
熱可塑性エラストマーの特性と選定技術

平野康雄

SAMPLE

目次

第1章 熱可塑性エラストマー（TPE）の基礎知識	13
1 はじめに.....	13
1.1 熱可塑性エラストマー（TPE）とは.....	13
1.2 TPEの成分と構造.....	14
1.3 TPEの熱的性質.....	14
2 TPEの歴史.....	15
3 製造、特性、加工を理解するための基礎.....	17
3.1 SBSを例としたTPEの基礎.....	17
3.1.1 基礎事項.....	17
3.1.2 SBSの製造（アニオンリビング重合）.....	18
3.1.3 SBSの特性.....	18
3.2 高分子の基礎知識.....	21
3.2.1 高分子とは.....	22
3.2.2 高分子の製造法.....	23
3.2.3 高分子の特性.....	26
3.2.4 高分子の構造.....	27
3.2.5 高分子の熱的性質.....	28
3.2.6 高分子の流動性.....	29
3.3 TPEのコンパウンド.....	34
3.4 TPEの特性評価.....	34
4 TPEの分類.....	34
4.1 TPS.....	34
4.2 TPO.....	36
4.3 TPU.....	36
4.4 TPC.....	37
4.5 TPA.....	37
4.6 TPV.....	37
4.7 TPZ.....	38
第2章 熱可塑性エラストマーの種類と特性（各論）	39
1 スチレン系TPE.....	39
1.1 TPS（スチレン系TPE）の種類.....	39

1.2	TPSの特性	40
1.3	TPSの用途例	42
1.3.1	アスファルト改質（主としてTPS-SBS）	42
1.3.2	粘・接着剤（主としてTPS-SIS）	44
1.3.3	樹脂改質（主としてTPS-SBS、TPS-SEBS： 反応性を高めるための変性がなされることもある）	44
1.3.4	履物の緩衝部材（主としてTPS-SEBS）	46
1.3.5	ゲルエラストマー	46
1.3.6	その他のTPS	46
1.3.7	用途例まとめ	47
1.4	TPSのメーカー	48
1.4.1	旭化成（株）	48
1.4.2	（株）ENEOSマテリアル	48
1.4.3	（株）クラレ	48
1.4.4	クレイトンポリマージャパン（株）	48
2	オレフィン系TPE	48
2.1	TPO（オレフィン系TPE）の種類	48
2.2	ブレンド系TPO	49
2.2.1	特性概要と用途例	50
2.3	ブレンド系TPOのメーカー	50
2.3.1	（株）ENEOSマテリアル	50
2.3.2	三菱ケミカル（株）	50
2.4	TPV（Thermoplastic Vulcanizates）系	52
2.4.1	TPV（動的加硫系TPE）とは	52
2.4.2	特性概要	54
2.4.3	代表的な用途例	56
2.5	TPV系TPOのメーカー	56
2.5.1	三井化学（株）	56
2.5.2	三菱ケミカル（株）	57
3	TPU（ウレタン系TPE）	57
3.1	TPUの種類	57
3.2	TPUの特性	58
3.3	TPUの用途例	63
3.4	TPUのメーカー	64
3.4.1	ディーアイシー コベストロ ポリマー（株）	64
3.4.2	日本ミラクトラン（株）	65
3.4.3	BASF ジャパン（株）	65

3.4.4	三菱ケミカル（株）	65
4	TPC（エステル系TPE）	65
4.1	TPCの種類	65
4.2	TPCの特性	65
4.3	TPCの用途例	70
4.4	TPCのメーカー	70
4.4.1	東洋紡績（株）	70
4.4.2	東レ・セラニーズ（株）	71
4.4.3	三菱ケミカル（株）	71
5	TPA（アミド系TPE）	71
5.1	概要	71
5.2	TPAの特性	71
5.3	TPAの用途例	73
5.4	TPAのメーカー	76
5.4.1	アルケマ（株）	76
5.4.2	ポリプラ・エボニック（株）	76
6	塩ビ系TPE	76
6.1	概要	76
6.2	塩ビ系TPEの特性	76
6.2.1	TPZ-(NBR+PVC)の特徴	79
6.2.2	TPZ-(PVC/Plasticizer+PVC)の特徴	80
6.3	塩ビ系TPEの用途例	80
6.4	塩ビ系TPEのメーカー	80
6.4.1	プラス・テク（株）	80
6.4.2	三菱ケミカル（株）	80
7	TPZ-(Syn.1, 2-BR)	82
7.1	TPZ-(Syn.1, 2-BR)の概要	82
7.2	TPZ-(Syn.1, 2-BR)の特性	82
7.3	TPZ-(Syn.1, 2-BR)の用途例	84
7.4	TPZ-(Syn.1, 2-BR)のメーカー	84
7.4.1	（株）ENEOSマテリアル	84
8	TPZ-(Trans-IR)	85
8.1	TPZ-(Trans-IR)の概要	85
8.2	TPZ-(Trans-IR)の特性	85
8.3	TPZ-(Trans-IR)の用途例	86
9	TPZ-(PE-C)	86
9.1	TPZ-(PE-C)の概要	86

9.2	TPZ-(PE-C)の特性	86
9.3	TPZ-(PE-C)の用途例	88
9.4	TPZ-(PE-C)のメーカー	88
9.4.1	(株) レゾナック	88
10	TPZ-(Fluoropolymer)	88
10.1	TPZ-(Fluoropolymer)の概要	88
10.2	TPZ-(Fluoropolymer)の特性	89
10.3	TPZ-(Fluoropolymer)の代表的な用途例	89
10.4	TPZ-(Fluoropolymer)のメーカー	89
10.4.1	スリーエム ジャパン (株)	89
10.4.2	ダイキン工業 (株)	91
11	TPZ-(Ionomer, ethylene-acrylic acid copolymer group)	91
11.1	TPZ-(Ionomer, ethylene-acrylic acid copolymer group)の概要	91
11.2	TPZ-(Ionomer, ethylene-acrylic acid copolymer group)の特性	91
11.3	TPZ-(Ionomer, ethylene-acrylic acid copolymer group)の用途例	92
11.4	TPZ-(Ionomer, ethylene-acrylic acid copolymer group)のメーカー	93
11.4.1	三井・ダウ ポリケミカル (株)	93
第3章 熱可塑性エラストマーの選定		94
1	はじめに	94
2	TPE 選定の考え方	94
2.1	TPE 選定の目的	94
2.2	TPE の製品開発・製造	95
2.3	コスト目標	96
2.4	製品が使用される条件	96
2.5	規制に関する考慮	97
2.6	意匠と触感の決定	98
2.7	材料の特性	98
3	TPE のタイプ別特性比較	99
3.1	比重	99
3.2	硬さ	100
3.2.1	試験方法	100
3.2.2	TPE の硬さの例	100
3.3	伸び	102
3.3.1	伸びの試験方法	102
3.3.2	TPE の伸びの例	102

3.4	圧縮永久ひずみ	102
3.4.1	試験方法	102
3.4.2	TPEの圧縮永久ひずみの例	104
3.5	耐摩耗性	104
3.5.1	試験方法	104
3.5.2	TPEの耐摩耗性の例	104
3.6	引裂強度	105
3.6.1	試験方法	105
3.6.2	TPEの引裂強度の例	106
3.7	弾性率	106
3.7.1	試験方法	106
3.7.2	TPEの弾性率の例	106
4	TPE製品の材料設計	106
4.1	材料設計の考え方	106
4.2	TPE製品の材料設計例	108
4.2.1	医療用チューブ	108
4.2.2	プレフィルドシリンジのガスケット	109
4.2.3	制振材料	110
4.2.4	プロテクター	110
4.2.5	飲料・食品用ボトルキャップ	111
5	ゴムの置き換え	111
5.1	TPEとゴムの特性比較	111
5.1.1	ゴムの種類と特性	111
5.1.2	加硫ゴムの配合	114
5.1.3	硬さ	114
5.1.4	引張強さ	115
5.1.5	圧縮永久ひずみ	115
5.1.6	耐熱性・耐油性	115
5.2	TPEによるゴムの置き換え例	117
5.2.1	ウェザーストリップ	117
5.2.2	等速ジョイントブーツ	118
5.2.3	インクチューブ	118
5.2.4	パッキン	119
5.2.5	ホース	119
5.2.6	ガスケット	120
5.2.7	ローラ	120
6	ライフサイクルアセスメント (LCA : Life Cycle Assessment)	120

第4章 熱可塑性エラストマー製品のトラブルと対策	123
1 TPEの成形法と検討事項	123
1.1 TPEの成形法	123
1.2 押出成形および射出成形の詳細	125
1.2.1 押出成形	125
1.2.2 射出成形	127
2 材料に起因するトラブルとその対策	128
2.1 劣化	128
2.2 白化	129
2.3 べとつき	130
第5章 熱可塑性エラストマーの特許出願および開発動向	131
1 熱可塑性エラストマーに関する特許出願の状況	131
1.1 医療用チューブ	131
1.2 プレフィルドシリンジのガスケット	131
1.3 制振材料	133
1.4 プロテクター	133
1.5 飲料・食品用ボトルキャップ	134
1.6 ウェザーストリップ	135
1.7 等速ジョイントブーツ	136
1.8 インクチューブ	137
1.9 パッキン	138
1.10 ホース	138
1.11 ガスケット	139
1.12 ローラ	140
2 熱可塑性エラストマーに関する開発動向	141
2.1 バイオ由来原料を用いた熱可塑性エラストマー	141
2.2 難燃性熱可塑性エラストマー	142
2.3 アクリル系熱可塑性エラストマー	142
2.4 脂環式ウレタン系熱可塑性エラストマー	142
Appendix	144
1 熱可塑性エラストマーの安全性について	144
2 熱可塑性エラストマーと溶剤との相互作用について	145

3 熱可塑性エラストマーのガス透過性について	147
4 熱可塑性エラストマーの臭気について	148
参考文献	149
著者紹介	152

SAMPLE

複製・再配布などの二次利用はご遠慮ください

熱可塑性エラストマーの特性と選定技術

SAMPLE

第1章 熱可塑性エラストマー(TPE)の基礎知識

1 はじめに

1.1 熱可塑性エラストマー(TPE)とは

熱可塑性エラストマーは、加硫ゴムの特性と熱可塑性プラスチックの成形性を併せ持つ材料として、幅広い分野で用途展開が進んでいる。

従来のゴムと比較した場合、加硫工程が不要であり、成形加工性・リサイクル性に優れ、軽量である点が評価されている。

熱可塑性エラストマーは以下の特徴を有する。

- おおむね -50°C ~ 100°C の範囲で加硫ゴムと同様の性質を持つ。すなわち、柔軟で、大きな弾性変形範囲を有する（プラスチックの弾性変形範囲は通常小さい）。
- 昇温すると液体として流動し、冷却すると固体となる性質を利用して成形できる（加硫ゴムは加熱しても流動しない）。
- 再成形することもできる。

なお、本書では、熱可塑性エラストマーと同じ意味でTPE（Thermoplastic Elastomer）あるいはエラストマーの用語を使用する。

表1に、TPEの用途分野と製品の例を示す。幅広い用途の製品に使用されているこ

表1 TPEの用途分野と製品の例

用途分野	製品(TPE)
自動車	ウエザーストリップ(TPV)、等速ジョイントブーツ(TPC)、ランプシール(TPS)
医療材料	医療用チューブ(TPS)、プレフィルドシリンジ(TPS)
工業用品	インクチューブ(TPV)、パッキン(TPO)、ホース(TPV)、ガスケット(TPS)、ローラ(TPU)、ホース被覆(TPZ (NBR+PVC))
日用品	履物の緩衝部材(TPS)、マスクカバー(TPS)
建築・土木	アスファルト改質(TPS)、制振材料(TPS)
樹脂改質剤・相溶化剤	PS・PAの改質剤(TPS)
粘・接着剤	粘・接着剤(TPS)
スポーツ用品	プロテクター(TPS)
食品関連	飲料・食品用ボトルキャップ(TPS)

とが伺える。なお、製品名の後に熱可塑性エラストマーの材料名の略号を括弧内に示した。略号の内容については、「4 TPEの分類」で紹介する。

1.2 TPEの成分と構造

TPEは一般に、次に掲げる柔軟性成分および分子拘束成分の2つの成分から構成される。

- 柔軟性成分：ゴム相またはソフトセグメント、あるいはソフトブロックとも呼ばれる。
- 分子拘束成分：樹脂相またはハードセグメント、あるいはハードブロックとも呼ばれる。

TPEにおいては、柔軟性成分および分子拘束成分が、互いに溶け合わず、**図1**のような構造となっている。

1.3 TPEの熱的性質

図2に、TPEの弾性率に加えて、TPEを構成する柔軟性成分および分子拘束成分の弾性率の温度依存性を示す。図2は次のように観察・解釈することができる。

- TPEを構成する柔軟性成分および分子拘束成分のガラス転移温度（ T_g ）付近で、TPEの弾性率が大きく変化している。
- 2つの T_g の間にはTPEの弾性率が比較的平坦となる領域がある。この平坦領域においては、軟化した状態にある柔軟性成分が、硬い状態にある分子拘束成分に固定されるため、流動が阻止されて、加硫ゴムのような弾性特性（ゴム状弾性）を発現する。

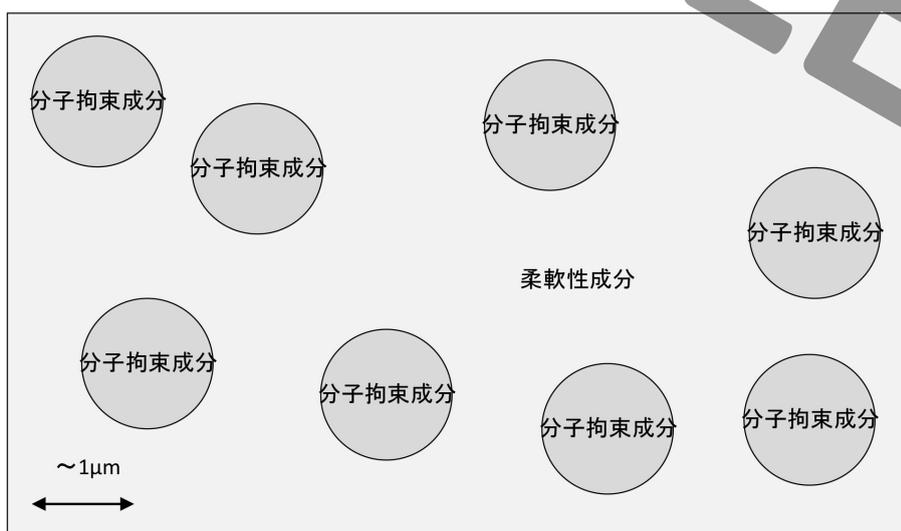


図1 TPEの構造

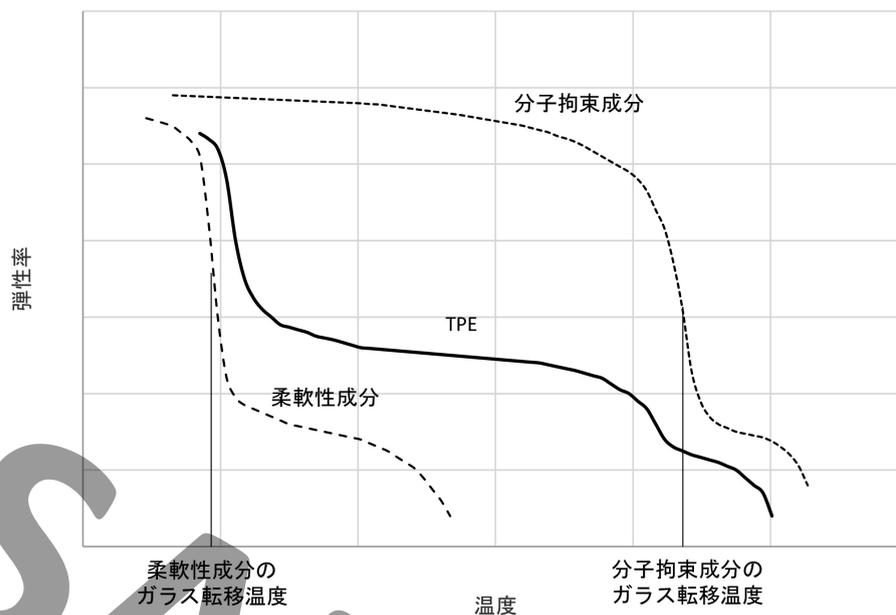


図2 TPEの熱的性質

- 分子拘束成分の T_g 以上の温度では、柔軟性成分の固定がなくなるので、ゴム状弾性体としての性質は発揮されなくなる。この温度がTPEの耐熱限界となる。
- さらに高温では分子拘束成分も流動できるようになり、この温度域でTPEは溶融成形される。

2 TPEの歴史

表2に、ゴム・プラスチックを含めたTPEの歴史を示す¹⁾。

19世紀にチャールズ・グッドイヤー（米）によって加硫法が発見され、天然ゴムの用途が大きく広がっていくようになった。ただし、この当時はゴムの化学構造や性能発現のメカニズムが正確に理解されているわけではなかった。

1920年代になると、ヘルマン・シュタウディンガー（独）によって高分子の概念が提唱され、ゴムを含めた高分子物質の化学構造への理解が深まるようになった。

高分子物質の化学構造が理解されると、高分子物質を製造する方法についても体系的な研究がなされるようになり、1930年代になると、ポリスチレン、塩ビ、高圧法ポリエチレン、ナイロン66、ポリウレタンといった現在でも幅広く使われているプラスチックが開発・工業化された。また、天然ゴムに近い特性を有する合成ゴムであるクロロプレンゴムやイソプレンゴムも工業化されるようになった。また、クルト・ハインリッヒ・マイヤー（独）によりゴム弾性の理論が提唱され、加硫ゴムの柔軟で、大きな弾

表2 TPEの歴史

年代	研究者・開発企業	項目
19世紀	グッドイヤー(米)	加硫法の発見
1920年代	シュタウディンガー(独)	高分子概念の提唱
1930年代		ポリスチレン、塩ビ、高圧法ポリエチレン、ナイロン66、ポリウレタン、クロロプレンゴム、イソブチレンゴム
	マイヤー(独)	ゴム弾性の理論
1940年代		ブチルゴム、アクリルゴム
	フローリー(米)	重縮合に関するゲル化理論
1950年代		ポリエステル繊維
		スチレン-ブタジエンゴム
	チーグラール(独)、ナッタ(伊)	立体規則性ポリプロピレン
1960年代		ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン系ゴム
	デュポン、バイエル	ウレタン系TPE
	デュポン	アイオノマー
	シェル	スチレン系TPE
	三菱モンサント	塩ビ系TPE
1970年代	ユニロイヤル	オレフィン系TPE
	デュポン	エステル系TPE
1980年代	モンサント	動的加硫TPE
	アトケム	アミド系TPE

性変形範囲を有するという特性への理解が深まった。

1940年代には、新しい合成ゴムであるブチルゴム、アクリルゴムが開発・工業化されている。また、ポール・フローリー(米)によって重縮合に関するゲル化理論が提唱され、熱硬化性プラスチックの硬化反応に対する理解が深まった。さらに、ポリエステル繊維の工業化が始まっている。

1950年代には、共重合タイプの合成ゴムであるスチレン-ブタジエンゴムが開発されている。また、カール・チーグラール(独)、ジュリオ・ナッタ(伊)によって立体規則性ポリプロピレンが開発されている。ポリプロピレンは当時すでに高圧法による製造法が知られていたが、プラスチックとしての特性が十分ではなかった。しかし、こ

の立体規則性ポリプロピレンの登場によって幅広い分野での用途展開が進むようになった。立体規則性ポリプロピレンは後年TPEの構成成分としても活用されるようになる。

1960年代には、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン系ゴムといった新しい合成ゴムが開発されている。TPEが市場に現れたのはこの1960年代である。デュポン、バイエルによるウレタン系TPE、デュポンによるアイオノマーが登場している。なかでも、特筆すべきは、シェルによるスチレン系TPEの開発・工業化である。スチレン系TPEはリビングアニオン重合法によって製造された三元ブロック共重合体と呼ばれる高分子で、ゴムに極めて近い柔軟性、大きな弾性変形範囲を有するものであった。また、三菱モンサントによる塩ビ系TPEの工業化もなされている。

1970年代には、ユニロイヤルによりオレフィン系TPEが、デュポンによりエステル系TPEが工業化されている。

1980年代には、モンサントにより動的加硫TPEが開発・工業化されている。動的加硫TPEはまったく新しい概念に基づくTPEで、なかでもオレフィン系タイプが幅広く市場に浸透していくことになる。また、アトケムによるアミド系TPEの工業化も実現されている。

さまざまなタイプのTPEが引き続き開発・工業化されているが、主要な原料TPEは1980年代に一通りそろい、現在はTPEを使いこなす時期ともいえる。

3 製造、特性、加工を理解するための基礎

3.1 SBSを例としたTPEの基礎

3.1.1 基礎事項

ここでは、スチレン系TPEの代表であるスチレン-ブタジエン-スチレン（SBS：Styrene-Butadiene-Styrene）を例としてTPEの基本的な特徴を見ていくこととする。SBS分子の化学構造を図3に示す。l、m、nは数百～数千の整数であり、分子の中央部はブタジエンが繋がったブロック、外側はスチレンが繋がったブロックから構成されている（三元ブロック共重合体）。このような化学構造は従来のプラスチックや

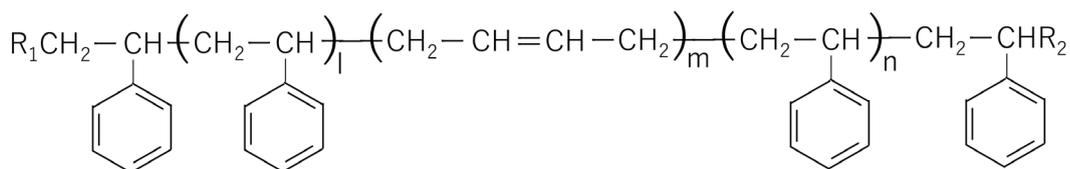


図3 SBS分子の化学構造