

セルロイドと高分子プラスチック産業～栄枯盛衰のドラマ～

株式会社 DJK 代表取締役 岩井薫生

戦後の高分子プラスチック産業の発展は目覚ましいものがある。2000年代に入り、先進国の高分子プラスチック産業は成熟化を示しているが、中国はじめその他中進国に製造の基盤が移り、世界全体としては巨大な産業に成長している。

1. プラスチック産業の現況

2006年度（平成18年）時点での各種高分子プラスチックの生産量および過去5年間の成長率、その後の5年間の成長予測を表1に示す。

表1 各種高分子プラスチックの生産量と成長率

樹脂名	生産量(万トン)	成長率(%)	予想(%)
塩化ビニル樹脂	3360	6.3	5
高密度ポリエチレン	2940	5.4	4~5
低密度ポリエチレン	3580		2
ポリプロピレン	4260	4.8	5以上
スチレン樹脂	注1107	1.0	1.8
発泡ポリスチレン	465	5.8	4~5
スチレン系共重合樹脂	710	6.5	5
メタクリル樹脂	140	5.0	5
ポリエチレンテレフタレート	1330	6.5	7~10
各種エンジニアリングプラスチック (以下の5種他合計)	850		
ポリアミド	260	5.0	5
ポリカーボネート	290	8.0	8
ポリアセタール	注70	4~5	4~5
ポリブチレンテレフタレート	90	6.0	5
その他樹脂分類不明分小計	5898		
総合計	24500	5.5	5

出典1：G.Hilken氏報文（Kunststoffe International誌，2007年10月号）引用
注：その後の調査に基づき資料の数値を修正した。

2006年（平成18年）以降の世界のプラスチック生産量については日本プラスチック工業連盟の報告を引用すると次のようになる。

2007年（平成19年） 2億6000万トン
2008年（平成20年） 2億4500万トン

2009年（平成21年） 2億3000万トン
2010年（平成22年） 2億6500万トン

2. セルロイドの開発経緯

この高分子プラスチック産業の系譜を歴史的にさかのぼるとセルロイドの誕生に行きつく。世界で最初の高分子プラスチックであるセルロイドは硝化綿に樟脳を可塑剤として使用した人造樹脂として知られ、各種高分子プラスチックと比較（表7）しても優れた物性がある。

このため全盛時代の1934年（昭和9年）には頭髮用品、化粧用品、玩具、文房具等25,000種以上の製品に使用されていた。しかし次第に地位を失っていき現在では卓球ボール、ゴルフのネックソケット等に使用されている程度である。

セルロイドの発明者が誰であるかということには論争があり、ダニエル・スピル（Daniel Spill, 1832～1887）また、アレクサンダー・パークス（Alexander Parkes, 1813～1890）とするものなどがある。何れにせよ1870年頃には発明されていたようであり、必須条件とされる硝化綿お

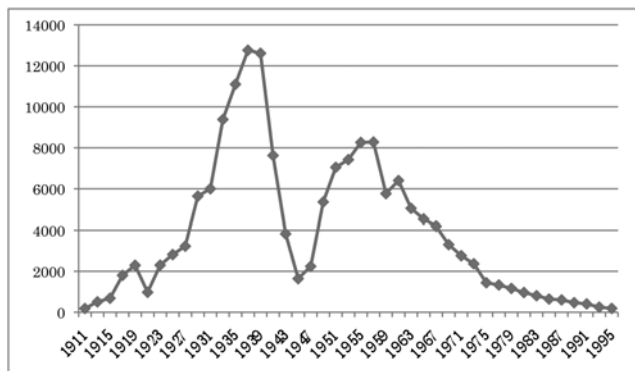
表2 セルロイド産業の歴史

年代	事象
1833	ブラコノー：ニトロセルロース発明
1845	シェーンバイン：硝化綿の製造法確立
1861	パークス：パーキシン発明
1865	パークス：セルロイド発明
1869	ハイアット：セルロイド発明（工業的生産確立）
1872	セラニーズ：セルロイドの本格生産開始
1875	イギリス、フランスで生産開始
1876	ドイツで生産開始
1877	神戸の二十番館に最初のセルロイド板が輸入された
1889	西沢幾次郎：日本初の硝化綿工場昇光社設立
1908	日本セルロイド人造絹糸（三菱）、堺セルロイド（三井）設立
1910	日本で上記二社による量産生産開始
1919	セルロイド製造八社が合併して大日本セルロイドとなる
1929	イタリアで生産開始

表3 各国における製造開始年度および最高生産高

国名	製造開始年	最高生産年	最高生産高(トン/年)
日本	1910	1937	12,762
アメリカ	1872	1916	12,707
イギリス	1875	1913	2,100
ドイツ	1876	1927	22,000
フランス	1875	1911	7,087

*注：海外については樟脳販売量からの推定



*注 1:1996 年以降は日本での生産を停止した

*注 2:1937 年最高生産量 12,762 トン

図1 日本のセルロイド生産量

よび可塑剤として樟脳を使用して特許権を得たこと、並びにセルロイドという言葉を使ったジョン・ウィスレイ・ハイアット (John Wesley Hyatt) が発明者とされている。

セルロイドは現在一般名称となっているが、元来は Cellulose と -loid (ラテン語で何々に似ているを意味する語尾) の合成語から由来したのではないかとの説がある。

3. セルロイドから合成樹脂へ

セルロイドは可燃性の点で燃えやすいという欠点があること、また戦前日本が台湾を領有していたため各国とも主要原料の一つである樟脳を日本に押さえられたことから、その対策が急務となった。

この結果 1920 年 (大正 9 年) 代以降、米国、英国、ドイツ等はセルロイド類似物質の合成研究に非常に力を入れた。

ドイツではヘルマン・シュタウディング (Hermann Staudinger) を中心とする高分子化学の研究が非常に進み、高分子化学理論がほぼ確立された。このためアクリルとメタアクリル樹脂、スチレン樹脂および合成ゴム分野では急速な進歩を遂げた。

ヘルマン・シュタウディング (1881-1965) はドイツの化学者で有機化学および高分子化学を専門とした。イン

表4 日本国内各社におけるセルロイド生産開始および停止年

社名	生産開始年	生産停止年
大日本セルロイド	1919	1996 (国内生産の停止)
筒中セルロイド	1917	1966
淀川化学	1932	1974
中谷セルロイド	1931	1954
大成化工	1925	1967
旭化成	1924	1959
滝川セルロイド	1935	1965
太平化学製品	1938	1974

プレンの合成に成功するなど若い時から才能を発揮したためカールスルーエ工科大学、チューリッヒ大学などの教授を務めた。その後フライブルグ大学の教授となり高分子合成や重合反応論を発表する。ナチスの台頭により行動、研究が制限されたが、ドイツに残り 1940 年 (昭和 15 年) にフライブルグ大学に高分子化学研究所を設置した。1953 年 (昭和 28 年) には高分子の研究における多岐の功績によりノーベル化学賞を受賞している。今日同氏は高分子化学の理論的先駆者といわれる。

米国では 1930 年 (昭和 5 年) 頃までに日本の躍進のためセルロイド工業の競争力が失われたため、代替樹脂あるいは類似物質の研究開発に力をそそいだ。結果として熱可塑性樹脂の系統である、スチレン樹脂と塩化ビニル樹脂がセルロイドの対抗馬として市場に進出した。セルロイドを難燃化することも試みられたが、主流にはならなかった。

セルロイドの可燃性を特に問題としたのが米国で、1954 年 (昭和 29 年) にトーマス・レイン下院議員が日本からの玩具輸入を禁止するように提言した。この動きを受けて伊勢丹が「セルロイド玩具は総て安全なものに取り換えました」との広告を新聞各紙に掲載、三越他の百貨店も追隨して売り場からセルロイド玩具が姿を消した。

こうしてセルロイド工業は米国、英国、ドイツ等で衰退の方向に向かっていった。

我が国では欧米諸国に比較して低廉な労働力と加工技術、セルロイド原材料価格の比較優位性により、また高分子の分野ではフェノール樹脂やその他若干の熱硬化性樹脂が市場に出ているだけで、多くの分野にセルロイドが使用された。昭和に入り次第に我が国の産業は軍事優先の傾向を強めてきたが、セルロイドについては原材料が市場に供給された。

表5 各国および日本における各種高分子プラスチックの発明および工業化年次

樹脂名	発明年	工業化(世界)年	工業化(日本)年	タイムラグ年
セルロイド	1870(米)	1870(米)	1908	38
フェノール樹脂	1872(米)	1909(米)	1914	5
アルキド樹脂		1914(米)	1931	17
ユリア樹脂	1920(独)	1922(独)	1935	13
酢酸ビニル樹脂	1921(米)	1928(米, 独)	1936	8
スチレン樹脂	1839(独)	1930(独)	1941	11
塩化ビニル樹脂	1835(仏)	1931(独)	1941	10
ポリエチレン	1938(米)	1938(英)	1958	20
ポリアミド	1935(米)	1941(米)	1943	2
アクリロニトリルスチレン		1942(独)	1960~61	18
ポリアセタール	1953(米)	1953(米)	1968	15
ポリカーボネート	1956(独)	1958(独)	1961	3
FRPET	帝人	1966(日)		
Uポリマー	ユニチカ	1975(日)		
エパール	クラレ	1970(日)年代		
APO	三井石油化学	1988(日)		
ビオノーレ	昭和高分子	1993(日)		

出典：大阪市立工業研究所等編、プラスチック読本(1987)および中條澄著、プラスチック読本、工業調査会(1997)

このためセルロイド製品が用途面で末端のマーケットを確立し、欧米と異なって競争材料を開発する必要性が乏しく、高分子プラスチックの研究開発と工業化が遅れたことは否めない事実である。

第2次大戦終了後主としてドイツの先端高分子工業の実態が米国の同国占領後入手した技術情報の公開(PBレポート)により日本にも紹介された。この結果欧米の高分子化学に基づく工業力の高さがあきらかとなり、戦時下で技術が停滞した我が国との技術力の差が歴然となった。なおPBレポートとは米国政府が委託・収集・発行する技術報告書で我が国の研究技術者に最新情報として活用されてきた。

戦後日本ではセルロイド工業は輸出品により外貨獲得の手段として特別に戦時賠償の対象から除外された。このため

再びセルロイド工業が復活し、セルロイドは輸出品として世界に販路を伸ばした。

代表例としては玩具、人形、チャーム、首飾り、その他服飾品や富士山、芸者などをデザインした根付が盛んに輸出された。

昭和30年(1955年)に入り米国で日本からのクリスマス玩具は危険との理由で対日規制の対象になり、セルロイド製品の米国輸入は禁止となった。

さらに新しい動きとして米国から画期的なスチレン樹脂製造技術がライセンスされまたは合弁事業により我が国の市場に紹介され、塩化ビニル樹脂やその他の熱可塑性樹脂も着実に市場に進出した。この結果多くの加工業者が倒産し、セルロイド工業の衰退が進んだ。

昭和30年(1955年)以降最後のセルロイド原材料の生産が終了するまで、年々生産量が落ちていく一方、石油化学の勃興による熱可塑性樹脂の生産量は飛躍的に進んでいく。

セルロイド工業は発明の初期、明治3年(1870年)より約130年の経過をたどり、栄枯盛衰を見つ今日の高分子プラスチックにその場所を譲ったわけである。

4. セルロイドからプラスチックへの開発影響

セルロイドは世界最初の高分子プラスチックとしてまた広範囲にわたる分野で多くの製品に利用され20世紀を通じて多大なる貢献を果たした。

すなわちセルロイドの代替材料の探索や開発を通じて多くのポリマーやポリマー物性向上材料が次々と誕生する。

表6 各種高分子プラスチックおよびセルロイド生産量の推移(日本国内)
(高分子プラスチックは1,000トン、セルロイドはトン)

年度/樹脂	PE	PP	PS	PET	PVC	硬化性樹脂	セルロイド
1950	0	0	0	0	1	11	5970
1960	41	0	22	0	258	217	5388
1970	1305	581	668	0	1161	1160	3515
1980	1860	927	1129	0	1429	1634	1021
1990	2888	1942	2092	0	2049	2048	494
2000	3294	2696	2038	666	2410	1457	注1 0
2010	2963	2709	822	572	1749	928	注2 0

出典5：セルロイドについてはセルロイド産業文化研究会、その他は一般文献およびプラスチック工業連盟資料より抜粋

注1および2：日本では製造実績がない。中国では現在製造されているが詳細は不明である。

表7 セルロイドおよび関連樹脂の物性表

項目	試験法	単位	セルロイド	酢酸繊維樹脂	硬質塩ビ樹脂	HIポリスチレン	ポリスチレン	ポリプロピレン
密度	ASTM D 792	g/cm ³	1.35~1.40	1.30	1.30~1.58	1.03~1.05	1.04~1.05	0.90~0.91
引張強さ	ASTM D 638	MPa	49~56	30~43	42~53	31~44	37~53	3.2~4.2
引張破断伸び	ASTM D 638	%	40~45	25~30	40~80	20~65	1.2~2.5	100~600
圧縮強さ	ASTM D 695	MPa	155~245	-	56~91	-	84~91	39~56
曲げ強さ	ASTM D 790	MPa	63~77	43~60	70~112	23~70	70~103	42~56
アイゾッド衝撃強さ	ASTM D 256	kJ/m ²	26.0~36.4	14~22	2.2~12.0	5.2~38.1	1.9~2.4	2~6
ロックウェル硬度	ASTM D 785		HRR95~115	HRR90~110	-	HRR50~82	HRM60~75	HRR80~102
荷重たわみ温度 (1.8MPa)	ASTM D 648	℃	60~71	48~60	60~70	77~96	76~94	49~60
吸水率	ASTM D 570	%	1.0~2.0	-	0.04~0.40	0.05~0.07	0.01~0.03	0.01~0.03
透明性			透明	透明	透明~不透明	不透明	透明	半透明~不透明
燃焼性 (UL94 HB)	ASTM D 635	mm/min	非常に速い	12~50	自ら消える	38.1以下	38.1以下	ゆっくり燃える

*セルロイド、酢酸繊維樹脂はダイセル測定値

*硬質塩ビ樹脂他はReprinted by permission of modern Magazine ,McGraw-Hill Inc

主なものを列記すると次のようになる。

- ① セルロイドに代わる画期的なポリマーの誕生
- ② 樟脳に代わる可塑剤の研究開発— 高性能・高機能性可塑剤
- ③ 吹込み成形加工技術がシート成型（真空成型）に活用された
- ④ セルロースあるいは植物、バイオ材料を原料とする生分解性樹脂の研究開発
- ⑤ その他環境に優しい、省資源型の製品の開発

セルロイドは半天然で半合成の性質をもち二十世紀を代表する極めて魅力的で加工特性に優れた多機能性材料として鉄鋼、アルミ、ガラス等と並んで社会文化のおよび産業史的観点からも今日再評価される必要があると筆者は考えている。

セルロイド産業文化研究会および株式会社 DJK 研究本部の協力でまとめた。

関係各位に心よりの謝意を表する次第である。



セルロイドハウス横濱館

ホームページは <http://www.celluloidhouse.com/>

・著者略歴

高分子プラスチック材料の研究開発、材料試験および評価、研究技術コンサルティング業務を専門とする株式会社 DJK 代表取締役。同時にセルロイドに関する情報資料および図書文献の収集と調査活動、セルロイド製品および金型、製造設備を動態保存するセルロイドハウス横濱館館長を兼務する。同館は原則毎週土曜日午前10時から午後4時まで開館。所在地は横浜市港北区。現在セルロイド製品を10万点以上、金型および加工治具を1万点以上、その他多くのセルロイド関連製品を収蔵しておりこの分野では世界有数規模といわれる。

■お問い合わせ先

株式会社 DJK

千葉テクニカルセンター

〒270-0222 千葉県野田市木間ヶ瀬 5376

TEL 04-7198-4111

横浜ラボラトリーズ

〒224-0043 横浜市都筑区折本町 399-1

TEL 045-473-0186

東京オフィス

〒107-0052 東京都港区赤坂 2-4-1

TEL 03-3585-8131

E-mail info@djklab.com

URL <http://www.djklab.com/>