

廃プラリサイクルと健康被害問題 － 廃プラの劣化に伴う化学物質の発生を読み解く（Ⅲ） －

技術士（衛生工学・建設・環境）
環境計画センター 会長代行 鍵谷 司

はじめに

『環境施設』第167号（2022.3）では、廃プラ取扱施設周辺で発生した微量有害化学物質による健康被害の事例である杉並病及び寝屋川病の概要を解説するとともに、廃プラ圧縮時における化学物質発生に関する研究・調査事例を紹介した。プラの圧縮、摩擦実験では、発生する化学物質の種類や発生量に規則性がなく、データのばらつきが目立つ。最終的に機械的なエネルギーによるメカノケミカル反応が起こるとしているが、分子構造の変化及び反応メカニズムについては明らかにしていない。なお、ここでは、プラスチックを「プラ」と略記する。

また、『環境施設』第168号（2022.6）では、容器包装プラに用いられている熱可塑性プラ（PE、PP、PVC、PS）の基本的な性質について整理した。プラは、モノマー（単量体）が多数結合した高分子量体であり、いろいろな分子量からなる集合体である。このため、明確な融点がないこと、分子量が大きいほど丈夫で、小さくなると脆くなることなどを解説した。

プラは、製造時には加熱下で重合反応を行うこと、及び製造後には常温の空气中で保管されるので、熱、光や湿度、酸素や微量オゾンなどに暴露される。これにより高分子内には反応性の高い官能基（不飽和結合やラジカル）がわずかながら生成し、これとの反応により分子が切断することが知られている。つまり、時間の経過とともに低分子化し、強度などの物性が低下する「劣化」が起こる。劣化は、高分子量の分子切断により低分子量化することで起こるので、化学物質の発生と密

接に関係する。

今回は、圧縮等の機械的エネルギーを加えたことにより化学物質が発生するメカニズムとして提唱されているメカノケミカル反応と劣化による分子切断に伴う化学物質発生メカニズムについて検討した。さらに、「劣化」に係る反応メカニズムを精査すると、これまでの「謎」だった様々な現象を合理的に説明できる。

4. 廃プラ圧縮時における化学物質発生を読み解く

廃プラから化学物質が発生するメカニズムは、メカノケミカル反応と劣化反応がクローズアップされている。前者は、プラが機械的な外部エネルギーにより分子が傷つけられて活性点が生じ、酸素との反応で分子が切断されるという考え方である。機械的エネルギーにより高分子が直接切断されて低分子化すると報告は見当たらない。一方、後者は、プラ製造工程ですでに分子内には二重結合、メチル基、メチレン基や過酸化物などもわずかながら生成する。その後、保管や加工、使用の過程で熱、光、水分などに暴露されるので活性点は増える。さらに空気中から浸透する反応性の高い酸素との反応により、高分子が切断されて低分子化する、つまり劣化するという考えである。

4. 1 廃プラ圧縮時における化学物質の発生メカニズムとは！

『環境施設』第167号、p.16（2022.3）において、廃プラ圧縮時における化学物質の発生に関する文献調査結果を紹介した。操業中の廃プラリサイクル施設における化学物質の測定結果や廃プラ圧縮

実験により発生する化学物質を分析した結果より、廃プラを機械的に圧縮することにより、外部からのエネルギーにより引き起こされる「メカノケミカル反応」が提唱されている。なお、試験用試料は、フィルムではなく、市販の球状などの厚物である。

プラは、製造直後から空気中の光、熱、酸素、水分などに暴露されるので、徐々に高分子の切断が起こり、強度低下が進行する。いわゆる「劣化」が進み、その過程で化学物質が発生するメカニズムが提案されている。以下に、詳細を検討したので紹介する。

(1) 機械力によるメカノケミカル反応による化学物質の発生

メカノケミカル現象とは、プラ等に圧縮、衝撃、せん断、ずり応力、摩擦などの機械的エネルギーを加えると、高分子内の分子の活性化や分子の切断などが起こり、分子配列（結晶構造）が変化したり表面が活性化して酸素などと化学的な反応が起こることを言う。

しかしながら、廃プラの圧縮時に化学物質が発生することを機械力によるメカノケミカル反応によると考察しただけで、酸素との化学反応モデルの提示や分子構造の変化などの確たる証拠は提示されていない。この反応により高分子が切断して低分子量の化学物質が発生するのであれば、圧縮実験前後のプラ試料の分子量分布、結晶化度あるいは赤外線吸収スペクトルによる化学構造の変化などを明かにする必要がある。このメカノケミカル反応による低分子化には次の問題をあり、劣化に伴ってすでに分子内に存在する低分子量体（化学物質）が圧縮により外部へ放出されたものと区別ができないのである。

- ①廃プラから発生する化学物質は、圧縮しなければ発生しないことになる。しかし、古いプラは、圧縮しなくても表面にひび割れや変色が生じ、化学物質臭を確認できるので、劣化が起っていることは明らかである。
- ②圧縮した場合、高分子は、部分的に圧縮、延伸、摩擦、分子のズレ、折り曲げやせん断などの作

用を受ける。しかし、熱可塑性プラは、柔軟であるので、分子の主鎖が簡単に切断されて低分子化することはない。また、機械力で直接主鎖が切断されると分子量が低下して脆くなるが、圧縮実験ではそのような報告は見当たらない。

- ③圧縮よりも機械的エネルギーの大きな破碎時における化学物質の発生が問題になった事例は報告されていない。圧縮は、フィルムやシートなど嵩張るものが、破碎は、廃棄された大型プラ製品が対象である。つまり、破碎対象物は、薄物ではなく、分厚い加工品であることに留意する必要がある。

- ④圧縮時の発熱；高分子内は断熱圧縮されるので、分子レベルで考えると温度が上昇し、劣化等で生成した化学物質が、外部へ揮散するとの考え方もある。なお、プラの融着を確認されないので、融点以下の温度上昇であると推測される。

以上、圧縮時のメカノケミカル反応による化学物質の発生メカニズムでは、様々な事象を合理的に説明できない及び分子構造の変化など確たる根拠に欠けている。とくに、圧縮実験の結果は、反応生成物やその発生量がばらつき、考察を難しくしている。つまり、機械的ストレスが加わることにより分子内に反応点を生成する可能性はあるが、高分子を直接切断して低分子化しているとの報告は見当たらない。いわば、熱や光などと同様に分子内に反応点を生成し、分子切断反応の起点ができる可能性を示唆するが、その後の酸素との連鎖反応に伴って起こる分子切断や化学物質の発生メカニズムが検証できていない。

(2) 「劣化」に伴う化学物質の発生メカニズム

ここでは、容器包装プラに使用されているポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリ塩化ビニ (PVC)、ポリスチレン (PS) の熱可塑性樹脂である4大汎用樹脂を対象とする。これらのプラには、酸素を含んでいないので、酸素結合を有する化学物質が発生することは、空気中から浸透した酸素との化学反応が起こったことを示す。しかも、化学臭を伴うことは、沸点の低い低分子

量の化学物質が発生したことを意味する。なお、分子量の大きな化学物質も発生するが、沸点が高いため、常温では粘調性や固体であり、大気へは揮散しないと考えられる。

プラは、様々な高分子量から成る集合体である(図1)。これらの分子と酸素との化学反応により、高分子を構成する元素あるいは酸素との化合物が生成することは、高分子量体が切断して低分子量化することを意味する。プラの分子量が小さくなることは、伸び率や強度など力学的な性質が低下し、一般にこれを「劣化」と呼ぶ。なお、酸素は反応性の高い化学物質であり、分子内の弱い結合と反応しやすい。

前号で解説したようにプラは、モノマー(単量体)が数多く結合して高分子化した化合物である。二重結合をもつモノマーが開裂して他のモノマーと結合を繰り返すラジカル重合反応(付加重合)により生成する。製造時には、高圧下で100~300℃程度の高温下で反応が行われると、反応のコントロールが難しいので、様々な分子量の高分子量体が生成する。また、主鎖や末端に二重結合やメチレン基などの不飽和結合あるいは分岐など反応性の高い構造が生成する。

このように高分子の内部構造に反応しやすい活性点を有することや、環境中で熱、光、水分、酸素、微量オゾンなどに暴露されているので、製造直後から高分子の切断が少なからず起こる。図2に分子量と性状・物性の関係を示した。製造後の時間経過とともに劣化が進み、強度は低下すること、加熱を伴う材料リサイクルの回数が増えるとともに劣化が進み、強度が低下することを示唆する。

上述したメカノケミカル反応は、外部から機械的なエネルギーを加えることにより、ポリマーを構成する高分子は、圧縮、伸び、曲げ、ズレや摩擦などのストレスにより、主鎖あるいは側鎖の分子が切断あるいは脱水素が起こり、ラジカルが生成し、進入した酸素と反応して様々な化学物質を生成するものと考えられる。つまり、メカノケミカル反応は、高分子量体内部に活性点を作り出す要因の一つと考えられる。

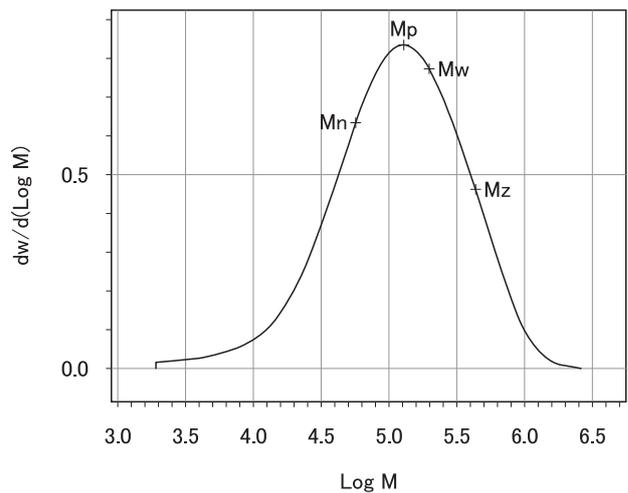


図1 ポリマーの分子量分布の例

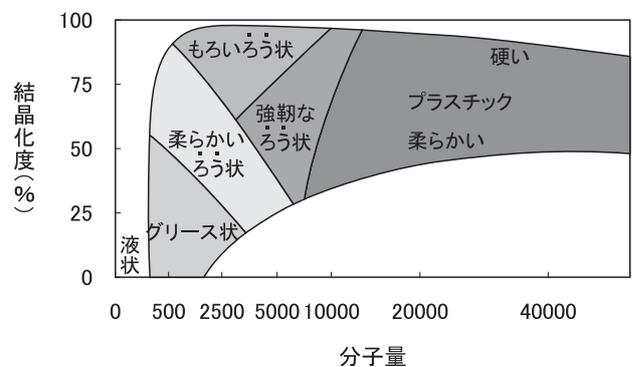


図2 ポリエチレンの分子量、結晶化度と物性

4. 2 高分子内における化学反応メカニズム

プラには、製造、加工、保管時に高分子内部に反応性の高い不飽和結合が存在すること、及び環境中では光、熱、水分等によりラジカル(遊離基)が生成することを述べた。しかし、分子内に反応性の高い不安定なラジカルが次々と生成するとはなく、単にラジカルと酸素が反応しても反応量はごく微量であり、急速に物性が変化するとはなく、次に示す酸素を介する連鎖反応が起こるために高分子の低分子化や化学物質発生を引き起こすと考えられている。

(1) 高分子の劣化反応のメカニズム

表1にプラの劣化の進行モデルを示す。高分子内に反応基点であるラジカルが生成し、浸透した酸素との反応により分子の切断反応が進行するメカニズムが想定されている¹⁾。

プラの製造時、加工、保管時に、分子内には、反応性の高い不飽和結合（二重結合、ケトンなど）やラジカルなどの反応基が生成する。浸透した酸素との反応が開始（開始反応）すると、さらにラジカルが次々と生成し、連鎖的に反応が繰り返えし、最終的にラジカル同士が結合して安定した分子に変わって停止すると考えられる。

表1 プラスチックの劣化の進行モデル¹⁾

開始反応	$RH \xrightarrow{k_1} R\cdot$
	$R\cdot + O_2 \xrightarrow{k_2} ROO\cdot$
連鎖移動反応	$ROO\cdot + RH \xrightarrow{k_3} ROOH + R\cdot$
	$ROOH \xrightarrow{k_4} RO\cdot + HO\cdot$
	$RO\cdot + RH \xrightarrow{k_5} ROH + R\cdot$
	$HO\cdot + RH \xrightarrow{k_6} HOH + R\cdot$
停止反応	$2R\cdot \xrightarrow{k_7} R-R$
(不活性化化合物の生成)	$2ROO\cdot \xrightarrow{k_8} ROO + O_2$
	$R\cdot + ROO\cdot \xrightarrow{k_9} ROOR$

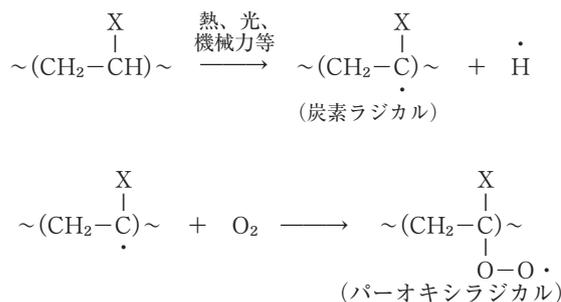
※R-Hは、分子中でとくに弱く活性化したC-H結合を示す

以下にプラの圧縮による化学物質の発生メカニズムについて、主要な容器包装プラについて概要を述べる。高分子内に反応性の高い酸素が浸透しても、主鎖を構成する炭素・炭素結合の解離エネルギーが大きいので、これを引き抜いて切断することはできない。しかしながら、炭素に結合している水素結合の解離エネルギーは小さいのでこれが引き抜かれ、炭素ラジカルが生成する。これに酸素が付加して過酸化ラジカルが生成し、これが隣接する高分子の側鎖水素を引き抜いて再び炭素ラジカルを生成する。これを繰り返すことで反応が効率的に進行する。最終的にラジカル同士が結合すると安定な化合物を生成し、反応は停止する。

このようにラジカルの生成により主鎖及び側鎖の切断が始まるが、分子の切断反応には酸素が大きな役割を果たす。つまり、結合の弱い水素結合の存在と外部から高分子内への酸素の浸透が反応

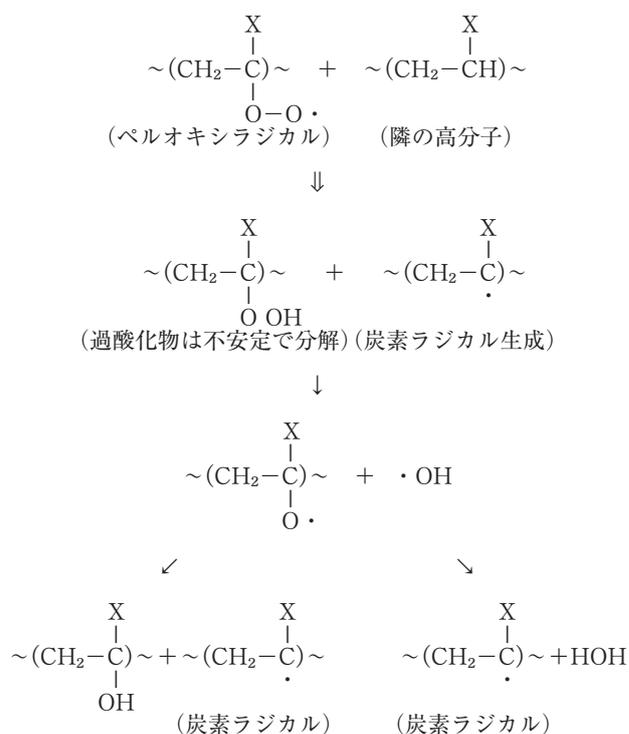
を支配することになる。なお、過酸化ラジカルは、ペルオキシラジカル、パーオキシラジカルとも表記される。

①開始反応；光、熱、水分や機械的ストレス等により高分子の炭素-水素結合から水素が引き抜かれて反応点となる炭素ラジカルが生成する。生成した炭素ラジカルに酸素が付加してパーオキシラジカル（ROO・）を生成する^{1~3)}。



①開始反応

②成長反応（伝搬反応、連鎖移動反応ともいう）；このラジカルは、不安定で反応性が大きいので、隣の高分子から結合の弱い三級水素を引き抜いてヒドロペルキシラジカルと炭素ラジカルを生

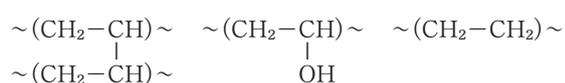


②成長反応

成し、生成したラジカルは、酸素と反応してこの反応を繰り返す。この反応だけでも初期に生成した炭素ラジカルは3倍に増え、これが同様の反応を繰り返す連鎖反応が進行する。なお、確率は低い、弱い水素結合のみならず様々な側鎖がランダムに引き抜かれるので、発生する化学物質の種類は非常に多くなる。特に、高分子の末端で起こりやすいので、分子量の小さい揮散性のアルデヒド、酸などが生成しやすい。

③停止反応；ヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$) は隣接する高分子から水素を引き抜いて炭素ラジカルを生成し、連鎖反応を繰り返す。これらのラジカルは活性であり、互いに結合すると不活性物質を生成し連鎖反応は停止する。分子内に炭素ラジカル以外にも末端のメチル基、水素、水酸基、ポリ塩化ビニルでは塩素、ポリスチレンではベンゼン環ラジカルなどが存在するので、ラジカル同士が結合すると連鎖反応は停止する。

なお、主鎖の炭素ラジカル同士が結合すると、橋かけ反応により網目構造を形成し、強度は上がるが、伸び率が低下して脆くなることが知られている。



③停止反応

【留意事項について】

①プラの劣化は、必ずしも最も弱い結合だけで起こるのではなく、ランダムに切断が起こる。連鎖反応を引き起こすラジカルを中心に記載したが、水素、水酸基、カルボニル基あるいは分子量の小さな鎖状炭化水素、ポリ塩化ビニルでは塩素、ポリスチレンではベンゼン環に付加した様々なラジカルが生成する。ラジカル同士は容易に結合するので、数多くの化学物質が生成する。健康被害の原因となる化学物質は、分子量の小さな沸点の低い揮散性の物質であるが、分子量の大きな化学物質は、粘調物質あるいは固体として分子内に溜まっていると考えられる。

②プラの劣化を防ぐためには、ラジカルの生成を抑制、あるいは速やかに消滅させることが効果的である。このため、光酸化防止剤や安定剤などが添加されるが、容器包装プラは、食品関係に使用されるので、添加量は最小限に抑制されている。容器包装廃プラの圧縮で化学物質が発生しやすい要因の一つと考えている。

(2) 開始反応；水素の引き抜きによるラジカル生成
プラは、熱、光、空气中に存在する微量オゾン等に晒されて、水素等が脱離してラジカルがわずかながら生成する。高温であるほど、紫外線が強いほどラジカルは多く発生するが、その濃度(数)はごくわずかである。また、高分子内に生成した炭素ラジカルは、主鎖に固定されているため自由に移動できないので、分子切断や化学物質の発生はごく微量であろう。

①酸素の働きで開始反応から連鎖移動反応が起こる！

酸素が浸透すると、この炭素ラジカルに付加して過酸化ラジカルが生成するが、分岐した側鎖に付加するので動きやすく、同じ分子内あるいは近くの高分子の弱い水素結合を引き抜くことが容易になる。さらにこのパーオキシラジカルが、主鎖中の結合の弱い水素が引き抜かれると、再び炭素ラジカルが生成し、反応を繰り返すことができる。

②水素の引き抜き反応がカギになる (PE、PP)

一般的に高分子に分岐が多くなると酸化反応が起こりやすくなる。これは主鎖に分岐が生じると炭素-水素の結合エネルギーが小さくなるためである。例えば、図3に示したように、結合エネルギーの小さいC-H結合は、第三級<第二級<第一級の順であり、水素引き抜き反応の起こりやすさの順番である。

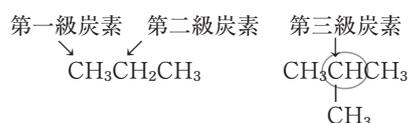


図3 炭素構造の地点とC-H結合

具体的には、図4に示したように、3個の炭素と結合した第三級炭素地点の水素をもつポリプロピレンは、第二級水素をもつポリエチレンよりも水素が引き抜かれやすく、酸化されやすい。つまり、劣化が起こりやすいことを意味する。

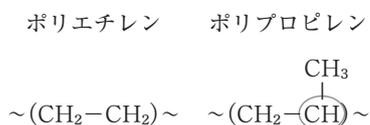


図4 ポリエチレンとポリプロピレンの構造

(3) 成長反応(連鎖移動反応)は酸素の浸透性がカギ!

高分子内に酸素が浸透することにより連鎖反応が起こる。酸素の浸透性は、高分子の構造に依存し、塩素などの極性基が存在及び分子が規則正しく配列する結晶構造では浸透しにくい。表2に主な熱可塑性プラのガス透過係数を示す。係数が小さいほどガスは浸透しにくく、ガスバリア性に優れていることを示す。

①側鎖に塩素(極性基)がある場合(PVC)

図5に塩素系プラの分子構造を示した。表2に示したように強い極性基の塩素をもつポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデンの透過係数は極端に小さく、透過しにくい。酸素が浸透しにくいプラの順は次の通りである。

ポリ塩化ビニリデン>ポリ塩化ビニル>
 ポリエチレンテレフタレート(PET)>

表2 高分子材料の酸素、水蒸気の透過係数⁴⁾

高分子名	酸素	二酸化炭素	水蒸気	分子構造
低密度ポリエチレン	6.9	28	90	結晶性
ポリスチレン	2.6	11	1,200	非晶性
ポリプロピレン	2.2	9.2	65	結晶性
高密度ポリエチレン	0.40	1.8	12	結晶性
ポリ塩化ビニル	0.015	0.16	280	非晶性
ポリエチレンテレフタレート	0.035	0.16	180	結晶性
ポリ塩化ビニリデン	0.0053	0.029	1.0	非晶性

※単位：×10⁻¹⁰cm³(STP)cm/(cm²・s・cmHg)

高密度ポリエチレン>
 ポリプロピレン、ポリスチレン>
 低密度ポリエチレン

また、ガスバリア特性は、結晶性の高密度ポリエチレンやポリエチレンテレフタレートも小さいことを示す。これらは、ガスバリア性に優れているので食品ラップや保存ビニル袋、飲料ボトルに多用されている。なお、酸素の透過係数が小さいポリ塩化ビニルやポリエチレンテレフタレートは、連鎖反応が抑制されるので、劣化や化学物質の発生も抑制されると考えられる。

ポリ塩化ビニル ポリ塩化ビニリデン

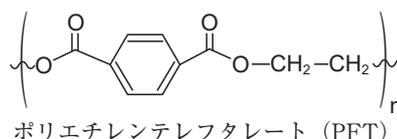
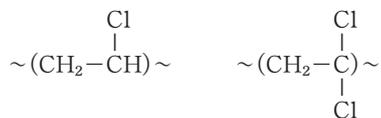


図5 酸素の浸透性が小さなプラスチックの構造式

②分子の配列(結晶性と非晶性)と酸素の透過性

酸素の浸透性は、側鎖の極性基の有無と分子の配列、つまり、結晶性と非晶性により大きく影響を受ける。図6にその分子構造モデルを示したように、結晶性ポリマーは、高分子が規則正しく配列しているため、外部からの分子の浸透は阻害され、非晶性では、浸透は容易である。しかしながら、結晶性といえども必ず非晶部分が存在すること、また、プラを溶融して急冷すると非晶状態になるなど容易に改質できる。なお、非晶部を増やすと透明に、混在すると不透明になる。

透過係数が小さいほど酸素が浸透しにくい、つまり、ラジカルによる連鎖反応が起こりにくいことを意味する。極性基を持たない炭化水素(PE、PP、PS)の酸素透過係数は大きく、透過しやすいが、同じ炭化水素類でも結晶性の大きい高密度ポリエチレンは、小さな低密度のものより透過係数が小さく、浸透しにくいことを意味する。

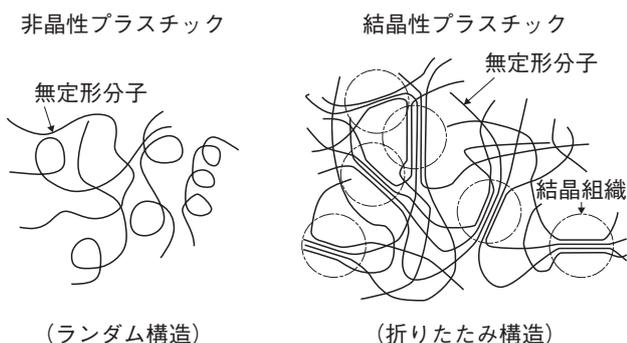


図6 非晶性と結晶性のプラスチック構造⁶⁾

4. 3 劣化と化学物質発生の特徴

以上、高分子の分子切断に伴う低分子化と化学物質発生のメカニズムを考察すると、これまで謎めいていた多くの事象を合理的に説明できる。

①開始反応及び移動反応の特性

光、熱、水分、機械的なストレス等により高分子の骨格を形成する炭化水素の主鎖や側鎖に炭素ラジカルが生成し、これに酸素が付加してラジカルの移動源ができる。このラジカルは、近接する高分子から水素を引き抜き、新たな炭素ラジカルが生成し、ここに再び酸素と結合してラジカルの移動を繰り返し、連鎖的に反応が進行する。開始反応は、光などのストレスを受けやすいプラの表層、かつ酸素の浸透も表層のごく薄層部で起こると考えられる。

例えば、市販のプラは、光、熱、酸素や機械力などにより、高分子は製造直後から分子内部に活性点が生成され、これらは時間の経過及び熱加工回数によりしだいに増える。また、酸素が連鎖反応を促進するので、高分子内への酸素の浸透が容易、弱い水素結合が多い、及び非晶性のプラは劣化が進行しやすく、化学物質が発生しやすいことになる。

②反応メカニズムが意味すること

○プラは、製造中から時間が経るほど分子内に反応性の高い官能基やラジカルが増え、酸素が浸透すると分子切断による低分子化、それに伴う化学物質が生成し、劣化が進行する。

プラの表面で起こりやすいことは、表面積の大きな形状物である容器包装プラでは起こりや

すく、劣化が早いことを示す。市販の分厚い加工物を用いて圧縮、摩擦、破碎試験を行っても低分子化や化学物質発生が少なく、データがばらつき、劣化のメカニズムを解明することは難しい。重量あたりの発生量ではなく、表面積当たりで解析すると成果が出そうである。

○容器包装プラの種類により、弱い水素結合の存在あるいは酸素の浸透能が大きく異なる。生成した炭素ラジカルは、隣接する高分子の結合の弱い水素を引き抜いて、浸透した酸素が付加してラジカル移動を連鎖的に起こす。つまり、弱い三級水素を有するポリプロピレンは、ポリエチレンよりも引き抜き反応が起こりやすいので、化学物質の発生が多く、早く劣化する。

一方、塩化ビニル樹脂は、高分子内に極性基(塩素)を持つため酸素の進入が阻止されるので、連鎖反応が抑制され、劣化は遅くなると考えられる。しかし、塩素は、長波長の光を吸収しやすいことや熱分解しやすいので、酸素は浸透しにくい、活性点が数多く生成するので、複雑である。

これらのことから、容器包装プラの圧縮実験により、化学物質の発生量やその種類などを解明するにあたり、実験に用いたサンプルの選択から試験までの経緯や材料リサイクルの回数(熱履歴)、形状や厚さなどが大きく影響することを熟考しなければ、重要な成果を得ることは難しい。

【留意事項について】

開始反応を抑止するためには、ラジカル発生を阻止することが有効である。このため、紫外線防止剤、酸化反応防止剤や安定剤などを添加する。廃プラ圧縮試験等では、試料となるプラ添加剤の有無を確認し、これらを除去して精製したものを使うことが望ましい。製造から保管時間、熱履歴や分子構造など基礎データを把握しておかないと、再現性のあるデータを取得することは難しい。

【まとめ】

プラは、製造、保管、加工、使用の段階で、熱、

光、水分あるいは圧縮などの機械的なエネルギーにより分子内に反応基が生成し、浸透した空気中の酸素との連鎖反応により高分子の切断による低分子化及び化学物質が発生することを述べた。

その結果、次の現象が起こることを合理的に説明できる。

①プラは、古いほど、加工が繰り返されるほど、分子内に反応点が増えて、分子の低分子化が進行して劣化が進み、強度が低下する。材料リサイクルは何度も繰り返して利用すべきではない。

②劣化は、浸透する酸素と分子内の反応基を介した連鎖反応により進行するので、酸素の浸透性が化学物質の生成に大きな影響を及ぼす。

○酸素は、プラの表面積が大きいほど浸透しやすいので、フィルムやシートなど薄いほど劣化が起こりやすい。なお、酸素は深部まで浸透しないので、加工品などの分厚いものは、酸素を含む化学物質の発生量は非常に少ない。

○化学物質の発生は廃プラ圧縮設備で起こっているが、廃棄された大型プラ製品を対象とした破碎施設では問題になっていない。対象物が厚い場合には、光などは深部には届かないこと、かつ酸素も内部まで浸透しにくいので、酸素を含む化学物質の発生はほとんどない。

○酸素の浸透は、分子が規則正しく並ぶ結晶性のPE、PP、PETでは浸透しにくく、非晶性のPVCやPSは浸透しやすい。なお、加熱溶解後に急冷すると結晶が阻害され、非晶性構造に変えることができる。

○プラの種類により、結合の弱い水素結合の有無が影響する。連鎖反応の起こり易さは、三

級水素結合をもつPPが、ついで、二級水素結合のPEとなる。

○極性基をもつPVCは、酸素の浸透が阻害される。塩素結合は紫外線を吸収してラジカルを発生しやすいが、酸素の浸透性が低いので、連鎖反応が抑制され、低分子化や化学物質の発生は抑制される。塩ビ製品の保管設備では、化学物質が問題になっていないことから理解できる。

おわりに

今回は、プラに圧縮などによる外部エネルギーが加わることにより化学物質が発生する「メカノケミカル反応」を考察した。その結果は、機械的なエネルギーでプラの圧縮、延伸、折り曲げ、衝撃などにより高分子内の側鎖が切断し、活性種のラジカルが生成する、いわば光や熱など劣化を引き起こす開始反応の起点であることであると結論した。このような機械力で高分子の骨格（主鎖）が直接切断されて、低分子量化することではないと考えられる。さらに、劣化反応を引き起こすためには、光や熱などによる活性点、酸素の浸透が必要であり、反応点となる弱い水素結合の存在、酸素の浸透性について検討し、薄いフィルム状の容器包装プラがとくに反応性に富み、劣化、すなわち化学物質が発生しやすいことを合理的に解説した。

次回は、これらの化学反応にアレニウスの化学反応式を当てはめて、化学物質の生成反応の特徴について考察する。

〈引用・参考文献〉

- 1) 沖慶雄；プラスチック材料の劣化 -有機高分子の光劣化理論とその進歩-、金属表面技術、24-4、pp. 229 (1973)
- 2) 角岡正弘；高分子劣化のメカニズム、日本ゴム協会誌、63-5、pp. 274 (1995)
- 3) 松田種光；ポリ塩化ビニルおよびポリエチレンの劣化、高分子、11-6、pp. 455-459 (1962)
- 4) 永井一清；食品包装用プラスチックフィルムとガスバリア性発現メカニズム；成形加工、第34巻、第4号、p. 121 (2022)
- 5) エンプラ技術連合会 (enpla.jp)；結晶性と非晶性