連載

高分子史の 見どころ

セルロイドの生まれ育った軌跡 —C. F. Schönbein から J. W. Hyatt まで—

○大西雅也

セルロイドは19世紀後半に、今日のプラスチック工業の先駆者として登場し、プラスチック工業の発展に多大な貢献を果たしてきた。20世紀前半において、生活必需品であったセルロイドを、現在、われわれの身近に目にすることができるのは、眼鏡、卓球ボールなどごくわずかな製品である。とはいえ21世紀の今日でもセルロイドは厳然と存在している。

そのセルロイド生地は、中国のほか欧州の一部ではあるが、脈脈と生産が行われている。

セルロイドはニトロセルロースとショウノウの2成分からなっており、ニトロセルロースがショウノウに溶解した固溶体である。両者の成分の比は一定していないが、普通にはニトロセルロース70~80%、ショウノウ20~30%よりなっている¹⁾。

セルロイドの生産を支えてきた主成分であるニトロセルロースは、1832年Braconnotによって発見された。木綿、亜麻および鋸屑を濃硝酸に投入し、これを暖めると溶解するが、この溶液に水を加えると溶剤に可溶な白色粉末またはかさ張った沈殿物を生ずる。これがxyloidineと名づけられた。1832年Pélouzeは木綿、亜麻および紙を濃硝酸に短時間処理し、可燃性の物質を得た。

1845年Schönbeinは、硫・硝酸を用いて木綿を処理し現在の硝化綿を得ることができた。Schönbeinの発表の数週間後Ottoも同様の発見を発表している。

Schönbeinは、ニトロセルロース製造の英国特許(No. 11,407)を取得した。最初に化学性に基づき、つくられたセルロース誘導体がニトロセルロースである。したがってセルロース化学工業は1846年のSchönbeinのニトロセルロースの製造から始まったといっても過言ではない。

この発明は、2つの方向に発展の道を選んだ。ひとつはその爆燃性のゆえに、火薬としての用途であり、1860年頃には綿火薬あるいは無煙火薬として広く用いられるよう

John W. Hyatt (1837~1920)

になっていた。もうひとつはさまざまな溶剤に可溶性である点から、溶液として塗料(ラッカー)および可塑物への方向であった。可塑物としての応用が実現されたのが、セルロイドである^{4), 5)}。

Storey および Wilson は1883年から1885年頃、さまざまな布類にニトロセルロース塗膜を形成してレザーの製造に成功した。

セルロイドの写真フィルムの支持体(ベース)としての適性に着目し、その開発を進めたのは、米国コダック社の創始者であるGeorge Eastmanであった。彼は1889年、セルロイドの支持体に写真乳剤を塗布した写真フィルムをつくることに成功した。これによって、写真の普及のための道が開け、乾板用のガラスに代わる、ロールフィルムのベースとしてセルロイドの新しい市場が開拓された。

セルロイドは、写真用フィルムの発明を促し、1893年エジソン(Edison)はこれを用いて映画をつくることを考案し、さらに仏国のリュミエール(Lumière)はこれを改良し、現在の帯状のフィルムベースを発明した。さらにレコード盤にも応用された⁴⁾。

もう一方の成分であるショウノウは、自然界から得られやすいためと、特異な性質のため、古代よりよく知られ香剤、防虫剤、鎮痛消炎剤として使用されてきた。

天然ショウノウは、日本(本州中部以南、四国、九州)、

ONISHI, Masanari ダイセル化学工業(株)総合研究所 革新技術センター(671-1283 兵庫県姫路市網干区新在家1239)・主席研究員、1968年 埼玉大学工学部卒。専門は高分子加工〈趣味〉カヌー、釣り

台湾、中国東南部に多量育成するクス、クスノキダマシ(別名山鳥樟)、牛樟、アツバグスの原木から得られる。それらを削取機で木片とし水蒸気蒸留によって、ショウノウおよびショウノウ油が製造される。日本が天然ショウノウの最大の生産国であり、1903年(明治36年)から1962年(昭和37年)まで、ショウノウの専売制が敷かれていた。

古代から利用されてきたショウノウもその化学構造の解明には、1800年代を待たなければならなかった。1832年Ure, Liebig, Dumasによって、ショウノウが $C_{10}H_{16}O$ なる分子式を確定した。しかし、その化学構造となると、仮説交代があいついだ。環状結合のベンゼン式の提唱として有名なKekuléも、1873年6員環のケトン式を提唱した。現在認識されている構造とは異なる。

1893年はショウノウの化学にとって記念すべき年で、Bredtがついにその化学構造を決定した。今日彼の提唱した化学構造が採用されている。

1909年にKomppaは β , β -ジメチル・グルタル酸エチルエステルとシュウ酸メチルエステルを縮合しショウノウ酸を合成後、ショウノウ酸をアルコール溶液で還元しショウノウの合成を完成した。この両合成こそショウノウの完全合成として知られる有名な実験であり、ショウノウの構造を確定するに至った研究であった。

天然ショウノウに代わる、化学合成された合成ショウノウが工業化されたのは米国である。1903年The Ampère Elecutoro-Chémical Co. がテレピン油にショウ酸を作用させボルニルエステルを製造し、ついでけん化ならびに酸化を行いショウノウとする方法で、合成ショウノウを製造し市場に出した。欧州では、1907年La Société “Le Camphre” が設立された。

同じく1907年E. Scheringは、ピネン→塩化ボルニル→カンフェン→ショウノウ工程を経る、いわゆるScheringProcessをもって合成ショウノウの製造を開始した。ここに、合成ショウノウ工業の勃興の機運が起こった⁶⁾。

最大の生産国であり、輸出国の日本は天然ショウノウの大幅ダンピングを1913年(大正2年)に実施した。このため米国、仏国、独国などの合成ショウノウ工業はその影響で倒産し、ただわずかに独国のSchering社のみ残したような惨状を呈した。その後、とりわけ第1次世界大戦後、独国はほとんどショウノウが輸入断絶の状態であったため、合成ショウノウ工業の完成に全力を尽くし、低廉な製法を完成した。

こうして第1次世界後のショウノウ市場はこの合成ショウノウに席卷されていく³⁾。

セルロイドは一説によれば、1855年イギリスのパーミンガムの冶金技術者のパークス(A. Parkes)により発明されたといわれている。

しかし、これはニトロセルロースを使用しているが、ラ

バーやグッタペルカによる組成物質であり、ショウノウを含有していない。このニトロセルロース組成物を彼の名をとってパークシン“Parkesine”と命名した。パークスによって発明された“Parkesine”に関しては、アメリカにおいて、W. H. Pierson (1867年), J. MacClelland (1869年), Ch. A. Sleely (1869年), Leander R. Streeter (1869年)らのニトロセルロースの組成物としての出願がある。一方、イギリスのスピル(D. Spill)はパークシンの改良を重ね、最初の特許を1867年に出願した。1869年にニトロセルロース(Xyloidine)とショウノウとひまし油による可塑性物のアメリカ特許(No. 91337, 91378, 97454)を出願している。彼はこれを、ザイロナイト“Xylonite”と命名し、1877年に英国でBritish Xylonite Co. が設立され、セルロイドの製造が始まった。

しかるに、セルロイドの発明者としては、ハイアット(J. W. Hyatt)である。アメリカの印刷業者であったハイアットは1869年に、ニトロセルロースとショウノウをアルコールで膠化した可塑性物に関する特許を出願した(No. 88634)。

今日でいうところのセルロイドをはじめて工業化した。ハイアットのセルロイドへの創意工夫は、当時流行したビリヤードの高価な象牙球の代替を目指したという有名な逸話がある^{5), 7), 8)}。

セルロイドが入れ歯の義歯床に適していることから、1870年Albany Dental Plate Co. を設立し、翌1871年Celluloid Manufacturing Co. を設立し、セルロイドの製造を開始した。セルロイドはハイアットが命名した。セルロイドはいわゆる、1企業の商品名であるが、1957年代商品名として使用されていたザイロナイトをしのいで、セルロイドが製品全体を代表する呼称として、広く世界に知れわたった。

セルロイドの語源については、セルロースを意味する“Cellu”と膠質物質を意味する“Colloid”との合成語とする説がある⁹⁾。それまで、セルロイドのようなニトロセルロース可塑性物またはニトロセルロース製品はパイロキシリン(pyroxylin products)と言われていた¹⁰⁾。期せずして大西洋の西と東とで、同じニトロセルロース可塑性物が発明された。後年スピルとハイアットの間でセルロイドの特許係争は起こるが、1884年ハイアットが勝訴した。

各国でのセルロイドの製造が始まったのは、1876年フランスでCompagnie Franco-Américaine du Celluloid, 1878年ドイツでRheisch Gummi Zelluloid., 1908年日本で日本セルロイド人造絹糸(株), 1924年イタリアでSocieta Italiana Celluloide (S.I.C.)^{9), 11)}, 1925年ソ連でレニングラード付近の国立工場オホタ(Chemical Works in Ochta)¹²⁾などで、セルロイドの製造は瞬く間に、グローバルに広がっていった。

1937年前後には世界的に、セルロイドの最盛期を迎え

る。用途も頭髮用品，化粧品，装身具，玩具，文房具，写真用品，医療用品，自動車・自転車部品，機械用品，漁業用品，装飾品，塗料，雑貨と多岐にわたっている。世界のセルロイドの約 41% を日本が生産しておりその生産高は世界第 1 位となる。1939 年以降第 2 次世界大戦もあり，大きな社会変動の中で，かつ新しいプラスチックの登場により，セルロイドはしだいに他のプラスチックに置き換えられていく^{13)~15)}。

セルロイドは，原料がニトロセルロースであるがゆえに燃えやすいという致命的欠陥があった。この欠点を補うべく，アセチルセルロースが開発された。

繊維産業をはじめとし，医療産業，液晶表示産業関係ではなくてはならない素材とし，次世代への橋渡しの役割を果たした。また現在のプラスチックの加工技術にセルロイドの匠の緒業を見るに枚挙にいとまない。高分子の発展の中に記憶としてではなく，記録として残っていく。

文 献

- 1) 厚木勝基：繊維素化学工業，共立社 (1930)，pp. 114-131
- 2) 工場操作シリーズ：攪拌・捏和・混合編，第 2 巻第 1 号，化

- 学工業社 (1968)，p. 58
- 3) 和田野基：セルロイドおよび可塑物，常盤書房 (1938)，pp. 43-50
- 4) 硝化綿工業編輯委員会：硝化綿工業，硝化綿協会 (1953)
- 5) DR. FR. BÖCKMANN: CELLULOID, ITS RAW MATERIAL, MANUFACTURE, PROPERTIES and USES, SCOTT GREENWOOD & SONS (1921)
- 6) 小野嘉七：合成ショウノウ，化学工業協会 (1943)
- 7) ROBERTS MASSELO. CILLARD: CELLULOID, ITS MANUFACTURE, APPLICATIONS AND SUBSTITUTE, CHARLES GRIFFIN & COMPANY, LTD. (1912)
- 8) 小山 壽：プラスチック工業史，工業調査会 (1967)，pp. 3-29
- 9) 太平化学工業：セルロイド工業，太平化学工業編 (1998)
- 10) 日本セルロイド時報社編輯局編纂：セルロイド並類似物の世界需給観，日本セルロイド時報社 (1931)
- 11) Pietro Macchion, Gianni Sparta: The TRADITION of MODERNITY, History of Mazzucchelli 1849-1999, The society and the factory—The men and the ideas Macchione Editore, Azzate-Varese (1999)
- 12) 昭和 11 年度版：日本セルロイド並可塑物年鑑，日本セルロイド時報社 (1936)
- 13) 關戸力松：最近セルロイド加工法，日本セルロイド時報社 (1939)
- 14) 關戸力松：セルロイド並に可塑物発明考案文献大集，日本セルロイド時報社 (1939)
- 15) 井上千吉：商品研究，43, 43 (1993)

高分子学会編集の出版物頒布のお知らせ ——会員割引——

高分子と水

発行 共立出版(株) 体裁 A5 判 242 頁

定価 4,725 円 (税込み) 会員割引料金 4,010 円 (税・送料込み)

内容 収着／拡散／透過／水の構造と性質 (液体水，溶液から高分子固体中の水まで)／吸湿／透湿／気液分離／容液系における透過／浸透気化／湿度／高分子-水・界面の構造と特性

高分子教材ビデオ

企画・監修 高分子学会 制作・販売 丸善(株)

定価 38,850 円／巻 (税・送料込み) 会員割引料金 34,650 円／巻 (税・送料込み)

高分子の物性

第 1 巻 さまざまな性質を知る (23 分)

第 2 巻 温度変化で見る (19 分)

第 3 巻 時間変化で考える (23 分)

高分子合成実験法

第 1 巻 ラジカル重合 (27 分)

第 2 巻 イオン・配位重合 (29 分)

第 3 巻 重縮合反応 (29 分)

申込方法 出版物名 (巻)，氏名，勤務先，連絡先，電話番号，会員番号を明記し，FAX でお申し込み下さい。

申込先 [104-0042] 東京都中央区入船 3-10-9 新富町東急ビル 高分子学会出版係

☎03-5540-3772 (編集直通) Fax 03-5540-3737