

高分子の摩耗に伴う気体放出

Gas Generation during Wear of Some Polymers

千葉工大・工（正）*平塚 健一

Ken'ichi Hiratsuka*

*Chiba Institute of Technology

1. 緒言

小関智弘氏によれば金属加工職人は何を削っているか、金属の種類によっては匂いでわかるという¹⁾。金属を削るときにその材料特有の匂いがする機構は、加工熱以外に摩擦化学反応と関係する可能性がある。切削によって生じる新生面は化学的活性が高く、吸着や反応を促進することは古くから議論されている通りであり²⁾、その活性が金属新生面での気体反応をもたらすことは予想されるからである。その新生面を表面としているのが摩耗粉であり、従って摩耗粉はその誕生の瞬間から化学的活性が高い存在であるといえる。環境中に存在する摩耗粉は空間を単に占有する物体としてではなく、化学活性が高い表面を持つ固体と認識する必要がある。

高分子にエネルギーを与え破碎、分解させることはリサイクル過程の中心的技術である。摩擦もエネルギー付与の方法であり摩擦に伴って高分子が分解する。その際に発生する揮発性有機化合物（VOC）を問題とする研究がなされている³⁾。筆者もABS樹脂やペークライト（PF）が摩擦によって分解することを示した⁴⁾。そこでは、その高分子の構成物が様々なイオンとなって検出された。しかしながら分解メカニズムを議論するためには、高分子は単純なモノマーのみから構成されていることが望ましい。そこで今回は単純なモノマー（ホルムアルデヒド）の重合によって高分子となったポリアセタール（ポリオキシメチレン、POM）を取り上げた。このような単純なポリマーの摩耗に伴う気体放出特性と、その対照実験として加熱による分解を行いその違いを調べた。

2. 実験方法

実験装置、ならびに使用したプロトン移動反応質量分析計（PTR-MS）は既報¹⁾と同じである。Fig.1 にシリンダ・オン・ディスク装置と PTR-MS への接続方法の概観を示す。ポリアセタール試験片は市販のもの（外径Φ10×内径Φ3×長さ 30mm）を使用した。相手材には同じく市販されている電着ダイヤモンド砥粒 #140（D13H1）、外径Φ13×厚さ 2.5mm を使用した。

摩擦試験は試験片周りの雰囲気気を窒素に置換しておこなった。摩擦時間は 30 秒間で、その後 60 秒のインターバルを取って繰り返し摩擦した。荷重の効果を見るために荷重を 2, 4, 6, 8, 10N と増やしていった。また、摩耗痕外周の摩擦速度を、0.5, 1.5, 5.0, 15.0, 45.0 mm/s と増加させ速度効果を確認した。昇温脱離ガス分析試験は TDS-M202R でおこない真空中で外部から赤外線により加熱した。この場合の気体測定には四重極型質量分析計（Q-MS）を使用している。昇温スピードは 5℃/分である。

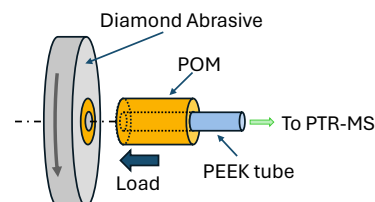


Fig.1 Cylinder-on-disk tribometer

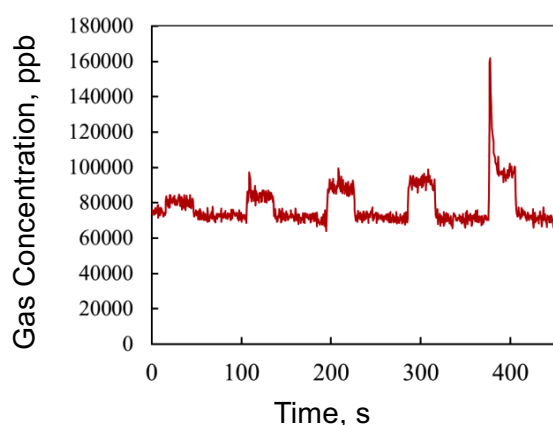


Fig.2 Formaldehyde concentration under stepwise increasing load

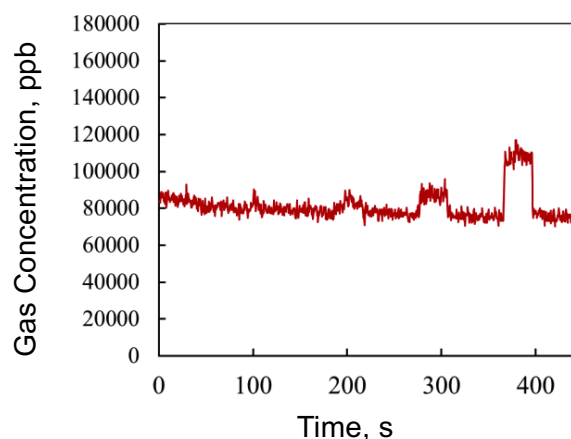


Fig.3 Formaldehyde concentration under stepwise increasing sliding speed

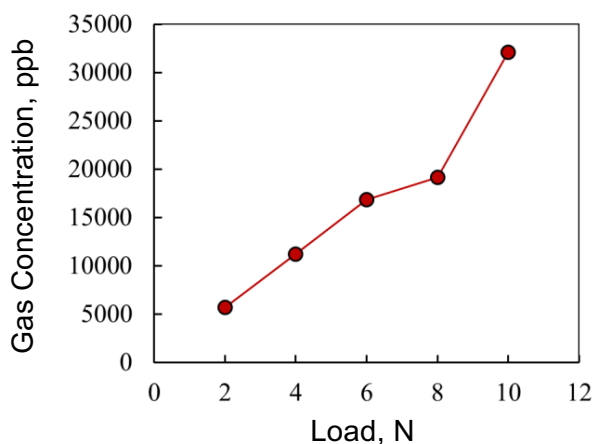


Fig.4 Effect of load on formaldehyde concentration

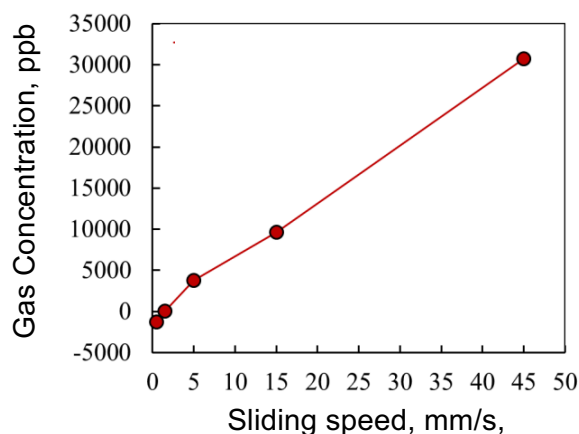


Fig.5 Effect of sliding speed on formaldehyde concentration

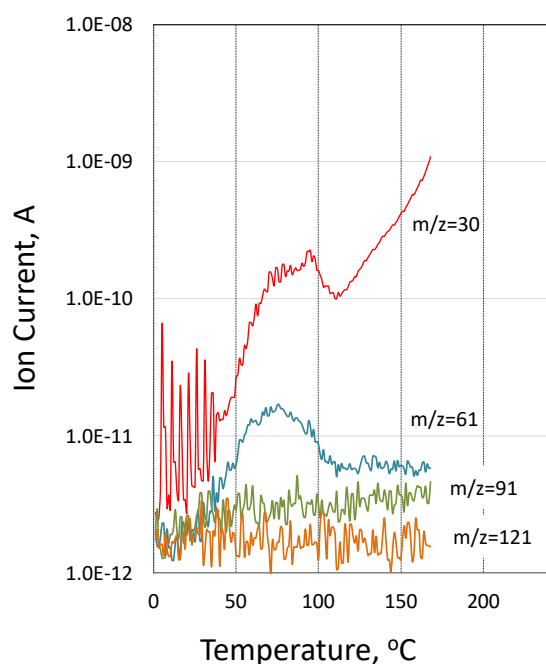


Fig.6 Set of ion currents related to formaldehyde

3. 結果および考察

PTR-MS での測定結果、摩擦に伴って大きく変化した m/z は 31 のみであった。これはホルムアルデヒドのモノマーに水素イオンが付加されたもので、ホルムアルデヒドの発生が PTR-MS で確認されたことを示す。

Fig.2 は荷重を増加させた際の $m/z=31$ の電流値を気体発生濃度に換算した値である。このように摩擦の開始と同時に気体反応が始まり、その発生量は摩擦中維持された。また、摩擦終了とほぼ同時に発生も元の値に戻った。10N 時には濃度は摩擦と同時に大きく増大し、ピークを経て定常値に収束する挙動も見られた。

Fig.3 にホルムアルデヒド発生濃度に対する摩擦速度の影響を示した。45.0mm/s の時は、摩擦開始ならびに終了時に急な変化があった。が、他の速度では若干ゆるやかに変化している。摩擦熱に伴う気体発生であれば、摩擦中にその発生量は増大するはずであるがほぼ一定であった。

Fig.4 および 5 にそれぞれ荷重、摩擦速度を変化させた際のホルムアルデヒド濃度の変化量をプロットした。どちらも原点を通るほぼ正比例の関係が得られた。これは気体の発生量が真実接触部の破断面積すなわち広義の摩耗量に比例するためと解釈される。

Fig.6 に、POM の外部加熱に伴って得られた Q-MS の結果について、ホルムアルデヒドの単量体 ($m/z=30$)、二量体 ($m/z=61$)、三量体 ($m/z=91$)、四量体 ($m/z=121$) のイオン電流値を重ねて示した。単量体の発生は加熱初期から 40°C まで大きく変動するが、その後安定して増加、減少、再増加と変化している。二量体、三量体、四量体は単量体の発生が不安定な温度範囲で増加しているが、40°C 以上では三量体、四量体の電流値は変化が抑えられた。また、二量体のみ単量体の増加につれて 70°C 程度までは増加した。しかしながらその温度でピークを迎え、より高い温度では減少し、120°C で一定値に落ち着いた。それに対して単量体は 95°C でピークを示し、少し減少した後、120°C 付近からまた上昇に転じた。これは 120°C 以下では二量体と単量体が発生するが、120°C 以上では単量体の生成が主になることを示している。先に述べたように、摩擦を伴った場合は単量体のみ発生した。このような摩擦と加熱の発生気体の比較から、摩擦では加熱の高温時と同じメカニズムで反応が進んでいる可能性が示唆される。

4. 結言

ポリアセタール樹脂を摩擦あるいは加熱し、それを構成するモノマー類の生成を PTR-MS、Q-MS で確認した。発生挙動の違いから、加熱では 120°C 以上で主となる単量体への分解反応が摩擦では常温で生じることを示した。

文献

- 1) 小関智弘：春は鉄までが匂った，晩聲社 (1979)。
- 2) 森 誠之：固体表面の活性と吸着および境界潤滑との関連，潤滑，33, 8 (1988) pp.585-590。
- 3) 絵でとく健康への環境対策，化学物質による大気汚染を考える会編；社会評論社 (2009)。
- 4) 山本知範，平塚健一：高分子材料の摩擦に伴い発生する気体の解析，トライボロジー会議 2017 秋高松予稿集 G10。