

化学遺産の第 15 回認定 3

認定化学遺産 第 067 号

日本では太平洋戦争中に ポリスチレンを工業化していた!



田島慶三 Keizo TAJIMA

ポリスチレンは日本では 1957 年に工業化され, 以後, 現在まで代表的な石油化学製品の 1 つとして発展してきたと考えられてきた。しかし, 太平洋戦争中にレーダー用絶縁材料として, 各社の特徴ある技術によってスチレン, さらにポリスチレンが日本の化学会社数社で工業化されていた。それを明確に示す資料が化学遺産に認定された。

日本石油化学工業史の常識

ポリスチレン(以後 PS と略)は 1930 年代前半にドイツの IG ファルベン社によって最初に工業化され、1930 年代後半には米国のダウ・ケミカル社でも工業化された。PS 工業化のキーポイントは、重合法の開発よりも、原料スチレンの工業化であった。両国とも図1に示すように、エチレンとベンゼンを原料にして、まずエチルベンゼンを製造し、次にこれの脱水素によってスチレンを得る製法であった。しかし当時の収率はあまりよくなかった。後述するように、日本ではエチルベンゼンの脱水素工程を避け、よりマイルドな条件でスチレンを高収率で得る製法が開発された。

図1は現在でもスチレン製造の主要製法であるが, 戦後, エチルベンゼンの合成工程(触媒転換, 液相反応から気相反応への転換), 脱水素工程(触媒改良, 水蒸気希釈法の導入), スチレンの精製工程(トレイ改良, 大型化)に画期的な改良が行われ, 近年では年産数十万トンの巨大プラントがつくられるようになっている。

日本では輸入スチレンを使って1957年1月にモンサント化成工業(株)(四日市)で、続いて旭ダウ(株)(川崎)で PS の生産が開始された 1 。日本の最初の石油化学コンビナートが完成するのは、その翌年であり、PS

日本化学会フェロー, 化学遺産委員会委員 〔経歴〕1972年東京大学工学部合成化学科卒業, 74 年同大学院工学系研究科修士課程修了。同年通商 産業省入省。87年化学会社に転職。2008年定年退 職後は化学産業研究家・日本化学会フェローとし てフリーに活動中。15年度国立科学博物館産業技 術史資料情報センター主任調査員, 17年度東京大

学工学部非常勤講師。〔趣味〕園芸。

たじま・けいぞう



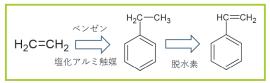


図 1 1930 年代ドイツ, 米国のスチレン製法

は日本で最も早く工業生産が始まった石油化学製品の1つである。さらにその翌年の1959年5月に三菱油化 (株) (四日市)で、同年11月に旭ダウ(株) (川崎)でスチレンが工業化された 1 。

その後、PS は透明な成形性の良い樹脂として日用品、包装容器、家電製品などに広く使われた。それだけにとどまらず、スチレンを主体とする様々なスチレン系樹脂(発泡ポリスチレンFS、耐衝撃性ポリスチレンHI、共重合により性能を改善したAS樹脂、ABS樹脂など)が工業化され、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル樹脂と並ぶ四大汎用樹脂の1つとしてPS は日本の石油化学工業の発展を支えてきた。

塩野香料所蔵資料により常識が揺らぐ

藤島昭日本化学会会長 (2006~2007年度) は就任後, 化学普及書の作成を提唱された。早速, 当時の井上晴 夫日本化学会副会長 (首都大学東京教授) を編集委員 長に企画・編集委員会が発足し, その成果は 2010年 3 月に「決定版 感動する化学」²⁾として刊行された。

この本の見開き右ページごとに「日本を支える化学 産業年表」を付けることになり、編集委員として参画 していた筆者がこれを担当した。具体的には日本化学 会法人会員各社に、日本の化学産業の発展に貢献した と自負する事項を提出していただき、それを筆者が検 討し、取捨選択して掲載項目を決定することにした。 その作業を進める過程で塩野香料(株)から「1943年ポリスチレン樹脂の合成に成功し、工業生産を開始」との提案があった。筆者は石油化学工業の常工業化は戦後と信じていたので、失礼ながら提案してきた塩野香料担当者に根拠の提出を求めた。するとその担当者から「昭和18年12



図 2 昭和 19 年 5 月 1 日付け 軍需省発注工場の指定書

月5日付け 昭和18年11月分製造月報及び受払状況報告」(塩野化工(株)から海軍航空本部会計課長と航空主席監督官宛て) および「昭和19年5月1日付け 軍需省発注工場の指定書」(軍需大臣東條英機から塩野化工宛て)(図2)のコピーが提出された。なお,塩野香料は1941年から1951年の間,塩野化工に改称しているが、本稿では塩野香料の社名を一貫して使っている。

筆者は、石油化学工業史の常識を改める必要を感じ、塩野香料の提案を受け入れ、前記「決定版 感動する化学」37ページに記載した²⁾。

認定化学遺産 第 067 号

塩野香料(株)が開発した PS 製法は、開発者であった勝村龍雄(1912~2002、後に日東化成社長、大阪ソーダ社長)が著した「化学者のおとぎ話」 3)に詳しい。製法を図 3 に示す。勝村は、もともとはバラの香りの成分の1つである 2 -フェニルエタノール(3 -フェネチルアルコール)の合成を研究していた。戦時になり、これを脱水してスチレン、さらに PS 合成を目指した。

研究完成後の 1943 年 4 月,海軍艦政本部に PS 400 kg を持参したところ,当日,日銀小切手 106 万円 (現価格換算 20 億円以上)を手交されたので,塩野香料も大阪の工場全部を PS 生産に切り替えることにした³⁾。

当時、日本陸軍も海軍もレーダーの開発・改良が不可欠となっていた。しかし従来から電気絶縁材料として使われてきたフェノール樹脂や塩化ビニル樹脂では高周波を使用するレーダーには絶縁性能が不十分であり、PSやポリエチレンの国産化が望まれていた。前記

「昭和 18 年 12 月 5 日付け」文書では、11 月塩野香料の生産量はわずか 120 kg であった。そのうち 100 kg を住友電気工業(株)に納入したほか、海軍技術研究所に 15 kg, 軍需省陶磁器研究所に 5 kg 納入している。2 つの研究所は高周波絶縁性能などの試験を行ったと考えられる。なお、後述する PS を工業化していた他社分も含めて、PS の当時の納入先はレーダーの開発、製造を行っていた住友電気工業と古河電気工業(株)の 2 社であった。戦時中で資材、原料の供給も限られていたので PS はこの 2 社のみに提供され、ほかの用途開発に向ける余裕はなかった。

2023年8月に塩野香料を訪れ、化学遺産資料調査を行った。上記2点のほか「昭和18年11月19日付け昭和19年度生産計画及び方策」(PS月産3トン設備完了を報告)、「昭和19年12月27日付け原価計算書」(主原料がエチレンクロロヒドリン、ベンゼン、またエチルベンゼン合成用触媒である塩化アルミニウムも結構大量に消費)、「昭和20年3月1日付け昭和20年度上期生産示達に関する件」(当時の統制組織である航空工業会から上期35トン、すなわち急速に生産能力を増強させたことがわかる)など、全9点の文書が化学遺産に認定された。

なお、訪問の際に塩野香料の塩野秀作会長から、1993年頃まで大阪工場長室に PS の半球状の塊があったが、その後行方不明になったとのお話を伺った。実物資料がなかったのは残念である。

ポリスチレンを工業化した会社はほかにもあった

塩野香料以外にも太平洋戦争中に PS を工業化した 化学会社はあった。保土谷化学工業(株)は日本で最初 に隔膜法電解ソーダを工業化した会社である。その 後,塩素誘導品(工業薬品,合成染料)に幅広く展開 し,その優れた合成技術を生かして、図4に示すスチ レン製法を開発した⁴⁾。この技術開発物語は、これのみ にとどまらない。当初、製造したスチレンを重合して も分子量が低く、期待した性能が得られなかった。そ の原因を追究し、2-クロロエチルベンゼンの脱塩化水 素工程で微量ながらもフェニルアセチレンが生成し、 スチレンのラジカル重合を停止させていることを解明 した。しかし、スチレンを精密に蒸留してもこの不純 物を除去できなかった。これに対して同社技術者たち はアセチレン化学の常識を逆転する発想で対処した。

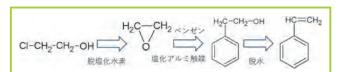


図 3 塩野香料のスチレン製法

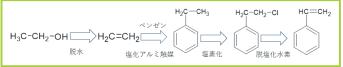


図 4 保土谷化学工業のスチレン製法

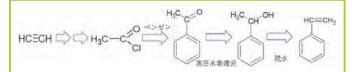


図 5 日本有機のスチレン製法

すなわちアセチレン化学では、銀と銅は爆発性のアセチリドを生成するので使用はご法度であるが、スチレンを第1銅水溶液で洗滌し、微量の不純物を第1銅塩として除去することにより、高分子量で、目標とする電気的性能をもったPSの合成に成功したのである。

1941年秋には保土谷工場で工業化試験に入り、翌年秋には工業化技術を完成させた。1944年8月に都内小松川地区にPS月産5トンの中川工場が完成し、生産を開始した。しかし、1945年3月の東京大空襲、5月の横浜大空襲により中川工場、保土谷工場とも焼失し、化学遺産に該当する資料は見つからなかった。

日本有機(株)は1940年に花王石鹸(株)長瀬商会が (株)鉄興社と折半出資で設立した会社である。その製 法を図5に示す⁵⁾。

鉄興社は酒田市でカーバイド・アセチレン事業を展開しており、図5の塩化アセチルの生産までを担当した。花王は高級脂肪酸を高圧水素還元して高級アルコールを得る技術を完成しており、1938年には日本で最初の高級アルコール系粉末家庭用合成洗剤「エキセリン」を発売している²⁾。この高圧水素還元技術を活用してアセトフェノンから1-フェニルエタノールを得、脱水してスチレン、さらに PS を生産した。1943年7月に花王の東京・平井工場で PS 設備年産12トンの建設を開始し完成させた。しかし近隣の保土谷化学工業中川工場と同様に1945年3月の東京大空襲によって焼失し、化学遺産に該当する資料は残っていない。

1931年三菱商事ベルリン駐在員が古河電気工業に電線用材料として 20gの PS を送ってきた。古河電気工業理化試験所では、その化学構造と特性を解明し、さらに製法を研究して1937年に完成、翌年スチライトの商品名で市場に出した⁶。また1937年12月には PS高周波ケーブルを海軍に納入した⁷。古河グループでは横浜護謨製造(株)で PS 月産15トンの製造を行うこととしたが、終戦のため計画は中止となった⁶。

1941年設立の三井化学工業(株)は三井鉱山(株)の 化学事業を継承した会社である。同社目黒研究所では 1939年頃から1944年にPSの研究を集中して行い、陸 軍造兵廠からの命令により1944年6月にPS月産1トン設備の建設を始め、同年末に生産を開始した⁸⁾。

しかし、これら社史6,8)には、製法も、設備のその後

の消息も記載されていないので詳細は不明である。

戦後石油化学工業の発展基盤は戦時中につくられていた

太平洋戦争開始直前から政府は有機化学品の需要,特に軍需増大を見越して産業育成,技術開発の支援に乗り出していた。1937年にアルコール専売法および人造石油製造事業法を制定した。さつまいも等を原料に工業用アルコールを製造する国営工場が1938年から1942年に13工場つくられた。無水アルコールは石油燃料のオクタン価向上および増量を目的に使用された。

しかし、それのみにとどまらず、化学会社が購入し、 脱水してエチレンを製造し、不凍液原料エチレングリコールやオクタン価向上剤(四エチル鉛+二臭化エチレン)が大量に生産され、太平洋戦争中には日本の軍需をまかなった。塩野香料がスチレンの出発原料としたエチレンクロロヒドリンは、エチレングリコールを製造する際の中間体であった。日本有機の出発原料はアセチレンであるが、塩野香料、保土谷化学工業の真の出発原料は発酵アルコールであり、エチレン化学の応用展開がすでに始まっていたことを示している。

1940年には有機合成事業法が制定された。この法律は当時勃興しつつあったアセチレン化学,水性ガス化学およびそれ以前から普及していたタール系化学を一層発展させること,合成ゴム事業の創設を狙っていた。

戦後の石油化学工業は、技術導入ばかりに依存していたとの評価がいまだに強い。しかし、今回のPSをはじめ、人造石油(認定化学遺産 第020号)、工業用アルコール(同第031号)、高圧法ポリエチレン(同第037号)、合成ゴムNBR(同第045号)など、今までに化学遺産活動で発掘してきた太平洋戦争中やその直前に始まった事業をながめてみると、戦後石油化学工業の発展基盤は戦時中につくられていたとの感を強くする。技術導入競争に狂奔したのは、他社よりいち早く発売に踏み切って市場シェアを押さえたいという先発争いが大きな原因だった。戦後石油化学工業史を見直し、卑屈な歴史観からの脱却が必要である。

- 1)石油化学工業協会編,石油化学工業 10 年史,石油化学工業協会,1971.
- 2) 日本化学会編, 決定版 感動する化学, 東京書籍, 2010.
- 3) 勝村龍雄, 化学者のおとぎ話, 自費出版, 1989.
- 4) 保土谷化学工業, 保土谷化学工業百年史, 保土谷化学工業, 2016.
- 5) 花王石鹸, 花王石鹸 70 年史, 花王石鹸, 1960.
- 6) 日本ゼオン, 日本ゼオン20年史, 日本ゼオン, **1972**. PS技術面の記述典拠は, 塩見 勉, 佐久間 昇, WATT **1938**, 11, 35.
- 7) 古河電気工業, 古河電気工業(株)創業 100 年史, 古河電気工業, 1991.
- 8) 三井東圧化学, 三井東圧化学社史, 三井東圧化学, 1994.

© 2023 The Chemical Society of Japan