

Secondary-Shape Forming of Polyurethane-Shape Memory Polymer

Hisaaki TOBUSHI, Shunichi HAYASHI and Yoshihiro EJIRI

1. 緒言

近年インテリジェント材料が注目されており、その中の一つに形状記憶ポリマー(shape memory polymer, 以下 SMP)がある。SMP の特性はガラス転移に基づいて現れる。SMP はガラス転移温度 T_g の上下で特性が変わる材料である。高温で変形した形状は低温で固定され、再加熱により元の形状に回復する。これまでの研究により、変形を与え、高温で長時間保持を行うと、与えられた変形を記憶する二次賦形現象(secondary-shape forming, 以下 SSF)が現れることがわかった^{1), 2)}。この二次賦形現象は単純な成形加工法への応用が期待される。本研究においては、SMP シートを使用して、種々の保持条件による 3 点曲げ試験を行い、二次賦形特性を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験片 供試材は三菱重工業(株)製のポリウレタン系 SMP シート MP9000 を使用した。動的粘弾性試験により求めたガラス転移温度 T_g は 373K であった。試験片は厚さ 5.0mm, 長さ 60mm, 幅 10mm であった。3 点曲げ試験の支点間距離は 40mm であった。

2.2 実験手順 SMP シートの形状回復と二次賦形特性を調べるために 3 点曲げ試験を行った。実験においては、たわみ速度 dy/dt を 2mm/min とし、最大たわみ y_{max} を 15mm とした。以下に実験方法を示す。

(i) 短時間保持の曲げ試験

- ① T_g+20K まで試験片を加熱した後、最大たわみ $y_{max}=15mm$ まで負荷を与える。
- ② 最大たわみ y_{max} を保持しながら室温まで冷却する。したがって、保持たわみ y_h は y_{max} と等しい。
- ③ 冷却後、所定の保持温度 T_h ($T_h=T_g, T_g+10K, T_g+20K, T_g+30K$) まで加熱する。
- ④ 保持温度 T_h まで加熱後、所定の保持時間 t_h ($t_h=0.5h, 1h, 2h, 4h, 8h$) で保持を行う。
- ⑤ 所定の保持時間が経過したら、除荷を行い無負荷状態にする。
- ⑥ 除荷後、試験片を T_g+20K まで加熱し、形状を回復させる。

(ii) 長時間保持の曲げ試験

- ①と②の過程は短時間保持の曲げ試験と同じである。
- ③ 冷却後、たわみ y_h の試験片を保持治具にはめて恒温槽内に入れ、 y_h を保持したまま所定の保持温度 T_h ($T_h=T_g, T_g+10K, T_g+20K, T_g+30K$) まで加熱する。
- ④ 保持温度 T_h で y_h を所定の保持時間 t_h ($t_h=18h, 24h, 48h, 72h, 96h$) の間保持する。
- ⑤ 所定の保持時間が経過したら、保持治具を取り外し無負荷状態にする。
- ⑥ 除荷後、試験片を T_g+20K まで加熱し、形状を回復させる。

3. 実験結果と考察

3.1 荷重-たわみ関係 Fig.1 に $T_h=T_g$, $t_h=4h$ の 3 点曲げ試験で得られた荷重-たわみ曲線を示す。Fig.1 に示すように、 T_g+20K で負荷する①。たわみが 10mm 近傍で

荷重は最大値をとる。最大たわみ $y_{max}=15mm$ まで負荷した後、冷却を行う②。冷却過程で、SMP はガラス領域になるため変形した状態を保って固定される。室温まで冷却後、所定の保持温度 T_h まで加熱し③、所定の保持時間 t_h で保持を行う④。その後、除荷を行う⑤。除荷後 5.9mm のたわみが残留する。この残留たわみは無負荷での加熱により回復するが、終了点 F で 1.1mm の非回復たわみが現れる⑥。

3.2 二次賦形率 曲げを受ける場合の二次賦形特性を評価するために、曲げを受けた場合の変形状態を表すシート表面の曲げひずみに基づき、保持ひずみ ϵ_h および非回復ひずみ ϵ_p を求めた。最大たわみの位置におけるシートの曲率半径を求め、これによりシート表面の曲げひずみを求めた。二次賦形特性を評価するために、二次賦形率(rate of SSF) S を次式で定義する。

$$S = \frac{\epsilon_p}{\epsilon_h} \quad \dots \dots (1)$$

すなわち、 S は ϵ_h に対する ϵ_p の割合であり、保持した曲げひずみに対する非回復曲げひずみの割合を表す。

3.3 二次賦形率の保持条件への依存性 $y_h=15mm$ のときの表面の曲げひずみ ϵ_h は 20.8% である。この曲げひずみ ϵ_h と、加熱後の非回復曲げひずみ ϵ_p を用いて求めた二次賦形率 S と保持時間 t_h の関係を各種の記号で Fig.2 に示す。Fig.2 からわかるように、保持温度 T_g の場合、 $t_h=1h$ で S は 0.3%, $t_h=8h$ で S は 12.8% となる。保持温度 T_g+10K の場合、 $t_h=1h$ で S は 1.61%, $t_h=8h$ で S は 25.6% となる。保持温度 T_g+20K の場合、 $t_h=0.5h$ で S は 17.1%, $t_h=8h$ で S は 75.1% となる。保持温度 T_g+30K の場合、 $t_h=0.5h$ で S は 46.4%, $t_h=8h$ で S は 89.6% となる。このように保持温度 T_h が高くなるほど、二次賦形率は高くなる。また、保持時間 t_h が長くなると二次賦形率は高くなり、一定値に飽和する。これは保持温度が高温になるほど、SMP の分子のミクロブラウン運動が活発になり、分子鎖の配向が生じやすくなり、形状が固定されることによる。しかし、 $t_h=8h$ までの保持条件では二次賦形率 S が 100% になることはない。

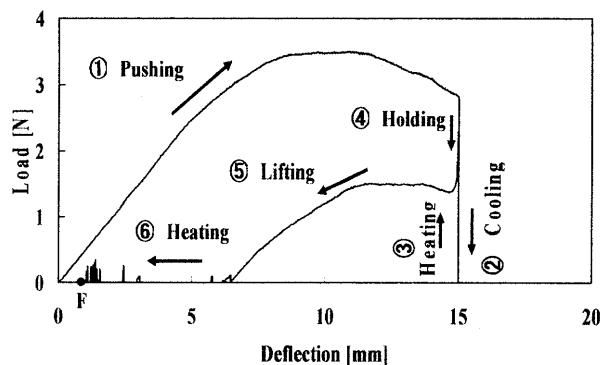
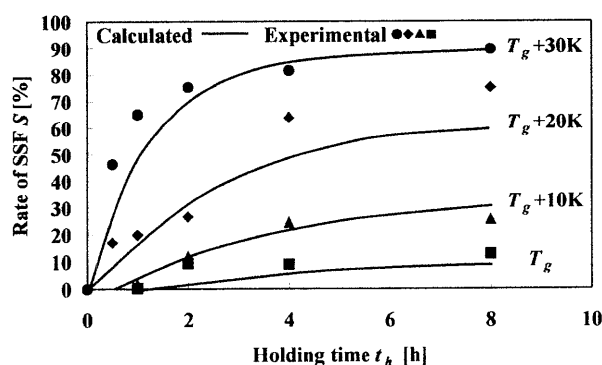


Fig.1 Relationship between load and deflection at $T_h=T_g$ and $t_h=4h$


Fig.2 Experimental and calculated results of S

$t_h=8h$ までの時間で現れる二次賦形特性を評価するために、二次賦形率 S の挙動を表す関係式を次に示す。Fig.2 の特性から S の t_h への依存性は次式で近似される。

$$S = S_p \left(1 - e^{-\frac{t_h - t_s}{c}} \right) \cdots \cdots (2)$$

ここで、 S_p は S の飽和値、 t_s は二次賦形が現れない限界の時間、 c は時定数を表す。またこれらの特性値は保持温度 T_h の関数になる。実験結果を近似するこれらの特性値を T_h の線形関数で表すと次式のようにになる。

$$\left. \begin{aligned} S &= 0.0256 (T_h - T_g) + 0.128 \\ c &= -0.175 (T_h - T_g) + 6.5 \\ t_s &= -0.065 (T_h - T_g) + 1.3 \end{aligned} \right\} \cdots \cdots (3)$$

式(2)と式(3)により計算した結果を Fig.2 に実線で示す。Fig.2 からわかるように、 S の特性は式(2)および(3)ではほぼ表せる。 S の挙動からわかるように、二次賦形は必ずみ保持温度 T_h が高いほど短時間の保持で現れ、二次賦形率 S の値は大きい。 T_h が低くなり、 T_g に近づくにつれて、二次賦形が現れるまでの保持時間は長くなり、 S は小さい。

3.4 長時間保持による二次賦形特性 長時間保持による二次賦形率 S と保持時間 t_h の関係を Fig.3 に示す。Fig.3 よりわかるように、 $T_h = T_g + 30K$ の場合 $t_h = 72h$ で、 $T_h = T_g + 20K$ の場合 $t_h = 96h$ で、 $T_h = T_g + 10K$ の場合 $t_h = 96h$ で二次賦形率 S は 100% となる。 $T_h = T_g$ の場合 $t_h = 96h$ で S は 95% となる。Fig.4 に長時間保持試験における保持温度 ($T_h - T_g$) と保持時間 t_h の関数としての二次賦形率 S を示す。図からわかるように保持温度が下がれば、それぞれの二次賦形率 S に達するための保持時間が長くなり、 S の等しい点を結ぶ等二次賦形率曲線は右下がりの傾向になる。この等二次賦形率曲線を用いれば、保持条件 t_h と T_h による二次賦形率 S への寄与が一目で評価できる。これらの等二次賦形率を表す関係は次式の楕円で近似することができる。

$$\frac{t_h^2}{t_0^2} + \frac{(T_h - T_g)^2}{T_0^2} = 1 \cdots \cdots (4)$$

ここで、 t_0 と T_0 は楕円の長径と短径を示す。このように長時間における等二次賦形率曲線は保持時間 t_h および保持温度 T_h の関数で表すことができる。また、式(4)で表される等二次賦形率曲線の長径 t_0 と短径 T_0 は S に関して次のようになる。

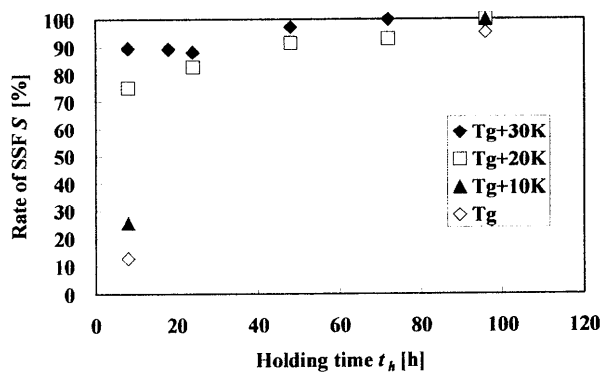
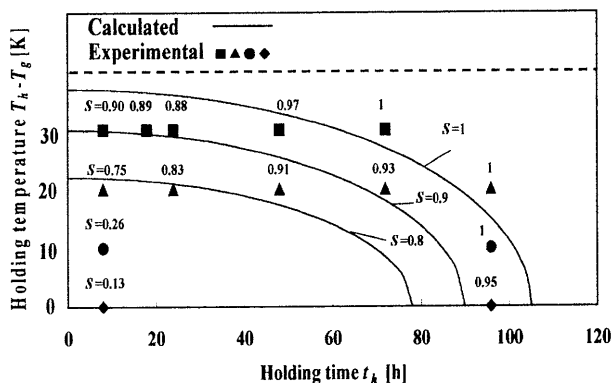

Fig.3 Relationship between S and t_h for long holding time


Fig.4 Equi-secondary shape forming rate curve in bending

$$\left. \begin{aligned} t_0 &= 135S - 30 \\ T_0 &= 75S - 38 \end{aligned} \right\} \cdots \cdots (5)$$

式(4)と式(5)による計算結果を Fig.4 に実線で示す。実線はそれぞれ二次賦形率 S が 80%, 90%, 100% の場合を表す。これから S が 0.8 以上の二次賦形特性は式(4)と式(5)によりほぼ表せることがわかる。したがって、二次賦形特性は等二次賦形率曲線により容易に推算できる。

4. 結 言

ポリウレタン系 SMP について高温でひずみを与え、そのひずみを種々の条件で保持し、その後の加熱によるひずみの回復と二次賦形特性を調べた。得られた結果は次の通りである。

- (1) T_g 以上の保持温度では保持温度と保持時間の増加に伴い非回復ひずみが徐々に増加する。得られた結果から二次賦形率を表す関係式を提案した。
- (2) 形状回復性を利用するためにはひずみは $T_g - 10K$ 以下の温度で保持し、二次賦形を SMP 素子の成形加工に利用するためには $T_g + 20K$ 以上の温度でひずみを保持することが有効である。
- (3) 曲げを受ける SMP シートに関して T_g 以上の温度で長時間保持を行った場合、0.8 以上の二次賦形率は、保持時間と保持温度の関数で規定する等二次賦形率曲線により推算できる。

参 考 文 献

- 1) 戸伏, 林, 遠藤, 島田, 機論(A 編), 68-675 (2002), 1594-1599.
- 2) 戸伏, 林, 星尾, 三輪, 機論(A 編), 72-715 (2006) 326-331.