ポリウレタン系形状記憶ポリマーの形状回復および二次賦形特性*

戸 伏 壽 昭^{*1}, 林 俊 一^{*2}
星 尾 一 暢^{*3}, 江 尻 佳 弘^{*4}Shape Recovery and Secondary-Shape Forming
in Polyurethane-Shape Memory PolymerHisaaki TOBUSHI^{*5}, Syunichi HAYASHI,
Kazumasa HOSHIO and Yoshihiro EJIRI^{*5} Department of Mechanical Engineering, Aichi Institute of Technology,
1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota-shi, Aichi, 470-0392 Japan

In shape memory polymers, large strain can be fixed at low temperature and thereafter can be recovered at high temperature. If the shape memory polymer is held at high temperature for a long time, the secondary-shape forming with irrecoverable strain appears. The secondary-shape forming can be applied to a new simple method of fabricating shape-memory polymer elements. In the present paper, the influence of the strain-holding conditions on shape recovery and the secondary-shape forming in polyurethane-shape memory polymer is investigated by the tension test for film and the three-point bending test for sheet. The higher the shape-holding temperature and the longer the shape-holding time, the higher the rate of secondary-shape forming is. The equation to express the rate of secondary-shape forming is formulated.

Key Words: Shape Memory Polymer, Shape Recovery, Shape Fixity, Secondary-Shape Forming, Polyurethane, Strain-Holding Condition

1. 緒 言

インテリジェント材料として注目されている形状記憶材料の中で形状記憶ポリマー (shape memory polymer, SMP) は特に回復変形量が大きく, その応用が期待されている⁽¹⁾⁽²⁾. SMP では分子鎖の運動性能がガラス転移温度 T_g の上下の温度で異なるために, T_g 以上の温度で変形した形状が T_g 以下の温度で保たれる形状固定性および固定された形状が加熱により元の形状に戻る形状回復性を利用できる. 実用化されているポリウレタン系 SMP の T_g は室温±50K の温度範囲に設定可能である⁽³⁾⁽⁴⁾. この為 SMP はエンジンのオートチョークエレメント, 身障者用のフォークハンドル, 医療用留置

針など広範囲の分野で実用化されている. ポリウレタン系 SMP ではシート, ビーズ, フォームなどの形態が利用できる. 特に, フォームの場合には軽量で大きな体積変化が利用できるため, 航空宇宙分野で衛星探査機への応用が検討されている. この場合, 特に長期間に亘り固定した形状が保持され, さらにその後元の形状に戻ることが必要である.

SMP フォームの長期間に亘る特性の研究によりひずみ保持条件に依存して形状固定性および形状回復性が完全ではなくなり, 元の形状に戻らない二次賦形現象 (secondary-shape forming, SSF) の現れることが確認された⁽⁶⁾. したがって, SMP の熱・力学的特性を評価する上でひずみ保持条件の形状回復性および二次賦形現象に対する影響は重要である. 一方, 二次賦形現象を SMP 素子を成形する観点から考えると, 複雑な形状の SMP 素子を単純な機構で成形加工できることになり, 有用な成形法を開発できる可能性がある.

本研究においてはポリウレタン系 SMP に関して, 形状回復と二次賦形に関する基本特性を調べるためにフ

* 原稿受付 2007 年 3 月 7 日.

^{*1} 正員, 愛知工業大学工学部 (☎ 470-0392 豊田市八草町八千草 1247).^{*2} (株) DiAPLEX (☎ 150-0022 東京都渋谷区恵比寿南 1-5-2).^{*3} 正員, (株) 中菱エンジニアリング (☎ 453-0862 名古屋市中村区岩塚町九反所 60-1).^{*4} 学生員, 愛知工業大学大学院工学研究科.

E-mail: tobushi@aitech.ac.jp

フィルムに対する引張試験を行う。また、実用上多く用いられる曲げを受ける SMP 素子に関する特性を調べるためにシートの 3 点曲げ試験を行う。これらの実験により形状回復と二次賦形の特性を検討する。これらの現象に影響する主な因子には形状を保持するときの温度、時間およびひずみがある。本研究では、これらの因子の影響を検討する。短時間保持においては、 T_g 以下の保持温度の二次賦形特性と、 T_g 以上の保持温度での保持温度と時間の増加に伴う非回復ひずみの挙動を明らかにする。また、実験結果に基づき二次賦形特性を表す関係式を提案する。

2 実験方法

2.1 供試材および試験片

(1) フィルム材

引張試験の供試材は、三菱重工業(株)製のポリウレタン系 SMP フィルム、ダイアリイ MM6520 であった。その厚さは 0.25mm であった。試験部の幅は 10mm、引張試験の標点距離 l は 40mm であった。試験片の両端のつかみ部はすべりが生じることなく、正確に保持される様に幅 42mm、長さ 33mm とした。また、動的粘弾性試験により求めたガラス転移温度 T_g は 338K であった。熱・力学的特性が大きく変化するガラス転移領域は $T_g \pm 15K$ の温度範囲である⁷⁾。

(2) シート材

曲げ試験の供試材は三菱重工業(株)製のポリウレタン系 SMP シート、ダイアリイ MP9000 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。また、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。

2.2 実験装置

負荷・除荷と加熱・冷却の熱・力学負荷は形状記憶材料特性試験装置⁸⁾を用いて与えた。本装置は負荷・除荷を与える引張・圧縮試験機と温度を制御する加熱・冷却装置から構成されている。荷重はロードセルにより検出した。引張試験における標点間の変位と曲げ試験における中央点のたわみはクロスヘッドの変位により測定した。温度は直径 0.1mm の熱電対により測定した。熱電対の先端は(1) フィルム引張試験の場合は試験片中央部の表面近くに、(2) シート曲げ試験の場合は試験片中央部の押さえ具に配置した。温風・冷風は試験片に直接当たらない様に対流させた。

シートの曲げた形状を長時間保持する試験においては所定のたわみを与えた後に、その形状を保持するために形状固定治具を用いた。形状を固定した試験片を所定の温度で保持するために恒温炉を用いた。

2.3 実験手順

(1) フィルムの引張試験

SMP フィルムの形状回復と二次賦形特性を引張り試験により調べた。実験ではひずみ速度 20%/min で負荷し、最大ひずみ ε_{max} は 30%および 50%とした。次の手順で引張試験を行った。

- ① T_g+20K においてひずみ速度 20%/min で最大ひずみ ε_{max} を与える。
- ② 最大ひずみを保持し、室温まで冷却する。したがって、保持ひずみ ε_h は ε_{max} と等しい。
- ③ 冷却後、 ε_h を保持したまま所定の保持温度 T_h ($T_h = T_g, T_g+10K, T_g+20K$) まで加熱する。
- ④ 保持温度 T_h で ε_h を所定の保持時間 t_h ($t_h = 0.5h, 1h, 2h, 3h, 4h, 8h$) の間保持する。
- ⑤ 所定の保持時間 t_h が経過した後、除荷し無応力状態にする。
- ⑥ 無負荷の下で温度 T_g+30K まで加熱し、形状を回復させる。

(2) シートの曲げ試験

SMP シートの形状回復と二次賦形特性を調べるために 2 種類の 3 点曲げ試験を行った。実験(i)は短時間保持の曲げ試験、実験(ii)は長時間保持の曲げ試験であり、以下に各実験方法を示す。両方の実験において、たわみ速度 dy/dx を 2mm/min とし、最大たわみ y_{max} を 15mm とした。

(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、たわみ速度 2mm/min で最大たわみ $y_{max}=15mm$ まで押込む。
- 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、 y_h を保持して所定の保持温度 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 ($t_h = 0.5h, 1h, 2h, 4h, 8h$) の間保持する。
- ⑤ 所定の保持時間 t_h が経過したら、押込み棒を引上げ無負荷状態にする。
- 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および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 ($t_h = 18h, 24h, 48h, 72h, 96h$) の間保持をする。

- 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 $T_g+20\text{K}$ まで加熱し、形状を回復させる。

3. 実験結果と考察

3.1 引張りにおける形状回復と二次賦形特性

3.1.1 応力-ひずみ-温度関係 実験結果の処理において、応力とひずみはそれぞれ公称応力と公称ひずみで表した。ひずみは回復過程においても初期の標点距離 40mm に基づいて計算した。実施結果を示す図中の記号①-⑥は実験手順で示した負荷過程①-⑥に対応する。

(1) 保持時間無しで除荷した場合の変形挙動 保持ひずみ $\varepsilon_h=30\%$ 、保持温度 $T_h=T_g$ 、保持時間 $t_h=0$ のフィルムの引張試験で得られた応力-ひずみ曲線とひずみ-温度曲線を図 1(a)と(b)にそれぞれ示す。図 1(a)からわかるように、保持ひずみ ε_h を与え①、その後 ε_h を保持して室温まで冷却する過程②において回復応力 $\sigma_r=5\text{MPa}$ が現れる。回復応力は、冷却過程においてひずみを保持するために熱収縮に伴う熱応力に基づいて現れる⁷⁾。加熱過程③および保持過程④(この場合、 $t_h=0$)

において応力は減少する。除荷過程⑤においてひずみは少し回復する。無応力下での加熱過程⑥でひずみは回復する。図 1(b)からわかるように、無応力下の加熱過程⑥においてひずみは温度の上昇に伴い徐々に回復し、 $T_g+30\text{K}$ までの加熱で完全に回復する。ひずみの回復は、 T_g 以上の温度で SMP の分子鎖の熱運動(ソフトセグメントのミクロブラウン運動)が活発になることにより生じる。

(2) 高温で一定時間保持した場合の変形挙動 保持ひずみ $\varepsilon_h=30\%$ 、保持温度 $T_h=T_g+15\text{K}$ 、保持時間 $t_h=2\text{h}$ の引張試験で得られた応力-ひずみ曲線とひずみ-温度曲線を図 2(a)と(b)にそれぞれ示す。

図 2(a)からわかるように、応力-ひずみ曲線は図 1(a)とほぼ類似しているが、一定ひずみ ε_h の下での加熱過程③および保持過程④において応力は非常に小さくなる。図 2(b)からわかるように、無応力下の加熱過程⑥においてひずみは温度の上昇に伴い徐々に回復するが、 $T_g+30\text{K}$ までの加熱で 7%のひずみ(ε_h の 23%)が残る。SMP を T_g 以上の温度でひずみを保持すると分子鎖のミクロブラウン運動に基づき分子配向が進み、元の形状に完全には戻らなくなる⁹⁾。これにより二次賦形現象が起きていることがわかる。

Fig.1 Stress-strain curve and strain-temperature curve for $\varepsilon_h=30\%$, $T_h=T_g$ and $t_h=0$ in tension

Fig.2 Stress-strain curve and strain-temperature curve for $\varepsilon_h=30\%$, $T_h=T_g+15\text{K}$ and $t_h=2\text{h}$ in tension

Fig.3 Experimental results between S and t_h at $T_h = T_g$, $T_g + 10K$ and $T_g + 20K$ in tension

Fig.4 Calculated results between S and t_h in tension

3.1.2 二次賦形特性 本論文では形状回復性および二次賦形特性を利用する実用の点から、ひずみ ϵ_h を保持した後に $T_g + 30K$ まで加熱した時に現れる残留ひずみ ϵ_p を非回復ひずみと定義し、二次賦形特性を評価する。

保持時間 t_h 、保持温度 T_h 、保持ひずみ ϵ_h の保持条件を変えて試験を行った。得られた非回復ひずみ ϵ_p から二次賦形を評価する為に、二次賦形率 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、保持したひずみに対する非回復ひずみの割合を表す。実験により得られた S と保持時間 t_h との関係を図3に各種の記号で示す。図3からわかるように、保持温度が高温になればなるほど二次賦形率 S が高くなることがわかる。また、保持時間 t_h が長くなればなるほど S は高くなる。 S は t_h が増加すると一定値に飽和する傾向を示す。

短時間で現れる二次賦形特性を成形加工へ応用する時には二次賦形率 S の評価式が必要である。図3の特性から S の t_h への依存性は次式で近似される。

(a) Initial state

(b) Maximum deflection

(c) Fixed state by cooling

(d) Recovered state by heating

Fig.5 Photographs at various states in bending

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

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。 S の実験結果の傾向を近似するこれらのパラメータの値を用い式(2)により計算した結果を図3に $\epsilon_h = 50\%$ と 30% の結果をそれぞれ実線と破線で示す。図3からわかるように、 S の特性は式(2)でうまく表せる。図3における S の挙動からわかるように、二次賦形はひずみ保持温度 T_h が高いほど短時間保持で現れ、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

(a) Relationship between load and deflection

(b) Relationship between deflection and temperature

Fig.6 Load-deflection-temperature relation for $T_h=T_g$ and $t_h=4h$ and $y_h=15mm$ in bending

保持時間は長くなり、 S は小さい。また、 a_h が大きいほど二次賦形は早く現れる。

これらの傾向からわかるように式(2)に含まれる特性値は保持温度 T_h に依存する。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なになる。

$$\left. \begin{aligned} S_p &= 0.04 (T_h - T_g) + 0.12 \\ c &= -0.26 (T_h - T_g) + 6.6 \\ t_s &= -0.16 (T_h - T_g) + 2.7 \end{aligned} \right\} \quad \cdot \cdot (3)$$

式(2)と式(3)により計算した結果を図4に実線で示す。図4からわかるように、 S の特性は式(2)および(3)でうまく表せる。

このようにSMPのフィルムの引張試験から a_p は a_h に比例し、 T_g よりも高温で保持を行うと二次賦形現象が現れることがわかった。またその二次賦形率を t_h と T_h の関数で表すことができた。 S の特性を表すこれらの関係式は二次賦形をSMP要素の成形加工に応用する場合に有用である。

3.2 曲げにおける形状回復と二次賦形特性

3.2.1 曲げにおけるたわみ状態 図5に $T_h=T_g$ 、 $t_h=4h$ のシートの3点曲げ試験におけるシートのだわみ状態を表す写真を示す。(a)は初期状態、(b)は最大た

Fig.7 Experimental results between S and t_h in bending Fig.8 Calculated results between S and t_h in bending

わみ $y_{max}=15mm$ まで押込み、(c)は室温まで冷却し除荷、(d)は T_g+20K まで加熱した時の写真である。図5からわかるように、(b)の状態から冷却して(c)の状態になると、変形した形状が固定される。また、最大たわみの状態で $T_h=T_g$ 、 $t_h=4h$ の条件で保持した後に、 T_g+20K まで加熱すると形状が大きく回復する(d)。

3.2.2 荷重-たわみ-温度関係 図6(a)に $T_h=T_g$ 、 $t_h=4h$ のシートの3点曲げ試験で得られた荷重-たわみ曲線を示す。図6(a)に示すように、 T_g+20K で負荷すると、たわみが10mm近傍で荷重は最大値をとる①。最大たわみ $y_{max}=15mm$ まで押込んだ後、冷却を行うと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、荷重は消滅する②。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、押込み棒を上げると6.5mmのたわみが残留する⑤。

図6(b)にたわみと温度の関係を示す。①で負荷を与え最大たわみ $y_{max}=15mm$ にした後、冷却を行う②。室温になったら所定の保持温度 T_h まで加熱し③、所定の保持時間 t_h で保持を行う④。その後の除荷で6.5mmの残留たわみが現れる⑤。無負荷での加熱過程⑥においてたわみは減少し、 T_g+20K でたわみは1.8mmになる。

3.2.3 短時間保持による二次賦形特性 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規定するシート表面の曲げひずみにより、保持ひずみ ϵ_h および非回復ひずみ ϵ_p を定めた。この為に、図5に示した写真から最大たわみの位置におけるシート中立面の曲率半径 r を求め、厚さ t のシート表面の曲げひずみ ϵ を $\epsilon=t/2r$ により求めた。 $y_h=15\text{mm}$ 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 と非回復曲げひずみ ϵ_p を用いて式(1)から求めた二次賦形率 S と保持時間 t_h の関係を図7に示す。図7よりわかるように、保持温度 T_g の場合、 $t_h=1\text{h}$ で S は0.3%、 $t_h=8\text{h}$ で S は12.8%となる。保持温度 $T_g+10\text{K}$ の場合、 $t_h=1\text{h}$ で S は1.61%、 $t_h=8\text{h}$ で S は25.6%となる。保持温度 $T_g+20\text{K}$ の場合、 $t_h=0.5\text{h}$ で S は17.1%、 $t_h=8\text{h}$ で S は75.1%となる。保持温度 $T_g+30\text{K}$ の場合、 $t_h=0.5\text{h}$ で S は46.4%、 $t_h=8\text{h}$ で S は89.6%となる。これより保持温度 T_h が高くなればなるほど、二次賦形率が高くなることがわかる。また、保持時間 t_h が長くなれば二次賦形率が高くなる。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、分子の再配列が行われやすくなり、保持した形状が固定されることによる。しかし、 $t_h=8\text{h}$ までの保持条件では二次賦形率 S は100%にはならない。この結果は本実験条件で得られたものであり、 T_g の異なる材料、 $T_h>T_g+30\text{K}$ 、 $\epsilon_h>50\%$ の場合についてはさらに検討が必要である。

フィルムの引張の場合と同様に S を式(2)で表す。 S の飽和値 S_p 、二次賦形が現れない限界の時間 t_0 、時定数 c は保持温度 T_h に依存する。実験結果を近似するこれらの特性値を T_h の関数で表すと次式ようになる。

$$\left. \begin{aligned} S_p &= 0.0256(T_h - T_g) + 0.128 \\ c &= -0.175(T_h - T_g) + 6.5 \\ t_s &= -0.065(T_h - T_g) + 1.3 \end{aligned} \right\} \dots\dots (4)$$

式(2)と式(4)により計算した結果を図8に実線で示す。図8からわかるように、 S の特性は式(2)および(4)でうまく表せる。これらのシートの曲げにおける二次賦形の特性は、フィルムの引張の場合と同じ傾向を示す。

3.2.4 長時間保持による二次賦形特性 シートの曲げの長時間保持による二次賦形率 S と保持時間 t_h の関係を図9に示す。図9よりわかるように、保持時間を長くしていくと、 $T_h=T_g+30\text{K}$ の場合 $t_h=72\text{h}$ で、 $T_h=T_g+20\text{K}$ の場合 $t_h=96\text{h}$ で、 $T_h=T_g+10\text{K}$ の場合 $t_h=96\text{h}$ で二次賦形率 S は100%となる。 $T_h=T_g$ の場合 $t_h=96\text{h}$ で S は95%となる。

図10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

Fig.9 Relationship between rate of secondary-shape forming and holding time in bending

Fig.10 Equi-secondary shape forming rate curve in bending

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。

$$\frac{t_h^2}{t_0^2} + \frac{(T_h - T_g)^2}{T_0^2} = 1 \quad \dots\dots (5)$$

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(5)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。

$$\left. \begin{aligned} t_0 &= 135S - 30 \\ T_0 &= 75S - 38 \end{aligned} \right\} \dots\dots (6)$$

式(5)と式(6)による計算結果を図10に実線で示す。実線はそれぞれ二次賦形率 S が80%、90%、100%の場合を示している。これから S が0.8以上の二次賦形特性は式(5)と式(6)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熱・力学条件下で保持し、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。実験ではフィルムの引張りシートと3点曲げについて形状回復および二次賦形の基本特性に対するひずみ保持条件の影響を検討した。得られた結果は次の通りである。

- (1) 保持温度が高くなれば、二次賦形が生じやすくなる。また、保持温度が同じでも保持時間が長くなると、二次賦形はより生じやすくなる。
- (2) 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。
- (3) 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 要素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。
- (4) 曲げを受ける SMP シートに関してガラス転移領域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。等二次賦形率曲線は楕円でほぼ近似できる。

終わりに、本研究を行うに当り実験に協力された愛知工業大学の学生諸君に感謝する。材料の作製と有益

な議論をいただいた中菱エンジニアリング(株)の三輪典生氏に感謝する。また、本研究は日本学術振興会の科学研究費補助金・基盤研究(C)の補助を受けたことを記し謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) Otsuka, K. and Wayman, C. M. (ed), *Shape Memory Materials*, (1998), pp. 203-219, Cambridge University Press, Cambridge.
- (2) Sun, Q.P. (ed), *IUTAM Symp. on Mechanics of Martensitic Phase Transformation in Solids*, (2002), pp.79-86, Netherlands, Kluwer-Academic.
- (3) Hayashi, S., *Properties and applications of polyurethane series shape memory polymer*, *Int. Prog. Urethanes*, **6**, (1993), pp.90-115.
- (4) Takahashi, T., Hayashi, N. and Hayashi, S., *Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, (1996), pp.1061-1069.
- (5) Ishizawa, J., Imagawa, K., Yoshikawa, J., Hayashi, S. and Miwa, N., *Research on applicability of shape memory polymers (SMPs) to inflatable and deployable shape structure*, *Proc. 7th Japan Int. SAMPE Symp. and Exhibition*, (2001), pp.295-298.
- (6) Tobushi, H., Matsui, R., Hayashi, S., and Shimada, D., *The influence of shape-holding conditions on shape recovery of polyurethane-shape memory polymer foams*, *Smart Mater. Struct.*, **13** (2004), pp.881-887.
- (7) Tobushi, H., Okumura, K., Hayashi, S. and Ito, N., *Thermomechanical constitutive model of shape memory polymer*, *Mech. Mater.*, **33** (2001), pp.545-554.
- (8) Tobushi, H., Hayashi, S. and Kojima, S., *Mechanical properties of shape memory polymer of polyurethane series (Basic characteristics of stress-strain-temperature relationship)*, *JSME Int. J.*, **1**, **35** (1992), pp.296-302.
- (9) Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, (1980), pp.224-263, John Wiley & Sons, New York.