

ニトロセルローズ

1. ニトロセルローズ史

セルロイドの主成分はニトロセルローズだ。これは綿（セルローズ）と硝酸を反応させて作る。ニトロセルローズにかかわる発明の歴史を調べ、表1のようにまとめてみた⁽¹⁾。表では時代の流れを示す必要があるため年号を示しているが文献によって微妙に異なる。発明は試験管の中で実現した現象が様々な工夫を経て世に出る。どの時点を「発明」とするかはのちの歴史家によって判断が異なるからやむを得ない。

表1 ニトロセルローズ関連発明年表

件名	発明者	国	旧材料	
1832	ニトロセルローズ	ブラコノー	仏	
1851	コロジオン	フレデリック	英	にかわ
1845	綿火薬	シェーンバイン	スイス	黒色火薬
1883	人造皮革	ファブリコイド社	米	動物皮革
1884	人絹	シャルドンネ	仏	絹
1868	セルロイド	ハイヤット	米	(象牙)
1893	映画、レコード	エジソン	米	
1919	ラッカー	デュボン社	米	天然樹脂

2. セルロイドの先輩たち

表1を見るとニトロセルローズの合成が成功したのち20年くらい経ったとき、有機溶剤に溶かした粘稠な液体「コロジオン」が世に出てきた。コロジオンは溶剤が蒸発すると固まる。コロジオンは「にかわ」に由来する命名なので、接着に使われていたことがわかる。後に写真原板に用いられたがコロジオンが感光性を持っていたわけではない。感光剤はコロジオンに混ぜられていた。

ニトロセルローズは火薬としても使われた。綿状をしているため「綿火薬」と呼ばれた。また、爆発時に煙が出ないので「無煙火薬」とも言われる。それ以前の火薬は古代中国から使われ続けていた黒色火薬で、硝石、硫黄、粉炭を混合したものだ。爆発時に未反応の炭素が舞い上がり、周囲が見えなくなってしまう不便だった。綿火薬は今でも使われている。ウクライナ戦争ではロシアが中国産のくず綿（リンターと言う）を買い付けていることが報道されている⁽²⁾。

次に人造皮革が登場した。コロジオンを布地に塗り付け乾燥させたものだ。人造皮革は2つの方向に発展した。第一は製本だ。高級な本は本皮を使って製本されていたが、これを代替した。その後、機能性指向され織物中心の素材に改良されてきた。これを使った装丁法が「クロス装」で現在も広く使われている。製紙技術、印刷技術の進化発展とともに大量出版時代の実現に貢献した。なお、コロジオン製の人造皮革はカメラの蛇腹にも使われた。

人造皮革のもう一つの展開は被服・日用品分野で行われた。火薬メーカーだったDuPont社が人造皮革メーカー、Fabrikoid社を買収し人造皮革製造に乗り出した。石油化学の時代になり使用材料が多様化し、製造技術の開発も行われ天然皮革より高性能で使いやすいものも出ている。これらは「布に塗るだけ」の古いタイプと区別するため「合成皮革」と言われている。

次いで繊維が登場した。ここには錬金術に匹敵する長い歴史がある。「絹」は希少性が高いため人工的に作ることが古くから検討されていた。カイコは桑を食べて絹を吐く。解剖学的な知見から絹糸の原料はカイコ体内では液状をしていることが分かった。この液体がカイコの細い口から吐き出されると美しい糸になる。

そこで①桑の木を薬剤処理して液化する、②これを細孔から押し出して固めて糸状にする、ことをいろんな人が挑戦した。桑の木の主成分は炭素水化物であり、絹はタンパク質だからかなり短絡した発想だが当時はそんなことはわからなかった。

彼らはコロジオンを「木材成分を液化したもの」と解し、細孔から押し出し、固化し糸にすることが各所で試みられた。激しい開発競争を勝ち抜いたのはフランス人、シャルドンネだった。この糸はシャルドンネ人絹と称され、光沢があり美しかったので高く評価され、急速に普及した。しかし燃えやすいという難点があり、あとから登場するビスコース法、銅アンモニア法人絹などに置き換わってしまった。

3. セルロイド登場

セルロイドの発明者 Hyatt は印刷工だった。彼はコロジオンを印刷インキの添加剤（粘度調整、密着性確保など）として使っていたようだ。

ある朝、工場に出勤すると机上のガラスビンが倒れコロジオン液がこぼれて固まっているのを見つけた（図1）⁽³⁾。これを見て当時懸賞募集されていた「象牙製ビリヤードボールの代替品」に応募することを思いついた。有名なセルロイド誕生伝説だ。

Hyatt が立派なことはセルロイドにビリヤードボールを超えた高い可能性を見抜いたことだ。入れ歯、楽器鍵盤などの開発もしている。

図1 こぼれたコロジオン



5. 参考文献

- (1) セルローズハンドブック (朝倉書店、1958) P5 他
- (2) <https://nikkeimatome.com/?p=27617>
- (3) 佐藤功、図解雑学プラスチック (ナツメ社、2001) P13