ポリウレタン系形状記憶ポリマーの機械的性質* (応力-ひずみ-温度関係の基本特性)

戸 伏 壽 昭^{*1}, 林 俊 一^{*2}, 小 島 伸 一^{*3}

Mechanical Properties of Shape Memory Polymer of Polyurethane Series (Basic Characteristics of Stress-Strain-Temperature Relation)

Hisaaki TOBUSHI, Shunichi HAYASHI and Shinichi KOJIMA

The basic characteristics of stress-strain-temperature relation were investigated experimentally as research on the mechanical properties of shape memory polymer of polyurethane series. The main results are summarized as follows. (1) The deformation resistance of the material increases with the number of cycles under the cyclic deformation at temperatures above glass transition temperature. (2) If training is performed before the practical use and the maximum strain is smaller than 100%, the constant recovery strain may be obtained under thermomechanical cycling. (3) The strain obtained at low temperature following the predeformation given at high temperature does not vary under thermomechanical cycling, which shows stable shape fixity of the material for the cyclic deformation.

Key Words: High Polymer Materials, Inelasticity, Viscoelasticity, Shape Memory Polymer of Polyurethane Series, Stress-Strain-Temperature Relation

1. 緒 言

近年、開発および実用化研究が進められている先端機能材料の一つに形状記憶材料がある。形状記憶材料の中では、形状記憶合金の実用化が先行している⁽¹⁾。これに対して、形状記憶ポリマーの用途開発も注目されている⁽²⁾。形状記憶合金に比べて、形状記憶ポリマーは軽くて、形状回復量が大きく、成形性がよく、低コストである点から、その開発が活発に進められている⁽³⁾⁽⁴⁾。多くの形状記憶ポリマーでは、相転移温度が室温付近に設定されており、その上下の温度における材料の機械的性質の違いにより、形状回復性あるいは形状固定性などの特性が現れる。これらの特性を利用する形状記憶ポリマーは、温度センサーやアクチュエータなどに利用されている。これらの実用に際して形状記憶ポリマー素子の形状回復性あるいは形状固定性を評価するためには、材料の応力-ひずみ-温度関係が基本的に重要である。また、アクチュエータなどの

実用に際しては、形状記憶ポリマー素子は繰返し変形を受けるので、素子の耐久性を評価するためには、その繰返し特性が重要な問題になる。

形状記憶ポリマーの中でポリウレタン系形状記憶ポリマーは、(1)従来のプラスチックと同じく、射出・押出し・ブローなどの成形法が使え、(2)透明なので自由に着色ができ、(3)形状回復温度を室温 ± 50 K の間で自由に設定できるなどの特徴を有しており、幅広い用途での応用が可能である⁽⁵⁾。

本研究においては、温度変化に伴う材料の特性の変化にガラス転移温度を利用しており、その特性の変化量が大きくとれるために産業用材料として使用されており、また優れた柔軟性と抗血性により医療材料としても応用されているポリウレタン系形状記憶ポリマーについて、その機械的性質を調べた。すなわち、高温での弾性率が異なる 2 種類の材料について、応力-ひずみ-温度関係の基本特性を実験的に調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験片 供試材は、高温において高弾性率のポリエステルポリオール系ポリウレタンおよび低弾性率のポリエーテルポリオール系ポリウレタン [それぞれ三菱重工業(株)製ダイアリィ MM-

* 平成 3 年 3 月 15 日 東海支部第 40 期総会講演会において講演、原稿受付 平成 3 年 4 月 15 日。

^{*1} 正員、愛知工業大学(〒470-03 豊田市八草町八千草 1247)。

^{*2} 三菱重工業(株)名古屋研究所(〒453 名古屋市中村区岩塚町字高道 1)。

^{*3} 学生員、愛知工業大学大学院。

4510 および 4520 であり、以下 HE 材および LE 材とする] の 2 種類のポリウレタン系形状記憶ポリマーである。材料のガラス転移温度 T_g はともに約 318 K である。

試験片は一様形状の板材である。試験部の寸法は、動的粘弾性試験では長さ 45.3 mm、厚さ 3.4 mm、幅 12.5 mm であり、引張試験および繰返し引張試験では長さ 25 mm、厚さ 1 mm、幅 5 mm である。

2.2 実験装置 動的粘弾性試験には、動的粘弾性特性試験装置 (Rheometric 社製の RMS 800) を用いた。

引張試験および繰返し引張試験には、概略を図 1 に示す形状記憶材料特性試験装置 [(株)島津製作所製] を用いた。実験装置は、恒温槽を取付けた引張試験機と温度制御装置とから構成されている。負荷・除荷および加熱・冷却はパーソナルコンピュータで自動的に制御される。試験片の加熱および冷却は、雰囲気中にヒーターで加熱した圧縮空気および液化炭酸ガスを吹付けて行った。温度は試験片の近くに取付けた外径 0.1 mm の熱電対により測定した。熱電対の先端は、試験片の内部と同じ条件にするために、同じ材料で厚さ 0.5 mm の 2 枚の板材で挟んだ。試験片の伸びはクロスヘッドの変位により測定した。試験片のつかみ具のつかみ部には滑りを防ぐために凹凸を設け、さらに試験片との接触部にはサンドペーパーを貼り付けた。つ

図 1 形状記憶材料特性試験装置

かみ具の校正により、100%の伸びまでは試験片の試験部の伸びはクロスヘッドの変位とほぼ一致することを確認めた。

2.3 実験手順

(1) 動的粘弾性試験 動的粘弾性試験では、223 K ~ 483 K の間で周波数 1 Hz の動的ねじり試験を行った。温度ステップは 3 K、各温度保持時間は 1 分、せん断ひずみは 0.05% とした。

(2) 引張試験 引張試験では、一定の温度 T のもとで一定のひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ で軸ひずみ ϵ を与えた。実験では、 $T=298\text{ K}(T_g-20\text{ K})$, $318\text{ K}(T_g)$ および $338\text{ K}(T_g+20\text{ K})$ とし、 $\dot{\epsilon}=5, 50$ および $500\%/min$ とした。

(3) 繰返し引張試験 繰返し引張試験における応力-ひずみ関係を模式的に図 2 に示す。一定温度 338 K において、一定ストローク (最大ひずみ ϵ_m) の負荷・除荷を一定のひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ で行った。この負荷・除荷過程を 1 サイクルとして、これを N 回繰返した。実験では $\epsilon_m=50\%$, $\dot{\epsilon}=50\%/min$ および $N=100$ とした。

図 2 繰返し引張試験の応力-ひずみ関係

図 3 熱・力学サイクル試験の応力-ひずみ関係

(4) 熱・力学サイクル試験 熱・力学サイクル試験における応力-ひずみ関係を模式的に図3に示す。最初に温度 T_h において一定のひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ で最大ひずみ ϵ_m を与える。続いて ϵ_m を保ったまま温度 T_l まで冷却する。 T_l で5分保持した後、除荷する。無負荷状態で T_l から T_h まで5分で加熱し、 T_h で5分保持する。この熱・力学過程を1サイクルとして、これを N 回繰返した。実験では、 $\epsilon_m=20, 50, 100$ および 200% 、 $T_h=338\text{ K}$ 、 $T_l=298\text{ K}$ 、 $\dot{\epsilon}=50\%/min$ および $N=10$ とした。

3. 結果および考察

実験データの処理において、応力およびひずみは公称応力および公称ひずみで整理した。

3.1 動的粘弾性特性 動的粘弾性試験の昇温過程で得られた貯蔵剛性率 G' および損失正接 $\tan \delta$ と温度 T との関係を図4に示す。図4から、 G' および $\tan \delta$ は $T_g=318\text{ K}$ の近傍の温度で大きく変化することがわかる。

図4(b)から、LE材についての G' は T_g 以下の温度では約 1000 MPa であり、 T_g 以上の温度では約 $3\sim 6\text{ MPa}$ であることがわかる。したがって、 T_g の上

(a) HE材

(b) LE材

図4 貯蔵剛性率および損失正接と温度の関係

下の温度における G' の割合は約 200 と非常に大きい。このことは高温では容易に変形し、低温では変形抵抗の大きいことを意味している。 T_g 以下の温度での高弾性率は結晶質とガラス状非晶質のエネルギー弾性により生じるのに対して、 T_g 以上の温度での低弾性率は分子鎖のソフトセグメントのミクロブラウン運動に基づくエントロピー弾性により生じる⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

図4(a)と(b)での G' を比較すると、 T_g 以下の温度において G' は HE 材と LE 材ではほぼ同じ値をとることがわかる。また、 T_g 以上の温度においては、HE 材の G' のほうが約 2.5 倍大きい。したがって、低温では同じ応力で生じるひずみはほぼ同じである。これに対して、高温で小さな応力で大きなひずみを得る場合には LE 材が適しており、小さなひずみを得る場合には HE 材が適している。

一方、 $\tan \delta$ は T_g の近傍の温度で急激に大きくなり、 $T=320\text{ K}$ で LE 材の $\tan \delta$ は約 1 である。通常の防振ゴムの $\tan \delta$ は $0.2\sim 0.4$ である。 $\tan \delta$ が大きいほど材料の粘性的性質は大きく、散逸ひずみエネルギーは大きい。したがって、本材料の防振材料としての機能は T_g の近傍の温度において非常に優れている。

3.2 引張特性 引張試験により得られた種々の試験温度における応力-ひずみ曲線を図5に示す。図5から、いずれの材料についても、降伏応力、降伏点後の加工硬化係数および 100% モジュラスは、温度 T の低いほど、およびひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の大きいほど大きいことがわかる。また、 T の低いほど、および $\dot{\epsilon}$ の大きいほど、同じ応力で生じるひずみは小さい。いずれの温度についても、降伏点後の加工硬化係数は HE 材のほうが LE 材より大きい。

$T=298\text{ K}$ の場合、HE 材では $\dot{\epsilon}=500\%/min$ 、LE 材ではすべての $\dot{\epsilon}$ について、軟鋼⁽⁹⁾の場合と同様に、明りょうな上降伏点の現れる降伏現象がみられる。試験片の変形状態を観察すると、この降伏現象はくびれの発生および進展によって生じている。他方、上降伏点の現れない場合には、試験片にはくびれは発生せず、試験片は一樣に変形する。上降伏点後の応力-ひずみ関係を比較すると、HE 材ではある一定の下降伏域を過ぎると変形抵抗の増加する加工硬化が現れるのに対して、LE 材ではほぼ一定の応力のもとでひずみは増加する。なお、くびれにより生じた変形は除荷後に非回復ひずみとして残留するが、無応力下で T_g 以上の温度に加熱すると、くびれは消滅し、材料は元の形状に回復する。

3.3 繰返し引張特性 繰返し引張試験で得られた応力-ひずみ曲線を、代表的繰返し数 N について図

6に示す。図6から認められる主な点は次のようになる。(1) N が増加すると残留ひずみ ε_p は増加し、回復ひずみ ε_r は減少する[図2参照]。 N の増加による ε_p と ε_r の変化量は、LE材のほうが大きい。(2) 応力-ひずみ曲線の傾きは N の増加とともに大きくなる。HE材の応力-ひずみ曲線は、 N が大きくなると弾性的になる。応力-ひずみ曲線の傾きが大きくなることは、繰返しにより材料の変形抵抗が大きくなることを表す。この繰返し硬化現象は、ポリウレタンの分子配向およびそれによる結晶化が生じることにより現れる⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾ものと考えられる。(3) $N \geq 20$ では両材料の応力-ひずみ曲線の形状の変化は小さくなる。したがっ

て、実用に際して一様な繰返し変形特性を得るためには、使用前の約20回のトレーニングが有効である。このように N の増加とともに変形特性の変化が小さくなる点は、形状記憶合金の繰返し変形特性と同じである⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

残留ひずみ ε_p および除荷での回復ひずみ ε_r の繰返し挙動をより詳しく調べるために、 ε_p および ε_r と N の関係を図7に示す。図7から、 N の増加とともに ε_p は増加し、 ε_r は減少することがわかる。 ε_p および ε_r はともに繰返しの初期で大きく変化し、それらの変化割合は N の増加とともに小さくなる。両者の変化の小さくなる N は、HE材では約20であり、LE

図5 単軸引張試験での応力-ひずみ曲線

図6 繰返し引張試験での応力-ひずみ曲線

材では約 50 である。

図 6 の応力-ひずみ曲線において負荷曲線の下面積、除荷曲線の下面積および負荷曲線と除荷曲線の囲む面積は、それぞれ単位体積当たりの全ひずみエネルギー E_t 、回復ひずみエネルギー E_r および散逸ひずみエネルギー E_d を表す。これらのひずみエネルギー密度と N との関係を図 8 に示す。図 8 から、いずれのひずみエネルギー密度も HE 材のほうが大きいことがわかる。また、繰返しによる各ひずみエネルギーの変化割合は、 E_r については LE 材のほうが大きく、 E_d については HE 材のほうが大きい。 E_r はひずみエネルギーの貯蔵性を規定し、 E_d は振動吸収性あるいは防振性を規定する量である。したがって、これらの

図 7 回復ひずみ ε_r および残留ひずみ ε_p と繰返し数の関係

(a) HE 材

(b) LE 材

図 8 ひずみエネルギー密度と繰返し数の関係

性質の繰返しに対する安定性は、 E_r については HE 材のほうが、また E_d については LE 材のほうが良い。

3・4 繰返し形状固定性および形状回復性 熱・力学サイクル試験で得られた応力-ひずみ曲線を、最大ひずみ $\varepsilon_m=100\%$ の場合について、数種の繰返し数 N について図 9 に示す。図 3 に示したように、低温 T_l での除荷終了点のひずみを ε_u 、無応力下の加熱で回復するひずみを ε_r 、残留ひずみを ε_p で表す。図 9 から、 ε_m = 一定のもとで冷却した場合に生じる応力は高温 T_h での最大応力と比較してかなり大きいことがわかる。これは、変形の拘束のために、温度の低下に伴う材料の収縮性に起因して発生する熱応力(引張応力)によるものである。

図 9 から、 ε_u は ε_m にほぼ等しく、繰返しで変化せず、ほぼ一定値をとることがわかる。このことは、図 4 で検討した低温での弾性率が大きいことに対応しており、弾性率の繰返しによる変化は小さいことを表す。このことから、形状記憶ポリマー素子の応用では、高温であらかじめ変形を与え、この形状を低温で固定して使用することも多い⁽¹³⁾。この場合、高温での形状と低温での形状とが一致することが望ましい。図 9 で見たように ε_u は ε_m にほぼ等しく、また繰返しで変化しないことから、本材料の形状固定性は、熱・力学サイク

(a) HE 材

(b) LE 材

図 9 熱・力学サイクル試験での応力-ひずみ曲線

図 10 回復ひずみおよび残留ひずみと最大ひずみの関係

ルに対して非常に安定していることが認められる。

また、図 9 から N の増加とともに ε_p は増加し、 ε_r は減少し、高温 T_h における負荷過程の応力-ひずみ曲線の傾きは大きくなることから、いずれの量も繰返し初期に大きく変化し、 $N \geq 5$ での変化は小さくなる。これらの傾向は、一定の温度下で繰返し変形を受ける場合 (図 6 参照) と同じである。また、繰返しにより残留ひずみが増加し、回復ひずみが減少する点は、形状記憶合金の場合⁽¹¹⁾⁽¹²⁾と同じである。しかし、両者の変形機構は異なっている。形状記憶合金の場合にはマルテンサイト変態の逆変態により回復変形が生じ、回復ひずみは約 6% であるのに対して、形状記憶ポリマーの場合には分子鎖のミクロブラウン運動に基づくエントロピー弾性により回復変形が生じ、数百%のひずみが回復可能である⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。また、残留ひずみは、形状記憶合金ではマルテンサイト相と母相の界面に生じる転位に基づいて現れるのに対して、形状記憶ポリマーでは分子鎖の配向に基づいて現れる。

最大ひずみ ε_m が異なる各実験で得られた回復ひずみ ε_r および残留ひずみ ε_p を、 ε_m との関係についてまとめたものを図 10 に示す。図 10 から、両材料とも ε_m の増加に対応して ε_p は増加し、 ε_r の増加割合は小さくなる。したがって、一様な繰返し回復変形を得るには、 $\varepsilon_m \leq 100\%$ で使用するほうがよい。

なお、各実験における高温 T_h は $T_g + 20\text{ K}$ で一定であり、 ε_r の T_h への依存性は今後の研究課題である。

4. 結 言

ポリウレタン系形状記憶ポリマーの機械的性質の研究として、応力-ひずみ-温度関係の基本特性を実験的に調べた。得られた主要な結果は次のとおりである。

(1) ガラス転移温度の上下の温度における弾性率の割合は約 200 と大きい。また、ガラス転移温度近傍での損失正接は約 1 と大きい。

(2) 一定温度下での引張りでは温度が低く、ひずみ速度が大きいほど、材料の変形抵抗は大きい。ガラス転移温度以下の温度でひずみ速度が大きい場合にはくびれが生じ、上降伏点が現れる。

(3) ガラス転移温度以上の温度で繰返し引張りを受ける場合、材料の変形抵抗および残留ひずみは繰返し数の増加とともに大きくなり、約 20 サイクル以降ではほぼ一定になる。したがって、一様な繰返し変形特性を得るためには、使用前のトレーニングが有効である。

(4) 高温での負荷に続く冷却で得られるひずみは繰返し数に依存せず一定であり、冷却時の形状固定性は繰返し変形に対して非常に安定している。

(5) 熱・力学サイクルを受ける場合の回復ひずみは初期のサイクルで大きく減少し、その後はほぼ一定値をとる。繰返し変形に関して一様な回復ひずみを得るためには、最大ひずみは 100% 以下に設定し、トレーニングを施すことが有効である。

本研究を行うに当たり実験に協力された愛知工業大学の学生諸君ならびにご援助をいただいた木村君男教授に感謝する。また、本研究の一部は文部省昭和 63 年度私立大学研究設備整備費等補助金および科学研究費補助金一般研究 (C) の補助を受けたことを記し謝意を表す。

文 献

- (1) 舟久保編, 形状記憶合金, (1984), 1, 産業図書.
- (2) 入江編, 形状記憶ポリマーの開発と応用, (1989), 1, シーエムシー.
- (3) NIKKEI NEW MATERIALS, (1988-11), 40; 芥蘭 989-2,

- 82.
- (4) 石井, 金属, 59-8(1989), 31.
 - (5) 林, 三菱重工技報, 25-3(1988), 263.
 - (6) Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., (1980), 1, John Wiley & Sons.
 - (7) 小野木, 高分子材料化学, (1973), 104, 誠文堂新光社.
 - (8) 成沢, 高分子材料強度学, (1982), 49, オーム社.
 - (9) 日本金属学会編, 新版転位論-その金属学への応用-, (1971), 105, 丸善.
 - (10) ジョンウルフ編(永宮監訳), 機械的性質(材料科学入門 III), (1967), 210, 岩波書店.
 - (11) 戸伏・田中, 機械の研究, 43-2 (1991), 247, 43-3(1991), 363.
 - (12) 戸伏・岩永・田中・堀・沢田, 機論, 57-535, A (1991), 363.
 - (13) 林, プラスチック, 40-7(1989), 66.
-