

# 過マンガン酸カリウム消費量に及ぼす軟質ポリ塩化ビニル コンパウンド配合物およびコンパウンディングの影響

高橋 恒夫

## 1. 緒 言

プラスチック製の器具や容器包装あるいは“おもちゃ”については公定分析法や業界の自主規制などがあり、その安全性の保持に関しては強い関心が払われている。その規制項目の1つとして、過マンガン酸カリウム消費量という項目があり、これにより酸化可能な物質すなわち有機物汚染の1つの指標となっているポリ塩化ビニル樹脂も水道用パイプ、空気入れおもちゃのストッパ

ーなど比較的生活に密接に結びついた分野あるいは幼児が口にする部分に使われている、また、ポリ塩化ビニル樹脂はそのまま単独で加工されるものでなく、可塑剤、安定剤、充填剤、顔料などを加え加工され最終製品となる樹脂であるので、これらの添加剤の過マンガン酸カリウム消費量に及ぼす影響を知るとはとくに安全な製品を作る上に極めて有用であると考えた。今回は、とくに軟質ポリ塩化ビニル・コンパウンドの組成物についての知見を報告する。

第1表 塩化ビニル樹脂製品の過マンガン酸カリウム消費量を  
規定または規制する法律と業界規制の一覧表

対 象 物		塩化ビニル樹脂製の器具および容器包装		お も ち ゃ	
規格または規制の通称		厚生省告示第178号* (昭和48年6月22日)	PLまたはJHP (昭和48年改正)	厚生省告示第257号* (昭和47年8月8日)	STまたは玩具安全基準 (昭和46年10月1日施行)
原規格または規制の正式名称		食品添加物等の規格基準の第3(器具および容器包装)の6の2として従来の434号から分離	塩ビ食品衛生協議会のPL規格 【業界自主規制】	食品添加物等の規格基準の第4として追加	(社)日本玩具協会の玩具安全基準 【業界自主規制】
試 験 方 法 等	温度×時間	60℃×30分	60℃×30分	40℃×30分	40℃×30分
	試験溶液の調製	①液体を満たすことができる容器=浸出溶液を滴らす ②液体を満たすことができない試料=表面積1cm <sup>2</sup> 当り2ml	厚生省告示第178号に同じ	①固形状の試料=表面積1cm <sup>2</sup> 当り2ml ②粒状の試料=0.1g当り2ml ③液状の試料=試料を約2mm厚になるようガラス製ペトリ皿にとり180°×15分加熱固化し、その表面積1cm <sup>2</sup> 当り2ml	①被検試料表面積1cm <sup>2</sup> 当り2ml ②**
	測定に使う試験液量	100ml	100ml	100ml	100ml
規制値(試験液に)対して		10ppm	10ppm	50ppm	別表による(下表)

ST 別 表	材料による区分		印刷されていないもの	印刷されているもの	** 最近、改正が行なわれ、厚生省告示第257号の②的な方法が入ったとき。 * いずれも食品衛生法に基く。
	シート状および管状から製造したもの		10ppm	50ppm	
	粒状から製造したもの		10ppm	50ppm	
	ゾル状から製造したもの		50ppm	50ppm	

## 2. 試験方法

現在実施されている分析方法と規制値をまとめて第1表に示した。

今回実施した方法はこの中でも比較的シビアと思われる方法、すなわち試料0.1g当り抽出液2mlという方法を用いて行なった〔厚生省告示第257号(昭和47年8月)〕。また、各成分の過マンガン酸カリウム消費量に及ぼす影響を明確にするために抽出温度は40°Cおよび60°Cの2水準とした。以下に実験方法の詳細について述べる。

### 2.1 試験溶液の調製

厚生省告示第257号(昭和47年8月)に従った。要約すると次の通りである。

固形状の試料(粒状のものを除く)にあたっては、試料をよく水で洗い、その表面積1cm<sup>2</sup>につき2mlの割合の40°Cに加温した水を取り、試料を浸した後、時計ザラでおおい、40°Cに保ちながらときどきかき混ぜて30分間放置する。

粒状の試料にあっては、試料を水でよく洗った後乾燥し、ついで、試料0.1gにつき2mlの割合の40°Cに加温した水を取り、試料を浸した後時計ザラでおおい、40°Cに保ちながらときどき混ぜて30分間放置する。

### 2.2 試験

2.1項で作成した試験溶液について次の試験を行う。

三解フラスコに水100ml、うすめた硫酸(1→3)5mlおよび0.01N過マンガン酸カリウム溶液5mlを入れ、5分間煮沸した後、液をすてて水で洗う。この三角フラスコに試験溶液100mlを取り、うすめた硫酸(1→3)5mlを加え、さらに0.01N過マンガン酸カリウム溶液10mlを加え、加熱して5分間煮沸する。ついで加熱をやめ、ただちに0.01Nシュウ酸ナトリウム溶液10mlを加えて脱色した後、0.01N過マンガン酸カリウム溶液で微紅色が消えずに残るまで滴定する。

別に同様な方法で空試験を行い、次式により過マンガン酸カリウム消費量を求めるとき、その量は10ppm以下でなければならない。

過マンガン酸カリウム消費量(ppm)

$$= \frac{(a-b) \times 1.000}{100} \times 0.316 \times f$$

ただし a: 本試験の0.01NKMnO<sub>4</sub>溶液の滴定量(ml)  
b: 空試験の0.01NKMnO<sub>4</sub>溶液の滴定量(ml)  
f: 0.01NKMnO<sub>4</sub>溶液の規定度係数  
0.01N溶液は作製後、1箇月以内に使用する  
0.01NKMnO<sub>4</sub>溶液は用時滴定する。

今回の実験の試験溶液の調製は軟質ポリ塩化ビニル・コンパウンドのペレットを用いたので、比較的抽出条件のきびしい粒状試料からの浸出液調製法によった。また、“おもちゃ”のみならず一般用途に用いられることもあるので、同一試料の60°C×30分の浸出(厚生省告示第178号の準用)についても参考のため測定した。

### 2.3 軟質ポリ塩化ビニル・コンパウンドのペレットの作成

第2表に示すような配合組成のコンパウンドを手持ちの試験用6"ロールを用い、標準混練条件としてロールの蒸気圧5~5.5kg/cm<sup>2</sup>Gで5分切りかえしながら混練りを行った。得られたシートは約3mm角に切断し抽出用の試料とした。

なお、ロール時間の過マンガン酸カリウムに及ぼす影響を調べるため、ロール巻き直後ならびに標準時間より長く混練した試料についても測定を行った。

## 3. 結果と考察

結果はまとめて第2表に、また各配合組成物の過マンガン酸カリウム消費量に及ぼす影響を第1図~第4図に示した。さらに、同一配合物のロール時間の過マンガン酸カリウム消費量に及ぼす影響については第5図に示した。

これらの結果を要約すると

1) 可塑剤の種類と配合部数でそのペレットの持つ過マンガン酸カリウムのおよその数値が決まり、例えば63PHR(per hundred resin)配合した場合、その抽出条件と過マンガン酸カリウム消費量との関係は次のようである。

抽出温度 40°Cの場合 可塑剤A 5.0 同B1.6

60°Cの場合 可塑剤A12.0 同B5.0

また、Aの方がその影響力が大きい。可塑剤Cはいわゆる二次可塑剤であるが、その添加効果は極めて弱く、可塑剤Aとの組合せでは40°Cで0.04ppm/PHR、60°Cでも0.12ppm/PHR。

2) 安定剤についても同様で、安定剤D、E及びFについて調査したが可塑剤A、C及び安定剤D、E、Fとの混合系においてはDは特異な挙動を示し、0.3PHR以下ではその影響力は大(40°Cの場合8ppm/PHR、60°Cの場合9.3ppm/PHR)であるが、0.3PHR以上になると顕著に減少する(40°Cで1ppm/PHR、60°Cでは影響なし)、Eは比較的影響力が大(40°Cで3.2ppm/PHR、60°Cで3.4ppm/PHR)であったが、Fは影響力は極めて小さい(40

過マンガン酸カリウム

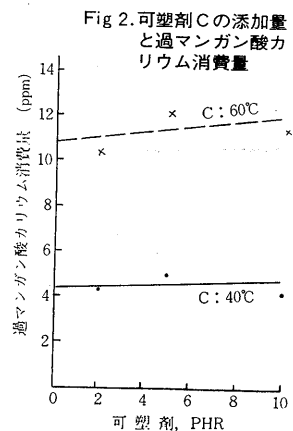
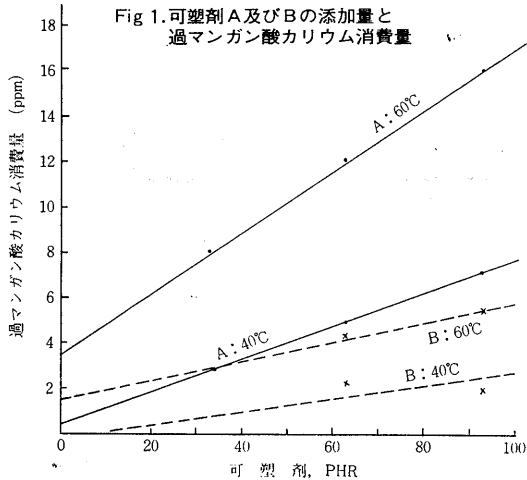
°C及び60°Cともに0.4ppm/PHR)

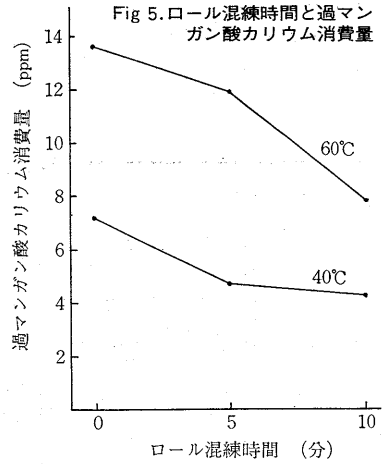
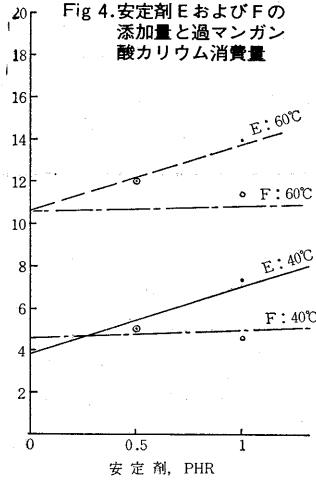
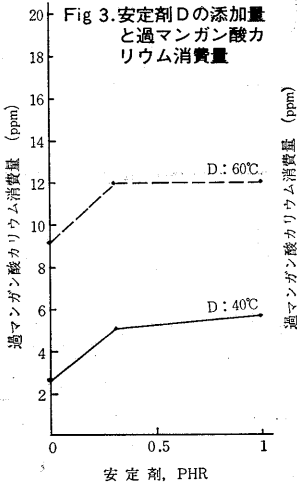
ロール混練時間はペレットの二次成形時の加工性  
 に関係があるので、この性質を損なわない限りよく  
 混練した方が好ましい。

3) ロールシートの混練も相当影響力をもっている。  
 ロール時間が長くなれば過マンガン酸カリウム消費  
 量は減少する。

第2表 実験結果

EXP. No. 摘要	1			◎2			3			4			5			6			7			8			9			10			11			12			13			14			15			16			17			18			19		
	目的			可塑剤Aの効果			可塑剤Cの効果			安定剤Dの効果			安定剤Eの効果			安定剤Fの効果			可塑剤Bの効果			ロール時間の効果																																			
				卷付直後			5分後			10分後																																															
樹脂	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←	100	←	←									
可塑剤A	33	63	93	63	←	←	63	←	←	63	←	←	63	←	←	63	←	←	63	←	←	63	←	←	63	←	←	63	←	←	63	←	←	63	←	←	63	←	←	63	←	←	63	←	←	63	←	←									
可塑剤B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
可塑剤C	5	←	←	2	10	5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←												
安定剤D	0.3	←	←	0.3	←	←	0	1	0.3	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←															
安定剤E	0.5	←	←	0.5	←	←	0.5	←	0	0.25	0.5	1	0.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←															
安定剤F	0.5	←	←	0.5	←	←	0.5	←	0.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←															
過マンガン酸カリウム消費量 ppm	2.8	5.1	7.1	4.3	4.1	2.6	5.7	3.8	4.7	5.1	7.3	4.3	4.6	0.2	2.2	1.9	7.1	4.7	4.3	4.6	0.2	2.2	1.9	7.1	4.7	4.3	4.3	8.0	11.9	16.1	10.4	11.4	7.4	15.2	10.9	11.4	12.4	13.9	9.2	12.0	2.7	4.3	5.4	13.6	11.9	7.9											





#### 4. 市販ペレットについての検討

市販ペレットについて改良前後のもの数点について、 $40^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の抽出を行って過マンガン酸カリウム消費量を測定した結果を第3表に示した。

第3表 市販ペレットの過マンガン酸カリウム消費量

	1	2	3	4	5	6	7	8
原ペレット	13.2	8.8	10.7	11.1	17.4	2.2	2.8	3.2
再練ペレット	5.7	4.1	4.0	4.1	5.7	—	—	—
再練：蒸気圧 5 kg/cm <sup>2</sup> × 3分 ロール練り：可塑剤：A						可塑剤：B		

可塑剤A使用時のものはこの場合でもロール混練により、過マンガン酸カリウム消費量を減少させることができる。

その後、可塑剤をBに替えたものでは極端に減少し、3項の実験結果を満足している。

その他の配合剤の効果についてはそれらの混合系での実験から結論づけるべきで、今ここでは述べない。

#### 5. 結論

プラスチックの安性性の尺度の1つとして過マンガン酸カリウム消費量が規定されている。今回はとくに配合物の種類の多い軟質用ポリ塩化ビニルコンパウンド・ペレットについての測定を行ない、それぞれの過マンガン酸カリウム消費量に及ぼす影響について検討した。結果は上述のように、比較効果を与えないものがあることもわかったが、ペレットの製造時の条件にも左右されることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 塩ビ食品衛生協議会編：「プラスチック添加剤の衛生性」(1970 幸書房)
- 2) 村井考一編：「可塑剤その理論と応用」(1973 幸書房)
- 3) 赤染義一：油化学