

偏光板中の未反応ホウ酸分析法の開発

住友化学株式会社

情報電子化学品研究所

國政誠也
田崎誠
山田公美
森本真次

基礎化学品研究所

梶井学

Development of a Quantitative Analysis Method for Unreacted Boric Acid in Polarizing Plates

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

IT-Related Chemicals Research Laboratory

Seiya KUNIMASA

Makoto TASAKI

Hiromi YAMADA

Shinji MORIMOTO

Basic Chemicals Research Laboratory

Manabu TOGAI

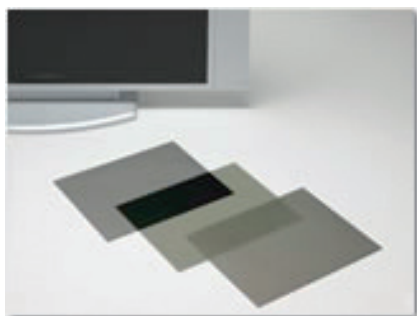
In June 2010, the European Chemicals Agency (ECHA) added boric acid to the candidate list of SVHCs (substances of very high concern) under the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH) Regulation. In polarizing plates, only unreacted (free) boric acid which is not bound to PVA is considered to be an SVHC.

We developed a quantitative analytical method for unreacted (free) boric acid remaining in polarizing plates. Unreacted boric acid can be extracted selectively from polarizing plates with 2-ethyl-1,3-hexanediol / chloroform, and analyzed by ICP-AES.

はじめに

1. 偏光板とは

偏光板は液晶ディスプレイ (LCD) に不可欠な部材であり、当社情報電子化学部門の主力製品の一つである



Polarizing plates

Fig. 1 LCD panel and polarizing plates

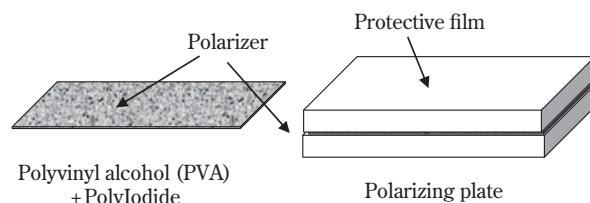


Fig. 2 Polarizer and polarizing plates

(Fig. 1)¹⁾。偏光板の機能は偏光特性を持つフィルム (偏光子) によって発現される。偏光子としては、ヨウ素を色素として用いるポリビニルアルコール (PVA) フィルムが良く知られている (Fig. 2)。

偏光特性とは、細長い分子形状をした色素が一軸延伸されたフィルムの中で配向することにより、配向軸方向だけの光を吸収する機能 (二色性) を有することである (Fig. 3, 4)。

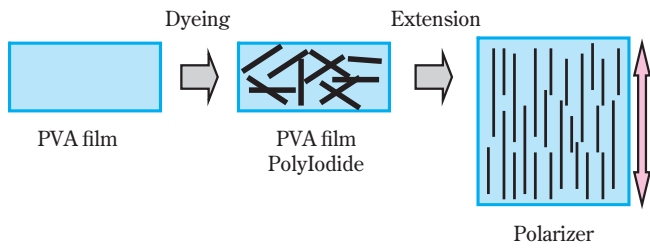


Fig. 3 The production method of polarizer

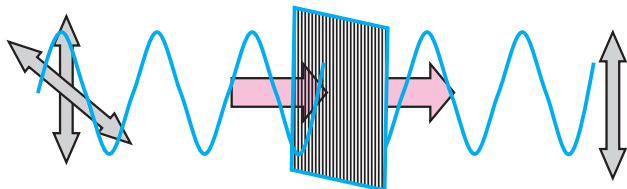


Fig. 4 Dichroism of polarizer

この二色性という光学フィルタ機能を持つ偏光板を液晶セルと組み合わせることで、透過光を電気信号によってON, OFFできるシャッターの役目を果たすことが可能となる。Fig. 5は、TN (Twisted Nematic) 型の液晶パネルの模式図である。液晶パネルの上下面に2枚の偏光板を吸収軸が直交方向となる配置で貼り合わせるにより、液晶が画面に垂直に並んだ状態（電気信号ON）の場合は光が透過せず、液晶が画面に水平に90°ねじれて並んだ状態（電気信号OFF）の場合に光が透過する。なお、楕円は棒状の液晶分子を模式的に示しており、長軸方向が液晶分子の長軸方向に該当する。緑色のカラーフィルター部の液晶は電気信号がOFFの状態にあり、液晶分子が90°ねじれて配向することで液晶層を通過する光も90°回転（旋光）するため、液晶パネルを光が透過することができる様子を表している。

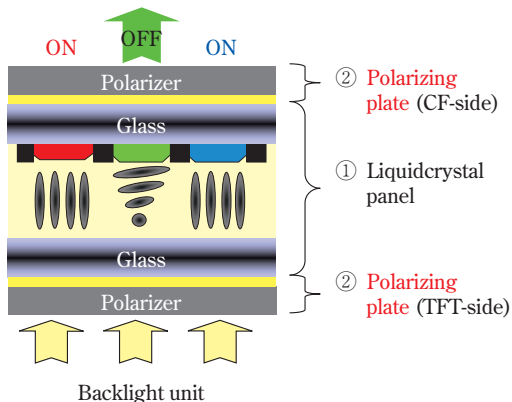
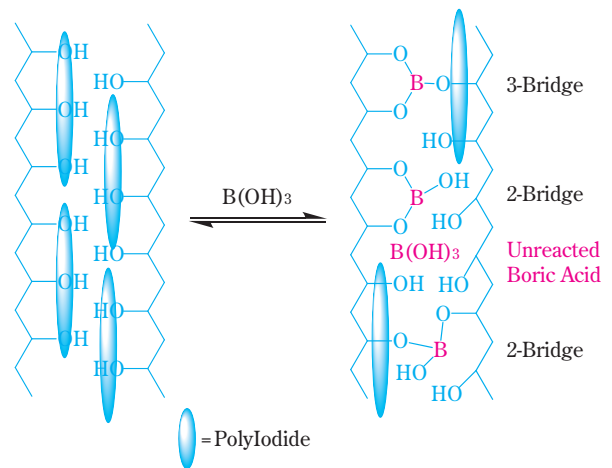


Fig. 5 LCD panel (TN mode)



Scheme 1 The reaction of polarizer with boric acid

さて、実用化されているヨウ素系PVA偏光板では、ヨウ素染色したPVAフィルムをホウ酸溶液中で加熱延伸処理して架橋させたものが偏光子として用いられており、未架橋構造よりも耐久性を向上させている (Scheme 1)。さらに、薄膜である偏光子の機械強度を上げるため、両面に保護フィルムが貼りあわされている。つまり、偏光板はヨウ素とホウ酸を含有するPVAフィルムが2枚の保護フィルムの間に貼り合わせられた積層構造体ということができる (Fig. 2)。

2. 偏光板に關与する可能性がある新規規制項目（ホウ酸）

2010年6月にECHA (European Chemicals Agency) によりホウ酸 (CAS No. 10043-35-3, 11113-50-1) がEUのREACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) 規則の高懸念物質 (SVHC: Substances of Very High Concern) の候補物質に指定された。この規制により、成型品中のホウ酸濃度が0.1%を超える場合には顧客への情報提供義務、さらに年間合計1tを超えるSVHCを含む成型品をEUに輸出している場合には届出の義務が発生するなど、含量に合わせた対応が必要となる恐れが出てきた。

ここで、規制の対象となるのは未反応のホウ酸、つまり $B(OH)_3$ として存在するものだけであり、PVAの水酸基と結合した架橋ホウ酸は対象外である (当社見解)。このような経緯からこの2種類のホウ酸を区別し、前者のみを正確に定量する方法が必要となってきたのである。

さて、先に述べた通り、ヨウ素系PVA偏光板はホウ酸による架橋処理が施されているが、その製造工程において、架橋処理後の洗浄でほとんど未反応ホウ酸は除去できていると考えられる。しかしながら後述するように、偏光板に含まれる未反応のホウ酸を分析しよう

とすると架橋部が加水分解されてホウ酸量が増加したり、分析の加熱前処理で未反応ホウ酸とPVAが反応するなど、正確に分析する方法が無く、これまでに偏光板中の未反応ホウ酸量を定量することはできなかった。

[注釈]

ECHA : 欧州化学品庁

REACH : 欧州における化学物質の登録・評価・認可・制限を行う制度

3. 目的および結果概要

このようにホウ酸はREACHの規制対象となったが、偏光板中の正確な含量を分析できる方法がない状況下では、不適切な分析前処理で測定を実施して実際の含量とは異なる分析結果がひとり歩きする恐れがあった。規制に対して正しく対応するためにも、偏光板中の未反応ホウ酸の正確な含量分析法を開発することが急務となった。今回、我々はこの要求に応じて、鋭意検討の結果、この目的に合致した偏光板中の未反応ホウ酸の分析法を開発した。

具体的には、偏光板を凍結粉碎して微粒子化することと、未反応ホウ酸のみをキレート化する化合物を用いたキレート抽出法を採用することで、固体状態の偏光板から未反応ホウ酸のみを抽出し、定量することが可能となった。以下、研究の内容を詳細に報告する。

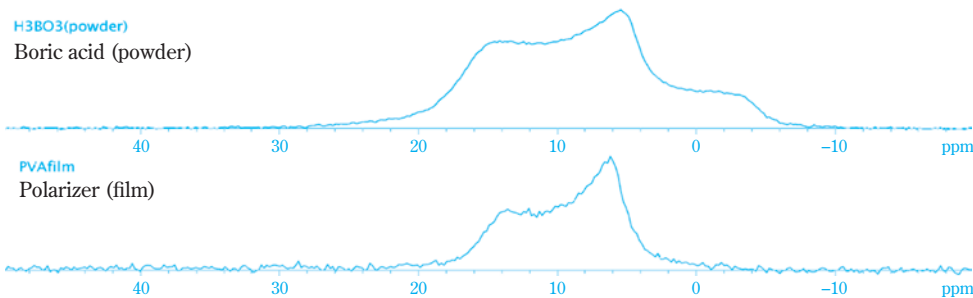
分析検討

ホウ素の定量は①原子吸光、②発色法、③ ^{11}B -NMRなど多くが知られている^{2),3)}。この内、上記目的に合致した方法を選択していくのに最も重要なポイントとなったのは、PVAと架橋したホウ酸は全く観測せず、未反応ホウ酸のみを定量することができる点である。

1. 固体 ^{11}B -NMR測定

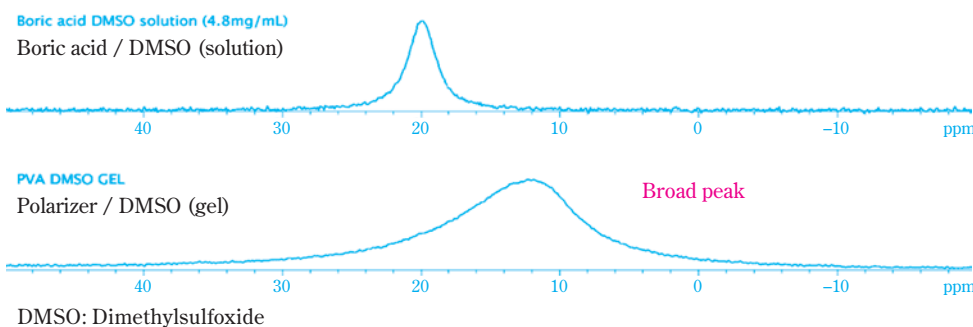
架橋ホウ素と未反応ホウ酸を直接分析で区別できる可能性のある固体NMRを検討した。固体のホウ酸と偏光子（架橋ホウ素）の ^{11}B -NMRスペクトルをFig. 6に示す。両者に差はあるものの、同じシフト位置にブロードなシグナルとなっているため、区別して定量することは困難と判断した。また、膨潤させてゲル状態にした試料を溶液NMR同様に測定する手法であるHR-MAS法も検討したが、ブロードなシグナルしか得られず微量成分の定量は困難と判断した (Fig. 7)。

一方で、固体NMRによるヨウ素系偏光板の構造解析は多数行われており、ホウ素の架橋状態解析やPVAの配向性など、光学性能や耐熱性への影響が研究されている⁴⁾。固体NMRの高感度化、高分解能化は著しく進んでいるので、今後、固体NMR解析による固体状態での未反応ホウ酸分析に期待したい^{5),6)}。



Varian NMR System PS400WB
 • 9.4T(400MHz)
 • 4mmφSolid State
 • 11B(OBNUC)
 • MAS (kHz) 0, 5, 16*
 • Single Pulse
 • 2 to 2048 SCANS
 * Solution: 0kHz, Gel: 5kHz,
 Film or Solid: 16kHz

Fig. 6 Solid state ^{11}B -NMR spectrum of boric acid and polarizer



Varian NMR System PS400WB
 • 9.4T (400MHz)
 • 4mmφSolid State
 • 11B (OBNUC)
 • MAS (kHz) 0, 5, 16*
 • Single Pulse
 • 2~2048 (POINT)
 * Solution: 0kHz, Gel: 5kHz,
 Film or Solid: 16kHz

Fig. 7 ^{11}B -NMR spectrum of boric acid (solution) and polarizer (gel)

2. 溶液¹¹B-NMR測定

偏光子 (PVA+ホウ素架橋) から未反応ホウ酸のみ抽出し、定量するための溶媒検討を行った。PVAの溶解挙動も確認できるようにNMR測定によるホウ酸定量検討を行った。

スクリー管にPVA偏光子を約1cm角程度に切り分けたもの (約10mg) を入れ、各種の重溶媒0.7mLに浸して、2日間静置した後に溶液部分のNMR測定を行った (Table 1)。重水では温度によらずホウ素を検出することができた。一方基材であるPVAについては5°Cでは検出されなかったものの室温条件では微量ながら検出されている。ホウ素の脱架橋とPVAの溶解が考えられることから、経時変化を確認したところ、室温では

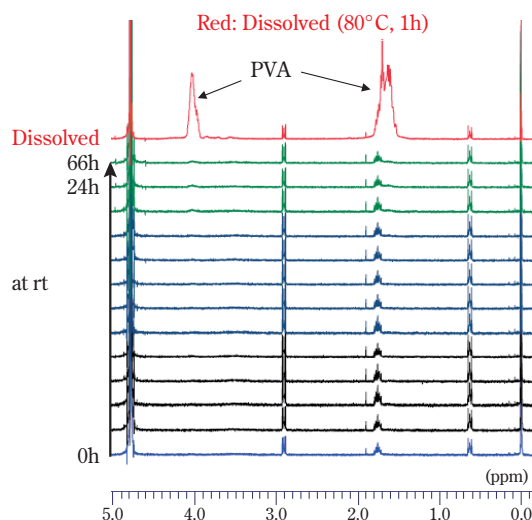


Fig. 9 ¹H-NMR spectrum of polarizer (D₂O)

Table 1 Solvent and solubility

Solvent	Temp.	¹ H-NMR (PVA)	¹¹ B-NMR (Boric acid)	PVA in Solvent (Polarizer)
D ₂ O	rt	Detected	Detected	Swelling
D ₂ O	5°C	Not detected	Detected	No change
CDCl ₃				
DMSO-d ₆	rt	Not detected	Not detected	No change
Acetone-d ₆		detected	detected	
Methanol-d ₄				

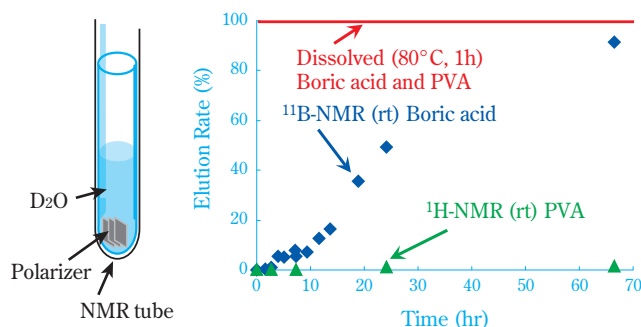
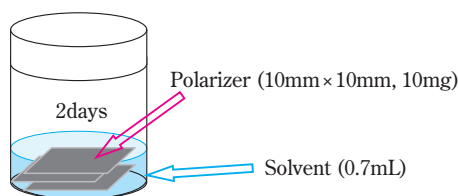


Fig. 10 Correlation of an elution rate and time

ホウ酸の溶出が早い (Fig. 8) のに比べPVAの溶解が遅い (Fig. 9) ことが判明した。

以上の結果から、抽出溶媒に水を使用すると、PVAの溶解は顕著ではないが脱架橋が起こり、偏光子からホウ酸が溶出することが確認できた (Fig. 10)。従って、PVA-ホウ酸が脱架橋しない溶媒を用いて未反応ホウ酸を抽出させる必要があると判断した。

3. キレート抽出法の検討

ホウ酸を分液操作などで直接有機溶媒層に効率よく抽出することは難しいことから、ホウ酸エステルなど有機溶媒等に抽出されやすい誘導体に化学変化させる誘導体化法がホウ酸分析法として良く知られている⁷⁾。しかしながら誘導体化法は加熱前処理を行うのが一般的であり、偏光板が分析対象の場合、加熱前処理でScheme 2のように未反応のホウ酸との架橋反応が進むことが予想される。

一方、他のホウ酸分析法として加熱することなく室温等の緩和な条件でキレート抽出する定量法⁸⁾も種々検討されているが、公知のものは水中のホウ酸の分析法

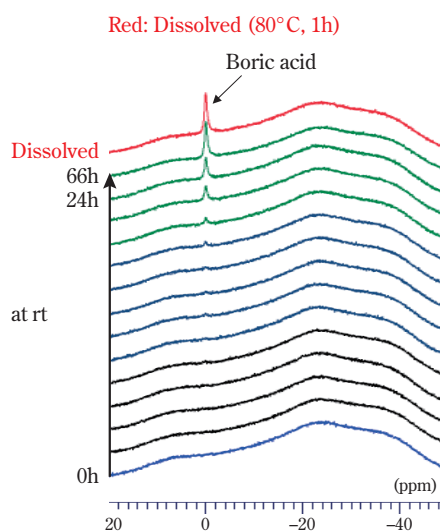
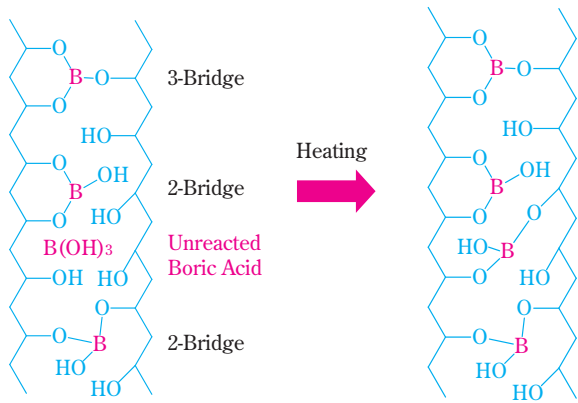
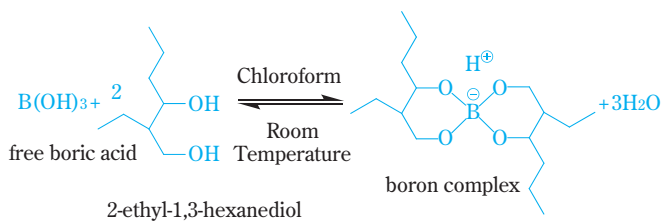


Fig. 8 ¹¹B-NMR spectrum of boric acid (D₂O solution)



Scheme 2 The reaction of PVA with boric acid



Scheme 3 The reaction of boric acid with 2-ethyl-1,3-hexanediol

Table 2 Solubility of boric acid

Sample	Solvent	Temp.	¹ H-NMR (PVA)	¹¹ B-NMR (Boric acid)
Boric acid (powder)	CDCl ₃	rt	Not detected	Not detected
Boric acid (powder)	CDCl ₃ + 2-ethyl-1,3-hexanediol	rt	Not detected	Detected

であり、固体中の未反応ホウ酸を有機溶媒中に効率よく抽出する方法は無かった。以下、このキレート抽出法の非水系への応用を試みた。

(1) 非水系抽出法の検討

ホウ素と錯形成してクロロホルムへ可溶化することができる2価アルコールの2-エチル-1,3-ヘキサジオールをキレート剤として抽出検討を行った²⁾ (Scheme 3, Table 2)。

¹¹B-NMRの結果から、ホウ素と2価アルコールが錯形成したキレート錯体は、PVAもホウ酸も溶解しないクロロホルム溶液にホウ素錯体として抽出できることが確認できた。一方でNMRでのホウ素検出では感度不足であり、また実際には固体の偏光板中から効率よく抽出する方法を検討する必要があることが推測された (Fig. 11)。

(2) 凍結粉碎法

一般に成型品状態の固体試料を溶解させずに内部の目的成分を抽出することは困難である。微粒子に粉碎して表面積を大きくしてから抽出する方法が一般的であるが、偏光板の場合、熱による架橋反応の進行や吸湿による脱架橋反応など粉碎操作による試料の変質を考慮する必要がある。

そこで熱の影響を無くすため、凍結粉碎により微粒子化することとした。微粒子サイズについては、高分子中の水溶性成分を評価する方法として知られている化審法の高分子フローズスキームの前処理法を参考とした。以下の手順で偏光板の微粉末を作成することにより、抽出効率が十分に高いと判断できる粒子サイズが得られると考えた (Fig. 12)。

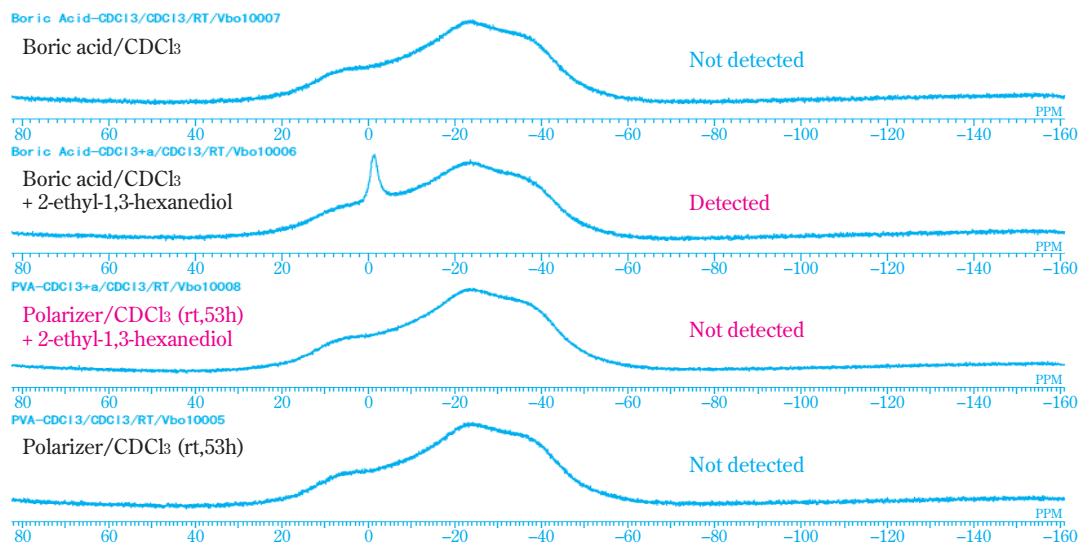


Fig. 11 ¹¹B-NMR spectrum of extraction solution

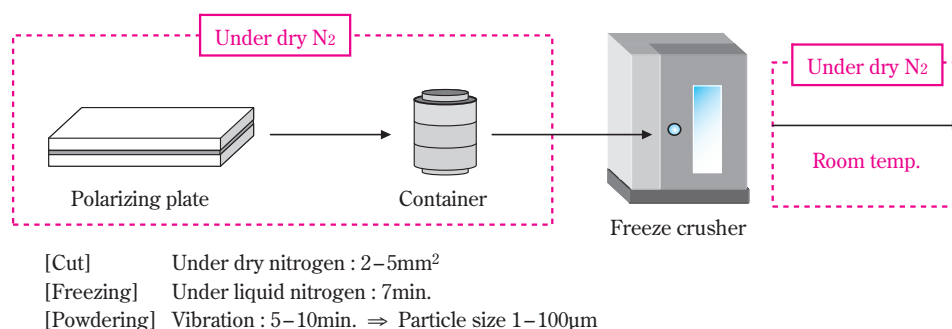


Fig. 12 The preparation method of fine powder

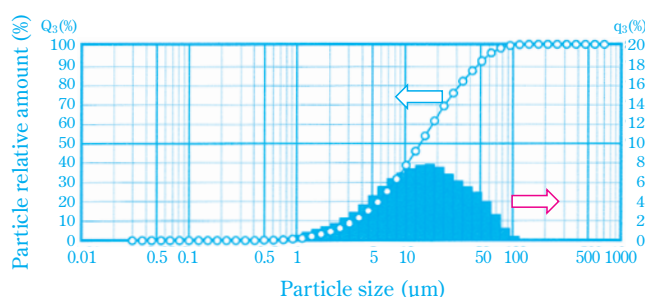


Fig. 13 Particle size of fine powder derived from a polarizer

実際に偏光子を凍結粉碎した際の粒度分布例をFig. 13に示した。高分子フロッスキームの目安である60～80メッシュ（約400～300µm）以下の粒子径サイズの粉碎物が得られており、未反応ホウ酸のキレート抽出の試料として問題ないと考えられる。

[処理手順]

- 裁 断：不活性ガス雰囲気下で偏光板を2～5mm角に裁断し、粉碎容器に入れる
- 凍 結：液体窒素で7分間冷却して凍結させる
- 粉 碎：凍結粉碎機で5～10分程度かけて粉碎する
- 取り出し：不活性ガス雰囲気のまま室温までもどし粉末試料を取得する

Table 3 Amount of unreacted boric acid in polarizer

	Freeze Powdering (Condition)	Extract condition	B content (ICP-AES) (µg/g)	B content (wt%)	Measured [B(OH) ₃] (%)
1	Freeze Powdering (Under Air)	Under Air 24 h, at rt	8	0.04	0.2
2	Freeze Powdering (Under Dry N ₂)	Under Dry N ₂ 24 h, at rt	7	0.03	0.2
3	Freeze Powdering (Under Dry N ₂)	Under Air 24 h, at rt	8	0.04	0.2

ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
 Extract solution: 2-ethyl-1,3-hexanediol/chloroform (10/90 v/v)

(3) 偏光板の分析

2-エチル-1,3-ヘキサジオールによる抽出法は、分析目的の未反応ホウ酸を選択的にクロロホルム層に抽出できることから、ホウ素を定量すればホウ酸換算により未反応ホウ酸を定量することができる。

偏光板中の未反応ホウ酸が微量であった場合でも高感度分析できることから、ホウ素の含量分析法としてICP-発光測定を選択することとした（検量線：ホウ素標準液、定量下限：1µg/g (1ppm)）。

① 凍結粉碎の影響確認

凍結粉碎により微粒子化すると吸湿の恐れがある。そこで粉碎時や分析前処理中の吸湿の影響を確認するために、大気雰囲気での凍結粉碎や微粒子の大気暴露などを行い、ホウ酸含量値の比較を行った。ここでは偏光板よりも雰囲気の影響を受けやすいと考えられる偏光子を試料として、実験を行った。

Table 3に示す通り、粉碎容器に大気雰囲気ですりを入れても、微粒子化した試料を大気雰囲気ですり放置、溶液調製しても、ホウ酸含量は若干高め傾向はあるが分析値は変わらなかった。凍結粉碎した試料の吸湿性および脱架橋によるホウ酸の溶出も急激に増加することはなかった。凍結粉碎試料の大気暴露による重量変化も確認したが、数時間で1%程度重量増加（吸湿と推定）するものの、その後は安定しており時間とともに吸湿する傾向は見られなかった。

以上の結果から、凍結粉碎によって微粒子化した試料への湿度の影響は予想以上に小さく、粉碎試料への吸湿が未反応ホウ酸分析に及ぼす影響は無視しうる程度と考えられた。

② ホウ酸添加実験

ホウ酸を含まない市販PVA粉末にホウ酸を添加した模擬試料を用いて、クロロホルム抽出-ICP発光分析の妥当性を検証した。PVAに対して0.2%~2%相当量のホウ酸を添加して定量分析した結果、やや高めの数値となるものの良好な回収率が得られた (Table 4)。一定の割合で回収率が高くなった理由はPVA粉末がクロロホルムを吸収することで溶液中のクロロホルムが減少し、見かけのホウ酸濃度が高くなったためと考えられる。偏光子、偏光板と比較して市販PVA粉末はクロロホルムの吸収量が多く、溶液中で膨潤状態となることが確認されている。

③ 偏光板の分析結果

実際の偏光子、偏光板について未反応ホウ酸の定量分析を行った (Table 5)。測定例1のPolarizer 1は、測定例2のPolarizer 2に比べて製造時においてホウ酸架橋処理後の洗浄を強化した偏光子であり、未反応ホウ酸量の違いが分析できている。さらにPolarizer 2で作成した偏光板の測定例3は偏光子と保護フィルムの組成比から計算して妥当な数値であった。

以上の結果から、2-エチル-1,3-ヘキサジオール/クロロホルム溶液をキレート剤として用いた本法によって、偏光板に残存している未反応のホウ酸を正確に定量分析できていると考えられる。

④ 試料前処理の妥当性再確認

Table 5と同じPolarizer 1を用いて、凍結粉碎の効果および抽出溶媒の影響 (2-エチル-1,3-ヘキサジオール/クロロホルム溶液と水との比較) を行った (Table 6)。

Table 4 Amount of boric acid in PVA powder

	Amount of Boric acid addition	Weighing Value (mg)	B Content (ICP-AES) (µg/g)	B Content (wt%)	Boric Acid (wt%)	Addition Recovery Rate (%)
1	0.2%	PVA: 514.0 Boric acid: 1.1	54	0.052	0.29	140
2	1.0%	PVA: 515.3 Boric acid: 5.0	240	0.231	1.30	130
3	2.0%	PVA: 506.5 Boric acid: 10.0	500	0.489	2.75	140

Table 5 Amount of unreacted boric acid in polarizer

	Measurement 1	Measurement 2	Measurement 3
Sample*	Polarizer 1	Polarizer 2	Polarizing plate
Pre-cut	1cm square	2-5mm square	
Freeze powdering	Freeze powdered	Freeze powdered	Freeze powdered
Extract solution	2-ethyl-1,3-hexanediol / chloroform (10/90 v/v)		
Extract condition	24 h, at rt	24 h, at rt	24 h, at rt
Measured [B(OH) ₃]	0.2wt%	0.37wt%	0.054wt%

* Polarizer 1 was rinsed with water more strongly than Polarizer 2.

Polarizing plate consists of the three layer of Protective film A / Polarizer 2 / Protective film B.

Table 6 Amount of unreacted boric acid in polarizer

	Measurement 4	Measurement 5	Measurement 6
Sample	Polarizer 1	Polarizer 1	Polarizer 1
Pre-cut	2mm square		
Freeze powdering	Non Freeze powdered	Non Freeze powdered	Non Freeze powdered
Extract solution	2-ethyl-1, 3-hexanediol/chloroform (10/90 v/v)	D ₂ O	
Extract condition	168 h, at rt	168 h, at rt	1 h, at 80°C
Measured [B(OH) ₃]	< 0.01wt%	8.7wt%	22wt%

凍結粉碎により微粒子化していない試料は1週間抽出溶媒に浸漬させていても未反応ホウ酸をクロロホルム層に抽出することは出来なかった。また水で抽出した場合、室温でも徐々に脱架橋して水層にホウ酸が溶出してこることが確認された。

以上の結果から偏光板中の未反応ホウ酸を定量するには、凍結粉碎による微粒子化と2-エチル-1,3-ヘキサジオール/クロロホルム溶液による非水系抽出法の組み合わせが必須であることが判明した。

まとめ

今回我々が開発した偏光板中の未反応ホウ酸分析法の検討結果を以下にまとめた。本分析法は、水や加熱の影響を受けやすい偏光板から簡単かつ温和な条件で未反応ホウ酸を選択的に抽出できる分析法であり、REACH規制の対応を判断するのに役立つ定量法である。また、本分析法は偏光板に限らず高分子化合物に幅広く適応できる分析法である⁹⁾。

- ① 偏光板（および偏光子）は水と反応して、架橋しているホウ素も簡単に溶出してしまうため、非水系の分析法が必要であった。
- ② 微粒子化した偏光板は安定かつクロロホルムには不溶であった。
- ③ 偏光板中の未反応ホウ素は2-エチル-1,3-ヘキサジオール/クロロホルム（10/90）溶液で選択的にクロロホルム層に抽出され、ICP-発光分析で高感度定量が可能であった。
- ④ 未反応ホウ酸のキレート抽出は室温で効率よく反応が進行した。

おわりに

昨今の分析機器の発展は目覚しく、より高感度で高分解能な装置が次々と開発・発表されている。新規な前処理技術や測定手法などの進歩も速く、より高速に多検体を分析処理したり、反応雰囲気下で「その場」観察が可能であったり、あるいは非破壊で局所解析を行うなど、これまで困難であった分析や解析が可能となってきている。これら最新技術を調査、導入検討することは、分析技術のレベルアップだけでなく、製品開発やトラブル解決への貢献にも効果が大きい。

一方で、昔から技術蓄積されてきた一般的な化学分析や前処理法、機器管理体制など技術とノウハウが一体となった分析体制も一朝一夕では得られないものであり、研究動向に合わせて最適な分析法を提供することで研究開発において重要な役割を果たすことが出来ると考えられる。

今回の偏光板中の未反応ホウ酸分析法では、水中の微量ホウ酸分析法であるキレート抽出法やその抽出効率を向上させるための凍結粉碎法など一般的化学分析を活用している。単に高感度分析装置だけでは分析することが難しい案件であり、不安定な試料や平衡状態にある微量な分析対象に対しては、測定試料を安定化させる前処理やサンプリングが重要であると感じた。

今後も最新技術の調査・導入とともに試料ハンドリング技術の蓄積を心がけたい。

[注釈]

なお、本研究の成果は2011年12月に名古屋で開催された国際学会のIDW '11 (The 18th International Display Workshops 2011) で発表され、IDW Outstanding Poster Paper Awardを受賞した。

引用文献

- 1) 住友化学(株), 特開2009-104062 (2009).
- 2) “分析化学便覧”, 改訂4版, 日本分析化学会編, 丸善(株) (1991), p.259.
- 3) “新実験化学講座9, 分析化学1巻”, 日本化学会編, 丸善(株) (1976), p.71.
- 4) M. Shibayama, M. Sato, Y. Kimura, H. Fujiwara and S. Nomura, *Polymer*, **29**, 336 (1987).
- 5) K. Yamada, T. Shimizu, K. Deguchi, S. Ando, H. Kamada and T. Kobayashi, *Polymer Preprints, Japan*, **60** (1), 654 (2011).
- 6) T. Ito, T. Miyazaki, D. Ogomi, K. Watanabe, M. Miyatake and K. Tashiro, *Polymer Preprints, Japan*, **60** (1), 1047 (2011).
- 7) L-M. Zeng, H-Y. Wang and Y-L. Guo, *J Am Soc Mass Spectrom*, **21**, 482 (2010).
- 8) JIS K 0102 工業排水試験方法, 184 (2008).
- 9) 住友化学(株), 特開2011-209306 (2011).

PROFILE



國政 誠也
Seiya KUNIMASA

住友化学株式会社
情報電子化学品研究所
主席研究員



森本 真次
Shinji MORIMOTO

住友化学株式会社
情報電子化学品研究所
上席研究員



田崎 誠
Makoto TASAKI

住友化学株式会社
情報電子化学品研究所
研究員



梅井 学
Manabu TOGAI

住友化学株式会社
基礎化学品研究所
研究員



山田 公美
Hiromi YAMADA

住友化学株式会社
情報電子化学品研究所
主任研究員