

熱可塑性エラストマー概論

小 松 公 栄*1・寺 西 丕*2

1. は じ め に

数次にわたる石油ショックに起因する低成長時代を経て、昨今の貿易摩擦、円高、NICSの追い上げなど日本経済を取り巻く環境はますます厳しさを増し、経済の構造調整が重要課題となっている。

ゴム工業や化学工業も例外でなく、関係各社は合理化、製品の高付加価値化、現地生産など個別の対応をおこなっている。一方、“ゴム技術フォーラム”¹⁾のような研究会も発足させて共通の問題点や先端技術分野への連係を探り次への飛躍を模索している。

熱可塑性エラストマー(Thermoplastic Elastomer TPE)は、平均7~12%成長しているものと見られ、上記の悪環境を加味すると驚威的伸びと考えられる。

1984年10月号で本誌がTPEの特集をおこなった²⁾³⁾多方面から注目されたが、約3年経た今日TPEに対する関心はますます高まっており、今回TPE phase 2を企画されたのはまことにタイムリーといえる。今回は、加工やマーケット別に解説されているので、本稿では、材料TPEの最近の動向をまとめて俯瞰する。

2. TPE 一般

2.1 TPE の分類

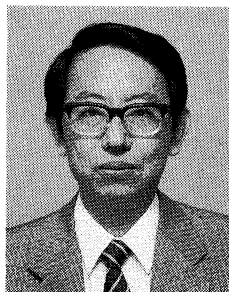
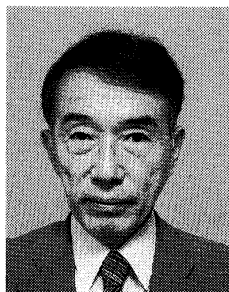
TPEは一般に、主構成成分の種類によってステレン系(SBC)、オレフィン系(TPO)、塩ビ系(TPVC)、ウレタン系(TPU)、エステル系(TPEE)などに分けられる。また、拘束様式や硬質相及び軟質相の種類により非常に多くのTPEが上市されている(表1)。

一方、(1)ニートタイプと(2)ブレンドタイプに大別できる。従来、世界的にTPO及びTPVCを除きニートタイプが主流であったが、Coran, A. Y.の動的加硫の発表⁴⁾いらい新しいブレンドタイプに関心が高まっている。また、価格及び実用強度から、(1)はん用TPE(価格700円/kg以下)、(2)準はん用TPE(500~1000円/kg)、(3)エンブラ系TPE(1000円/kg以上)にも分けられる。

表1に現在上市されているTPEのメーカーなどを主構成分別に記した。

2.2 TPE の特徴

TPEの長所、短所についてはすでに各方面でしるされている⁵⁾、個々の用途によって評価が分かれるのでここでは全般的な特徴を示すに止める⁶⁾(表2)。



*1 インターリサーチ(株)(〒103 東京都中央区日本橋3-3-11 第1中央ビル7F)、工博(写真左)。昭和30年横浜国立大学工学部卒業、ブリヂストンタイヤ(株)(当時)を経て、38年、日本合成ゴム(株)に入社、62年10月から現職。専門は高分子合成、研究・企画。
〈趣味〉情報、高梁、つり。

*2 日本合成ゴム(株)(〒104 東京都中央区築地2-11-24) 合成ゴム事業本部販売第2部主査、TPEマーケティング担当(写真右)、昭和42年、慶応義塾大学工学部応用化学科卒業。同年、日本合成ゴム(株)へ入社、SBR製造技術開発、技術輸出、特殊ゴムの市場開発を経て現在に至る。
〈趣味〉合奏、山歩き、テニス。

表1 主要 TPE の分類とメーカー*4)

分類	拘束様式	硬質相	軟質相	製造会社*3	商 品 名
スチレン系 TPE (SBC)	凍結相	PS	BR 又は IR	Shell Chemical (シェル化学) Phillips Petroleum ANIC 旭化成 日本エラストマー 日本合成ゴム 電気化学 日本ゼオン	Kraton, Cariflex TR Solprene Europrene SOLT タフブレン ソルフレン-T JSR TR, JSR SIS 電化 STR Quintac
			水素添加 BR	Shell Chemical (シェル化学) 旭化成	Kraton G タフテック
*1 TPE (オレフィン系) (TPO)	結晶相	PE 又は PP	HR 又は EPDM	住友化学工業 三井石油化学業 日本合成ゴム, 三菱油化 Monsonto (三菱モンサント) 日本石油化学	住友 TPE ミラストマー JSR-サーモラン, 油化-サーモラン Santoprene ソフトレックス
塩ビ系 TPE (TPVC)	水素結合及び結晶相	結晶 PVC ほか	非結晶 PVC	住友ベークライト 三菱化成ビニル 電気化学工業 信越ポリマー チッソ 鐘淵化学工業 東亜合成化学 日本ゼオン	スミフレックス, スミコン サンブレン デンカレオマー G EZ-800, TK4500 エラスリット エパール アロンエラスト エラスト
				E.I. Du Pont de Nemours	Alcryn
*1 TPE (ウレタン系) (TPU)	水素結合及び結晶相	ウレタン構造	ポリエステル又はポリエーテル	エム・ディー化成 日本ミラクトラン 日本ポリウレタン 大日本インキ化学 武田バーディッシュウレタン 日本オイルシール 大日精化工業 三井日曹ウレタン	ベレセン ミラクトラン パラブレン バンデックス タケラック, エラストラン アイアンラバー レザミン ハイブレン
エステル系 TPE (TPEE)	結晶相	ポリエステル	ポリエステル又はポリエステル	E. I. Du Pont de Nemours (*) Akzo Chemie (大日本インキ) 東洋紡績 General Electric (EPL)	Hytrel *東レ・デュポン Aritel (グリラックス E) ベルブレン Lomod
アミド系 TPE (TPAE)	水素結合及び結晶相	ポリアミド	ポリエステル又はポリエステル	Hüls (ダイセルヒュルス) ATOCHEM (東レ) Ems (大日本インキ化学)	Vestamid (ダイアミド-PAE) PEBAX グリラックス A
その他 TPE	結晶相	シンジオタクチック 1,2BR	非結晶 BR	日本合成ゴム	JSR RB
	結晶相	トランス-1,4-IR	非結晶 IR	Polysar クラレイソブレンケミカル	TRANS-PIP トランス-ポリイソブレン
	イオン架橋部	金属カルボキシレートイオンクラスター	非結晶 PE	E. I. Du Pont de Nemours 三井・デュポンポリケミカル	Surlyn A ハイミラン
	結晶相	結晶ポリエチレン	EVA 又は EEA	東洋曹達, 三井・デュポンポリケミカル, 日本ユニカー, 旭化成, 住友化学, 三菱油化	*2
	結晶相	結晶ポリエチレン	塩素化ポリエチレン	昭和油化 大阪曹達 Dow Chemical	エラストラン ダイソラック Dow-CPE
	結晶相	フッ素樹脂	フッ素ゴム	ダイキン工業	ダイエルサーモプラスチック

*1 オレフィン系及びウレタン系 TPE では外国メーカーを除外した。

*2 EVA の商品名は TPE との関連で不明な点があるので割愛した。

*3 () 内は輸入販売会社

*4 文献2), 5) に筆者加筆

表2 加硫ゴムと比較した場合の熱可塑性エラストマー(TPE)の特徴⁶⁾

長 所	短 所
(1) 熱可塑性樹脂用成形機で迅速に加工ができ、加硫工程を必要としない。	(1) 温度上昇による物性低下が大である。
(2) 補強剤を加えなくても補強された加硫ゴムと同様、もしくはそれ以上の強度特性を有する。	(2) 高温において塑性変形を起こす。
(3) 軟質加硫ゴムからプラスチックに近いものまで、広範囲の物性を持つ弾性体が、素材の化学構造を変化させることによって得られる。	(3) 残留ひずみが大きく、応力緩和、クリープ現象が起こりやすい。
(4) 得られた弾性体は、化学架橋されていないために熱可塑性で、スラップの再使用が可能である。	(4) 拘束相が結晶相でない場合、耐溶剤性が低い。
(5) TPEを溶剤に溶かして得られたTPE溶液をキャストした後、溶剤を気化させるだけで弾性フィルムを得ることができる。	

表3 TPE DEFICIENCIES CITED⁷⁾

Deficiency	No. citing
Lack of formulation freedom	5
Cost	13
Low performance	
at high temp.	16
with organic fluids	5
with aqueous fluids	1
with chemicals	2
elasticity	10
compression set	13
stiffness high	6
“plastic” feel	4
soft grades	14
Processing	
special equipment	16
scrap existing equipment	5
Product	
need to redesign	8
need to reevaluate	8
existing standards	9
long-term performance	9
customer requirements	10

ヨーロッパのゴム加工メーカーがTPEをどう評価しているかのアンケート結果が公表されている(表3)。その結果、高温における物性、圧縮永久ひずみ、低硬度品の無いこと、特別な装置が必

表4 TPE PROGRESS CITED⁷⁾

Question	No. responding
TPEs re-examined?	
All new produces	11
Some new produces	10
No. no equipment	2
No. TPEs no better	1
If yes, what progress?	
Better performance	11
Slightly better	6
Not greatly better	2
Processing more suitable	3
Prices lower	6

表5 1974～1984年間のTPE関連主要文献⁸⁾

アイオノマー	34%
SBC	18
TPO	11
TPU	9
重合及び新TPE	9
シロキサン	9
構造-物性	6
TPAE	4

表6 アメリカにおけるTPEメーカー数の推移⁸⁾

	1975年	1985年
TPU	3	8
SBC	2	3
TPO	1	7
SEBS	1	1
TPEE	1	1
PVC-TPE	0	2
TPAE	0	2
アイオノマー	1	1
計	9	25

要なこと、価格が高いことなどが問題点として挙げられている。しかしながら、新しいTPEについては優れた性質が期待されるので試験・評価してみたいという希望が多い(表4)。

表5はTPEに関する文献の構成比率であるが⁸⁾、アイオノマーを別にすると、スチレン系が多いほかは平均的に研究がおこなわれていることがわかる。また、表6はアメリカでTPEメーカーの10年間の推移を示したものであるが、TPO及びTPUの増加がはげしく、全体としても3倍弱に急増している⁸⁾。

2.3 需要動向

TPE 消費量は公式の統計がなく、いろいろな推計がなされているが、1986年に、おおよそのところアメリカが約18万トン、西ヨーロッパが約20万トン、日本が約7万トン、三地域合計約45万トンである。アメリカでのTPEタイプ別需要推移を表7に示す。前年対比の伸びは、熱硬化性合成ゴムが1%マイナスであり、1991年までの伸びはわずか0.3%/年であるのに対し、TPEは前年対比7%、1991年には25万トンに達すると予測されている¹¹⁾。西ヨーロッパでは20万トンのうち50～60%がSBC系で伸びは5%/年、10%がエンプラ系(TPEEなど)、その他中間性能のTPEも伸びは大きく、全体で10～12%/年と予測されている¹²⁾。日本のTPEタイプ別需要推移を表8に示す。日本ではSBC、TPO、TPVCが3大TPEであり、全需要量の7～8割を占め、次いでRB、TPU、CM、TPEEが続いている。今後は、欧米同

表7 TPEのアメリカでの需要推移¹⁰⁾

(単位1,000 T/Y)			
	1985年	1986年	1986/1985 伸び(%)
SBC (コンパウンド含む)	95	102	8
TPU	25	26	4
TPO	35	39	9
TPEE	10	11	9
その他	5	5	0
合計	170	183	7

表8 TPEの国内需要推移

(単位1,000 T/Y)		
	1985年*1	1986年*2
SBC (スチレン系)	22～23	20
TPO (オレフィン系)	12～13	23
TPVC (塩ビ系)	24～25	18
PVC/NBR (塩ビ/ニトリル系)	1.2～1.3	N.A.
TPU (ウレタン系)	6.8	7.5
TPEE (ポリエステル系)	2.1	2.7
TPAE (ポリアミド系)	0.24～0.25	0.5
CM (塩素化ポリエチレン系)	5.1～5.3	N.A.
RB (1,2ポリブタジエン系)	N.A.	N.A.
F-TPE (フッ素ゴム系)	—	0.1～0.2
	73.4～77.0	72.4

*1 石油化学新聞1986-3-24, 1986-3-27

*2 ゴム化学新聞1986-11-25

様、熱硬化タイプがほとんど伸びないのに対し年10%前後の伸びが期待される。以下、日本を中心に欧米の情報も加えながら、市場及び技術動向をTPEのタイプ別に述べる。

3. TPE タイプ別市場及び技術動向

3.1 SBC

SBCはSBS/SBSB、SIS、SEBSの3つのタイプがあり、SBS/SBSBは主に靴底、PS系樹脂改質、SISはホットメルト型粘接着剤やアスファルト改質、SEBSは医療機器部材、粘接着剤、ポリオレフィン樹脂やエンプラとのコンパウンドによる自動車部品、OA機器、家電部品などに使われている。先発のシェル化学は上記3タイプを欧米より輸入し、総合的に展開している。旭化成はSBS/SEBSのほか1986年末にSEBS; 5,000～6,000 T/Yのプラントを完成し市場参入した。日本合成ゴムはSBSに加え、1985年末にSISを上市、更に1987年4月には、シェルと合併で自社鹿島工場内に新プラント(能力20,000 T/Y)を建設すると発表、旺盛な需要の伸びに応え事業規模の拡大をはかっている。日本ゼオンは自社の石油樹脂と組み合わせ、SISを展開している。SISはホットメルト粘着剤を主体に急伸しているが、その代表的な粘着特性を表9に示す。SEBSについてはシェルよりペースレジンの供給を受け、アロン化成、住友化学、三菱油化が、それぞれ独自のコンパウンドを開発し、用途開発に成功しつつある。一方、先述のごとく、旭化成も同タイプに参入したが、

表9 代表的な粘着付与樹脂による粘着特性

	単位	①	②	③	④	⑤
(配合)						
JSR SIS5000	部	100	100	100	100	100
脂肪族系石油樹脂	部	100				
テルペン・フェノール樹脂	部		100			
脂肪族/芳香族系石油樹脂	部			100		
水添脂環族系石油樹脂	部				100	
水添ポリテルペン樹脂	部					100
軟 化 剤	部	40	40	40	40	40
老 化 防 止 剤	部	4	4	4	4	4
(粘着特性)						
タ ッ ク (10°C)	cm	11	16	4	15	13
粘 着 力 (23°C)	gf/cm	600	660	600	660	760
保 持 力 (40°C)	分	80	50	30	110	60
段ボールシール性 (10°C)	分	80	600	65	600	400

更に反応性官能基を導入した変性 SEBS も上市し、接着剤やポリマーアロイを狙っている。また、大日本プラスチックも SEBS とオレフィン系ポリマーを含む 4 成分系のアロイを開発、その他、電気化学が高スチレン含量の SBS を樹脂改質用に販売している。

従来の SBS の欠点であった耐熱劣化、耐候性を改良するため、SBS の主鎖を水添飽和させると、ポリブタジエンの 1,4 結合部分はポリエチレンに、また 1,2 結合部分はポリブチレンになり SEBS が得られる。この脂肪族ブロックはポリオレフィンやポリアミドなどの脂肪族系ポリマーに相溶し、一方、ポリスチレンブロックは PS、PC、PBT、PPO などの芳香族系ポリマーに相溶するため、これら非相溶ポリマー同志のポリマーアロイに SEBS が力を発揮する。また、SEBS を更に無水マレイン酸等で変性し、極性基を導入すると、エポキシ樹脂の改質に有効で接着剤等への展開も期待される¹³⁾。旭化成の(変性)SEBS ポリマー及びコンパウンドの物性を表 10 に示す¹⁴⁾。非水添系に比べ耐熱・耐候性の良さ及び圧縮永久ひずみの小さいことがわかる。

シェルは SIS 系のホットメルト粘着剤の耐熱変形性と耐溶剤性を改良するため電子線(EB)硬

化型の Kraton D 1320X を開発した。ラジアル型 SIS で従来の D1107 より結合スチレンを下げている。EB に対し高活性であるが(メタ)アクリレート系のモノマーは含有していない。D1107 に対し、EB 照射後の高温粘着保持力が著増している。また、シェルは SEBS 系のシーラントが常温で被着体に応用された時の 180°ピールテストでは、シーラントの凝集力が接着力を超えているため、接着界面はく離をおこすことから、従来のトリブロックに、ジブロックタイプをブレンドし、凝集力を調整したタイプを開発した。Kraton G 1726X と G1727X で前者は商業的に生産しており、後者も近く開始する。両者ともジブロックを 70% 含み、前者は低分子量で低粘度タイプ、後者は高分子量で高温特性に優れる。トリブロック/ジブロック比によるホットメルトシーラントの物性変化を表 11 に示す¹⁵⁾¹⁶⁾。

3.2 TPO

従来型の TPO は PP と EP(D)M を単純ブレンドあるいはパーオキサイド等で部分架橋したものである。国内では三菱油化、日本合成ゴム、三井石油化学、住友化学の 4 社が販売しており、自動車用バンパー、スポイラー、マッドガード、サイドモール、内装材、ダクトホースや弱電ホース、

表 10 「タフテック」ポリマーの基本特性

項 目	単位	試験条件	ベースポリマー		コンパウンド				
			H1041	M1913 (変性晶)	E2041	E2071	K2141	K2171	試験法
比重			0.91	0.92	0.90	0.91	1.01	1.05	ASTM D 297
MFR (L 条件) (G 条件)	g/10 min	230°C, 2.16 kg 200°C, 5 kg	3.4 2.8	2.2 2.0	0.9 —	0.2 —	1.2 —	0.3	ASTM D 1238
硬さ		JIS A	72	76	40	70	40	70	JIS K 6301
引張強さ 伸び 100%引張応力 300%引張応力	kgf/cm ² % kgf/cm ² kgf/cm ²	3 号ダンベル 引張速度 500 mm/min	270 600 35 50	220 600 40 60	85 880 — 12	135 810 — 31	65 850 — 13	100 690 — 30	JIS K 6301
耐熱 老化性 変色	引張強さ保持率 伸び保持率 %	ギア老化 120°C, 168 hr	99 96 無変色透明	98 95 無変色透明	98 99 —	100 99 —	97 102 —	100 98 —	JIS K 6301
耐候性 変色	引張強さ保持率 伸び保持率 %	ウェザオ メーター 500 hr	97 97 無変色透明	97 98 無変色透明	97 100 —	100 97 —	98 101 —	97 99 —	JIS A 1415
圧縮永久ひずみ	%	70°C, 22 hr	—	—	31	41	32	41	JIS K 6301
永久伸び	%	100%伸張	—	—	6	9	6	10	JIS K 6301

表11 トリブロック/ジブロック SBC 比によるホットメルトシーラントの性能変化

Effect of S-EB-S/S-EB Ratio In Hot Melt Sealants				
Ingredient	phr			
Formulation	1	2	3	
Kraton G1652 thermoplastic rubber	0	30	57	
Kraton G1726X thermoplastic rubber	100	70	43	
Regalrez 1018* ¹ saturated hydrocarbon resin	270	270	270	
Endex 160* ¹ styrenic resin	54	54	54	
DX 5089* ² polypropylene	18	18	18	
Irganox 1010* ³ antioxidant	1	1	1	
Tinuvin 770* ³ UV stabilizer	1	1	1	
Tinuvin P* ³ UV stabilizer	1.5	1.5	1.5	
S-EB-S/S-EB ratio	30:70	50:50	70:30	
Test results				
Tensile strength (psi)	60	100	164	
100% modulus (psi)	34	35	43	
Elongation (%)	425	550	675	
Lap shear strength to glass (lb)	50	61	62	
Hardness (Shore A)	26	27	37	
Melt viscosity at 350°F (cps)	1,040	1,780	3,055	
180° peel to glass (pli)	19C	39C	17AS	
Shear adhesion failure temperature (°F)	130	130	148	
Slump (°C)	65	65	70	

In some cases, alternate resins of similar types and softening points can be used. Be sure to check their long-term stability under the environmental conditions for which the sealant is designed.

*¹ Hercules

*² Shell

*³ Ciba-Geigy

C=Cohesive failure

AS=Adhesive failure

足ゴム、電線ケーブル、防水シート、建築用窓枠、スポーツ用品、ソーラーホースカバーなどに使われている。

一方、Monsantoが開発した動的完全架橋による Santoprene は、従来型より耐熱、耐油、耐圧縮永久ひずみ性で優れており、CR や他のはん用加硫ゴムの代替を狙っている。自動車のラックアンドピニオンブーツ、エアダクト、燃料ホースカバー、イグニッションワイヤーカバー及びブーツ、ハイマウントストップライトガasket、ボディプラグや、高層建築用グレーディングシールなどに使用されてきた。Monsanto では日本とブラ

ジルに工場を新設し、世界 5 工場体制を目指している。日本では三菱モンサントの四日市工場に 5,000~6,000 T/Y プラントを完成した。

新グレードの傾向としては低硬度でよりゴムライクなものが開発されてきた。住友の開発品 A や Santoprene 101/201-55 である。物性を表12に示す。また、ヒートサグ性や加工性(流動性、寸法安定性)、外観(肌、フローマーク)などの改良や、特定用途向けなど、新グレード開発は活発である。また Santoprene では加工方法に関する技術開発も併行して行なわれている。1 つはスポンジの開発である¹⁷⁾。アゾジカルボンアミドなどの化学発泡剤か、高発泡の時はフロンガスを併用する。現在のところ押出成形が成功している(物性例 表13)が、厚さは約0.4 mm 以上、比重0.2くらいまで可能だが、実用上は化学発泡剤のみで比重0.7くらいまで。また圧縮成形カレンダー成形はまだこれからである。押出の場合、ダイ出口のところでちょうど発泡させる必要があり、厳しいコントロールが必要である。

もう一つは真空シート成形で、Monsanto の Peterson 等が報告している¹⁸⁾¹⁹⁾。この技術を応用して、ラリースポーツカーのバンパーカバー(1.5 m 長、ドロー深さ50 cm)をシボ外観良好に成形している。またバキュームコネクターやピニオンステアリングギヤブーツなどへ応用されている。

また、Monsanto 以外でも動的架橋関連ポリマーアロイが研究されてきた。例えば Montedison は、ポリオレフィン/ α オレフィンコポリマーをハロゲン化メラミンで動的架橋させ²⁰⁾、Exxon はポリオレフィン/第1ゴム成分/第2ゴム成分で第2ゴム成分だけ専用硬化剤で動的架橋させる²¹⁾などである。

一方、 α オレフィンのニートコポリマーでゴムらしさを出し TPE 化する試みもなされている。例えば、特定の触媒系を用いた結晶性エチレンと α オレフィンの TPE²²⁾やスラリー重合²³⁾やブロックコポリマー系 PP、また、L-LDPE の様に、結晶性エチレンに長鎖 α オレフィンを共重合させ、結晶性を乱してソフト化したものなどである²⁴⁾。これらを更に PP などの樹脂の改質に用いることも行われている。

3.3 TPVC

TPVC は欧米では軟質塩ビに分類されるが、

表12 低硬度 TPO の物性

	住友 TPE 開発品 A (射出品)* ¹			Santoprene 101-55, 201-55* ²		
	試験法	単位		試験法	単位	
比重	JIS K 7112	—	0.88	ASTM D 297	—	0.98
MFR	JIS K 7210 230℃ 10 kg	g/10 min	20	—	—	—
硬さ	ASTM D 2240	ショア-A	63	ASTM D 2240	ショア-A	55
引張	JIS K 6301	kg/cm ²		ASTM D 412	kg/cm ²	21
	(3 号ダンベル) (200 mm/min)	kg/cm ²	23	ASTM D 412		
		kg/cm ²	55	ASTM D 412	kg/cm ²	50
		%	510	ASTM D 412	%	430
引裂	TR	kg/cm	20	ASTM D 624	kg/cm	20
圧縮	CS	%	19	ASTM D 395B	%	17
永久ひずみ	70℃×22 hr	%	32	ASTM D 395B	%	22
永久伸び		%	10	ASTM D 412	%	5
反ばつ弾性	R _s	%	58	—	—	—
ぜい化	T _b	℃	< -60	ASTM D 746		< -60
耐熱性	A _R (T _B)	—	—	ASTM D 865	%	97
	A _R (E _B)	—	—	135℃×168hr	%	104

*¹ 伊吹興一郎：プラスチックス，38(9)，39 (1987)

*² 梅沢 洋二：ibid, 51 (1987)

表13、Santoprene スポンジチューブの物性

	Solid tubing	Foamed tubing
Density	0.97	0.72
Hardness	73	58
Water absorption	0.08%	0.13%
Tensile strength	1087psi	501psi
Elongation at break	486%	340%
Compression set	48%	56%*

*0.77 density product

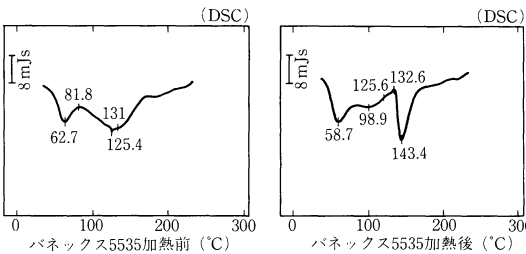


図1 パネックス5535の130℃×30分熱処理前後のDSC

表14 パネックスの試験データ(はん用タイプ)

試 験 項 目		単 位	5534	5535	試 験 方 法
引 張 試 験	100%モジュラス	kgf/mm ²	0.43	0.54	JIS K 6723
	引 張 強 さ	kgf/mm ²	1.50	2.11	
	伸 び	%	480	520	
耐 寒 性		℃	-55	-54	
熱安定性試験(180℃)		分	220	205	JIS K 7112
加 熱 変 形 率		%	7.8	6.1	
比 重			1.25	1.27	UL-62
加熱老化試験 (100℃×168 h)	引張強さの残率	%	116	104	
	伸 び の 残 率	%	102	99	
耐 油 試 験 (70℃×4 h)	引張強さの残率	%	107	97	JIS K 6723 2号絶縁油
	伸 び の 残 率	%	88	91	
硬 度 JIS A			76	83	JIS K 6301
引 裂 き 強 度		kgf/cm	56	62	
反 発 弾 性		%	33	25	

日本では、3大はん用TPEの1つとされている。TPVCのはしりはMonsantoの高分子量($\bar{P}$ 2000~3000, ゲルフリー)PVCに可塑剤を配合したサンプルンで、その後、耐熱変形、耐クリープ、弾性や、つや消し性、触感などを改良するためPVCの部分架橋、コポリマー化(ビニルエーテル、(メタ)アクリレート、アミドニトリル、スチレン類など)やゴム成分(NBR, CR, ABS, CM等)の配合などが行われた²⁵⁾結果、現在では約2万T/Yの国内需要に成長したものとみられる。メーカー別シェアは三菱化成ビニルが50%以上、次いで住友ベークライト、電気化学が各15%、これにチッソ以下が追いついている²⁶⁾。

TPVCの用途は、自動車部品が多い。たとえば、ハンドル、シフトレバーブーツ、アームレスト、ヘッドレストなどの内装品やウェザーストリップ、サイドモール、グロメットなどの外装・車体部品。また電線のシース、防水シート、建材、弱電・工業用部品など広範に使われている。

最近のグレード開発では、低圧縮永久ひずみ性(JIS K 6301, 100°C×70 hで45~50%)、耐高温変形性(JIS K 6723, 120°C×1 kg×1 hで数%)、可塑剤無移行性、低べたつき感等各種性能の向上が行われ、用途拡大に寄与している。

また、新しいタイプとしては、日本ゼオンのエラストマーがある。変性塩ビにカルボキシ変性NBRをブレンドし、金属架橋すると同時にNBRを μ 以下に分散させ、従来のTPVCより高応力下のクリープ、高温での物性を改善している²⁷⁾。

更に、プラス・テックは物理架橋型TPEを塩ビにブレンドし、弾性、 E_B 、耐寒性に優れたパネックスを上市した。パネックスは成形後熱処理するとハードセグメントの結晶化が進み弾性が向上する。図1に#5535の熱処理前後のDSCチャートを、表14にははん用タイプの物性データを示す。パネックスは電話機のカーコードやロボット周辺コード、油圧ホースなどに用途開拓を行っている²⁸⁾。他にアロン化成や東洋曹達/日本ポリウレタン(共同開発)が塩ビ/ウレタンのコポリマーを、また、積水化学が塩ビ/EVAのコポリマーにエチレンとアクリレートをグラフト化し、いずれも無可塑軟質PVCとして上市している²⁵⁾。

また、Du Pontが耐油性はん用TPEとして上市したAlcrynはハロゲン変性ポリオレフィンア

ロイとの発表であるが、架橋EVAとポリビニリデンクロライドのアロイとの記事もある²⁹⁾。今のところ日本ではまだ上市されていないがアメリカでマーケティング中であり、油圧ホースなどに用途を見出している。

3.4 TPU

TPUの消費量は欧米で各2.5万T/Y前後に対し、日本では7千T/Y程度とまだ少なく、今後の伸びが期待できるが、それだけにメーカー数も多く、競争が激しい。トップは日本ミラクトラン(旧日本エラストラン)で約4割のシェアを持っているが、BASFと武田薬品が武田パーディッシュウレタンを設立したのに伴い、BASFとの提携を解消し、社名/商品名を改めた。また、従来からキャストブルウレタンを販売していた旭硝子³⁰⁾が、一昨年からTPUをテスト販売しており、昨年は花王が本格参入した他、クラレが今秋(1987)から本格参入の方向にある。また、B. F. Goodrichから輸入し、テスト販売している協和発酵も研究施設を建設しテクニカルサービス体制を強化している³⁰⁾。

射出用途が全体の約4割強あり、その半分がスキーブーツである。その他、機械部品、時計バンド、キャスターなど。押出用途は約35%で、高圧ホースカバー、チューブ、フィルム・シート、伝動ベルト、コンベアベルト、電線被覆など。その他コーティング用途などである。

また、業界六社で構成している「TPU懇話会」の働きかけでTPEとしては初のJISが、TPU試験法に設けられた(JIS K 7311)。今後、他のTPEへも波及していくことになるだろう。

最近の新グレード、新技術開発の例をいくつかひろってみると、まず、加工性の改良がある。TPUは他のTPEに比べると成形温度範囲が狭く、離型が難しいとか、着色するのに手間がかかっていたが、時計バンドやスポーツシューズなどファッション性を要求される用途で、二色成形や透明性向上、ハイフロー、ハイサイクルなど生産性向上がはかられている。また、無可塑低硬度グレード(70A)で、従来のあめ色ゴム管に透明感を付加し、これの代替をはかっている。また、ガラス繊維強化グレードも開発された。一般のTPUに比し、1)衝撃に強く、剛性が高い。2)線膨張率が約5分の1になり、金属に近い。3)低温耐衝撃性が強い等で、自動車の大型部品(ドアパネル、

表15 ガラス繊維強化 TPU の物性

品 名	エラストラン CVP60DG	エラストラン CVP67DG	エラストラン CVP74DG	試 験 法
硬度(JIS D)	60±3	67±3	73±3	JIS K 7215
比重	1.34	1.35	1.37	JIS K 7112
引張強度(N/mm ²) (引張速度50 mm/min)	50	60	70	JIS K 7113
伸び (%)	55	30	30	
シャルピー衝撃値 切吹きなし(kJ/mm ²) 20℃	破壊せず	破壊せず	89	JIS K 7111
-30℃	70	40	25	
切欠き付(kJ/mm ²) 20℃	破壊せず	破壊せず	32	
-30℃	12	11	8	
引張弾性率23℃(N/mm ²)	1,000	1,800	2,960	JIS K 7113
曲げ弾性率23℃(N/mm ²)	1,180	1,900	2,820	DIN53457
線膨張率(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	20	20	20	JIS K 6911

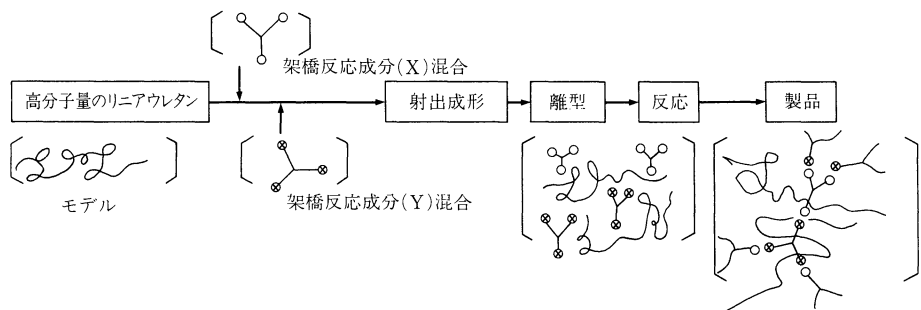


図2 TPU の IPN 化の工程

ロッカーパネル、スポイラー、バンパー、など)、機械部品(歯車、カップリング、ケーシング、衝撃吸収材など)を狙っている。表15にガラス繊維強化 TPU の物性を示す³¹⁾。

また TPU に反応性成分を加え、熱可塑成形後、熟成により、セミ IPN を形成させ物性を向上させる試みがなされている³⁴⁾。工程を図 2 に、軟質ウレタンへの応用例を表16に示す。硬度65前後にもかかわらず引張強さが大で、圧縮永久ひずみも小さい。また、この手法は他の TPE へも応用できる。ポリエステルエラストマーの例を表17に示す。

一方、アメリカでは Dow Chemical が Upjohn から TPU 事業を買収し、BFG, Mobay 等も活発な研究開発・新グレード上市を行っている。例えば、Mobay は TPU/PC のアロイをバンパー、フ

表16 IPN 化と物性の関係
(JIS K 6301に準じる)

項目	No	1	2	3
IPN 化度合(%)	0	12	19	
硬度(JIS A)	65	63	66	
100%モジュラス(kg/cm ²)	19	17	23	
300%モジュラス(kg/cm ²)	30	34	48	
引張強さ(kg/cm ²)	140	210	270	
伸び(%)	960	850	760	
引裂強さ(kg/cm)	64	80	77	
200%時永久伸び(%)	15	8	8	
圧縮永久ひずみ(%)	75	28	25	
(70℃×22hr×25%)				
流動開始温度(℃)	170	185	194	
(フローテスター, 昇温法3℃/min)				

表17 セミ IPN 化 TPEE の物性

(at 25°C)

	セミ IPN 化 TPEE	TPEE	試 験 方 法
100%モジュラス (kg/cm ²)	90	80	JIS K 6301
引張強さ (kg/cm ²)	200~250	200~250	JIS K 6301
伸 び (%)	500以上	750以上	JIS K 6301
引裂強さ (kg/cm)	73	84	JIS K 6301
硬 度(JIS A)	91	91	JIS K 6301
硬 度(ショア-D)	37	37	JIS K 6301に準ずる
圧縮永久ひずみ(%)	30	63	JIS K 6301(70°C×22 hr)
100%永久伸び(%)	15	20	JIS K 6301に準ずる
200%永久伸び(%)	45	70	JIS K 6301に準ずる

エーシア、フエンダー向けへ、特殊 TPU を生体埋込み材料へ、また BFG は溶液コーティンググレードを磁気テープへ、アリファティック TPU を安全ガラス向けへ開発している³²⁾³³⁾。

3.5 TPEE

日本では国産の東洋紡と、Du Pont から技術導入した東レ・デュポン、Akzo から輸入販売の大日本インキに加え、1986年には GE から EPL が Lomod の輸入に踏み切った。東洋紡はポリエステルエステルタイプの S タイプの拡充をはかっており、S タイプ専用プラントの新設のほか1987年9月には超耐熱グレードのペルブレネ S-2 シリーズを上市した。耐熱性の比較を図3に示す。

TPEE の用途は従来からの自動車内装品(ドアラッチストライカー、安全ベルト部品)やウィンドレギュレーターに加え、FF 乗用車の等速ジョイントブーツに採用された。この用途は Du Pont が GM と組んで用途開発したもので、GM 1社で1400 T/Y 使用しており、TPEE の剛性、耐屈曲性を生かして薄肉化をはかり、更に独自の形状設計とブロー成形によりコストダウンを達成している。今後日本でも有望な用途である。また非自動車用途としては電話機のカーコード、高圧ホース、スポーツ用品などがある。

一方アメリカの動きも活発で、Du Pont に加え1982年に GAF が(1986年 Celanese が事業買収、更に Hoechst と提携)、1985年に GE が上市し活発なマーケティングを行っている。また、ヨーロッパでは需要は2000 T/Y はを超えているとみられ、Akzo はポリエステルソフトセグメントの S タイプや低硬度の P タイプを上市、また Monte グループの Dutral も新規参入した。

TPEE は10%以下の変形量で使用すればほとん

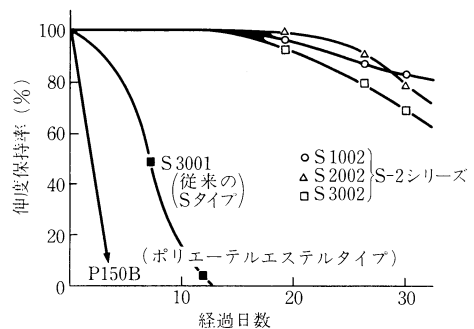


図3 ペルブレネ S-2 番シリーズの耐熱老化性 (170°Cギアオープンテスト)

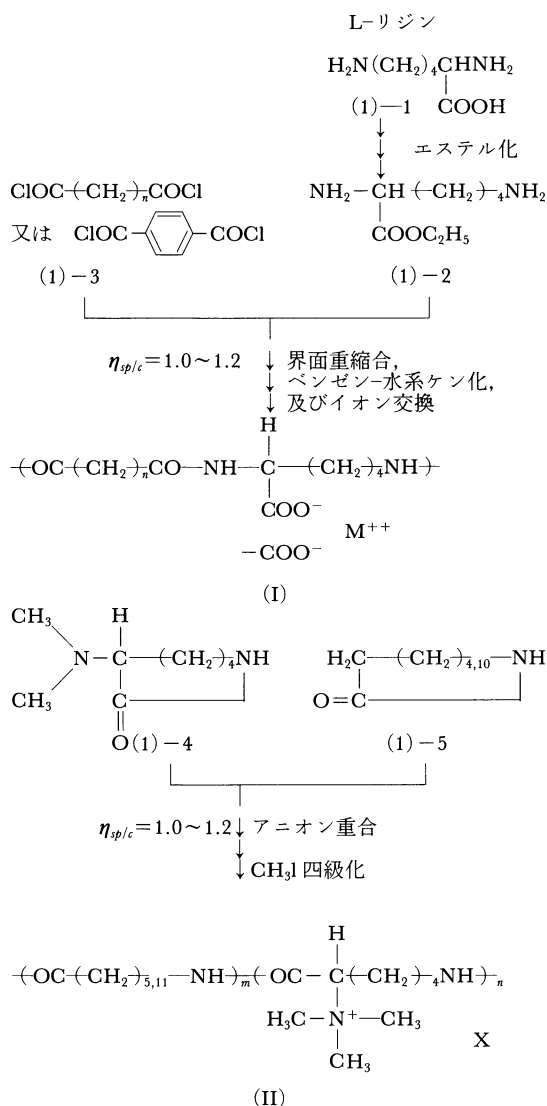
どヒステリシスを残さない。したがって巧みなデザインにより、その剛性と耐屈曲性を生かして様々な用途が開発され紹介されている。Du Pont からは、自転車タイヤチューブ代替のヘリカル形状インサート、一体ブロー成形の自転車タイヤ、ポケットヘッドホンのリトラクタブルサイドピース³⁶⁾やデレス社の多数個の枝葉状部分の組合せによるクッション材、リーボック社のループ形状による靴底クッション³⁵⁾などが発表されている。これらは、肉厚を変えてばね定数を変化させ微妙なクッション性を得るのに成功している。

また GE は Lomod で、自動車外装材の PU-RIM 代替をはかってきたが、北米の BMW 325es のフロントエアダム(3万台/年)に初めて採用された³⁷⁾ Lomod の高生産性、低不良率が評価されたためである。

3.6 TPAE

TPAE はまだ国産化されていない。ダイセル・ヒュルスが Hüls より、東レが Ato Chem より、大日本インキと三菱化成が Ems より輸入販売を

表18 反応スキーム



行っている。まだ需要は数100 T/Y とみられるが、ナイロンの柔軟グレードとして、エンブラ用

表19 ポリアミドの性質
〔I〕及びベースポリマーの性質

酸成分……セバシン酸		
アイオノマー (金属イオン)	軟化温度〔℃〕	吸湿性〔%〕 (RH65, 20)
Na ⁺	220~243	13.4
K ⁺	190~212	20.4
Ca ⁺⁺	273~300	2.3
Ba ⁺⁺	265~287	5.7
Zn ⁺⁺	248~270	5.3
(-COOH)	105~113	2.9
(-COOCH ₃)	83~91	2.5
(-COOC ₂ H ₅)	94~102	2.0

途のナイロンの伸びに伴い需要が拡大していくものと思われる。最近は用途に応じてグレードも増えてきている。例えば、半導電グレード、耐薬品性・耐熱性・耐摩耗性改良自動車用グレード、GF強化グレードなどで、またナイロンや他のエンブラの改質材としても検討されている。

まだ、研究段階の新しいTPAEとしては、東京農工大の福本らのアミノ酸の1種であるリジンから側鎖にカルボキシル基を有し、金属塩とイオン交換したアニオン型ポリアミドアイオノマーや、リジンのジメチルアミノ化物を開環重合し、ヨウ化メチルで四級化及びイオン交換したカチオン型ポリアミドアイオノマーがある³⁸⁾。前者のCa塩アイオノマーなどは軟化温度273~300℃と高く、比較的低吸湿性である(表18, 表19)。

また、Dow ChemicalのChen, A. T.等のMDI, アゼライン酸などのジカルボン酸及び、これらのジカルボン酸末端プレポリマーから高耐熱性のTPAEが得られる³⁹⁾(表20~表22参照)。175℃での高温物性として T_B 約60 kg/cm², E_B 160~180%を保持し、また175℃×5日後の T_B , E_B の保持率が、それぞれ87%, 81%というのは相当高レベルである。

表20 PEAとPEEAのガラス転位点と融点

Sample	Soft segment	Diacid	Diisocyanate	T_g , (°C)	T_m , (°C)
PEA-1	Tetramethylene azelate	Azelaic acid	MDI	-28	230
PEA-2	Tetramethylene azelate	Adipic acid	MDI	-34	275
PEA-3	Hexamethylene adipate	Azelaic acid	MDI	-29	232
PEEA-1	(Tetramethylene oxide)-azelate	Adipic acid	MDI	-50	251
PEEA-2	(Propylene oxide)-azelate	Azelaic acid	MDI	-40	264

表21 PEA の機械的性質の温度依存性

Temp. °C	Sample	Modulus, MPa			Tensile strength, MPa	Elongation, %
		50%	100%	300%		
23	PEA-1	11.0	13.5	22.5	27.1	320
	PEA-1A*	12.6	16.4	28.8	31.0	370
150	PEA-1	5.7	6.4	—	7.6	220
	PEA-1A*	5.7	7.4	—	9.3	260
175	PEA-1	4.6	5.4	—	6.6	180
	PEA-1A*	4.1	5.0	—	5.5	160

* Samples annealed at 200°C for 3h.

表21 PEA の機械的性質の温度依存性

Temp. °C	Sample	Modulus, MPa			Tensile strength, MPa	Elongation, %
		50%	100%	300%		
23	PEA-1	11.0	13.5	22.5	27.1	320
	PEA-1A*	12.6	16.4	28.8	31.0	370
150	PEA-1	5.7	6.4	—	7.6	220
	PEA-1A*	5.7	7.4	—	9.3	260
175	PEA-1	4.6	5.4	—	6.6	180
	PEA-1A*	4.1	5.0	—	5.5	160

* Samples annealed at 200°C for 3 h.

3.7 その他

3.7.1 RB 低結晶性1,2シンジオタクチックポリブタジエン(RB)は、世界で初めて日本合成ゴムが開発したTPEで、約1万T/Yの需要がある。熱可塑性素材としてフィルム、履物、カーペットなどに、また側鎖二重結合を利用した加硫ゴムとしてスポンジ、高硬度ゴム製品に使用されている。

RBは初期は非加硫インジェクションによるサンダル、ケミカルシューズや家庭用ラップフィルム用途が主用途であったが、その後加硫発泡スポンジとしてジョギングシューズなどのミドルスポンジ用途が増大している⁹⁾。図4はRBスポンジとEVAスポンジを比較したものであるが、RBはへたり特性に優れているため、ジョギングシューズの高級化に伴い需要が伸びている⁴⁸⁾。

フィルム用途でも高付価値化が進み工業用及び農業用に展開が進んでいる。例えば、RBはポリエチレンに比較してゴム弾性が大きく低融点なので、ゴム配合物中で異物とならない。カーボン袋など直接バンパリーやロールに投入できるので、ゴム工場の作業環境の改善や省力化に使用されて

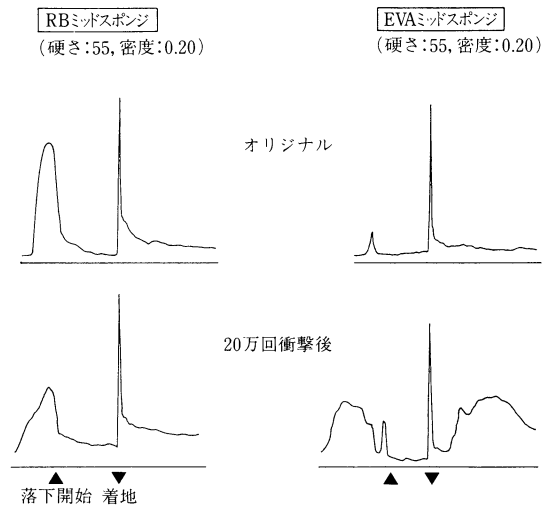


図4 繰り返し衝撃が落下動作時の圧力曲線に与える影響(圧力センサーは靴底のかかと部に装着)⁴⁸⁾

いる¹⁰⁾。RBはまた気体透過性、防水性、透明性、安全性に優れているため、しいたけやブロッコリーなど特に鮮度維持の困難な青果物の保持にフィルムとして使用されている¹⁰⁾。

3.7.2 トランスポリイソブレン(TPI) TPIは天然にはパラタやガッタパーチャとして知られているが、クラレは世界で初めて $\text{AlR}_3\text{-VCl}_3$ 系チーグラ触媒からTPIを合成、上市した⁴⁰⁾。トランス1,4結合が99%, 結晶化度36%, 融点67°Cと低融点にもかかわらず、高弾性である。主な用途はゴルフボール外皮、ギブス、スポーツプロテクター、かつらの型取り材などである。また加硫すると形状記憶材料となる。すなわち、加硫後加熱し別形状にした後、そのまま常温に戻し固定する。再度加熱し融点以上になると加硫時の形状に復帰する。用途としては電線やパイプの接合、携帯用食器などが考えられる。

3.7.3 フッ素系TPE ダイキンはフッ素系モノマーのラジカル重合において、よう素化合物が示す特異な連鎖移動反応挙動(テロメリゼーション)を利用し、フッ素ゴム(A)とフッ素樹脂(B)からB-A-BタイプのTPEを開発、上市した。(A)はフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン系のコポリマー、(B)はETFE系とPVdF系がある。添加剤なしのため食品医療用のチューブや耐薬品性を生かした用途開拓が行われている。

3.7.4 その他 NR/PPやNR/HDPE系のTPEが検討されている。動的部分架橋や適当な伸張油の配合で物性が改良されてきている⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾。アラミドをハードセグメントとする新しい縮合系マルチブロックコポリマーの合成の試みもある⁴⁴⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾。また、STをLi触媒で重合後末端をアリルクロライドでアリル化したPSマクロマーの存在下、V-Al系触媒でエチレン、プロピレンを重合し、EPMにSTグラフトしたコポリマーを得た⁴⁷⁾。SBSを水添したSEBSとの優位性比較が待たれる。

4. お わ り に

ゴム工業界においてTPEに対する関心はこの1~2年急激に高まってきている。この理由は、ゴム製品のコストダウン志向と新素材をベースにした差別化とマーケットの拡大と考えられる。

もちろん、現状でのTPEはセットやクリープ特性など短所も多いので、熱硬化型加硫ゴムと共存しながら、今後も需要を伸ばしていくものと予想される。一方、日本の経済環境を加味すると、TPEも世界的競合やTPE相互の競合が始まっていると見られ、今後TPEメーカーも品質・コス

トに優れた製品を開発しつづけることが重要な課題である。

そのためにはエンドユーザー・加工メーカー・素材メーカーが一体となった開発が必要であり、本項がそのきっかけとなれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 古川淳二: 日ゴム協誌, **59**(8), 433 ('86)
- 2) 小松公栄: *ibicl*, **57**(10), 658 ('84)
- 3) 日ゴム協誌: TPE特集号, **57**(10), 668 ('84)
- 4) Coran, A. Y.: RCT, **53**, 141 ('80)
- 5) 寺西 丕: プラスチックス, **38**(1), 176 ('87)
- 6) 山下晋三, 小松公栄: “ゴム・エラストマー活用ノート”, 工業調査会('85/10)
- 7) European Rubber J., January, **21** ('86)
- 8) Legge, N. R.: *Elastomerics*, **117**(10), 19 ('85)
- 9) JSR SIS; JSR RB 技術資料(1986年)
- 10) *Modern plastics*, January, **61** ('87)
- 11) *Chemical Eng*, February **16**, 39 (1987)
- 12) *European Plastics News*, March, **31** (1987)
- 13) 化学工業用報 1987-7-23
- 14) 岸本泰志他: プラスチックス, **38**(9), 27 (1987)
- 15) 佐久間暢: プラスチックス, **38**(9), 21 (1987)
- 16) Holden, G., Chin, S.: *Adhesives Age*, **30**(5), (1987)
- 17) Menough, J.: *Rubber World*, **195**(3), 12 (1986)
- 18) Peterson, D. E., Weider, B. K.: *Plastics Engineering*, **42**(9), 49 (1986)
- 19) Issum, E. V., Peterson, D. E.: *Soc. Plast Eng Annual Tech Conf.*, **44**, 1013 (1986)
- 20) 特開昭61-120841
- 21) 特開昭61-26643
- 22) 特開昭60-96608, 60-96609, 59-215304
- 23) 特開昭60-248702
- 24) 山岡 昇他: 機能材料, **6**(6), 23 (1986)
- 25) 高沢茂治: プラスチック成形技術, **4**(3), 45 (1987)
- 26) 石油化学新聞 1986-3-24, 1986-3-27
- 27) 小林俊昭: プラスチックス, **38**(9), 64 (1987), 化学と工業, **39**(7), 524 (1986) など
- 28) 小山明夫: ポリフェイル, **24**(4), 27 (1987)
- 29) 石油化学新聞 1986-11-10
- 30) ウレタンフォームタイムス 1987-4-15
- 31) 八木貞文: プラスチックス, **38**(9), 79 (1987)
- 32) School, R.: *Rubber & Plast. News*, October 7, 1985, p. 33
- 33) Wehrenberg, R.: *Plast. World*, April, 30 (1985)
- 34) 鳥居秀康他: プラスチックス, **38**(3), 91 (1987)
- 35) 大日 優: プラスチックス, **38**(9), 94 (1987)
- 36) Sheridan, T. W.: *Plastics Engineering*, November, 37 (1986)
- 37) *Plastics Technology*, **32**(10), 21 (1986)
- 38) 福本 修他: 化学装置, **29**(2), 34 (1987)

- 39) Chen, A. T. *et al.*: *Rubber Chemistry & Technology*, **59**(4), 615 (1986)
- 40) 石井正雄他: *プラスチック*, **38**(9), 127 (1987)
- 41) *British Plastics & Rubber*, September, 1986, p. 34
- 42) Elliott, D. J.: *Kautschuk + Gummi, Kunststoffe*, **39**(7), 621 (1986)
- 43) Akhtar, S. *et al.*: *ibid*, **40**(5), 464 (1987)
- 44) Imai, Y. *et al.*: *Polym. J.*, **16**, 267 (1984)
- 45) Imai, Y. *et al.*: *ibid*, **17**, 1173 (1985)
- 46) Ogata, S. *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 000 (1986)
- 47) Jingjing, M. *et al.*: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **24**(11), 2853 (1986)
- 48) 谷本 勉, 宮地 巧: “合成ゴム” **92**, 42 (1985)
- 49) Coran, A. Y.: *RCT*, **53**, 141 ('80)

日本ゴム協会誌特集号バックナンバー

(送料 1 冊 80円)

巻 号	年 (昭和)	特 集 号 名	定価 (円)	会員 (円)
Vol. 56 No. 3	1983 (58)	流動性ゴム混和物	2,000	1,800
Vol. 57 No. 8	1984 (59)	ゴムの粘接着	1,200	1,080
Vol. 58 No. 3	1985 (60)	耐油性特殊ゴム	2,200	2,000
Vol. 58 No. 12	1985 (60)	ゴム材料の環境劣化と対策	2,200	2,000
Vol. 59 No. 2	1986 (61)	1985年国際ゴム技術会議特集号	1,500	1,350
Vol. 59 No. 4	1986 (61)	射出成形	1,200	1,080
Vol. 59 No. 6	1986 (61)	機能性エラストマー	1,200	1,080
Vol. 59 No. 11	1986 (61)	表面処理	2,500	2,250
Vol. 60 No. 2	1987 (62)	構造用接着剤	1,200	1,080
Vol. 60 No. 5	1987 (62)	表面・界面 (小特集)	2,500	2,250
Vol. 60 No. 7	1987 (62)	ユーザーとの座談会 (小特集)	2,500	2,250

協会誌特集号のうち上記バックナンバーの在庫が多少ありますので、御希望の方は本会図書係あてお申込み下さい。また、普通号は一部欠本がありますが57巻より現在60巻までそろっております。代金は現金書留か郵便振替 (東京 9—48393) にてお願いいたします。