーズ値は CNF 濃度 0.25%以下で当初に掲げた技術的目標値を超える結果が得られた。

表2－3 CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの耐衝撃エネルギー

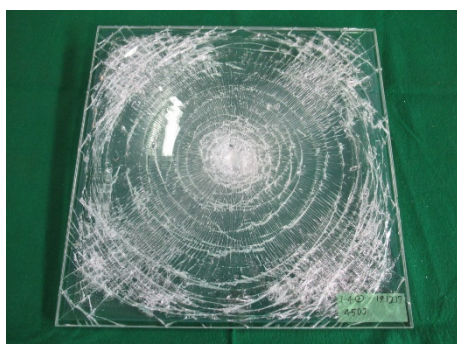
CNF 濃度 (%)	耐衝撃エネルギー(J)
0.0	450
0.25	500
0.5	550
1.0	350



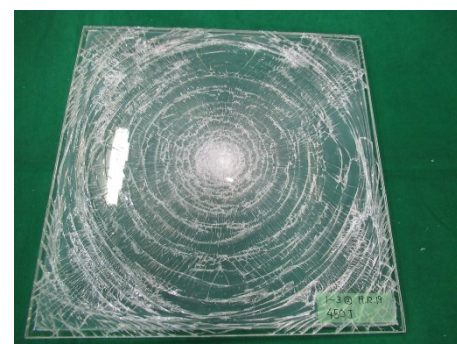
従来品（貫通なし）



CNF 0.25%（貫通なし）

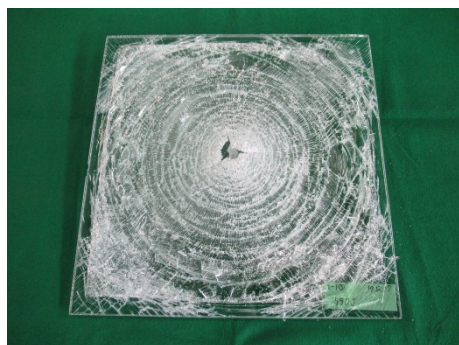


CNF 0.5%（貫通なし）



CNF 1.0%（貫通なし）

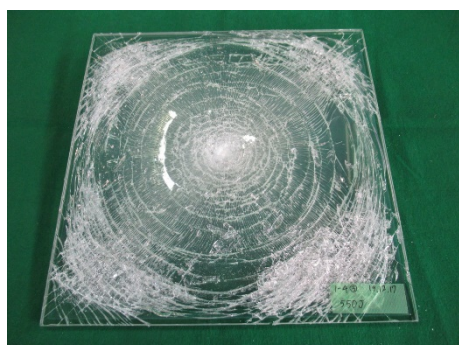
図2－11 衝撃エネルギー450Jにおける各合わせガラスの破壊状態



従来品（貫通）



CNF 0.25%（貫通なし）



CNF 0.5wt%（貫通なし）



CNF 1.0wt%（貫通）

図2-12 衝撃エネルギー550Jにおける各合わせガラスの破壊状態

表2-4 CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの可視光透過率およびヘーズ値

CNF 濃度(%)	可視光透過率(%)	ヘーズ値(%)
0.0	89.7	0.1
0.1	88.9	0.6
0.25	87.8	3.0
0.5	86.0	7.2
1.0	82.8	14.0

【3-2】合わせガラスの信頼性評価

新光硝子工業株式会社では、合わせガラスの信頼性評価として CNF 複合中間膜とガラスおよび PC への接着性と温度環境変化に対する耐久性を評価した。CNF 複合中間膜とガラスおよび PC の接着性試験は引張試験機を用いて行い、クロスヘッド速度 30mm/min、試験温度 23℃とした。試験体の形状を図2-13に示す。ガラスへの接着性を評価する試験体は、部材構成をガラス(t=5)/中間膜(t=2)/ガラス(t=5)、寸法を 40×40mm とし、試験機に取り付けられるように図2-13（a）に示すような治具

に接着した。また、PC への接着性を評価する試験体は、図2-13 (b)に示すような形状とし、試験機のツカミ具に直接挟み込んで取り付けた。また、荷重方向はそれぞれ図2-13中の矢印で示した通りである。表2-5は、CNF 複合中間膜・ガラスの接着性試験結果である。CNF 濃度 0.0% (従来品) よりも CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの方が若干破断応力は小さいが、技術的目標値とした 9MPa を超えているため、十分な接着強度を有しているといえる。また、破断後の破壊状態は、従来品とほぼ同様の様子で中間膜の凝集破壊が 90%以上の面積を占めており良好な破壊状態であった。表2-6は、CNF 複合中間膜-PC の接着性試験結果である。破断応力は CNF 複合中間膜を用いたものは、従来品よりも少し低下している結果であり、今後の追加研究で PC への接着性を向上させる必要があることが分かった。

温度環境変化に対する耐久性は、恒温恒湿機を用いて熱冷サイクル試験を行い評価した。試験条件は-20~80℃の範囲を 8 時間で変化させるプログラムを 1 サイクルとし、これを 30 サイクル行った。試験体寸法は 500×500mm とした。表2-7は、熱冷サイクル試験の結果である。CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスについて、中間膜に気泡やき裂等の目視で確認できる外観異常は認められなかった。

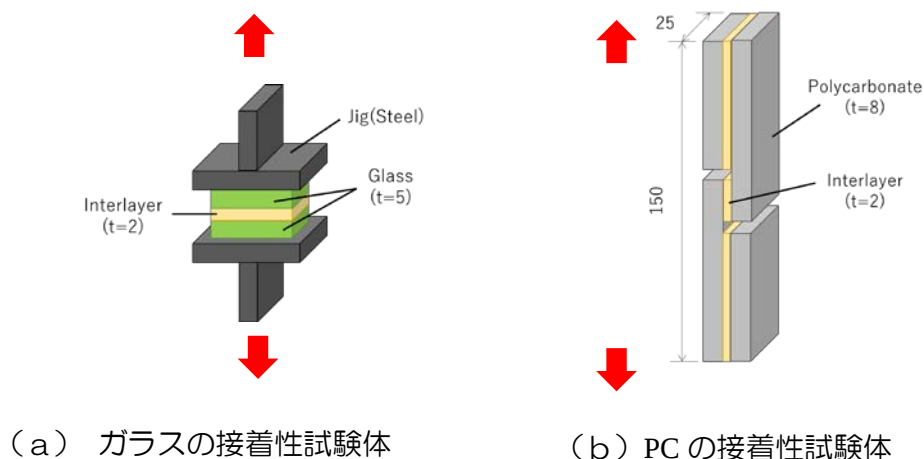


図2-13 接着性試験用試験体の形状

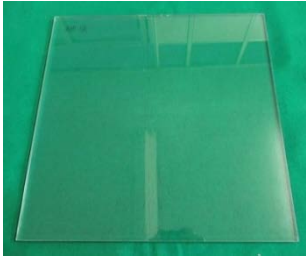
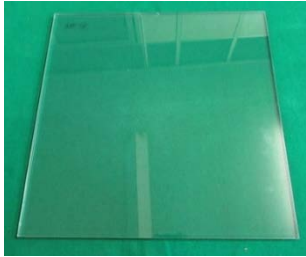
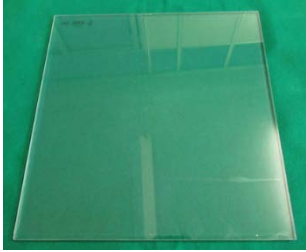
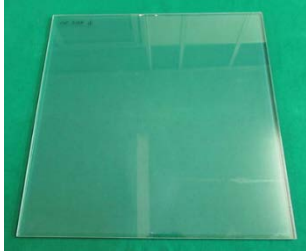
表2-5 CNF 複合中間膜 - ガラスの接着性試験結果

CNF 濃度 (%)	破断応力 (MPa)	変位 (mm)	破壊状態	
			ガラス 界面剥離	中間膜 凝集破壊
0.0	11.2	1.53	10	90
0.1	10.3	1.50	8	92
0.3	10.0	1.46	8	92

表2-6 CNF 複合中間膜 - PC の接着性試験結果

CNF 濃度 (%)	破断応力 (MPa)	変位 (mm)	破壊状態
0.0	1.5	3.46	PC 両面界面剥離
0.1	1.3	4.88	PC 両面界面剥離
0.3	0.8	3.60	PC 両面界面剥離

表2-7 CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの熱冷サイクル試験結果

試験体	試験体の様子		試験後の状態
	試験前	試験後	
CNF 濃度 0.0% (従来品)			気泡・き裂等 の外観異常は 認められない
CNF 濃度 0.25%			気泡・き裂等 の外観異常は 認められない

【4. 衝撃破壊挙動解析】

(1) ガラス-PC 合わせガラスの解析モデル

ガラス-PC 合わせガラスについて衝撃破壊挙動に関する有限要素解析を行った。図 2-15 に解析モデルを示す。ガラス-PC 合わせガラス寸法は 450×450mm（固定部を除く）で、対称性により 1/4 の領域を考慮している。ガラス層の厚さは 5mm とし、中間膜の厚さは 2mm、PC 層の厚さは 5mm とした。また、落錘衝撃試験で使用する落錘型衝撃試験装置は衝撃子を取り付けられた落下台（質量 112kg）を規定の高さから自由落下させて合わせガラスに衝突させるが、今回の解析では、加撃体の衝撃エネルギーが一定となるように、加撃体の質量と初速度を変化させた。また、解析時間の節約のために、高さ 1mm から初速度を与えた加撃体を落下させた。要素分割は、3次元構造ソリッド要素 SOLID164 を用いて行った。

PC は、き裂進展による要素削除を考慮できる弾塑性モデルを適用し、密度 1.2g/cm^3 、ヤング率（縦弾性係数）2.2GPa、横弾性係数 0.85GPa、体積弾性率 1.8GPa、ポアソン比 0.3、降伏応力（引張）63MPa、降伏応力（圧縮）78MPa、破断ひずみ 90%とした。ガラスは、微視破壊による損傷とき裂進展による要素削除を考慮した Johnson-Holmquist-Ceramics (JH2) 材料モデルを適用した。JH2 モデルは、相当応力が引張強度を超えると、ガラスに微視破壊が発生し剛性が低下することを考慮しており、微視破壊による剛性の低下を相当塑性ひずみの関数とした損傷パラメータで表現している。中間膜は、Mooney-Rivlin 材料モデルを適用した。Mooney-Rivlin 材料モデルは、横弾性係数 $G=2(A+B)$ と定義し、A と B のパラメータから超弾性挙動を表現している。今回は $A=0$ とし、 $B=7.25\text{MPa}$ とした。加撃体は、鉄鋼材料とし、線形弾性体とした。

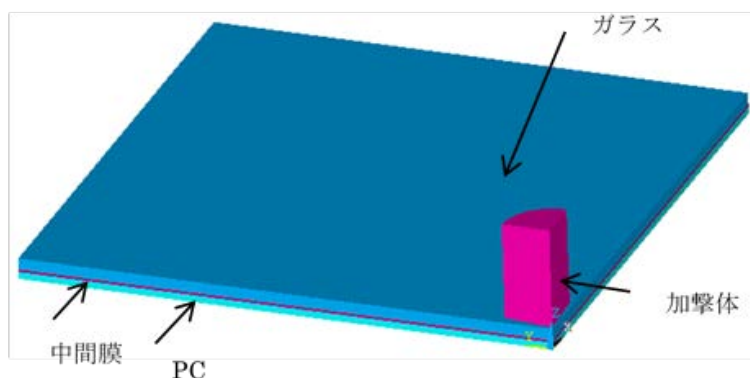


図2-15 ガラス-PC 合わせガラスの解析モデル（1/4 モデル）

(2) 中間膜-PC 界面の影響

図2-16は合わせガラスに衝突した加撃体の速度変化を示したもので、合わせガラスの衝撃破壊挙動に及ぼす中間膜-PC 界面の接着強度の影響を検討した結果である。図中、TS は界面引張強度、SS は界面せん断強度を示す。また、「No-debonding」の結果は、界面の接着性を考慮しない解析モデルで得られた結果である。界面の接着性を考慮した場合、いずれの界面引張強度・界面せん断強度の値の場合でも、界面の接着性を考慮しない場合の結果より、加撃体の速度減衰効果が小さくなった。また、1ms 付近から界面の接着性を考慮した場合の結果と界面の接着性を考慮しない場合の結果に差異が現れ始めており、加撃体が衝撃後、すぐに中間膜-PC 界面が剥離していることが確認できた。現段階では、界面引張強度・界面せん断強度と剥離挙動との関連性は、解析が不安定になるため、十分に解析することができなかったが、中間膜-PC 界面が剥離することで、合わせガラスの耐衝撃性が極端に悪化することが明らかとなった。図2-17は合わせガラスの破壊の様子を示したもので、中間膜-PC 界面の接着性を考慮しない（完全接着）場合の結果である。10ms まで中間膜と PC 界面の剥離は全く生じていないことが確認できた。図2-18は合わせガラスの破壊の様子を示したもので、中間膜-PC 界面の接着性を考慮し、界面引張強度 10MPa、界面せん断強度 6MPa とした場合である。また、図2-19は図2-18と同様な結果を示したもので、中間膜-PC 界面の接着性を考慮し、界面引張強度 20MPa、界面せん断強度 12MPa とした場合である。界面の接着性を考慮しない完全接着の場合は、合わせガラスの加撃体が衝突した面のガラスが、10ms まで、ほとんど破壊していないのに対し、図2-18および図2-19に示す中間膜-PC 界面の接着性を考慮した場合は、1ms で剥離が確認でき、10ms ではガラスの破壊が顕著に生じ、剥離も明確になった。従って、剥離が生じることで、PC 層が衝撃エネルギーを受け持つことができなくなり、ガラス層が顕著に破壊してしまうため、加撃体の速度減衰効果が小さくなったと考える。また界面引張強度・界面せん断強度が増大すると、10ms でのガラスの破壊が若干少なくなり、剥離も小さくなった。図2-16の結果でも、界面引張強度・界面せん断強度の高い場合の方が加撃体の速度減衰効果が高まっている結果もあるが、傾向に一貫性がなく、解析が非常に不安定になっていると思われる。今後、解析が安定する条件を見出す予定である。

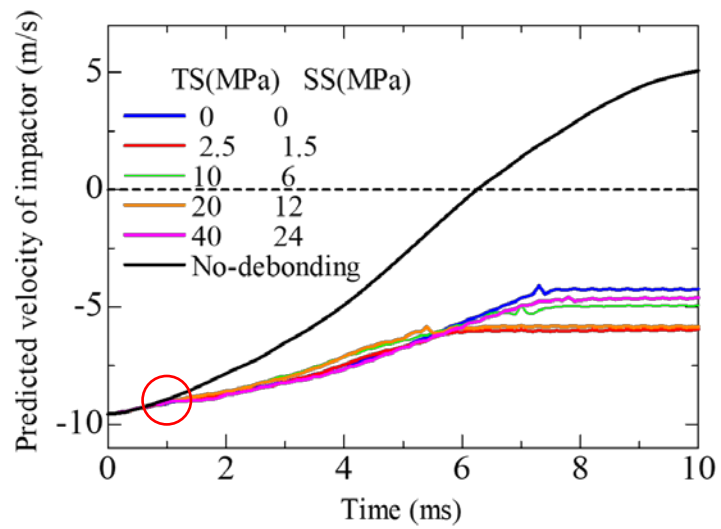


図2-16 合わせガラスに衝突した加撃体の速度変化（中間膜-PC 界面剥離考慮）

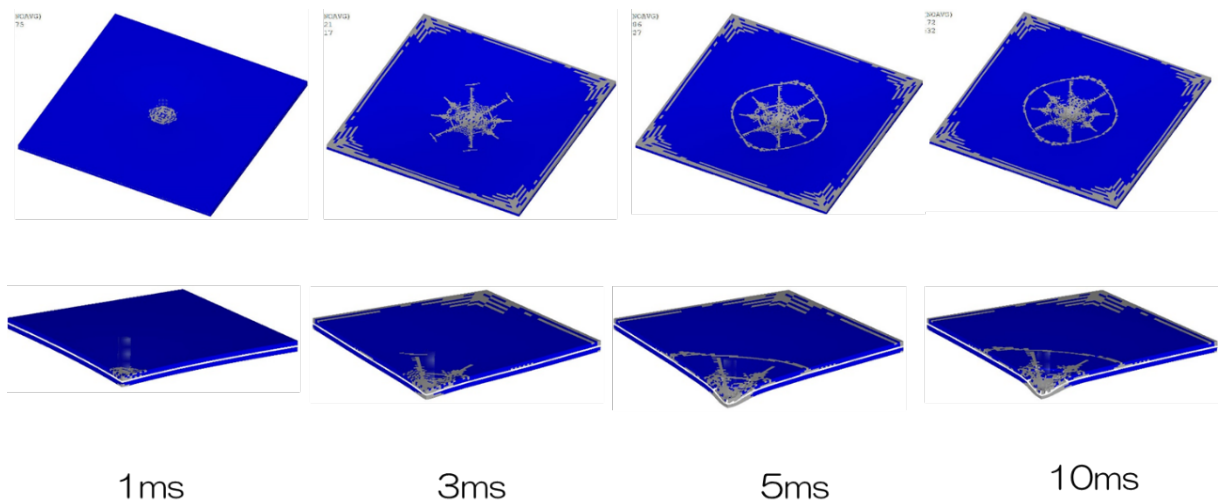


図2-17 合わせガラスの破壊の様子(中間膜-PC 界面の接着性を考慮なし)

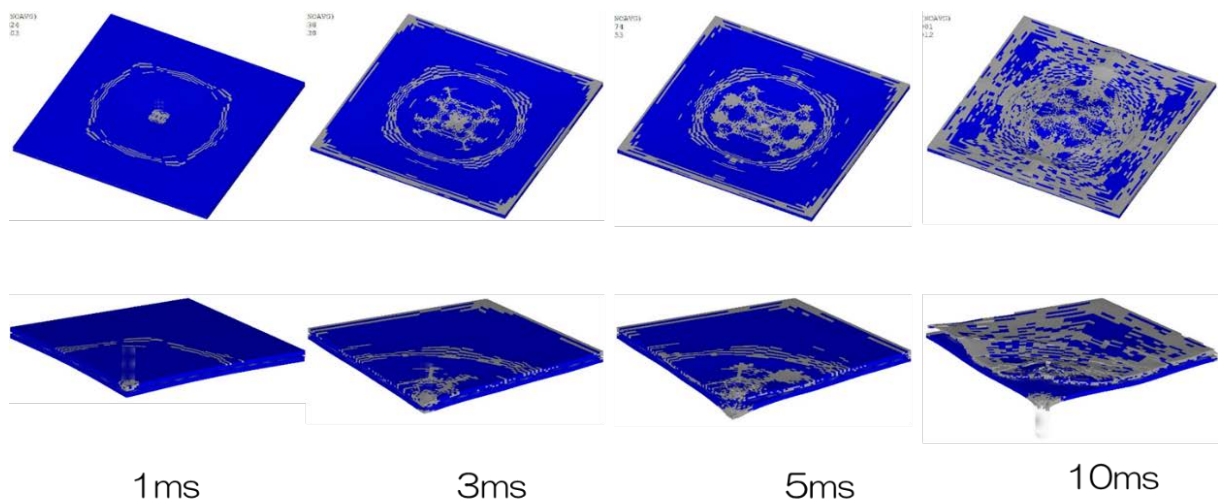


図2-18 合わせガラスの破壊の様子
(中間膜-PC 界面の接着性を考慮、界面引張強度 10MPa、界面せん断強度 6MPa)

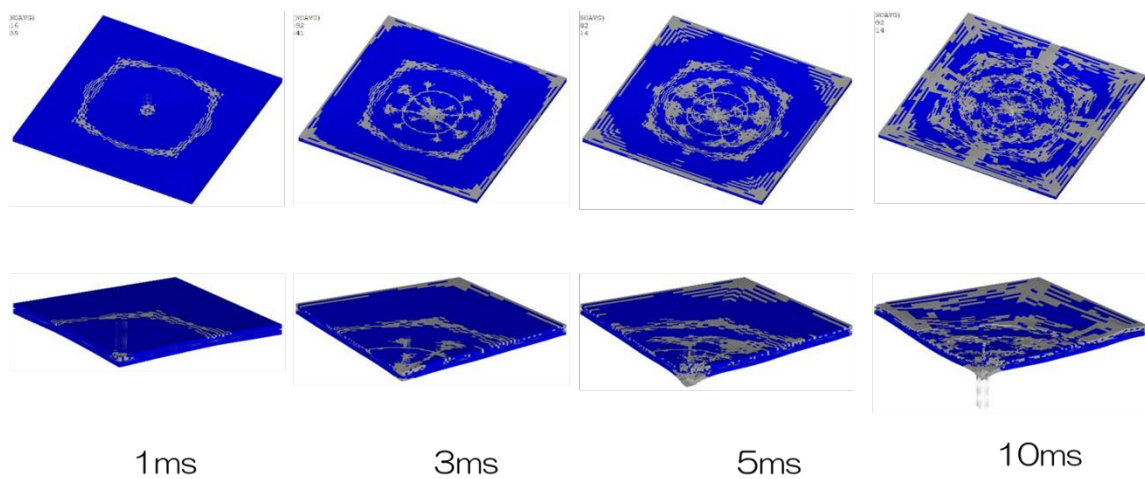


図2-19 合わせガラスの破壊の様子
(中間膜-PC 界面の接着性を考慮、界面引張強度 20MPa、界面せん断強度 12MPa)

(3) 加撃体の質量と初速度の影響

図2-20は合わせガラスに衝突した加撃体の速度変化を示したもので、衝撃エネルギーを400J一定として、加撃体の質量と初速度を変化させた場合である。同じ衝撃エネルギーの場合、加撃体の質量112kg、50kgでは、合わせガラスが静的な負荷を与えるような状態でゆっくりと変形し、加撃体は合わせガラス上に停止した。しかし、加撃体の質量20kg以下では、加撃体が合わせガラスに衝突したのち、はね返されるようになった。従って、加撃体の質量と初速度は重要なパラメータであり、合わせガラスの耐衝撃性を適切に評価するためには、加撃体の形状・大きさと衝撃エネルギーの両方を加味して条件を決めることが重要であることが明らかとなった。図2-21は5msの場合の合わせガラスの破壊の様子を示したもので、衝撃エネルギーを400J一定として、加撃体の質量と初速度を変化させた場合である。加撃体の質量と初速度でガラスの破壊状態が大きく変わることが明らかとなった。

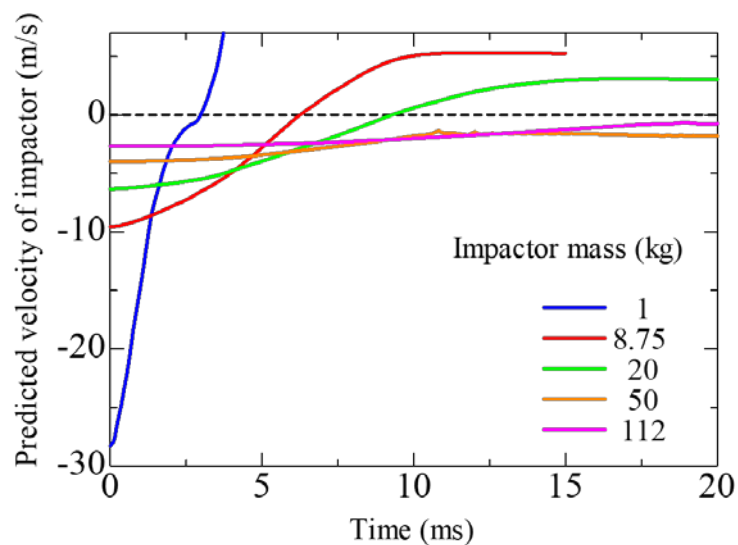


図2-20 合わせガラスに衝突した加撃体の速度変化
(衝撃エネルギー400J一定、加撃体の質量・初速度変化)

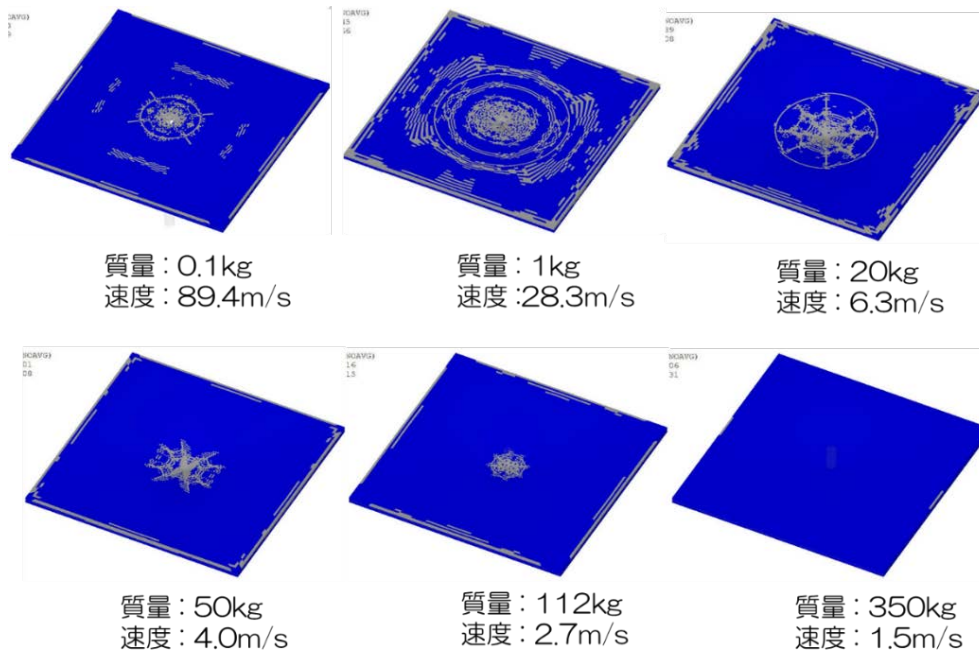


図2-21 合わせガラスの破壊の様子

(衝撃エネルギー400J一定、加撃体の質量・初速度変化)

(4) 合わせガラス厚さ 12mm とした場合の材料構成の影響

合わせガラス厚さ 12mm とし、各材料の構成厚さを変化させた場合に耐衝撃性にどのような影響を及ぼすか検討した。加撃体の衝撃エネルギーを 400J とし、Mooney-Rivlin 材料モデル(中間膜の材料モデル)の各パラメータを $A=0\text{MPa}$ 、 $B=30\text{MPa}$ とし、解析を行った。図2-22は、PC 厚さを 5mm とし、ガラス厚さを 3~6mm、中間膜厚さを 1~4mm に変化させた場合の加撃体の速度変化である。ガラスの厚さが 5mm および 6mm の場合はほぼ同様の速度変化の推移となり貫通しなかったが、3mm の場合では 0m/s に到達せずに貫通した。図2-23は、図2-22の合わせガラスの損傷・破壊の様子を示したもので、解析時間 30ms の場合である。貫通した G3/IL4/PC5 はガラス全体に損傷が進展しており、加撃体衝突箇所から周囲部へ放射状のき裂が発生している。G5/IL2/PC5 および G6/IL1/PC5 は加撃体衝突箇所の損傷は著しいが、その近傍の周囲部には円周状のき裂が発生しており、またこれらの部分から離れたガラスの4角付近にもガラスの破壊が発生している。これらのことから、ガラスの厚さが薄いと中間膜の厚さが厚くても貫通しやすく、加撃体衝突箇所から広い範囲で放射

状のき裂が発生することが分かった。

図2-24は、ガラス厚さを 5mm とし、中間膜厚さを 1~4mm、PC 厚さを 3~6mm に変化させた場合の加撃体の速度変化である。PC 厚さが薄くなると、加撃体速度 0m/s に到達するまでの時間は長くなったが貫通はしなかった。図2-25は、図2-24の合わせガラスの損傷・破壊の様子を示したもので、解析時間 30ms の場合である。いずれも加撃体衝突箇所付近では、著しく損傷しており、その周辺部には円周状のき裂が発生している。PC 厚が増大するとガラスの 4 角部分に発生するき裂の範囲が拡大している。これらのことから、破壊の様子はそれぞれ異なるが、中間膜厚さが厚いと PC 厚さが小さくても貫通しにくくなることが分かった。

以上のことから、合わせガラスの厚さが決められている場合、ガラスの厚さはある程度厚く、中間膜も比較的厚くすると PC 厚さを薄く設定することができるため、安易に PC 厚さを厚くするよりもコスト低減効果があるといえる。

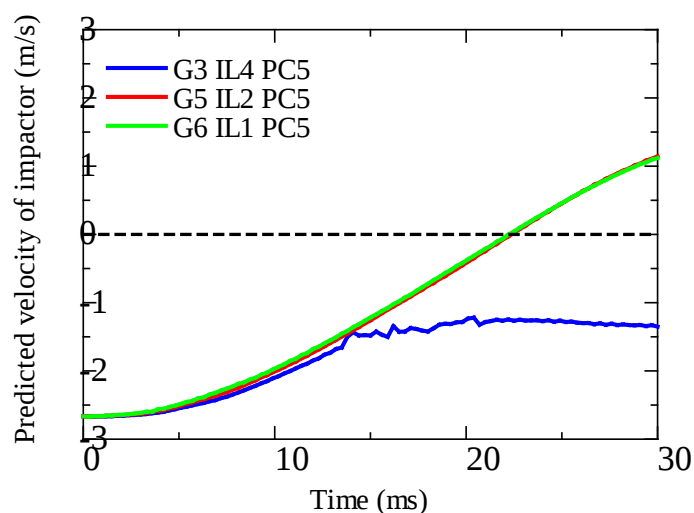


図2-22 合わせガラスに衝突した加撃体速度変化

(衝撃エネルギー400J および PC 厚さ一定、ガラスおよび中間膜厚さ変化)

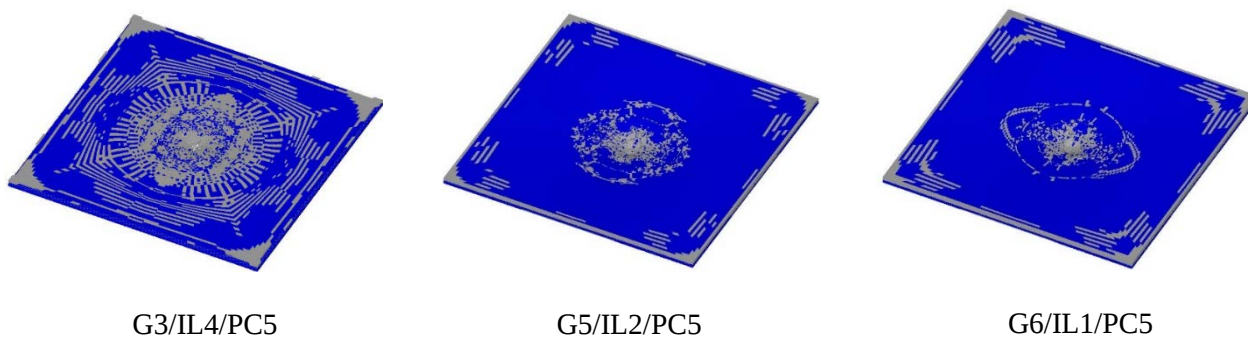


図2-23 合わせガラスの破壊の様子

(衝撃エネルギー400J および PC 厚さ一定、ガラスおよび中間膜厚さ変化)

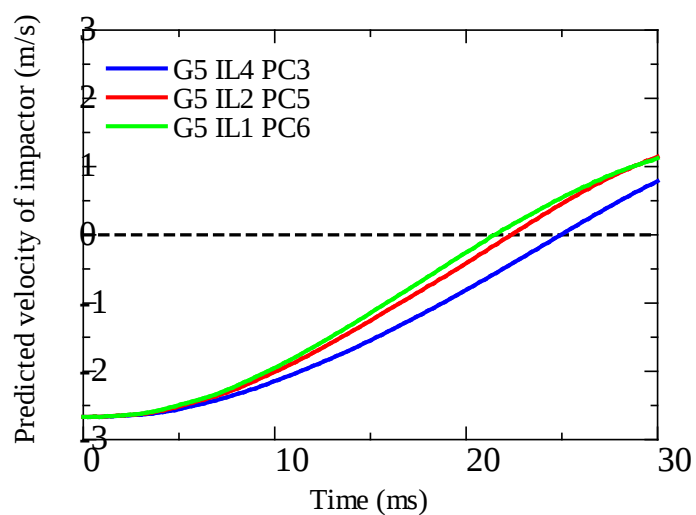


図2-24 合わせガラスに衝突した加撃体速度変化

(衝撃エネルギー400J およびガラス厚さ一定、中間膜および PC 厚さ変化)

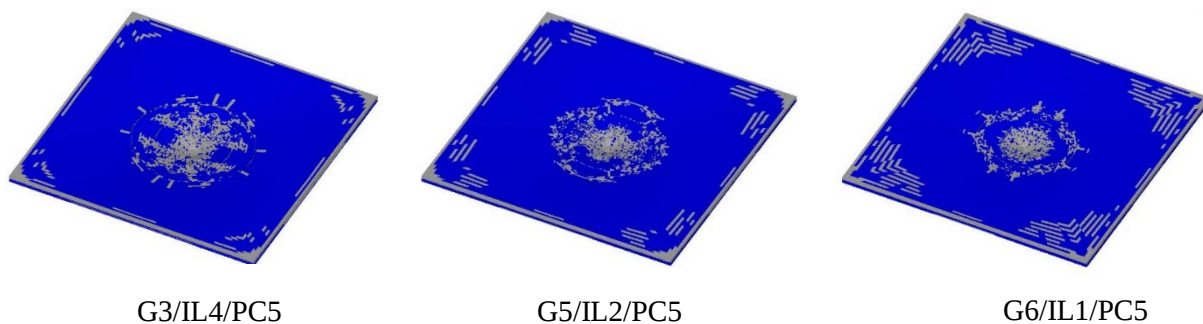


図2-25 合わせガラスの破壊の様子

(衝撃エネルギー400J およびガラス厚さ一定、中間膜および PC 厚さ変化)

(5) 解析結果と実験結果との比較

【3-1】合わせガラスの特性評価で行った落錘衝撃試験に近い条件で有限要素解析を行い、解析結果と実験結果を比較した。解析は、合わせガラスの材料構成を G5/IL2/PC5、衝撃エネルギーを 450J とした。中間膜の材料モデルとして適用している Mooney-Rivlin 材料モデルの各パラメータの内 $A=0\text{MPa}$ とし、 $B=10\sim 40\text{MPa}$ に変化させた。【3-1】で行った落錘衝撃試験では、高速度カメラをレンタルし加撃体の衝突の様子を撮影した。この時、加撃体にマーカーを設置し、その変位置と速度変化を分析した。図 2-26 に解析と実験の加撃体速度の変化を示す。Experimental（実験結果）は高速度カメラを用いて得られた落錘衝撃試験の加撃体の速度変化である。実験結果は、加撃体衝突後 30ms を過ぎたあたりに 0m/s に到達し貫通しない結果となっている。解析結果では、解析時間 7ms あたりまでは実験結果とよく一致している。しかし、 $B=10\text{MPa}$ 、 30MPa では加撃体速度 0m/s に到達せずに貫通している。一方、 40MPa では、解析時間が 20ms を過ぎたあたり 0m/s に到達し貫通しない結果となっている。これらの結果から、解析における加撃体速度は実験よりも急激に減少することが分かった。図 2-27 は合わせガラスの損傷・破壊の様子を示したもので、貫通しなかった $B=40\text{MPa}$ における解析時間 30ms の場合である。実験結果で確認された加撃体衝突箇所周辺の円周状のき裂やガラス角部の損傷の様子は、解析結果においても良く表現されており定性的に一致していることが確認できた。

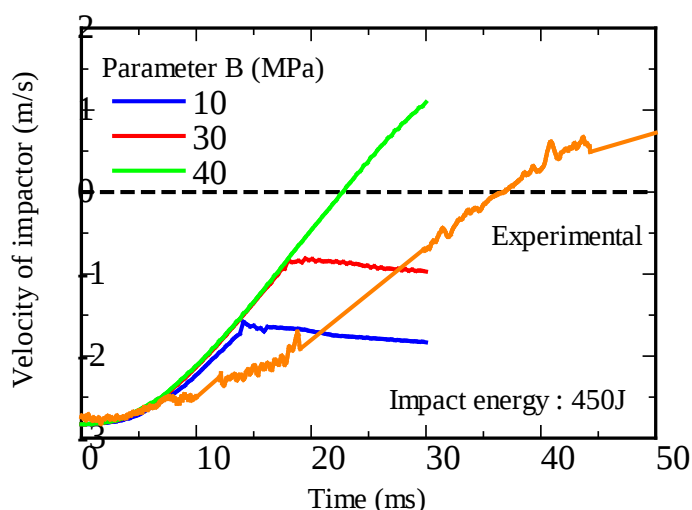
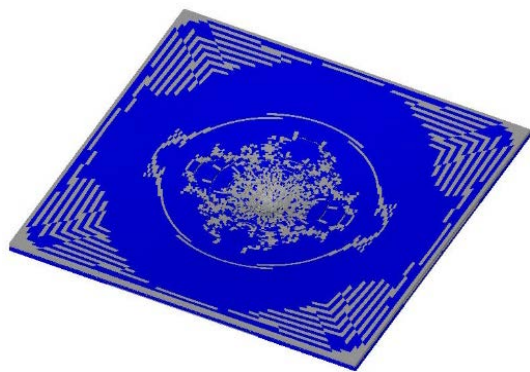


図 2-26 合わせガラスに衝突した加撃体速度変化

(衝撃エネルギー450J および構成部材一定、パラメータ B 変化)



解析結果(B=40MPa)



実験結果

図2-27 合わせガラスの破壊の様子
(解析結果と実験結果の比較)

第3章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果

事業期間約3年間を通して、疎水性のアクリルモノマーへの CNF 分散に関する研究を行い、その成果が CNF 複合中間膜の特性評価や CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの特性評価、信頼性評価の実施の成果へ繋がっており、この分散技術の確立が研究テーマの核となっていた。一般的には、CNF の分散は親水性の分散媒（水、アルコール等）には比較的容易にできるが、疎水性の溶剤や樹脂への分散は非常に困難であることが知られている。本研究においても、研究開発の過程で次々と新たな課題が発生し、それを一つずつ解決していくことに終始した。結果的には、中間膜特性を向上させるために当初使用していた CNF とは異なるアスペクト比が比較的大きな CNF に変更したため、当初の目標であった CNF の最大粒径 $1\mu\text{m}$ 以下で分散させることはできなかったが、透明性と分散安定性を併せ持った CNF 分散液を得ることができた。また、この CNF 分散液を用いることにより、当初の目標であった合わせガラスの耐衝撃性を 20%向上させることを達成し、新光硝子工業のコア技術を高度化させることができた。

架橋反応の検討では、合わせガラスにおける新光硝子工業のコア技術である硬化プロセスの時間を短縮することができた。また、それにより中間膜の強度低下やガラスへの接着性低下という新たな課題が発生したが、中間膜成分を調整することで改善することができた。ここで得られた知見は、今回の中間膜の強度向上や接着性向上の目的のみならず、用途に応じた中間膜特性に調整できる基礎データとなる。

衝撃破壊挙動解析では、合わせガラスの衝撃破壊挙動を良く表現することができる解析モデルを構築することができ、実験では把握し難いガラスの衝撃破壊の進展や加撃体重量および速度の影響等を解明することができた。また、合わせガラスの構成部材の寸法特性の影響を把握できたことは、今後の合わせガラスの構成部材を設計する上で非常に重要な知見である。

3-2 研究開発後の課題

今後の課題は以下の通りである。

- CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスは耐衝撃性を向上させることができたが、透明性は耐衝撃性とトレードオフの関係にあるため、より透明性の高い中間膜を得るための

追加研究が必要である。

- 衝撃破壊挙動解析では、中間膜と PC との接着性は耐衝撃性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなっているが、実際の合わせガラスでは CNF 複合中間膜と PC との接着性は従来品よりも少し低下しているため、接着性を向上させるための追加研究が必要である。
- CNF メーカーへは、原料 CNF の安定供給とコスト低減について協力を求めている。
- CNF 分散液を製造する工程の製造体制および品質管理体制を整備していく。
- 架橋反応の検討で得られた知見を活かし、中間膜の組成変更の最適化を行い、硬化時間を短縮化した中間膜を製品へ適用していく。
- 衝撃破壊挙動解析の解析モデル（接着性を考慮したモデル等）によっては、解析結果が不安定になる場合があるため、より安定した結果が得られる条件を見出す。

3-3 研究開発後の事業化展開

まずは 2020 年度には、3-2 で示した事業化に向けた課題の解決を重点的に行い、サンプル出荷ができる体制を整備していく。また、2020 年度には展示会に出展し、事業化における最重要分野であると位置づけている工作機械分野の各メーカー様へ CNF 複合中間膜を用いた合わせガラスの性能や技術 PR を行い、業界への認知度を高めていく。2021 年度には既存取引メーカー等へサンプル出荷を行いながら、評価結果に対し必要な追加研究を行っていく。その他、建設機械分野や鉄道車両分野についても、同様に技術 PR、サンプル出荷を行い開発品に対する評価を得ながら、必要な追加研究を行っていく。