トピックス

水酸化マグネシウムの市場調査（第２報）
―市販難燃剤用水酸化マグネシウムの品質調査―

峯尾隼人，加留部智彦，正岡功士

Magnesium Hydroxide Market Research (II)
— Quality survey of commercial magnesium hydroxide for flame retardants —

Hayato Mineo, Tomohiko Karube and Koji Masaoka

要　旨

難燃剤用水酸化マグネシウムに求められる品質を把握するため，市販の難燃剤用５製品，比較とした工業用４製品を収集して組成分析およびSEM観察を実施するとともに，価格について調査した．難燃剤用製品には海水，苦汁，ブルーサイト鉱石由来のものがあり，海水，苦汁由来の製品の方がブルーサイト鉱石由来の製品よりも高価格であった．海水，苦汁由来の難燃剤用製品の平均粒径は210 nm–1,030 nmであり，粒径が小さな製品ほど高価格であった．このことから，分散性の高い小粒径の製品を製造することが商品性の向上に繋がると考えた．また，小粒径の製品では凝集と思われる塊が観察され，商品性を低下させる要因になり得ると考えられた．一方，海水，苦汁由来の難燃剤用製品の純度は99.20–99.82%であり，工業用製品（98.20–98.73%）よりも高かったことから，難燃剤用には一定以上（本検討では99.20%以上）の純度が必要であると考えられた．

1. 緒　　言

前報では，製塩苦汁から水酸化マグネシウム（MH）を製造する場合のターゲットと課題を明らかにすることを目的として，市販MHの種類，用途，取引量，価格などについて調査した[1]．その結果，取引価格が比較的高く，需要もある難燃剤および医薬用をターゲットとすることが妥当であると結論付けた．

本報では，難燃剤用MHに求められる品質を把握するため，市販の難燃剤用MHを収集して組成分析およびSEM観察を実施した．

2. 難燃剤用MHの概要

MHはノンハロゲン系の難燃剤であり，分解生成物が酸化マグネシウムと水であることから，安全性の高い難燃剤として知られている．近年，世界的な環境問題への関心の高まりやEUにおけるハロゲン系難燃剤の規制などにより，MHの難燃剤としての需要が増加している[2]．MHは難燃効果が低く，難燃剤として十分な効果を発揮するためには，被添加材料に対して，40–70%程度の多量の添加が必要である[3]．そのため，MHの品質は被添加材料の難燃性以外の物性にも大きな影響を与える．例えば，粒径が小さく，分散性が高いMHを難燃剤として用いた場合，被添加材料の機械的強度および難燃性は高まるが，加工性が低下する[4]．また，MHに含まれる不純物は被添加材料の着色や熱劣化の原因となる[5]．これらのことから，難燃剤用MHの開発においては，粒径，形状，組成などの制御が必要であると想定される．

3. 調査方法

3.1　試料

本調査では国内主要メーカーから購入，あるいはサンプルとして入手した難燃剤用MH計５製品を対象とした．比較として汎用品である工業用MH計４製品と併せて計９製品を試料とした．対象試料の一覧を**Table 1**に示す．記載

Table 1　Sample list

No.	Use	Raw material	Product price ratio (-)
1	Flame retardant	Seawater or Bittern	6.7
2	Flame retardant	Seawater or Bittern	5.6
3	Flame retardant	Seawater or Bittern	5.0
4	Flame retardant	Seawater	4.4
5	Industrial	Seawater	3.3
6	Industrial	Seawater	2.8
7	Industrial	Seawater	1.8
8	Industrial	Seawater	1.7
9	Flame retardant	Brucite ore	1.0

情報のうち，原料は各メーカーのウェブサイトより入手した．製品価格の比は，各メーカーへ問い合わせて入手した製品価格を，最も安価であったNo. 9の製品価格で除して算出した．

3.2　分析

3.2.1　組成分析

Table 1の試料を水に溶解し，ICP-OESを用いてCa，B，Fe，Al，Na，Mn，K，Cu，Znを，イオンクロマトグラフィーを用いてSO_4，Cl，Brをそれぞれ定量分析した．

Br以外の分析については，試料2.5 gを秤量瓶に量りとり，140℃で3時間以上乾燥させた．乾燥した後，デシケータ内で常温になるまで放冷し，重量を測定してこれを乾燥試料とした．この秤量瓶に超純水（Millipore製Milli-Q水）を加えて分散させ，MHと当量となるように硝酸（1＋9）を加え，乾燥試料を含む全量を250 mLメスフラスコに移し入れて溶解させた．ここで，溶解を促進させるため，超音波照射装置（アズワン製ASU-20M）を用いて，周波数40 kHz，出力360 Wの超音波を30分間以上照射した．試料の溶解を目視で確認し，超純水を用いてメスアップして検液とした．一方，Br分析については，別途，試料0.5 gを量り取って乾燥試料を作成し，酸として1 M塩酸を用いて同様に検液を調製した．

検液をシリンジフィルター（Minisart製S6534-FMOSK，孔径0.2 μm）でろ過した後，所定濃度に希釈し，ICP-OES（Agilent製，5110 ICP-OES），イオンクロマトグラフィー（Dionex製ICS-1600）にて分析した．

なお，硝酸は和光純薬製の精密分析用63％試薬を，塩酸は和光純薬製の1 M容量分析用滴定液を用い，機器分析用の標準試薬にはいずれも和光純薬製のJCSS準拠1,000 ppm試薬を適宜希釈して用いた．

3.2.2　不溶解分分析

試料を所定条件で溶解させ，溶け残った試料を不溶解分とし，その重量を測定するとともに目視で観察した．試料10 gを前項と同様に乾燥させた後，重量を測定してビーカー内で200 mLの超純水に分散させ，MHと当量となるように硝酸（1＋9）を加えた．ここで，前項と同様に超音波を照射して溶解を促進させた．溶液をガラス繊維フィルター（Whatman製GF/C，孔径1.2 μm）にてろ過し，ろ物を50 mLの超純水で5回洗浄して，ろ紙ごと110℃で60分間乾燥させた．これをデシケータ内で常温まで放冷し，重量を測定するとともに目視で観察した．

3.3　SEM観察

SEM（日本電子製，JSM-6701F）を用いて，試料を10,000–50,000倍の倍率で観察した．また，SEM画像中で無作為に選んだ一次粒子60個の最大長を計測し，この平均値を平均粒径として算出した．

4. 結果および考察

4.1　粒径および粒子形状

SEM画像中で観察された一次粒子の平均粒径，標準偏差を**Table 2**に，平均粒径と価格比との関係を**Fig. 1**に示す．なお，試料No. 9は粒子径のばらつきが大きく，3.3項の方法は測定に不向きと判断し，メーカーウェブサイトに掲載されている当該製品の粒径を平均粒径として記載した．

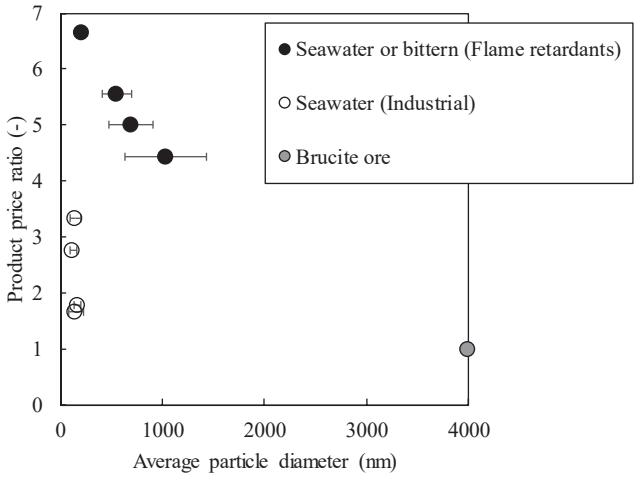

Fig. 1　Correlation between average particle diameter and product price

Table 2　Average particle diameter and standard deviation of primary particles

No.	Use	Raw material	Average particle diameter (nm)	Standard deviation (nm)
1	Flame retardant	Seawater or Bittern	210	50
2	Flame retardant	Seawater or Bittern	560	140
3	Flame retardant	Seawater or Bittern	690	210
4	Flame retardant	Seawater	1,030	400
5	Industrial	Seawater	140	50
6	Industrial	Seawater	150	30
7	Industrial	Seawater	170	30
8	Industrial	Seawater	150	70
9	Flame retardant	Brucite ore	4,000※	–

※Particle diameter posted on HP of the manufacturer

海水，苦汁由来の難燃剤用製品（No. 1–4）の平均粒径は 210–1,030 nm であり，価格は平均粒径が小さくなるほど高かった．このことから，難燃剤用は粒径が小さいほど商品性が高くなると考えられる．2 項に記載したとおり，難燃剤用 MH は粒径が小さく，分散性が高いほど，被添加材料の難燃性および機械的強度が高くなる[4–6]．このことから，より小粒径で分散性を保持できる製品の付加価値が高くなると推察される．なお，工業用製品（No. 5–8）の平均粒径は 140–170 nm であり難燃剤用製品よりも小さかったが，価格比は海水，苦汁を原料とした難燃剤用製品よりも小さかった．同程度の平均粒径を有する難燃剤用と工業用とでは純度が異なっており，詳細については次項で述べる．

各試料の SEM 画像を **Fig. 2** に示す．難燃剤用，工業用の別に関わらず，海水，苦汁由来の製品は主に六方晶系の板状結晶であり，一部，凝集と思われる 1–5 μm 程度の塊が確認された．塊は工業用全 4 製品で数多く確認され，難燃剤用には特に粒径が小さい製品で確認された．上述したように難燃剤用 MH では粒径が小さく，分散性が高いことが求められるが，晶析工程で一次粒子を小さくすると比表面積が増加して MH の凝集抑制が難しくなると考えられる．

なお，ブルーサイト鉱石由来の製品（No. 9）は海水，苦汁由来の難燃剤用製品と比較して，平均粒径が大きかった．また，形状は不定形であり，凝集は確認されなかった．

4.2　製品組成

4.2.1　不純物

Table 3 に組成分析結果を示す．海水，苦汁由来の難燃剤用製品からは不純物として，SO_4，Ca，Cl，B，Br，Fe，Al，Na が定量された．各含有量は SO_4（0.06–0.53%）＞Ca（0.02–0.20%）＞Cl（0.02–0.12%）＞B（0.05% 未　満）＞Br（0.02–0.03%）＞Fe（0.02% 未 満）≒ Al（0.02% 未 満）＞Na（0.01% 未満）の順で多かった．比較的多く含有されている不純物は SO_4，Ca，Cl，B であり，海水由来の不純物であると考えられる．特に SO_4 は含有量の製品ごとのばらつきが大きく，純度への寄与が大きかった．

純度と価格比との関係を **Fig. 3** に示す．海水，苦汁由来の難燃剤用製品の純度は99.20–99.82%の範囲であり，工業用製品（98.20–98.73%）よりも高額であった．このことから，難燃剤用には一定以上（本検討では99.20%以上）の純度が必要であると考えられた．Table 3 より，工業用の主要な不純物は難燃剤用と同じく SO_4，Ca，Cl，B であることから，付着母液の除去方法が製品スペックの区分けとなっている可能性が示唆された．

不溶解分測定後のろ紙の写真を **Fig. 4** に示す．ろ別された不溶解分は灰色，茶色または黄土色であった．難燃剤用，工業用の別や原料，不純物組成と不溶解分の色との関係は見いだせなかった．Table 3 に不溶解分含有量を追記する．海水，苦汁由来の製品（No. 1–8）では不溶解分含有量は 0.1–0.4%であり，難燃剤用，工業用の別による差はみられなかった．

ブルーサイト鉱石由来の製品は純度が低く，海水，苦汁由来の製品と比較して，Ca，Fe，Al，Mn の含有量および不溶解分含有量が多かった．鉱石由来製品では粉砕以外の

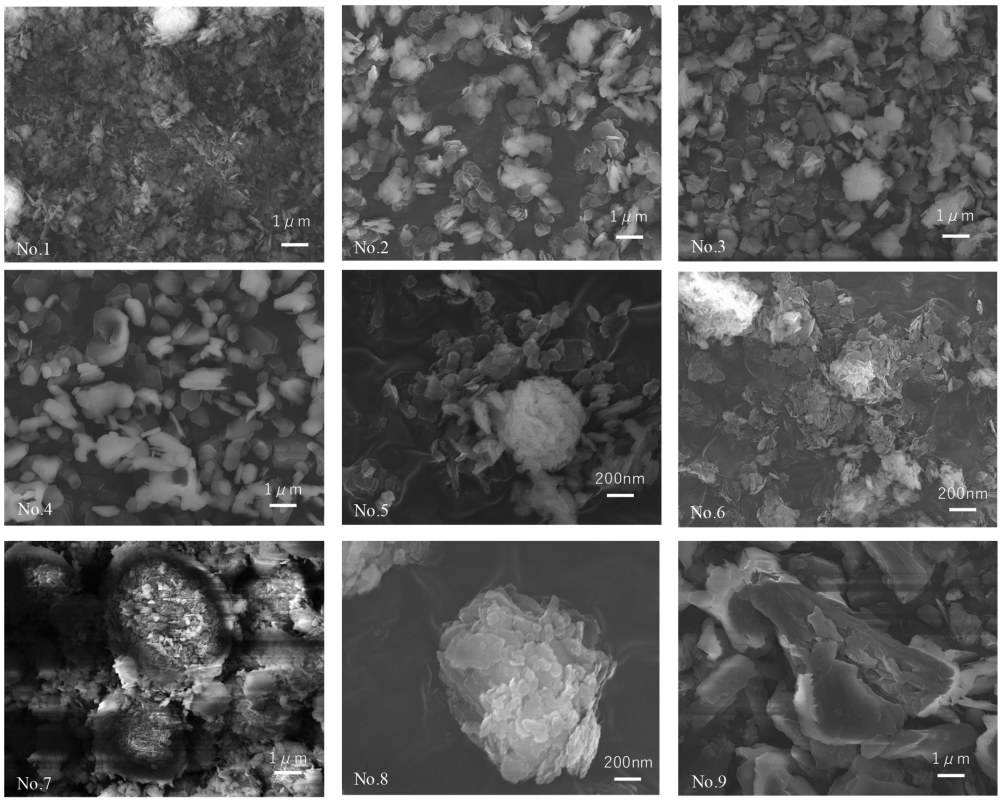

Fig. 2　SEM image

Table 3　Measurement results of MH composition and insoluble matter

（g/100 g-140℃ dry crystal）

No.	Ca	Cl	B	Br	SO_4	Na	Al	Fe	Mn	Purity※※	Insoluble matter
1	0.20	0.12	0.05	0.03	0.07	＜0.01	0.02	0.02	＜0.01	99.50	0.1
2	0.15	0.04	0.03	0.03	0.53	＜0.01	0.01	0.02	＜0.01	99.20	0.2
3	0.02	0.02	0.03	0.02	0.51	＜0.01	0.01	＜0.01	＜0.01	99.38	0.4
4	0.06	0.02	＜0.01	0.02	0.06	0.01	＜0.01	＜0.01	＜0.01	99.82	0.1
5	0.13	0.05	0.01	0.02	1.03	＜0.01	0.01	0.01	＜0.01	98.73	0.2
6	0.31	0.07	0.08	0.03	1.05	＜0.01	＜0.01	0.01	＜0.01	98.45	0.1
7	0.47	0.06	0.07	0.02	0.81	0.01	0.01	0.02	＜0.01	98.54	0.2
8	0.54	0.07	0.08	0.02	1.04	0.01	0.02	0.02	＜0.01	98.20	0.3
9	0.02	0.96	0.02	＜0.01	0.02	0.29	0.06	0.01	0.02	98.60	3.8

※According to the measurement results for K, Cu, Zn, and Ni, all samples were 0.01% or less.
※※Calculated by the deduction method（excluding insoluble matter）

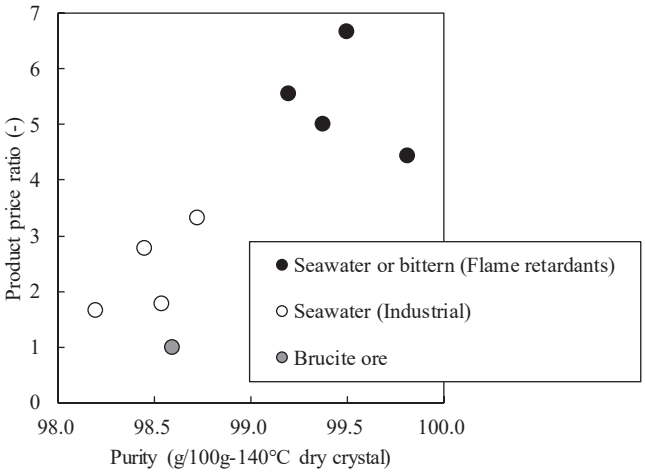

Fig. 3　Correlation between purity and product price ratio

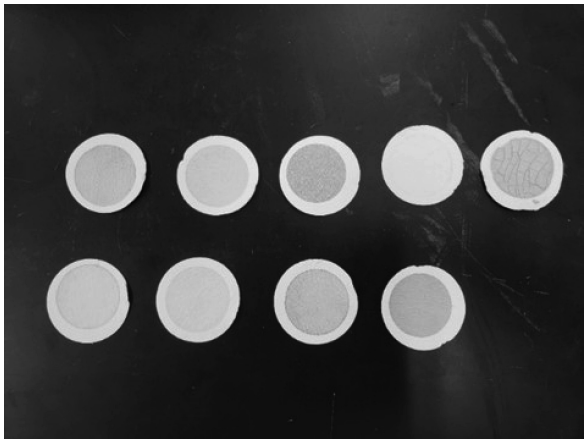

Fig. 4　Filter paper after measuring insoluble matter（No. 1–5 from top left, No. 6–9 from bottom left）

工程は無い[7]ことから，これらは鉱石に含有している成分であると考えられる．

5. 結　　言

難燃剤用 MH に求められる品質を把握するため，市販の難燃剤用 MH を収集して組成分析および SEM 観察を実施するとともに，価格について調査した．その結果，海水，苦汁由来の難燃剤用製品の平均粒径は 210 nm–1,030 nm であり，粒径が小さい製品ほど価格は高かった．このことから，分散性の高い小粒径の製品を製造することが商品性の向上に繋がると考えられた．また，平均粒径の小さい製品では凝集と思われる塊が観察され，商品性を低下させる要因になり得ると考えられた．一方，海水，苦汁由来の難燃剤用製品の主要な不純物は SO_4 であり，難燃剤用製品には，一定以上の純度（本検討では99.20%以上）が必要であると考えられた．

Reference

1）H. Mineo, T. Karube and K. Masaoka, Magnesium hydroxide market research (I), *Papers of research institute of salt and sea water science*, **23**, 29–33（2021）（Japanese）
2）Magnesium Hydroxide Market – Global Industry Analysis and Opportunity Assessment 2016–2026, Future Market Insights（2017）
3）N. Itoh and H. Yoden, Effect of Nanosized Magnesium Hydrate Particle on Flame Retardancy for Epoxy Polymer Composites, *Netto waku porima*, **26**, 147–154（2005）（Japanese）
4）T. Hirose，水酸化マグネシウムの技術動向，*Journal of the Society of Rubber Science and Technology, Japan*, **75**, 327–329（2002）
5）エコ材料の最先端 電線におけるノンハロゲン難燃材料の開発状況，Japan electric cable technology center, Inc.（2004）
6）K. Nagata, S. Hikasa, H. Nigo, K. Maekawa, M. Yoshihara and Y. Komiyama, Interfacial Structure and Mechanical Properties of Ethylene-Octane Copolymer Filled with $Mg(OH)_2$ Modified by Ethylene-b-Acrylate Copolymer Composite, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **38**, 237–243（2002）（Japanese）
7）BSI 生物科学研究所，「肥料製造学」水酸化マグネシウム，（http://www.bsikagaku.jp/f-industry/Mg(OH)2-industry.pdf）（accesed 2020.2.19）