

研究題目（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

研究題目（英文）：

Plasticize of Poly(vinyl chloride) by Blending Water-insoluble Hydrophilic Polymer
and Hydrophilization on the Surface

【緒言】

本研究では、硬質材料であるポリ塩化ビニル（PVC）の軟質化に必要な可塑剤を高分子量化するアプローチについて検討した。通常、PVC100部に対して50部以上の低分子可塑剤がブレンドされて軟質PVCが創製されている。典型的な低分子可塑剤は、フタル酸（ビス2-エチルヘキシル）（DEHP）であるが、PVC中での拡散速度が大きい
ため移行しやすく、また化学薬品規制の対象物質になるなど、抜本的な改善策が求められている。そこで、低分子可塑剤を高分子量化すると高分子鎖同士の絡み合いにより移行性が抑えられ、かつ化学薬品規制の対象外とすることができると考えた。具体的には、PVCを有機溶媒に溶かした後に高分子可塑剤の前駆体であるモノマーをブレンドし、この溶液を加熱することでモノマーを熱重合させて高分子量化させる。得られた溶液からキャスト膜を作製することで、高分子可塑剤を有する軟質PVCが得られる。PVCとポリマーを直接ブレンドするアプローチも考えられるが、ポリマー同士のブレンドは相溶性の観点から組成比等の調製条件の最適化が難しい。本研究のようにポリマー溶液中でモノマーを熱重合させることにより、溶液中にはPVCと高分子可塑剤がブレンドされた状態が構築され、余分な生成ポリマーは析出して系外に出されて排除されると考えられる。本アプローチによるPVCの可塑化について、親水性ポリマーのブレンドによる材料表面の親水化と併せて検討した。

【実験方法】

1) 熱重合による軟質PVC膜の作製

シクロヘキサノン3 mLに対して、PVCを0.4 gとモノマーである2-メトキシエチルアクリレート（MEA）を0.1 g加え、ブロックバスを用いて120°Cに加熱し、PVCを完全に溶解させた。均一溶液が得られた後、さらに120°Cで1時間加熱を続けてモノマーを熱重合させた。得られた重合溶液をシャーレに流延し、減圧乾燥により溶媒を留去してPVC膜を作製した。比較試料として、低分子可塑剤であるDEHPをブレンドしたPVC膜を作製した。

2) PVC 膜の柔軟性評価

二つに折り曲げた PVC 膜を 2 枚のガラス板で 1 分間挟み込み、上部のガラス板を取り除いて 2 分経過後の PVC 膜を撮影した写真から、折れ曲がっている膜の角度を見積もった。

3) 可塑剤の抽出試験

ポリ塩化ビニルに対して不溶であり、高分子可塑剤であるポリ (2-メトキシエチルアクリレート) (PMEA) や低分子可塑剤である DEHP を溶解する溶媒として、*p*-シメンを選択した。この溶媒は植物から抽出されるテルペン類の一つであり、トルエンのパラ位にイソプロピル基が結合した構造をしている。所定の大きさに切り分けた PVC 膜を *p*-シメンに浸漬し、所定時間浸漬後に PVC 膜を取り出して洗浄後、減圧乾燥を行った。*p*-シメンへの浸漬前後の重量変化から抽出された可塑剤量を見積もり、可塑剤の移行特性を評価した。

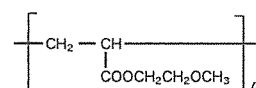
4) 膜の表面濡れ性の評価

PVC 膜表面の濡れ性の評価は、静的接触角測定により行った。水の滴下量を 3 μ L とし、滴下後 60 秒間の経時変化を測定した。

【結果および考察】

1) 熱重合による軟質 PVC 膜の作製

ポリマー可塑剤である PMEA の構造式を図 1 に示す。PVC の可塑化に必要な極性の高いエステル結合を有し、主鎖骨格が極性の低い構造となっている。



ポリ (2-メトキシエチルアクリレート) (PMEA)

熱重合法により得られた PVC 膜の写真を図 2 (a) に示す。透明性の高い膜が得られたが、膜全体が薄く褐色を呈していることがわかる。これは、120°C での加熱時に一部の PVC が熱劣化を起こしている可能性を示唆していた。しかしながら、透明性は高かったことから、熱重合により生成した PMEA と PVC 鎖との相溶性が高く、均一にブレンドできていることが示唆された。一方、低分子可塑剤である DEHP をブレンドした PVC 膜は無色透明であった (図 2 (b))。これらのことから、PVC 溶液の加熱時間を最小限にして熱劣化を回避し、これと同時に熱重合を促進させることができれば無色透明な膜が得られると考えられる。

図 1 ポリ (2-メトキシエチルアクリレート) の構造式

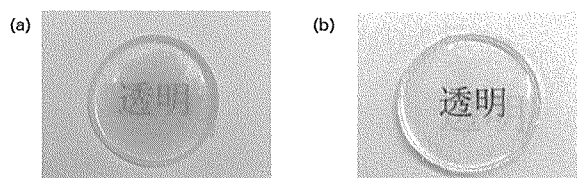


図 2 得られた PVC 膜：(a) 高分子可塑剤により得られた膜および (b) DEHP で可塑化された膜

2) PVC 膜の柔軟性評価

本研究では、二つ折りにした PVC 膜が二つ折りにする前の状態に復元するまでの過程を評価するために、図 3 に示すような柔軟性評価試験を実施した。この評価方法は簡易的なものであるが、柔らかさを定性的に判断する点で優れている。比較対照試料として低分子可塑剤が完全に元の形状に戻る（180 度を示す）挟み込み条件、すなわち 1 分間の挟み込みの後、2 分間の復元時間を基準として評価した。その結果を表 1 に示す。製膜に用いた PVC と可塑剤（モノマー）の合計量を 100 部として、可塑剤添加量を 10 部から 30 部まで変化させた結果を示している。可塑剤の添加量が増大すると PVC の使用量が減少することとなる。高分子可塑剤をブレンドした膜の復元度を示す角度が大きい値ほど元に戻りやすい、すなわち柔らかい膜であることを示している。表 1 より、可塑剤添加量が 20 部の PVC 膜において 69 度を示しており、他の添加量と比べて優位に大きな角度であった。一方、10 部もしくは 30 部の添加量では 53 度もしくは 60 度であり、20 部の時と比較してやや硬い膜であることが明らかとなった。本来であれば、30 部の膜は 20 部のものと比較して柔らかくなっていると予想されるが、そのような傾向は認められずやや硬化していた。理由については明らかにできていないが、PVC の可塑化と PMEA の絶対量が増大したことによる膜の硬化の両者がトレードオフの関係になっていることが示唆される。

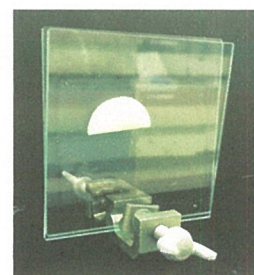


図3 PVC膜の柔軟性評価試験の様子

表1 熱重合系のPVC膜の柔軟度試験の結果^{a)}

可塑剤添加量 ^{b)}	高分子可塑剤ブレンドPVC膜	
	ポリ(2-メトキシエチルアクリレート)	
10部	53	
20部	69	
30部	60	

a) 値は度
b) ポリ塩化ビニルと可塑剤の合計は100部

3) 可塑剤の抽出試験

可塑剤の移行性評価として、所定の温度条件下で膜を保存し、表面に移行してきた可塑剤量を定量する方法が知られている。しかしながら高分子可塑剤の系では長時間を要することが想定されることと、膜内に残っている未反応モノマーとの区別がつかなくなることから、膜を溶媒に浸漬して可塑剤を抽出する方法を採用した。すなわち、PVC を溶解せずに添加された可塑剤成分のみを溶解する溶媒中に膜を浸漬し、可塑剤を抽出除去する方法である。この方法では、移行可能な可塑剤成分（未反応モノマーを含む）が強制的に抽出されると同時に、加速試験となっている。図 4 に結果を示す。モノマーを熱重合して得られた高分子可塑剤の系では、*p*-シメンに膜を浸漬後 20 分経過時の残留率が 65% となり、60 分経過後は 50% となった。この後 120 分経過後においても 50% が残留していたこ

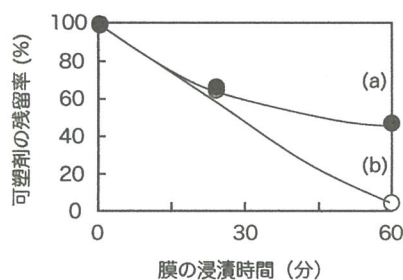


図4 高分子可塑剤の抽出試験結果：(a) 高分子可塑剤により得られた膜および (b) DEHPで可塑化された膜

とから、可塑剤の高分子量化によって移行抑制効果が生じていることが明らかとなった。溶媒に抽出されたのは、未反応モノマーを主とし、分子量が数百程度に満たないオリゴマーであると推定された。一方、低分子可塑剤である DEHP の膜では、20 分経過後は高分子可塑剤の系と同様に 65%の残留率であったが、60 分経過後にはほぼゼロパーセントとなった。このことは可塑剤の全量が抽出されたことを示していた。以上のことから、熱重合法による高分子可塑剤を PVC にブレンドする方法により、PVC 膜の可塑化と移行抑制効果を同時に実現できる可能性が明らかとなった。

4) 膜の表面濡れ性の評価

作製した PVC 膜の水に対する静的接触角測定を行い、高分子可塑剤による表面特性の変化について検討した。図 5 に結果を示す。低分子可塑剤である DEHP で可塑化した膜では、水の滴下後は 92 度を示し、その後緩やかに角度が低下して 60 秒後には 80 度となった (図 5 (b))。一方、高分子可塑剤を用いた PVC 膜では、滴下後は

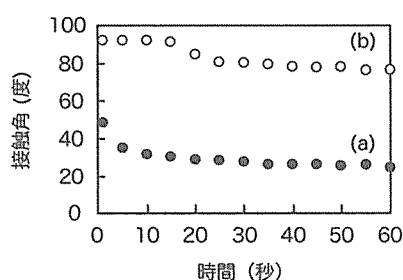


図5 高分子可塑剤の抽出試験結果：(a) 高分子可塑剤により得られた膜および (b) DEHPで可塑化された膜

50 度を示していたが速やかに角度の低下が認められ、60 秒後には 25 度となった (図 5 (a))。高分子可塑剤である PMEА は水不溶性でありながら親水性を示すポリマーであることから、この結果は製膜時に PMEА が PVC 膜の表面に偏析していることを示唆していた。すなわち、PMEА は可塑剤としてバルク内にブレンドされると同時に、表面偏析も生じていると考えられる。以上の結果から、高分子可塑剤としてブレンドしたポリマーの性質を膜表面に付与できることが可能であった。

【まとめ】

本研究では、ポリ塩化ビニルの可塑化において高分子化合物を用いることを考案し、高分子間の絡み合い効果による可塑剤の移行を抑制することを目的として検討した。その結果、以下の事項が明らかとなった。

- ・ポリ塩化ビニル溶液中でモノマーを熱重合することにより高分子可塑剤をブレンドする手法でポリ塩化ビニルが可塑化されることが明らかとなった。
- ・高分子可塑剤をブレンドしたポリ塩化ビニル膜は、調製時の高温処理により部分的に熱劣化が生じて薄い褐色を呈したが透明性の高い膜が得られることが明らかとなった。
- ・高分子可塑剤は溶媒抽出法を用いて強制的にポリ塩化ビニル膜から抽出しても膜内部に 50%残留することが明らかとなった。
- ・高分子可塑剤としてブレンドしたポリマーをポリ塩化ビニル膜の表面に偏析させて膜表面に機能を付与できることが明らかとなった。