

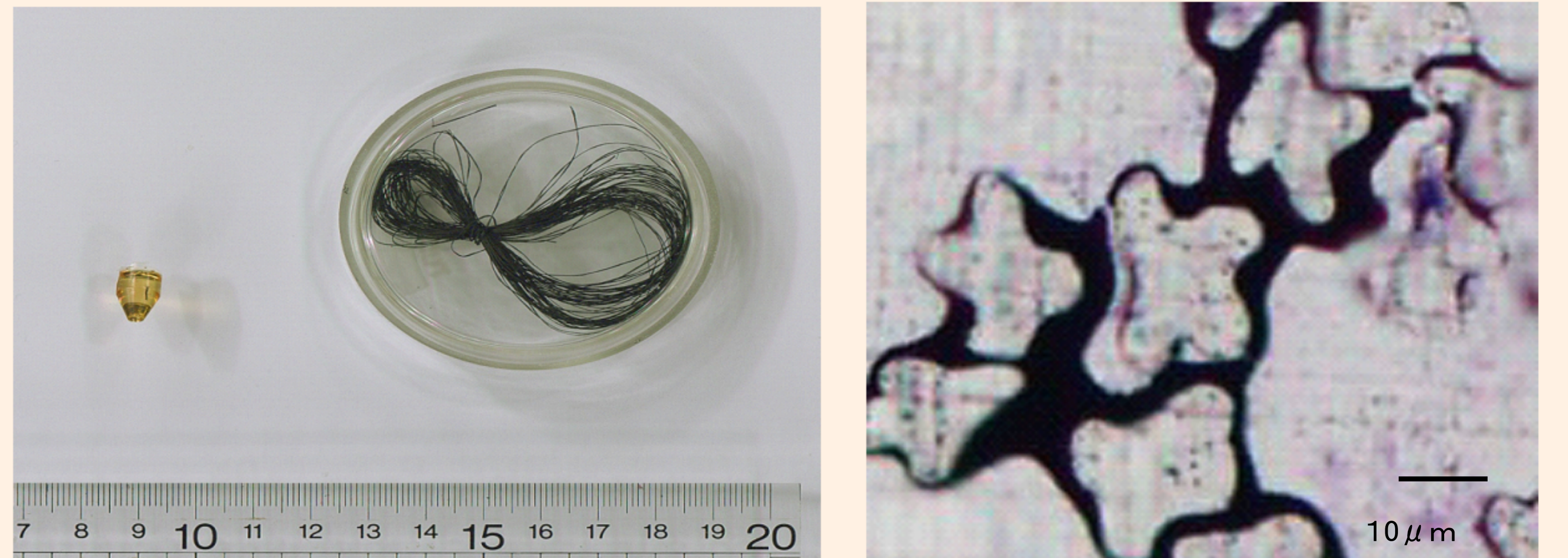
(独)労働安全衛生総合研究所

鷹屋光俊・小野真理子・久保田久代・篠原也寸志・甲田茂樹

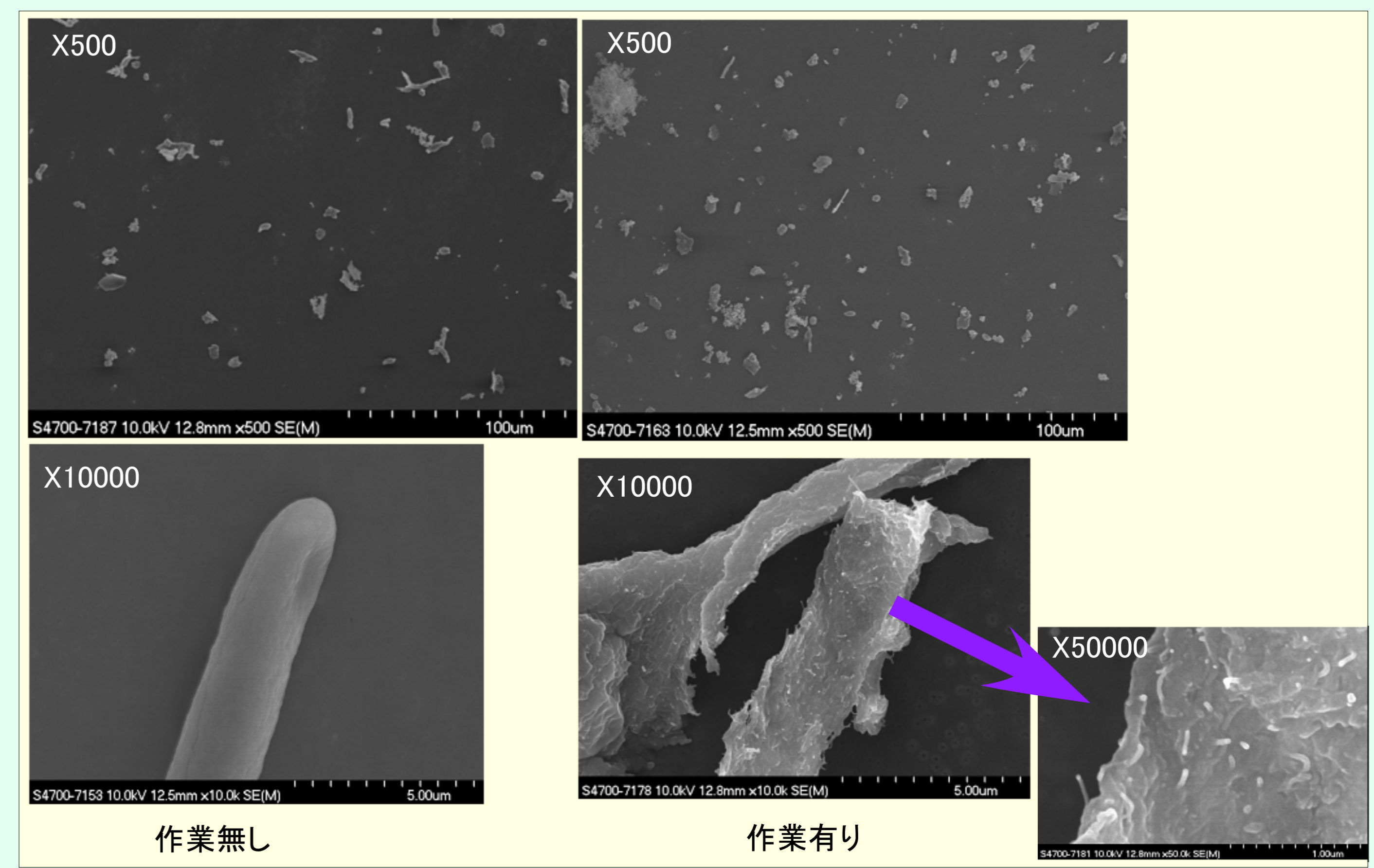
【はじめに】現在、ナノマテリアル利用職場では、予防的に曝露防止対策がなされているが、その前提となる曝露に関する知見は十分ではない。今回、多層カーボンナノチューブ(以下CNT)をポリエステルにコーティングした、CNTコーティング系を用いた製織工程において、粒子濃度等による作業環境評価を行い、前報にて報告した。作業時の粒子濃度等の測定のみでは作業環境に対するCNTコーティング系の影響を十分に評価できなかったため、電子顕微鏡観察および炭素分析により、詳細な評価を試みた結果について報告する。

【研究方法】  
作業環境中の試料:織機の上部・織機から1.5m(粒子濃度等測定場所)・建屋の空気取入口で、シウタスサンプラを用い、A:>2.5 $\mu$ m, B:2.5-1.0 $\mu$ m, C:1.0-0.5 $\mu$ m, D:0.5-0.25 $\mu$ m, E<0.25 $\mu$ mの5段階の粒径別に気中粒子を捕集した。また、織機等の表面に付着した粒子を拭き取り捕集した。これらの粒子試料は走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行うとともにカーボンエアロゾルモニターによる炭素分析で、CNTの検出と定量を試みた。

コーティング系の形態観察: コーティング系を長さ約5mmに切りエポキシ樹脂で包埋した後(左図)、約1 $\mu$ m厚で薄切し、CNTが観察可能であることを光学顕微鏡で確認(右図)した後、このブロックを50nm~80nm厚で超薄切し透過型電子顕微鏡(TEM)試料とした。

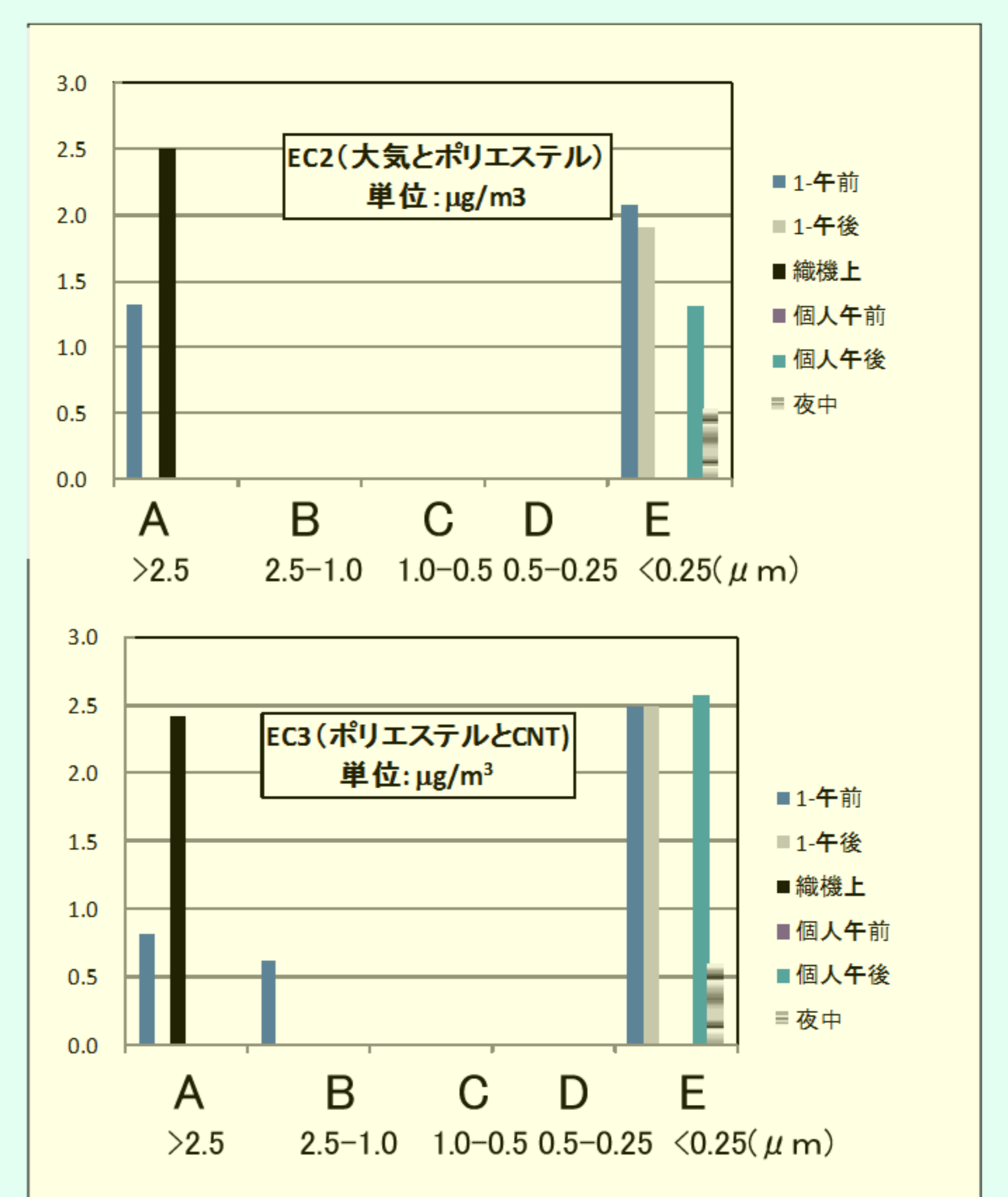


【結果】  
形態観察: SEM観察では、CNTが単独の粒子として観測されることはなかったが、数 $\mu$ mサイズの繊維断片が多数観察され、一部で表面にCNTと思われる数十nmの繊維が存在している粒子もあった。(右図参照)



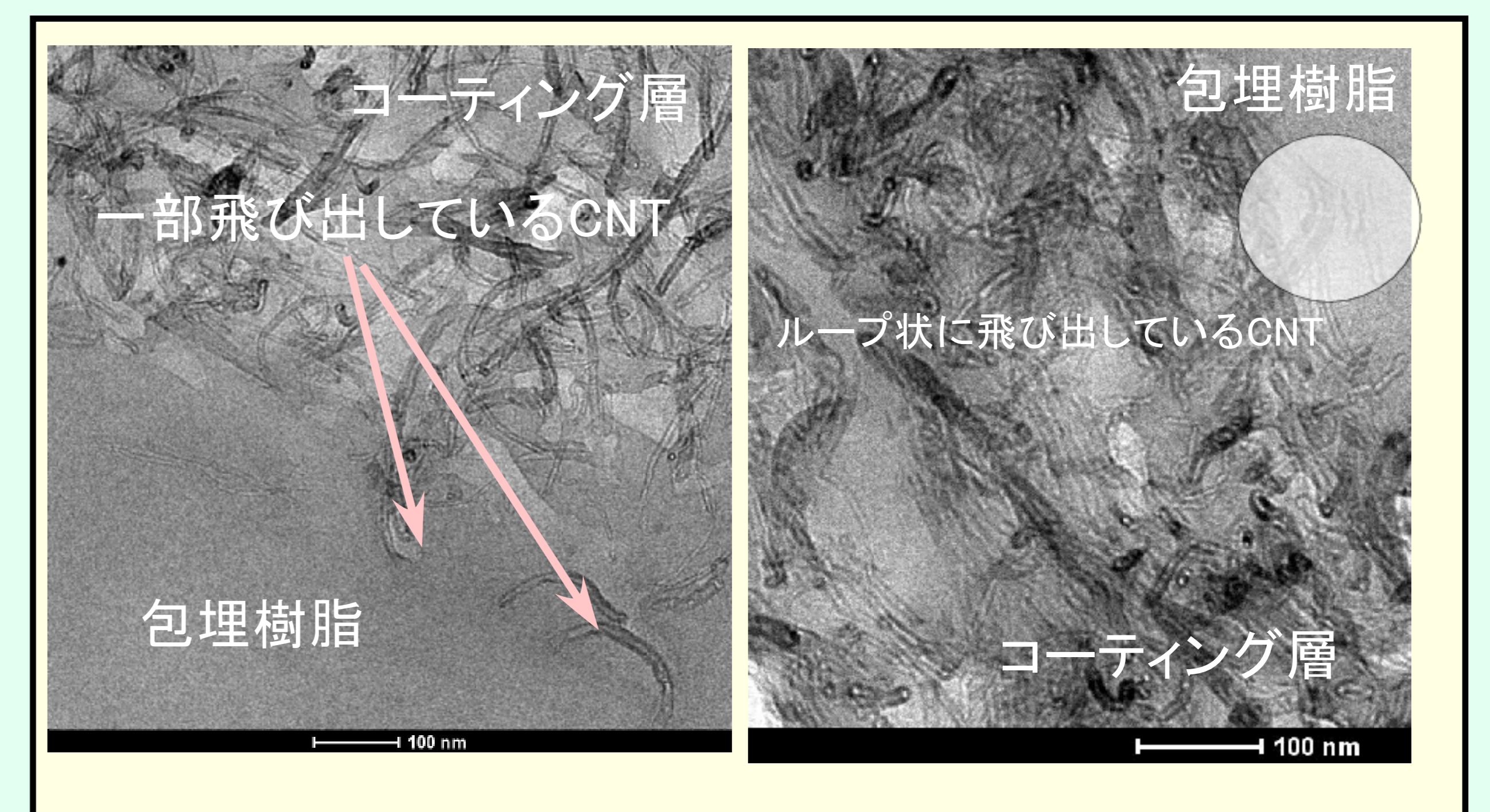
気中粒子のSEM観察像  
シウタスサンプラーのA段(>2.5 $\mu$ m)の粒子

炭素分析: コーティングに使用されたCNT(Baytube, Bayer社製)は、ポリエステルとは分離できたが、大気中の炭素成分との分離が難しかった。大気中の炭素を一部含むがCNT濃度を概算した。織機上部の気中では製織中に1 $\mu$ m以上の粒子中に低濃度のCNTが観察された。これらはSEM観察で見られたコーティング系の断片由来のものと考えられる。その結果を図に示す。図中A-Eはシウタスサンプラーの捕集段を示す。上図(EC2)は600 $^{\circ}$ C程度で燃焼する炭素分で、系の主成分であるポリエステル及び外気由来のバックグラウンド成分濃度を示す。下図(EC3)は920 $^{\circ}$ Cまで温度を上げて燃焼させた炭素分で600 $^{\circ}$ Cで分解しきれなかった一部のポリエステルを含むがCNTの存在を反映している。本研究での分析条件は、CNTとポリエステルの分離を優先したため、大気バックグラウンドとの分離が不完全である。EC3測定値のうち、大きい粒子中の値はCNTの存在を示唆しているが、小さい粒子の値は大気バックグラウンド由来だと考えられる。また、データは示さないが、織機上部の拭き取り試料からもCNT由来のピークが観察された。



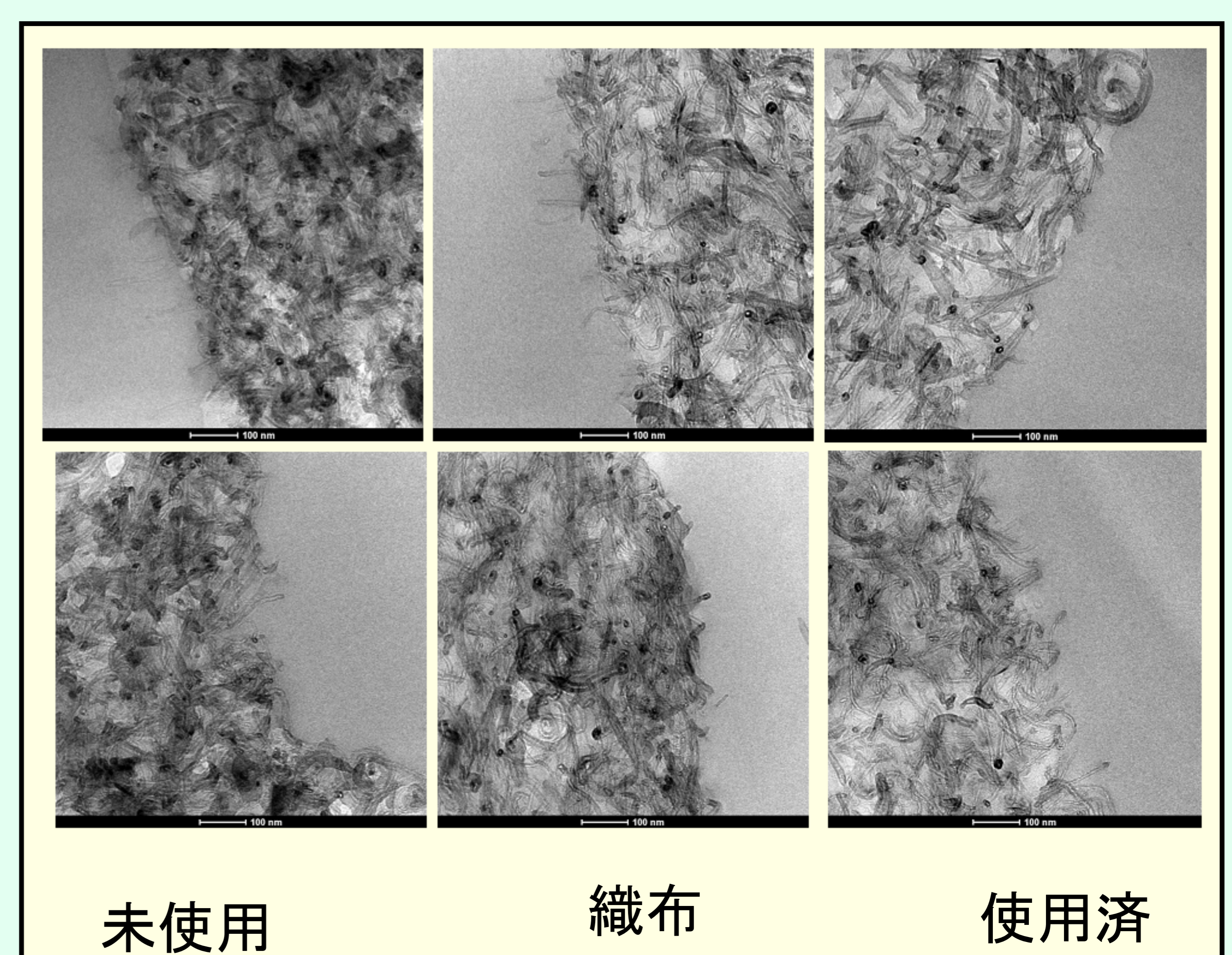
気中粒子の炭素分析結果

TEM観察: CNTは不規則に絡み合った凝集塊として観察された。また、凝集塊が枝分かれし、ポリエステル系の表面で重なっている像も観察された。更に凝集塊の表面には、個々のCNTが外側に向かって飛び出している像等も観察された。(右図)、粒子のSEM観察結果と矛盾しない結果であった。



コーティング系のTEM観察像例

コーティング層全体の剥離、飛散の他に、コーティング層から飛び出ているCNTが製織その他の工程で、CNT繊維として飛散している可能性があるかどうか評価するため、製織作業前の糸、織布、布から抜き取った糸(使用済糸)について、それぞれ120枚程度のTEM観察像を用い、計数を試みた。その結果、コーティング層から50nm以上飛び出しているCNT繊維は糸の長さ1mmあたり4-6千本で、オーダは同じだった。一方で、左図に示すように、元々同一ロットの糸であっても、観察した部位によって、CNTのコーティング密度に違いがみられるため、CNTの脱落の可能性の評価は、この計数だけでは行えない。コーティング中のCNT密度そのものが、製織作業にともない、変化する可能性については、糸の異なる部分を多数観察する必要とともに、効率的な密度評価法の開発が必要である。



観察した糸・部位の違いによるコーティング密度の違い