

# プラスチック製品からの低分子化合物の溶出におよぼす溶媒の効果

## Effect of the Solvents on Elution of Low-molecular-weight Compounds from Plastics

生活工学講座 9630109 江河 明日香

### 【目的】

近年、プラスチック製品から溶出する低分子化合物（可塑剤、未反応モノマー）が内分泌攪乱物質（環境ホルモン）として話題となっている。そこで、機能水によりプラスチックの表面処理を行って、これら低分子化合物の溶出を抑制できるかについて調べることとした。

本研究では可塑剤が30%以上ふくまれているポリ塩化ビニル(PVC)を試料として選択し、超純水およびその電解水（カソード液には金属酸化物の除去能力が確認され、アノード液では油性汚れ・蛋白汚れの洗浄性が期待されている<sup>1)</sup>）による表面処理を行い、可塑剤の溶出抑制効果をジエチルエーテル抽出により調べるとともに、表面改質についても調べた。

### 【方法】

**試料：**ポリ塩化ビニルシート(厚さ1mm) 8g  
(5mm×5mmのチップ状に細断)

#### 処理溶媒：

- (1)超純水 (18MΩcm)
- (2)アノード液((1)の電解水, ORP=+300)
- (3)カソード液((1)の電解水, ORP=-200)

#### 処理方法：

- (1)超音波処理：超音波照射 5~120分
- (2)静置処理：室温(20~25°C)静置 1~60分
- (3)流水処理：流水処理装置 1~20分

#### 評価法：

- (1)紫外・可視吸光分析 (UV)

処理溶液の吸光度測定(200nm)により、処理溶媒への低分子化合物の溶出現象を間接的に評価した。

- (2)ガスクロマトグラフィ(GC)による分離定量  
処理後のPVCシート2gにジエチルエーテル4mlを加え、30°C、90分抽出した後、フタル酸ジ2エチルヘキシル(DEHP)を標準物質としてGC/FID(島津製作所)で分離分析した。

#### 測定条件：

気化室温度：220°C 検出器温度：260°C パージ流量：1ml/min サンプルタイム：1分 カラム：60°C(3分)→280°C(20°C/分)→15分
--

なお、この条件で溶出するDEHPの保持時間は13.15±0.02分である。

#### (3)接触角測定による表面張力の算出<sup>2)</sup>

リン酸トリクレシル、純水を標準液体として、処理したPVC表面に滴下し、ゴニオメータ式接触角測定装置(エルマ光学)により接触角 $\theta$ を測定した。 $\theta$ と各液体の表面張力 $\gamma$ (既知)からFowkesの式によりPVCの $\gamma$ を算出した。

### 【結果と考察】

#### (1)超音波照射法

超音波照射時間が長いほど処理液の吸光度 $A_{200}$ が増加する結果が得られ、PVCから低分子化合物が溶出しやすくなることがわかる(図1)。この処理したPVCからのDEHPの溶出は、いずれの溶媒でも抑制されるが、その効果は5~10分処理で最も高いこと、超純水とその電解アノード液で効果的である(図2)。処理液への溶出能と、処理後のDEHP溶出抑制能とは相関しないことが図1、図2からわかる。PVCの表面張力は処理時間5~10分で最小となりは低下し、DEHPの溶出しやすさと同じ傾向が観察された。

#### (2)静置法

カソード液とアノード液で静置処理した結果、1~5分処理において、DEHPの溶出が抑えられることが判明した(図3)。PVCの表面張力は1~2分処理により低下し、それ以上長時間処理をしても変化がない。

#### (3)流水法

カソード液で1分流水処理したPVCではDEHPの溶出量がいく分抑制される。アノード液処理PVCからのDEHP溶出量は、経時変

動が大きい。しかし、PVC の表面張力は、どちらの溶媒で処理しても未処理 PVC の表面張力よりも低下する。

(4) DEHP 溶出量と表面張力

表面張力が低下すると DEHP 溶出量は未処理 PVC のそれ以下に抑制される(図 4)。分子間力の強い高分子ほど表面張力は大きい<sup>3)</sup>ことと、可塑剤には高分子間の分子力を弱める働きがある<sup>4)</sup>ことから、処理溶媒との接触で PVC 表面の分子間力が弱まり(表面張力の低下)、DEHP が溶出しにくくなるのではないかと考えられる。

(5) 溶出抑制効果の持続性

超音波法で処理した PVC について、その保存経時変化の有無を DEHP 溶出量で比較した。図 5 は 5 分処理の結果である。処理後 20 日目の PVC では、超純水処理では溶出量が増加するのに対し、アノード液処理では、処理直後と同程度の溶出抑制効果が保たれることがわかる。

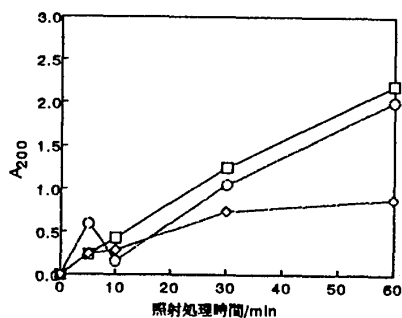
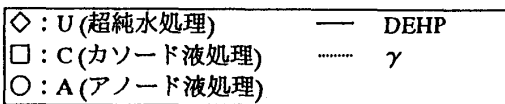


図1. 処理液の吸光度と時間の関係 (超音波法)

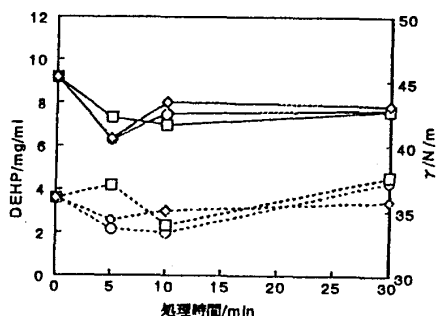


図2. 処理PVCからのDEHP溶出と表面張力 (超音波法)

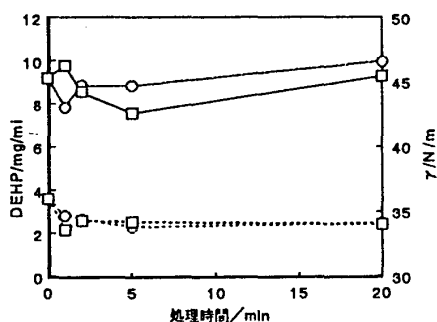


図3. 処理PVCからDEHP溶出と表面張力(静置法)

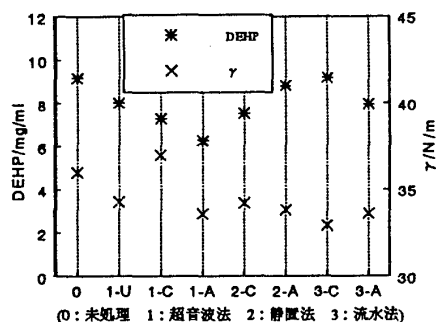


図4. DEHP溶出量と表面張力(5分)

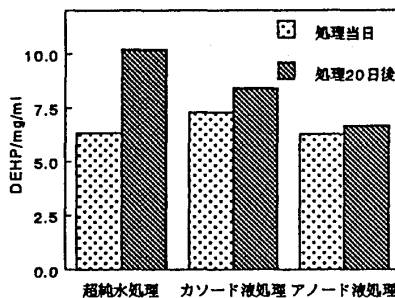


図5. 溶出抑制効果の持続性 (超音波法)

【まとめ】

- ・ 処理溶媒への溶出は、超音波を照射した時のみに生じる。
- ・ 超純水、その電解水(アノード液、カソード液)で PVC を処理すると、5~10 分でいずれの処理溶媒でも、DEHP の溶出が抑制される。
- ・ 処理方法では、超音波法が最も DEHP の溶出抑制に効果的である。
- ・ 表面張力はいずれの処理法においても、処理溶媒が電解水のときに低下する。

(指導教官 駒城 素子)

1) 橋本寿正ほか、「第 30 回洗浄に関するシンポジウム」, 1998, p31-36  
 2) 大谷麻美子; お茶の水女子大学修士論文, 1984  
 3) 和田八三久著, 「高分子の固体物性」, 培風館, 1971, p313  
 4) 皆川源信著, 「プラスチック添加剤ノート」, 工業調査会, 1996, p51