

# ポリエチレン 製造法の進化とその特性

TANAKA Masato

田中雅人

日本ポリエチレン(株) 研究開発部

ポリエチレンは、現在世界で年間に約7,000万トンと最も多く使用され、私たちの日常生活になくはならない代表的プラスチックの一つになっている。炭素と水素だけからなる一見単純に見えるポリエチレンの誕生と製造法進化の歴史、製造法によるポリマー構造の違いの奥深さについて、特徴的な2つのプロセス技術（高圧法と中低圧法）を切り口に解説する。地球環境問題等も踏まえ、ポリエチレンの将来性についても触れてみたい。

## 1 はじめに

ルニョーによるポリ塩化ビニールの合成（1835年）に始まる合成プラスチックの歴史は、1900年代の近代化学の発展に伴って理論に基づく合成・解析がなされるようになり、1920年～1940年には現在も使用される多くのプラスチックが合成・工業化されてきた。

現在ではなくてはならない「材料」となったプラスチックの中で、一番使用量が多いポリエチレンもこの時期に工業化が始まっており、本稿ではその製造法の歴史と製法による特性の違いについて概要を述べる。なお、この特性の違うポリエチレンと各種成形法を如何に組み合わせ、各用途へ展開がなされているかは、次号でご紹介させて頂く予定である。

## 2 ポリエチレンの製造技術

ポリエチレンの製法は、大きく2つの技術軸で整理できる。一つは重合反応を直接コントロールする触媒技術であり、もう一つはポリエチレンの特性及び経済性も支配するプロセス技術である。この2つはもちろん独立ではなく、それぞれに適合しやすい触媒とプロセスの組合せが存在する。かつまた、その組み合わせにモノマー（エチレンと共重合させるプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンや極性ビニル化合物など）を加えることで、生産されるポリエチレンの基礎特性を大きく制御することができる。この基礎特性としては図1に示すように分子量分布<sup>\*1</sup>、分子構造<sup>\*2</sup>、結晶化度<sup>\*3</sup>などがあり、これらが最終的な樹脂の強度、成形性といった性能を決めることになる。

## 3 高圧法ポリエチレン

ポリエチレンは1930年に米国イリノイ大学の教授なども得ていたが、別の方法で発見し実際に工業化したのは英国ICI社であった。1933年、高温高圧下で有機合成実験を行っていた際にワックス状の固体成分が生成しているのを発見し、分析したところC（炭素）とH（水素）のみで構

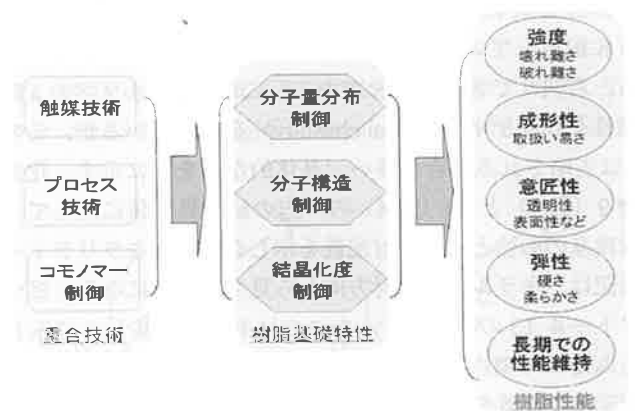


図1 特性制御の流れ。

成され、その比率も1:2であることからポリエチレンであることが判明した。ICI社はさらにこの不安定な高温高圧下の反応を安定化させることで1939年工業化に成功した。ポリエチレンが高周波絶縁性に優れることが既に見出されていたことから、レーダーの配線被覆に使用され、当時の連合軍の勝利に大きく寄与した。

このポリエチレンは、現在では高圧法低密度ポリエチレン（LDPE）と呼ばれ、重合はラジカルの連鎖反応により起きる。また、このラジカルの移動により各種の長さの分岐がある分子構造（図2）を取っている。短い分岐はポリエチレン鎖の結晶化を阻害することから、低密度で曲げ弾性率<sup>\*4</sup>の低い柔軟かつある程度の透明性を持ったポリエチレンとなる一方で、長い分岐鎖の存在は分子量分布の広さと合わせて高分子鎖の絡み合いを大きくすることから溶融時の張力が高くなる。

また、この高圧法のラジカル重合では極性基（例えば酢酸基など）を有するオレフィン類を分子鎖の中に取り込むことが可能なことから、エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）や、エチレン・メチルアクリレート共重合体（EMA）、などが工業化されている。これらは極性基を有するため接着性を持つなど特異な性能を有している。

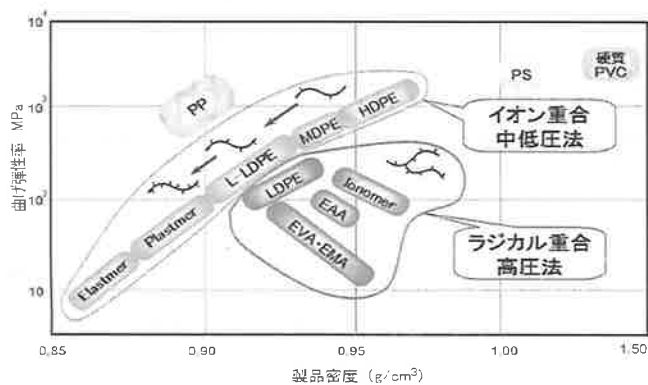


図2 各種ポリエチレンの密度～弾性バランス。

#### 4 中低圧法ポリエチレン

現代生命科学の緒となるワトソンクリックによるDNA 2重螺旋構造が紹介された1953年、ポリエチレンの世界でもエポックメイキングとなる新しい重合法が発見されている。これがドイツのチーグラー教授による新しい触媒（それをプロピレンの重合に発展させたイタリアのナツカ教授とあわせチーグラー・ナツカ触媒と呼称されており、この2人は1980年にノーベル化学賞を受賞）であり、この触媒により100 MPa以上300℃以上の高圧高温下ではなく中低圧（～30 MPa）でポリエチレンが重合できるようになった。この反応はイオン重合で、得られるものは直鎖状の構造（図2）をとる。エチレン単独重合では分岐がほとんどない高密度のポリエチレン（HDPE）が得られ、さらに、プロピレンや1-ブテン、1-ヘキセンなどの $\alpha$ -オレフィン類との共重合による短鎖分岐の導入で低結晶化度のポリエチレンも得られるなど、幅広く密度・弾性率を制御することができる。LDPEと比べて直鎖状である上に一般に分子量分布が狭いことからより強度が高い低密度ポリエチレン（高圧法LDPEに対してL-LDPEと呼ばれる）が得られる。

この金属原子が活性点となる触媒でのイオン重合では、ポリエチレンが溶媒中へ溶解した状態で重合する溶液重合のほか、シリカやMg化合物への担持触媒を使用し、溶媒中に生成ポリエチレンがスラリーとして存在するスラリー重合やエチレンその他ガス中での浮遊状態で重合する気相重合など各種のプロセスが開発・利用されている。これらは、製品密度による溶媒への溶解性・プロセスコスト低減などの観点から選択される。また、2つ以上の連続した反応槽で条件を変えて重合し、分子量分布等の調整をすることでLDPEが有するような溶融時の流動性や溶融張力などを高める工夫もされている。

この触媒系を発展させることで、プロピレンを多く共重合させたEPR（エチレン・プロピレンゴム）や、さらに少量の非共役ジエンも共重合させるEPDM（エチレン・プロ

ピレン・ジエンゴム、硫黄架橋～加硫が可能）が製造ができ、エラストマーの世界へもポリエチレンの技術は広がっている。

さらに、フィリップス社がエチレンから合成ガソリンを作る研究に見出したいわゆるフィリップス触媒も工業化されている。広い分子量分布と少量の長鎖分岐を持つポリエチレンの製造ができることから、特徴ある用途展開が行われている。

このイオン重合系の触媒としては1980年ドイツのカミンスキーらによる新たな発見があった。芳香環と芳香環の間に金属イオンが存在する構造を持つことから、メタロセン触媒と呼ばれる高活性の触媒である。 $\alpha$ -オレフィンを取込みやすい（共重合性が高い）ことから低密度～エラストマー領域の製造が容易である。また、均一重合性（分子量分布が狭い、 $\alpha$ -オレフィンの挿入が均一）に優れるため、従来のチーグラー触媒によるものよりさらに強度の高いポリエチレンが得られ、世界での工業化が進んでいる。

#### 5 おわりに

近年、二酸化炭素換算やLCA（ライフサイクルアセスメント）といった地球環境保全という視点での製品評価の広がりが見られる。ポリエチレンは化石資源をベースにするものの、その低い製造エネルギーや耐久性、CとHのみで構成されるシンプルさといった点で環境面に優れる。さらにバイオ資源の豊かなブラジルでは化石資源由来からの脱却を目指し、サトウキビ由来のエチレンを原料とするポリエチレンの工業化が計画されるなど、単にその汎用性と製品群の広がりだけでなく環境保全を目的とした進化が続けられている。

また、触媒としても長鎖分岐の導入を含む各種メタロセン触媒の開発・実用化のほか、さらに制御された極性基の導入や特殊な構造の実現をもとめて次世代触媒技術（いわゆるポストメタロセン触媒）の研究も世界的に行われており、新たなポリエチレンの出現が期待される。

#### 参考文献

- 1) 松浦一雄ほか編著, ポリエチレン読本, 工業調査会, 2001.

#### 用語解説

- \*1 分子量分布：ポリエチレンは異なる分子量物の混合物として得られ、この分子量の広がり、プロセス等により様々な制御が可能である。
- \*2 分子構造：モノマーとの共重合で得られる短鎖分岐や極性基、ラジカル重合で得られるような長鎖分岐といった特有の分岐構造を指す。
- \*3 結晶化度：短鎖分岐があると結晶化が妨げられ、密度の変化や、曲げ弾性率の低下などが起きる。
- \*4 曲げ弾性率：曲げた際に戻ろうとする力。低いほど柔らかい。

[連絡先] 108-0014 東京都港区芝 4-14-1 (勤務先)。