

TPUの合成と評価

TPUとは？

熱可塑性ポリウレタンエラストマー (TPU) は、ジイソシアネートと分子量500以下の短鎖グリコール (鎖延長剤) からなるハードセグメントと数平均分子量1000~4000程度のポリマーグリコールからなるソフトセグメントで構成されるマルチブロックポリマーです。
 TPUは**熱可塑性エラストマー (TPE)** の一つに位置付けられ、耐摩耗性、低温屈曲性、機械的強度、耐油性などに特長があります。いっぽう、欠点としては、耐候性 (芳香族ジイソシアネートを用いた場合) や成形加工性の悪さが挙げられます。原料の組み合わせで多様なエラストマーを得ることができることから、様々な用途への展開が検討されています。

TPEとは

ゴム弾性を示すソフトセグメントと架橋点の役割を果たすハードセグメントから構成。
 ・常温ではハードセグメントは集合してドメインを形成 ⇒ **架橋点の役割**
 ・高温下では、ドメインは溶融し塑性変形が可能 ⇒ **射出成形が可能**

TPEにおけるTPUの位置付け

スチレン系、PVC系、オレフィン系に次ぐ市場を形成。耐摩耗性はTPEの中で最良。低温屈曲性や強度などを含め物性のバランスが良い。欠点は耐候性、成形性のほかコストがポリアミド系について高い。耐熱性もポリエステル系に劣る。

TPUの重合方法

重合法	概要
プレポリマー法	ポリマーグリコールとジイソシアネートの2成分を反応させ、NCO基末端プレポリマーを合成後、短鎖グリコールを添加し、鎖延長化を進める方法 (2段法) 分子量分布の狭いハードセグメントが形成される。
ワンショット法	ポリマーグリコール、短鎖グリコールおよびジイソシアネートを同時に重合させる方法 (1段法)。操作が容易で工業生産に適している。

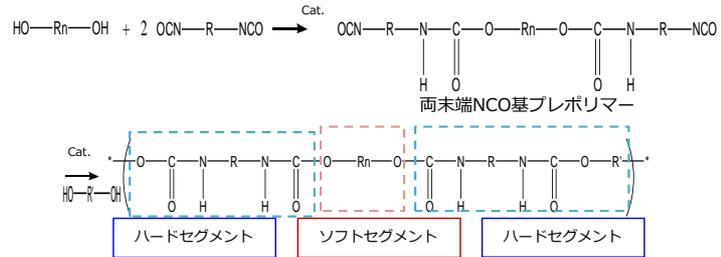


図1 プレポリマー法の反応スキーム

製造プロセスによる分類

- ・**バッチ法**… 反応容器で初期重合後、トレー等に移し鎖延長化反応(100~120℃×24h)。
- ・**連続法**… 反応押出法、バンドキャスト法などの連続プロセス。二軸押出機を用いた反応押出(動的重合)は生産性が高く連続法の主流。

TPUに用いられる各種原料

原料	名称	特徴
ポリオール	ポリエーテルジオール ¹⁾	PPGは安価だが、TPUでは物性的に優れたPTMGが多く用いられる。耐加水分解性
	ポリエステルジオール ²⁾	縮合系は比較的安価で物性のバランスが良いPCLは耐熱・耐加水分解に優れる。
	ポリカーボネートジオール ³⁾	耐熱・耐水・耐候性に優れる。価格は高め。耐熱性・耐加水分解性
NCO化合物	MDI ⁴⁾	汎用、蒸気圧高く安全性高いTPUの代表的原料
	HDI ⁵⁾	代表的な無黄変タイプ
	IPDI ⁶⁾	脂環式・無黄変/1級と2級のNCO基をもち反応性が異なる
鎖延長剤	1,4-BD ⁷⁾	代表的な鎖延長剤。物性のバランスが良い。

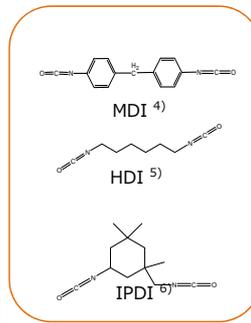


図3 各種NCO化合物の化学構造

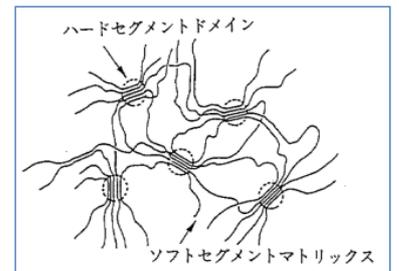


図2 マルチブロックポリマーの相分離構造¹⁾

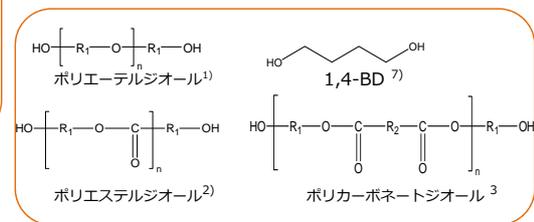


図4 各種ジオール化合物の化学構造

事例紹介 - ポリエーテル系TPUの合成 -

ポリマーグリコールとしてPTMG、ジイソシアネートとしてMDIを用いてプレポリマー法 (バッチ式) でTPUを合成し、物性を評価しました。

表1 ポリエーテル系TPUの処方

原料名	官能基当量	重量[g]	当量数*	モル比	NCO/OH
PTMG	645	142	0.22	1.0	
MDI	125	56	0.45	2.04	1.02
1,4-BD	45	10	0.22	1.0	

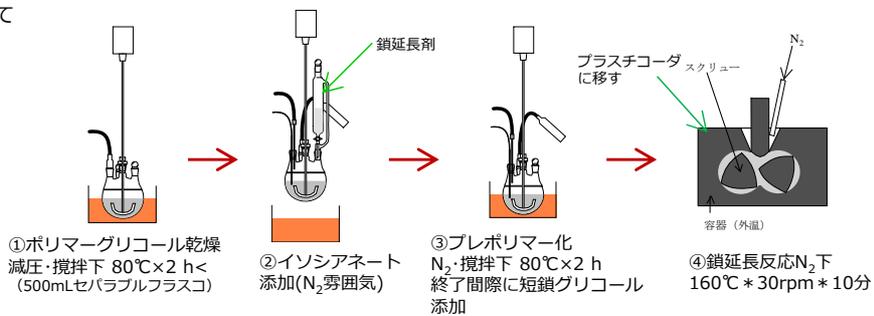


表2 TPUのGPC分析およびDMA測定結果

Mn	Mw	Mw/Mn	E' peak (°C)	tanδ peak (°C)	E' at 20°C (MPa)	E' at 23°C (MPa)
6.0 × 10 ⁴	1.2 × 10 ⁵	2.0	-58	-47	330	290



図5 プレポリマー法によるTPU調製プロセス
 鎖延長化反応は連続法を想定し、プラスチックコーダを用いて高温・短時間で反応を完結させました。反応の進行はIR分析により行い、混練後の試料について、2260cm⁻¹の吸収が消失されたことを確認しました。