

補助事業名	環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成25年度～平成27年度）
所管	環境省
研究課題名	廃電気電子機器中の難燃剤の環境挙動予測評価による適正管理技術の確立に関する研究
課題番号	3K133009
研究代表者名	羽成修康（国立研究開発法人産業技術総合研究所）
国庫補助金	28,197,000円（うち平成27年度：6,614,000円）
研究期間	平成25年5月15日～平成28年3月31日
本研究のキーワード	難燃剤、難燃剤含有樹脂試料、難燃剤の挙動、耐候試験、曲げ強度、燃焼性
研究分担者	伊藤信靖（国立研究開発法人産業技術総合研究所） 大竹貴光（国立研究開発法人産業技術総合研究所） 大畑昌輝（国立研究開発法人産業技術総合研究所）

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

工業製品に使用される合成樹脂には、その物理化学的特性を高め、製品用途を多様化するために様々な化学物質が添加されている。その中でも難燃剤（Flame retardants、FRs）は、熱源を有する電気電子機器筐体を難燃化するために使用されている。難燃剤として、ハロゲン系難燃剤は以前から需要が高く、テトラブロモビスフェノールA（Tetrabromobisphenol A、TBBPA）は主要な臭素系難燃剤の一つである。しかし近年、一部の臭素系難燃剤（例えば、ポリブロモジフェニルエーテル：Polybromodiphenyl ethers、PBDEs）の環境残留性や生態毒性が懸念され、国際的にも深刻な環境汚染問題として取り上げられている。そのため、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）の規制対象の化学物質に指定されただけでなく、製品含有化学物質に対する規制としても注視されている。この規制に対応するための代替物質として、環境残留性や毒性が低いと考えられる新規臭素系難燃剤等が使用され始めている。また、この状況と連動するように、使用される難燃剤種が変化してきており、現在では臭素系難燃剤からりん系難燃剤への代替化が進められ、難燃剤関連の研究会議等でもりん系難燃剤の報告数が増加している。

一方で、難燃剤含有の樹脂を有効利用する試みも盛んに行われている。例えば、分光分析装置を用いた臭素系難燃剤の含有有無に関する判別法の検討、溶剤抽出による臭素系難燃剤の樹脂から除去法の検討、難燃性樹脂の油化技術の開発や、リサイクルに対して樹脂性能を調査・判定するための繰り返し履歴及び耐加水分解性の検討などである。特にリサイクル利用においては、適切に樹脂が選別、回収されれば、マテリアルリサイクルが充分可能となり、自己循環型マテリアルリサイクルの可能性を見出す結果なども報告され始めている状況である。

このように、筐体を取り囲む状況は変化してきており、難燃剤自体の管理だけでなく、工業製品としてのライフサイクルをも考慮することが、これからの持続可能な社会を構築する上では必要となってきた。ただし、工業製品の種類や用途は多岐にわたり、使われている樹脂や難燃剤の種類も多種多様で、基本的な難燃剤含有樹脂の特徴を捉えることも困難であると考えられている。加えて、東南アジアの廃棄物処分場やその周辺環境から難燃剤などの高分子添加剤が高濃度で検出された事例もあり、工業製品を環境汚染（放出）源として懸念する報告も増え始めているが、メカニズムや実態の詳細説明は現在調査中で、現状明らかでない。

そこで本研究では、研究対象の筐体を事務機器・光学機器に関する電気電子機器に絞り、かつ分析対象難燃剤を研究対象の樹脂に代表的に使われているものに限定（例えば、TBBPA やりん酸トリフェニル：Triphenyl phosphate、TPP）した樹脂試料をモデル試料として作製し、そのモデル試料に関しライフサイクルを評価するため、擬似的な太陽光照射環境下での耐候試験を実施し、その試験前後の難燃剤量の変化だけでなく、樹脂の

物理的強度や燃焼性も評価することで、可能な限り多面的な情報を組み合わせ難燃剤含有樹脂の基本的特徴を捉え、工業製品の適正管理への応用を目指す研究を実施した。基本的な難燃剤等の挙動や物性を把握することで、より複雑な工業製品に関する適正管理技術の確立に繋がる基礎研究になると考えられる。

2. 研究開発目的

電気電子機器に用いられるプラスチックから成る筐体には、高性能化のため、様々な化学物質が添加されており、なかでも難燃剤は多用され、工業製品にはパーセントオーダー（5%前後）で添加されていることが知られている。そのため、人の健康と環境の保護などを目的とし、RoHS指令により臭素系難燃剤（Brominated flame retardants、BFR）などが規制され、研究者らはBFRの環境モニタリングやリスク評価のデータ蓄積を実施し、対応策を提案してきた。ただし、この研究成果は特定成分に特化しており、信頼性は高いものの、添加剤として含有するその他化学物質を評価することは困難であるという欠点がある。また、分析結果の正確性を高めるには基準・標準が必要であるが、現状では純度が不明瞭な市販品に頼らざるを得ず、分析精度の信頼性向上が必要となる。そこで本研究では、これら問題点を解決し、電気電子機器筐体中の難燃剤挙動を把握するため、樹脂を事務機器・光学機器（例えば、パソコンやプリンタ）に限定し、主要なアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合（ABS）樹脂及びポリカーボネート（PC）樹脂に研究対象を絞り、かつ、その樹脂に使用されている代表的な難燃剤を複数選択（TBBPA、TPP、デクロランプラス：Dechlorane plus、DP、三酸化アンチモン： Sb_2O_3 など）し、それら難燃剤を既知量添加して樹脂試料を作製する。これにより初めて、工業製品のバージン品（つまり、新品として添加された難燃剤量）の変動を評価可能なものになると考えられる。このため、添加量が自明となるだけでなく、物理的強度や燃焼性に関する工業製品のバージン品からの変動も把握することが可能となる。次に、作製した樹脂試料に対し、劣化の過程を模擬するため、太陽光照射環境下を想定した耐候試験を実施し、難燃剤及び元素の変化量を把握するだけでなく、物性の変化も併せて確認し、基本的な難燃剤含有樹脂の挙動を把握する。難燃剤及び元素の挙動は、産業廃棄物処分場やその周辺環境を汚染すると考えられているため、特に重要項目として評価する。加えて、樹脂の有効利用を図る観点から、限定的ではあるが、強度試験や燃焼性試験も耐候試験前後の試料において評価し、化学的・物理的観点から捉えた情報を基に、適正管理技術の確立に向けた提言を行う。

3. 研究方法

研究方法は、大別すると以下の5つであった。①樹脂試料の作製及びその性能評価、②作製した樹脂試料への耐候試験実施、③試験前後の強度試験・燃焼性試験、④試験前後の難燃剤の挙動把握、⑤試験前後の元素の挙動把握。次に、研究方法の概要を下図に示す。

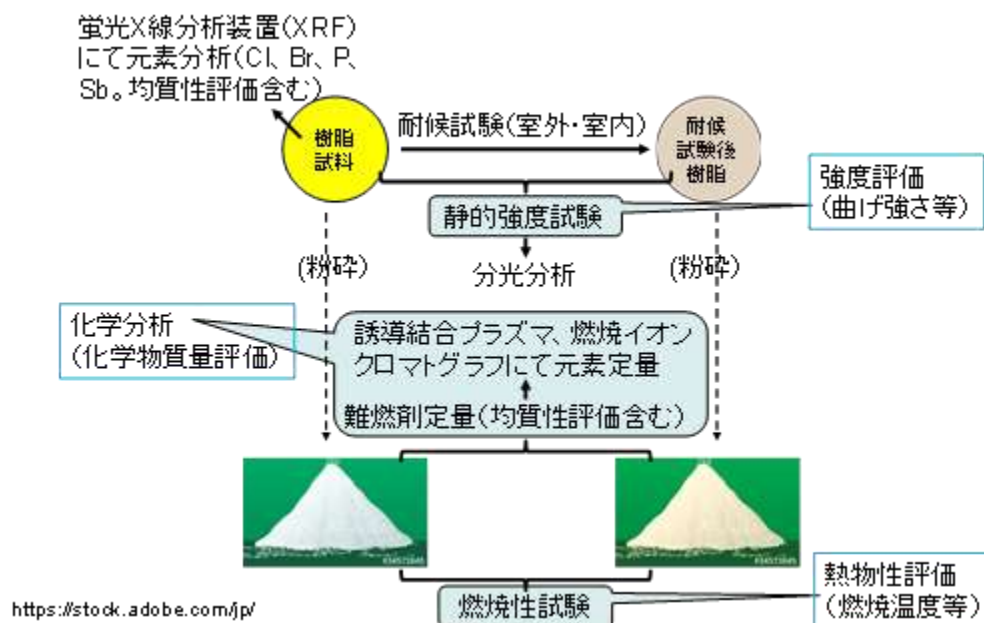


図1 本研究課題の研究手法の概要

①では、樹脂試料を作製するために、事務機器・光学機器で約 30 %、約 60 %を占める、主要な ABS 樹脂及び PC 樹脂を分析対象樹脂として選択し、研究対象樹脂を明確にした。添加する難燃剤は、ABS 樹脂及び PC 樹脂において多用され、使用割合の高い臭素系難燃剤 TBBPA、りん系難燃剤 TPP を選択した。TBBPA や TPP はそれぞれ光・熱分解性が高い、揮発性が高いなどの物理化学的特性を有しているため、比較的安定な挙動を示す比較対象物質として、塩素系難燃剤 DP も分析対象物質とした。DP は使用割合が少ないが、主要な塩素系難燃剤である塩化パラフィン化合物群であるため、比較の議論が比較的容易である利点を有する。また、ハロゲン系難燃剤の助剤として、近年、使用割合が増加している無機系難燃剤 Sb_2O_3 も分析対象物質に加えた。さらに、モデルとして作製した樹脂試料に加え、このモデル試料と工業製品のかい離を埋めるために、より工業製品類似の組成を持つ樹脂試料もデカブロモジフェニルエーテル (Decabromodiphenyl ether、DBDE) を難燃剤として加えて作製した。

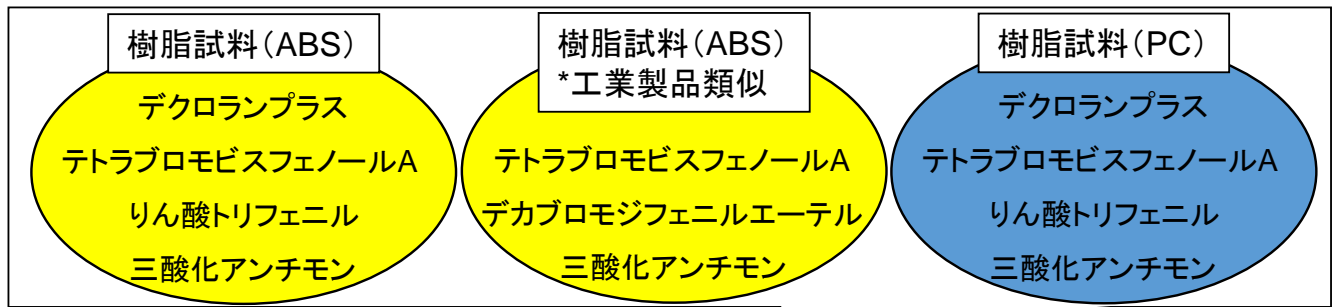
②では、擬似的な太陽光照射環境とするために、キセノンアークランプを備えたウェザーメータにて耐候試験を実施した。キセノンアークランプの紫外線領域での分光放射照度分布 (300 nm から 400 nm) は、サンシャインカーボンアークランプ及び紫外線カーボンアークランプよりも太陽光に類似していたためである。プラスチックの実験室光源による暴露試験に関連する JIS を準拠し、室外環境条件及び室内環境条件を窓フィルタの有無で再現した。加えて、暴露時間の経過に伴う経時的な変化を追うために、暴露時間も複数設定した。

③でも、静的強度試験に関連する JIS 及び燃焼性試験に関連する ASTM 規格に準拠し、耐候試験前後の物理的強度及び燃焼性を評価した。

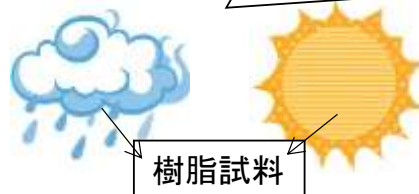
④では、耐候試験前後の樹脂試料中の難燃剤の挙動把握を、⑤では、耐候試験前後の樹脂試料中の元素の挙動把握を、適切な分析装置を用いて実施した。項目毎の詳細は総合研究報告様式に記した。

4. 結果及び考察

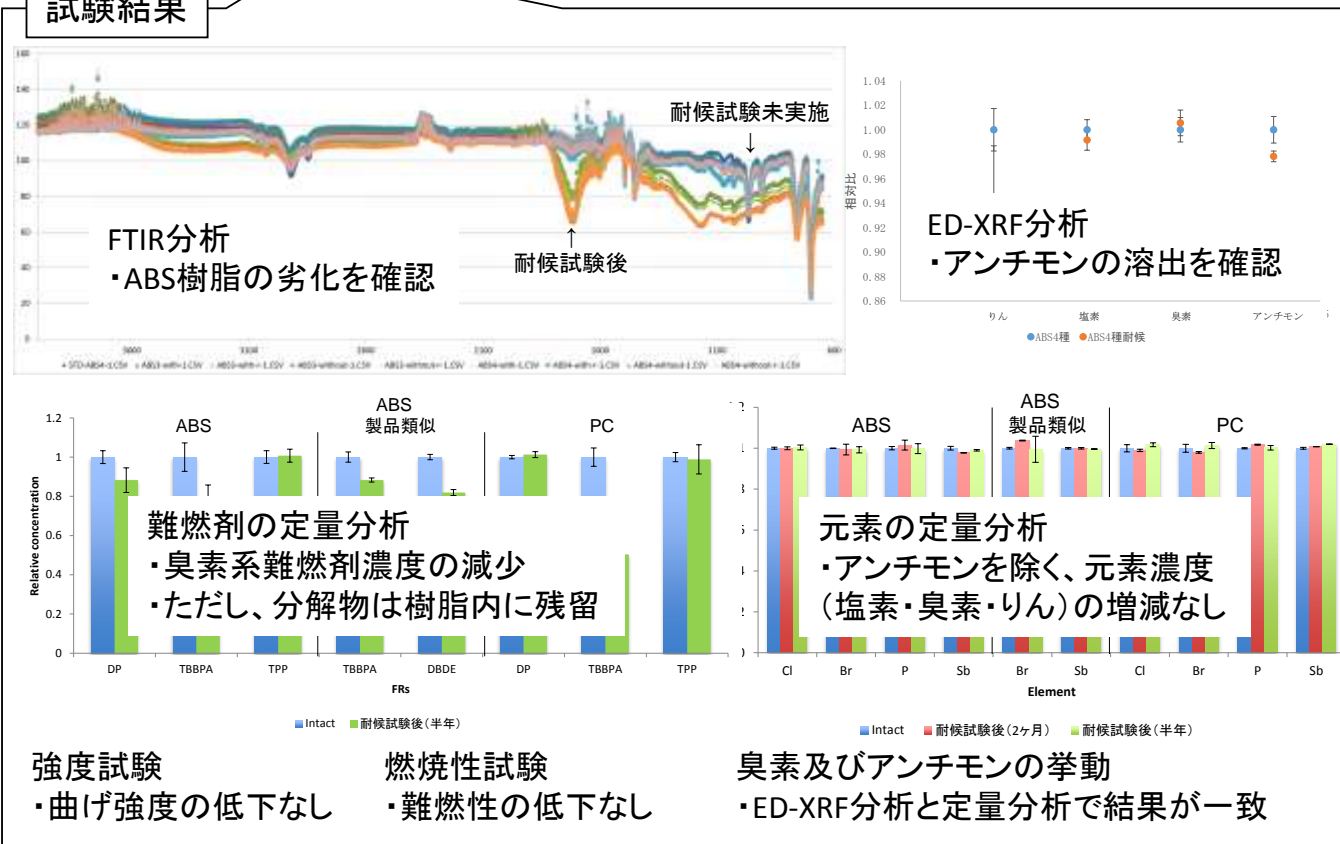
研究結果の概要を下図に示す。



キセノンウェザーメーター
 による耐候試験
 (太陽光換算: 半年程度)



試験結果



適正管理技術の確立のため提言

- ・樹脂からの有機系難燃剤の放出可能性は低い(本課題条件では環境汚染源にならない)
- ・本樹脂試料は、樹脂中難燃剤の分析の妥当性確認に利用可能
- ・臭素及びアンチモンの適正管理はED-XRF分析で簡便に対応可能
- ・有機系難燃剤の放出がなく、物性も著しく低下していないため、ABS樹脂及びPC樹脂ともに、短期間の暴露条件ではマテリアルリサイクルが現実的な有効利用法(ただし、無機系難燃剤の溶出は別途確認が必要)

図2 本研究課題の研究結果の概要

耐候試験前後での難燃剤及びその構成元素の挙動を正確に把握するために、本研究課題で作製した樹脂試料は、調製濃度と分析結果がよく一致し、また均質性も同種の標準物質と比較しても問題のない性能を有する、高品質な成果品であることが明らかとなった。

そこで、作製した ABS 樹脂試料及び PC 樹脂試料に対し、耐候試験等を実施した結果、FTIR 分析では ABS 樹脂のみ劣化を確認した（ブタジエン基の消失、及びケトン基の出現）。耐候試験後の元素の挙動を ED-XRF 分析及び定量分析にて評価したところ、アンチモンの溶出が確認されたが、他の元素（塩素、臭素、りん）の濃度が変動しないことが明らかとなった。臭素及びアンチモンの挙動は、ED-XRF 分析及び定量分析の両方で一致しており、これら元素の評価は簡便・迅速な ED-XRF の使用を推奨できる科学的根拠を得ることができた。耐候試験後の難燃剤の挙動では、臭素系難燃剤の明らかな濃度低下が確認されたが、その分解物も樹脂中に残留していることが明らかとなった。つまり、有機系難燃剤の樹脂からの放出可能性は低く、本研究課題での暴露条件では環境汚染源にはならないと考えられた。ただし、さらなる暴露による剥離樹脂の水環境への溶出や燃焼等による副生成物の発生に関しては、別の評価が必要となろう。

また、曲げ試験及び燃焼性試験を、耐候試験前後の樹脂試料で比較したところ、両者に有意差は認められなかったため、本研究課題での暴露条件では、著しい物性の低下はないと考えられた。

よって、短期間の暴露条件では、有機系難燃剤の放出がなく、かつ、物性の低下も認められないため、マテリアルリサイクルが現実的・効率的な手法として考えられた。ただし、無機系難燃剤の挙動は有機系難燃剤とは異なっていたため、別途、評価を必要とすることも確認できた。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

これまで樹脂試料中の難燃剤は、環境汚染（放出）源として懸念され、その適正管理やリサイクルへの利活用を困難にしていた。本研究課題では、既知量の難燃剤を添加した樹脂試料を作製し、これを用いて擬似的な太陽光照射環境下での耐候試験を行うことにより、基本的な難燃剤及び元素の挙動を確認した。結果として、少なくとも本研究課題での暴露条件（屋内・屋外環境想定でどちらも半年程度）では、樹脂中の有機系難燃剤が環境汚染（放出）源になる可能性は低いことを初めて明らかにした。この科学的意義は大きく、工業製品そのものを用いた場合では、工業製品に元々添加された難燃剤濃度、つまり初期値が把握困難であるため、この変動を正確に評価することが困難であった問題点を解決した成果であり、かつ、既知量の難燃剤を添加して作製した樹脂試料は、樹脂中の難燃剤分析における分析法の妥当性確認にも利用が可能な高品質な成果品である。樹脂試料中の化学物質は、近年、RoHS 指令以外でも REACH 規則などで世界的に規制が進んでおり、工業製品の輸出入での化学物質含有量確認に対して、活用されることが期待できる。

また、元素の挙動を把握するためには ED-XRF が簡便・迅速であり、スクリーニング評価で用いられているが、本研究課題での分析対象元素では臭素及びアンチモンの挙動が定量分析結果と一致したが、他元素（本研究では、りん及び塩素）での分析結果では不一致であったため、別途検証が必要になることも明らかとなった。近年、製造・使用量が増加しているりん系難燃剤では、りんを分析対象とするが、軽元素は XRF 分析では検出感度が良くなく、また、定量分析に関する国際相互検定研究が実施されている状況から、まずは分析精度の高い分析法の検討が必要であるため、作製した樹脂試料はこの課題解決に貢献できる。臭素系難燃剤は光・熱分解特性を有し、本研究課題での暴露条件でも分解が観測されたが、樹脂試料からの放出は臭素系難燃剤及び臭素で認められなかった。ただし、脱臭素化物である分解物が検出されたことから、樹脂から放出しないとしても剥離などで樹脂外にまで影響が及んだ際に、元々添加されていた臭素系難燃剤よりも脱臭素化物の毒性影響を考慮する必要が生じる。さらには、剥離樹脂（マイクロプラスチック）としての水環境等への溶出や燃焼等によりハロゲン系難燃剤の一部は毒性の高いダイオキシン等に変化することが報告されており、ハロゲン系難燃剤の適正管理はりん系難燃剤よりも困難であると考えられた。そのため、りん系難燃剤の利用が、適正管理には適していると考えられた。りん系難燃剤では、縮合型や新たな特性を追加するための難燃剤研究が盛んに行われており、技術的な進歩が今後期待される。

加えて、ある一定の短期間の工業製品の利用では、本研究課題での暴露条件の結果と同様に、樹脂の劣化が著しくなく、かつ、樹脂からの有機系難燃剤及びその有機系難燃剤の構成元素の放出、曲げ強度及び燃焼性の顕著な低下も認められなかったため、ハロゲン系難燃剤含有樹脂では、短期間での回収周期と定め、マテリアルリサイクルを方策とすること、新たに作製する筐体では、ハロゲン系難燃剤の使用を控え、りん系難燃剤を添加した工業製品の製造量を増加させることでさらに非ハロゲン化を進め、これまで流通している樹脂のリサイクルでは、エコマークなどで明確な区別を行い、添加された難燃剤の種類毎に、マテリアルリサイクルを実施することが効果的であると言う結論に至った。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究により環境政策に活用できる新たな知見・技術・提言としては、「作製した樹脂試料の利用」が挙げられる。樹脂試料とは、既知量の難燃剤を添加して、作製したプラスチックディスクのことであり、これを用いて廃棄物中の難燃剤分析の従事者である研究者・事業者等が日常使用している分析法の妥当性確認及び内部精度管理が可能となり、ひいては得られた分析値の信頼性向上に繋がると期待される。特に、りん系難燃剤では、未だ分析手法が確立されておらず、分析値の国際相互検定等が実施されている状況であるため、既知量のりん系難燃剤が含有した樹脂試料の利用価値は高いと考えられる。

さらに、樹脂中の臭素及びアンチモンの挙動を把握するため、ED-XRF の利用を推奨する。簡便であることは既報において明らかとなっていたが、それらの挙動が定量分析結果と一致するかは定かではなかった。本研究成果において、臭素及びアンチモンでは ED-XRF 分析と定量分析の結果が良く一致していたことが明らかとなったから、ED-XRF が分析精度の高いスクリーニング評価法として利用可能であると考えられた。また併せて、作製した樹脂試料を ED-XRF 分析での妥当性確認に用いることで、装置の妥当性の検証にも利用可能と考えられる。

樹脂中の難燃剤の挙動においては、有機系難燃剤 (DP、TBBPA、DBDE、TPP) 及び無機系難燃剤 (Sb_2O_3) の挙動の違いが明らかとなった。有機系難燃剤、特に臭素系難燃剤 TBBPA 及び DBDE は分解し、濃度が減少傾向であったが、臭素量としては変動せず、分解物が樹脂中にそのまま残留していることが明らかとなったため、分解物の濃度及びリスク評価も適正管理技術の確立には重要であると考えられた。一方の無機系難燃剤 Sb_2O_3 ではわずかながら溶出が起きることが確認された。そのため、今後、新規に筐体として流通させるためにはハロゲンフリーやアンチモンフリーが謳われていることもあり、かつ、無機系難燃剤は溶出の可能性が懸念されたため、溶出や燃焼による副生成の可能性が低いと考えられているりん系難燃剤の添加を基本とすることを推奨したい。また、すでに流通している樹脂をリサイクルする場合は、製品の回収周期を短くすることで、樹脂の劣化を抑えるだけでなく、有機系難燃剤の放出の可能性を可能な限り低減し、ハロゲン系難燃剤からの燃焼等による副生成物の発生リスクを低下させるため、マテリアルリサイクルが現実的な対応策であると考えられる。さらに、無機系難燃剤の溶出は、別途、必ず評価すべきと考える。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

- 1) N. Hanari, M. Ohata, N. Itoh and T. Otake: *Organohalogen Compd.*, 76 (vol), 49–52 (2014)
Preparation of quality control plastic samples including organochlorine, organobromine, organophosphorus, and antimony as flame retardants
- 2) T. Otake, N. Itoh, M. Ohata and N. Hanari: *Organohalogen Compd.*, 76 (vol), 5–8 (2014)
Evaluation of microwave-assisted extraction for the analysis of organic flame retardants in acrylonitrile-butadiene-styrene
- 3) T. Otake, N. Itoh, M. Ohata and N. Hanari: *Anal. Lett.*, 48, 14 (vol, issue), 2319–2328 (2015)
Optimization of microwave-assisted extraction for the determination of organic flame retardants in acrylonitrile butadiene styrene
- 4) N. Hanari, T. Otake, M. Ohata, N. Itoh, A. Wada and J. Falandysz: *Organohalogen Compd.*, 77 (vol), 230–233 (2015)
Changes in behavior of flame retardants in acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate resins by weathering tests
- 5) 羽成修康、大竹貴光、伊藤信靖、和田彩佳、大畑昌輝：環境化学（アクセプト済）
促進耐候性試験による樹脂中 Dechlorane Plus の環境汚染への可能性に関する予備的調査

(2) 主な口頭発表（学会等）

- 1) 羽成修康：第1回デクロランプラス研究会（大阪府立公衆衛生研究所）（2013）

廃電気電子機器中の難燃剤の環境挙動予測評価による適正管理技術の確立に関する研究の概要説明

- 2) M. Ohata, N. Itoh, N. Hanari, T. Otake, T. Miura and S. Matsuyama: 2014 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Florida, USA, 2014
Accurate determination of bromine in plastic by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry
- 3) 大竹貴光、伊藤信靖、大畑昌輝、羽成修康：第23回環境化学討論会（2014）
ABS樹脂中有機系難燃剤分析におけるマイクロ波抽出法の評価
- 4) M. Ohata, N. Hanari, N. Itoh and T. Otake: European Workshop on Laser Ablation 2014 (EWLA 2014), London, UK, 2014
Examination on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMA) for the determination of elements from flame retardants in plastics
- 5) N. Hanari, M. Ohata, N. Itoh and T. Otake: The 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2014), Madrid, Spain, 2014
Preparation of quality control plastic samples including organochlorine, organobromine, organophosphorus, and antimony as flame retardants
- 6) T. Otake, N. Itoh, M. Ohata and N. Hanari: The 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2014), Madrid, Spain, 2014
Evaluation of microwave-assisted extraction for the analysis of organic flame retardants in acrylonitrile-butadiene-styrene
- 7) 羽成修康：第2回デクロンプラス研究会（大阪大学吹田キャンパス）（2015）
廃電気電子機器中の難燃剤の環境挙動予測評価による適正管理技術の確立に関する研究の進捗報告
- 8) 大竹貴光：第21回e-シンポ（2015）
ABS樹脂中有機系難燃剤分析におけるマイクロ波抽出法の評価
- 9) 羽成修康、大畑昌輝、和田彩佳、伊藤信靖、大竹貴光：第24回環境化学討論会（2015）
廃電気電子機器筐体プラスチック中難燃剤の精度管理用試料の調製
- 10) N. Hanari, T. Otake, M. Ohata, N. Itoh, A. Wada and J. Falandysz: The 35th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2015), Sao Paulo, Brazil, 2015
Changes in behavior of flame retardants in acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate resins by weathering tests
- 11) N. Hanari, T. Otake, M. Ohata, N. Itoh, A. Miecznikowska and J. Falandysz: XI International Scientific and Technical Conference "ELEMENT CYCLE IN THE ENVIRONMENT: BIOACCUMULATION - TOXICITY - PREVENTION", Warsaw, Poland, 2015
Study on fate of a compound added as flame retardant in a plastic reference material: acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate resins - under condition of the standard weathering test (ISO 4892)
- 12) 羽成修康：第3回デクロンプラス研究会（大阪府立公衆衛生研究所）（2015）
樹脂中Dechlorane Plusの環境汚染源としての可能性について
- 13) M. Ohata, Y. Zhu, N. Itoh, T. Otake and N. Hanari: The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, Hawaii, USA, 2015
Detection capability of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) for elements from flame retardants in plastics
- 14) N. Itoh, T. Otake, M. Ohata, A. Wada and N. Hanari: The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, Hawaii, USA, 2015
Preparation of quality control plastic disks containing flame retardants and application to the weathering tests

7. 研究者略歴

研究代表者：羽成 修康

筑波大学大学院博士課程農学研究科修了、博士（農学）、現在、国立研究開発法人産業技術総合研究所主任研究員

研究分担者

1) 伊藤 信靖

静岡県立大学大学院博士後期課程生活健康科学研究科修了、博士（環境科学）、現在、国立研究開発法人産業技術総合研究所主任研究員

2) 大竹 貴光

東京大学大学院博士課程新領域創成科学研究科修了、博士（環境学）、現在、国立研究開発法人産業技術総合研究所主任研究員

3) 大畑 昌輝

中央大学大学院博士後期課程理工学研究科修了、博士（工学）、現在、国立研究開発法人産業技術総合研究所主任研究員

3K133009 廃電気電子機器中の難燃剤の環境挙動予測評価による適正管理技術の確立に関する研究

【要旨】

プラスチックから成る電気電子機器筐体には、高性能化を目的として様々な化学物質が添加され、特に難燃剤は多用されている。しかし、近年、人の健康と環境の保護などを目的とし、規制が開始され始めた。筐体は環境汚染源と認識されているため、研究者らは樹脂中の難燃剤挙動に注視し、状況把握に努めている。ただし、工業製品である筐体を研究対象とした場合、難燃剤の種類や添加濃度が不明で、仮に挙動を把握したとしてもバージン品との比較は困難を極め、物理的強度や燃焼性の変化にも対応が困難となることから、リサイクル等への利活用の障害になっている。そこで本研究では、筐体中の難燃剤挙動を正確に把握するため、品目を事務機器等に限定し、主要な樹脂としてABS及びPC樹脂に絞り、これら樹脂に代表的な難燃剤(テトラブロモビスフェノールA、りん酸トリフェニル、デクロランプラス、三酸化アンチモン)を目的濃度となるよう添加して、樹脂試料を作製した。作製した試料に対し、太陽光照射環境を想定した耐候試験を実施し、試料中の難燃剤及び元素の変化量を把握するだけでなく、物性の変化も併せて評価し、基本的な難燃剤含有樹脂の挙動を確認した。結果として、微量のアンチモンの溶出が確認されたが、有機系難燃剤では樹脂からの放出がほぼなく、環境汚染源になる可能性が低いことを明らかにした。また、既知量の難燃剤が含有した樹脂試料は、樹脂中難燃剤の分析結果の妥当性確認にも適用可能な高い品質の成果品である。さらに、溶出したアンチモンの挙動は、定量分析でも蛍光X線分析でも結果が一致しており、より簡便・迅速な蛍光X線分析での評価を推奨できる科学的根拠を得ることもできた。加えて、工業製品の利用周期では、本研究課題と同様、樹脂の劣化が著しくなく、かつ、樹脂からの難燃剤及び元素(アンチモンを除く)の放出や強度及び燃焼性の低下も認められなかった。そのため、ハロゲン系難燃剤含有樹脂では、短期間の回収周期としマテリアルリサイクルを行うこと、新たに作製する筐体等では非ハロゲン化を進め、りん系難燃剤を主体とし、これまで流通している樹脂とは可能な限り分別して、マテリアルリサイクルを行うことが効率的な手法として考えられた。ただし、無機系難燃剤の挙動は別途確認を要する。

1. はじめに

工業製品に使用される合成樹脂には、その物理化学的特性を高め、製品用途を多様化するために様々な化学物質が添加されている。その中でも難燃剤(Flame retardants, FRs)は、熱源を有する電気電子機器筐体を難燃化するために使用されている¹⁾。難燃剤として、ハロゲン系難燃剤は以前から需要が高く、テトラブロモビスフェノールA(Tetrabromobisphenol A, TBBPA)は主要な臭素系難燃剤の一つである^{2,3)}。しかし近年、一部の臭素系難燃剤(例えば、ポリブロモジフェニルエーテル: Polybromodiphenyl ethers, PBDEs)の環境残留性や生態毒性が懸念され、国際的にも深刻な環境汚染問題として取り上げられている。そのため、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)の規制対象の化学物質⁴⁾に指定されただけでなく、製品含有化学物質に対する規制としても注視されている⁵⁾。この規制に対応するための代替物質として、環境残留性や毒性が低いと考えられる新規臭素系難燃剤等が使用され始めている^{6,7)}。また、この状況と連動するように、使用される難燃剤種が変化してきており、現在では臭素系難燃剤からりん系難燃剤への代替化が進められ、難燃剤関連の研究会議等でもりん系難燃剤の報告数が増加している⁸⁻¹⁰⁾。

一方で、難燃剤含有の樹脂を有効利用する試みも盛んに行われている。例えば、分光分析装置を用いた臭素系難燃剤の含有有無に関する判別法の検討¹¹⁾、溶剤抽出による臭素系難燃剤の樹脂から除去法の検討¹²⁾、難燃性樹脂の油化技術の開発¹³⁾や、リサイクルに対して樹脂性能を調査・判定するための繰り返し熱履歴及び耐加水分解性の検討¹⁴⁾などである。特にリサイクル利用においては、適切に樹脂が選別、回収されれば、マテリアルリサイクルが充分可能となり、自己循環型マテリアルリサイクルの可能性を見出す結果なども報告され始めている状況である。

このように、筐体を取り囲む状況は変化してきており、難燃剤自体の管理だけでなく、工業製品としてのライフサイクルをも考慮することが、これからの持続可能な社会を構築する上では必要となってきた。ただし、工業製品の種類や用途は多岐にわたり、使われている樹脂や難燃剤の種類も多種多様で、基本的な難燃剤含有樹脂の特徴を捉えることも困難であると考えられている。加えて、東南アジアの廃棄物処分場やその周辺環境から難燃剤などの高分子添加剤が高濃度で検出された事例もあり¹⁵⁻²¹⁾、工業製品を環境汚染(放出)源として懸念する報告も増え始めているが、メカニズムや実態の詳細説明は現在調査中

で、現状明らかでない。

そこで本研究では、研究対象の筐体を事務機器・光学機器に関する電気電子機器に絞り、かつ分析対象難燃剤を研究対象の樹脂に代表的に使われているものに限定（例えば、TBBPA やりん酸トリフェニル：Triphenyl phosphate、TPP）した樹脂試料をモデル試料として作製し、そのモデル試料に関しライフサイクルを評価するため、擬似的な太陽光照射環境下での耐候試験を実施し、その試験前後の難燃剤量の変化だけでなく、樹脂の物理的強度や燃焼性も評価することで、可能な限り多面的な情報を組み合わせ難燃剤含有樹脂の基本的特徴を捉え、工業製品の適正管理への応用を目指す研究を実施した。基本的な難燃剤等の挙動や物性を把握することで、より複雑な工業製品に関する適正管理技術の確立に繋がる基礎研究になると考えられる。

2. 研究目的

電気電子機器に用いられるプラスチックから成る筐体には、高性能化のため、様々な化学物質が添加されており、なかでも難燃剤は多用され、工業製品にはパーセントオーダー（5%前後）で添加されていることが知られている²²⁾。そのため、人の健康と環境の保護などを目的とし、RoHS 指令により臭素系難燃剤（Brominated flame retardants、BFR）などが規制され、研究者らはBFRの環境モニタリングやリスク評価のデータ蓄積を実施し、対応策を提案してきた。ただし、この研究成果は特定成分に特化しており、信頼性は高いものの、添加剤として含有するその他化学物質を評価することは困難であるという欠点がある。また、分析結果の正確性を高めるには基準・標準が必要であるが、現状では純度が不明瞭な市販品に頼らざるを得ず、分析精度の信頼性向上が必要となる。そこで本研究では、これら問題点を解決し、電気電子機器筐体中の難燃剤挙動を把握するため、樹脂を事務機器・光学機器（例えば、パソコンやプリンタ）に限定し、主要なアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合（ABS）樹脂及びポリカーボネート（PC）樹脂に研究対象を絞り²³⁾、かつ、その樹脂に使用されている代表的な難燃剤を複数選択（TBBPA、TPP、デクロランプラス：Dechlorane plus、DP、三酸化アンチモン： Sb_2O_3 など）し、それら難燃剤を既知量添加して樹脂試料を作製する。これにより初めて、工業製品のバージン品（つまり、新品として添加された難燃剤量）の変動を評価可能なものになると考えられる。これにより、添加量が自明となるだけでなく、物理的強度や燃焼性に関する工業製品のバージン品からの変動も把握することが可能となる。次に、作製した樹脂試料に対し、劣化の過程を模擬するため、太陽光照射環境下を想定した耐候試験を実施し、難燃剤及び元素の変化量を把握するだけでなく、物性の変化も併せて確認し、基本的な難燃剤含有樹脂の挙動を把握する。難燃剤及び元素の挙動は、産業廃棄物処分場やその周辺環境を汚染すると考えられているため、特に重要項目として評価する。加えて、樹脂の有効利用を図る観点から、限定的ではあるが、強度試験や燃焼性試験も耐候試験前後の試料において評価し、化学的・物理的観点から捉えた情報を基に、適正管理技術の確立に向けた提言を行う。

3. 研究方法

研究方法は、大別すると以下の5つであった。①樹脂試料の作製及びその性能評価、②作製した樹脂試料への耐候試験実施、③試験前後の強度試験・燃焼性試験、④試験前後の難燃剤の挙動把握、⑤試験前後の元素の挙動把握。次に、研究方法の概要を下図に示す。

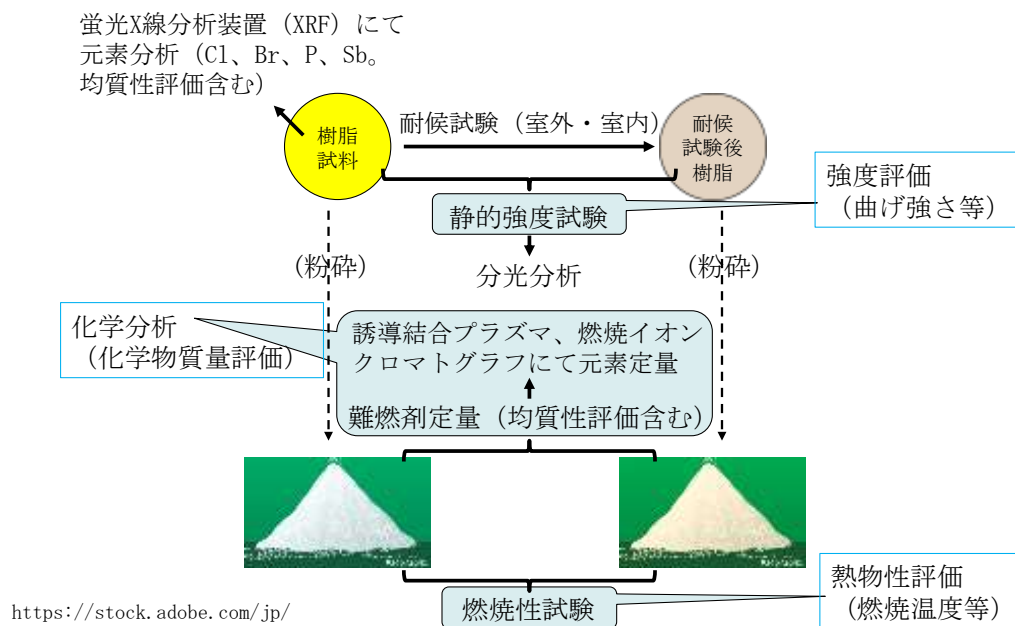


図1 本研究課題の研究手法の概要

①では、樹脂試料を作製するために、事務機器・光学機器で約30%、約60%を占める、主要なABS樹脂及びPC樹脂を分析対象樹脂として選択し、研究対象樹脂を明確にした²³⁾。添加する難燃剤は、ABS樹脂及びPC樹脂において多用され、使用割合の高い臭素系難燃剤TBBPA、りん系難燃剤TPPを選択した²⁴⁾。TBBPAやTPPはそれぞれ光・熱分解性が高い、揮発性が高いなどの物理化学的特性を有しているため、比較的安定な挙動を示す比較対象物質として、塩素系難燃剤DPも分析対象物質とした。DPは使用割合が少ないが、主要な塩素系難燃剤である塩化パラフィン化合物群であるため、比較的議論が比較的容易である利点を有する。また、ハロゲン系難燃剤の助剤として、近年、使用割合が増加している無機系難燃剤 Sb_2O_3 も分析対象物質に加えた。さらに、モデルとして作製した樹脂試料に加え、このモデル試料と工業製品のかい離を埋めるために、より工業製品類似の組成を持つ樹脂試料もデカブロモジフェニルエーテル (Decabromodiphenyl ether, DBDE) を難燃剤として加えて作製した²²⁾。

②では、擬似的な太陽光照射環境とするために、キセノンアークランプを備えたウェザーメータにて耐候試験を実施した。キセノンアークランプの紫外線領域での分光放射照度分布 (300 nm から 400 nm) は、サンシャインカーボンアークランプ及び紫外線カーボンアークランプよりも太陽光に類似していたためである²⁵⁾。プラスチックの実験室光源による暴露試験に関連するJIS²⁶⁾を準拠し、室外環境条件及び室内環境条件を窓フィルタの有無で再現した。加えて、暴露時間の経過に伴う経時的な変化を追うために、暴露時間も複数設定した。

③でも、静的強度試験に関連するJIS²⁷⁾及び燃焼性試験に関連するASTM規格²⁸⁾に準拠し、耐候試験前後の物理的強度及び燃焼性を評価した。

④では、耐候試験前後の樹脂試料中の難燃剤の挙動把握を、⑤では、耐候試験前後の樹脂試料中の元素の挙動把握を、適切な分析装置を用いて実施した。項目毎の詳細は以下に記した。

(1) 難燃剤分析のための校正用標準品の評価に関する概要説明

樹脂試料中の難燃剤の挙動を正確に把握するためには、含有する難燃剤を樹脂から適切に抽出または溶解 (前処理) するだけでなく、分析機器の校正に用いる標準溶液の正確さも重要となる。特に、標準溶液は、溶質である分析対象物質と希釈するための溶媒とを混合することで調製され、一般的には下式を用いて標準溶液中の分析対象物質の濃度が算出される。そのため、それぞれのパラメータを適切に評価することが、標準溶液の正確さに直結すると考えられる。

$$C_{FR} = P_{FR} \times \frac{m_{FR}}{m_{FR} + m_{solvent}}$$

C_{FR} : 標準溶液中の分析対象物質の濃度 (mg/kg)

P_{FR} : 分析対象物質の純度 (kg/kg)

m_{FR} : 分析対象物質の質量 (mg または kg)

$m_{solvent}$: 溶媒の質量 (kg)

そこで、まず、分析機器の校正に用いる標準溶液の正確さを評価するため、市販校正用標準品（本研究課題での分析対象物質は、すべて常温常圧で粉体）の純度を評価した。このパラメータは上式では唯一はかりとりとは関連しない項であることから、特別な評価が必要であると考えられた。評価方法は、本研究課題での分析対象物質であり、かつ有機系の難燃剤である塩素系難燃剤 DP、臭素系難燃剤 TBBPA、りん系難燃剤 TPP、及び臭素系難燃剤であり工業製品類似の樹脂試料に含まれている DBDE の市販試薬に、凝固点降下法または差数法を適用し、純度を確認した。ちなみに、凝固点降下法は、信頼性の高い一次標準測定法の一つであり、国際度量衡委員会により以下のように定義されている手法である^{29,30}：“一次標準測定法は最高の質を有し、その操作が完全に記述され、理解され、かつ不確かさが国際単位系 (SI) を用いて完全に記述される方法で、その量についての他の標準を参照せずに測定結果を標準として使用できる方法”。差数法は、検出可能な不純物総量を 1 kg/kg から差し引くことで純度を評価する方法である^{31,32}。なお、純度評価後の校正用標準品を用いた標準溶液の作製は、国家計量標準機関が多用する質量比混合法 (ISO 6142 に準拠) により実施した³³。以下に、純度評価及び調製に使用した試薬・器具等及び分析装置・条件等の詳細を示す。

もう一方のパラメータである質量の正確さは、用いた天秤の秤量の不確かさに起因するが、付随する校正証明書に記載された不確かさを考慮し、十分に無視できる程度のはかりとりを実施したため、ここでは無視できると考えた（例えば、10 mg の分析対象物質をはかりとるために、その質量のはかりとり範囲での校正証明書記載の秤量不確かさが 1.3 µg のマイクロ天秤を使用した。計算の結果、不確かさの相対値は 1.3×10^{-4} であり、十分に小さいことが確認できた）。

1) 校正用標準品の純度評価

a) 凝固点降下法

米国標準技術研究所製認証標準物質 (NIST SRM) や英国 LGC 製認証標準物質等を用いて温度・熱量を校正した示差走査熱量計 (DSC) を用いた凝固点降下法による純度評価を実施した。この結果は下式に基づいており、最終的には不純物のモル濃度を 1 mol/mol から差し引くことで純度を評価する³⁴⁻³⁶。

$$x_{imp} = A \times \frac{\Delta H_f}{R \times (T_0)^2}$$

x_{imp} : 不純物のモル濃度 (mol/mol)

A : 凝固点 (融点) 降下度 (K)

ΔH_f : モル融解エンタルピー (J/mol)

R : 気体定数 (J/mol K)

T_0 : 純物質の融点 (K)

DSC 分析用の試料は、外部からの不純物のコンタミネーションを避けるため密閉容器を使用するが、測定対象物質である DBDE は融点が高く、凝固点降下法での分析中に密閉容器の内圧が上昇するため、適切な結果を得られたことを確認する必要がある。そのため、DBDE では標準アルミパン 40 µL 及び高温高压耐用品サンプルパン 30 µL を用いて試料調製を行った。TPP では分析精度が他よりも良かったため、高感度アルミパン 30 µL での試料調製も行い、純度評価を行った。

装置及び器具

- ・ DSC (Mettler Toledo 製 DSC822e 型)
- ・ グローブボックス (Dalton 製 GB2202)
- ・ ウルトラマイクロ天秤 (Sartorius 製 SC2)

測定条件

冷媒 : 液体窒素

パージガス (流量) : 窒素 (50 mL/min)

昇温法 : 連続加熱法

昇温速度 : 0.1 °C/min

試薬及び試料

- ・ 高純度水銀 (NIST SRM 2225、融点-38.85 °C)

- ・高純度インジウム (NIST SRM 2232、融点 150.60 °C)
- ・高純度亜鉛 (LGC CRM 2611、融点 419.53 °C)
- ・測定対象物質：DP (AccuStandard 製)、TBBPA (関東化学製環境分析用)、TPP (AccuStandard 製)、DBDE (東京化成工業製・JK Scientific 製)

b) 差数法

また、凝固点降下法の妥当性確認のために、差数法による純度評価を実施した。不純物評価は、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FID) を用いた主成分類似物の分析結果、カールフィッシャー水分滴定装置 (KFT) を用いた水分分析結果、及び加熱気化装置 (VO) を用いた残分分析結果を組み合わせ実施した。ただし、GC-FID での主成分類似物の分析では、異なる分析カラムを用いて主成分の面積分率を算出し、解析に使用したため、差数法の結果は下式を用いた。

$$P_{\text{subtraction}} = \text{Area}_{\text{GC-FID}} \times (1 - c_{\text{KFT}} - c_{\text{VO}})$$

$P_{\text{subtraction}}$: 差数法による純度 (kg/kg)

$\text{Area}_{\text{GC-FID}}$: GC-FID による面積分率

c_{KFT} : KFT で検出された水 (kg/kg)

c_{VO} : VO で検出された残分 (kg/kg)

装置及び測定条件 (GC-FID)

装置：GC-FID (Agilent Technologies 製 GC6890 または GC7890)

カラム：HP-5 (30 m×0.53 mm、0.88 µm、J&W Scientific 製)、または Rtx-35 (30 m×0.25 mm、0.25 µm、Restek 製)

注入法：オンカラム (HP-5)、またはスプリット (比 1:30、Rtx-35)

注入口温度：オープントラックモード (オンカラム)、または 300 °C (スプリット)

検出器：FID (300 °C)

オープン温度：50 °C (2 min)、10 °C/min→300 °C (30 min)

装置・器具及び試料 (KFT)

- ・電量滴定式 KFT (最小電解量 1 µg、平沼産業製 AQ-7)
- ・グローブボックス (Dalton 製 RD-1 特型)
- ・天秤 (島津製作所製 AG245)
- ・発生液：ヒドロナールアクアライト RS-A (Sigma-Aldrich 製)
- ・対極液：アクアライト CN (関東化学製)

測定条件 (VO)

装置：減圧式加熱炉 (ダイヤフラムポンプ付き、自作)

炉温度：100 °C

試験時間：72 時間

器具及び試料

- ・マイクロ天秤 (Sartorius 製 MC5)
- ・原料秤量用ガラス製ポート (水戸理化ガラス製：材質パイレックス)

2) 校正用標準液の調製

純度評価を実施した校正用標準品及び希釈溶媒を用いて、質量比混合法による校正用標準溶液の調製を実施した³³⁾。これまでに、研究代表者らは質量比混合法によりベンゾ[a]ピレン標準液³⁷⁾及びペルフルオロオクタンスルホン酸標準液³⁸⁾を調製した実績を有している。

装置、器具及び試薬

- ・マイクロ天秤 (Sartorius 製 MC5)
- ・大型天秤 (Sartorius 製 LC5101S)
- ・原料秤量用ガラス製ポート (水戸理化ガラス製：材質パイレックス)
- ・トルエン (和光純薬工業製残留農薬・PCB 試験用) 及びノナン (和光純薬工業製特級)

DP では、幾何異性体 (syn 体及び anti 体) 間で溶液中の保存安定性の差異が懸念^{39, 40)}されたため、複数の希釈溶媒 (トルエン、ノナン) を用いて調製した 2 種類の校正用標準溶液において、それぞれ冷凍及び室温保管をし、溶液間及び保管温度間の差異を評価した。評価法は、キャピラリーカラム HP-5 を備えた

GC-FID (条件は前ページ参照) を用いて、幾何異性体 syn 体及び anti 体を分離分析し、その異性体比の経時変化を確認した。異性体比は anti 体を基本として議論する文献⁴⁰⁻⁴²⁾が多いため、本報告書内でも anti 体が全 DP に占める割合 (F_{anti}) を用いた評価した。

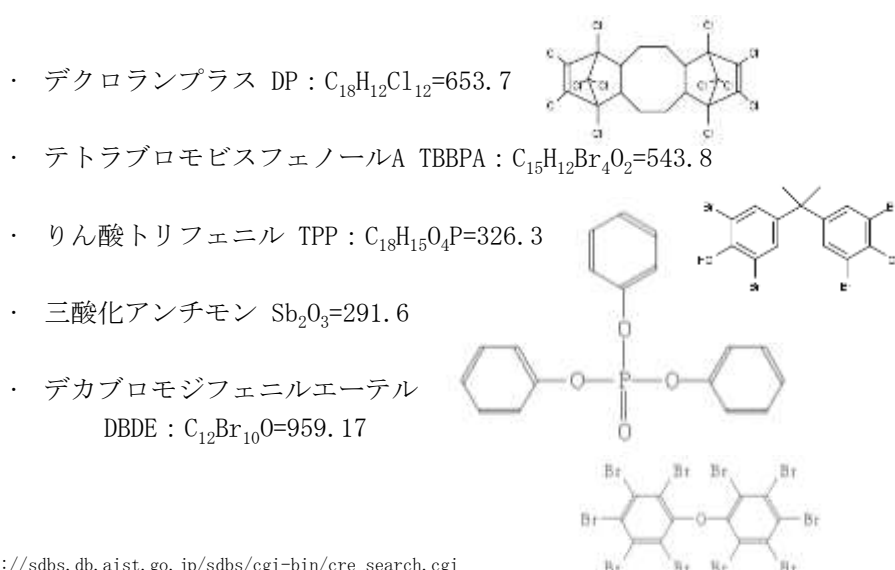
(2) 樹脂試料の作製に関する概要説明

難燃剤含有樹脂に関する適正管理技術の確立には、工業製品を評価対象とし、難燃剤の挙動把握を実施することが近道であると考えられる。ただし、1. でも述べたが、工業製品に含有している難燃剤の種類・濃度は分析実施後に明らかになるため、分析後に得られた結果 (すなわち分析濃度) が工業製品作製時の添加濃度そのものを反映しているかを判断することは困難である。また、工業製品中難燃剤の均質性 (例えば、筐体 1 面内で難燃剤が均質に分布しているのか否か) も難燃剤の挙動を把握するためには確認が必要となる。その上、リサイクル等の有効利用に用いるためには、物理的指標が化学分析とは異なる観点として重要となるが、物理的強度や燃焼性の変化 (特に低下傾向) に対しても、工業製品作製時と比較し議論することが事実上困難である。

そこで本研究課題では、評価する樹脂試料を自前で作製することで、難燃剤の種類や濃度だけでなく、均質性も評価・把握できると考え、この手法を導入した。母材とする樹脂は、工業製品の評価対象を事務機器・精密光学機器 (例えば、パソコン、プリンタ、CD など) とすることで ABS 樹脂及び PC 樹脂が主要なものであることが明らかとなった²³⁾ため、これら 2 種類を使用した。添加した難燃剤は、工業製品として流通している ABS 樹脂及び PC 樹脂に添加されているものを基本とし、かつ難燃剤の主要分類である塩素系難燃剤、臭素系難燃剤、りん系難燃剤、無機系難燃剤から 1 つずつ選択し、それぞれ分類ごとの難燃剤挙動の把握を目的とした。結果として、臭素系及びりん系からは、その使用量の多さをよりどころに、TBBPA 及び TPP を選択した。より安定な物理化学的特性を有する塩素系からは、試料量の多く、化合物群である塩化パラフィンではなく、比較の簡便さから DP を選択した。簡便な比較を必要とした理由は、TBBPA が光分解性や熱分解性の高い化学物質で、TPP は揮発性の高い化学物質であるため、比較対象物質が必要だったためである。無機系からは、ハロゲン系難燃剤の助剤として使用量が増加している Sb_2O_3 を選択した。近年、ハロゲンフリーだけでなく、アンチモンフリーを謳う工業製品が増えている状況があるため、それら潮流とも良く合致した選択だと考えられた。

加えて、これらを含む樹脂試料はモデル試料であるため、必ずしも工業製品の典型例になるとは言えないため、作製した樹脂試料と工業製品の間を繋ぐバイパス的な樹脂試料として、より工業製品の組成に類似した樹脂試料 (DBDE 及び Sb_2O_3 を添加した ABS 樹脂) も作製した。具体的には、混合した試薬等は ABS 樹脂、DBDE、 Sb_2O_3 及び TBBPA で、TBBPA は両樹脂試料を繋ぐ化学物質としたが、この組み合わせはより一般的であることは知られている²²⁾。

本研究課題での分析対象物質の構造式を下図に示す。



http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_search.cgi

図 2 本研究課題での分析対象物質

これら難燃剤の添加濃度は、RoHS 指令の特定臭素系難燃剤の規制値を参考にした 0.1 %程度、及び工業製品中の難燃剤濃度を参考にした数%程度の 2 水準とした。以下に、樹脂試料の作製等に使用した試薬・器具等の詳細を示す。

1) 樹脂試料の作製

無機系難燃剤 Sb_2O_3 を除いた 3 種類の有機系難燃剤と、ABS 樹脂または PC 樹脂を組み合わせ、難燃剤 3 種含有の樹脂試料を 2 種類作製した (ABS 3 種ディスク、PC 3 種ディスク)。別途、難燃剤 4 種類と ABS 樹脂または PC 樹脂を組み合わせ、難燃剤 4 種含有の樹脂試料も 2 種類作製 (ABS 4 種ディスク、PC 4 種ディスク) した。また、濃度水準を工業製品中の難燃剤濃度を参考にした高濃度のものも作製、計 6 種類の樹脂試料を調製した (高濃度の難燃剤含有樹脂試料は 4 種含有のみ)。さらに、工業製品類似の樹脂試料として、ABS 樹脂に TBBPA、DBDE 及び Sb_2O_3 を添加した、工業製品類似 ABS 樹脂も樹脂試料として作製した。作製した樹脂試料の一覧を下表に示す。

表 1 作製した樹脂試料の一覧

作製した樹脂試料	添加した難燃剤の種類	樹脂種
低濃度 RoHS指令参考：0.1 %	難燃剤3種	ABS樹脂 PC樹脂
	難燃剤4種	ABS樹脂 PC樹脂
高濃度 工業製品参考：数%	難燃剤4種	ABS樹脂 PC樹脂
	工業製品類似 3種*	ABS樹脂

作製方法は、二軸混練機に材料を投入後、混練を 2 回繰り返し実施し、均質性を担保したペレットを作製後、射出成形をし、板状にした樹脂を円板 (およそ直径 30 mm、厚さ 2 mm、約 1.5 g : ABS 樹脂、約 1.7 g : PC 樹脂) 型に切り出した。混練から切り出しまでは株式会社 DJK (ISO/IEC 17025 取得済) に外注した。

装置及び器具

- ・同方向回転二軸混練押出機 (パーカーコーポレーション製 HK-25D)
- ・重量式スクリュフィーダ (K-トロン製 K-CL-24-KT20)
- ・ハイブリッド式射出成形機 (日精樹脂工業製 FNX140)

作製条件

樹脂乾燥：ABS 樹脂 80 °C で 10 時間以上、PC 樹脂 120 °C で 10 時間以上

仕込量：4 kg 程度

混練温度：ABS 樹脂 200 °C、PC 樹脂 200 °C

成形温度：ABS 樹脂 200 °C、PC 樹脂 270 °C

試薬及び試料

- ・DP (OxyChem 製)
- ・TBBPA (東京化成工業製)
- ・TPP (東京化成工業製)
- ・ Sb_2O_3 (和光純薬工業製)
- ・DBDE (東京化成工業製)
- ・ABS 樹脂 (日本エイアンドエル製)
- ・PC 樹脂 (三菱エンジニアリングプラスチックス製)

2) 作製した樹脂試料の均質性評価

作製した樹脂試料の均質性評価は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (ED-XRF) を用いて、各難燃剤に含まれている元素により評価し、結果を解析した。この手法による均質性評価は一般的で、標準物質開発において重用されている^{43,44)}。

装置及び器具

- ・エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (島津製作所製 EDX-720 : Rayny)

測定条件

コリメーター：10 mm
 サンプルスピンドル：しない
 雰囲気：真空
 測定線：Cl-K α 、Br-K α 、P-K α 、Sb-L α
 ターゲット：Rh
 管電圧：15 kV
 管電流：約 800 μ A (Auto)
 フィルタ：Al
 測定時間：9999 秒
 不感時間：40 %
 スムージング：あり (5~11 平均×1 回)

4 つの分析対象元素のうち、塩素及びりんは XRF 分析では軽元素にあたるため、当該分析装置では検出感度があまりよくないことが知られているため、真空状態で高感度化を目指した⁴⁵⁾。

本研究課題では、ED-XRF 分析から得られた X 線強度の標準偏差 (13 枚から 14 枚のディスク中央 1 ヶ所を 1 回分析した結果に基づく) を均質性とした。参照試料として、産業技術総合研究所計量標準総合センター製認証標準物質 NMIJ CRM 8110-a (ポリスチレン)⁴⁶⁾、欧州標準物質・計測研究所製 BCR-680 (ポリエチレン)⁴⁷⁾ を用いた。結果の詳細は後述するが、RoHS 指令の特定臭素系難燃剤の規制値を参考にした 0.1 % 程度の樹脂試料では、添加したりん濃度が低いいため標準偏差が他元素よりも若干大きい傾向があり、別途、難燃剤を分析し、その結果も併せて均質性を評価した。難燃剤分析に関する均質性評価等は 4. (7) 2) を参照されたい。

(3) 実施した各種試験の概要説明

パソコンやプリンタが使われている事務室相当の室内環境や廃棄物ヤード相当の室外環境を想定し、耐候試験 (JIS K 7350-2:2008²⁶⁾ に準拠)、溶出試験 (環境庁告示 13 号⁴⁸⁾ 及び 14 号⁴⁹⁾ に準拠)、気化試験 (JIS K 7350-2 を参考) を実施した。

耐候試験では、太陽光の紫外線領域での分光放射照度分布 (300 nm から 400 nm) に類似したキセノンアークランプを備えたウェザーメータを用い、室内環境条件では窓フィルタを、室外環境条件では水噴霧を実施した。暴露時間は、産業廃棄物の最終処分終了を確認する産業廃棄物管理表が 180 日以内に排出事業者宛に返送される必要性 (公益社団法人全国産業廃棄物連合会 HP⁵⁰⁾ 参照) を基に、太陽光照射換算で最大半年程度とし、時間経過を把握するために 2 ヶ月程度の暴露時間も設定した。

溶出試験では、水噴霧ありの室外環境想定での耐候試験で大まかな溶出具合の評価は可能であるが、それはディスク状樹脂試料での評価であるため、別途、粉末にした樹脂試料の溶出試験も実施した。

気化試験では、当該耐候試験は太陽光照射環境を模擬したため、耐候試験中のディスク表面温度の設定も必要となる。そのため、溶出試験同様、ディスク状樹脂試料での評価は大まかには可能であると考えられた。ただし、別途、粉末にした樹脂試料の気化試験を、加熱脱着装置を備えたガスクロマトグラフ質量分析計 (TD-GC-MS、本研究課題でのリース品) にて評価した。

これらにより、環境汚染 (放出) 源として懸念されている樹脂からの難燃剤及び元素の放出に関する詳細な研究成果が得られると考えられた。以下に、耐候試験、溶出試験、気化試験に使用した試薬・器具等及び分析装置・条件等の詳細を示す。

1) 耐候試験

作製した樹脂試料中の難燃剤及び元素の挙動を把握するために、擬似的な太陽光照射環境下での耐候試験を実施した。JIS K 7350-2:2008 「プラスチック-実験室光源による暴露試験方法-第 2 部:キセノンアークランプ」²⁶⁾ の試験条件に準拠し、キセノンウェザーメータを用いて、促進的な暴露試験を実施した。耐候試験は、一般財団法人化学物質評価研究機構に外注した。

検討項目は大きく 2 つあり、暴露環境 (屋外・屋内) 及び暴露時間で、その組み合わせにより 4 つの暴露条件を設定した。また、本試験条件を決定する以前に実施した予備検討の条件も合わせ、試験条件の概略は以下の通りである (予備検討では、0.1 % 濃度水準の 4 種類の樹脂試料各 15 枚。本試験では、7 種類の樹脂試料各 20 枚。室内・室外環境を想定し、室内フィルタの有無や水噴霧の有無をパラメータとして検討)。

耐候試験の詳細は下表に示す。

表2 耐候試験の暴露条件

暴露条件	使用フィルタ#*	暴露時間 (h)	放射照度 (W/m ² **)	パネル温度 (°C)	相対湿度 (%)	水噴霧
予備検討						
屋外	#295	200	180 ± 18	63 ± 3	50 ± 5	なし
屋外	#295	200	180 ± 18	63 ± 3	50 ± 5	あり
本試験						
屋外	#295	500	60 ± 2	63 ± 3	50 ± 5	あり
屋外	#295	200	60 ± 2	63 ± 3	50 ± 5	あり
屋内	#320	500	60 ± 2	63 ± 3	50 ± 5	なし
屋内	#320	200	60 ± 2	63 ± 3	50 ± 5	なし

*JIS K7350-2に規定されたものを使用。**放射照度は300 nmから400 nmで設定。

予備検討では、放射照度を高め、暴露時間を短めに設定し、難燃剤挙動の変化が観測可能かをあらかじめ確認するために設定した。これら2つの暴露条件に、2種類のABS樹脂（難燃剤3種または4種含有）及び2種類のPC樹脂（難燃剤3種または4種含有）を、それぞれ15枚ずつランダムに抜き取り、試験に供した（計120枚）。検討の結果、樹脂試料の秤量値を試験前後で評価する必要性を把握したため、本試験では秤量操作を追加した。

本試験では、屋外環境・屋内環境はそれぞれのフィルタ（JISによる規定）を設置し、放射照度は紫外線領域での分光放射照度分布が太陽光に最も類似した60 W/m²とした。暴露時間を変えた、これら4つの暴露条件に、3種類のABS樹脂（難燃剤3種、4種含有、高濃度）、3種類のPC樹脂（難燃剤3種、4種含有、高濃度）及び工業製品類似のABS樹脂を、それぞれ20枚ずつランダムに抜き取り、質量を秤量した後、試験に供した（計560枚）。試験後、質量を再秤量後、一部はそのままED-XRFを用いた元素分析や万能試験機を用いた強度試験を行い、元素挙動並びに曲げ強度を評価した。また一部は、凍結粉碎し均質化した後、溶解ー再沈を伴う有機分析を行い、有機系難燃剤の挙動評価、酸分解を伴う元素分析を行い、元素の挙動評価、並びにマイクロ燃焼カロリーメーターを用いた燃焼性試験を行い、熱物性を評価した。

装置及び器具

- ・スーパーキセノンウェザーメータ（スガ試験機製SX2D-75）
- ・精密天秤（メトラートレド製AX205）

耐候条件（詳細は上表参照）

- ブラックパネル温度：63 ± 3 °C
- 相対湿度：50 ± 5 %（照射時）
- 放射照度*：60 ± 2 W/m²（300 nmから400 nm）
- 試験時間：200時間及び500時間
- フィルタ：石英#295（室外環境）、石英#320（室内環境）
- 水噴霧サイクル：120分照射中水噴霧18分

試料

- ・ABS樹脂3種
- ・ABS樹脂4種
- ・高濃度ABS樹脂4種
- ・PC樹脂3種
- ・PC樹脂4種
- ・高濃度PC樹脂4種
- ・工業製品類似ABS樹脂

2) 溶出試験

溶出試験は環境庁告示13号⁴⁸⁾及び14号⁴⁹⁾に準拠することとしたが、試料量が50g必要なため、本研究課題ではスケールダウンをして実施した（ディスク1枚、1.5g程度）。凍結粉碎した樹脂試料（1.5g程度）を遠沈管に秤量後、純水（15mL）を入れ、振とう機で6時間水平振とうした。振とう後、メンブレンフィルタにてろ過を行い、ろ液にヘキサン（1mL）を加え液一液抽出後、ヘキサン層を分析試料とした。用いた告示は近年改訂され、特に溶出溶液である純水のpH調製が不要となった。

装置及び器具

- ・凍結粉碎機（ヴァーダー・サイエンティフィック製クライオミル）
- ・精密天秤（メトラートレド製 AX205）
- ・振とう機（タイテック製）
- ・メンブレンフィルタユニット（ナルゲン製）

溶出条件

- 振とう速度：200 rpm
- 振とう時間：6時間

ただし、 Sb_2O_3 は無機系難燃剤であり、他の有機系難燃剤とは異なる挙動を示すと考えられたため、一部の耐候試験後の樹脂試料を、ディスク状のまま溶出試験を別途実施した。

3) 気化試験

JIS K 7350-2 に準拠した耐候試験で、樹脂試料の表面温度を 63 °C と設定したため、耐候試験中にディスク状樹脂試料での気化試験を実施していると考えられた。そのため、本項では、凍結粉碎後の樹脂試料の気化試験を検討した。加熱脱着用のガラス管に凍結粉碎した試料試料をはかりとり、加熱脱着装置（本研究課題でのリース品）を備えた GC-MS で分析した。

装置及び測定条件（TD-GC-MS）

- 装置：TD-GC-MS（Agilent Technologies 製 GC6890、MS5973。Gerstel 製 TDU）
- カラム：DB-17MS（15 m×0.25 mm、0.15 μ m、J&W Scientific 製）
- 注入法：加熱脱着（脱着温度 63 °C または 83 °C。トランスファーライン：300 °C）
- 検出器：MS（230 °C、トランスファーライン：280 °C）
- オープン温度：50 °C（2 min）、10 °C/min→280 °C（15 min）

なお、ディスク状の樹脂試料に関する気化試験では、DB-17MS を備えたヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計（HS-GC-MS）を用いて確認試験をしており、添加した難燃剤の揮発がないことを確認した。HS での加熱温度は、TD-GC-MS と同様、63 °C 及び 83 °C であった。

（4）静的強度試験に関する概要説明

リサイクル・リユース等への有効利用を図るためには、物理的強度を評価することが重要である。一般的には、引張試験、曲げ試験、圧縮試験や衝撃試験などがあり、これら試験結果の組み合わせにより、総合的に試験片の物理的強度を評価している。本研究課題では、耐候試験前後の難燃剤及び元素の挙動の把握に力点を置いたため、樹脂試料の形状がディスク状となっており、一般的な強度試験を実施するために適した短冊状試験片への加工等が困難な状況である。しかしながら、本ディスクでも曲げ試験のみ実施することが可能であったため、一つの指標でしかないが、曲げ試験のみを実施し、曲げ弾性率及び曲げ強度を耐候試験前後のディスク状樹脂試料で評価した。以下に、曲げ試験に使用した器具及び試験条件等の詳細を示す。

1) 曲げ試験

JIS K 7171：2008²⁷⁾ に準拠し、曲げ試験を実施した。耐候試験未実施の樹脂試料及び耐候試験後の樹脂試料をディスク状のまま用いて、万能試験機により曲げ弾性率及び曲げ強度を評価した。なお、ディスクを短冊状試験片にも一部成形し、その評価結果がディスク状の樹脂試料とほぼ一致したことから、当該試験を実施した。

装置

- ・オートグラフ（島津製作所製 AG-10TD）

試験条件

- 試験室温度：23 ± 2 °C
- 試験室湿度：50 ± 5 %
- ロードセル容量：500 N
- 試験速度：1 mm/min
- 支点間距離：28 mm

圧子の半径：5.0 mm
支持台の半径：2.0 mm

(5) 燃焼性試験に関する概要説明

リサイクル・リユース等への有効利用を図るためには、熱物性を評価することも重要である。特に、電気電子機器筐体には難燃剤の添加が必須であり、この目的は筐体の着火を遅らせ、燃焼の拡大を抑えるためである。そこで、一般的には、熱物性の評価のため、燃焼試験、発熱性試験、酸素指数測定などが実施され、これら試験結果の組み合わせにより、総合的に試験片の熱物性を評価している。繰り返しになるが、本研究課題では、耐候試験前後の難燃剤及び元素の挙動の把握に力点を置いたため、樹脂試料の形状がディスク状となり、一般的な熱物性を評価するための十分な試料量確保が困難な状況である（基本的には、一辺 10 cm 以上の長方形試験片を用いるため）。しかしながら、採用した燃焼性試験では、粉碎した樹脂試料でも熱物性を評価することが可能であったため、ASTM D7309²⁸⁾に準拠した試験を実施し、熱物性の評価指標を得た。指標は、燃焼するときのエネルギー量として、Heat release capacity (J/g-K)、Specific Heat release (kJ/g) 及び Specific heat of combustion of fuel gases (kJ/g) の 3 つあり、大きい数値は燃焼性が高いことを示すものである。その他、Maximum specific heat release (燃焼する速度量であり、大きい数値は燃焼性が高い傾向)、Heat release temperature (最大速度時の温度で、温度が低いほうが着火しやすい傾向)、Yield of pyrolysis residue (炭化残渣の量で、残る量が多いと燃焼ガス成分が少なくなっている傾向) もパラメータとした。以下に、燃焼性試験に使用した器具及び試験条件等の詳細を示す。

1) 燃焼性試験

ASTM D7309²⁸⁾に準拠し、燃焼性試験を実施した。耐候試験未実施の樹脂試料及び耐候試験後の樹脂試料を凍結粉碎したものを用いて、マイクロ燃焼カロリーメーターにより、燃焼性に関する 6 つのパラメータを評価した。

装置

- ・カロリーメーター (ゴブマーク製 MCC-33-X-UL)

試験条件

試料調整：デシケータ保管 (4 時間以上)
測定温度：75 °C から 850 °C
昇温速度：1.0 °C/sec
酸素濃度：20 % v/v (総流量 100 mL/min)
燃焼温度：900 °C

試料*

- ・ABS 樹脂 4 種
- ・高濃度 ABS 樹脂 4 種
- ・PC 樹脂 4 種
- ・高濃度 PC 樹脂 4 種
- ・工業製品類似 ABS 樹脂

*各樹脂試料において、耐候試験未実施、室内環境 500 時間、室外環境 500 時間の 3 試料

(6) 分光分析に関する概要説明

リサイクル・リユース等への有効利用を図るためには、物性評価が重要であることはすでに述べた。ライフサイクルにおいては、電気電子機器筐体の、特に表面部は光にさらされ、かつ、物理的な衝撃を受けるなど、外部からのストレスを受け続ける。そこで、分光分析により樹脂表面を評価し、物理的な曲げ強度、熱物性からの試験結果と組み合わせ、総合的な樹脂試料の評価に活用することとした。本研究課題では、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) による樹脂表面の評価を実施した。また、廃棄樹脂の判別用途に元素分析計も適用し、含まれる炭素、水素、窒素の比からの樹脂判定も行った。以下に、FTIR 及び元素分析計で使用した試薬・器具等の詳細を示す。

1) FTIR 分析

耐候試験未実施の樹脂試料及び耐候試験後の樹脂試料に関し、ディスク状のまま FTIR 分析にて、樹脂表面の赤外分光スペクトルを評価した。

装置

・FTIR (Thermo Fisher Scientific 製 Nicolet 6700)

試験条件

スキャン回数：8回

分解能：4

検出器：DTGS KBr

波数：650 cm⁻¹から 4000 cm⁻¹

試料*

- ・ABS 樹脂 3 種
- ・ABS 樹脂 4 種
- ・高濃度 ABS 樹脂 4 種
- ・PC 樹脂 3 種
- ・PC 樹脂 4 種
- ・高濃度 PC 樹脂 4 種
- ・工業製品類似 ABS 樹脂

*各樹脂試料において、耐候試験未実施、室内環境 200 時間・500 時間、室外環境 200 時間・500 時間の 5 試料

併せて、工業製品への応用も目指し、FTIR 分析にて ABS 樹脂、PC 樹脂だけでなく、複数の母材分析（ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル）を実施した。

2) 元素分析

また、ABS 樹脂には構成元素として窒素が含まれているため、元素分析計による母材分析も実施した⁵¹⁾。

装置

・元素分析計（ヤナコテクニカルサイエンス製 MT-5)

試験条件

測定元素：炭素、水素、窒素

試料量：2 mg 程度

キャリアガス：ヘリウム

助燃ガス：高純度酸素

温度設定：試料炉 950 °C、還元炉 550 °C

(7) 樹脂試料中の難燃剤分析に関する有機分析法の開発等に関する概要説明

本研究課題で作製した樹脂試料中の難燃剤量は既知量であるが、耐候試験前後の樹脂試料中の難燃剤挙動を把握するためには、特に当該試料の評価に適した有機分析法が必要となる。一般的には、樹脂試料を有機溶媒で溶解し、貧溶媒を加えることでポリマー成分を再沈殿させ、上澄み液を分析する手法が用いられている。そこで、「溶解-再沈殿」を用いた手法、及び特定の方法による分析値のバイアスを避けるため、妥当性確認用の手法も併せて検討することで、本研究課題に適切な分析法を見出すことが重要となる。

ここでは、溶解操作を一般的な超音波発生装置 (UE) からマイクロウェーブ支援抽出装置 (MAE) に置き換えて、手法の検討を行った。MAE は、近年、省溶媒化を実現するために有効な抽出操作の一つとして、特に環境分析で利用事例が増えている^{52,53)}。以下に、有機分析法の開発等で使用した試薬・器具等及び分析装置・条件等の詳細を示す。なお、一次標準測定法^{29,30)}の一つである同位体希釈質量分析法 (IDMS) をすべての樹脂試料の分析に採用する予定であったが、工業製品類似の樹脂試料は分析対象物質の濃度が非常に高く (パーセントオーダー)、同位体標識体標準溶液を準備することが困難となったため、本研究課題では内標準法を採用した。分析精度に関しては、内標準法でも IDMS とほぼ同程度であるため、課題遂行に関して支障はない。

1) 難燃剤分析の検討

MAE の条件検討には、凍結粉碎した樹脂試料を用いた。作製した樹脂試料のように分析対象物質を、実際の工業製品のように成形したものを試料とすることは、分析法の妥当性確認を行う上で、特に抽出法の正確な評価のために有効である。MAE には MARS_x を使い、溶媒の種類 (テトラヒドロフラン、トルエン、時間

(10分、20分)、温度(60℃、90℃、120℃)の各条件を変えて抽出効率の検討を行った。得られた抽出液は、*n*-ヘキサンを用いた再沈法により精製した。除去しきれない夾雑物が分析装置での分析対象物質の分析中に特定のバイアス(例えば、分析値の過大評価)となる可能性があるため、マトリックスマッチング法⁵⁴⁾を用いて分析した。溶解・抽出前にクリーンアップスパイクとしてPCB 170を試料に添加、シリジンスパイクとしてはPCB 180を用いた。また、既往の研究で多く用いられていることから、UEも抽出効率の検討に使用し、それらの結果をMAEと比較した。UEを用いた検討では、溶媒にテトラヒドロフランを用いて60分間の抽出条件を採用し、その後*n*-ヘキサンを加え、樹脂成分の再沈殿を行う手法が、最も分析精度の良い条件であった。MAE、UEを用いた手法から得られた最終溶液はGC-MSで分析した。定性は標準品等から判断した保持時間及びイオン強度の強い2つのイオンのピーク面積比が標準品と±15%以内のものを分析対象物質の難燃剤と判断した。定性されたピーク面積値を使用して内標準法により難燃剤を定量した。

装置

- ・凍結粉砕機(ヴァーダー・サイエンティフィック製クライオミル)
- ・精密天秤(メトラートレド製AX205)
- ・振とう機(タイテック製)
- ・遠心分離機(3000 rpm、2分間)
- ・超音波発生装置(Leo Ultrasonic製Leo-801)
- ・マイクロウェーブ支援抽出装置(CEM製MARS_{XL})

測定条件(GC-MS)

装置:GC-MS(Agilent Technologies製GC6890、MS5973N)
 カラム:DB-5MS(30 m×0.25 mm、0.25 μm、J&W Scientific製)
 注入法:オンカラム(オーブントラックモード)
 検出器:MS(230℃)
 オープン温度:50℃(2 min)、10℃/min→280℃(15 min)

試料及び試薬

- ・DP標準液(幾何異性体であるanti体及びsyn体、CIL製)
- ・TBBPA標準液(Wellington Laboratories製)
- ・TPP標準液(Wellington Laboratories製)
- ・クリーンアップスパイク溶液(PCB170、Cambridge Isotope Laboratories製)
- ・シリジンスパイク溶液(PCB180、AccuStandard製)
- ・標識体DP標準液(anti体及びsyn体、CIL製)
- ・標識体TBBPA標準液(Wellington Laboratories製)
- ・標識体TPP標準液(Wellington Laboratories製)
- ・テトラヒドロフラン(関東化学製)
- ・トルエン(関東化学製)
- ・*n*-ヘキサン(関東化学製)
- ・ABS4種(試料量:0.1 g以上)

2) 樹脂試料中難燃剤の均質性評価

作製した樹脂試料の均質性評価はED-XRF分析にて元素を指標に実施したが、RoHS指令の特定臭素系難燃剤の規制値を参考にした、調製濃度の低い樹脂試料におけるりんではED-XRF分析での標準偏差が良くなく、有機物である難燃剤(TPP)の均質性に疑義が持たれた。そこで、調製濃度の低い樹脂試料では、ED-XRF分析とは別に、難燃剤分析による均質性評価を実施した。用いた手法は、(7)1)で妥当性確認した操作(UEを用いた手法)を使用し(詳細は4.)、得られた結果の均質性評価は不確かさガイド⁵⁵⁾に従い、分散分析により求めた。

測定条件(GC-MS)

装置:GC-MS(Agilent Technologies製GC6890、MS5975)
 カラム:DB-17MS(15 m×0.25 mm、0.15 μm、J&W Scientific製)
 注入法:オンカラム(オーブントラックモード)
 検出器:MS(230℃)
 オープン温度:50℃(2 min)、10℃/min→280℃(15 min)

試料及び試薬

- ・クリーンアップスパイク溶液 (p, p' -DDE、和光純薬工業製)
- ・シリンジスパイク溶液 (p, p' -DDD、和光純薬工業製)

3) 耐候試験前後の樹脂試料中難燃剤の挙動把握

難燃剤分析は、耐候試験前後の樹脂試料で実施し、難燃剤の濃度変化や分解物の有無を確認した。分解物分析はGC-MSのスクリーンモードで実施した。なお手法は、(7) 1) で妥当性確認した操作(UEを用いた手法)を使用した(詳細は4.)。

(8) 耐候試験前後の樹脂試料中元素の分析に関する概要説明

本研究課題で作製した樹脂試料中の難燃剤量は既知量であるため、その構成元素量も既知となる。そのため、ED-XRF分析にて得られたX線強度を用いた元素の半定量は可能であると考えられる。そこで、まず、スクリーニング分析として、元素量の変動をED-XRF分析にて評価した。ただし、ED-XRF分析での定量値に関する分析精度が、本研究課題での耐候試験前後の樹脂試料中の元素挙動の把握には十分ではない可能性も考えられる。そこで、分析対象物質である4元素(塩素、臭素、りん、アンチモン)をそれぞれ定量分析し、それらの結果から樹脂試料中の元素の挙動把握も併せて行う。ここで採用する手法は、(2) 2) で採用したED-XRFだけでなく、塩素・臭素では検量線法を用いた燃焼イオンクロマトグラフィー(CIC)を、りん・アンチモンでは検量線法を用いた誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICPOES)を基本とした。RoHS指令の特定臭素系難燃剤の規制値を参考にした、調製濃度が低い樹脂試料中のアンチモンでは、一次標準測定法^{29,30)}の一つであるIDMSを用いた誘導結合プラズマ質量分析法(ICPMS)を適用⁵⁶⁾し、ICPOESの分析精度を確認した。以下に、元素分析で使用した試薬・器具等及び分析装置・条件等の詳細を示す。

1) ED-XRF

耐候試験前後の樹脂試料中の元素の挙動を把握するためのスクリーニング評価でのED-XRF分析の条件は、4元素を一斉に、高感度で分析したいため、軽元素の高感度化を図った真空の分析条件(2) 2)を用いた。基本的には、耐候試験未実施のディスク及び耐候試験後のディスクを、同一のシーケンスで、複数回分析した結果を用いて評価した。

2) CIC

塩素系及び臭素系難燃剤の構成成分である塩素及び臭素は、検量線法を用いたCICにて定量分析をした。元素分析用の純水は、ミリポア製Milli-Q Advantage微量元素分析タイプで採水したものをを使用した。産業技術総合研究所計量標準総合センター製NMIJ CRM 3008-aを純水で溶解した塩化物イオン標準液、臭化カリウムを純水で溶解した臭化物イオン標準液を校正用標準溶液として用いた。検量線用の標準溶液は、樹脂試料中の元素濃度に対応するように、少なくとも3点調製した。その相関係数(r^2)は0.995以上であった。溶離液は、炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムを純水で溶解、調製し、吸収液は30%過酸化水素を純水で希釈して用いた。

装置及び測定条件(CIC)

装置：CIC(燃焼分解装置：三菱化学アナリティック製AQF-2100H、イオンクロマトグラフ：ダイオネクス製DX-500)

炉温度：900℃から1000℃

燃焼ガス：酸素(400 mL/min)

キャリアガス：アルゴン(200 mL/min)

吸収液量：5 mL

燃焼時間：25分

カラム：IonPac AG22(50 mm×4.0 mm id)、IonPac AS22(250 mm×4.0 mm id、ともにThermo Scientific製)

カラムオープン温度：30℃

溶離液：4.5 mmol/L炭酸ナトリウム、1.0 mmol/L炭酸水素ナトリウム

流速：1.0 mL/min

試料*及び試薬

- ・ABS3種

- ・ABS4 種
- ・高濃度 ABS 樹脂
- ・PC3 種
- ・PC4 種
- ・高濃度 PC 樹脂
- ・工業製品類似 ABS 樹脂

*各樹脂試料において、耐候試験未実施、室内環境 200 時間・500 時間、室外環境 200 時間・500 時間の 5 試料

- ・塩化ナトリウム（産業技術総合研究所計量標準総合センター製認証標準物質 NMIJ CRM 3008-a）
- ・臭化カリウム（Sigma-Aldrich 製）
- ・炭酸ナトリウム（和光純薬工業製）
- ・炭酸水素ナトリウム（和光純薬工業製）
- ・30 %過酸化水素（和光純薬工業製）

器具

- ・精密天秤（メトラートレド製 XP205）
- ・秤量用セラミック製ボート（三菱アナリティック製）

3) ICPOES

りん系及び無機系難燃剤の構成成分であるりん及びアンチモンは、検量線法を用いた ICPOES にて定量分析した。りんでは切断した樹脂試料を、各種酸で分解した後、希硝酸で加温溶解して最終溶液とした操作系、及びマイクロウェーブ酸分解による操作系で分析した。アンチモンではマイクロウェーブ酸分解による操作系に、検量線法または IDMS を組み合わせた手法にて評価した。検量線用の標準溶液は、樹脂試料中の元素濃度に対応するように、少なくとも 3 点調製した。その相関係数 (r^2) は 0.995 以上であった。りん及びアンチモン分析は東レリサーチセンターまたは住化分析センターに外注した。

装置及び測定条件（りん：ICPOES）

装置：ICPOES（セイコー電子工業製 SPS4000）

出力：1.3 kW

プラズマガス：16.0 L/min

補助ガス：0.5 L/min

キャリアガス：1.0 L/min

積分時間：6 sec

繰り返し数：3 回

測定波長 177.499 nm、213.618 nm

試料*及び試薬

- ・ABS3 種
- ・ABS4 種
- ・高濃度 ABS 樹脂
- ・PC3 種
- ・PC4 種
- ・高濃度 PC 樹脂
- ・工業製品類似 ABS 樹脂

*各樹脂試料において、耐候試験未実施、室内環境 200 時間・500 時間、室外環境 200 時間・500 時間の 5 試料

- ・70 %硝酸（関東化学製電子工業用）
- ・硫酸（佐々木化学薬品製特級 95 %以上）
- ・60 %過塩素酸（Sigma-Aldrich 製特級）
- ・元素標準液（関東化学製 1000 mg/L）

または、

装置及び測定条件（アンチモン：ICPOES）

装置 ICPOES（日本ジャーレルアッシュ製 IRIS Advantage）

高周波出力：1150 W

プラズマガス：15 L/min
 補助ガス 0.5 L/min
 ネブライザー圧力：30.06 psi
 測定波長：206.833 nm

試薬

- ・70 %硝酸（和光純薬製電子工業用）
- ・硫酸（和光純薬製特級）
- ・ふっ化水素酸（和光純薬製特級）

4) ICPMS

アンチモン分析では、検量線法を用いた ICPOES の定量分析結果の分析精度の確認のため、一部の樹脂試料で IDMS を組み合わせた ICPMS にて定量分析した。結果として、検量線法を用いた ICPOES の分析精度は、本研究課題での耐候試験前後の樹脂試料中の元素の挙動を把握するには、十分であることが明らかとなった。以下に条件等を示す。

装置及び測定条件

装置：ICPMS (Agilent Technologies 製 7500cs)
 出力：1600 W
 プラズマガス：15.0 L/min
 補助ガス：0.5 L/min
 キャリアガス：0.8 L/min
 ドウエル時間：1 msec
 繰り返し数：10 回
 測定質量 ^{121}Sb 、 ^{123}Sb

試料*及び試薬

- ・ABS4 種
- ・PC4 種
- *各樹脂試料において、耐候試験未実施、室外環境 200 時間・500 時間の 3 試料
- ・70 %硝酸（関東化学製電子工業用）
- ・硫酸（佐々木化学薬品製特級 95 %以上）
- ・60 %過塩素酸（Sigma-Aldrich 製特級）
- ・36 %塩酸（関東化学製）
- ・フッ化水素酸（和光純薬製）

4. 結果及び考察

3. の各項に対して、結果及び考察を以下にそれぞれ述べる。

(1) 難燃剤分析の校正用標準品の評価

1) 校正用標準品の純度評価

a) 凝固点降下法での純度

本研究課題での分析対象物質である有機系難燃剤 4 種 (DP、TBBPA、TPP、DBDE) を用いて校正用標準溶液を作製する際に、その正確性が定量分析には重要となる。そこで、調製の際、はかりとりの精度に直接関係のないパラメータである純度を評価した。DP、TBBPA、TPP 及び DBDE の市販校正用標準品に対し、一次標準測定法の一つである凝固点降下法^{29,30)}、及び差数法を可能な限り適用し、それらの純度を評価した。結果を下表に示す。

表 3 有機系難燃剤 4 種の純度

純度	凝固点降下法 (mol/mol)	差数法 (kg/kg)
DP	—	0.9987 ± 0.0001
TBBPA	0.9984 ± 0.0007	0.9990 ± 0.0001
TPP	0.9978 ± 0.0003	0.9999 ± 0.0001
DBDE	0.9965 ± 0.0010	0.9975 ± 0.0002

*数値は、平均±標準不確かさを示す。

4 種の有機系難燃剤の純度評価に DSC を用いた凝固点降下法を適用したところ、3 種の有機系難燃剤 (TBBPA、TPP、DBDE) に適用可能であった。一例として TBBPA の DSC チャートを下図に示す。

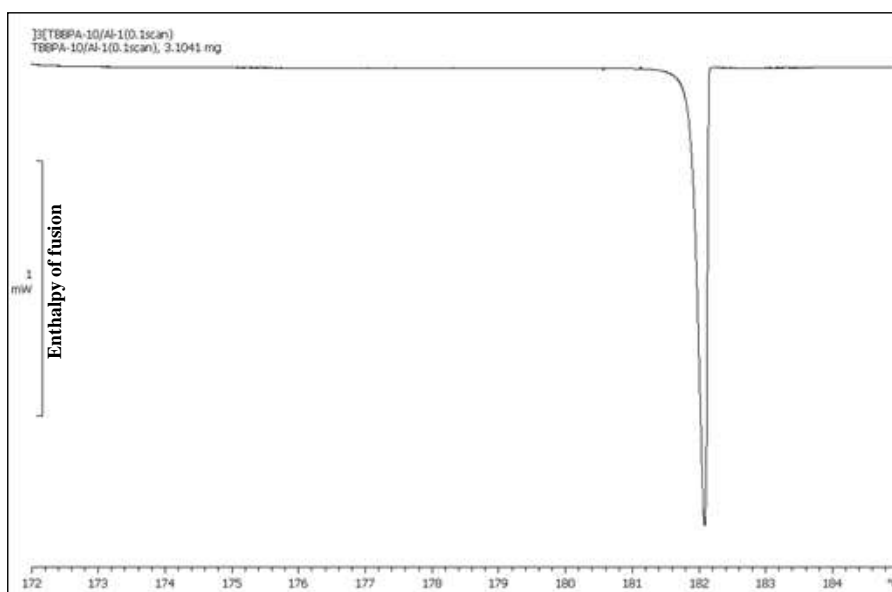


図 3 TBBPA の DSC による融解チャート (横軸は温度、縦軸は融解エンタルピーを示す)

結果として、TBBPA では(0.9984 ± 0.0007) mol/mol、TPP では(0.9978 ± 0.0003) mol/mol、DBDE では(0.9965 ± 0.0010)であった (少なくとも分析回数 3 回、括弧内は平均±標準不確かさ)。

標準偏差の最も小さかった TPP では、高感度アルミパンを用いて試料調製を行い、併せて DSC を用いた凝固点降下法を適用し、標準アルミパンでの純度と比較した。結果として、(0.9978 ± 0.0006) mol/mol であった (分析回数 4 回)。平均はよく一致していたが、標準偏差が高感度アルミパンで大きくなった。高感度アルミパンを用いることで、高精度の分析結果 (ここでは、標準偏差の減少を意図した) を期待したが、高感度アルミパンでの試料調製では充填試料を押しつぶさないで密閉困難であることが明らかとなり、逆に、この操作により試料への熱伝導効率が一定となりづらく、期待される分析結果が得られなかったと考えられた。

また、臭素系難燃剤の結果は、TPP よりも標準偏差が大きい傾向であった。この傾向は臭素系難燃剤の物理化学的特性である熱分解に起因していると考えられた⁵⁷⁾。ただし、顕著に熱分解し、適用困難ではないかと考えていたが、我々の分析条件 (1 回目の分析で試料の均質化、2 回目の分析が本測定) では、適用困難になるほどの悪影響は分析中に観測されなかった。そのため、臭素系難燃剤である TBBPA や DBDE において、特に問題なく純度が評価できた。なお、熱分解が観測された場合、チャート上の融解ピーク形状や融解温度の再現性が低下し、一定のチャートが得られない。

同じ臭素系難燃剤である DBDE では、分析可能であった分析対象物質のなかで、最も付随する標準不確かさが大きかった。これは、DBDE は融点が高く (約 300 °C)、DSC 分析中に密封した標準アルミパンにひずみが生じ、エンタルピーの再現性が低下する可能性に起因していると考えられた。そこで、高温高压耐用のサンプルパンに、DBDE を密封した結果と比較したところ、標準不確かさの範囲内で一致していた (高温高压耐用品サンプルパンでの結果 : (0.9968 ± 0.0027) mol/mol)。そのため、標準アルミパンでの結果は妥当で

あると判断した。

凝固点降下法の結果として、DPを除く、有機系難燃剤3種の純度評価を実施することができた。なお、表中の土後の数値は標準不確かさで、**3. (1) 1)**で示した式の各項の不確かさを見積もり、合成したものである。一例として、TPPの純度評価に関する不確かさバジェット表を以下に示す。

表4 TPPのDSCによる純度評価に関する不確かさバジェット表

不確かさの要因	標準不確かさ成分の値		標準不確かさの値	感度係数		合成標準不確かさ
X_i	X_i		$u(X_i)$	$c_i = \partial f / \partial x_i$		の成分 $u_i = c_i u(X_i)$
不純物濃度の測定差 (X_{ip})	0.224	%	0.017	1		0.017
測定ばらつき			0.014			
断熱型熱量計との誤差			0.010			
van't Hoff式の近似			2.51×10^{-6}			
van't Hoff plotの傾き	—		—	X_{ip}/a		—
気体定数R	8.314	J/mol K	7.50×10^{-6}	$-X_{ip}/R$	-2.69×10^{-2}	2.02×10^{-7}
融解エンタルピー (ΔH_f)	29546	J/mol	2489	X_{ip}/DH	7.58×10^{-6}	0.019
校正許容差			2449			
SRM2225			6.870			
SRM2232			98			
秤量			434			
分子量			0.950			
純物質の融点 (T_0)	322	K	0.184	$-2 X_{ip}/T_0$	-1.39×10^{-3}	2.56×10^{-4}
校正許容差			0.082			
SRM2225			0.165			
SRM2232			0.0001			

TPPでは、不確かさの主要因は、不純物濃度の測定差（いわゆる標準偏差）及び融解エンタルピーのばらつきであった。

DPでは、幾何異性体が約1:4（syn体、anti体）の割合で存在したため、凝固点降下法で適切な純度評価が困難であったと考えられた。DPのDSCチャートを下図に示す。

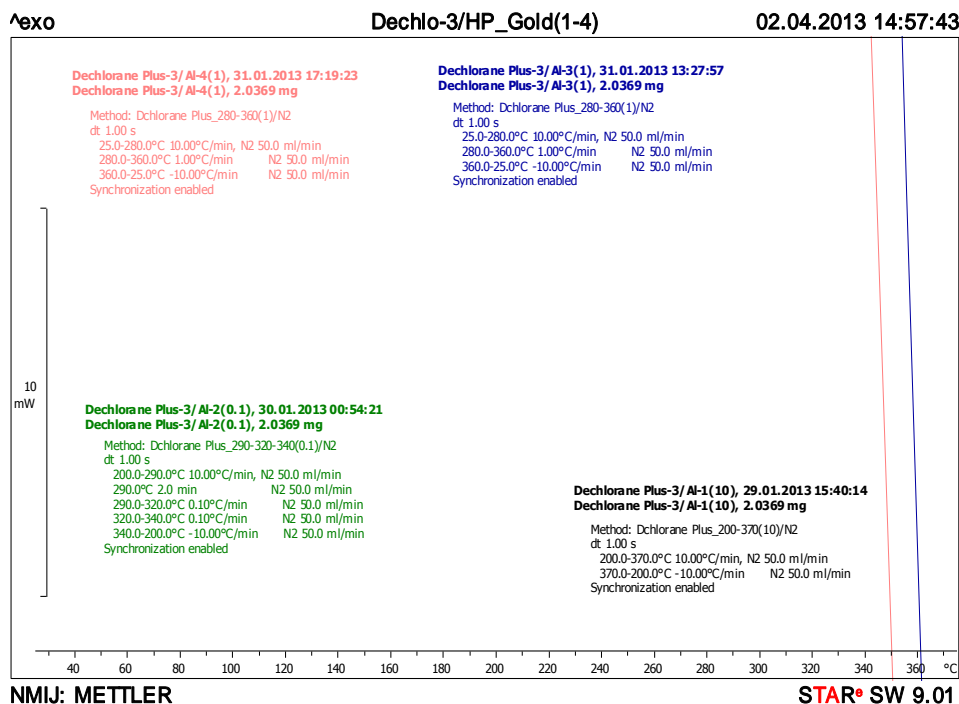


図4 DPのDSCによる融解チャート（横軸は温度、縦軸は融解エンタルピーを示す）

TBBPA の融解チャートと比較すると、融解ピーク（下向きのピーク）が 200 °C 付近に出現することもあるれば、300 °C 付近の場合もあり、明らかに再現性が良くないことが繰り返し分析により明らかとなった。凝固点降下法は、より高純度の分析対象物質（モル純度として 0.99 mol/mol 以上）に適用が推奨される方法^{58, 59)}であるため、幾何異性体が不純物として相互作用したことが原因だと考えられた。

b) 差数法での純度

凝固点降下法から得られた純度の妥当性確認として差数法を実施した（ただし、DP では妥当性確認とはならない）。差数法では、2 種類のカラムを用いて、まず主成分類似物の分析を実施し、主成分の面積分率を評価した。そして、面積分率が低い分析条件、つまり、より多くの不純物が分離可能な分析条件を GC-FID の結果として採用した。

表 5 GC-FID による有機系難燃剤の面積分率

	用いた分析カラム	
	HP-5	Rtx-35
DP	0.9987	0.9993
TBBPA	0.9993	0.9990
TPP	0.9999	0.9999
DBDE	0.9980	0.9975

結果として、DP では HP-5 カラムの分析条件、TBBPA 及び DBDE では Rtx-35 カラムの分析条件が採用された（TPP では分析カラム間で有意差なし）。

KFT は、分析対象物質において極微量の水が検出された（DP:0.000051 kg/kg、TBBPA : 0.000035 kg/kg、TPP : 0.000031 kg/kg、DBDE : 0.000033 kg/kg）。

また、蒸発残分は、V0 で検出下限以下であったため、本研究課題では 0 とした。

凝固点降下法及び差数法から得られた純度の結果は、TBBPA 及び DBDE では不確かさの範囲内で一致していた。ただし、TPP では方法間差が大きく、差数法では不純物を補足できていない可能性が考えられた。松神らは、液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS）を用いて、縮合型りん系難燃剤中の単量体型のりん系難燃剤が不純物として含まれていることを報告⁶⁰⁾しており、他装置による不純物検出の必要性が示唆された。ただし、本研究課題での樹脂試料中の難燃剤の挙動に関する標準偏差は少なくとも 5% 程度であり、純度評価に関する方法間差（0.2% 程度）を議論する重要性は低いと考え、これら純度をそのまま採用したが、方法間差を標準不確かさとして最終的には盛り込んで評価した（4.（7）で盛り込まれているが、難燃剤分析の標準偏差の法が有意に大きく、その差異は実際には確認できない）。

2) 校正用標準液の調製

有機系難燃剤 4 種（DP、TBBPA、TPP、DBDE）の校正用標準溶液を、質量比混合法³³⁾を用いて調製した。溶質は、4. 1) で純度評価した校正用標準品を用いた。DP を除く、分析対象物質では、特に標準溶液中での安定性に懸念がなく、明らかな濃度低下が観測されなかった。

DP では、幾何異性体である anti 体の標準溶液での安定性に疑義があることが報告^{39, 40)}されており、本研究課題でも確認試験を実施した。下図に幾何異性体の構造式を示す。

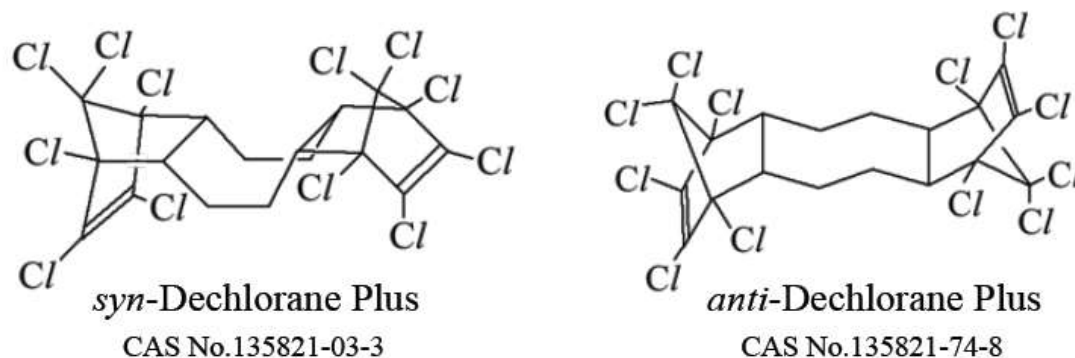


図5 DPの幾何異性体 (syn体:左図、anti体:右図、引用文献⁴⁰⁾)

次に、GC-MSで得られたトータルイオンクロマトグラムを下図に示す。

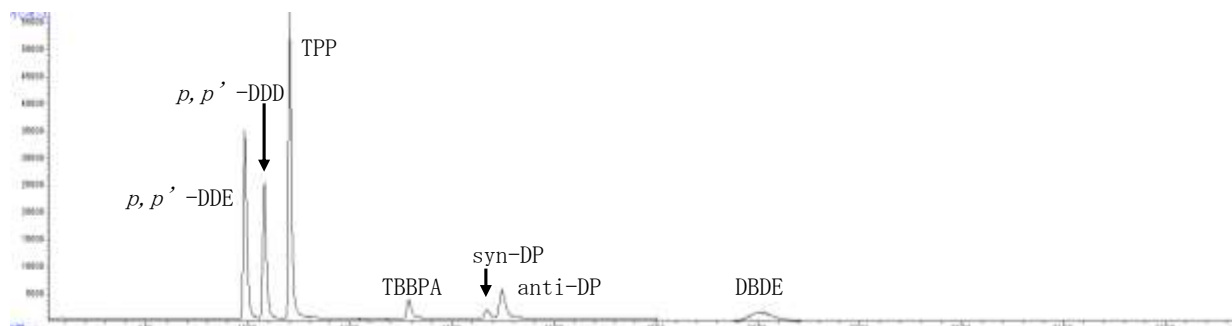


図6 本研究課題での分析条件で得られたトータルイオンクロマトグラム (DB-5MS)

幾何異性体である syn 体及び anti 体は十分に分離しているため、異性体比を比較することが可能であった。

最後に、anti 体が全 DP 量に占める割合 (F_{anti}) を用いて、懸念されている保存安定性を評価した。GC-MS 及び GC-FID 両方で評価したが、ここでは GC-FID での結果を下図に示す。評価時期は、2014 年 1 月 (校正用標準液の調製月)、2014 年 10 月、2015 年 1 月、2015 年 11 月で各時期 1 本ずつランダムに抜き取り、その比を算出した。

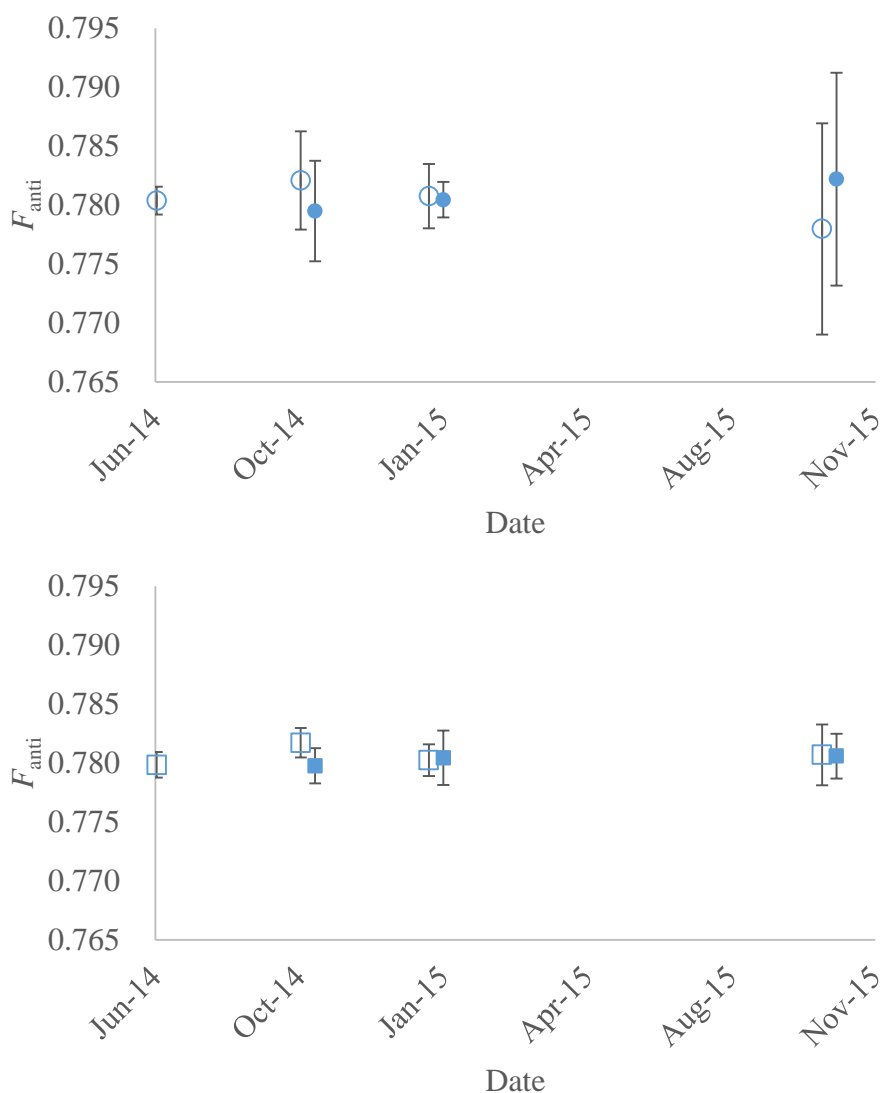


図7 GC-FIDによる F_{anti} の経時変化（○ノナン溶液、□トルエン溶液。白抜きは室温、塗りつぶしは冷凍保管。バーは標準偏差を示す）

F_{anti} を指標とし、ノナン溶液（上図）及びトルエン溶液（下図）を比較したところ、比の変動はほとんど観測されなかった。また、室温・冷凍保管でも有意な差異は認められなかった。結果として、本研究課題ではDPの標準溶液での保存安定性に関して問題は認められなかった。これは、本研究課題の保管・調製条件下では、幾何異性体の物性に違いが生じなかったことを示しており、現状、どちらの校正用標準溶液を用いて定量分析を実施しても問題がないと考えられた。ただし、ノナン溶液での標準偏差（1本につき分析回数3回の標準偏差：0.69%～2.5%）はトルエン溶液より若干大きかった（1本につき分析回数3回の標準偏差：0.6%～1.3%）ため、また時間経過に伴い、標準偏差が拡大している傾向にも見えるため、より長期の保管にはトルエン溶液が適していると考えられた。既報でも、ノナン溶液のみで変動が観測されたため、よく一致した結果であった。なお、標準溶液の保存安定性への疑義はanti体の濃度減少^{39,40}であったが、これは分解ではなく、容器壁面への吸着⁴⁰と考えられており、今回使用したアンプル管ではそのような作用が小さかったのかもしれないと考えられた。

以上の結果を踏まえ、本研究課題での標準溶液はトルエン溶液とし、冷凍保存したものを定量分析に使用した。

(2) 樹脂試料の作製

1) 作製した樹脂試料

本研究課題では、ABS3 種ディスク、ABS4 種ディスク、PC3 種ディスク、PC4 種ディスク、工業製品中の難燃剤濃度を参考にした、高濃度 ABS 樹脂（4 種含有）及び高濃度 PC 樹脂（4 種含有）、並びに工業製品類似 ABS 樹脂（3 種含有。ただし、TBBPA、DBDE、 Sb_2O_3 ）の計 7 種類の樹脂試料を作製した。以下に各ディスクを示す。

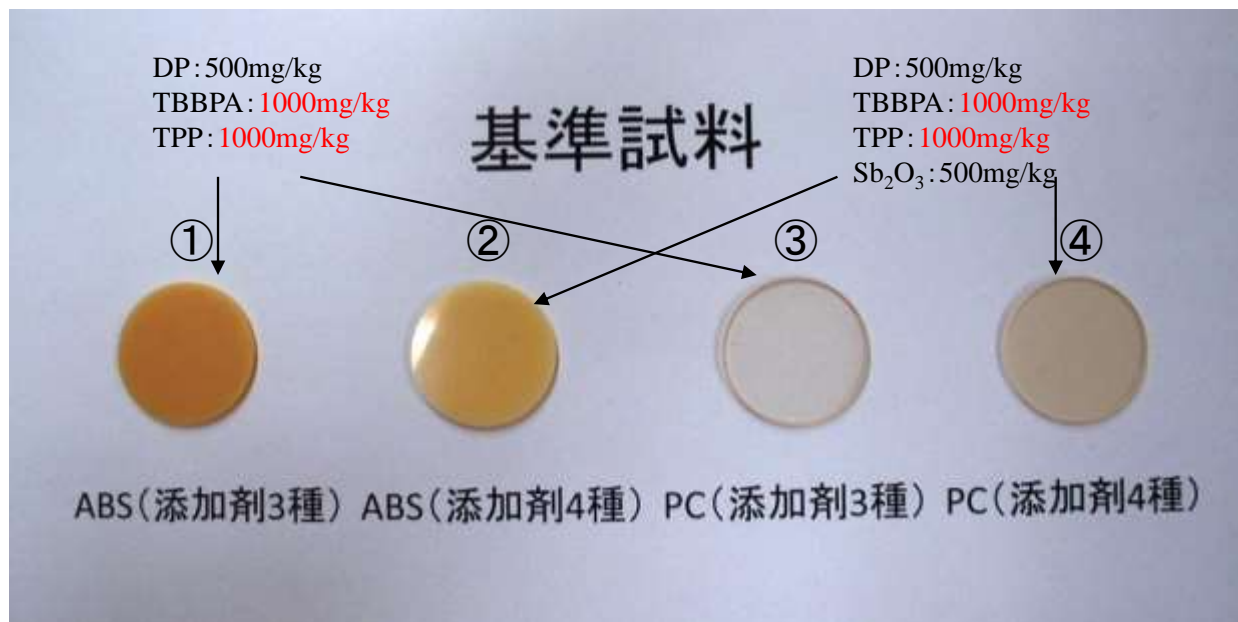


図 8 作製した樹脂試料（RoHS 指令の特定臭素系難燃剤の規制値を参考にした 0.1 %程度）

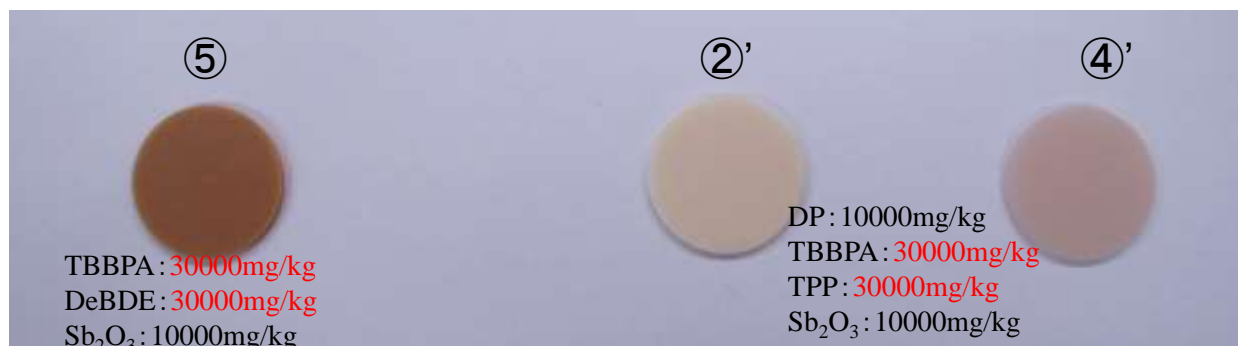


図 9 作製した樹脂試料（工業製品中の難燃剤濃度を参考にした数%程度）。⑤は工業製品類似の樹脂試料。

PC 樹脂では透明度が、ABS 樹脂よりも高く、光の影響が表面だけに留まらないのではと考えられた。また、高濃度の難燃剤を添加したディスクは色味が濃くなる傾向が見られた。

次に、作製した難燃剤含有 ABS 樹脂試料及び PC 樹脂試料中の有機系難燃剤の調製濃度、及び添加した難燃剤の構成元素から算出される元素濃度を下表に示す。数値は混練時に添加した樹脂及び難燃剤の質量に基づいた調製値である。なお、調製は、RoHS 指令の規制値を参考にした樹脂試料においては、有機系難燃剤の調製濃度が規制値である 1000 mg/kg になるようブランクの各樹脂に添加し、調製した（DP は比較対照のため半分の 500 mg/kg）。無機系難燃剤 Sb_2O_3 はハロゲン系難燃剤のあくまで助剤であるため 500 mg/kg になるよう添加した。元素濃度は難燃剤分子を構成する元素に基づき算出したため、一分子に一元素しか存在しないりん濃度は他と比較して低かった。また、工業製品中の難燃剤濃度を参考にした樹脂試料では、有機系難燃剤の調製濃度が 3 %程度（30000 mg/kg）になるようブランクの各樹脂に添加し、調製した（DP は比較対照のため 1 %程度の 10000 mg/kg）。 Sb_2O_3 は DP と同濃度になるよう添加した。工業製品類似の樹脂

試料では、DBDE だけでなく、TBBPA も添加し、どちらも 3 %程度 (30000 mg/kg) になるようブランクの各樹脂に添加し、調製した。よって、臭素濃度は合算値となる。Sb₂O₃ も 1%程度 (10000 mg/kg) になるよう添加した。

表 6 ABS 樹脂試料中の難燃剤及び元素濃度 (mg/kg)

化合物名	調製濃度		元素濃度	
	ABS3種	ABS4種	ABS3種	ABS4種
DP	496	489	323	319
TBBPA	949	960	558	564
TPP	987	979	94	93
Sb ₂ O ₃	-	507	-	423

表 7 PC 樹脂試料中の難燃剤及び元素濃度 (mg/kg)

化合物名	調製濃度		元素濃度	
	PC3種	PC4種	PC3種	PC4種
DP	511	498	333	324
TBBPA	1009	982	593	577
TPP	997	983	95	93
Sb ₂ O ₃	-	487	-	407

表 8 工業製品中の難燃剤濃度を参考にした樹脂試料中の難燃剤及び元素濃度 (mg/kg)

化合物名	調製濃度			元素濃度		
	高濃度ABS	高濃度PC	工業製品類似ABS	高濃度ABS	高濃度PC	工業製品類似ABS
DP	10105	10015	-	6577	6518	-
TBBPA	30247	29193	36904	17775	17156	21687
DBDE	-	-	37070	-	-	30882
P	29988	29788	-	2847	2828	-
Sb ₂ O ₃	9966	10138	9608	8325	8468	8026

RoHS 指令の特定臭素系難燃剤の規制値を参考にした 0.1 %程度の試料では、特段、作製上問題は発生しなかったが、工業製品中の難燃剤濃度を参考にした数%程度の樹脂試料では、混練中に発泡が確認され、成形が困難となった。温度を上げることで発泡を抑えることができたが、RoHS 指令の特定臭素系難燃剤の規制値を参考にした樹脂試料数と比較すると、絶対数は減っていた。ただし、本研究課題で使用するには問題ない樹脂試料数の確保はできている。

難燃剤の調製濃度や、難燃剤の添加量に基づく元素濃度の妥当性は実測をすることで確認した (後述)。

2) 作製した樹脂試料の均質性評価結果

作製した樹脂試料の均質性評価は、元素含有プラスチック標準物質の均質性評価法^{43,44)}を参考に、ED-XRF 分析により評価した。樹脂試料の均質性結果を下表に示す。検出された元素は、添加した難燃剤を構成する上で特徴的なものを分析対象とした。これにより、本研究課題での軽元素であるりんや塩素と、臭素などを同時に、かつ高感度で分析する必要が生じたため、既報⁴⁵⁾を参考に真空条件を採用し、りんの高感度化に努めた。

表 9 ED-XRF 分析により評価した各元素の X 強度に関する標準偏差 (%)

元素	ABS3種	ABS4種	PC3種	PC4種	高濃度ABS	高濃度PC	工業製品類似ABS
塩素	0.90	0.68	1.18	0.75	0.47	0.51	-
臭素	0.75	0.83	0.97	0.91	0.78	0.59	0.51
りん	2.26	1.89	3.97	4.32	0.95	1.00	-
アンチモン	-	1.07	-	0.62	0.62	0.58	0.58

工業製品中の難燃剤濃度を参考にした数%程度の試料3種（表では右から3つの樹脂試料）では、標準偏差が小さく、最大でも1%程度と良好な均質性を示した。この数値は、下表で示す元素濃度を認証した標準物質と同等な均質性であった。

表10 標準物質に含有する元素の均質性評価結果

元素	標準偏差 (%)	評価手法	樹脂	標準物質名	文献
塩素	0.66	XRF	高密度ポリエチレン	BCR-681	61)
臭素	2.14	XRF	ポリプロピレン	NMIJ CRM 8137-a	62)
りん	1.81	XRF	高密度ポリエチレン	BCR-681	61)
アンチモン	0.56	XRF	ポリエチレン	ERM-EC681k	63)

また、RoHS指令の特定臭素系難燃剤の規制値を参考にした0.1%程度の樹脂試料4種では、先の高濃度の樹脂試料3種よりも標準偏差が比較的大きく、均質性に懸念が持たれる元素があった。特に、りんでは、全体的に標準偏差が大きかった。原因を検討したところ、これは添加されたりん系難燃剤に基づく元素濃度が低いこと（りんは100 mg/kg程度で、他は300 mg/kg以上）が考えられた。加えて、XRFは軽元素（本研究課題ではりんや塩素）の検出感度が良くないことも相まって、標準偏差が他より大きくなったと考察された。ただし、より検出感度の高いレーザーアブレーションICPMS⁵⁴⁾により、ディスク状樹脂試料中のりんを分析し、面内均質性を評価したところ、ABS4種で約1.7%、PC4種で約1.5%の結果（どちらも分析回数15回）が得られた。そのため、均質性に特段問題があるわけではなく、ED-XRFでの検出感度の問題と考えた。結果として、りんの均質性は他元素と同程度であると考えられた。

（3）実施した各種試験

1) 耐候試験の結果

耐候試験では、予備検討及び本試験を実施した。まず予備検討では、添加した難燃剤が太陽光照射環境下で分解するのか、水噴霧により難燃剤及び元素の挙動が異なるのかを確認した。そのため、短時間でも太陽光照射換算で半年程度となる得る放射照度（180 W/m²）を選択し、耐候試験を実施した²⁵⁾。その結果を下図に示す。なお、DPの値はsyn体及びanti体の合算値である。

水噴霧ありなしの差異では、水噴霧ありの耐候試験条件の方が、標準偏差が大きいような傾向が見えたが、明確な差異ではなかった。分解に関しては、臭素系難燃剤TBBPAの明らかな光・熱分解が確認された。特に、PC樹脂（40%程度）ではABS樹脂（30%程度）よりも分解程度が高く、これはディスクへの光の透過度が関係していると考えられたが、詳細は定かではない。また、ABS樹脂中のDPでも10%程度の分解が観測された。よって、太陽光照射換算で半年程度の暴露条件であっても、含有した難燃剤の挙動評価が十分可能であることが明らかとなった。ただし、水噴霧では有意差が認められなかったため、本試験では水噴霧ありを室外環境条件、水噴霧なしを室内環境条件と想定し、窓フィルタを代えることで、より明確な暴露条件を設定し、耐候試験を継続した。

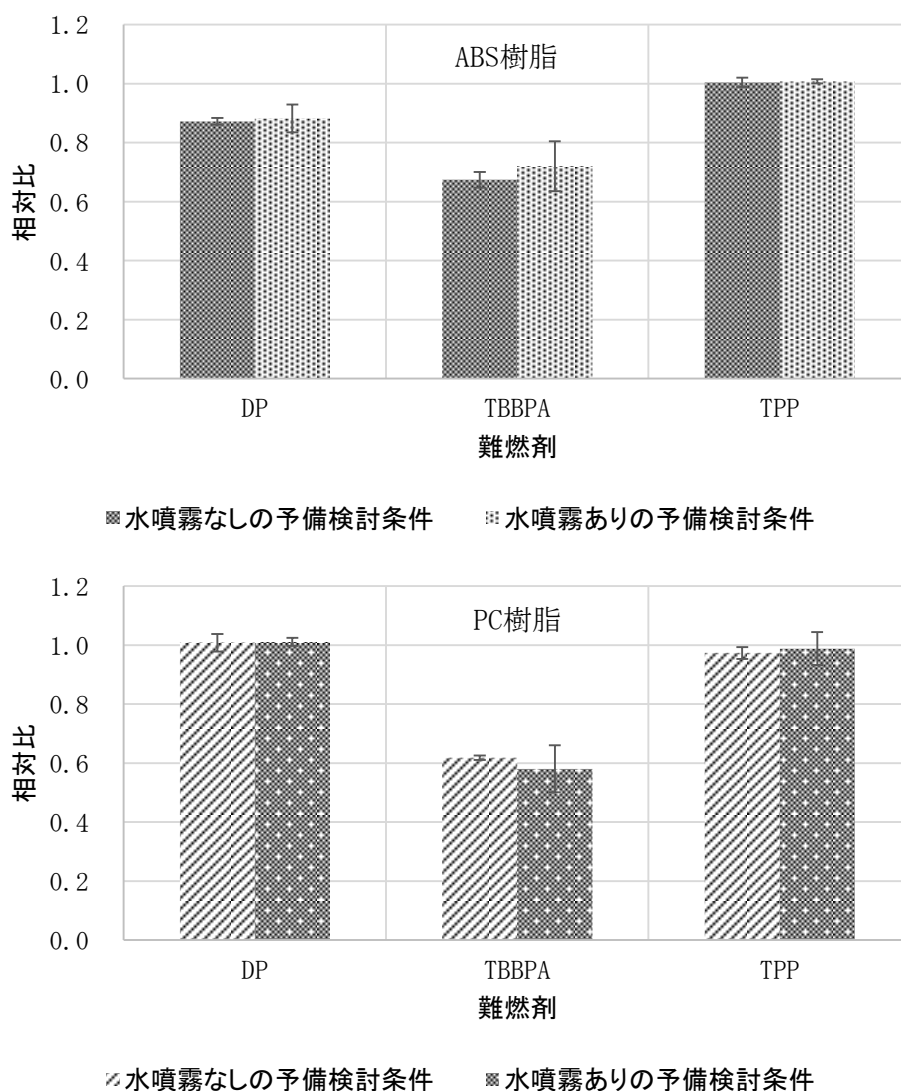


図 10 耐候試験後の難燃剤濃度の変化（予備検討条件。未実施樹脂試料を 1 とする）

a) 室外環境条件で暴露した樹脂試料の結果

(3) 1) で示したように、本試験では室内環境及び室外環境を想定した 2 つの暴露条件が設定されている。そこで、これ以降、可能な限り室外・室内環境での結果を区別し、述べる。

室外環境条件では紫外線領域が透過するフィルタ#295 を用いているため、室内環境条件に比べ、耐候試験中に樹脂が剥離し、質量が減少する可能性が考えられた。そこで、耐候試験前後に天秤による秤量を行い、質量変動を確認した。秤量には、JCSS 校正された精密天秤（最小秤量値 0.1 mg）を用いた。下表に耐候試験前後の質量変動の最大値を示す。結果として、質量変動はほとんどないことが明らかとなった。なぜなら、作製した樹脂試料の平均的な質量は ABS 樹脂で 1.5 g 程度、PC 樹脂で 1.7 g 程度であるため、室外環境条件での最大変動 5.7 mg は、割合として 0.4 % 程度であったからである。

表 11 耐候試験前後の最大質量変動 (mg)

	ABS3種	ABS4種	PC3種	PC4種	高濃度ABS 樹脂	高濃度PC 樹脂	工業製品 類似ABS樹脂
室外200時間	2.9	2	-0.6	-0.5	3.7	-0.9	1.3
室外500時間	5.4	5.7	-0.5	-0.5	4.8	-1.6	-2.4
室内200時間	3.3	2.8	-0.8	-0.5	6.2	-0.5	4.8
室内500時間	7.7	7.5	-0.8	-0.5	9.2	-0.3	7

ただし、工業製品類似 ABS 樹脂では、特に 500 時間暴露の秤量値で、他とは明らかに異なる挙動を示していた。全体的に、ABS 樹脂は耐候試験前後で秤量値がプラスになっている。そこで目視で、耐候試験後の工業製品類似の樹脂試料を確認したところ、樹脂の剥離が認められた。そのため、秤量値の減少が確認されたと考えられた。原因としては、他の ABS 樹脂とは異なり、有機系難燃剤は臭素系難燃剤のみ添加したため、これが耐候性のあまり良くない ABS 樹脂と相まって、他の ABS 樹脂よりも明らかに劣化が進行したと考えられた。

他の樹脂試料でも目視での確認を行い、耐候試験後の樹脂試料（特に室外環境 500 時間）では明らかな退色が観測された。下図に耐候試験前後の PC 樹脂を示す。写真では示していないが、PC 樹脂よりも ABS 樹脂での退色が顕著で、PC 樹脂の耐候性が良い特性⁶⁵⁾とよく整合した結果であった。



図 11 耐候試験前後の PC 樹脂試料の概要

b) 室内環境条件で暴露した樹脂試料の結果

室外環境条件及び室内環境条件での差異を、秤量値により確認したところ（上表）、基本的な挙動はほぼ同等であった。ただし、想定環境や暴露時間の違いにより、秤量結果にわずかながらの傾向が見いだせた。ABS 樹脂では質量増加、PC 樹脂では質量減少をほぼすべての樹脂試料で示していた。また、ABS 樹脂では室内環境を想定した暴露条件での質量増加が室外環境条件での樹脂試料よりも、わずかながら大きいようであった。これは、PC 樹脂は耐候性が高く⁶⁵⁾、ABS 樹脂は比較的耐候性が良くないという特性に依存していることが推測されたが、詳細なメカニズムは定かでない。

一方、目視の確認では、室外環境条件よりも退色の程度が低く、200 時間の暴露時間では退色の確認が困難である樹脂試料もあった。

本研究課題での耐候試験（本試験）条件では、質量変動はほとんど確認できず、退色も室外環境での 500

時間暴露条件、つまり、室外環境想定で半年程度の太陽光照射環境下での暴露であれば退色が認められる程度であった。

2) 溶出試験の結果

ディスク状の溶出試験結果は耐候試験前後の難燃剤挙動等で詳細（4.（7））を説明するが、凍結粉碎した樹脂試料に関する溶出試験の結果を、ここで説明する。樹脂試料の表面積を大きくすることで、含有する難燃剤が容易に溶出し、GC-MS等にて検出可能であると考え、粉末化した樹脂試料の溶出試験を行った^{48, 49)}。結果は、定量下限以下（約1 mg/kg から2 mg/kg）であり、ピークとして検出されなかった。樹脂試料中の難燃剤濃度に換算すると0.5%以下となり、粉末化した樹脂試料からの溶出は、ほとんど影響しないと考えられた。つまり、電気電子機器筐体のような樹脂試料の場合、難燃剤は樹脂と混練されており、内部に閉じ込められた状態である。一方で、カーテンやカーペットのような繊維製品では、難燃剤を繊維に含浸させており^{66, 67)}、難燃剤は繊維の内部や表面に付着している状態であり、状況が大きく異なっている。そのため、繊維製品中の難燃剤と比較して、樹脂試料中の難燃剤は容易に溶出しないと考えられた。これには、添加した有機難燃剤が疎水性化学物質であることも要因の一つであると考えられた。

ただし、無機系難燃剤 Sb_2O_3 の挙動は、有機系難燃剤と異なることが予測されたため、別途、溶出試験で確認した。その結果を下表に示す。適用した分析法は、検量線法によるICPMS分析（分析回数1回）であり、モニターイオンは複数用いた（ ^{121}Sb 、 ^{123}Sb ）。

表12 アンチモンの溶出試験における結果
(RoHS指令の特定臭素系難燃剤の規制値を参考にした濃度水準の樹脂試料)

	ABS4種	ABS4種 耐候試験500時間	PC4種	PC4種 耐候試験500時間
アンチモン (ng/g)	3.7	11	2.7	0.3
調製濃度に対する 寄与 (%)	0.9	2.6	0.7	0.1

表13 アンチモンの溶出試験における結果（工業製品中の難燃剤濃度を参考にした濃度水準の樹脂試料）

	高濃度ABS 樹脂	高濃度ABS樹脂 耐候試験500時間	高濃度PC 樹脂	高濃度PC樹脂 耐候試験500時間	工業製品類似 ABS樹脂	工業製品類似ABS樹脂 耐候試験500時間
アンチモン (ng/g)	101	483	72	263	123	496
調製濃度に対する 寄与 (%)	1.2	5.8	0.8	3.1	1.5	6.2

結果として、アンチモンの樹脂試料からの溶出は、有機系難燃剤よりも高濃度で観測され、2つの濃度水準の両樹脂試料においても、PC樹脂よりABS樹脂からの溶出量が多かった。これは、樹脂試料の退色による樹脂表面の劣化に関連していると考えられた⁶⁸⁾。ただし、溶出したアンチモンを調製濃度に対する寄与として換算すると、最大6%程度で、難燃剤よりは明らかに高い溶出程度を示した。純粋に樹脂試料からのアンチモンの溶出なのか、剥離樹脂が純水に移行したのかは詳細な確認試験が別途必要となるが、無機系難燃剤と有機系難燃剤の溶出挙動が異なることが明らかとなったため、無機系難燃剤を使用する場合には溶出試験が必須であると考えられた。

3) 気化試験の結果

ディスク状の溶出試験結果は耐候試験前後の難燃剤挙動等で詳細（4.（7））を説明するが、凍結粉碎した樹脂試料に関する気化試験の結果を、ここで説明する。本研究課題での耐候試験に採用したパネル表面温度は63℃であり、JIS K 7350-2²⁶⁾に記載された条件に準拠したが、他条件の記載もある（83℃）。そこで、この2条件で気化試験を、加熱脱着装置を用いて実施した。結果として、2つの条件の両方で標準溶液中の有機系難燃剤は検出されたが、粉碎した樹脂試料からは難燃剤が検出されなかった。標準溶液では有機溶媒であるトルエンに希釈したのみであり、樹脂試料では難燃剤が混練され、閉じ込められた状態であると考えられる。そのため、樹脂試料からは有機系難燃剤が、容易に揮散しないと考えられた。ただし、樹脂そのものが溶解する温度（ABS樹脂では130℃程度）で加熱すれば、若干揮散が認められる難燃剤があったが、それでも沸点の一番低いTPPのみであった。

残念ながら、DBDEの気化試験はリース期間終了後の課題変更となったため確認していないが、DBDEが分析対象物質である他の有機系難燃剤と同様、疎水性化学物質であること、TBBPA同様、臭素系難燃剤であること、かつ沸点が分析対象物質である他の難燃剤よりも高温であることなどから、揮散することは困難であると考えられたが、実測での確認が必要であろう。

(4) 静的強度試験の結果

本研究課題での樹脂試料ディスクは、JIS K7171²⁷⁾に記載された短冊状試料の形状に関する要件を満たしていないため、まず、本ディスクを可能な限り記載の条件に近い短冊状に成形したもの、及び成形なしのディスクそのままを用いたもの、両者の結果を得て、その分析値の比較をした。結果として、ディスクのままでも成形したものと同等の結果を示していたため、ディスクそのままの結果を強度試験の結果として採用した。

次に、曲げ試験を実施する際に、耐候試験面を曲げ面にするか否かは重要である。いわゆる光照射面は、管体では外側であると考えられるため、曲げ面を照射面とし、管体内部から曲げではなく、外部からの衝撃(ストレス)を想定した強度試験とした。得られた結果は、限られているが、曲げ弾性率及び曲げ強さであり、下表に示す。試験に供した耐候試験後の樹脂試料は、より強度の劣化が考えられる暴露時間500時間のみとした。

表 14 曲げ試験により得られた曲げ弾性率及び曲げ強さ

	曲げ弾性率 (GPa)	曲げ強さ (MPa)
ABS3種	1.38	42.8
ABS3種_耐候試験後 (室内)	1.53	51.9
ABS3種_耐候試験後 (室外)	1.76	51.1
ABS4種	1.32	42.8
ABS4種_耐候試験後 (室内)	1.74	51.9
ABS4種_耐候試験後 (室外)	1.33	51.1
高濃度ABS樹脂	1.43	49.8
高濃度ABS樹脂_耐候試験後 (室内)	1.48	56.4
高濃度ABS樹脂_耐候試験後 (室外)	1.51	56.6
工業製品類似ABS樹脂	1.50	52.8
工業製品類似ABS樹脂_耐候試験後 (室内)	1.72	53.7
工業製品類似ABS樹脂_耐候試験後 (室外)	1.51	47.3
PC3種	2.46	109
PC3種_耐候試験後 (室内)	2.52	111
PC3種_耐候試験後 (室外)	2.56	112
PC4種	2.49	109
PC4種_耐候試験後 (室内)	2.50	111
PC4種_耐候試験後 (室外)	2.62	112
高濃度PC樹脂	2.94	126
高濃度PC樹脂_耐候試験後 (室内)	2.96	132
高濃度PC樹脂_耐候試験後 (室外)	3.05	104

強度試験の妥当性確認用の標準ABS樹脂及び標準PC樹脂と分析値を比較した場合、PC樹脂はほぼ同等であったが、ABS樹脂では若干、値が低下していた。これは、本研究課題で使用したABS樹脂中のアクリロニトリル、ブタジエン、スチレンの割合が異なり、値の変化に繋がったと考えられたが、耐候試験では共通のABS樹脂を使用しているため、比較に際し大きな支障とはならない。

次に、相対的な比較のため、耐候試験未実施の樹脂試料の分析値で規格化した数値で作成したグラフを下図に示す。

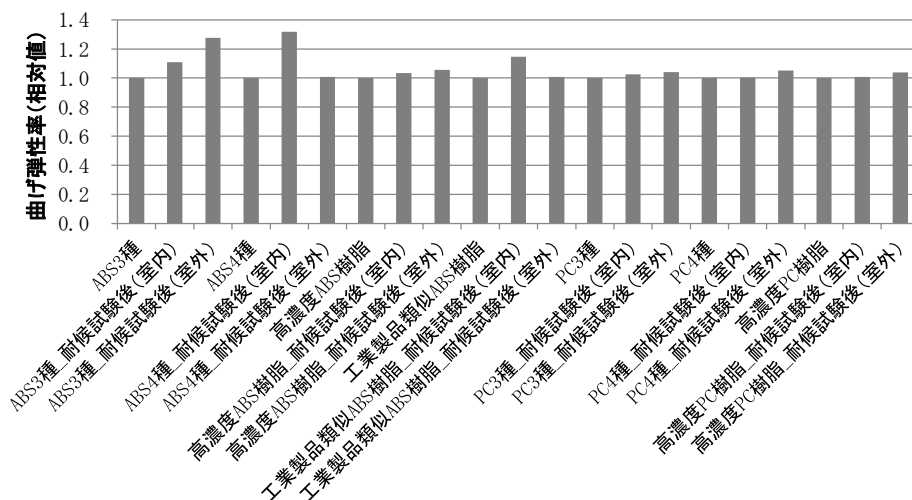


図 12 曲げ試験から得られた樹脂試料の曲げ弾性率（相対値。耐候試験未実施の樹脂試料を 1 とする）

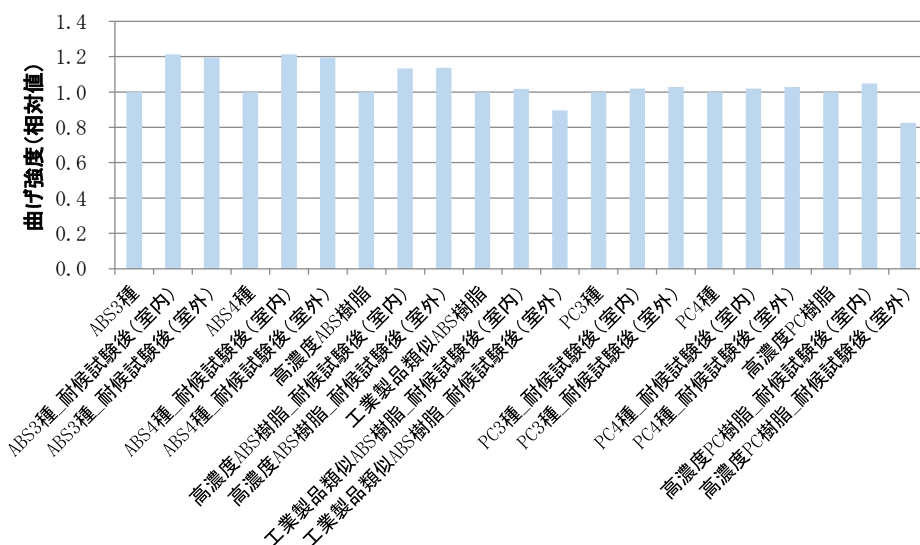


図 13 曲げ試験から得られた樹脂試料の曲げ強度（相対値。耐候試験未実施の樹脂試料を 1 とする）

相対値での比較では、ABS 樹脂に関して曲げ弾性率及び曲げ強度に若干の変動が確認でき、特に、曲げ強度では、ABS3 種・ABS4 種・高濃度 ABS 樹脂において、室内環境条件及び室外環境条件での耐候試験後に数値が上昇していた。これは、ABS 樹脂中のブタジエン基に起因する熱劣化特性⁶⁹⁾とは一致しない結果であったが、強度に影響が認められるほどの変動がブタジエン基ではないのかもしれない。このような傾向は一部の ABS 樹脂のみで系統的には説明困難であった。そのため、樹脂強度が顕著に変化したと言えない結果であった。PC 樹脂では曲げ弾性率及び曲げ強度はほとんど変化していなかった。よって、耐候試験後の樹脂試料に関し、マテリアルリサイクルへの利活用が可能ではないかと考え、燃焼性評価を実施し、その結果と併せて物性を評価する。

(5) 燃焼性試験の結果

本研究課題での樹脂試料ディスクは、各種公定法（JIS K6911⁷⁰⁾、JIS L1091⁷¹⁾、JIS C3005⁷²⁾ など）に準じた燃焼試験を実施することが困難な試料形状であった。そのため、本研究課題での樹脂試料でも評価可能な燃焼性試験として ASTM D7309²⁸⁾を採用し、実施した。当該試験は、粉末化した試料数 mg で燃焼性が評

価可能な試験であり、アメリカ連邦航空局 (FAA) の Lyon 氏により開発された、プラスチックに代表される可燃物の燃焼特性を同定する熱分析技術である。次に、マイクロ燃焼カロリーメーターによる樹脂試料の燃焼性に関する結果を下表に示す。試験に供した耐候試験後の樹脂試料は、強度試験同様、より燃焼性の劣化が考えられる暴露時間 500 時間のみとした。

表 15 樹脂試料の燃焼性に関するエネルギー量の結果²⁸⁾

	Heat release capacity (J/g-K)	Specific Heat release (kJ/g)	Specific heat of combustion of fuel gases (kJ/g)
ABS4種	621	36.6	36.8
ABS4種_耐候試験後 (室内)	645	36.8	37.0
ABS4種_耐候試験後 (室外)	634	36.8	37.0
高濃度ABS樹脂	565	35.3	35.5
高濃度ABS樹脂_耐候試験後 (室内)	564	34.9	35.3
高濃度ABS樹脂_耐候試験後 (室外)	562	35.1	35.5
工業製品類似ABS樹脂	553	34.8	35.0
工業製品類似ABS樹脂_耐候試験後 (室内)	551	33.7	34.2
工業製品類似ABS樹脂_耐候試験後 (室外)	561	34.0	34.3
PC4種	514	21.0	26.8
PC4種_耐候試験後 (室内)	494	21.0	27.3
PC4種_耐候試験後 (室外)	494	20.8	26.5
高濃度PC樹脂	492	20.4	26.1
高濃度PC樹脂_耐候試験後 (室内)	466	20.1	25.7
高濃度PC樹脂_耐候試験後 (室外)	486	20.2	25.7

3つのパラメータとも燃焼するときのエネルギー量であり、大きい数値は燃焼性が高いことを示す。

表 16 樹脂試料の燃焼性に関する結果 (エネルギー量を除く)²⁸⁾

	Maximum specific heat release (W/g)	Heat release temperature (°C)	Yield of pyrolysis residue (g/g)
ABS4種	634	451	0.006
ABS4種_耐候試験後 (室内)	658	449	0.006
ABS4種_耐候試験後 (室外)	647	451	0.006
高濃度ABS樹脂	576	446	0.006
高濃度ABS樹脂_耐候試験後 (室内)	575	448	0.013
高濃度ABS樹脂_耐候試験後 (室外)	573	449	0.011
工業製品類似ABS樹脂	565	446	0.007
工業製品類似ABS樹脂_耐候試験後 (室内)	563	450	0.014
工業製品類似ABS樹脂_耐候試験後 (室外)	528	451	0.010
PC4種	510	518	0.216
PC4種_耐候試験後 (室内)	490	526	0.230
PC4種_耐候試験後 (室外)	490	525	0.216
高濃度PC樹脂	488	519	0.219
高濃度PC樹脂_耐候試験後 (室内)	462	527	0.218
高濃度PC樹脂_耐候試験後 (室外)	482	525	0.213

Maximum specific heat release は燃焼する速度量であり、大きい数値は燃焼性が高い傾向を、Heat release temperature は最大速度時の温度で、温度が低いほうが着火しやすい傾向を、Yield of pyrolysis residue は炭化残渣の量で、残る量が多いと燃焼ガス成分が少なくなっている傾向を示すパラメータである。

実測の数値を見る限りでは、燃焼性に関する結果は耐候試験前後で大きな変化が認められなかったが、

強度試験等同様に、相対的な比較のため耐候試験未実施の樹脂試料の分析値で規格化した数値で作成したグラフを下図に示す。

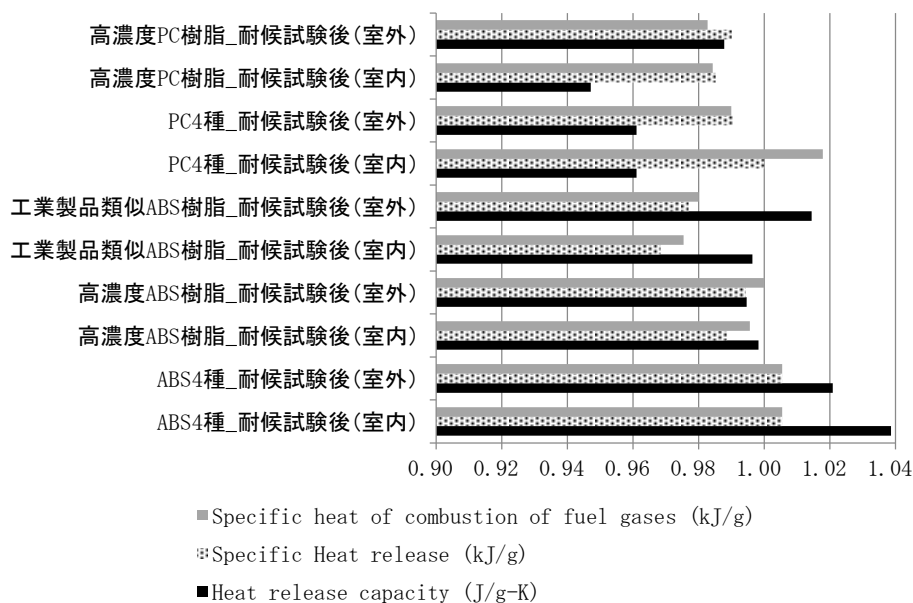


図 14 燃焼性試験から得られたエネルギー量の結果（相対値。耐候試験未実施の樹脂試料を 1 とする）

この結果、耐候試験後の ABS4 種及び高濃度 ABS 樹脂では、1 に近い値であり、燃焼性はほとんど変化していないことが明らかとなったが、工業製品類似の ABS 樹脂では Heat release capacity を除く、2 つのエネルギーを示すパラメータで減少していた。PC 樹脂では 1 以下の結果がほとんどであり、燃焼性が低下しているとも考えられる（つまり、燃焼しにくい傾向）。燃焼しにくくなるメカニズムは定かではないが、この変動は相対値で最大でも 5% 程度の減少であるため、リサイクルなどの有効利用への利活用ではほとんど影響のない範囲であると考えられた。

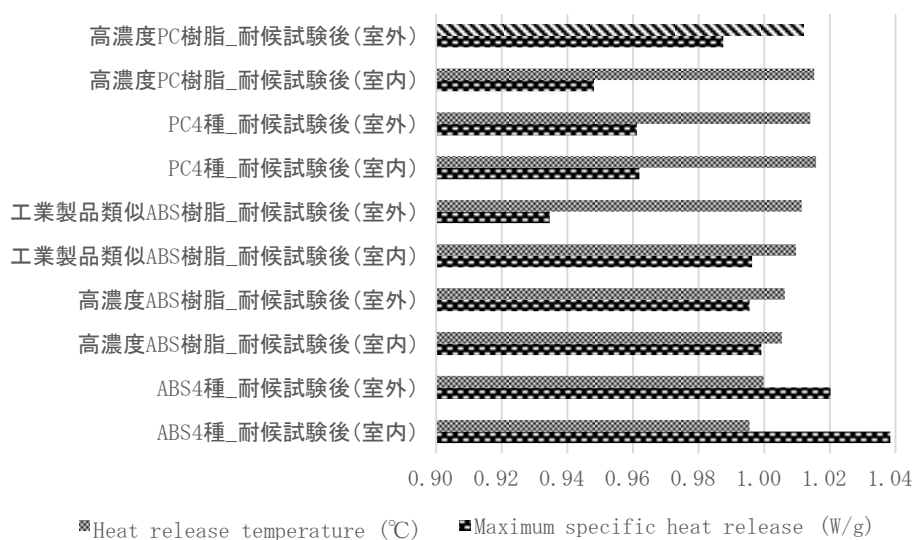


図 15 燃焼性試験から得られた燃焼性に関する結果
(エネルギー量を除いた相対値。耐候試験未実施の樹脂試料を 1 とする)

上図の結果では、Maximum specific heat release が PC 樹脂で低下していた（つまり、燃焼しにくい傾

向)。

全体として、ばらつきは認められるが、相対値で5%程度の減少(この減少は燃焼性の低下であるため、燃焼しにくい傾向を示す)であるため、リサイクルなどの有効利用への利活用ではほとんど影響のない範囲であると考えられた。

つまり、4.(4)の結果と併せて、樹脂試料の耐候試験による劣化は、燃焼性だけでなく、曲げ強度にもほとんど影響がなく、難燃性の低下による着火しやすい傾向、燃焼拡大しやすい傾向、もろく曲がりやすい傾向などは確認できず、大きな物性に变化はないと結論づけられた。

リサイクルに話題を移すと、電気電子機器筐体で使用されている難燃剤含有の樹脂では、マテリアルリサイクルがより現実的であると考えられる。それは、サーマルリサイクルでは難燃剤として含まれる塩素や臭素が燃焼による影響で、毒性の高いハロゲン化ダイオキシンが非意図的に生成する可能性^{73,74)}があるためである。また、ダイオキシン同様、燃焼によりハロゲン化多環芳香族炭化水素が発生する懸念^{75,76)}も考えられる。ケミカルリサイクルでは、母材を分別し、安定的に供給される量を確保した上で、技術開発をする必要があるため、PETボトルやポリスチレン(PS)などでは実用化されているもの⁷⁷⁾、本研究課題での研究対象であるABS樹脂やPC樹脂は事務機器・光学機器では主要のものであるため、合致していない点が見られる。やはり、マテリアルリサイクルを第一に考え、それについて分光分析を用いて結果とも併せて検討した。

(6) 分光分析の結果

強度試験、燃焼性試験と顕著な物性の低下が認められなかったが、目視では明らかに退色していたため、この変化を分光分析(特にFTIR)にて調査した。FTIRはスクリーニング評価として、樹脂中の臭素系難燃剤の有無を判別するため¹⁴⁾などに用いられ、簡便な樹脂評価法の一つであると考えられている。そこで、耐候試験前後の樹脂試料を評価し、本研究課題に適した手法であるか検討した。

1) 耐候試験前後の樹脂試料ディスクでの比較

目視による退色が確認されたため、耐候試験前後の樹脂試料をFTIRにて分析し、そのスペクトルを比較した。その結果を下図に示す。

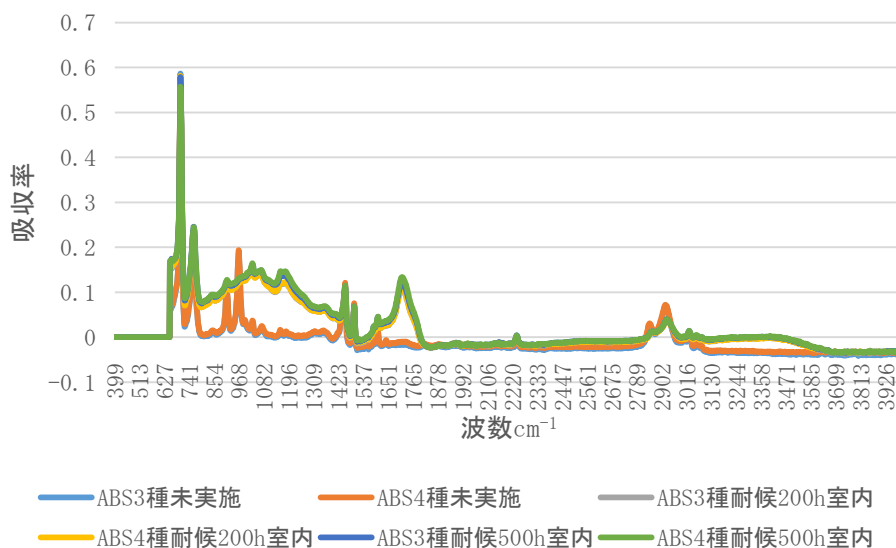


図 16 ABS樹脂試料でのFTIRスペクトル(RoHS指令の特定臭素系難燃剤の規制値を参考にした樹脂試料)

ABS3種、ABS4種でFTIRスペクトルに有意差はなかった。また、明らかな差異としては、耐候試験により 900 cm^{-1} 前後のブタジエン基の吸収が消失し、変わって 1700 cm^{-1} 前後のケトン基の吸収が観測されたことであった。これは、ABS樹脂の劣化⁷⁸⁾を示しており、耐候試験による酸化と考えられた。この傾向は、工業製品中の難燃剤濃度を参考にした高濃度ABS樹脂でも、工業製品類似ABS樹脂でも同様であり、加え

て、室外環境での暴露条件だけでなく、室内環境での暴露条件でも劣化は同様に観測された。この知見は、 1500 cm^{-1} 前後のベンゼン環のスペクトルと 1700 cm^{-1} 前後のケトン基のスペクトルの比を評価することで明らかとなる劣化状態の把握⁷⁸⁾に関して、耐候試験後の樹脂試料にも適用可能であることを示した。

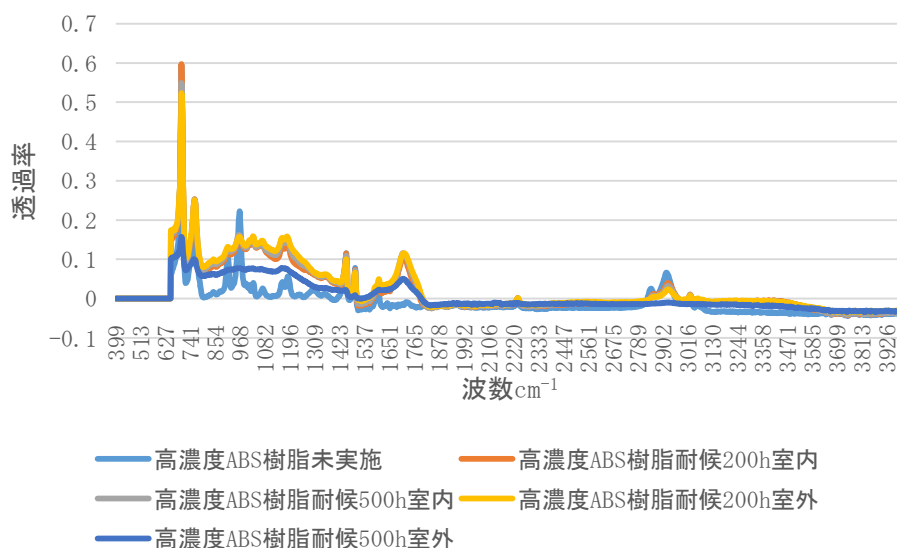


図 17 ABS 樹脂試料での FTIR スペクトル (工業製品中の難燃剤濃度を参考にした樹脂試料)

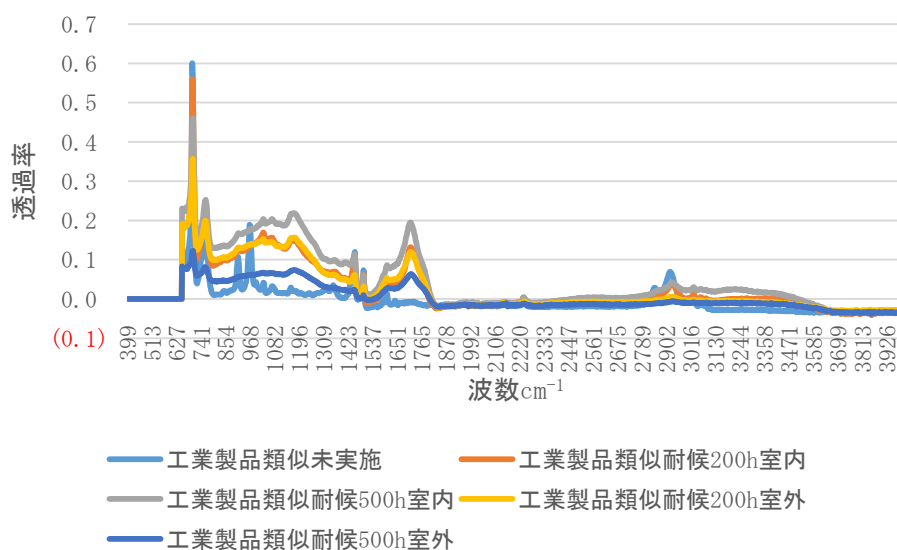


図 18 工業製品類似 ABS 樹脂試料での FTIR スペクトル

ただし、この FTIR スペクトルの傾向は、濃度水準の違いや添加した難燃剤種類の差異には依存しておらず、それらを判別する手法としては困難であった。

一方、目視での退色あまり顕著でなかった PC 樹脂では、FTIR スペクトルに差異は確認できず、ほぼ同様なスペクトルが得られた。つまり、退色がそのままポリカーボネートの変化を示している訳ではなかったが、さらなる長期の暴露条件やより促進性の高い耐候試験条件では、異なる FTIR スペクトルが得られる可能性が高いため、より多くの PC 樹脂を用いた詳細な分析が必要であろう。

ただし、高濃度 PC 樹脂試料の耐候試験後 (室外環境想定 500 時間) のディスクでは、 1600 cm^{-1} 前後のスペクトル形状が変化しており、これが劣化ではないかと考えられた。この吸収領域では、PC 樹脂のビスフェノール型構造がベンゾフェノン型構造に変化したことを示しており、写真でも示したように茶褐色に変

色した結果であると考えられた⁷⁹⁾。

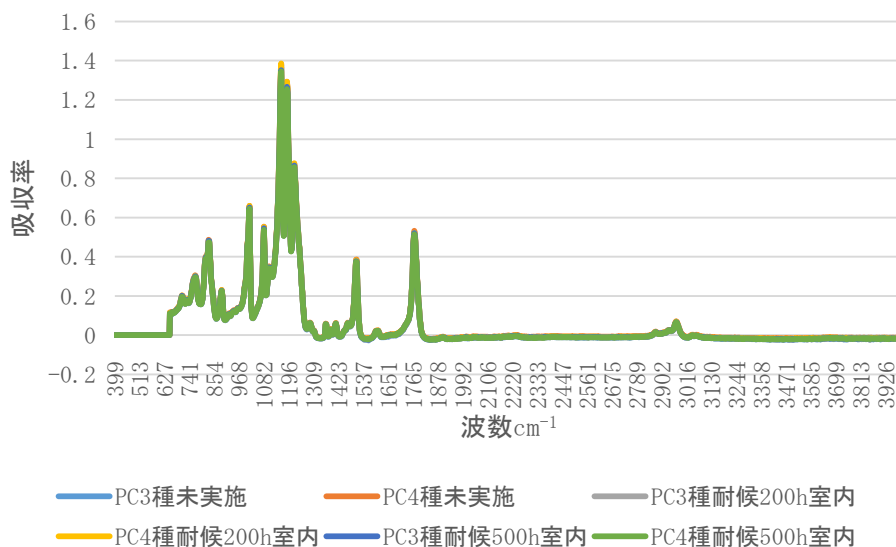


図 19 PC 樹脂試料での FTIR スペクトル (RoHS 指令の特定臭素系難燃剤の規制値を参考にした樹脂試料)

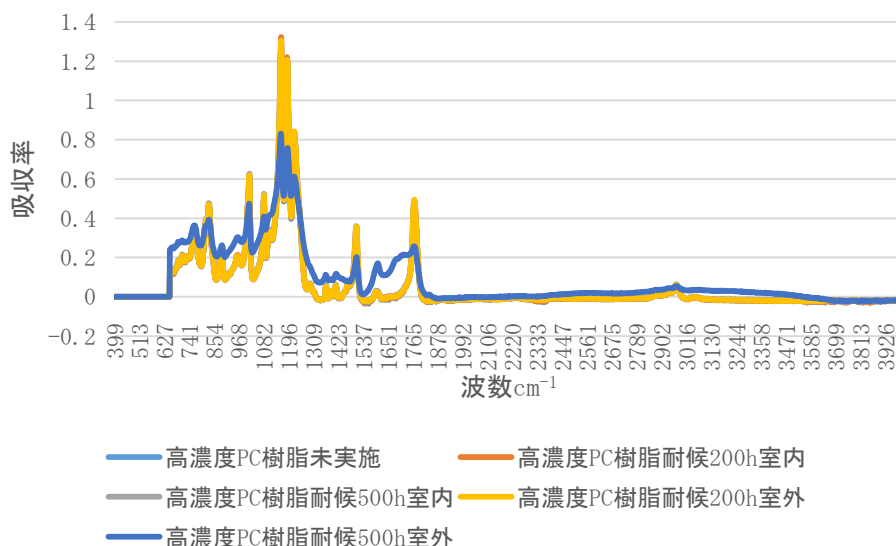


図 20 PC 樹脂試料での FTIR スペクトル (工業製品中の難燃剤濃度を参考にした樹脂試料)

最後に、耐候試験後の試料で、光照射面の表・裏での FTIR スペクトルを比較した。PC 樹脂ではほとんど変わらないスペクトルであったため割愛するが、ABS 樹脂では光照射の裏面では耐候試験未実施の樹脂試料の FTIR スペクトルと同様の結果が得られた。この結果を下図に示す。これは、劣化が観測された ABS 樹脂でも、劣化自体は光照射面のみであったことを示唆する結果であった。つまり、表面のみの劣化であったことから、静的強度試験及び燃焼性試験の結果には顕著な差異が生じなかったと考えられ、物性評価で明らかとなった点は、退色及び ABS 樹脂の光照射面の劣化であった。

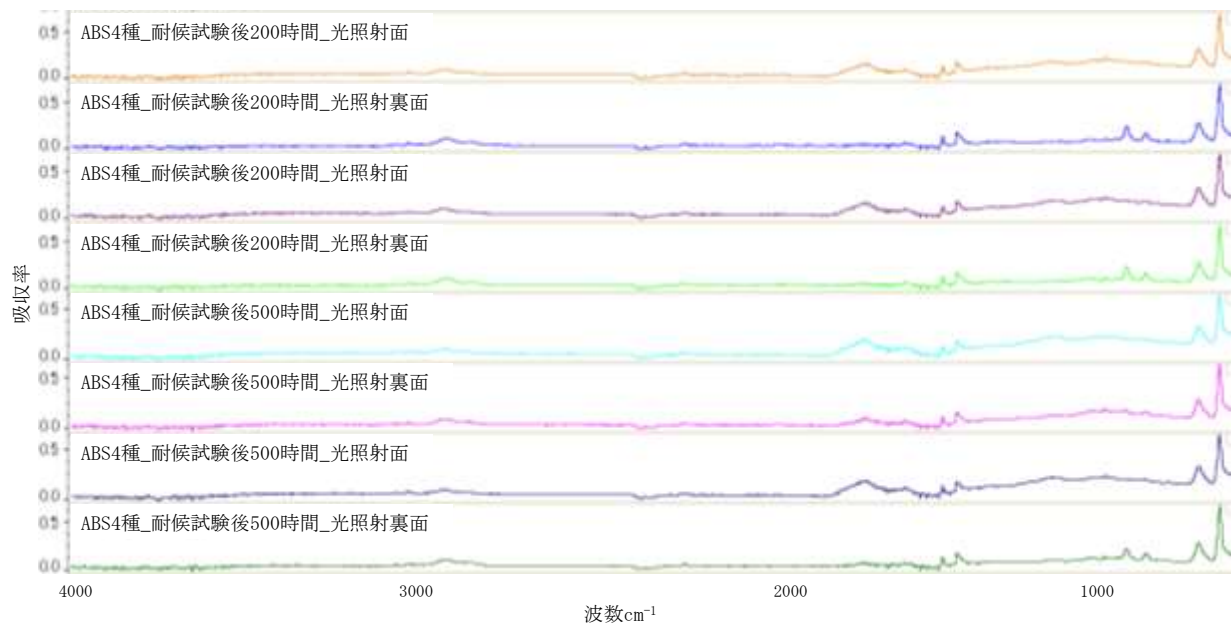


図 21 耐候試験後の ABS 樹脂における光照射面及び光照射裏面での FTIR スペクトル
(同じ樹脂試料名であっても分析に供したディスクが異なる)

2) 樹脂の判別

FTIR では、樹脂試料中の難燃剤の有無の判別だけでなく、樹脂種の判別にも利用されている¹¹⁾。そこで、FTIR による樹脂分析を行い、廃棄物試料の樹脂判別を検討した。その結果を下図に示す。

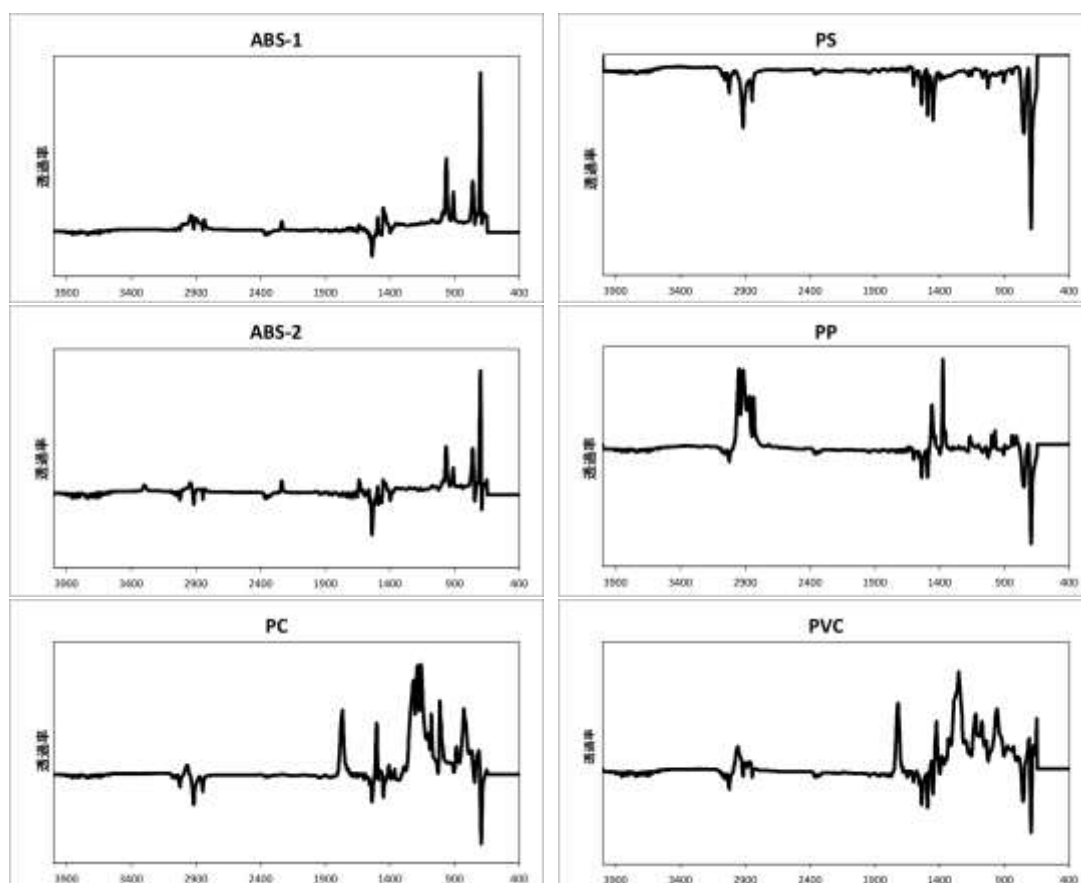


図 22 FTIR 分析により得られた樹脂試料のスペクトル

研究対象とした ABS 樹脂、PC 樹脂以外の PS 樹脂、PP 樹脂、PVC 樹脂の判別が FTIR 分析により確認できた。この結果は、樹脂の簡便な判別に利用可能である。

加えて、樹脂の判別法として元素分析計を用いた手法も検討した。その結果を下表に示す。作製した ABS 樹脂試料を凍結粉碎し、各々異なる 5 箇所から試料を採取、分析に供した結果である。ABS 樹脂中の窒素含量（分析回数 5 回、 4.12 ± 0.01 %）に基づいた母材把握を検討した結果、ABS 樹脂の判別も元素分析計にて可能となった。

表 17 元素分析により得られた ABS 樹脂中の炭素、水素、窒素の存在比

試料	C (%)	H (%)	N (%)
ABS樹脂1	85.88	8.62	4.11
ABS樹脂2	86.09	8.68	4.12
ABS樹脂3	85.89	8.69	4.11
ABS樹脂4	86.02	8.72	4.14
ABS樹脂5	86.04	8.75	4.13
平均	85.99	8.69	4.12
標準偏差	0.09	0.05	0.01

(7) 樹脂試料中の難燃剤分析に関する有機分析法の開発

1) 難燃剤分析の検討結果

UE を用いた手法が難燃剤分析には一般的であるが、その分析値の妥当性確認を行うために、原理の異なる MAE を用いた手法を検討した。まず、MAE の条件検討及び UE を用いた分析により得られた、ABS 樹脂試料中 DP、TBBPA 及び TPP の結果を下図に示す。図中の THF はテトラヒドロフラン、Tol はトルエンを示す。なお、DP の値は syn 体及び anti 体の合算値である。

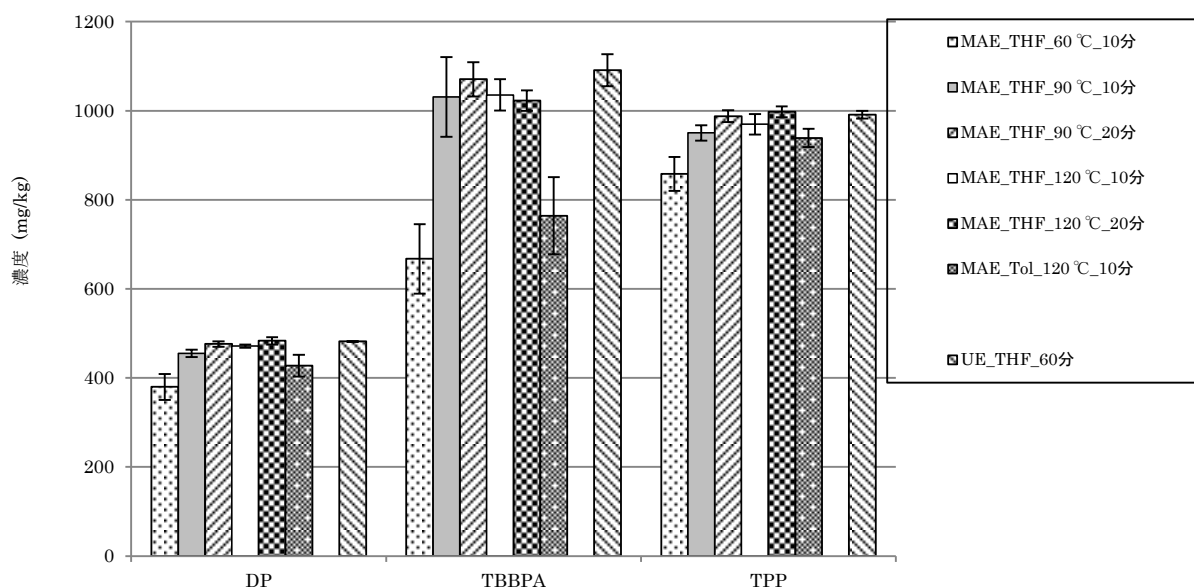


図 23 MAE 及び UE を用いた分析によって得られた ABS 樹脂試料中の難燃剤の結果
(分析回数 3 回、バーは標準偏差を示す)

MAE では、多くの場合、抽出温度を高くすることや時間を長くすることで効率的な抽出が可能となるが、それらを必要以上に行うと、より多くの夾雑物の抽出や、分析対象物質の分解等の可能性を高めることに繋がるため、抽出条件を最適化することが重要である。本検討の結果、溶媒にテトラヒドロフランを用い、90 °C (20 分) 及び 120 °C (10 分、20 分) で抽出したときの各難燃剤の濃度がほぼ同等に高く、かつ以下のように繰り返し精度が良好であった (相対標準偏差で示す: 分析回数 3 回) : 90 °C (20 分) : 1.3 %から

3.6 %、120 °C (10 分) :0.8 %から 3.4 %、120 °C (20 分) :1.2 %から 2.2 %。この結果は、これらの抽出条件において分析精度よく、十分に分析対象物質の難燃剤が回収できたことを示しており、また、樹脂試料作製の際の調製濃度ともよく一致していた。さらに一例として、120 °C (10 分) における添加回収試験の結果を下表に示す。この結果は、抽出条件が適していることを示しており、MAE を用いた手法でも、本研究課題での樹脂試料の分析が可能であることが明らかとなった。

表 18 ブランク樹脂を用いた難燃剤の添加回収試験結果 (分析回数 3 回)

	DP	TBBPA	TPP
ブランクABS樹脂	(100.4 ± 1.2)%	(98.2 ± 2.2)%	(101.0 ± 2.2)%
ブランクPC樹脂	(89.3 ± 1.9)%	(21.3 ± 1.0)%	(97.3 ± 3.2)%

抽出条件は、MAE においてテトラヒドロフランを用い 120 °C、10 分である。数値は平均±標準偏差を示す。

一方、溶媒をトルエンにした場合、120 °C (10 分) では、テトラヒドロフランの同条件で得られた結果と比べて難燃剤の定量値は有意に低かった。これは、ABS 樹脂試料がトルエンに完全に溶解しなかったためだと考えられる。次に、MAE と UE の分析結果の比較をした。最適化した抽出条件で実施した MAE (テトラヒドロフラン、90 °C (20 分) ;テトラヒドロフラン、120 °C (10 分、20 分))と、UE (テトラヒドロフラン、60 分) によって得られた ABS 樹脂試料中の DP、TBBPA 及び TPP の結果を比較したとき、ほぼ同等であることが確認された。これは、UE でも、MAE でも作製した樹脂試料が分析可能であることを示している。つまり、MAE は、上述のような利点だけでなく、UE に比べて短時間で試料を完全に溶解できたため、ABS 樹脂中 DP、TBBPA 及び TPP のような有機系難燃剤に対して、より有効な抽出法であることが示された。

PC 樹脂においては、ブランク PC 樹脂を用いた添加回収試験の結果 (ABS 樹脂と同じ抽出条件である、MAE (テトラヒドロフラン、120°C、10 分) を適用) から、DP 及び TPP では回収率が十分であったが、TBBPA では低回収率であった。TBBPA の回収率が低い原因としては、佐々木らの研究⁸⁰⁾より、テトラヒドロフランを用いて MAE を実施した場合、樹脂の種類によっては臭素系難燃剤の脱臭素化が起きることが示唆されていたことから、本条件検討においても同様の現象が起きたためと推察される。

一方、UE でテトラヒドロフランを用いて 60 分抽出したところ、回収率は DP (105.0 ± 2.3) %、TBBPA (97.0 ± 5.2) %、TPP (100.5 ± 2.3) %となった (分析回数 3 回、括弧内は平均±標準偏差)。このとき、PC4 種を分析した結果は、DP (478 ± 3.0) mg/kg、TBBPA (925 ± 42) mg/kg、TPP (911 ± 17) mg/kg となった (分析回数 3 回)。樹脂試料への調製濃度に近い値が得られたため、UE を用いた手法での PC 樹脂の分析も可能であると考えた。

最後に、信頼性の高い一次標準測定法である IDMS^{29,30)}での結果と比較しても、同等の結果であり、標準偏差の範囲内で一致していたことから、本研究課題で作製した樹脂試料の分析においては内標準法でも十分な分析精度を有していると判断した。

2) 樹脂試料中難燃剤の均質性評価結果

簡便な UE を用いた手法でも十分に分析精度を確保した結果が得られることが確認できたため、本法により樹脂試料中の有機系難燃剤の均質性を評価した。なお、評価した樹脂試料は、ED-XRF 分析にて評価した元素の均質性結果から標準偏差が 1 %を越えた、RoHS 指令の特定臭素系難燃剤の規制値を参考にした濃度水準の樹脂試料のみで、かつ難燃剤 4 種を添加したものには無機系難燃剤が加わっていることから、難燃剤 3 種よりも化学物質による相互作用の可能性が高いと考えられることから、こちらを代表的な樹脂試料として取り扱った。その結果を下図に示す。なお、DP の値は syn 体及び anti 体の合算値である。

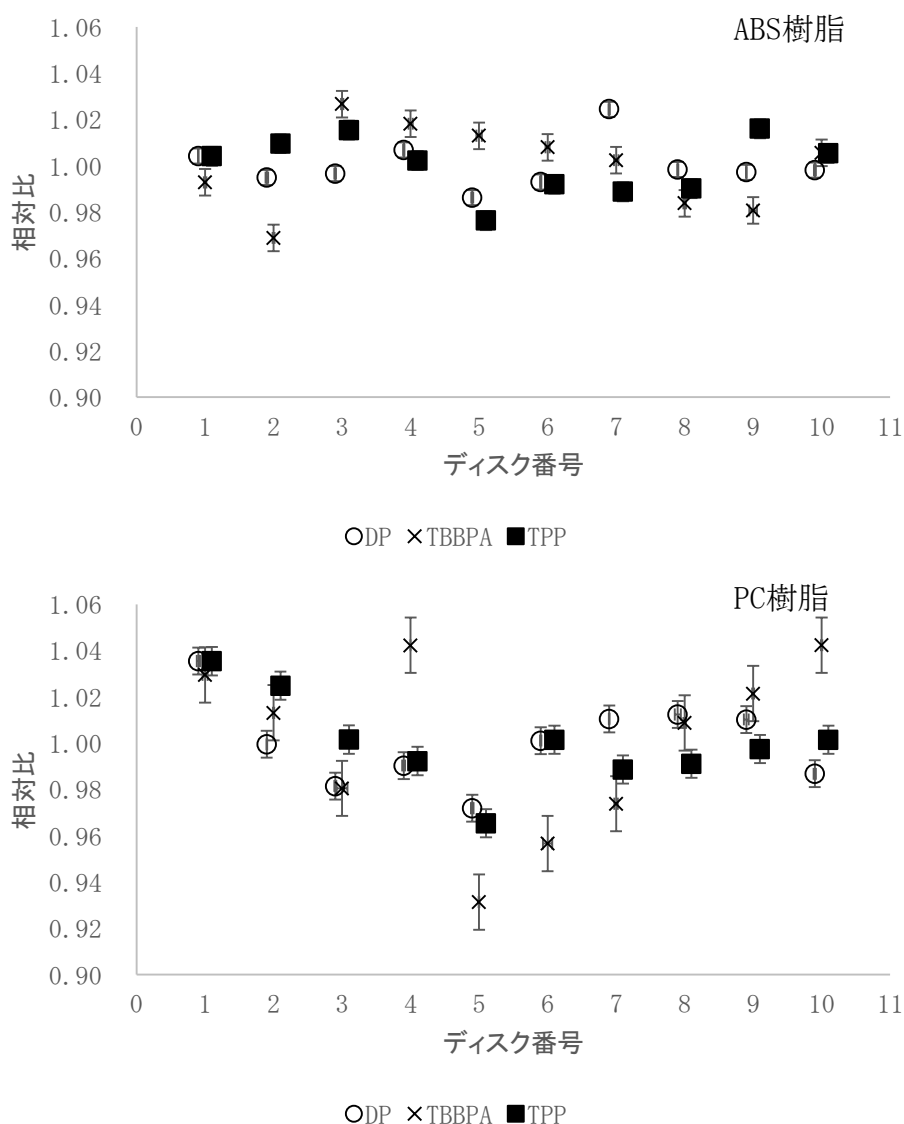


図 24 ABS樹脂及びPC樹脂中の有機系難燃剤の均質性結果（分析回数3回、得られた平均を1とする）

ABS樹脂及びPC樹脂それぞれ10枚の試料を、おのおの2回分析し結果を得た。得られた結果を分散分析し均質性の不確かさを評価したところ、DPで0.69%、1.06%、TBBPAで1.46%、2.72%、TPPで1.54%、1.52%であった（ABS樹脂、PC樹脂の順）ため、十分に均質であることが確認された。結果として、元素同様、作製した樹脂試料は標準物質と同等の均質性を有しており^{43,81)}、耐候試験などに供した前後での難燃剤挙動を把握するための性能を有していることが明らかとなった。また、難燃剤がどの程度分解・減少し、どのような形態で樹脂試料から放出されているのかを推察することにも適用可能な樹脂試料であることも確認できた。

3) 耐候試験前後の樹脂試料中難燃剤の挙動把握

これまでの結果から、作製した樹脂試料は十分均質な樹脂試料であることが明らかとなった。そこで、調製濃度を反映しているかを確認するため、まず、混練直後の初期値として評価した難燃剤の結果を下表及び下図に示す。

表 19 ABS4 種及び PC4 種の樹脂試料中の難燃剤濃度に関する結果

	調製濃度	分析結果 (平均±標準偏差)
ABS4種		
DP	489	485 ± 16
TBBPA	960	976 ± 71
TPP	979	987 ± 32
PC4種		
DP	497	472 ± 4
TBBPA	981	894 ± 42
TPP	983	1031 ± 24

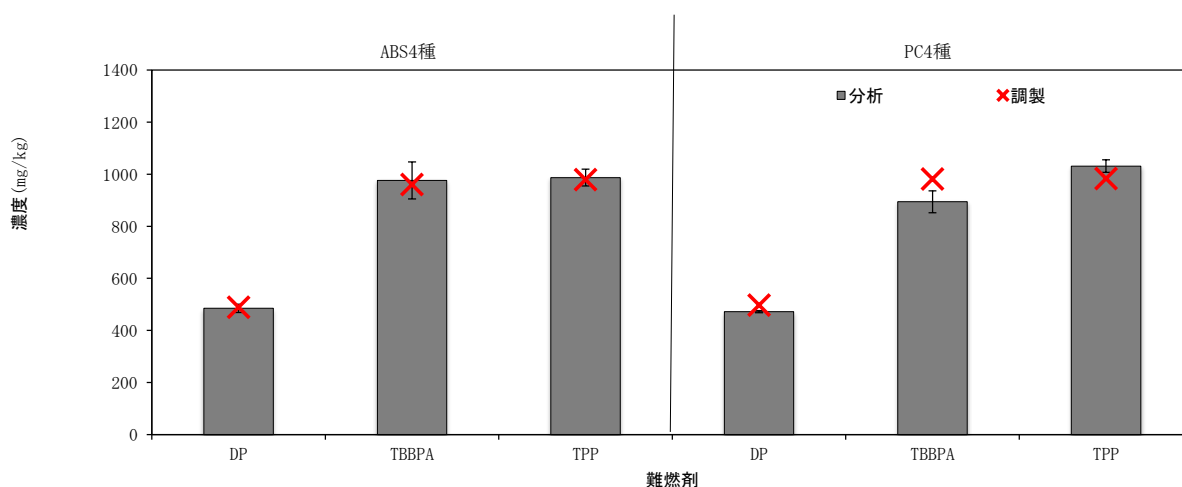


図 25 ABS4 種及び PC4 種の樹脂試料中難燃剤の調製濃度及び分析濃度の関係 (バーは標準偏差を示す)

代表的な樹脂試料として、ABS4 種及び PC4 種を用いた。理由は、難燃剤の均質性評価結果で述べたものと同様である。なお、DP の値は syn 体及び anti 体の合算値である。結果として、調製濃度と分析結果は良く一致しており、その差異は-8.9 %から 4.9 %であった。なかでも、比較的差異の大きかったのは、PC4 種の樹脂試料中の TBBPA であった。これは、当該樹脂の混練・成形時の温度 (約 270 °C) が高いため、臭素系難燃剤である TBBPA が若干分解し⁵⁷⁾、濃度減少に繋がったと推察された。ただし、この減少よりも耐候試験後の減少率の方が大きかったため、耐候試験結果の評価に支障はなかった。

この結果を基に、耐候試験後の難燃剤分析を行ったが、作製した樹脂試料中の難燃剤の安定性を確認はしていないため、本研究課題では、耐候試験後の樹脂試料を分析する際、耐候試験未実施の樹脂試料も同時に分析し、未実施樹脂試料中の難燃剤濃度を 1 としたときの、相対値を用いて難燃剤濃度の変動を評価した。

1) 室外環境条件での難燃剤の挙動

予備検討結果を、すでに (3) 1) で示しており、この条件では放射照度が 180 W/m² であるため、TBBPA の有意な分解が確認されたが、本試験条件 (放射照度 60 W/m²) での難燃剤の挙動においても、光・熱分解特性を有する臭素系難燃剤の濃度変化が重要になると考えられた。そこで、難燃剤 4 種含有樹脂試料での耐候試験結果 (本試験) を下図に示す。

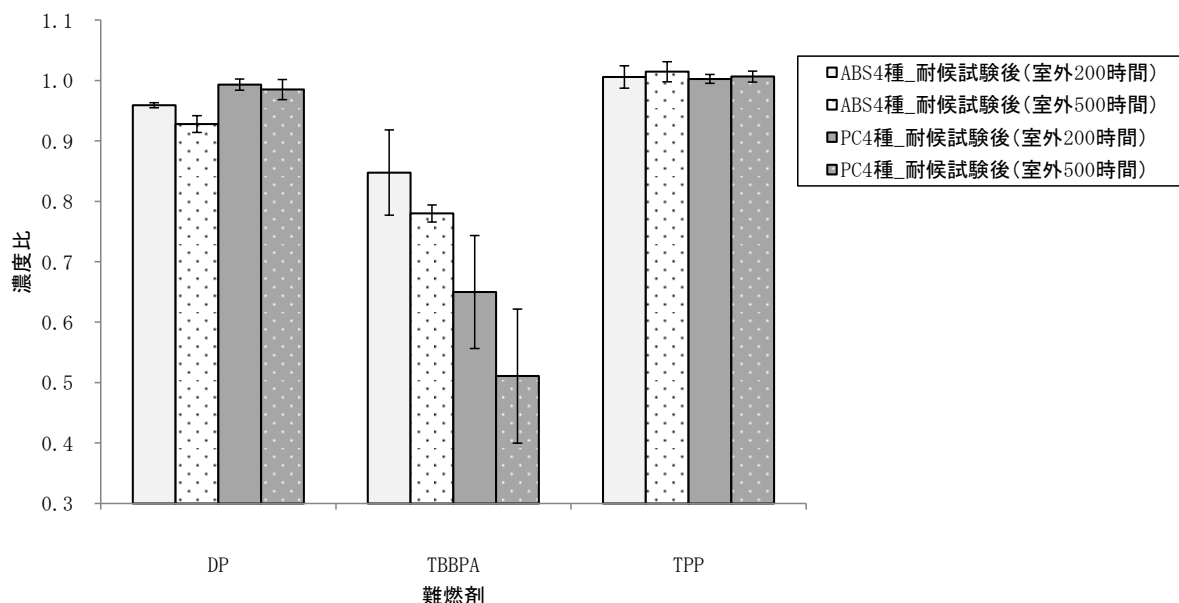


図 26 難燃剤 4 種含有樹脂試料を用いた耐候試験（本試験条件での室外環境）による難燃剤濃度の変化（バーは標準偏差を示す）

上図は、ABS4 種及び PC4 種の樹脂試料において、耐候試験未実施及び室外環境（試験中に水噴霧ありの暴露時間 200 時間、試験中に水噴霧ありの暴露時間 500 時間）での暴露樹脂試料に関し、それぞれを 2 枚ずつ凍結粉碎し、各々異なる 2 箇所から試料を採取、分析に供した結果である。なお、DP の値は syn 体及び anti 体の合算値である。TPP では予備検討結果と同様に、ABS 樹脂及び PC 樹脂で有意な差異は確認できなかった。TBBPA では、両樹脂とも試験後の濃度が減少しており、やはり TBBPA の光分解や熱分解の可能性が考えられた⁵⁷⁾。DP では、PC 樹脂では有意な差異が認められなかったが、ABS 樹脂では若干の減少が観測された。これは、PC 樹脂の耐候性が ABS 樹脂よりも優れていること⁶⁵⁾が影響していると考えられるが、詳細な原因究明には至っていない。

また、標準溶液中の DP に関して、幾何異性体である anti 体の挙動が syn 体とは異なるため、安定性評価を行った（4. (1) 2)) が、耐候試験前後において、幾何異性体間での挙動に差異が生じるかを、 F_{anti} を用いて評価した。その結果を下図に示す。

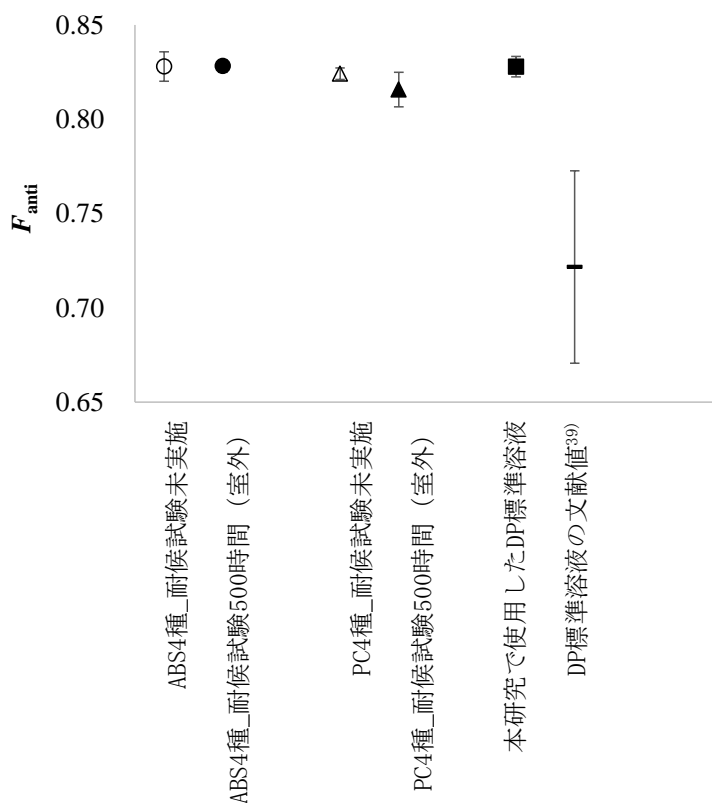


図 27 耐候試験前後での樹脂試料中及び標準溶液中の DP 幾何異性体比 (F_{anti}) の比較 (バーは標準偏差を示す)

標準溶液中での anti 体の変動に関する報告値³⁹⁾と比較すると、本研究課題で用いた DP 試薬とは製造メーカーが異なるため、 F_{anti} の差異が生じたと考えられた。一方で、本研究にて得られた分析結果は、それぞれ標準偏差の範囲内で一致しており、また添加した DP 試薬の F_{anti} とも同等であったため、耐候試験前後での期か異性体比は変動を示さないことが明らかとなった。得られた数値は、国内の路上堆積物や底質など同程度であり、屋内ダストよりは高い数値であった⁴⁰⁾。

2) 室内環境条件での難燃剤の挙動

次に、室内環境を想定した耐候試験後の樹脂試料中の難燃剤の濃度変化を評価した。樹脂試料は難燃剤 3 種含有、4 種含有のものを使用した。その結果を下図に示す。ここでは、ABS3 種・4 種及び PC3 種・4 種の樹脂試料において、耐候試験未実施及び室内環境 (試験中に水噴霧なしの暴露時間 500 時間) での暴露試料に関し、それぞれを 1 枚ずつ凍結粉砕し、各々異なる 2 箇所から試料を採取、分析に供した結果である。なお、DP の値は syn 体及び anti 体の合算値である。

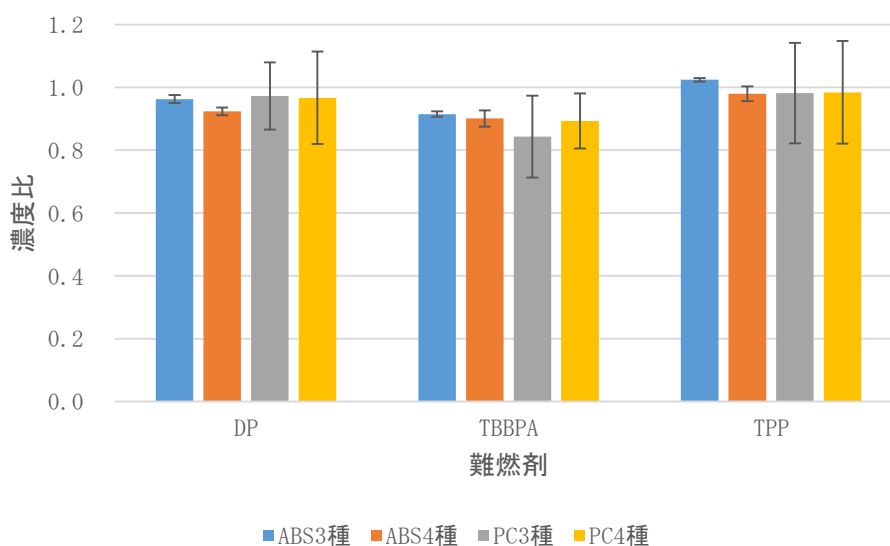


図28 難燃剤3種及び4種含有ABS樹脂試料を用いた耐候試験（本試験での室内環境）による難燃剤濃度の変化（バーは標準偏差を示す）

結果は、室外環境条件で得られた結果と同様で、TPPではABS樹脂及びPC樹脂で有意な差異は確認できず、TBBPAでは、両樹脂とも試験後の濃度が室外環境条件よりは程度が低い減少、DPでは、PC樹脂では有意な差異が認められなかったが、ABS樹脂では若干の減少が観測された。この傾向が一般的なのかは定かではないが、工業製品中の難燃剤濃度を参考にした高濃度樹脂試料や、工業製品類似のABS樹脂との比較により明らかとなると考え、以降で比較した。

3) 室外環境条件及び室内環境条件での難燃剤挙動の比較

次に、工業製品中の難燃剤濃度を参考にした高濃度樹脂試料を用いた耐候試験後の難燃剤濃度の変化を評価した。ここでは、高濃度ABS樹脂及び高濃度PC樹脂試料において、耐候試験未実施及び室内・室外環境（試験中に水噴霧なしの暴露時間500時間、試験中に水噴霧ありの暴露時間500時間）での暴露試料に関し、それぞれを1枚ずつ凍結粉碎し、各々異なる2箇所から試料を採取、分析に供した結果である。なお、DPの値はsyn体及びanti体の合算値である。

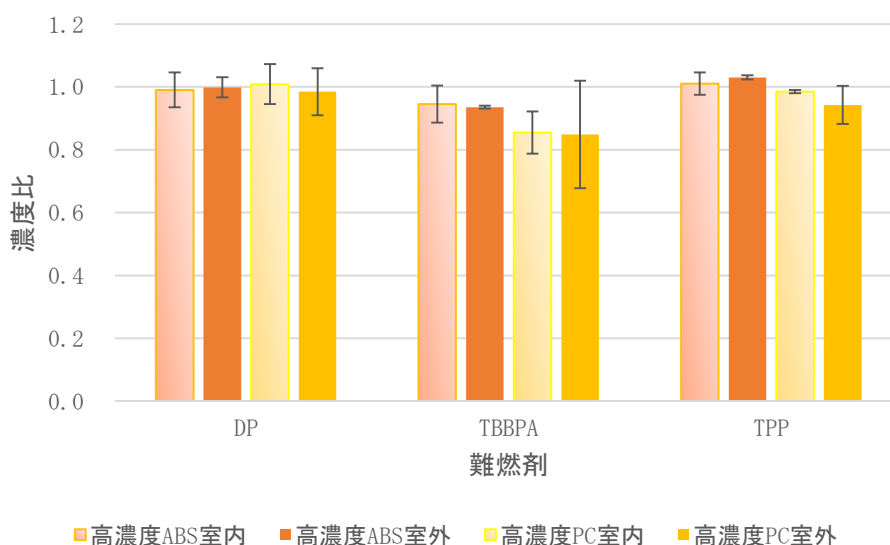


図29 工業製品中の難燃剤濃度を参考にした高濃度樹脂試料を用いた耐候試験（本試験での室内及び室外環境）による難燃剤濃度の変化（バーは標準偏差を示す）

結果は、濃度水準が変わっても、これまでの結果とほぼ同等であったが、ABS樹脂におけるDPでの濃度減少が認められず、TPP同様、両樹脂で有意な差異が観測されなかった。

最後に、工業製品類似ABS樹脂に関する耐候試験後の難燃剤濃度の変化を評価した。ここでは、工業製品類似ABS樹脂試料において、耐候試験未実施、試験中に水噴霧なしの暴露時間200時間及び500時間、並びに試験中に水噴霧ありの暴露時間200時間・500時間の試料に関し、それぞれを1枚ずつ凍結粉砕し、各々異なる2箇所から試料を採取、分析に供した結果である（ただし、暴露時間200時間の耐候試験試料では異なる1箇所からの試料採取のため標準偏差の表記なし）。なお、DPの値はsyn体及びanti体の合算値である。

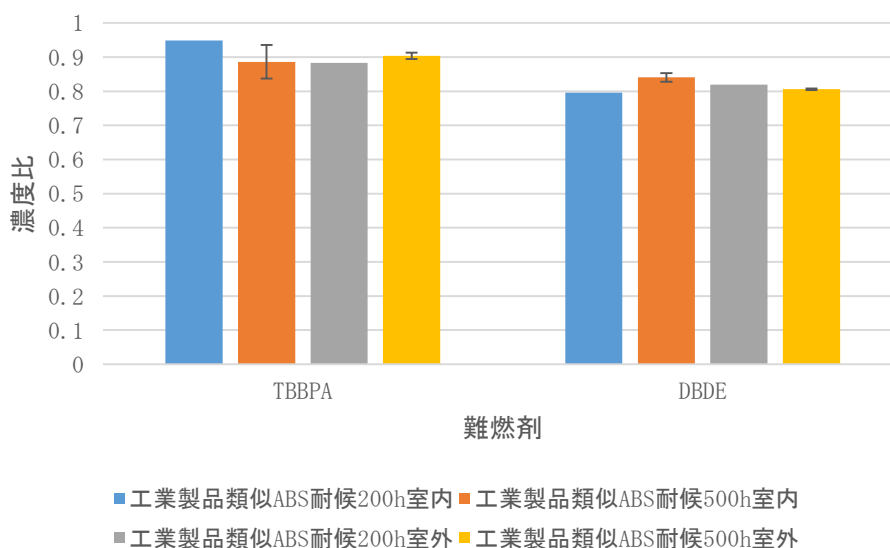


図30 工業製品類似ABS樹脂試料を用いた耐候試験（本試験での室内及び室外環境）による難燃剤濃度の変化（バーは標準偏差を示す）

結果は、臭素系難燃剤のみでしか比較できないが、これまでとほど同様であり、TBBPAの濃度減少が観測された。また、同じ臭素系難燃剤のDBDEでも濃度が減少しており、その割合はTBBPAよりもわずかながら大きかった（TBBPA：10%程度減少、DBDE：20%程度減少）。これは、熱分解や光分解がTBBPAよりもDBDEで容易なためではないかと考えた。Nyholmら⁸²⁾の報告では、好気性・嫌気性土壌でのTBBPAとDBDEの微生物による半減期調査を実施しており、好気性条件ではTBBPAの半減期がDBDEよりも明らかに短い、嫌気性条件では同等程度になっていた。そのため、樹脂に混練した状況では、どちらかという嫌気性条件に似た状況で、両者ともに同様の分解効率を示したのかもしれない。

ここまでで得られた結果をまとめると、有機系難燃剤の数（工業製品類似3種、3種・4種）、調製濃度の差異（0.1%程度、3%程度）で大きく異なる挙動は示さなかった。つまり、臭素系難燃剤の濃度が耐候試験により減少することが特徴であり、塩素系難燃剤及びりん系難燃剤はほとんど変わらなかった。また、室外環境及び室内環境の条件比較では、紫外線の影響のせい室外環境条件の方が臭素系難燃剤の濃度減少の程度が若干大きく、かつ、暴露時間が長いほど、臭素系難燃剤の濃度が減少する傾向であった。加えて、予備検討で実施した放射照度を180 W/m²にしたケースが、最大の分解率を示した（30%から40%）。結論としては、樹脂中の難燃剤挙動を把握するためには、臭素系難燃剤の挙動を押さえる必要性が最重要項目であると言えた。

4) 臭素系難燃剤の分解傾向

次に、有意に分解が確認でき、最重要項目であると考えられた臭素系難燃剤に関して、暴露時間と分解の関係性を評価した。下図に、暴露時間と相対濃度のプロットを示す。ここでは、高濃度ABS樹脂中のTBBPA、

高濃度 PC 樹脂中の TBBPA 及び工業製品類似 ABS 樹脂中の DBDE を比較した。

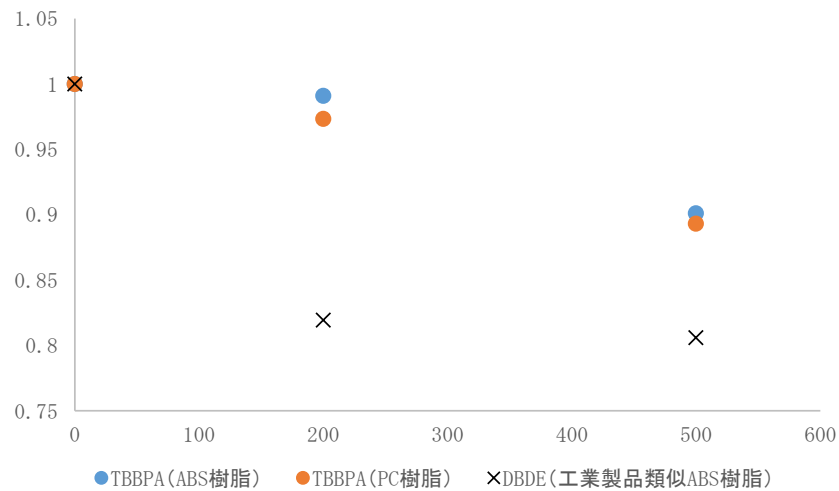


図 31 臭素系難燃剤の存在濃度と暴露時間の関係

結果として、工業製品類似 ABS 樹脂中の DBDE と TBBPA の分解に関する効率は異なっていると考えられた。これは、単純に両者の物理化学的特性に起因しているかもしれない。または、他の難燃剤（塩素系・りん系・無機系）の相互作用かもしれないが、メカニズムは定かではない。この結果について言えることは、分解は直線回帰ではなく、樹脂への光の透過率や表面劣化なども相互に関連しながら、分解が進行していくのではと考えられた。

5) 耐候試験により濃度減少が認められた臭素系難燃剤の分解物

次に、濃度減少が明らかに認められた TBBPA ($C_{15}H_{12}Br_4O_2-H^+$) において、GC-MS のスキャンモードによる分解物推定を実施した。その結果、1 つの臭素原子が脱臭素化した分解物であるトリブロモビスフェノール A ($C_{15}H_{13}Br_3O_2-H^+$) に類似したマススペクトルが得られた (図 32)。

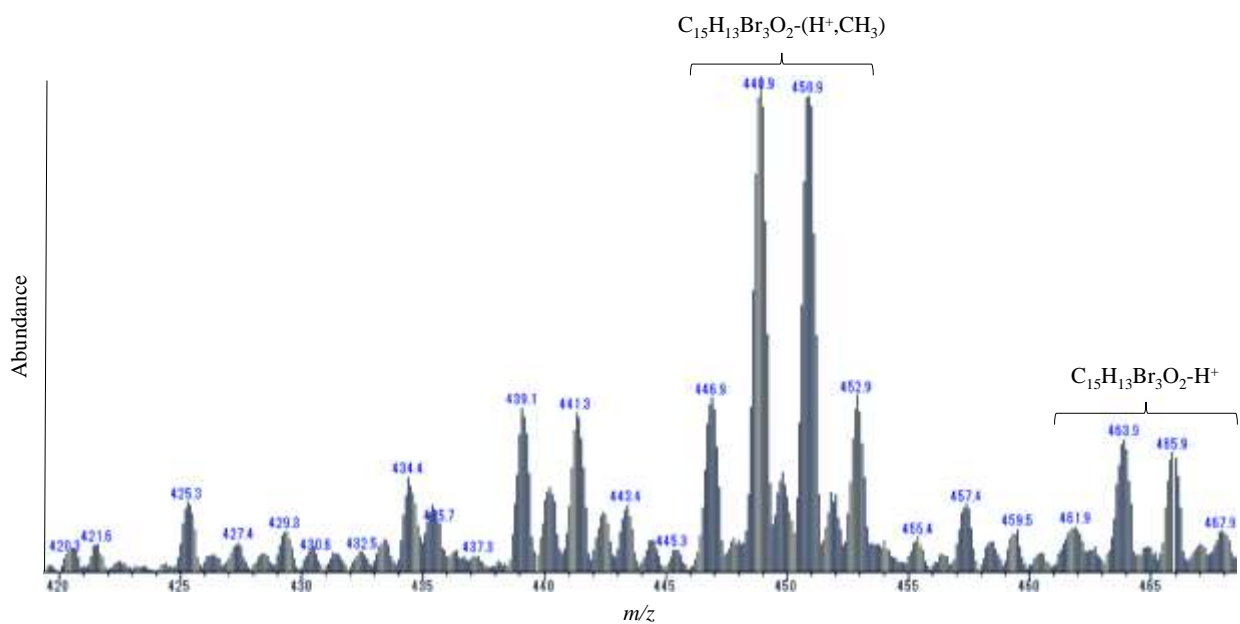


図 32 TBBPA の分解物として推定された化学物質のマススペクトル

トリブロモビスフェノール A の市販試薬購入が困難であるため、同定結果の確認は困難であったが、得

られた m/z 449 及び 464 の三臭素化物に関する同位体パターンは理論値とよく一致していた。また、保持時間は四臭素化物よりも早く、かつ、同位体比組成の計算ソフト MassWorks ソフトウェアにて得られたベースピークである m/z 449 の精密質量数差が -6 mDa であったことから、この同定結果は妥当であると考えられた。ジブロモビスフェノール A に類似のマススペクトルも得られたが、イオン強度が低く、同定には至らなかった。

存在比率に注目すると、樹脂に添加した TBBPA 市販試薬（東京化成工業製）中のトリブロモビスフェノール A は 0.1 % 程度であったが、耐候試験後は明らかにその比率が高まっており、この現象は試験実施による影響と考えられた。TBBPA とトリブロモビスフェノール A から得られたイオン強度を単純に比較すると、トリブロモビスフェノール A は 10 % 程度であった。その他の臭素系分解物は同定できなかった。そこで、マスバランスに関する正確な評価にはトリブロモビスフェノール A の市販試薬が必要であるが、試験未実施の TBBPA と試験実施後の TBBPA 及びトリブロモビスフェノール A の合計量は合成樹脂中で一致しないようであった。そのため、高感度の質量分析計等を用いた網羅的な分解物検索が必要であろう。

また、DBDE ($C_{12}Br_{10}O-H^+$ 。ただし、十臭素化物は検出感度が低いため、八臭素化物のモニターイオンを用いた： $C_{12}H_2Br_8O-H^+$) においても、GC-MS のスキャンモードによる分解物推定を実施した。その結果、1 つの臭素原子が脱臭素化したノナブロモジフェニルエーテル ($C_{12}HBr_9O-H^+$ 。ただし、七臭素化物のモニターイオンを用いた： $C_{12}H_3Br_7O-H^+$) が検出された。その他の臭素系分解物は同定できなかったが、TBBPA 同様、脱臭素化物が耐候試験後に生成していることが確認できた。

一部の耐候試験条件では、ABS 樹脂中の DP でも濃度の減少が認められたため、臭素系難燃剤同様、分解物の推定を実施した。その結果、脱塩素化物⁸³⁾に類似したマススペクトルが得られたが、イオン強度が低く、同定には至らなかった。

8) 耐候試験前後の樹脂試料中元素の分析結果

ED-XRF 分析の結果から、作製した樹脂試料は十分均質な樹脂試料であることが明らかとなった。また、難燃剤分析の結果から、調製濃度を十分に反映していることも明らかとなった。そこで、最後に、元素濃度を反映しているかを確認するため、ここでは混練直後の初期値として得られた元素の分析結果を下表及び下図に示す。

表 20 ABS4 種及び PC4 種樹脂試料中の元素量に関する分析結果

	調製濃度	分析結果 (平均±標準偏差)	
ABS樹脂			
塩素	319	329 ±	3
臭素	564	561 ±	10
りん	93	190 ±	1
アンチモン	424	426 ±	6
PC樹脂			
塩素	324	338 ±	5
臭素	577	568 ±	10
りん	94	91 ±	1
アンチモン	409	395 ±	1

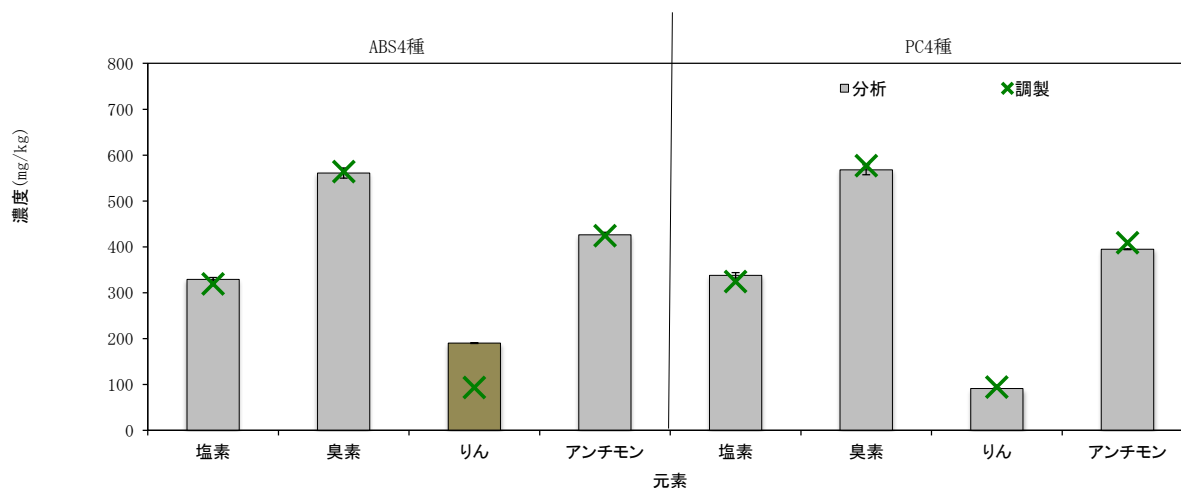


図 33 ABS4 種及び PC4 種樹脂試料中元素の調製濃度及び分析濃度の関係 (バーは標準偏差を示す)

代表的な樹脂試料として、難燃剤分析同様、ABS4 種及び PC4 種を用いた。結果として、調製濃度と分析結果は、ABS4 種試料中のりんを除き、良く一致しており、その差異は-3.7 %から 4.5 %と良好であった。明らかな差異の認められた ABS4 種樹脂試料中のりんでは、難燃剤を添加する前のブランク ABS 樹脂中にすでにりんが含有していたため、調製濃度よりも分析濃度が高くなったと考えられた。分析の結果として、ブランク ABS 樹脂には 100 mg/kg 程度のりんが含有していたことが明らかとなったが、その後の ED-XRF 分析による均質性評価において、均質性に問題の無いことはすでに述べた通りである。つまり、元々含有していたりんも樹脂中で均質であった、または混練・成形時に含有していたりん及び添加したりん系難燃剤が均質となったため、結果的に本研究課題で供する耐候試験への適用に関して、支障にはなっていない。

この結果を基に、耐候試験後の元素分析を行ったが、作製した樹脂試料中の元素の安定性を確認はしていないため、本研究課題では難燃剤での挙動評価同様、耐候試験後の樹脂試料を分析する際、耐候試験未実施の樹脂試料も同時に分析を行い、未実施樹脂試料中の元素濃度を 1 としたときの、相対値を用いて元素濃度の変動を評価した。

1) ED-XRF 分析による元素挙動

本研究課題において、分析対象 4 元素を同時分析する分析条件を検討したため、その条件を用いて耐候試験前後の樹脂試料中の元素の変動を評価した。まずは、難燃剤の挙動評価と同様、予備検討条件での結果を図に示す。

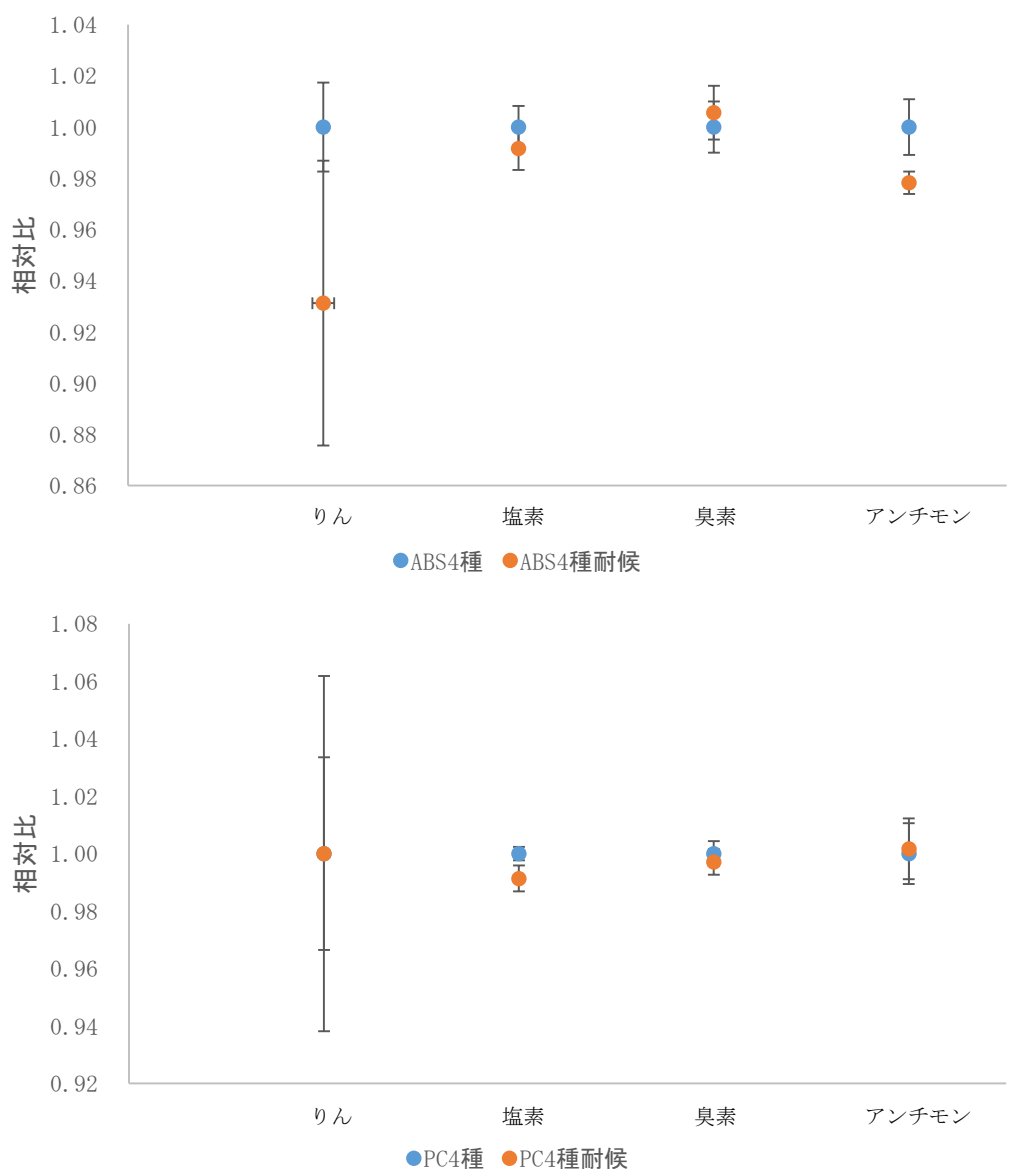


図 34 ED-XRF 分析による耐候試験前後の元素濃度の変化（予備検討条件。バーは標準偏差を示す）

予備検討条件では、耐候試験未実施及び耐候試験後の樹脂試料を 4 枚ずつ分析した結果の平均を用い、未実施試料の結果を 1 としたときの相対値で評価した。また、4 元素に対して十分な信号強度を得られるよう、低エネルギー側のりんと塩素の高感度化のために A1 フィルタ（真空条件）を採用した⁴⁵⁾。分析順は、耐候試験未実施の ABS4 種樹脂試料の 2 回分析、暴露した ABS4 種樹脂試料の 2 回分析の順で、この分析を再度繰り返し、各樹脂試料において 4 回の分析結果を得た。さらに、分析中に参照物質（NMIJ CRM 8110-a⁴⁶⁾ 及び BCR-680⁴⁷⁾）の分析も行い、ED-XRF 装置の妥当性確認も実施した。PC 樹脂でも、ABS 樹脂と同様に分析を実施した。

結果として、ABS4 種試料中のアンチモン及び PC4 種試料中の塩素を除き、耐候試験前後で元素濃度に変動は認められなかった。ABS4 種試料中のアンチモン及び PC4 種試料中の塩素では、元素の濃度変動が標準偏差を若干超えていたが、その差異は 2%程度であり、これが元素濃度に関する有意な差異か否かは、実際の定量分析結果（後述）と比較する必要がある。既報でも、XRF を用いたプラスチック中の臭素⁸⁴⁾や土壌中のアンチモン⁸⁵⁾を分析した事例において、他法を用いた妥当性確認が必要であると結論づけており、元素の定量分析の必要性を述べている。

ここでの結果は、採用した予備検討条件ではほとんどの元素濃度の変化はなく、一部の元素のみでわずかながらの減少が認められた程度であった。耐候試験後の ABS 樹脂試料においては、FTIR 分析でも 1700 cm⁻¹

付近でスペクトル（ケトン基）の有意な変化が認められたことから、これら両者の結果は整合していたと考えられた。

りんでは、他と比較して標準偏差が大きかったが、これはりん濃度が低いこと、及び軽元素であるため XRF 分析では分析感度が良くないことに起因していたと考えられた。つまり、本研究では、ED-XRF 分析でのりんの結果は分析精度が十分ではないと考えられるため、定量分析の結果で論じることとし、以後の ED-XRF 分析でのりん元素の挙動は参考としてのみ掲示した。

a) 室外環境条件での元素濃度の変化

ABS4 種樹脂試料及び PC4 種樹脂試料を用いた本試験条件では、耐候試験未実施、水噴霧ありの耐候試験 200 時間及び 500 時間で暴露した樹脂試料を、2 枚ずつ分析した結果の平均を用い、未実施試料の結果を 1 としたときの相対値で評価した。分析順は、耐候試験未実施の ABS4 種樹脂試料、水噴霧ありで 200 時間暴露した ABS4 種樹脂試料、水噴霧ありで 500 時間暴露した ABS4 種樹脂試料、耐候試験未実施の PC4 種樹脂試料、水噴霧ありで 200 時間暴露した PC4 種樹脂試料、水噴霧ありで 500 時間暴露した PC4 種樹脂試料の順で、この分析を再度繰り返し、各樹脂試料において 2 回の分析結果を得た。また、分析中に参照物質（NMIJ CRM 8110-a⁴⁶⁾ 及び BCR-680⁴⁷⁾）の分析も行い、ED-XRF 装置の妥当性確認も実施した。

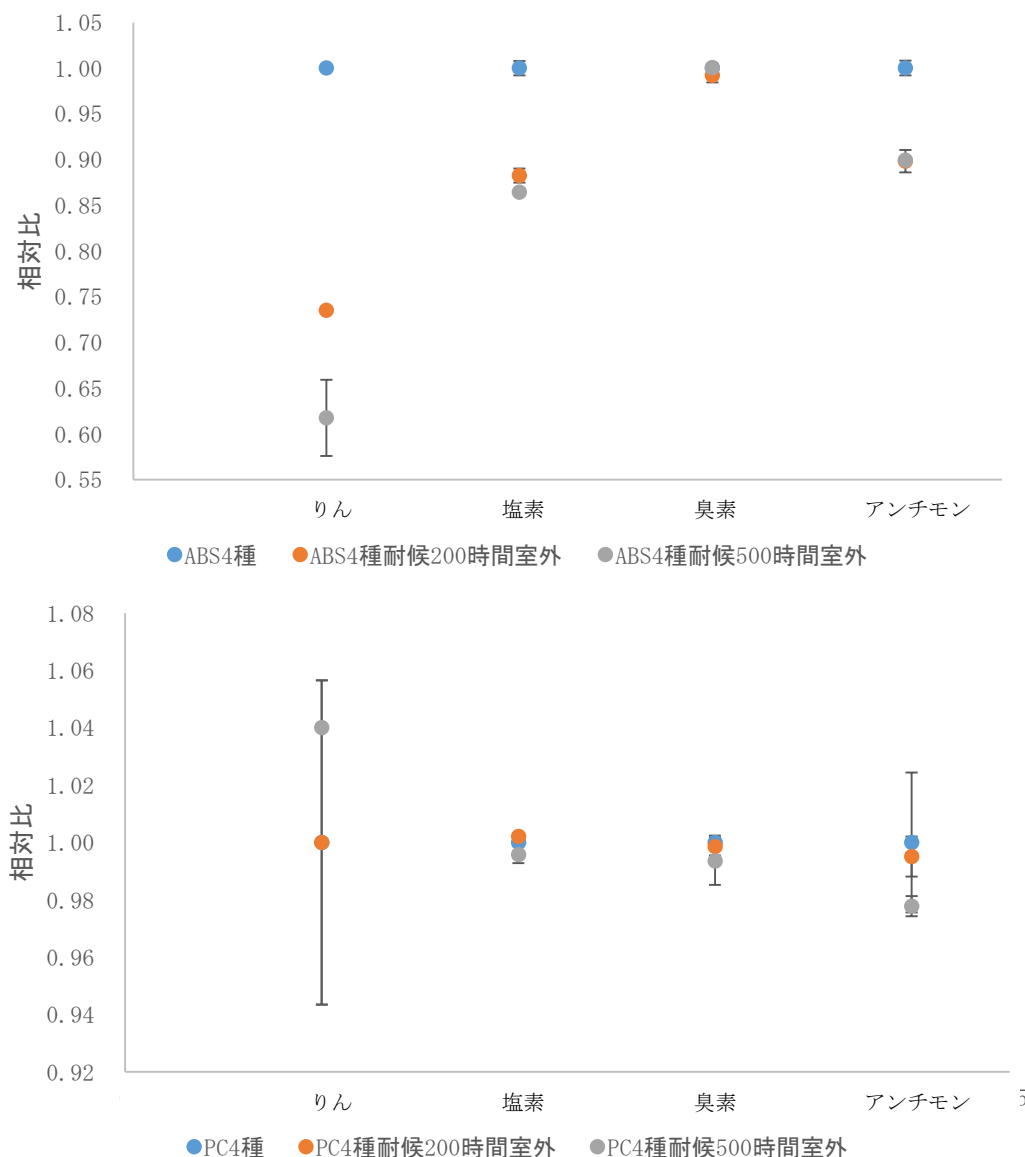


図 35 ED-XRF 分析による耐候試験前後の元素濃度の変化（本試験での室外環境。バーは標準偏差を示す）

PC4 種樹脂試料では、適切に評価可能である 3 元素に関して、有意な差異が認められなかった。ABS4 種樹脂試料では、臭素では有意な差異が認められなかったが、塩素及びアンチモンでは濃度変動が標準偏差を超えていた。差異は 10 %程度で予備検討条件よりは大きく、樹脂試料からの元素の放出が起きたのかもしれない。アンチモンでは、乳幼児用玩具⁸⁶⁾やポリエチレンテレフタレート容器⁸⁷⁾からの溶出量が規制されており、その分析手法の評価が研究されていることから、元素の放出の可能性は少なくないと考えられた。なお、暴露時間の違いは、有意な差異が認められた ABS4 種樹脂試料中の塩素及びアンチモンで確認できなかった。

b) 室内環境条件での元素濃度の変化

次に、室外環境及び室内環境での条件の違いを比較するために、ED-XRF にて室内環境で暴露した樹脂試料の分析を行った。室内環境での ABS4 種樹脂試料及び PC4 種樹脂試料を用いた本試験条件で、耐候試験未実施、水噴霧なしの耐候試験 200 時間及び 500 時間で暴露した樹脂試料を、2 枚ずつ分析した結果の平均を用い、未実施試料の結果を 1 としたときの相対値で評価した。

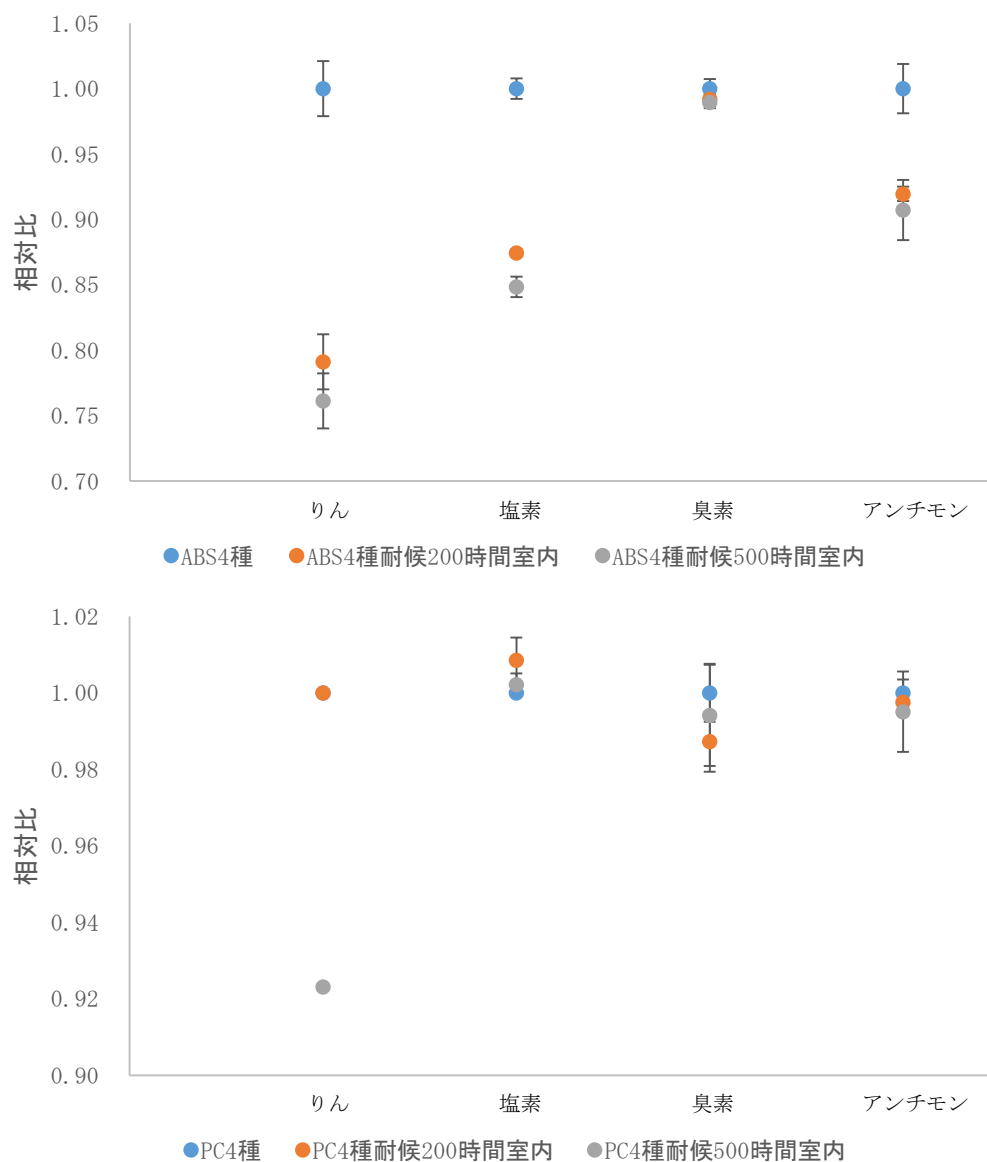


図 36 ED-XRF 分析による耐候試験前後の元素濃度の変化 (本試験での室内環境。バーは標準偏差を示す)

室外環境条件と同様の結果が得られ、PC4 種樹脂試料では差異が認められず、ABS4 種樹脂試料では、臭素では差異が認められなかったが、塩素及びアンチモンでは濃度変動が標準偏差を超えていた。差異も、室外環境条件とほぼ同等で、10 %から 15 %程度と有意に大きく、樹脂試料からの元素の放出が起きたのかもしれない。

ED-XRF 分析によるスクリーニング評価においては、ABS4 種樹脂試料中の塩素及びアンチモンにおいて、耐候試験により元素濃度が変動している結果が得られたが、XRF 分析は元素種により X 線の深さ方向への進入深さが異なることが知られており⁴⁵⁾、この結果が樹脂試料全体（バルクとして）を反映しているかを判断する必要がある。そのためには、実際に元素を定量分析し、元素の挙動を確認することが重要と考えられた^{84,85)}ため、以下で定量分析を実施した。

2) CIC 及び ICP による 4 元素の定量分析

耐候試験前後の元素挙動を正確に把握するために、塩素及び臭素を検量線法による CIC⁸⁸⁾にて、りん及びアンチモンを検量線法または IDMS⁵⁰⁾による ICP にて定量分析を行い、その結果を用いて元素の挙動を評価した。下図に、定量分析結果に基づく、耐候試験前後の元素挙動を示す。

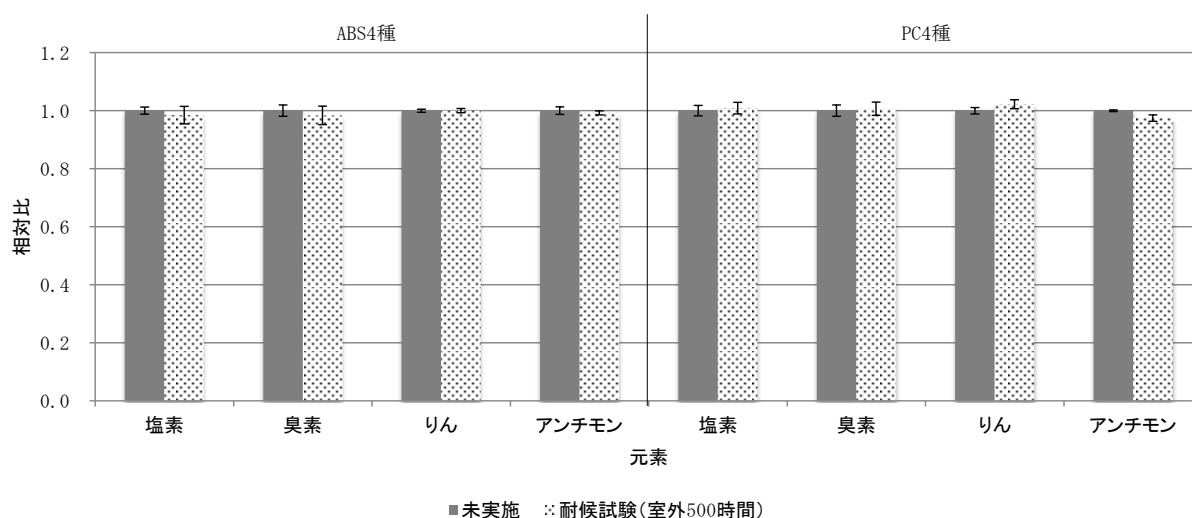


図 37 定量分析による耐候試験前後の元素濃度の変化（本試験での室外環境。バーは標準偏差を示す）

a) 室外環境条件での元素濃度の変化

上図は、室外環境条件での ABS4 種樹脂試料及び PC4 種樹脂試料を用いた本試験条件で、耐候試験未実施及び水噴霧ありの耐候試験 500 時間で暴露した樹脂試料それぞれを少なくとも 2 枚ずつ選択し、各々異なる 2 箇所から試料を採取、分析に供した結果である。その結果の平均を用い、未実施試料の結果を 1 としたときの相対値で評価した。

XRF 分析では、PC4 種樹脂試料では元素濃度の変化がなく、一方で ABS4 種樹脂試料では臭素濃度は変化していないが、塩素及びアンチモンでは濃度変動が標準偏差を超えている結果であった。しかしながら、定量分析結果を基にした場合、基本的には ABS4 種樹脂試料及び PC4 種樹脂試料で 4 元素に有意な濃度変化は認められなかった。これは、XRF 分析は X 線が元素により進入する深さが変化⁴⁵⁾するため、樹脂試料全体（つまり、バルク）の挙動を把握することが困難であると考えた。

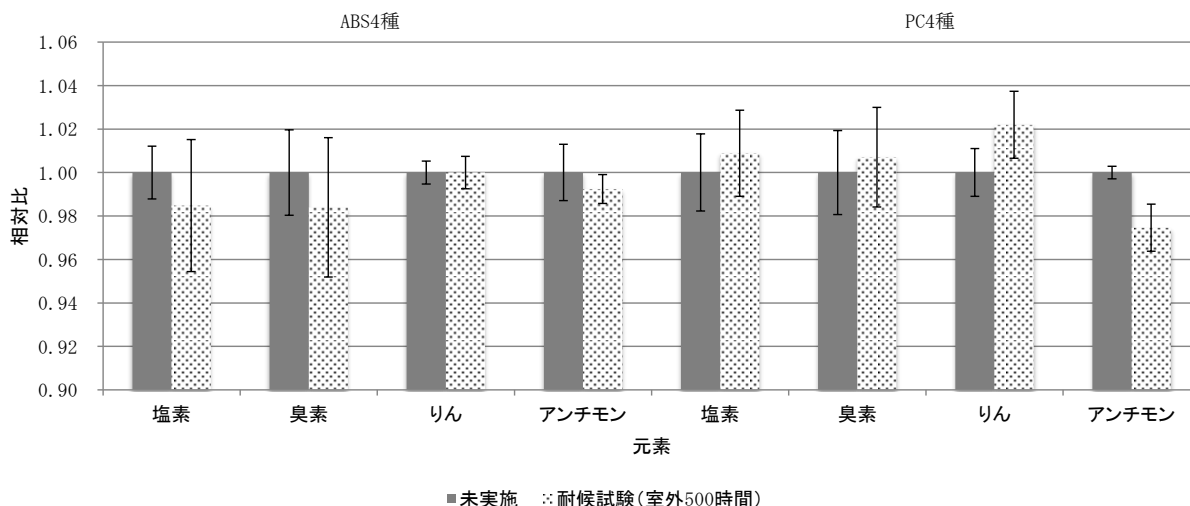


図 38 定量分析による耐候試験前後の元素濃度の変化 (図 37 の拡大版)

ただし、拡大し詳細を確認すると、アンチモンではPC4種樹脂試料で未実施試料と耐候試験試料での結果が標準偏差の範囲内ではなかったため、無機系難燃剤の挙動は、異なる可能性が考えられた。

同様の試験を、工業製品中の難燃剤濃度を参考した樹脂試料でも実施し、その結果も比較した。

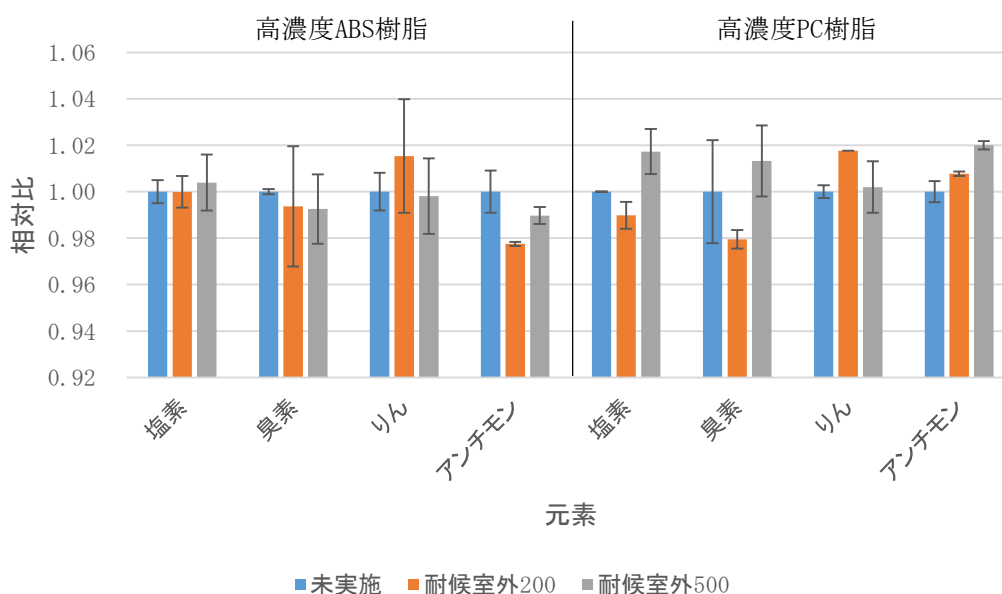


図 39 工業製品中の難燃剤濃度を参考した樹脂試料における定量分析による耐候試験前後の元素濃度の変化 (本試験での室外環境。バーは標準偏差を示す)

室外環境での高濃度 ABS 樹脂試料及び高濃度 PC 樹脂試料を用いた本試験条件で、耐候試験未実施、水噴霧ありの耐候試験 200 時間及び 500 時間で暴露した樹脂試料それぞれを 2 枚ずつ選択し、各々異なる 2 箇所から試料を採取、分析に供した結果である。その結果の平均を用い、未実施試料の結果を 1 としたときの相対値で評価した。

工業製品中の難燃剤濃度を参考した樹脂試料において、定量分析結果を基にした元素濃度を評価した場合、基本的には ABS4 種樹脂試料及び PC4 種樹脂試料と同様、4 元素に明らかな濃度変化は認められなかった。ただし、拡大し詳細を確認すると、先ほど同様、アンチモンでは ABS 樹脂試料及び PC 樹脂試料で耐候試験未実施の樹脂試料と暴露した樹脂試料での結果が標準偏差の範囲を超えていたため、無機系難燃剤の

挙動は、別途、評価する必要があると考えられた。

最後に、工業製品類似 ABS 樹脂での結果も示す。

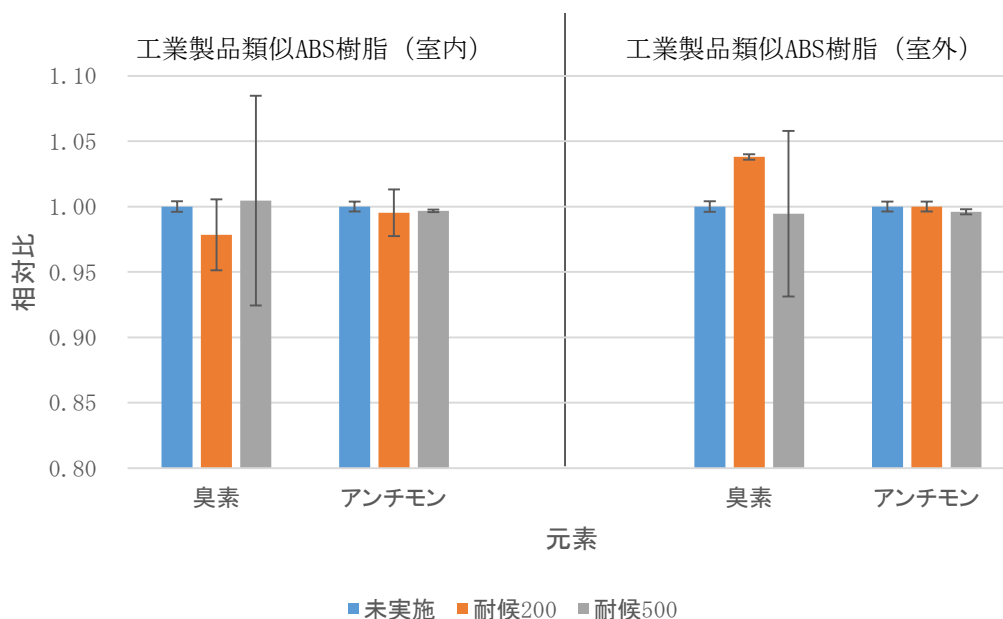


図 40 工業製品類似 ABS 樹脂における定量分析による耐候試験前後の元素濃度の変化（本試験での室内・室外環境。バーは標準偏差を示す）

室外環境での工業製品類似 ABS 樹脂試料を用いた本試験条件で、耐候試験未実施、水噴霧ありの耐候試験 200 時間及び 500 時間、水噴霧なしの耐候試験 200 時間及び 500 時間で暴露した樹脂試料それぞれを 2 枚ずつ選択し、各々異なる 2 箇所から試料を採取、分析に供した結果である。その結果の平均を用い、未実施試料の結果を 1 としたときの相対値で評価した。

工業製品類似 ABS 樹脂試料において定量分析結果を基にした元素濃度を評価した場合、2 元素のみであるが、拡大し詳細を解析しても明らかな濃度変化は認められなかった。つまり、無機系難燃剤アンチモンの挙動は、他の化学物質の相互作用⁸⁹⁾が大きく関係するのかもしれない。

b) 室内環境条件での元素濃度の変化

次に、室内環境を想定した耐候試験後の樹脂試料中の元素の濃度変化を評価した。ここでは、工業製品中の難燃剤濃度を参考にした高濃度 ABS 樹脂試料及び高濃度 PC 樹脂試料を用いた本試験条件での結果を示す。供した樹脂試料の種類は室外環境条件と同様である。

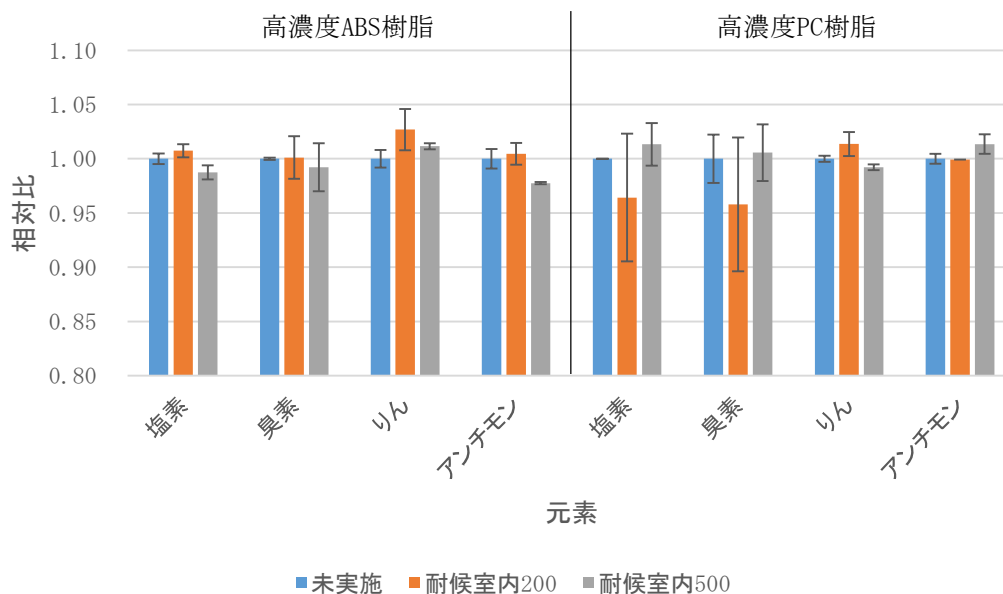


図 41 工業製品中の難燃剤濃度を参考した樹脂試料における定量分析による耐候試験前後の元素濃度の変化（本試験での室内環境。バーは標準偏差を示す）

基本的な挙動は室外環境条件と同様で、4 元素に明らかな濃度変化は認められなかった。ただし、アンチモンでは ABS 樹脂試料で未実施試料と耐候試験で暴露した樹脂試料での結果が標準偏差の範囲を超えていたため、無機系難燃剤の挙動は、やはり別途、評価する必要があると考えられた。

また、図 40 で示したように、工業製品類似 ABS 樹脂の室内環境での元素濃度の変化も、室外環境同様、差異がなく、暴露条件や樹脂種よりも添加されている化学物質の組み合わせ⁸⁸⁾が元素濃度に影響を与えている可能性を示していた。

また、ここでアンチモンを除く、耐候試験に付随した溶出試験及び気化試験のディスク状樹脂試料中の難燃剤及び元素の結果についてまとめる。難燃剤では、臭素系難燃剤である TBBPA 及び DBDE で濃度減少が確認され、塩素系難燃剤である DP でもわずかながら ABS 樹脂試料中では濃度減少が確認された。ただし、元素の挙動から、臭素濃度及び塩素濃度は低下していないことが明らかとなったため、難燃剤の分解物は樹脂中に残留し、かつ、元素としても溶出・気化していないことが確認できた。つまり、本研究課題での耐候試験では、ディスク状樹脂試料においても、粉碎した樹脂試料においても樹脂からの放出がなかったと結論づけられた。

c) アンチモンの溶出結果と耐候試験後のアンチモン挙動の関係性

耐候試験前後の樹脂試料中アンチモンの分析結果から、他の 3 元素と異なり、わずかながらであるが有意に減少している傾向が認められた。そこで、この傾向を再度確認するため、ABS4 種樹脂試料及び PC4 種樹脂試料の耐候試験後の試料を用いて、IDMS によるアンチモン分析を実施した。

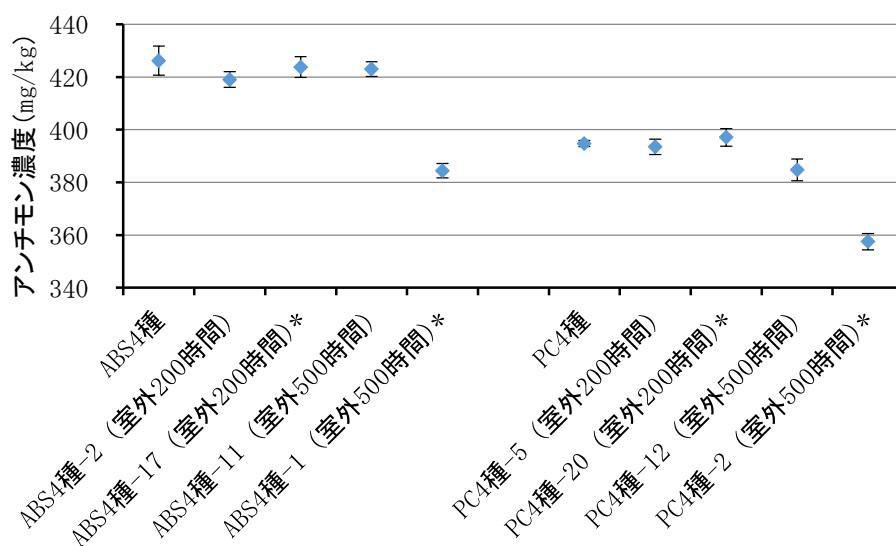


図 42 ABS4 種樹脂試料及び PC4 種樹脂試料中のアンチモン濃度の比較

未実施試料のデータは表 20 を参照し、室外環境条件での 200 時間及び 500 時間のデータを追加した (図中*)。室外環境条件での 200 時間暴露した樹脂試料の追加データは、これまでの分析結果と標準偏差の範囲内で一致しており、差異は認められなかった。しかし、室外環境条件での 500 時間暴露した樹脂試料の追加データは、これまでの分析結果よりも明らかに低く (10 %程度)、図 37 から図 41 で示した差異よりも明らかに大きかった。つまり、無機系難燃剤であるアンチモンに関しては、ED-XRF 分析だけでなく、定量分析でも確認された差異は、どちらも整合しており、かつ暴露した樹脂試料間ではアンチモン濃度に差が生じるほど、一定ではないことが明らかとなった。

この結果を、溶出試験の結果 (表 12 及び表 13) と比較すると、5 %程度のアンチモンの溶出もこの結果と整合していると考えられた。

d) 元素及び難燃剤の挙動の比較

これまで、各項において、元素及び難燃剤の濃度変化を議論してきたが、結論をここにまとめる。

塩素系難燃剤 DP 及び塩素の挙動では、予備検討条件 (放射照度 180 W/m²) で ABS 樹脂中の DP 濃度がわずかに減少 (5 %から 10 %) しており、DP の樹脂試料からの放出が疑われたが、分解物と考えられる脱塩素化物のマススペクトルがわずかながら検出されたこと、元素分析では塩素濃度が変化していないことが明らかとなったため、本研究課題における暴露条件では DP 及び塩素の放出の可能性は低いと考えられた。一方で、PC 樹脂では DP 濃度だけでなく、塩素濃度も変化がなく、どちらも放出している可能性は低い。なお、ED-XRF 分析で塩素は耐候試験後、減少傾向を示したが、元素の定量分析結果から変動している可能性は少ないため、軽元素であるため、ED-XRF 分析では樹脂試料全体 (バルクとして) の評価が困難であると結論づけられた。

臭素系難燃剤 TBBPA、DBDE 及び臭素の挙動では、すべての暴露条件・樹脂種にて TBBPA 及び DBDE 濃度が減少していた (TBBPA は 10 %から 40 %、DBDE は 10 %から 20 %)。分解物としては、脱臭素化物 (トリプロモビスフェノール A やノナプロモジフェニルエーテル) が検出されたため、臭素系難燃剤の濃度低下は添加した化学物質が光・熱分解したこと⁵⁷⁾が原因と考えられた。ただし、ED-XRF 分析や元素分析の結果から、臭素濃度の変化が認められなかったため、塩素系難燃剤 DP 及び塩素の挙動と同様に、本研究課題における暴露条件では TBBPA・DBDE 及び臭素の放出の可能性は低いと考えられた。

りん系難燃剤 TPP 及びりんの挙動では、塩素系難燃剤 DP 及び塩素、臭素系難燃剤及び臭素の挙動と同様に、本研究課題における暴露条件では TPP 及びりんの放出の可能性は低いと考えられた。TPP は揮発性が高い化学物質として添加したが、気化だけでなく、光・熱分解も起きないようであった。

最後に、無機系難燃剤 Sb₂O₃ の挙動は、これまでの有機系難燃剤のものとは明らかに異なっていた。特に、ED-XRF 分析や元素分析において、耐候試験後 (特に室外環境 500 時間) にアンチモン濃度の減少がわずかではあるが観測された。つまり、アンチモンでは ED-XRF 分析でも十分に樹脂試料全体を評価できていると考えられた。また、耐候試験後の樹脂試料それぞれでアンチモン濃度に差異が認められたため、暴露試験で

の影響も一概に同等とは言えなかった。

まとめとして、有機系難燃剤を添加した樹脂試料では単純な難燃剤及びその構成元素の放出は困難であると考えられた。この結果は、既報^{66,67)}ともよく一致し、難燃剤を含浸する方法で製品化する繊維製品とは明らかに異なる挙動であった。ただし、剥離樹脂の溶出や燃焼による放出の可能性は別途評価する必要がある。加えて、無機系難燃剤は樹脂と混練した場合でも有機系難燃剤とは挙動が異なり、溶出する可能性が少なくない^{86,87)}。そのため、化学分析だけでなく、溶出試験でも挙動評価をすることが必須と考えられた。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまで樹脂試料中の難燃剤は、環境汚染（放出）源として懸念され、その適正管理やリサイクルへの利活用を困難にしていた。本研究課題では、既知量の難燃剤を添加した樹脂試料を作製し、これを用いて擬似的な太陽光照射環境下での耐候試験を行うことにより、基本的な難燃剤及び元素の挙動を確認した。結果として、少なくとも本研究課題での暴露条件（屋内・屋外環境想定でどちらも半年程度）では、樹脂中の有機系難燃剤が環境汚染（放出）源になる可能性は低いことを初めて明らかにした。この科学的意義は大きく、工業製品そのものを用いた場合には、工業製品に元々添加された難燃剤濃度、つまり初期値が把握困難であるため、この変動を正確に評価することが困難であった問題点を解決した成果であり、かつ、既知量の難燃剤を添加して作製した樹脂試料は、樹脂中の難燃剤分析における分析法の妥当性確認にも利用が可能な高品質な成果品である。樹脂試料中の化学物質は、近年、RoHS 指令以外でも REACH 規則などで世界的に規制が進んでおり、工業製品の輸出入での化学物質含有量確認に対して、活用されることが期待できる。

また、元素の挙動を把握するためには ED-XRF が簡便・迅速であり、スクリーニング評価で用いられているが、本研究課題での分析対象元素では臭素及びアンチモン⁹⁾の挙動が定量分析結果と一致したが、他元素（本研究では、りん及び塩素）での分析結果では不一致であったため、別途検証が必要になることも明らかとなった。近年、製造・使用量が増加しているりん系難燃剤では、りんを分析対象とするが、軽元素は XRF 分析では検出感度が良くなく、また、定量分析に関する国際相互検定研究⁹⁾が実施されている状況から、まずは分析精度の高い分析法の検討が必要であるため、作製した樹脂試料はこの課題解決に貢献できる。臭素系難燃剤は光・熱分解特性を有し⁵⁷⁾、本研究課題での暴露条件でも分解が観測されたが、樹脂試料からの放出は臭素系難燃剤及び臭素で認められなかった。ただし、脱臭素化物である分解物が検出されたことから、樹脂から放出しないとしても剥離などで樹脂外にまで影響が及んだ際に、元々添加されていた臭素系難燃剤よりも脱臭素化物の毒性影響⁹⁰⁾を考慮する必要が生じる。さらには、剥離樹脂（マイクロプラスチック）としての水環境等への溶出や燃焼等によりハロゲン系難燃剤の一部は毒性の高いダイオキシン等に変化する⁷³⁻⁷⁶⁾ことが報告されており、ハロゲン系難燃剤の適正管理はりん系難燃剤よりも困難であると考えられた。そのため、りん系難燃剤の利用が、適正管理には適していると考えられた。りん系難燃剤では、縮合型^{60,91)}や新たな特性を追加するための難燃剤研究^{92,93)}が盛んに行われており、技術的な進歩が今後期待される。

加えて、ある一定の短期間の工業製品の利用では、本研究課題での暴露条件の結果と同様に、樹脂の劣化が著しくなく、かつ、樹脂からの有機系難燃剤及びその有機系難燃剤の構成元素の放出、曲げ強度

及び燃焼性の顕著な低下も認められなかったため、ハロゲン系難燃剤含有樹脂では、短期間での回収周期と定め、マテリアルリサイクルを方策とすること、新たに作製する筐体では、ハロゲン系難燃剤の使用を控え、りん系難燃剤を添加した工業製品の製造量を増加させることでさらに非ハロゲン化を進め、これまで流通している樹脂のリサイクルでは、エコマークなどで明確な区別を行い、添加された難燃剤の種類毎に、マテリアルリサイクルを実施することが効果的であるという結論に至った。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究により環境政策に活用できる新たな知見・技術・提言としては、「作製した樹脂試料の利用」が挙げられる。樹脂試料とは、既知量の難燃剤を添加して、作製したプラスチックディスクのことであり、これを用いて廃棄物中の難燃剤分析の従事者である研究者・事業者等が日常使用している分析法の妥当性確認及び内部精度管理が可能となり、ひいては得られた分析値の信頼性向上に繋がると期待される。特に、りん系難燃剤では、未だ分析手法が確立されておらず、分析値の国際相互検定⁹⁾等が実施されている状況であるため、既知量のりん系難燃剤が含有した樹脂試料の利用価値は高いと考えられる。

さらに、樹脂中の臭素及びアンチモン^{11,84)}の挙動を把握するため、ED-XRFの利用を推奨する。簡便であることは既報^{11,84)}において明らかとなっていたが、それらの挙動が定量分析結果と一致するかは定かではなかった。本研究成果において、臭素及びアンチモンではED-XRF分析と定量分析の結果が良く一致していたことが明らかとなったから、ED-XRFが分析精度の高いスクリーニング評価法として利用可能であると考えられた。また併せて、作製した樹脂試料をED-XRF分析での妥当性確認に用いることで、装置の妥当性の検証にも利用可能と考えられる。

樹脂中の難燃剤の挙動においては、有機系難燃剤(DP、TBBPA、DBDE、TPP)及び無機系難燃剤(Sb_2O_3)の挙動の違いが明らかとなった。有機系難燃剤、特に臭素系難燃剤TBBPA及びDBDEは分解し、濃度が減少傾向であったが、臭素量としては変動せず、分解物が樹脂中にそのまま残留していることが明らかとなったため、分解物の濃度及びリスク評価も適正管理技術の確立には重要であると考えられた。一方の無機系難燃剤 Sb_2O_3 ではわずかながら溶出が起きることが確認された。そのため、今後、新規に筐体として流通させるためにはハロゲンフリーやアンチモンフリーが謳われていることもあり、かつ、無機系難燃剤は溶出の可能性が懸念されたため、溶出や燃焼による副生成の可能性が低いと考えられているりん系難燃剤の添加を基本とすることを推奨したい。また、すでに流通している樹脂をリサイクルする場合は、製品の回収周期を短くすることで、樹脂の劣化を抑えるだけでなく、有機系難燃剤の放出の可能性を可能な限り低減し、ハロゲン系難燃剤からの燃焼等による副生成物の発生リスクを低下させるため、マテリアルリサイクルが現実的な対応策であると考えられる。さらに、無機系難燃剤の溶出は、別途、必ず評価すべきと考える。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文 (査読あり) >

- 1) N. Hanari, M. Ohata, N. Itoh and T. Otake: *Organohalogen Compd.*, 76(vol), 49-52 (2014)
 “Preparation of quality control plastic samples including organochlorine, organobromine, organophosphorus, and antimony as flame retardants.”
- 2) T. Otake, N. Itoh, M. Ohata and N. Hanari: *Organohalogen Compd.*, 76(vol), 5-8 (2014)
 “Evaluation of microwave-assisted extraction for the analysis of organic flame retardants in acrylonitrile-butadiene-styrene.”
- 3) T. Otake, N. Itoh, M. Ohata and N. Hanari: *Anal. Lett.*, 48, 14(vol, issue), 2319-2328 (2015)
 “Optimization of microwave-assisted extraction for the determination of organic flame retardants in acrylonitrile butadiene styrene.”
- 4) N. Hanari, T. Otake, M. Ohata, N. Itoh, A. Wada and J. Falandysz: *Organohalogen Compd.*, 77(vol), 230-233 (2015)
 “Changes in behavior of flame retardants in acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate resins by weathering tests.”
- 5) 羽成修康、大竹貴光、伊藤信靖、和田彩佳、大畑昌輝：環境化学（アクセプト済）
 「促進耐候性試験による樹脂中 Dechlorane Plus の環境汚染への可能性に関する予備的調査」

<その他誌上発表 (査読なし) >

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 羽成修康：第1回デクロランプラス研究会 (2013)
 「廃電気電子機器中の難燃剤の環境挙動予測評価による適正管理技術の確立に関する研究の概要説明」
- 2) M. Ohata, N. Itoh, N. Hanari, T. Otake, T. Miura and S. Matsuyama: 2014 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Florida, USA, 2014
 “Accurate determination of bromine in plastic by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry.”
- 3) 大竹貴光、伊藤信靖、大畑昌輝、羽成修康：第23回環境化学討論会 (2014)
 「ABS樹脂中有機系難燃剤分析におけるマイクロ波抽出法の評価」
- 4) M. Ohata, N. Hanari, N. Itoh and T. Otake: European Workshop on Laser Ablation 2014 (EWLA 2014), London, UK, 2014
 “Examination on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) for the determination of elements from flame retardants in plastics.”
- 5) N. Hanari, M. Ohata, N. Itoh and T. Otake: The 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2014), Madrid, Spain, 2014
 “Preparation of quality control plastic samples including organochlorine, organobromine, organophosphorus, and antimony as flame retardants.”

- 6) T. Otake, N. Itoh, M. Ohata and N. Hanari: The 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2014), Madrid, Spain, 2014
 “Evaluation of microwave-assisted extraction for the analysis of organic flame retardants in acrylonitrile-butadiene-styrene.”
- 7) 羽成修康：第2回デクロランプラス研究会（2015）
 「廃電気電子機器中の難燃剤の環境挙動予測評価による適正管理技術の確立に関する研究の進捗報告」
- 8) 大竹貴光：第21回 e-シンポ（2015）
 「ABS樹脂中有機系難燃剤分析におけるマイクロ波抽出法の評価」
- 9) 羽成修康、大畑昌輝、和田彩佳、伊藤信靖、大竹貴光：第24回環境化学討論会（2015）
 「廃電気電子機器筐体プラスチック中難燃剤の精度管理用試料の調製」
- 10) N. Hanari, T. Otake, M. Ohata, N. Itoh, A. Wada and J. Falandysz: The 35th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2015), Sao Paulo, Brazil, 2015
 “Changes in behavior of flame retardants in acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate resins by weathering tests.”
- 11) N. Hanari, T. Otake, M. Ohata, N. Itoh, A. Miecznikowska and J. Falandysz: XI International Scientific and Technical Conference “ELEMENT CYCLE IN THE ENVIRONMENT: BIOACCUMULATION - TOXICITY - PREVENTION”, Warsaw, Poland, 2015
 “Study on fate of a compound added as flame retardant in a plastic reference material: acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate resins - under condition of the standard weathering test (ISO 4892).”
- 12) 羽成修康：第3回デクロランプラス研究会（2015）
 「樹脂中 Dechlorane Plus の環境汚染源としての可能性について」
- 13) M. Ohata, Y. Zhu, N. Itoh, T. Otake and N. Hanari: The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, Hawaii, USA, 2015
 “Detection capability of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) for elements from flame retardants in plastics.”
- 14) N. Itoh, T. Otake, M. Ohata, A. Wada and N. Hanari: The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, Hawaii, USA, 2015
 “Preparation of quality control plastic disks containing flame retardants and application to the weathering tests.”

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) デクロランプラス (DP) 研究会 (2013年11月15日、2015年1月20日、2015年11月13日、参加者各15名程度) にて成果紹介「本研究会の成果として、環境化学誌において DP 特集号の調整。2016年6月に発行予定。」

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 西澤仁：シーエムシー出版、東京（2010）
難燃剤・難燃材料の活用技術
- 2) 崔宰源、森田昌敏：環境化学、11, 4(巻、号), 773-783（2001）
臭素化難燃剤による環境汚染
- 3) F. Rahman, K. H. Langford, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester: Sci. Total Environ., 275, 1-3(vol, issue), 1-17（2001）
Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants
- 4) Stockholm Convention：The Convention, The POPs
<http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>（2016年4月1日現在）
- 5) 春名徹編：シーエムシー出版、東京（2010）
高分子添加剤ハンドブック
- 6) 高橋真、矢野彩音、谷河正行、松田宗明、河野公栄：第24回環境化学討論会要旨集 P-048（2015）
愛媛県松山市の野生鳥類における PBDEs および新規臭素系難燃剤の汚染実態とその経年変化
- 7) Y. Wang, J.-S. Park, W. Guo, A. Zota and M. Petreas: Organohalogen Compd., 72(vol), 160-163（2010）
Analysis of PBDEs, PCBs, organochlorine pesticides, and new BFR alternatives in California pregnant women by high resolution mass spectrometry
- 8) I. van der Veen and J. de Boer: Chemosphere, 88, 10(vol, issue), 1119-1153（2012）
Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis
- 9) 松神秀徳、戸舘侑孝、S. H. Brandsma、P. E. G. Leonards、滝上英孝：環境化学、24, 2(巻、号), 41-49（2014）
リン酸エステル系難燃剤の定量分析法の開発と国際相互検定研究による検証
- 10) X. H. Bi, B. R. T. Simoneit, Z. Z. Wang, X. M. Wang, G. Y. Sheng and J. M. Fu: Atmos. Environ., 44, 35(vol, issue), 4440-4445（2010）
The major components of particles emitted during recycling of waste printed circuit boards in a typical e-waste workshop of South China
- 11) 日立ハイテックノロジーズ：技術資料（プラスチック中の臭素系難燃剤の分析 FT-IR ATR による簡易分析法の検討）
<http://www.hitachi-hightech.com/file/hhs/pdf/products/apli/ana/m05011.pdf>（2016年4月1日現在）

- 12) 高橋亮、田宮瑠璃子、村上和雄、猪野栄一：神奈川県産業技術センター研究報告 No.15 (2009)
溶剤抽出による発泡ポリスチレンからの臭素系難燃剤除去
- 13) 長谷川正：プラスチック、50, 11(巻、号), 58-64 (1999)
最近のペットボトルのリサイクリング技術
- 14) 今井高照：日本難燃剤協会ハロゲン部会関連資料
ABS樹脂のリサイクルの現状と今後の展開－非ハロゲン難燃PC/ABSと臭素系難燃ABSのリサイクル基礎特性の比較検証
- 15) 鈴木剛、染矢雅之、松神秀徳、宇智田(野田)奈津代、M. T. Nguyen、藤森崇、H. T. Le、阿草哲郎、H. V. Pham、高橋真、田辺信介、滝上英孝：第22回環境化学討論会要旨集 2-1B-5-1 (2013)
ベトナム北部におけるE-wasteリサイクルに伴うダイオキシン類縁化合物の環境排出実態調査(第一報)
- 16) 松神秀徳、M. T. Nguyen、鈴木剛、染矢雅之、宇智田(野田)奈津代、藤森崇、H. T. Le、阿草哲郎、H. V. Pham、高橋真、田辺信介、滝上英孝：第22回環境化学討論会要旨集 2-1B-5-2 (2013)
ベトナム北部におけるE-wasteリサイクルに伴う難燃剤の環境排出実態調査(第一報)
- 17) 宇智田奈津代、鈴木剛、染谷雅之、松神秀徳、藤森崇、M. T. Nguyen、H. T. Le、阿草哲郎、H. V. Pham、高橋真、田辺信介、滝上英孝：第22回環境化学討論会要旨集 2-1B-5-3 (2013)
ベトナム北部におけるE-wasteリサイクルに伴う有害金属類の環境排出実態調査(第一報)
- 18) 宇智田(野田)奈津代、鈴木剛、染矢雅之、松神秀徳、M. T. Nguyen、藤森崇、H. T. Le、阿草哲郎、H. V. Pham、高橋真、田辺信介、滝上英孝：第23回環境化学討論会要旨集 1D-05 (2014)
ベトナム北部におけるE-wasteリサイクル施設における有害金属類の環境排出実態調査(第二報)
- 19) 松神秀徳、M. T. Nguyen、鈴木剛、染矢雅之、宇智田(野田)奈津代、藤森崇、H. T. Le、阿草哲郎、H. V. Pham、高橋真、田辺信介、滝上英孝：第23回環境化学討論会要旨集 3A-10 (2014)
ベトナム北部におけるE-wasteリサイクル施設における難燃剤の環境排出実態調査(第二報)
- 20) 宇智田(野田)奈津代、鈴木剛、松神秀徳、染矢雅之、M. T. Nguyen、藤森崇、H. T. Le、阿草哲郎、H. V. Pham、高橋真、田辺信介、滝上英孝：第24回環境化学討論会要旨集 1D-19 (2015)
ベトナム北部におけるE-wasteリサイクル施設における有害金属類の環境排出実態調査(第二報)
- 21) 松神秀徳、鈴木剛、M. T. Nguyen、H. T. Le、染矢雅之、阿草哲郎、H. V. Pham、高橋真、田辺信介、鏑迫典久、滝上英孝：第24回環境化学討論会要旨集 1A-04 (2015)
ベトナム北部におけるE-wasteリサイクル作業に伴う難燃剤の環境排出実態調査(第三報)
- 22) C. Gallen, A. Banks, S. Brandsma, C. Baduel, P. Thai, G. Eaglesham, A. Heffernan, P. Leonards, P. Bainton, J. F. Mueller: Sci. Total Environ. 491-492(vol), 255-265 (2014)
Towards development of a rapid and effective non-destructive testing strategy to identify brominated flame retardants in the plastics of consumer products
- 23) 国立環境研究所：合成樹脂需要総括表(樹脂の種類別・用途別：2000年) <詳細版>
合成樹脂のマクロフローに関する調査
- 24) 日本難燃剤協会：難燃剤データ集
<http://www5e.biglobe.ne.jp/~TC-net/FRTECH/HIROBA/data2html.html> (2016年4月1日現在)
- 25) 飯塚智則、大武義人：プラスチック、61, 8(巻、号), 51-56 (2010)
耐候性試験
- 26) 日本工業規格 JIS K7350-2：日本規格協会、2008

- プラスチック-実験室光源による暴露試験方法-第 2 部: キセノンアークランプ
- 27) 日本工業規格 JIS K7171: 日本規格協会、2008
プラスチック-曲げ特性の求め方
- 28) ASTM D7309: ASTM International, 2013
Standard Test Method for Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Microscale Combustion Calorimetry
- 29) T. J. Quinn: Metrologia, 34, 1(vol,issue), 61-65 (1997)
Primary methods of measurement and primary standards
- 30) M. J. T. Milton and T. J. Quinn: Metrologia, 38, 4(vol,issue), 289-296 (2001)
Primary methods for the measurement of amount of substance
- 31) K. Ishikawa, N. Hanari, Y. Shimizu, T. Ihara, A. Nomura, M. Numata, T. Yarita, K. Kato and K. Chiba: Accred. Qual. Assur., 16, 6(vol,issue), 311-322 (2011)
Mass balance method for purity assay of phthalic acid esters: development of primary reference materials as traceability sources in the Japan Calibration Service System
- 32) 羽成修康、石川啓一郎、鎗田孝、大塚聡子、岩澤良子、藤木直美、沼田雅彦: 分析化学、60, 11(巻、号), 877-884 (2011)
計量法校正事業者登録制度用アルキルフェノール基準物質の差数法による純度評価
- 33) ISO 6142: ISO Publication, 2001
Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Gravimetric method
- 34) 高木定夫: 熱測定、9, 3(巻、号), 124-131 (1982)
熱分析による純度の決定
- 35) 井原俊英、飯島由美子、清水由隆: 分析化学、57, 6(巻、号), 493-498 (2008).
示差走査熱量計を用いる凝固点降下法による有機塩素系化合物の純度分析における不確かさ評価
- 36) Y. Shimizu, Y. Ohte, X. Bao, S. Otsuka, Y. Kitamaki, K. Ishikawa, T. Ihara and K. Kato: Accred. Qual. Assur., 13, 7(vol,issue), 389-396 (2008)
Development of certified reference materials of high-purity volatile organic compounds: purity assay by the freezing-point depression method
- 37) N. Hanari, K. Ishikawa, S. Otsuka, K. Higuchi, R. Iwasawa and T. Yarita: Polycycl. Aromat. Compd., 28, 4-5(vol,issue), 302-319 (2008)
Certified calibration solution reference material for the determination of benzo[a]pyrene from the National Metrology Institute of Japan (NMIJ)
- 38) N. Hanari, N. Itoh, K. Ishikawa, R. Iwasawa, Y. Aoyagi, T. Yarita and M. Numata: Int. J. Environ. Anal. Chem., 93, 6(vol,issue), 692-705 (2013)
Certified calibration solution reference material for the determination of perfluorooctanesulfonate from the National Metrology Institute of Japan (NMIJ)
- 39) A. de la Torre, E. Sverko, M. Alaee and M. A. Martínez: Chemosphere, 82, 5(vol,issue), 692-697 (2011)
Concentrations and sources of Dechlorane Plus in sewage sludge
- 40) T. Sakiyama, Y. Fujimine and T. Nakano: Organohalogen Compd., 74(vol), 146-149 (2012)

- Environmental levels of Dechlorane Plus in Japan: how to control the accuracy of analysis
- 41) E. Hoh, L. Zhu and R. A. Hites: *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4(vol,issue), 1184-1189 (2006)
Dechlorane Plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes
- 42) D. G. Wang, M. Yang, H. Qi, E. D. Sverko, W. L. Ma, Y. F. Li, M. Alaei, E. J. Reiner and L. Shen: *Environ. Sci. Technol.*, 44, 17(vol,issue), 6608-6013 (2010)
An Asia-specific source of dechlorane plus: concentration, isomer profiles, and other related Compounds
- 43) 松山重倫、衣笠晋一、大谷肇: *分析化学*, 60, 3(巻、号), 301-305 (2011)
臭素系難燃剤含有プラスチック認証標準物質の開発
- 44) 中野和彦、中村利廣、中井泉、野呂純二、川瀬晃、長谷川幹男、石橋耀一、稲本勇、須藤和冬、古崎勝、鶴田暁、坂東篤、小野昭紘、柿田和俊、滝本憲一、坂田衛: *分析化学*, 57, 6(巻、号), 469-475 (2008)
臭素成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 JSAC 0651-0655 の開発
- 45) 星野玲子: 鶴見大学紀要、第 52 号、第 4 部、人文・社会・自然科学編 (平成 27 年 3 月)
蛍光 X 線分析の原理と機器を利用した比較研究
- 46) 計量標準総合センター: NMIJ 認証標準物質
<https://www.nmij.jp/service/C/crm/> (2016 年 4 月 1 日現在)
- 47) European Commission: The certification of mass fraction of As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb and S in two polyethylene CRMs - BCR-680 and BCR-681-
file:///C:/Users/Hanari/Downloads/KINA19450ENC_001.pdf (2016 年 4 月 1 日現在)
- 48) 環境庁告示 13 号: 環境省、1973
産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法
- 49) 環境庁告示 14 号: 環境省、1973
海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令第五条第一項に規定する埋立場所等に排出しようとする廃棄物に含まれる金属等の検定方法
- 50) 公益社団法人全国産業廃棄物連合会: 産業廃棄物管理票
<http://www.zensanpairen.or.jp/disposal/02/04/> (2016 年 4 月 1 日現在)
- 51) N. Itoh, A. Sato, T. Yamazaki, M. Numata and A. Takatsu: *Anal. Sci.*, 29, 12(vol,issue), 1209-1212 (2013)
Determination of the Carbon, Hydrogen and Nitrogen Contents of Alanine and Their Uncertainties Using the Certified Reference Material L-Alanine (NMIJ CRM 6011-a)
- 52) N. Itoh, A. Fushimi, T. Yarita, Y. Aoyagi and M. Numata: *Anal. Chim. Acta*, 699, 1(vol,issue), 49-56 (2011)
Accurate quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial samples using microwave-assisted solvent extraction combined with isotope-dilution mass spectrometry
- 53) T. Otake and M. Numata: *Anal. Lett.*, 47, 13(vol,issue), 2281-2293 (2014)
Determination of pyrethroid and organophosphorus insecticides in indoor air by microwave-assisted extraction with gas chromatography/mass spectrometry
- 54) T. Yarita, Y. Aoyagi and T. Otake: *J. Chromatogr. A*, 1396(vol), 109-116 (2015)
Evaluation of the impact of matrix effect on quantification of pesticides in foods by gas

- chromatography-mass spectrometry using isotope-labeled internal standards
- 55) ISO guide 98-3: ISO Publication, 2008
Uncertainty of measurement - Part 3: guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)
- 56) 大畑昌輝、倉橋正保、日置昭治: 分析化学、57, 6(巻、号), 417-426 (2008)
RoHS 指令対応重金属分析用 ABS 樹脂ペレット認証標準物質の開発
- 57) M. P. Luda, A. I. Balabanovich, A. Hornung and G. Camino: Polym. Adv. Technol., 14, 11-12(vol, issue), 741-748 (2003)
Thermal degradation of a brominated bisphenol a derivative
- 58) C. Plato and A. R. Glasgow Jr: Anal. Chem., 41, 2(vol, issue), 330-336 (1969)
Differential scanning calorimetry as a general method for determining the purity and heat of fusion of high purity organic chemicals
- 59) A. A. van Dooren and B. W. Muller: Int. J. Pharm., 20, 3(vol, issue), 217-233 (1984)
Purity determinations of drugs with differential scanning calorimetry (DSC) - a critical review
- 60) 松神秀徳、鈴木剛、滝上英孝: 第24回環境化学討論会要旨集 P-040 (2015)
縮合型リン酸エステル系難燃剤の市販製剤に含有する単量体及び不純物の同定及び定量
- 61) A. Lamberty, W. Van Borm and P. Quevauviller: Fresenius J. Anal. Chem., 370, 7(vol, issue), 811-818 (2001)
Collaborative study to improve the quality control of trace element determinations in polymers. Part 2. Certification of polyethylene reference materials (CRMs 680 and 681) for As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, and S content
- 62) M. Ohata and T. Miura: Anal. Chim. Acta, 837(vol), 23-30 (2014)
Accurate determination and certification of bromine in plastic by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry
- 63) Institute for Reference Materials and Measurements: Certification report, 2007
The certification of the mass fractions of As, Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S and Sb and the assignment of indicative values for Sn and Zn in two polyethylene reference materials - Certified Reference Materials ERM®-EC680k and ERM®-EC681k -
- 64) M. Ohata, D. Tabersky, R. Glaus, J. Koch, B. Hattendorf and D. Gunther: J. Anal. At. Spectrom., 29, 8(vol, issue), 1345-1353 (2014)
Comparison of 795 nm and 265 nm femtosecond and 193 nm nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the quantitative multi-element analysis of glass materials
- 65) 田原省吾: 日本ゴム協会誌、43, 3(巻、号), 181-191 (1970)
ポリカーボネート樹脂
- 66) 栗原勇: 第20回化学物質評価研究機構研究発表会要旨集、73-77 (2015)
消費者製品からハウスダストへの難燃剤等の直接接触移行の評価
- 67) M. Fang, T. F. Webster, D. Gooden, E. M. Cooper, M. D. McClean, C. Carignan, C. Makey and H. M. Stapleton: Environ. Sci. Technol., 47, 9(vol, issue), 4449-4454 (2013)
Investigating a Novel Flame Retardant Known as V6: Measurements in Baby Products, House Dust,

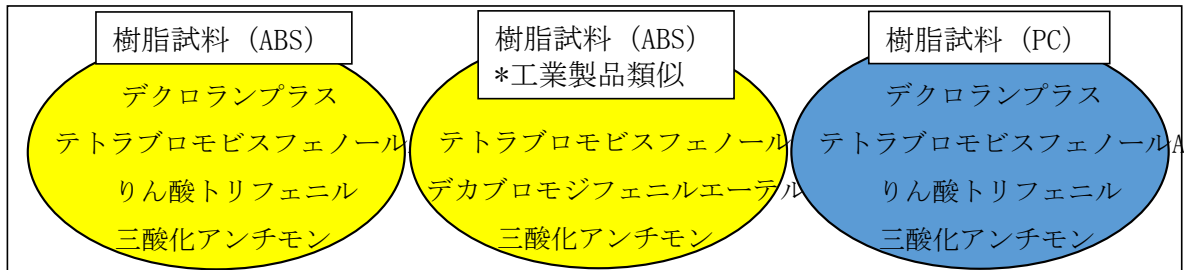
and Car Dust

- 68) 大武義人：空気調和・衛生工学、80, 1(巻、号), 69-75 (2006)
合成樹脂（ゴム・プラスチック）の劣化評価・分析手法
- 69) 島田潤一、冠木公明：工業化学雑誌、70, 4(巻、号), 543-547 (1967)
ABS樹脂の熱劣化特性
- 70) 日本工業規格 JIS K6911：日本規格協会、2006
熱硬化性プラスチック一般試験方法
- 71) 日本工業規格 JIS L1091：日本規格協会、1999
繊維製品の燃焼性試験方法
- 72) 日本工業規格 JIS C3005：日本規格協会、2014
ゴム・プラスチック絶縁電線試験方法
- 73) J. Ebert and M. Bahadir: Environ. Int., 29, 6(vol, issue), 711-716 (2003)
Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress
- 74) T. Fujimori, T. Itai, A. Goto, K. A. Asante, M. Otsuka, S. Takahashi and S. Tanabe: Environ. Pollut., 209(vol), 155-163 (2016)
Interplay of metals and bromine with dioxin-related compounds concentrated in e-waste open burning soil from Agbogbloshie in Accra, Ghana
- 75) Y. Horii, G. Ok, T. Ohura and K. Kannan: Environ. Sci. Technol., 42, 6(vol, issue), 1904-1909 (2008)
Occurrence and profiles of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in waste incinerators
- 76) J. Ma, Y. Horii, J. P. Cheng, W. H. Wang, Q. Wu, T. Ohura and K. Kannan: Environ. Sci. Technol., 43, 3(vol, issue), 643-649 (2009)
Chlorinated and Parent Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples from an Electronic Waste Recycling Facility and a Chemical Industrial Complex in China
- 77) 経済産業書：第3章 国内のケミカルリサイクルの技術・市場動向
http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/data/research/h16fy/160629-1_drmi_3.pdf (2016年4月1日現在)
- 78) 青木利幸、佐藤英治、林政克、宇野元雄、高木武夫：廃棄物学会論文誌、15, 3(巻、号), 191-199 (2004)
OA機器のプラスチック筐体の劣化検査技術の開発
- 79) 西山逸雄、永井直人：マテリアルライフ学会誌、15, 2(巻、号), 66-68 (2003)
劣化ポリカーボネート樹脂の強度および組成の深さ方向分析
- 80) 佐々木直里、中澤亮二、田中真美、水越厚史：東京都立産業技術研究センター研究報告、8, 142-143 (2013)
プラスチック製品に含まれる臭素系難燃剤（PBB・PBDE）の精密分析手法の最適化
- 81) T. P. J. Linsinger, A. Birgersson-Liebich, A. Lamberty, F. Pellizzato, T. Venelinov and S. Voorspoels: Anal. Chem., 81, 10(vol, issue), 3792-3800 (2009)
Development of the First Certified Reference Materials for Several Brominated Flame Retardants in Polymers

- 82) J. R. Nyholm, C. Lundberg and P. L. Andersson: *Environ. Pollut.*, 158, 6(vol,issue), 2235-2240 (2010)
Biodegradation kinetics of selected brominated flame retardants in aerobic and anaerobic soil
- 83) A. Möller, Z. Y. Xie, R. Sturm and R. Ebinghaus: *Environ. Sci. Technol.*, 44, 23(vol,issue), 8977-8982 (2010)
Large-scale distribution of Dechlorane Plus in air and seawater from the Arctic to Antarctica
- 84) 梶原夏子、滝上英孝：第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会 E2-1 (2010)
可搬型 XRF による各種製品部材中 RoHS 指令対象物質のスクリーニング調査
- 85) 光延聖、高橋嘉夫：2007 年度日本地球化学会第 54 回年会講演要旨集 1P30 (2007)
放射光マイクロビームを用いた土壤中のアンチモンおよびヒ素の局所スペシエーション
- 86) 河村葉子、川崎智恵、峰幸加、六鹿元雄、棚元憲一：食品衛生学雑誌、47, 2(巻、号), 51-57 (2006)
乳幼児用玩具中の有害 8 元素およびその溶出試験
- 87) 村上亮、六鹿元雄、阿部孝、阿部裕、大坂郁恵、大野春香、大野浩之、大野雄一郎、尾崎麻子、柿原芳輝、河崎裕美、小林尚、柴田博、城野克広、関戸晴子、菌部博則、高坂典子、但馬吉保、田中葵、田中秀幸、野村千枝、羽石奈穂子、疋田晃典、三浦俊彦、渡辺一成、穂山浩：食品衛生学雑誌、56, 2(巻、号), 57-67 (2015)
ポリエチレンテレフタレート製器具・容器包装におけるアンチモンおよびゲルマニウム溶出試験の試験室間共同試験
- 88) 和田彩佳、三浦勉、大畑昌輝、日置昭治：分析化学、64, 7(巻、号), 543-549 (2015)
燃焼イオンクロマトグラフィーによるプラスチック中の塩素及び臭素の定量
- 89) 颯田尚哉、堀内将人、福谷哲、森田真史、森澤眞輔：環境工学研究論文集、40(巻), 647-657 (2003)
製錬工場周辺表層土壌中におけるアンチモンの溶出挙動に及ぼす共存物質の影響
- 90) M. Samuelsen, C. Olsen, J. A. Holme, E. Meussen-Elholm, A. Bergmann, J. K. Hongslo: *Cell Biol. Toxicol.*, 17, 3(vol,issue), 139-151 (2001)
Estrogen-like properties of brominated analogs of bisphenol A in the MCF-7 human breast cancer cell line
- 91) 大槻勝一：マテリアルライフ学会誌、14, 4(巻、号), 181-183 (2002)
リン系縮合型難燃剤の進歩
- 92) 村瀬久：マテリアルライフ学会誌、16, 3(巻、号), 86-89 (2004)
新しいポリオレフィン用難燃剤チッソ・リン系難燃剤
- 93) 林日出夫：成形加工、24, 12(巻、号), 698-703 (2012)
PP/臭素系又はリン系難燃剤/ガラス長繊維組成物の難燃性に関する研究

[研究概要図]

3K133009：廃電気電子機器中の難燃剤の環境挙動予測評価による適正管理技術の確立に関する研究
 国立研究開発法人産業技術総合研究所 羽成修康

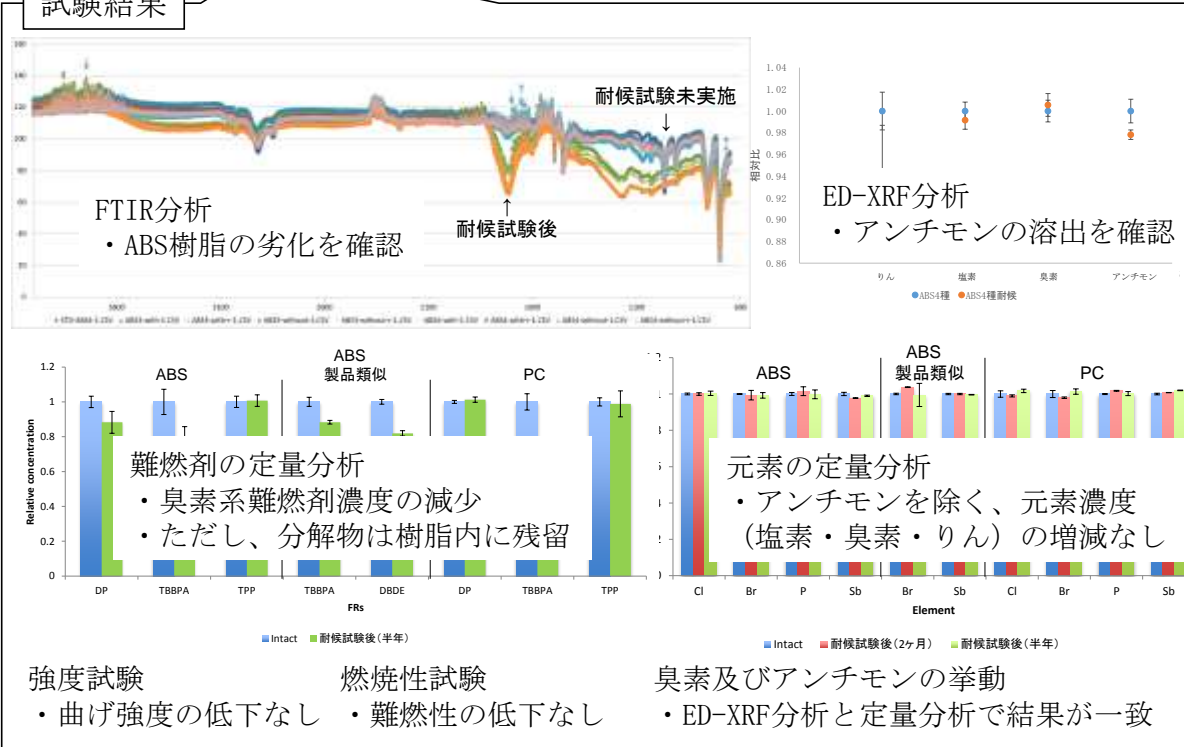


キセノンウェザーメーター
による耐候試験
(太陽光換算：半年程度)



樹脂試料

試験結果



適正管理技術の確立のため提言

- ・樹脂からの有機系難燃剤の放出可能性は低い（本課題条件では環境汚染源にならない）
- ・本樹脂試料は、樹脂中難燃剤の分析の妥当性確認に利用可能
- ・臭素及びアンチモンの適正管理はED-XRF分析で簡便に対応可能
- ・有機系難燃剤の放出がなく、物性も著しく低下していないため、ABS樹脂及びPC樹脂ともに、短期間の暴露条件ではマテリアルリサイクルが現実的な有効利用法（ただし、無機系難燃剤の溶出は別途確認が必要）

[英文概要]

Studies on the environmental behaviors of flame retardants in waste electrical and electronic equipment for the establishment of appropriate management techniques

Principal Investigator: Nobuyasu HANARI
Institution: National Metrology Institute of Japan, National Institute of
Advanced Industrial Science and Technology
1-1-1 Umezono, Tsukuba-City, Ibaraki 305-8563, JAPAN
Tel: +81-29-861-4093 / Fax: +81-29-861-6866
E-mail: hanari-n@aist.co.jp

Cooperated by:

[Abstract]

Key Words: Flame retardants, Plastic disks containing flame retardants, Behaviours of flame retardants, Weathering tests, Flexural properties, Flammability characteristics

Flame retardants (FRs) are useful because of having of a potential to prevent combustion and to delay the spread of fire after ignition on commercial products consisting of plastics. However, it has been concerned that the commercial products might be the main source of environmental contamination with these compounds because the products were likely to release FRs. Besides, it was difficult to evaluate whether analytical results of FR concentrations in the products reflected preparation concentration at the time of manufacture and whether flexural properties and flammability characteristics on the products maintained the same condition. Then, plastic disks containing FRs were prepared to elucidate changes in FR concentrations after weathering tests. Moreover, flexural properties and flammability characteristics were evaluated by using intact and weathered plastic disks.

ABS and PC resins had been respectively kneaded with three organic FRs [dechlorane plus (DP), tetrabromobisphenol A (TBBPA), and triphenyl phosphate (TPP)] and one inorganic FR [antimony trioxide (Sb_2O_3)]. Preparation concentrations of TBBPA / TPP and DP / Sb_2O_3 were respectively 1000 mg/kg and 500 mg/kg in compliance with the RoHS directive on the organobromine FR or 30000 mg/kg and 10000 mg/kg by referring amounts of added FRs in the commercial products. Concentration of elements were 300 mg/kg and 6500 mg/kg for chlorine, 600 mg/kg and 20000 mg/kg for bromine, 100 mg/kg and 3000 mg/kg for phosphorus, and 400 mg/kg and 8000 mg/kg for antimony, respectively. Measured concentrations (three FRs and four elements) were adequate in comparison with preparation concentrations (maximum difference, -8.9 % on PC disk in compliance with the RoHS directive). Elements in the disks were sufficiently homogenous (maximum inhomogeneity, 4.3 % on the PC disk). Next, prepared disks were applied to weathering tests. As results in energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) and quantitative

analyses, it was obvious that concentrations of TBBPA in the disks decreased significantly despite of that bromine concentration did not change, and antimony concentration seemed to decrease slightly during weathering tests. Namely, release of organic FRs from plastic disks seemed to be difficult in this study, while management of antimony by analysis such as ED-XRF spectrometry needed. On the othe hand, flexural properties and flammability characteristics were comparable between intact and weathered plastic disks. Therefore, Material Recycle may be available on degradation-free ABS and PC resins. In a different point of view, the plastic disks are useful tools for confirming the validity of analytical methods or instruments during quantification.