高圧法ポリエチレン開発への道

児玉信次郎

Shinjiro Kodama, 京都大学名誉教授

本誌から掲題について寄稿を求められましたが、私はすでにこれについて本誌、23, 829 (1977) に詳しく書いたことがあり、さらにこれが拙著「研究開発への道」に再録されております。今回寄稿を求められましたが、これに新しく書き加えることは何もありませんので執筆を御辞退したのですが、同じことでもいいからと再度御依頼があり、やむなく筆を執った次第であります。

何か新しいことといろいろ考えましたが、題目が題目だけにそれも見つからず、前回と同じようなことを書くことになり、読者の皆様にも申し訳ないことでありますが、お許し願いたいと存じます。

それで、まずICI (Imperial Chemical Industries, Ltd.) 社におけるPEの開発過程について申し上げますが、これについては1975年に出版されたA. Renshaw, Phillip Morgan 編のポリエチレンという書物に、その関係者J.C. Swallowが詳細な記事を書いておりますので、まずそれを御紹介します。

1. ICI におけるPE開発の歴史

1935年3月にICIのアルカリ事業部の研究部で、エチレンの重合物であると確認されたものが少量得られたのであるが、1935年12月になって小規模装置で8gのものが得られ、その時初めてその後ポリエチレンと呼ばれるようになったこの物質の工業的開発に着手することが決定された。多くの近代的なプラスチックの中でPEほど特異な仕方の開発されたものはほかにない。

1-1. その発見

PEの歴史は、1932年にICIのアルカリ事業部のM.W. PerrinとJ.C. Swallowが化学反応に対する非常な高圧の影響に関する研究を提案した時に始まる。これには高圧の化学反応に対する影響についての既存文献や、理論的根拠が検討されていた。既知の実験結果が理論的に検討され、ハーバードのP.W. Bridgemanと、有機化学の液相反応を20,000気圧までの高圧下で研究したJ.B. Conantの研究が特に

注目された。Conantはブチルアルデヒドが12,000気圧に40時間置くと、未知の重合物を与えることを報告していた。この研究はBridgemanの新しいリンの同素体が12,000気圧、200°Cで得られるという研究と併せて、大きな発見をうけるのではないかという希望を抱かせるものであった。ICI社の染料事業部から多数の興味ある反応が提案されたが、これらは顕著な高圧の効果が理論的根拠から期待されるということで選ばれたものでなく、普通条件では反応性のないものが高圧下で反応するかもしれないとか、普通は強烈な触媒を必要とする反応が高圧下では無触媒で進むかもしれないとかの、漫然とした希望の下に選ばれたものにすぎなかった。液相反応に使われた装置の設計はAmsterdamのProf. Michelsの使っていたものが基礎となっており、3,000気圧200°Cまでの実験が可能であった。1932~1933年の間に約50の反応が試験されたが、結果は全部失望すべきものであった。

提案された反応の一つにエチレンとベンツアルデヒドの反応があり、1933年3月に1,400気圧170°Cでこれが試みられた時に、器壁が白いろ状の薄膜で被われていることが認められた。この固体がエチレンの重合物であることがわかったが、エチレンだけで実験を繰返すと、エチレンの猛烈な分解が起こり水素とメタンを生成し反応器は無定形炭素で一杯になっていた。この分解により圧力が急激に上昇して装置の接手や管や圧力計が引き裂けた。それで、より適当な装置が考案されるまでこの研究を中止することが決定された。

その当時、工業で使われていた最高圧以上の高圧に

児玉信次郎 (自宅 573 枚方市山之上西町 12-27) 京都大学名誉教授・工博

昭和3年京都帝国大学工学部工業化学科卒。住友肥料製造所を経て、15年京大教授、32年退官。同年より住友化学工業に入り、40年副社長、54年同社退職。

<趣味> 読書, ゴルフ。

What Can We Learn from the Industrial Development of Polyethylene Manufacture in ICI

対する圧縮器の設計が考えられていた間に、あまに油の高圧下における重合など液相反応の速度に対する高圧の影響について相当多くの実験が行なわれた。この研究はその後のエチレン重合の研究に貴重な基盤を与えるものであった。

1935年5月に、これらの高圧研究の結果が慎重に検討され、新しく改良された装置でエチレンの重合実験を続行することが決定された。そして1935年12月に半連続昇圧機によるエチレン重合が80ccの反応器を用いて再開され、温度180°Cで圧力の低下が始まり、初圧まで昇圧した後放圧し反応器を解体したところ、8gの白色粉状固体が取り出された。

実験中の圧力降下を重合だけで説明することができず、装置の接手に漏洩があったに違いないと思われた。ここで偶然という要素が重要な役割を演じた。この漏洩がなかったならば実験はうまく行かず、従前の分解の繰返しに終わったのであった。このことが明らかになるのには全チームの数か月間の懸命な努力を必要とした。12月の実験の成功は、漏洩したため補給されたエチレンに円滑に連続反応を進ませるのに必要な酸素の正確な量が偶然含まれていたためであった。

これより先に Michels 教授に3,000気圧までの小規模な圧縮器の考案が依頼されていた。1936年に水圧的に作動する水銀ピストンによる精巧な装置が引渡された。

その時には化学工業における最高圧である1,000気圧以上の圧縮器は存在しなかったし、このような圧力範囲の圧縮器に対し熱意を持つ設計者もいなかった。故に当時この装置がなければ連続的製造方法の研究は不可能なのであった。この圧縮器は10~20 lbs/hr のものであったが、これを使って1938年に最初の1tのPEが造られた。

1-2. 製造問題

次は量産に対する製造装置の問題であった。これには800 cal/gの反応熱を除去することと、生成物を高圧下から取り出す問題があった。それにPEは分子構造が少し変わっても、性質が非常に変わるので、工業装置は適当な品質の製品を与えるものでなければならなかった。これには外部冷却式管状反応器と、断熱的に反応を行なうベッセル型反応器などがあったが、ICI社ではワンパスの収量が少ないことと、製品による閉塞を考えて、管状反応器でなく、ベッセル型反応器を採用した。反応器の容量は最初1lであったものが、10lとなり、1939年の工業的装置では50lとなり、1941年には250lとなった。

その後、BASF社とUCC社では管状反応器を開発している。

ポリエチレンの電線被覆（住友電工提供）

1-3. 最初の評価

当時PEという新物質の用途開発のために市場調査を行なっても、有利で将来性のある用途を見いだすことはできなかったと思われる。ここでも再び偶然が一役を買った。海底電線および電話線の製造に関係していた Telegraph Construction and Maintenance Company (T.C.M.C.) の T.N. Dean が PE の海底電線の絶縁材料としての可能性を見だし、ごく少量の試料しかなかったにもかかわらず、これを調べるのに非常な興味を示した。もう一つの幸運は、ICI 社の染料事業部の B.T. Habgood が、非常な初期に PE の機械的性質が海底電線工業以外ではあまり知られていなかった、天然物質のグッタペルカのそれに似ていることを指摘したことであった。そこで PE の用途開発を海底電線に集中することが決定された。グッタペルカは1856年以来電報用海底電線の絶縁に使われていた。ちょうどこの頃海底電話用電線が出現し、高周波が使われるようになって電力損失の少ない絶縁物の使用が必要となってきたためである。そして Bell Telephone Company で考案した精製グッタペルカと脱タンパクゴムとパラフィンろうの混合物である“paragutta”が使われていた。ところが、これは価格の点でも、機械的にも、電気的にも PE に劣るものであった。そこで海底電線に PE の経済的に有利な用途があると思われ、この開発に努力を集中することが決定された。小さい実験室的パイロットプラントで得られた PE で T.C.M.C. によって England と Isle of

Wight間に敷設するための1マイルの海底電線が造られた。PEの融点がグッタペルカのそれより60°Cも高いため、当時PEの加工に適した押出機は存在せず、この電線の製造には非常な苦心を必要とした。この時の経験は、後年電波探知器用の高周波電線の製造を急速に開発することに図りしれない貴重なものであった。

海底電話線の予測需要量に基づき、一年あたり数百tの能力を持つプラントの建設が提案され、50lの反応器を備えた最初の工業的PE製造装置がウイニングトンに設置され、1939年ドイツがポーランドに進出した日に操業を開始した。それゆえにPEの用途開発は1939年までは主として海底電線の使用に集中され、他の可能性には何の注意も払われていなかった。コットンリールやゴルフボールの被覆や、運動用具用のケースへの用途も考えられ、ある量の押出しフィルムも造られたが、これらの物はほとんど興味を引かれなかった。

1.4. 戦時開発

戦争が始まると同時に地上ならびに航空機搭載の電波探知器に使用される可トウ性高周波電線用としてPEの必要が生じた。1939年に完成した製造装置ではすでに小さすぎるようになり、より大きな装置がアルカリ事業部によりCheshireに建設された。戦争の始まった時にはすでにPEの分子量の製造過程での制御ができるようになっていた。190°Cで一定のずり速度の下で熔融粘度を測ることによる“grader”も完成していた。最初は加工を容易にし、可トウ性を増すためにF.G. Williamsの研究により、12.5~15%の分子量100,000のポリイソブチレンが可塑剤として用いられていた。1941年にPEの製造とその電波探知器の使用の情報がアメリカに伝えられ、Du Pont社とUCC社が船舶局のための製造工場を建設した。それまで電波探知器用高周波電線には、小さい鐘状のセラミックスのステアタイトやポリスチレンを数珠玉のように電線に通したものが使われていたが、誘電損失が極めて

小さく、表面は水性が大きく、可トウ性で、加工容易なPEの出現は電波探知器製作上克服できないと思われていた困難な問題を解決し、電波探知器の性能は飛躍的に向上した。「PEは第二次世界戦争における連合国の陸海軍の勝利に他の物質ではできないような大きな役割を果たした。対潜哨戒機の電波探知器は艦載電波探知器と共同して、わずか数週間に100隻のドイツ潜水艦を沈めたが、この電波探知器の核心をなしたのがPEであった。ハンブルグやベルリンの空襲による廃墟はPEが重要な役割を演じた、センチメートル波開発努力の一つの記念碑である」。これは電波探知器発明者、Sir Robert Watson Wattが1946年8月に行なった演説での言葉である。

戦後PEの製造はフィルム用、成形用に大発展したが、これには終始PEという製品とその将来に確固たる信念をもって、戦後直ちにその製造装置を拡張し用途開発に努力をしたアメリカのUCC社の功績を没することはできない。

2. ICIのPE開発から学ぶもの

ICI社のPE開発過程からわれわれが学び取ることのできるものは数多い。しかし、われわれが本当に学んで、これを自らの血と肉としなければならないのは何であろうか。これを真剣に考えるために一番効果的な方法は、自分がICI社のPE開発と同じ条件の下に置かれた時に、自分自身で、どうしたらその開発をうまくやることができるかと自分に問うてみることであろう。おそらく、自信をもってこれをやることができると言う人は一人もいないのではないか。ここに問題があると私は考えるのである。読者にPE開発から学ぶべきものを本当につかんでいただくためには、私のいま述べた点を、皆さんに自ら考えていただくことにして拙文を終わっておくのが一番いいのかもしれないが、多少の蛇足を付け加えてみたい。

第一に驚くべきことは1930年の初め、まだ高圧装置の入手も困難であった時代に、将来工業的に有用な結果が必ず得られるという積極的保証もないのに、ICI社という一営利会社が、化学反応速度に対する数千気圧の影響という基礎研究を行っていたことである。これは企業の立場から見れば無目的研究である。日本の今日の会社ではこんな無目的研究が許されるところはおそらくないであろう。ある程度工業的見込みのある研究ですら、なかなか乗り出せないのが日本の化学工業界の実状である。中には私の会社はよそで結果が出された研究しかやりませんと公言している会社すらある。

しかし、ICI社はこの無目的研究から、考えること

ICI社(英)のR.O. Gibson博士(写真)とE.W. Fawcett博士により、ポリエチレンが発見された。(ICIジャパン提供)

もできなかったPEという大魚を釣り上げたのである。

中にはそれは全く僥倖でそんな冒険をおかすのは馬鹿者のすることだという人があるかもしれない。しかしこの事実、ICI社のPE発見が無目的研究から生まれたということからの確かな教訓を学び取ることでできる人が研究開発を行なう資格のある人であり、そうでない人は研究開発者として見込みのない人である。さあ皆さん自分で考えて下さい。

つぎにPEの発見開発の過程で多くの偶然が幸いしたことである。しかし、実際は偶然を的確につかまえて、これを一つの事業にまで発展させることは容易なことでない。これには研究者が優れた研究能力の持主であることはもちろんであるが、細心の注意力と、研究に対する旺盛な意欲と、不明なことはあくまで追求する執拗な研究態度を備えていることと、さらに研究者のみならず会社の上層部が研究の将来を確実に見通すことのできる高度な洞察力と、これを大成させる実行力、特にそのスタートにおける適切果断な判断力を持つことを必要とするのである。

PE開発の最初の偶然はエチレンとベンツアルデヒドの反応研究中に器壁が固体の薄膜で被われていたことが見いだされたことであり、これがその端緒となったのである。これはおそらく器壁表面に存在していた過酸化物が触媒となって極めて分子量の高いPEが生成していたのであろう。

私もPE合成研究中にたびたびこの現象を認めたが、この膜は非常に薄いものであるから、エチレンの重合ということを全然頭におかず研究している場合は、よほど注意深い研究者でない限り見逃してしまっていたであろう。

また、通常爆発的な分解反応だけが起こる実験において、PEが生成する場合があったのは、漏洩で補給したエチレンのなかに適量の酸素が含まれていたことが原因であることを確かめるのに、チーム全員の数カ月の努力を必要としたが、エチレンの中の微量酸素の定量法も確立していなかったときに、エチレン中の微量の酸素の作用を明確に把握することは容易なことではなかったであろう。よほど研究意欲の旺盛な人でなければできなかったことである。

また海底電線以外に適当な用途が考えられないときに、次々と規模の大きい製造装置を作っていたことも驚くべきことである。今の日本にこの段階でこういう決断のできる化学工業会社幹部が何人いるであろうか。

今日自己の開発した新技術による製品のみを製造し売上げ1,000億に達し日本の最優良企業の一つに数えられる京セラの発端は、会社でりっぱな発明をした

ポリエチレン工場（住友化学大江製造所）

が、それが幹部に取り上げられないので、数人の発明者がこれを持って会社を出て新会社を設立したことであつたと読んだことがある。日本では、若い人の発明が幹部に認められず、会社を出て行く勇気もなく埋れてしまった例が、ずいぶん多いことと思われる。

ICI社の社長であつた Chambers が1962年、スインバーン・メダル受賞の記念講演で、「時間の経過とともに、発明発見の物語はとかく理想化され、合理化され、かつ何でもみんな第1回の実験からうまく論理的に帰結されたことが示されるようなふうに語られがちである。ところがこんなことはほとんどまれであつて、チャンスというものが極めて大きい役割を占めていることは歴史の示すところである。しかしながら、何が一番重要なことであるかといえ、その発見の重要性を認識することで、この方が発見自体よりよほど大切な場合が多い」と述べている。経営者の言として傾聴すべきものがある。

結 論

ICI社におけるPEの発見と開発の過程ははなはだ特異なものであり、また教訓的なものであるが、これから本当の教訓を学び取ることは大変難しいことのように思われる。また仮にわれわれが適切な教訓を学び取ることができたとしても、これを実際の仕事の面に生かして成果をあげていくことはなお難しいことであろう。これには研究開発に対する環境を作ることからはじめなければならないだろうし、人材を揃えなければならない場合もあるであろう。

私は日本でこの教訓がほんとに生かされて実際の面でも成果が上がるようになることを望むものである。