

## ●無黄変熱可塑性ポリウレタンエラストマー

ウレタン研究所 エラストマーグループ

小出 和宏  
横田 博栄

## 1. はじめに

ポリウレタン樹脂は、ウレタン結合を持つ樹脂の総称であり、フォーム、接着剤、塗料等多岐に渡る分野に使用されている。

ポリウレタン樹脂の一種である熱可塑性ポリウレタンエラストマー（TPU）は、ウレタン結合を介して線状に重合されたポリマーであり、ゴムとプラスチックの中間的な領域をカバーするエラストマー材料に位置付けられる。

TPUはプラスチックと同様の成形加工が可能なため生産性が高く、また、ゴムと比べて強靱で耐摩耗性に優れるという特徴を持つため、産業用チューブ、エスカレーター手摺、各種フィルム等の強度を要求される分野に使用されている。

TPUはジイソシアネート、短鎖ジオール、高分子量ジオールからなる3成分の共重合により得られる線状ポリマー骨格を基本としている(図1)。イソシアネート基と水酸基の重合により生成するウレタン結合は、水素結合に由来する高い凝集力を持つことが特長であり、特にジイソシアネートと短鎖ジオールの重合

により生成する高ウレタン基濃度のセグメント（ハードセグメント）は、凝集して疑似架橋点として機能する。一方、高分子量ジオールを主成分とするセグメント（ソフトセグメント）は、変形に対する自由度が高く、ポリマーに柔軟性を付与する役割を担う（図2）。

TPU の設計においては、ポリマー中のハードセグメントの比率、高分子量ジオールの選択が重要な要素となり、機械強度、耐久性等の必要性能に応じて両者が最適化される。

本稿では、光による変色をほとんど起こさず、また、良好なゴム弾性を有する XN-2000 シリーズについて紹介する。

## 2. XN-2000 シリーズの特長

## [1] ジイソシアネートの特長

汎用グレードのTPUでは、ジイソシアネートにMDIが用いられており、強靱な樹脂を得ることができる。一方で、MDIを使用したTPUは光曝露環境下で黄変する傾向にあり、透明性や意匠性が特に重視される用途への展開には不向きと言える。

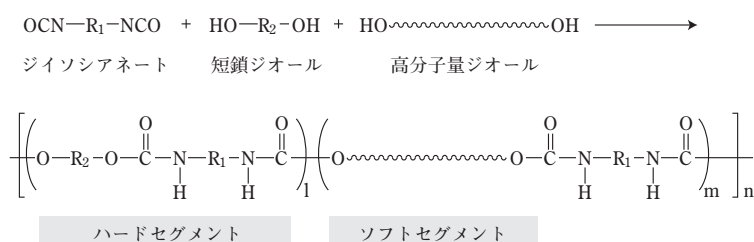


図1 TPUの構造

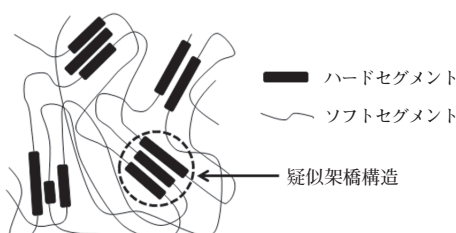


図2 TPUのミクロ相分離構造

XN-2000 シリーズでは光による黄変を抑制するため、ジイソシアネートに脂肪族ジイソシアネートである HDI を採用している。脂肪族ジイソシアネートとしては水添 MDI も候補となるが、HDI と水添 MDI には構造上大きな差異があり、得られる TPU の特性もこれに付随して大きく異なったものとなる（表 1）。

HDI は単一構造かつ直鎖状であるために規則性の高いハードセグメントが生成し、強い凝集力を発現する。そのため、ハードセグメントとソフトセグメントがマイクロ相分離し、ソフトセグメントは自由度を損なうことなく柔軟成分として十分に機能できる。この性質により、HDI を使用した TPU は、樹脂全体として良好なゴム弾性を達成するとともに、成形品の表面を微細加工した際にも形状消失が起こりにくいという特長を有する。また、HDI から得られるハードセグメントは溶剤に侵されにくく、水添 MDI を使用した TPU と比べて高い耐溶剤性を発揮する。

表 1 HDI と水添 MDI から得られる TPU の特性

|          |         | HDI | 水添 MDI |
|----------|---------|-----|--------|
| 構造       |         | 単一  | 異性体混合物 |
| ハードセグメント | 規則性     | 高い  | 低い     |
|          | 凝集性     | 強い  | 弱い     |
|          | マイクロ相分離 | 大   | 小      |
| TPU 特性   | 耐溶剤性    | ◎   | △      |
|          | ゴム弾性    | ◎   | △      |
|          | 透明性     | ○   | ◎      |
|          |         |     |        |

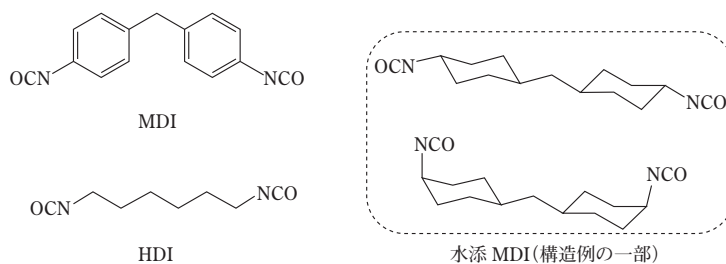


図 3 ジイソシアネートの構造

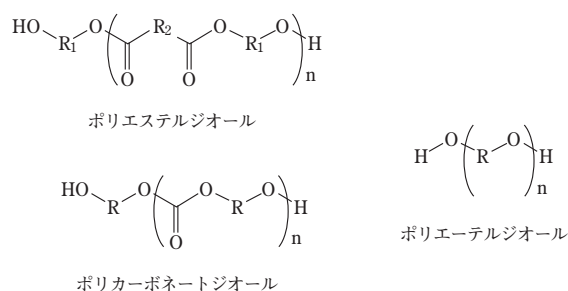


図 4 高分子量ジオールの構造

HDI を選択した場合のデメリットとしては、光透過性の低下が挙げられる。光透過性の低下は、マイクロ相分離の過度な進行によりハードセグメントやソフトセグメントの部分結晶化が進むことに由来する。XN-2000 シリーズでは、合成条件と高分子量ジオールの最適化により、このデメリットの最小化に取り組んでいる。

## [2] 高分子量ジオールの特長

TPU に用いられる高分子量ジオールは、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカーボネート系に大別できる。ポリエステルジオールを使用した TPU は耐熱性や耐油性に優れるものの耐水性に劣り、ポリエーテルジオールを使用したものは耐水性に優れるものの耐熱性に劣るといった具合に、TPU の耐久性は選択する高分子量ジオール種により大きく変化する。

XN-2000 シリーズでは、耐熱性と耐水性を両立できるポリカーボネートジオールを採用しており、優れた耐久性を備えている。さらに、ポリカーボネートジオールの分子構造の最適化により、十分な光透過性を確保している。

## 3. XN-2000 シリーズのグレード

XN-2000 シリーズには、硬さの異なる XN-2001、XN-2002、XN-2004S の 3 グレードがある（表 2）。図 5 に XN-2001、XN-2004S の動的粘弾性挙動を示す。

XN-2000 シリーズは、常温域の  $\tan \delta$  が十分に低いことに加えて貯蔵弾性率も安定している。そのため、良好なゴム弾性と安定した硬さを有するエラストマー材料となる (表 3)。

#### 4. XN-2000 シリーズの耐久性

XN-2000 シリーズは、ポリカーボネートジオールを採用したことで高い耐久性を備えている。以降にジイソシアネートに MDI を用いた汎用 TPU (エステル系、エーテル系) と XN-2001 を比較することで、XN-2000 シリーズの各種耐久性能を例示する。

XN-2001 は光に対する安定性を有しており、耐候試験においても黄色度 (YI) の上昇は低く抑えられている (図 6)。熱に対しては、汎用エステル系 TPU に次ぐ耐久性を有しており、また、高い耐水性を有している (図 7、図 8)。

XN-2001 は酸・アルカリに侵されにくく、変色も起こしにくい (図 9、図 10)。溶剤に対しては、やや

トルエンで膨潤する傾向にあるが、その他溶剤に対する耐久性は汎用エステル系 TPU に匹敵するものとなる (図 11)。

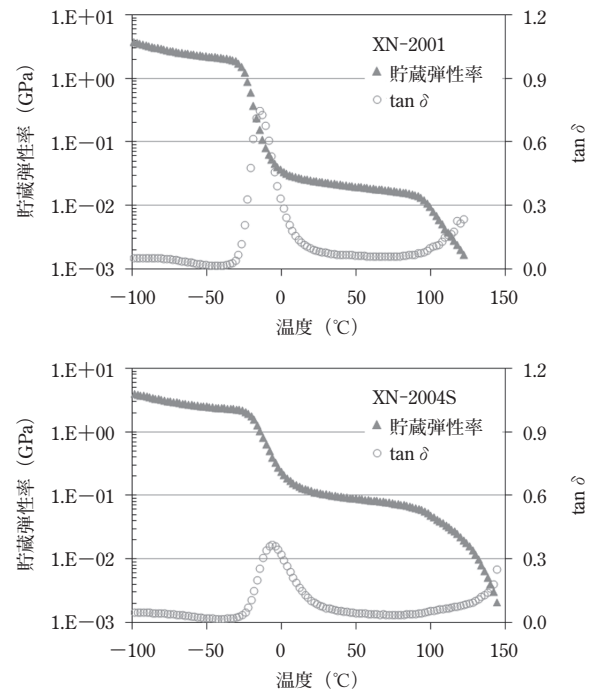


図 5 XN-2000 シリーズの動的粘弾性

表 3 XN-2000 シリーズの硬さ

| グレード         | XN-2001 | XN-2004S |
|--------------|---------|----------|
| 硬さ 0°C       | 87      | 96       |
| (JIS-A) 25°C | 85      | 95       |
| 40°C         | 85      | 94       |
| 60°C         | 84      | 93       |
| 80°C         | 82      | 92       |

表 2 XN-2000 シリーズのグレード

| グレード                    | XN-2001 | XN-2002 | XN-2004S |
|-------------------------|---------|---------|----------|
| 硬さ (JIS-A)              | 85      | 90      | 95       |
| M <sub>100%</sub> (MPa) | 5.6     | 6.5     | 9.4      |
| 引張強度 (MPa)              | 44      | 49      | 59       |
| 伸び (%)                  | 780     | 730     | 620      |
| 引裂強さ (kN/m)             | 79      | 88      | 115      |
| Tg (°C)                 | -22     | -22     | -18      |
| ヘイズ (%)                 | 1.6     | 1.7     | 1.9      |
| 色彩 (b*)                 | 1.6     | 1.6     | 1.8      |

(\*) Tg: 動的粘弾性 E'' のピーク温度 (11Hz)

(\*\*) ヘイズ、b\*: 150 μm 厚押出フィルム

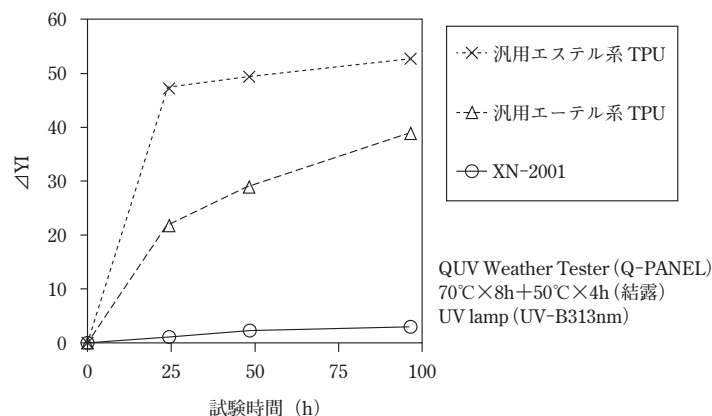


図 6 光安定性

このように、XN-2000 シリーズは幅広い環境下で外観や物性を損なうことなく安定して使用することができるという特長を備えており、汎用 TPU では難し

かった用途をカバーして TPU の適用分野を広げる役割を担うことができる。

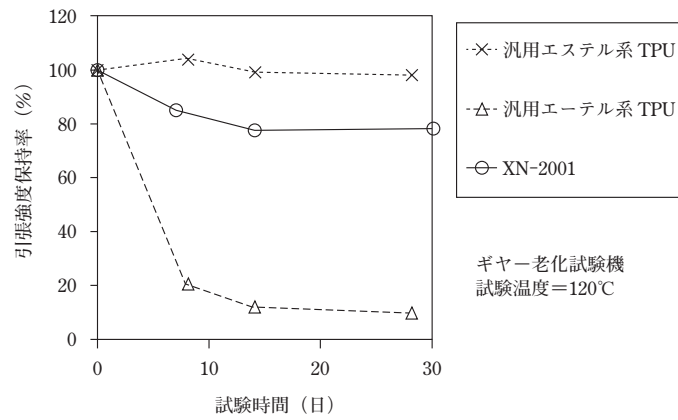


図7 耐熱性

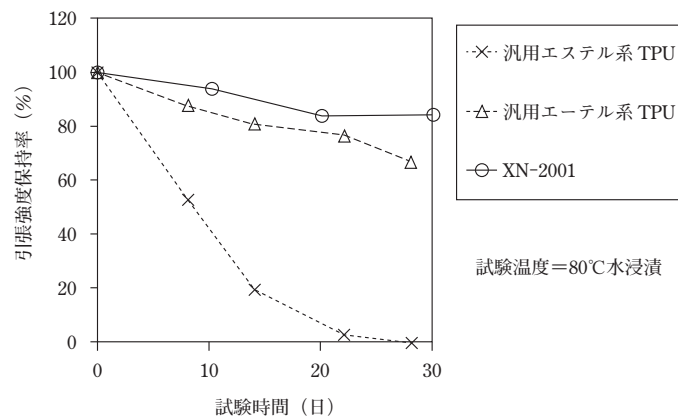


図8 耐水性

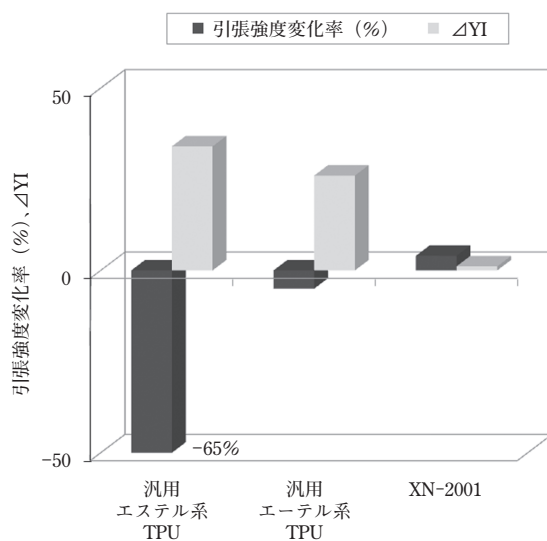


図9 耐酸性 (10%塩酸浸漬、23℃×28日)

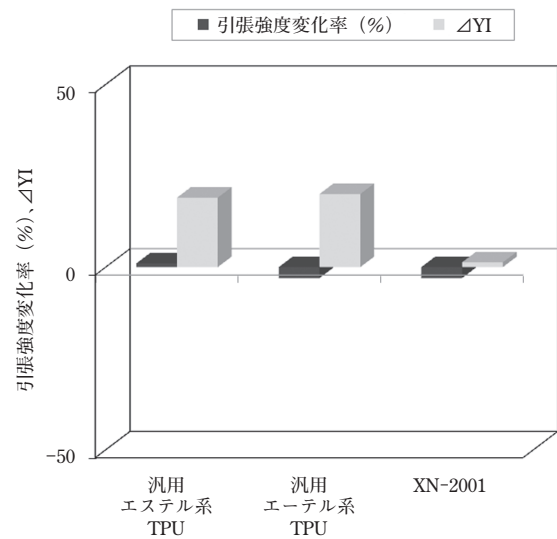


図10 耐アルカリ性 (10%NaOH 水溶液浸漬、23℃×28日)

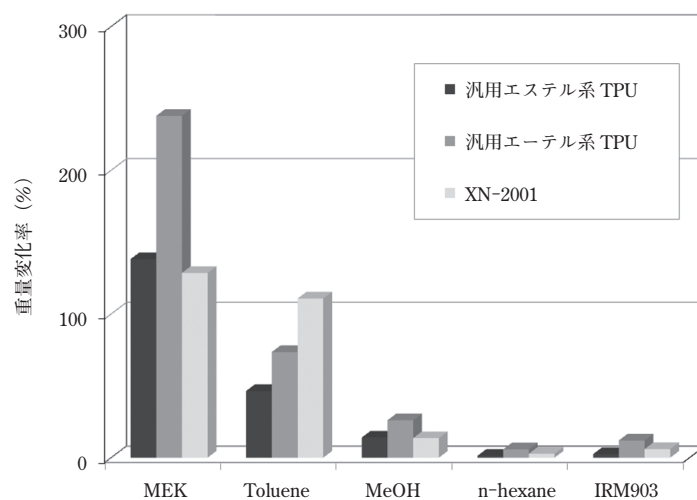


図 11 耐溶剤性 (IRM903：85℃×14 日浸漬、その他の溶剤：23℃×3 日浸漬)

## 5. おわりに

本稿で紹介した XN-2000 シリーズは、良好なゴム弾性と高い耐久性を両立したハイエンドな TPU として様々なニーズに貢献できるものと期待している。

また、当社では顧客の成形機や要求性能に合わせて XN-2000 シリーズや汎用 TPU のカスタマイズを行っており、今後も顧客ニーズに積極的に応えたグレード開発を継続していく。

