

材料のダイナミズム

- 高分子材料を事例にして -

五島綾子

Study of the Dynamics of Materials
- A Historical Case Analysis of Polymer -
Ayako GOTO

ABSTRACT

The dynamics of materials was studied based upon a historical case analysis of polymer. Since polymer was chemical-ly synthesized by Baekland in 1907, many kinds of polymers have been produced, but the concept of polymers proposed by Staudinger in 1926 has not been accepted yet in the academic world. When Carothers synthesized Nylon in 1933, he demonstrated the concept of the polymer. Thereafter, the mass production and mass consumption of polymers were overwhelmingly accepted by society. However, because of the global environmental problems occurring in the 1970s, people have come to notice that the mass production of plastic has led to their mass abandonment. Recently, global environmental problems have greatly influenced science and technology. In conclusion, the dynamics of polymers depend not only on their science and technology, but also on social factors.

1. はじめに

材料はいつの時代も先端技術のキーテクノロジーであり、産業基盤を支える一つとして歴史を刻んできたが、この材料は多くの不確実性、人間の創造性、そして偶然からなる過程を経てダイナミックに進化・変遷してきた。材料が歴史をつくり、それまでの歴史が新たな材料を生んできた。古代において鉄製の武器としての優劣が民族の生き残りの明暗を左右したが、20世紀の文明の象徴、自動車の大量生産と大量消費を生む駆動力は人工高分子、合成ゴムであった。この高分子材料の発展は物質文明の中核をなし、20世紀が他の世紀との違いを際立たせる重要な要因であった。今や未来の人類の存亡もこの物質文明の発展の仕方に大きく依存する。

1999年3月のTime誌¹⁾は20世紀の科学者たち20名のうち化学の分野では以下の2名を選んだ。一人は高分子合成化学者ベークランド、もう一人

はDDTなどの人工化学物質の生物濃縮を告発した『沈黙の春』の執筆者、レイチェル・カーソンである。この二人の科学者は高分子材料のダイナミズムを大きく変えた人物であった。

未来の材料づくりを予測する上で、材料が科学・技術開発・社会的背景の三者の相互の影響により発展するダイナミズムを考察することは重要であるが、このダイナミズムの検証には歴史的に追及することが合理的な方法である。そこで本論文では材料として高分子を取り上げ、20世紀半ばに高分子材料の全盛期がどのような科学・技術開発と社会的状況により到達したのかそのダイナミックな過程を解析する。その後、1970年代の地球環境、エネルギー、資源問題の浮上により高分子材料がどのように大きく変遷しつつあるかを検討する。このように高分子材料が社会全体を巻き込み、歴史的に変遷する過程を考察し、材料のダイナミズムを論ずる。

天然高分子から人工合成高分子への移行とその発展形成過程、さらに環境問題により変化する高分子について以下に示す時期に分けて順次論ずる。

- 第1期 人類の歴史に匹敵する天然高分子
- 第2期 人工高分子誕生
- 第3期 高分子の概念の誕生
- 第4期 科学・技術開発・社会的要請の三者が誕生させた高分子材料全盛の幕開け
- 第5期 大量生産、大量消費の高分子材料の全盛期
- 第6期 地球環境問題がプラスチックを中心とした高分子材料に及ぼした影響
- 第7期 新しい化学の潮流とファインポリマー

2. 第1期 人類の歴史に匹敵する天然高分子

地球上に植物が誕生し、その繁殖が海水中に酸素ガスをもたらす、この酸素ガスが海水中にたくさん溶解していた鉄イオンを酸化し沈殿させ、鉄鉱床を生んだのはるか遠い昔の出来事が人類の文明の始まりに大きな役割を果たした。この鉄と同様、高分子の誕生も原始の地球の時代にさかのぼる。海に溶けていた小さな分子が化学進化の過程で重合化され、高分子が誕生し、さらに脂質膜で覆われ、原始生命体の誕生へと発展していったと推測されており²⁾、高分子は生命の誕生の時代にすでに存在し、生命体の進化とともに様々な天然の高分子材料が人類が生存する前に存在していたのである。この高分子は太古以来、衣食住のなかで広く利用され、加工されてきており、その利用の歴史は人類の歴史に匹敵するほど長い。衣では毛皮、皮革、麻、綿、絹など、食では蛋白質、多糖類、核酸など、住では木材などの有機高分子、その他ガラスなどの無機高分子など挙げれば枚挙がない。

人類が天然の高分子材料をいったん原料とは異なる形態に変換させた後に、有効利用した例の一つとして紙がある。現在は紙の消費量が文化のバロメータと言われているが、紙は中国で紀元前200年にすでに作られており、ヨーロッパでは製紙術は1189年フランスで生まれ、17世紀までにヨーロッパ全土に伝わった。その後、1690年にアメリカ、1874年に日本に伝わったと言われる。もっとも我が国

においては和紙の製紙術は610年にすでに存在していたと言われる。これら紙の製造法の特徴は蓄積された経験則がノウ・ハウとして伝承されて、分子のレベルで考えなくても、それぞれの材料の特性をよく把握していることが、優れた製品を作るための大切な要素であった。

注1には高分子に関する主な科学、技術開発に加えて、高分子材料に直接間接に影響を与えた社会的要因について年表で示す。

3. 第2期 人工高分子誕生

3-1 天然高分子の化学的改造

18世紀になると産業革命で綿織物産業が爆発的に発展し、大量の漂白剤として硫酸、ソーダ、さらし粉などを中心とした無機化学産業が発展してきた。

19世紀においてはJ. リービヒとF. ウェラーにより有機化学の学問が登場する。それ以前は有機化合物は生命の営みの中でしか合成されないと信じられていたが、F. ウェラー (F. Woeler, 1800-1882, ドイツ) により試験管の中でいとも簡単に尿素が合成されてしまった(注2)。一方、J. リービヒ (J. von Liebig, 1803-1873, ドイツ) は教育の中に学生実験を取り入れ、理論にも強く、実際に薬品を作れる化学者の養成を初めて実施し、ケクレ (F. A. Kekule, 1829-1896, ドイツ) などの天才有機化学者の育成とともに、ヨーロッパ全土に有機化学の高度な専門技術者を多数世に輩出していった。

そんな当時の背景の中でオゾンの発見者でもあるスイスのC. F. シェーンバイン (C. F. Schoenbein) はバーゼル大学実験室で実験中にこぼした硝酸と硫酸とを木綿のエプロンで拭きとり、これを濯いだ後、ストーブのそばにかけておいたところ、まもなく着火して瞬間に消えうせてしまったことをヒントに木綿を材料にして硫酸を触媒にした硝酸によるニトロ化反応で綿火薬(ニトロセルロース)の調製法を開発している(1846年)。彼はこのニトロセルロースを有機溶媒に溶かし、溶媒を蒸発した後は薄くて柔らかいフィルム状組織、コロイドが形成されることを見出した。これは木綿や絹などの天然繊維の代わりに、人工的に繊維を

製造しようとする最初の試みであった。この発明の当初の目的は象牙の代替材料としてであったが、その役割は果たせなかったものの、写真用フィルムや人形（キューピー）などに市場が開拓され、当時競合する材料は見当たらなかった。

その後、フランスのシャルドンネ (H. B. de Char-donnet) はコロジオンを細い穴から押し出して脱硝し繊維状にし、1884年に特許を得たが、これは絹のような光沢のある繊維が造れる貴重なヒントを与えた。1897年にはパウリ (H. Pauri) によりセルロースをアンモニア性水酸化銅溶液に溶かし紡糸する銅絹糸 (ベンベルグ絹糸) 法が確立され、1918年にドイツのベンベルグ社から売り出され、ベンベルグと呼ばれた。

このように木材のセルロースを溶剤に溶かして紡糸する方法により比較的安価な原料を使った人造繊維を造ることに成功したが、その製品強度、耐水性の点で絹、木綿に対抗するには至らなかった。

3-2 人工高分子の概念の誕生より先に登場した ベークライト

前述したように、産業革命以来、綿織物産業の発展は大量の染料を必要とした。有機化学の基礎が少しずつ確立されるとともに、人工的に石炭のタールから天然の茜や藍にかわる合成染料の研究が始まり、その合成研究の進展とともに合成染料のコストが天然染料のそれを下回り、天然染料産業は壊滅していった。たとえばインドはインド藍を1895年1万9000トン輸出していたが、1913年には1/20にまで下落にいたるのである。この合成染料の成功と天然染料の没落の事例は化学工業は経験だけではだめで、化学とその技術の理論・方法と経験が必要であることを実証した。また化学工業は人工的に有用な化学物質を作ることができれば、膨大な富に結び付くことがわかってきた。

ドイツでこのように有機合成化学が華やかに幕を開けていたころ、その立役者のバイヤー (A. von Baeyer, 1835-1917) は新しい合成染料を求めて実験を繰り返していたが、フェノールとホルムアルデヒドを反応させた時に生ずる試験管の底に残る黒いねとねとした厄介な物質の利用価値に気付くことはなかった。しかしベークランド (L. H. Baekeland, 1863

-1944, ベルギー) にとってはこの黒い固まりこそが重要であった。彼は試験管の底にあった扱いにくい物質に電気絶縁効果があることを知って、なんとかこれを溶媒に溶ける扱いやすい絶縁体にできないかと3年間かけて粘り強く悪戦奮闘を続けていた。高分子の概念が提唱される以前の段階で「このようなものをつくりたい」という目的意識のもとに研究が進められ成功に至った幸運な発見であった。ベークランドによって発見されたホルマリンとフェノールの付加縮重生成物(1905年) (注3)、すなわちベークライトは1909年特許を取得された。

ところで電気が使われるようになると、すぐに大量に求められたのが電気絶縁体であったが、植物からとれるワニスに紙に染み込ませたりして使い、需要に追いつかず、危険であった。ベークランドがこの人工物をアメリカ化学会ニューヨーク支部で発表するやいなや、この物質の用途はたちまちいろいろな日用品にまで広がっていった。トーマス・エジソンは早速レコード盤に使うことにした。高分子が電気絶縁体としてエレクトロニクスを支える「縁の下の力持ち」となったのである。当時は解釈は後からどうにでもできるから新しい仕掛けが欲しいという考え方が技術にあったのである。高分子説が学会で論争になっている頃には、理屈抜きの経験則だけで新素材の合成に向けて特に産業界の技術者による努力が世界中で続けられていたことがこの時代の特徴である。ガリレオからニュートンに至る物理学の革命的な進展とは無関係に、化学は身近な肥料や醸造など生活に結びついた科学という成り立ちもあって、技術的な努力の集積により人工高分子に近づいていった。

4. 第3期 高分子の概念の誕生

人類はこのように大昔から日常生活の中で種々の高分子やそれらの複合体を利用してきたが、人間が目前にあるものについて「分子」であるという概念をあてはめようとしたのは、極めて近代の17世紀から18世紀にかけてであった。まして巨大分子の概念をあてはめて、高分子材料を考察できるようになったのは1930年代に入ってからである。

この巨大分子は現在では高分子と呼ばれる。現在の高分子の定義は共有結合でできた分子量の非常に大きな化合物の総称で、通常分子量が1万以上のものをいう。この概念はドイツのシュタイディンガー (H. Staudinger, 1881 - 1965) により提唱されたが、学会で認められるまでには長い激しい論争があった。

高分子の科学はコロイド化学の分野から始まった。英国のグレーム (T. Graham) は細い孔を通過する気体分子の拡散速度 (注4) がその気体の分子量の平方根に反比例することを見出し (1829年)、分子の大きさと移動速度に関係があることを見出した。この考え方を溶液の中でも当てはめて、1861年物質には拡散速度が速いものと遅いものに分類され、拡散速度の遅い澱粉、ゴム、ゼラチンなどの物質をコロイドと呼び、拡散速度が大きい食塩や砂糖などをクリスタロイドと呼んだ。この二つの物質の差をグレームは本質的な違いがあると考えていたが、どこにその違いがあるか問題となった。そして20世紀になって両者の違いは集合状態の違いであるという説が大勢を占めていた。すなわちコロイドは化学結合より小さな力で集合している会合の考え方であった。

しかしシュタイディンガーは1920年ころからゴムの物性の研究を始め、ゴムや澱粉は巨大な分子量を持つ物質であるとし、巨大分子説を提案した。この彼の考え方の実証のためには直接分子量の測定により試料が巨大分子であることを証明する必要があった。当時、低分子の分子量の測定法はあったが、高分子には適当なものがなかった。しかし彼は溶液の粘度の関数が分子量に比例することを見出した。すなわち様々な種類の巨大分子について溶液の粘度 (注5) を測定して整理し、粘度 (正確には極限粘度) が溶液中の巨大分子の大きさ、分子量に比例するという法則を見出し、これを基に巨大分子説を実証しようとした。ドイツの学会でポリスチレンとその誘導体の溶液についての粘度測定の結果を基に「ゴムやセルロースは砂糖のような低分子量の物質が凝集しているのではなく、これらを構成している分子は分子量が数万とか数十万の巨大分子である」と発表した。1926年にデュッセルドルフで化学学会が開かれ、激

しい討論があったが、この会議では低分子論が勝った。しかし1936年にコロイド化学会で正式に認められた。シュタイディンガーは、高分子は熱可塑性を備えており、千から10万個の数の多くの原子がそれぞれの固有の数の手を出しあってつまり共有結合により長く連なり、一つの分子を形成すると考えたのである (注6)。

5. 第4期 科学・技術開発・社会的要請の三者が誕生させた高分子材料全盛の幕開け

5-1 合成ゴムの事例

高分子という概念が生まれる前の1920年代に石炭を中心とした化石資源を原料にした有用な人工高分子の合成研究が少しずつ進行していった。その背景には高圧が物質の性質に大きな影響を与えることが判明してきたからである。特に高圧によるアンモニアの合成研究以来、気体反応は高圧にすると反応系が生成物系に片寄ることが明らかにされ、これを利用してイギリスのICI社の技術陣はエチレンとベンズアルデヒドから高温高圧のもとで重合体を得ようとした。しかし、所期の目的は達成されなかったが、白いワックス状の固体の薄い膜状物質を得て、ICI社は1937年に特許を得ている。ポリエチレン (注7) の誕生である。

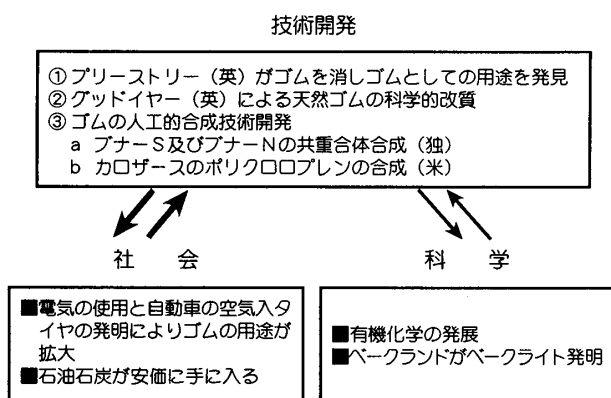
一方、ゴムの材料のダイナミズムはドラマチックに展開した。天然素材の化学的加工から時代にマッチした新しい機能が発見され、その人工合成の研究を加速させ、自動車のタイヤに利用された。このことが20世紀を他の世紀との違いを際立たせる大量生産・大量消費の世界へ導いたのである。ここで合成ゴムを事例にして論ずる。

コロンブスによるアメリカ大陸発見の際、彼が見た原住民の子供たちが手にしたゴムマリが天然ゴムの初めての発見であった。その後、ゴムの存在は知られていたものの、その有効利用は見い出されていなかった。英国で酸素発見者、プリーストリー (J. Priestley, 1733 - 1804) がゴムを消しゴムとして用途を見出したぐらいである。しかし米国のグッドイヤー (C. C. Goodyear, 1800 - 1860) の登場により事態は急転回した。彼は天然のゴムに

ついでに硫黄と鉛白を加えて加熱する化学的改良により、ゴムの強度を増し、温度に対しても弾性変化を少なくすることに成功したのである。これは熱と電気の絶縁性が優れているため電線の被覆に用いられ、その需要は急増した。さらに米国のダンロップ (J. B. Dunlop, 1840 - 1921) による空気入タイヤの発明(1888年)はゴムの需要を増大させた。特にフォード社においてT型フォードの生産が1909年に始まり、需要の拡大を決定的にした。しかしゴム資源が地域的に限定されていたこともあり、ゴムの人工合成の成功と工業化が多大な富をもたらすことは容易に理解された。企業は勢いづく有機化学の発展を背景にゴムの人工合成に早くから関心を持ち、チャレンジしていった。特に1860年加熱された天然ゴムの化学構造から共役二重結合、ジエンの重合(注8)が明らかにされ、20世紀前半はその合成研究が盛んに研究されるようになった。ドイツではブタジエンとスチレンの共重合体であるブナーS(注9)などが工業化され、ヒトラーに世界開戦の決断をせまる引き金となった。

一方、アメリカではデュポン社は合成ゴムの開発研究に巨額な資本を投資した。その立役者は化学者カロザス(W. H. Carothers, 1869 - 1937)であった。彼はビニルアセチレン $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$ に塩化水素を付加させたクロロプレン(注10)の重合体ポリクロロプレンを合成し、天然ゴムより優れた機能性を示した。第二次世界大戦以降その生産量は脅威的に増え、大量生産・大量消費の世界へと導いたばかりか、石油化学工業化の原動力となったのである。

(スキーム1) 合成ゴムに関連する
 技術開発・科学・社会的要因



(太線は強い相互作用を示す)

以上、人工合成ゴムの登場プロセスをスキーム1に示す。人工合成ゴムが誕生発展していく過程において技術開発・社会的要因の関係が濃厚であり、科学界における高分子とはなんぞやという議論とは直接関係ないことが特徴的である。

5-2 合成技術が実証した巨大分子説と ナイロンの登場

ハーバード大学における基礎研究者であった32歳のカロザスのデュポンへの転身は巨大分子の実証とナイロンの発明に導いた。

カロザスは1928年破格の給料と豊富な研究費と口下手な性格からハーバード大学の講師のポジションを捨て、デュポン化学工業社の研究所の技術開発の研究者に転身した。カロザスがデュポン社へ移った翌年の1929年に、ニューヨークのウォール街に起きた株式市場の暴落を口火として世界的な大恐慌が起こった。それを乗り切るためにデュポン社は基礎研究を充実し、新しい製品を探しだす道に踏みだした。言い替えればカロザスは実用化を前提としない研究に従事できることであった。彼は高分子合成をテーマに選んだ。当時は高分子の定義は曖昧で、シュタイディンガーの高分子説は十分学会で受け入れられておらず、コロイド様物質が主流であった。彼はコロイド様物質が実は鎖のように長い一つの分子という仮説をたて、この仮説の証明のために小さな分子を次々つなげて人工的にコロイド様物質を作り出そうとした。まず手がけたポリエステル繊維は高分子の証明という点で個人的には成功であったが、この合成繊維は熱すると溶けてしまう欠点をもち商品化まで至りそうもなかった。彼は前述した合成ゴムの成功により会社の実用化の要請に答えることができていたはずであった。しかしカロザスの上司が実利派に変わり、カロザスの研究環境は一変した。作り出した合成繊維の製品化を強力に押し進める方向に転換し、基礎研究から実用を目的とした応用研究の場に変貌した。当時すでにアミノ酸を縮重合させれば、絹様物質が得られるのは明らかであったが、アミノ酸は高価で、大量生産、大量利用の繊維の原料として疑問があった。そこでカロザスの戦略は一つの分子にアミノ基とカルボキシル基をも

つアミノ酸のかわりに、2種の単量体、すなわちアミノ基2個をもつ分子とカルボキシル基2個をもつ分子を使ったのである。この計画に従ってアジピン酸とヘキサメチレンジアミンが単量体として選ばれた(注11)。1935年得られた縮重合体は熱にも薬品にも強くしなやかな繊維であり、「ナイロン」と呼ばれた。

この時点でナイロンは生みの親のカロザスの手をはなれ、多くの技術者が集められ、量産体制ができあがり、1940年に発売となった。「石炭と空気と水からつくられ、蜘蛛の糸よりも細く、鋼鉄よりも強い繊維」というコピーで発売された。この量産体制と名声の中でカロザスは自殺した。本来の性格と不運な個人的状況に加えて、科学者と技術者のはざままで亡くなったとも言われる。彼の死は基礎科学と応用の両立の難しさを示唆するものであるが、企業研究者の空しさを象徴するものであろう。企業における技術開発の先主権は企業に所有され、当時彼には研究の達成感がなかったのかもしれない。ほとんどの彼の成果は特許として取られているものの、論文としてカロザスの哲学と仮説が熱く語られ、最も真彪性のある合成という手法で示し、レフリーと戦い、学術論文として公表ができなかったのである。

いずれにしても彼のナイロンの合成と製品化は四つの成果を我々に提示している。(1)高分子は鎖のように長い一つの分子という仮説をたて、この仮説の証明のために小さな分子を次々つなげて人工的に合成し、この仮説を証明した。(2)蛋白質の化学的構造に関する考察に基づいて分子のレベルで理解して材料造りを始めナイロンの合成に成功した。(3)合成繊維の大量生産、大量消費の道を開くまさにブレークスルーの発明であった。(4)基礎と応用の両者の結び付きの重要性は企業の戦略上重要な方向づけを示した。

デュポン社はその後アメリカの多国籍総合化学メーカーとしてこの業界では世界最大級として発展していく。その成果は合成ゴムのネオプレン、合成繊維のナイロン、合成樹脂のテフロン、硬質プラスチックのデルリン、弾性繊維のライクラ、合成皮革のゴルフラム、新合成繊維のギアナなどの商品のみてもわかるように合成繊維、プラスチック

など全石油化学分野にわたっていった。

6. 第5期 高分子材料の大量生産、大量消費の全盛期

合成ゴムが自動車の大量生産、大量消費としてその先鞭を切ったが、その後、様々な化学構造式を持つ高分子が合成されるようになった。年表(注1)に示すように、合成ゴム、ナイロンの登場の前後において1931年塩化ビニル(I.G.社ドイツ)、1939年ポリエチレンI.C.I.社イギリス)、1941年ポリアクリロニトリルI.G.社ドイツ)、1943年エポキシ樹脂Ciba社、スイス)が相次いだ。これらの高分子を原料にしていろいろな形で応用されるようになった。それを大別すると以下のように分類される。(1)皿、プラモデルなどプラスチックと総称する成形品(2)合成繊維(3)ごみ袋や写真のフィルム、ビデオのテープ、粘着テープ(4)合成ゴムである。このような高分子材料の成果は科学者、技術者、企業家の三者のたゆまぬ協同行動により得られたもので、20世紀の後半の始めの約20年はまさに高分子化学の黄金時代であった。

7. 高分子材料の発展までのダイナミズムの考察

ここでは高分子材料の全盛期に至るまでの発展は科学・技術開発・社会的状況の三者が互いに直接・間接影響しあって到達してきたものであることを論ずる。この問題を述べる前に技術と科学について定義しておく。

技術は目的を前提とし、他の目的に奉仕するという「道具性」を備えており、社会的奉仕の側面をもつ。一方、科学における研究活動は外部に目的もしくは使命が設定され、その目的を達成するために行われる「使命達成型」と言われる。その目的は利益を得る目的ではなく、奥深い自然の仕組みを解き明かそうとする真理探究や新しい知識を得ることにより、我々の生きる世界や人間の可能性を拓き、自己認識を深めることである。例えば遺伝子技術において組み替えDNAの追及は、それ自体が目的である間は科学研究であるが、遺伝子

治療や遺伝子食品の開発という明確な目標の達成あるいは研究者の意図がそうした目標に照準をしたとき、同じ行為は技術であるという³⁾。この科学と技術の関係は旧来は科学の成果から技術は演繹的に導き出されると考えてきた。科学の発達こそが技術を促すこととして考えられてきており、例えば組み替えDNAの技術が生まれるためには、遺伝現象とDNAとの関係を論ずる分子生物学上の理論が先行していた⁴⁾。

しかし技術は進歩し、目標の達成にいかにか効率よく達成するかが目標となる。20世紀の効率とはコスト・パフォーマンスであり、達成成果をコストで割った結果が大きくなるのが技術がめざす最終目標となる。

カロザスのナイロンに至る以前の高分子材料のダイナミズムの最大の特徴は基本的な科学の理論は間接的にしか関わっておらず、数多くの試行錯誤を経た技術的な努力の集積によるものであった。すなわち高分子自体は何ぞやという論争はついていないにもかかわらず、エレクトロニクスの登場でともかく電気絶縁体などすぐに役に立つものが要求され、技術が先行していったのである。当時コストが低く、無尽蔵と考えられていた石炭・石油により合成される人工化学物質が多大な富をもたらす背景と、ライフスタイルの劇的変化が消費者に便利なものへの疑念もなく受け入れられつつある環境がこのコスト・パフォーマンスを求めた技術開発を押し進めていった。

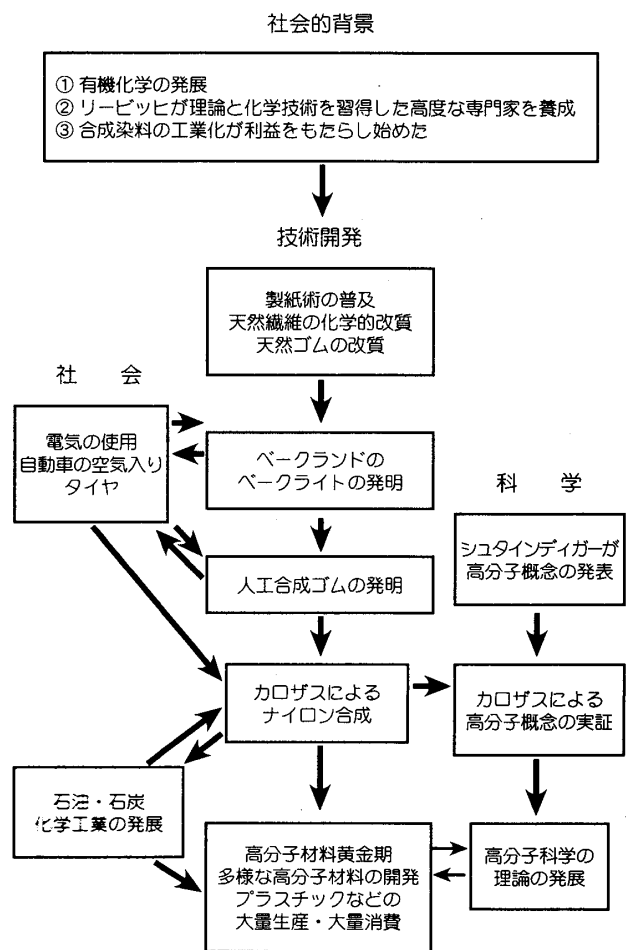
一方、科学の世界ではシュタイディンガーの高分子のコンセプトを企業研究者カロザスが合成技術で実証した。すなわちカロザスの高分子合成技術が高分子科学と技術開発を融合させたといえよう。この高分子概念の確立はフロリー(J. P. Flory, 米国)らによる高分子の物性の研究を発展させ、後述するファイナポリマーに反映されていく。そのプロセスをスキーム2に示す。太字の双方向の矢印は強く互いに影響しあった問題を示している。

デュポン社のナイロンの登場は絹の輸出大国、日本が受けた衝撃は大きかった。世界の1996年の合成繊維生産量は1900万トン余で、天然繊維の2000万トンに迫っているが、現在ではナイロンに替ってその王座はその2/3を占めるポリエステル(注

12) となった。ポリエステルは1950年英国と米国において工業化され、綿の代替物として生まれたもので、低コストと日光による変色することもないため、ナイロンの生産量を凌いでしまったのである。一方、ナイロンはその丈夫さを生かし、釣糸、カーペット、防弾チョッキから車のエアバッグの分野まで使用されるようになった。

1996年デュポンはナイロンの生産の合理化を発表し、シーフォードにある世界で最初のナイロン工場で衣料用の生産を中止すると方針を打ち出し、リストラの進行中である。

(スキーム2) 高分子材料が黄金期を迎えるまでのダイナミズム
 -技術開発・科学・社会的要因の関係-



8. 第6期 地球環境問題がプラスチックを中心とした高分子材料に及ぼした影響

1970年代初め、石油ショックが起こって、豊かな物質文明に陰りが起きてきた。化石資源保護の気運が高まってきたのである。一方、レイチェル・カーソン(Rachel Carson, 米国)はマラリアやコレラの撲滅に威力を発揮した塩素系有機農薬、DDTがその化学的に安定でかつ油に溶解しやすい性質が生態系で生物濃縮を起こしていることを1962年出版された『沈黙の春』の中で告発した。彼女は研究機関に所属する科学者ではなく、サイエンスライターであったが、彼女の記述は綿密な科学的な調査に基づいていた。農薬製造業者の抵抗は大きかったが、時の大統領ケネディの決断はすばやかだった。DDTがアメリカにおいて全面禁止となったのである。これは農薬などの人工化学物質を含めて次々送り出してきた化学技術と社会の蜜月時代が終わったことを意味した。

高分子材料の代表格、プラスチック材料は軽量性、耐食性、成形品の形状や着色の自由度、さらに高生産性などの利点が生かされ、1960年頃から、家電製品などのプラスチック化が急速に進展して、既存の金属、ガラス、セラミックス、木材などの天然素材を次々と代替してきた。1970年後半から1980年にかけて、プラスチック化の大きな動きが収束し、1980年の後半あたりにはこれらの素材間の住み分けがほぼ収まりかけるとともに、プラスチック素材が生活全般へ浸透し、ペットボトルなど使い捨て全盛の時代が到来していた。しかし社会は大量生産・大量消費は大量廃棄を伴うことに気が付き始めたのである。特にかさばるプラスチックは廃棄の最もやっかいなシンボルとして転落し始めた。

これらの廃棄の問題から高分子のリサイクル、自然環境の中で自己分解する高分子が求められてきた。さらに塩素系高分子は燃焼廃棄処理の過程でのダイオキシンの発生、あるいは高分子の分解の過程で生じるフェノール系化合物は環境ホルモンの問題を提示した。すなわち地球規模も含めて空間的な問題ばかりでなく時間的な問題も高分子材料は抱えていることが明らかされるようになった。

ここでいう時間的な問題とは現在生きている人間を受益者として想定するばかりでなく、何世代の子孫たちにまで拡げることである³⁾。

この地球環境問題は高分子材料の多様化をもたらした。その主な例を以下に示す。(1)天然高分子への回帰あるいは化学的改質 (2)生分解性ポリマー (3)ダイオキシン問題による脱ハロゲン化 (4)リサイクル可能な材料 (5)シンプル工程すなわちプロセスを単純化することによる環境汚染への配慮とエネルギーの最小化による材料づくり

1990年代に入り材料選定の尺度として、新たに環境負荷性が加わってきたことにより、これらの材料の住み分けの再考も始まりつつある。最近のプラスチック材料からマグネシウム合金への代替の試みはその1つの事例といえる。また、コストについても、これまでの動脈コストだけではなく、静脈コスト(回収、リサイクル、廃棄などに要する費用)を含めたトータルコストが重要な尺度となりつつある。この多様化は新規高分子創出の機会でもあり、社会の価値観の変化による新規高分子へのニーズを的確に捉えて材料開発を展開し始めた⁶⁾。

9. 第7期 地球環境問題から生まれた新しい化学の潮流とファインポリマー

20世紀は石油を原料としてひたすらコスト・パフォーマンスを求めてものづくりを進めてきたが、環境問題、エネルギー問題、資源問題は予想を超えるスピードで深刻になりつつあることが認識されるようになった。この危機感化学の世界にも及び、Sustainable Chemistry すなわち人類を維持する化学の新しいフィールドも提案されるようになった⁵⁾。これは学問も地球環境問題に影響を受けていることを如実に示すものである。

化学者は地球環境問題の深刻さの認識とともに、生命の営みは奥深いことを再認識するようになった。例えば生体は複雑な莫大な化学反応からなる動的なシステムであるが、室温で蛋白質からなる酵素触媒により小さな分子もつなげることもできるし、高分子をいとも簡単に小さな分子に切り刻むこともできるし、その上、生体化学反応でエネルギー

を得て生命活動を維持している。それならば生命現象に立ち返って見ようというのは当然のことである。化学者は分子レベルで生命現象を解き明かそうとする戦略にたったのである。そして以下の三つの流れが化学の世界に入ってきた。

- 1) 生命の起源
- 2) バイオミメティックケミストリー
(生物の機能を模倣する化学)
- 3) 超分子化学

生物は様々な物質が集合して一つになり不思議な働きをするが、そこに至る道筋が生命の起源である。この生命の起源の研究は言い替えれば、様々な物質が集まり、新しい機能が生まれ、いろいろな働きが統一原理で解釈することを目標とし、高分子や様々な分子が集合し、化学進化し、生命へと飛び超えていく過程を解き明かそうとするものである。この研究は欧米では基礎、応用両面で盛んであるが、日本においては低調で、昔から生命の起源の研究はなされてきたものの、化学への大きな貢献はなく夢物語ではないかという議論もある。

バイオミメティックケミストリーは生体の一部の機能を分子レベルで研究し、再構築しようとするものである。例えば酵素を試験管で全合成することは現在不可能であるが、酵素の機能を発現する部分をモデル化し合成し、触媒として利用できる考え方である。この成果はここ10年—20年多数の論文として公表されている。

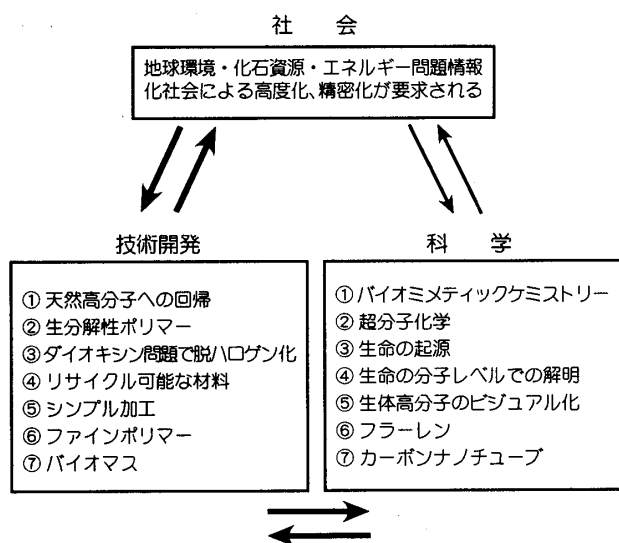
超分子化学はその提案者である J-M. Lehn 教授によると、『超分子化学とは分子間のゆるやかな結合相互作用によって結び付けられ、組織化され、個々の分子を超えた複雑な化学物質の化学的、物理的、生物的性質をカバーする高度に学際的な科学分野である。』⁷⁾ という。自然界の物質構造には見事な階層性があり、それによって高次の輸送機能、情報伝達、非線形反応系などの発現が可能となる。多成分分子集合体の新規な構築し、この階層構造に挑戦するものである。

この科学の新しい流れとともに、高分子材料も80年代になると、プラスチックを中心とした形を作る高分子材料から新規機能性材料として技術革

新が求められるようになった。こういうシステムをつくるために光や pH や熱を感じる高分子が必要であるという、ニーズに合わせた材料設計である。例えば光に応答する高分子は非常に精巧な機能をもっているわけで、このような高分子をファインポリマーと呼ぶ。これに加えて20世紀後半に加速された情報化社会は高度化、精密化に拍車をかけ、飛行機や新幹線などのようにスピードの機能に応じた材料が求められるようになった。この期待に十分答えられる材料の一翼を担うものが高分子である。例えばプラスチックの理論強度はダイヤモンドより強いと言われるが、実際のプラスチックは理論強度の5%ぐらいしか発現していない。現在ではこの理論強度を50%ぐらいに引き上げ、ダイヤモンドより高い強度の高分子材料づくりの研究も活発である。また液晶は電子部品、テレビなどエレクトロニクス分野においてブレークスルーの発見であったが、不安定で流動性、耐熱性などの点で問題を抱えている。そこで液晶を高分子化し、液晶ポリマーとして機能性を向上させた。高分子膜分離という機能を効率よく行うのは生体の細胞膜であるが、植物の中から澱粉をとってアルコール発酵してエチルアルコールがとれば、脱水して石油原料からとるエチレンが得られる。このアルコールを得て、このアルコールだけを機能性高分子膜により分離できれば、石油に頼らないいわゆるバイオマスとして期待できる。海水を真水に変える逆浸透膜は強度がありかつ電解質を通過させない選択性の高い性質が要求されるが、すでにこの高分子膜の開発は我が国では実績があり、アフリカなどに輸出されている。軽いバッテリーを目指すイオン伝導性ポリマーや高分子化した人工血液の研究も盛んである。最も高度な機能は脳であるが、高分子の一種である蛋白質の形態変化を利用して記憶シグナルの構築の研究も進んでいる。このようにファインポリマーの発展は前述の新しい化学の流れがその基礎を支えている。

以上、地球環境問題が直接今までにない大きなインパクトを科学・技術開発の両面に与えたプロセスはスキーム3のようにまとめられる。

(スキーム3)



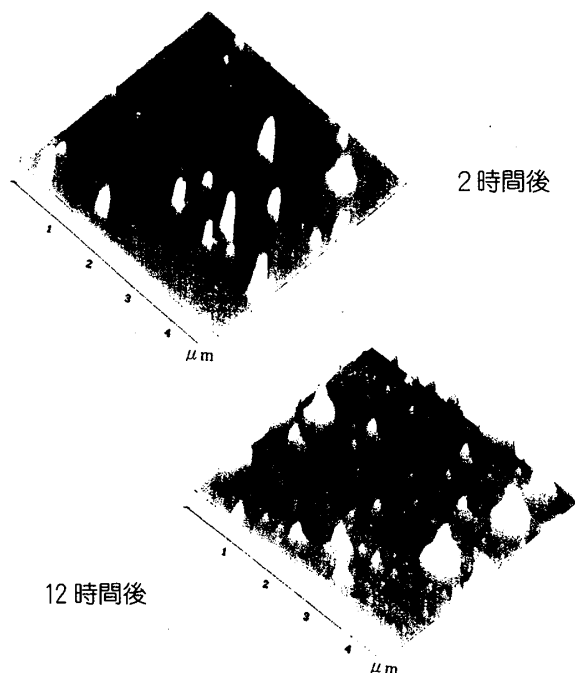
近年、『分子を視る』あるいはナノメーターサイエンスが化学の分野でキーワードである。これは走査型顕微鏡あるいは原子間力顕微鏡などの技術開発とコンピューターの画像化技術と相まって分子レベルまで物質を観察できるようになったことである。従来分子量の測定や分光学的方法により推測されていた高分子の構造がビジュアル化されるようになった。現在、分子レベルでのビジュアル化により高分子を成長させていくプロセスを観察することが可能になり、新しい段階に入りつつあり、光ピンセットや原子間力顕微鏡で1分子をナノメートル（注13）の精度で操る一分子操作技術が開発されている。

ここで著者の研究の一端を紹介したい。Natureに紹介された論文に生命の起源は低分子や高分子の混じりあったスープ状ではなく、固体と液体の界面上でクレープのごとく核酸塩基が縮合されていったという仮説がだされた^{8,9)}。著者らの研究グループは油の系に形成される界面活性剤の集合体、逆ミセルに水と特殊な酵素と核酸塩基を溶解すると核酸の一種であるRNAが酵素とともに超分子構造を形成し、固体界面上に増殖することを直接原子間力顕微鏡で観察することに成功した^{10,11,13)}。図1は固体表面上でRNAが逆ミセルから与えられた核酸塩基により増殖していくAFM画像である。

2000年1月8日付けの日本経済新聞によると、電器産業株式会社では天然の蛋白質がひとりでに

集まって複雑な形ができる超分子組織体の仕組みを応用して、半導体などの微細構造を作る研究に着手すると発表した。このように天然の高分子、DNAや蛋白質のもつ高度な機能を利用する研究も今後盛んになるであろう。

図1：原子間力顕微鏡による固体界面でのRNA様高分子の増殖の観察¹¹⁾



10. おわりに

天然繊維や天然ゴムの化学的加工は今までにない新規で有用な材料の可能性を示した。さらに高分子とはなんぞやという科学的な追及がなされる以前に、ベークランドによって石炭を材料にして電気絶縁性などの目的を明確にして高分子様物質、ベークライトが誕生した。これは当時電気の普及とともに電気絶縁性素材として行き渡る。すなわち初期の高分子の技術開発は科学との相互関係は希薄なものであり、社会的ニードに答える技術先行型材料であった。一方、科学の世界ではシュタインゲルによる高分子の概念の提案があったが、中々認められなかった。そこにデュボンの研究者カロザスが絹の化学的構造の考察と独自のアイデアから、石炭からナイロンの合成に成功するとともに、この高分子合成から高分子の概念を

実証した。科学者が技術開発と科学の両者の視点を持ち、高分子科学と技術を結び付けたのである。このカロザスの成功は科学者は基礎的科学の研究とともに、同時に科学が実用的に発展する可能性を探ることも重要であることを示している。

このナイロンの成功により日本の絹のストックキング製造業は壊滅していくが、ここにも産業を崩壊させるようなイノベーションのほとんどが、当該産業の既成企業からではなく新規企業もしくは新規参入してきた既成企業かもたらされる通則が当てはまる。また基礎と応用の両者の結び付きの重要性は企業の戦略上重要な方向づけを示した。このように合成ゴムの自動車の大量生産・大量消費から始まり、科学の発達こそが技術を促すものであることを基本として、科学・技術は双方向に影響しあいながら 20 世紀半ばからプラスチックなどの高分子全盛時代が築かれていった。

しかし 1970 年代の石油ショック以来、環境汚染、化石資源の保護、エネルギー問題が大きく浮上する。加工しやすく腐食しにくい上に安価なプラスチックの発明は化学技術の偉大な進歩とされたが、ごみになると逆に腐らないで困ることや、塩素を含んだものが燃やされるとダイオキシンが生じることに気付くようになったのである。科学技術は社会を良くするものとされ、「進歩は善」と主張され、新しいものはすべて進歩という風潮が続き、10 年、20 年先に、かえって危害をもたらすことはないのかなど複眼的、長期的な発想が抜け落ちていたこともわかってきた¹²⁾。科学者は改めて生命の奥深い営みに驚嘆し、超分子化学など新しい科学が登場してくる。また高分子の技術開発の目標はより速く、より強いものと極限を望む現代社会の中で、より少量で高い機能性を発揮する高分子、ファインポリマーに向かっていく。生分解性高分子の開発やリサイクル可能な高分子の技術開発も盛んとなった。現在、企業が積極的に ISO14001 の取得や LCA (Life Cycle Assessment) を採用する傾向¹⁴⁾ は製造過程も含めた技術評価に環境の指標を取り入れようとする姿勢の表われであろう。今後、益々科学・技術・市民社会の三者が製品の技術評価に環境の指針を入れてより積極的に協同行動していくであろう。また科学者は欧米の科学者のように基礎と応用の

科学研究、つまり広い意味での使命達成型科学研究が求められる。

以上高分子を事例にした材料のマクロなダイナミズムは科学・技術開発・社会の三要素が絡み合って起こることを歴史的に考察した。しかしミクロに材料のダイナミズムをみると、その原動力は洞察力のある人間個人の力であることが本論文の最も重要な結論である。高分子材料の場合はカロザスとレイチェル・カーソンであった。彼等二人の科学者の生涯は不遇であった。しかしカロザスは高分子イメージをしっかり持ち、このイメージを科学的に表現することにより、高分子のイノベーションを引き起こした。レイチェル・カーソンは分子を切りきざんだり、つなげたりして凌ぎを削る化学の世界から遠く離れ、長い時間と広い空間で生命を見据え、人工化学物質を告発した。この告発から地球規模の環境問題の意識が芽生え、環境を考慮した高分子材料の技術開発が新たに始まっていったからである。

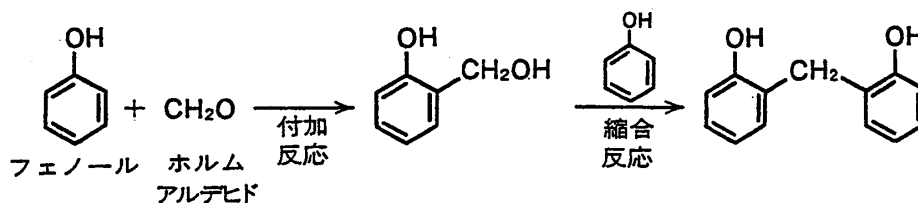
(注1) 高分子材料の科学技術の歴史

技術開発	科 学	社 会
<p>製紙術 (17世紀)</p> <p>Goodyear(米)によるゴム加工硫法の発見 (1839)</p> <p>Schoenbein (スイス) によるニトロセルロースの合成 (1846)</p> <p>Hyatt(米)によるセルロイド合成(1868)</p> <p>de Chardonnet(仏)によるレーヨンの製造 (1884)</p> <p>Baekeland (米) によるベークライトの発明 (1907)</p> <p>F. Pollak (独) によるコリア樹脂の発明 (1921)</p> <p>Du Pont 社(米)によるセロファンの発明 (1924)</p> <p>Roehm & Glass 社(米)によるアクリル樹脂ガラス発明 (1928)</p> <p>Coning Glass 社(米)によるシリコン樹脂研究着手 (1930)</p> <p>Carothers (米)によるクロロプレレン発明 (1931)</p> <p>I. G 社 (独) が塩化ビニル製造 (1931)</p> <p>Carothers(米)によるナイロンの発明(1931)</p> <p>Fawcett (英) と Gibson (英) によるポリエチレンの製造 (1933)</p> <p>桜田一郎 (日) によるポリビニルアルコールからビニロン繊維の発明(1939)</p> <p>Whinfield (英) と Dickson (英) によるポリエステル繊維発明 (1940)</p>	<p>T. Graham(英)がコロイドを定義(1861)</p> <p>Fischer が分子量 4021 の糖の誘導体を発表 (1913)</p> <p>Staudinger (独) による高分子の概念の提唱 (1926)</p> <p>Carothers によるクルルプレレン及びナイロンの発明により高分子実証 (1931)</p> <p>Flong-Huggins の理論 (1942)</p>	<p>英国で産業革命始まる (1760 ~)</p> <p>さらし粉の使用 (1799)</p> <p>英国のマスプラットがソーダ製造工場建設 (1823)</p> <p>Liebig(独)がギーゼン大学において化学実験教育開始 (1824)</p> <p>Bseyer (独) がインジゴ合成 (1878)</p> <p>Edison (米) が電球の発明 (1879)</p> <p>Dunlop(米)が空気入りタイヤ発明(1888)</p> <p>バーデイシエ・アリニン社によるインジゴの工業生産の開始 (独) (1897)</p> <p>Fleming(英)が2極真空管を発明(1904)</p> <p>フォード社がT型フォード始まり(1909)</p> <p>テレビ放送が英国では初めて行われた (1929)</p> <p>第二次世界大戦 (1939)</p> <p>ガイギー社(スイス)が DDT を売り出す (1941)</p>

技術開発	科 学	社 会
<p>Ziegler(独)によるエチレン低圧重合(1953) Natta (イタリア) によるプロピリンの立体規則重合 (1955)</p> <p>ペットボトル (1975)</p> <p>生分解性プラスチックの開発(1980 ~)</p>	<p>Stauding (独) にノーベル賞 (1953)</p> <p>Watson (米) と Crick (英) の DNA の二重らせんモデルでノーベル賞 (1962)</p> <p>Ziegler (独) と Natta (イタリア) が「解媒を用いる重合による巨大分子合成法」でノーベル賞 (1963)</p> <p>J. -M. Lehn による超分子化学の概念が生まれる</p> <p>原走査型トンネル電子顕微鏡による高分子の観察 (1990 ~)</p> <p>中性子散乱による高分子構造の解明 (1990 ~)</p>	<p>広島・長崎に原爆弾投下 (1945) Mueller (スイス) が DDT の発明によりノーベル賞 (1948)</p> <p>自動車の大量生産・大量消費(1960 ~) キューバ危機勃発 (1962)</p> <p>Rachel Carson が Silent Spring 出版(1963)</p> <p>DDT 日本で使用禁止 (1971) 米国でプラスチック生産量が近代産業の鉄鋼生産量を上回った (1972) 石油危機 (1973) ベトナム戦争 (1975) 化石資源保護運動が活発になる オランダでごみ焼却炉からダイオキシン検出 (1977)</p> <p>南極バリーベイ基地上空での成層圏オゾンが異常減少発表 (1985)</p> <p>G. Rolland 博士 フロンによるオゾン層破壊でノーベル賞 (1991) T. コールボーン (米) の呼びかけによる環境ホルモン会議がウイスコン州で開かれる (1991)</p>

注 2 : ウェラーは 1828 年シアン酸アンモニウム NH_4OCN を加熱したところ尿素 NH_2CONH_2 を得た。

注 3 :



ベークライトは上記の付加反応と縮合反応の繰返して得られる。酸触媒、フェノール過剰のときはノボラック、塩基触媒、ホルムアルデヒド過剰のときはレゾールとよばれるオリゴマーが得られ、これを硬化させて樹脂とする。

ベークライト製造の基本反応

注4：拡散速度とは溶液の濃度の濃い部分から薄い部分へ向かって溶質分子が移動していく速度である。

注5：1906年アインシュタインはコロイド溶液の粘度と濃度の関係についての理論式を導いたが、この理論ではガラス球のような硬い球形粒子が分散しているコロイド溶液の粘度は粒子の大きさには関係なく濃度だけに依存するというものであった。これに対してシュタイディンガーはたくさんの種類の高分子について溶液の粘度を測定し整理し、粘度(正確には極限に希釈したときの粘度、

極限粘度)が溶液中の高分子の大きさすなわち分子量に比例するという法則を見出し、高分子(巨大分子)説を実証しようとした。

注6：分子レベルで説明すると、それぞれの原子の最外郭の電子を共有する形すなわち共有結合で連結されて安定な状態を保っている。

注7： $n\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$
エチレンからポリエチレンの合成

注8：天然ゴムを加熱すると、イソプレン $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ が得られる。一つおきに二重結合をもつもの(ジエン)を共役二重結合と呼び、反応性が高い。

注9： $n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{Na} [-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$
ブナ

$n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + n\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow$
 $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
ブナS

注10： $n\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons (-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$

注11： $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \rightarrow$
アジピン酸 ヘキサメチレンジアミン
 $(-\text{OCCH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-)_n + n\text{H}_2\text{O}$
ナイロン

注12：エステル反応 エステル
 $\text{R}-\text{COOH} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$
ポリエステル反応

$n\text{HOOCR}'\text{COOH} + n\text{HOR}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{HOOC}-(\text{RCOOR}')_n-\text{OH} + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$

注13：ナノメートルは10億分の1メートル

引用文献

- 1) Time, March, 29, 1999.
- 2) 五島綾子, 表面, 35, 31 (1997)
- 3) 吉川弘之監修、田浦俊春、小山照夫、伊藤公俊編『技術知の本質』一文脈性と創造性—東大出版会 (1997)
- 4) 村上陽一郎『技術とはなにか』NHKブック(1996)
- 5) 井上祥平、小野田武、現代化学、2000年, p16.
- 6) 片岡義彦、高分子産業のこれから(98/2高分子学会講演会講演要旨集)、1 (1999)
- 7) J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry, Concept and Perspectives, VCH Verlagsgesellschaft, 1995.
- 8) von Kiedrowski, G. Nature, 381, 20 (1996).
- 9) Ferris, J. P.; Hill, A. R.; Liu, R.; Orgel L. E. Nature, 1996, 381, 59.
- 10) A. Goto, et al., Prog. Colloid Polym. Sci., 106, 245 (1997).
- 11) A. Goto, et al., Langmuir, 14, 3454 (1998).
- 12) 黒田洋一郎; 朝日新聞、2000年1月6日(木) 科学をよむ
- 13) 五島綾子, 表面, 38 (2000) 印刷中
- 14) 第3回「環境経営度調査」調査報告書、2000年2月、日本経済新聞社

参考文献

- 1) 五島綾子、「21世紀のものづくりの時代にむけて—分子化学から自己組織化へ—」『情報社会と経営』青山英男、小島茂編（1997）
- 2) 藤重昇永『身のまわりの高分子—巨大分子の世界—』東京化学同人（1992）
- 3) 中村桂子、村上陽一郎、菊池誠、市川淳信、軽部征夫、『化学に未来を託す』、丸善（1994）
- 4) 竹内敬人『化学史』、放送大学教育振興会（1993）
- 5) 道家達将『科学技術史』放送大学教育振興会（1995）
- 6) 竹内敬人、山田圭一『化学の生い立ち』、大日本図書（1992）
- 7) 荒井健一郎ら、『高分子化学』、三共出版
- 8) 関本忠弘、緒方直哉、讃井浩平、内野研二、『すばらしい新素材上』森北出版（1990年）
- 9) William H. Brock, 『The Fontana History of Chemistry』, Fontana Press, 1992.
- 10) 100人の20世紀、ウォーレス・カロザス、1998年7月12日、朝日新聞日曜版
- 11) J.M. アッターバック、『イノベーションダイナミクス』、大津正和、小川晋監訳、有斐閣（1998）
- 12) レイチェル・カーソン、『沈黙の春』青木梁一訳、新潮社（1987）
- 13) 吉川弘之監修、田浦俊春、小山照夫、伊藤公俊編『技術知の本質』—文脈性と創造性—東大出版会（1997）
- 14) 吉川弘之監修、田浦俊春、小山照夫、伊藤公俊編『技術知の射程』—人工物環境と知—東大出版会（1997）
- 15) シーア・コルボーン、ダイアン・ダマノスキ、ジョン・ピーターソン・マイヤーズ、長尾力訳『奪われし未来』翔泳社（1997）
- 16) 竹内均編、『科学の世紀を開いた人々（下）』、Newton Press, 1999.
- 17) G.J. マルコ、R.M. ホーリングワース、W. ダーラム編、波多野博行監訳（1991）
- 18) 川端成安芸、高分子、48、774（1999）
- 19) 舟津高志、高分子、48、906（1999）
- 20) 西川郁子、高分子、48、927（1999）
- 21) 菅原正、化学、55、18（2000）