

ホーニング音の音色評価と工学的応用に関する研究

| | |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/2297/16384 |

| | |
|------------|---|
| 氏名 | 林 俊一 |
| 生年月日 | |
| 本籍 | 石川県 |
| 学位の種類 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 博甲第386号 |
| 学位授与の日付 | 平成13年3月22日 |
| 学位授与の要件 | 課程博士(学位規則第4条第1項) |
| 学位授与の題目 | ポリウレタン系形状記憶ポリマーの開発 |
| 論文審査委員(主査) | 山田 敏郎(工学部・教授) |
| 論文審査委員(副査) | 中嶋 正(工学部・教授) 元井 正敏(自然科学研究科・教授) 宮岸 重好(工学部・教授) 中本 義章(工学部・教授) |

学位論文要旨

Specific Polyurethanes are developed as "Shape Memory Polymers" that have glass transition temperature (T_g) in the range of room temperatures, based on the characteristics of large changes of modulus, the shape fixity and the shape recoverability, the damping property, the gas permeability between above and below of T_g .

In this research, materials design, processing, physical and chemical properties and a few of applications of Shape Memory Polymers are described, especially relationship between polymer structures and T_g , moldability, mechanical properties and moisture permeability is discussed. The result are summarized as follows, (1) T_g depends on soft segment content, movement properties of monomers and interaction of each polymer molecule. (2) The suitable molding method is the compression injection mold. (3) Mechanical properties, stress-strain curve, the shape fixity and the shape recoverability, creep, stress relaxation, and their temperature dependence are measured. (4) In view of volatile organic compounds, waterborne shape memory polymers are studied. (5) Some applications of medical and textile fields are introduced.

These polymers are industrialized and commercialized based on this research

ポリウレタン系形状記憶ポリマーの工業化、事業化を目的に、本研究では分子設計を含めた材料開発、成形加工、材料特性評価、用途開発について検討した。従来、形状記憶ポリマーという概念もない中で、分子設計から用途開発まで一連の研究で、主に実用上重要である、ガラス移転点、成形加工性、機械的特性、水蒸気透過性等と形状記憶ポリマーの分子構造との関係について議論した。同時に新しい試みとして本ポリマーの自由体積の観点から形状記憶のメカニズムについて、環境対策の観点から本ポリマーの有機溶剤を用いない水溶化技術について議論し、これら研究結果を取りまとめた(図1に本ポリマーの実用例を示す)。

以下に結論をまとめる。

(1) ポリウレタン系形状記憶ポリマーの開発

ガラス転移点 T_g 前後のポリマーフィラメントとセグメントからなるポリウレタンブロックコポリマーを主体とした形状記憶ポリマーを開発した。

本ポリウレタン系形状記憶ポリマーは次に示す特徴を有する。

- (a) -30°C から $+120^{\circ}\text{C}$ の範囲で任意の T_g を選ぶポリマー設計が可能である。言い換えると形状固定、形状回復する温度を任意に選ぶことができる。
- (b) 熱可塑性を有し、射出成形、押出し成形等、熱溶融成形が容易である。したがって、フィルム、板、チューブ等が安価にかつ大量に製造可能である。
- (c) T_g 前後の分子運動の差異を利用し、形状記憶性だけではなくガス透過性、制振特性、屈折率、線膨張特性の T_g を境とした大きな温度依存性を有するポリマーの提供が可能である。
- (d) ポリマーの素材形態は熱可塑性のペレット(粒状原料)、パウダー、有機溶剤に溶解したポリマー溶液だけではなく、水中に分散した水溶液も提供できる。

(2) T_g のコントロール

形状記憶性発現の重要な要素技術である T_g のコントロール性について主に実験的に検討した。本ポリマーの T_g はソフトセグメントの運動性により決定されるため、化学量論

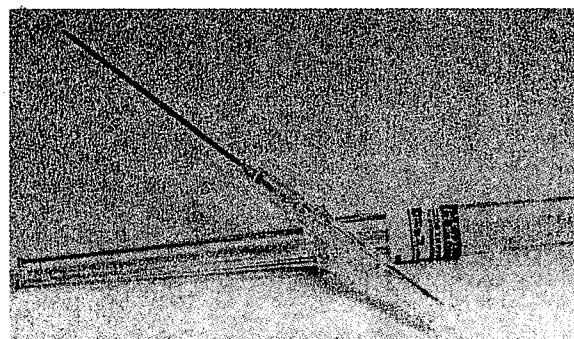


図1 形状記憶ポリマー実用例

(上:血管内留置針、下:防水透湿ウエア)

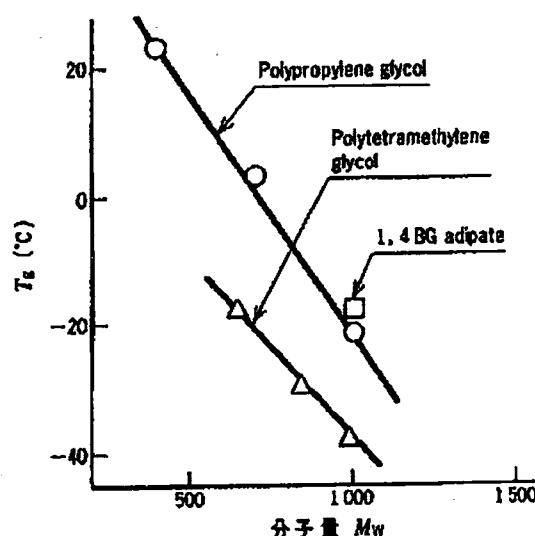


図2 ポリオールと T_g ポリオールの種類および分子量と T_g の関係を示す。

的に決定されるポリマー中のソフトセグメント含有率、ポリオール分子の剛直性、ポリマー主鎖の剛直性が大きく T_g に影響をおよぼすことを示した(図 2)。また、赤外線吸収スペクトル等による分子構造解析の結果から、部分的な架橋構造、分子間の水素結合も T_g のコントロールに寄与してことを明らかにした。

(3) 成形加工技術

形状記憶ポリマーの特性より、熱溶融成形時の冷却過程で T_g 以下の温度になると変形が固定され、ひずみが成形品に残留するという宿命的な問題を解決するために、残留ひずみ低減を試みた。その結果、材料面では分子量調整剤の導入による溶融粘度の低減、比較的低圧力で射出したのち型をプレスする射出圧縮成形法の採用が有効であることを示した。押出成形についても、基本的に同様であり、低い成形圧が有効である。

(4) 力学的特性評価

基本的な変形特性である応力-ひずみ特性、形状固定性・形状回復性、時間に依存するクリープ・応力緩和特性についてその温度依存性も含め、化学組成の異なる 2 種のポリマーを用い評価、検討した。実験結果(図

3) から、形状固定性は温度、負荷したひずみに依存せずほぼ 100% 固定する。回復性は温度、ひずみに依存する。数% の変形に対してはほぼ完全に回復する。これらの繰り返し性に関しても数% の変形であれば変化はない。クリープ、応力緩和についても同様に温度、ひずみに依存することを示した。

また、ポリマーによる差異に関しては、応力-ひずみ特性で整理できる。すなわち、静的な弾性率が高いほど形状固定性、回復性とも良好となる。

形状記憶ポリマーで現れる上記の力学的な特性を記述するために、ポリマーの内部摩擦によるすべり要素を取り入れた粘弾性モデルと構成式を提案し実験結果をよく表現できることを明らかにした。

(5) ポリマー構造

図 4 にポリマー構造のモデルを示すが、主に赤外線吸収スペクトル、陽電子消滅寿命法を用い、形状記憶性発現機構について考察した。室温から融点までの赤外線吸収スペクトルより、 T_g 以上での急激なソフトセグメントの分子運動の増加、分子間の水素結合濃度の変化を確認した。また、陽電子消滅寿命より

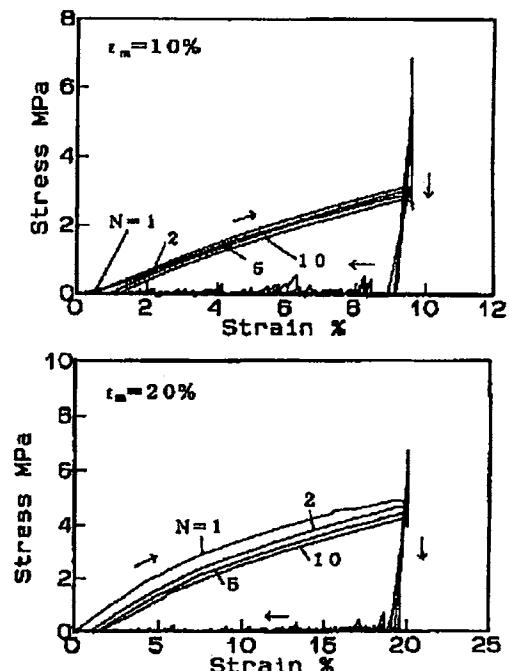


図 3 加熱・冷却サイクル時の応力-ひずみ曲線

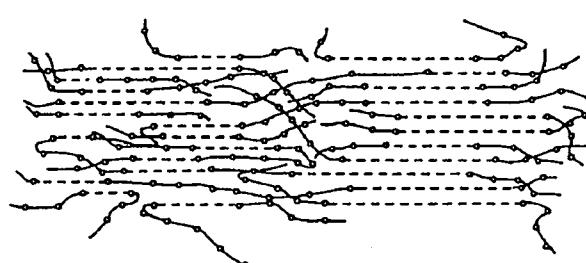


図 4 形状記憶ポリマーの高次構造
(模式図)

T_g 付近での自由体積の大きさ、濃度とも変化することを示した。これらの現象が形状記憶性、ガス透過性の大きな温度依存性発現を説明するために重要であることを確認した。

(6) 水分散型形状記憶ポリマー

内部乳化剤（ポリマー主鎖中に乳化剤が導入される）を用いた形状記憶ポリマーの水エマルジョンの開発を試み、その第一ステップとして重合技術の取得を行ない、今後の研究開発の礎を築いた。

(7) 用途開発

前述したように、本ポリマーは従来にない数々の特徴を有しており、その用途も多岐にわたっている。本研究では衣料分野と医療分野における開発事例を示した。

衣料分野では本ポリマーが持つ水蒸気透過性の T_g 前後の大きな温度依存性を利用した、防水性と水蒸気透過性を合わせ持つ布帛を開発することを目的として、 T_g および水蒸気透過性のコントロール等のポリマー設計、加工技術の検討を行ない商品化した。

医療分野では形状記憶性を利用した点滴用血管内留置針の開発にあたり、ポリマー改質のみならず、成形性、医療器具としての安全性も含めた検討を行い商品化した。

今後取り組むべき幾多の技術課題があるが、本研究成果をベースにして研究開発・製造・販売を行う形状記憶ポリマーの事業化を進めてきた。また 1998 年 11 月には本ポリマーの製造・販売を行う会社を設立した。このような状況のもと、今後ますます、本ポリマーに関する研究開発の必要性が増してくる。

学位論文審査結果の要旨

各審査委員によって提出学位論文に関して個別に審査を行なうと共に、平成 13 年 1 月 23 日に第 1 回論文審査委員会、平成 13 年 1 月 29 日に開催した口頭発表の結果を踏まえて、同日に第 2 回論文審査委員会を開催して協議を行った。その結果、以下のように判定した。

本論文では、ポリウレタン系形状記憶ポリマーの高機能化、品質向上を目的として、ポリマーの分子設計を含めた材料開発、成形加工技術開発、力学的および物理化学的な機能に関する物性評価、用途開発について検討されている。従来のポリウレタンに形状記憶性を発現させるためガラス転移点(T_g)を境としたポリマー分子の運動性の差異に着目し、 T_g の分子構造依存性を調べている。その結果、広範囲の温度域での T_g 設定が可能であることを示した。この T_g を境とした形状記憶性発現メカニズムについて、赤外線吸収スペクトル、陽電子消滅寿命法による自由体積の評価、力学的変形特性等により議論し、主に T_g 以上での、ソフトセグメントの分子運動の増加、水素結合濃度の変化で表現できることを示している。また、実用上重要である、射出圧縮成形法・低圧での押出成形法など成形加工技術の開発、形状固定性・形状回復性を代表とした力学特性の評価、公害問題に対応した本ポリマーの水溶化の試みが行われている。以上の成果は、学術面のみならず、本ポリマーの工業化・事業化に対する重要な指針を与え、当該研究分野の発展に大きく寄与するものである。従って、本論文は博士(工学)の学位に値するものと判断する。