

巻頭言

ナノテク・ゴム材料の新時代

最近、ナノテクノロジーがきわめてホットな話題になっている。つい先日、高分子学会主催のナノ高分子ワークショップ「ナノ科学における高分子性」が開催された。清水敏美博士（独立行政法人産業技術総合研究所）の言葉が面白い。「キーワード“ナノ”が盛んに使われているが、何でもナノテクと呼ぶのは変である。nmサイズの要素や現象を扱っているだけではナノテクではない。特有の構造サイズをナノスケール（nmから数十nm程度）にまで小さくしていき、特徴や性能が飛躍的に変化するとき初めて“ナノテクノロジー”と言えるものになる」との定義である。その意味で、ゴム材料における“フィラー補強効果”はまさに“ナノテクノロジー”である。このこと自体はゴム屋さんなら誰でも知っていることである。ただ、ゴム屋さんには余りにも当り前のことなので、それほど意識されず、あまり宣伝されなかったこと、その考え方の適用範囲を広げることへの努力もそれほど払われなかったことが残念である。ゴム工業は成熟しているとよく言われるが、ゴム材料そのものがナノテクであり、先端材料である。ゴムをもっと掘り下げて研究する一方、ゴムの考え方をもっと広げていきたいものである。

ゴム研究の最大の成果と言えば、前述のフィラー補強であろう。しかし、その実体は依然としてナゾに包まれている。フィラーがどのように分布しているのかもよく分からない。フィラー粒子を3次元的に数珠つなぎにした網目の絵を書いて、こんなものですかと尋ねると、そうだとする人も居れば、そんなものじゃないと言う人も居る。そんな時にふと目にしたのが「宇宙の大構造」という本（NHK発行）である。半径5億光年の扇形殻中の銀河分布を観測した結果が載っている。驚くべきことに、銀河団が網目

長岡技術科学大学工学部化学系 教授
五十野 善信



構造（もう少し詳しく言えば“泡状構造”）を作っている¹⁾。そのコンピューター・シミュレーション結果の図がインターネットでも閲覧できる²⁾。奇妙な形の3次元連続面が見える。“グレートウォール”と呼ばれる構造である。一方、高分子混合系でも、共焦点レーザー顕微鏡を用いて、似たような構造（共連続構造）が観測されている³⁾。手元にインターネット環境があれば、これらの図を見比べて戴きたい。前者は銀河を単位とする引力系で超マクロ（宇宙）スケールの構造、後者は高分子を単位とする斥力系でマイクロスケールの構造である。しかし、見かけの形はきわめてよく似ている。この類似性は、どちらも密度の微妙な不均一性（密度ゆらぎ）により生じた構造であることによる。はるかに複雑な状況にあるだろうが、ゴム中のフィラーでも似たようなことが起こり、フィラー充てん量に応じて、網目から泡状に至る構造ができていても不思議ではない。ナノ高分子ワークショップで西教授（東京大学）が紹介されたように、いま元素識別型3次元電子顕微鏡の開発が進められている。ナノ構造解明に適した装置の開発により、ゴム中の複雑な高次構造の解明から、その制御、工学的設計へと進むと期待できる。そのとき、ナノテク・ゴム材料の新時代が開けるのではと思われる。

1) http://spaceboy.nasda.go.jp/Note/Shikumi/J/Shi05b_j.html#Shi05b_03_j

2) <http://www.a.phys.nagoya-u.ac.jp/~taka/stereograph/stereograph.html>

3) http://www.jst.go.jp/erato/project/hask_P/shs/shs02.html#fig1

CONTENTS

巻頭言

「ナノテク・ゴム材料の新時代」

長岡技術科学大学 教授 五十野 善信

国内外の動き

・ゴム物理試験関連のJISおよびISOの動向

本機構の活動から

・評議員会および理事会開催

・平成14年度新入職員採用式および導入教育

CERI 財団法人 化学物質評価研究機構

- ・OEC Dでの内分泌かく乱物質問題への取り組み
- ・ジェトロニューヨーク活動報告

特集1（高分子技術部門）

- ・自動改札機で用いられているエーテル系ポリウレタン製ロールのキップ搬送不良事故
- ・有機材料における異物分析
- ・動的粘弾性測定（レオメトリック社製 RSA-、ARES）

第7回化学物質評価研究機構研究発表会のご案内

国内外の動き

ゴム物理試験関連のJISおよびISOの動向

1. JISの動き

平成13年度中に発行されたゴム関連のJISの物理試験方法を説明します。

発行された規格

- JIS K 6270 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 引張疲労特性の求め方 - 定ひずみ法
- JIS K 6271 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 体積抵抗率および表面抵抗率の求め方
- JIS K 6250 ゴム - 物理試験方法通則
- JIS K 6252 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 引裂強さの求め方

このうちJIS K 6270および6271は、新規に作成された規格です。

JIS K 6270の引張疲労特性は、ゴムの耐久性の要素として重要な疲労特性を定ひずみの引張法で評価する試験方法です。疲労特性としては、曲げ（屈曲）、圧縮、せん断などの種々の方法がありますが、装置の簡略性、試験後の評価の多様性（強度の残率、破断回数、亀裂発生、永久伸びなど）で引張法が規格化されました。

JIS K 6271の電気抵抗は、ゴム材料の最も基本的な特性の評価です。ご存知の通り、原料ゴム自身は絶縁体ですが、実用性の為にカーボンブラック（CB）が複合されています。このCBに由来して、絶縁性が変化し導電や半導電の材料ができます。使用用途によっては、電気絶縁性が大きなファクターとなる場合もあり、重要な試験方法です。従来は、プラスチックのJISや日本ゴム協会規格（SRIS）を引用しておりましたが、この規格制定によりゴムの実情に即した体積抵抗率および表面抵抗率の測定が可能となりました。この制定を受けまして、SRISは廃止される予定ですので、ご注意ください。

次に、JIS K 6250および6252は、改正された規格です。

JIS K 6250の物理試験方法通則は、適用範囲を加硫ゴム、熱可塑性ゴムだけでなく、未加硫ゴムも含んだ規格として、ゴム試験の標準条件、試験温度、試験時間、試料調製などの一般条件を規定しています。

JIS K 6252の引裂試験は、従来からの方法に加えてデルフト形試験方法を規定しました。このデルフト形は、非常に少量のサンプルで引裂強さを評価可能で、製品から試験片を調製し評価する場合に有効な方法で、従来の1/5程度の試験片となります。

このように、ゴムの物理試験方法は、総合規格であったJIS K 6301を分割して、JIS K 6250シリーズとして規格化されてきました。しかし、新しい評価方法やISOとの整合化の推進の為に、まだ多くの試験方法が残っています。

今後も、3～5件/年のペースで制定または改正を予定しております。

また、平成13年10月に、以下の6規格が確認されました。

確認された規格

- JIS K 6253 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの硬さ試験方法
- JIS K 6255 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの反発弾性試験方法
- JIS K 6261 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの低温試験方法
- JIS K 6262 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの永久ひずみ試験方法
- JIS K 6266 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの耐候性試験方法
- JIS K 6267 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの汚染試験方法

2. ISOの動き

いよいよ本年の10月14日から、京都で第50回ISO/TC 45国際会議が開催される運びとなりました。Pメンバーとして初参加のインドネシア会議から数えて8年で、今や参加人数、提案件数、プロジェクトリーダー数ともに、世界で有数のメンバー国となってまいりました。

今回の会議で最重要課題は、引張試験のJIS 3号ダンベルの承認です。この試験片は、日本において数十年の歴史があり、ほとんどのゴム関係会社はこれを使用しており、また、100件を超える他規格、法規、団体規格などに引用されています。この3号ダンベルを用いて蓄積されたバックデータは、お金に換算すると莫大な金額（一説によると100億円以上）になると考えられております。ISO/TC45国内審議委員会では、この3号ダンベルの承認のために、2度に渡る国際ラウンドロビンテストの主催や、数多くの会議で結果の分析・検討が成されてきました。今後は、承認に向けて、試験片形状のFEM解析や破壊メカニズムの分析の結果を各国に公表し、同意を得る為の最後の詰めが行われます。

その他では、日本の西先生がConvenerを務める免振ゴム分科会や原料ゴム分科会でも多くの日本提案が審議されます。

今後とも、みなさまの多大なる御支援をお願いいたします。

（名古屋・隠塚）

本機構の活動から

評議員会および理事会開催

平成14年3月26日(火)、本機構会議室において、第79回評議員会が開催され、平成14年度事業計画および収支予算等が審議されました。

また、同日午後には関係官庁ご臨席のもとに第213回理事会が開催され、平成14年度事業計画および収支予算等が承認されました。
(企画・野村)

平成14年度新入職員採用式および導入教育

平成14年4月1日、本機構久留米事業所において、新入職員12名の採用式をとり行いました。久留米事業所を見学したあと、熊本県阿蘇郡の休暇村南阿蘇へ移動し、4月4日までの4日間、導入教育を実施しました。また、研修終了後、日田に移動し、日田事業所を見学しました。

この研修は、本機構の活動状況や諸規程など職員として必要な事柄のほか、ビジネスマナーや仕事の進め方など社会人としての心構え、先輩職員からの体験談などが組み込まれています。

4月5日からは、各配属先で実際の業務に関連する実務研修が行われています。
(企画・野村)



OECDでの内分泌かく乱物質問題への取り組み

本機構安全性評価技術研究所(評価研)では、1997年よりOECD本部(パリ)の環境局環境健康安全課(ENV/EHS)に職員を派遣しています。

私が現在担当している業務はテストガイドラインプログラムで、主に物理化学性状・生態影響・環境運命のガイドライン作成/改訂作業を行っています。これ以外には、エンドクリン(環境ホルモン)問題として環境中の生物に対する影響を評価するための試験法の開発をマネージメントしています。そこで、以下にOECDで行っている化学物質による環境中の生物へ影響評価試験法(テストガイドライン)の開発状況を報告します。

1. エンドクリン関連活動概要

OECDでは環境中の生物への影響評価に先立ち、人への影響をアセスメントする試験法としてラットを使った次の3試験法の開発を行ってきました。

- (1) 子宮重量増加試験(女性ホルモン作用)
- (2) ラット生殖器官重量測定法(男性ホルモン作用)
- (3) 改良型28日間反復投与試験

2001年末までにガイドライン作成のために必要な初期の

確認試験の大半が終了し、今後は実質的なガイドライン作成作業を行なう予定です。一方、環境中の生物に対する影響評価は、人への影響と比較してOECD加盟国の関心がそれほど高く無かったことと、OECDおよび加盟国の専門家の時間的/人材的不足から遅れていました。その後、人への影響に対する対応が一段落したのと同時に、環境中の生物での試験法確立の重要性がより高まってまいりました。

2. 環境中の生物への影響

当初、化学物質による内分泌系への影響が問題となったのは、野生のワニや魚への影響でした。アメリカ五大湖のワニの生殖能力低下、海鳥の卵のふ化率低下、貝での雌雄両生殖器の発達等です。これらの原因は、主にDDTやトリブチルスズ、ノニルフェノール等の化学品によるエストロゲン作用と考えられています(必ずしも濃度と作用が比例しないとの問題も同時に指摘されています)。一方、人への影響も十分に心配されましたが、その後明確な因果関係がつかないまま現在に至っています。一部の研究結果によると、一般に環境中の生物の多くは哺乳動物と比較して外因性毒物の代謝能力(毒物を無毒化、排泄する)が低く、ホルモン濃

度もかなり低い濃度で作用することが報告されています。

OECDでは現在淡水魚（実際にはメダカ、ファットヘッドミノ、ゼブラフィッシュ）を使ったホルモン影響作用評価のための簡易試験（テストガイドライン）を開発中であり、これからテストガイドライン化に必要なValidation試験の実施を予定しています。魚を使った試験では簡易試験とより高次の試験とを分けて考えており、簡易試験法の開発の後に高次の試験法開発に着手する予定です。簡易試験では測定感度（低濃度での魚への影響）とともに、より信頼性が高く、短期で低コストの試験法が望ましく、簡易試験の結果から最終判断のための高次試験対象物質の選定を行なうこととなります。現在検討を予定している測定項目は、次の3通りの方法が議論されています。

- (1) 黄体先駆タンパク質（ヴィテロジェニン）の測定
- (2) 生殖器官細胞の病理組織学的検査
- (3) 性ホルモンにコントロールされる魚体の形状変化

これ以外にもアメリカEPAでは、ヴィテロジェニン発現を誘導するmRNAのPCRによる定量分析、繁殖影響（産卵数、ふ化率、その他）も検討項目に入っています。

2002年度から、OECDで本格的な検討を開始しますが、魚以外の環境中の生物としては鳥、両生類（カエル）も検討予定に入っています。OECDでの活動目的は国際的に使用可能なガイドラインを作成することであり、OECD加盟国はOECD、または他の機関（もしくは自国で開発した）が開発した試験法を組み合わせることでそれぞれの国の状況に応じた化学物質の規制/許認可を行なうこととなります。

いずれにしても、環境中の生物への影響評価（内分泌系に限らず）は、今後長くにわたりOECDの活動の一つとしてますます重要視されてくるものと予想しています。

（OECD環境局・川原）

なお、テストガイドライン開発のための国際協力等の活動については、日本自転車振興会の「平成13年度化学物質安全性評価基盤整備補助事業/OECD化学物質安全性評価活動協力」により支援を受けています。

ジェットロニューヨーク活動報告

ジェットロニューヨーク化学部は1999年11月の開設し、現在ディレクターとリサーチアシスタント各1名で業務を行っています。化学品は生活の質を維持するために重要な役割を演じると同時に、一部が汚染物として環境中に存在して健康や環境に影響を与えることがあるため、総合管理や基準設定を的確に行うことが必要となっています。

米国は競争力のある化学産業を有すると同時に、環境対策や化学品管理のための研究、技術革新でも最先端を進んでいるため、米国政府、米国化学産業の情報を収集し、連携を深めることは、日本の化学品管理や化学産業の健全な発展にとって重要であると考えられます。そこでアメリカを中心に北米の化学品政策の現状、政府や業界団体等の情報収集を行うことが化学部の中心的な任務となっています。

以下に活動の主な項目について概要を述べます。

1. 内分泌攪乱物質

EPAの内分泌攪乱物質に対する取り組みは二つの柱からなっています。一つが基礎研究を行うこと、もう一つがスクリーニング法や試験法を開発し、農薬や工業化学品を試験することです。

内分泌攪乱物質に関する公衆の懸念が増大するに伴い、ORD(Office of Research and Development)は2つのワークショップを1995年に開催しました。目的は、国際的な専門家の意見を集約し、国家的な研究計画を策定する

ことでした。これらのワークショップの勧告に加え、ORDの研究計画委員会の科学的な判断等を経て内分泌攪乱物質に対する研究計画が策定されました。この計画は、EPAが応分の役割を演じることができるような研究を取り上げており、内分泌攪乱物質のスクリーニング法や試験法の開発にも役立つように設計されています。

米国の環境法の2つFQPA(Food Quality Protection Act、1996年)とSWDA(Safe Drinking Water Act、1996年)は、検証された試験系を用い、化学品がエストロゲン作用を持つかどうかを確認するように命じています。両法律を施行するための諮問委員会は、スクリーニングと試験のためのアッセイ法を勧告しました(最終報告書、1998年)。同時に、対象とするホルモンをエストロゲン、アンドロゲンおよび甲状腺ホルモンとすることを勧告しました。現在この勧告に従ってスクリーニング法と試験法の確立が進められています。上記の法律によれば、EPAが開発したプログラムにより、メーカーや輸入者は工業化学品や農薬の試験を行うことになっています。

2. HPV(高生産量)化学品イニシアチブ

1997年に環境団体であるED(Environmental Defense)は既存化学物質の点検が遅れていることを指摘しました。その後EPAが調査したところ、HPV(高生産量)化学品の中で、基本的な毒性データであるSIDS(Screening

Information Data Set) が揃っているのは7%しかないとを明らかにしました。これを受けて政府、業界およびEDは1990年度の製造・輸入量が100万ポンド(約453トン)以上の化学品約2800につき、2004年までにSIDSに相当するデータの収集に合意しました。

企業は約2000の化学品について自主的なデータ収集の実施を表明し、試験計画を公表したうえでコメントを受けつけ、EPAが計画をレビューした上でデータ収集にあたることになっています。データ収集に際しては、構造等から推定して性質が類似している化学品についてはカテゴリーとして取り扱うことや代替試験法の採用等動物試験を削減するために努力することが求められています。2002年1月1日現在で700を超える試験計画が提出されています。

3. 環境政策

環境政策については化学産業に関係のある政策や新たな方向性を示唆するような政策に的を絞って調査を行っています。

ブッシュ大統領の環境政策の傾向として、規制のコスト・利益分析を重視することが挙げられます。規制による利益やコストの推定方法には議論の対象となる部分が多く、今後、議会、政府、業界や環境団体等から様々な意見が出されるものと予想されますが、米国の環境政策における一つの方向性として注目する必要があるものと考えられます。

また、最近ブッシュ大統領は温室ガス削減のための自主的な取り組みを発表しました。これをはじめとしていくつかの政策で見られるのは、従来の管理と命令型の規制から市場に立脚したアプローチへと移行し、技術革新を促進しながら環境保護を達成しようとしていることであり、今後この動きが加速することが予想されます。

4. 生物化学産業(バイオテクノロジー)

生物化学産業について特に注目しているのは、遺伝子組み換え生物(GMO)とバイオベース製品です。バイオテクノロジーの進展に伴い、米国では植物体内で殺虫性タンパク質を産生する作物の栽培が増加しています。こうした作物は農薬の使用量を削減でき、人の健康に有益である反面、遺伝子の流出により生物多様性に影響を与えたり、アレルギーの懸念があったりするため、米国での積極的な栽培とは正反対に、欧州は受け入れを拒否しています。欧州委員会はバイオテクノロジー産業の発展のために、遺伝子組み換え作物をある条件のもとに受け入れようとしていますが、体制の整備には時間を必要とし、欧米間の貿易問題に発展する恐れもあります。

バイオテクノロジーの別の展開として、石油に代わり農産物から化学品を作る試みがなされています。この動きは、2001年のテロを受けて輸入石油への依存度を低下させようとする政策目的とも合致し、主要な化学メーカーでは、

農産物を原料にファインケミカルを製造しようとする動きがあります。例えば、デュポン社は1,3-ペンタンジオールをトウモロコシから生産する施設を立ち上げています。化学産業の新たな取り組みとして、農産物等の再生可能原料から酵素反応を利用して既存の化学品を製造することが、持続的発展の見地からも今後重要性が増すものと考えられます。

5. その他

化学品の規制はその時点の科学の影響を受けますが、科学が全ての問題を明らかにすることができないことが公衆の懸念を生み出す原因となることもあります。こうした懸念を処理する1つの手段として注目されているのが予防原則であり、欧州では欧州委員会が作成した予防原則の白書を欧州議会が承認するに至っています。

科学分野では、化学品等の毒性を、ゲノム情報を利用して解明、予想しようとするトキシコゲノミクスが進展しつつあり、化学品規制の基礎となる毒性評価に大きく影響する可能性があります。

予防原則やトキシコゲノミクスは化学品規制に影響を及ぼす長期的なテーマであり、こうしたトピックについても継続して情報収集を行っています。

以上、主な項目に関して現状を簡単に紹介しましたが、規制と科学は相補的な関係にあることや化学品の規制が広い範囲に影響を及ぼすことを念頭に置き、大局的な見地から規制と科学に適切なバランスを置いた調査活動を継続したいと考えています。

(ジェットロニューヨーク・西岡)



特集 1 (高分子技術部門)

自動改札機で用いられているエーテル系ポリウレタン製ロールのキップ搬送不良事故

国内、特に大都市およびその近郊においては自動改札機の普及はここ数年目覚ましいものがあり、乗降客の多少にかかわらず、殆どの駅に設置されています。これらの自動改札機は、キップや定期券の裏側に記録された様々な磁気データを約0.6秒という極めて短時間で判別し、回収もしくは乗客に返却する機能を有し、各鉄道会社の人件費削減と不正乗車を完璧に防ぎ、コストダウンの重要な担い手になっています。

自動改札機の内部構造、特に搬送部を中心に図1に示しましたが、30個以上のエラストマー製のロールが使用され、キップを瞬時に搬送し、次に示す各セクションを通過します。

今回紹介する事故は、これらの各部にチケットを搬送するエーテル系ポリウレタン製ロール部とベルト部に不具合が生じ、キップの搬送が上手くいかなくなってしまった現象です。

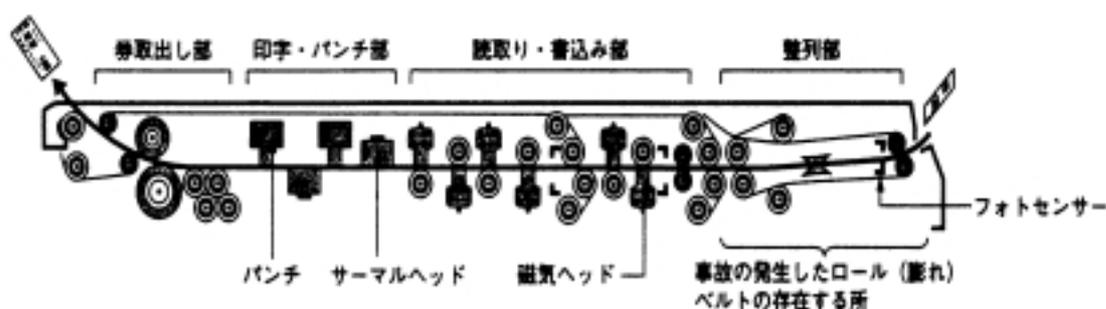


図1 自動改札機の搬送部を中心とした内部見取図

事故発生の経緯

JR山手線と私鉄ターミナル駅が接続する都内でも、有数の乗降客の多い駅で使用されていた自動改札機で設置後、約半年から1年以内でキップが搬送不能になり改札ドアが開かなくなる事故が夏場の8月に数件発生しました。自動改札機のロールやベルトは、乗降客が多い改札口では1カ月に1回、比較的少ない改札口では3カ月に1回、ロールおよびベルトを洗浄する作業を通常の洗剤を水で希釈し、布(ウエス)を用いて行っていました。これらのロールやベルトは、それぞれ幅20mmを有し、正常時には精確に0.3mmの隙間をもって取り付けられ、キップを2枚重ねて同時に入れられても前後に分離しつつ搬送する役目を担っています。搬送不良は、キップが頻繁に通るロール、ベルトの中央部において膨らみ現象が見られ、そのため0.3mmの隙間が中央部において無くなり搬送不良になってしまったことが判明しています。図2に膨らみが出て搬送不能になったロール外形を示しました。そこで何故この膨らみが中央部のみ生じたか、原因を調査しました(なお、原料素材および不具合現象は、ロールおよびベルト間に有意差が無いため、以下、ロールのみ分析調査対象とした)。

顕微FT-IR(フーリエ変換赤外分光)を用いたロール表面分析
ロールは、PU(ポリウレタン)特有の薄黄色の透明性を持っていますが膨らんだ中央部では褐色に変色し、同時

に光沢性も有していました。この中央部と正常部(ロールサイド)においての比較分析を行いました。

まず、膨らみ現象の発生したロールのサイド部で膨らみ現象が認められていない正常部分を直接顕微反射法にて分析したところ、EU(エーテル系ポリウレタン)のスペクルのみが得られました。一方、膨らみ茶色に変色しているロール中央部、いわゆる投入されたキップの殆どが通過するキップの通り道の部分については特に 2900cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 、 1400cm^{-1} 付近のピークが非常に強く現れました。これら3つの吸収ピークより、金属と有機物が結合した脂肪酸の金属塩の存在が強く示唆されました。そこで更に詳細な分析を進めるために以下に示す抽出法によるGC-MS(ガスクロマトグラフィー-質量分析法)を実施しました。

GC-MSによるロール抽出物の分析

膨らんだロール中央部表面付近を注意深くカッターで切り取り、更に得られた試験片を抽出効率を上げるために米粒状に細かくカットし、ソックスレー抽出用試料に供しました。

膨らみの無いロールサイド部においても同様にサンプリングし、抽出用試料に供しました。抽出溶媒は、ジエチルエーテルを用いました。得られた抽出量を表1に示しました。ロールサイドの正常部と未使用ロールとの間に有意差は殆ど認められませんが、膨れ部において約3%程の有意差が認められました。即ち、膨れ部には約3%程余分な物質が

含まれていたこととなります。なお、得られた抽出物の目視観察を行いますと、未使用ロール抽出物は室温下では固体状を示していますが膨れ部では固体状の物質に加え、液体状の物質をも含んでいることが確認されました。これらの物質のFT-IRスペクトルより新品およびロールサイド部ではEU系低分子化合物、一方、膨れ部では新品ロールで得られたEU系化合物の他に脂肪酸エステル系化合物であることが判明しました。そこで更に、これらの抽出物についてGC-MS分析を行いました。表2に正常部、未使用品に含まれる物質を除いた物質を示しました。これらは本来PUに含まれているものではないことが一目瞭然であり、脂肪酸エステルは人間を含む動物由来のものと考えられます。

即ち、人間の皮脂、手の平表面より汗と共にコレステロール等が少しずつ代謝されますが、特に夏場では発汗と共に分泌量が多くなることが考えられます。これらが1日に何万人と通過する自動改札口でキップを通し、EUロールに付着し、膨れ現象、即ち、膨潤を起こしていたことが判明しました。コレステロールは、代謝されると空気に暴されることによって、一部は脂肪酸エステルとなりコレスタノールやワーデヒドロコレステロールを伴うこともあり、かなり不安定な物質です。

それではロール極表面上に付着していた脂肪酸金属塩の由来はどのようなのでしょうか？自動改札機を通過するキップや定期券裏側には有効期間、有効区間、経由地等様々な情報が薄く塗布されている強磁性体（バリウムフェライト）にデジタル記録されています。しかし、バリウムフェライトのみの存在は考え難く、性能向上や製造上の都合により

バインダー等の目的で他の物質もかなり混合され、それらの物質の影響が存在するものと予想されました。

キップ裏側磁性面の分析

キップには情報を記録させる内容や用途によって感熱券、ライナー券、マルス券など等、磁気面の種類によって分類されます。そのうちマルス券にはF I - I R分析の結果、ステアリン酸亜鉛の存在を確認できました。ステアリン酸亜鉛は、塩化ビニル（PVC）の安定剤、ゴム引布用打粉としても使用され、主として粘着防止剤としても活用されているため恐らく、同様の理由でキップ裏側の磁性体にも用いられている可能性が高いと考えられます。何れにせよ人間の手より代謝されたコレステロールは、一部脂肪酸に変化し、更にキップ裏側の記録磁性体に使用されているステアリン酸亜鉛とそのまた一部が反応し、脂肪酸の金属塩が生成したものと判断されます。

結論

1. EUロールは、乗客の手から代謝される微量のコレステロールが少しずつキップを通してロール内部に蓄積され、その結果、ロールの一部に膨潤現象が現れ、キップ搬送を停止させました。従って事故は汗が大量に代謝される夏場に発生しました。
2. コレステロールは、脂肪酸エステル化合物に変化し、更にキップ磁性体成分の一部であるステアリン酸亜鉛と反応し、脂肪酸の金属塩を一部生成しています。

（東京高分子・向井、大武）

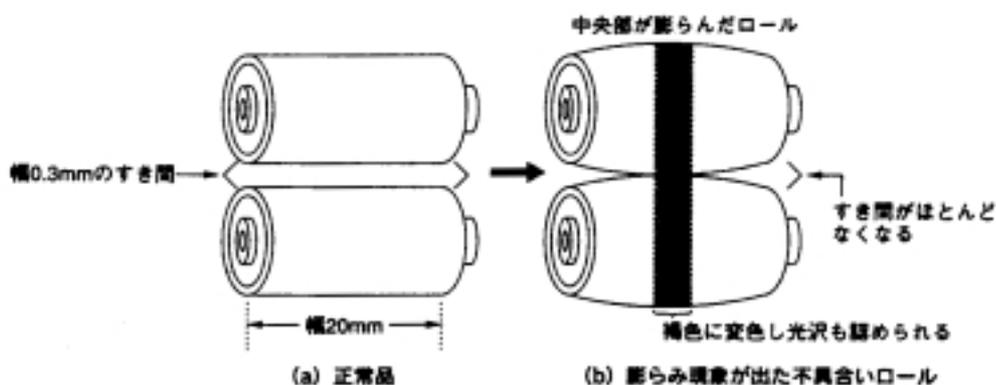


図2 搬送用EUロールの膨らみ現象

表1 ジエチルエーテル抽出量

試料	ジエチルエーテル抽出量(%)
ロール膨れ部 (中央部10mm幅)	6.7
ロールサイド (右左端10mm幅)	4.0
未使用ロール	3.8

表2 GC-MS分析で得られたロール膨れ部に含まれていた物質

ピーク3	コレステロール
ピーク4	高級脂肪酸エステル (9-octadecenoic acid dodecylester)
ピーク5	高級脂肪酸エステル (9-hexadecanoic acid octadecylester)

有機材料における異物分析

1. はじめに

ゴムやプラスチックにおけるクレーム処理や事故原因究明の一つに、異物混入が挙げられます。特に、有機材料の破壊の要因として、異物が介在することにより応力の集中を招き、脆性破壊を誘発したり、添加剤の混練がうまくいかず分散不良を起こし、添加剤自身が異物と成り得ることもあります。

また、近年は食品の包装が美しく完璧に行なわれるようになってきていますが、その結果、包装材表面に見られるわずかな異物（多くは成形加工時の焼け）が外観不良となり、パッケージ上の機能は何ら遜色はないものの、充填されている食品の商品的価値を著しく低下せしめ、全品回収されるケースも多くみられます。この食品の場合、有機材料とは異なりますが、異物混入は食中毒の次に警戒すべき重大事故といえます。特に、より小さい異物の場合、切

り刻まれて原型をとどめていないケースが多く、さらに類似の組成もあり、異物鑑定が困難を極め、まさに現場技術屋泣かせといっても過言ではありません。

本機構高分子技術部では、分野別に約8000検体の異物のバックデータを常時管理し、あらゆる異物判定の基礎資料としています。

ここでは、それら分析手法を中心に述べてゆきます。

2. 異物とは

各種有機材料に混入する異物について大別すると、表1に示すようになります。これらの異物は製造中、特に成形加工中に混入もしくは生成したり、さらには保管中に付着することもあります。また、消費者自身が当該商品を使用中に誤って混入させた、もしくは付着させた物を、異物としてクレームをつけるケースもあります。

表1 混入する異物の分類

無機物	金属、サビ、砂粒等の塵埃、鋳物、無機系顔料、歯の充填剤（銀系合金等）	
有機物	繊維	糸くず、紙類、植物の節
	ポリマー	各種プラスチック片、各種ゴム片、合成繊維類、歯の充填剤（メタクリル樹脂等）成形加工中の焼け
	生物の糞・昆虫	ゴキブリ糞、ネズミ糞、各種昆虫の糞、鳥類の糞、微小昆虫
	添加剤	酸化防止剤、有機系顔料、油、農薬



写真1 NBR製JIS3号ダンベルの断面に存在するカーボンブラックの固まりと老化防止剤の固まり（分散不良）

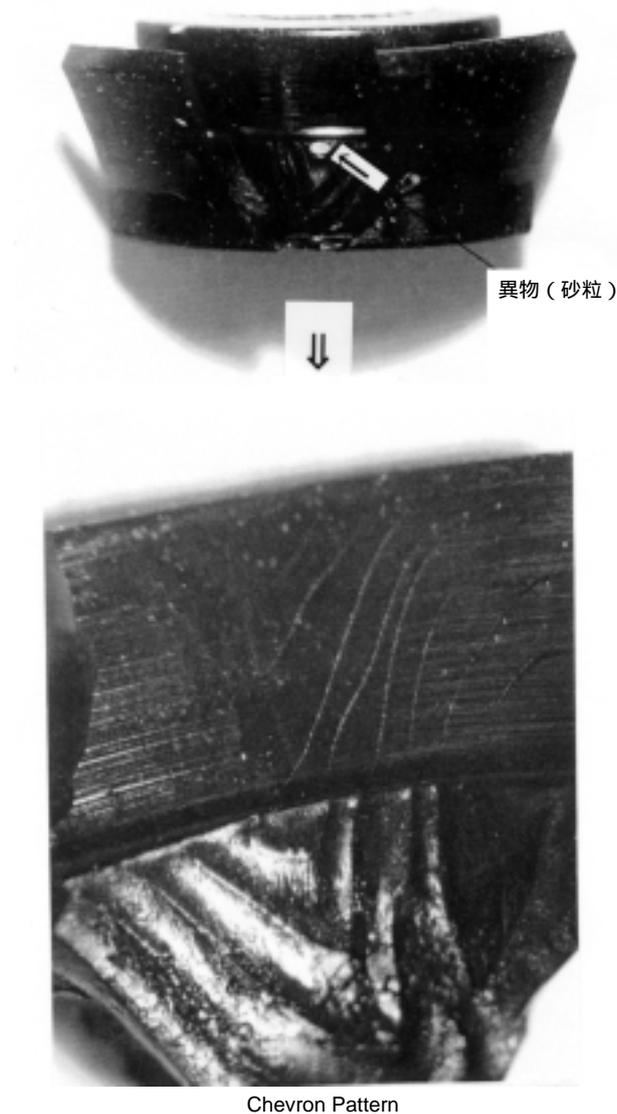


写真2 SBR製ダンパーに存在する砂粒異物

3. サンプルング

異物分析の場合、分析機器チャンパー内もしくは試料ステージに乗り切れぬ時は（ほとんどの異物分析に用いられる機器は精密なため、ステージもチャンパーも小さく作られています）予めサンプルングをし、前処理が必要な場合には、製品本体が入らぬよう、できるだけ小さく切り離し、洗浄、抽出等をやり易いようにしておきます。

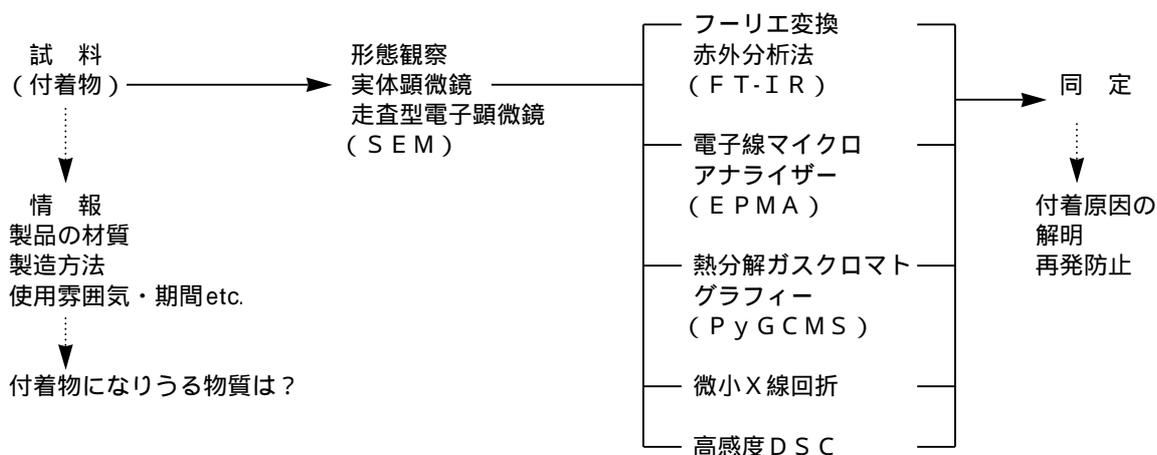
サンプルングの一般的な方法としては、カッターナイフ等による切り出しが行なわれますが、その際、カッターに予めサビ止めとして付着している刃の油を、溶剤を用いて良くふき取っておきます。できれば、市販のカッターではなく光学顕微鏡用試料作成精密カッターおよびピンセットを用いると良いでしょう。また、サンプルング時は空調を止め、室内の空気の動きを抑えながら行います。

切り出した異物管理は紛失に十分な注意が必要ですが、万が一にもセロハンテープ等で台紙に貼るような事は避けてください。さもないと、セロハンテープの粘着剤の構成成分の一部が異物に転移し、分析を困難にすることが多々あります。

ただし、セロハンテープの粘着剤は、天然ゴム系かアクリルゴム系に限られている場合がほとんどですので、むしろセロハンテープのおかげで、微小な異物が分析者の手元に無事届くと考えられることもあります。そこで、異物がより微小の場合は、セロハンテープ等で確保する手段も無げには否定できません。

4. 分析

微小物分析手順のフローチャートを次の図に示します。



外観観察 (実体顕微鏡・SEM)

異物分析の第一手段として、目視観察 実体顕微鏡 SEM (走査型電子顕微鏡)を用いたミクロの観察に至りますが、この外観観察で、異物の約50%が判明するといっても過言ではありません。特に繊維等は、その形状からおおよその判断がつかますが、決定するには次に述べる顕微鏡FT-IR (フーリエ変換赤外分光分析)が必要になります。

ところで、SEMを用いた観察と光学顕微鏡を用いた場合を比較すると、その有効性について決定的に異なる点があります。光学顕微鏡は、同一視野のある一点に焦点を絞り込むことにより、個の部分がぼやけますが、SEMでは、このようなことにならず、一般には観察される視野幅の半分に相当する深さまで焦点があった像が得られます。その後、ターゲットとなる観察部のほとんどを、同一視野に捉えられます。

顕微鏡FT-IR (反射法、透過法)

有機物の分析には、絶対必要な武器となります。従来のIRは、波長を変えながら計測していたため長時間を要しましたが、現在はコンピューターと信号処理技術の発達により、より精度の高いフーリエ変換IRが主流になり、さらに異物分析では、顕微鏡で異物を深索し、約10 μ mまでビームを絞り込んで異物に照射し、分析を行う手段がとられています。

特に高性能な顕微鏡FT-IRでは、赤外線を吸収してしまうカーボンブラック(CB)が50~60%添加されているゴムでも顕微反射法で難なく分析可能です。

EPMA (Electron Probe Micro Analyzer)

金属を含む無機物の場合、EPMA (電子線マイクロアナライザー)がすこぶる有効です。特に、測定の分析能が

高い(μ mオーダー)ため、より微小な異物分析、また酸素等の元素分析も可能なため、例えば有機物の酸化されたもの(プラスチックが押し出し機中で酸化やゲル化が生じた場合)等についても確認できます。

一方、配合剤の分散不良等についても、充分観察可能です。

高感度DSC

異物がもしプラスチック類であった場合、ほとんどが前述した顕微鏡FT-IR表面反射法で分析が可能ですが、それらが例えばPE(ポリエチレン)であった場合、その種類までは決定できません。そこで高感度DSCが登場します。DSCによる融点測定および融解曲線を見ることにより、LDPE(低密度ポリエチレン)、MDPE(中密度ポリエチレン)、HDPE(高密度ポリエチレン)、L-LDPE(直鎖状ポリエチレン)、もしくはブレンド体か共重合タイプかが判別できます。ただし、異物が1mg前後であれば、通常のDSCで測定可能ですが、0.5mg以下になると高感度DSCが必要となります。

5. 対策と結論

製造中の異物混入および分散不良であれば、ストレーナー通しをし、成形機のダイグチをこまめに清掃し目ヤニ等を除去すれば、そのほとんどが解消できますが、異物が発生したのなら、すぐさまその異物が何であるかを分析することによって、その異物発生箇所が押さえられ、防止がスムーズになります。

しかし、前述したようにユーザーが故意ではなく、知らず知らずのうちに当該クレーム品に異物を混入させているケースもありますし、また、ユーザーが保管中にカビを生育させ、カビより代謝される酵素(カビ毒)によって異物となる場合もあります。この場合、酵素中に含まれる銅

(Cu) やリン (P) の元素をEPMAで検知できれば、カビが生育していた決定的証拠になり、カビ発生防止手段を講じる必要がでてきます。

要は、一にも二にも異物が何であるか迅速に深索(分析)することです。これが、異物混入防止対策の最初の手法といえます。
(東京高分子・渡邊、植田)

動的粘弾性測定 (レオメトリック社製 RSA-、ARES)

本機構は2台の動的粘弾性測定装置を有し、その内の一台、RSA- は固体用の測定機です。引張、圧縮、曲げなどの試験で試料の粘弾性特性を観察することができます。この装置で弾性率(ヤング率)の温度依存性(-150~

400) 周波数依存性をはじめ、応力緩和弾性率、T_gなどの転移の様子、劣化・疲労による物性の変化、ポリマーアロイの相溶性(図1参照)等、多岐にわたる測定が可能です。その測定モードから熔融状態、液体の測定は不可能でありました。

一方のARESは平行板でのせん断(ずり)変形に対する応答をみる装置で、樹脂の場合ガラス状から熔融状態まで幅広い温度範囲の測定が可能であり、液体試料(未加硫ゴム、熔融プラスチック(図2参照)、塗料、食品)のような粘度の小さいものまで幅広く対応できるようになりました。また、高分子材料においては分子量分布(図3参照)を算出することが可能であり、劣化によって生ずる一連の高分子化・低分子化挙動を把握することができます。

高分子材料の物性を粘弾性試験を用いて評価する技術は確立されつつありますが、まだ十分とは言えません。今後様々な分野で用途は増していくことと思われます。

(東京高分子・近藤(武)、伊東(寛))

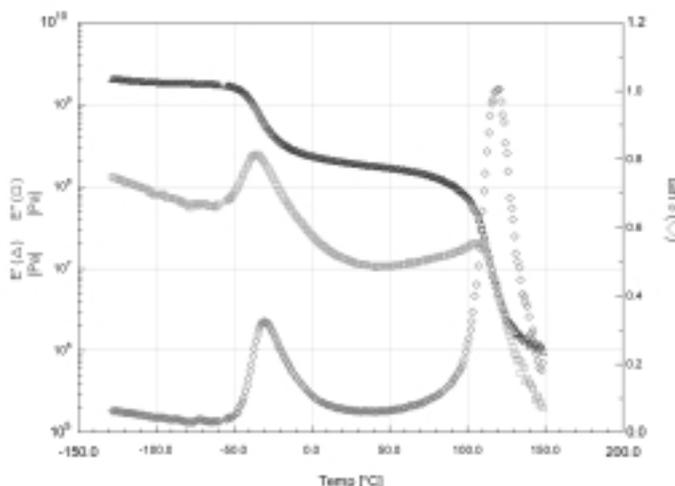


図1 RSA- によるE',E'',tan の温度依存性
(試料:スチレン-エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体)

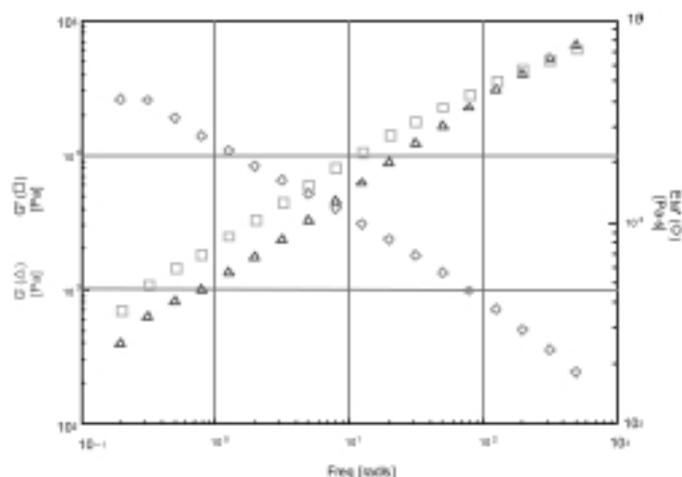


図2 ARESによるG',G'',tan の周波数依存性 (試料:ポリプロピレン)

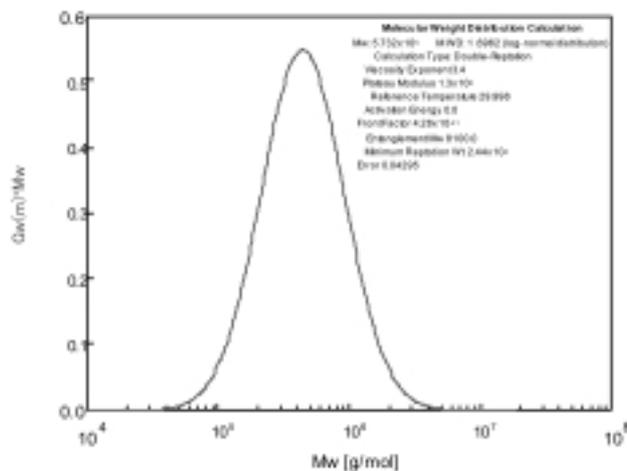


図3 ARESによる分子量分布測定 (試料:シリコンバテ)

第7回 研究発表会のご案内

研究発表会を次のとおり開催することになりましたので、ご案内いたします。

参加費は、無料ですのみなさまのご参加をお待ちしております。

第7回 化学物質評価研究機構研究発表会

- 安全で安心できる社会を目指して -

主 催：財団法人化学物質評価研究機構

後 援：経済産業省

開催日時：平成14年6月11日（火）

午後1時30分～5時00分

開催場所：経団連会館14階「経団連ホール」

東京都千代田区大手町1-9-4

お申し込み方法

同封の申込書にお名前、会社・団体名、ご所属、お役職、ご住所、TEL及びFAX番号をご記載の上、FAXにてお申し込みください。

また、5月10日より、下記ホームページ上からもお申込みができますのでご利用ください。

お申込先

財団法人 化学物質評価研究機構 企画部
研究発表会事務局

FAX 03-5804-6139 担当 野村または吉岡

- プログラム -

- | | | |
|-------------|--|--------------------------------------|
| 13：30 | 開会挨拶 | 理事長 近藤 雅臣 |
| 13：35 | 基調講演 化学物質の総合管理とP R T R | 経済産業省製造産業局化学物質管理課化学物質リスク評価室長 栗原 和夫 氏 |
| 14：15 | 発表1 「化学物質のリスク評価及びリスク評価手法の開発」プロジェクト
における取り組みについて | 安全性評価技術研究所 石井 聡子 |
| 14：40 | 発表2 マウス局所リンパ節増殖試験（LLNA）の非R I化の試み | 安全性評価技術研究所 武吉 正博 |
| 15：05 | 休 憩 | |
| 15：20 | 発表3 水道水中の残留塩素によるエチレンプロピレンゴム（EPDM）の
劣化メカニズムと劣化防止 | 東京事業所高分子技術部 宮川 龍次 |
| 15：45 | 技術報告 | |
| | 1）最近の受託試験項目から（化学物質安全部門） | 稲井 恒彦 |
| | 2）動的粘弾性測定について（高分子技術部門） | 近藤 武志 |
| | 3）加熱時発生するガス成分の定性・定量分析（環境技術部門） | 本橋 勝紀 |
| | 4）新規標準物質の開発状況（化学標準部門） | 若月 生治 |
| 16：10 | 特別講演 科学ジャーナリストからの報告 - 環境問題は今 - | 毎日新聞社論説委員 横山 裕道 氏 |
| 17：00 | 閉 会 | |
| 17：10～19：00 | 懇親会 | |

編集後記

第37号春季号をお届けいたします。春もたけなわになり、みなさまにとりまして大変すしやすい季節となったのではないのでしょうか。

巻頭言は、長岡技術科学大学教授五十野善信先生から頂戴しました。誠にありがとうございました。

さて、本機構では「安全で安心できる社会を目指して」を副題に公開研究発表会を開催いたします。ご多忙とは

存じますが、是非ご出席を賜りますようご案内申しあげます。

また、CERI NEWSについてのご質問およびご感想などがございましたら、お手数でもご一報頂ければ幸いです。今後とも一層のご指導とご愛顧を賜りますようよろしくお願い申し上げます。

（企画・小倉）

【お詫びと訂正】CERI NEWS No.36 6頁 表1、表2に誤りがありました。別添にて訂正し、お詫びいたします。

化学物質評価研究機構
ホームページ

<http://www.cerij.or.jp>

CERI NEWS 第37号 春季号 発行日 平成14年4月

編集発行 財団法人 化学物質評価研究機構 企画部

〒112-0004 東京都文京区後楽1-4-25 日教販ビル7F

Tel:03-5804-6132 Fax:03-5804-6139 mail to:cerinews@ceri.jp