新材料創生に関する調査研究

岡田　英樹*　小林　豊*　中川　昌幸*　森田　渉*　幸田　貴司**

Report of Market and Technology Trends of Creation of New Materials

OKADA Hideki*, KOBAYASHI Yutaka*, NAKAGAWA Masayuki*,
MORITA Wataru* and KODA Takashi**

1. 緒　　言

自動車，ロボット，エレクトロニクスや医療など，各種産業分野において新しい機能材料が求められている。特に自動車では，軽量化が進む中でその重量の 10% 程度がプラスチック材料に置き換わっており，世界的に省エネルギー化，温室効果ガス削減が加速する中，今後も自動車には低燃費化・高効率化が求められる。プラスチック材料の使用率は高くなるものと予想され，より高性能なプラスチック材料が必要となる。

プラスチック材料を高性能化する手法として合成による新しい分子構造を持つプラスチックの開発が行われてきた。しかし，新しい特性を持ったプラスチック材料はもはや単一の素材だけでは達成されるものではなくなりつつあり，コンポジットやアロイと呼ばれる複合材料，あるいは特殊なミクロ構造体から創生されるものと考えられている。特に複合材料は素材の組み合わせや製造方法の選択によって無限の組み合わせがある。

そこで，本調査研究では，新材料創生のためにプラスチック材料の複合化に関して，市場の動向，技術動向，そして成形のための技術課題とその対策についての調査を行った。また，県内企業へのアンケートや聞き取り調査により，新材料に関する取り組み状況や今後の取り組み予定，そして課題について調べたので併せて報告する。

*　下越技術支援センター
**　企画管理室

2. 活動概要

2.1 講演会開催

新しい材料開発の手法として樹脂の複合化技術（ポリマーブレンドとポリマーアロイ）にターゲットを絞り，基礎から応用事例，さらに実用化に関するセミナーを開催し，企業から 33 名の参加があった。概要は以下のとおり。セミナーの様子を図 1 に示す。

・第 1 回樹脂の複合化技術セミナー（平成 27 年 12 月 16 日）

講演 1：「「混ぜる」の話し」（三菱樹脂（株）開発推進部　担当部長　川東　宏至氏）

導光板用のポリカーボネート（以下 PC）では，わずか数千 ppm のポリメチルメタクリレート（以下 PMMA）を添加することによって全光線透過率が 89%から 91.5%になり，波長特性も PMMA に近づけることに成功し，スマートフォンのディスプレイなどでかなり使用されているとのことだった。また，変性した PMMA を PC

図 1　第 1 セミナーの様子

に添加して，成形する際，表面に PMMA が高濃度化することで傷がつきにくい PC を開発した事例の紹介があった。ポリマーブレンドやポリマーアロイでは，異なる材料を微量に添加することによって，元々の物性を大きく変えることができることや成形時の流動や硬化過程を制御することで必要な物性を得ることができるという内容であった。

講演 2：「「全自動小型高せん断加工装置」による分散事例「PC-PMMA 透明・他」の紹介」（（株）ニイガタマシンテクノ　成形部国内営業グループ　専任部長（大宮駐在）　吉沢　行雄氏）

2007 年より高せん断成形加工機の開発に携わるようになった。高せん断成形加工技術は，（国研）産業技術総合研究所との共同開発によるものである。高せん断成形加工機の特徴は，そのスクリュの構造にあり，スクリュの真ん中に帰還穴と呼ばれる穴があることである。流動した樹脂がこの穴を通って，再度入り口側に戻り，強いせん断流動を維持することが可能となる。透明な PC と PMMA を混合すると，通常は二つのプラスチックの屈折率の違いにより，その界面で光の散乱が起こり，不透明なものしか作ることができなかったが，この装置を使用すると，ナノレベルまで二つのプラスチックを混合することが可能となり，光の散乱を抑え，透明なプラスチックを作り出すことに成功した。さらに興味深いのは高せん断成形加工機による試作を行なって，特許を取得している企業が既にあるということだった。

2.2　県内企業の動き

県内企業の材料に関する要望や新材料を創生するための新しい技術などに関して調査を行なった。個別のヒアリング結果については割愛するが，全体的には材料に対するニーズとして，高強度化はもちろんのこと，充填剤として添加している材料の高分散化に関する要望が多かった。また，表面の高硬度化，接着性の改善などの要望もあった。さらには高分散化するだけでは目的の特性が発現できず，むしろ高分散状態ではなく中分散程度が良いといった話もあった。

2.3　プラスチック材料の技術課題と対策

各産業分野からプラスチック材料のさらなる高機能化が求められている。その手法の一つとして，合成によって新しい分子構造を持つプラスチック材料の開発が行われ，エンジニアリングプラスチック，スーパーエンジニアリングプラスチックと世の中に生み出されていった。しかし，多様化・高度化している市場の要求を満足できるような新しい特性を持たせることは，もはや単一の素材だけで達成することは容易でなく，開発コストも大きいため，異なる性質の二種類以上の材料を複合化することが試みられてきた。このような複合化による新材料開発は，素材の組み合わせや製造方法で無限の組み合わせがある。二種類以上のプラスチック材料を複合化したものはポリマーブレンドもしくはポリマーアロイと呼ばれており，1950 年ごろから開発が始まっていて歴史は古い。通常，プラスチック材料同士を混練する場合，混ざり合わないとお互いの長所を併せ持つことができず，逆に短所を併せ持つような材料になってしまう恐れがある。第一世代では耐衝撃性ポリスチレン（HI-PS）に始まり，アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（以下 ABS）といったブロック共重合体やグラフト重合体に代表されるポリマーアロイだった。第二世代になると相溶系ポリマーアロイに発展し，PC/ABS や PS/ポリフェニレンエーテルが開発されて，ポリマーアロイの進展に大きく貢献した。第三世代では，プラスチック材料のほとんどは簡単には混ざり合わないものが多く，これら非相溶系のポリマーアロイの開発へと進んでいく。相容化剤と呼ばれる界面活性剤のような働きをするものを添加して相溶化する方法である。また，混練中にお互いの分子同士を反応させて相溶化する手法も開発された（リアクティブプロセッシン

グ）。しかし，相容化剤の設計が複雑であったり，相容化剤そのものが不純物や欠陥になる場合があるため，相容化剤を使わず非相溶系のポリマーアロイを相溶化できるプロセスの開発が望まれていた。

2009 年に（株）ニイガタマシンテクノが（独）産業技術総合研究所と共同で開発した高せん断成形加工装置を発表し，相容化剤を使用することなく，非相溶系のポリマーアロイが相溶化した材料の製造が可能になった。この装置は，特殊なスクリュ形状によって強いせん断を材料に与えることで，ナノレベルまで分散・混合できることが特徴である。プラスチック材料同士だけではなく，プラスチック材料に金属やガラス，セラミックスといった無機材料なども分散混合することができる可能性がある。ただし，この装置を開発した清水博氏によれば，高せん断成形加工という非平衡状態下で作成したナノ構造が，再溶融しても熱的に緩和しない点は，現時点では解明できておらず，理論的解釈が必要であると報告している [1]。また，この高せん断成形加工のパラメータであるスクリュ回転数や高せん断を付与する時間などが，生み出される材料の特性に対してどのように作用するのかは，加工してみないと分からないため，今のところこの加工方法で新しい材料を生み出すことは容易ではない。また，仮に高性能なプラスチック材料が開発できたとしても，現状この装置の製造能力は低く，自動車産業などで使用される材料を製造するためには，製造能力の向上が求められおり，処理能力の高い装置開発も進められている。

ポリマーアロイと呼ばれるプラスチック材料同士を複合化して高機能化する方法の他に，プラスチック材料にガラスやセラミックス，金属といった無機材料（フィラー）を混ぜ合わせて複合化し目的の特性を得る方法がある。プラスチック材料同士では改善しにくい特性を向上させるために添加されることが多く，機械的特性や熱的特性の向上やフィラーの持つ特殊な機能を付与する目的が多い。さらにポリマーアロイにフィラーを添加することでより高機能な材料を創成することも行われている。

プラスチック材料の構造には，化学結合によってのみ変えることができる一次構造（コンフィグレーション），C-C 結合のように回転可能な結合の回転による二次構造（コンフォメーション），さらには分子鎖同士の配列による非晶や結晶といった三次構造，その配列同士の配置による四次構造がある [2]。これら高次構造は，プラスチック材料を成形加工する際や熱履歴，凝固過程などによって複雑に変化して材料の物性を大きく左右する。したがって，高機能なポリマーアロイを開発するためには，一次構造から高次構造の制御まで含めた形で材料設計が求められる。それ故，プラスチック材料の高次構造の解析は，材料特性の発現を理解するうえで，欠かせない技術である。構造のサイズによって様々な解析手法 [2]があり，二次構造と分子間相互作用（数 nm スケール）の解析が重要だが，分子の回転のみによる効果を調べる方法がないため，踏み込んだ考察ができなかった。そこで，せん断応力をサンプルに与えてわずかに分子を動かしてやり，その前後のコンフォメーションの変化を調べることで，やや長距離的な情報を得ることができる分析手法を開発した [3]。この手法を用いることで，プラスチック材料の構造解析を一次構造から四次構造まで連続的に行うことが可能となり，材料の機械的な特性と構造の関係を調べることができ，材料開発や材料設計の指針を得ることができる。

2.4　高せん断成形加工による確認試験

（株）ニイガタマシンテクノが実施している高せん断成形加工装置による受託加工を活用し，PC 単体での高せん断成形加工の影響について検討した。

（株）三菱エンジニアリングプラスチックの PC（S-3000）を用いて，破断応力，破断伸び，降伏応力に及ぼす高せん断成形加工の影響につ

いて検討した。試験片の成形は歯科技工用成形器セレクトミニ（東伸洋行（株）製）を用いた。高せん断加工は高せん断成形加工装置 NHSS8-28（（株）ニイガタマシンテクノ製）を使用した。高せん断スクリュの回転数と高せん断を付与している時間をパラメータとした。スクリュの回転数は，500，1500，2500rpm，時間は 10，20sec とした。

高せん断成形加工による影響について，破断応力の変化を図 2，破断伸びの変化を図 3，降伏応力の変化を図 4 に示す。高せん断成形加工を行なうと，破断伸びが大きく減少し，それに伴って破断応力も減少した。このことから，高せん断成形加工を行なうことによってプラスチック材料の物性が変わることが分かった。しかし，今回の実験条件では破断応力や伸びといった特性を向上させるような加工条件を見つけることができなかった。一方，2500rpm-20sec の条件では，破断強さや破断伸びが最も小さいものの，降伏応力は未処理よりも高くなった。高せん断の加工条件を最適化することによって材料特性の改善が期待できる。

3. 結　　言

(1) 新しい材料開発の手法として樹脂の複合化技術（ポリマーブレンドとポリマーアロイ）にターゲットを絞り，基礎から応用事例，さらに実用化に関するセミナーを開催し，企業から 33 名の参加があった。

(2) 新潟県内企業を訪問し，材料に対するニーズ調査を行った結果，プラスチック材料の高強度化はもちろんのこと，高硬度化，接着性の改善，フィラーの高分散化や高充填化といったところからさらには分散状態の制御といったニーズがあった。

(3) これらニーズを解決する技術として（株）ニイガタマシンテクノが開発した高せん断成形加工機が有効である可能性が実験結果から示唆された。

参考文献

1) 清水博，Yongjin Li，“高せん断成形加工技術により創製した新規ナノコンポジットの構造と物性”，高分子論文集，Vol. 71，No. 3，2014，pp. 69-88.

2) （社）プラスチック成形加工学会編，“プラスチック成形品の高次構造解析入門”，日刊工業新聞社，2006，pp. 1-16.

3) 永井直人，岡田英樹，櫻井貴文，“新しいナノ切削装置によるソフトマターの表面構造解析技術の開発”，新潟県工業技術総合研究所研究報告書，No. 42，2013，pp. 14-18.

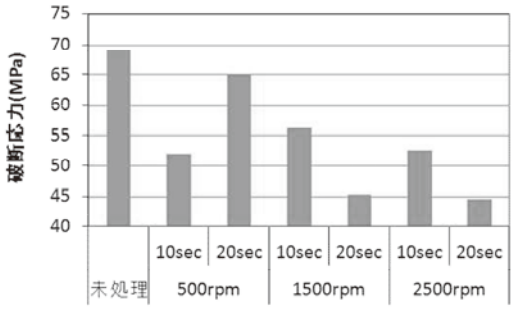

図 2　破断応力への影響

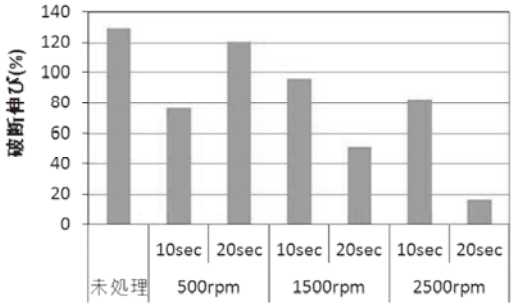

図 3　破断伸びへの影響

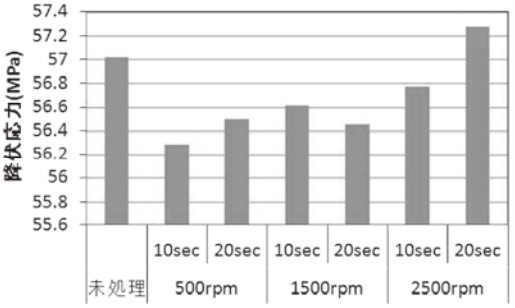

図 4　降伏応力への影響