

世界初の合成樹脂セルロイドの 歴史と科学分析

山 田 卓 司

はじめに

現代生活で欠かせない合成樹脂（プラスチック）であるが、その合成樹脂の最初であるセルロイドについて関心を持つ人はどの程度いるだろうか。また、セルロイドが20世紀前半の日本における重要な輸出材料や工業製品の一つであったことを知る人はどの程度いるだろうか。本稿で取り上げるセルロイドは、1869年にアメリカで開発され、工業的な量産が行われた世界初の合成樹脂である⁽¹⁻³⁾。セルロイドは19世紀後半から20世紀中頃にかけて代表的な合成樹脂として日用品から工芸品まで世界中で使用され、1930年代には日常生活で見ない日はないほどであった。しかし、素材自体の可燃性に加えセルロイドに代わる合成樹脂の開発と発展により、現代の日常生活でほとんど見かけなくなった。一方、文化財の分野では、日用品から芸術性が高い工芸品まで多種の資料に使用されてきた歴史から、20世紀前半の生活様式を示す資料や美術工芸品としてセルロイド製品が見直されている。近年では明治から昭和時代へ焦点を当てた展覧会でセルロイド製品を見かける機会も増えている⁽⁴⁾。そしてセルロイド製品の収蔵・保管機会が増える中で後述するセルロイドの特性ゆえの保存や保管における困難さが改めて認識され始めている。本稿では、セルロイドの歴史や性質を紹介し、科学分析による素材分析の重要性に触れながら、文化財資料としてセルロイドを科学的に分類することの重要性について一考したい。

1. セルロイドの歴史

セルロイドは、1869年にアメリカのハイアットによって開発された。ビリヤード球の素材であった象牙が手に入りにくく、その代替素材の開発に懸賞金が設けられ、当初から天然物に替わる素材として開発されたのである⁽¹⁾。1870年に

はハイアットにより「硝化綿（ニトロセルロース）の処理並びに成型に関する改良法」の特許が取得され工業化が進展し、1872年に商標として「セルロイド」が登録された。⁽¹⁾ ビリヤード球など当初の製品は普及しなかったが、成型や着色加工の容易さと優れた光沢性から、セルロイドは日用品に使用されるようになり合成樹脂の確固たる地位を築いていく。特に1903年にアメリカのオニールが天使のキューピッドをキャラクター化したキューピー人形にセルロイドを用いたことや1910年代に映像フィルムの素材として用いられたことで普及期に入る。20世紀前半には、玩具をはじめ家具、日用雑貨、文具類、刃物柄、計算尺、鏡、双眼鏡、眼鏡、自動車やピアノ、紡織機部品、時計等の文字盤など幅広い製品でセルロイドが使用されていた。^(3, 5)

日本のセルロイド産業は1900年初め海外から輸入したセルロイド生地を櫛などに加工する加工業から始まり、加工しやすさやデザイン性からセルロイドの有用性が認識された。1908年には堺セルロイドや日本セルロイド人造絹糸により製造が始まり、1919年にはセルロイド生板を生産する8社が合併し大日本セルロイドが成立する。⁽⁵⁾ 8社はそれぞれ堺セルロイド、日本セルロイド人造絹糸、大阪繊維工業、東京セルロイド、三国セルロイド、能登屋セルロイド、東洋セルロイド、十河セルロイドであり、東京セルロイド（現、板橋区）を除き、大阪府と兵庫県に所在した。これ以降、変遷はあるが堺市、姫路市網干、尼崎市神崎、板橋区にセルロイド生地の生産が収束され、大阪や東京の加工業者またはアメリカやヨーロッパを中心とした海外へ日本製のセルロイドが流通することとなった。1924年には加工時に生じるセルロイド屑を再製する6社が合併し、東京セルロイド株式会社が成立し、セルロイドの品質向上に貢献した。6社は東京セルロイド、東洋セルロイド、日本セルロイド工業、一城セルロイド、青木セルロイドである。1937年には生産量が世界一になり、セルロイドは日本における重要な工業製品であり輸出品であった。⁽⁶⁾ 一例としてセルロイドの代表的な用途の一つであった歯ブラシに関する20世紀前半の歴史を取り上げる。現在も日本の生産拠点である大阪東部では1900年代すでに牛骨を用いた歯ブラシの一大産地であり、日本製歯ブラシは廉価な輸出品としてアメリカやイギリスなどへ輸出されていた。⁽⁷⁾ 1920年代にかけて重要な輸出先であったアメリカ市場の変化に合わせ歯ブラシの柄が牛骨からセルロイドに大きく転換した。⁽⁸⁾ 当時は製品としてセルロイド製歯ブラシだけでなく、セルロイド柄が半製品として輸出され、⁽⁷⁾ 歯ブラシ生産業者とセルロイド製造業者間で問題が生じたようである。現在の工業生産におけるグローバル化の問題点が1920年代に国際的な協同生産

体制に組み込まれていた日本ですでに発生していたのである。そこからセルロイドの産業素材としての有用性が感じられる。

1930年代に日常生活に浸透したセルロイドであったが、1920年代から欧米諸国ではセルロイドの代替素材研究が進展し、1950年代の石油化学工業の発展に伴う新しい合成樹脂の登場で次第に使用されなくなった。特に1955年アメリカで可燃物質規制法が成立しセルロイドの使用が規制されたことにより、セルロイド製品の玩具や日用雑貨がアメリカへ輸出不可となり製造や消費が急減した。現在では、眼鏡フレームや卓球の練習球、ギター用ピック、ゴルフクラブのネックソケットなどの限られた分野で使用されるのみで、忘れられた合成樹脂の一つとなった。一方、後述するように天然由来の素材で構成されることから環境配慮型の合成樹脂として、また日本の工業製品を物語る素材としてセルロイドが重要であることに変わりはない。

2. セルロイドとは

セルロイド生地は、セルロース誘導体である硝酸セルロース（硝化綿、ニトロセルロース）に、アルコール溶剤下で樟脳（カンファー）を3割程度混和することで製造され、圧延、圧搾、截断、乾燥、艶付などの工程を経て、板状や棒状で加工業者へ供給された。出荷後、各加工工場にて約90℃で軟化させ、圧搾金型や型締め金型、吹込み金型、打ち抜き加工により各種製品に成形された。錆びたり腐ったりせず、着色が容易であったことから、金属や陶器、木材の代替素材として急速に普及していった。

原料の一つである硝酸セルロースは、綿屑及び綿花と種の間にある産毛部分（リントー）と混酸（硫酸と硝酸）を反応させて作られた。良質な綿繊維を得るために漂白や不純物除去は当然として、 α -セルロース含有量が96～98%以上のものでなければ良質なセルロイドにはならないとされていた⁽⁹⁾。反応後の硝酸セルロースは、大量に酸を含有するため、圧縮や遠心分離を用いて水洗し、さらに裁断と漂白処理後、繊維間や内部に残存する酸を除去するため水蒸気や温水で洗浄された。酸が残存すると、硝化綿を分解し、セルロイドの寿命が縮むため、この洗浄は重要な工程であった。工場が良質な水源を有する地域に設置された理由も洗浄に大量のきれいな水を必要とするからである。

もう一つの原料である樟脳は、クスノキから作られた。クスノキは、台湾、中国南部から日本の関東以西の暖地に分布する成長の早い木で樹高20m、幹の直径1mを超える巨木になる。クスノキから樟脳を製造する方法は、中国や台

湾で広く使用されて日本に伝わった「ほうろく式樟脳製造法」と1877年頃日本全国に普及した「土佐式樟脳製造法」⁽¹⁰⁾、土佐式を改良した「改良式・回収式樟脳製造法」が知られている。どの方法も鍋と瓶と甕などを用いてクスノキの木片を蒸し、その蒸気を冷やして樟脳を凝結させる水蒸気蒸留で抽出されているが、後になるほど火力や冷却効率の向上により樟脳の溶出量が大幅に改善された。樟脳は江戸時代から日本の特産品として重要な輸出品として知られており、 α -ピネンを原料とした合成樟脳ができるまで、日本の生産量が世界一であった。⁽¹¹⁾セルロイド工業や無煙火薬等の製造が活発になるに従い、樟脳⁽¹²⁾の供給不足も問題になったため、明治政府における専売制が実施されていった。

硝酸セルロースと樟脳という2つの素材からなるセルロイドは、大阪の繊維産業の発展とともに製品の流通拠点で良質な水源が確保できた大阪・兵庫にセルロイドの一大産地が形成されていく。また、東京の発展に伴い、セルロイドの加工業者が大阪だけでなく東京にも集積していくこととなる。

3. セルロイドで代替された天然素材

前述したように、象牙の代替素材として開発された経緯のあるセルロイドは、錆びたり腐ったりせず着色が容易であったため、金属や陶器、木材の代替素材として急速に普及していった。特に、象牙、べっ甲、赤サングといった素材の代替に用いられたセルロイドは、肉眼では判別できないほど精巧に制作され、流通した（図1）。セルロイドによって代替された天然素材の内、本稿では象牙、べっ甲、赤サングについて日本国語大辞典第2版を基に述べていく。

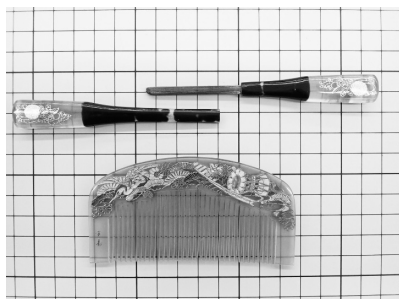


図1. セルロイド製の筚と櫛

3-1. 象牙

ゾウの上顎にある、長く伸びた二本の門歯。ふつう牙（きば）と呼ばれ、淡

黄白色で、緻密な木目がある⁽¹³⁾。

象牙と牙や骨との分類には採取や断面の顕微鏡観察などの破壊分析を必要とするため、本稿では明確な区別はせずに牙や骨を含め象牙として論じていく。

3-2. ベっ甲

古くは亀（かめ）の甲。カメ類のからだをおおっている、堅い殻（から）。特に、鼈（すっぽん）の甲をさすことが多い。薬用として珍重された。近世では、海亀の一種である瑠（たいまい）の甲を何枚か重ね、水と熱を加えながら圧縮して作ったものを指す。櫛、筭、眼鏡のつる、カフスボタンなど装飾品の材とする。瑠の甲を服飾品として用いることが禁止されたため、これを鼈（すっぽん）の甲と言いのがれたところから生じたことは⁽¹³⁾。

本稿では、タイマイとそれ以外の海亀との分類に関しては、明確な区別はせずにべっ甲として論じていく。

3-3. 赤サンゴ

サンゴ科の深海性サンゴ。四国、九州、小笠原諸島付近の数十～数百メートルの海底の岩礁上に着生する。群体は赤褐色の樹枝状で、高さ約30cm、重さ2kg以上になるものがある。シロサンゴ、モモイロサンゴとともに代表的なサンゴで、産額も多い。骨軸は細工物や指輪などの装飾品に用いられる。学名は⁽¹³⁾*Corallium japonicum*。

4. セルロイドの劣化に伴う資料への影響

現在、博物館などの収蔵庫に天然素材と判別されて、またはその区別なしに、セルロイドと天然素材が同一環境で保管される例が散見される。セルロイドには硝酸セルロースが使用されており、劣化分解時にニトロ基に由来する酸性ガスが発生する。酸性ガスによる資料の劣化は映画や写真フィルムでビネガーシンドローム現象としてすでに知られている⁽¹⁴⁾。しかも、酢酸セルロース製のフィルムから発生するのは弱酸性の酢酸であるのに対し、セルロイドから発生する酸性ガスは水分があると強酸の硝酸になる窒素酸化物である。同一環境でセルロイドと天然素材が保管された場合は、セルロイドの自己劣化により周囲の天然素材の文化財も劣化させていく。そのため、セルロイドが広く流通していた20世紀前半の資料では、科学的な素材分析を行い、セルロイドと天然素材とを分別保管する必要がある。

5. セルロイドと天然素材の科学的な分析方法

数は少ないが、文化財分野においてセルロイド製品の修理や分析が報告されている⁽¹⁵⁾。また、天然素材とセルロイドの成分が異なるため赤外吸収分光分析による分析が可能であるとされてきた。ただし、赤外吸収分光分析は、採取または接触圧着が必要な分析であり、資料数の多い日用品には使用できても、工芸美術品に関して使用できない事例も多かった。そこで、セルロイドと天然素材の蛍光X線分析を一つの方法として検討する。蛍光X線分析は、非接触で可能な分析であり、立体的な工芸美術品に関しても幅広く適用することが可能である。

5-1. 赤外吸収分光分析

赤外吸収分光分析（以下、FT-IR）は、対象資料に赤外線を照射し、分子振動に基づく赤外線の吸収をスペクトルとして測定するものである。スペクトル全体の形状（波数・強度）や官能基の特性吸収帯を解析することで、分子構造の詳細を明らかにできる。セルロイドと天然素材における分子構造の違いから、素材分析に使用することが可能である。

FT-IR 装置は、アジレント・テクノロジー株式会社ハンドヘルド FT-IR 4300を使用した。測定条件は、ダイヤモンド全反射（ATR）モード、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 8 回で圧着測定を行った。なお、得られたピーク形状や強弱を表す表記として、弱いは(w)、強いは(s)、ブロードは(br)、ショルダーは(sh)を使用する。

5-2. 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析（以下、XRF）は、対象資料に X 線を照射し資料に含まれる元素（原子）を励起させた時に放出される特定のエネルギーをもつ X 線（特性 X 線・蛍光 X 線）を検出分類する分析である。蛍光 X 線のエネルギーのスペクトルから、対象資料に含まれる元素の種類や割合を明らかにできる。セルロイドに用いられる顔料によっては、天然素材が含有する元素との違いから、素材を判定できる可能性がある。

XRF 装置は、株式会社日立ハイテク蛍光 X 線分析装置 EA1000VX（X 線管球ロジウム（Rh））を使用した。測定条件は、管電圧 50kV、管電流 $1000\mu\text{A}$ 、コリメーター径 1.0mm 、フィルターなし、マイラーありで X 線照射時間を 300 秒

とした。

6. セルロイドおよび天然素材の分析結果

6-1. セルロイドの FT-IR と XRF 結果

分析対象として、卓球の練習球として市販されるセルロイド製の球（現在の公式球はセルロイドではない）と20世紀中頃の裁縫箱（針入れ）を用いた。球の FT-IR スペクトルより、セルロイドは $2960\text{--}2860(\text{w/br})$, $1720(\text{w})$, $1640(\text{s})$, $1270(\text{s})$, $1160(\text{w})$, $1050\text{--}985(\text{br})$, $825(\text{s})$, $750(\text{w})\text{cm}^{-1}$ にピークが検出された（図2）。樟脳は、 $2950(\text{s})$, $2875(\text{s})$, $1745(\text{s})$, 1450 , 1415 , 1390 , 1370 , 1325 , $1300(\text{w})$, $1275(\text{w})$, $1245(\text{w})$, $1220(\text{w})$, $1200(\text{w})$, $1170(\text{w})$, $1095(\text{w})$, $1080(\text{w})$, 1045 , 1020 , $950\text{--}915(\text{w/br})$, $864(\text{w})$, 760cm^{-1} にピークが検出される。⁽¹⁷⁾卓球の球のスペクトルにおいて樟脳由来のピークで強い 1745cm^{-1} のピークは非常に弱く、ほとんどのピークは硝酸セルロース由来であった。樟脳は製作当時の配合率が少なく昇華性を有し徐々に減少するため、検出されにくかったと考えられる。そのためセルロイド製品は硝酸セルロースのスペクトル形状と一致率が高く、セルロイドを特徴づける FT-IR ピークは硝酸セルロース由来の 1640 , 1270 , $1050\text{--}985$, 825cm^{-1} 付近である。

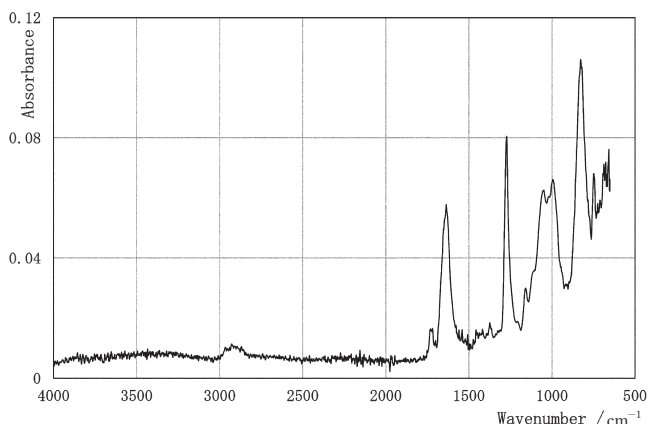


図2. セルロイド（卓球の球）の FT-IR スペクトル

XRF スペクトルより、球から、カルシウム (Ca), チタン (Ti), 鉄 (Fe), 亜鉛 (Zn) が検出され、チタンと亜鉛が強く検出された（図3）。また、セルロイド製の裁縫箱（針入れ）から、鉛 (Pb) が強く検出された（図

4)。セルロイドは顔料等を混和し、着色されることで製品として出荷されたことから、顔料由来のチタンや亜鉛、鉛といった金属元素が検出されたと考えられる。

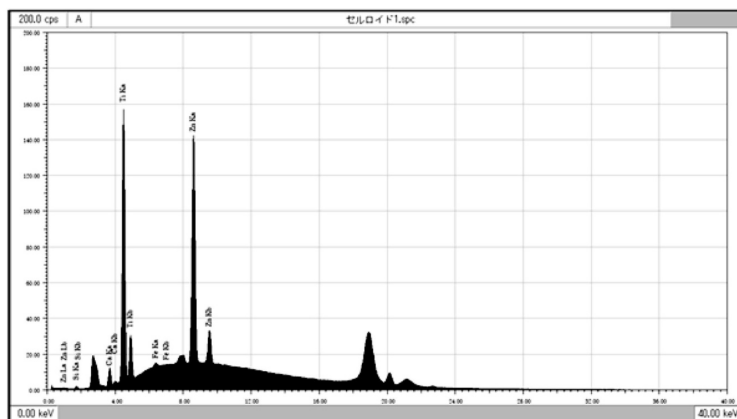


図 3 . セルロイド（卓球の球）の XRF スペクトル

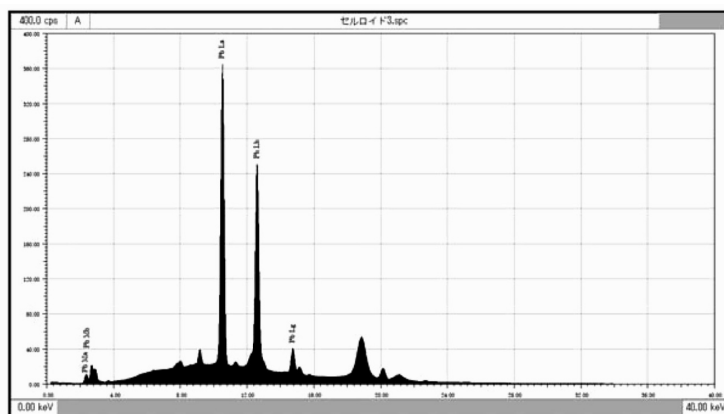


図 4 . セルロイド（裁縫箱（針入れ））の XRF スペクトル

6-2. 象牙の FT-IR と XRF 結果

分析対象として、数珠を製造した後の廃材を用いた。なお、象牙取引は国際的に禁止に向けた取り組みがなされており、象牙とされる製品にマンモスの牙や牛などの哺乳類の骨が使用されることもある。本分析対象も牙や骨の可能性

はあるが、FT-IR や XRF 結果に大きな差が生じないため、象牙として取り扱う。数珠廃材の FT-IR スペクトルより、象牙は 3300(br), 2920-2850(br), 1645, 1540, 1440, 1415, 1245(w), 1090(sh), 1015(s) cm^{-1} にピークが検出された (図 5)。象牙の主成分はハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), 水酸基をもつリン酸カルシウム) であり、コラーゲンとしてタンパク質を含む。FT-IR 結果からも 1090, 1015 cm^{-1} に水酸基を持つリン酸カルシウムのピークが検出され、1645, 1540 cm^{-1} にタンパク質を構成するアミノ酸由来のピークが検出された。よって、象牙を特徴づける FT-IR ピークは、1645, 1540, 1090, 1015 cm^{-1} 付近である。

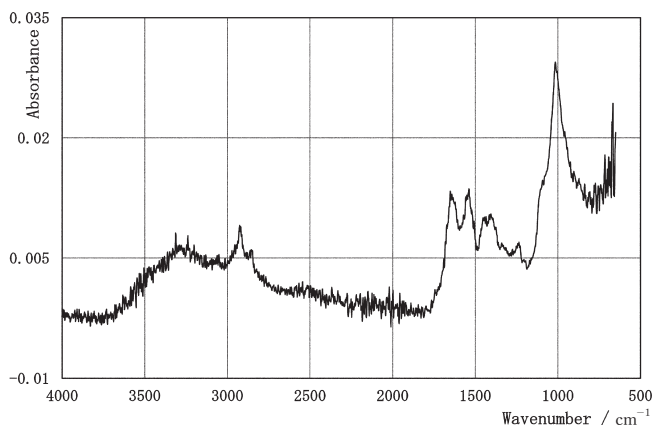


図 5 . 象牙 (数珠廃材) の FT-IR スペクトル

XRF スペクトルより、数珠廃材から、リン (P) とカルシウム、ストロンチウム (Sr) が検出された (図 6)。検出されたリンやカルシウムは水酸基をもつリン酸カルシウム由来であり、ストロンチウムはカルシウムの同族元素であることから天然のカルシウムに含まれる成分と考えられる。

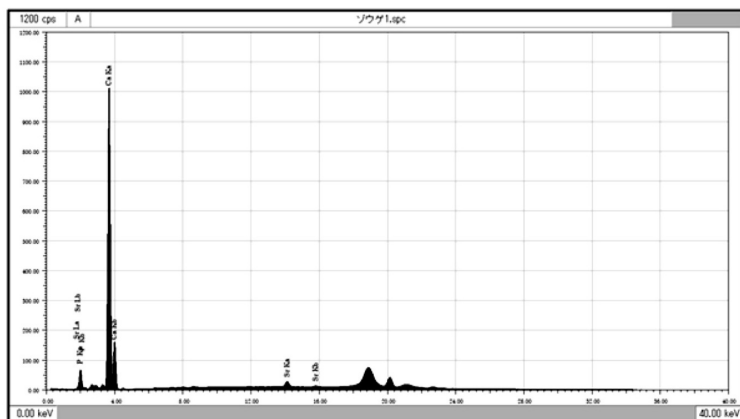


図 6．象牙（数珠廃材）の XRF スペクトル

6-3. ベっ甲の FT-IR と XRF 結果

分析対象として、20世紀後半の腕輪の破片を用いた。なお、象牙と同様にベっ甲（タイマイの甲羅）も輸出入が禁止され、ベっ甲とされる製品に他種の甲羅が使用されることもある。本分析対象もタイマイと異なる種の甲羅である可能性はあるが、ベっ甲として取り扱う。腕輪破片の FT-IR スペクトルより、ベっ甲は $3300(\text{br})$, $2920\text{--}2850(\text{w/br})$, 1630 , 1515 , $1450(\text{w})$, $1390(\text{w})$, $1215(\text{w})$, $1060(\text{w})\text{cm}^{-1}$ にピークが検出された（図 7）。ベっ甲の項でも述べたように、甲羅を圧縮して板を作るが、通常はタイマイの甲羅のみで接着される。一方、粗悪品に関しては別途接着剤を用いたとされ、FT-IR 結果の解析に注意が必要である。ベっ甲はタンパク質から構成されるため、象牙と似た形状のスペクトルになる。しかし、構成されるアミノ酸成分やタンパク質の立体構造が異なるため、ベっ甲を特徴づける FT-IR ピークは象牙より高波長（低波数）側にシフトした 1630 , 1515cm^{-1} 付近である。さらに、象牙と異なり、 1000cm^{-1} 付近のピークは弱い。

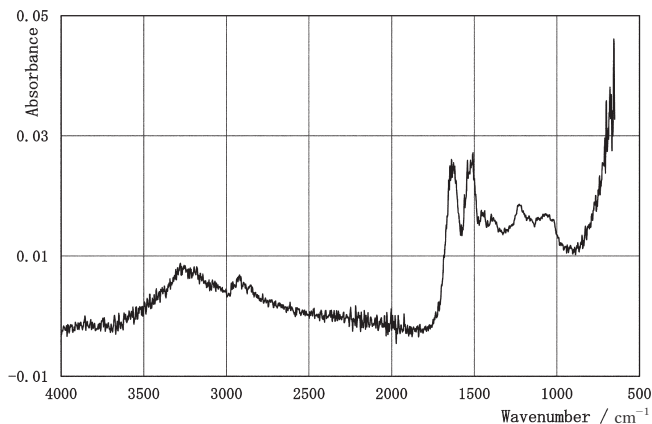


図 7 . ペット甲（腕輪）の FT-IR スペクトル

XRF スペクトルより、腕輪破片から、硫黄 (S)、カリウム (K)、カルシウム、亜鉛 (Zn)、臭素 (Br) が検出された (図 8)。硫黄は、システイン (硫黄を含むアミノ酸) が含まれることから、アミノ酸由来の可能性が考えられた。また、タイマイ等の海棲生物は海水由来の硫黄や亜鉛、臭素を成分として取り込むと考えられた。

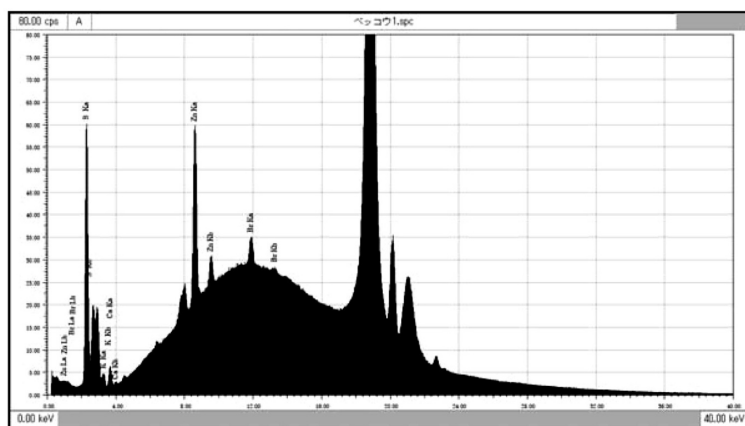


図 8 . ペット甲（腕輪）の XRF スペクトル

6-4. 赤サングの FT-IR と XRF 結果

分析対象として、20世紀後半のペンダントを用いた。ペンダントの FT-IR

スペクトルより、赤サングは1400(br), 860(s) cm^{-1} にピークが検出された（図9）。赤サングは、カルサイト（ CaCO_3 、炭酸カルシウム）を主成分とする。採取後の圧着による測定方法でなく丸みを帯びた資料の圧着測定であるため、赤外線の反射吸収強度が弱いスペクトルとなっている。赤サングを特徴づけるFT-IR ピークは1400, 860 cm^{-1} 付近である。

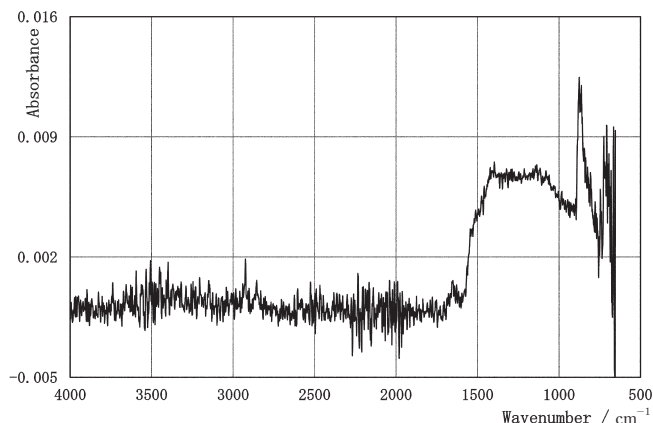


図9．赤サング（ペンダント）のFT-IR スペクトル

XRF スペクトルより、ペンダントから、硫黄とカルシウム、ストロンチウムが検出され、カルシウムは特に強く検出された（図10）。検出されたカルシウムは炭酸カルシウム由来であり、ストロンチウムはカルシウムの同族元素であることから天然のカルシウムに含まれる微量成分と考えられる。

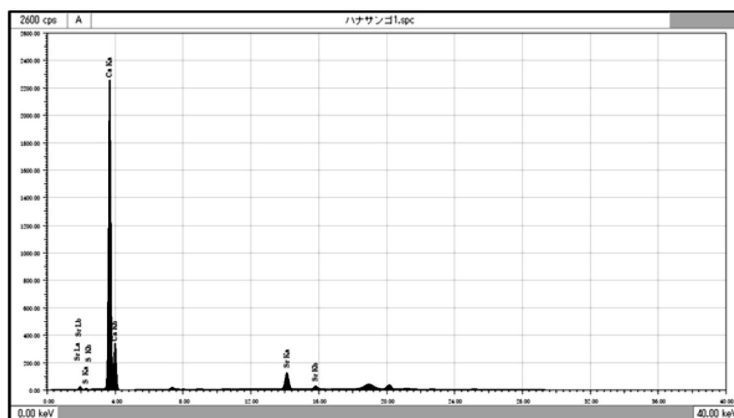


図10．赤サング（ペンダント）のXRF スペクトル

7. FT-IR と XRF からセルロイドと天然素材を見分けるには

セルロイドと象牙、べっ甲、赤サングの FT-IR と XRF 分析結果を示した (図 2～10)。次に、素材調査時に何を基準として分類するかが重要になる。順番は前後するが、分析機器として利用しやすい XRF で分類後、FT-IR で分類する方法を示したい。XRF では本来素材分析は不可能であるが、合成樹脂か天然素材であるかの分類は可能と考える。

表 1 に、得られた XRF 結果から素材ごとに検出される可能性がある元素を示した。セルロイドは人工的に添加された顔料により種々の元素が検出されるのが特徴である (検出されない場合もある)。特に、チタンや鉛 (他には銅などの金属元素) が検出された場合、天然素材に含まれない元素であるためセルロイドである可能性が示唆される。また、リンとカルシウムが検出された場合は、象牙 (骨や角) である可能性が示唆される。硫黄と亜鉛が検出された場合は、べっ甲である可能性が示唆される。なお、硫黄が不検出で亜鉛が強く検出された場合は、セルロイドである可能性が示唆される。カルシウムとストロンチウムのみが検出された場合は、赤サングである可能性が示唆される。

表 1 . 各素材の XRF 検出元素

XRF 検出元素	リン	硫黄	カルシウム	チタン	亜鉛	ストロンチウム	鉛
セルロイド			○	○	○		○
象牙	○		○			○	
べっ甲		○			○		
赤サング			○			○	

注：象牙やべっ甲、赤サングは表中の元素が検出されるが、セルロイドはすべての元素が同時に検出されるとは限らない。

表 2 に、得られた FT-IR 結果から素材ごとの特徴を示した。セルロイドは 1640, 1270, 825 cm^{-1} 付近のピークが特徴である。特に、XRF 結果では他の合成樹脂との分類ができないセルロイドが、FT-IR では他の合成樹脂との判別も可能になる⁽¹⁸⁾。象牙とべっ甲は、ピークシフトがあるものの似たスペクトルとなる。1645, 1540 cm^{-1} と 1630, 1515 cm^{-1} といったアミノ酸由来のピークが検出された場合、象牙またはべっ甲の可能性が示唆される。1400, 860 cm^{-1} 付近のピークが検出された場合、赤サングの可能性が示唆される。

表 2 . 各素材の FT-IR ピーク検出位置 (1000cm⁻¹より低波長側は±20)

FT-IR ピーク位置/cm ⁻¹	2900	1640	1530	1400	1270	1000	860	825
セルロイド	○	○			○	○		○
象牙	○	○	○			○		
べっ甲	○	○	○					
赤サング				○			○	

博物館収蔵資料などで、セルロイドか天然素材の分類を行う場合、表 1 と表 2 を用いたデータ解析で、セルロイドと天然素材の分類は可能になる。XRF による非破壊で簡易分類が可能になることから、収蔵資料における羅網的な科学調査の第一歩になる。XRF 後、合成樹脂の可能性を示す資料を FT-IR により保管に注意が必要となるセルロイド製の資料か判別できる。ただし、セルロイドは本稿で比較した象牙やべっ甲、赤サングだけでなく、コハクや木材、石、金属など多彩な代替例が知られている。また、今回はセルロイドと同時期や以後に流通する他の合成樹脂について高分子分析ハンドブックなどがあることから言及していない。⁽¹⁸⁾文化財資料には種々の素材が用いられた可能性があるため、結果を解析する際に他分野における分析結果も参照する必要がある。

まとめ

本稿では、セルロイドの歴史や原料からセルロイドが日本近代史における重要な工業製品のひとつであった事実を示し、合成樹脂の黎明期に日本だけでなく世界中で日用品から工芸品にまで利用された素材であることを確認した。50年前には一般的であったセルロイドが技術革新の流れで使用・利用されなくなり、文化遺産として20世紀前半の生活様式を伝えるために保管すべき資料へと変わりつつある。またセルロイドに限らず、黎明期に開発された合成樹脂には現在使用されなくなったものも存在する。その中で、セルロイドは自己分解を生じる硝酸セルロースという原料が用いられ、保管・管理方法に他の合成樹脂以上に注意すべき理由がある。特に、希少な天然素材を代替える目的で開発・利用された歴史から、セルロイドは種々の天然素材の代替素材として用いられることが多かった。肉眼観察だけでは不明瞭な分類も、科学的な分析を行うことで、明瞭になることは明白である。分析装置の小型化が進むこ10年で可能な分析事例も増えてきた。特に、非破壊分析である蛍光X線やX線 CT、ハイパースペクトルイメージングは、素材の簡易分析に有益な情報を提供するものと

考えられる。本稿では取り上げていないが、合成樹脂の素材分析では赤外吸収分光分析より確定的な情報を提供できる熱分解ガスクロマトグラフ質量分析法などの分析方法もある。試料の採取が必須となる分析であるが、文化財分野での使用例も増え、多数の成果を上げてきている。今後、種々の分析を通して、失われつつある近現代資料の保存に力を注いでいきたい。

謝辞

本稿の分析にあたり分析用資料を提供いただいた公益財団法人元興寺文化財研究所 植田直見様、高橋平明様、泉和子様、またセルロイドに関する知見と助成金を交付頂いたセルロイドハウス横濱館岩井薫生館長に感謝申し上げます。

参考文献

- (1) Böckman, D. F., “Celluloid, Its Raw Material, Manufacture, Properties and uses”, Scott Greenwood & Sons, 1921
- (2) 大西雅也, 「セルロイドの生まれ育った軌跡: C. F. Schonbein から J. W. Hyatt まで」, 『高分子』, 51(2), p. 100-102, 2002
- (3) 岩井薫生, 「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」, 『Polyfile』, 50(3), p. 12-15, 2013
- (4) 国立科学博物館, 「第5章ものを変える技術 (3) 広がる合成樹脂の利用」, 『日本を変えた千の技術博』, 2018
- (5) 大日本セルロイド株式会社編, 『大日本セルロイド株式會社史』, 1952
- (6) 小山 壽, 『プラスチック工業史』, 工業調査会, 1967
- (7) 沢井 実, 『近代大阪の産業発展—集積と多様性が育んだもの』, p. 4, p. 199-202, p. 244-247, p. 263-266, 有斐閣, 2013
- (8) 日本貿易研究所編, 『輸出ブラシ工業 上巻』, p. 138-139, 大同書院, 1942
- (9) 山賀益三, 『人絹とセルロイド』, 誠文堂, 1931
- (10) 「農産加工 4 樟脳製造法」, 『日本農書全集 第53巻』, 農山漁村文化協会, 1998
- (11) 名護市教育委員会編, 『名護市文化財調査報告書-16 クスノキ製造』, 2004
- (12) 『樟脳専売史』, 日本専売公社, 1956
- (13) 小学館国語辞典編集部編, 『日本国語大辞典 第2版』, 小学館
- (14) Allen, N.S., Edge, M., Appeyard, J. H. and Jewitt, T. S., Degradation of Historic Cellulose Triacetate Cinematographic Film: The Vinegar Syndrome, *Poly. Degrad. Stab.*, 19, p. 379-387, 1987
- (15) 塚田全彦, 牧野隆夫, 松田泰典, 牧野 麗, 「疑似華角飾り棚の材料・技法・修復」, 『文化財保存修復学会誌』, 41, p. 68-77, 1997
- (16) 日本分析化学会編, 『機器分析 (1)』, 朝倉書店, 1995.
- (17) 有機化合物のスペクトルデータベース SDBSWeb: <https://sdb.s.db.aist.go.jp>

(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),
20200125参照

- (18) 日本分析学会高分子分析研究懇談会編、『高分子分析ハンドブック』，朝倉書店，
1995

キーワード セルロイド 象牙 ベツ甲 赤サンゴ