

形状記憶ポリマー「ダイアリィ」の特性と応用

Development and Applications of Polyurethane Based Shape Memory Polymer

林 俊一

Shunichi Hayashi Ph.D.

e-mail: hayashi@smptechno.com

株式会社 SMP テクノロジーズ

SMP Technologies Inc.

<http://www.smptechno.com/>

Phone: 03-5798-7499

Fax: 03-5798-7497

1. はじめに

弊社等が開発したポリウレタン系形状記憶ポリマー「ダイアリィ」は透明で成形性が良く、ガラス転移温度(以下 T_g と略す)が自由に設定できるなどの特徴の他に、光学的性質や水蒸気透過性が T_g の上下で異なる、抗血栓性に優れているなどの特性を有するために、広範囲の分野での応用展開が積極的になされている。

本報では、このポリウレタン系形状記憶ポリマーについて、基本的な諸特性を紹介し、さらにそれらの性質の応用例について述べると同時に、本ポリマー応用例の一つである家電製品、IT 関連製品の解体を容易にする「ねじ」の開発についても述べる。

2. 本ポリマーの種類と形態

本ポリマーには、ポリウレタン系高分子材料の配合により、組成の異なるエーテル系とエステル系の2種類がある。両材料について、 T_g が $-40 \sim 120$ の範囲で設定可能である。

本ポリマーの主な形態と特徴を示すと表1のようになる。表1に示されるように、目的に応じ各種の形態の試料が使用できる。

3. 材料の特性

3.1 弾性率

本ポリマーの弾性率と温度との関係を模式的に図1に示す。図1に示すように、 T_g の前後の温度において弾性率は大きく異なる。 T_g 以下の温度ではエネルギー弾性のために弾性率が高くなり、 T_g 以上の温度では非晶相のミクロブラウン運動に基づくエントロピー弾性のために弾性率が低くなる。動的粘弾性試験により求めた貯蔵弾性率 G' は T_g 以下の温度では約 1000 MPa 、 T_g 以上の温度では約 $3 \sim 6 \text{ MPa}$ である。したがって、 T_g の前後の温度における G' の比率は約 200 であり、非常に大きい。

3.2 形状回復性と形状固定性

$T > T_g$ の高温では、本ポリマーは小さな応力で容易に変形する。この場合、最大ひずみを一定に拘束して $T_g > T$ の低温まで冷却すると、熱収縮に対する抵抗として応力が増加する。これは回復応力と呼ばれ、負荷時応力の約2倍の大きさになる。この状態から低温のまま除荷すると、高弾性率のために最大ひ

ずみとほぼ等しい残留ひずみを得られる。この性質は形状固定性と呼ばれる。この低温状態では、弾性率および降伏応力が共に高いので、弾性範囲内で大きな荷重を受けることができる。低温除荷の状態から無負荷の下で $T > T_g$ の高温まで加熱すると、ひずみは消滅し、材料は元の形状に戻る。この性質は形状回復性と呼ばれる。

$T_g = 45$ のエーテル系ポリウレタンについて、 65 の高温で負荷し、最大ひずみ 100% 一定で 25 の低温にし、低温のまま除荷し、無応力下で 65 に加熱する操作を 10 回繰り返した場合の応力 - ひずみ曲線を図2に示す。

3.3 水蒸気透過性

本形状記憶ポリマーの薄膜について、水蒸気透過率と温度との関係を図3に示す。図3からわかるように、水蒸気透過率は T_g 以下の温度では小さく、 T_g 以上の温度では非常に大きい。これは、水蒸気分子の平均径が 3.5 と小さく、 T_g 以上の温度では非晶相の分子鎖の運動性がマイクロブラウン運動に基づき向上するために、水の分子が通過しやすくなることにより生じる。

3.4 体積膨張特性

体積膨張率と温度との関係を模式的に示すと図4のようになる。すなわち、体積膨張率は T_g 以下の温度では小さく、 T_g 以上の温度では大きくなる。したがって、材料の変形を拘束した状態で加熱すると、大きな力が発生することになる。この性質を利用すれば、温度センサあるいは圧力発生器としてのポリマー素子の応用が可能である。

3.5 エネルギー散逸特性

$T_g = 318\text{K}$ (45) のエーテル系形状記憶ポリマーについて、動的粘弾性試験の昇温過程で得られた損失正接 $\tan \delta$ と温度との関係を図5に示す。図5には貯蔵弾性率 G' の値も同時に示してある。図5からわかるように、 $\tan \delta$ は T_g 付近の温度で急激に大きくなり、 $T_g = 318\text{K}$ (45) では約1である。 $\tan \delta$ は G'' / G' (損失弾性率 G'' と貯蔵弾性率 G' の比) で定義され、変形中に熱として散逸されるエネルギー量の目安となる。転移領域以外の温度では、分子鎖の運動性はほぼ均一であるため G' と G'' の値は一定であり、その比である $\tan \delta$ も一定である。転移領域では分子鎖がマイクロブラウン運動を開始することにより G' は急激に下がり、 $\tan \delta$ はピークを示す。特に本ポリマーでは、 T_g 領域が狭いために、 $\tan \delta$ は大きい。

一方、転移領域での $\tan \delta$ の値は人間の皮膚の $\tan \delta$ 約 0.5 に近い。したがって、応用において本ポリマーを手で触れる部分に利用すると、触れた場合に違和感が少ない。

3.6 光学的屈折率特性

光学的屈折率と温度との関係を模式的に示すと図6のようになる。図6に示すように光学的屈折率は T_g 以下の温度では大きく、 T_g 以上では減少する。したがって、温度に依存して変化する光学的屈折率の性質を利用すれば、温度センサとしての応用が可能である。

3.7 その他の性質

本ポリマーでは上記の特性以外にも、 T_g を境にした分子鎖の運動性の差異に基づき、誘電率が T_g の上下の温度で大きく変化することが明らかとなっている。また、ポリウレタンは抗血栓性に優れており、生体適合性が良いために医療材料としての性能に優れている。

本ポリマーは新しい材料であり、これまで明らかになっているこれらの特性のほかに、種々の性質を有している可能性が考えられる。これらの機能の発掘とそれらの特性を利用した用途開発が進められてい

る。

4. 応用

本ポリマーの特性と対応する応用例を示すと表2のようになる。

以下、代表的な応用例を分野ごとに順次説明する。

4.1 産業分野

エンジン用オートチョークエレメントを図7に、またその作動原理を図8に示す。

低温時ポリマーは硬く、棒状のままである。エンジンが暖まってくると空気が取り入れられる。必要な空燃比が自動的に得られる。

形状回復性及び回復力を利用した例としては、各種の締結要素がある。特に本ポリマー製のねじは家電製品、IT関連製品の易解体用として注目されている。

また、エネルギー散逸性を利用した例としては、防振、耐震、吸振材料としての応用が工業分野および建設分野において検討されている。

4.2 医療分野

ポリウレタンは抗血栓性に優れており、生体適合性が良いので、医療分野での応用が特に期待されている。生体内で操作する医療用カテーテルは、本ポリマーが高温では柔らかく、患者に苦痛を与えない利点を有しているため、優れた性能を有する材料として応用が進んでいる。

また、抗血栓性に優れているので人工血管や人工筋肉としての応用も考えられる。

図9には本ポリマーを使った身体障害者用スプーンとフォークのハンドルを示す。

これは、高温で各人が手の形状に合わせて変形させ、そのまま低温で固定することにより握力のない人でもスプーンを持つことができるものである。

このほかにも、マスク芯材として応用されている。また、整形外科あるいは歯科での応用も検討されている。さらに、水蒸気透過性とエネルギー散逸性および貯蔵性を利用して、包帯やサポータおよび人工皮膚への応用も考えられる。

4.3 生活関連

形状記憶フィルムは、折り紙、ラップフィルム、名刺などに使用されている。形状記憶ストローは、冷たい飲料を飲む時に自由な形状に固定することができ、室温になるともとの形状に戻る。また、各種の玩具としても応用されている。

また、マイクロビーズを利用した塗料や化粧品への応用も検討されている。化粧品については、本ポリマーのtan δ が人間の皮膚のtan δ に近く、違和感のないことを利用している。同様の特性を利用し、家庭用品や機械部品などについて、手で触れる部分のカバーへの応用も行なわれている。

一方、形状記憶性、エネルギー貯蔵性および散逸性に優れていることから、靴底・インソールへの応用も期待される。また、高温での水蒸気透過性に優れていることから、靴のインナー材として使われており、さらに靴のカバーとしての利用も考えられる。

4.4 衣料

図10はスポーツウェアに本ポリマーを応用したものである。これは、本ポリマーの水蒸気透過率の温度依存性を利用したものである。運動前や運動開始直後の体が暖まっていない状態では暖かく、運動中や運動直後の発汗量の多い状態では、透湿能を飛躍的に高め、蒸れにくい状態を作る。また、防水性が優

れているので、野外での天候に関係なく使用できる。したがって、スポーツウェア、アウトドアウェアとして要求される最適の機能を有している。同様の性質を利用したおむつカバーへの応用も行なわれている。

4.5 易解体ねじ

熱を加えると形状が固定される本ポリマーの性質を利用し「ねじ」の開発に世界ではじめて成功した。テレビ、エアコンなどの家電製品や、携帯電話などのIT機器向けに開発された。図11に本ねじの作動原理を示すが、加熱により容易にねじ締結が解消され解体が容易になる。

4.6 その他

3章で述べたように、本ポリマーは従来の材料にはない各種の特性を有しているので、広範囲の分野での応用が期待される。例えば、温度変化の生じる場所では温度センサや圧力発生素子としての利用が可能である。また、ひずみエネルギーの散逸性および回復性を利用すれば、防振素子あるいはエネルギー貯蔵素子として応用できる。

5. おわりに

本報では、ポリウレタン系形状記憶ポリマーの特性と応用について要点を紹介した。本ポリマーは種々の特徴のある機能を有しているが、材料の実用化研究が進められてからの年数が少なく、その機能の全ては明らかになっていないのが現状である。したがって、他機能の発掘と用途開発がこれらの課題である。多くの方々がこれらの特性に着目され、その応用範囲が広がることを期待したい。一方、実用化に際しては、一般の新素材と同様に、諸機能のほかに耐久性や環境適合性などの基本的な性質を表わすデータの蓄積が重要である。また、ポリマー素子を設計し、素子の機能の信頼性を評価するためには、特性の評価法の確立も必要である。

表1 形態と特徴

形態	特徴
コンパウンドペレット、 フレーク形状	射出成形・押出成形などの溶融成形が可能
マイクロビーズ	粒径 10 ~ 20 μm
液体	コーティング用溶液
主剤、硬化剤の2液	キャスト用・ホットメット用・接着剤として利用
発泡体	発泡倍率 5 ~ 40 倍

表2 特性と応用例

性質	応用例
弾性率の温度依存性	エンジン用オートチョーク、医療用カテーテル
形状固定性	身障者用スプーンハンドル、ギプス、固定テープ、ハイジキ手、折り紙、建築用固定材、ラッピングフィルム、玩具、マスク芯材
形状回復性	熱収縮フィルム、易解体ねじ、玩具類、電線の結束、CDの文字書込み
ひずみエネルギーの散逸性	防音ロール、自動車バンパ、耐振材、クッション材、靴底、発泡包装材、塗料、化粧品
回復力の発現性	締結要素、締付ピン
体積膨張性	温度センサ
水蒸気透過性	スポーツウェア、おむつカバー、包帯、冷蔵庫調湿膜、人工皮膚
屈折率の温度依存性	温度センサ
誘電率の温度依存性	温度センサ

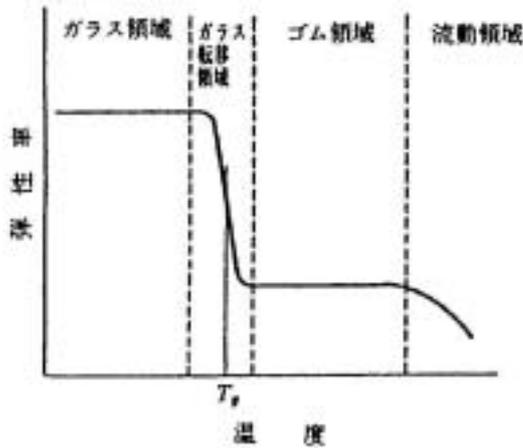


図1. 弾性率と温度との関係(ガラス転移温度 T_g)

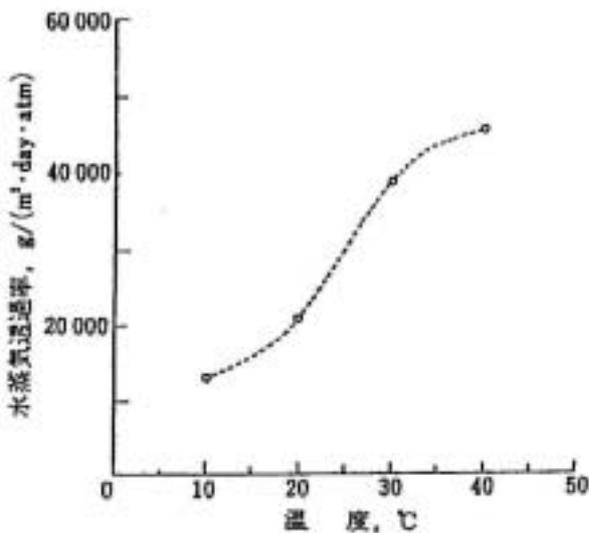


図3. 水蒸気透過率と温度との関係

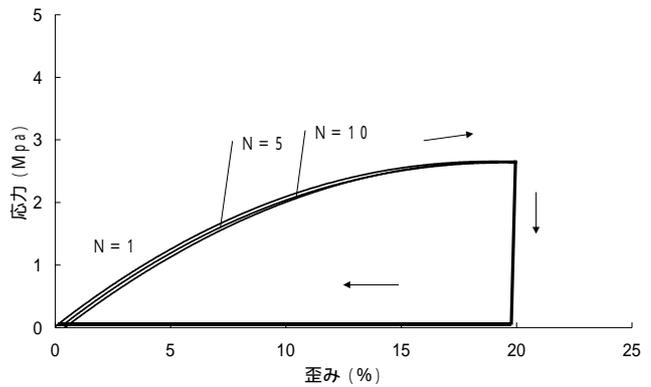


図2. 熱・力学サイクル試験での応力-ひずみ曲線

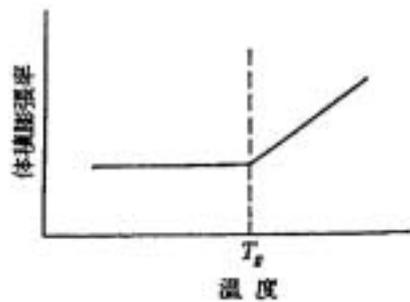


図4. 体積膨張率と温度との関係

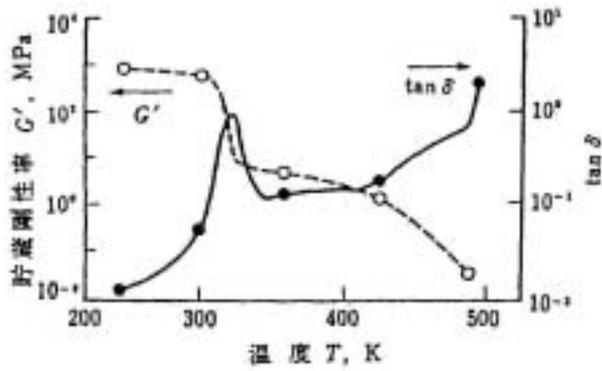


図5. 貯蔵剛性率 G' および損失正接 $\tan \delta$ と温度との関係

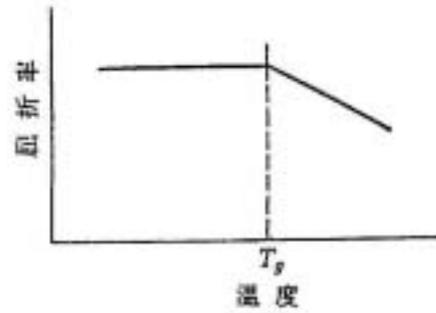


図6. 光学的屈折率と温度との関係



図7. エンジン用オートチョークエレメント

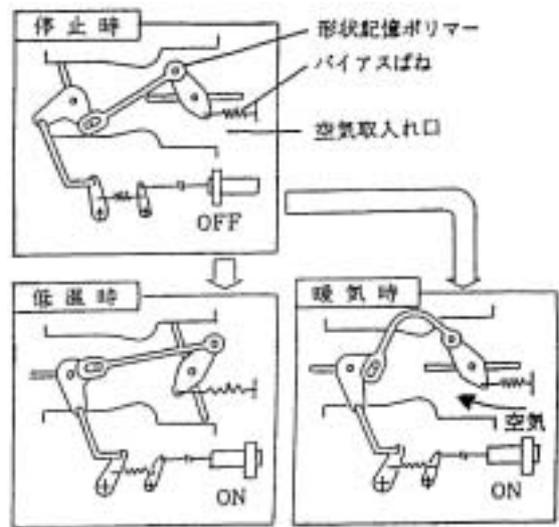


図8. エンジン用オートチョークの作動原理の模式図

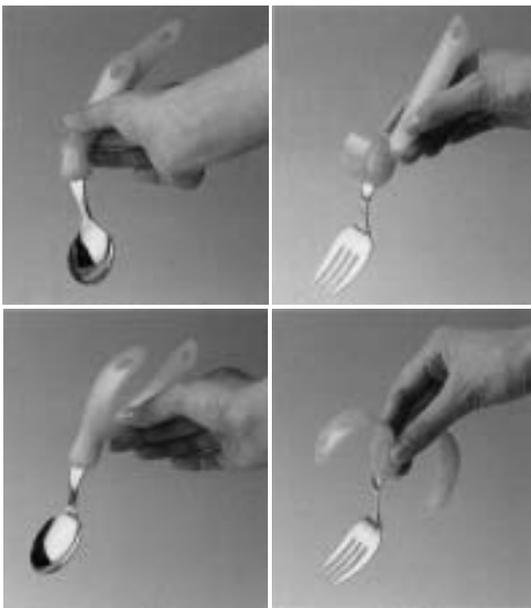
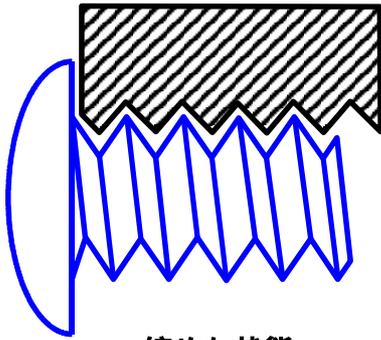
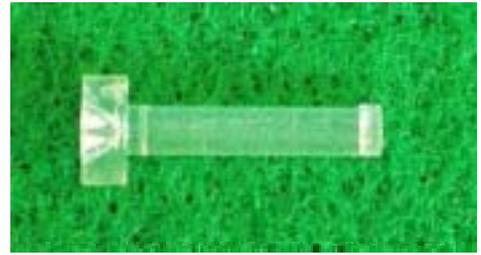


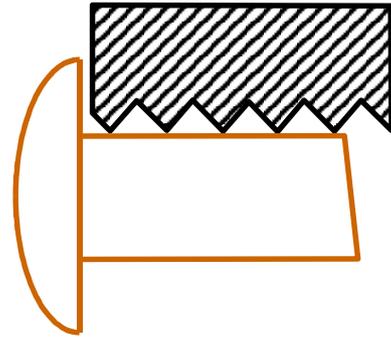
図9. 身体障害者用スプーンとフォークのハンドル



図10. スポーツウェア



縮めた状態



取り外し状態

図11. 世界ではじめての加熱するだけで解体できるねじ締結体