熱可塑性エラストマー—TPSとTPOを中心に—

加 藤 清 雄*

Recent Advances in Thermoplastic Elastomer in Japan. -Application, Market and Material-

Kiyoo KATO (Asahi Kasei Chemicals Corporation, Synthetic Rubber Division, Technical and Development Department of Synthetic Rubber 1-3-1 Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa 210-0863, JAPAN)

Recent advances in Thermoplastic Elastomer in Japan are described, and trends of application, market and material development in the future are also forecasted.

TPEs global market is growing with 8-10% /year in this decade. Although the growing rate in Japan is not so high as that in the world, the trend will succeed also in Japan.

Especially, TPOs and hydrogenated TPSs (SEBS, SEPS) are growing very fast. TPOs based on metallocene catalyzed technology is very unique. Many TPOs of which structure (tacticity, narrow molecular weight distribution and block sequences) is well regulated, are developed for automotive materials, sheets and films applications. Also blend type of TPOs, especially TPVs have been well developed and commercialized.

Many grades of hydrogenated TPS are developing. The wide applications of the low and middle molecular weight type of hydrogenated TPS are thermoplastic modifier, adhesive, and compatibilizer for TPV, engineering plastics and polymer blends. High molecular weight type of hydrogenated TPS are well used for TPS elastomer compound which is used for automotive, liner cap of beverage, medical bag and medical tube. TPVs are growing because of its heat stability and oil resistance. New types of TPV named super-TPV are also developing. The global growth of TPE will be continued for next decade.

Key Words : Thermoplastic Elastomer, Hydrogenated, TPS, TPO, Metallocene, Automotive, TPV, Compatibilizer

1. 概 況

熱可塑性エラストマー(以下TPE)は、加硫、化学的架橋を行わずにゴム状弾性を発現する共重合体である。加熱すると流動するため容易に熱可塑性樹脂と同様の成形加工が可能であり、常温ではゴム状弾性を示す。TPEを分子構造で分けると①スチレン系(TPS)②オレフィン系(TPO)③塩ビ系(T-PVC)④ウレタン系(TPU)⑤ポリエステル系(TPEE)⑥ポリアミド系(TPAE)⑦その他となる。

TPEは世界で過去数年間に8~10%、特にTPOの動的架橋タイプ(TPV)とTPSの一種の水添系TPS(SEBS・SEPS)は2桁の成長¹⁾をしている。また、最近のナフサ高騰による原材料価格の上昇を反映して新しい加工技術を利用し、付加価値を高めるTPEが目立っている¹⁾。例えば大型部品の2ショット成形、薄肉で複雑な形状をしたチューブの吸引ブロー成形、高機能ブーツ/蛇腹の3次元ブロー成形、連続的に行われるパルプのゲート制御等である。

TPEの国内需要は自動車、建材、スポーツ、医療用途、

工業部品等の分野で急成長を遂げ、現在でも堅調に推移している。20年前のゴム技術フォーラムでゴム工業の今後の発展について上記用途分野の将来予測²⁾をしているが、TPEはこれら用途に着実に進出・拡大していることから当時の市場予測が的確だったことがわかる。

表1にTPE種類別の1986年当時の国内需要²⁾と2006年の国内メーカーの国内販売量³⁾(TPS以外は国内メーカーの輸出を含む販売量)を記した。国内需要と国内メーカー販売量であるため20年間の差異を単純比較はできないものの、T-PVC以外はこの20年間で著しい伸長をみせていることが理解できる。

*旭化成ケミカルズ(株)合成ゴム事業部 合成ゴム技術開発部(〒210-0863 川崎市川崎区夜光1-3-1)部長。1983年東京工業大学総合理工学研究科修了。同年旭化成工業(株)入社、現在に至る。専門は合成ゴム、熱可塑性エラストマー、ポリマーアロイ。SPE(Society of Plastic Engineers)日本支部理事。

表1 TPEの種類²⁾と20年間の国内市場の伸び

分類	拘束様式	軟質相	1986年当時の国内需要 ²⁾ (千t/y)	2006年の国内メーカー販売量 ⁴⁾ (千t/y)
スチレン系	凍結相 PS	BR, IR	20	78(国内販売のみ)
		水添BR 水添IR 水添BIR	資料なし	19(国内販売のみ)
オレフィン系	結晶相 PP, PE	EPDM EPM, NR EOM, EBM	23	190(輸出含む)
		SEBS, SEPS	資料なし	11(国内販売のみ)
塩ビ系	結晶相 結晶PVC	非結晶PVC	19～20	23(輸出含む)
ウレタン系	水素結合 及び結晶相 ウレタン構造	ポリエステル ポリエーテル ポリカーボネート	7.5	18(輸出含む)
ポリエステル系	結晶相 ポリエステル (PBT)	ポリエーテル ポリエステル	2.7	11(輸出含む)
ポリアミド系	結晶相 水素結合 ポリアミド	ポリエーテル ポリエステル	0.5	1.6(輸出含む)
ポリブタジエン系	結晶相 syn-1,2-BR	非結晶BR	資料なし	30(輸出含む)
フッ素系	結晶相 フッ素樹脂	非晶フッ素ゴム	0.1～0.2	0.5(輸出含む)

表2 各TPEの特徴と課題

	特 徴	課 題
TPS	ゴム弾性, 低温特性, 軽量化	熱安定性, 耐油性, リサイクル性
TPO	耐熱・耐寒性, 耐候性, 耐老化性, 軽量化, リサイクル性	耐傷つき性
T-PVC	圧縮永久ひずみ, 反発弾性, 屈曲疲労, 強度, 耐摩耗性, 耐傷付性	環境問題 (非ハロゲン)
TPU	機械的特性, 低温特性, 耐摩耗性, 耐油性	耐熱性, 耐水性, 硬度, コスト
TPEE	耐熱性, 耐候性, 耐屈曲性, 温度領域の広さ, 耐油性, 耐薬品性	圧縮永久ひずみ, 硬度, コスト
TPAE	軽量化, 成型加工性, 耐加水分解性, 熱安定性, 耐薬品性	PA 6 等と比べたときの耐熱性低下, 吸水性, 強靱性, コスト

ここ最近の国内メーカー TPE 種類別の販売量推移と
2007 年予想³⁾ を TPS (国内販売のみ: 図 1 - 1), TPO (図

スチレン系TPE国内販売量

図 1 - 1 国内メーカーの TPS の販売量推移

オレフィン系TPE販売量

図 1 - 2 国内メーカーの TPO の販売量推移

1 - 2), T-PVC 及びエンプラ TR (図 1 - 3) 別にそれぞれ示す。

TPS, TPO は環境規制の整備を背景に塩ビや合成ゴムの代替材料として需要が拡大傾向にあり, 幅広い分野で需要が堅調に推移している。

2005 年度の国内自動車生産台数は 1089 万台と 4 年連続のプラス成長³⁾ を示した。今後の自動車分野でのアジアを中心とした TPE 需要の動向を既存用途と塩ビや架橋合成ゴムの代替に分けると前者では今後も安定的な需要が期待される。しかし塩ビ代替はコスト的・性能・技術的に困難も多く, 可能な部分の代替はほぼ完了している。また加

塩ビ系、エンプラ系TPE

図 1 - 3 国内メーカーの T-PVC, エンプラ TR の販売量推移

表3 主要TPEの分類別用途³⁾

	TPS	TPO	T-PVC	TPU	TPEE	TPAE
自動車	表皮材, ホース類, エアバックカバー, バンパーPP改質	マッドガード, バンパーブーツ, エアホース, 内装表皮材, グラスランチャネル, ウェザーストリップ, エアバックカバー, ラック&ピニオンブーツ, CVJブーツ	ウェザーストリップ, パッキン類, ダクトカバー	ブーツ類, ショックアブソーバ, パッキン類, パネル, スノーチェーン	R&Pブーツ, CVJブーツ	パーキングケーブル, カバー
家電・弱電	電線ケーブル, プラグ類, プロテクトフィルム	ホース, パッキン類, 足ゴム, 電線ケーブルプロテクト	電線ケーブル, ホースパイプ, プロテクト, パッキン類	電線ケーブル	ギヤ類, ホース, プロテクト, パッキン, キーパッド, カールコード	消音ギヤ, 電線被覆キーボードカバー
工業用品	パッキン類, ノブ, マット, ガーデンホース, キャスター	ベルト, 工具グリッパ	ダクトホース, サクシオンホース, ガーデンホース	ホース, チューブ, ベルト, ローラ, カメラグリッパ	ホース, チューブ	
土木・建築	アスファルト改質, クラフトテープ, ローラクリーチ, 床材	止水シート・マット, ガスケット	止水シート, シール, ガスケット類, マット	シート・フィルム	橋梁用緩衝材	
スポーツ用品・雑貨	シューズ用ソール, ゴーグルバンド, ストックグリッパ, 粘接着剤	ローラ, スポーツ用品・文具・工具用グリッパ, アクアランプ, フィルム	玩具類, 文具類, 置物, 人形, フィルム	シューズ用ソール, 時計バンド	シューズ用ソール, ボール内袋, エアレスチューブ	シューズ用ソール, スキーブーツ
医療・ヘルスケア	紙おむつ, 注射器シリンジ, ガスケット, 血液パック・チューブ	歯ブラシ柄, クロメット採血管ギャップ	輸血パック, 輸血チューブ	コンドーム	ヘアブラシ	カテーテル
樹脂改質	PP・PS・PPE改質, 相容化剤			PVC, ABS, POM改質	他樹脂ブレンド	ナイロン改質ほか
その他	不織布	軟質PVC代替材		手袋コーティング, 不織布		

硫EPDMのリサイクルも積極的になされており, ゴム代替の流れも一巡した⁴⁾ 感もある. 今後の需要拡大には環境対応や安定供給にも配慮した信頼性のある材料開発とコストダウンが必要になろう. 表2に各TPEの特徴と課題を, また表3には主要TPEの分野別用途^{3, 4)}を示した.

以下TPE種別に発展と展望について述べるが, 特に高成長が期待される水添系TPSとTPOを詳述する.

2. 各種TPEの素材・用途開発の進歩

2.1 TPS

2.1.1 中低分子量TPS

TPEの中で最も加硫ゴムらしいといわれるTPSは靴底, 粘接着剤, アスファルト改質材, PS・PP等各種樹脂改質材等に使われる. TPSの2005年の国内市場規模はSBSで55,400t, SISで12,100t, 水添系(SEBS, SEPS等)18,200tの合計85,700t^{3, 4)}になったとみられる. SBSの国内販売量は近年2～3%程度と大きな伸びは見られない. またSISもテープ需要に大きな伸びが見られず, 横這いである(図1-2). SISはSBSと比べて熔融粘度・保持力・タック等のバランスに優れ, 粘接着剤用途で多く使われている. 国内各社は汎用TPSの増産より高付加価値用途の市場開拓に注力している.

SISはスチレン量やジブロック率を変量し, ホットメルト型粘接着剤に使われているが, タック改良にはこれら構造を変えることのみでは解決が困難である. 日本ゼオンはタック改良を目的に低分子量ポリイソブレンを導入した「クイントック」新グレードを展開⁵⁾している. SIS中で低分子量ポリイソブレンは油滴のように独立相を形成していると推定され, 柔軟性や変形除去後の復元力に関係して

いる⁵⁾と考えられている.

水添系TPSはPP, PS, PPE等の樹脂改質や, 射出成形用TPSコンパウンド用途への展開が中心であり, 塩ビや加硫ゴム代替によって国内需要年率5%以上(図1-4), 海外で10%以上¹⁾の伸長で推移している. 水添系TPSは国内では18,000t程度³⁾, 世界で110,000t程度の市場があると推定される. 水添TPSは耐候性, 耐熱老化性, 耐摩耗性に優れる. SEBS, SEPS, HSBR等があるが, 新グレードやこれら以外にも様々な構造・機能を有するポリマーが各社から次々と開発されている.

SEBS, SEPSの水添前の側鎖二重結合(ビニル量)比率を制御し, 溶解度パラメーターを変えることでポリオレフィンへの相溶性を制御できる. ソフトセグメント中のビニル量が大きくなるとガラス転移温度が上昇し, かつPPとの親和性が向上するため, PPブレンド物に制振性や軟質性を付与できる. 代表的なものに高ビニル型のSIS・その部分水添タイプであるクラレの「ハイブラー」やJSRの「ダイナロン」(高ビニルHSBR), 旭化成ケミカルズの

水添系TPSとTPSコンパウンド国内販売量

図1-4 国内水添系TPSおよび水添系TPSコンパウンドの販売量推移(国内販売のみ)

「タフテック」(高ビニルSEBS)がある。また、ビニル量の選択によりSEBSはPP/オレフィンゴムの相容化剤兼改質剤となり、PP系樹脂の低温性能・伸び改質剤として広く用いられている。

TPSには分類されないが、水添系のCEBCやSEBCがJSRから上市されている。Cは低ビニル量の水添ポリブタジエンであり、LLDPE構造に近く、結晶性を有する。このためPEとの親和性があり、LLDPE、PE、PP、PS等の相容化剤・改質剤となる。

水添系TPSはPS、PC、PBT、PPE、TPU等の芳香族系ポリマーとも親和性があるため、これら樹脂同士、あるいはこれら樹脂とポリオレフィンとの特殊コンパウンドの相容化剤にも用いられている。

SBSのポリブタジエン部のビニル結合のみを選択水添したSBBSはSEBSの基本的な性能を保持し、秩序-無秩序転移温度が完全水添型より低いために流動性に優れ、かつ低温特性、架橋性にも優れるため、粘接着剤、樹脂改質剤、架橋発泡体等に使われている。

リビングカチオン重合法によりポリスチレンブロック、ポリイソブチレンブロックを導入した新しいブロックポリマー、「SIBSTAR」をカネカが開発している⁶⁾。ソフトセグメントに残存二重結合を全く含まず、耐熱老化性に優れること、ソフト骨格に起因するバリア性、制振性、柔軟性を有し、新用途開発を展開中である。

2.1.2 TPSコンパウンド

高分子量のSEBS・SEPS・SEEPS(水添SIBS)等はPP、オイル、必要に応じて他樹脂等と溶融ブレンドすることでTPS系コンパウンドに使われる。TPS系コンパウンドはPPのマトリクス中に水添TPSが均一分散している。これはTPVのモルホロジーと同じであり、TPSコンパウンドの拘束相はPSではなくPPの結晶相と考えることができるのでTPOに分類される(表1)。

TPS系コンパウンドの耐熱性向上にはPPEブレンド、耐熱・耐油性向上には動的架橋やエンブラブレンド等がなされている。

TPSコンパウンドの国内メーカーの2005年度販売量^{3, 4)}は約11,000t、対前年比7.7%増と推定され、大幅な成長を見せている(図1-4)。塩ビ代替材料としての需要増に加え、加硫工程がなく生産性が高い、悪臭がない、着色の自由度が大きいといった特徴を生かし、加硫ゴム代替で量を伸ばしている。最大の需要分野は医療用途である。図2にTPSコンパウンドの販売量推移を示す。PETボトル用キャップライナー材、パソコン電気系統材料、電線被覆材等の家電・OA分野がこれに次ぐ。医療・食品用途は一般的な性能に加えて医療衛生性・食品衛生性が要求されるが、他材料では得にくく、このためTPSコンパウンドが多く用いられている。自動車分野が急激に伸びたのは動的架橋

TPSコンパウンド需要別販売量推移

図2 TPSコンパウンドの国内販売量推移

型のTPSコンパウンド出現のため³⁾である。SEBS又はSEPSタイプのTPSを動的架橋でPP中に分散させたもので耐熱性や耐薬品性、圧縮永久ひずみが改良されている。スチレン末端ブロックを選択的に架橋したタイプもKRAIBURGから上市されている。また、TPS型TPVとTPUとのアロイは極性樹脂基材への接着性を改良した変性動架橋TPSとして展開されている。

2.1.3 TPSコンパウンド原体用高分子量TPS

TPSコンパウンド用原体は高分子量SEBS、SEPS、SEEPSが使われる。これらはクレイトンポリマー、クラレ等から販売されており、旭化成ケミカルズも現在上市検討中である。

ここ数年で、新しい構造を有する高分子量TPSが開発、上市検討されている。クラレはSEEPSでハードセグメントが架橋可能な製品⁷⁾を開発した。特許からパラメチルスチレンとスチレンのコポリマーがハードブロックと推定される。パーオキサイドでソフトのみならずハードも架橋可能で耐油性・耐熱性が向上する。特に長期的な高温圧縮永久ひずみに優れることが特徴である。クレイトンポリマーは「クレイトンA」を開発した。特許からスチレンブロックとスチレン/水添ブタジエンを含むソフトブロックを持っていると推定される。特徴は流動性、寸法安定性、極性樹脂との融着性を挙げている。低分子量体と高分子量体があり、TPSコンパウンドとしたときに広範囲のせん断変形加工に対応できる。旭化成ケミカルズでは高スチレンタイプのHSBRである「SOE-SS」を既に上市しているが、TPSコンパウンドの耐傷付性、圧縮永久ひずみを非架橋で塩ビ以上に改質できる改良グレードを上市検討している。高分子量SEBS、PPとの相互作用を高める構造を分子鎖に導入しており、SEBSとのハイブリッドコンパウンド用の原体としての使用が推奨される。

2.2 TPO

TPOはコンパウンド型、リアクター型、樹脂改質用オレフィンエラストマーの3種類に分けられる。それぞれについて最近の動向について説明する。

表4 オレフィン系エラストマーの主要製品⁴⁾

	種類	グレード名	密度(g/cm ³)	特徴
タフマー	エチレン- α オレフィン共重合体	タフマー-A	0.885	①非晶または低結晶ポリオレフィンで、低温領域でも優れた柔軟性 ②無色透明、屈折率も他のオレフィンと大差ないのでブレンド品の透明性低下がない。 ③各種ポリオレフィンとの親和性に優れ、ドライブレンドで成型可能 ④均質性に優れ、ゲルフリーなためフィッシュアイのないフィルム成型可能 ⑤PEやPP同様、耐熱老化性・耐候性に優れる
		タフマー-P	0.870	
	プロピレン- α オレフィン共重合体	タフマー-XR	0.89	
	1-ブテンホモポリマー及びコポリマー	タフマー-BL	0.900 - 0.915	
	プロピレン- α オレフィン共重合体 (メタロセン)	タフマー-XM		
エンゲージ	エチレン・1-オクテンコポリマー (EOM)		0.857 - 0.910	①結晶化度が低く、可撓性、ゴム弾性、圧縮永久ひずみ、耐熱性、透明性等の機能有する。 ②インサイト触媒技術により均質な分子構造を有する ③長鎖分岐を主鎖に導入でき、溶融張力などの機能を有する ④PPへの分散性に優れ、TPOの耐衝撃改質材としてEPDM等を上回るコストパフォーマンスを持つ。
	エチレン・1-ブテンコポリマー (EBM)		0.857 - 0.905	①分子量分布拡大によるハンドリング性の改善 ②長鎖分岐の量の制御による溶融張力の向上、メルトフラクチャー、ダイスウェルの改善、機械物性の維持 ③高分子量/高粘度タイプのグレードラインアップによる機械物性、溶融粘度等の向上

2.2.1 コンパウンド型TPO

TPOはハードセグメントにPPあるいはPE、ソフトセグメントにEPDMあるいはEPMを主に使用したTPEである。さらにコンパウンド型TPOは単純ブレンド(非架橋タイプ)と動的架橋(全面架橋、部分架橋タイプ)に分けられる。動的架橋タイプは特にTPVと呼ばれ、引張り強度や永久伸び、耐油性が単純ブレンド系に比べて向上する。

コンパウンド型TPOは自動車分野が総需要の70%程度を占める。TPOの課題であった耐傷付性、圧縮永久ひずみの改良がオレフィン型TPVで精力的に行われ、最近の市場の伸びはTPVが架橋EPゴム代替を進めたため^{3, 4)}と考えられる。PP/EPDM, PP/NBR, PP/NR, PE/EPDM, アクリルゴム/PP, IIR/PP, スチレン系TPS/PPが開発・上市されている⁸⁾。動的架橋には主に過酸化物架橋、フェノール樹脂架橋があり、押出機中でPP, EPDM, 架橋剤、オイル等を溶融混練させながら架橋させる。原材料の添加順序や滞留時間等、相容化剤の選定によるモルホロジーの制御に各社それぞれノウハウを有していると考えられる。インパネ・ドアトリムの表皮材、ウェザーストリップ等のボディーシーリング材、ステアリングブーツ、エアダクト、エアバックカバー等の自動車用途、家電用ホース、機器内配線や電源コード被覆材、土木・建築用途等が主用途^{3, 4, 8)}である。

2.2.2 リアクターTPO

リアクターTPOは重合時にEPM等のゴム成分を導入した直後重合型の軟質PO系樹脂である。PPブロックコポリマーと製法上の区別はないが、リアクターTPOでは40～50%以上、PPブロックコポリマーでは5～20%程度のゴム量のものが多い。

主用途はフィルム・シートや自動車向けなどであり、脱塩ビ化のための柔軟性の高いリアクターTPOの需要が高

くなってきている。

2.2.3 樹脂改質用オレフィン系エラストマー

樹脂改質用オレフィン系エラストマーとしては、世界的にはダウケミカルの「エンゲージ」、国内は三井化学「タフマー」がトップであり、他にJSRのEBM・EPRなどがある。樹脂改質用オレフィン系エラストマーの主用製品の概要⁴⁾を表4に示す。

最近の素材開発動向としてメタロセン等の触媒技術を用いた新製品が多く市場に出ている。三井化学「タフマーXM」はチーグラ・ナッタ触媒系の「タフマーXR」に比べて分子量分布とコモノマー分布が均一であり、低融点化が達成され低ヒートシール化が可能となり、フィルム用途に展開されている⁴⁾。また同社の「ノティオ」もメタロセンを用い、結晶と非晶をナノオーダーに構造制御しており、ゴム弾性や柔軟性と耐熱バランス、PPへの相容性等に優れることが特徴である。各種フィルムや自動車材料に展開している。ダウケミカルはInfuse熱可塑性オレフィンブロックコポリマー(OBC)を開発中^{1, 10)}である。本エラストマーは直鎖状ポリエチレンブロックとエチレン-オクテンのソフトセグメントから成り、高融点(約120℃)と高結晶化温度(約100℃)を有する。しかしOBCの T_g はエチレンのランダムコポリマーに似ており、このため同じような低温延性を有する。また低圧縮永久ひずみと良耐摩耗性も特徴であり、自動車用途への展開が期待¹⁰⁾される。

住友化学も新触媒技術を用いたPP系完全非晶性の軟質エラストマー「タフセレン」を開発¹¹⁾している。PPとの相容性に優れ、PPの延伸加工特性、耐摩耗性、透明性等の改質が可能である。粘着性、フィラー受容性にも優れることから、粘着剤、難燃配合等にも応用されている。

2.3 T-PVC

T-PVCには①高重合度PVCの微結晶と②重合で生成す

る部分架橋構造を拘束相とするタイプ¹²⁾がある。

用途は自動車の内外装向けが主力製品である。インパネについてはT-PVCの有する耐傷付性や質感、ソフト感から上級者向けに使われていた⁹⁾が、ここ数年はスラッシュ成形用のTPUパウダーが開発・上市され、また普及車ではTPOの使用も増え、T-PVCの需要は低調となっている^{3, 4)}(図1-3参照)。土木建築分野はパッキン類、サッシ用機密材等の耐水性とコストが要求される製品向けに使用されている。電線被覆は艶消し、柔軟性、ソフト感などからVCTケーブルやパソコン周りのケーブルに使われている。

技術動向⁸⁾としてPVC/NBR, TPV/PVCブレンド, TPU/PVC, PVC/EVA-g-エチレン・アクリレートのようなPVCとの複合化・アロイ化により耐熱性・耐候性・耐油性・艶消し外観・低圧縮永久ひずみを改善したものが多く開発されている。この場合、PVCが拘束相・ゴム弾性はゴムやTPEで発現させる。今後、複合化により一層高性能化が進むと思われる。

2.4 TPU

TPUはイソシアナート(TDI(トリレンジイソシアナート), MDI(ジフェニルメタンジイソシアナート), HDI(ヘキサメチレンジイソシアナート)等)とポリオール(PTMG(ポリオキシテトラメチレングリコール, PPG(ポリオキシプロピレングリコール))やポリエステルジオール(アジペートタイプ, ラクトンタイプ), ポリカーボネートジオールなどのソフトセグメントで構成されたTPEである。高機械強度、低温特性、耐久性、TPE中で最高の耐摩耗性や極性ポリマーとの易ブレンド性、圧縮永久ひずみに優れる。

TPU市場は順調に推移し、世界で357,000t、国内では15,000t¹³⁾であり、国内で5%程度の成長を示している(図1-3)。特に中国・インド等での海外需要が高く、アジアへの輸出が好調^{3, 4)}である。

TDI等の芳香族イソシアナートタイプのTPUは紫外線で劣化、黄変する。各社はHDI等の特殊なイソシアナート基を導入した無黄変グレードを上市し、自動車用途、OA機器ハウジングへの展開が進んでいる。自動車のインパネ表皮での脱塩ビ化の動きを受けて、スラッシュ成形用のTPUパウダーやスプレー成形に使用する熱硬化性TPUが開発された。パウダーには真球状タイプとTPUベレットを冷凍粉碎するタイプがある。押出分野では耐圧ホース、チューブ類、フィルム・シート向けはエアマット、健康器具等の介護関連製品向け需要が堅調に推移している。

TPUとSEBSとのブレンドやシリコーンをソフトセグメントに導入したタイプ^{1, 14)}も上市されている。

2.5 TPEE

TPEEはハードセグメントにPBT, ソフトセグメントにPTMG, PPGまたは脂肪族ポリエステル(ポリラクトン等)が使用される。

他TPEに比べ、耐熱性、耐油性、耐衝撃性、屈曲疲労性に優れ、射出成形性や着色性が良好である。

TPEE市場は自動車への堅調な採用や電気・電子や日用雑貨品への用途開拓で市場が拡大¹⁵⁾しており、国内市場は年率7~10%増の推移が見込まれる。東レ・デュポン「ハイトレル」と東洋紡「ペルプレン」でシェアの90%以上を占めているが、三菱化学の「プリマロイ」が雑貨分野でシェアを伸ばしている。本製品はTPEEをマトリックスとし、TPSをドメインとすることで柔軟性と圧縮永久ひずみを持たせることを可能⁴⁾とした。東レ・デュポンでも架橋特殊ゴムをTPEEに分散させた柔軟グレードをラインアップしている。また同社はデュポンが開発したETPVの市場展開を図っている。ETPVはTPEEマトリックスに架橋型高性能ゴムを分散させた動的架橋型TPEEであり、TPEEの50%の圧縮永久ひずみ、硬度60~70Aで150℃の耐熱性が有るとされる。

TPEEは他TPEやゴムとの複合化による新材料開発により今後も市場を伸ばしていくと考えられる。

2.6 TPAE

TPAEはハードセグメントにPA6, 12, 66, 11, 12等のポリアミド、ソフトセグメントにPTMG, PPG等からなるブロック共重合体である。ハードセグメントの異なるタイプが種々開発されている。TPAEのここ数年の国内需要は前年並みの水準にとどまっているものの、スポーツシューズやスキーブーツ向けなどの販売がアジア向けに伸びており、2005年は1590tと前年比5%増で推移^{3, 4)}している。家電・OA機器、スポーツ・レジャー、改質剤の4大用途にそれぞれ25%程度ずつを占める。特に優れた消音特性や耐摩耗性、寸法安定性のため、複写機やプリンター、VTR, MD, DVD等の駆動部ギア等に採用されており、特に改質剤分野への展開も期待されている。

3. 今後の展望

TPEの国内需要の成長はやや落ち着いた感があるが、世界レベルでみれば高成長は今後も続く。メタロセン等の触媒技術を利用したブロックの導入や立体規則性が精密に規制されたTPOは今後も次々と出現してくると思われる。

また、他樹脂・他TPE・ナノフィラー・機能性フィラーとの複合化TPEは一層用途開拓も進むだろう。

今後の熱可塑性エラストマーの展開の一端として①メタロセン等の新触媒を用いた新しいTPEの開発、②後架橋による高性能化、③異種材料との複合成形、④樹脂ブレンドの創出、⑤リサイクル・再利用の活用、⑥ナノコンポジ

ット等が成長すると最近の秋葉の著書⁸⁾に書かれている。

①については既に述べた。②は分子末端や主鎖に反応基を導入した熱可塑性エラストマーやPEが実用化されつつあり、水架橋や光反応性により後架橋したエラストマーが電線用途やチューブ・パイプ類、感光材等に使われている。今後の更なる成長が期待される。③の異種材料との複合化はETPVやsuper-TPV, TPU/TPSコンパウンド等が相当する。動的架橋技術やリアクティブプロセッシング、相容化技術がキーテクノロジーとなる。中でもTPVは種々の素材を組み合わせ、今後も高性能・高機能化が進む。Super-TPVは、シリコンゴム、アクリルゴム、アイオノマー、ニトリルゴム等をベースにした材料が開発されている。これらはTPEE、エンジニアリングプラスチック等のドメインの中に動的架橋でゴムを分散したものであり、耐熱性や耐油性が著しく優れる。最近、マトリクスにPA6、ドメインがアクリルゴムのTPVが日本ゼオンから開発^{1,16)}された。耐グリース性でTPEEをしのぐ性能が報告されている。高スチレンHSBRもエンブラやTPVと複合化し、耐摩耗性、制振性の軟質材料として用いられている。

③④⑤⑥に重要な役割を果たす相容化剤が各社から上市されているが、中でも変性TPSが期待されている。既存変性タイプは官能基が主鎖にグラフトしたものである。一方、末端変性タイプはアミノリチウム開始剤やリビングアニオン重合の末端変性技術により得られたSBSやSEBS等である。SEPSの分子末端水酸基を利用してポリウレタンをブロック化したものも開発されている。

これら変性TPSはリアクティブプロセッシングによってポリアミドやPET, ポリ乳酸等の極性樹脂の改質、ポリ乳酸/PP, ポリ乳酸/PC, PP/PMMA, ポリオレフィン/TPU等の各種コンパウンドの相容化剤, TPV生産時の相容化剤, 新しいブロックポリマー(TPE)の創生に使える可能性¹⁷⁾がある。また、無機フィラーや機能性フィラーの高分散にも有効であり、機能性エラストマーの設計にも展開されるだろう。さらに変性TPSと有機化クレー等のナノコンポジットも各種報告されている。エラストマーナノコンポジットは樹脂ブレンドの表面特性や剛性を改良¹⁸⁾する。あらかじめエラストマーナノコンポジットのマスターバッチを作っておき、それを樹脂ブレンドすることで自動車外装材料等への実用化が待たれる。

4. 最 後 に

以上、TPEの発展と展望について述べたが、片寄った内容となったことをお詫びしたい。今後はますます樹脂、他TPEとの複合化が進み、従来法で分類できない高機能・高性能のTPEが次々と出現してくるだろう。紙面の

都合で割愛したが、生分解性のTPEや植物由来のTPEも開発が進んでおり、コストが下がれば急激に用途も増えていくものと考えられ、期待される。

References

- 1) Modern Plastics Worldwide, *World Encyclopedia*, 107 (2006)
- 2) Furukawa, J.: *Gomu Gizyutsu Forum* Eds.: “Tenkanki no Koubunshi Kougyou”, Posuty Corp., Tokyo, p. 80 (1987)
- 3) Yano Research Institute Ltd. Eds.: “2004 Nenban Netsukasosei Elastomer Sijou no Tenbou to Senryaku”, Yano Research Institute Ltd., Tokyo (2004)
- 4) Yano Research Institute Ltd. Eds.: “2006 Nenban Netsukasosei Elastomer Sijou no Tenbou to Senryaku”, Yano Research Institute Ltd., Tokyo (2006)
- 5) *Polyfile*, **42**(496), 52 (2005)
- 6) *ibid*, **42**(496), 57 (2005)
- 7) Takamatsu, H.: *JETI*, **54**(12), 96 (2006)
- 8) Akiba, M.: “Netsukasosei Elastomer no Subete”, Kougyou Chousa Kai, Tokyo (2003)
- 9) Kusakawa, N.: “Jidousha to Koubunshi”, CMC, Tokyo (2006)
- 10) *Plastic Technology*, Feb., 23 (2007)
- 11) *Polyfile*, **42**, 496, 50 (2005)
- 12) Yamabe, R.: *JETI*, **54**(12), 107 (2006)
- 13) Kakinuma, Y.: *ibid*, **54**(12), 113 (2006)
- 14) Watanabe, T.; Komatsu, K.: “Yasashii Gomu Elastomer”, Sankoshuppan, Tokyo (1998)
- 15) Kawaguchi, Y.: *JETI*, **54**(12), 81 (2006)
- 16) Zama, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **79**, 257 (2006)
- 17) Kato, K.; Fujiwara, M.; Araki, Y.: *JETI*, **54**(12), 85 (2006)
- 18) Nishi, T.; Izawa, S.; Akiyama, S.: *Koubunshi Gakkai Koubunshi ABC Kenkyuukai* Eds., “Polymer ABC Handbook”, NTS, Tokyo (2001)

日本語表記参考文献

- 1) Modern Plastics Worldwide, *World Encyclopedia*, p. 107 (2006)
- 2) 古川淳二監修, ゴム技術フォーラム編集: 転換期の高分子材料, ポスティブコーポレーション, 東京, p.80 (1987)
- 3) 矢野経済研究所編集: 2004年版 熱可塑性エラストマー市場の展望と戦略, 矢野経済研究所, 東京 (2004)
- 4) 矢野経済研究所編集: 2006年版 熱可塑性エラストマー市場の展望と戦略, 矢野経済研究所, 東京 (2006)
- 5) ポリファイル, **42**(496), 52 (2005)
- 6) ポリファイル, **42** (496), 57 (2005)
- 7) 高松秀雄: *JETI*, **54**(12), 96 (2006)
- 8) 秋葉光男: 熱可塑性エラストマーのすべて, 工業調査会, 東京 (2003)
- 9) 草川紀久: 自動車と高分子材料, シーエムシー, 東京 (2006)
- 10) *Plastics Technology*, Feb., p. 23 (2007)
- 11) ポリファイル, **42**(496), 50 (2005)
- 12) 山部良一: *JETI*, **54**(12), 107 (2006)
- 13) 垣沼幸則: *JETI*, **54**(12), 113 (2006)
- 14) 渡邊隆, 小松公栄: やさしいゴム・エラストマー, 三光出版, 東京 (1998)
- 15) 川口泰治: *JETI*, **54**(12), 81 (2006)
- 16) 座間義明: 日本ゴム協会誌, **79**, 257 (2006)
- 17) 加藤清雄, 藤原正裕, 荒木祥文: *JETI*, **54**(12), 85 (2006)
- 18) 西敏夫, 伊澤慎一, 秋山三郎監修, 高分子学会 高分子ABC研究会編集: ポリマーABCハンドブック, NTS, 東京 (2001)