

●高耐久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

米村 隆平
太田 太
横田 博栄

1. はじめに

ポリウレタンエラストマーは、ウレタン基を含む非フォーム系の高分子材料であり、熱硬化性ポリウレタンエラストマー（TSU）と熱可塑性ポリウレタンエラストマー（TPU）に分類される。一般的に TSU は、2 種類以上の原料を金型内に注型し、熱で硬化させ成形する。原料中に化学的架橋点を導入できることから、耐熱性能、圧縮永久歪に優れ、工業用ロール、各種ベルト等の精密部品に広く応用されている。一方、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、熱により溶融し押出、射出、ブロー成形が可能となることから、産業用チューブ、エスカレーター手摺、各種フィルム等の用途に使用されている。

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 成分の反応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反応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。特にジイソシ

アネートと短鎖ジオールの反応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、ジイソシアネートに 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、高分子量ジオールにポリカーボネートジオール（PCD）を用いた MDI ポリカーボネート系 TPU（PCD 系 TPU）の耐久性、リサイクル性、電気特性について紹介する。

なお本技術は、TPU に高い耐久性を付与することによる製品の寿命延長や交換頻度の低減、リサイクル性向上による資源の有効活用を可能にし、循環型社会の構築や環境負荷低減に貢献するものである。

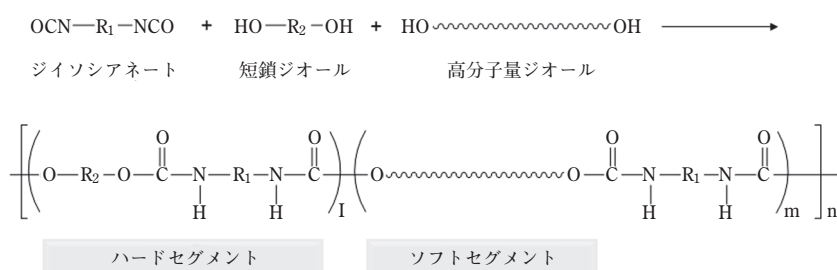


図 1 TPU の構造

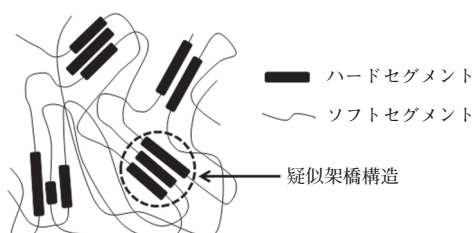


図 2 TPU のミクロ相分離構造

2. 構造と物性

MDI (図3) から誘導される TPU は汎用性が高く、弾性的性質や耐熱性 (軟化温度) に優れ、強靱な樹脂を構成できる。

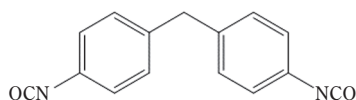


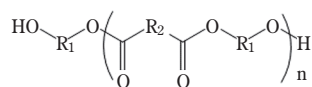
図3 MDIの構造

TPU に用いられる汎用高分子量ジオールは、ポリエステル (PES) 系、ポリエーテル (PET) 系に大別される。 ϵ -カプロラクトンを開環重合して得られるポリカプロラクトンジオール (PCL) はポリエステル系の一種として扱われる。一方、短鎖ジオールとカーボネート化合物の重縮合により得られるポリカーボネートジオール (PCD) は特殊高分子量ジオールとして位置づけられている (図4)。

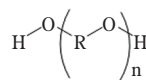
PES 系 TPU は、耐熱性や耐油性に優れるものの耐水性に劣り、PET 系 TPU は耐水性に優れるものの耐熱性に劣るといった具合に、TPU の耐久性は選択する高分子量ジオール種の影響を大きく受ける (表1)。PCL 系 TPU は、PES 系 TPU の中でも、耐熱性、耐油性、耐摩耗性に優れていることが特徴である。PCD 系 TPU は、カーボネート結合の高い凝集力により、カーボネート結合同士、またはカーボネート結合とウレタン結合間で強い水素結合を形成する。分子間の相

表1 各種高分子ジオールを用いた TPU の耐久性

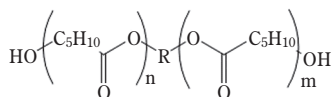
項目	PES	PET	PCL	PCD
機械強度	◎	○	◎	◎
耐熱性	○	△	◎	◎
耐水性	△	◎	○	◎
耐油・溶剤性	◎	△	◎	◎
耐酸・アルカリ性	×	○	△	◎



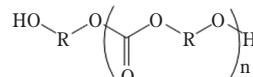
ポリエステルジオール (PES)



ポリエーテルジオール (PET)



ポリカプロラクトンジオール (PCL)



ポリカーボネートジオール (PCD)

図4 高分子量ジオールの構造

相互作用が他の高分子量ジオールに比べて強い¹⁾ため、PES 系より耐熱性、耐水性、耐酸・アルカリ性に優れ、高い耐久性を発現する。

表2 に MDI と各種高分子量ジオールから得られる JIS-A 硬度 80 の TPU の一般物性を示す。PCD 系 TPU は産業用に使用するに十分な機械特性を有する。ガラス転移温度は他の TPU に比べて高いが、脆化温度は-70℃未満であり、他の TPU と同レベルである。

3. 耐久性

PCD 系 TPU と汎用 TPU (PES 系、PET 系、PCL 系) の特性をまとめた。なお、本稿で示すデータは全て JIS-A 硬度 80 での比較である。

耐熱性は 120℃環境下での引張強度保持率、耐水性は 85℃の水中に浸漬後の引張強度保持率で評価した。PCD 系 TPU は 30 日後も初期の引張強度を維持しており、汎用 TPU よりも高い耐熱性、耐水性を有する (図5、6)。なお、PET 系 TPU の耐水性は、PCL 系 TPU と同レベルであったが、85℃に加熱した促進試験のため、熱劣化も起こっていると考えられる。

表2 各種高分子ジオールを用いた TPU の一般物性 (JIS-A 硬度 80)

物性項目	単位	PES	PET	PCL	PCD
比重	—	1.21	1.11	1.16	1.17
100%モジュラス	MPa	4.9	4.9	4.4	5.9
引張強さ	MPa	43	35	47	47
伸び	%	680	680	580	480
引裂き強さ	kN/m	93	88	93	98
反発弾性	%	59	62	61	55
圧縮永久歪	%	30	32	30	40
摩擦性	mg	20	17	15	20
ガラス転移点	℃	-45	-61	-49	-34
脆化温度	℃	<-70	<-70	<-70	<-70

(試験条件) 引張試験：試験片射出成形 2mm シート、
圧縮永久歪：70℃×22 時間
摩耗性：テーバー式、摩耗輪 H-22、荷重 1kg、
回転数 1000 回、ガラス転移点：DSC での測定

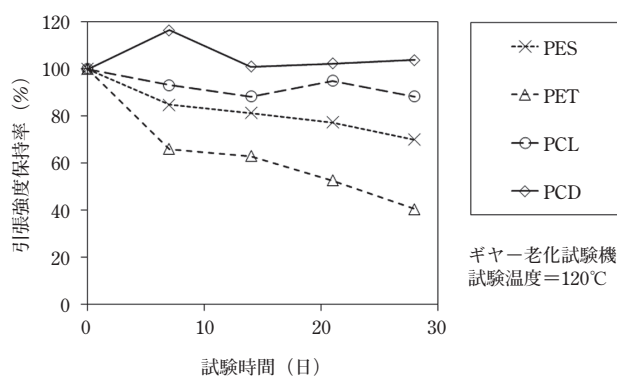


図5 各種TPUの耐熱性

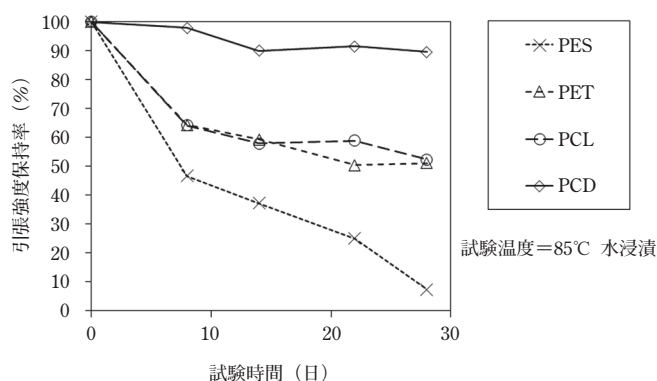


図6 各種TPUの耐水性

耐酸性、耐アルカリ性は、試験溶液に一定期間浸漬後の引張強度保持率と黄色度の変化 (ΔYI) により評価した。PCD系TPUを塩酸及び水酸化ナトリウム水溶液に28日浸漬しても引張強度、黄色度の変化は小さく、PET系TPUに匹敵する耐酸性、耐アルカリ性を有する (図7、8)。

耐溶剤性と耐油性は、各種溶剤に浸漬後の重量変化率で評価した。PCD系TPUは他のTPUよりトルエン浸漬後の重量変化率がわずかに大きい、他の溶剤や、IRM903オイルに対する重量変化率はPES系、PCL系TPUと同レベルである (図9)。

このように、PCD系TPUは耐久性に優れ、様々な

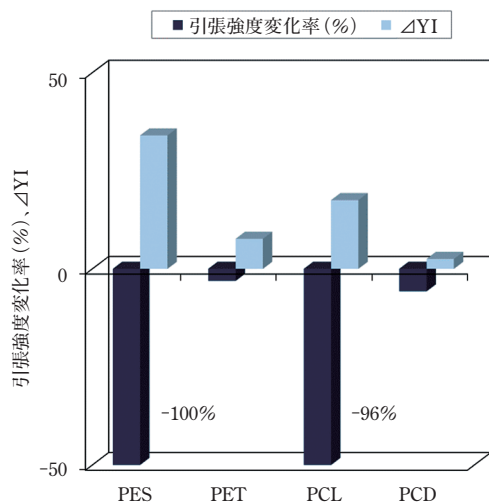


図7 各種TPUの耐酸性
(10%塩酸水溶液浸漬、23°C×28日)

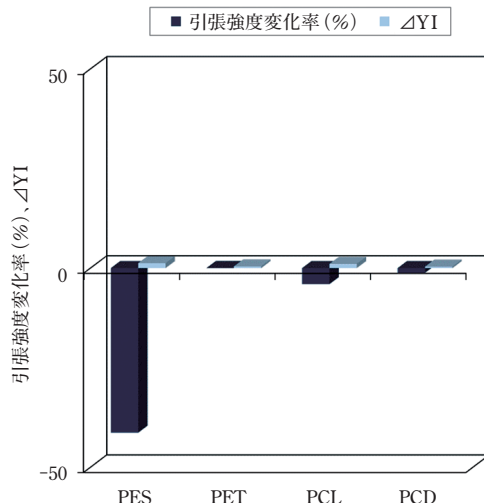


図8 各種TPUの耐アルカリ性
(10%NaOH水溶液浸漬、23°C×28日)

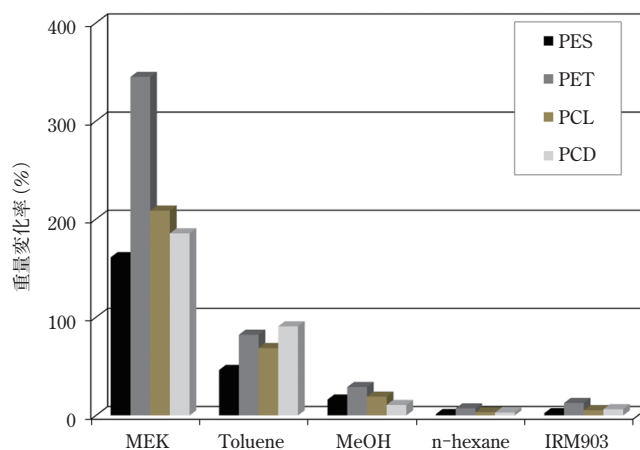


図9 各種TPUの耐溶剤性、耐油性
(各種溶剤：23℃×3日浸漬、IRM903：85℃×14日浸漬)

環境下で物性を損なうことなく安定して使用できるという特長を備えている。そのため、汎用TPUでは適応困難であった用途への展開が期待できる。

4. リサイクル性

TPUはリサイクル性に優れた材料であるが、熔融加工を繰り返すと熱劣化により分子量が低下し、リサイクル製品の強度低下を招く。耐熱性に優れたPCD系TPUも同様の傾向を示すが、製造法を改良することにより従来よりもリサイクル性に優れたTPUの製造を可能にした。

リサイクル性はTPUを再加工した際の粘度変化により評価した(図10)。PCD系TPUの粘度低下率は汎用TPUよりも小さいが、なかでも改良PCD系TPUは2回加工後も初期に対して80%の粘度を保持することから、リサイクル性に優れた環境にやさしい材料として期待できる。

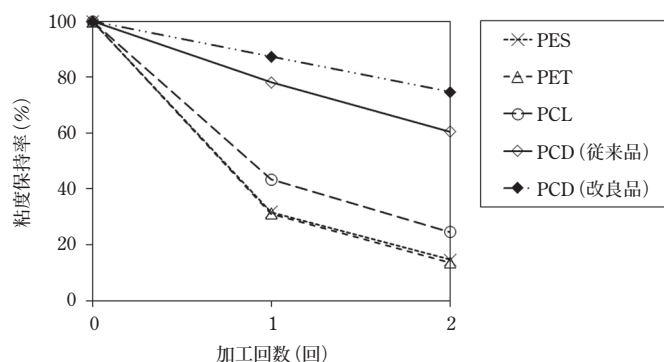


図10 各種TPUの再加工時における粘度低下

5. 電気的特性

PCD系TPUの体積抵抗率、表面抵抗率は他の汎用TPUに比べて一桁以上高く、絶縁性が高い(図11)。また、誘電率と誘電正接は汎用TPUに比べて低く、周波数依存性も低いという特徴的な電気特性を示す(図12、13)。

PCD系TPUは高い耐久性も備えていることから、柔軟性や耐衝撃性が要求とされる電線被覆用途への展開が考えられる。

6. おわりに

本稿で紹介したPCD系TPUは、汎用TPUより耐久性、リサイクル性に優れた環境負荷の少ない素材である。PCDの種類や比率を変えることにより硬度や特性を制御できるため、市場ニーズに応じた設計が可能である。これからの循環型社会に貢献する素材として、用途開発を推進していく。

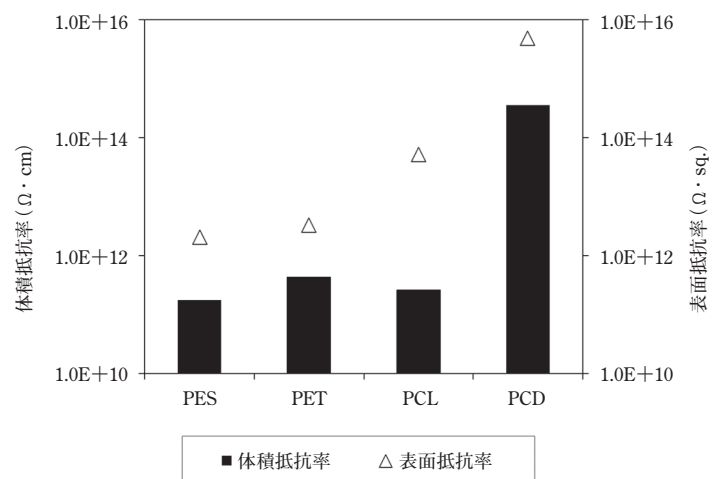


図 11 各種 TPU の体積抵抗率、表面抵抗率

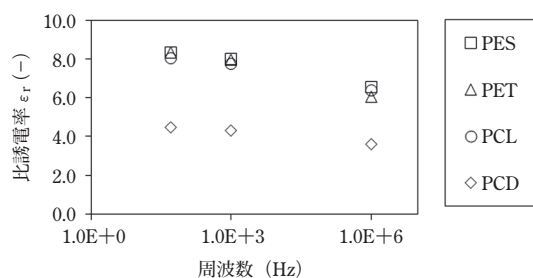


図 12 各種 TPU の比誘電率

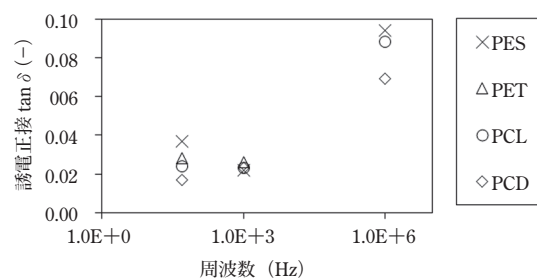


図 13 各種 TPU の誘電正接

文献

- 1) S. Murayama: "Relationships between the Phase Structures and the Properties of Polycarbonatediol-based Polyurethanes", API Polyurethanes Technical Conference, Salt Lake City, Utah, USA, p.402 (2006)

