

■ 経常研究

プラスチックの色移りの機構に関する研究 (第2報)

尾形 正岐・阿部 治・西村 通喜・山田 博之

Study on the mechanism of colours migration to plastics (2nd Report)

Masaki OGATA, Osamu ABE, Michiyoshi NISHIMURA and Hiroyuki YAMADA

要 約

プラスチックの色移りに作用する因子や機構を推定するため、本報では因子として時間、荷重（圧力）、温度および湿度に注目し、アクリルとポリカーボネートを例としてとりあげ、色移りの実験を行った。実験は白色または透明板状のプラスチックに赤色板状プラスチックを接触させ、各因子を変えた場合の a^* 値を測色計で測定して比較した。温度、湿度を高くすると a^* 値が高くなる傾向にあった。軟質のポリ塩化ビニルを接触させた場合には表面にエステル系化合物と推測される析出物が見られ、析出物の量は温度、湿度を高くすると多くなる傾向が見られた。本報の結果と第1報の結果から、プラスチックの色移りに作用する因子としては温度、湿度、時間や荷重が挙げられる。色移りの機構としては、可塑剤分子の極性部分に顔料や染料の極性部分が引き寄せられて結びついており、温度、湿度や荷重を加えることで接触しているプラスチックに可塑剤とともに顔料や染料が移行していくと推測される。

1. 緒 言

プラスチックはわれわれの身近にある材料であり、あらゆる産業活動において欠かすことのできない材料である。山梨県富士工業技術センターが位置する山梨県東部富士五湖地域はプラスチックの射出成形や加工・組立を行う企業が多く、当センターにおいても射出成形や加工・組立をはじめとしてプラスチックに関する技術支援や研究を行っている。

プラスチックを成形する際には成形性を向上させるための可塑剤や着色させるための顔料（染料）を含む原料ペレットを加熱して成形する。

成形後のプラスチックは工場内での保管時あるいは輸送時、ユーザーの使用時に、色の異なるプラスチック製品と接触することにより色が移り、外観不良などといったトラブルを起こすことがある。こういったプラスチックの色移りの機構については十分に調査研究がなされておらず、色移りに作用する因子には何があり、その因子がどの程度色移りに寄与するのか、分かっていない。そこで本研究ではプラスチックの色移りに作用する因子を調べ、各因子を変化させたときの色移りの傾向をとらえ、色移りの機構を推定することを目的として実験を行った。第1報ではわれわれの身近にあり、外観が重視されるプラスチックの例としてポリ塩化ビニル（PVC）を取りあげ実験を行い、時間、荷重（圧力）、温度および湿度が色移りの機構に作用する因子であることを述べた。今年度はアクリルとポリカーボネート（PC）を取りあげ実験を行った。

2. 実験方法

図1に色移りの実験の概要を示した。白色または透明板状プラスチックの四隅に赤色板状のプラスチックを載せ、その上に 2kg, 4kg, 6kg, 8kg, 10kg のおもりを載せて（それぞれ 4.9×10^{-2} MPa, 9.8×10^{-2} MPa, 14.7×10^{-2} MPa, 19.6×10^{-2} MPa, 24.5×10^{-2} MPa に相等）、恒温恒湿槽（エスペック(株)製 PR-2KPH）内で温度と湿度を変えて実験を行った。組み合わせは、

(1) 10cm×10cm×0.2cm の白色板状のアクリルに

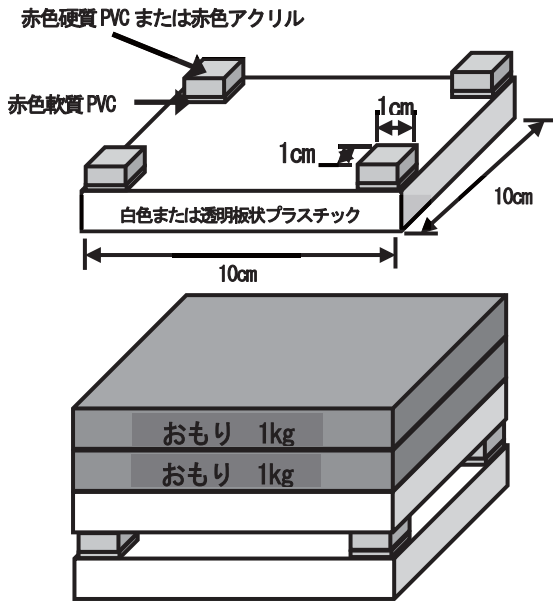
1cm×1cm×0.02cm の赤色板状の軟質ポリ塩化ビニルと
1cm×1cm×0.2cm の赤色板状のアクリルを載せた場合

(2) 10cm×10cm×0.2cm の透明板状のポリカーボネートに

1cm×1cm×0.02cm の赤色板状の軟質ポリ塩化ビニルと
1cm×1cm×0.1cm の赤色板状の硬質ポリ塩化ビニルを
載せた場合

の2通りである。

環境通過期間は約1ヶ月間とした。そして白色板状のアクリルと透明板状のポリカーボネートの表面で、赤色板状のプラスチックを接触させた部分の色の変化を測色計（日本電色工業(株)製 SD6000）で測定した。透明板状のポリカーボネートの色の変化は測定面の反対面に白色のアクリル板を重ねて測定した。おもりは1個が10cm×10cm×3.7cm のアルミニウム合金（A5052）で質量は1kgであり、複数個を重ねて荷重を調節した。測色計の測定では、 a^* 値に注目した。 $+a^*$ は赤方向、 $-a^*$ は緑方向を表す指標である。



上：おもりを載せない場合 下：2kgのおもりを載せた例
図1 色移りの実験の概要

2-1 温度、湿度、荷重（圧力）が色移りに及ぼす影響について

温度 20℃、湿度 50%の条件下と温度 45℃、湿度 90%の条件下で、2kg、4kg、6kg、8kg、10kgのおもりを載せて荷重を加え（圧力をかけ）、それぞれの圧力をかけた場合の a^* 値を比較した。温度 20℃、湿度 50%の条件は通常の作業環境を想定した条件であり、温度 45℃、湿度 90%の条件は第 1 報の実験のうち、色移りが最も進んだ（ a^* 値が最も高くなった）条件である。

2-2 表面析出物について

温度、湿度、荷重（圧力）を変えて実験を行い、析出物が見られる場合には、10cm×10cm×0.2cm の白色板状の亚克力にアルミニウム箔を巻き、上記と同様の実験を行い、赤色軟質のポリ塩化ビニルを接触させた部分の析出物を成分分析した。成分分析は析出物を電子顕微鏡（株）日立ハイテクノロジー製 SU3500）で観察し、電子顕微鏡に付属するエネルギー分散型 X 線分析装置（株）堀場製作所製 EMAX Evolution X-Max20）と、赤外線分光光度計（日本分光(株)製 FTIR-6100 IRT-3100）を用いて行った。

3. 結果

3-1 アクリルへの色移りについて

表 1 および図 2 と図 3 に、白色板状の亚克力に赤色板状の亚克力および軟質ポリ塩化ビニルを載せ、温度 20℃、湿度 50%を保持し 34 日経過した場合と、温度 45℃、湿度 90%を保持し 32 日経過した場合の測色計による a^* 値の測定結果を示す。赤色板状の亚克力を載せた場合、赤

色軟質ポリ塩化ビニルを載せた場合ともに荷重を変えても a^* 値は大きく変化せず、目視では色移りは確認できなかった。ただし、赤色の亚克力を接触させた場合も赤色軟質のポリ塩化ビニルを接触させた場合も、温度 20℃、湿度 50%を保持し 34 日経過した場合に比べて温度 45℃、湿度 90%を保持し 32 日経過した場合の方が a^* 値が高くなる傾向があった。

表 1 白色板状の亚克力を用いて温度 45℃湿度 90%を保持し 32 日経過した場合と温度 20℃湿度 50%を保持し 34 日経過した場合の a^* 値の比較

| おもり kg | a^* | | | |
|--------|------------------|----------------|------------------|----------------|
| | 温度20℃ 赤色軟質PVC | 湿度50% 赤色亚克力 | 温度45℃ 赤色軟質PVC | 湿度90% 赤色亚克力 |
| 2 | -0.73 | -0.73 | -0.70 | -0.68 |
| 4 | -0.73 | -0.73 | -0.69 | -0.67 |
| 6 | -0.72 | -0.73 | -0.63 | -0.62 |
| 8 | -0.74 | -0.73 | -0.69 | -0.65 |
| 10 | -0.74 | -0.72 | -0.69 | -0.64 |

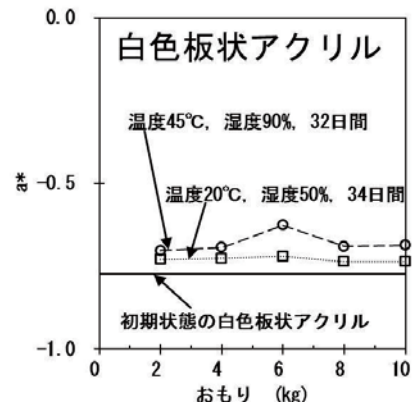


図 2 白色板状の亚克力に赤色軟質のポリ塩化ビニルを接触させおもりの荷重を変化させたときの a^* 値の変化

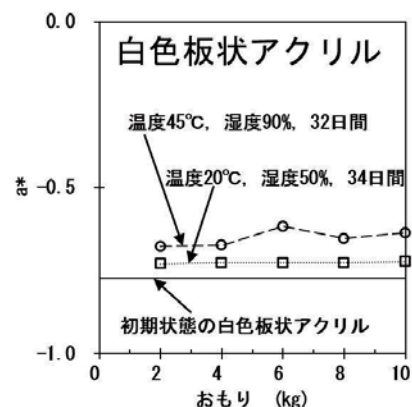


図 3 白色板状の亚克力に赤色の亚克力を接触させおもりの荷重を変化させたときの a^* 値の変化

3-2 ポリカーボネートへの色移りについて

表 2 および図 4 と図 5 に、透明板状のポリカーボネートに赤色板状の硬質ポリ塩化ビニルおよび軟質ポリ塩化ビニルを載せ、温度 20℃、湿度 50%を保持し 32 日経過した場

合と、温度 45℃、湿度 90%を保持し 32 日経過した場合の測色計による a*値の測定結果を示す。赤色板状の硬質ポリ塩化ビニルを載せた場合、赤色軟質ポリ塩化ビニルを載せた場合ともに荷重を変えても a*値は大きく変化せず、目視では色移りは確認できなかった。ただし、赤色硬質のポリ塩化ビニルを接触させた場合も赤色軟質のポリ塩化ビニルを接触させた場合も、温度 20℃、湿度 50%を保持し 32 日経過した場合に比べて温度 45℃、湿度 90%を保持し 32 日経過した場合の方が a*値が高くなる傾向があった。

表 2 透明板状のポリカーボネートを用いて温度 45℃湿度 90%を保持し 32 日経過した場合と温度 20℃湿度 50%を保持し 32 日経過した場合の a*値の比較

| おもり kg | a* | | | |
|--------|-------------|---------|-------------|---------|
| | 温度20℃ 湿度50% | | 温度45℃ 湿度90% | |
| | 赤色軟質PVC | 赤色硬質PVC | 赤色軟質PVC | 赤色硬質PVC |
| 2 | -1.06 | -1.15 | -1.04 | -1.05 |
| 4 | -1.05 | -1.09 | -1.03 | -1.05 |
| 6 | -1.06 | -1.13 | -1.04 | -1.04 |
| 8 | -1.09 | -1.08 | -1.02 | -1.02 |
| 10 | -1.07 | -1.08 | -1.04 | -1.02 |

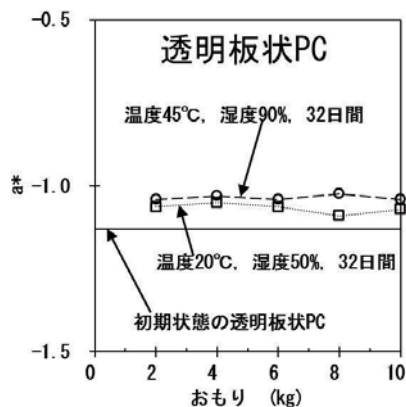


図 4 透明板状のポリカーボネートに赤色軟質のポリ塩化ビニルを接触させおもりを変化させたときの a*値の変化

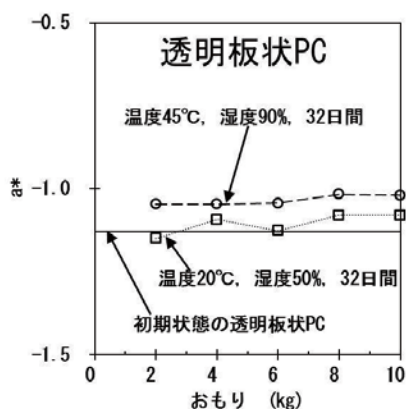


図 5 透明板状のポリカーボネートに赤色硬質のポリ塩化ビニルを接触させおもりを変化させたときの a*値の変化

3-3 アクリル表面の電子顕微鏡観察

白色板状アクリルと赤色軟質ポリ塩化ビニルを用いて色移りの実験を行ったときの、赤色板状軟質ポリ塩化ビニルを接触させた部分の白色板状アクリル表面の電子顕微鏡写真を図 6、図 7 に示す。比較のため、赤色のポリ塩化ビニルを接触させなかった部分の電子顕微鏡写真を図 8 に示す。図 6、図 8 は温度 45℃湿度 90%を保持し、32 日間経過した場合、図 7 は温度 20℃湿度 50%を保持し、34 日間経過した場合である。赤色板状の軟質ポリ塩化ビニルが接触していた部分はアクリルの表面に析出物が現れていた。

温度 20℃湿度 50%を保持し、34 日間経過した場合は、温度 45℃湿度 90%を保持し、32 日間経過した場合と比べると析出物の量は少なかった。

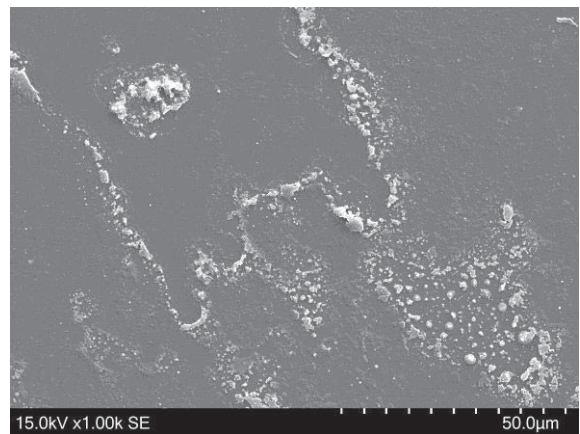


図 6 アクリル板に赤色板状の軟質ポリ塩化ビニルを接触させた部分の電子顕微鏡写真 (温度 45℃、湿度 90%、32 日間、10kg のおもりを載せた場合)

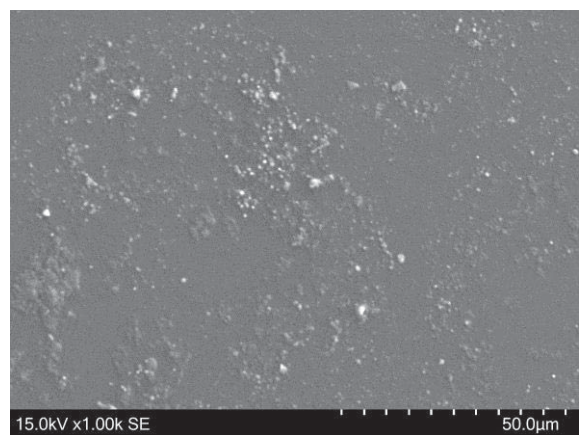


図 7 アクリル板に赤色板状の軟質ポリ塩化ビニルを接触させた部分の電子顕微鏡写真 (温度 20℃、湿度 50%、34 日間、10kg のおもりを載せた場合)

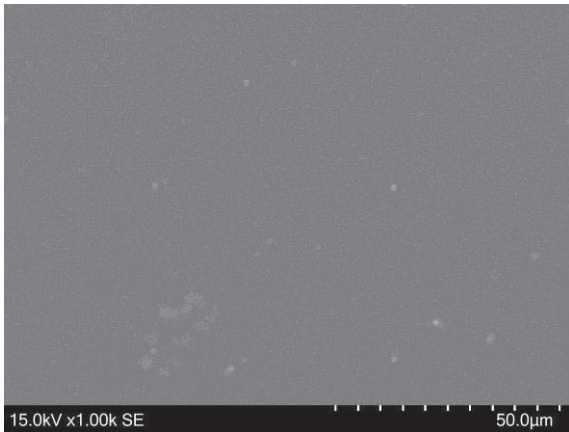


図 8 アクリル板に赤色板状の軟質ポリ塩化ビニルを接触させなかった部分の電子顕微鏡写真（温度 45℃、湿度 90%、32 日間）

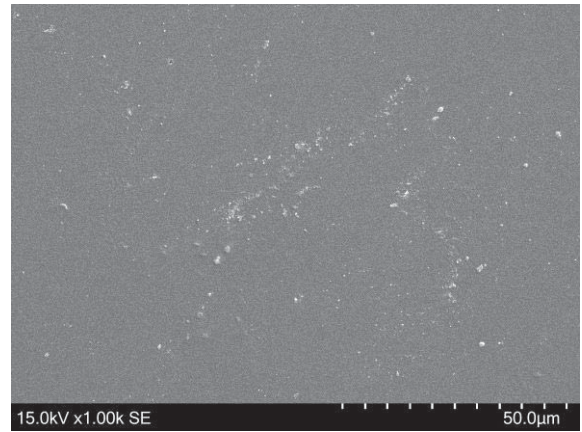


図 10 ポリカーボネート板に赤色板状の軟質ポリ塩化ビニルを接触させた部分の電子顕微鏡写真（温度 20℃、湿度 50%、32 日間、10kg のおもりを載せた場合）

3-4 ポリカーボネート表面の電子顕微鏡観察

透明板状ポリカーボネートと赤色軟質ポリ塩化ビニルを用いて色移りの実験を行ったときの、赤色板状軟質ポリ塩化ビニルを接触させた部分の透明板状ポリカーボネート表面の電子顕微鏡写真を図 9、図 10 に示す。比較のため、赤色のポリ塩化ビニルを接触させなかった部分の電子顕微鏡写真を図 11 に示す。図 9、図 11 は温度 45℃湿度 90%を保持し、32 日間経過した場合、図 10 は温度 20℃湿度 50%を保持し、32 日間経過した場合である。赤色板状の軟質ポリ塩化ビニルが接触していた部分はアクリルの表面に析出物が現れていた。

温度 20℃湿度 50%を保持し、32 日間経過した場合は、温度 45℃湿度 90%を保持し、32 日間経過した場合と比べると析出物の量は少なかった。

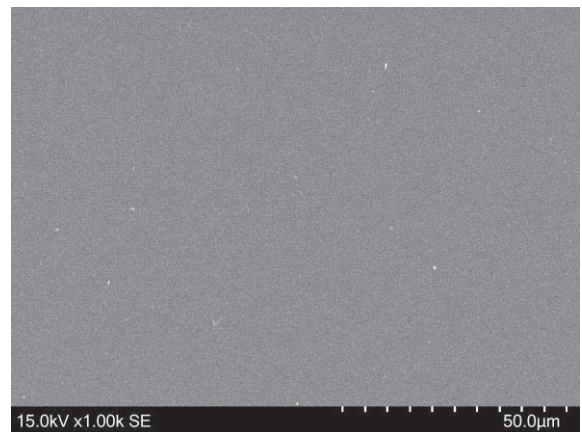


図 11 ポリカーボネート板に赤色板状の軟質ポリ塩化ビニルを接触させなかった部分の電子顕微鏡写真（温度 45℃、湿度 90%、32 日間）

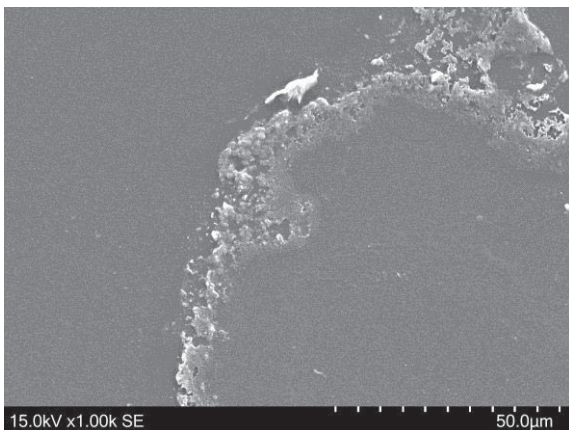


図 9 ポリカーボネート板に赤色板状の軟質ポリ塩化ビニルを接触させた部分の電子顕微鏡写真（温度 45℃、湿度 90%、32 日間、10kg のおもりを載せた場合）

3-5 アルミニウム箔表面析出物の電子顕微鏡観察と成分分析

板状のプラスチックにアルミニウム箔を巻き、赤色軟質のポリ塩化ビニルを接触させて実験を行うと、アルミニウム箔上に析出した。析出物を電子顕微鏡で観察し、エネルギー分散型 X 線分析装置（EDS）で代表的な元素について元素マッピングした結果を図 12 に、赤外線分光光度計（FT-IR）で分析した結果を図 13 および図 14 に示す。

図 12 に示す EDS による元素マッピングの結果から、析出物は炭素や酸素、塩素などを含んでいることが分かり、図 13 に示す FT-IR 分析結果のスペクトルと図 14 に示すスペクトルサーチの結果から、析出物はエステル系化合物（プラスチックに添加される可塑剤や安定剤、界面活性剤）であることが推測される。

FT-IR の分析では、10kg のおもりを載せ、温度 45℃、湿度 90%を保持し 32 日経過した場合のスペクトルに比べ

て、温度 20℃、湿度 50%を保持し 32 日経過した場合のスペクトルは強度が弱く、はっきりとしたスペクトルが得られなかった。

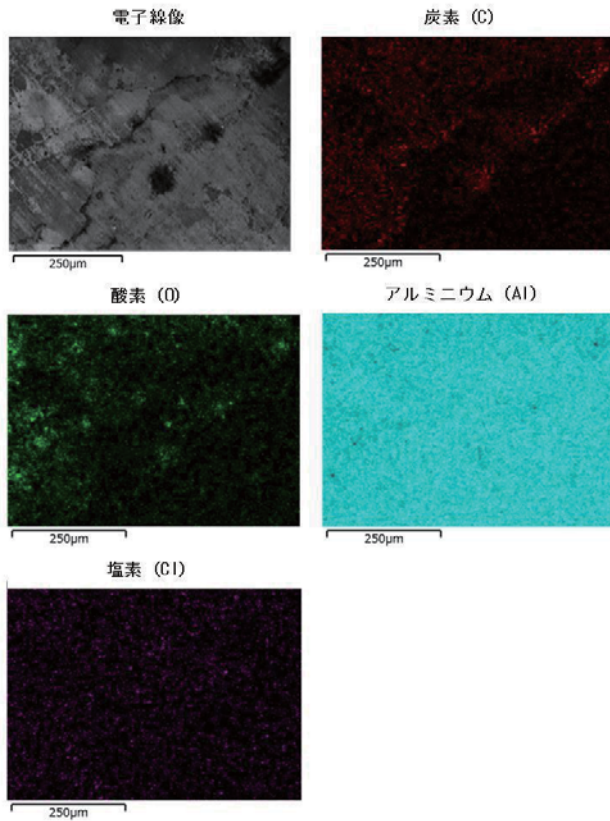


図 12 アルミニウム箔表面析出物を EDS で元素マッピングした結果（温度 45℃、湿度 90%、32 日間、10kg のおもりを載せた場合）

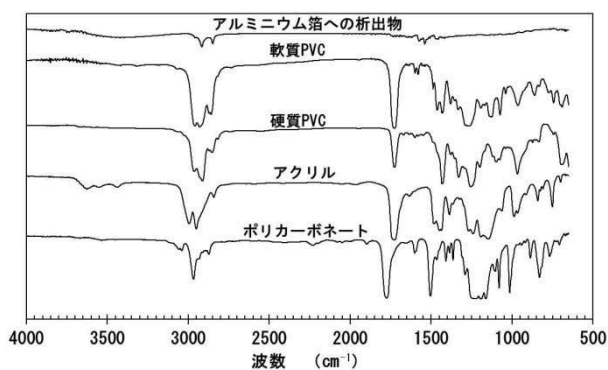


図 13 アルミニウム箔表面析出物の赤外線分光光度計スペクトル（温度 45℃、湿度 90%、32 日間、10kg のおもりを載せた場合）

| 項目名 | ハリユー | 単位 |
|------------------|--|----|
| Name | LUBRACAL 60 | |
| Source of Sample | WITCO CORPORATION, ORGANICS DIVISION | |
| Technique | NEATsSpectrometer= DigiLab FTS-40 | |
| Density | (Specific Gravity)= 1.02 | |
| Content | Solids Content= 60.0% | |
| Viscosity Data | (25C) 350 CPS | |
| Comments | Description= CALCIUM STEARATE-BASED AQUEOUS DISPERSION | |
| Use | PLASTICIZER; STABILIZER; LUBRICANT | |

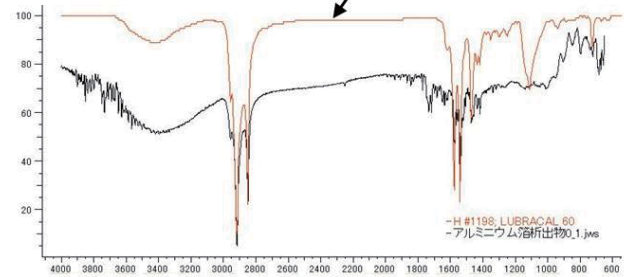


図 14 アルミニウム箔表面析出物の赤外線分光光度計スペクトルのサーチ結果（温度 45℃、湿度 90%、32 日間、10kg のおもりを載せた場合）

4. 考察

4-1 温度と湿度が色移りに及ぼす影響について

3-1 節と 3-2 節では、アクリルとポリカーボネートで色移りの実験をした場合、温度 20℃、湿度 50%を保持した場合に比べて、温度 45℃、湿度 90%を保持した場合の方が a^* 値が高くなる傾向にあることを述べた。このことから、温度および湿度は色移りを促進する要因であると考えられる。

4-2 色移りの機構について

本研究では、比較的可塑剤を多く含み、可塑剤が他のプラスチックに移行する事例や、可塑剤の移行とともに他のプラスチックに色移りする事例（たとえば京都府¹⁾、可塑剤工業会²⁾）が報告されているポリ塩化ビニルを取りあげ、実験を行った。ポリ塩化ビニルのポリマー分子にはプラスやマイナスといった電氣的な偏りがあり、分子同士が強く引き合っていて分子間の距離が短くなっている。可塑剤分子には極性部分（プラスやマイナスといった電氣的な偏りがある部分）と非極性部分があり、ポリマー分子の間に入り込んでポリマー分子の接近を妨げていると考えられている³⁾。プラスチックの色移りの機構は次のように推測される。ポリ塩化ビニルに含まれる顔料分子は極性部分があり、顔料分子の一部は可塑剤分子の極性部分に引き寄せられて可塑剤分子と結びついている。温度が高くなることによりポリマー分子、可塑剤分子や顔料分子の運動が盛んになり、可塑剤分子と顔料分子はポリマー分子から離れる。さらに温度や荷重が加わることで可塑剤分子と結びついている顔料分子は接触している別のプラスチックに可塑剤とともに移

行し、ポリマー分子の間に入り込んでいくと推測される。

本年度の研究結果から、アクリルやポリカーボネートは、ポリ塩化ビニルに比べて他のプラスチックからの色移りを受けにくいことが分かった。この要因としては、ポリ塩化ビニルのポリマー分子に比べてアクリルやポリカーボネートのポリマー分子は電気的な偏りが小さく、可塑剤分子がアクリルやポリカーボネートのポリマー分子に引き寄せられにくいいため、ポリマー分子の間に入り込みにくいと推測される。

5. 結 言

本研究では、われわれの身近にあり、外観が重視されるプラスチックを例にとり、色移りの実験を行った。

第1報ではポリ塩化ビニルを例にとり、色移りの実験を行った。ポリ塩化ビニルの場合には温度、湿度、荷重（圧力）および時間が色移りに作用する因子であると考えられた。特に軟質のポリ塩化ビニルの場合には温度や湿度を高くすることで a^* 値は高くなり、温度や湿度が色移りに作用していると考えられた。

本報ではアクリルとポリカーボネートを例にとり、実験を行った。アクリルとポリカーボネートはポリ塩化ビニルほど他のプラスチックから色移りを受けなかったものの、温度、湿度を高くすることで a^* 値は高くなる傾向にあった。軟質のポリ塩化ビニルをアクリルとポリカーボネートに接触させた場合にはアクリルとポリカーボネートの表面に析出物が見られ、析出物の量は温度、湿度を高くすると多くなる傾向が見られた。FT-IR の分析結果から、析出物はエステル系化合物（プラスチックに添加される可塑剤や安定剤、界面活性剤）であると推測された。

これらの結果から、以下のことがわかった。

- プラスチックの色移りに作用する因子としては温度、湿度、荷重や時間が挙げられる。
- プラスチックの色移りの機構としては、プラスチックのポリマー分子に結びついている可塑剤分子の極性部に顔料分子や染料分子の極性部分が引き寄せられて結びついており、温度、湿度や荷重を加えることで可塑剤分子と結びついた顔料分子や染料分子が接触しているプラスチックに移行していくものと推測される。
- ポリ塩化ビニルに比べてアクリルやポリカーボネートが他のプラスチックから色移りを受けにくいのは、ポリ塩化ビニルのポリマー分子に比べてアクリルやポリカーボネートのポリマー分子は電気的な偏りが小さく、含まれる可塑剤分子がアクリルやポリカーボネートのポリマー分子に引き寄せられにくく、ポリマー分子の間に入り込みにくいと推測される。

参考文献

- 1)京都府：京都府消費生活安全センターくらしの情報ひろば、<http://www.pref.kyoto.jp/shohise/15400119.html>
- 2)可塑剤工業会：暮らしの中の可塑剤、P.1-17(2004)
- 3)塩ビ工業・環境協会：
http://www.vec.gr.jp/anzen/anzen2_1.html