

## カーボンナノチューブ等ナノ材料含有コンポジットやコーティングからの ナノ材料の排出

2015/09/30

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 安全科学研究部門

技術研究組合 単層 CNT 融合新材料研究開発機構

小倉 勇

ナノ材料含有コンポジットやコーティングからのナノ材料の排出について、特にカーボンナノチューブ(CNT)に関する論文を中心に表 1 にまとめる。ただし、焼却に関する論文は含めていない。

以下に、既存の報告について、その方法や得られている知見などを簡単にまとめる。

### 興味、関心

- ・フリーな状態(母材から完全に脱離した状態)でのナノ材料(図 1 の A や B)の排出の有無
- ・ナノ材料が露出した(突き出た)状態の粒子(図 1 の C)の排出の有無、露出の状態
- ・サンプル表面へのナノ材料の露出、そこからの脱離の可能性
- ・最適な試験方法、計測方法
- ・CNT では気中への排出に関する研究が主であるが、 $\text{TiO}_2$  などでは、液中への排出の評価もいくつかなされている(Kaegi et al. 2008; Golanski et al. 2011)。

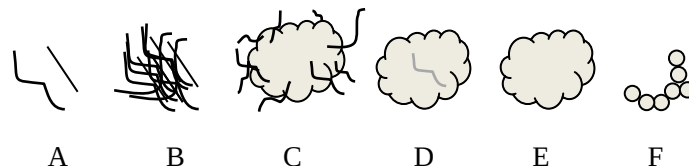


図 1 CNT コンポジットの摩耗等により排出されうる粒子の例

- A : 母材から完全に脱離した CNT 単体  
 B : 母材から完全に脱離した CNT 凝集体  
 C : 母材と CNT の混合粒子 : CNT が露出した(突き出た)状態  
 D : 母材と CNT の混合粒子 : CNT が露出していない状態  
 E : 母材自体の摩耗粉(CNT を含まない)  
 F : 摩擦熱などで母材成分が気化凝縮した粒子(CNT を含まない)

### サンプルの種類

- ・サンプルのタイプを大別すると
  1. 均一分散 (CNT コンポジットの大半)
  2. 層状 (CNT-Alumina hybrid composite や CNT-carbon hybrid composites の例あり(Bello et al. 2009, 2010))
  3. 表面へのコーティング、ペイント ( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  などが多い)
- ・CNT に関する研究のほとんどは多層 CNT (MWCNT)を対象としたものであり、単層 CNT (SWCNT)を対象とした研究は少ない(Ogura et al. 2013, 2015; Jiang et al 2014)。MWCNT とエポキシ樹脂のコンポジットを対象とした研究が多い。

## プロセス分類の一例 (Wohlleben et al. 2011; Schlagenhauf et al. 2012 など)

1. 機械加工: 穿孔、切断、研磨、切削等: 比較的強いエネルギーによるもの
  2. 摩耗(日常の使用): 比較的弱いエネルギーによるもの
  3. 劣化によるマトリックスの分解・変質: 紫外線、水、温度、化学物質などによるもの
- 特に近年は劣化時の摩耗など、3 と 1 や 2 を組み合わせた研究が増えてきている。

## 試験方法

- ・ 摩耗に関しては、テーバー摩耗(Tabern abrasion)試験(荷重ローラーによる摩耗試験) (JIS K7204、JIS K 5600-5-8&9, ISO7784-1&2、ISO9352、ISO5470-1 DIN 53754, DIN 68861-2 など)がしばしば使われている。ただし、テーバー摩耗は、概して、粒子の排出濃度が低い(Wohlleben et al. 2011; Vorbau et al. 2009; Golanski et al. 2011; Golanski et al. 2012)。
- ・ 耐候性試験(Weathering)については、ISO 4892-2 などに準じて試験が行われている(Wohlleben et al. 2011, 2013; Vilar et al. 2013)。
- ・ その他、研磨(sanding)や切削(grinding)などは、各研究でそれぞれの方法で行われている。

## 排出粒子の計測

- ・ 気中への排出粒子の計測では、エアロゾル計測器がしばしば使われるが、エアロゾル計測器では、CNT(ナノ材料)とそれ以外の粒子を識別することができない。排出粒子の特定、フリーなCNTの有無、CNTの露出などの評価は、多くの場合、電子顕微鏡観察に頼っている。ただし、電子顕微鏡観察は、定量評価が難しい、手間(コスト)がかかるなどの問題がある。

## 研磨や切削、摩耗などによる排出粒子

- ・ 研磨や切削、摩耗などによって、表面にCNTが突き出た粒子(図1のC)が多くの研究で観察されている(Gupta et al. 2006; Cena & Peters 2011; Wohlleben et al. 2011; Schlagenhauf et al. 2012; Huang et al. 2012; Hellmann et al. 2012; Jiang et al. 2014; Ogura et al. 2013&2015)。Hirth et al. (2013)は、CNTが突き出た粒子が観察される母材(エポキシやセメントなど)と、観察されない母材(ポリオキシメチレンや熱可塑性ポリウレタンフォームなど)があることを報告している。
- ・ 比較的太いCNTやCNTが凝集している場合、フリーな(樹脂から完全に脱離した)CNT(図1のAやB)の排出もいくつかの研究で認められている(Bello et al. 2010; Schlagenhauf et al. 2012; Methner et al. 2012; Golanski et al. 2012; Huang et al. 2012; Jang et al. 2014; Jiang et al. 2014; Ogura et al. 2015)。ただし、定量的な評価はあまりなされていない。
- ・ CNTのコンポジット内における分散状態が悪い(コンポジット内でかたまりとなっている)ものの方が、CNTが排出しやすい傾向がある(Golanski et al. 2012; Ogura et al. 2015)。
- ・ 研磨や切削では、CNTの添加の有無によらず粒子が発生し、それらの粒子濃度の差は明確でない場合が多い(Wohlleben et al. 2011; Bello et al. 2009; Schlagenhauf et al. 2012; Göhler et al. 2010; Golanski et al. 2012)。サンドペーパーや機械からも粒子の排出が起こる(Koponen et al. 2009; Wohlleben et al. 2011; Huang et al. 2012; Ogura et al. 2015; Heitbrink & Lo 2015)。

- ・ 研磨や切削などで摩擦熱が生じる場合、母材成分の揮発によるナノサイズ粒子の発生が起こりうる (Bello et al. 2010; Huang et al. 2012; Ogura et al. 2013&2015)。

## 劣化試験

- ・ 紫外線による劣化試験が多く行われている。紫外線に弱い樹脂の場合、紫外線によって樹脂が消失することにより、CNT がサンプル表面へ露出する (Nguyen et al. 2011; Petersen et al. 2014; Wohlleben et al. 2011&2013; Vilar et al. 2013)。ただし、CNT はそのネットワーク構造により、明らかな排出は認められていない。一方、SiO<sub>2</sub> 粒子の場合には、排出が認められている (Nguyen et al. 2011)。

## 海外の動向と総説

米国非営利機関 ILSI (International Life Sciences Institute)が主催する“NanoRelease Consumer Products” プロジェクト <http://www.ilsi.org/ResearchFoundation/RSIA/Pages/NanoRelease1.aspx> では、MWCNT ポリマーを対象とした評価を行っており、下記の報告が出されている。

- ・ Phase 2.5 Report  
<http://www.google.co.jp/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CC0QFjAC&url=http%3A%2F%2Fwww.ilsi.org%2FResearchFoundation%2FPublications%2FNanoRelease%2520Consumer%2520Products%2520Phase%25202.5%2520Report.pdf&ei=9LmTVdDBIoTxmAX03oPAAw&usg=AFQjCNGuhXJbPqYDHWAshYt-nZvrNkX3-A>
- ・ Froggett et al. (2014). A review and perspective of existing research on the release of nanomaterials from solid nanocomposites. Particle and Fibre Toxicology 11, 17.  
<http://www.particleandfibretoxicology.com/content/11/1/17>
- ・ Kingston et al (2014). Release Characteristics of Selected Carbon Nanotube Polymer Composites. Carbon 68, 33–57, 2014 <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.042>
- ・ Kaiser et al (2014) Methods for the Measurement of Release of MWCNTs from MWCNT-Polymer Composites.  
<http://www.ilsi.org/ResearchFoundation/RSIA/Documents/Methods%20for%20Measuring%20Release%20of%20MWCNTs%20from%20polymer%20composites%20-%20monograph%20version.pdf>
- ・ Nowack et al. (2013) Potential Release Scenarios for Carbon Nanotubes Used in Composites Highlights. Environment International 59, 1–11, 2013.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412013000834>
- ・ Harper et al. (2015). Measuring Nanomaterial Release from Carbon Nanotube Composites: Review of the State of the Science. Journal of Physics: Conference Series 617, 012026, 2015.  
<http://iopscience.iop.org/1742-6596/617/1/012026>

総説として、上記の NanoRelease プロジェクト関連の報告の他に下記の論文がある。

- ・ Schlagenhauf et al. (2014). Release of Carbon Nanotubes from Polymer Nanocomposites. Fibers, 2(2), 108-127, 2014. <http://www.mdpi.com/2079-6439/2/2/108>

## コンポジットの有害性について

- CNT やナノ材料のコンポジットの有害性を評価した研究は限られているが、下記のように CNT コンポジットの摩耗粉の有害性は、CNT そのものよりも低いという結果が得られている。
- Mikkelsen et al. (2010)による *in vitro* 試験では、ナノパーティクル含有及び非含有ペイントの研磨によるダストは、カーボンブラックや  $\text{TiO}_2$  より影響が小さかった。
- Wohlleben et al. (2011)は、ポリオキシメチレン+ CNT あり/なし及び hardened cement paste (CEM)+CNT あり/なしについて、それぞれの研磨の摩耗粉を水溶液中に分散し、粗大粒子を除去した後、ラットへの気管内投与試験を行った。摩耗粉による影響は、CNT 添加のあり/なしで差がなく、ポリオキシメチレンの影響の大きさは、 $\text{TiO}_2$  やカーボンブラックよりかなり低く、CEM の影響の大きさは、 $\text{TiO}_2$  とほぼ同程度であった。また、すべてにおいて、影響の大きさは、CNT そのものより数桁低かった。
- Wohlleben et al. (2013)は、熱可塑性ポリウレタンフォーム+ CNT あり/なしの摩耗粉について、肺組織における細胞毒性を乳酸脱水素酵素(LDH)放出量及びミトコンドリア活性により評価したが、CNT のあり/なしにかかわらず、細胞毒性は認められなかった。
- Ging et al. (2014)によるハエを用いた試験では、フリーのアミノ化 MWCNT では生存率が低下するのに対し、MWCNT 及びアミノ化 MWCNT のエポキシフィルムコンポジット(紫外線照射後)の粉碎粉では、影響が認められなかった。

表1 コンポジットやコーティングからのナノ材料の排出

| 文献                                           | 材料                                                                                                                                                                                                                                    | プロセス                                                                                                    | 分析                                                                        | 要約                                                                                                                                                                                                                                               |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| コンポジット (CNT) メカニカルプロセス                       |                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                         |                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Gupta et al. (2006)                          | • Epoxy/MWCNT (50-70 nm 径) 0, 1%                                                                                                                                                                                                      | 研磨 (hand-held sander)                                                                                   | <気中><br>SMPS, CPS, OPC, SEM, TEM, Raman, IR                               | MWCNT 含有の場合、ナノ粒子の排出が SMPS で検出。CNT の突き出た大きな粒子が TEM で観察。                                                                                                                                                                                           |
| Bello et al. (2009, 2010)                    | • CNT-Alumina hybrid composite (epoxy, alumina fibers, and CNTs)<br>• CNT-carbon hybrid composites (epoxy, carbon fibers, and CNT)<br>• Samples without CNTs                                                                          | 乾式及び湿式切断及び穿孔 (dry and wet cutting (band-saw and rotary cutting wheel), dry and wet solid core drilling) | <気中><br>FMPS, APS, CPC, 粉じん計, DC, SEM, TEM (ESP, TP), EDX, ICP-MS (WRASS) | Cutting では CNT のあるなしで濃度に差がなく、フリーな CNT やそのバンドル、大きな粒子に付着した CNT は観察されなかった。一方、Drilling では、フリーな数ミクロンサイズの CNT クラスターの排出が観察された。コンポジットの熱分解によりスモーク (<10nm 粒子) が発生した。                                                                                       |
| Cena & Peters (2011)                         | • Epoxy/MWCNT (Baytubes)                                                                                                                                                                                                              | 研磨 (Manual sanding)                                                                                     | <気中><br>OPC, CPC, TEM                                                     | CNT の突き出たミクロンサイズの粒子が排出。フリーな CNT の排出はなし。ナノ粒子の濃度はバックグラウンドと変わらなかった。                                                                                                                                                                                 |
| Wohlleben et al. (2011); Hirth et al. (2013) | • Polyoxymethylene/MWCNT (Nanocyl NC7000) <5wt%<br>• Hardened cement paste/MWCNT (Nanocyl NC7000) 2wt%<br>• Hardened cement paste/nanosized calcium silicate hydrates (CSH) 4wt%<br>• Polyamide/SiO <sub>2</sub> (Aerosil R8200) 4wt% | 研磨 (Sanding machine)                                                                                    | <気中><br>XPS, SIMS, SEM, LD, AUC, SMPS                                     | 排出粒子は数ミクロンサイズ。フリーのナノフィラーの排出は認められなかった。ナノフィラーのあるなしによる個数濃度の増加の本質的な違いは見られなかった。cement/CNT の sanding で CNT の突き出た粒子が観察。一方、Polyoxymethylene/CNT では、そのような粒子は見られなかった。                                                                                      |
|                                              |                                                                                                                                                                                                                                       | 摩耗 (Taber Abraser)                                                                                      | <気中><br>SMPS                                                              | ナノコンポジットとそのレファレンスとで差がなかった。排出粒子は、Taber Abraser machine に由来する粒子と思われる。                                                                                                                                                                              |
| Wohlleben et al. (2013); Hirth et al. (2013) | • 熱可塑性ポリウレタン/MWCNT (Nanocyl NC7000) 3wt%                                                                                                                                                                                              | 研磨 (Sanding machine); 摩耗 (Taber Abraser)                                                                | <気中粒子・摩耗粉><br>SMPS<br>XPS, SEM, LD, AUC                                   | フリーな CNT の排出は認められなかった。CNT が突き出た粒子も観察されなかった。                                                                                                                                                                                                      |
| Schlagenhauf et al. (2012)                   | • Epoxy/MWCNT (Baytubes C150p) 0, 0.1, 1 wt%                                                                                                                                                                                          | 摩耗 (Taber Abraser)                                                                                      | <気中><br>FMPS, SMPS, APS, SEM, TEM (ESP), EDX                              | 排出粒子は、CNT の含有ありなしにかかわらず、サブミクロンからミクロンサイズであった。CNT が突き出た粒子に加えて、フリーな CNT 及びその凝集体が TEM 観察で確認された。                                                                                                                                                      |
| Huang et al. (2012)                          | • Epoxy/MWCNT (Baytubes 10-50 nm 径, 1-20 µm 長) 0, 1, 2, 3, 4 wt%<br>• commercially available products: Epoxy/CNT (<1 wt%) and carbon fiber                                                                                            | 研磨 (sanding)                                                                                            | <気中><br>SMPS, ELPI, TEM (ESP), EDX, SEM                                   | CNT 含有率の増加及び摩耗速度の増加に伴い、排出粒子の計測濃度は増加する傾向が見られた。個数濃度の粒径分布では、100 nm 未満と 500 nm~5 µm の双山のピークが見られた。小さなナノサイズ粒子は球形であり、熱分解由来と考えられた。質量濃度の粒径分布は、条件によらずほぼ一定で、1~10 µm の粒子の割合が高かった。電子顕微鏡観察により Epoxy に CNT が突き出たミクロンサイズの粒子が確認された。CNT4% のサンプルでは、フリーな CNT も観察された。 |
| Golanski et al. (2012)                       | 摩耗試験: Polycarbonate, Epoxy, and PA11 polymers /MWCNT 4 wt%<br>回転ブラシ: Epoxy/MWCNT 0.8%wt 良分散, 劣分散<br>MWCNT の径 12 nm、平均長さ 1 µm                                                                                                          | 摩耗、回転ブラシ (Linear Taber Abrader, Rotating steel brush and engraver)                                      | <気中><br>SMPS, ELPI, TEM (ESP), EDX, SEM                                   | Taber abrader による標準的な条件では、ポリマーからの CNT 排出は見られなかった (この方法では、排出した CNT が表面にトラップされてしまう可能性がある)。回転ブラシにおいては、Epoxy マトリクスへの分散性の悪い CNT においてのみ、CNT の排出が観察された。多くの場合、CNT の含有ありなしで、排出粒子の粒径分布は同様であった。                                                             |

|                                              |                                                                                                                                                                                                       |                                                                       |                                                      |                                                                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kuhlbusch et al. (2012)                      | ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレン/MWCNT (Baytubes C150p) 0, 5, 7.5 wt%                                                                                                                                            | 破碎 (shredding)                                                        | <気中> SMPS, APS, SEM                                  | 排出粒子の粒径分布は、50 nm 未満と 1 $\mu$ m より大きな粒子の双山の分布が見られたが、CNT の含有ありなしによって大きく変わらなかった。SEM 観察により、CNT を含むマイクロサイズのマトリクス粒子が確認されたが、フリーな CNT は観察されなかった。                                                    |
| Hellmann et al. (2012)                       | • Epoxy/MWCNT (Baytubes C150p) 0.5 vol%                                                                                                                                                               | 切削 (grinding)                                                         | <気中> CPC, SMPS, ELPI, SEM (ESP, ELPI)                | サブマイクロサイズの粒子排出が主であった。CNT が突き出た粒子が観察された。フリーの CNT は検出されなかった。                                                                                                                                  |
| Ogura et al. (2013; 2015)                    | • ポリスチレン/SWCNT 5 wt% 良分散, 劣分散<br>• ポリスチレン/MWCNT 7.5 wt% 良分散,<br>• ポリスチレン (CNT なし)                                                                                                                     | 切削 (Grinding)                                                         | <気中> SMPS, CPC, OPC, SEM, TEM                        | CNT の含有ありなしにかかわらず、ナノサイズの粒子が発生。発生粒子はサーモデニューダーで加熱するとなくなるので、摩擦熱で揮発したポリスチレン由来の粒子と考えられた。SEM、TEM 観察において、良分散 CNT では、CNT が突き出たマイクロサイズのポリスチレンの破片からなる粒子が確認された。劣分散 CNT では、CNT の凝集体と見られる粒子が確認された。       |
| Heitbrink & Lo (2015)                        | • Panel A: Epoxy containing graphite fibers<br>• Panel B: Epoxy containing graphite fibers and carbon-based mat<br>• Panel C: Epoxy containing graphite fibers, carbon-based mat, and MWCNT (50 nm 径) | 切断 (band saw), 研磨 (sanding)                                           | <気中> FMPS, APS, Carbon analysis, TEM (溶解転写), EDX     | TEM 観察の結果、ファイバーはパネル C の研磨の時にのみ検出された (濃度は、4.3 及び 290 fibers/cm <sup>3</sup> ) (訳者注: おそらく CNT ではない)。研磨機から、多くのウルトラファイン粒子が発生。                                                                   |
| <b>コンポジット (CNF) メカニカルプロセス</b>                |                                                                                                                                                                                                       |                                                                       |                                                      |                                                                                                                                                                                             |
| Methner et al. (2007)                        | • Epoxy/CNF                                                                                                                                                                                           | 湿式切断 (Wet saw cutting)                                                | <気中> ELPI, CPC, DC, 粉じん計, Carbon analysis, TEM (ESP) | Wet saw cutting の際、400 nm より大きな粒子の個数濃度及び Total carbon 濃度が上昇した。                                                                                                                              |
| Methner et al. (2012)                        | • Epoxy/CNF                                                                                                                                                                                           | 切削、湿式切断、研磨 (Grinding, wet saw cutting, machine sanding, hand sanding) | <気中> CPC, OPC, 粉じん計, Carbon analysis, TEM (溶解転写)     | 単独の CNF 及びそのバンドル、凝集体が観察された                                                                                                                                                                  |
| <b>コンポジット (CNT) 劣化プロセス含む</b>                 |                                                                                                                                                                                                       |                                                                       |                                                      |                                                                                                                                                                                             |
| Nguyen et al. (2011); Petersen et al. (2014) | • Epoxy<br>• Epoxy/MWCNT<br>• Epoxy/SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                  | 紫外線, ひっかき                                                             | <表面> SEM, TEM, EDX, XPS, FTIR, AFM, Weight loss      | Epoxy/MWCNT の分解は、ただの Epoxy や Epoxy/SiO <sub>2</sub> より遅かった。マトリクスの分解により、ナノフィラーの表面への蓄積が見られた。SiO <sub>2</sub> は飛散が観察されたが、CNT は表面で密なネットワーク構造を形成し、排出は認められなかった。ネットワーク構造の CNT は Epoxy よりひっかきに強かった。 |
| Ging et al. (2014)                           | • Epoxy<br>• Epoxy/MWCNT 1wt%<br>• Epoxy/amino-MWCNT 1wt%                                                                                                                                             | 紫外線、水                                                                 | <表面> XPS, FTIR, SEM                                  | 紫外線により、CNT が表面に露出                                                                                                                                                                           |

|                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                            |                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Wohlleben et al. (2011) | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Polyoxymethylene/MWCNT (Nanocyl NC7000) &lt;5wt%</li> <li>• Hardened cement paste/MWCNT (Nanocyl NC7000) 2wt%</li> <li>• Hardened cement paste/nanosized calcium silicate hydrates (CSH) 4wt%</li> <li>• Polyamide/SiO<sub>2</sub> (Aerosil R8200) 4wt%</li> </ul> | 紫外線                                                                                        | <表面><br>XPS, SIMS, SEM                             | Polyoxymethylene/MWCNT では、絡まった CNT が表面に露出した(必ずしも排出ではない)。Polyamide/SiO <sub>2</sub> 及びセメントのナノコンポジットでは、ナノフィラーは内部にとどまっていた。                                                                                                                                                                                                                                     |
| Wohlleben et al. (2013) | 熱可塑性ポリウレタン/MWCNT (Nanocyl NC7000) 3wt%                                                                                                                                                                                                                                                                      | 紫外線、水                                                                                      | <表面><br>XPS, SEM                                   | 照射時間に応じて、CNT が表面に露出。水ありの場合は、なしの場合に比べて、3 倍の速さでポリマーが減少。露出した絡まった状態の CNT は、水に浸すことでは排出されなかった。                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Vilar et al. (2013)     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• PA6</li> <li>• PA6/MWCNT (Nanocyl NC700) 3% non-compatible</li> <li>• PA6/MWCNT (Nanocyl NC700) 3% compatibilized</li> <li>• PA6/SiO<sub>2</sub> hydrophobic</li> <li>• PA6/SiO<sub>2</sub> hydrophilic</li> </ul>                                                 | 紫外線、水                                                                                      | <表面><br>SEM, TEM, EDX, FTIR, TGA, DSC, Weight loss | 樹脂の分解は、compatibilized CNT で他より少なかった。CNT 及び SiO <sub>2</sub> は樹脂の分解により表面へ露出。                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Jiang et al. (2014)     | ポリスチレン/SWCNT 0, 5 wt%                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 加速的磨耗 (shot blasting)、熱劣化<br>100℃10 日、350℃1 時間                                             | <摩耗粉><br>SEM, TEM, Weight loss                     | CNT が突き出たミクロンサイズの粒子とサブミクロンサイズの CNT 凝集粒子が観察された。350℃で劣化させた場合、耐摩耗性が低下し、粒子の発生量が増加。凝集状態やロープ状の CNT が観察された。                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>コンポジット (CNT 以外)</b>  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                            |                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Raynor et al. (2012)    | polypropylene resin reinforced with/without montmorillonite nanoclay or talc                                                                                                                                                                                                                                | 破碎 (shredding (granulator))                                                                | <気中><br>FMPS, OPC, CPC, DC, 粉じん計                   | 概して、発生粒子濃度は低かった。ナノマテリアルが含有されているときの方が、発生濃度は低かった。                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>コーティング (CNT 以外)</b>  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                            |                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Hsu & Chein (2007)      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Wood plate coated with TiO<sub>2</sub></li> <li>• PET polymer film coated with TiO<sub>2</sub></li> <li>• Tile plate painted with TiO<sub>2</sub> paint</li> </ul>                                                                                                 | 紫外線及び蛍光ランプ、風、摩耗 (UV light, Fluorescent lamps, wind erosion (fan), scraping (rubber knife)) | <気中><br>SMPS                                       | Wood/TiO <sub>2</sub> の UV+ wind+ scraping では主に 50-150 nm の粒子が発生した。scraping がいない場合は濃度が減少したが、粒径分布は変わらなかった。UV light ではなく、Fluorescent lamps の場合、濃度は非常に低く、よって、UV の影響が特に大きく、scraping のみでは粒子はあまり発生しないことが分かった。PET/TiO <sub>2</sub> 及び Tile/TiO <sub>2</sub> においても、UV+ wind+ scraping により 200 nm より小さな粒子が主に排出した。Tile/TiO <sub>2</sub> は最も粒子排出が多く、2 時間後でも発生量が増加し続けた。 |
| Kaegi et al. (2008)     | 建物の外壁に使われた白色顔料中 TiO <sub>2</sub> (必ずしもナノではない)                                                                                                                                                                                                                                                               | 雨による流出 (natural weathering)                                                                | <液中><br>ICP-OES&MS, TEM, SEM, EDX                  | 新旧両方の外装から、雨による TiO <sub>2</sub> 粒子の脱離・流出が確認された。                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Guiot et al. (2009)     | Fabric piece made of a PET layer coated with/without a PVC layer with/without nanoclays                                                                                                                                                                                                                     | 摩耗 (Taber Abraser)                                                                         | <気中><br>SMPS, CPC                                  | Nanoclays がなしでも 80 nm 径を中心とする粒子の排出が見られた。Nanoclays がある場合には、濃度はさらに高く、50 nm 径を中心とする濃度増加が見られた。これは Nanoclays のサイズに対応したものであった。                                                                                                                                                                                                                                    |



|                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                |                                                             |                                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Vorbau et al. (2009)       | <ul style="list-style-type: none"> <li>Two-pack polyurethane coatings with/without ZnO (fiberboard plate or steel panel)</li> <li>UV curable clearcoat with/without ZnO (fiberboard plate)</li> <li>White-pigment architectural coatings with/without ZnO (fiber cement plate)</li> </ul>                       | 摩耗 (Taber Abraser)                                             | <気中><br>SMPS, CPC, SEM, TEM (ESP), EDX<br><基板><br>mass loss | 排出粒子の質量は、基板やコーティングに依存するが、ナノフィラーの添加量には依存しなかった。TEM&EDXにより、ナノ粒子がマトリクスに埋まった状態の大きな摩耗粒子が観察された。発生したサブミクロン及びナノサイズのエアロゾルの濃度は非常に低く検出できなかった。                                                                                            |
| Göhler et al. (2010)       | <ul style="list-style-type: none"> <li>Two-pack polyurethane coatings with/without ZnO (steel panel)</li> <li>White-pigment architectural coatings with/without ZnO (fiber cement plate)</li> <li>White-pigment architectural coatings with/without Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fiber cement plate)</li> </ul> | 研磨 (Sanding machine)                                           | <気中><br>FMPS, CPC, OPC, SEM, TEM(ESP)<br><基板><br>mass loss  | 研磨により高濃度のナノ粒子の発生が見られたが、ナノ材料の添加のあるなしによる有意な差は認められなかった。ナノ粒子がマトリクスに埋まった状態の摩耗粒子が観察された。                                                                                                                                            |
| Koponen et al. (2009&2011) | TiO <sub>2</sub> NP や Carbon Black、SiO <sub>2</sub> を含む paints                                                                                                                                                                                                                                                  | 研磨 (hand-held sander)                                          | <気中><br>FMPS, APS, ESP                                      | ナノフィラーが加わってもエアロゾルの幾何平均径はわずかにしか変化しなかった。                                                                                                                                                                                       |
| Golanski et al. (2011)     | <ul style="list-style-type: none"> <li>paint with nano TiO<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub></li> <li>paint with pigmentary TiO<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub></li> <li>paint with CaCO<sub>3</sub></li> <li>paint with nano TiO<sub>2</sub> and pigmentary TiO<sub>2</sub></li> </ul>                         | 湿式及び乾式摩耗(Wet abrasion (Elcometer 1720 abrader), Taber abraser) | <液中><br>LD, SEM<br><気中><br>ELPI, SEM                        | 湿式摩耗において、サブミクロン及びミクロンサイズの粒子が排出されたが、ナノサイズの粒子の排出は見られなかった。乾式摩耗においては、サブミクロン及びミクロンサイズの粒子はわずかにしか排出されず、ナノサイズの粒子の排出は見られなかった。SEM 観察により、フリー及び凝集した TiO <sub>2</sub> ナノ粒子の排出は乾式及び湿式共に観察されず、TiO <sub>2</sub> ナノ粒子は、塗料マトリクスに埋まったままのようであった。 |
| Golanski et al. (2012)     | ひっかき : PVC fabric containing nanoparticles (industrial fabric),<br>摩耗 : Paint coating containing with SiO <sub>2</sub> 35 wt% (一次粒子径 12 nm) 分散はよくコントロールされていない。                                                                                                                                                  | ひっかき、摩耗 (Metallic rake, Taber abrader)                         | <気中><br>SMPS, ELPI, TEM(ESP), EDX, SEM                      | ひっかきにより、ナノ粒子含有の布において、ナノサイズの粒子の排出が見られた(含有なしの場合はほとんど見られず)。摩耗試験においては、通常の条件では、ナノ SiO <sub>2</sub> の排出は見られなかったが、研磨(sanding)や激しい摩耗時においては、ナノ及び凝集した SiO <sub>2</sub> の排出が見られた。粒径分布は SiO <sub>2</sub> の有無によらず、ほぼ同様であった。               |

APS: aerodynamic particle sizer, AUC: analytical ultracentrifugation, CPC: condensation particle counter, DC: diffusion charger, DSC: differential scanning calorimetry, EDX: energy dispersive X-ray spectroscopy, ELPI: Electrical Low Pressure Impactor, ESP: electrostatic precipitator, FMPS: fast mobility particle sizer, FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy, ICP-MS: inductively coupled plasma-mass spectrometry, LD: Laser diffraction, OPC: optical particle counter, SEM: scanning electron microscopy, SIMS: secondary-ion mass spectrometry, SMPS: scanning mobility particle sizer, TEM: transmission electron microscopy, TGA: thermogravimetry, TP: thermal precipitator, WRASS: wide-range aerosol sampling system, XPS: X-ray photoelectron spectroscopy  
 MWCNT: 多層カーボンナノチューブ、SWCNT: 単層カーボンナノチューブ、CNF: カーボンナノファイバー



## 文献リスト

- Bello D, Wardie BL, Yamamoto N, deVilloria RG, Garcia EJ, Hart AJ, Ahn K, Ellenbecker MJ, Hallock M (2009). Exposure to nanoscale particles and fibres during machining of hybrid advanced composites containing carbon nanotubes. *J Nanopart Res.* 11:231–249.
- Bello D, Wardle BL, Zhang J, Yamamoto N, Santeufemio C, Hallock M, Virji MA (2010). Characterization of exposures to nanoscale particles and fibers during solid core drilling of hybrid carbon nanotube advanced composites. *Int J Occup Environ Health.* 16(4):434–450.
- Cena LG, Peters TM (2011). Characterization and control of airborne particles emitted during production of epoxy/carbon nanotube nanocomposites. *J Occup Environ Hyg.* 8(2):86–92.
- Ging J, Tejerina-Anton R, Ramakrishnan G, Nielsen M, Murphy K, Gorham JM, Nguyen T, Orlov A (2014). Development of a conceptual framework for evaluation of nanomaterials release from nanocomposites: environmental and toxicological implications. *Sci Total Environ.* 473–474:9–19.
- Göhler D, Stintz M, Hillemann L, Vorbau M (2010). Characterization of nanoparticle release from surface coatings by the simulation of a sanding process. *Ann Occup Hyg.* 54(6):615–24.
- Golanski L, Gaborieau A, Guiot A, Uzu G, Chatenet J, Tardif F (2011). Characterization of abrasion-induced nanoparticle release from paints into liquids and air. *Journal of Physics: Conference Series* 304: 012062.
- Golanski L, Guiot A, Pras M, Tardif F (2012) Release-ability of nano fillers from different nanomaterials (toward the acceptability of nanoproduct). *J Nanopart Res* 14:962
- Guiot A, Golanski L, Chatenet J, Tardif F (2009). Measurement of nanoparticle removal by abrasion. *Journal of Physics: Conference Series* 170: 012014.
- Gupta A, Gaspar DJ, Yost MG, Gross GM, Rempes PE, Clark ML, Martin JC (2006). Evaluating the potential for release of carbon nanotubes and subsequent occupational exposure during processing of a nanocomposite. *Nanotechnology occupational and environmental health and safety 2006*, Cincinnati, OH.
- Heitbrink WA & Lo LM (2015). Effect of carbon nanotubes upon emissions from cutting and sanding carbon fiber-epoxy composites. *Journal of Nanoparticle Research* 17:335.
- Hellmann A, Schmidt K, Ripperger S, Berges, M (2012). Release of ultrafine dusts during the machining of nanocomposites. *Reinhalt Luft* 72:473–476.
- Hirth S, Cena L, Cox G, Tomović Z, Peters T, Wohlleben W (2013). Scenarios and methods that induce protruding or released CNTs after degradation of nanocomposite materials. *J Nanopart Res.* 15(4):1504.
- Hsu LY, Chein HM (2007). Evaluation of nanoparticle emission for TiO<sub>2</sub> nanopowder coating materials. *Journal of Nanoparticle Research* 9:157–163.
- Huang G, Park JH, Cena LG, Shelton BL, Peters TM (2012). Evaluation of airborne particle emissions from commercial products containing carbon nanotubes *J Nanopart Res* 14:1231.
- Jiang L, Kondo A, Shigeta M, Endoh S, Uejima M, Ogura I, Naito M (2014). Evaluation of particles released from single-wall carbon nanotube/polymer composites with or without thermal aging by an accelerated abrasion test. *J Occup Environ Hyg.* 11(10): 658–664.
- Kaegi R, Ulrich A, Sinnet B, Vonbank R, Wichser A, Zuleeg S, Simmler H, Brunner S, Vonmont H,

- Burkhardt M, Boller M (2008). Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ Pollut.* 156(2):233–239.
- Koponen IK, Jensen KA, Schneider T (2009). Sanding dust from nanoparticle-containing paints: Physical characterization. *J. Physics: Conf. Series* 151, 012048.
- Koponen I, Jensen K, Schneider T. (2011) Comparison of dust released from sanding conventional and nanoparticle-doped wall and wood coatings. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 21:408–418.
- Kuhlbusch TAJ, Stahlmecke B, Romazanov J, Von Barany D, Asbach C (2012). Investigations on the possible CNT-release at the end-of-life of CNT-composites. SENN2012, Oct. 28–31, 2012, Helsinki, Finland.
- Methner MM, Birch ME, Evans DE; Ku BK, Crouch K, Hoover MD (2007). Identification and Characterization of Potential Sources of Worker Exposure to Carbon Nanofibers During Polymer Composite Laboratory Operations. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 4: D125–D130. 及び NIOSH Health Hazard Evaluation Report No.20056-0291-3025
- Methner M, Crawford C, Geraci C (2012). Evaluation of the Potential Airborne Release of Carbon Nanofibers During the Preparation, Grinding, and Cutting of Epoxy-Based Nanocomposite Material. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 9(5): 308–318.
- Mikkelsen L, Loft S, Vogel U, Wallin H, Moeller P (2010). Poster 21 presented at Nanotoxicology Edinburgh, 2010 (cited in Wohlleben et al. 2011).
- Nguyen T, Pellegrin B, Bernard C, Gu X, Gorham JM, Stutzman P, Stanley D, Shapiro A, Byrd E, Hettenhouser R, Chin J (2011). Fate of nanoparticles during life cycle of polymer nanocomposites. *Journal of Physics: Conference Series* 304: 012060.
- Ogura I, Kotake M, Shigeta M, Uejima M, Saito K, Hashimoto N, Kishimoto A (2013). Potential release of carbon nanotubes from their composites during grinding. *Journal of Physics: Conference Series.* 429: 012049.
- Ogura I, Shigeta M, Kotake M, Uejima M, Honda K (2015). Particle release from single-wall and multiwall carbon nanotubes in polystyrene-based composites during grinding. *Journal of Physics: Conference Series* 617: 012028.
- Petersen EJ, Lam T, Gorham JM, Scott KC, Long CJ, Stanley D, Sharma R, Liddle AJ, Pellegrin B, Nguyen T (2014). Methods to assess the impact of UV irradiation on the surface chemistry and structure of multiwall carbon nanotube epoxy nanocomposites. *Carbon* 69: 194–205.
- Raynor PC, Cebula JI, Spangenberg JS, Olson BA, Dasch JM, D'Arcy JB (2012). Assessing potential nanoparticle release during nanocomposite shredding using direct-reading instruments. *J Occup Environ Hyg.*9:1-13.
- Schlagenhauf L, Chu BTT, Buha J, Nüesch F, Wang J (2012). Release of Carbon Nanotubes from an Epoxy-Based Nanocomposite during an Abrasion Process. *Environ Sci Technol.* 46(13):7366–7372.
- Vilar G, Fernández-Rosas E, Puentes V, Jamier V, Aubouy L, Vázquez-Campos S (2013). Monitoring migration and transformation of nanomaterials in polymeric composites during accelerated aging. *J. Phys. Conf. Series* 429: 012044.

- Vorbau M, Hillemann L, Stintz M (2009). Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings. *J Aerosol Sci* 40:209–217.
- Wohlleben W, Brill S, Meier MW, Mertler M, Cox G, Hirth S, von Vacano B, Strauss V, Treumann S, Wiench K, Ma-Hock L, Landsiedel R (2011). On the Lifecycle of Nanocomposites: Comparing Released Fragments and their In-Vivo Hazards from Three Release Mechanisms and Four Nanocomposites. *Small* 7(16): 2384–2395.
- Wohlleben W, Meier MW, Vogel S, Landsiedel R, Cox G, Hirth S, Tomović Ž (2013). Elastic CNT–polyurethane nanocomposite: synthesis, performance and assessment of fragments released during use. *Nanoscale* 5, 369–380.

本資料は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務の一環としてとりまとめたものです。