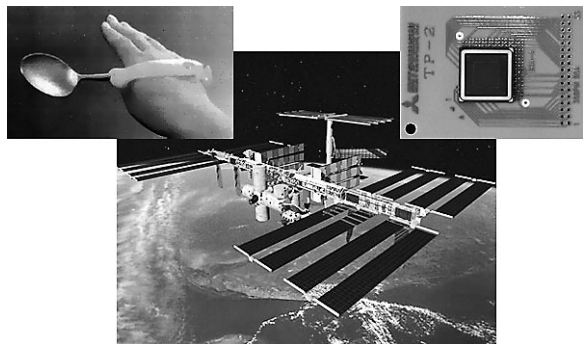


Development of Smart Polymer Materials and its Various Applications

林 俊 一^{*1} 田 坂 佳 之^{*2}
林 宣 也^{*2} 秋 田 靖 浩^{*2}



1. は じ め に

冷熱機器，航空機など当社製品には様々な形で高分子材料が適用されており，材料面からも製品の差別化に取り組んでいる．当社独自のハイテク素材である形状記憶ポリマーと連鎖硬化ポリマーは当初の開発用途のみに留まらず幅広い用途展開が期待できる．

2. 形状記憶ポリマー(SMP: Shape Memory Polymer)

2.1 形状記憶の原理

高分子材料はガラスのように硬いものからゴムのように柔らかいものまでであるが，形状記憶ポリマーはその両方の性質を有し，ガラス転移点（以下 T_g と呼ぶ）を境に可逆的に弾性率が変化する⁽¹⁾．弾性率の温度依存性を図1に示す．

形状記憶ポリマーは T_g 以上でゴムのように柔らかくなるので簡単に変形することができ，その状態で T_g 以下に冷却すると硬くなって変形した形状を維持する（形状固定性）．これを再び T_g 以上に暖めると最初に賦形した形状に材料が自律的に戻る（形状回復性）．最初に賦形した形状に材料が戻る性質を“形状記憶”と呼んでいる．

2.2 T_g の制御と物性変化

一般に高分子材料の T_g は分子間力（水素結合や分極）の強さ，主鎖の剛直性や対称性，幾何学的因子（側鎖や置換基）などに支配される．

当社の形状記憶ポリマーはポリオールとイソシアネートを原料に製造されるポリウレタン系材料であり，これら原料成分の種類（分子構造）や分子量，配合などを制御することに

より形状記憶ポリマーの T_g は $-40 \sim 120$ の範囲で自由に設定することが可能である．

T_g 前後の物性変化は弾性率のほかに水蒸気透過率，体積膨張率，屈折率，誘電率などが挙げられ，これらの物性変化を応用した様々な用途展開が考えられる．

2.3 応 用 展 開

温度センサ的な機能をいかして寒い時に自動的にチョークがかかる機構を開発して小型エンジンに適用された．また自由に变形でき，その形状を固定できる機能をいかしてスプーン，歯ブラシ，カミソリ，包丁などの柄に採用された．

体温で柔らかくなり，触感に優れた特長をいかして，点滴用留置針，カテーテルなどの医療用途へも応用されている．

水蒸気透過率の温度変化を利用して寒い時には暖かく，暑い時には涼しい画期的な衣料を開発して好評を得ている．

形状記憶ポリマーをマトリックス樹脂に用いたFRP（繊維強化樹脂）材料を宇宙展開構造物へ適用する研究を実施中である．これは最終形状に賦形したFRPをコンパクトに折り畳んで宇宙へ輸送し，宇宙で元の形状に展開させることを目指している（図2）．また同様の機能を発揮する多孔質の発泡体（図3）も開発中である．

3. 連鎖硬化ポリマー(CCP: Chain Curing Polymer)

3.1 連鎖硬化の原理

連鎖硬化ポリマー（以下CCPと呼ぶ）は連鎖的に継続する硬化反応により，板厚，形状，フィラー充てん量，光遮へい性に関係なく光や熱による硬化を可能にする⁽²⁾．

図4にCCPの連鎖硬化システムの模式図を示す．当社の

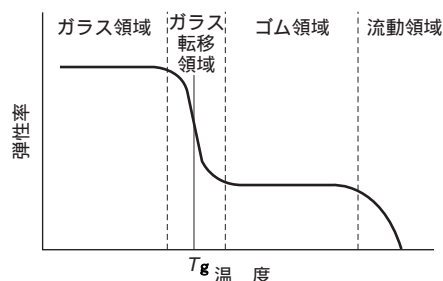


図1 形状記憶ポリマーの弾性率の温度依存性

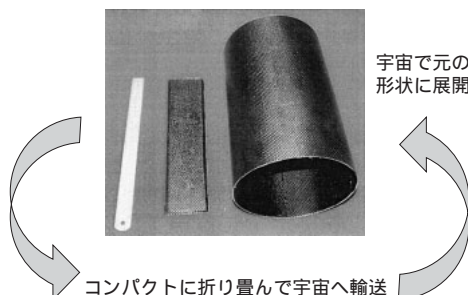


図2 宇宙構造物向けインフレータブル材料



図3 多孔質発泡体インフレータブル材料

^{*1} 技術本部先進技術研究センター主幹 工博

^{*2} 技術本部先進技術研究センター先進材料グループ

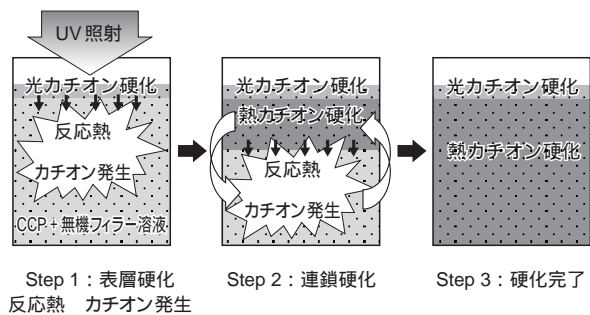


図4 CCPの連鎖硬化システム（模式図）

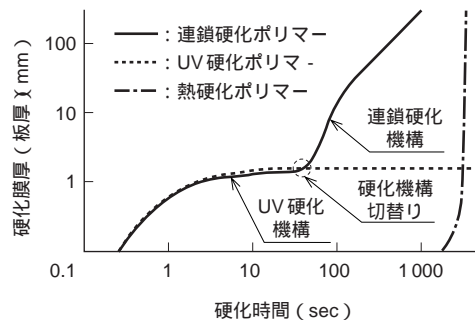


図6 硬化機構別の硬化時間と硬化膜厚（板厚）の関係

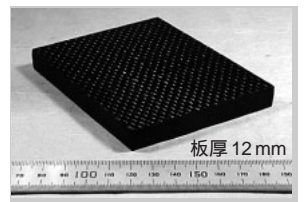


図7 連鎖硬化ポリマーを用いたCFRP成形体

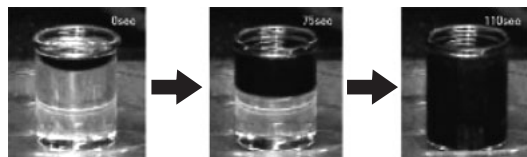


図5 連鎖硬化ポリマーの硬化挙動（外観写真）

表1 CCPの特長

- ・厚板やフィラー含有物でも短時間で硬化する。
- ・UV照射だけで遮光部分も硬化する。
- ・UV、熱のどちらのエネルギーでも硬化する。
- ・有機溶剤を含まない。

表3 CCP適用の可能性のある用途

- ・電子材料分野（封止材、接着剤、アンダーフィル剤等）
- ・塗料、各種ペースト、コーティング分野
- ・接着剤分野
- ・複合材料（CFRP、GFRP）、構造材料分野
- ・その他エポキシ樹脂の適用分野

開発したCCPは、光（UV）や熱による初期の硬化で発生する反応熱を引き金として連鎖硬化に必要なカチオンを発生させ（図4 Step 1）、これによりカチオン硬化 反応熱発生（自己発熱） カチオン発生を繰り返して連鎖的に硬化反応が進み（図4 Step 2）、光（UV）の届かない厚いものや炭素繊維や金属粉などの充てん材を多量に含むものでも完全に硬化する（図4 Step 3）。

一方、一般的なUV硬化ポリマーの場合には連鎖硬化は発生しないため、光（UV）が届く極表面しか硬化しない。

CCPの上面からUV光を60秒間照射した後の、CCPの連鎖硬化挙動を図5に示す。まず表層がUV光によって硬化し、その硬化を引き金にして、深さ方向に硬化反応が連鎖的に進行していくことが確認できる。

図6にポリマーの硬化機構別の硬化時間と硬化膜厚（板厚）の相関を代表的なUV硬化ポリマーや熱硬化ポリマーと比較して示す。UV硬化は硬化膜厚が数mmの薄膜でかつ透明なものしか硬化できない欠点があり、熱硬化は硬化時間が数時間と長い欠点があるが、連鎖硬化は例えば40mmの厚さを3分間で短時間に硬化可能である。

3.2 特長

UV硬化や熱硬化と比較した場合のCCPの特長を表1に、CCPの硬化物の物性を表2に示す。

3.3 用途展開

従来の光硬化ポリマーでは硬化不可能な用途への適用や、熱硬化ポリマーの代替用途では硬化時間短縮による生産性向上（加工コスト低減）や硬化プロセスの大幅な簡易化（加熱不要）が期待でき、多方面での応用（構造部位、塗料、接着剤等）が考えられる。

CCPの適用可能性のある用途例を表3に示す。またCCPを用いて成形したCFRPの外観を図7に示す。

4.まとめ

当社独自の機能性ポリマーのユニークな特長と用途展開事

表2 CCP硬化物の物性（例：脂肪族環状エポキシ）

特性項目	基本組成	備考
粘度（硬化前）（cps（RT））	200～300	100～数万程度まで変更可能
密度（g/cm ³ ）	1.16	
色（-）	無色透明	
硬化時間（Min）	2以下	厚さ4cmの場合
成形収縮率（寸法）（%）	1.47	フィラー含有により低収縮率化
引張破断点応力（kgf/mm ² ）	4.0	
引張弾性率（kgf/mm ² ）	370	
曲げ強度（kgf/mm ² ）	9.8	
曲げ弾性率（kgf/mm ² ）	293	
硬度（鉛筆硬度）（-）	4～5H	フィラー含有により高硬度化
接着力（対ガラス）（kgf/cm ² ）	70以上	100以上も可能
ガラス転移温度（Tg）（℃）	170	190も可能
線膨張係数（<Tg）（/℃）	6×10^{-5}	フィラー含有により低線膨張化
体積抵抗率（Ω・cm）	1×10^{16}	
保存安定性（1液1年（at-20℃））	1年以上	2液はRTで1年以上

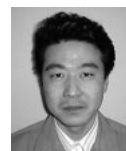
例を紹介した。今後もお客様と共にこれらポリマーの特長をいかした様々な用途展開を図る予定である。

参考文献

- (1) 林ほか、高分子系弾性記憶材料の開発、三菱重工技報 Vol.25 No.3（1988）p.236-240
- (2) 秋田ほか、連鎖反応型UVカチオン硬化システム、機能材料 Vol.22 No.5（2002）p.5-11



林俊一



田坂佳之



林宣也



秋田靖浩