

巻頭言

カーボンニュートラルな原料としての天然ゴム



長岡技術科学大学 化学系工学部
助教授 河原成元

温室効果ガスの排出量を削減するための技術は京都議定書が発効されてから注目されるようになり、ゴムの樹 (*Hevea Brasiliensis*) から産出される天然ゴムが脱化石燃料化技術を支えるカーボンニュートラルな原料として俄に脚光を浴びている。天然ゴムはタイヤ、ホース、ベルト、避妊具、カテーテル等の医療用品、手袋等の家庭用品及び哺乳瓶の乳首等の原料として現在でも不動の地位を占めているが、構成単位であるイソプレン単位が構造的に単純なことやイソプレン単位当たり1個の二重結合を化学反応に利用できることが化石燃料の代替原料として注目されている最大の理由であるように思われる。事実、天然ゴムに極性基を導入してからリチウム塩を添加することにより調製される高分子電解質はポリマー電池への応用が期待されている。

天然ゴムを化石燃料の代替原料とするためには蛋白質や脂質等の非ゴム成分を除去する必要がある。とりわけ、蛋白質は化学反応における副反応の原因となるばかりでなく、吸水性があるため天然ゴムをイオン伝導性高分子電解質として応用する際には電極腐食の原因となることが危惧される。さらに、従来から利用されてきた避妊具、カテーテル等の医療用品、手袋等の家庭用品及び哺乳瓶の乳首等では、天然ゴムに含まれる蛋白質はラテックスアレルギーの原因

となるため迅速かつ効率良く除去する方法を開発することが望まれている。

最近、尿素を用いて天然ゴムラテックスから蛋白質を除去する方法が特許化され、温度制御する必要の無い連続プロセスで連続遠心分離機を用いて短時間で天然ゴムを高純度に精製することが可能になった。これにより天然ゴムを化石燃料の代替原料とする準備が整い、さらに、脱蛋白質化天然ゴムを原料とする新規物質としてエポキシ基を有する液状脱蛋白質化天然ゴム、高分子電解質、ナノマトリックス分散天然ゴム及び環状カーボネート化天然ゴムが開発された。これらの新規物質が化石燃料を原料として製造されてきた機能性高分子に代わって台頭するようになれば、天然ゴムを用いる広義の炭素循環型持続可能社会を築くことが可能になり、温室効果ガスの目標排出量を恒久的に達成できるようになると思われる。

今後、日本の産業活動を衰退させないために幾多の方法が提案されると思われるが、天然ゴムで培われたポリイソプレンの精製技術及び機能性高分子の製造技術は波及的に広まり、約2,000種といわれる植物から生産されるポリイソプレンに応用されると考えられる。天然ゴムを化石燃料の代替原料とし、これを基盤とする新産業が創出されることを期待する。

CERI 財団法人 化学物質評価研究機構

CONTENTS

●巻頭言

「カーボンニュートラルな原料としての天然ゴム」

長岡技術科学大学 化学系工学部 河原成元

●本機構の活動から

- ・評議委員会及び理事会開催
- ・平成17年度新入職員採用式及び導入教育
- ・L-columnをピッツバーグコンファレンス (PITTCO2005) に出展

●国内外の動き

- ・ゴム物理試験関連のJIS及びISOの動向

●特集 (高分子部門)

- ・技術報告1 ゴム・プラスチックの変色
- ・技術報告2 水道用ゴム製品の残留塩素による劣化と対策
- ・平成16年度対外発表
- ・試験機紹介 UL94燃焼性試験用チャンバー
- ・新JISマークの制定について

●第10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

評議委員会及び理事会開催

平成17年3月29日（火）、当機構会議室において、第88回評議委員会が開催され、平成17年度事業計画及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225回理事会が開催され、平成17年度事業計画及び収支予算等が承認されました。

（企画・赤木）

平成17年度新入職員採用式及び導入教育

平成17年4月1日、当機構久留米事業所において、新入職員13名の採用式を取り行いました。昨年9月に竣工した久留米事業所を見学したあと、熊本県南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。

この研修は、当機構の活動状況や諸規程の理解等職員の必要な事柄のほか、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。最終日には桜咲くなか日田事業所を見学しました。

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・赤木）



L-column™ をピッツバーグコンファレンス（PITTCON2005）に出展

1. はじめに

L-column は、国内においては高性能カラムとして定着していますが、残念ながら海外にはほとんど供給されていませんでした。この数年、**L-column** が海外でも入手できないかという問い合わせが増えていることもあり、**L-column** の海外での知名度向上と海外代理店確保を目的として、昨年、初めて海外展示会（PITTCON2004）に出展しました。今年は2回目の出展になります。

2. ピツコン概要

ピツコンは世界最大規模を誇る分析機器展示会です。今年は、2005年2月26日から3月5日まで米国フロリダ州オーランド市 Orange County Convention Centerで開催されました。ピツコンは1,200を超す企業が約3,000のブースで展示し、参加者は約20,000名にも及びます。企業展示以外にも、講演、シンポジウム、講習、ポスターセッション、ワークショップなどが同一会場で行われるという巨大なイベントです。

展示企業の業種は、分析機器メーカー、受託分析機関、研究所、試薬・標準物質製造、試験用ガス機器メーカー、研究設備メーカー、分析システム構築のコンサル等で、日本企業も多く出展しています。



CERI ブースにて

3. 出展方法

(1) ポスター発表

日曜日の夕方に行われた Sunday poster session にて **L-column ODS** (3 μ m) についてポスター発表を行いました。このポスターセッションは主に企業が新製品を紹介するという形で発表を行っています。開会式とその後の立食パーティーが開かれる同じ会場で、非常にフランクな雰囲気です。約40題のポスター発表が行われていました。このセッションでは **L-column** の性能をアピールし、約40名の方とディスカッションできました。

(2) 展示

今回ブーススペースを1区画確保し出展しました。ブースは10ft × 10ft（約3m四方）であり、ブース内に **L-column** 展示用のテーブル、ポスター、椅子、プレゼン用パソコン及び訪問者のデータ読み込み用のカードリーダーを配置しました。配付資料として、**L-column** 英文カタログ、クリアファイル、アプリケーション集及びポスターの縮小版を用意しました。

4. 成果

当機構のブースはRegistration近くに設置したこともあ

り、比較的人通りも多く、展示期間中に約100名の訪問客がありました。その内訳は、代理店、ユーザー及び他のメーカーの方々でした。

ユーザーは、大手製薬メーカー、大学、研究機関、政府機関等がありました。代理店はアメリカ、フランス、スウェーデン、インド、台湾、ヨルダン、エジプト、ブラジル等多彩な国の代理店の訪問がありました。

今後、ブースに訪問されたお客様と連絡を取り、**L-column** が少しでも世界に広がればと考えています。

（クロマト・田嶋）

国内外の動き

ゴム物理試験関連のJIS及びISOの動向

1. JISの動き

平成16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 6251 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－引張特性の求め方（改正）
- ・ JIS K 6259 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－耐オゾン性の求め方（改正）
- ・ JIS K 6263 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－応力緩和の求め方

制定・改正中の規格

- ・ JIS K 6250 ゴム－物理試験方法通則

ゴム材料の物理試験を行う上での、試料作成、試験温度、試験時間などに関する規格です。改正の趣旨は、ISO 23529（日本提案）との整合化を図るためです。

- ・ JIS K 6253 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－硬さの求め方

ゴム材料の硬さ試験は、各種の試験方法の中で最も汎用されています。特にデュロメータ硬さは、日本ではJIS硬さ、海外ではショアー硬さと呼ばれており、デュロメータ硬さの登場でやや混乱しているケースもあります。元々海外では、ASTMでのデュロメータ（これは商品名か？）で一般的になりましたが、ショアー社の硬さ計が広く使用されショアー硬さという呼び名が一般的になりました。一方、日本ではASTMをまねた形でJISが作成されましたが、JIS硬さ（スプリング式）と呼ばれることが多かったようです。ここに、6253が登場し正式にデュロメータ硬さに統一されたはずですが、なかなか浸透していかないのが現実のようです。

ショアーという用語は、このデュロメータで硬さを表現する場合のスケールを指しており、硬さ計自体を指してい

ないとのことです。

- ・ JIS K 6256 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－接着性の求め方
 - 第1部：布とのはく離強さ
 - 第2部：剛板との90° はく離強さ
 - 第3部：2枚の金属板間の接着強さ

接着試験は、ゴム材料と他の材料をコンポジットする上で重要な試験です。現実には、ゴム製品は、多くの場合複合材として存在しています。例としては、タイヤ、ベルト、免震ゴム、防振ゴムなどです。これら複合材の接着性評価を行うためには、相手の素材特性ごとに規格を分割する必要がありますが、今回は3種類の評価方法を規定しました。今後の改正では、まだ他の材料との接着試験が追加になるかもしれません。

- ・ JIS K 6394 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－動特性の求め方

ゴムの動的粘弾性及びばね定数等の試験は、製品及び材料の評価方法としてますます重要性が高まっております。この規格は、日本がISOに提案し審議されたドラフトを基にして改正されています。

- ・ JIS K 6274 ゴム及びプラスチック－引裂強さ及び接着強さの求め方における波状曲線の解析

従来は、JIS K 6252（引裂試験）及びJIS K 6256（接着試験）の附属書として規定されていた内容です。もともとISO 6133として独立した規格でしたので、分離する形で改正を行いました。ただし、JIS K 6252（引裂試験）は改正していませんので、重複した形になっています。

2. ISOの動き

平成16年10月10日（日）から10月15日（金）まで、ドイツ共和国のベルリン市のDIN本部にて第52回ISO/TC45国際会議が開催されました。参加者は147名でした。

今回は特にTC45として大きな議題はありませんでした。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 JIS3 号ダンベルにつきましては、3 号ダンベルを Type1A として追加した原案が可決され ISO として発行されることになりました。
- ・ NWI 4665 (耐候性) 日本提案のドラフトが審議され、特に問題なく DIS として発行されることになりました。
- ・ FDIS 23529 (物理試験方法通則) 日本提案で、試料作成や試験温度などの 4 規格を合体したドラフトであったが、反対も無く ISO として発行されることになりました。

- ・ CD 812 (低温衝撃ぜい化) 日本で一般的に使用されている概念である 50% ぜい化温度を提案しており、実験データ等で妥当性を提示した結果、承認され FDIS 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が全審議項目の半数近くとなり、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ました。

(東京高分子・隠塚)

特集 (高分子部門)

技術報告 1 ゴム・プラスチックの変色

残念かな、有機材料にとって変色や退色は当たり前のことであり、むしろないのがおかしいくらいだ。しかし、昨今の品質管理は不景気も手伝い非常に厳しいものがあり、少しでも品質に異常が生じると全品回収という事態も珍しいことではない。その製品にクラック発生や破損という事象が生じなくとも、わずかな色の変化でもクレーム返品ということもある。特に直接消費者が購入するような商品の場合、変色に対する目はたいへん厳しいものがあります。

ところで、我が国では同じ色を表現するにも色相、色彩、色調、色合い等さまざまな表現があり、それぞれの表現を微妙な色変化に合わせ使い分けているほどで、色の変化を表現すること自体も難しい。最近では、携帯電話のパッケージの色を変えたりすることによって売れ行きがまったく違ったりするそうで、ハイテク分野の製品開発においても“色”はその製品の有する性能以上に重要なポイントとなっています。

一般消費者にわたる工業製品の最終検査は、目視による手段がおおよそ 30% の割合で採用されているという。外観は重要であり、消費者の購買意欲をかきたてるものであり、決して無視できるものではありません。

1. 変色の種類

一言で変色といっても、その要因はさまざまであり、時にはいくつかの要因が複雑にからみ合って生じる場合もあります。したがって、明瞭には表現できませんが、変色事象の種類の多い順に表 1 に示しました。特にⅢやⅣの項目は変色解析を行う場合には難しく、分析屋泣かせと言えます。ちなみに、日本分析化学会高分子分析研究懇談会では、変色解析は最も難しい分析手法である旨を結論づけています。

1.1 ポリマー劣化の変色

ほとんどの有機系高分子は無色であり、可視部 380nm ～ 長波長領域で光の吸収がない。あの天然ゴムでさえ、コンドームなどの精製された純粋なゴムは真っ白です。これは、光増感剤や不純物がないためです。しかし、劣化に

表 1 変色事象の種類

I. 劣化による変退色
① 光劣化、熱劣化による変色 (黄変化)
② 加水分解による白化現象
II. 外部からの接触汚染による変色 (転写)
① ゴムからプラスチックへの移動現象
② ブルームによる接触汚染
③ もらいさびによる接触汚染 (金属 → プラスチック・ゴム)
III. カビ発生 (カビ毒、酸素による変色)
IV. ポリマー内部から生じる変色
① 酸化防止剤の影響
② 酸化チタンの影響
③ 抗菌剤の影響
V. I ～ IV がからみ合って生じる変色

よってポリマー中に発色団 (不飽和結合を有する原子団、例えば、 $>C=C<$ 、 $>C=O$ 、 $-N=N-$ 、 $-N=O$) が生成すると、初めて色が現れます。発色団は、母体化合物の電子吸収スペクトルの吸収波長を長波長に移動し発色の原因となりますが、さらに、 $-OH$ 、 OR 、 $-NH_2$ 、 NHR 、 SO_3H 、 $-COOH$ などは発色団と共役し、吸収波長を更に長波長側に移動させ、着色をより強固にしてしまいます。これらの原子団を助色団と呼んでいますが、最初からポリマー中に助色団が存在するポリマーは、もともと変色しやすいポリマーと言えるでしょう。PU はその典型的な例です。特に、ポリエーテルポリオールを原料とした PU は光変色が著しくなります。紫外線による着色物生成機構を図 1 に示しました。

したがって、劣化によって生成する発色団を防ぐためには熱、光劣化を防止するしか手段はなく、ポリマーの変色防止イコール劣化防止にならざるを得ません。リン系及びイオウ系酸化防止剤は助色団である ROOH を非ラジカル的に分解し、分子切断を防ぐ。さらには、着色防止効果もすこぶる大きくなります。

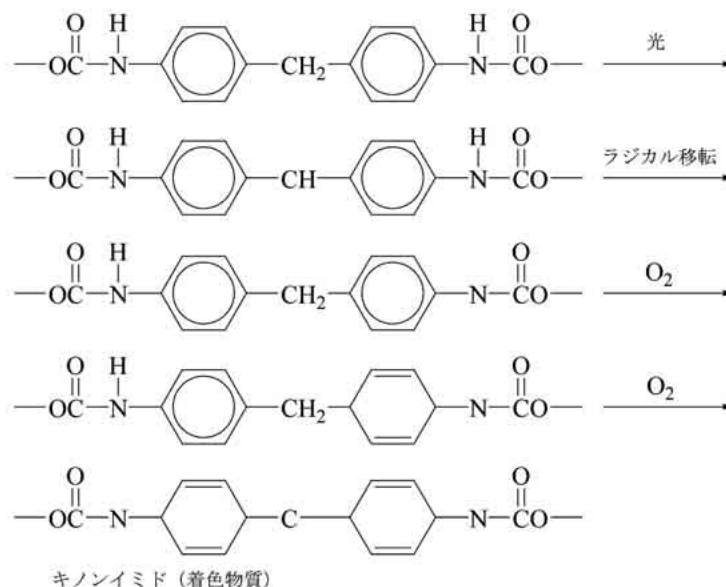


図1 PUの変色物質生成機構 皆川源信：プラスチック添加剤活用ノート、工学調査会（1998）

1.2 カビによる変色

意外と知られていないのがカビ発生による変色です。これに微生物劣化の一つでもあります。カビ（真菌類）がゴムやプラスチック等に生育すると、生育部に酵素を代謝します。いわゆるカビ毒で、青カビは青色へと下地の基質に着色します。もちろん黒カビは黒色になります。写真1



写真1 PVC製手袋に黒カビが生育した様子。
カビを除去しても黒色が消えることはない。

にPVC製手袋に黒カビが生育した様子を示しました。表面にビッシリと黒カビが生育したために、黒カビを洗浄アルコールにて除去しても黒色化したPVC下地は元に戻ることはなく、完全に変色しています。カビによる変色は、基質の内部にまで及んでいるため、決して消去できるものではありません。

カビは変色だけではなくポリマーの低分子化をも導き、材料の破壊へとつながります。決して、カビによる変色をあなどってはいけません。かつて、非常用ゴムボートにカビが生え、その部分が脆弱し、空気を入れた途端にバーストしたことがあります。

また、繊維にカビが生育すると同様に着色する。代表的なカビと着色される色を示します。

<i>Penicillium citrinum</i>	黄色	<i>Aspergillus niger</i>	黒色
<i>Penicillium glaucum</i>	緑色	<i>Cladosporium herbarum</i>	褐色
<i>Aspergillus roseus</i>	赤色		

カビを防ぎ変色を防ぐためには、防カビ剤（主として農薬系であり、成形加工中に分解しやすく、また持続性も2～3年と短い。また種類によっては皮膚刺激性ももつため、選択には専門家の助言も必要）、抗菌剤（主として無機系で500℃くらいまでの温度には耐えられ、ポリマーの成形加工には問題がない。しかし銀系、酸化チタン系など、いずれも活性なため使用時の変色、光変色の問題もある）の添加が効果的です。表2に、プラスチックに使われる代表的な有機系抗菌剤カビ剤とそのLD₅₀を示しました。

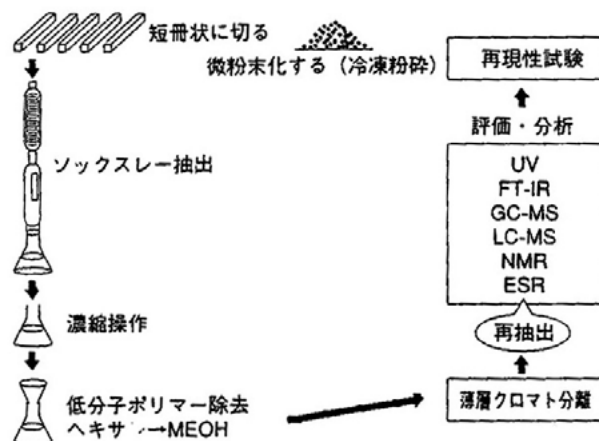
表2 プラスチックに用いる有機物防カビ剤とLD₅₀

化合物名	LD ₅₀ (mg/kg)	特徴
2-(チアゾリル)ベンズイミダゾール	3,100	融点:150℃、カビに有効
2-(メキシカルボニルアミノ)ベンズイミダゾール	4,000	融点:300℃以上、カビに有効
ビス-(2-ヒシノチオール-1-オキシト)亜鉛	177	変色しやすい、カビ・細菌に有効
塩酸クロロヘキシシン	2,000	カビ・細菌に有効、分解点:260℃
2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン	700	カビに有効、皮膚刺激性強
2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン	1,470	カビ・細菌に有効、皮膚毒性強
N-(フルオロシクロメチルチオ)フタルイミド	2,900	カビに有効、熱安定性低
2,4,4-トリクロロ-2'-ヒドロキシフェニルエーテル	4,500	細菌に有効
10,10'-オキシビスフェノキシアルシン	50	ヒ素含有、カビ・細菌に有効

表4 フェノール系酸化防止剤（ノクラックNS-6）の変色に及ぼす酸化チタン（ルチル・アナターゼ）の影響

試料	太陽光暴露後の着色性		
	7h後	15h後	30h後
ノクラック NS-6 + アナターゼ型酸化チタン	ピンク	ピンク	鮮やかなピンク
ノクラック NS-6 + ルチル型酸化チタン	なし	なし	ごくわずかなピンク
ノクラック NS-6 単独	なし	なし	なし
アナターゼ型酸化チタン 単独	なし	なし	なし

実験条件：NS-6+酸化チタン（1：20）をビーカー中で混合し、その混合物を目視観察した。



これら分析作業の注意すべき要点と特徴

- ①大量の変色部分のサンプルを入手すること（できるだけ確保）。
- ②変色成分／物質は極微量のため、濃縮分離操作が必要（抽出溶剤の選定が必要）。
- ③濃縮分離操作中に変色物が消滅してしまうことが多々ある。
濃縮分析操作はできるだけ加温せず慎重に、そして迅速に。
- ④分析・解析には複数の大型機器の組合せが必要になる。
- ⑤原因が特定化できたら再現性の試験も必要になる。

図3 ポリマー内部により変色したポリマーの抽出分析操作

し、自動酸化反応に入るため製品の寿命を縮めてしまうケースもあるので要注意。作業効率も重要ですが、成形後の製品寿命も重要です。

3. おわりに

変色の解析は前述したように極めて難しい。さまざまな

高度な分析機器の組み合わせと、丁寧な抽出操作によって はじめて実現します。当機構では豊富な経験と各分析分野のエキスパートが合体し、プラスチックばかりでなく、ゴム、無機材料、果ては皮革まで、ありとあらゆる変色事象を扱っています。ぜひ御相談下さい。

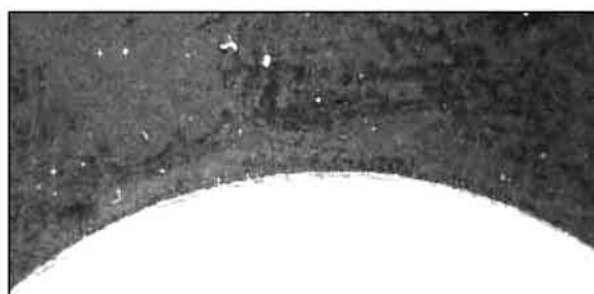
（東京高分子・大武）

技術報告2 水道用ゴム製品の残留塩素による劣化と対策

1. はじめに

近年、地球環境の悪化に伴う水道水中の残留塩素濃度の増加や生活水準の高度化に伴う床暖房システム、食器洗浄機などの高温水での使用は水道用パッキンを一層厳しい環境に曝している。また、公衆浴場においてはレジオネラ菌発生対策として塩素を多量に添加するなどゴムパッキンをはじめとする有機材料に深刻な影響を与えている。結果、残留塩素+高温水の相乗効果により短期間でゴムパッキンが劣化し、「黒粉」と呼ばれる微小ゴム片が脱離流出する事故や、漏水の事故の原因になるなど設備業界では深刻になっている。事実、高分子技術部にも水道水のトラブルによる事故原因究明や水中の異物分析依頼などが多数寄せられている。

図1に大阪市内の水道用水槽で約3年間使用されたEPDM製パッキンの未使用品（左）、市場回収品（右）の写真を示す。未使用品はゴムの表面が綺麗に保たれているのに対して、市場回収品は水道水と接触する部位は劣化が著しくゴムの脱落が明瞭に確認できる。また、市場回収品を触手すると表面がやや柔らかく、いわゆる「黒粉」と呼ばれる黒い粉が確認でき、劣化の激しさをあらわしている。ではなぜ、耐薬品性・耐水性に優れ、さらには耐オゾン性にも優れるEPDMが水道水に接触すると短期間で劣化し黒粉現象となって現れるのだろうか？そこで、これまで研究開発してきた内容を踏まえ、EPDMの水道水中の残留塩素による劣化メカニズムとその対策について述べる。



未使用品



市場回収品

図1 大阪市内の水道用水槽で約3年間使用されたEPDM製パッキン

2. 高濃度残留塩素による劣化メカニズム

EPDM 標準配合の試験片を作製し、高濃度塩素水浸せきを施した試料を用いて塩素水による劣化メカニズムについて調査した。高濃度における劣化は水中の塩素がカーボンブラックに吸着し硬化劣化となることが判明した。さらに、XPS (X線光電子分光分析) からはC-Cl (2p) を示すピークが検出され、 ^{13}C -NMR (核磁気共鳴分析) の結果からはジエン成分側鎖のメチル基が塩素化されていることを確認した。

以上の結果から高濃度塩素水による劣化メカニズムは、①EPDMに配合されたカーボンブラックが塩素を吸着し、②塩素がEPDM ジエン成分側鎖のメチル基を攻撃し塩素化、③メチル基の塩素化により他のEPDMと相互作用し架橋密度の上昇・パッキンの硬化に至ることが判明した。

3. 低濃度残留塩素による劣化メカニズム

次に実際に使用された市場回収品のEPDMパッキンを観察すると、パッキン表面に黒粉が発生し、明らかに低分子化と思われる軟化現象が確認できる。市場回収品の使用状況は塩素濃度の低い水道水中で、水温45～65℃という比較的マイルドな環境下で使用されたものであり、高濃度塩素水中で使用された劣化メカニズムと異なることが示唆された。そこで、FT-IR (フーリエ変換赤外分光分析)

測定を行い、さらに詳細な劣化メカニズムを解析した。結果、市場回収品は未使用品には見られない 1720cm^{-1} のC=Oの吸収と、 1640cm^{-1} の主鎖中のC=C結合を示す明瞭な吸収スペクトルが得られた。また、 ^{13}C -NMR測定では、市場回収品は未使用品よりも主鎖のメチル基に相当するピーク強度の増大が認められ、主鎖切断が生じていることが考えられる。

以上、FT-IR測定、 ^{13}C -固体NMR測定から推定した市場回収品EPDMパッキンの劣化のメカニズムは、①水道水中の次亜塩素酸がEPDMに配合されたカーボンブラックに少しずつ吸着、②酸化反応による $\text{C}=\text{O}$ の生成、③Norrish I型の主鎖の切断により生じるラジカル対の不均化で $-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}=\text{C}$ の増加、④ポリマーの主鎖切断に伴う架橋密度の低下と、低分子化、パッキンの部分的な分解・崩壊に至ることが判明した。

4. 耐塩素水生を有する配合設計

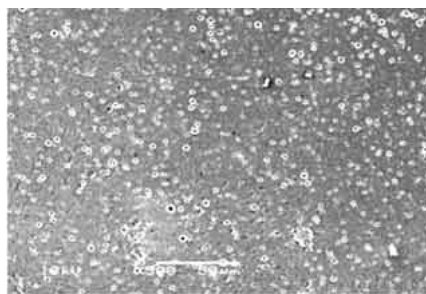
EPDMの水道水中の残留塩素による劣化現象を概説してきたが、劣化メカニズムを正確に捉えることは品質改良や新たな製品設計に繋がる。ユーザーからのクレームは次の製品開発へのlinkageという発想のもと、水道水中の残留塩素に劣化し難い配合設計について要点を述べる。

4.1 原料ゴム (ポリマー) の検討

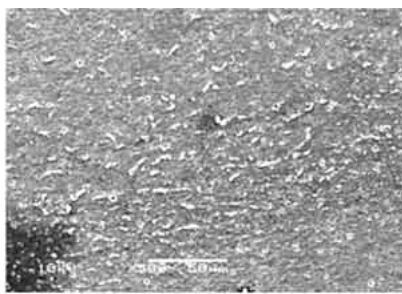
ゴム製品の性能は使用する原料ゴムによりほぼ決定するといわれるほど影響が大きく、原料ゴムの種類も汎用的なものと限定しても20種類以上存在する。ここでは製品の使用状況から耐水性、耐薬品性、そして原料コストを考慮し以下の8種類のポリマーを選択した。また、シビアな環境 (促進劣化品) での劣化メカニズム解析からEPDM ジエン成分側鎖のメチル基が塩素化され硬化劣化に至ることが判明していることから、ジエン成分をもたないEPMも併せて評価した。浸せき条件は塩素濃度500ppm、試験温度40℃、処理時間72時間である。結果を表1に示す。EPDM、EPM、NBR、NBR-PVC、IIRは変化率が少なく各物性値とも安定しているが、なかでもEPDM、EPMの変化率が小さく抑えられている。また、基本物性と原料コストにおいてもバランスが取れていることからベースポリマーの選択はEPDMがベターであり、さらにはEPMの選択がベストであると判断した。

表1 塩素水浸せきによる物性の変化

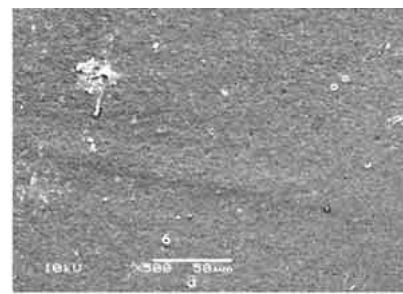
ポリマー	EPDM	EPM	BR	IIR	NBR-PVC	NBR	SBR
硬さ変化	+1	+2	+3	-7	±0	+1	+3
引張強さ変化率(%)	+4	-4	-61	+3	-3	-18	-56
伸び変化率(%)	+1	±0	-55	+9	-4	-5	-31
体積変化率(%)	+1	+1	+14	+2	+5	+2	+7
質量変化率(%)	+1	+2	+13	+2	+5	+1	+6



HAFカーボン



酸性グレード (pH6.1)



アルカリグレード (pH8.3)

図2 充填剤の耐塩素水性 (SEM写真、500倍)

4.2 充填剤の検討

補強性の充填剤は純ゴム強度の低い合成ゴムにとって重要な配合剤であるが、充填剤の選択においては化学的・物理的作用機構を十分熟知し各配合剤が有機的に機能するようにしなければならない。特に劣化メカニズムの解析からもカーボンブラックのもつ活性点が塩素を誘引し、塩素化反応もしくは酸化反応の触媒的な働きをしていることから選択には十分注意を要する。補強性を有するカーボンブラックは粒子径が小さく、活性点が多いことから、塩素を吸着しやすくEPDMの劣化を促進する可能性があり、一方、粒子径が大きく活性点がほとんどないサーマルブラックは補強性に劣るものの塩素水に有効であることが判っている。つまり、カーボンブラックの補強性と耐塩素水性は二律背反の関係となっていることからカーボンブラック単独の使用を控え、カーボンブラックに次ぐ補強性をもつホワイトカーボン（シリカ）に着目した。

EPDMの標準配合にHAFカーボン、酸性グレードの含水シリカ (pH6.1)、アルカリグレードの含水シリカ (pH8.3) をそれぞれ配合し、30日浸せき処理後の試験片表面のSEM写真 (500倍) を図2に示す。HAFカーボンはボイドの発生が著しいのに対して含水シリカを配合したものは酸性グレード、アルカリグレード共にボイドの発生が抑制されていることが確認できる。さらに、アルカリグレードを配合したものはボイドの発生がほとんど見られず、優れた耐塩素水性を有することが判明した。アルカリグレードのシリカは粒子表面にシラノール基—Si—OH—だけでなく—Si—ONa—の形として存在しており、塩素水中の酸と中和反応することでポリマー、充填剤の塩素化反応及び酸化反応を抑制し、ボイドの発生を防いでいるものと推測される。

4.3 架橋密度の検討

一般に加硫系は必要とされる物性値を考慮し架橋密度の調節や、架橋形態の選択を行っていくが、水道水による劣化は初期段階として吸水に伴う塩素の浸透が認められることから、架橋密度を高めに設定することで塩素の浸透を防ぐことが有効であると考えられる。図3にEPDM標準配合で硫黄加硫系において架橋密度を変化させ塩素水浸せき試験を行った結果を示す。架橋密度を高めに設定した試料は質

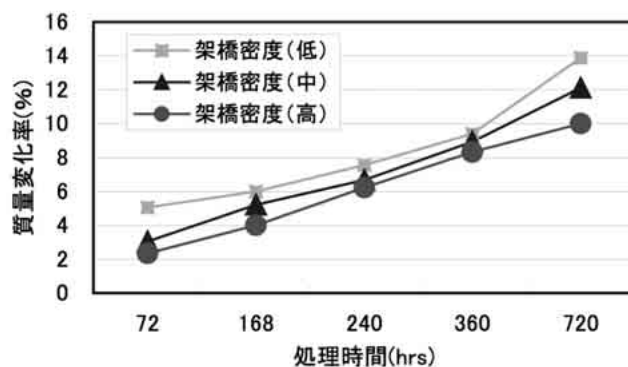


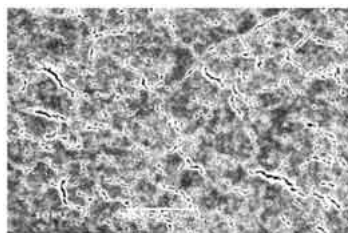
図3 質量変化率推移 (架橋密度の違い)

量変化率が低く抑えられていることがわかる。また、硫黄加硫は耐疲労特性・耐摩耗性に優れ、一方、過酸化合物加硫は耐熱酸化性に優れるが耐疲労特性に劣ることから、水流による摩耗現象等の物理的、機械的要素を考慮した加硫系、架橋密度の選択も重要であると考えられる。

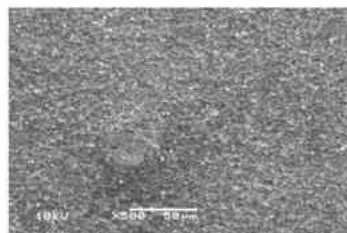
4.4 可塑剤の検討

EPDMにおける可塑剤の選択は、ポリマーとの相溶性から一般にパラフィン系、ナフテン系を選択するが、ここではアロマ系も含めて耐塩素水性を検討する。EPDM標準配合に各種可塑剤 (パラフィン系、ナフテン系、アロマ系) をそれぞれ配合し耐塩素水性を比較した。

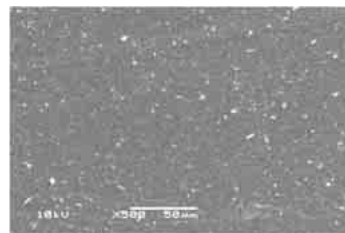
30日浸せき処理後の試験片表面を実際に触手し黒粉の発生有無を確認したが、アロマオイルを配合したものは黒粉の発生は認められず、一方、パラフィンオイル、ナフテンオイルを配合したものについては黒粉の発生が顕著に認められた。また黒粉の発生量はナフテン<パラフィンである。SEM写真 (図4) からアロマ配合ではクラック・ボイドは認められず浸せき前の状態を維持しているのに対し、ナフテン配合ではボイド、パラフィン配合ではクラックが発生し黒粉現象に至った事が解かる。これはナフテンオイル、アロマオイル中に含まれるアロマ成分の極性、不飽和構造がゴム・カーボン間の相互作用を高めるため黒粉現象に至らず、耐塩素水性に優れた効果を示したものと考える。しかし、アロマ成分は衛生面で問題があり水道水パッキンや食品用途としてはやや不向きであるので使用箇所によってナフテンオイル、アロマオイルの選択することで対応されたい。



パラフィン系オイル



ナフテン系オイル



アロマ系オイル

図4 可塑剤の耐塩素水性 (SEM写真、500倍)

5. 対策のまとめ

以上、劣化メカニズムを踏まえた耐塩素水性を有する配合設計について解説してきたが、これまで効果があったものをまとめると次のようになる。

- ①原料ゴム：EPDMもしくはEPMの選択
- ②架橋密度：高めの設定
- ③カーボンブラック：吸水性の低いカーボンの選択
- ④シリカ：アルカリグレードの選択
- ⑤可塑剤：衛生試験に抵触しない範囲でオイル中のアロマ成分が多いものの選択

①～⑤の効果を単独に用いても耐塩素水性を付与するが、これらを総合することで相乗効果も期待でき、より優れた耐塩素水性を有するパッキン類の開発が可能となる。

参考文献

- 1) 大武義人：ゴムプラスチック材料のトラブルと対策
- 2) 大武義人ら：材料トラブル調査ファイル
- 3) 吉川治彦ら：日本ゴム協会誌 75.313 (2002)
- 4) 吉川治彦ら：日本ゴム協会誌 19.9 (2003)
- 5) 近藤寛朗：第45回秋季ゴム技術講習会テキスト
(東京高分子・近藤)

平成16年度对外発表

1. 口頭発表

「EPDMの水中における銅害メカニズムの研究」伊東寛文,近藤武志,近藤寛朗,宮川龍次,大武義人,中村勉¹,日本ゴム協会2004年年次大会(平成16年5月)

「酸化開始温度,酸化誘導時間測定値の精度に関する検討」仲山和海,寶碯達也,渡邊智子,植田新二,大武義人,日本ゴム協会2004年年次大会(平成16年5月)

「水道水中の残留塩素に劣化し難いゴム材の開発(5)」近藤寛朗,田上朝朗,近藤武志,宮川龍次,中村勉¹,日本ゴム協会2004年年次大会(平成16年5月)

「EPDMの水中における銅害メカニズムの研究(2)」伊東寛文,近藤寛朗,隠塚裕之,大武義人,日本ゴム協会第17回エラストマー討論会(平成16年12月)

「DSCによる昇温法と等温法の測定値の精度検討と劣化検出」仲山和海,渡邊智子,寶碯達也,大武義人,日本ゴム協会第17回エラストマー討論会(平成16年12月)

「水道水中の残留塩素に劣化し難いゴム材の開発(5)」近藤寛朗,田上朝朗,隠塚裕之,宮川龍次,大武義人,日本ゴム協会第17回エラストマー討論会(平成16年12月)

「NBRの水劣化」光橋義陽²,畠山潤³,大武義人,古川睦久³,日本ゴム協会2004年年次大会(平成16年5月)

2. 投稿論文

「高濃度残留塩素によるNBRの劣化現象とその劣化メカニズム」日本ゴム協会誌,78,(3),98～102(2005)

「水道水残留塩素に侵されるNBRの劣化メカニズム」日本ゴム協会誌,77,(9)301～305(2004)

「抗菌剤を含んだABS成形品の変色機構の解明」マテリアルライフ学会誌,17,(1)17～22(2005)

3. 総説

「地球環境悪化に対応した自動車用ゴム樹脂ポリマー部品開発の留意点と新たなオゾン劣化対策」大武義人,ラバーインダストリー,(9),14～20(2004)

「配管工事における合成ゴムの劣化現象」大武義人,建築設備と配管工事,(12),72～77(2004)

「自動車の命を握るゴム・プラスチック部品－高濃度含有アルコール燃料事故例－」大武義人,金属,74,(8)75～79(2004)

*1：須賀工業株式会社

*2：株式会社パンウォシュレット

*3：長崎大学

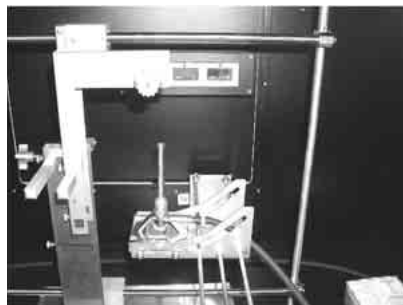
試験機紹介 UL94 燃焼性試験用チャンバー

UL (Underwriters Laboratories) 規格は、主として電気製品の安全性が設計に危険防止策として取り込まれているかを確認するものであり、ULとして高分子材料の燃焼性に対する認定業務も行っています。このなかで、

UL94は高分子材料の燃焼性に対する評価です。当機構では、UL94の認定業務は行っていないが、予備試験としてのUL94への適合性を評価する試験を行っています。UL94では、難燃性材料を対象としたV法(垂直法)、V法



UL94 チャンバー外観



バーナー部

では評価困難である材料用のHB法（水平法）、薄物材料用途のVTM法及び発泡材料用途のHBF・HF法があります。V法の中には、耐燃焼性が良好な順にV-0、V-1、V-2があります。HB法は、水平に保持した状態での燃焼速度を評価します。

今回導入した装置は、そのUL94の試験を行うための専用のチャンバーで、接炎時間、微妙な換気状態などを自動

的に制御して、電気部品などに使用される高分子材料の耐燃焼性評価を行うことが可能です。以下にその仕様を示します。

名 称：HVUL2（ATLAS社製）

試験片：一般の短冊状から薄物まで可能

原 理：試験片に規定熱量のガスバーナーの炎を、一定時間接炎し、材料の発火や炎の伝播時間を測定し耐燃焼性を評価する。

今後、さらに電気・電子・自動車材料の火災に対する安全性評価の重要性が高まっていますので、材料の燃焼性評価の節には是非ご利用ください。

（東京高分子・隠塚）

新 JIS マークの制定について

昨年6月に工業標準化法が改正され、JISマーク制度は、我が国独自の方法から、国際基準（ISOが定めた基準）に基づく新しい制度へと抜本的に改正されました。

この新しい制度の下で用いられる新JISマークのデザインについては、国民の皆様から一般公募を行って決定し、経済産業省において3月28日に開催した「新JISマーク発表式典」において、中川経済産業大臣から発表されました。

なお、本式典は、各工業会の代表、消費者の代表、認証機関の代表をはじめ多くの関係者が参加して行われました。

新しいJISマーク制度では、これまでの製品に対するマーク、加工技術に対するマークに加えて、特定の側面に対するマークを新たに設け、3種類のデザインのマークとなります。



新JIS マーク

加工技術用
JIS マーク特定側面用
JIS マーク

新しいJISマーク制度は、国際的に整合した、信頼性の高い認証制度に変わるとともに、制度利用者や消費者などからの多様なニーズに対応できる利便性の高い制度となります。

本年10月からは、新制度での認証取得を希望する事業者は、国に登録された民間認証機関の認証を得て、新しいデザインのJISマークを表示することとなります。

新しい制度では、国は、認証を行おうとする民間の認証機関が、国際的な基準（ISOが定めた基準。以下同じ）に合致していることを確認して、初めて、JISマーク制度に

おいて認証を行う機関として登録します。登録された認証機関は、事業者からの認証申請を受け、国際的な基準に基づいて、製品のJIS（国際標準と整合的な規格）への適合性の確認（製品試験）と事業者の品質管理能力を審査して、認証を行います。加えて、認証機関は、認証を与えた事業者に対して、国際的な基準に基づき定期的な検査を行うことによって、品質の維持を継続的に確認していきます。

このように新しいJISマーク制度では、新JISマークは、国際的な基準に基づいて品質を保証していく意味を持つことになり、国内取引において、製品の品質の信頼を付与する「しるし」として活用されることとなります。また、経済活動のグローバル化の中において、新JISマークは、国内企業や消費者と海外企業、さらには、海外の日系企業と現地企業や第三国の企業との取引においても、品質への信頼を付与するものとして活用が期待できます。

また、新JISマーク制度では、指定商品制度が廃止され、JISの製品規格が整備されている、あるいは、今後、整備される全ての製品についてJISマークが表示できるようになるほか、例えば、高齢者・障害者対応等の製品の特定の側面に限ったものも、認証の対象となる製品規格を整備することにより、認証を受けることが可能となることから、事業者にとっては多様なニーズに対応したJISマークの活用、消費者にとってはニーズに応じた商品選択が期待できるようになります。

なお、これまでのJISマーク制度は、3年間の経過措置期間が到来する2008年9月末で終了します。

（経済産業省基準認証ユニットから）

第10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。

お忙しい折とは存じますが、是非参加をご検討いただきたく、ご案内いたします。

化学物質評価研究機構研究発表会「第10回記念」

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17年7月1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

参加費：無料（資料付）

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 番号をご記載のうえ、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し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 渡邊または野村
申込締切 平成17年6月15日（水）

—— 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 |
| 14：05 | 研究発表1 | 内分泌かく乱化学物質の魚類試験法開発
久留米事業所 関 雅範 |
| 14：25 | 研究発表2 | エチレンプロピレンゴム（EPDM）の水中における銅害メカニズムの研究
東京事業所 伊東 寛文 |
| 14：45 | 研究発表3 | 発がん性物質の28日間投与によるラット肝臓におけるp53
関連遺伝子の発現変動解析
安全性評価技術研究所 齋藤 文代 |
| 15：05 | 休 憩 | |
| 15：20 | 基調報告 | この10年のあゆみ
理事 高月 峰夫 |
| 15：30 | 技術報告 | |
| | 1) 化学物質のライフサイクルにおける総合安全性評価 | （化学物質安全部門） 大塚 雅則 |
| | 2) 低温液化環境下での電気伝導率の測定 | （高分子技術部門） 宮川 龍次 |
| | 3) 室内空気質簡易評価法の確立
ーパッシブ法を用いたVOCs測定及びPFT法の適用ー | （環境技術部門） 中村 利美 |
| | 4) 今後の標準物質の供給体制について | （化学標準部門） 松本 保輔 |
| | 5) タンパク質分析用L-columnの開発 | （クロマト技術部門） 田嶋 晴彦 |
| 16：10 | 特別講演 | 私たちはどのような豊かさを明日の日本に求め、
また作ってゆくべきかー文明の発達と環境破壊の視点から
淑徳大学国際コミュニケーション学部教授 北野 大 氏 |
| 17：00 | 閉 会 | |
| 17：10～19：00 | 懇親会 | |

編集後記

第49号春季号をお届けいたします。
新緑もまぶしい季節になり、ますますご清祥のこと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、国立大学法人長岡技術科学大学化学系工学部河原成元先生から「カーボンニュートラルな原料としての天然ゴム」という表題で頂戴いたしました。誠にありがとうございました。今回の特集は、高分子技術部門を掲載させていただきました。さて、当機構では第10回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、ぜひご出席を賜りますようご案内申し上げます。平成17年4月1日から個人情報保護法が全面施行されました。当機構におきましても昨年からの万全の体制を整えるよう準備してまいりました。これまでどおり役職員一人一人が責任を持ち、皆様方の各種研究・開発のお手伝いをするとともに、技術的問題点を解決するための試験、検査、研究、調査等を実施してまいります。今後とも、より一層のご指導ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。（企画・赤木）

化学物質評価研究機構
ホームページ

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

CERI NEWS 第49号 春季号 発行日 平成17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

古紙配合率100%再生紙を使用しています **R100**