

低分子 PTFE パウダー製造プロセスで副生する PFOA の除去技術

及び極微量 PFOA の分析技術の確立

Establishment of both removal technique of PFOA as a by-product produced in a manufacturing low-molecular-weight PTFE powder and its extremely micro analysis method.

中川 香奈子 Kanako Nakagawa (博士 (工学) / 素材・プロセス開発部/北九州研究所/研究員)
 小野 和博 Kazuhiro Ono (素材・プロセス開発部/北九州研究所/主任研究員)
 津吹 幸久 Yukihiisa Tsubuku (素材・プロセス開発部/仙台研究所/主任研究員)

要旨

弊社はフッ素樹脂 (PTFE) を乾式粉碎して各種グレードの粉体を製造しているが、特に、数 μm のグレードでは副次的に微量有機フッ素化合物 (PFOA) が生成し、その除去法と微量成分の定量分析法の開発に取り組んでいる。本稿では、PTFE 微粉から微量 PFOA を除去する技術を確認し、同時に低分子量化した PTFE 粉体中の微量 PFOA の定量分析方法を見出したので紹介する。PTFE 微粉からの微量 PFOA の分離は、有機溶媒抽出法と固相カラムによる吸着で達成し、PFOA 含有濃度はタンデム型質量分析法を駆使して評価したが、その分析法では、EU 法規制値上限の 25ppb をクリアすると共に、改良手法により、10ppb 程度まで分析することに成功した。これらの分離技術と微量成分分析法の開発により、PFOA 濃度の低い高品位 PTFE 微粉の安定生産に貢献できることを明確にした。

Keywords: PFOA 除去、リサイクル、微量分析、PTFE パウダー

1. はじめに～PFOA と素材中の濃度の法規制

PFOA (ペルフルオロオクタン酸) は、有機フッ素化合物で、フッ素樹脂加工助剤、消火剤、撥水剤、塗料などに使われてきたが、この化合物は難分解性で生物蓄積性が高いことが判明し、環境汚染や健康被害への観点から PFOA とその塩に対し、世界的に規制する動きが強まっている。これを受け、2020 年、EU の REACH 規則の制限対象物質リストが改正され、PFOA 又はその塩及び関連物質が追加され、PFOA 含有濃度 25ppb 以上を含む製品の上市が禁止となった。それに伴い日本も、この物質を化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (以下、化審法) の第一種特定化学物質に追加し、改正令が 2021 年 10 月 22 日に施行され、これによって PFOA の製造や輸入は原則

禁止となった。ただし、他の化学物質を製造する際に副生される場合には、化審法において、「利用可能な最良の技術 (BAT : Best Available Technology/ Techniques)」の考え方に立ち、その低減策と自主的に管理する上限値を設定し、厚生労働省、経済産業省、環境省 (以下、3 省と記す) に対して事前確認と報告によって、上限値以下で管理されている限り化審法の第一種特定化学物質として取り扱わなくてよいとされている。弊社で販売している TFW-P シリーズ (低分子 PTFE パウダー) は、その製造工程で PFOA が副生するため、製造工程に PFOA 除去工程を組み入れた上で、3 省に BAT 報告を実施済みである。

表 1 TFW-P シリーズのグレードと性状/用途

グレード	TFW-500	TFW-1000P	TFW-2000P	TFW-3000P	TFW-3000FKP
最大粒子径	100 μm	30 μm	20 μm	10 μm	10 μm
平均粒子径	25 μm	10 μm	6 μm	3 μm	3 μm
かさ比重	0.60 g/cc	0.58 g/cc	0.62 g/cc	0.44 g/cc	0.44 g/cc
融点	320 °C 以上	320 °C 付近	320 °C 付近	320 °C 付近	320 °C 付近
PFOA 量	PFOA フリー	<10ppb/25ppb	<10ppb/25ppb	<10ppb/25ppb	<10ppb/25ppb
用途例	樹脂・ゴム添加 難燃剤	樹脂・ゴム添加 塗料、潤滑剤	塗料、潤滑剤 フィルム	インキ、塗料、 潤滑剤、フィルム	潤滑剤、フィルム 絶縁材

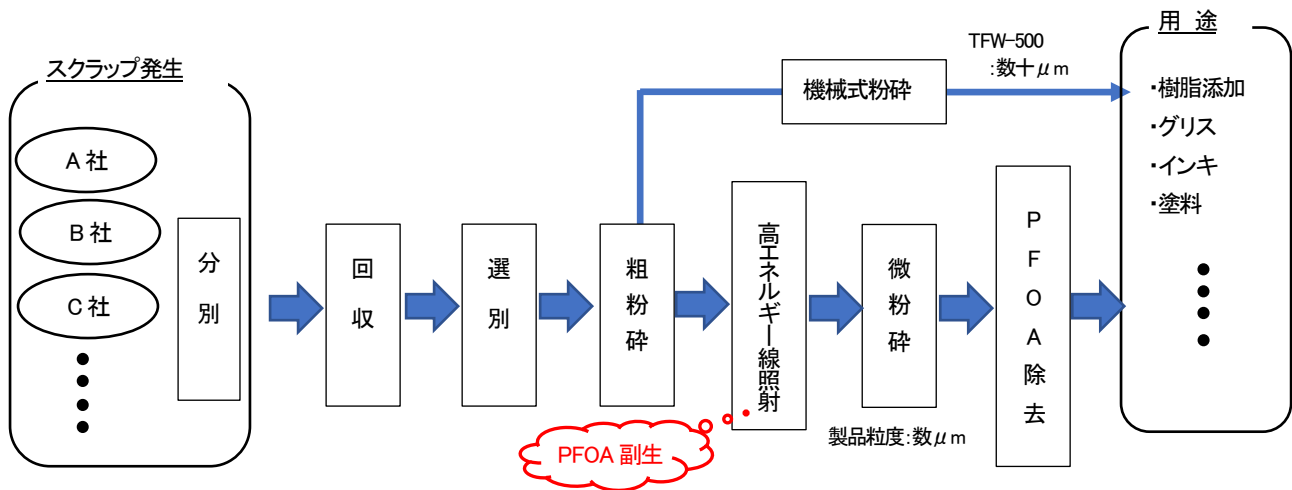


図1 TFW-Pの製造フロー

2. 粉砕法による PTFE パウダーの製造工程とそこから副生する PFOA

2.1 PTFE とその粉砕法による各グレードの製造

フッ素樹脂 PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) は、耐薬品性、電気絶縁性、非粘着性、低摩擦性などに優れたエンジニアリングプラスチックであり、その用途は配管チューブ、ライニング材、パッキン類、電線被覆、熱交換器等である。

弊社では粒子径の異なる 5 つのグレードの PTFE パウダーを販売している(表 1 参照)。弊社製品の原料は、PTFE 成形加工メーカーから排出される端材や切削くずなどのスクラップであるが、それを分別回収し、不純物が少ないものを採用している。

その PTFE パウダーの製造法の概要は図 1 に示すとおりである。図において、平均粒子径が数十 μm 程度のグレードは特殊な機械式粉砕機で対応可能であるが、数 μm 程度のグレードでは、微粉砕前に電子線などの高エネルギー線の照射が必要となる。

2.2 数 μm の PTFE グレードの製造と副生される PFOA

数 μm サイズの PTFE パウダーを製造するには粉砕前に高エネルギー線を原料に照射することが効果的である。PTFE への高エネルギー線照射量と PTFE 分子量の関係を図 2 に示すが、これより明らかなように、1,000 kGy 程度の照射により PTFE の分子量が 10,000 未満にまで低分子化できることがわかる。このことは、高エネルギー線照射により PTFE の機械的強度が低下することを意味し、弊社所有の微粉砕技術を活用することで、平均粒子径が数 μm 程度まで微粉砕できることになる。ただし、前記したように高エネルギー線照射では PFOA が微量ながら PTFE パウダー中に副生しているので、規制値以上の場合は、これを除去する必要がある。これまでの経験では PFOA の濃度は ppm レベルであり、規制値レベルをはるかに超えて

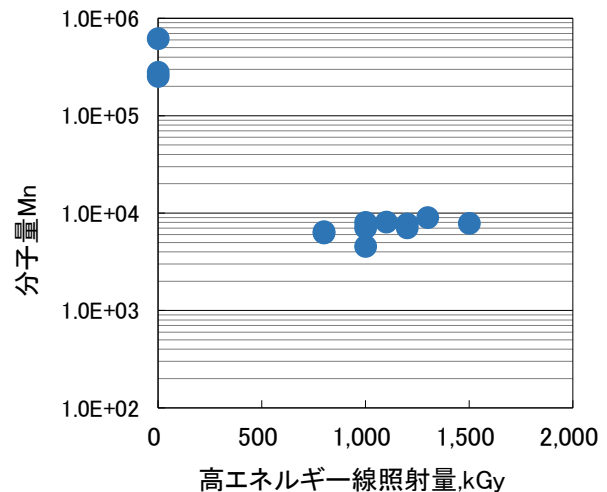


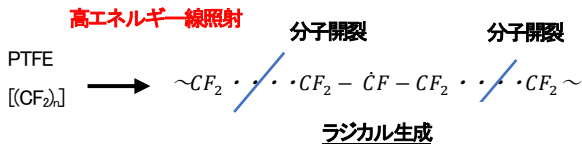
図2 高エネルギー線照射量と PTFE 分子量の変化

おり、製品の製造販売にあたっては PFOA 分離除去は必須工程である。PFOA 副生の機構は後述するが、弊社では、PTFE パウダーの製造工程の後半に PFOA 除去工程を配し、その濃度が現状では 25ppb 以下の低濃度にしており、最近ではその濃度が 10ppb レベルに低減できることが判明している。

2.3 PFOA 副生のメカニズム

前記したように、PTFE を数 μm まで粉砕するには、高エネルギー線照射が必須である。ここで、PTFE への高エネルギー線照射では、PTFE の放射線崩壊反応により、PFOA が副生するが、その副生機構の詳細は、不明ながらも、これまでの学術的知見より、以下のような機構にあると考えられる。

まず、PTFE に高エネルギー線を照射すると、PTFE 分子は開裂し、開裂近傍化学種にラジカルが生成し、以下のようなになる。

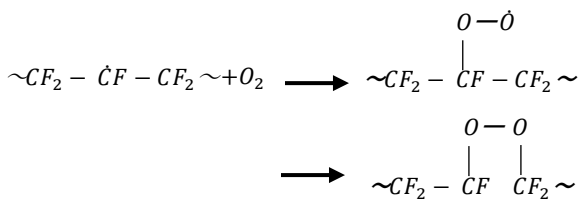


ここに、n は PTFE の重合度、Ċ はカーボンラジカルである。

PTFE への高エネルギー線照射を空气中で実施した場合、ラジカルを持つ分子 $(-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2)_n$ 、(n'は低分子化 PTFE の重合度)は、空气中の酸素 (O₂) や水蒸気 (H₂O) などとの連鎖反応を起こす。その反応の要点は以下のように記述できる。

1) ラジカル分子 $[(-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2)_n]$ と空气中の酸素 (O₂) との反応：

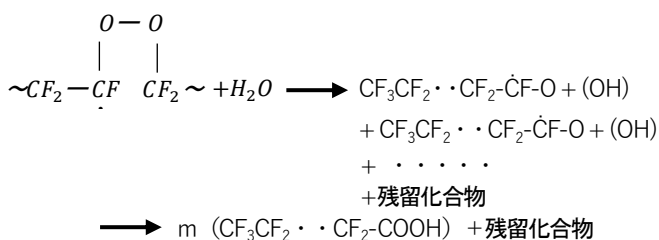
酸素分子 (O₂) は、ラジカル化している炭素 Ċ と付加し、自身もラジカルを受理して活性となり、隣の炭素 C と反応する。この時、ラジカル(·)は不安定な炭素 C に移動する。このように、空气中の酸素がラジカル分子へと付加される反応は、活性分子の至る所で起こる。



2) 1) で生成した活性分子と空气中の水蒸気 (H₂O) との反応：

1)項で述べたように、PTFE は空气中の酸素と反応してラジカル分子 $(-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2)_n$ が生成するが、その分子はラジカルを保持していることから、空气中の水蒸気(H₂O)とも反応する。この時、水分子から解離した(OH)基がカーボンラジカル (Ċ) サイトに移動し、カルボキシル基(COOH)が生成する。PTFE の主鎖 (炭素 C) の開裂が起こる位置はランダムであるが、分子端から数えて 8 番目の炭素 (C) で開裂が起きた場合に、PFOA (C₇F₁₃COOH) が生成する。すなわち、ラジカル分子

$(-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2)_n$ が水蒸気と反応して PFOA が生成するまでの反応は以下のようなになる。



3. 弊社の PFOA 分離除去技術

弊社では、低分子量 PTFE パウダー (数 μm の微粉) 製造工程で副生した PFOA を連続的に分離除去できる技術を開発し、それを PTFE 微粉碎工程に導入することで、高品位 PTFE 微粉グレードを製造することに成功した (図 1 参照)。これによって、PFOA 濃度を 25ppb 未満に低減した PTFE 微粉グレードを製造できることを確認している。さらに最近、既往技術の改良により PFOA 含有濃度を 10ppb 未満にまで低減できる技術を開発し、8 時間の連続運転にも耐えられることを確認しているが、その結果の一例として PFOA 残留濃度の変動を確認した結果を図 3 に示す。図から明らかなように、残留 PFOA 濃度に僅かな変動が認められるが、総じてその濃度は 10ppb 未満に維持されていることが分かる。

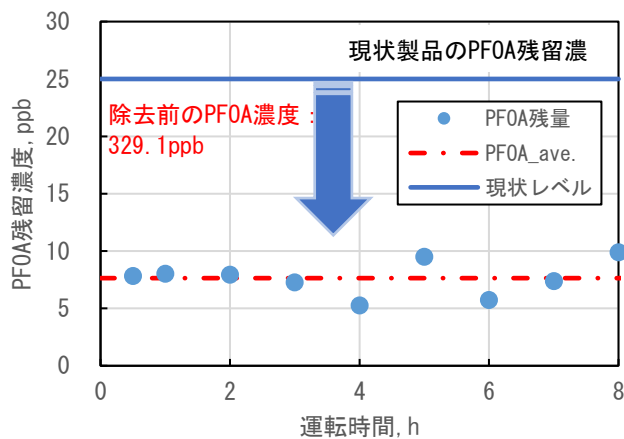


図 3 PFOA 除去工程の安定性確認データの一例

4. PTFE パウダー (微粉) 中の極微量 PFOA の定量分析法

4.1 PTFE 試料の前処理および液体クロマトグラフィー-タンデム型質量分析法 (LC/MS/MS 測定)

PTFE 微粉製品中の PFOA 濃度については 1 項で記したとおり、25ppb が法規制上限濃度 (EU) であり、それ以下が望ましい。そこで弊社では現状の法規制値 (25ppb) はもちろん、将来の規制強化を見越し、10ppb を目標にその微量濃度定量法の開発に取り組んできた。その手法は図 4 に示すとおり、PTFE 試料の前処理および液体クロマトグラフィー-タンデム型質量分析法 (LC/MS/MS) である。この方法は「各種製品中の PFOS 及び PFOS 関連物質分析法」である欧州の CEN/TS 15968:2010 に準拠した手法と条件を基本としている。図 4 において、まず、PTFE パウダー (0.5 g) をメタノールに懸濁し、60 °C で 2 時間超音波処理して粉末中の PFOA を抽出する。使用する溶媒をエタノールとするより効率よく PFOA が抽出できる。その後、遠心分離により粉末と抽出液を分離し、得られた抽出液に純水を加えて希釈し、かつ内部標準液を添加混合

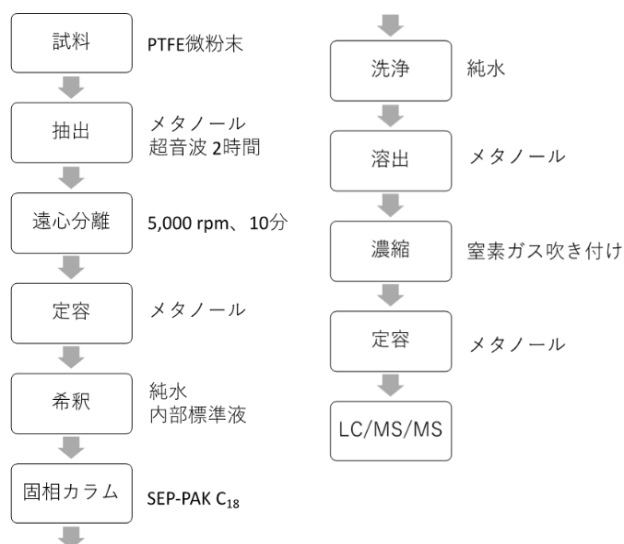


図4 極微量 PFOA 定量分析フロー

して、固相カラムに通液した。この固相カラムには、Waters 社製 SEP-PAK vac C₁₈ を、内部標準液には、CIL 社製 ¹³C₈-PFOA 溶液を使用した。内部標準液は、固相カラムで生じる PFOA の回収率低下を補正するために添加している。固相カラムへの希釈した抽出液の通液は、自然落下で行うことも可能であるが、微量 PFOA の分析で抽出液量を増やす必要があり、迅速にカラム内を通液させるために吸引法を用いると効果的である。なお、自然落下法をアスピレーターを用いた吸引法に替えても固相カラムでの PFOA の吸着挙動には影響がないことを確認している。10 倍希釈した抽出液の全量を通液終了後、純水で固相カラムを洗浄し、メタノールで PFOA を溶出し、得られた溶出液を加温しながら窒素ガスを吹き付けて濃縮後、メタノールで定容し LC/MS/MS 測定により分析した。

本分析では微量の PFOA 濃度が定量できるが、希釈水やその他の試薬などからの不純物混入があると測定値に誤差が生じるので、細心の注意が必要である。分析毎に、ブランクテストとして PTFE 粉末を含まずメタノールのみで上記と同様の操作を行い、得られた分析液を LC/MS/MS 測定し、データの信頼性確保に努めた。

なお、実施した LC 条件、MS/MS 測定条件は表 2 と 3 に示すとおりである。また、¹³C₈-PFOA を内部標準とした検量線は、内部標準液 1 ng/ml を含んだ PFOA 標準液 (0.25~15 ng/ml) をメタノールで調整し、それを LC/MS/MS 測定して得られた ¹³C₈-PFOA と PFOA のピーク面積と濃度の比を用いて作成した。この検量線に基づいて実際の処理液の PFOA 濃度を定量分析値とした。図 5 には検量線を示すが、この検量線は R²≥0.999 の値となる時に信頼性が高いと判断し、それを用いて試料の PFOA 含有濃度を確定した。

表 2 LC 条件

LC 装置	UPLC
カラム	C ₁₈ -ODS (1.7 μm x 50 mm)
注入量	5 μl
カラム温度	40 °C
流速	0.2 ml/min
移動相	A 0.5 mM 酢酸アンモニウム/0.1% ギ酸 B アセトニトリル
グラジエント	B 40% (0 min)→95% (13 min)→95% (18min)

表 3 MS/MS 条件

MS/MS 装置	Xevo G2-S Q-TOF
イオン化法	ESI 法 Negative
測定イオン (Precursor ion/Product ion)	PFOA 413.0/169.0 ¹³ C ₈ -PFOA 421.0/376.0
コーン電圧	45 V
コリジョン電圧	PFOA 20 eV, ¹³ C ₈ -PFOA 10 eV

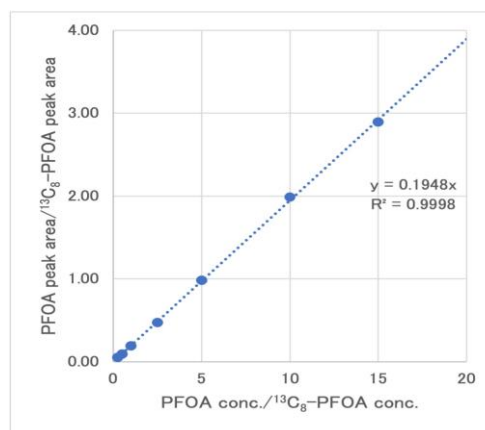


図 5 ¹³C₈-PFOA を内部標準とした検量線

4.2 PFOA 分析値の妥当性の確認

4.1 項に記した方法で求めた PTFE 中の PFOA 濃度の信頼性を確認するため、同一試料を外部分析機関 (三重県環境保全事業団 : MEC) に測定依頼した。両社の測定結果を表 4 に示す。これより両測定結果に若干の相違があるが、誤差は 10~12% であり、ほぼ同一結果であると判断し、弊社の分析法の妥当性を確認した。また、PTFE 中の PFOA 濃度の分析値は、その試料の PFOA 含有濃度レベルが影響するか否かを確認することも必要と思われる。PFOA 含有濃度が 1x10²、1x10³、1x10⁴ の 3 段階の試料について測定を試みた。その結果、本測定法により、どの濃度においても分析値はほぼ同一の値が得られていることを確認した。したがって、開発した PFOA 濃度測定法は正確であると考えられる。

表 4 分析値の比較

試料 No.	当社測定値	MEC 測定値
1	24.5ppb	27ppb
2	205.3ppb	180ppb
3	1240.9ppb	1100ppb

4.3 分析精度の確認

確立した方法によって PFOA 濃度が正確に高精度で求められることが分かったが、その分析精度を確認するため、同一試料を用いて複数回測定する再現測定を行った。この再現測定での濃度の平均値と標準偏差、変動係数 (CV:%) の結果を表 5 に示す。ここで、対象試料の PFOA 濃度は 1×10^1 、 1×10^2 、 1×10^3 とした。変動係数の目標値は、厚生労働省通知「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」を参考に、 $CV < 20\%$ とした。

表 5 より、試料によっては目標値 ($CV=20\%$) を超えるものもあったが、使用量の変更などの見直しと繰り返しの測定数増加によりおおよそ目標値の 20% 以下とすることができ、その最小の値は 8.3% 、平均値は $CV=13.5\%$ となり、本分析法により微量の PFOA 濃度が高精度で正確に測定されていることを確認した。

表 5 測定値の精度

試料 No.	PFOA 含有率平均値	標準偏差	変動係数
1	5.7ppb	1.00ppb	17.5%
2	6.0ppb	0.50ppb	8.33%
3	24.1ppb	4.50ppb	18.7%
4	35.2ppb	3.10ppb	8.81%
5	628.6ppb	94.5ppb	15.0%
6	961.0ppb	119ppb	12.4%
平均	-	-	13.5%

5. むすび

素材中の PFOA 濃度の環境規制値の低減が求められるようになっている中、その規制値をクリアし、安心して粉体製品を社会に提供することが、製造メーカーとしての責任である。弊社は、PTFE パウダーを製造し、販売しているが、製品に微量含有する PFOA を濃度規制値以下に制御できる PFOA 分離除去技術を開発すると共に、規制値以下の微量な PFOA 濃度を正確に分析できる手法を開発した。更なる改良の余地はあるが、一定のレベルに達している状況を本稿では紹介した。

弊社はこれまで、粒子径分布、形状観察、かさ密度などに代表されるような粉体の諸特性評価や分析法を提供すると共に高品位な素材粉体の製造販売を得意としてきた。最近では、これらの生業に加えて、粉体中に含まれる極微量

な不純物元素や表面活性状態などの評価や、より高度化した特性を持つ粉体製品とその用途開拓にも力を入れている。今回紹介した技術もその一環であり、粉を自由に操る「粉のプロフェッショナル」技術者集団として、多くのニーズに応えられる高い技術の開発を目指す所存です。引き続き、宜しくご愛顧とご鞭撻のほどお願い申し上げます。

<謝辞>

今回の測定手法の確立と実際の作業において、地方独立行政法人鳥取県産業技術センター食品開発研究所、一般財団法人三重県環境保全事業団科学分析部の方々に多大なるご協力をいただきました。ここに記して深謝の意を表します。

**TFW-P シリーズに関しましては、下記もご参照ください
すようご案内いたします。**

<https://www.betterseishin.co.jp/product/chemical/tfw/>

<参考文献>

- 1) 萩原 幸、田川 徹、土田英俊、篠原 功、鍵谷 勤：高分子論文集, Vol. 31, No. 5, pp.336-340 (1974)
- 2) 鍵谷勤：高分子, 29 巻 9 月, pp.667-674 (1980)
- 3) 北村瑠里 他：DNT コーティング技報, No. 21, 報文-2, pp.9-15 (2021)
- 4) CEN/TS 15968 (2010)
- 5) 厚生労働省通知：健水発 0906, 第 1 号, (2012)
- 6) 古川浩司 他：環境技術, Vol. 49, No. 3, pp38-43 (2020)

**注) 内容の一部あるいは全部をいかなる方法によっても無断で
複写・複製することをご遠慮ください。**