

## 樹脂中のリン系難燃剤の簡易分析手法

Analysis Method for Easy and Rapid Detection of Red Phosphorus Used as Flame Retardant in Resin Parts

盛本 さやか MORIMOTO Sayaka 沖 充浩 OKI Mitsuhiro 佐藤 友香 SATO Yuka

電気・電子機器に使用される樹脂材料には、様々な難燃剤が添加されている。その中でも赤リンは難燃効果が高いが、赤リン単体では加水分解反応によってリン酸に変質するため、樹脂の絶縁劣化などを引き起こして焼損事故などにつながるおそれがある。

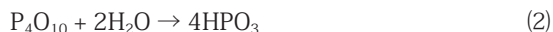
東芝グループは、安心・安全な製品を提供するため、材料・部品に含まれる赤リンの代替化を進めるとともに、受け入れ検査時に赤リン含有の有無を調査するための体制整備を進めている。今回、樹脂中の赤リンを検出する簡易分析手法として熱水抽出-簡易水質測定法を開発し、受け入れ検査時の工程を構築した。

A variety of flame retardants are added to resin parts for use in electrical equipment and electronic devices. In particular, red phosphorus is often used due to its effectiveness as a flame retardant. Without a surface coating, however, red phosphorus is hydrolyzed to phosphoric acid, thereby causing insulation degradation associated with the risk of burnout accidents.

To provide customers with safe and secure products, the Toshiba Group has been making efforts to establish a framework for determining whether red phosphorus is contained in resin materials and parts at the time of acceptance inspections, while also investigating alternatives to red phosphorus. As part of these efforts, we have created a red phosphorus inspection process utilizing a novel method in which phosphoric acid is extracted by hot water and the concentration of the extracted phosphoric acid is measured by a simplified water quality analysis instrument.

### 1. まえがき

電気・電子機器に使用される樹脂材料には、臭素化合物や、リン化合物、塩素化合物などに代表される様々な難燃剤が添加されている。難燃剤の中でも赤リン(P)は、少量の添加で効率良く難燃効果を得ることができる。しかし、赤リンは下記の反応式(1)、(2)、(3)に従って空気中の酸素(O<sub>2</sub>)や水(H<sub>2</sub>O)と反応(加水分解)し、五酸化二リン(P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)とメタリン酸(HPO<sub>3</sub>)を経てリン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)に変質することが知られている。



リン酸が生成されると、電極の溶解に伴うイオンマイグレーションによる陽極と陰極の間の短絡や、樹脂表面の炭化の進行による内部トラッキングが起り、樹脂の変形、発煙、発火を誘発するおそれがある。そのため、赤リンを難燃剤として使用する場合には、一般に赤リン粒子の表面を金属水

酸化物などでコーティングしたものが用いられている。しかし近年、コーティングがされていない赤リン、あるいはコーティングが不十分な赤リンをAC(交流)アダプターなどの絶縁部に用いたことによるトラブル事例が報告されており<sup>(1)</sup>、製品に使用する際には注意が必要である。このような背景から、絶縁劣化などを引き起こすおそれがある赤リンを、迅速かつ簡便に検出する分析手法、並びに管理体制の整備が望まれている。

これに応えるため、東芝グループは、樹脂部品に含まれる赤リンの検査工程として、**図1**に示すフローチャートに従った受け入れ検査を考案した。

蛍光X線分析法(XRF: X-ray Fluorescence)による1次スクリーニングでは、リン含有の有無しか確認できず、樹脂の可塑剤として使用されているリン酸エステルなどの区別はできない。一方、全てに対して熱分解ガスクロマトグラフ質量分析法(Py-GC/MS: Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry)<sup>(2)</sup>による精密分析を行うと、膨大なコストが掛かってしまう。

そこで今回、2次スクリーニングとして、熱水抽出-簡易

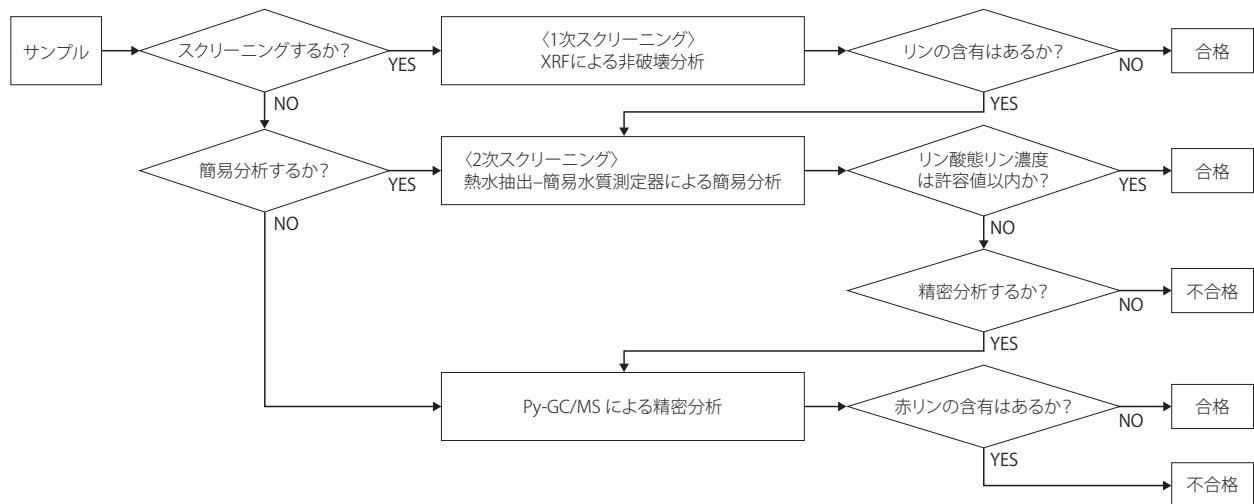


図1. 樹脂部品の受け入れ検査フローチャート

樹脂部品の受け入れ時に、このフローチャートに基づいて赤リンの含有の有無を検査する。

Flowchart of analysis of red phosphorus in resin parts at time of acceptance inspection

水質測定器を用いた簡易分析手法を開発した。また、熱水抽出時の液温や抽出時間とリン酸態リン<sup>(注1)</sup>濃度との関係を定式化し、液温や抽出時間を変えた場合のリン酸態リン濃度の予測も可能にした。更にこの手法の妥当性を検証するために、加水分解反応の進行に伴う構造変化を、放射光を用いたX線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)分析により明らかにした。ここでは、今回開発した簡易分析手法の概要と特長について述べる。

## 2. 熱水抽出による簡易分析手法

赤リンの加水分解反応で生成するリン酸を、熱水で抽出する手法を検討した。模擬サンプルとして、ポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂に1%の赤リンを難燃剤として添加した樹脂サンプルを作製した。赤リンには、表1に示す3種類の市販品を用いた。

作製した樹脂サンプルをニッパーなどで5 mm以下の小

表1. 模擬サンプルに添加した赤リン(市販品)

Fabricated samples of commercially available red phosphorus

赤リン(市販品)	粒径(μm)
コーティングなし	15 ~ 20
コーティングあり①	24 ~ 36
コーティングあり②	10

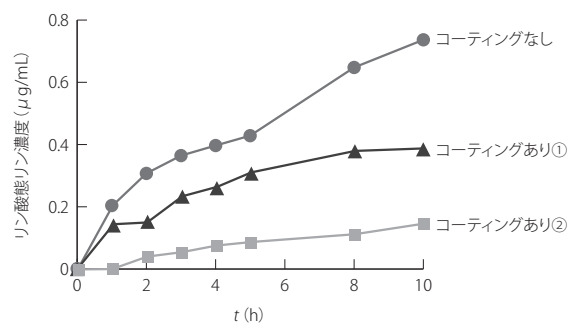
(注1) リン酸イオンとして存在するリン。

片に切断し、ガラス製の密閉容器内に0.2 g以上を投入して3 mLの超純水に浸漬(しんせき)した。ここで液温が80℃になるように加熱し、熱水抽出を行った。その後、室温に戻し、(株)共立理化学研究所製の簡易水質測定器WAK-PO4(D)<sup>(3)</sup>を用いて抽出液中のリン酸態リン濃度を定量した。

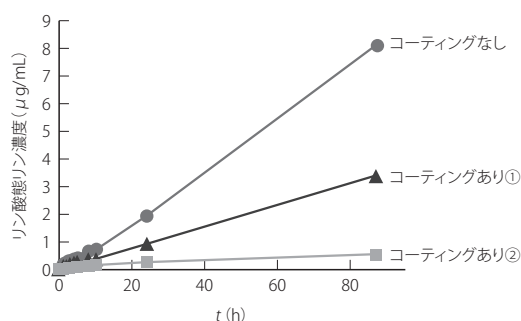
3種類の樹脂サンプルについて、開発した簡易分析手法を用いて熱水抽出液中のリン酸態リン濃度の経時変化を測定した。その測定結果を図2に示す。コーティングの有無や種類によってリン酸態リン濃度は異なり、コーティングの状態や粒径によっては加水分解反応が進行する樹脂サンプルもあった。またリン酸態リン濃度は、抽出時間tが5 hまでの短時間領域ではほぼ1/2乗に比例して増加し、それ以降の長時間領域では直線的に増加することが示唆された。

## 3. 抽出液中のリン酸態リン濃度の予測

抽出液温によって、検査のために必要な抽出時間が変わってくることが考えられる。様々な検査場面を想定すると、各液温でのリン酸態リン濃度と抽出時間とを予測する必要がある。そこで、抽出液温と抽出時間との関係を定式化し、各液温でのリン酸態リン濃度の予測を行った。抽出液温を63, 78, 96℃の3水準とし、3種類の樹脂サンプルについて3, 5, 24 hの熱水抽出後のリン酸態リン濃度を定量した。得られた測定結果は、各液温で図2(a), (b)と同様な挙動を示した。これらの結果から、リン酸態リン濃度は2章で述べたように増加すると仮定すると、それぞれ式(4), (5)で表される。



(a) 0~10 hまでのリン酸態リン濃度の変化



(b) 0~87 hまでのリン酸態リン濃度の変化

図2. 赤リンを添加した樹脂サンプルでの熱水抽出に伴うリン酸態リン濃度の経時変化

コーティングの種類によって、抽出液中のリン酸態リン濃度は異なった。

Changes in concentration of phosphate-phosphorus during hot water extraction

$$\text{短時間領域でのリン酸態リン濃度} = k \cdot \sqrt{t} \quad (4)$$

$$\text{長時間領域でのリン酸態リン濃度} = k \cdot t \quad (5)$$

$k$ : 反応速度定数

$k$ は温度に依存するため、式(6)に示すアレニウス式に従うと仮定し、式(6)の両辺に自然対数を施すと式(7)のように表される。

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (6)$$

$$\text{Ln}(k) = \text{Ln}(A) - E_a/RT \quad (7)$$

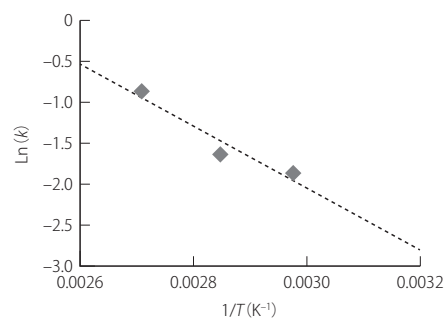
$A$ : 頻度因子

$E_a$ : 活性化エネルギー (J/mol)

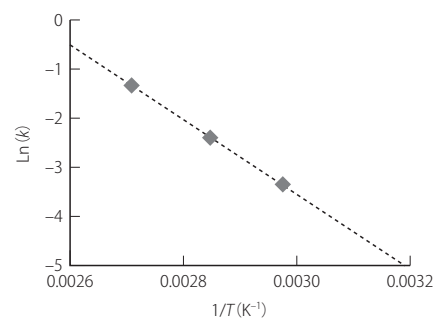
$R$ : 気体定数 (8.314 J/(K·mol))

$T$ : 抽出液温 (K)

コーティングなしの樹脂サンプルのアレニウスプロットを、図3に示す。短時間・長時間領域ともに直線性が高く、アレニウス則に従っていることを確認した。式(7)より、グラフの傾き $E_a/R$ と切片 $\text{Ln}(A)$ から、頻度因子 $A$ と活性化エネ



(a) 短時間領域



(b) 長時間領域

図3. コーティングなしの樹脂サンプルにおけるリン酸態リン濃度のアレニウスプロット

リン酸態リン濃度は直線性が高く、アレニウス則に従っていることが分かった。

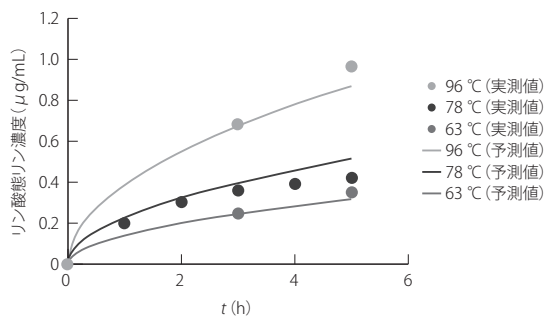
Arrhenius plots of concentration of phosphate-phosphorus in case of uncoated resin sample

ルギー $E_a$ が求められる。更に式(6)より、反応速度定数 $k$ を求めることができる。式(4)、(5)に基づいて、コーティングなしの樹脂サンプルにおける各液温でのリン酸態リン濃度を算出したところ、その予測値と実測値とはよく一致した(図4)。これらの結果から、各抽出液温でのリン酸態リン濃度を予測することが可能となった(図5)。

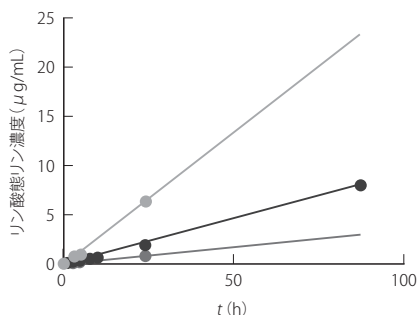
#### 4. XAFSによる加速試験サンプルの評価

熱水抽出法の妥当性を検証するために、赤リン難燃剤を添加した樹脂を高温・高湿環境下で一定時間貯蔵して、加水分解反応の加速試験を行った。その加速試験前後の樹脂サンプルについてXAFS測定を行い、赤リンの状態変化を確認した。XAFS測定には、学校法人立命館立命館大学総合科学技術研究機構SRセンターのビームラインBL-10を使用した<sup>(4)</sup>。

電子蓄積リングからのX線は、面方位が(111)のインジウムアンチモン(InSb)結晶を用いた二結晶分光器により単色化され、メッシュ電極で入射X線強度が測定される。固体



(a) 短時間領域



(b) 長時間領域

図4. コーティングなしの樹脂サンプルにおけるリン酸態リン濃度の予測値と実測値の比較

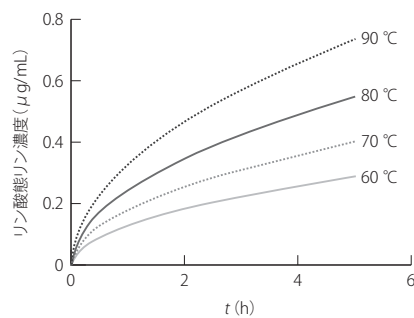
短時間・長時間領域ともに、計算によるリン酸態リン濃度の予測値と実測値はよく一致した。

Comparison of predicted and measured values of concentration of phosphate-phosphorus in case of uncoated resin sample

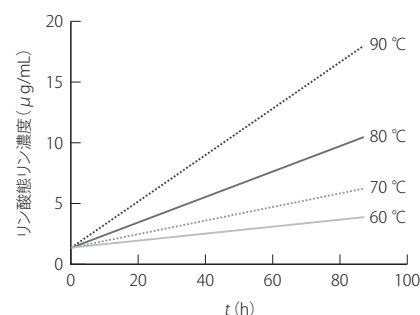
のサンプルは真空チャンバー内に設置され、X線照射により発生した蛍光X線をシリコンドリフト検出器(SDD)で測定し、同時にサンプルホルダーに流れる電流も計測した。前者の測定手法は蛍光収量(FY: Fluorescence Yield)法と呼ばれ、バルクの情報が得られるのに対し、後者の測定法は全電子収量(TEY: Total Electron Yield)法と呼ばれ、表面構造の情報が得られる。真空チャンバーの後段には、ベリリウム(Be)窓を介して大気圧下の測定用チャンバーも設置されており、槽内をヘリウム(He)雰囲気にする事で、真空チャンバーに導入できない液体サンプルの測定も可能である。

加水分解反応の加速試験を行うため、樹脂サンプルを温度80℃、湿度95%で2週間貯蔵した。加速試験前後の樹脂サンプルについて、PのK<sup>(注2)</sup>吸収端XAFSスペクトルを取得した。また標準サンプルとして、液体試薬のリン酸、粉末試薬の赤リンをFY法により測定した。得られた標準サンプルと加速試験後の樹脂サンプル(表1のコーティングなしとコー

(注2) 原子核を取り巻く電子軌道を表す電子殻の中で、エネルギー準位が最も低い電子殻。



(a) 短時間領域



(b) 長時間領域

図5. コーティングなしの樹脂サンプルにおける各抽出液温でのリン酸態リン濃度の予測

各液温と抽出時間におけるリン酸態リン濃度の予測が可能になった。

Predictions of concentration of phosphate-phosphorus at various water temperatures in case of uncoated resin sample

ティングあり②)のPのK吸収端XAFSスペクトルを、図6に示す。赤リンは2.144 eV付近に、リン酸は2.153 eV付近にピークが見られ、これにより赤リンとリン酸の判別ができる。コーティングなしの樹脂サンプルでは、加速試験後にリン酸由来のピークが増大し、加水分解反応が進行していることが分かった。

一方コーティングあり②の樹脂サンプルでは、リン酸由来のピーク強度はほとんど変化がなく、加水分解反応の進行を抑制できていると考えられる。したがって、コーティングの状態や粒径によって、その抑制具合が異なることが示唆された。また、加水分解の進行度を示すXAFSによるリン酸の生成比は、熱水抽出によるリン酸態リン濃度とコーティングの有無による差異の傾向が一致することも分かった。

コーティングあり②の樹脂サンプルについて、加速試験後のTEY法によるXAFSスペクトルを図7に示す。コーティングされた赤リンを用いた場合でも、加速試験後にリン酸由来のピークの規格化強度が増大しており、表面の加水分解反応が進行したと考えられる。したがって、加速試験後のコー

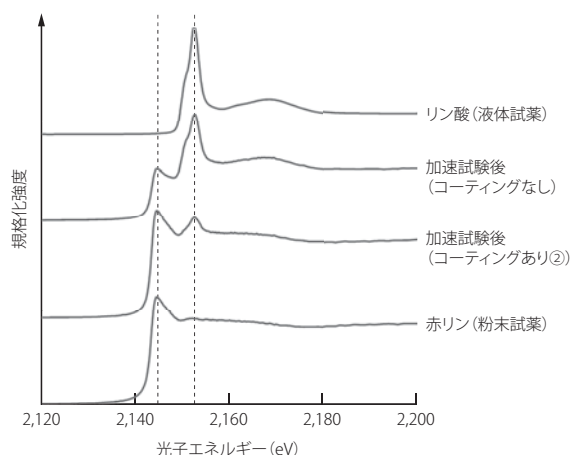
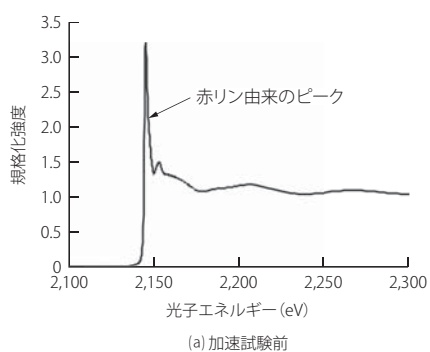


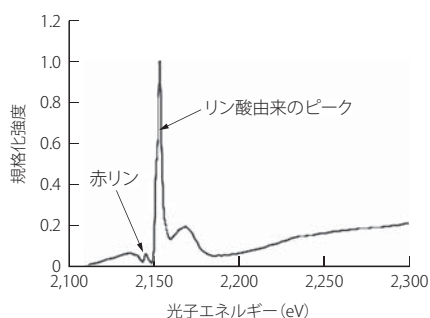
図6. 標準サンプル及び加速試験後の樹脂サンプルにおけるPのK吸収端XAFSスペクトル (FY法)

赤リンは2,144 eV, リン酸は2,153 eVにピークが見られ, 両者の判別は可能である。コーティングなしの樹脂サンプルでは, 加速試験後にリン酸由来のピークが増大した。

Phosphorous (P) K-edge X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra of standard reagents and resin samples after acceleration test



(a) 加速試験前



(b) 加速試験後

図7. コーティングあり②の樹脂サンプルにおける加速試験前後のPのK吸収端XAFSスペクトル (TEY法)

コーティングあり②の樹脂サンプルでは, 加速試験後にリン酸由来のピークが増大した。

P K-edge XAFS spectra of coated resin sample before and after acceleration test

ティングあり②の樹脂サンプルでも, 熱水抽出と同様に, リン酸を生成していることを確認した。

## 5. あとがき

樹脂中の赤リン系難燃剤について, 簡便に検出できる熱水抽出-簡易水質測定器による簡易分析手法を開発した。熱水抽出時の液温, 時間, リン酸態リン濃度の関係を定式化し, 温度や時間を変えた場合のリン酸態リン濃度の予測を可能にすることで, 迅速な検査・測定を実現した。加速試験後の樹脂サンプルをXAFS分析により測定し, コーティングの有無による加水分解反応の進行度と, 熱水抽出によるリン酸態リン濃度との間に相関があることを確認し, 熱水抽出法の妥当性を実証した。

開発した簡易分析手法を用いて, 製品を構成する部品や部材の検査を行うことで, 安心・安全な製品を提供できる。今後も, 適切な分析手法を開発して, 製品に含まれる化学物質の管理を行っていく。

## 文献

- (1) 片岡孝浩. プラスチックの難燃化手法と難燃剤によるトラブル事例について. 製品評価技術基盤機構, 2014, 33p. <<http://www.nite.go.jp/data/000055750.pdf>>, (参照 2017-11-16).
- (2) Iida, M. et al. Analysis of Red Phosphorus in Resins Using Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Analytical Sciences. 2008, 24, 4, p.539-542.
- (3) 共立理化学研究所. “パケットストリム酸(低濃度) / りん酸態りん(低濃度)”. 共立理化学研究所. <<http://kyoritsu-lab.co.jp/seihin/list/packtest/po4d.html>>, (参照 2017-11-16).
- (4) 立命館大学 総合科学技術研究機構 SRセンター. “BL-10 軟X線XAFSビームライン”. SRセンター. <<http://www.ritsumeai.ac.jp/acd/re/src/info/BL10.pdf>>, (参照 2017-11-16).



盛本 さやか MORIMOTO Sayaka  
研究開発本部 研究開発センター  
機能材料ラボラトリー  
日本分析化学会会員  
Functional Materials Lab.



沖 充浩 OKI Mitsuhiro  
研究開発本部 研究開発センター  
トランスデュース技術ラボラトリー  
日本分析化学会会員  
Transducer Technology Lab.



佐藤 友香 SATO Yuka  
研究開発本部 研究開発センター  
機能材料ラボラトリー  
日本分析化学会会員  
Functional Materials Lab.