生体溶解性繊維の特性とその応用

Property of Bio-Soluble Fiber and Their Applications

大 霜 紀 之

1. はじめに

生体溶解性繊維とは、生体内での溶解性を付与した新しい人造非晶質繊維(Man Made Vitreous Fiber; MMVF)の総称であり、1990年頃 EU(European Union)で開発され、海外では Bio-Soluble Fiber と呼ばれている。日本で発売される際に日本語に翻訳されたものであり、最近その利用が広がるに従い、日本でも認知されている。世界で販売されている主要な生体溶解性繊維の構造は、シリカをネットワークとする SiO_2 -CaO-MgO 系の無機質のガラス(無機高分子)であり、その組成から、別名 AES Fiber(Alkaline Earth Silicate Fiber)とも呼ばれている。本稿では、セラミックファイバー¹⁾(アルミナ・シリカ系耐火断熱繊維)代替品として開発された「生体溶解性繊維(商品名 スーパーウール; SUPERWOOL [SW])」^{2),3)}について紹介する。

2. 人造非晶質繊維(アスベスト代替製品)のヒトへの影響(発がん性)について

人造非晶質繊維とは、その名の通り人工的に生産された非晶質の無機繊維であり、天然の結晶質の鉱物であるアスベストとは区別されている。住宅の断熱材として使用されるグラスウール、プラントの断熱材として使用されるロックウール及び高温領域(1000℃以上)の断熱材として使用されるセラミックファイバーが代表的な製品であり、形状及び組成がアスベストに良く似ていることから、アスベスト代替製品として古くから使われてきたが、2005年6月のアスベスト疾患による工場作業員や周辺住民の死亡報道以来、産業分野での利用が急激に増えている。しかし、人造非晶質繊維のヒトへの影響については、安全性が確認されたとは言えない⁴⁾。2006年にこれまでアスベスト代替製品として幅広く使用されていたセラミックファイバーが、写真週刊誌に「第二のアスベスト」として取り上げられたこともあり、アスベスト代替製品のヒトへの影響が問題化

しつつある。環境問題に厳しい EU では、既に人造非晶質繊維(セラミックファイバー、ロックウール、スラグウール、グラスウール等)に対する規制が始まっており、より安全な製品への代替が進んでいる。

3. EU の人造非晶質繊維に対する規制

人造非晶質繊維は、EU で人造非晶質繊維の発がん性と包装表示「EU 指令 97/69/EC」⁵⁾等により、発がん性に関してカテゴリー分類されている。参考のため、WHO(World Health Organization; 世界保健機関)の下部組織である IARC(International Agency for Research on Cancer; 国際がん研究機関)の分類とともに、その一例を表1に示した。EU 指令、IARC とも同様な考え方で分類しているが、EU 指令の分類の方が一般的には厳しい。本稿では、EU 指令の分類を中心に述べることにする。

EU 指令では、カテゴリー(Category)別に4段階(Category1, 2, 3, 0)に分類され、表の上位に分類されるほど発がん性が高いと考えられている。カテゴリー1には、アスベストのような明らかに100%がんの起因となる指定物質が分類される。また、カテゴリー2,3には、表2に示す荷重幾何平均繊維径および化学組成でその分類が決まる。さらに、カテゴリー0(適用除外物質)に分類されるためには、後述の動物実験で安全性を証明しなければいけない。一般的にカテゴリー0に分類される人造非晶質繊維を生体溶解性繊維(Bio-soluble Fiber)と呼び、EU では人造非晶質繊維の主流となっている。

カテゴリー1に分類される製品は、原則使用禁止物質であり、また、カテゴリー2,3に分類される物質は、発がん性のリスクが高いことから、注意を喚起する警告ラベルの表示が義務付けられている。カテゴリー2に分類される物質に表示が義務付けられるラベルの一例を図1に示した。カテゴリー2に分類される物質には、製品形態により包装資材に胴體(ドクロ)マークを表示する必要があり、当然のことながら、このようなラベルを表示された製品は、ヒトと接触する場所では、使用を避けられる。EU 各国では、カテゴリー2に分類されるセラミックファイバーの使用に関する規制を強めており、作業場の暴露繊維濃度基準の強化、またドイツでは、建材分野での使用を既に禁止している。また、EU では、セラミックファイバーだけでなく、カテゴリー3に分類され、日本では住宅・プラント等で幅

NORIYUKI OSHIMO

新日化サーマルセラミックス(株)大阪支店
部長 工学修士(名古屋工業大学)
〒530-0005 大阪市北区中之島3-2-4
(朝日新聞ビル)

Tel: 06-6202-5047 Fax: 06-6202-5048

E-mail: osimonr@nscc.co.jp

〈専門〉セラミックス、ガラス
〈趣味〉週末の料理、食べ歩き

表1 発がん性に関するカテゴリー分類(人造非晶質繊維と代表的な物質の分類例)

European Union (EU)	IARC (WHO)
Category 1 Known to be a human carcinogen アスベスト	Group 1 Carcinogenic to man アスベスト
Category 2 Carcinogenic in animals. To be used as if it is carcinogen to man セラミックファイバー、マイクログラスウール	Group 2A Probable human carcinogen 紫外線照射、ベンゾピレン
Category 3 There is some doubt but information is not sufficient to classify in category 2 グラスウール、ロックウール、スラグウール	Group 2B Possible human carcinogen セラミックファイバー、特殊目的のグラスファイバー
Category 0 Substances or preparation which have been reviewed but not classified ガラス長繊維、生体溶解性繊維(セラミックファイバー代替繊維、ロックウール代替繊維等)	Group 3 又は 4 Not classifiable ロックウール、スラグウール、断熱材用グラスウール、ガラスフィラメント

広く使用されるグラスウール、ロックウールについても動物実験で安全性が証明された(カテゴリー0に分類される)生体溶解性ロックウール、生体溶解性グラスウールが主流となっている。カテゴリー0に分類されるためには、下記の4種類の動物実験のどれかで安全性を証明されるか或いは、荷重幾何平均繊維径から標準偏差の2倍を引いたものが、6μmを超える繊維であることが必要である。

(カテゴリー適用除外条件)

- (1) 短期吸入による生体内滞留性試験で、20μmより長い繊維が10日未満の荷重半減期を持つこと
- (2) 気管内注入による短期の生体内滞留試験で、20μmより長い繊維が40日未満の荷重半減期を持つこと。

- (3) 腹腔内投与試験により過大な発ガン性の証拠がないこと。
- (4) 長期間吸入試験で、関連ある病理性変化もしくは腫瘍性変化がないこと。

4. 生体溶解性繊維の製造方法と製品ラインアップ

生体溶解性繊維の製造方法の概略図を、図2に示した。生体溶解性繊維は、溶融繊維化法と呼ばれる方法により製造される。シリカを主成分とする原料を1600℃以上で溶融し、高速で回転するローターの遠心力により繊維化(スピニング法)され、バルク(原綿)が製造される。繊維化の方法には、高速

表2 カテゴリー2とカテゴリー3の分類条件(EU指令97/69/ECによる)

組成		化学組成(アルカリ酸化物・アルカリ土類酸化物総量)	
		18%以上	18未満
繊維径	6μm以下	カテゴリー3	カテゴリー2
	6μmを超える	十分な情報がない

EN REFRACTORY CERAMIC FIBRES TOXIC <ul style="list-style-type: none"> - May cause cancer by inhalation - Irritating to skin - Avoid exposure - obtain special instructions before use <ul style="list-style-type: none"> - In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible) - Restricted to professional users 	ES FIBRAS CERÁMICAS REFRACTARIAS TÓXICO <ul style="list-style-type: none"> - Puede causar cáncer por inhalación - Irrita la piel - Evítase la exposición - recábense instrucciones especiales antes del uso <ul style="list-style-type: none"> - En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstrele la etiqueta) - Restringido a usos profesionales
	PT FIBRAS CERÁMICAS REFRACTÁRIAS TÓXICO <ul style="list-style-type: none"> - Pode causar o cancro por inalação - Irritante para a pele <ul style="list-style-type: none"> - Evitar a exposição - obter instruções específicas antes da utilização - Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo) - Reservado aos utilizadores profissionais 	DA KERAMISKE FIBRE GIFTIG <ul style="list-style-type: none"> - Kan fremkalde kræft ved indånding - Irriterer huden - Undgå enhver kontakt - indhent særlige anvisninger før brug <ul style="list-style-type: none"> - Ved ulykkestilfælde eller ved ildebefindende er omgående lægebehandling nødvendig; vis etiketten, hvis det er om muligt - Udelukkende til erhvervmæssigt brug
DE KERAMISCHE MINERALFASERN GIFTIG <ul style="list-style-type: none"> - Kann Krebs erzeugen beim Einatmen - Reizt die Haut - Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen <ul style="list-style-type: none"> - Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen) - Nur für den berufsmäßigen Verwender 	EL Πυριμαχές κεραμικές ίνες ΤΟΞΙΚΟ <ul style="list-style-type: none"> - Μπορεί να προκαλέσει καρκίνο όταν εισπνέεται - Ερεθίζει το δέρμα εισπνοή - Αποφεύγετε την εισπνοή - εφοδιαστείτε με ειδικές οδηγίες πριν από την χρήση - Σε περίπτωση ατυχήματος ή αν αισθανθείτε αδιαθεσία ζητήστε αμέσως ιατρική συμβουλή (δείξτε την ετικέτα αν είναι δυνατό) - Μόνο για επαγγελματική χρήση 	FI KERAAMISET KUIDUT MYRKYLLISTÄ <ul style="list-style-type: none"> - Saattaa aiheuttaa syöpää sisään hengitettäessä - Ärsyttää ihoa - Vältä altistumista - tutustu erikoisohjeisiin ennen käyttöä <ul style="list-style-type: none"> - Onnettomuuden sattuessa tai pahoinvointitapauksissa käänny välittömästi lääkärin puoleen (näytä etiketti, jos mahdollista) - Vain ammattikäyttöön
IT FIBRE CERAMICHE REFRATTARIE TOSSICO <ul style="list-style-type: none"> - Può provocare il cancro per inalazione - Irritante per la pelle - Evitare l'esposizione - procurarsi speciali istruzioni prima dell'uso <ul style="list-style-type: none"> - In caso di incidente o di malessere consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta) - Unicamente ad uso di utilizzatori professionali 	NL KERAMISCHE MINERALE VEZELS VERGIF <ul style="list-style-type: none"> - Kan kanker veroorzaken bij inademing - Irriterend voor de huid - Blootstelling vermijden - vóór gebruik speciale aanwijzingen raadplegen <ul style="list-style-type: none"> - Bij een ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen) - Uitsluitend bestemd voor gebruik door professionele gebruikers 	SV KERAMISKA FIBRER GIFTIG <ul style="list-style-type: none"> - Kan ge cancer vid inandning - Irriterar huden - Undvik exponering - begär specialinstruktioner före användning <ul style="list-style-type: none"> - Vid olycksfall, illamående eller annan påverkan, kontakta omedelbart läkare, visa om möjligt etiketten - Endast för yrkesmässigt bruk
FR FIBRES CERAMIQUES REFRACTAIRES TOXIQUE <ul style="list-style-type: none"> - Peut causer le cancer par inhalation - Irritant pour la peau <ul style="list-style-type: none"> - Eviter l'exposition - se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation - En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible, lui montrer l'étiquette) - Réservé aux utilisateurs professionnels 	PL MINERALNE WŁÓKNA CERAMICZNE SUBSTANCJA TOKSYCZNA <ul style="list-style-type: none"> - Może być przyczyną raka w następstwie narażenia drogą oddechową - Działa drażniąco na skórę - Unikać narażenia - przed stosowaniem zapoznać się z instrukcją - W przypadku awarii lub jeśli poczujesz się niezdrowo skonsultuj się z lekarzem (jeśli możliwe pokaż etykietę) - Zastrzeżone do profesjonalnego użytku 	HO TÚZÁLLÓ KERÁMIA ROSTOK MÉRGEZŐ <ul style="list-style-type: none"> - Belelegezve rákot okozhat (karcinogén hatású lehet) - Bőrizgató hatású - Kerülni kell az expozíciót - használatához külön utasítás szükséges - Baleset vagy rosszullét esetén orvost kell hívni. Ha lehetséges, a címkét meg kell mutatni - Kizárólag foglalkozásszerű felhasználása engedélyezett

図1 カテゴリー2に分類される製品に要求されるラベルの例

図 2 生体溶解性繊維(SW)の製造方法

空気または、水蒸気で吹き飛ばして繊維化する方法(ブローイング法)もあるが、スピニング法の場合、繊維長の長いまた、強度の強い繊維を製造出来るのが特徴である。但し、スピニング法の場合、高速回転技術(1万回転以上/分)などの技術的ハードルが高い。積層されたバルクに減摩剤(潤滑油)を添加し、ニードリング処理を施してブランケット状に加工される。その後、減摩剤は加熱除去されて有機物質を一切含まないブランケット製品が製造される。

上記のバルク及びブランケットのほか、バルク、ブランケットを出発原料とすることで各種二次加工品が製造される。代表的な商品を図3に示した。鉄鋼分野等の加熱炉で使用される「ブロック」は、ブランケットをアコーディオン状に折り畳み支持具と一体化したモジュール製品である。バルクを原料とした湿式成形技術により「ペーパー」、「ボード」また、紡織技術により「ロープ」、「テープ」、「クロス」が製造されている⁶⁾。

図 3 代表的な生体溶解性繊維(SW)製品

ており、将来的には、より高温グレードの製品が開発されると思われる。しかし、生体溶解性の発現メカニズムは、まだ解明されておらず、人造非晶質繊維本来の特性である耐火性能及び生産性を満足する組成及び形状を選択する必要がある、その開発には困難を伴う。

現在2種類(SW607とSW607HT)の製品が上市されており、高温のグレード(SW607HT; 最高使用温度1300℃品)は、セラミックファイバーと同等以上の性能を有している。

生体溶解性繊維が工業用の加熱炉等で使用される場合⁷⁾、高温での加熱線収縮率が問題となる。加熱線収縮率¹⁾とは、断熱材が一定時間加熱処理された時の収縮量を評価する方

5. 生体溶解性繊維の特性

生体溶解性繊維の物性をセラミックファイバーのJIS(JIS R 3311²⁰⁰⁸)を基に比較し、表3に示した。現在生体溶解性繊維は、最高使用温度1300℃までの製品が開発され

表 3 生体溶解性繊維の特性(JIS R 3311 セラミックファイバーブランケット³⁾による比較)

製品		セラミックファイバー	生体溶解性繊維 (SW)	
			SW607	SW607HT
最高使用温度 (°C)		1260	1100	1300
常用使用温度 (°C)		1100	1000	1100
化学組成 (wt %)	SiO ₂	52-56	62-68	70-80
	Al ₂ O ₃	44-48	—	—
	CaO+MgO	—	25-40	18-25
	他	<3	<1	<3
加熱線収縮率 (%) -1100°C×8H		≤3	≤3	≤3
熱伝導率 (W/mK) (製品密度 100kg/m ³ 品)	300°C	0.090	0.090	0.090
	450°C	0.128	0.128	0.128
	600°C	0.183	0.183	0.183
ショット含有率 (%) -212μm以上		≤25	≤25	≤25

法であり、収縮量が大きい場合、目地開きが発生し問題となる。通常加熱線収縮率 3% が、断熱材の使用限界である。図 4 に、加熱温度と加熱線収縮率の関係について示した。1350℃ 以下の温度において、生体溶解性繊維(SW607HT)は、セラミックファイバーよりも加熱線収縮率が小さく優れた性能を示すが、1350℃ を超える温度領域においては、急激に加熱線収縮率が大きくなる。温度が 1350℃ 以下に管理された条件下では問題とならないが、温度管理が不十分な場合には問題となることがあり、注意が必要である。

図 4 生体溶解性繊維(SW)の加熱線収縮率(温度×24hrs)

6. 生体溶解性繊維の応用

アスベスト代替はもちろん、セラミックファイバー代替繊維として、用途開発が進んでいる。その代表的な例を紹介する。

6.1 耐火被覆材への応用

生体溶解性繊維は、その特性からヒトと接触する可能性のある場所での使用が進んでいる。その代表的な例が耐火被覆材への応用である。アスベストを使用した建築用の耐火被覆材が現在問題となっているように、不特定多数のヒトと接触する場所では、より安全な耐火被覆材が要求される。例えば、火災発生時に火災の延焼を防止するための船舶用の耐火被覆材が最も代表的な例である。国土交通省が、国家プロジェクトとして開発を進めた次世代型アルミ高速船に使用された。このプロジェクトは、空港整備が行えない小笠原諸島と本土を短時間で結ぶもので、生体溶解性繊維の安全性と耐火性能が認められて採用となった。残念ながら原油価格高騰のため、小笠原諸島と本土を結ぶ計画は中止となったが、高速性能を生かして、別な用途に利用されると思われる。その施工例を図 5 に示した。このプロジェクトでは、従来の耐火被覆材に比べ約 40%(約 30 トン)の軽量化が達成された。また、日本で建造される船舶の中には、EU 加盟国の船主が発注する船舶も多数あり、耐火材の仕様が生体溶解性繊維に限定される場合もある。2004 年に EU 向けに建造された大規模 LPG 浮体式生産・貯蔵・

図 5 船舶用耐火被覆材(表面にアルミガラスクロス施工)

積み出し船では、100 トン以上の生体溶解性繊維が使用された。

新しい用途としては、道路トンネルの耐火被覆材としての開発⁹⁾¹⁰⁾が進んでいる。近年建設コスト削減を目的に二次覆工を省略した道路用シールドトンネルが計画され、従来二次覆工に期待されていたトンネル火災からの一次覆工体を守る機能の代替技術として耐火被覆材を施工する方法が検討されている。トンネル用の耐火被覆材としては、生体溶解性繊維を使用したブランケットタイプ他、吹き付けタイプ、ボードタイプ等開発されているが、シールドトンネル特有の動的歪に追従できる材料としてブランケットタイプが注目されている。また、トンネルや橋梁に施工された光ファイバーケーブルを火災から守るための耐火被覆材にも、既に採用されている¹¹⁾。トンネルのような閉鎖された空間においては、より安全な耐火被覆材が要求される。

6.2 工業加熱炉への応用

セラミックファイバー代替として最も期待されるのが、工業用加熱炉の炉材としての利用である。但し、この分野は、使用環境が厳しく(外来成分による侵食等)、高温耐久性が要求されるため、代替に関しては、慎重に検討されている。その施工例を図 6 に示した。加熱炉で使用される場

図 6 工業用加熱炉施工例

合は、施工の簡略化、加熱時の目地の開き防止の観点から、ブロック状に圧縮成形された製品(商品名 Z-BLOCK)が施工される場合が多い。使用環境の緩やかな分野からの実績を基に、今後用途が拡大すると考えられる。この用途の場合、施工後ヒトと接触する機会は少ないが、日常的に耐火材を取り扱う施工作業者の健康問題を考慮して、より安全な材料に変更することは重要である。

6.3 家庭用・業務用機器への応用

オーブン、トースター、フライヤー等の厨房機器や暖房機器は、利用時に高温となる部分を断熱するため、人造非晶質繊維が使われている。特にオーブンやトースターといった機器は、食品と接触する可能性もあり、安全な断熱材が求められる。海外では大手ハンバーガーチェーンが、いち早くオーブン・フライヤーに生体溶解性繊維を採用している。また、最近用途が拡大している例として、深夜の格安な電力の有効利用の観点から蓄熱暖房機(Night Storage Heater)の利用が増えている。この場合、断熱材を介した温風が室内を循環するため、断熱材には安全性が求められ、国内外を問わず生体溶解性繊維が採用されている。

7. 新しい製造技術の開発と用途開発

人造非晶質繊維の多くは、製法上の問題から、約 50wt% 前後の非繊維-粒状物(「ショット」と呼ばれている)を含んでいる。生体溶解繊維の開発段階で、このショットを約 30% 減らすことの出来る画期的な技術が開発されている(低ショット技術)。この技術を用いた製品は、従来の製品に比べ、約 10% 熱伝導率が向上し、より高性能な断熱材(断熱材の使用量を減らすことが出来る)として用途開発が進んでいる。この製品(商品名 FireMaster Marine PLUS)は、既に函館と青森を船で結ぶ青函連絡船(世界最大級の高速フェリー; 船名“ナッチャン Rera”)に耐火被覆材として採用され、船舶の軽量化とそれに伴う高速化に貢献している。この他にも、この特性を生かした新しい用途開発が進められている。

8. おわりに

2005 年 6 月のアスベスト疾患による工場作業員及び周辺住民の死亡報道に見られるように、この種の疾患は有害物質を吸引してから発病するまでに時間がかかり、原因物質の特定と予防には困難が伴う。このような背景から、環境問題に厳しい EU 各国では、アスベストだけでなく、カテゴリ 2 に分類される(疑わしい)セラミックファイバーに対しても規制を強化しており、より安全な製品が使用されている。日本でもこの動きは、アスベスト代替繊維(人造非晶質繊維)に対する規制強化とともに、加速されるものと考えられ、本稿で紹介した生体溶解性繊維の需要は、今後飛躍的に拡大するものと考えられる。

参考文献

- 1) JIS R 3311-2008 セラミックファイバーブランケット.
- 2) Nippon Steel Monthly 1-2, 15-16(2004).
- 3) 大霜紀之、セラミックス、42, 364-367(2007).
- 4) 久永直見、酒井 潔、セラミックス、41, 843-846(2006).
- 5) Commission Directive 97/69/EC.
- 6) 新日化サーマルセラミックス(株)ホームページ、
<http://www.thermalceramics.co.jp>.
- 7) 鈴木栄一、新日鉄技報、338, 110-116(2008).
- 8) 国土交通省ホームページ資料、テクノスーパーライナー(TSL)の建造状況について(2004 年 5 月).
- 9) 安田扶律、仲義史、河本一郎 第 25 回日本道路会議
論文集 08061(2003).
- 10) 川村彰誉、中津賢一、山本正弘、大霜紀之、土木学会
コンクリート構造物の耐火技術研究小委員会成果報告
ならびにシンポジウム論文集 233-238(2004).
- 11) エヌ・ティ・ティ・インフラネット株式会社プレキャスト
耐火防護工法カタログ.