

改正 RoHS 指令対応 フタル酸エステル類の移行性の検証

RoHS 指令(電気・電子機器における特定有害物質の使用制限に関する2011年6月8日付欧州議会・理事会指令)において、2019年7月22日からフタル酸エステル4種(フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHP)、フタル酸ブチルベンジル(BBP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジイソブチル(DIBP))が規制対象物質に追加されました(規制値1000 ppm)。これまでのRoHS指令規制対象物質との違いとして、「エネルギー分散型蛍光X線分析によるスクリーニング分析*1では分析できない」、「含有している樹脂から接触した別の樹脂へと移る可能性がある」という点が挙げられ、分析方法や製造管理・在庫管理などで注意が必要となります。

フタル酸エステル類の分析方法

これまでのRoHS指令規制対象物質であるカドミウム(Cd)、鉛(Pb)、水銀(Hg)、六価クロム(Cr)、臭素系難燃剤(Br)は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)を用いて非破壊で簡単にスクリーニング分析を行うことができました(六価クロムは全クロムとして、臭素系難燃剤は全臭素として)が、フタル酸エステル類はEDXでは検出できません。RoHS指令におけるフタル酸エステル類の分析方法を規定した

IEC62321-8では、スクリーニング分析は熱分解ガスクロマトグラフ質量分析法(Py/TD-GC/MS)、精密分析はソックスレー抽出もしくは超音波抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法が示されています。同じスクリーニング分析でも、Py/TD-GC/MSは破壊分析で、EDXに比べると装置やデータの取り扱いが難しく、ある程度の専門性が要求されます。

フタル酸エステル類の移行性

規制対象物質となるフタル酸エステル類は、樹脂を柔らかくするための可塑剤などの用途で、主に塩化ビニル樹脂(PVC)などに使用されています。ケーブルなどの軟質PVC製の被覆やゴム部品などは、規制対象物質の含有リスクが高い製品となります。また、フタル酸エステル類が規制対象物質になるにあたり、可塑剤(フタル酸エステル類)が含有している樹脂から別の樹脂へ移る“移行性”という物性が問題となっています。可塑剤として使用されているフタル酸エステルは樹脂と化

学的に結合しているわけではなく、樹脂の隙間に染み込んでいるような状態です。そのため比較的容易に染み出して、別の樹脂へと移ってしまうことがあります。移行は身近な場面でも目にすることができ、例えば長期間使用していた電気製品のコードがべたべたしていたり、机の上に放置していた消しゴムがデスクマットにくっついてしまったりするのは、コードや消しゴムの可塑剤が染み出してしまったことが原因です。染み出したフタル酸エステル類がほかの樹脂部品などに移り、本来フタル酸エステル類を含まないはずの部品から検出されてしまうことが問題となります。

*1 スクリーニング分析
規制対象物質の含有の可能性を効率的に判別するための分析方法で、OK(規制値未満)、Gray(要精密分析)、NG(規制値超過)の3つにふるい分けを行います(図1)。

| | |
|------|------------------------|
| NG | 1500 ppm ≤ X |
| Gray | 500 ppm < X < 1500 ppm |
| OK | X ≤ 500 ppm |

図1 フタル酸エステル類のスクリーニング分析判定基準

移行実験

フタル酸エステル類が実際にどの程度移行するのか、どんな環境だと移行しやすいのかなどの詳細については文献なども少なく、はっきりとはわかりません。そこで、フタル酸エステル類の移行性について検証した、いくつかの実験結果を紹介します。

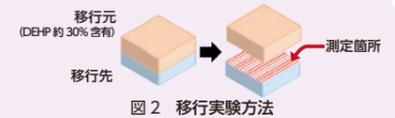


図2 移行実験方法

表1 PVCにおける移行*2

| | 接触時間 | 判定 (ppm) |
|-----------------|------|-------------|
| 軟質 PVC (デスクマット) | 1時間 | OK (100) |
| | 2時間 | NG (6000) |
| | 3日 | NG (100000) |
| 軟質 PVC (下敷き) | 3日 | OK (300) |
| | 7日 | Gray (600) |
| 硬質 PVC (薄膜) | 48日 | OK (100) |

1 PVCにおける単純接触による移行

DEHPを約30%含むPVCとDEHPを含まないPVCを室温で接触させて、一定時間経過後、接触面の一部を測定し、もともとDEHPを含まない樹脂の表面にどの程度DEHPが移行するのかを調べました(図2、表1)。移行元と同種の軟質PVC製デスクマットでは、1時間後は規制値未満(OK)でしたが、2時間後は規制値超過(NG)までDEHPの移行が確認されました。3日

後にはさらに移行量が増加しています。それに対し、異なる軟質PVC製品では、3日後では規制値未満、7日後でも要精密分析(Gray)までしか移行が確認されませんでした。硬質PVCについては、48日後でも規制値未満という結果でした。同じ軟質PVCといっても、製品によって移行性には大きく違いがあり、また硬質PVCについては移行しにくいということもわかりました。

2 温度による移行への影響

実際に材料や部品を使用する場合や保管しておく場合、温度の変化が予測されます。特に空調のない倉庫などに保管する場合、夏場は温度が高くなるのが推測されます。そこで、室温ではあまり移行しなかった硬質PVCについて、温度を変化させて①の実験と同様に移行性を調べました(表2)。室温では48日間接触させてもほとんど移行がみられなかった硬質PVCですが、40℃

では、8時間後および3日後では規制値未満だったものの、7日後では規制値超過という結果になりました。また60℃および80℃という高温では、8時間後でもかなりの量のDEHPが移行していることがわかりました。通常は移行しにくい硬質PVCでも、高温では短い時間で移行しており、空調のない夏場の倉庫のように温度が高くなる環境では注意が必要ということがわかります。

表2 温度による移行への影響

| 温度 | 接触時間 | 判定 (ppm) |
|-----|------|-------------|
| 40℃ | 8時間 | OK (50) |
| | 3日 | OK (200) |
| | 7日 | NG (5000) |
| 60℃ | 8時間 | NG (10000) |
| 80℃ | 8時間 | NG (100000) |

3 中間物を介した移行

現実的には、規制対象物質を含有するゴムマットや床の上に樹脂部品の入った段ボールを保管するといった状況が推測されます。そこで、段ボールを経由して中の部品まで移行する可能性について検証しました。DBPを数十%含むゴムシートと規制物質を含まない軟質PVCの間に段ボールを挟み込み、1kgの荷重をかけて移行実験を行いました(図3、表3)。84日後でも軟

質PVCの段ボール接触面は規制値未満でした。短期間の保管であれば、接触していない樹脂までは規制値に抵触するほどのDBPは移行しないということがわかりました。しかしながら、値自体は徐々に増加しているため、年単位などの長期間の保管になると、直接接していなくても、段ボールなどを経由して規制値以上まで移行する危険性はありますので、注意が必要です。



図3 間接的移行実験

表3 中間物(段ボール)を介した移行

| | 接触時間 | 判定 (ppm) |
|------------------|------|------------|
| 軟質 PVC (段ボール接触面) | 39日 | OK (50) |
| | 70日 | OK (80) |
| | 84日 | OK (200) |
| 段ボール (接触面) | 70日 | Gray (500) |

*2 1点検量線法によるスクリーニング分析のため、各表の括弧で記載された数値は参考値となります。

まとめ

今回の実験から、フタル酸エステル類の移行性は材料や温度によって大きく異なることがわかりました。移行によるフタル酸エステル類の規制値超過という事態を避けるためには、適切な管理を行うことが大切だと考えられます。都産技研では、2018年10月から依頼試験としてIEC62321-8に準拠したフタル酸エステルのスクリーニング分析を開始しています。またフタル酸エステル類の移行に関する技術相談、試験・分析などについても対応させていただきますので、お気軽にご相談ください。

料金表

| 依頼試験料金 | 中小企業 | 一般 |
|-------------------------------|----------|----------|
| フタル酸エステル類のスクリーニング分析 [1 試料につき] | 30,743 円 | 34,549 円 |
| [2 試料目以降] | 25,302 円 | 29,108 円 |

お問い合わせ | 環境技術グループ(本部) | TEL 03-5530-2660