Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan

# **CERINEWS**

No.45 2004 May

## 巻頭言

## 便利の功罪



東京理科大学理学部 教授 伊藤眞義

大学で卒業研究を履修し、研究というものの雰囲気をなんとなく感じ取って以来、同じような環境の中で長い年月を過ごしてきて感じたことを述べさせていただきたいと思う。 私が学んだ研究室は、高分子固体物性が主な研究テーマであったが、研究環境は決して満足すべきものではなく、たとえば液体窒素の一滴は血の一滴が合言葉の状態であった。 目的の試料はなるべく自分で合成した上で測定用に調整し、測定は限られた時間内に効率よくとの指導を受けた。 測定器から吐き出されるデータをチャート紙に書き取り、それをもとにタイガー計算機を用いてデータ処理を行った。 計算はなるべく楽をしたい一心から有効数字を考えなるべく少ない桁数で行うことを心がけた。現在、類似の情報を得ようとすると、おそらく当時の数パーセントの労力

で十分なような気がする。しかし、一見むだな努力と思え

る当時を振り返ると、人間の大きな特徴である視聴触覚に

よる感覚を活かしながらの実験を経験でき、さらに数値の

重要性を学ぶことができた、と思う。現在の研究環境は、

金さえあれば目的の試料を購入し、場合によってはそのま ま測定に用いることもできる。また、測定器の性能向上と ともにコンピュータの急速な発達により測定器の操作とデ ータ処理がやさしくなり、測定原理、データの物理的バッ クグラウンドなどというややこしいことなしに図表化され たデータが得られるようになった。このような研究面にお ける speed、easy、efficiency、accuracy は一見研究の進 展をもたらしているように見える。しかし、研究をアレン ジするのは人間である。現在のめぐまれた研究環境の中で は試料ひとつに対する愛着、数値の重要性に対する認識が 薄くなり、それとともに研究に対する思考が単純化してし まい、いわゆる研究結果に対する評価でとまってしまい、 その先のinterestから出発するdream->new ideaの回路 が形成されにくい状態にあるような気がする。研究環境が 整い、研究のスピード化がはかられるのは大変重要なこと である。このような中で、いかにして評価から先を考える ような芽を育成するかが教育現場の重要課題と思われる。

## CER 財団法人 化学物質評価研究機構

#### **CONTENTS**

- ●巻頭言
  - 便利の功罪

東京理科大学理学部 教授 伊藤 真義

- ●本機構の活動から
  - ・評議員会および理事会開催
  - ・平成16年度新入職員採用式および導入教育
  - ・海外科学機器展L-カラム展示報告
- ●国内外の動き
  - ・ゴム物理試験関連のJISおよびISOの動向

#### ●特集1(高分子技術部門)

- ・技術報告1 接着剤、接着に関するトラブル対策
- ・技術報告 2 ポリブチレンテレフタレート成形品の疲労劣化
- ・試験法紹介 建築材料から放散されるアルデヒド類およびVOCの測定について
- ·試験機紹介(1)周期加熱法熱拡散率測定装置
- ・試験機紹介(2)6連クリープ試験機
- · 平成15年度対外発表
- ●第9回化学物質評価研究機構研究発表会のご案内
- ●編集後記

## 本機構の活動から

## 評議員会および理事会開催

平成16年3月26日(金)、本機構会議室において、第 85回評議員会が開催され、平成16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220回理 事会が開催され、平成16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 16 年度新入職員採用式および導入教育

平成16年4月1日、本機構日田事業所において、新入職員9名の採用式をとり行いました。日田事業所を見学したあと、久留米に移動し、久留米事業所を見学しました。その後、福岡県八女郡のグリーンピア八女へ移動し、4月4日までの4日間、導入教育を実施しました。

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)



## 海外科学機器展 L-カラム展示報告

海外のユーザー、メーカーなどにL-カラムを紹介する 目的で、通称 PITTCON で知られる Pittsburgh Conference に、クロマト技術部は初めてL-カラムの展示 を行いました。この結果を報告いたします。

このPITTCONは世界最大の規模と質を有している科学機器のカンファレンス・エキスポです。このイベントには毎年、世界120ヶ国以上から25,000~30,000名の参加者および企業が集まります。今回の開催地は米国イリノイ州シカゴ、開催期間は2004年3月7日~12日でした。展示会場は世界で2番目に大きいマコーミックプレイスの南棟でした。場内はワンフロアーで広さは約78,200平方メートル(東京ビッグサイトの東西ホールの総展示面積とほぼ同じ)で、端から端まで移動するのに徒歩で約10分かかり、そのため見学者用に展示会場内を、乗合の電気自動車が走っていました。

展示企業は、米国企業のみならず多国籍にわたりアジア、ヨーロッパなどの国から、クロマトグラフ(GC、LC)、光学機器(UV、IR)などの分析機器メーカー、実験器具、試薬などのメーカーはもちろん、受託分析機関、代理店などの広い範囲にわたっていました。出展ブース数は2,600以上あり、まさに世界一の展示会でした。

展示会は月曜から4日間開催されますが、入場料は事前

申し込みで85ドル、当日で170ドルと、かなり高額な入場料にもかかわらず、約25,000名の参加者がありました。参加者総数の内、半数近くが展示のための参加者であり、展示のみならず展示者同士のビジネスの場としても利用されているようでした。

私たちの展示ブースは10フィート×10フィート(約3 m×3m)の広さで、場所はNew Exhibitor Area(新規展示者場所)に確保しました。そのブース位置は、入場口よりそれほど離れていなくて、まずまずの場所でした。

私たちのブースには約250名の人々が訪れ、公的機関、製薬、食品メーカー、研究所の関係者、またカラムなどを扱う代理店、分析機器メーカーなどの方でした。ブース内では筆者を含めて2名の機構職員が、L-カラムカタログ、ポスターによりL-カラムの特徴などを説明し対応いたしました。また、見学者配付用に用意していましたL-カラムロゴ付きのクリアーファイルも、「財団法人化学物質評価研究機構」の日本語の字体が珍しいのか好評ですべて配付してしまいました。

PITTCONには日本人も多く訪れており英語で話しかけた後、日本語で話しかけますとほっとした様子で、私たちのブースに立ち寄られていました。今回、初めての海外展示でしたが、まずまずの感触をつかめました。



CERI展示ブース

展示期間は4日間と長丁場でしたので、展示者同士の連帯感が生れたのか、最終日近くなると挨拶など互いに声を掛け合うようになりました。展示の終了は木曜日午後3時までで、各展示ブースは一斉にかたづけはじめ、私たちもブースのかたづけ終了後たどたどしい英語で、「See you next in Florida!」と声をかけると、「Yes! See you again」と返事をもらいPITTCONの会場を後にしました。

来年のPITTCON2005はフロリダ州オーランドで展示会は2月28日~3月3日に開催されます。今回の開催地のシカゴは風が強く、寒い思いをいたしましたが、温暖なフロリダですので、きっと快適な環境の中で開催されることを期待しています。

(クロマト・赤星)

## 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15年度中に発行されたゴム物理試験関連のJISは、以下のとおりです。

### 発行された規格

- ・JIS K 6254 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム 低変形における応力・ひずみ特性の求め方
- ・JIS K 6257 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム 熱老化特性 の求め方
- ・JIS K 6258 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム 耐液性の求め方
- ・JIS K 6272 ゴム 引張, 曲げ, 圧縮試験機(定速) 仕様

#### 制定・改正中の規格

・JIS K 6251 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム – 引張特性 の求め方 (改正)

引張試験に関する規格です。改正の趣旨は、ISOとの整合化のために、8号ダンベルを追加した点、および熱可性ゴムに特徴的な降伏点を有するSS曲線を規定したことです。また、3号ダンベルについては提案が認められ、ISOとの整合性が向上した点もあります。

・JIS K 6259 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム – 耐オゾン 性の求め方(改正)

ゴム材料の耐オゾン劣化性に関する規格です。オゾンは ゴムにとって非常に大敵で、タイヤやオイルシールなどの ゴム製品に亀裂を発生させ、事故を誘発する可能性が有り、 この対策に非常に有用な試験方法です。ISOでは、亀裂発 生時間等しか規定がありませんが、JISでは、発生した亀 裂に対しても評価を行い、材料の耐オゾン劣化特性を評価 するには的確な方法となっております。今回の改正では、 使用実績がほとんど無かった回転ベルト式の動的オゾン試 験が削除され、オゾン濃度測定方法もISOの手法を取り入れております。

・JIS K 6263 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 応力緩和の 求め方

応力緩和試験は、ゴム材料を評価する上で重要な試験です。ゴムはそのほとんどの場合、何がしかの応力(圧縮・引張など)を受けた状態で使用されており、長期の使用においてのへたり性を評価する場合などに有効な試験方法です。今回の改正では、圧縮形試験装置を明確にし、引張応力緩和試験に試験片を追加したことが挙げられます。

- ・JIS K 6264 1 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム 耐摩耗性 の求め方 - 第 1 部:ガイド
- ・-2 加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム 耐摩耗性の求め 方-第2部:試験方法

ゴムの摩耗試験に関しては、日本を含めて世界各国で多くの方法が行われており、各試験方法間での相関性もあまり認められない状況でした。改正前の6264においても6種類の摩耗試験を規定しており、ユーザーの声としては、『ゴムの摩耗特性を評価したいが、いったいどの方法を選択すれば的確なのか?』との意見がありました。

そこで、今回の改正においてはこれらの要望に応え、また複雑な摩耗試験を体系化する目的で、ガイドと試験方法の2部制で改正を行いました。ガイドでは、各方法のデメンションや目的などを明確にし、試験方法選択の手引きとなる内容としました。すなわち、第1部:ガイドを用いて、製品に対する要件に見合った方法を選択し、第2部:試験方法によって試験・評価を行う流れが出来たことになります。

## 2. ISOの動き

平成15年10月6日から10日まで、ロンドンのBSI本部にて第51回ISO/TC45国際会議が開催されました。参加

者は146名を数え、日本からは37名が参加しました。

今回の目玉はやはり環境問題で、前回の京都会議において設立された環境アドホック委員会が初会合を行い、ゴムのリサイクルに関したISO規格などについて熱心な議論が行われたそうです。また、規格の発行までに時間がかかり過ぎると批判されていた、タイムスケジュールについても、NWIP, WD, CD, DIS, FDISまでの時間軸がきっちりと設定され、さらに、通常よりも迅速に規格化できる手法も定められました。

日本が関与した規格の進捗状況を説明します。

- ・ ISO 37 (引張試験) の JIS 3号ダンベルにつきまして は、3号ダンベルを Type 1Aとして追加した DISの 原案を日本が作成し提出することになりました。
- ・ ISO/CD 4666-4 (定応力圧縮形フレクソメータ) は日本提案の試験装置での試料温度測定に関し議論とな

- り、ITPデータを付けて回答することになりました。
- ・ISO/WD 2393 (試験試料作成・混練) では、イタリア主催のITPの結果が公表され、SBRにおいては各国のミキサーに差異は認められず、他のポリマーでもITPを行うことになりました。 従来は規定に無かった、日本で使用実績の高いミキサーも規格化されそうです。
- ・ ISO 1798 (軟質フォーム) では、JIS1号ダンベルを 提案したところ、他国の賛同を得てNWIPに進む ことになりました。

このように、日本発信のアイテムも30件を数え、TC45に おける日本の立場がますます重要となってきたことが実感 されたそうです。

(名古屋・隠塚)

## 特集 1 (高分子技術部門)

## 技術報告 1 接着剤、接着に関するトラブル対策

筆者は、ゴム・プラスチックのトラブルシューティング解決・分析手法の1つに、ポリマーの劣化メカニズムを理解することを主張している。なぜならば、ゴム・プラスチックなどの有機材料のトラブルの半分以上は劣化に起因するからである。同様に、接着の剥離事故の原因を解析してゆく場合には、接着剤それぞれに特有の接着メカニズム(理論)をポリマー劣化メカニズム同様に、予備知識として理解把握しておく必要がある。そこで、本稿を読む読者諸氏にはすでに常識の範疇と思うが、以下に接着メカニズムを簡単に記しておく。

一般に接着剤とは異なった物質の間に働く力をより強固にしている材料のことを指しているが、この強固にする力には、分子間に作用する4種類の力がある。

接着力で最も強いのが共有結合であり、次にイオン結合へと続く。共有接着は、例えば、自転車のパンク時に穴のあいた部分にチューブと同じゴム片をゴム糊でくっつけて穴をふさぐ。このとき使用するゴム糊は塩化硫黄が入っており、加硫反応が生じる。これにより共有結合が生じ、再度、高圧空気を送り込んでも剥離を生じない頑丈な接着が完了する。当然、加硫前、もしくは反応途中であるとファンデルワールス力しか働いていないため接着力が弱く、高圧空気の内圧に耐えられず再度空気漏れを生ずることになる(加硫接着)。

このように、共有結合による接着は理想だが、普通は水素結合による接着が多い。エポキシ、シアノアクリレート、ポリウレタンなどは水素結合である。イオン結合では水が存在するとイオン水和によって結合力がまったくなくなってしまう。また、水素結合が破壊され、強度を保てない。この理由から、水分の存在に影響されず充分な強度が保たれる共有結合接着が理想といえる。

#### 接着剤剥離の種類

剥離には、接着剤と被着材との間がお互いの親和性が乏しくきれいに剥がれてしまう界面破壊(剥離)と、せっかく接着剤と被着材の関係が良好であっても、接着剤自身の機械的強度が弱く接着剤自身が破壊される凝集破壊(剥離)の2種類に大別される。凝集破壊は、接着剤自身が劣化や加水分解反応を生じ強度の低下を生じても起こる。

#### 接着剤のトラブルの種類

接着剤は単一材料でなく、加硫ゴム同様10種類以上さまざまな化学薬品、ポリマー、溶剤等がブレンドされた典型的な複合材である。そのため、現在の中堅どころの接着剤メーカーには元"ゴム屋"さんが結構いるという。そのためか、接着剤を起因とする事故は接着剤自身の複雑さと外的要因が重なり合い、その解明が難しい。さらには、

接着剤の両サイドに被着体が存在し、その被着体の表面状態や組成も同時に調べなければならず、ポリマーの変色現象に次いで厄介である。

図1に接着剤トラブルの種類について、接着手法と接着 剤に分けて示した。接着剤におけるトラブルの特徴は、接 着剤そのものばかりではなく、塗布する仕方によってもか なり接着力に違いが現われる点である。図2に素人と職人 の塗布の違いによる接着力への影響を示したが、接着作業 を手作業で行う場合には、接着力の均一化を求めることは 極めて困難で、作業者の個人の力量に頼ることが多く、か なりバラツキが現われてしまう。また一方で、被着材の変 更や被着材の表面処理によって、求められる性能以上の接 着力が得られることが多い。接着性能は決して接着剤のも つ接着性能のみに委ねられるわけではない。

すなわち、接着剤の接着効果とは、接着剤自身の性能ばかりを考えるのではなく、他の要素、因子が強く影響を与えていることを常に念頭に置く必要がある。このことは接着トラブル解析ばかりでなく、接着作業時にも同様にいえることである。

#### 剥離トラブルを回避するための要因

#### 〔接着部の脱脂〕

金属とゴムを接着するケースは非常に多い。特に家電製品や自動車組立用ロボット等に使われている部品は加硫接着法が主流である。この場合、被着材の金属には加工時用いられたさまざまな油が付着している。例えば、まず防錆用油、切断切削時に用いるマシン油等も多量に付着している。これらが極わずかでも接着面に付着していると、接着強度はてき面に落ちる。充分脱脂処理を行った後、接着を行う必要がある。しかし、完璧な脱脂工程は製品のコストアップにつながる。また、脱脂され空気に触れている金属はすぐに錆発生が始まってしまう。

そこで、最近では油面接着性が要求されるようになり、少々の油面でも充分接着可能な "2液室温硬化型変性アクリル系接着剤 "が開発、上市されている。この接着剤は、A液とB液との混合も必要なく別塗布や重ね塗布をするだけの作業で5~15分の短時間で硬化接着する。すなわち、混合作業の手間が省け、さらには脱脂作業も行う必要がないという、極めて利便性が高く作業工程のコストダウンが図れる。

### プライマーと接着剤の塗布量

接着力をより高めたり、接着し難い場合にはプライマーが下塗り剤として用いられている。特に金属と有機材料との接着ではプライマー無しではほとんどが界面破壊を生じてしまうが、プライマーを予め塗布することにより凝集破壊が生じ高い接着力が得られる。しかし、プライマー塗布の場合、注意せねばならぬことは塗布量を増やすと逆に接着力は低下する現象を示す(図3)ことである。もちろん、

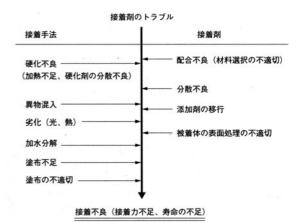


図1 接着剤のトラブルの種類

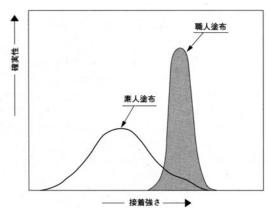


図2 素人と職人の塗布の違いによる接着力への影響

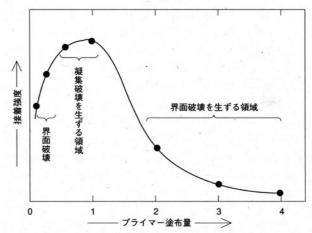


図3 プライマーの塗布量と剥離強度との関係

塗布量が極端に少なくとも界面破壊を生ずる。

しかし、少な過ぎるより多過ぎる方がはるかに剥離強度 の低下率は大きくなる。この理由として、接着剤が塗布さ れる前にプライマーは完全に乾燥された状態におかれなく てはならないが、過剰のプライマーはプライマー中に半分 以上含まれている溶剤が一部残留してしまう可能性があ り、そうすると強度は急激に低下する。

また、プライマー自体は材料として強度をさほど有しておらず、そのため、プライマー自身が凝集破壊を生じ易くなる。特に溶剤がプライマーより多量に急激に抜けてゆく時に材料欠陥を生み出し、凝集破壊がし易くなる。一方、接着剤塗布については、このような現象は見当たらないが、

図4に示すように、ある一定レベルに達すると接着力は飽 和してしまう。過剰な接着剤塗布は、製品のコストアップ につながる。

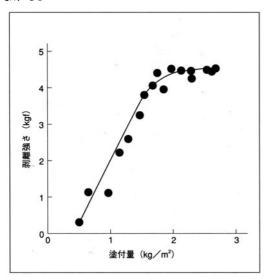


図4 剥離強さと塗布量の関係

なお、接着剤、プライマーの塗布量は、種類、製造メー カーによって異なり、必ずメーカー推薦レベル値があるは ずであるから、充分メーカー仕様を熟読することを心がけ る。とはいえ、塗布後の厚み管理はかなり難しく、接着部 の断面を切断、研磨、鏡面状態にし、SEM(走査型電子 顕微鏡)観察をするか、接着剤中に含まれる目標とする元 素をEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) にてライ ン分析を行う等の手法を用いる。接着剤、プライマーの塗 布量を計測することは剥離事故原因究明の第一歩である。

#### 接着剤の劣化(特に水分による影響)

ゴムやプラスチックの成形品と接着剤との劣化の違い は、後者は接着層の端部より徐々に劣化し、次第に内部全 体におよび剥離してしまう現象(よく壁紙などは端から剥 離してくる)を示すことである。もちろん、ゴム・プラス チック成形品同様に端部、中央部関係なく、ほぼ均一に生 ずる熱劣化もあるが、このようなケースは稀である。剥離 強度を実際にオートグラフで計測してゆくと、接着初期時 でも大きなバラツキを示す。

接着力は前述したように接着するための様々な因子が重 なっているため工業製品の中ではかなり不均一性を示す。 劣化はこのバラツキをさらに加速化させているが、中でも 劣化に寄与する因子として水分の影響がとりわけ大きい。 接着剤のほとんどは有機物であるため、高湿下では水分吸 着し、膨潤、可塑化を生じさせ、さらには加水分解反応を 引き起こす。こうなると、その後、乾燥させても接着力は 回復することはないし、接着力の低下は著しくなる。

また、接着部に応力が加わった状態での水分の影響は極 めて大きくなる。これは、恐らく分子鎖に過大のストレス が加わっていると酸化劣化反応が促進化されるようになる が、同様に接着されている接着条件、酸化によってカルボ ニル基等の親水基が増加することや、応力が加えられてい るとミクロボイドやクレイズが発生し、水分の浸透を容易 にするためと考えられる。 (東京高分子・大武)

## **技術報告2 ポリブチレンテレフタレート成形品の疲労劣化**

金属材料では疲労劣化については古くからさまざまな研 究がなされ、それらのメカニズム的理論確立はほとんどが 解明されている。十数年前、御巣鷹山に墜落炎上したB-747の尾翼隔壁部分の疲労破壊、イギリスでの初のジェッ ト旅客機コメット号のボルトの疲労破壊事項等、枚挙にい とまがない。最近では、宇宙開発事業団のH-Ⅱロケット のメインエンジン部の液化水素ターボポンプ羽根の金属疲 労による破損が原因で失敗し、数百億円の打上げ費用とと もに技術立国を旨とする日本国家の威信を失ったことは、 まだ我々の記憶に新しい。

一方、ゴムやプラスチックの高分子材料の疲労メカニズ ムについては、金属ほどには、まだ充分な解明には至って いない。何故だろうか?その主たる理由に、ゴム・プラス チックは金属に比べ格段に大きな粘弾性を有しているため 疲労現象が破面に出難く、またゴムはもちろんプラスチッ クにおいてもさまざまな添加剤が添加されているため、ポ リマーと添加剤の界面への作用等、複雑であることが挙げ られる。一般に、高分子材料の疲労劣化メカニズムについ ては、ヒステリシス、粘弾性、発熱現象、クレイズ、クラ ック、破面観察等の解明手法が知られている。

#### 事故発生経緯

食品工場で、ジュースのしぼりカスを連続してこそぎ取 り運搬するベルトコンベアーとバケットを組み合わせた (図1に示すような)装置がある。このバケットとパケッ トに付属するベルトに装着している、自転車のチェーンを 大きくしたような形状のチェーンが破断した。チェーンは 常時水がかかり易いこととジュース自体が酸性分が強いこ とを理由に、30%ガラス繊維が添加されているPBT(ポ リブチレンテレフタレート)が採用されている。PBT は

## ジュースのしぼりカス

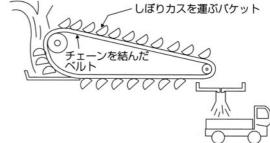


図1 ジュースカスを連続してこそぎ取りバケットで運搬するベル トコンベアーとバケットを組み合わせた装置

アルカリには弱いものの酸には強いこと、沸騰水に近い高 温水には弱いが常温水には極めて強い。破断事故は使用後 2年で発生した。図2に示すチェーンの最も細い部分真ん 中が破断個所である。同様の装置は他になく、初めての設 計装置のため破断事故は本件の1個のみであった。また、 荷重は水分を含んだしぼりカスを運ぶために相当かかるも のの、バケットが空になると軽くなり荷重は引っ張られる 方向のみで、典型的な応力の繰り返し作用であり、24時 間稼動している。すなわち、図3に示す疲労劣化が生じ易 いストレス・ストレインカーブを示している。

## 実体顕微鏡およびSEM(走査型電子顕微鏡)による 破面観察

供試料を蒸留水にてきれいに洗浄し、破断部および断面 を観察した。特に破断面はSEMにて30倍の低倍率で連続 写真を作製し、破断面を全体から細部まで詳細な観察を行 なった。写真1に破断面左側のSEM写真を、写真2に破断 面右側のSEM写真を示す。これらの写真全体を眺めると、 ガラス繊維が露出し、微妙な破断面観察を困難にしている。 しかし、拡大し詳細に見ると写真1の団の部分と写真2の ②の部分ではかなりの有意差が見られた。すなわち、 脆性破壊を示し、団はやや延性破壊がかっているように思 えた。さらに、これらの部分を拡大(×100)すると、 🖸 では写真3に示すようなガラス繊維の抜け状態が観察さ れ、激しく切断が生じたものと推察された。一方、①の部 分では写真4で示すように平滑な状況が観察される。すな

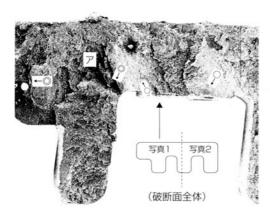
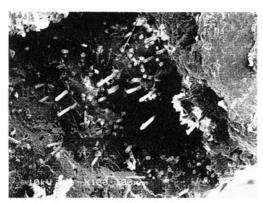


写真 1 PBT(ガラス繊維30%)成形品の破断面SEM写真



アの部分を拡大(×100) 凹凸の激しい部分

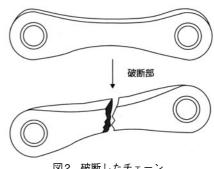


図2 破断したチェーン

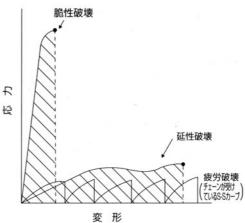


図3 S-Sカーブに現れる脆性・延性疲労の各曲線

わち、図の部分では何らかの理由で材料の脆性化が生じ ており、この部分が材料の不均一化を生じ、応力集中が生 じ一気に脆性破壊が生じたものと推察された。

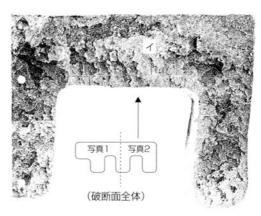


写真 2 PBT(ガラス繊維30%)成形品の破断面SEM写真



## プラスチックと加硫ゴムの疲労劣化による分子量低下現象

PBC成形品は、繰返し低負荷を受けていた経緯を考慮すると、ダメージの大小を問わず疲労劣化を受けていたことが推測される。疲労発生場所は、成形品への応力集中が材質的にも構造的にも生じ易い部分においてクレイズを生じさせ、しまいには破断に至る。ゴムやプラスチックの疲労を示す典型的なクレイズ発生現象の前はプラスチックの場合、図4に示すように分子量、数平均分子量( $\overline{\mathrm{M}}_{\mathrm{n}}$ )の低下現象が生じる。

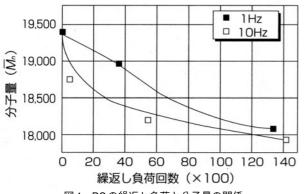


図4 PCの繰返し負荷と分子量の関係

これらは、いずれも高分子鎖の相互の衝突や強い負荷が かかることによる分子鎖の切断が生じ、その後、ポリマー の脆化によりクレイズが発生し破断、破壊へと導かれる。

一方、加硫ゴムの場合には、疲労は加硫点切断が生ずる。 したがって、通常の光、熱酸化劣化の場合には、NR(天然 ゴム)を除くほとんどの加硫ゴムは硬化現象を示し、ガラ ス転移点は上昇するものの、疲労劣化を受けた加硫ゴムの 場合には逆にガラス転移点の低下現象を示すようになる。

## 

表1 破面部の分子量測定結果

試料	一 の部分		未使用品
(数平均分子量) Mn	1.66×10⁴	1.78×10⁴	1.82×10 <sup>4</sup>
(重量平均分子量) Mw	8.52×10 <sup>4</sup>	9.22×10⁴	9.21×10 <sup>4</sup>
PDI値 <b>Mn M</b> w	5.13	5.18	5.06

定結果を表1に示す。

## PBTの GPC 測定方法

PBTはオルトクロロフェノール(OCP)、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)に溶解する。OCPは室温で固体であり、さらに皮膚に付着すると薬傷を引き起こすため取り扱いが難しい。HFIPは室温で液体であり、PBTの溶解性も良い。しかし、7万円/kgと非常に高価であるため、測定にコストがかかる点とポリマーがゲルに吸着する現象が生じるため、正確な分子量分布測定が難しい。しかし、クロロホルムを希釈溶媒として用い、HFIPとの混合溶媒でGPC測定を行なうことで測定のコストダウンと吸着現象を防ぐことが可能となるが、同時にさまざまな問題も生じる。そこで新たに測定条件を検討し、次に示す測定条件が最適であることが判明した。

一般にGCP測定において混合溶媒を使用し、濃度検出に示差折計を用いた場合、溶媒組成の若干の変動で屈折率が変化し、検出器が安定しない。一方PBTはいったんHFIPに溶解すると、貧溶媒を加えてもしばらくの間は結晶化して折出せずに溶解したままである。そこでクロロホルム溶媒のみでGPC測定が行えるよう種々トライした。その結果、試料50mgをヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)2mlに溶解後、クロロホルム26mlで希釈し、孔径 $0.5~\mu$ mのフィルターでろ過後、試料濃度0.01%に調製し、注入量50 $\mu$  $\ell$  、UV 検出器254nmの検出波長、流速1ml/min、クロロホルム溶媒という条件で測定することで吸着現象を抑えたGPC測定を可能とした。

以上のように(財)化学物質評価研究機構では、GPC 測定において常に多種多様の測定条件の検討を行っており、あらゆるポリマーの分子量および分子量分布の精度ある測定を可能にしている。どんなに優れた機器を所有していても、必ずさまざまな条件設定を行い、創意工夫することが可能な機器を100%有効に生かす手段であると考えている。

## 何故戸の部分の方に強い疲労劣化を受けたのであろうか?

PBT成形品は荷重および引張強度は均一に受けていたが、⑦の部分のみ疲労劣化を生じている。この原因としてPBT成形品断面形状が⑦の部分に近いR部が②と比べると曲率がやや小さいことが写真1,2を比較すると明瞭である。すなわち、図5に示した応力集中と曲率の関係からわかるように、曲率を大きく取れば取るほどに応力集中が

減少する仕組みになっている。そのため、曲率の小さい ⑦ 近傍のコーナー付近は、応力集中の度合いがおのずと 大きくなったものと考えられる。

#### 結論と対策

PBT成形品チェーンの破断原因は、疲労破壊であった。 その証拠として数平均分子量が破断開始点で減少している ことを確認した。疲労が生じた理由として、成形品の一部 にRの取り方がやや少なく各R部が均一に取られていなか ったためと推察される。 (東京高分子・大武)

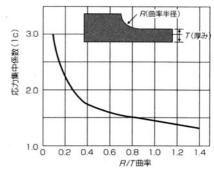


図5 応力集中と曲率 (R/T) の関係

## 試験法紹介 建築材料から放散されるアルデヒド類および VOC の測定について

シックハウス対策の一環として、昨年の7月1日より改正建築基準法が施工され、居室の内装に使用する建築材料については、その原因物質の一つであるホルムアルデヒドとクロルピリホスが規制対象となりました。当機構におきましては、ホルムアルデヒド発散建築材料に関して昨年の4月4日より国土交通省の指定性能評価機関の指定を受け、これまで約120件のホルムアルデヒド発散建築材料の性能評価を行ってきました。

今後さらに厚生労働省の室内濃度指針値(表1参照)が 定められているトルエン、キシレン等の揮発性有機化合物 (VOC) が順次規制対象となることが予想されます。

当機構では、昨年より小形チャンバー法によるホルムアルデヒドの放散試験に加えて、VOCについても分析を行ってまいりました。具体的には、小形チャンバー中でVOCの放散処理を行い、アルデヒド類についてはDNPHカートリッジに捕集しHPLCで分析、その他のVOCについては捕集管(TENAX-TA)に捕集した後、加熱脱着装置にセットし、脱着したガスをGC-MSに直接導入して分析を行います(写真参照)。

(大阪・伊藤)

#### システム構成

小形チャンバー:ステンレス製(吸着防止のため、内面を電解研磨)、容積20L

加熱脱着装置:パーキンエルマー社製 Turbo Matrix ATD G C — M S : (株) 島津製作所製 GCMS — QP20 1 0

表1. 化学物質の室内濃度指針値(厚生労働省)

化学物質	指針值
ホルムアルデヒド	0.08ppm
アセトアルデヒド	0.03ppm
トルエン	0.07ppm
キシレン	0.20ppm
エチルベンゼン	0.88ppm
スチレン	0.05ppm
パラジクロロベンゼン	0.04ppm
テトラデカン	0.04ppm
クロルピリホス	0.07ppb *
フェノブカルブ	3.8ppb
ダイアジノン	0.02ppb
フタル酸ジ-n-ブチル	0.02ppm
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	7.6ppb
T-VOC	400 μg / m³





写真 加熱脱着装置 +GC-MS

## 試験機紹介(1) 周期加熱法熱拡散率測定装置

#### 1. はじめに

このところコンピュータをはじめとする電子機器に使用する放熱材料等フィルム状材料の熱伝導特性への関心が高まっています。熱伝導性は材料や製品を設計する上で基本的な特性ですが、これまではバルク状の材料での特性は測定されてきたものの、フィルム等薄い材料を測る装置が開発されていなかったため、それらの熱伝導性評価が困難でした。

近年ミクロンオーダー厚さの試料の熱拡散率が測定できる装置が開発されました。そこで本機構ではこのような要求に応えるため本装置を導入しました。

ところで熱拡散率は温度の伝わりの速さを表します。一 方、熱伝導率は熱量を伝える能力を示す量で、両者は次式 で関係付けられています。

熱伝導率=密度×比熱×熱拡散率

工学的には熱伝導率のほうが頻繁に用いられるため、熱拡散率から熱伝導率を算出するには密度および比熱を別途求める必要があります。

写真. 周期加熱法熱拡散率測定装置の外観 (左より、試料系、制御系、データ処理系)

#### 2. 測定法の概要

装置の外観を写真に示しました。

試験片には寸法が8mm×13mm程度、厚さは数μmから0.5mm程度のものを用います。この試験片の片面に数Hzから数千Hz程度の正弦波で抵抗加熱をします。この加熱面とは反対の面での温度波を検出します。この検出した温度波の加熱温度波に対する位相の遅れから熱拡散率を算出します。測定法の詳細はhttp://www.cerij.or.jp/ceri\_jp/gyoumu/frame kanetsu.html に記載してあります。

#### 3. 測定例

種々の材質のフィルム状試料について熱拡散率の測定を 試みた結果を表に示します。

#### 4. まとめ

これまで困難であったフィルム状試料の熱拡散率が測定 可能となったことから、本装置で得られるデータを材料や 製品設計等へ利用することが期待できます。

(東京高分子・時崎)

表. フィルム状試料の熱拡散率測定例(室温時)

名 称	材質	厚 さ (μm)	熱 拡 散 率 (m²/s)
シールテープ	フッ素樹脂	84	6.58 × 10 <sup>-8</sup>
クリアーホルダー	PP	218	1.00 × 10 <sup>-7</sup>
食品包装フィルム	PP	30	1.40 × 10 <sup>-7</sup>
冷凍食品外袋	PE+アルミニウム	45	1.36 × 10 <sup>-7</sup>
レトルトパウチ	PP+アルミニウム	115	1.27 × 10 <sup>-7</sup>
食品トレー	PS	123	1.30 × 10 <sup>-7</sup>
コーヒー飲料容器のふた	PET	262	1.70 × 10 <sup>-7</sup>
放熱シート	ポリイミド十金属	183	1.43 × 10 <sup>-7</sup>

## 試験機紹介(2) 6連クリープ試験機

2002年に導入いたしました(株)安田精機製作所製6連クリープ試験機を紹介します(写真参照)。

本機は作動トランス [トランスジューサー] とパーソナルコンピューター部から構成されていて最大6サンプルを同時に測定することが可能です。

試験内容は、引張試験、曲げ試験、圧縮試験の3種類の 試験に対応し、瞬間的に生じるひずみを測定する短時間型 引張試験機では測定できない時間と共に増大するひずみ (クリープ)を測定することが可能です。最近では下水道 管として使われているライニング管のクリープ性能を実施 しております。また試験で測定した結果は、作動トランス からの電気信号として送られ、デジタル変換したのをパー ソナルコンピューターでデータ処理されます。 仕様は表1のようになっております。

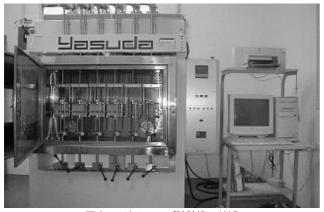
表1 仕様

荷 重	0~最大200kg
変 位	0~50mm
温 度	室温十10℃~最大250℃まで

それぞれの試験については表2のとおりさまざまな要求に 対応できます。

実際に「発泡体の圧縮試験」「エポキシ樹脂の引張試験」 「ライニング管の曲げ試験」等を行ってきました。

(大坂・的場)



写真, 6連クリープ試験機の外観

#### 表2 試験内容

	有効幅	50mm	
引張試験	チャック間距離	最大180mm 最小70mm	
	最大開しろ	12mm	
圧縮試験	圧縮板寸法	80 m m 角	
曲げ試験	圧子先端径	3.2 m m	
	支点間距離	50 ∼ 100 m m	

## 平成 15 年度対外発表

#### 1. 口頭発表

- ・「高濃度アルコール燃料が高分子材料に与える影響 (I)」 石田健哲、吉川治彦、近藤武志、大武義人、社団法人日本 ゴム協会年次大会 (平成15年5月)
- ・「高濃度アルコール燃料が高分子材料に与える影響 (Ⅱ)」 石田健哲、吉川治彦、近藤武志、大武義人、社団法人日本ゴム協会年次大会(平成15年5月)
- ・「水道水の残留塩素に劣化し難いゴム材の開発 (3)」 近藤寛朗、中村勉1)、田上朝朗、近藤武志、宮川龍次、大武義 人、社団法人日本ゴム協会年次大会(平成15年5月)
- ・「老化防止剤のラジカル補足能の検討」 中島竜二2)、近藤寛朗、百武健一郎、宮川龍次、大武義人、 社団法人日本ゴム協会年次大会(平成15年5月)
- ・「合成ゴムの残留塩素による劣化メカニズムについて(第1報) EPDMパッキンの残留塩素による劣化事例とその劣化メ カニズム」

中村勉1)、城戸広宣1)、竹田喜一1)、大武義人、空気調 和・衛生工学会学術講演会(平成15年9月)

・「合成ゴムの残留塩素による劣化メカニズムについて(第2報) 残留塩素によるEPDMパッキンの低分子化現象の劣化メ カニズム

城戸広宣1)、中村勉1)、竹田喜一1)、大武義人、空気調 和・衛生工学会学術講演会(平成15年9月)

- ・「老化防止剤のラジカル捕捉能の検討」 近藤寬朗、中島竜二2)、百武健一郎、宮川龍次、大武義人、第 34回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(平成15年9月)
- 「NBRの水劣化」

- 光橋義陽<sup>3</sup>)、畠山潤<sup>3</sup>)、大武義人、古川睦久<sup>4</sup>)、日本分析 化学会高分子分析研究懇談会第8回高分子分析討論会(平成 15年11月)
- ・「ナイロン6・6の加水分解について」 光橋義陽<sup>3</sup>)、畠山潤<sup>3</sup>)、大武義人、古川睦久<sup>4</sup>)、日本分析 化学会高分子分析研究懇談会第8回高分子分析討論会(平成 15年11月)
- ・「ポリアミドの劣化定量化の検討」 仲山和海、吉川治彦、寶崎達也、植田新二、宮川龍次、大武義人、日本分析化学会高分子分析研究懇談会第8回高分子 分析討論会(平成15年11月)
- ・「老化防止剤のラジカル捕捉能の検討」 伊東寛文、吉本知巳、近藤寛朗、宮川龍次、大武義人、社団法人 日本ゴム協会第16回エラストマー討論会(平成15年12月)
- ・「ポリウレタンチューブの変色に関する研究」 仲山和海、吉川治彦、寶﨑達也、植田新二、大武義人、日 本ゴム協会第16回エラストマー討論会(平成15年12月)
- 「水道水の残留塩素に劣化し難いゴム材の開発 (4)」 近藤寛朗、中村勉1)、田上朝朗、近藤武志、宮川龍次、大 武義人、社団法人日本ゴム協会第16回エラストマー討論会 (平成15年12月)
- 1) 須賀工業株式会社
- 2) 株式会社竹原ゴム加工
- 3) 株式会社パンウォシュレット
- 4) 長崎大学

### 2. 総説

- 1) ビル内装用発泡ポリウレタン製断熱材の異常膨れ/大武義 人、古川睦久/工業材料/Vol.51/No.4/p.92/2003年
- 2) ケーキへの異物 (ポリスチレン) 混入は製造時、それとも 製造後?-ポリスチレンの熱劣化/大武義人、古川睦久/ 工業材料/Vol.51/No.5/p.92/2003年
- 3) LDPE管の装着時に用いた石鹸水による環境応力亀裂/大 武義人、古川睦久/工業材料/Vol.51/No.6/p.92/2003年
- 4) ABS樹脂製冷蔵庫取っての紫色変色/大武義人、古川睦
- 人/工業材料/Vol.51/No.7/p.92/2003年5)床材(大理石)の変色/大武義人、古川睦久/工業材料/ Vol.51 / No.8 / p.92 / 2003年
- 6) 筆記用具に使用されている熱可塑製エラストマーのネズミ 害/大武義人、古川睦久/工業材料/Vol.51/No.9/ p.92/2003年
- 7) 金型を起因とするポリメチルペンテン成形品の割れ発生/ 大武義人、古川睦久/工業材料/Vol.51/No.10/p.92/
- 8) エーテル系ポリウレタンチューブの銅害による激しい黄変 現象/大武義人、古川睦久/工業材料/Vol.51/No.11/ p.92 / 2003年

- 9) ポリブチレンテレフタレート成形品の疲労劣化/大武義人、 古川睦久/工業材料/Vol.51/No.12/p.92/2003年
- 10) ポリアミド6·6 (ナイロン) の水道水による加水分解/大武 義人、古川睦久/工業材料/Vol.52/No.1/p.92/2004年
- 11) 自動車用高濃度アルコール含有燃料がゴム・プラスチッ ク・金属に与える影響と発生する事故/大武義人、古川 睦久/工業材料/Vol.52/No.2/p.92/2004年 12) 婦人ブーツ皮革の部分的変色現象/大武義人、古川睦
- 久/工業材料/Vol.52/No.3/p.92/2004年
- 13) 接着剤、接着に関するトラブル対策/大武義人/工業材 料/Vol.51/No.10/p.26/2003年
- 14) 給排水設備でのゴム・プラスチックの劣化事例について/給排水設備研究/Vol.20/No.4/p.21/2004年
- 15) 高分子製品の長期品質保証とリスク対策/大武義人(分 担加筆) /工業材料/2004年2月出版(株)アイピーシャ
- 16) 高分子・熱分析、熱分析ノウハウ集/大武義人(分担加 筆) /工業材料/2004年3月出版(株)技術情報協会

## 第9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、無料ですのでみなさまのご参加をお待ちしております。

## 第9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 -

催:財団法人化学物質評価研究機構 主

援:経済産業省

開催日時:平成16年7月23日(金)

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、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 化学物質管理の最近の動向と課題

経済産業省製造産業局化学物質安全室長 辻 信一 氏

14:15 発表 1 トキシコゲノミクス

バイオインフォマティクス技術を用いた発がん性予測法の開発

安全性評価技術研究所 松本 博士

14:40 発表 2 トキシコプロテオミクス

4) 技能試験用試料の調製

- タンパク質の網羅的解析に基づく毒性評価 安全性評価技術研究所 山中 秀徳

15:05 休

15:20 技術報告

武吉 正博 1) Non-RI Local lymph node assay 相対比較法による化学物質の (化学物質安全部門) 感作性強度の推定

2) 特殊溶媒を用いた高分子の分子量分布評価方法開発 寶﨑 達也 (高分子技術部門)

3) 製品中の有害化学物質の含有量分析 本橋 勝紀

(環境技術部門)

寬 5) 高速液体クロマトグラフ用カラム L-column ODS (3μm)の開発 (クロマト技術部門) 坂牧

科学と社会:21 世紀の日本の課題 16:10 特別講演 日本学術会議会長 黒川 清氏

17:00 閉 会

17:10~19:00 懇親会

第45号春季号をお届けいたします。

風薫る五月、ますますご健勝の事とお喜び申し上げ ます。いつも一方ならぬお力添えにあずかり、誠にあ りがとうございます。

巻頭言は、東京理科大学理学部伊藤眞義先生から頂 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。

(化学標準部門)

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 れば幸甚です。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あげます。(企画部・吉岡)

### 化学物質評価研究機構 ホームページ

## http://www.cerij.or.jp

CERI NEWS 第45号 春季号 発行日 平成16年5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

四角目和広

集後記