

植物由来 PA1010 の摩擦摩耗特性に及ぼすガンマ線照射および架橋助剤の影響

Influence of Gamma-Irradiation and Cross-Linking Agent on the Friction and Wear Properties of Plant-Derived Polyamide 1010

工学院大・工（正）*森野 麻衣子 （非）穂積 瑠海 （非）古澤 蘭 （正）西谷 要介

スターライト工業（非）北川 達也 （非）菊谷 慎哉

Maiko Morino*, Ruka Hotsumi*, Ran Furusawa*, Yosuke Nishitani*, Tatsuya Kitagawa**, Shinya Kikutani**

*Kogakuin University, ** STARLITE Co., Ltd.

1. 緒言

再生可能な有機資源由来のバイオマスプラスチックは、環境問題を解決するための一手段として注目されている¹⁾。なかでも、植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) は 100%植物由来原料から生成されるため環境負荷が低いだけでなく、他のバイオマスプラスチックと比較して高い耐熱性および機械的性質を示すことから、機械しゅう動部材（トライボマテリアル）への適用が期待されている。しかしながら、植物由来 PA1010 の機械的および摩擦摩耗特性は、実際のトライボマテリアルとして用いられている石油などの化石資源由来エンジニアリングプラスチックである PA66 やポリオキシメチレン（POM）などと比較して低いので、更なる高性能化が必要である。高性能化の手法としては、ポリマーブレンド・アロイ化、複合材料化など様々な手法が挙げられるが、本検討ではガンマ線照射による高性能化に着目した。この手法は人工関節用途などに使用されている超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）の耐摩耗性の向上を目的として利用されているものである^{2,3)}。大西らの検討²⁾では、UHMWPE に 1000~2000 kGy のガンマ線を照射することにより摩耗特性が改質されることが報告されている。一方、PA1010 に対するガンマ線照射の影響は、熱的性質⁴⁾や結晶構造⁵⁾などに関しては、いくつかの報告がされている。例えば Feng らの報告⁴⁾では、PA1010 にガンマ線（1000~12000 kGy）を照射することで架橋構造が発現し、さらに架橋助剤（N,N'-ビスマレイミド-4,4'-ジフェニルメタン）を添加することで架橋度が進行することを見出している。しかしながら、筆者らの知る限りでは、ガンマ線照射 PA1010 の摩擦摩耗特性に関する検討例は見当たらない。筆者らは、植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) の各種物性の高性能化を目的とし、PA1010 の各種物性に及ぼすガンマ線照射および架橋助剤の影響について検討してきた^{6,7)}。本発表では PA1010 の摩擦摩耗特性に及ぼすガンマ線照射および架橋助剤の影響について実験的に検討した結果を報告する。

2. 実験方法

本研究では母材として植物由来ポリアミド 1010 (PA1010, ポリプラ・エボニック（株）, VESTAMID Terra DS16) を用いた。植物由来 PA1010 はトウゴマから得られるひまし油を原料として生成された 100%植物由来材料である。また、架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート（TAIC, 三菱ケミカル（株）, タイク M-60）を用いた。ただし、TAIC の添加量は 0, 1, 2, 3, 5 および 10 wt.%とした。各種試験片は二軸押出機（（株）日本製鋼所, TEX30HSS）を用いた熔融混練（220 °C, 85 rpm）および射出成形機（日精樹脂工業（株）, NEX30IV-2EG）を用いた射出成形によって成形した。射出成形で得られた試験片に対してガンマ線（コバルト-60）を大気中室温下にて照射量 20 および 50 kGy にて照射（（株）ユーガイソトープ）した。ガンマ線照射後、生成したフリーラジカルを除去するために、除湿機および箱型乾燥炉を用いて熱処理（100 °C x 2 h）を施した。評価は、リングオンプレート型すべり摩耗試験機（オリエンテック（株）, EFM-III-E）を用いたすべり摩耗試験により実施した。また、材料内部構造を明らかにするため、固定状態における動的粘弾性測定を実施した。成形方法および試験方法の詳細は前報^{6,7)}と同様である。

3. 実験結果と考察

植物由来 PA1010 の摩擦摩耗特性に及ぼすガンマ線照射および架橋助剤（TAIC）の影響について論じる。Figure 1 に一定荷重および一定速度下におけるすべり摩耗試験から求めた PA1010 および PA1010/TAIC（1 wt.%）の摩擦摩耗特性とガンマ線照射線量の関係を示す⁸⁾。ただし、Fig. 1(a)は摩擦係数 μ および Fig. 1(b)は比摩耗量 V_s を示す。Figure 1(a)に示す μ は定常状態を示したすべり距離 $L=400\sim600$ m 間の平均値から算出した値である。PA1010 および PA1010/TAIC の μ はともにガンマ線照射線量の増加に伴い若干低下し、また TAIC 添加によって μ は更に低下することがわかる。一方、Fig. 1(b)に示す V_s は試験前後の質量差を用いて算出した値である。ガンマ線を照射することにより PA1010 および PA1010/TAIC の V_s は低下し、特に PA1010/TAIC においてより低い V_s を示す。したがって、PA1010 の摩擦摩耗特性において、ガンマ線照射および TAIC 添加の併用によって、大きく改質されることがわかる。これらは材料内部構造が変化するためと考えられる。材料内部構造を明らかにするため、固体状態における動的粘弾性測定（DMA）を実施した。Figure 2 に各材料の貯蔵弾性率 E' の温度分散を示す⁹⁾。ただし、Fig. 2(a)は PA1010 および Fig. 2(b)は PA1010/TAIC（1 wt.%）の結果である。PA1010 および PA1010/TAIC の E' はガンマ線照射によって右上方向にシフトすることがわかる。

一方、ガンマ線照射および TAIC 添加を併用した系 (PA1010/TAIC_20 および PA1010/TAIC_50) の E' も同様にガンマ線照射により右上方向にシフトするだけでなく、Fig. 2(b)に示すように 200 °C 付近でゴム状平坦部を示す。したがって、架橋構造が発現していることがわかる。これらの結果からガンマ線照射および架橋助剤添加を併用することで架橋構造を発現させ、その構造変化により摩擦摩耗特性が改質されたものと考ええる。さらに PA1010 および PA1010/TAIC の V_s と TAIC 添加量の関係について検討した結果を Fig. 3 に示す⁷⁾。未照射系 (0 kGy) の V_s は TAIC 添加量の増加に伴い低下するのに対して、ガンマ線照射系 (20 kGy) の V_s は TAIC 添加量 2 wt.% において最も低い V_s を示すとともに、ガンマ線照射の有無によって異なる傾向であることがわかる。

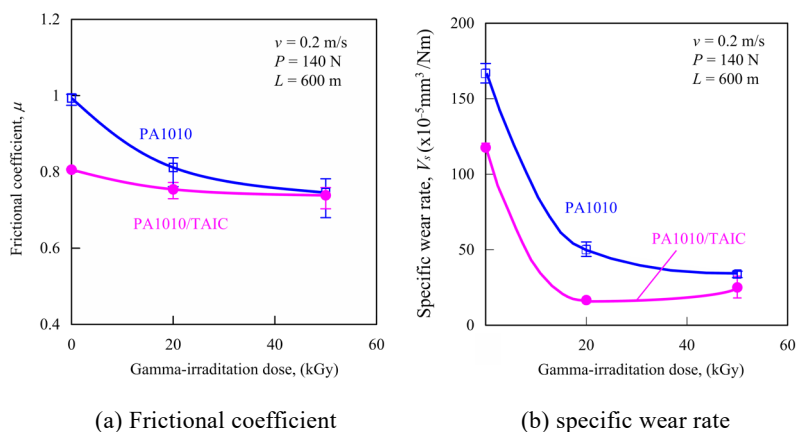


Fig. 1 Relationship between friction and wear properties and gamma-irradiation of PA1010 and PA1010/TAIC: (a) Frictional coefficient and (b) Specific wear rate⁶⁾.

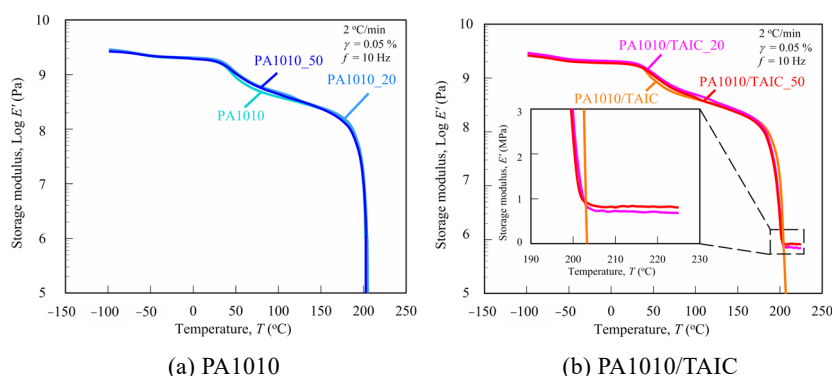


Fig. 2 Storage modulus of various gamma-irradiated PA1010 and PA1010/TAIC as a function of temperature: (a) PA1010 and (b) PA1010/TAIC⁶⁾.

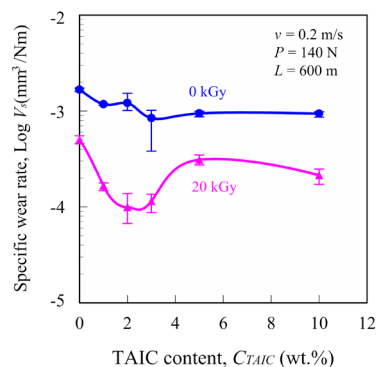


Fig. 3 Relationship between specific wear rate and TAIC content of PA1010 and PA1010/TAIC⁷⁾.

4. 結言

本研究では、植物由来ポリアミド 1010 (PA1010) の摩擦摩耗特性の高性能化を目的とし、植物由来 PA1010 の摩擦摩耗特性に及ぼすガンマ線照射および架橋助剤の影響について実験的に検討した結果、ガンマ線照射および架橋助剤添加によって摩耗特性を改善できること、特に両者を併用することで摩擦摩耗特性を大きく改質できることを明らかにした。

文献

- 1) O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink & M. Sain: Progress report on natural fiber reinforced composites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 299, 1 (2014) 9.
- 2) H. Oonishi, M. Kuno, E. Tsuji & A. Fujisawa: The optimum dose of gamma radiation—heavy doses to low wear polyethylene in total hip prostheses, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, (1997) 11.
- 3) 澤野・村上・澤江：人工関節用超高分子量ポリエチレンの摩耗に及ぼす γ 線照射量の影響，*日本機械学会論文集 (C 編)*，71, 705 (2005) 1760.
- 4) J. Feng, L. Zhang & D. Chen: Characterisation of gamma-irradiated crystalline polymer—III. Thermal behaviour of gamma-irradiated polyamide 1010, *Radiation Physics and Chemistry*, 38, (1991) 105.
- 5) B. Li, L. Zhang, Y. Liu & L. Qi: Investigation of irradiated PA1010 containing heterogeneous nuclei, *Radiation Physics and Chemistry*, 48, (1996) 289.
- 6) M. Morino, Y. Nishitani, T. Kitagawa & S. Kikutani: Thermal, Mechanical and Tribological Properties of Gamma-Irradiated Plant-Derived Polyamide 1010, *Polymers*, 15, (2023) 3111.
- 7) 森野・西谷・北川・菊谷：ガンマ線照射植物由来ポリアミド 1010 の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす架橋助剤添加量の影響，*成形加工*，36, (2024) 380.