

研究助成研究成果報告書

令和3年8月19日

公益財団法人江野科学振興財団
理事長 江野真一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名

渡邊 順 司



記

1.研究課題名

和 文 水不溶性の親水性ポリマーブレンドによるポリ塩化ビニルの可塑化と材料表面の親水化
英 文 Plasticize of Poly(vinyl chloride) by Blending Water-insoluble Hydrophilic Polymer and Hydrophilization on the Surface

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 渡邊順司	ローマ字表記 Junji WATANABE
所属大学・機関名 甲南大学	英訳表記 Konan University
学部・部課名 理工学部	英訳表記 Faculty of Science and Engineering
役職名 教授	英訳表記 Professor

3.共同研究者 (下段 英訳表記)

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名) なし	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)

4. 英文抄録 (300 語以内)

Poly(vinyl chloride) (PVC) is widely used in our consumer products and industrial materials. Originally, PVC shows hard mechanical property, due to the strong cohesive force among the polymer chains. Blending with a plasticizer such as di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), the mechanical property in PVC converts to soft. So, transparent sheet and tube are produced. However, following two kinds of serious problems should be improved. One is an inhibition of migration of the plasticizer. The polymer materials easily degrade after the migration. Another problem is regulations such as REACH (The Regulation for Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals) and RoHS (Restriction on Hazardous Substances). In this regulation, most of the DEHP derivatives are listed and target. From these problems, polymeric plasticizer was proposed. The most favorable characteristic is inhibition of the migration due to the chain entanglement between PVC chain and polymeric plasticizer.

In this study, hydrophilic poly(methoxyethyl acrylate) (PMEA) was selected as the polymeric plasticizer. PVC was dissolved in good solvent along with acrylate monomer. The mixed solution was heated, and then the acrylate monomer was thermally polymerized. The resulting solution was poured onto glass dishes, the solvent was removed under reduced pressure. The resulting PVC membrane was evaluated in terms of surface wettability, mechanical property, and migration.

The plasticized membrane was slightly colored due to the thermal polymerization. The surface wettability was evaluated by using static contact angle measurement. The conventional PVC plasticized with DEHP showed hydrophobic. In contrast, the resulting PVC membrane plasticized with PMEA was significantly hydrophilic property. The mechanical property of the resulting PVC membrane was soft; however, it was inferior to the conventional PVC membrane. The migration of the plasticizer was evaluated by solvent extraction method. The PVC membrane was immersed in *p*-cymene, which can dissolve only the plasticizer. After given time, the PVC membrane was rinsed by hexane and dried under reduced pressure. The change in weight was compared with each PVC membrane. From the result, 50% of the polymeric plasticizer was remained in the PVC membrane, although DEHP was fully removed from the PVC membrane.

5. 研究目的

ポリ塩化ビニルは、可塑剤としてフタル酸（ビス 2-エチルヘキシル）のような低分子有機化合物を重量比で 50wt%程度添加して可塑化し、軟質材料に加工されている。ポリエチレンなどのプラスチックと比較して密度が高く（約 1.5 g/cm³）、プラスチックゴミのリサイクル時においては、水中に沈むため分別が容易である特徴を有している。しかしながら、ポリ塩化ビニルは現時点で以下の 2 つの問題を抱えている。

①可塑剤の移行

ポリ塩化ビニル製の材料では、低分子の有機化合物である可塑剤が経時的に表面に移行し、材料の硬化が進行して劣化する。また、アルコールなどの有機溶媒と接触すると、より容易に可塑剤が表面に移行して劣化するため、食品産業や医療用途での利用ができない。

②フタル酸アルキルエステルの使用規制

現在使用されているフタル酸系可塑剤は、EU で制定されている化学物質管理規則（REACH, The Regulation for Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals）や電気・電子機器に使用される特定有害物質規制（RoHS, Restriction on Hazardous Substances）など、規制対象物質になっており、代替技術の確立が急務となっている。

本研究では、可塑剤をポリマー化してブレンドすれば、ポリ塩化ビニル鎖との間で絡み合いが生じ、可塑剤の移行が抑制できると発想した。ポリマー材料は REACH や RoHS の規制対象物質ではないため、可塑剤の代替材料として有望である。ガラス転移温度が氷点下にあるものを可塑剤として選択し、使用環境の温度領域において高い分子運動性に基づく可塑化効果を期待する。さらに水不溶性でありながら親水性を示すポリマーを可塑剤として選択し、ポリ塩化ビニル材料の表面に親水性を付与する。この親水化は水溶液を移送するチューブ内への気泡の付着を完全に防止できるメリットがあり、食品産業や医療用途への応用が期待される。本研究ではポリマー可塑剤をポリ塩化ビニル中に均一にブレンドできる基本条件の検討と材料表面の親水化を目的として検討した。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

ポリ塩化ビニルは苛性ソーダ (NaOH) の製造時に副生する塩化水素中の塩素原子を活用できることから、工業的には安定的に製造・供給したい材料である。一方で、塩素を含むプラスチックであるため、焼却時のダイオキシン発生や現行のフタル酸系可塑剤の環境ホルモン様作用の懸念などが問題視された時代があった。現在では、焼却炉の性能向上により高温で処理できるようになり、また環境ホルモンとしての作用についても因果関係はないと理解されるようになり、ポリ塩化ビニルの一層の利用拡大が求められている。しかしながら、ポリ塩化ビニルの可塑剤が REACH や RoHS に代表される化学物質規制の対象となったことから、製品中に含まれる可塑剤量を厳密に制御する必要が生じるようになった。これまでに規制対象外となる誘導体による代替で対応してきたが、対象物質が拡大される可能性が高いため抜本的な解決策が求められてきていた。さらに低分子可塑剤の移行抑制についても未だに解決できていない。

本研究では、可塑剤を高分子量化するアプローチにより、ポリ塩化ビニル鎖との絡み合いによる移行抑制効果と化学物質の規制対象外とするなど、二つの問題点を同時に解決することを目的としている。しかしながら高分子同士を均一にブレンドすることは相溶性の観点で困難であるため、高分子可塑剤をポリ塩化ビニルに直接ブレンドできない。そこでポリ塩化ビニル溶液に高分子可塑剤の前駆体であるモノマーをブレンドし、熱重合により高分子量化する方法を考案した。本手法により、透明性が低いながらも可塑化と移行抑制効果、ブレンドした高分子可塑剤の性質を反映した表面濡れ性が認められたことから、有効性が示された。今後は、高分子可塑剤の分子設計と配合比の最適化を進め、現行のフタル酸系可塑剤を完全に代替できる基盤技術の確立を目指す。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

[1] 廣田雄紀, 渡邊順司: フタル酸系代替物及びブリード抑制を指向した高分子可塑剤の創製. 第 65 回高分子研究発表会 (神戸), Pb-12, 2020 年 7 月 10 日, 兵庫県民会館, 兵庫 (誌上開催).

[2] 渡邊順司, 高岸郁哉, 廣田雄紀: 可塑剤の移行抑制に向けた軟質ポリ塩化ビニルの創製. 第 70 回高分子討論会, 3T-01, 2021 年 9 月 8 日, 東京理科大学葛飾キャンパス, 東京 (オンライン開催).

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。< E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com >

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。
お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

研究助成申請書の電子ファイルは、エクセルファイルよりもワードファイルの方が文章の入力がしやすいので、変更していただくと今後の応募者が申請しやすくなると思います。

助成いただきありがとうございました。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上