スチレン系形状記憶樹脂*

池松武司** 岸本泰志**

Styrenic Shape Memory Resin / Takeshi IKEMATU and Yasushi KISHIMOTO

Key words: shape memory resin, styrene-butadiene copolymer, trans-1,4-polybutadiene, polystyrene, heat sensitivity, micro phase structure, memory property

1. はじめに

近年、興味を引く新しい特性や性能を有する各種の機能材料が開発されるようになり、その特徴を生かすべく加工研究、用途開発も活発に進められ、着実に市場に浸透しつつある。この一つに形状記憶材料があり、形状記憶合金がワイヤ状にしてブラジャに用いられ、話題を呼んだことは記憶に新しい。

その機構は全く異なるが、類似する形状記憶性能は高分子材料においても発現可能である。記憶性能の発現機構から分類して、文献的には感熱的、化学物質刺激的、電氣的、感光的な形状記憶性を有する樹脂材料が知られている。特に感熱性の形状記憶樹脂は、いくつかのタイプのものが既に開発、上市されており、現在、その機能を利用する加工・応用技術開発が活発に進められている。

旭化成工業(株)においても、スチレン系では世界初の熱可塑性形状記憶樹脂アスマー(商標登録中)を独自技術により開発し、工業化に成功して、市場開拓を積極的に進めている¹⁾。

本稿では、素材を提供する立場から、感熱性の形状記憶樹脂の現状および樹脂性能の可能性を紹介する。

2. 形状記憶樹脂の概要

一般に、高分子材料は、低温ではガラス化もしくは結晶化して硬い樹脂としての性質を示すが、これを軟化点以上に加熱すると、文字どおり軟化、熔融して粘弾性を有するエラストマー的性質を示すことになる。

感熱性の形状記憶性樹脂は、その重合体の分子構造

に工夫があり、第一に、軟化点を室温以上の比較的低い温度域に設定してあり、第二に、軟化時に十分エラストマー弾性を発揮させるために、ポリマー鎖に何らかの架橋構造を持たせてある。

単純化すれば、現状における感熱性の形状記憶樹脂とは、室温を若干越える温度域に軟化点を有する高分子重合体の架橋構造体である。このような樹脂は、軟化点以上では、いわゆる分子鎖のエントロピー弾性に基づくエラストマーの性質を有し、加えられた変形によるひずみは内部エネルギーとして保存され、外力を解放すると直ぐに元の形状に戻る。しかし、これを変形したまま室温まで冷却すると、分子鎖が凍結されて樹脂化するため、変形によるひずみを内部エネルギーとして保存したまま、二次的の形状が固定されることになる。従って、これを再度軟化点以上に加熱すると、ひずみの内部エネルギーを緩和して直ちに元の形状に戻ることになる。一般には、この現象を形状記憶特性と呼んでいる。

なお、軟化時にエラストマー弾性を発揮させるための架橋構造は、必ずしも化学結合としての架橋である必要はなく、ポリマー鎖の部分的な結晶化やガラス化による架橋や、ポリマー鎖の単なる絡み合いであっても形状記憶性能は発揮される。特に、架橋構造が熱可逆的な結合の場合、形状記憶樹脂は熱可塑性を示す。

表1に現在上市もしくは市場発表されている主な形状記憶樹脂の種類および形状記憶性能の発現原理を示す。

3. スチレン系形状記憶樹脂の開発技術

3.1 製造技術

旭化成工業(株)では、共役ジエン類のコンフォー

* 原稿受付 平成2年2月2日

** 旭化成工業(株)(川崎市川崎区夜光1-3-2)

表1 形状記憶樹脂の種類と形状記憶性の発現原理

樹脂の種類	メーカー	架橋構造	状態変化機能
ポリノルボルネン系	日本ゼオン	ポリマー鎖の絡み合い	ポリノルボルネンのガラス転移
トランスポリイソプレン系	クラレ	加硫による化学結合	トランスポリイソプレンの結晶化
スチレン/ブタジエン系	旭化成工業	ポリスチレンユニットの凝集力	トランスポリブタジエンユニットの結晶化
ポリウレタン系	三菱重工業	ポリマー鎖の部分的な結晶化	アモルファス部分のガラス転移

図1 スチレン系形状記憶樹脂の相構造（電顕写真）

メーション規制重合について永年研究を続け、技術を蓄積してきた。その成果の一つとして、従来ない触媒性能を有するブタジエンの1,4-トランス重合触媒を見だし²⁾、これを応用することによって、スチレンと複合重合する技術を確立し、新規な形状記憶樹脂を開発した。

すなわち、スチレン系形状記憶樹脂は、ブタジエンの結合様式が、1,4-トランス結合リッチに立体規制された、新規な結晶性のスチレン-ブタジエン複合化ポリマーである³⁾。

3.2 重合体構造

本スチレン系形状記憶樹脂は、ガラス転移温度が約100°Cのポリスチレンユニットと、融点が60~90°Cの結晶性1,4-トランスブタジエンユニットとから成る複合構造を有している。このため、図1に示すTEM写真から明らかなごとく、常温においてガラス化したポリスチレンユニット(PS)相と結晶化したブタジエンユニット(TPB)相とが明確に相分離し、PSを島、TPBを海とするいわゆる海島のマイクロ相分離構造に特徴を有している。

3.3 熱可塑性形状記憶性能の発現原理

スチレン系形状記憶樹脂は前述の分子構造とマイクロ相分離構造に基づいて、表2に示すごとく樹脂性状の温度依存性を有する。すなわち、

- (1) 約120°C以上では完全に熱可塑性を示し、各種の汎用的加工機器による

成形加工が可能である。

- (2) 60~90°Cの温度域では、PS相を架橋点、TPB相を軟化した高分子鎖とする網目構造体となる。それ故、樹脂はエラストマー弾性を示し、変形によるひずみは内部エネルギーとして保存され、原型への回復応力が働くことになる。

- (3) 約40°C以下では、PS相、TPB相とも樹脂化し、全体としても樹脂状態となり、変形によるひずみは凍結保存される。

例えば、スチレン系形状記憶樹脂のストランドをコイル状に巻き、これを120°C以上に加熱処理すると、コイル形状を原型とする記憶を付与できる。これによって、二次的に直線形状に固定できる。この直線形状ストランドを、外力から解放して再度60~90°Cに加熱すると、直ぐに、原型であるコイル形状に戻ることになる。図2にこのデモ状況を示す。

4. スチレン系形状記憶樹脂の樹脂性能

スチレン系形状記憶樹脂の性能および応用に関しては既報に詳述があり、参考にしていただくとして、ここでは簡単に紹介したい^{4)~7)}。

4.1 一般樹脂性能

スチレン系形状記憶樹脂は淡い着色のあるナチュラルカラーのペレット形状で製品化されている。表3に一般物性を示す。硬度、剛性が高いほかは、スチレン系形状記憶樹脂は構成単位の類似するスチレン-ブタ

表2 スチレン系形状記憶樹脂性状の温度(T)依存性

樹脂温度 ¹⁾	各ユニットの相状態		アスマーの性状および特性
	PS ²⁾	TPB ³⁾	
$T_m, T_g < T$ (約120°C以上)	溶融	溶融	両ユニットとも溶融し、溶融、可塑性状態→成形加工可能
$T_m < T < T_g$ (60~90°C)	ガラス化	溶融	PSユニットが架橋点となりエラストマー状態→変形または原型回復可能
$T < T_m, T_g$ (約40°C以下)	ガラス化	結晶化	両ユニットとも固化し、樹脂状態→2次変形は凍結、固定

1) T: 樹脂温度

T_m : トランスポリブタジエンユニットの融点=約60°C

T_g : ポリスチレンユニットのガラス転移温度=約100°C

2) PS: ポリスチレンユニット

3) TBP: ポリブタジエンユニット

図2 スチレン系形状記憶樹脂の記憶形状の回復状況

ジエン系熱可塑性エラストマー (SB系TR) と類似した挙動を示す。応力-伸び特性を図3に示すが、スチレン系形状記憶樹脂は、常温ではEVA等の低温軟化性樹脂に見られるような非弾性的な伸びを示す。しかし、60°C以上、すなわちTPB相の融点以上では、ゴムライクな伸びを示すようになり、残留ひずみは極めて小さくなる。

また、スチレン系形状記憶樹脂はトルエンやハロゲン化炭化水素等の溶剤には容易に溶解し、比較的低粘度の均一溶液となる。そのほか、耐吸湿性や酸、アルカリに対する耐性には優れている。

4.2 形状記憶性能

スチレン系形状記憶樹脂は、前述のような構造的特徴により、60°Cから90°Cに加熱することによってエラストマー特性を示し容易に変形できる。回復可能な引張変形率は原型の最大4~5倍にも達する。

引張延伸物の形状回復特性を図4に示す。一般に、

表3 スチレン系熱可塑性重合体の一般物性

物 性	アスマー	SB系TPE ¹⁾
基本物性	MI (5 kg/200°C)	2.0 13
	硬度 (JIS-A)	97 80
	300% 引張応力 (kgf/cm ²)	80 20
	引張強度 (kgf/cm ²)	100 150
	破断伸び (%)	400 1100
	引裂強度 (kgf/cm)	60 40
耐熱変化率 (%) (70°C×96 h)	反発弾性 (%、ダンロップ)	40 45
	硬度 (JIS-A)	-1 +5
	引張強度 (kgf/cm ²)	0 -3
屋外暴露変化率 (%) (夏場 30 日)	破断伸び (%)	0 0
	硬度 (JIS-A)	-1 +5
	引張強度 (kgf/cm ²)	+10 -40
	破断伸び (%)	-70 -45

1) 旭化成工業(株)製:「タフブレンA」

試験片: 2 mm 厚シート (圧縮成形), 引張速度: 500 mm/min, 測定温度: 23°C

各曲線は破断時伸びの80% 伸長時における履歴を示す。

図3 スチレン系形状記憶樹脂の応力-伸び履歴曲線

図4 スチレン系形状記憶樹脂の繰返し変形回復特性

高分子材料に認められる応力緩和により、繰返し履歴による若干の回復率低下が認められるものの、スチレン系形状記憶樹脂は高い形状回復精度および耐繰返し性を有する。また、形状回復応力と伸び変形量との関係を図5に示す。スチレン系形状記憶樹脂の回復応力は変形率にはほぼ比例して増加する特性を示す。

なお、変形の形態としては、伸びや圧縮等の一軸的な変形ばかりでなく、二軸的な変形や屈曲変形であっても、同様の形状記憶性能は発揮される。

5. スチレン系形状記憶樹脂の応用

5.1 成形、加工技術

本記憶樹脂は、一種のスチレン系熱可塑性樹脂であり、成形加工性は他の記憶樹脂にない際立った特徴を有する。スチレン系形状記憶樹脂は、SB系TRと同様に、基本的には汎用のプラスチック加工機器による加工が可能であり、他の重合体や顔料、フィラー等の混合も容易である。圧縮成形のほか、押出し成形、射出成形等も可能

サンプル：No. 1 ダンベル（JIS K 6031）

測定方法：① 70℃で所定伸びに変形し、40℃で固定

② 変形固定サンプルを80℃に加熱し、収縮応力を測定

図5 スチレン系形状記憶樹脂の記憶形状回復応力

であり、複雑な形状も極めて容易に成形できる。しかし、通常のポリスチレン、ポリエチレン等の汎用プラスチック類と比較すると、溶融粘度がやや高く、かつ結晶性ポリマーに特有の成形特性もあり、金型形状、金型および樹脂設定温度、アニール等の条件選択等の工夫も場合により必要である。

表4にスチレン系形状記憶樹脂の圧縮成形、押出し成形および射出成形条件の一例を示す。

5.2 応用用途

スチレン系形状記憶樹脂に限らず、形状記憶樹脂の本格的な用途展開は、今後の重要な課題である。現在、多くの興味ある用途が提案され、実用化検討も活発に進展しているが、商品化に至った実用例は数多くない。表5にスチレン系形状記憶樹脂の想定用途例を示すが、これらはアイデア的な用途を含むものである。

表5 スチレン系形状記憶樹脂の想定用途

用途分野	想定用途
工業用途	コネクタ、電子部品保護、絶縁材、防音材、防音プリンタロール、電線結束材、熱収縮チューブ
医療用途	ギプス、スプリント、カテーテル、指ギプス、固定テープ
日用雑貨	造花、熱収縮フィルム、被覆材、靴カウンタ
玩具	キャラクター玩具
スポーツ用品	プロテクタ類

6. 今後の展開

以上、旭化成工業(株)のスチレン系熱可塑性形状記憶樹脂を中心に、形状記憶樹脂の現況について述べた。形状記憶樹脂は新規な機能材料として、幅広い用途展開が大いに期待されているものの、開発間もない製品であり、特性を生かした適正用途開発および各用途における要求性能への対応等、多くの課題がある。

特にスチレン系形状記憶樹脂は、前述の各種の優れた特長を有するものの、基本的には分子鎖中に不飽和結合を有するため、工業用途等の用途によっては耐候性が問題となる。現在、この欠点を改良した新タイプの形状記憶樹脂について開発を進めており、既に、技術的にはこれを完成している。また、回復温度を変えた形状記憶樹脂、成形加工性を改良した形状記憶樹脂についても、順次工業化を図りたいと考えている。

参考文献

- 旭化成工業(株)発表, 1988年8月2日付, 日本経済新聞, 日刊工業新聞, 化学工業日報, 日本工業新聞, 朝日新聞, ほか。
- 特開昭61-19611号公報, 特開昭61-97311号公報。
- 特開昭62-275114号公報, 特開昭62-192416号公報, 特開昭62-215616号公報。
- 唐牛正夫, 平田明良: 熱可塑性形状記憶樹脂「アスマー」の特徴と応用, プラスチックス, **40**, 2 (1989) 49。
- 唐牛正夫, 平田明良: 熱可塑性形状記憶樹脂「アスマー」について, ラバーインダストリー, **25**, 2 (1989) 16。
- 唐牛正夫, 平田明良: スチレン-ブタジエン共重合樹脂, プラスチックスエージ, **35**, 6 (1989) 173。
- 岸本泰志: スチレン系熱可塑性形状記憶樹脂, 材料技術, **7**, 6 (1989) 12。

表4 スチレン系形状記憶樹脂の成形条件例

圧縮成形条件	押出し成形条件	射出成形条件
樹脂を120℃以上にしたロール、ニーダー、ブラベンダー等で混練りし、ストックまたはシートを作成し、以下の条件にてプレス成形する。 プレス熱板温度: 150~180℃ 予熱: 0~20 kg/cm ² ×5 min 加圧: 80~100 kg/cm ² ×3 min 冷却プレス: 50~80 kg/cm ² ×3~5 min (プレス板水冷式)	押出成形機: 東芝 SE 65 mm シリンダ温度 C 1: 150℃ C 2: 150℃ C 3: 150℃ H: 150℃ ダイ部温度 D 1: 150℃ D 2: 140℃ D 3: 140℃ スクリュウ回転数: 20 rpm 吐出圧: 210 kg/cm ²	射出成形機: 東芝 IS-125 A シリンダ温度 ノズル部: 175℃ 前部: 175℃ 中部: 160℃ ホッパ下: 150℃ 射出圧力: 500~650 kg/cm ² 射出速度: 中速 金型温度 (水冷): 30~35℃ 冷却時間: 20~40 s