高分子劣化の研究動向と将来展望 —循環型社会における役割—

大澤 善次郎*

1. はじめに

18世紀後期の産業革命に始まる科学技術の進歩は、20世紀に見事に開花し、人類はかつて経験したことのない豊かさを享受してきた。しかし、20世紀後半は大量生産・消費・廃棄システムを背景にした経済成長により資源とエネルギーの消費と共に環境破壊をもたらし、20世紀末には循環型社会の構築に迫られ、その兆しが芽生えるようになった。新ミレニウムを目前にして2000年は個人、企業そして行政が一体となり人類の健康および生活環境保全のための社会システムを構築しなければならない元年である。

このような社会の流れの中であって、20世紀初期に誕生した高分子科学はいちじるしい進歩を遂げ、安価で豊富な石油資源を背景に高分子工業を進展させプラスチック時代を出現させるにいたった。そして高分子製品は日用品から農・水産業用、工業用、医療用などあらゆる分野に普及し社会・経済活動にとって不可欠になるに及んで、使用済みになった高分子製品は環境破壊の典型的要因一つとして常に注目を浴びてきた。一方、廃棄プラスチック処理技術の開発も進み、多面的な対策が試みられ、すでに実用化されている例も少なくない。しかし、高分子産業が21世紀の循環型社会に融和し更なる発展を遂げるためにも、より優れた技術開発が望まれている。このような観点から、首題について解説したいと思う。

2. 研究動向

2.1 自動酸化機構の確立

材料の劣化は人類が天然の素材を生活の手段として利用し始めて以来ずっとつきまとい続けてきた問題である。しかし、劣化の起こる理由は近代科学が発展するまで知る由もなかった。この劣化現象に大気中の酸素が深くかかわっていることに気付いたのは19世紀後半であり、材料の劣化問題が研究の対象に取り上げられるようになったのは、天然ゴムの実用化が急務になって以来のことである。この複雑な劣化機構は先人達のためめ

努力により徐々に解明され自動酸化機構が確立された(図-1参照)¹⁾。ことに今世紀はじめに設立された英国ゴム協会の研究者らが中心的な役割をはたしたが、彼らが辿った道のりは決して平坦なものではなく、しばしば相反する見解が提案されるなど、紆余曲折を経ながら徐々に劣化に対する理解が深められ、統一された理論が生まれるようになった。その過程で今日当然のことと理解されている重要な事象が提案された^{1,2)}。たとえば、劣化における酸素の関与(1861: Hoffman, A. W.); 金属銅による劣化促進(1890: Thomson, W.); 過酸化物の生成(1922: Moureu, C., Defraissie, C.)とその構造研究(1925: Staudinger, H.); 酸化防止剤の役割(1927: Backstrom, H. L. J.); 金属触媒の作用機構(1931: Wieland, H., Haber, F.); フリーラジカルの関与(1933: Ziegler, F.); ヒドロペルオキシドの生成と連鎖反応(1939: Criegee, R.); 酸化防止剤の活性水素の役割(1947: Boland, J. L.)などがあげられる。

図-1 自動酸化機構

〔氏名〕 おおさわ ぜんじろう
 〔現職〕 足利工業大学 客員研究員
 〔趣味〕 俳句、音楽鑑賞、旅
 〔経歴〕 55年群馬大学工学部応用化学科卒、同年(株)興人富山研究所、62年New York州立大学修士課程修了。群馬大学講師、助教授、教授を経て98年退官、同名誉教授。瀋陽化工学院名誉教授。

平成12.4.5受理

A Research Trend and Future Aspects for Polymer Degradation
—A Role in the Circulation System Society—

Zenjiro OSAWA

* 足利工業大学

栃木県足利市大前町268-1 (〒326-8558)

2.2 社会的動向と研究の流れ

戦後の経済復興の中で息づき始めた高分子産業は、安価な石油と大量生産技術の確立を背景に着実に発展してきた。そして、社会情勢の目まぐるしい変遷に翻弄されながらも、オイルショックや様ざまな厳しい試練を乗り越えてきたが、21世紀の循環型社会構築を目前にして新たな展開が求められている。この推移を図-2のように概観した。

高度成長と軌を一にして発展してきたわが国のプラスチック産業は、70年代初期にはその生産量は約500万トン/年に達すると同時に廃棄プラスチック問題が顕在化するようになった。さらに、80年代後半にはプラスチック生産量は約1200万トン/年に達し、廃棄プラスチック問題は地球的規模に拡大し、90年代始めのバブル経済の崩壊による金融危機、経済不況、雇用問題などわれはかつて経験したことのない社会問題を引きずりながら、21世紀を迎えようとしている。

一方、廃棄プラスチック対策については、すでに循環型社会構築の先例となる再利用、リサイクル、熱分解によるモノマーや薬品の回収などを中心とする開発研究が盛んに行われてきた。同時に光分解性や生分解性高分子についての研究もいちじるしく進展し、すでに一部実用化されるようになった。そして、それらに関するの学術会議が国内外で頻繁に開催され多くの英知が注がれた。このような流れの中にあつて、21世紀の循環型社会構築に向かって高分子劣化の研究も多様な展開が求められている。

2.3 研究の経緯

技術革新の進む中で展開されてきた高分子劣化研究の動向を、高分子の物性と耐久性に関係づけて図-3に示した。このように科学技術の進歩を支えてきた高分子素材も汎用高分子、汎用エンブラ、特殊エンブラ、そしてポリマーブレンド（アロイ）、複合材料など高性能・機能材料の開発と創製がためみなく続けられた。しかし、これらの材料はよりきびしい環境下で使用されるため、劣化研究に新しい課題を次々に提起してきた。この間、ポリオレフィンの劣化と安定化の基礎研究の進歩により、その耐久性・機能性は飛躍的に向上し、ポリオレフィンは主要な工業材料としての地歩を固めるにいたった。

このような多面的な研究については成書に詳しく述べられている¹⁻⁴⁾。ここでは筆者がとくに関心を抱いてきた課題を大略整理し、1) 高分子の化学構造と熱劣化挙動、2) 異種構造と不純物の影響、3) 劣化と固体物性の関係、4) 製造技術の進歩、5) 加工技術の進歩、6) 高性能の添加剤の開発などについて触れてみたい⁵⁾。

2.3.1 高分子の化学構造と熱劣化挙動

汎用高分子の熱分解反応（酸素不在下）はその反応様式にしたがつて主鎖の切断反応と側鎖の反応に大別され、前者はランダム分解と解重合に、後者は側鎖の脱離、架橋化、環化に分けられ、化学構造との関係が明らかにされた^{1,6)}。その成果は廃プラスチックの熱分解利用に対して多くの示唆を与えた。

酸素存在下での高分子の熱劣化（熱酸化）は、酸素を介したラジカル連鎖反応であり、自動酸化的に進む（図-1参照）た

め、酸素の拡散速度（酸素濃度）に支配的な影響を受け、高分子の構造の形態（morphology）、異種構造、不純物などと深くかかわっていることが示された。殊に結晶化度の影響が検討され、ポリエチレンの熱酸化反応は非晶領域で優先的に起こり、その際非晶領域での残留応力が除かれるために、結晶化し密度が増加すること、また、結晶性の高いポリ（4-メチルペンテン-1）（安定剤を含まない純粋のもの）は、嵩高い側鎖からなり、酸素の拡散が容易なために酸化され易いことなどが明らかにされた。

また、結晶化度は立体規則性と密接に関係しているため興味ある課題であつた。そして、アイソタクチックポリプロピレン（IPP）は三級炭素上のペルオキシラジカルによる隣接α水素の分子内引き抜き反応（back biting）を起こすため、アタクチックポリプロピレン（APP）より熱酸化しやすいことが示されてきた。このことは近年、より立体規則性の高いIPPやシンジオタクチックポリプロピレン（SPP）が合成されるようになりさらに明瞭になった⁷⁻⁹⁾。たとえば、熱酸化による化学発光が認められる時間は、SPPはIPPにくらべていちじるしく長く、SPPはきわめて熱安定性に優れていることが示された⁹⁾。

この他、分岐構造や架橋構造、不飽和基、試料の形状（厚さ）、不純物などの影響についても研究された。筆者らは金属の影響は大きく、しかもその影響度は金属の種類によっていちじるしく異なることなどをくわしく示した¹⁰⁾。

なお、エンブラは耐熱性に優れた高分子であるが、汎用高分子にくらべて高温で使用されることが多い。そのため熱酸化劣化を受けるがポリオレフィンように自動酸化機構では進まない。そして、一連のエンブラの熱劣化時における引張強度の低下（206°Cでの強度保持力）は次の序列であるといわれている^{1,6,15-19)}。

PI（ポリイミド）>PAR（ポリエステル）>PASF（ポリアリルスルホン）

PAI（ポリアミドイミド）>PPS（ポリフェニレンスルフィド）≫PSF（ポリスルホン）

2.3.2 異種構造と不純物の影響

ポリオレフィンの劣化研究の初期（1960～1970年代）においては、ポリオレフィン中の異種構造と微量不純物の同定およびその影響の解明に多くの関心が注がれた。そして、ポリオレフィンのように酸素を介してラジカル連鎖的に進む劣化反応においては、高分子の製造・加工工程や保存中に生成するヒドロペルオキシド、カルボニル、アリル基などの異種構造や微量の不純物が劣化の開始反応と深くかかわっていることが徐々に解明され、それらの相対的影響度も示された。たとえば、ポリエチレンの熱酸化に対する異種構造の影響は、次の順に大きい¹⁰⁾。

図-2 社会的動向と研究の流れ

西暦	社会的動向	研究の流れ
1945 (S 20) 1950 (S 25)	経済復興 天然高分子 (含む レーヨン) 合成高分子 新規高分子材料	●天然ゴムの劣化・安定化 自動酸化機構の確立(英国ゴム協会) ●合成高分子の劣化・安定化(PE,PP 銅害防止) 現象論 酸素吸収量と劣化度 物性変化(強度など諸物性・機能) 構造変化(機器分析) ポリマー構造の影響 安定化(安定剤の開発) ラジカル捕捉剤 紫外線吸収剤 ROOH 分解剤 金属不活性剤
1960 (S 35) 1965 (S 40) 1970 (S 45) 1975 (S 50)	所得倍増論 大量生産 ↓ 高度成長 消 費 ↓ 廃 棄 (公 害) 列島改造 第1次オイルショック	崩壊利用委員会設立(高分子学会) '70.5 ・廃プラ有効利用(再利用・リサイクル・熱分解など) ・崩壊性高分子 ・劣化機構(開始反応と不純物, 異種構造の関係) ・安定剤の作用機構の見直し ・活性酸素($^1\text{O}_2, \text{O}_2^-$)
1980 (S 55) 1985 (S 60)	安定成長 分子設計 資源有限 (高性能・高機能高分子) 省エネルギー 第2次オイルショック 技術革新・新素材 (機能性高子) ↓ (高機能性高分子) 石油下落 高性能触媒 円高・ドル安	●劣化・安定化の基礎研究 ・新安定剤の開発, 安定化技術の向上 (より厳しい環境下・複合機能) ・エンブラの劣化機構・安定化 ・複合材料および機能性材料の機能劣化・安定化 ・劣化試験・評価法進歩 (高精度化・早期評価) ・自然曝露と人工促進曝露の対応 ●環境問題(廃プラ・流れ網など) 光・生分解性高分子開発研究
1990 (H 2)	国際化時代 ベレストロイカ ソ連崩壊・東欧民主化 地球環境保護→地球サミット 中東湾岸戦争, 民族紛争 ●再生資源促進法(リサイクル法) 91.10 バブル経済崩壊→金融危機 企業の海外流出→産業の空洞化 価格破壊・規制緩和	マテリアルライフ学会設立 88.1 フロン・ O_3 層破壊, CO_2 ・温暖化, 酸性雨, 砂漠化, 熱帯 雨林減少, 海洋汚染, 廃プラ CL(化学発光)技術研究会設立 95.3
2000	高齢化・少子化, グリオキシン汚染 京都サミット'97.12 地球温暖化防止, CO_2 排出量削減 ●容器包装リサイクル法完全施行 2000.4 ●家電リサイクル法 2001.4	科学技術基本法成立 高分子産業の再構築 (循環型社会における役割)
21世紀	●循環型社会基本法 資源有効利用法 循環型社会の構築

図-3 高分子の物性と耐久性研究の動向

■：安定化剤による向上

□：製法・加工法による向上

ポリオレフィンの光劣化に対する異種構造と不純物の影響は、それぞれ次のような順位である。

- ・ポリプロピレン¹⁷⁾

- ・ポリエチレン¹⁸⁾

なお、ポリオレフィンに認められる発光スペクトルの発光種は、燃料および潤滑油などの燃焼時に大気中に放出される多環芳香族化合物、PNA (Polynuclear aromatics) であることが明らかにされた¹⁷⁾。また、PVC ではアリル塩素の他に、 α 、 β -不飽和ケトン基、PS では末端フェニルケトン基がそれぞれ光劣化の開始拠点になることが示された^{3,20)}。この他、一重項酸素 ($^1\text{O}_2$) の影響についても多くの研究が多面的に行われた¹⁾。

2.3.3 光劣化と固体物性

高分子の光劣化反応は、一見均一反応のように見えるが、結晶領域と非晶領域では分子の運動性や酸素の拡散速度、光の透過性に大きな違いがあり、むしろミクロ的には不均一反応とみなすことができる^{19,20)}。そこで、高分子表面と内部の反応性の違いおよびガラス転移点などの影響を考えてみたい。

1) 試料の表面と内部の反応性：試料中に光が透過する割合は、入射光の波長、分子吸光係数、官能基の濃度および試料の厚さによって決まる。また、光劣化においては酸素の拡散の影響が大きく、表面付近での劣化が優先する。

たとえば、PP フィルムの光劣化では、物性低下と密度の増加はよく対応し、POOH や $\text{C}=\text{O}$ 基の生成はフィルムの表面ほど多いが、一定以上の厚さになると酸素の拡散律速になる^{3,19)}。PE プレートの屋外曝露および促進曝露では、 $\text{C}=\text{O}$ 基の生成は酸素の拡散の影響を受け、曝露面および裏面から約 0.8mm の深さまでほぼ一定であるが、それより深くなると中心部まで急激に低下し、鏡像のような関係になる (図-4 参

図-4 屋外曝露ポリエチレンのカルボニル基生成量と深さの関係

■：67 H (200 kWh), ×：188 H (670 kWh) [Innisfail]

▲：83 H (410 kWh), ●：173 H (1054 kWh) [Cloncurry]

照)²³⁾。

2) ガラス転移温度：高分子の光分解機構はガラス転移温度 (T_g) を境にいちじるしく変わる²⁶⁾。たとえば、後述の光分解性高分子であるエチレンと一酸化炭素共重合体の Norrish II 反応の量子収率は、 $T_g(-30^\circ\text{C})$ を境にして高温になると大きくなり一定値 ($\phi:0.025$) になる。しかし、側鎖が回転する温度 (-110°C) 以下では、Norrish II 反応は起こらない。このことは、Norrish II 反応が起こるためには局所的な主鎖の運動が許され、次式のように 6 員環励起状態をとらなければならないことを示している²⁴⁾。

スチレン-フェニルビニルケトン共重合体の場合も主鎖切断の量子収率は T_g を境にし急激に変化し、 T_g より高温になるといちじるしく大きくなり、その値は液相の場合と等しくなる²⁴⁾。

3) 立体規則性：前述したように SPP は熱安定性にいちじるしく優れているが⁷⁻⁹⁾、光劣化に対しても IPP より優れていることが明らかになった。たとえば、屋外曝露時のカルボニル基生成速度は SPP の方が IPP よりいちじるしく遅い²⁵⁾。

4) エンプラの光劣化：もともと耐熱性高分子として開発されたエンブラも、屋外で使用される機会が多くなり、耐光性が求められるようになった。芳香環や複素環をもつエンブラは、化学構造的に太陽光を吸収しうするため、光劣化は避けられない。エンブラの光劣化は試料の表面近くで、芳香族化合物にみられる光化学反応や架橋反応が起こる。また、酸素の影響も受けるが、自動酸化機構は適用できない。個々の例については文献を参照されたい^{1,3)}。

2.3.5 高分子製造技術の進歩

高分子の製造技術も重合触媒の開発など格段の進歩をとげた。そして高分子の改質と共に劣化開始の主要要因の一つである触媒残渣も激減し、高分子そのものの安定性も飛躍的に向上した。その代表的な例をプロピレンの重合触媒の進歩にみることができる²⁶⁾。

触媒活性は初期の約 200 倍も向上し、アイソタクチック含有量の増加、生成ポリマーの形状やサイズの制御が可能になると共に触媒残渣やアタクチック成分の除去が不要になった。このような製造技術の進歩が高分子の安定性の向上に大きく寄与した。また、近年メタロセン系触媒の開発と進歩によってきわめて安定性に優れたシンジオタクチックポリプロピレン (SPP) や耐環境性 (溶媒) に優れたシンジオタクチックポリスチレン (SPS) が合成されるようになった。さらには、メタロセン触媒より優れたジルコニウム系の新規触媒により、ほぼ均一な分子量で約 500 万の超高分子量のポリエチレンが高速で合成されるようになり、今後耐熱性の優れた高機能性のプラスチックとして発展が期待されている²⁸⁾。

2.3.6 成形加工技術の進歩

高分子の成形加工過程で受ける熱や剪断力によって製品の劣化拠点となる不安定なヒドロペルオキシドやカルボニル基などが生成されるため、加工安定剤が加えられている。この安定剤の進歩とは別に、高分子の成形加工条件によって製品の形態 (モルホロジー) が変わることはよく知られているが、高分子の劣化とモルホロジーの関係についての研究も進み、結晶間のタイ結合 (tie bonding) の重要性が明らかにされた²⁹⁾。

たとえば、ポリプロピレンの耐放射線性は熱プレス後の冷却速度によっていちじるしく異なり、急冷した試料はきわめて安定である。これは徐冷試料では結晶が大きく、タイ結合が少ないのに対して、急冷試料では微結晶化と共にタイ結合が多く、同一レベルの酸化では損傷を受けるタイ結合の割合が少なく元の物性が維持できるためであると説明されている²⁹⁾。

また、延伸加工や液晶ポリマーの高圧下での塑性加工技術の進歩も高分子の安定性の向上と深くかかわっている。くわしく成書を参照されたい^{27,30)}。

2.3.6 安定剤の高性能化

高分子の劣化機構および安定剤の作用機構が次第に解明されるにしたがい、添加剤 (安定剤) の開発研究はより学問的に行われ、次つぎに高性能の安定剤が供給されるようになった。そして、経験に頼られ勝ちであった安定化技術もより科学的になり、高分子の耐久性・機能性は飛躍的に向上した。

図-5 ポリプロピレン板の光劣化時の HALS と UVA の相乗作用

基本安定剤：Irganox 1010 (0.1%) + ステアリン酸カルシウム (0.1%)

光安定剤：0.2% (全量)

光照射：サンシャインウェザーメーター (WEL-SUN-HC)

ブラックパネル温度：63±3°C, スプレイなし

HALS：ヒンダードアミン系化合物

UVA：紫外線吸収剤

たとえば、フェノール系酸化防止剤を一例にとってもその進歩はめざましいものがある。また、高性能の光安定剤、HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) はポリオレフィンを始めとする多くの高分子の光安定化に貢献した (図-5 参照)³¹⁾。その安定化機構についても膨大な研究が行われると共に多くの誘導体が開発された。詳細は成書に譲る^{27,30,32)}。

3. 将来展望

多様な課題を抱えている高分子劣化研究の将来を展望することは至難の業である。すでに述べてきたように 21 世紀は循環型社会の構築を余儀なくされていることを念頭におきながら環境保全・資源・エネルギーと関連づけ筆者の考えをまとめてみたい。

3.1 高分子の長寿命化

高分子製品の耐久性の向上をはかり、できうる限り長持ちさせ長寿命化することは、資源、エネルギーの節約になると共にプラスチック廃棄物量を少なくすることにもなる。これはまさに高分子の劣化研究における長年の命題である。この機会に改めて考えてみたいと思う。

3.1.1 新規重合触媒の開発

多種多様な高分子が創製され最早新規な高分子の合成が困難であるといわれながらも、20 世紀後半においてはポリイミドを始めとする耐久性に優れたエンジニアリングプラスチック (耐熱性高分子) が開発され、科学技術の進歩・発展に大きな役割をはたしてきた。また、一方でメタロセン触媒を始めとす

る高性能の触媒が開発され、立体規則性の高度に制御されたポリオレフィンの製造が可能になり、さらには分子量の均一な超高分子量のポリエチレンが高速度で合成されるようになった。このPEの特性は汎用のものとはいじむしく異なり耐熱性に優れているため、新たな展開が期待されている。このように21世紀においても高分子科学の分野は新規触媒の開発により高性能・高機能性高分子の創製に夢が広がっていくものと思われる³³⁾。

3.1.2 新規ポリマーブレンド/アロイの創製

しかしながら、新規な高分子の開発が困難になっていることも事実であり、ポリマーブレンドは特性と価格の見合う新材料として益々重要になっており、すでに実用化されている例も沢山ある。このようなポリマーブレンドの劣化は、成分ポリマー同士の相溶性および成分ポリマーとそれらの分解生成物（低分子、低分子ラジカル、高分子ラジカルなど）が互に影響し合うため、さらに複雑になる³⁴⁾。ポリマーブレンドの熱劣化についてはすでに多くの研究があるが、光劣化については今後の研究成果に待つところが多い^{3,14)}。光劣化では光の吸収領域、酸素の拡散やエネルギー移動などの物理的要因と深くかかわっているため劣化機構は複雑である。このような課題に対する理解を深めながら新規なポリマーブレンドの創製が期待される。

3.1.3 高機能性複合材料の開発

文明社会の発展は科学技術の進歩より支えられてきたが、その牽引となった先端産業は常に新素材を必要としてきた。その中で高分子と他の素材との複合系では繊維強化プラスチック(FRP)、ことにGFRP(ガラス繊維強化プラスチック)はいち早く実用化され、その後CFRP(炭素繊維強化プラスチック)が代表的な先端複合材料として宇宙・航空分野を始め、近年は鉄道車両、OA機器さらには建設分野への需要拡大が期待されている。

この他、特定の機能物質、たとえば、磁性、導電性、帯電防止、赤外吸収性、紫外線吸収、抗菌剤などをポリオレフィンなどの汎用高分子に担体させた機能性複合材料が広く利用されているが、生理活性機能などを備えた特異な物質との複合化によってポリオレフィンの付加価値をさらに高めることを期待してもよいだろう。

3.1.4 モルホロジー(形態)の制御

新規な触媒やポリマーブレンドにより高性能・高機能の高分子の創製が可能であるが、高分子が本来備えている固有の性質は、その製品の特性に必ずしも十分に生かしきっていないといわれている。これは高分子物性の発現の基である分子鎖の集合体形態(形態:モルホロジー)と深くかかわっている。したがってポリマーと添加剤との相互作用を理解し、形態および物性制御を目指す研究は益々重要になるであろう。これに関連して、ブラックボックスといわれている成形加工時における高分子の挙動の更なる解明が望まれる。核剤などによるモルホロジーの制御もすでに行われている^{27,30)}。また、高密度ポリエチレンの耐環境溶剤(界面活性剤)性は少量の超高分子量成分によって向上することも知られている³⁵⁾。

3.1.5 高性能の安定剤の開発

汎用高分子用の安定剤の開発はいじむしい進歩を遂げその耐久性向上に貢献してきた。しかし、優れた耐熱性を備えているエンジニアリングプラスチック(エンブラ)も、より苛酷な環境で使用されるため劣化問題は益々重要な課題になっていくと考えられる。エンブラの場合においても製造・加工技術の進歩はその耐久性の向上に寄与してきたが、添加剤による安定化は一筋縄ではいかないようである。

汎用エンブラ系では、汎用プラスチックの延長線上で安定化が試みられ、実績をあげている。しかし、特殊エンブラ級になると安定剤そのものがより優れた耐熱性を必要とするためきわめて困難である。加えて、本来耐熱性の向上を目的に開発されたエンブラも屋外で 사용되는機会が増すにつれ耐光性が問題になってきている。光に鋭敏な骨格からなり、必ずしも劣化反応が自動酸化スキームに従わないエンブラの光安定化はなかなか困難である。この光安定剤の開発には発想の転換が必要であろう。

さらに高分子のリサイクルがますます現実味を帯びてきている今日、リサイクル製品の安定化についても当然考慮しなければならない大きな問題である。すでにリサイクル品の安定化についての実績が報告され始めている³⁶⁾。

なお、安定剤の開発における問題点として、安定剤の高分子量と最適化、②反応性安定剤、③安定剤の配合技術の向上、④リサイクル製品の安定化などが挙げられる。この他、性能、価格、衛生面などが考慮の対象になるのは当然のことである。

安定剤と同時に高分子製品に用いられている種々の添加剤の高性能化・高機能化もさらに期待されて行くであろう。たとえば、難燃化剤、架橋剤、硬化剤、発泡剤、帯電防止剤、着色剤、充填剤など多くの例があげられる。

さらに、安定剤を含め一連の添加剤の安全性(環境ホルモン)についてはさらに厳しい対処が求められるものと思われる。

3.1.6 自己修復機能の付与

機能性材料の極致である自己修復機能を備えた高分子材料の構築もすでに提案されている。生体系の自己修復は、生体の各器官・臓器が多種・多様なホルモンや酵素などの生理活性物質によって微妙に制御され、しかもエネルギーの代謝と栄養のバランスある補給があつてはじめて可能になることはいうまでもない。高分子材料にこのような自己修復機能を備えさせるためには、分子設計、モルホロジーの制御、高機能性物質(添加剤)の開発と合理的な使用など超えるべきハードルはきわめて高い。しかし、高分子を夢多い学問として次世代に継承して行くためにも萌芽的研究領域として示しておきたい。

3.2 環境保全対策

循環型社会では製品の設計・製造段階から再利用・リサイクルを考慮した生産形態となるのは必然であるが、そのためにはより単純な素材の選択が有利であり、複雑かつ多品種になりすぎた感のある高分子素材もそのような観点から選別されていくものと考えられる。

また一方で、使い捨ての生活になれきった我々自身の意識改革と同時に低学年からの学校教育、さらには行政の適切な関与も必要であろう。

なお、高分子のリサイクルの詳細については最近の特集を参照されたい³⁷⁻⁵¹⁾。

3.2.1 再使用およびマテリアルリサイクル

戦中・戦後の一時期に定着していた容器類を繰り返し利用するという生活習慣は高度成長期にすっかり影を潜めてしまったが、その思想の復活である。廃棄物問題はここまで深刻化しているということであるが、そのためには流通過程の整備と同時に使い捨ての生活に慣れきっている消費者の協力は当然のことながら欠かせない。

この思想は素材から素材への再生を図る方法として注目されているが、これも分別・回収など消費者の協力が欠かせない。すでにいろいろな問題を抱えながらもペット (PET) ボトルのリサイクルで実績があげられられており、発砲ポリスチレンやポリ塩化ビニルなどについても実用化が試みられている。

3.2.2 ケミカルリサイクル

素材の低分子量化によりモノマーを含む化学薬品や油成分を回収利用することもすでに多くの研究が試みられた。中でも熱分解、接触分解などについてはほぼ研究し尽くされたといつてよいほどである。

3.2.3 エネルギーとしての利用

廃棄プラスチックの再利用において常に大きな問題は、効率よく分別収集することであるが、なかなか実行し難い。そのためなるべく手間をはぶき、処理し易い方法として、鉄鋼製造時の高炉原料化やガス化によるエネルギー利用が実用化され始めている。これも一つの流れになって行くものと思われる。

なお、脱稿前に、“2000年4月から「容器包装リサイクル法」が施行され容器や包装類の資源化が義務づけられるため、一部自治体では分別回収が進んだものの処理しきれず、PETボトルを高炉還元剤や熱エネルギーに利用しようとする動きが出てくる”，という記事に接し、廃棄物という魔物は一筋縄では退治できるものではなく、循環型社会の構築は21世紀において人類に課せられた大きい問題であることを改めて認識させられた⁵²⁾。

3.2.4 生分解性プラスチック

分解性プラスチックが注目されてから久しく、実用化もすでに始まっており、今後ますます注目されて行くものと思われる。ここでは項目を示すにとどめ、詳細は成書を参照されたい⁵³⁻⁶⁰⁾。

3.2.5 その他

高分子劣化の研究手法としての劣化評価試験法も電子機器や情報処理技術の進歩に益々高精度化していくと共に、初期段階での劣化の診断や材料・製品の寿命予測に対する要求も高まっていくものと思う。

4. おわりに

首題について私見を述べてきたが、高分子材料は21世紀に

においても主要な材料の一つとして益々重要になっていくことに異論を挟む余地はなく、また劣化研究の主要な目的である耐久性の向上 (長持ちする製品) は益々重要な課題であるという確信をさらに強めることが出来た。

また、本稿執筆中も環境問題に関連したいろいろな記事が、学会誌はもとより新聞などのマスコミに大きくとりあげられ、循環型社会構築に対する大きな流れが作られつつあることを肌で感じる事ができた。間もなく訪れる21世紀はわれわれ自身の手で住みよい生活環境を保全しなければならないことはいうまでもないが、そのために高分子産業のはたす役割は大きく、ことに高分子の劣化研究の出番は益々多くなっていくものと思われる。

文 献

- 1) 大澤善次郎:「高分子の劣化と安定化」, 武蔵野クリエイト (1992).
- 2) L. Reich and S.S. Stivala: “Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins” -Kinetics and Mechanisms, Marcel Dekker, New York (1969) [松崎啓, 大澤善次郎共訳: 自動酸化—化学的機構と応用—, 丸善 (1972).
- 3) 大澤善次郎:「高分子の光安定化技術」, シーエムシー (2000).
- 4) G. Scott ed: “Atmospheric Oxidation and Antioxidants”, Vols. I, II, III, Elsevier (1993).
- 5) 大澤善次郎:「高分子材料の劣化研究の動向」, 塗装工学, **31** (No.1), 39 (1996).
- 6) 大澤善次郎: “高分子の熱劣化”, マテリアルライフ学会, **8**[4], 165 (1996).
- 7) H. Mori, T. Hatanaka and M. Terano: *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 157 (1997).
- 8) Z. Osawa, M. Kato and M. Terano: *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 667 (1997).
- 9) M. Kato and Z. Osawa: *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 457 (1999).
- 10) 大澤善次郎: “ポリマーの劣化に及ぼす金属化合物の影響”, 色材, **59**[5], 278 (1986).
- 11) 大澤善次郎, 黒田真一: 機能材料, **11**, No.10, 5 (1991).
- 12) 三田達: 高性能芳香族系高分子材料, p.5, 丸善 (1990).
- 13) 沼田俊一, 金城徳一: 高分子論文集, **42**, 443 (1985).
- 14) Varma, I.K., Kohlen, G.M. and Parker, J.A: *J. Polym. Sci. Ed.*, **20**, 283 (1992).
- 15) J.A. Cella: *Polymer Degrad. Stab.*, **36**, 99 (1992).
- 16) H. Naarmann: *Pure Appl. Chem.*, **36**, 253 (1973).
- 17) D.J. Carlson and D.M. Wiles: *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C14**(1), 65 (1976).
- 18) Z. Osawa and H. Kuroda: 日本化学会誌, **1986** (No.6), 811
- 19) H. Kuroda and Z. Osawa: *Makromol. Chem., Macromol. Sym.*, **27**, 97 (1989).
- 20) Z. Osawa and M. Aiba: *Polymer Photochem.*, **2**, 397 (1982).
- 21) I. Mita and K. Horie: “Degradation and stabilization of Polymer Vol.1, chap.5 Degradation and Mobility of Polymers”, p 235, Ed. H.H.G. Jellinek, Elsevier (1983).

- 22) 大澤善次郎: “高分子の光分解特性”, 高分子, 46[6], 398 (1997).
- 23) G.C. Furneaux, K.J. Ladburg and A. Davis: *Polym. Degrad. Stability*, 3, 431 (1980-1).
- 24) G.H. Hartley and G.E. Guillet: *Macromolecules*, 1, 165 (1968).
- 25) M. Kato, A. Tsuruta, S. Kuroda and Z. Osawa: *Polym. degrad. stab.*, 67, 1 (2000).
- 26) W.D. Drake, J.R. Pauquet and R.U. Todesco: 第1回マテリアルライフ学会研究発表会講演要旨集, 11 (1990).
- 27) 日本化学会・高分子学会編: “高分子添加剤の新展開” 日刊工業 (1998).
- 28) 日経, 2000年1月17日
- 29) S. Nishimoto and T. Kagiya: “Radiation Degradation and Stabilization of polypropylene, chap.1 Handbook of Polymer Degradation”, Ed. S.H. Hamid, M.B. Amen, and A.G. Maadhah, Dekker (1992).
- 30) 皆川源信編著: 「プラスチック添加剤の活用ノート」, 工業調査会 (1996).
- 31) 車田知之: 色材, 62 (No.2), 215 (1989); マテリアルライフ, 8 (No.2), 53 (1996).
- 32) シーエムシー編: 「高分子添加剤の最新情報」, シーエムシー (1988).
- 33) 三谷誠, 藤田照典: 化学と工業, 53, (No.6) 691 (2000).
- 34) F.P. La Mantia: “Degradation of polymer Blend cap. 5, Handbook of Polymer Degradation” Ed. S.H. Hamid, et al. Marcel Dekker (1992).
- 35) M. Aiba and Z. Osawa: *Polym. Degrad. Stab.*, 61(1), 1 (1998).
- 36) P.P. Klemuchuk: 1992年度高分子の崩壊と安定化研究討論会, 23 (1992).
- 37) 勝亦毅: 高分子, 48, (10), 770 (1999) (プラスチックリサイクルに関する国内外の動向)
- 38) 川端成彬: 高分子, 48, (10), 774 (1999) (リサイクルを前提とする高分子材料)
- 39) 佐伯康治: プラスチック, 50, (11), 22, (1999) (循環型社会構築のための容器包装プラスチックリサイクルの成功課題)
- 40) 林信一: プラスチック, 50, (11), 29 (1999) (量から質への転換を図る西ヨーロッパプラスチックリサイクリング業界)
- 41) 位地正年: プラスチック, 50, (11), 40 (1999) (電子機器・部品用プラスチックリサイクル技術と環境調和技術)
- 42) 草川紀久: プラスチック, 50, (11), 47 (1999) (廃車リサイクルを容易にするプラスチック材料の統合課題と実際)
- 43) 若倉正英: 高分子, 48, (10), 791 (1999) (自動車用プラスチックリサイクルの現状)
- 44) 長谷川正: プラスチック, 50, (11), 58 (1999) (最近のPETボトルのリサイクリング技術)
- 45) 野口勉: 高分子, 48, (10), 791 (1999) (リモネンを用いた発砲スチロールリサイクル技術)
- 46) 松岡叔夫: 高分子, 48, (10), 793 (1999) (PETのリサイクル)
- 47) 奥野昭嗣: 高分子, 48, No.(10), 794 (1999) (塩ビのリサイクル)
- 48) 井上真一: 高分子, 48, (10), 795 (1999) (ポリウレタンのリサイクル)
- 49) 渋谷博: 高分子, 48, (10), 770 (1999) (ポリマーの熱分解・油化)
- 50) 小柳邦彦, 橋本憲明, 木村嘉隆, 正木哲夫: プラスチック, 50, No.(11), (1999) (アクリル樹脂の連続ケミカルリサイクル技術の現状)
- 51) 向寺昭夫: 高分子, 48, (10), 795 (1999) (容器包装のケミカルリサイクル: 高炉原料化, ガス化, 熱分解油化, その他)
- 52) 日経, 2000年3月27日
- 53) 土肥義治編著: 「生分解性高分子材料」工業調査会 (1990).
- 54) 肥義治編集代表: 「生分解性プラスチックハンドブック」生分解性プラスチック研究会編, エヌ・ティー・エス (1995).
- 55) 長瀬三樹: プラスチックス, 50, (4), 97 (1999) (生分解性プラスチックの応用展開)
- 56) 富山 績: プラスチックス, 50, (4), 101 (1999) (デグラ・ノボン)
- 57) 伊藤正則: プラスチックス, 50, (4), 108 (1999) (セルグリン)
- 58) 高桑恭平: プラスチックス, 50, (4), 113 (1999) (ポリエステルカーボネート)
- 59) プラスチックス編集部: プラスチックス, 50, No.(4), 116 (1999) (ビオフィェン)
- 60) 小関英一: プラスチックス, 50, No(4), 118 (1999) (ラクテイ)

用語解説

1. 自動酸化 (Autoxidation)

ポリオレフィンのような高分子が光, 熱などの作用によって高分子鎖上に活性な反応点 (ラジカル) を一旦生成すると酸素を介して酸化反応が連鎖的に進む。このような反応を自動酸化と呼び, 本文図1によって示される。この反応は酸素濃度やその拡散速度によりいちじるしく影響される。その際, 分子量の低下と共にヒドロペルオキシド (ROOH), アルデヒド (CHO), ケトン ($>C=O$), カルボン酸 (COOH), エステル (COOR), アルコール (OH) などが生成する。

2. 化学発光 (Chemiluminescence: CL)

化学反応により生じた励起分子が基底状態にもどる際に光を放つ現象を化学発光という。化学発光は有機化合物の酸化反応の際に見られ, ペルオキシラジカル (ROO $\cdot$) やヒドロペルオキシド (ROOH) など (本文図-1参照) の分解の際に生じた励起カルボニル基や一重項酸素などが発光種であるといわれている。CL法は高感度で微弱光が検出される (10^{-13} w/cm 2) ようになって以来, 高分子の初期劣化や安定剤の評価に利用されるようになった。

3. HALS (Hindered Amine Light Stabilizers)

ヒンダードアミン系光安定剤の略。三共(株)からサノール LS-770として1970年代初めに上市された主としてポリオレフィンを対象とする光安定剤。基本構造は, ビス (2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-4) セバケートのようなピペリジン系化合物 (下記式参照) で, 多くの誘導体が合成されている。紫外・可視領域に吸収が無いのに酸化防止剤との併用による相乗効果が大い。