SURFACE MODIFICATION OF POLYURETHANE ELASTOMERS INTERPENETRATED BY POLYMETHACRYLOYLISOCYANATE

Mutsuhisa FURUKAWA, Tetsuro SHIIBA (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan), Takahiko OKAZAKI (Graduate school of Marine Science and Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan ; Present Address, Central Research Laboratory, Bando Chemical Industries Ltd., 3-1-6 Ashihara-dori, Hyogo-ku, Kobe 652-0882, Japan).

Surface layer of polyurethane elastomers (PUEs) was modified by the use of methacryloylisocyanate (MAI). PUEs were prepared from poly(oxytetramethylene) glycol ($\overline{Mn}=2000$), MDI and BD/TMP. MAI was penetrated into the surface layer of PUEs and polymerized. Morphology, dynamic mechanical properties, friction and abrasion characteristics of these modified PUEs were studied by means FT-IR, polarizing microscope, dynamic viscoelastometer, Heidon 14 friction tester and DIN abraser. The modified surface layer was constituted of interpenetrating polymer network due to polymerization of MAI. The modified PUEs exhibited lower friction coefficient and higher abrasion compared with the unmodified PUE. The PUEs containing 5 to 8 per cent PMAI by weight showed the lowest friction coefficient and excellent abrasion resistance.

(Received on August 4, 1997)

Key word : polyurethane, methacryloylisocyanate, surface modification, IPN, morphology, dynamic mechanical properties, friction, abrasion

1. 緒 言

ポリウレタンエラストマー (PUE) は天然ゴム、ブタジエンゴム、SBR、EPDM 等の汎用エラストマー材料と比較して優れた抗張力、耐油性、耐摩耗性等の力学物性を示すため、工業用部品、土木建築資材、OA 機器部品、医療関連製品等、多岐にわたって使用されている。特に PUE の耐摩耗性は極めて優秀であり、上記使用分野において

も、この特性を利用したものが多くなっている。しかし、近年これらの製品の精密化、ノーメンタンス化、長寿命化の要求が高まるとともに、高速、高荷重での使用にみられるように、製品の使用条件や使用環境の過酷化が著しいため、より一層の耐摩耗性の向上、摩擦係数の制御を指向したポリウレタンの表面改質が必要である。

高分子材料の表面改質は、溶剤や薬剤等による湿式処理やプラズマ、イオン、紫外線、放射線、

メカノ化学等による乾式処理, 更には真空蒸着や化学蒸着, 物理蒸着, めっき, 塗装, ライニング等のコーティング処理で材料表面を, 物理的又は化学的に変性する方法¹⁾があり工業的にも広く実施されている。

これまでにポリウレタンの表面改質については, バイオメディカル分野で利用できる材料の開発を目的として, 特に, “表面グラフト反応” すなわち, 基材表面へ他の高分子を化学的に結合, 担持させる手法を利用した研究が盛んに行われている。

Jansen ら²⁾はポリウレタン膜を 2-ヒドロキシエチルメタクリレートに浸せき・膨潤させた後, γ 線照射を行うことにより親水性グラフト層を有するポリウレタンを得ており, 膨潤時間によるグラフト層の厚さの制御や, 照射時間によるグラフト密度の制御が可能なることを報告している。また, ポリウレタン表面のセリウム塩処理³⁾や, ハロゲン化の後金属カルボニルで処理⁴⁾することにより表面にラジカル種を発生させ, アクリルアミド等の表面グラフト反応が行われている。更に, ヘパリンの担持修飾の可能なポリアミドアミンセグメントの表面固定⁵⁾による表面改質も報告されている。

本研究では, 基材となる PUE の表層部にメタクリロイルイソシアナート (MAI) を含浸させて重合し, 同時に架橋する方法により, PUE とポリ MAI (PMAI) との IPN 構造を形成させ, ブリードすることなく, 安定な性能を発揮する新規な低摩擦係数, 耐摩耗性 PUE を得ることを目的とした。

2. 実 験

2.1 原料・試薬

ポリマーグリコールとして, 充分乾燥させたポリ(オキシテトラメチレン)グリコール (PTMG: $\overline{Mn}=2037$, 三洋化成工業製) を, ジイソシアナートには 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI: 日本ポリウレタン工業製) を, 鎖延長剤には 1,4-ブタンジオール (BD: BASF ジャパン製) とトリメチロールプロパン (TMP: 広栄化学工業製) の混合物 (重量比 75/25) を用いた。

改質剤モノマーには Fig. 1 に示す構造をもつメタクリロイルイソシアナート (MAI: 日本ペイント製) を, その架橋剤にエチレングリコールジ

Fig. 1 Structure of methacryloylisocyanate (MAI)

メタクリレート (EGDMA: 三菱レイヨン製) を使用した。これらの試薬は精製することなく用いた。

ラジカル重合開始剤として 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN: 市販品) を再結晶して用いた。

2.2 ポリウレタンエラストマーの合成

基材となるポリウレタンエラストマー (PUE) シートは先に報告した方法⁶⁾に従いプレポリマー法により配合比 $[\text{MDI}]/[\text{PTMG}]=3.30$, $[\text{NCO}]_{\text{prepolymer}}/[\text{OH}]_{\text{chain extender}}=1.05$ で合成した。

2.3 表面改質

PTMG-PUE シート ($50 \times 65 \times 2$ mm) を MAI, EGDMA, AIBN の混合溶液 (EGDMA, AIBN は MAI に対して各々 0.5 wt %, 2 wt % を混合) 中に室温で 0.5~30 分間浸せきした。所定時間後試料を取り出し表面に付着した MAI 混合溶液を拭き取った後, これをアルミ板に直ちに挟み, 70℃で 24 時間加熱することにより MAI を重合させた。重合終了後, 残存するイソシアナート基をブロックするためにメタノール中に 5~8 時間浸せきさせた。その後取り出した試料を密閉容器中で室温で 12 時間静置した後風乾し, 引き続き 60℃で恒量に達するまで減圧乾燥して表面改質 PUE を得た。

2.4 分析・物性試験

密度: 試料より小片を取り出し, 比重計 (東洋精機製自動比重計 D-H 110) により測定した。

ゲル分率・膨潤度: 0.2~0.5 g の精秤した試験片を 60℃の N,N-ジメチルアセトアミド (DMA) に平衡膨潤に達するまで浸せきした後, 表面に付着した溶媒を軽く拭き取り重量を測定した。この後, 試料が恒量になるまで 70℃で減圧乾燥し, ゲル分率および膨潤度を求めた。

フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) スペクトル: 日本分光製フーリエ変換赤外分光光度計 RFX-4002 を用いた。液状改質剤は KBr 板を用いた液膜法

Table 1 Properties of PUEs modified by PMAI

Run No.	PMAI content ^{a)} (wt%)	Gel fraction ^{b)} (%)	Degree of swelling ^{b)}	Density (g/cm ³)	Micro hardness of modified layer (JIS A)	Appearance
control	0.00	99.1	2.84	1.082	74.8	white, translucent
1	1.88	97.8	2.90	1.084	74.4	white, translucent
2	3.19	98.1	2.84	1.092	74.7	white, translucent
3	4.29	98.2	2.77	1.091	79.0	light yellow, translucent
4	5.45	97.5	2.90	1.091	84.2	light yellow, translucent
5	6.29	96.0	3.36	1.093	91.4	light yellow, translucent
6	7.31	97.6	2.82	1.101	88.2	light yellow, translucent
7	7.75	98.6	2.90	1.117	88.8	light yellow, translucent
8	30.0	87.3	2.61	1.146	99.1	light yellow, translucent

a) MAI/EGDMA=100/0.5(w/w).

b) DMA at 60°C

により測定した。また改質剤を含浸させた状態の PUE 表面や改質後の PUE 表面は、ATR 法により測定した。

熱的性質：示差走査熱量計(セイコー電子工業製示差走査熱量分析装置 DSC-210)を用いて、JIS K 7121 に準拠し、30 ml/min の窒素気流下、昇温速度 20°C/min の条件で測定した。

偏光顕微鏡による観察：試料の改質面を直接、または試料の表層部(改質層)近傍より切り出した極薄片を用い、加熱ステージ(リンカム製 TH 600 PM)を装着した偏光顕微鏡(ニコン製 Optiphot T 2-POL)を用いてクロスニコル下で観察した。

硬度：改質表面のマイクロ硬度の測定はウォーレス測微硬度計(H.W. Wallace & Co. Ltd, Wallace Micro Hardness Tester H-5 A)を使用し、JIS K 6253 のマイクロ硬さ測定法に準拠して行った。3 か所測定し、この平均値を採用した。

動的粘弾性試験：直読式動的粘弾性測定装置(オリエンテック社製レオバイブロン DDV-II C)を用いて、測定条件を周波数 110 Hz、昇温速度 2°C/min として行った。

摩擦係数：新東科学製トライボギア HEIDON-14 DR を用いた。試料から切り出した試験片(50×20×2 mm)に対して 25°の角度で相手材であるアルミ板のエッジ部を接触させ、室温下、垂直荷重 100 g、摩擦速度 100 mm/min、摩擦距離 40 mm の条件で測定を行い水平荷重を検出した。摩擦係数は垂直荷重と水平荷重の比として求めた。

DIN 摩耗試験機による耐摩耗性の評価：DIN 摩耗試験は、JIS K 6264-1993 および DIN 53516 に準拠し、DIN 摩耗試験機(Karl Frank GMBH, 564 C)を用いて行った。試験片には、厚さ 2 mm の PUE シートから打ち抜いた直径 16 mm の円盤状片を用いた。

走査型電子顕微鏡(SEM)による摩耗面の観察：DIN 摩耗試験後の試料の摩耗表面を走査型電子顕微鏡(日立製作所製表面走査型電子顕微鏡 S-800 型)を用いて加速電圧 5 kV、倍率 400 倍で観察した。

3. 結 果

Table 1 に得られた改質試料の物性と外観を示す。MAI ポリマー(PMAI)含量の増加に伴い、試料の外観は白色半透明から微黄色半透明へと変化し、性状もゴム状から次第に弾性を失い、PMAI 含量が 30.0 wt % の試料では樹脂状となった。PUE と PMAI の良溶媒である DMA を用いて測定したゲル分率は、control の PUE が 99.1 % であるのに対して、PMAI 含有量が 8 % までは 96 % 以上であり、PMAI との IPN 化が充分進行しているといえる。しかし含有量が 30.0 % ではゲル分率が 87.3 % と低いことより、線状 PMAI が一部生成していることが示唆される。PMAI は基材 PUE よりも高密度(MAI の密度は 1.451)であるため、密度は PMAI 含量の上昇に伴い増加する傾向を示した。

Fig. 2 に、MAI、基材の PUE、MAI を含浸/

Fig. 2 FT-IR spectra of MAI, control, and modified PUE(No.5)

(a) MAI, (b) control PUE, (c) after polymerization, (d) after block of isocyanate by methanol

重合させた試料および改質試料の FT-IR スペクトルを示す。MAI の FT-IR スペクトル(a)には、 2250 cm^{-1} にイソシアナート基に由来する強いピークが、 1635 cm^{-1} および 991 cm^{-1} にメタクリロイル基の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動および $\text{C}-\text{H}$ 面外変角振動に基づくピークがそれぞれ認められる。この MAI を含浸/重合させた試料のスペクトル(c)には、イソシアナート基のピークが残存する一方、 1635 cm^{-1} と 991 cm^{-1} の吸収ピークが消失していることから、MAI の重合が確認される。しかしながら、イソシアナート基のピーク強度は重合後の試料ではかなり小さく、新たに 1690 cm^{-1} にウレア基の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動ピークが現れ、また 3300 cm^{-1} 付近の $\text{N}-\text{H}$ 伸縮振動ピークが幅広くなった。更に表面改質試料のスペクトル(d)では、イソシアナート基のピークが消失したことから残存イソシアナート基のメタノールによるブロック化が確認できる。

Fig. 3 に、PMAI 含量 $3.2\text{ wt}\%$ の改質試料(No.2)の含浸層部の DSC 曲線を、未改質試料と MAI/EGDMA の共重合体である PMAI の DSC 曲線とともに示す。いずれの改質試料(No.3 ~ No.8)の PMAI 含浸層部の DSC 曲線も No.2 の

Fig. 3 DSC thermograms of (a) control PUE, (b) modified PUE(No.2), and (c) PMAI

DSC 曲線と同様な傾向を示した。改質によりガラス転移温度は、 -57.9°C から -56.9°C へと 1°C 上昇し、PUE のハードセグメントの融解に帰属される 197.5°C の吸熱ピークは、 193.7°C へ 3.8°C 低下しピーク強度が小さくなった。 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 付近にみられるブロードな吸熱ピークは、ソフトセグメントマトリックス中に点在する微少なハードセグメント凝集体の相構造のゆるみに帰属されているが、改質試料ではこの吸熱ピークの強度が増加した。

Fig. 4 に、PMAI 含量 3.19 および $7.75\text{ wt}\%$ の改質試料(No.2, 7)の表層部断面の偏光顕微鏡写真を基材 PUE とともに示す。改質試料では、基材 PUE には見られない層(以後、改質層と記す)が見られ、PMAI の濃度勾配に基づく着色状態の変化が観察された。この層の深さは、PMAI 含量が $1.88\text{ wt}\%$ (No.1) から $30.0\text{ wt}\%$ (No.8) へと増加するにつれ、 $70\text{ }\mu\text{m}$ から $180\text{ }\mu\text{m}$ へと次第に深くなった。この層は PMAI の融点に近い $70\sim 80^\circ\text{C}$ 付近まで安定に維持された。またこの層中にも、基材 PUE に見られるハードセグメントの配向・凝集に基づく球晶が観察されたが、球晶の大きさは、基材 PUE に見られる密な球晶から疎な球晶になった。いずれの改質層の球晶もおおよそ 200°C まで安定に維持された。

Fig. 5 に、PMAI 含量 $6.29\text{ wt}\%$ の改質試料

Fig. 4 Polarizing micrographs of control and modified PUEs

Fig. 5 Temperature dependence of dynamic viscoelastic properties of (a) modified layer and (b) unmodified layer of PUE(No.5)
 —; $\log E'$, —; $\log E''$, ---; $\tan \delta$

Fig. 6 Effect of PMAI content on dynamic mechanical properties of modified PUEs
 —; control, ---; No.2, ----; No.5, -.-.-; No.8

(No.5)から切り出した、改質層(表層部)と未改質層(内層部)の動的粘弾性の温度依存性を示す。改質層におけるゴム状高原域の貯蔵弾性率(E')は、

未改質層より高くなり、ガラス転移域の傾きは穏やかになり転移幅は広くなった。また、改質試料では損失弾性率(E'')の主分散ピークの他に

Fig. 7 Effect of PMAI content on micro-hardness of modified PUE

Fig. 8 Effect of PMAI content on friction coefficient of modified PUE

−50℃付近に副分散ピークが現れた。

Fig. 6に、PMAI含量の異なる試料の改質層の貯蔵弾性率($\log E'$)および $\tan \delta$ の温度依存性を示す。PMAI含量の増加に伴い E' のガラス転移域の傾きはゆるく、転移幅は広くなり、ゴム状高原域の E' は高くなった。No. 8ではゴム状高原域が消失し、転移域のみとなった。また、 $\tan \delta$ の温度分散においてPMAI含量の多い試料(No. 5, 8)で、controlでの0℃付近のピークに加えて、新しく−50℃〜−70℃付近に鋭い副分散ピークが見られた。これはPMAIの含有量が低い改質試料(No. 2)にほとんど観察されないことより、PMAIの側鎖イソシアナート基とメタノールの反応によって生成した側鎖ウレタン基とPUEの極性基との相互作用による局所運動に基づくものと考えられる。 $\tan \delta$ の α 分散(主分散)ピーク強度を比較するとPMAI含有量の増加とともに低くなり、ピーク幅は高温側へ広がった。

Fig. 7に、マイクロ硬度に及ぼすPMAI含量の影響を示す。マイクロ硬度は2 wt %以下のPMAI含量域では基材PUEと同程度であったが、これ以上の含量域ではPMAI含量の増加に伴い急激に上昇する傾向を示した。

Fig. 8およびFig. 9に、摩擦係数および耐摩耗

Fig. 9 Effect of PMAI content on abrasion volume of modified PUE

Fig. 10 SEM micrographs of control and modified surfaces abraded by DIN abraser

性への PMAI 含有量依存性を示す。また Fig.10 に、DIN 摩耗試験後の摩耗面の SEM 写真を示す。

2 wt % 以下の PMAI 含量域では、摩擦係数および耐摩耗性は未改質試料と同程度であったが、PMAI 含量が 5 ~ 8 wt % で摩擦係数は急激に低下し、耐摩耗性は著しく向上した。更に、PMAI 含量を増加させても摩擦係数に変化は認められなかったが、耐摩耗性は悪くなった。

摩耗面の SEM 写真において、PMAI 含量が 3.19 wt % の試料 (No. 2) では、比較的深い凹凸をもつ大きく引きはがされたような摩耗痕がみられたが、PMAI 含量 6.29 wt % の試料 (No. 5) では摩耗痕はより滑らかであった。しかし PMAI 含量 30.0 wt % の試料 (No. 8) では、研磨剤による刺激に抵抗した場合に見られるさざなみ状の摩耗痕をほとんど残すことなく、研磨剤が試料表面を容易に削り進んだことを示す直線状の深い溝が観察された。

4. 考 察

Fig. 2 の FT-IR スペクトルから、基材 PUE へ含浸させた MAI の重合が確認された。また重合直後の試料のスペクトルにおいて、イソシアナート基のピーク強度の減少とウレア基に基づくピークの出現より、MAI の PUE への含浸/重合操作中に、MAI のイソシアナート基の反応活性が極めて高いため、イソシアナート基の一部が雰囲気中の水分と反応し、ウレア結合を生じたことが示唆される。

基材 PUE と比較して、改質層のガラス転移温度の上昇およびハードセグメントの融解ピーク温度の低下と強度の減少、偏光顕微鏡観察より明らかとなった球晶の変化より、改質された PMAI がソフトセグメントリッチ相、あるいはソフトセグメントとハードセグメントの混合相だけでなく、高極性の球晶内にも侵入し、PUE の凝集を一部破壊していると考えられる。

改質層におけるゴム状高原域の E' は、未改質層より高くなり、ガラス転移域の傾きが穏やかになり、転移温度幅が広がったことから、ガラス転移の緩和機構の多様化が示唆される。これらのこととゲル分率および膨潤度の結果から、PMAI は PUE 表面を被覆するように改質層を形成しているのではなく、PUE 網目と PMAI 網目が互いに侵入した IPN 構造を形成しているといえる。

PMAI 含量が約 3 wt % 以下の領域における改質試料のマイクロ硬さ、摩擦係数および耐摩耗性に、基材 PUE との変化が見られないこと、また、PMAI 含量が 3 ~ 8 wt % での急激なマイクロ硬さの上昇、摩擦係数の低下と耐摩耗性の向上および 8 wt % 以上の含量域でのマイクロ硬さ、摩擦係数のレベルオフと耐摩耗性の急激な低下は次のように考えると理解できる。

2 ~ 3 wt % 以下の低 PMAI 含量域では、PMAI は PUE の凝集力にほとんど影響を与えないため、マイクロ硬さ、摩擦係数および耐摩耗性は基材 PUE と同等の値を示す。しかし PMAI 含量が 3 ~ 8 wt % になると試料表層部において、PUE 網目と PMAI 網目による IPN 構造が効果

的に形成され、試料の表層部の見かけの架橋密度が上昇するとともに、PMAIの側鎖イソシアナート基とメタノールとの反応によって生じるウレタン基濃度の上昇のため凝集力も強まり、マイクロ硬さと耐摩耗性は上昇する。摩擦係数は、このマイクロ硬さ上昇に伴う摩擦試験時の摩擦抵抗の減少により低下する。しかし、PMAI含量が更に増加(8 wt %以上)しても、摩擦試験時の荷重(100 g)が比較的小さいため、摩擦係数は試料のごく表面の硬度の影響しか受けず、MAI含量の増加に伴う試料深さ方向の硬度の変化に左右されないため、摩擦係数の一層の低下はみられなくなる。耐摩耗性は、PUEよりも本質的に凝集力の低いPMAIの量が増加するため、研磨材の摺動刺激によってPMAI含量30.0 wt %における摩耗面のSEM写真にみられるように容易に試料表面が削り取られるため低下する。

以上の結果より、PMAIとの表層面のIPN化による表面改質は、3～8 wt %で低摩擦係数と高耐摩耗性を示す最適条件であることがわかった。また、これを達成するには、改質による試料表面の架橋密度上昇の効果とPUEの分子間凝集力の確保のバランスが重要であることがわかった。

5. 結 論

ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(PTMG)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)および1,4-ブタンジオール/トリメチ

ロールプロパンから合成したポリウレタンシートに、メタクリロイルイソシアナート(MAI)を含浸後、MAIをラジカル重合させることによりPUEシートの表面改質を行った結果、次のことがわかった。

①架橋剤である少量のEGDMAを含むMAIは、重合によりPUEの表層部でIPNを作った。

②この改質IPN-PUEの改質層は、PMAI含有量の増加に伴い、ゴム状弾性率を高め、ガラス転移域の領域を増した。

③PUEの耐摩耗性を向上させるためには、PMAIを5～8%含浸させることが最適であり、ブリードすることなく安定した性能を有する表面改質PUEを得ることができた。

謝辞：本研究を遂行するにあたり、実験の一部を担当した北村俊二君に感謝する。

文 献

- 1) 材料技術研究会編：“実用 表面改質技術総覧”，産業技術サービスセンター(1994)
- 2) Jansen, B. and Ellinghorst, G.: *J. Polym. Sci., Polym. sym.*, **66**, 465(1979)
- 3) Feng, X.D., Sun, Y.H. and Qiu, K.Y.: *Macromolecules*, **18**, 2105(1985)
- 4) Bamford, C.H. and Middleton, I.P.: *Eur. Polym. J.*, **19**, 1027(1983)
- 5) Barbucci, R., Benvenuti, M., Casini, G., Ferruti, P. and Nocentini, M.: *Macromol. Chem.*, **186**, 2291(1985)
- 6) 岡崎貴彦, 横山哲夫, 古川睦久: 日ゴム協誌, **68**, 417(1995)

*

*

*

*

*