形状記憶樹脂は、形状記憶合金と同様に、変形された樹脂が所定温度以上に加熱されるともとの形状にもどるという特異な性質を有し、最近注目をあびている素材の一つである。形状記憶合金に比べて軽量で廉価であり、形状回復時の変形量が大きいなどの特徴を有し、成形加工も形状記憶合金より容易にできる。

形状記憶合金が特殊な結晶変態を利用して記憶効果を発現するのに対し、高分子の架橋またはからみ合いに起因する形状記憶性はよく知られており、電子線架橋ポリエチレンの熱収縮チューブなども利用例の一つである。また、加硫ゴムは形状記憶ポリマーそのものともみなされる。さらに最近、形状記憶樹脂としてポリノルボルネン、架橋トランスポリイソプレンが発表されている。

われわれは、ポリブタジエン、SBR、スチレン系熱可塑性エラストマーの技術蓄積をベースに、スチレン系形状記憶樹脂の開発を進め、通常のプラスチック成形加工法で成形できる熱可塑性形状記憶樹脂を開発することに成功した。ポリブタジエンはシス、トランスおよびビニルの結合様式をとりうるが、トランス結合が多くなると結晶性となり、トランス含率をコントロールすることにより、60°Cの融点のポリマーが得られる。これとポリスチレン（軟化点 100°C）とのブロック化、グラフト化などの複合化により、熱可塑性でしかも優れた形状記憶性能を有するポリマーとなる。

このポリマーは 120°C 以上の温度ではポリスチレンユニットもポリブタジエンユニットも流動化し、通常のプラスチック成形方法で成形でき、40°C 以下に冷却すると固化して樹脂になる。60~90°C の温度では、ポリスチレンユニットは固体状態で抱束相をポリブタジエンユニットは融解してゴム相を形成し、架橋ゴムと同様の状態となり、力を加えれば変形して冷却すればポリブタジエン部分が結晶化し、変形が固定・保持されるが、加熱するともとの形にもどる。この様子を図 1 に示す。トランスポリブタジエンの製造に関しては、チーグラー触媒などを用いる方法²⁾が知られていたが、高トランス含率の結晶性のポリマーを効率よく得るのは難しく、ポリスチレンとの複合化はさらに困難であった。われわれは、まず高活性のトランスポリブタジエン重合触媒を見だし³⁾、さらにポリスチレンとの複合化技術を確立することにより、熱可塑性形状記憶樹脂を開発し、昨年「アスマー」⁴⁾として上市した。本樹脂は

図 1 「アスマー」の形状記憶メカニズム

- (1) 通常のプラスチック成形方法（押出、圧縮、射出成形など）により容易に成形（原形付与）できる。
- (2) 加熱（60~90°C）→変形→冷却により、容易に変形を固定でき、また変形量も大きく取ることができる（原型の数倍まで変形可能）。
- (3) 記憶回復温度が 60°C であり、通常の条件の保管では変形（自然もどり）は無視できる。

などの特徴を有することから、応用用途も広範囲にわたると思われる。例えば工業用品として防音ロール、制振材、電線結束材、医用材料としてリハビリ用品、特殊カテーテル、日用雑貨として造花、靴芯、スポーツ用品としてプロテクター、サポーターなどの開発が進められている。素材が新しいため、当初予想しなかった用途の提案もあり、今後の展開を期待している。

文 献

- 1) 清水 謙一，他：記憶と材料，第 8，9 章，共立出版（1986）
 - 2) 例えば特公昭 36-446 号，特開昭 52-48910 号
 - 3) 特公昭 60-26406 号，特開昭 61-1961 号，特開昭 61-97311 号
 - 4) 唐牛正夫，平田明良：プラスチック，40(2)，49（1989）
- 平田 明良 Akiyoshi Hirata（旭化成工業（株）化成品・ゴム技術センター 合成ゴム技術部・部長，専門＝プラスチック，合成ゴム，成形加工）