ポリウレタン系形状記憶ポリマーの
サーモメカニカル特性構成式のモデル化*戸 伏 壽 昭^{*1}, 林 俊 一^{*2}
山 田 英 津 子^{*3}, 橋 本 隆 弘^{*4}Constitutive Modeling for Thermomechanical Properties
in Shape Memory Polymer of Polyurethane SeriesHisaaki TOBUSHI, Shunichi HAYASHI,
Etsuko YAMADA and Takahiro HASHIMOTO

In order to describe the thermomechanical properties in shape memory polymer of polyurethane series, a thermomechanical constitute model is developed by modifying a standard linear viscoelastic model. The model involves a slip element due to internal friction and takes account of thermal expansion. In order to describe the variation in mechanical properties due to glass transition, coefficients in the model are expressed by a single exponential function of temperature. Several kinds of thermomechanical tests are carried out. The proposed theory expresses well the thermomechanical properties of the material, such as shape fixity, shape recovery and recovery stress. The proposed model is useful for design of shape-memory polymer elements, in which the amount of recovery deformation, the tightening force and the working start and completion temperature are specified.

Key Words: Shape Memory Polymer, Polyurethane, Glass Transition, Constitutive Model, Shape Recovery, Shape Fixity, Thermomechanical Property

1. 緒言

近年開発および実用化が行われている機能材料の一つに形状記憶ポリマー (shape memory polymer, 以下 SMP) がある⁽¹⁾⁽²⁾。SMP の中でポリウレタン系 SMP は形状回復量が大きく、加工性が良く、軽量で安価である等の特徴がある⁽³⁾。ポリウレタン系 SMP における形状固定性や形状回復性などの特性はガラス転移に基づいて現れる。本 SMP ではガラス転移温度 T_g が室温 $\pm 50\text{K}$ の範囲内に設定でき、ガラス転移領域の幅が狭く、 T_g の上下の温度における力学的特性の差が大きい⁽⁴⁾。このために、産業分野、医療分野、生活関連分野などの広範囲の分野で応用されている⁽⁵⁾。

応用において SMP 素子を合理的に設計するためには SMP のサーモメカニカル特性を表す構成式が必要である。SMP ではサーモメカニカル特性がガラス転移領域で著しく変化することから、その特性は複雑であり、

それを正しく表すことは容易でない。本研究では実用的な観点から単純なモデルで SMP のサーモメカニカル特性を表すことを目的とした。ポリマーの力学的特性を表すのに、これまで粘弾性モデルが多く使用されている⁽⁶⁾。この中で、バネとダッシュポットの 3 要素から成る標準線形モデルはポリマーの力学的特性を全般にわたって表現する⁽⁷⁾。しかし、ガラス転移領域で力学的特性が著しく変化すること、特に、 T_g の上下の温度域で異なるクリープ回復特性をこのモデルでは統一的に表すことはできない。 T_g の上下の温度域におけるクリープ回復特性の違いを表すために、内部摩擦によるすべり機構を考える。このすべり機構を考慮した 4 要素モデルを提案する。ガラス転移領域において著しく変化する弾性係数は温度の指数関数で表せる。モデルに含まれる諸係数を類似の温度の単一の指数関数で近似する。さらに、温度変化で生じる熱膨張を考慮する。

以上の考え方に基づいて提案したモデルの妥当性を評価する。モデルに含まれる諸係数を定めるために、動的粘弾性試験、クリープ試験および応力緩和試験を行った。さらに、形状固定性、形状回復性、回復応力などを調べるために、サーモメカニカル特性試験を行った。計

* 原稿受付 1997 年 3 月 18 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} 准員, 三菱エンジニアリング(株) (〒453 名古屋市中村区岩塚町字九反所 50 1)。^{*4} 学生員, 愛知工業大学大学院。

算結果は実験結果の傾向を近似し、提案したモデルは SMP のサーモメカニカル特性を表すのに有用であることを確認した。

なお、本研究では降伏点以下のひずみ範囲の特性を表す構成式を検討した。低温で降伏点を越えた引張りではネッキングが生じ、応力-ひずみ曲線で明瞭なオーバーシュートが現れる。このような、大きなひずみ範囲および多軸応力下での特性を表す構成式は今後の研究課題である。

2. サーモメカニカル特性に対する構成式のモデル化

2.1 標準線形モデル ポリマーに関して、クリープや応力緩和などの時間に依存する力学的特性を表すために粘弾性モデルが用いられている。その中に、直列に配置された線形バネとダッシュポットについて、これと異なる線形バネを並列に組合わせる 3 要素から成る標準線形モデルがある⁽⁷⁾。この標準線形モデルはポリマーの時間に依存する基本的な変形挙動をうまく表現するために多く用いられている。この場合の応力-ひずみ関係は次式で表せる。

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\mu} - \frac{\epsilon}{\lambda} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 σ および ϵ はそれぞれ応力およびひずみを表す。また E 、 μ および λ はそれぞれ弾性係数、粘性係数および遅延時間を表す。文字上のドットは時間微分を表す。

前報⁽⁸⁾でみたように、ポリウレタン系 SMP のクリープ挙動は温度に依存して著しく異なる。クリープひずみと時間との関係を模式的に図 1 に示す。図 1 では、時間 t_1 まで一定応力下で生じるクリープひずみ、および t_1 で応力を取除き無応力下で回復するひずみを表している。図 1 に示すように、 T_g 以上の高温ではクリープひずみ ϵ_c は回復する。一方、 T_g 以下の低温では ϵ_c は回復しない。

Fig. 1 Schematic diagram of creep and recovery

このクリープ非回復ひずみ ϵ_s は ϵ_c が大きいほど大きい。式(1)からわかるように、 $\sigma = 0$ の下ではクリープひずみは全て回復する。したがって、低温でのクリープ非回復ひずみの挙動は式(1)では表せない。

2.2 内部摩擦によるすべり機構を含むモデル

温度 $T_h = T_g + 20K$ および $T_l = T_g - 20K$ におけるクリープ試験で得られた、クリープひずみ ϵ_c とクリープ非回復ひずみ ϵ_s との関係を図 2 に示す。ここで ϵ_c および ϵ_s は図 1 に示す量である。図 2 からわかるように、高温 T_h では ϵ_s は小さいが、 T_l では ϵ_s は大きい。また、 ϵ_s はある一定のクリープひずみ ϵ_l を越えると、 ϵ_c に比例して大きくなる。この関係は、比例定数を C とすると

$$\epsilon_s = C(\epsilon_c - \epsilon_l) \quad \dots\dots\dots (2)$$

で表せる。ここで、 ϵ_l および C は温度に依存する。

このようなクリープ変形挙動は、図 3 に示すような

Fig. 2 Relationship between creep irrecovery strain and creep strain

Fig. 3 Four-element model

4要素モデルで説明できる。ここで、 E_1 と E_2 は線形バネを表し、 μ はダッシュポットを表す。図2でみたように、クリープひずみ ε_c が限界値 ε_l を越えると、 ε_l を越えたクリープひずみ $(\varepsilon_c - \varepsilon_l)$ はある一定の割合 C だけ戻らない。この現象は、図3に示すような内部摩擦によるすべり要素で考慮できる。すなわち、非回復のひずみがすべり要素で生じると考えられる。このすべり要素では、ある限界値 ε_l までは内部摩擦ですべりは生じない。内部摩擦より大きい力ですべったひずみは、一定の割合だけ非回復のひずみ ε_s として残留する。 T_g 以上の高温 T_h では分子鎖のミクロブラウン運動が活発であり、小さな応力で大きなクリープひずみが生じ、ひずみは回復する。したがって、内部摩擦は小さいので、 ε_l は大きく、 C は小さい。一方、 T_g 以下の低温 T_l では、分子鎖のミクロブラウン運動は凍結されるために、大きな応力でクリープ変形が生じ、ひずみは残留する。したがって、内部摩擦は大きいので、 ε_l は小さく、 C は大きい。

図3の4要素モデルでの応力-ひずみ関係は

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\mu} - \frac{\varepsilon - \varepsilon_s}{\lambda} \quad \cdots \cdots (3)$$

となる。

2.3 熱膨張を考慮した構成式 SMP ではひずみを拘束した状態で冷却すると応力が増加する⁽⁹⁾。温度変化に伴い材料は膨張または収縮する。このような温度変化に伴う変形特性は式(3)では表せない。これらの挙動は熱膨張の効果に基づいて表れる。ここでは、式(3)で示した力学的挙動と熱膨張の効果とは独立に生じると考える。したがって、応力-ひずみ-温度関係式は

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\mu} - \frac{\varepsilon - \varepsilon_s}{\lambda} + \alpha \dot{T} \quad \cdots \cdots (4)$$

となる。ここで T および α はそれぞれ温度および線膨張係数を表す。

2.4 係数の温度依存性 ポリウレタン系SMPはガラス転移領域で材料の力学的特性が著しく変化する。ここでは、式(4)に含まれる諸係数の温度依存性を表す方法を考える。

図4(a)に動的粘弾性試験により得られた弾性係数 E の温度 T への依存性を示す。図4(a)において、縦軸 E は対数で整理しており、横軸は T の逆数を T_g で正規化している。図4(a)からわかるように、 E は T_g の近傍の温度で著しく変化し、ガラス転移領域の上下の温度域ではほぼ一定値をとる。この E と T との関係を図4(b)に示す

関係で表す。すなわち、ガラス転移領域 $T_g - T_w \leq T \leq T_g + T_w$ での $\log E$ と T_g/T との関係を直線で近似し、高温域と低温域での値をそれぞれ E_h と E_l とする。ガラス転移領域での関係は

$$\log E - \log E_g = a_E \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \quad \cdots (5)$$

となる。したがって、

$$E = E_g \exp \left\{ a_E \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \right\} \quad \cdots \cdots (6)$$

となる。ここで、 E_g は $T=T_g$ での E の値であり、 a_E は $\log E - T_g/T$ 平面での直線の傾きを表す。この指数関数による関係式(6)は粘性係数について、Eyring らによって分子運動論に基づき理論的に導かれ、Arrhenius によって経験的に導かれている関係式⁽¹⁰⁾と類似である。

ポリウレタン系SMPでは E の他に μ 、 λ 、 C および ε_l が温度に依存して変化する。これらの値の変化は E と同様にガラス転移に基づいて生じる。したがって、これらの諸係数も式(6)と類似な T の単一の指数関数で表さ

(a) Experimental result

(b) Approximate curve

Fig. 4 Relationship between elastic modulus and temperature

れると考える。なお、 ε_l は低温では小さく、高温では大きいので、温度への依存性は他の係数と逆の関係になる。一方、 α は一定であると考えた。したがって、ガラス転移領域における諸係数は次式で表される。

$$\mu = \mu_g \exp \left\{ a_\mu \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \right\} \cdots \cdots (7)$$

$$\lambda = \lambda_g \exp \left\{ a_\lambda \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \right\} \cdots \cdots (8)$$

$$C = C_g \exp \left\{ a_c \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \right\} \cdots \cdots (9)$$

$$\varepsilon_l = \varepsilon_g \exp \left\{ -a_\varepsilon \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \right\} \cdots \cdots (10)$$

ここで、 μ_g , λ_g , C_g , ε_g は $T=T_g$ での値であり、 a_μ , a_λ , a_c , a_ε は片対数グラフで表した各直線の傾きである。

3. 実験方法

供試材はポリエステルポリオール系ポリウレタン SMP フィルムであった。この SMP フィルムは三菱重工業（株）製のダイアリイ MS5510 を原料として、薄膜状に乾式成膜されたものであった。ガラス転移温度 T_g は約 328K であった。厚さは約 70 μ m であった。試験片の幅は 5mm, 標点間距離 25mm, 全長 75mm であった。

実験としては、(1)動的粘弾性試験、(2)線膨張係数試

Table 1 Values of coefficients at T_g

E_g MPa	μ_g GPa·s	λ_g s	C_g —	ε_g %
146	14	521	0.112	0.3

Table 2 Values of exponents in exponential function of temperature

a_E	a_μ	a_λ	a_C	a_ε
38.1	44.2	35.4	38.7	58.2

Table 3 Values of coefficients at $T \geq T_g + 15K$ and $T \leq T_g - 15K$

Coefficients	$T \geq T_g + 15K$	$T \leq T_g - 15K$
E (MPa)	27.6	907
μ (GPa·s)	2.03	116
λ (s)	111	2840
C (-)	0.0206	0.716
ε_l (%)	3.83	0.0184
α (K ⁻¹)	11.6×10^{-5}	

験、(3)クリープ試験、(4)応力緩和試験、(5)サーモメカニカル特性試験、(6)回復応力試験を行った。いずれの試験も T_g を含む上下の温度範囲で行った。試験(3)~(6)では降伏点以下の単軸引張特性を調べた。(3)および(4)の試験で負荷あるいは無負荷の保持時間は各々 120min とした。(5)および(6)の試験では、負荷・除荷と加熱・冷却とを行った。試験(5)では、冷却による形状固定性

(a) $\varepsilon_m = 2.4\%$

(b) $\varepsilon_m = 4\%$

(c) $\varepsilon_m = 10\%$

Fig. 5 Relationship between stress and strain in the thermomechanical test

と加熱による形状回復性を調べた。試験(6)では一定ひずみ下での加熱による回復応力を調べた。試験(3)～(6)でのひずみ速度は5～50%/min, 加熱・冷却速度は4K/minとした。

4. 結果と考察

4.1 係数の温度依存性 試験(1)～(6)の実験結果に基づき、各係数はサーモメカニカル特性を表すように定めた。試験(1)～(6)の結果から、ひずみおよび応力の挙動は $T_g - 15K \leq T \leq T_g + 15K$ の温度範囲で著しく変化し、その上下の温度域での変化は少ないことがわかる。したがって、ガラス転移領域の温度幅 T_w は15Kとした。2.4節で検討したように、このガラス転移領域では各係数は温度 T の単一の指数関数で表され、その上下の温度域では一定値をとる。また、 α は一定である。

Fig. 6 Relationship between stress and temperature in the thermomechanical test

実験により定めた各係数の T_g での値を表1に示す。また、 T の指数関数に含まれる係数の値を表2に示す。さらに、高温 $T \geq T_g + 15K$ および低温 $T \leq T_g - 15K$ における各係数の値を表3に示す。

4.2 形状固定性および形状回復性 サーモメカニカル試験(5)で得られた応力-ひずみ曲線、応力-温度曲線およびひずみ-温度曲線をそれぞれ図5、図6および図7に示す。図中の①～④は負荷経路を示す。行程①では、高温 $T_h = T_g + 20K$ で最大ひずみ ϵ_m まで負荷した。行程②では、 ϵ_m を固定したまま T_h から低温 $T_l = T_g - 20K$ まで冷却した。行程③では、 T_l で除荷した。行程④では、無負荷の下で T_l から T_h まで加熱した。図中の実線は計算結果を示す。以下、各図について実験で得られたサーモメカニカル特性の検討および計算結果との比較を行う。

Fig. 7 Relationship between strain and temperature in the thermomechanical test

4.2.1 応力-ひずみ関係 図5からわかるように、負荷過程①においては、降伏点以下のひずみであるため、曲線はほぼ比例関係を示す。冷却過程②では、応力が増加する。除荷過程③では、曲線は大きな傾きをとり、除荷終了点のひずみは最大ひずみ ϵ_m に近い値をとる。このことは、応用において SMP の素子の形状固定性が良いことを意味する。行程①と③で曲線の傾きが異なるのは、弾性係数が T_g の上下の温度で異なることに依る。過熱過程④では、ひずみは回復する。計算結果は実験結果の傾向を表す。

4.2.2 応力-温度関係 図6からわかるように、行程②において ϵ_m を保持した状態で高温 T_h から低温 T_l まで冷却することによって、熱収縮に対する熱応力が発生する。応力は、 T_h の近傍の温度では少し減少し、 T_g 以下の温度では温度の減少と共に増加し、 T_l で最大値をとる。負荷行程①での最大応力 σ_m と冷却行程②での最大応力 σ_l との差 $\Delta\sigma = \sigma_l - \sigma_m$ は次のとおりである。 $\Delta\sigma$ の値は $\epsilon_m=2.4\%$ で 0.9MPa, $\epsilon_m=4\%$ で 1MPa, $\epsilon_m=10\%$ で 1.4MPa, であり、 $\Delta\sigma$ の ϵ_m への依存性は小さい。これら

の場合には ϵ_m が小さく、冷却の初期における応力緩和が少なく、温度変化 ΔT に伴う熱応力 $\Delta\sigma_{th} = E\alpha \cdot \Delta T$ が大きい。このために、 $\Delta\sigma$ の ϵ_m への依存性は小さい。なお、 ϵ_m が降伏点を越えて大きな場合には、応力緩和が大きくなり、 $\Delta\sigma$ は表れない⁽⁹⁾。行程②において、 T_g 以下の温度で応力の増加が大きいのは、 E が低温で大きいことによる。計算結果は実験結果の傾向を表す。

4.2.3 ひずみ-温度関係 図7からわかるように、行程④において無負荷状態で T_l から T_h まで加熱することによって、ひずみは回復する。ひずみは T_g-15K 近傍で回復し始め、 T_g 近傍で最も多く回復し、 T_g+15K 以上では徐々に回復する。計算結果は回復ひずみに関する実験結果の全体的な傾向を表す。しかし、計算結果の回復ひずみの方が実験結果の回復ひずみより小さい。これは、 T_l で除荷した場合に表れる時間遅れの回復ひずみを含む変形挙動が本モデルでは正しく表せていないことによる。

4.3 回復応力特性 回復応力試験(6)で得られた応力-ひずみ曲線および応力-温度曲線をそれぞれ図8と図9に示す。図中の記号①～⑥は負荷経路を示す。行程④では低温 T_l で除荷後に無負荷で10min保持した。行程⑤ではひずみを固定したままで T_l から高温 T_h まで

Fig. 8 Relationship between stress and strain in the recovery-stress test

Fig. 9 Relationship between stress and temperature in the recovery-stress test

加熱した。行程⑥では T_h で除荷した。図中の実線は計算結果を表す。以下、実験で得られた回復応力特性の検討および計算結果との比較を行う。

4.3.1 応力-ひずみ関係 図 8 からわかるように、行程①～③の関係は図 5 での行程①～③の関係とほぼ一致する。両者が若干異なっている理由は、試験片の作成条件、フィルム thickness および温度のバラツキによるものと考えられる。除荷後の無負荷保持行程④では、10min の間に約 1% のひずみが回復する。この回復ひずみは 10min で飽和する。加熱過程⑤では応力は増加する。除荷過程⑥での曲線の傾きは、負荷過程①での曲線の傾きに近い値をとる。これは、最大ひずみ ε_m が降伏点以下であり、負荷・除荷で生じる変形が主に弾性変形であることによる。行程④で回復するひずみに関して $\varepsilon_m=100\%$ の実験を行った。この場合には④での回復ひずみは 1.3% であった。このように、低温除荷後に回復する時間依存ひずみの ε_m への依存性は小さい。すなわち、 T_l で除荷後に十分な時間保持して得られるひずみ ε_f の ε_m に対する割合は、 ε_m が大きくなると 1 に近づく。実用においては高温で変形し、その後冷却して得られる形状を利用することが多い。この場合、 ε_m が大きいほど、 T_l で得られるひずみ ε_f の ε_m に対する割合は 1 に近いので、良好な形状固定性が利用できる。計算結果は実験結果の傾向を表す。

4.3.2 応力-温度関係 図 9 からわかるように、行程①～③の関係は図 6 での行程①～③の関係とほぼ一致する。行程④に続く、ひずみを固定したまま加熱する行程⑤においては、応力は T_l の近傍で少し減少し、 T_g 近傍で増加し、 T_g 以上ではほぼ一定値をとる。行程④が無い場合、すなわち T_l で無負荷保持時間が無く、除荷後直ちに加熱する場合には、応力はすぐに増加し、加熱による応力の減少は表れない。このような応力の挙動については次報で報告する。行程⑤において表れる加熱初期における応力の減少は、熱膨張に対する圧縮応力のために生じる。 T_g 近傍における応力の増加は、加熱で活発になった分子鎖のミクロブラウン運動により回復しようとするひずみが拘束されているために発生する応力である。ひずみの拘束がなければ、図 7 で観察されたように、加熱によりひずみは回復するのみで、回復応力は表れない。回復応力は T_g 近傍で増加し、その後ほぼ一定値をとる。しかし、 T_h の近傍では応力は少し減少する。これは高温で応力緩和が発生することによる。計算結果は実験結果の全体的な傾向を示す。しかし、 $\varepsilon_m=4\%$ の場合の行程⑤における T_l 近傍での応力の減少は正しく表

せない。これは、 ε_m が大きい場合には圧縮の熱応力に比較して回復応力を計算では大きく見積ることによる。

5. 結言

ポリウレタン系 SMP で現れるサーモメカニカル特性、特に SMP の実用で利用される形状固定性、形状回復性および回復応力などの特性を記述するために、内部摩擦によるすべり機構を取入れた粘弾性モデルと含まれる諸係数の温度依存性を考慮した単純なサーモメカニカル特性構成式を提案した。提案した構成式により形状固定性、形状回復性および回復応力の特性がよく表現できることを明らかにした。SMP 素子の設計においては、素子の形状回復開始と終了の温度、形状回復量、形状固定量、締付力などの作動特性を設定する必要があり、提案した理論はこのような目的に対して有用であることを確かめた。

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、ならびに試料の作成に協力いただいた三菱エンジニアリング(株)の三輪典生氏に感謝する。また、本研究の一部は文部省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。

参考文献

- (1) 石井正雄, 金属, 59-8 (1989), 31-40.
- (2) 入江正浩 監, 形状記憶ポリマーの開発と応用, (1989), シーエムシー.
- (3) 戸伏壽昭・林俊一, 機械の研究, 45-11 (1993), 1136-1141.
- (4) 戸伏壽昭・林俊一, 機械の研究, 46-6 (1994), 646-652.
- (5) 林俊一・近藤悟・戸伏壽昭, 三菱重工技報, 30-1 (1993), 84-88.
- (6) Findley, W. N., Lai, J. S. and Onaran, K., Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials, (1976), 50-107, North-Holland.
- (7) Lockett, F. J., Nonlinear Viscoelastic Solids, (1972), 33-36, Academic Press.
- (8) 戸伏壽昭・林俊一・伊貝亮・原永志・山田英津子, 機論, 62-599 (1996), 1619-1625.
- (9) Tobushi, H., Hara, H., Yamada, E. and Hayashi, S., Smart Mater. Struct., 5 (1996), 483-491.
- (10) 小野木重治, 高分子材料科学, (1973), 120-127, 誠文堂新光社.