

# 高分子工業の史的展望

- 総説にかえて -

高 橋 武 雄

人類文明の進歩とともに、高分子工業がどのように発展してきたかを歴史的に述べ、いかに合成樹脂・合成繊維・合成ゴムなどの合成高分子工業が、化学工業の発展に重大なる関係をもっているかを指摘し、また天然高分子工業の変遷を顧み、合成高分子工業との関連性に言及した。

## 1. 緒言

古今東西を問わず、人類の生活は高分子の上に築かれている。人類は蛋白質、澱粉を食し、繊維をまとい、木造、石造、コンクリート造の家に住み、それらの高分子の利用法に改良工夫を行なって、ここに人類文化をつくり、今日の近代文明を生み出した。

古代エジプト人はナイル河畔に野生していた Papyrus の茎を採集し外皮を剥ぎ、内質を縦に割き、縦横に重ねて水を注いで圧搾し、日光で乾燥して紙のようなものをつくったと伝えられている。これは 3,000~4,000 年の昔である。しかし今日の紙の起源は支那であって、すでに 2,000 年前に麻、楮皮などから紙が作られ、後漢時代、蔡倫によってその製造法が改良され、原料を湿潤醗酵させ、臼で搗碎して繊維を弛緩してから抄紙する方法が確立され、それが中央アジアを経てヨーロッパに伝わり、11~15 世紀においては広くヨーロッパに製紙工場がたてられ、ヨーロッパ文明の発展の基盤となったことはよく知られている。この製紙術はさらに 1770 年叩解機、1798 年長網抄紙機の発明によって長足の進歩をとげ、さらに 1811 年 Gutenberg の印刷機の発明によってケンラントなるヨーロッパ文化は築かれたのである。

このことは、いかに高分子工業が人類文明の進歩に重大なる関係を及ぼすかを、最も端的に示すものといえることができるであろう。

## 2. 初期の高分子工業

近代文明の母ともいべき製紙術が黎明期から、さらにいかなる経路を辿って発展したかを見ることは、高分子工業発達史上すこぶる興味深い。まず製紙原料として麻、楮皮などのいわゆる韌皮繊維は数量的にも、また地域的にも生産が限られたものである。それらの制限をまったく受けない天然原料に目が向けられたのはまことに当然である。ここに登場した原料は木材である。1843 年礱木法、1854 年ソーダ蒸解法、1866 年亜硫酸蒸解法、1884 年硫酸塩蒸解法などの発明は、新たにパル

プ工業を生むに至った。ことに亜硫酸蒸解法は最も広く世界各地に普及して今日に至っている。

かくして多量に生産できるパルプは製紙工業以外の工業の用途に当てられる段階に到達した。すなわち人造絹糸への道が拓かれるに至った。1892 年 Cross, Bevan, Beadle による繊維素キサンテゲン酸塩の発見、1905 年 Müller による硫酸・硫酸ソーダ凝固浴、および 1900 年 Topham による遠心紡糸機の発明などは、20 世紀初頭ビスコース法による人造絹糸の製造を工業化させた。また 1857 年綿毛屑（リントー）を原料とする銅アムモニア法による人造絹糸の発明も、1901 年 Thiele の流下引張紡糸法の発明によって Bemberg 社によって工業化された。ここに注目すべきことは、上記二つの人造絹糸工業の発展である。Bemberg 人絹は、糸質においてビスコース人絹をしのいだが、その原料である綿毛屑の量的制限に束縛され、ビスコース人絹のように躍進的大発展を遂げることができなかったことである。

人造絹糸工業とはほぼ同じ 20 世紀初頭に出現したのとして、セロファンの製造がある。1898 年 Stearn によって発明され、ビスコースを原料とした点から見ればビスコース人絹工業の一分枝ともいえることができる。

さらにパルプ工業によって拓かれたものに、繊維素誘導体の方面がある。硝酸繊維素の綿毛を原料としていた時代には綿火薬として用いられていたが、木材パルプを原料として硝酸繊維素が生産されるに及んで、セルロイド工業が出現することとなった。セルロイドは 1869 年米人 Hyatt と英人 Parkes とが、おのおの独立して発明したもので、可塑剤として樟脳を用いて得られるプラスチック（可塑物）である。ただこのものは機械による加工が容易であるのに反して、引火性という重大な欠点をもっているため、ついで酢酸繊維素の工業化が注目されることとなった。しかしそれにはアセチレンからの合成酢酸工業の出現をまたなければならなかった。

人造絹糸工業の発展が、他面において苛性ソーダ工業の躍進の原因となったことは看過できない。このことは 19 世紀後半に勃興した染料工業によって硫酸工業、硝酸

工業が発展したことと同様に化学工業の連鎖性をよく示すものと云える。

### 3. 中期の高分子工業

20世紀に入って有機高分子合成の時代となるのであるが、これの第一歩となったのは、ベークライト工業である。1907年米人 Baekeland の発明したもので、石炭酸とホルマリンとを加熱縮合して得られ、プラスチックの第1号である。その縮合において酸を反応促進剤とした樹脂は溶剤にとけ、加熱溶融するいわゆるノボラック樹脂で、主として塗料用に、またアルカリを反応促進剤とした樹脂は不溶・不融性で、積層板、成型物など可塑物の製造に用いられる。塗料用として松脂を石炭酸に加えてホルマリンと縮合させ、油にとけるいわゆる油解樹脂が1912年 Albert によって発明されるとともに、塗料用合成樹脂として先端を切るに至った。ついで1921年、尿素ホルマリン樹脂が奥人 Pollak によって発明され、その無色透明で機械加工の容易なプラスチックとして将来多大の期待がよせられたが、歪み、き裂を生じ易い欠点のあるために、その初期縮合物(糊状)の形で接着剤としてあるいは多価アルコールの存在で縮合させて得られる溶剤可溶性の塗料用樹脂として利用された。

塗料用合成樹脂として次に現われたものは、グリフタル酸樹脂である。このものはすでに1914年米国 General Electric 社から“Glyphtal”の商名で生産されたが、大規模の工業化はナフタレンから無水フタル酸の工業化をまっておこった。とくにこれに松脂を加えて得る油解樹脂は、今日においても広く塗料工業において用いられている。

塗料用合成樹脂として耐熱性、耐光性のすぐれたものとして発展したものは、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂である。工業的には石灰窒素からつくられるジシアンジアミドとアムモニアとから合成され、今日ではさらにプラスチック原料としても生産されている。

20世紀に入ってから抬頭した大化学工業は、アムモニア合成工業である。これによって窒素肥料は空中窒素より無限に得られるとともに、大量の合成硝酸が容易に得られ有機合成化学工業は急速に発展した。さらにもう一つの巨大な化学工業として、アセチレン化学工業がある。アセチレンの水和反応によってアセトアルデヒドをつくり、さらに酸化して酢酸を合成する工業は、1916年 Dr. Alexander Wacker 社によって開始され、数年間に世界各国に拡がり、ここに酢酸繊維素工業を生むに至った。最初の酢酸繊維素は木製航空機翼塗料として注目されたが、第1次世界大戦後は英国 Celanese 社の努力によってプラスチックおよび人造絹糸の製造に用いられるようになった。これらの製造には、アセトン可溶性の二酢酸繊維素が必要であるが、それには1904年すでに発明

された Miles の酢化浴水化法の発明が大いに寄与している。その紡糸は酢酸繊維素と可塑剤とのアセトン溶液を温気中に噴出させるいわゆる乾式紡糸法で行なわれ、すでに1904年発明された Celanese 社の紡糸装置によっている。この酢酸人絹は他法の人絹に比して湿潤強度が大また伸度も30%に達し、羊毛に類する点で大いにすぐれた繊維であるが、その染色には特殊の分散系染料が必要であり、この染料の出現(1924年)までは普及するに至らなかった。

アセチレン化学工業の高分子工業への寄与は、さらにビニル系合成樹脂工業においてまことに重要である。アセチレンに塩化水素を結合して得られる塩化ビニル単量体を重合した塩化ビニル樹脂は、1930年頃からドイツおよび米国において製造され、成型物、塗料の原料となった。また酢酸ビニル樹脂もついで1938年頃から生産されるようになり、さらに塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体のアセトン溶液から乾式紡糸法で人造繊維、いわゆる Pe-Ce 繊維 (I.G. 社)、Vinyon (カーバイド社) が製出された。耐酸、耐アルカリ、耐水性にすぐれているため、帆布、フェルトの原料に用いられたが、80°C以上の温度に耐えない欠点がある。しかし来るべき合成繊維工業の序幕を切った点で注目すべきものである。

ベンゼールとアセチレンとを原料として製造されるスチロールの重合樹脂(ポリスチロール)も1930年米国およびドイツで工業的に製造され、とくに電気絶縁性(高周波)がよいため、フィルム、箔、糸などの外ラッカー塗料にも用いられるに至った。またアセチレンまたはエチレンからアクリル酸の製造も1927年米国 Röhm & Haas 社で行なわれ、安全硝子の接着剤、耐油性塗料などに用いられた。またアセトンと青酸とから製造されるメタクリル酸メチルの重合体も、I.G. 社(ドイツ)、I.C.I.(英)、Du Pont 社(米)で工業的に製造され、無色透明、強靱、加工自由、光線透過率大などの点で第2次世界大戦中航空機遮風板として用いられたことはあまりにも有名である。

これらのビニル系合成樹脂がプラスチックに用いられるには、適当な可塑剤が多量に必要となる。1920年頃から自動車工業が勃興するにしたがって、その外部塗料に硝酸繊維素を用いるパイロキシリン・ラッカーが広く用いられ、それに必要な溶剤である酢酸アミル、酢酸ブチルの需要を喚起した。たまたま合成酢酸工業はその需要に応じたが、ブチルアルコールの急速な需要に対してはアセチレンよりの合成ブタノール工業が勃興した。酢酸およびブタノールの合成はここにアセチレン化学工業の双翼として重要な役目をなしたのである。またナフタレンよりの無水フタル酸工業が可塑剤としてフタル酸ブチルの生産に寄与した。ブタノールからさらにオクチルアルコールの合成も行なわれるようになって、ビニル樹

脂に必須のフタル酸オクチル、フタル酸ブチルなどの可塑剤の工業が発展した。

ここに方面をかえてゴム工業を見よう。天然ゴムは、元来ブラジルのアマゾン河畔の野生樹 *Hevea Braziliensis* の樹液を燻煙して得られたのであるが、1876年、その種子をロンドン郊外に、ついでセイロン、マレイなどに移植して生ゴムの増産を計ったことによって、ゴム工業は発展してきた。すでに1839年 C. Goodyear のゴム加硫の発明は多くの実用的ゴム製品の製造に寄与し、またその弟 N. Goodyear の発明によって硬質ゴム(エポナイド)も世に知られるようになっていた。20世紀に入り、自動車工業の急速な発展とともに、ゴムタイヤの製造が大規模に行なわれるに至り、ここに約150万tの天然ゴムではその世界の需要にたぐくもれない。天然ゴム資源に恵まれない国々、とくにドイツ、ソ連などではゴム合成への熱望が逐年熾烈となったのは当然である。このゴム合成の研究は、20世紀前半における困難なる化学研究の一つであった。第1次世界大戦においてドイツは天然ゴムの輸入が杜絶したため、カーバイドよりアセチレンを経てアセトンを合成し、メチルブタジエンをつくり重合させて、いわゆるメチルゴムを生産した。しかし品質不良のため戦後中止し、1925年頃からアセチレンからブタジエンをつくり、重合させて得られるブナ系合成ゴムの研究を推進させ、幾多の苦心を経て、遂に良質な合成ゴムの製造に成功し、1939年 Schkopau の合成ゴム工場が運転開始を見るに至った。また米国 Du Pont 社がアセチレンからモノビニルアセチレンを経てクロロプレン系合成ゴム(現在ネオプレン)の製造に1931年成功し、ソ連においても同様な合成ゴムの製造に1932年成功し、風運急を告ぐる第2次大戦を前にして合成ゴム工業は一路発展の途をたどり、大戦中さらに驚異的發展をとげた。そのうち最も多量を占めるブナ系合成ゴムは、ブタジエンとスチロールあるいはアクリロニトリルとの共重合体であって、したがって合成ゴム工業に必須のそれらの単量体の製造は、さらにポリスチロール工業、アクリロニトリル工業を発展させる導火線となった。ことに後者の合成繊維工業への戦後の進展は予想外であった。

#### 4. 第2次大戦中の高分子工業

1939年、米国 Du Pont 社は、従来の人造繊維を品質において、はるかに凌駕する強靱な合成繊維の製造に成功した。Nylon と称せられ、ポリアミド系合成樹脂から溶融紡糸法によって製出された。この驚くべき合成繊維の出現は、W. H. Carothers の10年余にわたる縮重合の研究によって生まれたものであって、石炭酸から  $C_4$  の二塩基性酸であるアジピン酸を合成し、それにヘキサメチレンジアミンを縮重合させたものである。このものは現在 Nylon 66 と云われる。ついでわが国においても東洋

レーヨン社は石炭酸からシクロヘキサノンを経てつくったカプロラクタムを重合させることによって、ナイロンに近い合成繊維アミランを合成した。これは戦時中はテグス・漁網に用いられたが、戦後 Nylon 6 と称せられ、衣用に普及するに至った。

ほぼ同じ頃ドイツの I. G 法でもアセチレンを原料として、Nylon 66 に当たる Perlon T, Nylon 6 に当たる Perlon L の製造に成功した。これは W. Reppe の偉大な研究であるいわゆるレッペ反応を利用したもので、アセチレンとホルムアルデヒドとからブチンジオールをつくり、ブタンジオール、テトラヒドロフランを経てアジピン酸、あるいはカプロラクタムを合成する方法であり、まことにドイツの化学研究力の強大さを物語るに足るものである。

さらにレッペ反応でつくられるブタンジオールにヘキサメチレンジイソシアネートを作用させたものを重合して、いわゆるポリウレタン系合成繊維、Perlon U が生まれた。

同じく1940年頃、酢酸ビニル樹脂を加水分解して得られるポリビニルアルコールを硫酸・硫酸ソーダ浴(京大化研法)、あるいは硫酸浴(鐘紡法)中で湿式紡糸して、適当な方法で熱処理して実用的な合成繊維をつくることにわが国で成功した。しかし大戦中は大規模な工業化を見るに至らなかったが、戦後大規模に生産されるに至った。

ひるがえって、第2次大戦中の合成ゴム工業はいかにあったであろうか。ドイツにおいては I. G 社では、レッペ反応を用いて、アセチレンからブチンジオール、テトラヒドロフランをつくり脱水してブタジエンを得て、ブナ系合成ゴムの製造を行なった。ソ連においては石油分解ガスより得られるブタジエン、馬鈴薯アルコールの熱分解によって得られるブタジエンを原料として、合成ゴム、S. K. A, S. K. B をつくった。

米国においては開戦と共に、ブタジエンをアルコールあるいは石油ブチレンからそれぞれ製造を開始し、スチロールを石油エチレンよりつくり、両者を共重合させ、1945年(終戦時) GR-S 72万tを生産した。その外ブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体 (GR-A)、イソブチレン重合体 (GR-I)、ネオプレン (GR-M)、など10万t余を生産した。また GR-S の製造における共重合に低温乳重合法を試みて品質優良なるものを得ることに成功した。

戦時中、英国 I. C. I 社はエチレンを高圧(約1000気圧)下で重合させることに成功し、高周波絶縁体として良好なポリエチレンの製造に着手した。このことは戦後の石油化学工業の急激な発展の導火線となったことは周知である。

また米国 Calico Printers Ass. 社は二塩基性酸(テレフ

タル酸)と二価アルコール(エチレングリコール)との縮重合によってポリエステル繊維の製造法を發明した。強度、耐熱性、耐光性、電気絶縁のすぐれた繊維として戦後注目され、1955年から英国 I. C. I 社では Terylen、米国 Du Pont 社では Dacron の名で大規模に生産されるようになった。わが国でも昨年からテトロン名で生産された。

二塩基性酸と二価アルコールのうち、いずれか一方あるいは双方が不飽和性の場合に得られる不飽和ポリエステル樹脂(たとえばマレイン酸とジエチレングリコール)は、1~2%の過酸化物質触媒と加熱すると容易に硬化する。また米国 Shell 社の研究によって石油工業のプロピレンからつくられるアリルアルコールと無水フタル酸とからできるアリル系樹脂も同様低加圧で容易に硬化する。これらは Contact Resin ととくに云われて、新しい型のプラスチック原料として注目されるに至った。

さらにビフェノールとエピクロロヒドリンとの縮合によるいわゆるエポキシ樹脂の出現はポリエステル型合成樹脂の画期的進歩を示すものである。米国 Shell 社の發明によってビスフェノールはベンゼンとプロピレンと石炭酸とから、エピクロロヒドリンはプロピレンからそれぞれ工業的に製造され、ここに石油化学工業がまた高分子工業に密接な関係をもつに至った。この樹脂もアミン類と加熱することによって、容易に重合するところの Contact Resin の一つである。今日 Shell 社の Epson、スイス Ciba 社の Araldite はその製品であって、金属その他の強力接着剤として使用されている。

## 5. 第2次大戦後の高分子工業

戦時中すでに研究されていたが、戦後いちじるしい発展をとげた新高分子物には、前記の外かなり多数ある。まずハロゲン炭化水素を出発原料とした合成樹脂としてフッ素樹脂と珪素樹脂とを上げることができる。

フッ素樹脂のうち、最も著名な Teflon は、米国 Du Pont 社がすでに1941年中間工業化に着手し、1950年製造開始したもので、冷凍剤フロン-12からえられるテトラフッ化エチレンを、酸化還元触媒の下で重合してつくられた。また Kel-F は、米国 Kellogg 社によってフロン-113からえられるトリフッ化クロロエチレン 95%とフッ化ビニル 5%とを共重合してつくられた。熱的にも化学的にも極めて安定し、広い周波数にわたって電磁性が不変である特長のために、今日電線、ケーブルの被覆、ガスケット、パッキング、その他重要な用途をもっている。

珪素樹脂はまた、1952年に至り、米国 Dow Corning 社および General Electric 社によって工業的に製造されるに至った。冷凍剤として知られている塩化メチルを金属珪素粉末と銅触媒の下で反応させメチルクロロシランをつくり、モノ、ジ、トリの三種のクロロシランを分溜し

て、再びそれらを適当に配合してから加水分解重合を行なわせると、塗料用、グリース用、ゴムなどの含珪素高分子物がえられる。すなわち、ジクロロシランに加えるモノクロロシランの量に応じて、重合鎖の長さを自由に調節できることは珪素樹脂にのみ見られる特長であって、その広汎な用途の原因となっている。耐熱性、電気絶縁性が大きく、撥水性もいちじるしく、電気絶縁材料、潤滑油、防水剤、拡散ポンプ油(揮発性が極めて小)などはその数例である。

さらに最近、米国 Du Pont 社の新合成樹脂 Delrin も注目すべきものであろう。このものはホルムアルデヒドの重合体ポリオキシメチレンであって、無水の純ホルムアルデヒドをベンゼン、オクタン、シクロヘキサンのような溶剤ととこし第1級アミンを触媒として重合させ、さらに末端基をエステル化して熱安定性の向上を行なったものである。

次にその戦後の合成繊維工業を見よう。戦後ポリビニル系のプラスチック工業におけるいちじるしい発展に応じて、その合成繊維工業における発展もいちじるしい。さきに酢酸ビニル樹脂からポリビニルアルコール系合成繊維が生まれたが、塩化ビニル樹脂からの塩ビ80%、酢ビ20%共重合繊維(Carbide 社の Vinyon、I. G. 社の Pe-Ce faser)は、耐薬品性、耐水性、耐腐食性を利用した用途しかなかった。また米国 Dow Chemical 社が塩化ビニルの塩素化・脱塩酸化反応によってえられる塩化ビニリデン 90%に塩化ビニル 10%を共重合させて塩化ビニリデン合成繊維をつくり、Saran の名で生産するに至ったが、これまた網、天幕、シートなどの用途に限られた。

しかし1949年、米国 Carbide 社は塩化ビニル 60%、アクリロニトリル 40%の共重合体より合成繊維 Vinyon N(人絹)、Dynel(スフ)を生産するに至って、ここにビニル系合成繊維の新発展が展開されたのである。米国 Du Pont 社はポリアクリロニトリルをジメチルホルムアミドに溶解させて合成繊維 Orlon を、また American Viscose 社、Monsanto Chemical 社はアクリロニトリル 85%酢酸ビニル 15%共重合繊維(1951年 Acrilan と命名)をそれぞれ工業化するに至り、ここにアクリル系合成繊維が時代の脚光を浴びることとなった。主原料であるアクリロニトリルの合成は、かつて合成ゴム製造原料としての時代のエチレンからエチレンシヤンヒドリンを経て合成する方法から、アセチレンと青酸との直接結合反応方法へと変換しつつある。また青酸の製造も、新たに天然ガスとアムモニアとから合成する方法が実施されるに至った。またプロピレン、酸素、アムモニアから直接アクリロニトリルの合成が、米国において Distillers 社、Standard Oil 社、Sohio 社などで試みられている。わが国においても、1958年から鐘化のカネカロン、三菱化成のボンネル、日本エクスランのエクスラン、旭化成

のカシロンなどの合成繊維の生産を見るに至った。

また最も安価なポリ塩化ビニル繊維も、その後紡糸法の研究によって衣用へと進展し、1954年、帝国人絹は独自の技術によってテピロンを工業化した。ポリビニルアルコール系合成繊維も改良され、ベンツアルデヒド処理によって糸質は向上し、倉敷レーヨン社によって大規模に生産されている。また尿素とジアミン（オレイン酸よりつくられるノナメチレンジアミン）との縮重合によるアミド系合成繊維ユリロンもわが国において東洋高压社の研究によって工業化されようとしている。

次に戦後の合成ゴム工業を見よう。

すでに1941年、ドイツ I.G 社は、レップ反応でえられるブタンジオールにヘキサメチレンジアンからできるヘキサメチレンジイソシアネートを作用させて得たものを、熔融紡糸して、いわゆるポリウレタン系合成繊維 Perlon U を製造したが、歯ブラシ用剛毛に用いられるにすぎなかった。しかし戦後ポリウレタン中のイソシアネートが水と反応して CO<sub>2</sub> ガスを放出する性質に着目して、スポンジ状ゴムの製造に成功し、1950年 Bayer 社から Vulcollan の名で生産されるに至った。まずエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステルに水、非イオン活性剤およびジイソシアネート（たとえば m-トルイジンジイソシアネート、1,5-ジイソシアネートナフタレンなど）を加えて均一に混合することによって発泡し、スポンジ状ポリウレタンを生成する。

1956年に至って、従来の合成ゴムとちがって天然ゴムと同じイソプレンをもって構成されている合成ゴムの製造に成功した。米国 Firestone 社の Coral Rubber, Goodrich 社の Ameripol-SN はそれである。

また天然ゴム、または合成ゴムにビニル単量体を重合させて得られるいわゆるグラフトゴムも知られ、あるいはアクリル酸エチルにポリエチレンポリアミンを反応させて得られるアクリルゴムも、米国 Goodrich 社, Monsanto 社, Am. Monomer 社などによって生産され、耐熱性、耐光性、耐屈曲性、耐油性を必要とする工業部品に用いられている。最近またフッ素樹脂の耐薬品性と珪素樹脂の耐低温性とを兼備したフッ珪素合成ゴムが、トリフッ化プロペンとメチルジクロルシランとから合成され近く工業化されるに至った。

戦後の高分子工業の発展に革命的影響を与えたものは Ziegler 触媒であろう。K. Ziegler (Mührheim 石炭研究所長) が、1952年発見したトリアルキルアルミニウム・四塩化チタン触媒はこれである。従来ポリエチレンの製造は高压高温の下に行なわれたが、この触媒をベンジン、キシレンールなどの溶剤にとかし、60°C~80°C でエチレンを吸収させるという極めて簡単な操作によって、ポリエチレンが得られることとなった。この方法は、ドイツ Hoechst 社、米国 Koppers 社によってまず工業化され

エチレン連鎖の直鎖性が大きくなるため、結晶性が大きく、耐寒性、軟化点もまた機械的強度もいづれも高压法のものに比して高いといわれている。

この系の触媒は、さらに1955年 G. Natta 教授(ミラノ工科大学教授)によってプロピレンの重合反応に利用され極めて分子配列の規則的な(Isotactic)結合をもつポリプロピレンが得られることが明らかにされた。ここにおいてポリプロピレンの工業化が、1957年イタリア Montecatini 社で行なわれ、Moplen の商名で市販されるに至った。ポリプロピレンはポリエチレンに比して比重小、融点高、強度伸度ともに大であるため、フィルム、シート、パイプ、電線被覆、容器などのプラスチック方面の外、布、紙、金属などのコーティングにも有用である。また合成繊維原料としても注目され、Montecatini 社の子会社 Polymer S. A. 社の Meraklon は強靱、軽量で、耐久性が大であるといわれている。プロピレンは石油化学工業の産物であるので、米国 Standard Oil 社、Phillips 社、Shell 社の外、英国 I. C. I 社、フランス Pechiney 社、ドイツ Hoechst 社などによって、この工業化にいち早く着手され、わが国においても現在多数の化学工業会社によって計画が進められている。

最近 Natta 教授は、さらにエチレン・プロピレンの共重合に Ziegler 触媒を用い、すこぶる良質な合成ゴムの得られることを報じている。また1954~5年 Firestone 社、Goodrich 社のイソプレンよりの天然ゴム合成も、広義の Ziegler 触媒の利用によるものである。しかし現在必要な高純度のイソプレンの工業化が隘路となり、その工業化はあまり進展していないのであるが、入手容易な純ブタジエンを原料とせるポリブタジエン合成ゴムがブチルリチウムと三塩化チタンとを触媒として合成されるようになり、Phillips 社、Montecatini 社、わが国においてはブリヂストン社によって行なわれるに至った。

また注目すべきは、最近石炭酸とアセトンとを原料として合成されるジオキシジフェニル・プロピレンと、ジエチル炭酸またはホスゲンとの縮重合によって、極めて耐熱かつ強靱なポリカーボネート繊維、樹脂が G. E 社の Lexan, Mobay Products 社の Merlon として製造され、いまや高分子合成工業はさらに新方面を開拓すべく躍進の途上にある。

## 6. 天然高分子工業

人類文化の黎明期において、天然の高分子が相当利用されたのは当然であって、皮革、製膠、製麻、羊毛、絹など高分子工業の起原はすこぶる古いものである。

機械を発明してから、これらの高分子工業は初めて工業的形態をとるに至った。紡績機、力織機が18世紀に至って生まれ、ここにまず綿、麻、絹、羊毛など今日見るような、それぞれ美しい織物として生産されることとなっ

た。19世紀に入って天然ゴム、天然樹脂などの工業的利用の途が拓かれた。また、澱粉工業も起こり、19世紀末には圧縮冷凍機、罐詰機械などが発明されて、食品工業は従来乾燥、燻製、塩蔵からさらに拡大発展した。またその頃、交流発電機の発明によって、20世紀の輝かしい工業的発展の基礎が築かれた。

20世紀に入って、天然高分子工業はどのように発展したであろうか。その最もいちじるしい発展をとげたものは前述の繊維工業であろう。その人絹、スフ工業の発展について、第2次大戦後発展したものに、カルボキシメチルセルローズ(CMC)、エチルセルローズ、メチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズなどの糊状物質の生産がある。

つぎに、蛋白質工業を見ると、牛乳カゼイン工業がある。接着剤、可塑性、製紙サイズ(加工紙用)、水性塗料に应用され、ことに木材合板(ベニア)工業の勃興によって、接着剤の需要が増大した。カゼインより人造羊毛の製造も1936年 Snia Viscosa 社(伊)で、Lanital の名で工業化され、また米国においても、トウモロコシ蛋白(ゼイン)の人造繊維 Vicara が工業化された。これに刺激されて、わが国においても1940年頃、昭和産業KKが大豆蛋白を原料として、人造羊毛、シルクウールを生産した。これはいずれも蛋白質をアルカリ溶液にとかし、酸浴中で紡糸してホルマリンで処理加工を行なったものであるが、強度が小で、衣用的価値に乏しいものであった。満洲大豆の工業用利用はその後、合板接着剤に重点がおかれたが、米国においては1930年来 Ford Motors 社が大豆栽培より大豆蛋白可塑性(自動車部品)の一貫製造に乗り出したのである。

しかし、大豆蛋白の人造羊毛への夢ははかなくも破れまた可塑性工業も合成樹脂可塑性工業の前には、すこぶる無力を歎かざるをえざる状態に陥いたのである。

現今、高分子工業としてその地位を今日なお堅く保持しているものには、写真用ゼラチン工業と寒天工業とがある。写真乳剤におけるゼラチンの微妙な作用は、他物の代替を許さない。寒天独特の凝膠性はまた製菓(羊羹、ゼリー、ジャムなど)細菌培養(固形培養基)などに欠くことができない。寒天工業は、わが国においては約300年前生まれた独創の冷凍凍結法によって、現在なお、製造が行なわれていて、工業としてもすでに約170年の歴史を経ている。まことに驚くべき事実と云わねばならない。

20世紀に入って工業化された天然高分子工業としてはペクチンおよびアルギン酸がある。両者ともほぼ同じ頃欧米におこった工業であって、わが国のアルギン酸工業は、1937年開始されて現在に至っている。ペクチンはもっぱら製菓用であるが、アルギン酸は織物工業、食品製

造、医療剤、用水処理、写真工業、塗料工業、ゴム工業などに亘って、その用途はすこぶる広汎である。

## 7. 結 言

天然高分子工業の現在の姿は、合成高分子工業のケンランたる姿と対比すれば、あまりに懸隔の大なるに何人も驚くであろう。しかしそれは天然高分子が無用であることを意味するものでない。現在の文明では物質の質の多様性と量の多大性とを必然的に需要する。天然高分子の、極めて複雑微妙な化学構造に基づく独特の性質は、今日の進歩した合成化学の技術をもってしても容易にまねることができない。しかし合成化学の生み出した合成高分子はまたそれぞれのすぐれた特長をもっている。ここに天然高分子と、合成高分子との共存の理由があるのである。われわれがこれら二つの高分子についてその個性を十分研究して、それぞれ適当な用途に利用することこそ真の科学技術の道でなければならない。

自然の産み出す天然高分子は、今日量的に不十分であり、この解決は当然合成高分子工業の発展にまたなければならない。ことにわが国のような国土狭小、人口稠密の国においては、向後ますます合成高分子工業の発展が必要であろう。しかし他面、天然資源の利用も等閑に付することができないのがわが国の国状である。また世界的に見ても、未利用の天然資源は、すこぶる莫大なものであって、それらを原料とする天然高分子工業の重要性は極めて大である。最近画期的発展をとげた合成化学の技術が、天然高分子に応用されることによって、天然高分子工業が革新される時代もあるいは来るかも知れない。

天然高分子のあるものは栄え、あるものは衰えるであろう。このことはまた合成高分子にも云いうることであって、そのことこそ、畢竟人類文化の進歩に外ならない。しかしながら、その盛衰を左右するものは、いうまでもなく科学技術の進歩の方向によるであろう。その方向づけの上において最も重要なことは、原料資源の問題である。今日の合成高分子工業は正に石油資源を基盤としている。石油は過去の大陽熱の蓄積ともいべきものであって、向後ますます急増してゆく莫大なる需要に対し、石油資源が向後何十年間工業原料としての役割を果たしうるかは考慮を要するであろう。

現在の太陽熱を利用する天然高分子は、まだまだ幾億年に亘って生物体中に生産されるであろう。ここにわれわれは天然高分子工業についても、その重要性をよく認識して、天然資源の合理的完全的な利用法を確立するの必要があるのではあるまいか。 (1961. 1. 18)