

研究課題番号: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

(平成25年度—平成27年度)

累積予算額:28187千円

産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門

羽成修康(研究代表者)

研究体制

氏名	所属	実施内容
羽成修康 (研究代表者)	産業技術総合研究所	研究統括
伊藤信靖 (研究分担者)	産業技術総合研究所	樹脂試料調製及び物性評価
大竹貴光 (研究分担者)	産業技術総合研究所	樹脂試料中の難燃剤分析
大畑昌輝 (研究分担者)	産業技術総合研究所	樹脂試料中の元素分析

アウトライン

1. 背景と目的
2. 研究手法
3. 研究結果
4. 研究のまとめ

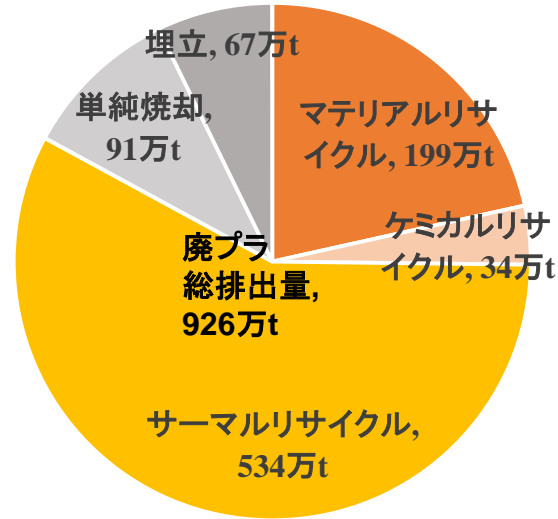
背景

製品中有害物質に関する法規制

- ・労働安全衛生法
- ・化審法
- ・RoHS指令
- ・REACH規則

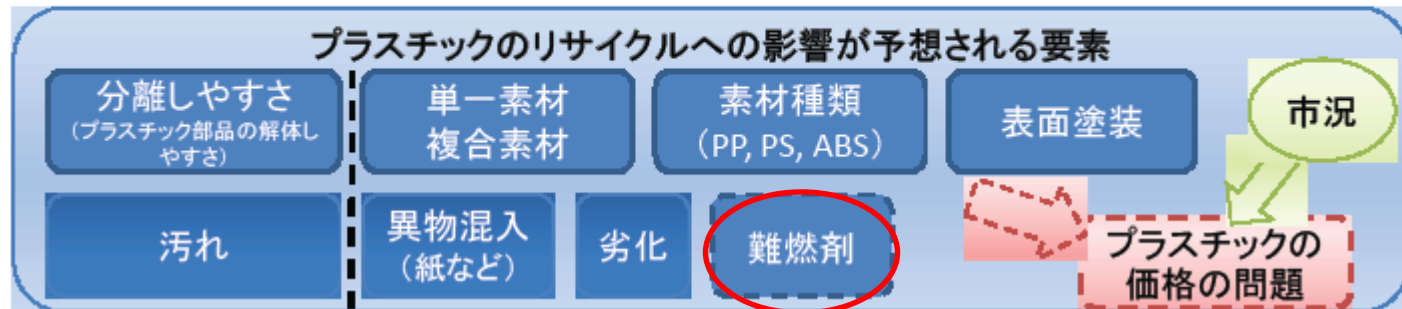


難燃剤の 挙動把握



出典: プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況(プラスチック処理促進協会)を基に作成

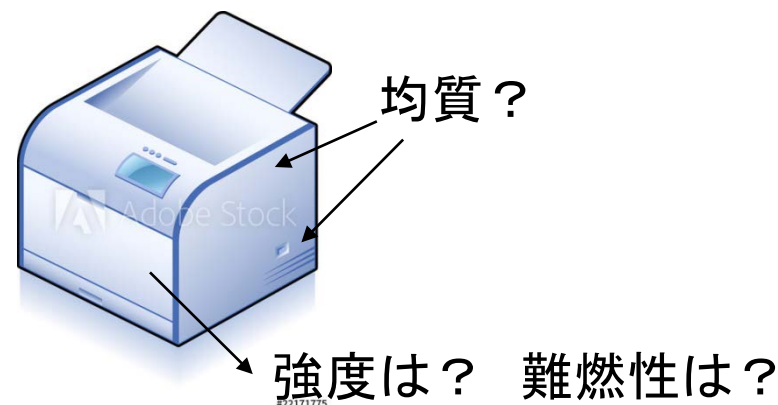
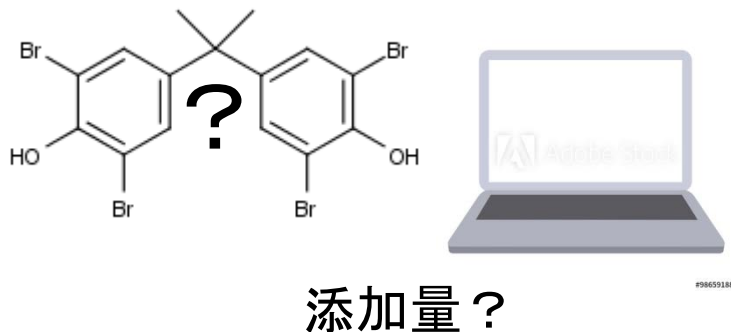
再商品化対象とすべきプラスチックについて



出典: プラスチックのリサイクルについて(中央環境審議会廃棄物・リサイクル部会等第3回会合資料)

難燃剤挙動把握への課題

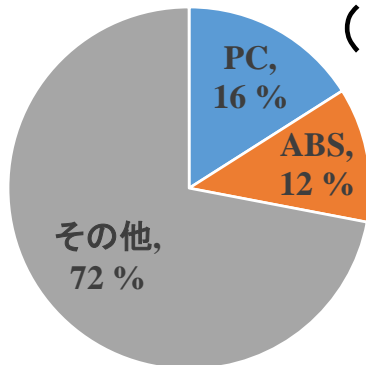
- 製品中難燃剤の挙動評価が重要だが...
 - 難燃剤の種類や濃度が不明
 - 難燃剤の均質性も不明
 - 樹脂の種類が不明
 - 強度や難燃性が不明(劣化したか否か)



http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/s/cgi-bin/cre_search.cgi
<https://stock.adobe.com/jp/>

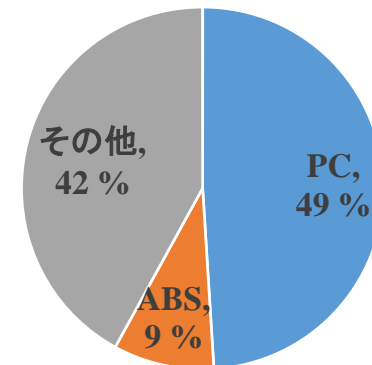
樹脂

事務機器・精密光学機器 (電気電子機器の約2割)



・筐体として**ABS樹脂**(約4万t)や**PC樹脂**(約8万t)が主要

出典: 国立環境研究所「合成樹脂のマクロフローに関する調査」を基に作成

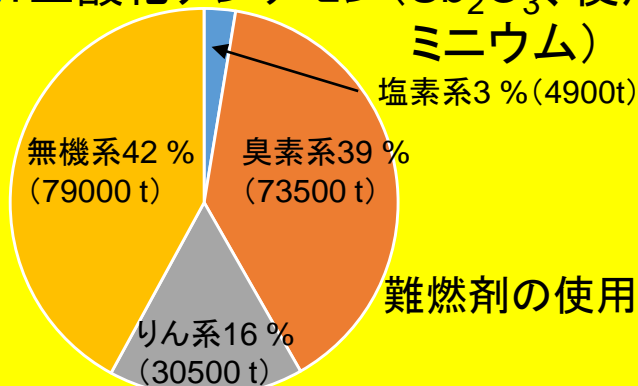


プラスチックの樹脂別使用割合(事務機器)

プラスチックの樹脂別使用割合(精密光学機器)

難燃剤: 各カテゴリーから**代表的な難燃剤**を選択。

- ・**塩素系***: デクロンプラス(DP、使用割合は塩素系の約10%。残りは塩化パラフィン)
*安定性が高いと予測されるため、他の難燃剤挙動の比較対照
- ・**臭素系**: テトラブロモビスフェノールA(TBBPA、使用割合は臭素系の約50%)
- ・**りん系**: リン酸トリフェニル(TPP、使用割合はりん系の約80%:リン酸エステルとして)
- ・**無機系**: 三酸化アンチモン(Sb_2O_3 、使用割合は無機系の約20%。60%は水酸化アルミニウム)



難燃剤の使用割合・量

出典: 難燃材料研究会事務局HPを基に作成

実施内容及び研究目的

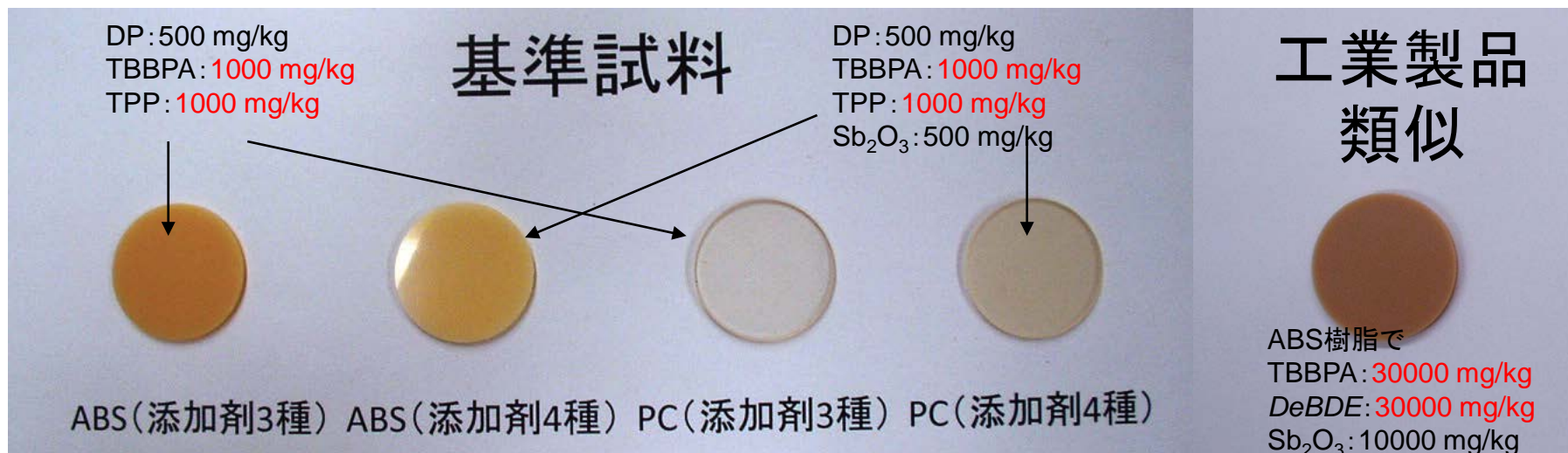
- 既知量の難燃剤を含有し、均質な樹脂試料を作製
- これに耐候試験を実施し、試験後の樹脂試料中の難燃剤及び元素の濃度を分析
- 樹脂の物理的強度等から、難燃剤含有樹脂の特徴を把握



適正管理技術の確立に関する提言

作製した樹脂試料

- 添加濃度はRoHS指令 (0.1 %) 及び工業製品 (数%) の2水準
- ABS樹脂 + TBBPA + デカブロモジフェニルエーテル (DBDE) + Sb_2O_3 引用文献:C. Gallen et al. (2014) Sci. Total Environ. 491-2, 255-265



実施した試験

- 耐候試験

キセノンウェザーメーターにより実施（JIS K7350-2に準拠）。

暴露条件：室外及び室内環境を想定し、太陽光換算で約2ヶ月及び半年程度（室外環境では水噴霧あり）

- 静的強度試験

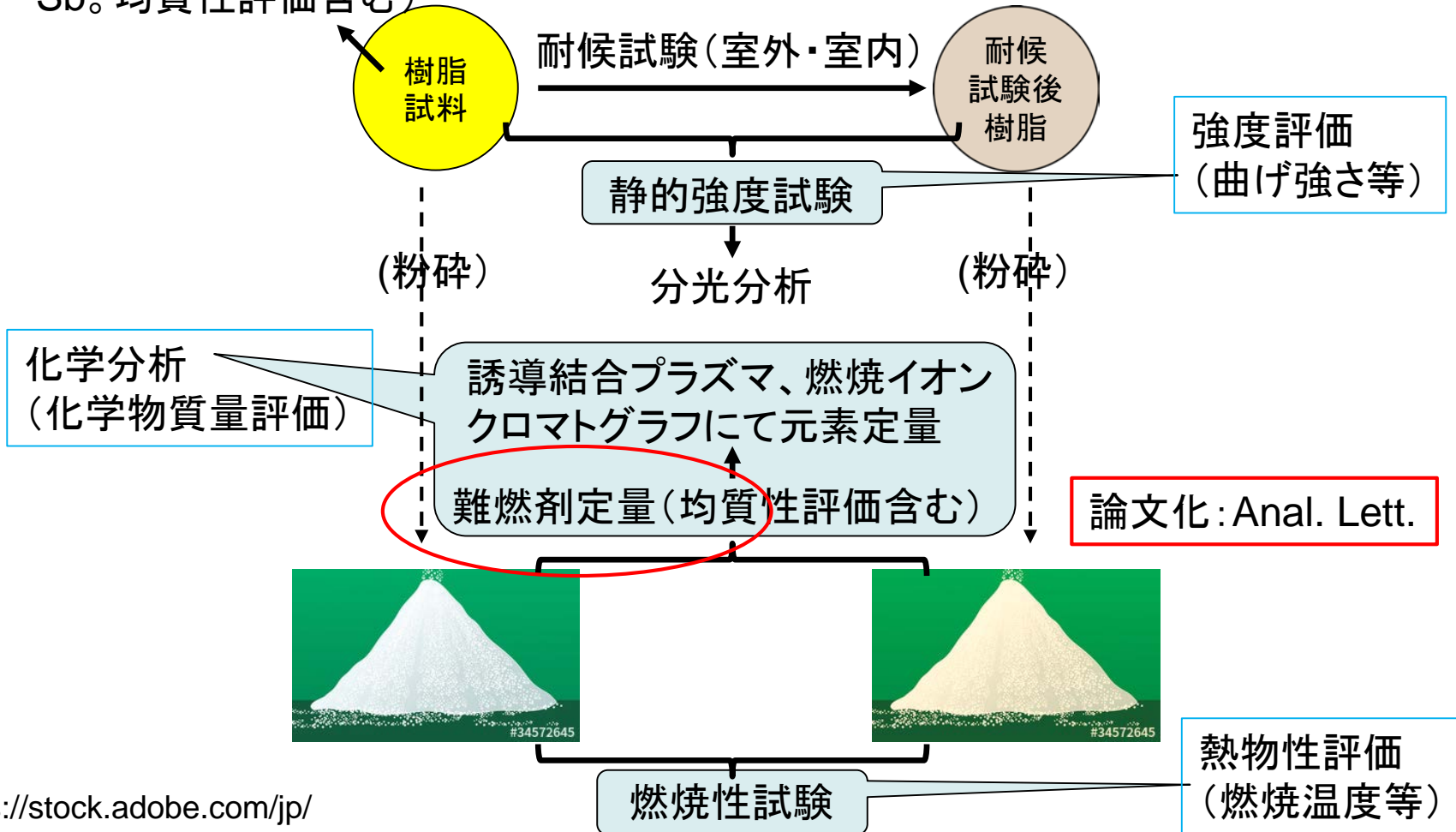
万能試験機により実施（JIS K7171に準拠）

- 燃焼性試験

マイクロカロリーメーターにより実施（ASTM D7309に準拠）

評価した項目

蛍光X線分析装置 (XRF)
にて元素分析 (Cl、Br、P、
Sb。均質性評価含む)



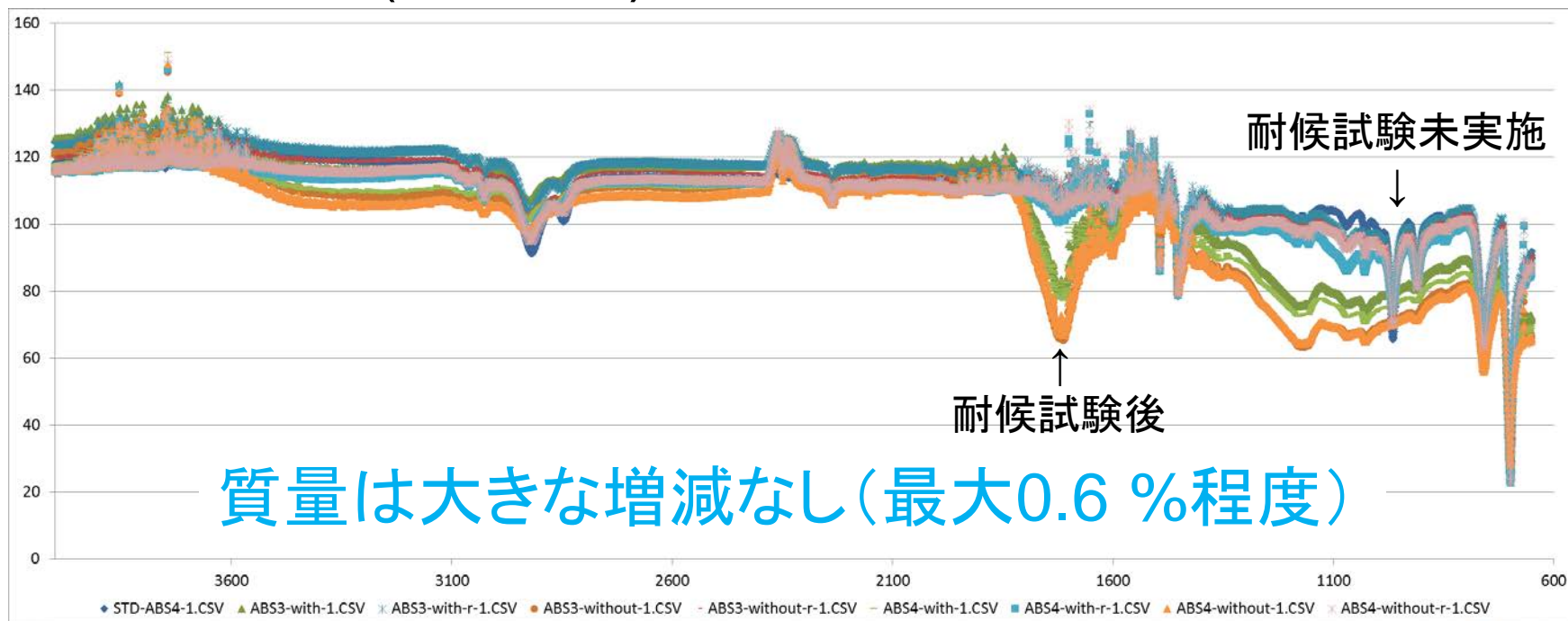
作製した樹脂試料の均質性評価

- 作製した樹脂中元素の均質性を確認
→ 1.5 %以下 (低濃度試料のP除く)
- 低濃度樹脂では難燃剤の均質性も別途確認
→ 3 %以下

耐候試験前後の評価に耐える性能

耐候試験後の樹脂

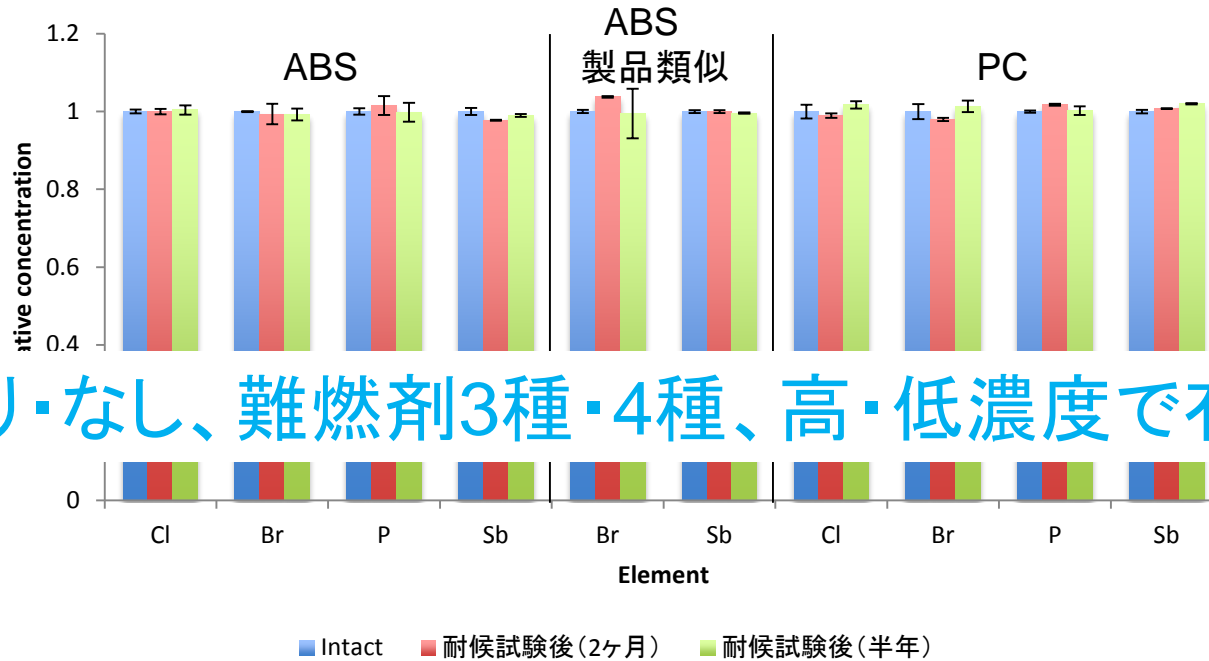
- 室外での耐候試験試料では、退色を確認
- ABS樹脂では、波数 1000 cm^{-1} (ブタジエン基)が消失。
 1700 cm^{-1} (ケトン基)が出現(ABS樹脂の酸化を確認)



耐候試験前後のABS樹脂試料のFT-IRスペクトル

耐候試験後の元素濃度

- 試験前後で元素濃度に有意差なし



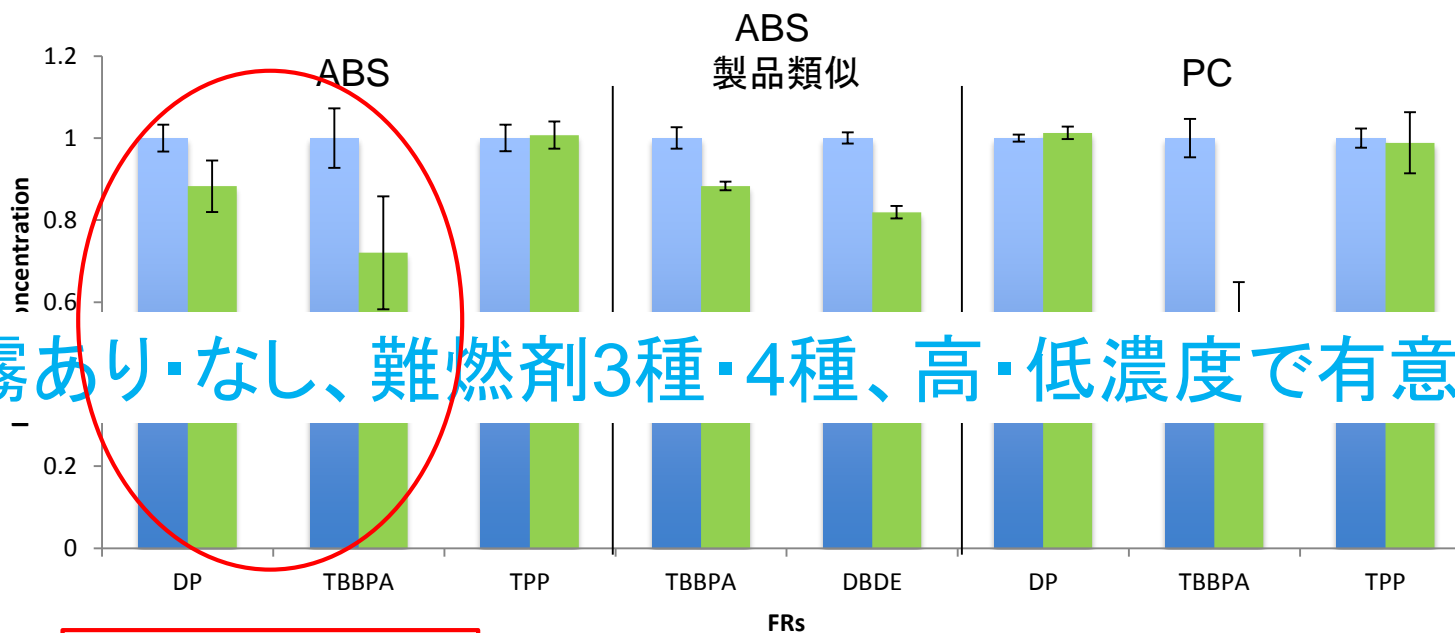
水噴霧あり・なし、難燃剤3種・4種、高・低濃度で有意差なし

耐候試験前後の樹脂試料中の元素量(室外)

- 樹脂からの元素の溶出・気化は認められない

耐候試験後の難燃剤濃度

- TBBPA、DBDEは減少→分解物も樹脂内に残留



水噴霧あり・なし、難燃剤3種・4種、高・低濃度で有意差なし

論文化: 環境化学

耐候試験前後の樹脂試料中の難燃剤量(室外)

→PC樹脂で分解率最大(樹脂の透明度に関係?)

静的強度試験及び燃焼性試験

- 曲げ弾性率が低下した樹脂もあったが、一概に強度低下をしたとは言えない
- 試験前後で燃焼性に有意差なし(臭素系難燃剤の分解は特に影響なし)

樹脂試料 (ABS)

デクロンプラス
テトラブロモビスフェノールA
りん酸トリフェニル
三酸化アンチモン

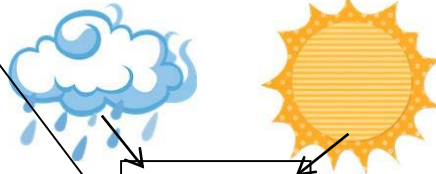
樹脂試料 (ABS)
*工業製品類似

テトラブロモビスフェノールA
デカブロモジフェニルエーテル
三酸化アンチモン

樹脂試料 (PC)

デクロンプラス
テトラブロモビスフェノールA
りん酸トリフェニル
三酸化アンチモン

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)

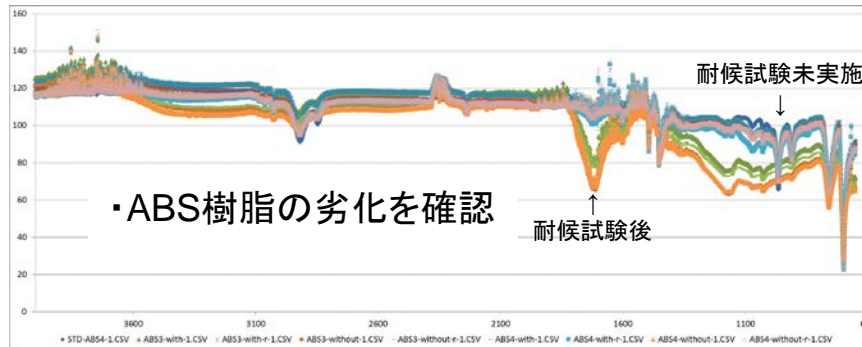


樹脂試料

適正管理技術の確立のため提言

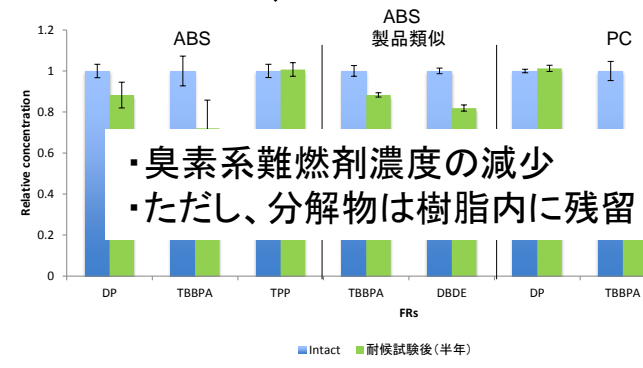
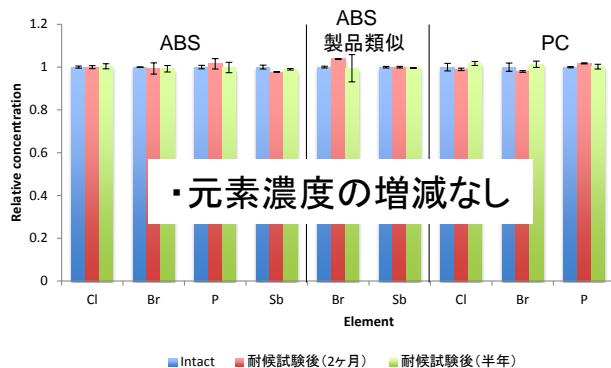
- ・ABS、PC両樹脂ともに、リサイクルを推奨
- ・ただし、新たな難燃剤の添加は不要
- ・PC樹脂ではリユースも可能では (ABSでは劣化が確認されたため)

試験結果



- ・曲げ強度の低下はない
- ・難燃性の低下はない

・ABSの劣化が確認されたが、元素・難燃剤の放出はない



今後の展開

- より長期間の暴露等による剥離樹脂の溶出挙動や、
燃焼による難燃剤・元素の気化挙動の把握
- 他樹脂での評価や、可塑剤・光安定化剤等の存在
下での難燃剤・元素の挙動把握
- 工業製品での評価

研究成果

- DP研究会を立ち上げ、DP研究を網羅的に行う下地を構築
 - 環境化学誌でDP特集号を調整(2016年6月発行予定)
 - 今後も研究会活動を継続する予定

研究成果(続き)

● 誌上発表(5件、査読有り)

- ・N. Hanari, M. Ohata, N. Itoh, T. Otake, Preparation of quality control plastic samples including organochlorine, organobromine, organophosphorus, and antimony as flame retardants, *Organohalogen Compd.* 76, 49-52 (2014)
- ・T. Otake, N. Itoh, M. Ohata, N. Hanari, Optimization of microwave-assisted extraction for the determination of organic flame retardants in acrylonitrile butadiene styrene, *Anal. Lett.*, 48, 2319-2328 (2015)
- ・T. Otake, N. Itoh, M. Ohata, N. Hanari, Evaluation of microwave-assisted extraction for the analysis of organic flame retardants in acrylonitrile-butadiene-styrene, *Organohalogen Compd.*, 76, 5-8 (2014)
- ・N. Hanari, T. Otake, M. Ohata, N. Itoh, A. Wada, J. Falandysz, Changes in behavior of flame retardants in acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate resins by weathering tests, *Organohalogen Compd.*, 77, 230-233 (2015)
- ・羽成修康、大竹貴光、伊藤信靖、和田彩佳、大畑昌輝、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、環境化学(アクセプト済)

● 口頭発表(国内2件、国際8件)

- ・大竹貴光、伊藤信靖、大畑昌輝、羽成修康、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、第23回環境化学討論会(京都大学)、2014年5月
- ・M. Ohata, N. Itoh, N. Hanari, T. Otake, T. Miura, S. Matsuyama, Accurate determination of bromine in plastic by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, 2014 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Florida, USA), Jan, 2014
- ・N. Itoh, T. Otake, M. Ohata, A. Wada, N. Hanari, Preparation of quality control plastic disks containing flame retardants and application to the weathering tests, *Pacificchem 2015* (Honolulu, Hawaii, USA), Dec, 2015 他