

# 会報



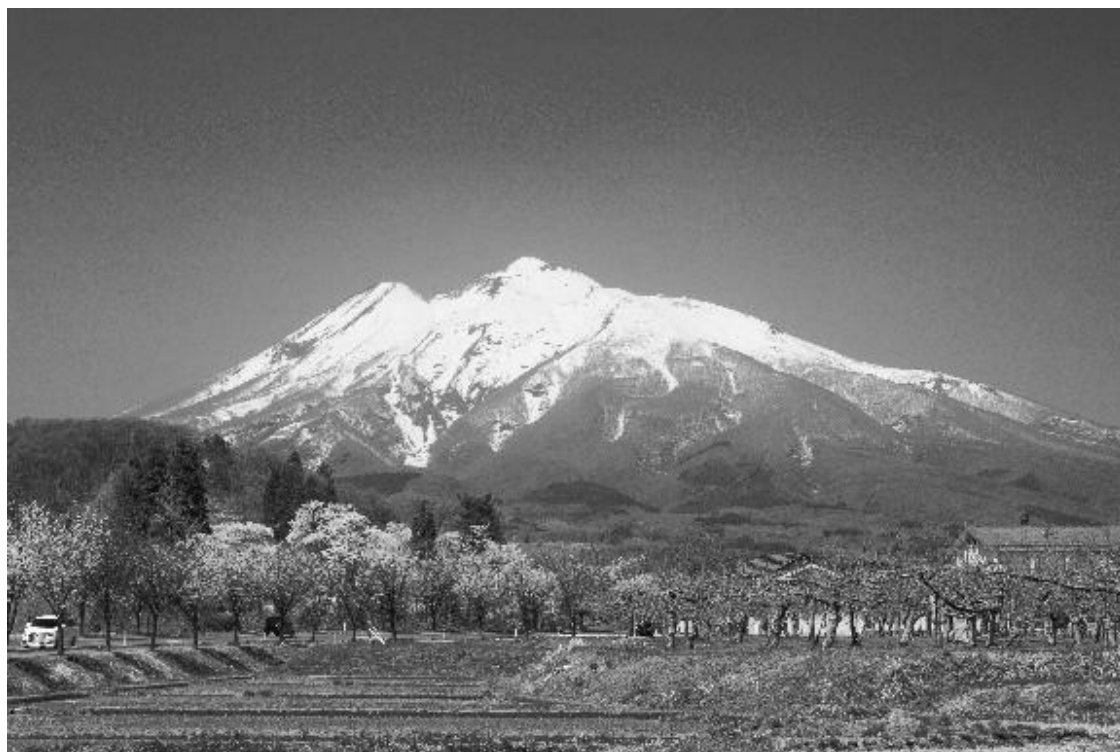
No.309号(2021年新年号)

ISSN 0288-7037

東海化学工業会

〒460-0011 名古屋市中区大須1丁目35番18号 中部科学技術センター内

電話 (052) 231-3070 振替 00810-3-11433



岩木山（青森県：津軽富士ともよばれる）

## 新年のご挨拶



東海化学工業会会長

伊津野 真 一

新年、あけましておめでとうございます。

会員の皆様には、お健やかに新年を迎えられましたこととお慶び申し上げます。日頃より本会の運営と活動へのご理解とご支援・ご協力を賜り、心より御礼申し上げます。本年も引き続きご支援を賜りますよう、何卒よろしくお願いいたします。

さて、今年のちょうど今頃、中国発のCOVID-19の報道がなされて以来、まさにCOVID-19一色に染まってしまった1年であったとも言えます。オリンピック、パラリンピックも先送りとなり、大学のキャンパスから学生の姿が消えてしまうというこれまでに経験したことのない状況の受け入れを余儀なくされました。一方で様々な方面で新たな方向性を見つけながらwith corona時代の生き方を追求してきました。まだまだこれからいろいろな工夫が必要になりますが、必ずこれを克服できると信じております。

当会の活動に関しては、このような状況にも関わらず皆様のご協力のおかげで、講演会、セミナーを開催することができました。残念ながら見学会は中止とさせていただきましたが、講演会のオンライン化などによる対応で、これまで通りのイベントを開催することができました。本会の重要なイベントの一つでもある新春懇話会は、その大きな目的が会員間の懇親にありますが、これが非常にやりにくい状況が続いています。オンラインも含めてできる限りの工夫をして実施する予定です。新春懇話会には、ヒトゲノム計画の日本代表として国際プロジェクトにも参画された榊佳之氏をお招きしてご講演いただきます。豊橋技術科学大学の元学長でもあり、分子生物学者としてのお立場からも現状の感染症に関するコメントなどもいただけるかもしれません。また、2020年のノーベル化学賞は、ゲノム編集技術に関する研究が取り上げられました。榊先生の研究成果も少なからずこのノーベル賞に貢献されているものと思われます。ぜひ榊先生とも懇親ができる場をご提供できるよう検討を進めたいと思っております。

あまり明るいニュースが無かった1年でしたが、例えばスーパーコンピュータ「富岳」が2期連続4冠に輝くなど、世界に誇る日本の技術の躍進はとどまることは無く、直接は化学と関係なさそうでも化学がこれらの技術の下支えをしていることは間違いありません。このような時期こそ、本会のような化学の多方面にわたる専門分野の会員から成るサロンが、希望の持てる社会に向けて大きく寄与できるものと確信しております。

# 東海技術サロン開催報告

岐阜大学

伴 隆 幸

第118回 東海技術サロン(CSTCフォーラム)を東海化学工業会と中部科学技術センターの主催で9月14日(月)にオンラインで開催いたしました。意見交換、情報交換や懇親を深めることを重視したいという観点で、対面での講演会の開催を検討してまいりましたが、最終的にはコロナ禍の影響で、オンライン講演会とさせていただきます。初めてのオンライン開催の試みということもあって、いろいろとトラブルがあり、ご迷惑をおかけいたしました。とにかく最後まで執り行うことができました。いろいろとご協力いただきました皆様、ありがとうございます。

今回は「固体酸化物形燃料電池の最新動向」というテーマにいたしました。少し硬い感じで、燃料電池などに詳しくない方には取っ付きにくいテーマ名だったかもしれません。工夫がなくて、すみませんでした。固体酸化物形燃料電池は、家庭用燃料電池の「エネファーム」などのように、私たちの身近なところですでに実用化されており、発電効率が高いという利点を活かして、今後も様々なところで利用されていくことが期待されている燃料電池です。この燃料電池の作動には比較的高い温度が必要であるため、その開発にはセラミックス関連の技術が大きな役割を担っています。そこで今回は、セラミックスの研究開発が盛んな東海地区で固体酸化物形燃料電池の研究開発に携わっていらっしゃる研究者・技術者の方を産官学からそれぞれ一人ずつお招きして、その最新動向についてご講演いただくことにいたしました。オンライン開催

というスタイルであったにもかかわらず、講師や幹事の方を含めてですが26名という多くの方にご参加いただきました。また、それぞれのご講演の最後に質疑応答の時間を設けていただき、ここでも活発な議論がなされ、講師の先生方のご協力もあって、盛況裡に講演会を終えることができました。

本会報において開催報告の機会を折角いただきましたので、それぞれのご講演の内容を簡単に紹介させていただきます。

## 1 航空機電動化のための軽量固体酸化物形燃料電池(SOFC)用材料の開発の取り組み

中部大学大学院 教授 橋本 真一 氏

航空機用SOFCのための材料開発についてご紹介いただきました。まず、小型航空機の電動化についての世界の状況やSOFCの応用の可能性について説明いただきました。SOFCの軽量化が必要となるが、抜本的な改善のためには新材料による軽量低温作動SOFCの開発が必要とのことで、それを目指した固体電解質、燃料極、空気極、インターコネクタ材などの様々な材料に関する研究例を紹介していただきました。これらの研究開発の結果、システムを除いた重量出力密度が $1 \text{ kW kg}^{-1}$ を達成するところまできており、システム込みの出力密度が $1 \text{ kW kg}^{-1}$ に到達すれば、セスナ機の内燃機関と同等となり、燃費や短い離着陸距離というメリットを考えると、大きな市場が期待できるとのことでした。このように非常に夢を感じるご講演でした。

## 2 小型モビリティ向けポータブル固体酸化物形燃料電池(SOFC)の開発

産業技術総合研究所 中部センター  
主任研究員 鷺見 裕史 氏

まず、SOFCの基礎や歴史、また国内外での開発動向を、SOFCに馴染みのない方にも分かるように、分かりやすく説明していただきました。また、ボタン直接利用発電に関する研究内容を紹介していただき、それを使った応用例として、LPGカセットボンベを利用したハンディ燃料電池システムやマイクロSOFC型小型発電機の開発について紹介していただきました。可搬型システムや200 W級の小型発電機がすでに実証されているとのことでした。さらに、ドローン向けのSOFCの開発についても紹介いただき、最後にSOFCドローン飛行の実証試験のビデオを見せていただきました。ポータブルSOFCの開発状況に驚かされるばかりの興味深いご講演でした。

## 3 デンソーでのSOFC開発に関する取り組みについて

(株)デンソー 先進エネルギーシステム開発部  
将来電池開発室 杉原 真一 氏

デンソーでのSOFCの開発についてご紹介いただきました。SOFCの開発には、セルの開発、次にそのセルを組み上げたセルスタックの開発、さらにそのセルスタックを用いたモジュールの開発といったように、いくつかの段階の研究開発が必要です。デンソーのSOFCは、これらのすべてに対して、自社保有技術で開発を進めたものとのことでした。多くのセラミックス関連技術の蓄積がなされたことと思いますが、製品のどのような問題にも対処できるこのような開発手法にすごさを感じました。また、例えば、メタンの水蒸気改質によるセル表面温度の低下といった一つの問題に対しても、基礎的なところから時間がかかっても徹底的に調べて解決したお話など、製品開発にかける情熱が感じられるご講演でした。

# サブナノセラミック膜の開発



日本ガイシ株式会社

谷 島 健 二

### 1 はじめに

セラミック膜は、一般的に耐食性、耐熱性、耐圧性が高く、耐久性に優れていると言われている。このため、高分子材料で構成される有機膜と比較して、広範囲での使用が可能となっている。日本ガイシでは、セラミックの特長を活かして数nm以上の固形物を除去できるセラミック膜を開発し、商品化している。

その後、分離対象をナノからサブナノとし、気体と気体、または液体と液体を分離できる

サブナノセラミック膜の開発を進めている。ゼオライト(アルミノ珪酸塩の総称)は1 nm未満の均一な細孔を有する材料として有名である。国際ゼオライト学会で認定された結晶構造は2020年11月時点で253種類あるが、膜化したゼオライトの報告は20種程度に限られる。当社は、その一つであるDDR型ゼオライトの膜化に世界で初めて成功し、各種ガスの透過性能を測定した結果から、高い分画性能を有していることを確認している<sup>1)</sup>。

現在、商業サイズとなる直径180 mm、全長1000 mmの大型DDR型ゼオライト膜を用いて、米国の油田において石油随伴ガスからCO<sub>2</sub>を分離する実証試験を進めている。本稿では、DDR型ゼオライト膜の特徴やガス分離性能について述べると共に実証試験の概要についても紹介する。

## 2 DDR型ゼオライト膜

### 2.1 DDR型ゼオライト膜の特徴と用途例

DDR型ゼオライト(以下、DDRとする)は、1980年代にGiesにより初めて合成され、酸素8員環からなる0.36×0.44 nmの楕円形の二次元細孔を有することが報告されている<sup>2-5)</sup>。図1に、DDRの結晶構造を示す。結晶内の均一細孔により、膜化した際には高い分画性能を示す。また、当社のDDR膜は、アルミニウムをほとんど含まない高シリカ組成なので、一般的なゼオライトに比べて化学的に安定で、耐水蒸気性や耐酸性に優れている。

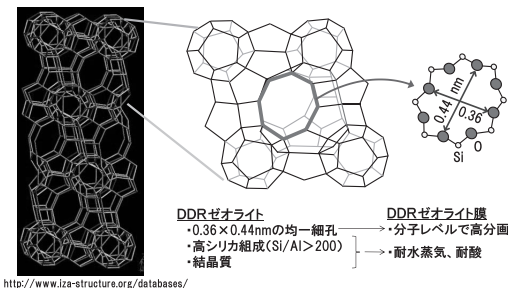


図1 DDR膜の特徴

図2は、直径30 mm、全長160 mmの小型のDDR膜エレメントを用いて、様々なガスの透過性能を調べた結果である。ガスの透過速度はDDRの細孔より大きい炭化水素などは低く、細孔より小さい二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、水素、ヘリウムは高いことから、分子ふるいとして機能することがわかる。例えば、CO<sub>2</sub>とメタン(CH<sub>4</sub>)の混合ガスでも高い分離性能が得られ、その用途例として、図3に示すような、天然ガス精製でのCO<sub>2</sub>分離が挙げられる。

ガス田から産出されるガス中には、不要な

CO<sub>2</sub>が多く含まれる場合があり、製品化の前に一定濃度以下まで除去する必要がある。CO<sub>2</sub>濃度が比較的低い場合(~20%程度)は、主にアミン吸収法でCO<sub>2</sub>を高精度に分離できるが、CO<sub>2</sub>濃度が高い場合は処理量が多く、CO<sub>2</sub>を吸収したアミン溶液の加熱再生エネルギーコストが高くなることが問題となる。一方、分離膜は圧力差が分離の駆動力であり、元々高压で産出する天然ガスでは低いエネルギーコストでCO<sub>2</sub>を分離することができる。分離膜とアミン吸収法を併用することで、現状より省エネが可能となる。

天然ガス精製のような用途で分離膜に求められることは、CH<sub>4</sub>漏れが少ないこと、CO<sub>2</sub>の透過量が多いこと、耐圧性が高いこと、高CO<sub>2</sub>濃度にも耐えることなどであり、DDR膜はこれらの要求に見合う性能を持っているため、有望な用途の一つと考えている。

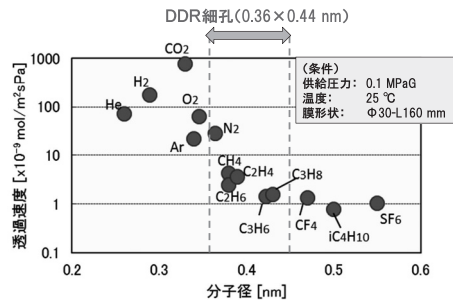


図2 DDR膜のガス透過性能

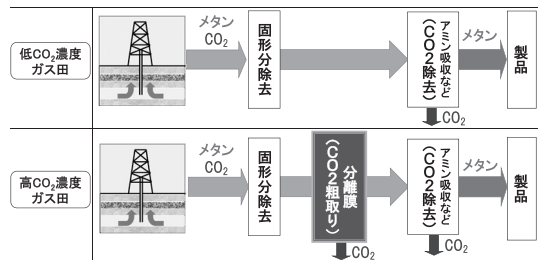


図3 用途例：天然ガス精製(CO<sub>2</sub>分離)

### 2.2 膜エレメントの大型化

前述の天然ガス精製のような用途では、ガス処理量は数十~数百million standard cubic

feet per day (MMSCFD)、およそ数万～数百万Nm<sup>3</sup>/hとなる。そのため、膜を商用化する場合は、膨大な処理量に対応するため多くの膜面積が必要とされる。設備の容積、設置面積、重量が増大すること、さらに、膜本数が多くなることで膜とモジュールの接続部、いわゆるシール部も多くなるため、シール漏れのリスクが増すことも懸念される。そこで、当社では、コンパクトな設計に繋がる形状としてモノリス型を選択し、かつ大型形状とすることで膜エレメント1本当たり12 m<sup>2</sup>の膜面積を実現した(詳細は3.2ご参照)。

### 3 大型DDR膜

#### 3.1 製造方法

DDR膜の基本製造工程を図4に示す。主な工程は、種付け、水熱合成、脱テンプレートの3つからなる。基材表面に種結晶となるDDR粒子を付着させ、種を溶液中で結晶成長させて膜化し、最後に有機テンプレートを燃焼除去する。DDR膜の大型化を実現するためには、基材構成粒子の粒径の最適化による基材表面の粗大欠陥低減、種の粒径と塗布密度の最適化による基材表面への均一な種付け、および水熱合成におけるゾル組成と加熱条件最適化による膜厚のばらつき制御の3つが重要であった。

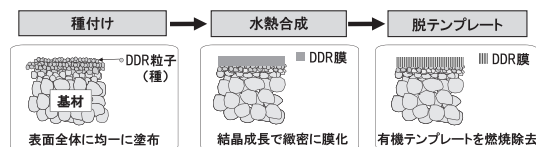


図4 DDR膜の製造工程

#### 3.2 仕様

図5に、開発した大面積モノリス型DDR膜の外観を示す。直径180 mm、全長1000 mmで、膜エレメントの長手方向に供給セルと呼んでいる直径2.4 mm程度の貫通孔を多数設けてあり、その内表面にDDR膜が形成されている。供給セル数は約1600で、膜面積は12

m<sup>2</sup>である。当社で把握する限りでは、世界最大級のゼオライト膜エレメントである。一般的なゼオライト膜はチューブ(単管)形状であり、例えば、直径10 mm、長さ1 mのチューブ膜エレメントの場合では、12 m<sup>2</sup>とするには約400本必要となる。また、ガス分離の場合、数MPa以上の高压条件下で使用できる可能性があるため、耐圧強度は8 MPa以上へ向上させた。

次にガスの流れを紹介する。原料ガスが供給セルに供給された後、DDR膜を透過しやすい成分が濃縮された透過ガスはスリットセルへ集まる。スリットセルの両端部は閉じられており、集まった透過ガスは膜エレメントの側面部にある側面スリットより排出される構造となっている。一方、DDR膜を透過しにくい成分が濃縮された非透過ガスは供給セルを直進して他方より出てくる。

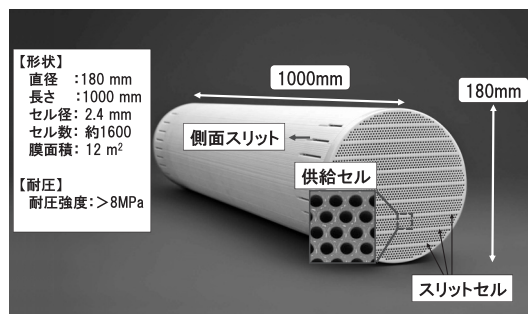


図5 大面積モノリス型DDR膜の主な仕様

#### 3.3 ガス分離性能

図6に、有機膜や他の無機膜の分離性能をまとめたグラフ<sup>6)</sup>を示す。近年開発が進んでいるゼオライト系の膜は、有機膜と比較して透過速度と分離係数共に高い性能を有している。当社のDDR膜の性能は、例えば、CO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の等モル混合ガス、膜間差圧0.3 MPa、温度25℃の試験条件で、CO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の分離係数160以上、CO<sub>2</sub>の透過速度5×10<sup>-7</sup> mol/m<sup>2</sup>s Paである。評価条件が一致している訳ではないため厳密な比較はできないが、他のゼオライト膜と遜色ない性能を発現しており、大面

積で、かつ高透過速度と高分離係数を実現していることがわかる。

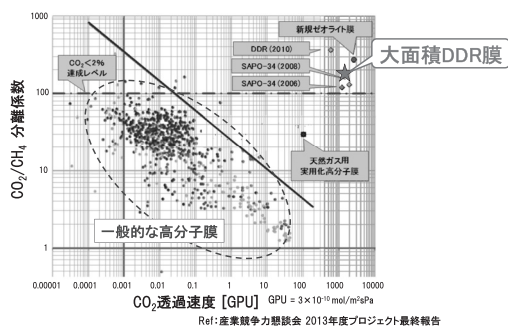


図6 種々の分離膜のCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離性能

#### 4 商業化に向けた実証試験

DDR膜は天然ガスからCO<sub>2</sub>を効率よく分離できるという特長を有することから、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構および日揮グローバル株式会社が、米国テキサス州で実施する油田随伴ガスからのCO<sub>2</sub>分離回収実証実験に2019年2月に採用された<sup>7)</sup>。実証試験では、3MMSCFD、およそ8.5万Nm<sup>3</sup>/hの随伴ガスをDDR膜に供給する。

試験する油田では、CO<sub>2</sub>原油増進回収法(Enhanced Oil Recovery : EOR)を実施している。CO<sub>2</sub>-EORは、CO<sub>2</sub>を地下の油層に圧入し、油層内に残存した原油の流動性を高め、原油回収率を高める方法である。CO<sub>2</sub>-EORで圧入したCO<sub>2</sub>の一部は、油層に含まれる天然ガスと共に随伴ガスとして地上に戻る。随伴ガス中のCO<sub>2</sub>は再度油層に圧入するが、地上で精製して高濃度のCO<sub>2</sub>とし、再度圧入することで原油回収効率が向上する。そこで、有機膜より分離精度の高いDDR膜によるCO<sub>2</sub>の分離回収を実施する。

CO<sub>2</sub>-EORは、天然にほぼCO<sub>2</sub>のみ含まれる特殊なガス田を有し、安価にCO<sub>2</sub>を入手できる米国で盛んに実施されてきた。しかしながら、圧入したCO<sub>2</sub>の一部は油層に留まるため、CO<sub>2</sub>有効利用による原油回収という経済価値創出と共に、CO<sub>2</sub>削減による地球温暖化対策

をも実現する、非常に有望なCO<sub>2</sub>貯留技術としてCO<sub>2</sub>調達コストの高い国や地域でも注目されている。今後、環境対策技術として広まる際に、DDR膜がその一助となれば幸いである。

#### 5 まとめ

当社は、分子レベルでの分離が可能なサブナノセラミック膜を開発している。大型DDR膜を開発したことで、コンパクトな設備設計が可能となり、天然ガス精製など大規模用途への展開が容易になったと考えている。現在、米国の油田において実証試験を進めており、CO<sub>2</sub>-EORでのCO<sub>2</sub>分離用途で効果を示し、さらに、天然ガス精製工程へ省エネルギーなCO<sub>2</sub>分離技術として適用したいと考えている。現在、DDR膜以外のサブナノセラミック膜も開発しており、省エネルギー化やCO<sub>2</sub>有効利用に向けて、エンジニアリングメーカーや化学メーカーなどの協力も得つつ、当社の膜が持続可能な社会実現に貢献できるよう努力し続けたい。

#### 6 参考文献

- 1) T. Tomita, K. Nakayama and H. Sakai, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68**, 71 (2004).
- 2) H. Gies, *J. Inclusion Phenom.*, **2**, 275 (1984).
- 3) H. Gies, *Z. Kristallogr.*, **175**, 93 (1986).
- 4) N. C. M. A.-Zeestraten, J. Dorrepaal, J. Keijsper and H. Gies, *Zeolite*, **9**, 81 (1989).
- 5) C. A. Fyfe, H. Gies, Y. Feng and H. Grondey, *Zeolite*, **10**, 278 (1990).
- 6) 産業競争力懇談会, “2013年度プロジェクト最終報告”,  
(<http://www.cocn.jp/report/thema58-L.pdf>)  
(2020年11月26日確認).
- 7) 日本ガイシ, “CO<sub>2</sub>分離・回収用大型セラミック膜が原油随伴ガスからのCO<sub>2</sub>分離・回収実証試験に採用”,  
([https://www.ngk.co.jp/news/20190225\\_10455.html](https://www.ngk.co.jp/news/20190225_10455.html)), (2020年11月26日確認).

# 形状記憶ポリマーの機械的特性と高機能化



愛知工業大学

武田 亘平

## 1 はじめに

インテリジェント材料は世界的に注目されており、その中に大きな変形を加えても加熱により元の形状に戻るユニークな特性を持つ形状記憶ポリマー (shape memory polymer、以下SMP)がある<sup>1)</sup>。中でもここで紹介するポリウレタン系SMPはガラス転移温度 $T_g$ を243 Kから393 Kの範囲で自由に設定可能であり、ガラス転移領域が狭く、この領域でのヤング率の変化が大きいことが特徴である。ヤング率と温度の関係を図1に示す。ヤング率は低温のガラス領域で大きく、ガラス転移領域で大きく減少し、高温のゴム領域では小さい。 $T_g$ を境に不連続にヤング率が変化し、 $T_g$ の上下で約100倍異なる。これは、 $T_g$ 以下ではエネルギー弾性であるのに対して、 $T_g$ 以上では非晶相のミクロブラウン運動に基づくエントロピー弾性であることに起因する。また、 $T_g$ 近傍においてSMPの $\tan\delta$ は人間の皮膚に近い約1であるため人体に触れる場合、不快感は少ない。さらに抗血栓性などの生体適合性にも優れるため、各種の用途開発が行われている。ここでは、SMPの基本特性に加え、傾斜

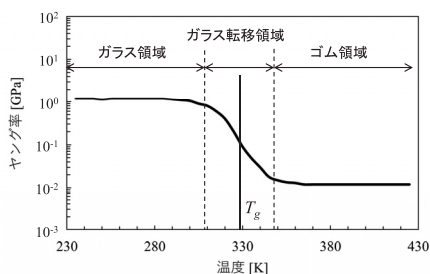


図1 ヤング率と温度の関係

機能化や他の形状記憶材料との複合化といった高機能化、さらにはFDM 3Dプリンタを利用して造形した場合の変形特性について紹介する。

## 2 基本特性

### 2.1 応力-ひずみ関係

SMPの応力-ひずみ曲線を図2に示す<sup>2)</sup>。ここでのSMPは $T_g = 318$  Kであり、雰囲気温度が298 Kおよび338 K ( $T_g \pm 20$  K)における種々のひずみ速度 $dc/dt$ での引張試験より得られた結果である。いずれの温度においても200%以上のひずみを与えることが可能であり、また高いひずみ速度の場合、同じひずみでの応力は高くなる。前述のように、 $T_g$ の上下の温度で大きくヤング率が異なることからその変形抵抗は雰囲気温度が高いほど小さくなる。

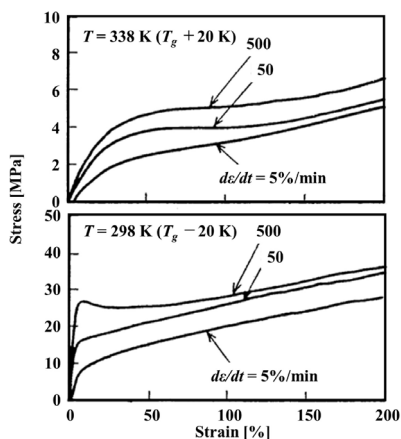


図2  $T_g \pm 20$  KにおけるSMPの変形特性  
[文献2より転載]



## 2.2 形状固定性と形状回復性

SMPには $T_g$ の上下の温度でマイクロブラウン運動に基づく形状固定性と形状回復性というユニークな特性がある。この形状固定性と形状回復性について加熱冷却を伴う引張試験から得られた応力-ひずみ曲線を図3に示す<sup>2)</sup>。最初に温度 $T > T_g$ の状態では負荷①、最大ひずみを固定したまま温度 $T < T_g$ まで冷却する②。この冷却過程②では熱収縮に対する抵抗として大きな応力が現れる。この後、温度 $T < T_g$ の状態では除荷する③。この低温での除荷過程ではヤング率が大きいためにひずみの変化は小さく、残留ひずみ $\epsilon_u$ は最大ひずみ $\epsilon_m$ に近い値を示す。この時の割合 $\epsilon_u/\epsilon_m$ を形状固定率と呼び、SMPは非常に高い形状固定性を示すことがわかる。最後に、無応力下で温度 $T > T_g$ まで加熱する④。加熱過程においてひずみは消滅し、元の形状を回復する。最大ひずみ $\epsilon_m$ に対して加熱で回復しないひずみを $\epsilon_{ir}$ とした場合、加熱で回復するひずみは $\epsilon_m - \epsilon_{ir}$ となり、この最大ひずみとの割合 $(\epsilon_m - \epsilon_{ir})/\epsilon_m$ を形状回復率と呼ぶ。シート形状のSMPにおいて最大ひずみ $\epsilon_m$ が20%未満の場合、形状回復率はほぼ100%であり優れた形状回復性を示す。

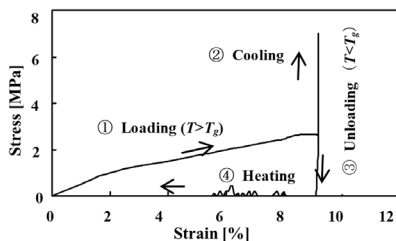


図3 形状固定性と形状回復性  
[文献2より転載]

## 3 SMPの高機能化

### 3.1 傾斜機能形状記憶ポリマー

SMPの変形特性はガラス転移に基づいて現れるため、異なる $T_g$ の材料を組み合わせ積層することで段階的に特性が変化する傾斜機能を有したSMP (Functionally Graded SMP以下FGSMP)を開発可能である。著者らは、 $T_g$ の

異なるSMPフォームとシートを積層したFGSMP素子を提案している<sup>3)</sup>。このFGSMP素子の写真と構造を図4 (a)および(b)にそれぞれ示す。図に示すようにFGSMP素子は、 $T_g = 298$  Kの厚さ5 mmのSMPフォーム2枚と、 $T_g = 308$  Kと328 Kの厚さ2 mmのSMPシート各1枚を積層し作製したものである。このとき、各要素の表面に溶剤DMFを塗り、乾燥させて接着した。 $\tan\delta$ が人体の皮膚に近いことから、FGSMP素子を介護用ロボットの表面に利用できると考え、ここでは人の親指を模擬することを目的としている。作製したFGSMP素子の変形特性を比較するために人の親指およびFGSMP素子に対して押し込み試験を行った。押し込み試験に使用した押し込み圧子の先端は半径5 mmの半球形であった。最大荷重5 Nの押し込み試験を5回繰り返した際に得られた押し込み力と押し込み深さの関係と人の親指を押し込んだ場合の結果を図5に示す。負荷過程では、押し込み力は初期において徐々に増加し、その後曲線の傾きが大きくなる。除荷過程の初期に荷重は大きく減少し、荷重-たわみ曲線は負荷除荷で大きなヒステリシスループを描くことがわかる。この結果から、FGSMP素子の荷重-たわみ曲線は人の親指の曲線と類似していることがわかる。人体の変形特性は体の部位によって異なるため、各部位に対応するFGSMP素子はシートとフォームの厚さ、 $T_g$ およびそれらの配置の組み合わせによって開発可能である。したがって、FGSMP素子は介護用ロボットの表面要素に応用可能であり、介護される側の違和感が少なくなると考える。さらに医療用アクチュエータなどの人体と接触する要素への応用も有用である。

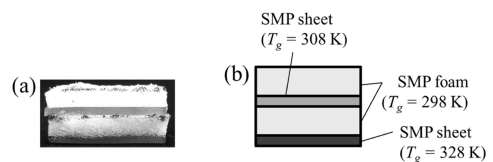


図4 FGSMP素子の写真と構造  
[文献3より転載]

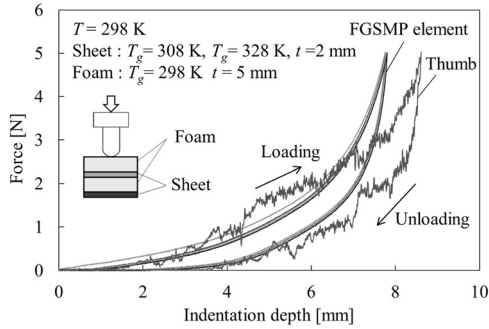


図5 作製したFGSMP素子と人の親指の押込み特性 [文献3より転載]

### 3.2 形状記憶複合材料

近年では複合材料と呼ばれる異なる特性の材料を組み合わせる新たな特性を生み出す材料が数多く開発されており世界的に注目されている。ここでは、大きな変形を与えても加熱によりその変形が回復する形状記憶合金 (shape memory alloy、以下SMA)とSMPを組み合わせた形状記憶複合材料 (shape memory composite、以下SMC)について著者らが提案する通電加熱により動作するSMCベルトを紹介する<sup>4)</sup>。このSMCベルトに用いたTiNi系のSMAは室温にて超弾性を示すSEワイヤと形状記憶効果を示すSMEワイヤであり、SMPは3Dプリンタを用いて造形した $T_g = 328\text{ K}$ のシート形状である。作製したSMCベルトの構造と写真を図6 (a)および(b)にそれぞれ示す。図に示すように、中央付近を円形に形状記憶したSEワイヤとSMEワイヤを、円形が対向する様に配置し、SMPシートにより挟み込み成形用の型にセットし、413 Kの炉中で60分保持後空冷し作製した。図6 (b)からわかるように、この成形条件により気泡や剥離のないSMCベルトを作製できる。

通電加熱と自然冷却の各過程においてSMCベルトに生じる発生力を測定するために、3点保持試験を行った。3点保持試験では両支点と支点間の中央点の位置を保持し、加熱冷却しながらSMCベルトの中央点に生じる力を測定し、また通電加熱と自然冷却を10回繰

り返した。この実験で得られた発生力-温度関係を図7に示す。図中の $A_{f1}$ と $A_{f2}$ はそれぞれSEワイヤとSMEワイヤの逆変態終了温度を示し、 $T_g$ はSMPシートの $T_g$ を示す。図に示すように、加熱初期においてSEワイヤの回復力により、SMCベルトの発生力がマイナス方向に変化する((I)~(II))。312 K付近の温度からSMEワイヤの回復力がSEワイヤの回復力より大きくなり、さらに $T_g$ を超えてSMPシートのヤング率が低下することでSMCベルトの発生力はさらに増加する((II)~(III))。また、冷却過程(III)~(IV)ではSMEワイヤの回復力が徐々に小さくなるため、SMCベルトの発生力は減少する。また、繰返し回数を重ねても回復力の挙動はほとんど変化しない。このように、SMAとSMPを適切に組み合わせれば多様な変形特性を示すSMCを開発することが可能になる。

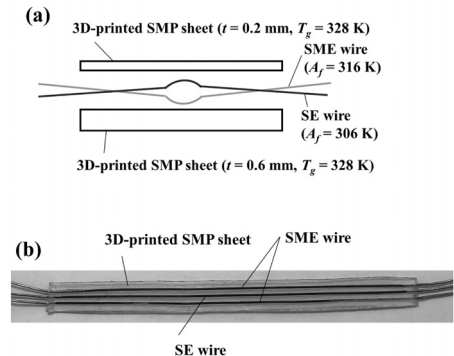


図6 SMCベルトの構造と写真 [文献4より転載]

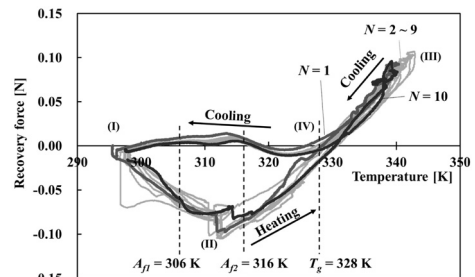


図7 通電加熱によるSMCベルト変形挙動 [文献4より転載]

### 3.3 FDM 3Dプリンタを利用したSMPの造形とその変形特性

最近では、切削や鋳造を行わず短時間で製品を製造できる3Dプリンタが世界中の注目を集めている。3Dプリンタを使用する場合、個人に合った製品を低コスト・短時間で製作することが可能である。ここでSMPを材料とし熱溶融積層造形方式(Fused Deposition Modeling 以下FDM)3Dプリンタを使って造形すると高価な金型を使わずに、個々の複雑な形状を開発することができる。前述のSMCベルトへの応用もその一部であるが、FDM 3Dプリンタにより造形されたSMPを製品等に利用する場合は、その変形特性を正しく理解する必要がある。ここでは、FDM 3Dプリンタにより造形されたSMP試験片の基本的な形状記憶特性について示す<sup>4)</sup>。造形に使用した材料は株式会社SMPテクノロジーとキョーラク株式会社により共同開発されたSMPフィラメントであった。造形する際のノズル走査パターンは、長手方向に対して0°の方向で造形しSMP試験片を作製した。造形条件として、ノズル温度は473 K、ノズル走査速度は600 mm/minとした。また、1層当たりの厚さは0.2 mmとし、2層分の造形でSMP試験片の厚さは0.4 mmとした。SMP試験片に対し、形状固定性と形状回復性を確認するために簡単な加熱→負荷→冷却→除荷→再加熱を行った。その際の様子を図8に示す。図からわかるように、 $T_g$ 以上の温度に加熱されたSMP試験片を変形し(1)、 $T_g$ 以下の温度に冷却することで形状が固定され(2)、再度

$T_g$ 以上の温度に加熱されることで元の形状に戻ることが確認できる(3)。任意形状を造形できるFDM 3Dプリンタを利用して作製するSMPは様々な分野で応用可能であり、各造形条件および造形方向とその変形特性との関係を明らかにすることが今後の研究課題である。

### 4 おわりに

本稿ではSMPの基本的な変形特性と高機能化について述べ、さらにFDM 3Dプリンタを用いて造形したSMP試験片の基本的な特性について紹介した。ここで述べた形状固定性・形状回復性や人体へのフィット性の他に、水蒸気透過率、屈折率および誘電率の温度依存性があり、様々な分野で応用されることが期待されている。また、他の応用例としてカツラ、姿勢矯正下着、イヤープース等があり様々な分野で使用されている。さらにFDM 3Dプリンタによる新たな造形技術を確立できれば用途が飛躍的に広がる可能性もある。他にも、グラスファイバーとの組み合わせや、フォーム形状を利用した宇宙展開構造物などにも応用されており、今後の展開に注目したい。

SMPの機能特性を適切に使用すれば様々な製品の小型・軽量化、省エネ化、高機能化に貢献できる。今後も多くの分野で本材料の用途開発がなされることを期待する。

### 5 参考文献

- 1) W.M. Huang, B. Yang and Y.Q. Fu, Polyurethane Shape Memory Polymers, CRC Press (2012).
- 2) H. Tobushi, R. Matsui, K. Takeda and E.A. Pieczyska, Mechanical Properties of TiNi Shape Memory Alloy, Nova Science Publishers (2013).
- 3) K. Takeda, R. Matsui, H. Tobushi and S. Hayashi, Functionally-Graded Shape Memory Polymer Board, Mechanical Engineering Journal, 3, 6 (2016).
- 4) R. Matsui, K. Takeda, H. Tobushi and E.A. Pieczyska, Mechanical Properties and Advanced Subjects in Shape Memory Alloys and Polymers, Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 56, 2, pp. 447-456 (2018).

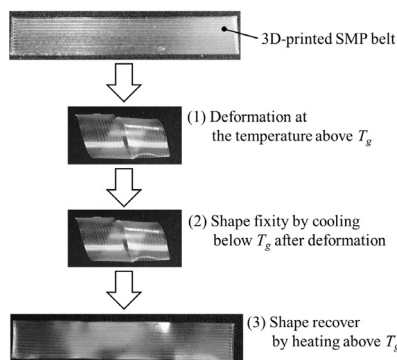


図8 FDM 3Dプリンタにより造形されたSMPの変形挙動 [文献4より転載]

## 東海化学工業会からのご案内

### 【新春懇話会の開催について】

恒例の新春懇話会の開催ですが、COVID-19の感染拡大が止まらない状況を受けて、オンラインでの開催とします。懇話会を中止とし、新春特別講演会のみを開催します。新春特別講演では、学校法人静岡雙葉学園理事長の榊佳之氏にご講演頂きます。同氏は、東京大学医科学研究所教授、同研究所ヒトゲノム解析センター長、理化学研究所ゲノム科学総合研究センター長、豊橋技術科学大学学長等を歴任され、紫綬褒章、瑞宝重光章を受章されたゲノムに関する著名な先生です。多くの会員の皆様のご参加で、1年の始まりにふさわしい会にしたいと考えております。皆様方におかれましてはご多忙のことと存じますが、万障お繰り合わせの上、ご参加くださいますようお願い申し上げます。

1. 日時 令和3年1月29日(金)
2. 会場 オンライン
3. 行事 新春特別講演(15:00~16:30)  
演題「ゲノム編集(2020年ノーベル化学賞受賞)が拓く人類の未来~その光と影~」  
演者 榊佳之氏  
学校法人静岡雙葉学園理事長

4. 申し込み  
参加費：1,500円(締切：1月22日(金)までに、以下の口座へ振り込みをお願いいたします。)  
申込口座：株式会社 三菱UFJ銀行  
名古屋営業部  
普通 0662250 東海化学工業会  
申し込み方法：インターネットで学協会合同事務局HPよりお申し込みください。(WebExで行います。振込確認後招待メールをお送りいたします。)

問合せ先：東海化学工業会  
TEL：052-231-3070

### 【メールアドレスの未登録会員の皆様へのお願い】

正会員、特別会員の皆様の中にはメールアドレスを未登録の方がおられます。東海化学工業会では将来的な会報の冊子体からpdf版への移行を検討しております。この機会に登録をよろしく願います。以下のホームページをご覧ください。

<http://tcia.sakura.ne.jp/top/onegai.html>

### 【会員情報の更新のお願い】

東海化学工業会ではメルマガ発信など会員の皆様へのサービス向上に努めております。送付先住所、アドレス等などの会員情報の変更は、メールかFAXでご連絡いただけますようお願い申し上げます。また、以下のホームページをご覧ください。

<http://tcia.sakura.ne.jp/top/onegai.html>

事務局：FAX：(052)204-1469

E-mail：info@c-goudou.org

### 編集委員名簿

委員長	釘宮 慎一	愛知工業大学応用化学科 教授
副委員長	伊奈 孝	東邦ガス(株) 技術研究所 スマートエネルギー基盤技術グループ
委員	池田 富彦	中部電力(株) 電力技術研究所 材料化学グループ長 研究主査
	太田 一徳	産業技術総合研究所 マルチマテリアル研究部門 主任研究員
	大槻 主税	名古屋大学 大学院工学研究科 応用物質化学専攻 教授
	大野 正	日本ガイシ(株)製造技術統括部 試作センター グループ マネージャー
	鳥飼 直也	三重大学大学院 工学研究科 分子素材工学専攻 教授
	木全 良典	東亜合成(株) 基盤技術研究所 主査
	田中 洋充	(株)豊田中央研究所 有機材料研究室
	南雲 亮	名古屋工業大学大学院工学研究科 工学専攻 准教授
	宮本 学	岐阜大学工学部化学・生命工学科 物質化学コース 准教授