

## 合成樹脂小史：文化財保存に利用されるものを中心に

著者	森田 恒之
雑誌名	国立民族学博物館調査報告
巻	36
ページ	13-27
発行年	2003-02-28
URL	<a href="http://doi.org/10.15021/00001953">http://doi.org/10.15021/00001953</a>

## 合成樹脂小史

文化財保存に利用されるものを中心に

森田 恒之\*

国立民族学博物館民族学研究開発センター

### Artificial and Synthetic Resins Used for the Conservation of Cultural Goods Short History Tsuneyuki Morita

- |  |                                  |
|--|----------------------------------|
| 1 はじめに                                 | 7 アクリル樹脂                         |
| 2 合成樹脂への関心                             | 8 ビニル系樹脂                         |
| 3 樹脂状の天然高分子物を加工した製品：<br>化石樹脂系ニス、油性塗料など | 9 天然ゴム及び合成ゴム                     |
| 4 セルロイドとセルロース誘導体                       | 10 アルキド樹脂・ポリエステル樹脂               |
| 5 蛋白系樹脂                                | 11 エポキシ樹脂                        |
| 6 尿素樹脂（バークライト）・フェノール<br>樹脂             | 12 おわりに：合成樹脂製品を保存するこ<br>との意味を考える |

## 1 はじめに

合成樹脂 synthetic resin はプラスチック plastic が本来の名称で、誕生当時は単に新しい可塑性物質を意味するものでしかなかった。後年、耐水性の塗料材料として天然樹脂のダンマルやロジンに替わるものを合成しようとする動きが生まれるが、最初の製品であるバークライトが誕生したとき、外観が松脂あるいは琥珀に近似していたことから愛称的につけられた名が合成樹脂であった。この愛称はその後に開発された一連の類似品の総称として普及する。

プラスチックの存在を無視して20世紀後半の生活を語ることはむずかしい。博物館資料の保存や修理という一見、古めかしい世界でも同じである。ここでは、この後にとりあげる各論文が扱っているさまざまな合成樹脂がどのように我々の前に登場してきたかを概観しておく。現代の文化財保存技術が、化学技術の発展にどのように裏付けられているかを理解する一助になれば幸いである。なお、物質としては共通部分が多いが、主に合成繊維のみにかかわる事項はかなり省略したことを付言しておく。ここでは合成樹脂のみでな

\* 平成14(2002)年4月より、国立民族学博物館名誉教授

く、その前史として天然の樹脂状高分子物に若干の加工を施したのもあわせてとりあげた。

本稿では、企業名、製品名が多く登場する。周知のとおり我が国の企業名は株式会社 甲、乙 株式会社のように株式会社の表示位置が一定しない。本来、企業名は法人登記に従って記すべきであるが、ここではすべて社名のあとに(株)と標記することにする。長い歴史のなかでは、同一の企業でありながら組織改編に伴って株式会社の標記位置を変更する例があるためである。また製品名は今日では登録商標であることを示す記号 (Rを丸で囲んだもの) を付して表示することが慣例であるが、登録商標制度が不十分だった時代の製品にもこの表示を付すことには疑問が残るので、文中でそれが商品名であることがわかるよう配慮した上であえて記号の表示を省略した。

企業史、特許関係の情報はオーストラリア・ニュー・サウス・ウェールズ州の化学工業技術研修関係のNPO, NSW Process Manufacturing Industry Training Bodies (PMITB) のホームページのためにファヘイ Douglas E. Faheyが作成した年表 A Concise History of Plastics <<http://www.nswpmitb.com.au/historyofplastics>> ならびに我が国の高分子学会のホームページにある高分子科学史年表 <<http://www.spsj.or.jp/nenpyo/nenpyo.html>>, ならびにこの二つの資料に記された関係各社の社史およびホームページ上の社史、特許記録関係事項を参考にしている。年表等と企業や業界団体の発信情報に差異があるときは後者を優先した。

## 2 合成樹脂への関心

前述のように「合成樹脂」なる言葉自体けっして古いものではない。合成樹脂に対する専門家の理解がどのように展開したかを知るために、戦中戦後に刊行されたいくつかの概説・総説を通じて合成樹脂に対する関心のもたれかたを比較してみたい。

昭和17(1942)年秋に出版された『日本工業史』は日本語の巻末の数ページを「可塑物工業」にあて、その定義を次のように記している。それぞれの樹脂に対する各論的記述はいずれもわずか数行にすぎない。「可塑物又はその英語名プラスチックという名称の使ひ始められてから日が未だ浅い。(中略) 可塑物にはセルロイド等の纖維素可塑物, ガラリット, シルクブロック等の蛋白質可塑物及び石炭酸樹脂 (ペークライト等), 尿素樹脂等の縮合化合物 (合成樹脂) がある。」(南種 1942: 402)

今日では合成樹脂は縮合化合物より重合化合物のほうがより一般的であり、定義の不備はあるがそれが当時の水準だった。ちなみに大阪大学理学部と北海道大学に我が国ではじめて独立した専攻としての高分子化学科が生まれたのは昭和34(1959)年だった。それまでは高分子化学は石炭化学, 纖維化学などのごく限られた部分でしかなかった。もっとも

高分子化学科の独立は当時、世界でも数多いものではなかった(大阪大学五十年史編集委員会 1983: 309)。ちなみに高分子化学関係の講座としては、昭和15(1940)年開設の大阪大学理学部化学第六講座、翌年開設の京都大学工学部繊維化学講座が早い例である(京大七十年史編集委員会 1967: 726)。

昭和26(1951)年7月刊行の『合成樹脂便覧』が各論としてとりあげた樹脂名と各論が全体に占めるページ数の百分比を目次に従って下記に記しておく。数行で行替えのあるところも1ページに数えているから、示した数値は目安と理解してほしい。各論の章に当てられた総ページ数は195ページである。表示したページ数の百分比の総和が100%より大幅に下回るのは、グループごとの比較、製産統計などが多く挿入されているためである。この書物は当時の第一線にいた研究者・技術者がかかわった。

フェノール樹脂(3)、エポキシ樹脂(3)、ユリア及びメラミン樹脂(4)、アルキド樹脂(2)、ポリエステル樹脂(2)、スチロール樹脂(昭和30年改訂版以降スチレン樹脂と表記)(5)、アクリル樹脂(4)、ビニール樹脂(17)、珪素樹脂(7)、ポリエチレン樹脂(4)、ポリアミド樹脂(4)、イオン交換樹脂(2)、その他合成樹脂(ポリアクリルニトリル、ポリビニールカルバゾール、ポリビニールエーテル、ポリイソブチレン、ポリウレタン樹脂)(8)。

なお、ビニールは今日ではビニルと記するのが通例だが、ここではあえて見出し語をそのまま採用した。スチレン樹脂は昭和26(1951)年版には、「高価なことで、複雑な製造法のために伸び悩んでいたが遂に1937年に至ってドイツ、アメリカにて工業化され、この樹脂の成型に最も適合する射出成型機の発達に伴って、最近におけるアメリカのスチレン樹脂工業は原料事情にも恵まれて非常に発達し、極めて廉価、多量に製造され、成型材料として利用されている。我が国では昭和10年(1935年)頃より研究が開始され、大戦中その必要から極めて少量が(昭和19年29屯)生産されたが、終戦後は今日まで生産されていない。」(合成樹脂工業技術研究会編 1951: 103)とあるが、昭和33(1958)年改訂版では同項は物性、用途に大幅な増補を行いこの7年間に急速な生産技術の発展と需要の拡大があったことを示している(合成樹脂工業技術研究会編 1958: 267-280)。

また塩化ビニル樹脂の「生産はすべて国産原料でまかない得る」ことに加えて、昭和25~29(1950~1954)年頃に出来あがった重合技術の革新のおかげで「昭和27年度は僅か9,646トンであったが31年度には70,000トンの生産が見込まれ、生産量は7倍、飛躍的増産により、価格も低下」するようになったという(合成樹脂工業技術研究会編 1958: 280)。

井本稔の『プラスチック』は一般市民向けの概説書であるが、筆者は当時あって

は高分子化学の第一人者であり、全体像を見る最適者のひとりだった。前例にならない同書の目次にあげられた樹脂名とその解説に費やされたページ数の百分比を記しておこう。総和が100%に満たないのは、見出しページ、章末の空白ページがあるためである。総ページ数は169ページである。

ポリ塩化ビニル (15), ポリエチレン (4), ポリプロピレン (3), 合成ゴム (10), メタクリル酸メチル (2), アクリル酸とエステル (2), 反応性高分子 (1), ポリ酢酸ビニル (2), ポリビニルアルコール (2), ビニロン (2), ビニル系接着剤 (3), ポリスチレン (3), イオン交換樹脂 (2), ポリカーボネート (1), エポキシ樹脂 (3), アルキド樹脂 (3), 不飽和ポリエステル (2), テトロン (3), ナイロン (1), フェノール樹脂 (3), キシレン樹脂, トルエン樹脂 (1), ユリア (尿素) 樹脂 (4), メラミン樹脂 (4)。

合成ゴムは各論を一括して計算したので論外としよう。またポリ塩化ビニルの項には、この素材を例に合成樹脂の概説をしている部分が含まれるが、そこを除いてもなお記述が多い。1~2%のものは関心が低下しているものである。ただし反応性高分子は原著者が、「最近よく本や雑誌で反応性高分子という字を見るようになった。(中略) これもこれから発展してゆくものであろう」(井本 1964: 98) としている。

ここにとりあげた3冊の書物はそれぞれ性格を異にしているが、いずれも合成樹脂を概括的に見ている点で共通している。刊行年次はほぼ10年間隔である。この20年間に合成樹脂の需給関係、関心がどのように変わったかをうかがい知る手がかりにはなろう。昭和20年代にはビニルが成長産業だった。その後10年するとポリエチレンやポリプロピレンが目立ってくる。珪素樹脂(シリコン)やイオン交換樹脂は20年代はまだ新顔だったが、30年代以降どんどん重要さを増してくる。ただ、化学繊維を得意とする井本の著書ではこれらの樹脂に触れていないが(井本 1958), 昭和33(1958)年刊の『合成樹脂便覧改訂版』はすでに相当数のページを追補している(合成樹脂工業技術研究会編 1958)。

以下にそれぞれの合成樹脂ごとに小史をまとめておこう。なお、合成樹脂の前史として、我が国での天然樹脂加工品及び初期の人造樹脂も代表的なものについてはここに含めることとした。人造樹脂とは繊維素のように樹脂以外の天然物からその基本構造を生かしながら加工して樹脂状にしたものを指し、合成樹脂は石油生成物その他の有機溶剤、有機気体から比較的簡単な化合物の合成反応によって作り出した高分子物のうち結晶性のものをいう。

### 3 樹脂状の天然高分子物を加工した製品：化石樹脂系ニス、油性塗料など

明治時代の日本が西欧の技術を取り入れながら近代化をはかる過程で、化学工業製品としての意識をはっきりもって利用した樹脂製品は天然化石樹脂を各種の有機溶媒中に分散させたニス類だろう。使われた主な樹脂はセラック、ロジン（松脂）、ダンマル、コーパル、アンバー（琥珀）、バルサム類である。主な用途は表面保護塗料であり、とくに客船や列車車両の内装や洋風家具の普及がその販途の拡大を促した。日本最初の本格的塗料工場となった東京の光明社（後の日本ペイント（株））の明治28（1895）年頃の主な製造販売品目のひとつにすでにコーパルワニスがあった（日本ペイント（株）編 1988: 37）。また、船底塗料、防錆塗料の原材料としても広い用途を得たが、いずれも樹脂をアルコール類、もしくは揮発性油、乾性油及びその加工品（主に加熱重合油）などに溶融したものであり、添加物や、成分の配合比で用途が異なる。本来は塗膜形成材であるが、展性があり固着力が大きいため接着剤としての用途に使われることもあった。代表的塗料であったエナメルは川上塗料（株）と日本ペイント製造（株）（日本ペイント（株）の前身）の二つの製造法があり、川上法はダンマルを溶融し油脂をほとんど添加しないもの、日本ペイント法は重合油に松脂、コーパルを配合したものだ。前者は明治37（1904）年頃から、後者は同41（1908）年頃から広い市場を得るようになった（日本ペイント（株）編 1988: 701-702）。

### 4 セルロイドとセルロース誘導體

人工の樹脂として我が国にもたらされ、最初に国産化が進んだのはセルロイドだった。硝酸セルロースにカンファー（樟腦）を可塑剤として添加したものである。1846年、スイスのシェーンバイン Ch. Schönbein が綿繊維を硝酸に浸して硝酸セルロースを作った。まさに綿火薬そのものであったが、溶剤に溶かすと良質の可塑性物質になった。固化したものは常温では大変硬く、引火性もあるので、ヒマシ油ほか各種の油類を加えて安定させたり、柔軟性を与える改良研究がいろいろ試みられた。1862年にイギリスのパークス A. Parkes は硝酸セルロースで人造象牙を作り1862年のロンドン世界博覧会で賞を得た。さらにアメリカ人ハイアット J. W. Hyatt がカンファーを添加すると弾性が得られることを発見した。この男はさらに蒸気プレスで成型する方法を考案して、1872年にアメリカでセルロイドが工業化した。ほどなくドイツ、フランス、イギリスなどにも普及する。各種の成型材料として広い用途を持ったが、強い引火性が難点で、不燃性素材が登場するとその意味を失った。

我が国では明治20（1887）年前後に初めて着色セルロイドとその製品が輸入された。それからほどなく大阪・福島の千種稔が初めてセルロイドの試作を手掛けたという。同じ頃、東京の丸見屋商会でもイギリスからの技術導入をはかって明治23（1890）年にはその製造

を開始した。原料から生産しようとした千種の試みは成功までに数年を要したが、独自の方法として一応成功し、明治28(1895)年には浦山律がこれを企業化することになった。しかしいずれも家内工業の域を出るものではなかった(堀江 1935: 637-639)。

明治37~38(1903~1904)年の日露戦争後の好況時代に、とくに大阪南部を中心に小規模セルロイド工場が相次いで操業を開始する。小資本でできるのが大きな理由だった。大規模なものとして、三井家が資本金200万円全額払い込みで堺セルロイド(株)を大阪府堺市に創立し、明治41(1908)年から操業を開始した。同じ頃、岩崎家(三菱)も資本金120万円で日本セルロイド人造絹糸(株)を設立、兵庫県網干に工場を建設し、ともに明治44(1911)年頃から製品を市場に出すことになった。前者は米人技師指導の下にアメリカ式製法により、後者は英人技師設計の下にドイツ式を採用した(南種 1942: 403)。同43(1910)年にはまた、神戸の鈴木商店(株)油脂部の参入があり、大正5(1916)年には大阪繊維工業(株)が設立された。その他の小工場も大正4~5(1915~1916)年頃から原料となる硝化綿の製造を始めた。

これに先立つ明治38(1905)年に大阪の藤沢樟脳が薬種商から樟脳専業に転換する。セルロイド可塑剤としての将来を見越してのことだった。

大正8(1919)年には大阪繊維工業堺セルロイド(株)を中心に大小8社が合併して大阪セルロイド(株)を設立した。初期の主力商品は撞球だったという。初期のセルロイドは世界的にも象牙や鼈甲に替わるものとして評価された。第一次世界大戦を機会に欧米の有力化学会社はこぞって、硝酸セルロースの主用途をセルロイドから火薬に転換したために、以後、日本のセルロイド産業は大きく発展をすることになる。新興産業である映画のフィルムベースとして大量の需要を見出したことに加えて、可塑剤の樟脳を当時の国内(台湾を含む)で調達できたことも無視できない。大阪セルロイド(株)は昭和9(1934)年に写真・映画用フィルムの生産を富士写真フィルム(株)として独立させた。

明治40(1907)年頃、セルロイド工場の経営者だった北河豊次郎、田中敬信らはセルロイドを溶解してザボンエナメルの名で艶出し塗料を製造販売したが、この商品はあまりに粘度が高く実用性を欠いていたという。しかし、大正2(1913)年アメリカで硝酸セルロースを原料とするラッカーが発売されたことを知った関西ペイント(株)は、児玉正雄を中心に低粘度硝化綿の合成を進め、同14(1925)年暮、セルパの名で国産の硝酸セルロースラッカーを発売した。この商品は合成樹脂を溶液状態で利用する方法として注目を浴びた。スプレー塗料用の製品で耐水、対候性が優れており、やがて昭和(戦前)にはいると硝酸セルロースラッカー産業は成長産業として各地に中小各種規模の工場が生まれた。

硝酸セルロースに替わる難燃性樹脂を作る努力がすでに19世紀末に始まった。1903年、ドイツの科学者アイヘングラム A. Eichengrum とベッカー T. Becker がイギリスで酢酸セルロース樹脂の特許を得た。1908年にはアメリカのイーストマン・コダック Eastman Kodak 社が不燃性の映画フィルムとして利用をはじめ、不燃性映画フィルムはほどなくヨー

ロッパに広まった。より不燃性の高いものとして1948年に三酢酸セルロースフィルムが導入され、日本でも昭和25(1950)年以降、積極的に利用された。しかし、高温多湿下で保存すると酢酸が解離しフィルムの極端な劣化を促進するいわゆるビネガーシンドローム現象を起こすことが1991年にラム T. Ram とエイリアン N. S. Alien によって報告されて以来、深刻な問題と呼んでいる。

なお酢酸セルロースは1930年代以降、アセテート繊維の主要な原料としてさまざまな展開を見せた。

今村善次郎はやはり硝酸セルロースと有機溶剤を原料に接着剤の試作を重ね、大正15(1926)年にセメダインCを市場に出した。とくに木材片の接着に適しており、ほどなく小中学生間での模型飛行機製作が流行するにつれて全国的に普及した。可燃性、有機溶剤を多量に含むので吸引に注意などが求められるが、その便利さは家庭用接着剤の代名詞にもなった。その後、樹脂自体も安全性の高いものに変換したほかさまざまな改良を重ね今日まで生産が続いている。長期的には可塑剤が失われるとともに接着力が失われる欠点があるが、考古関係の土器片接着にはいまでも根強い支持者がある。

## 5 蛋白系樹脂

ドイツの化学者スピットラー A. Spittler は牛乳等の蛋白主成分であるカゼインで成型物を作り、ホルムアルデヒドに浸すと硬化することを偶然に発見し、1904年にこれを企業化した。ガラリット galalith (もしくは galalite) の商品名で、主にボタン、装身具、万年筆などの製造に利用された。1930年代にはイタリアで繊維化する試みもなされたが、樹脂としては期待したほどの成果がなかった。しかし、昭和30年代前半までは我が国でも大豆の利用も含んで蛋白系樹脂の将来にかなり期待がかかっていた。文化財領域ではカゼインそのものを接着剤として利用し、ホルムアルデヒドで硬化、耐水性を与える方法が昭和20年、30年代に一部の油絵修理業者の間でカンバスの補強や補綴(かけはぎ)の際に使われていたが、それほど普及しなかった。

## 6 尿素樹脂(ベークライト)・フェノール樹脂

フェノールとホルムアルデヒドから合成するフェノール樹脂は世界で最初に化学製品のみから作りだした合成樹脂である。需要の増大に伴って価格高騰を始めた天然のセラック樹脂に替わるものとして1907年ベルギー系アメリカ人ベークランド Leo Baekeland が合成に成功し、その名にちなんでベークライトと名付けた。続けてこの樹脂を含浸させた紙などを重ねて圧縮、重合させたベークライト積層板を開発した。1909年までに一連の特許を得て、翌年にはベークライト社を設立し工業化を果たした。木材では難しい大型板



が容易にでき、成型も簡単、しかも軽量といいことづくめのベークライト板の登場によって合成樹脂産業は新時代の産業として急速な成長を始める。明治44(1911)年、ベークランドと交友のあった高峰讓吉の仲介で三共製薬(株)が特許使用権を獲得し、大正4(1915)年から同社品川工場で生産を開始した。昭和7(1932)年にこの部門が独立し、日本ベークライト(株)となった(昭和30[1955]年から住友ベークライト(株)となる)。三共製薬(株)の生産開始に4年ほど遅れて日立製作所(株)がフェノール樹脂分野に参入し、三共製薬(株)と競いつつ積層製品、絶縁塗料などを生産した。塗料としてのフェノール樹脂は1910年イギリスで工業化された。

日本でのフェノール樹脂研究は大正年間から塗料会社でも進められていたが、昭和4(1929)年、関西ペイント(株)と日本ペイント(株)でそれぞれ工業化に成功し、これを原料に油性ニスを製造した。関西ペイント(株)はフェノール樹脂のみの外販も行ったという(日本塗料工業史編集会編 1953: 708)。

尿素樹脂は尿素とアルデヒド類の縮合反応で作る。1828年に尿の成分である尿素を人工的に合成できることが発見されたことによって有機合成化学が誕生した。以来、19世紀を通じて尿素研究はその主流のひとつであったが、1918年バイエルBayer社の技師だったジョン Hans Johnが尿素とホルムアルデヒドから粘着物とガラス状物質を製造する方法でオーストリアの特許を得た。その後、いくつかの改良を重ね1923年にポラック F. Pollack ほかの手で無色透明な樹脂ポロパス Pollopas が作られ、さらに1925年にはロシター Rossiterが尿素の代わりにチオ尿素を使って耐水性の高いチオ尿素樹脂を考案し、翌年、ブリティッシュ・シアナミド British Cyanamid社で企業化された。ビートル Beetle と名付けたこの樹脂商品はヨーロッパで好まれたが我が国ではほとんど扱がらなかった。1929年にはドイツのIG社で常温硬化性尿素樹脂系接着剤カウリット Kaurit が工業化される。

我が国でも大阪工業試験所の門脇博明を中心に大正14(1925)年前後から研究が進んだ。昭和5(1930)年には大日本セルロイド(株)がドイツの技術で尿素樹脂の生産を開始した。国産技術での製造に成功したのはこれより5年遅れて、昭和10(1935)年に門脇の指導による東洋合成化学工業(株)(中国塗料(株)の別会社)の製品である。市販品は東洋合成化学工業(株)の製品が圧倒的だったという。同じ頃、松下電器(株)も同上試験所の指導で電気スタンド等の自社製品用に使うためにこの樹脂を自給し始めた。原料となる尿素はほとんどドイツからの輸入に頼っていたが、昭和8(1933)年頃から住友化学工業(株)が供給をはじめ、昭和14(1939)年からは東洋高压(株)が参入した。また昭和11(1936)年には海軍技術廠が尿素系接着剤を作った。

昭和8(1933)年大阪市立工業研究所内にできた関西プラスチック技術研究会は、合成樹脂開発にかかわる企業の開発担当者の交流組織として、その後の技術発展に必要なアイデアの集積場になったという。ちなみに大正8(1919)年に大阪市立工業研究所(略称:大工

研)が、翌9(1920)年には国立の大阪工業試験所(略称:大工試)が開設され、両者は日本の化学工業発展に大きく貢献したが、とくに合成樹脂分野では前者がひとつの拠点となった。大工研を中心に生まれた技術交流の中から、昭和14(1939)年には大日本塗料(株)がベークライトモノライトを、同15(1940)年には住友化工材(株)がフェノール樹脂を企業化する。第二次世界大戦中はどうか原料の自給ができたという。昭和11(1936)年まで、尿素樹脂の国内生産量は1トン以下であったが、同17(1942)年には250トン、同19(1944)年には約3000トンを生産するまでに達した。急成長を支えたのは航空機用の合板接着剤としての需要であった。戦後は化学肥料用に優れた大量の尿素合成ができるプラントが開発されたこともあり、他の樹脂に比べて安価な樹脂として合板製造、繊維加工、成型食器ほかの家庭用品材料として急成長をした。耐折、耐衝撃、耐水、耐候性に難点があるが、直接風雨にさらされる、高電圧に触れるなどの問題がなければ利用範囲が大きい。昭和35(1960)年にはいる頃から尿素の名がきられ、ユリア樹脂と呼ばれることが多くなった。

## 7 アクリル樹脂

1927年、ドイツの鞣皮剤メーカーだったローム・アンド・ハース Rohm & Haas 社のオットー・ローム Otto Rohm が着想から30年近い歳月を費やして成型材料としてのメタクリル酸メチル(MMA)重合体の開発に成功した。4年後にガラス板に替わる透明アクリル板の量産を始める。今日でも欧米でアクリル板の代名詞のように使われるプレキシグラス Plexiglas がそれである。1年遅れてイギリスのICIもパースペックス Perspex の名でアクリル板を市場に出した。その軽さ、透明さ、耐衝撃性などの利点から1930年代後半から航空機とくに戦闘機の風防窓の必需品として需要を伸ばした。日本でも旭硝子(株)、住友化工材(株)などが昭和13(1938)年頃からMMAの生産を開始したが用途は軍用品であり、市場に出ることはほとんどなかった。製法は別掲の樋口清二氏の回顧談にもあるようにアセトンと青酸からアセトンシアンヒドリンを作り、メタノールと硫酸を反応させる方法であった。MMAのモノマーもしくは溶剤に溶かしたポリマーを塗料原料やアクリル性の接着剤に使うことは比較的早くから行われそのための樹脂開発も進んだが、塗料原料となるアクリルエマルジョンを初めて製品化したのは、1953年、やはりローム・アンド・ハース Rohm & Haas 社だった。その製品のひとつロプレックス Rhoplex (日本の商品名はバインダー) AC33は1960年代初めから今日まで文化財用の接着剤・含浸強化剤として世界各地で使われている。

## 8 ビニル系樹脂

1912年にドイツのグリュィシャイム・エレクトロン Griesheim-Elektron社の技師クラッテ F. Klätteがアセチレンからポリ酢酸ビニルとポリ塩化ビニルの両樹脂の合成に成功したのに続いて、同社ではこれら樹脂の繊維化研究が進められた。1924年にヘルマン W. O. Herrmann とハーネル H. Harnel がポリ酢酸ビニルからポリビニルアルコールを作り出した。

我が国では人造繊維の関心がほとんどレーヨン（人絹）すなわち再生セルロース繊維に向いていたために、ビニル樹脂系への関心はそれほどではなかった。昭和11（1936）年にはいり、有機合成酢酸のメーカーだった日本合成化学工業（株）の大垣工場が日本で最初のアセチレン法による酢酸ビニルモノマーと酢酸ビニル樹脂の製造を始めた。同じ年、日本窒素肥料（株）も試作を始めている。単体としての国産ポリビニルアルコールを最初に生産したのも日本合成化学工業（株）であり、戦後の昭和24（1949）年である。ゴーセノールの商品名で、昭和35（1960）年以降は文化財修理にも広く利用された。鹸化度によっていくつかのタイプがあったが、文化財用には鹸化度が高く粘度の低いものが多く利用された。なお昭和19（1944）年、日本高分子化学協会（のちの高分子化学会）は、当時、倉敷絹織（株）の社内通称だったポパールをポリビニルアルコールの略称とすることを承認したが、後年、同社を継承した倉敷レーヨン（株）が社内通称を商品名として採用した。商標権の意識がはっきりしない時代のことで争いはなかったが、この化合物が普及する過程で意図的に商品名でもあるポパールの呼称を避けてPVAと呼ぶようになった。PVAは欧米の化学界ではポリ酢酸ビニル Polyvinyl acetateの略称として使われることが多く、国際交流の場でしばしば混乱を生じている。なお Oxford English Dictionary, Supplement 1980 はポリビニルアルコール Polyvinyl alcohol の略としてPVAをあげているので、欧米でも類似の混乱はあったものと思われる。

昭和13（1938）年アメリカのデュボン Du Pont社がナイロンの製品化を発表したことに刺激されて、我が国でも合成繊維の研究が活発になる。昭和14（1939）年、京都大学工学部の桜田一郎、李昇基、川上博、鐘淵紡績研究所の矢沢将英、倉敷絹織（株）の友成九十九らの研究グループはそれぞれ独立にポリビニルアルコールを高熱とホルマリン液で処理してビニロンの合成に成功した。いずれのグループもポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルから研究者自らが作り出した。企業化されたのは戦後であり、合成1号公社の手で試験生産が始まったのは昭和21（1946）年、2年後には商工省の支援を得て一般名ビニロンとして倉敷レーヨン（株）が大規模な企業化を進めた。同社は繊維の生産工程の中でポリビニルアルコールを中間製品として生産することになった。

ブチラール樹脂はポリ酢酸ビニルの強度、軟化点、耐水性などを改良したもので、1930年代半ばにはアメリカのモンサント Monsanto社で企業化され、塗料の原料や積層安全

ガラスの中間層に使われていた。日本では導入が遅く、戦後にベークライト社製品を一部塗料会社が輸入していたが、昭和35(1960)年に積水化学(株)で初めて国産化が行われた。文化財用には欧米での使用例は少ないが、日本では昭和30年代半ばから10年以上にわたり木彫の修理の接着剤として漆に替わってさかんに使われた時期がある。

## 9 天然ゴム及び合成ゴム

ゴムについても少し触れておこう。天然ゴムの加工業は1909年にダンロップ極東(株)が尼崎工場を建設してタイヤ生産を開始したことに始まる。それまでのゴムはすべて輸入製品に依存していた。

合成ゴムは1931年アメリカでアセチレンの重合研究からクロロプレンが生まれ、翌年から企業化されたものである。日本では昭和10(1935)年頃から大工試のほか、日本ダンロップ護謨(株)、ブリヂストンタイヤ(株)、東京電気(株)、三井染料工業所(株)、日本カーバイド(株)などの企業がそれぞれ相次いでクロロプレン、ブタジエンなどの合成ゴムの開発に着手した。同13(1938)年にブタジエンゴムの合成に成功し、実用化が始まる。さらに同18(1943)年には大阪大学と日本カーバイド(株)の協力でクロロプレンゴムの試作プラントも稼働を始めた。やがて第二次世界大戦の当事国になることによって、新規の研究開発は停滞し、大学工学部、試験研究機関等はそれまでの研究成果をもとに、生産性の向上、あるいは資源枯渇に伴う代替物の開発に終始せざるを得なくなった。日本は天然ゴムの主要産地である東南アジア諸地域を統治下においたものの、不利な戦局の展開のためにその利用はごく短期間にとどまった。戦後はゴムが賠償物資に指定されたこともあって開発が低迷したが、昭和35(1960)年に日本合成ゴム(株)がスチレン・ブタジエン・ラバー(SBR)の生産を始めたことから、急速に各種の合成ゴム生産が伸びた。

## 10 アルキド樹脂・ポリエステル樹脂

一般に多価アルコールと多塩基酸の反応で作る樹脂をポリエステルと総称する。アルコールと酸から作ったものをアルキド樹脂と呼ぶことがある。塗料や接着剤関係ではとくに脂肪酸変成したものをアルキド樹脂と呼んでいる。

最初のアルキド樹脂は1901年イギリス人スミス W. Smithが無水フタル酸とグリセリンから合成に成功した。グリセリンを原料とするので別名グリプタル樹脂とも呼ぶ。この樹脂があまりに世に知られたために、ある時期まではグリプタル樹脂がアルキド樹脂の異称として使われていた。当初は強力接着剤として認められたものであるが、その後の1914年から1917年にかけて植物油の脂肪酸を変成させてアルキド化する技術が考案され、主に耐水性の強い塗料原料としての用途が生じた。我が国では昭和5(1930)年から10(1935)

年にかけて、関西ペイント(株)、日本ペイント(株)等の塗料会社で車両用塗料として導入された。昭和10年代にはフェノール樹脂とともにコイル用電線の絶縁塗料としても多く利用された。塗膜形成力が強く、硬化すると硬く強靱な膜を作る。しかし可逆性が乏しく、かつ初期のものはすべて高温下での加熱重合を必要としたので、文化財修理の領域では制約が大きく、ほとんど使用されていない。近年では、一部の絵具材料あるいは油絵具にこくを持たせるための画用液の原料としてアルキド樹脂が使われているが、保存の観点からの検討は加えられておらず、美術品の修理材料としても使用例は報告がない。

1933年、アメリカでエリス C. Ellis が不飽和ポリエステルに関する基本特許を出願した。しかし、その後大きな発展が見られないままに第二次世界大戦を経過したが、戦後の数年間でポリエステルの硬化触媒に関する研究開発が大きく進んだ。この間にポリスチレンの技術開発が進む中で、スチレン製造の改良があったことも一助になった。不飽和ポリエステルに40%ほどのスチレンと微量の硬化触媒を加えると常温で容易に硬化する。従来の合成樹脂のほとんどが高温処理を必要としたのに比べ画期的な技術だった。ガラス繊維をサンドイッチ状に挟んで積層にしたものを強化プラスチック、略称FRP (Fiber Reinforced Plastic) と呼ぶ。FRPは不飽和ポリエステルの欠点である耐衝撃性の弱さをガラス繊維で補強しながら長所である成型加工の容易を生かすことができる。1943年頃からアメリカの航空機業界で急速に発展したが、この製品を1952年に初めてアメリカで眼にしたときの印象を昭和39(1964)年、高分子化学者の井本稔は次のように書いている。「十二年前のことであるが、私どもはアメリカで金槌でたたいても割れないガラス繊維で補強したプラスチックを見て驚いたものである。それがこの不飽和ポリエステル樹脂であった。二、三年して日本でも生産が始まったのであるが、それが一九六一年には一万八〇〇トン、一九六二年には二万一八〇〇トンまで使われるようになった。(中略)これからは自動車の車体や相当に大きいボートなどにも使われそうである。」(井本 1964: 120)

井本の子想は数年後には現実になった。自動車、漁船ばかりでなく市中にFRPが氾濫している。今日ではFRPは工業製品ばかりでなく、日本の多くの博物館が利用している立体物のレプリカ製作に不可欠の素材になっている。

## 11 エポキシ樹脂

エポキシ樹脂はスイスの化学者カスタン Pierre Castanが開発して1939年に特許を得ていたが、1943年に同国の化学会社チバ Ciba 社がポリアミド樹脂と組み合わせた二液反応型接着剤アラライトを発表して一躍注目を浴びるようになった。最初はアルミ(合金を含む)板同志を熔接するよりもはるかに強力で接着できる接着剤として登場し、軍用航空機の軽量化に大きな威力を見せたからである。さらに1947年から50年にかけてチバ Ciba社はイギリスのレイノルズ Reynolds、アメリカのシェル Shellの両化学会社と共同

して積層成型剤や塗料として広範な用途を開拓した。この開発は第二次世界大戦の最中に行われたために我が国ではあまり情報が伝わっていなかったが、戦後の昭和25(1950)年頃から少しずつ輸入されるようになった。昭和26(1951)年刊の『合成樹脂便覧』には、「脂肪酸で一部エステル化して変成することもでき、塗料、接着剤等として従来のアルキド樹脂に勝るものとして発展性が注目されている」(合成樹脂工業技術研究会編 1951: 51)と記載されているが、解説はわずか300字足らず、それに基本的な分子式が1行載っているのみである。昭和25(1950)年前後にはほとんど情報がなかったといえる。

文化財修理で本格的に使用されたのは昭和30(1955)年から2年間にわたって行われた奈良薬師寺の修理にあたり、金堂にある薬師三尊のうち月光菩薩の頸部に生じた亀裂の補強である。その後、鎌倉の高徳院大仏などでも内部の補強に使われ、注目を浴びた。

## 12 おわりに：合成樹脂製品を保存することの意味を考える

20世紀はまさに合成樹脂の時代だった。とりわけ後半の50年間は多少の時間差はあったとしても、地球上どこへいっても合成樹脂なしの生活などまったく考えられない。

私たちは往々にして、合成樹脂製品を在来の天然資源製品の代替物と考える傾向がある。たとえばナイロンは絹の、アクリル繊維は羊毛の、アクリル板はガラス板の、合成建材は木材の、ウレタン塗装は漆塗りのといった具合に、対応関係を与えながらどこかで代替品=安物といった図式を想定している。「これはプラスチックですからね」といって、天然製品より一格落ちるものである評価も頻繁に使う。一品製作もどきの量産品という意味では格落ち評価はあたっているのかもしれない。今日、私たちは合成樹脂製品の耐用年数がそう長くはないことをよく知っている。しかし、昭和39(1964)年、合成樹脂を高級品に見ていた人たちがいた。先に引用した井本稔の著作は次のような文章で始まる。「お中元に透明の美しいカットガラスの果物皿をもらった。さわるようにして持つと、ずっと軽い。プラスチックなのだ。それをやはりプラスチック化粧板を貼った食卓の上において眺めるといかにも調和がとれた感じがしてきた。(中略)十年前には思いもつかなかった暮らし方である。」(井本 1964: 5)。

スーパーで渡されるポリエチレンの袋は、機能的にはむかしから使ってきた布や麦藁製の買い物袋に対応するものであるが、モノとしては耐久性、柔軟性、廃棄の条件などどれを考えてもまったく別なものだと承知している。また肉屋が肉を包むポリエチレン加工の紙は、包装という機能的には竹皮よりはるかに優れているはずだが、なぜか竹皮らしき模様が印刷してある。耐久性を期待しない消耗品にまで合成樹脂をそれほど卑下してしまっているのだろうか。

モノの交代は現実には、着実に進んだ。私たちはプラスチック製品を残さない限り、20世紀の生活を語ることはできない。この論集の柘植・園田の論文でもローム・アンド・ハー

ス社のアクリル樹脂パラロイドB-72の場合を例示しているが、合成樹脂工業では外観はおろか商品名も型番もまったく同じでありながら数年の間隔を置いて作られた製品の化学組成が異なっている場合が稀ではない。それが品質や経済性と直結するものであっても消費者側に情報として伝えられることがほとんどない。近年、とみに分析化学の技術水準があがったことによって、わずかな変化をも知ることができるようにはなったが、高価な分析機器と熟練した技術によって初めて可能になる。情報が公開されない限り「知らない」で終わることは同じである。合成樹脂工業の生産設備は基本的にはプラントと呼ぶタンク、パイプ、バルブそれに温度制御装置の組み合わせであり、同じ設備を洗浄するだけで別種の樹脂を生産したり、パイプの組換えだけで設備更新が可能になる。おかげで生産工程の変化があっても、かたちのある機械設備が残ることが少ない。基本的な特許資料などは残る。しかし、そこに記されたのは原則でしかない。むしろ重要なのは工程図や配管図面であるが、長期にわたるメンテナンスを必要としないプラントでは設備の更新と同時にこうした図面さえ廃棄している企業が多い。ある製品の製造停止後に、何かが起こったときその原因は何かを私たちが推測できるのは、結局、残された製品と最新の分析技術だけということになりかねない。

生活資料や美術作品がもつ意味や価値を保存することが第一義であるはずの歴史・民俗系博物館や美術館が、すくなくとも20世紀に関する限りにおいては化学技術そのものの保存装置になろうとしている事実を無視することはできない。

博物館は、過去あるいは同時代の物質文化の記録所として、モノを保存することが暗黙のうちに義務付けられてきた。それでも、これまではモノの色や形状、用途・機能をいかにより状態で保存するか考えればすんできた。天然の動植物や金属、鉱石をそのままの形あるいはごく簡単な加工を加えた状態で使用してきたからそれでよかった。紙は植物の加工品ではあるが、刻み方の程度に差はあっても細かく刻んだ植物繊維を絡み合わせているだけで、植物繊維という基本的な構成単位まで分解したり、合成してしまったわけではない。しかし、20世紀という時代は炭素、水素、窒素といった元素のレベルで着けたり離したりを繰り返すことで私たちがまったく経験したことのない未知の物質をつぎつぎと生み出した。おかげで日常生活はかなり楽に快適になった部分はあるが、周辺に「よくわからない」物質が増えたことも確かである。そうした物質を創り出した科学者や技術者でさえ自分たちが創り出したものがどんなものであるかのすべてを知っているわけではない。技術革新の名のもとにつぎつぎと新しいものが生まれ、優れた代替品が登場し、モノはどんどん寿命を終えてゆく。正体不明のまま寿命をおえたモノや物質も少なくない。それらの多くが私たちの生活の中で使われたという事実は残る。いま私たちに課せられようとしているのは、単にものの色や形状、機能を残すことだけでなく、それがどんなものからどのようにして作られ、どのような可能性、ときには危険性を持ったものかを残す必要がある。とくに化学製品は製品以外に記録がないことが多い、ということは軽視できない。い

ま博物館は物質の組成やときには分子構造にまで及ぶミクロな領域まで及んだモノの保存の時代に入ってきたということである。

## 文 献

合成樹脂工業技術研究会編

1951 『合成樹脂便覧（初版）』東京：産業図書。

1958 『合成樹脂便覧（改訂9版）』東京：産業図書。

堀江保蔵

1935 「大阪における維新後の工業の發達」大阪市編『明治大正大阪市史 第2巻』pp.393-867, 大阪：大阪市。

井本稔

1958 『改訂版・化学繊維』（岩波新書304）東京：岩波書店。

1964 『プラスチック』（岩波新書514）東京：岩波書店。

京大七十年史編集委員会

1967 『京大七十年史』京都：京大七十年史編集委員会。

南種博康

1942 『日本工業史』東京：地人書館。

日本塗料工業史編纂会編

1953 『日本塗料工業史』東京：日本塗料工業会。

日本ペイント株式会社編

1988 『日本ペイント百年史』大阪：日本ペイント株式会社。

大阪大学五十年史編集委員会

1983 『大阪大学五十年史』大阪：大阪大学五十年史編集委員会。



