

第十回 ゴムの特性とその秘密 その8

1.5 熱可塑性エラストマー(TPE)

熱可塑性エラストマー(Thermoplastic Elastomers, TPE)は、常温では架橋ゴムと同様の性質を示し、高温では可塑化されるためプラスチック加工機で成形可能な高分子材料です。1965年にスチレン系TPEであるスチレン-ブタジエンスチレンブロックコポリマー(SBS)が初めて上市されて以来、工業的にも注目されるようになりました。当初、架橋ゴム製品の製造時のエネルギー、労力の削減を目的として開発されましたが、1990年頃より、当初の目的以外にも各種樹脂の耐衝撃性改良剤として用途を広げました。IISRPによれば1996年には世界で約90万トンが消費され、合成ゴム中の約9%を占める重要な素材に成長しました。またその成長率も原料ゴムの約2倍の5.3%と高くなっています。

^TPEは一般にゴム弾性を示す柔軟性成分(ソフトセグメント)と塑性変形を防止する架橋ゴムの架橋点の役目を果たす分子拘束成分(ハードセグメント)よりなっています。常温ではハードセグメントが寄り集まってドメインを形成します。このドメインが架橋点および補強の役目を果たすため、TPEは架橋ゴムと同様の弾性を発現することができます。しかし高温下ではドメインが溶融し、架橋点の働きが出来なくなるため、プラスチックと同じように塑性変形して自由に流動出来るようになり、成型が可能となります。したがって、ハードセグメントの T_g 、 T_m が重要であり、この温度が本質的に耐熱性の限界となります。

架橋ゴムと比較した場合のTPEの長所は、以下のような点です。

- ① 通常の熱可塑性プラスチックの成形機で加工でき、架橋を必要としない。
- ② 射出成形サイクルが短い。また押出成形速度も早い。
- ③ 補強剤なしで高強度を発現する。
- ④ 製品スクラップのリサイクル使用が可能である。

一方短所は以下のような点です。

- ① 温度上昇による物性低下が大きく、高温においては塑性変形を起こす。
- ② ゴムらしさが不足し、永久ひずみ大きい。

以上のように、TPEは架橋ゴムに比較し、物性上にいくつかの問題はあるものの、加工上は大きなメリットが得られます。現在では様々な性能バランスのTPEが販売されており、その特徴を良く理解した上で使用することが大切です。

1. 5. 1 種類と特性

TPEはその性能にもっとも寄与するハードセグメントで表5. 1のように分類される。

表5. 1 主要TPEの分類¹⁴⁾

分類	拘束様式	ハードセグメント	ソフトセグメント	合成方法	
スチレン系	SBS	ガラス相	PS	BR	アニオンリビング
	SIS			IR	
	SEBS			水添ハイビニル BR	
	SEPS			水添 IR	
オレフィン系	結晶相	PP	EPDM、EPM	動的架橋	
ジエン系	1,2-BR	結晶相	シンジオ 1,2-BR	非結晶 BR	配位アニオン
	トランス IR		トランス 1,4-IR	非結晶 IR	
塩化ビニル系	水素結合 および 結晶相	結晶 PVC	非結晶 PVC	ブレンド	
ウレタン系	水素結合 および 結晶相	ウレタン構造	ポリエステル または ポリエーテル	重付加	
エステル系	結晶相	ポリエステル	ポリエステル または ポリエーテル	重縮合	
アミド系	水素結合 および 結晶相	ポリアミド	ポリエステル または ポリエーテル	重縮合	
フッ素系	結晶系	フッ素樹脂	フッ素ゴム	ラジカル重合	

スチレン系TPEは、世界中で最も需要量の多いTPEです。他のTPEに比較すると、柔らかく、伸び易い性質をもっています。難点は耐熱、耐候、耐油性等です。水添タイプのSEBSなどでは強度、耐熱、耐候性が改良されています。

用途としては、SBSは履物、PSの耐衝撃性改質剤、アスファルト改質剤に使用されています。

SISはそのほとんどが粘接着剤に使用されます。SEBSはPPなどの汎用樹脂、PPEなどのエンジニアリングプラスチックの耐衝撃性を改良することを目的として使用されます。水添タイプを官能基で変性したものも開発され、熱硬化性樹脂の改良などに使用されています。さらに最近ではハードセグメントのポリスチレン部をPE結晶に置き換えたものや、ポリシクロヘキサンに変えたものも開発されています¹⁵⁾。

オレフィン系TPE(TPO)はPPとEPDM、EPMの単純ブレンドが量的には主流で、比重が軽く、耐候性、耐オゾン性に優れるためバンパー、インドアパネルといった自動車内外装に広く用いられています。また価格が比較的安いことも特徴です。TPOの欠点としては圧縮永久ひずみが多いことや耐油性、耐摩耗性が不十分なことが挙げられます。これらの点を補うために動的架橋TPOが開発され、急激に使用量が増加しています。動的架橋TPOは、PPとEPDMを混合する際に架橋剤を加えることによって、PPマトリックス中に完全架橋、あるいは部分架橋されたEPDM粒子をマイクロ分散させることにより製造されます。EPDMの代わりにNBRやCR、IIRを使用した製品もあります。この結果圧縮永久ひずみ、耐熱老化性、耐油性などが改良されており、いわゆる架橋ゴム代替として、自動車のウエザーストリップ、グラスランチャンネル等に採用されています。

塩化ビニル系TPE(TPVC)は、部分架橋PVCや高分子量PVC、部分架橋NBRと可塑化PVCのブレンド物です。TPVCは耐候性、耐オゾン性、耐薬品性に優れるが軟質PVCの延長にあり、ゴム弾性は低く、日本で発展してきたもので、用途の約70%が自動車向けです。ジエン系TPEにはシンジオタクチック-1, 2ポリブタジエン(RB)、トランス-1, 4ポリイソプレン(TPI)があります。RBは1, 2結合を90%以上含むポリブタジエンで、ハードセグメントの結晶性シンジオタクチック構造部とソフトセグメントとなる無定形1, 2結合部分のマルチブロックポリマーです。SBSや合成ゴムと混ぜると風合いが改良されることや、二重結合を含むため硫黄架橋が容易等の特徴があり、SBSなどとのブレンドで靴底、ゴム薬品用の溶融袋等のフィルム分野、架橋発泡によるジョギングシューズのミッドソールなどのスポンジ製品で広く使用されています。また最近では製品の破棄問題の観点から、RBのもつ光分解性機能が再び注目されつつあります。

TPIは、トランス構造部が結晶性のハードセグメントとなり、残りの無定形部がソフトセグメントとなるTPEです。強度、耐傷性に優れますが、融点が低い(40~70℃)ため用途が限定されます。ゴルフボールの外皮、整形外科用器具などに用いられています。

ウレタン系TPE(TPU)は耐摩耗性、耐屈曲性に極めて優れた性能を示します。しかし、その反面、永久ひずみ性、耐熱性、耐黄変性に劣り、金型粘着性にも問題があります。スニーカーシューズのブーツ、履物、自動車部品、時計バンド等で使用されています。

エステル系TPE(TPEE)は、ハードセグメントとしてポリブチレンテレフタレート(PBT)、ソフトセグメントとしてポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)を用いたポリエステル・ポリエーテル型が主流です。TPEのなかではとりわけ優れた耐熱性をもち、また耐油性、機械的強度、耐久性にも優れています。ただし低硬度の製品を得にくく、かつ価格が高いのが難点です。

自動車の等速ジョイントブーツでCRから、より耐候性が優れているTPEE化が進んだほか、他の自動車部品、ホース、ベルトといった工業用品、家電用品等で使用されています。TPEEは新製品開発が盛んで、超耐熱タイプや低硬度向けの新規TPEE等が上市されています。

アミド系TPE(TPAE)は、ハードセグメントがナイロン6、66、11、12といったポリアミドであり、ソフトセグメントはポリエーテルないしはポリエステルが用いられています。ハードセグメントであるナイロン樹脂に見られる特徴をもっており、耐油性、耐熱性でTPEEに次ぐ性能を示し、更に離型性、ゲート切れといった成形性ではTPEEを凌駕するものです。また消音性、耐薬品性、耐摩耗

性、強靱性、耐ガス透過性にも優れていますが、ゴム弾性が乏しいのが難点です。TPAは、スキーブーツ等で使用が始まっているが、歴史はまだ浅く今後の用途拡大が期待されるTPEです。

フッ素系TPEは、1987年日本で商品化された新しいTPEです。ソフトセグメントとしてフッ素ゴムを中間に挟み両末端にハードセグメントとしてのフッ素樹脂を結合した構造になっています。フッ素ゴムと同じく耐熱性、耐油性、耐薬品性、耐候性などの多くの物性に優れていますが価格は最も高いものとなっており、今後の用途開発が期待されています。

1.6 液状ゴム

室温で流動性をもつポリマーで、適当な化学処理によって三次元網目構造をとり、通常の架橋ゴムとおなじような物理特性を示すものを液状ゴムと呼んでいます。

1923年に天然ゴムを解重合した液状ゴム(DPNR)が開発されたのが始まりで、その後、両末端に官能基をもつテレキリックタイプの液状ゴムを始め、種々の液状ゴムが開発されています。これまで述べてきた合成ゴムの中にも液状ゴムに分類されるものがあります。RTV、LTVシリコーンゴム、注入成型型ウレタンゴム、液状多硫化ゴムがそれらです。通常の固形ゴムを用いた現在の架橋ゴム製品の製造法は大型の加工機を用い、力と熱により混練り、成形、架橋を行うため、大型の装置、エネルギーが必要となります。これに対し、液状ゴムでは熱硬化性樹脂と同様に、金型へ注入することで成形し、同じ金型内で架橋し製品としてすぐ取り出すことができます。またテレキリックタイプのものは、両末端の官能基を利用して理想的に三次元化すれば架橋点間分子量のそろった強度の高い製品ができる可能性があります。市販されているものでは、ウレタン系液状ゴムがこの理想に近いものです。液状ゴムの加工上の大きなメリットを活かすために、力学特性が低い、補強性充填剤との混合が難しい、高価である等の現状の問題点が一步一步改良されることが期待されています。

1.6.1 種類と特性

液状ゴムはその主鎖の分子構造により、次のように分類されます。

- ・液状ジエン系ゴム(1, 2-BR、1, 4-BR、1, 4-IR、SBR、NBR、CR、IIR)
- ・液状シリコーン系ゴム
- ・液状ウレタン系ゴム
- ・液状多硫化ゴム

また、官能基を導入した変性タイプ、両末端に導入したテレキリックタイプ、官能基のないタイプがあります。テレキリックタイプは、鎖延長剤と反応して高分子量化し、架橋反応により三次元架橋構造となります。このタイプは主として注入成型弾性体用に用いられ、末端に官能基のないものは塗料、粘着剤、シーラント等に利用されています。液状ジエン系ゴムの性質は、それぞれのジエン系ゴムの性能を反映したものとなります。BR、IR、SBR系は弾性に優れ、注入成型型ウレタンゴムの原料、接着剤、電磁絶縁塗料、ゴムの加工助剤、樹脂改質剤、固形ロケット燃料のバイ

ンダー等に利用されます。NBR系は構造用接着剤、エポキシ樹脂の改質剤、CR系はシーラント、接着剤、ゴムの加工助剤等に利用されています。

引用文献

14) 小松公栄:合成樹脂, 35, 2(1990)

15) 竹村泰彦:日本ゴム協会誌, 70, 689(1997)
