中低圧法低密度ポリエチレンの製法と物性

清水 明*

Production Process and Characteristics of Linear Low-density Polyethylene.

Akira SHIMIZU*

Linear low density polyethylene (LLDPE) is attracting increasing attention lately in chemical industry.

LLDPE was brought into commercial production for the first time in 1959 by Du Pont of Canada and, later in 1970, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. also set out on manufacturing its LLDPE product with the trade name of L-M Copolymer in Japan.

LLDPE is manufactured by a process different from the conventional high-pressure process, such that its molecular and crystalline structures are uniquely distinct from those of high-pressure conventional LDPE.

LLDPE offers salient characteristics, combining low swelling ratio and low melt strength in its melt behavior, with high tensile strength, high elongation at break, high rigidity, high impact strength, and high environmental stress-crack resistance in respect of its solid properties.

With these features used to the best advantage, LLDPE can afford a resin saving of 20 to 30% and is expected to find its way largely into various fields of application currently served by LDPE.

1. ま え が き

1979年の一年間で、西欧、アメリカ、日本などの自由圏諸国で生産されたポリエチレンは、1,400万トンと推定される。この内の2/3強は、高圧法による低密度ポリエチレンで占められている。

1933年、ICI社によって高圧法は開発された。この反応で得られるポリエチレンは、エチル基分岐や長鎖分岐が生成した枝わかれの多いポリマーであることが、知られている。

1977年、Union Carbide社が、低圧法による新しい低密度ポリエチレンの製造法を発表し¹⁾、関連業界に大きな反響を呼んだ。それによれば、従来の高圧法に比べ製造設備費は1/2、エネルギー消費料は1/4と少く、得られるポリエチレンは直鎖状ポリマーに、 α -オレフィン

によって短鎖分岐を導入した分子構造をもつことが示唆された。このために従来の高圧法低密度ポリエチレンと区別して、Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) と呼ばれるようになった。

LLDPEは、すぐれた物性をもつのみならず、製造コストが低廉と考えられ、従来の高圧法低密度ポリエチレンの分野に急速に進出すると予想されている。

ここでは、その概要を紹介する。

2. ポリエチレン製造法の歴史

1933年、ポリエチレンは、ICI社の研究室でエチレンのラジカル重合物として最初に発見された。

1939年、ICI社によって最初に工業化され、さらに各社によって独自の技術改良がなされた結果、今日では、ICI法、BASF法、Du Pont法、UCC法、Dow法などがあるが²⁾、いずれも重合圧力は1,500~3,000 atmと高いために、高圧法と呼ばれている。

得られるポリマーは図1の(a)に示すように長鎖分岐の多い構造をもち、低密度ポリエチレン(LDPE)と呼ばれている。

一方、1950年代に入って金属酸化物からなる Ph-

* 三井石油化学工業(株)研究企画部()

* Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. Research & Development Dept. ()

illips 触媒や Standard 触媒を使用する中圧法³⁾、および四塩化チタンとアルキルアルミニウム化合物を使用する低圧法⁴⁾が開発された。このプロセスで得られるポリマーは、図1の(c)に示すような直鎖状であり、高密度のために高密度ポリエチレン (HDPE) と呼ばれている。

Fig 1 Structures of conventional LDPE, HDPE and LLDPE.

その後の技術進歩により、Ziegler 触媒を使用した中圧法^{5,6,7)}や、Phillips 触媒を使用した低圧法 PF プロセス⁸⁾が出現した。これらのプロセスから製造されるポリマーも、直鎖状の HDPE であった。

一方で、 α -オレフィンとエチレンとの共重合によって密度の低下を図って、中密度ポリエチレン (MDPE) や、LDPE を製造するために努力が重ねられた。

最初に Du Pont of Canada 社が商業生産に成功した⁹⁾。

1970年、三井石油化学も、既存の LDPE とは異なる特長をもっていることから、L-M コポリマーと称して上市した¹⁰⁾。ここで述べた中低圧法には、溶液重合法、もしくはスラリー重合法が採用されているが、一方で気相重合法の開発も進められていた。

1977年、Union Carbide 社が気相重合法による低圧法 LDPE の技術を確立したことを発表し、関連業界に大きな反響を呼んだことは先に述べた。

このプロセスで得られるポリマーは、図1の(b)に示すように高圧法 LDPE や HDPE と異なり、LDPE でありながら直鎖状であり、 α -オレフィンとの共重合によって短い分岐が存在して高圧法 LDPE と HDPE との中間の構造をもっている。

3. ポリエチレンの製造法と密度、MFR

現在工業化されているポリエチレンの製造法を表1に示す。

また、ポリエチレンの密度区分を表2に示す。

Table 1 Production processes of polyethylene.

Process		Condition	
		Temperature (°C)	Pressure (atm)
High-Pressure		120~300	1,500~3,000
Medium- and low-pressure	(a) Solution	125~250	30~100
	(b) Slurry	30~90	~15
	(c) Gas Phase	80~110	7~20

Table 2 Designation of LDPE, MDPE and HDPE.

Type	Density range	
	ASTM 1248-78	JIS K 6748 (Draft)
LDPE	0.910~0.925	0.910~0.929
MDPE	0.926~0.940	0.930~0.941
HDPE	0.941~	0.942~

現在、高圧法による HDPE が工業化されていないのみであり、中低圧法ではポリエチレンの全密度領域を生産できるまでにいたった。

なおプロセスによっては、製造可能なメルトフローレート (MFR) に制約がある。その関連を図2に示す。

高圧法では、密度上限 0.930、溶融粘度から MFR 下限 0.3 と考えられる。

スラリー重合法では、MFR に制約はなく、超高分子量ポリエチレンも製造可能であるが、低密度側に限界が

Fig 2 Product map of various polyethylene processes.

ある。

溶液重合法では、取り扱い重合ポリマーの溶液粘度から制約はあるが、密度はほぼ全領域製造可能である。

気相重合法では、MFR、密度に制約がなく、従来工業化ができなかった低密度で低 MFR 領域のポリエチレンが製造でき、興味がもたれる。

4. LLDPE の製造法

LLDPE の製造法としては、表 1 に示した中低圧製造プロセスの全てが特許面に現われてくるが、現在稼動している Du Pont of Canada 社、三井石油化学、Dow Chemical 社、Union Carbide 社のプロセスは、溶液重合法あるいは気相重合法である。

4.1. 溶液重合法

4.1.1. 触媒 重合したポリマーを溶液状態に保持する必要から重合温度は 125°C 以上の高温となるために、使用する触媒には制約がある。

Du Pont of Canada 社の典型的な触媒は⁹⁾、 $\text{TiCl}_4 + \text{LiAl(alkyl)}_4$ 、 $\text{VOCl}_3 + \text{Li(alkyl)}$ 、 $\text{TiCl}_4 + \text{alkyl MgBr}$ 等であるが、活性は無脱炭が可能で水準に達していない、触媒除去工程が付加されていると推定される。

一方、三井石油化学では担体担持型 Ziegler 触媒の開発を行っている¹¹⁻²⁴⁾。担体に担持させる遷移金属化合物としてチタンおよびバナジウムのハロゲン化合物が用いられる。種々の高活性触媒が開発され、これらはいずれも無脱炭が可能で水準に達している²⁵⁾。

4.1.2. 重合プロセス 溶液重合法では、生成したポリエチレンは重合溶剤に溶解した状態である。

プロセスの概要としては、断熱式重合槽に溶剤、触媒、エチレン、モノマー、水素を導入して重合させる。重合熱により、系の温度は上昇するが、モノマーの送入手量、溶剤の蒸発潜熱と反応ガスの温度上昇による顕熱、ジャケットによる冷却などにより重合熱を除去し、反応温度を維持する^{26,27)}。重合後、重合槽から出た高温、高圧のポリマー溶液をフラッシュして降圧、モノマー、溶剤を蒸発させてポリマーを溶融状態で回収し^{28,29)}、ペレタイザーでペレットとする。

4.1.3. プロセスの特長 共重合用モノマーに制約がないために、幅広い特長をもったポリマーの製造に適している。

また、重合熱を溶剤除去に活用しうること、およびポリマーの得率が高いことから省エネルギー、省資源プロセスとしてすぐれている。

4.2. 気相重合法 気相重合は、重合槽内に触媒とモノマーを連続的に導入し、気相流動床で重合させて製

品ポリマーを取り出す、きわめて簡単なプロセスである。

したがって、古くからエチレン重合でも試みられてきたが、工業化に成功するには長時間を要した。

その主たる理由は次の二つである。

(a) 流動床に適する粒子径のそろったポリエチレンを生成する無脱炭可能な高活性触媒の開発が、困難であった。

(b) 大きな重合熱をうまく除去して、安定な流動床を維持する技術が不十分であった。

近年、これらの問題点が逐次解決され、気相重合法が実現する段階にいたった。

4.2.1. 触媒 Union Carbide 社が気相重合法に採用した最初の触媒は、Phillips 触媒であった。その理由は、クロム系触媒が活性に優り、かつ生成ポリエチレン粒子の性状を左右する触媒の形状、粒度も制御しやすかったことにある³⁰⁾。

Union Carbide 社の最近の特許³¹⁾によれば、エステル、エーテルなどの電子供与体に、 $\text{Ti(OR)}_3\text{X}_n$ のようなチタン化合物、マグネシウム化合物を溶解し、適当なシリカ担体に浸漬、担持させる方法がとられている。

また三井石油化学では、担体担持型 Ziegler 触媒の調製に成功し、Ziegler 触媒を気相重合法にも使用できる道をひらいた。

4.2.2. 重合プロセス Union Carbide 社のプロセスの概要を図 3^{32, 33, 34)}に示すが、十分に冷却された原料ガスを反応塔底部から均一に分散導入し、反応塔内のポリエチレン粒子を流動化して重合反応を行わせる。重合熱は原料ガスの温度上昇による顕熱により除去する。反応温度は 100°C 以下、圧力は 7~20 atm であり、反応塔内でのワンパス転化率は数%である。反応塔の大きさとして、直径 2.4 m、高さ 12 m のものが、スウェーデンで建設された。

Fig 3 Gas phase polyethylene process.

製品ポリエチレンは、シーケンスバルブを順次作動させて不連続に取り出す。ポリエチレンを取り出す時に、

原料ガスも5%程抜き出されるが大部分は回収する。

ポリエチレンパウダーは、添加剤が加えられてそのまま製品となしうが、現状では一部ペレットに加工されていると推定される。

4.2.3. プロセスの特長 溶剤を使用しないので、溶剤除去工程、蒸留工程などがなく、ペレタイザーも省略できれば、スチーム、電力などの必要エネルギー量は少なく、建設費も大幅に安い。

しかし、使用できる共重合用モノマーに制約があり、また、運転の安定性、製品ポリマーの品質制御に不安が残されているとも言われている。

5. LLDPE の特長

5.1. 分子構造と固体物性 図4に示すように、分岐が多くなると密度の低下は大きくなるが、モノマーの種類によって異なることが見出されている⁹⁾。

Fig 4 Comonomer units vs density.

Comonomer of LLDPE.

○ Propylene △ Butene-1 □ Hexene-1 and Octene-1
..... Conventional LDPE

LLDPE の結晶系、結晶の単位胞寸法は、HDPE、LDPE と基本的に差はないが、高圧法 LDPE と同様に分岐が多くなると単位胞の a 軸長が膨脹する^{35, 36)}。

ポリエチレンの分子が折りたたまれて積み重なったラメラ構造の結晶を作る時、メチル基分岐はこのラメラ構造内に容易にとり込まれるが、エチル基以上のかさ高い分岐はとり込まれにくい。

一方、高圧法 LDPE は長鎖分岐をもつために、ラメラの形成がさまたげられ、結晶が不完全でクリスタリットは小さい。

ポリエチレンの結晶融点は³⁷⁾、結晶の完全さ、クリスタリットの大きさに比例する。LLDPE の結晶融点を図5

Fig 5 Melting point vs density.
Comonomer of LLDPE.

○ Propylene △ Butene-1 □ Hexene-1 and Octene-1
..... Conventional LDPE

に示すが、高圧法 LDPE よりも高いのはこの理由による。したがって、高圧法 LDPE よりも熱変形温度が高く、高い温度まで使用に耐える。

5.2. 溶融物性 LLDPE の溶融物性は、HDPE の溶融物性に酷似し、高圧法 LDPE とは異なる。

なかでも高圧法 LDPE に比べ溶融弾性が小さいために、スウェル比が小さい。また、溶融体をひき伸ばすに要する力（溶融張力）も小さい。したがって、この特性はフィルム成形時に問題を惹起し、LLDPE の数少ない欠点として改良研究が行われている。

5.3. 機械物性 5.1.で述べた固体物性の特長が原因となって、次に述べるいろいろな特性が現われている。

5.3.1. 引張り特性 図6に示すように、LLDPE の引張り特性は、高圧法 LDPE に比べてすぐれている。引張り弾性率、引張り降伏強さは高いが、とくに引張り

Fig 6 Tensile properties of LLDPE and conventional LDPE.

— LLDPE Conventional LDPE

破断強さと破断伸びに著しい差があり、LLDPE が破壊しにくいことを示す。

5.3.2. 衝撃強さ ポリエチレンの実用面からは、成形品の衝撃強さが重要な特性である。衝撃強さは、MFR、密度などの影響を受けるので、近似の MFR をもつ高圧法 LDPE との対比で表 3 に示した³⁸⁾。

Table 3 Impact properties of LLDPE vs. conventional LDPE in injection molded containers.

Polymer	MFR	Density	24°C Dart impact, gm	-40°C Dart impact, gm
LLDPE	4.5	0.935	2,800	3,000
LLDPE	6.0	0.930	>3,000	>3,000
Conventional LDPE	5.5	0.916	2,500	>2,500
Conventional LDPE	4.0	0.920	2,265	2,350

一般に高密度品の方が衝撃強さが低い傾向にあるが、それにもかかわらず LLDPE が高圧法 LDPE よりすぐれている。

5.3.3. 耐ストレスクラック性 ポリエチレンの実用面からは、対ストレスクラック性も重要な特性である。ポリエチレンの耐ストレスクラック性は、実用上かならずしも十分とはいえないために、多くの改良研究が行われてきた。図 7 に、LLDPE がすぐれた特性をもっていることを示す。

Fig 7 Environmental stress-crack resistance properties of LLDPE vs. conventional LDPE.

△ Butene comonomer of LLDPE Conventional LDPE

5.4. フィルム特性 当初から、LLDPE は高圧法 LDPE の主用途であるフィルム分野に適したポリマーと

考えられてきた。

フィルムでは、実用上衝撃強さ、腰および透明性が重要な特性とされている。

透明性では、高圧法 LDPE に匹敵するものが得られているが、加工機械の面での配慮が必要であり、これについては 6 で述べる。

5.4.1. 衝撃強さ LLDPE フィルムの衝撃強さは、共重合コモノマーに大きく影響を受ける。図 8 にその傾向を示したが、かさ高いコモノマーを使用すれば、高圧法 LDPE に較べてすぐれた衝撃強さを発揮する。

また、フィルム厚と衝撃強さとの関連を図 9 に示した。

Fig 8 Film impact strength vs. density. Comonomer of LLDPE.

△ Butene-1 □ Hexene-1 and Octene-1
..... Conventional LDPE

Fig 9 Dart impact strength vs. film thickness.

□ Hexene-1 Comonomer of LLDPE
..... Conventional LDPE

図 9 から、たとえば従来の高圧法 LDPE の 40 μm のフィルムと同じ衝撃強さをもつ LLDPE フィルムは、半分の厚みで十分といえる。

5.4.2. 引き裂き強さ LLDPE は、従来の高圧法

LDPE に較べて強く、同じ厚みのフィルムでは3~4倍の引き裂き強さをもつ。したがって、従来のフィルム厚みを1/3にしても十分対抗しうる引き裂き強さをもち、ポリマーの節減からも妙味が多い³⁸⁾。

5.4.3. スティフネス ポリ袋に要求される特性の一つとして、袋の腰が重要である。

Fig 10 Stiffness (basis handle-o-meter value) vs. film thickness.

□ Hexene-1 Comonomer of LLDPE ... Conventional LDPE

図10に、フィルム厚とフィルムの腰の尺度であるスティフネスを示す。図10から、LLDPE フィルムは、15~20%うすくても従来の高圧法 LDPE フィルム並みの腰をもつことがわかる。

6. 加工特性

ポリエチレンの主なる加工法である射出成形、押し出し成形における重要な特性は、熔融時の流動挙動であるが、LLDPE のこの特性は、重合度を固定すれば分子量分布によって決まる。

各社で行われている分子量分布の制御手段を知ることにはできないが、上市されている製品ポリマーから分子量分布の調整可能幅を推定することができる。それによれば、気相重合法については、分子量分布の広いポリマーを製造することに制約があると考えられる。

一方、溶液重合法については各社のプロセスによりいくらかの差はあるが、任意の分子量分布をとりうる技術水準に達していると考えられる。

熔融挙動は重合度と分子量分布で制御されたとしても、2で述べたとおり分子構造の差に起因して加工時の押し出し機からの吐出量が高圧法 LDPE よりも少なく、問題があると言われてきた。しかし、最近にいたりポリマーメーカーと成形機械メーカーの努力によって、この点も

解決されつつある。

射出成形では、成形品のひけ、ねじれ等が少なく、すぐれた特長を生かすうる。

フィルム成形では、5.2.で述べたスウェル比、熔融張力が小さいために、成形の安定性に劣り、高圧法 LDPE 並みの成形速度を出せない欠点がある。しかし、これも近い将来、解決の糸口が得られるものと考えられる。

7. あとがき

従来の高圧法 LDPE に較べ、LLDPE は数々のすぐれた特性をもつためにポリマー使用量の節減ができ、その上製造プラントの建設費、エネルギー消費量等の面からも、より経済的である。したがって、1980年代のポリマー製造技術として注目されるゆえんである。

しかし、この技術が大きく成長するためには、触媒、物性、製造プロセス、加工技術などについて、今後またゆまぬ研究が必要であらう。

(昭和56年2月23日受理)

文 献

- 1) *Chemical Week* Nov., 23, p. 35 (1977)
- 2) 池田正作, 高分子工業講座, 17, p. 248 (1966) 地人書館
- 3) 高橋 彰, ポリエチレン, p. 99 (1961) 日刊工業新聞
- 4) 山形 京, ポリエチレン樹脂, p. 7 (1969) 日刊工業新聞
- 5) A. W. Anderson, *USP* 3, 541, 074 (1970)
- 6) C. T. Elston, *BP* 1, 131, 528 (1968)
- 7) A. Mori, *USP* 3, 781, 253 (1973)
- 8) 清水 明, プラスチックエージ, 22 (6), p. 90 (1976)
- 9) A. W. Anderson, G. S. Stamatoff, *USP* 4, 076, 698 (1978)
- 10) 清水 明, プラスチックエージ, 21 (11), p. 68 (1975)
- 11) 徳住唯一, 柏 典夫, 藤 三郎, 藤村 弘, 日特公 昭 45-18869 (1970)
- 12) 藤 三郎, 藤村 弘, 徳住唯一, 日特公 昭 45-24786 (1970)
- 13) 徳住唯一, 柏 典夫, 藤 三郎, 藤村 弘, 日特公 昭 45-30832 (1970)
- 14) 柏 典夫, 藤村 弘, 徳住唯一, 日特公 昭 46-34092 (1971)
- 15) 徳住唯一, 柏 典夫, 藤村 弘, 日特公 昭 46-3094 (1971)
- 16) 柏 典夫, 日特公 昭 46-34095 (1971)
- 17) 母里昭一, 奈良英雄, 片岡俊樹, 柏 典雄, 徳住唯一, 広田 恒, 藤村 弘, 日特公 昭 47-19407 (1972)
- 18) 友重 徹, 日特公 昭 47-19885 (1972)

- 19) 柏 典夫, 友重 徹, 小林俊夫, 本間史郎, 日特公 昭 47-26383 (1972)
- 20) 柏 典夫, 小林俊夫, 日特公 昭 49-14348 (1974)
- 21) 母里昭一, 奈良英雄, 片岡俊樹, 加藤悌治, 柏典夫, 日特公 昭 49-35344 (1974)
- 22) 母里昭一, 奈良英雄, 片岡俊樹, 加藤悌治, 柏典夫, 日特公 昭 50-33518 (1975)
- 23) 柏 典夫, 日特公 昭 50-40434 (1975)
- 24) 柏 典夫, 本間史郎, 日特公 昭 51-13114 (1976)
- 25) 竹多 明, 化学経済, 22 (9), p. 50 (1975)
- 26) M. J. Marinak, W. Creek, *USP* 3, 491, 073 (1970)
- 27) 加藤一良, 母里昭一, 堀内 健, 折橋 敬, 奈良英雄, 河野厚史, 日特公 昭 44-27653 (1969)
- 28) E. L. Dance, *USP* 3, 280, 091 (1966)
- 29) 母里昭一, 奈良英雄, 片岡俊樹, 日特公 昭 47-13963 (1972)
- 30) K. Wisseroth, *Chemiker Ztg.*, **101**, 271 (1977)
- 31) ジョージ・レナード・ゲーケ, バークハート・エリック・ワグナー, フレデリック・ジョン・カロール, 日特開 昭 54-148093 (1979)
- 32) *C & EN*, Dec., **5**, 21 (1977)
- 33) 古谷 進, 化学教育, **26** (1), 10 (1978)
- 34) アダム・アール・ミラー, 日特公 昭 47-13962 (1972)
- 35) C. H. Baker, L. Mandelkern, *Polymer*, **7**, 71 (1966)
- 36) P. R. Swan, *J. Polymer Sci.*, **56**, 412 (1962)
- 37) M. J. Richardson, P. J. Flory, J. B. Jackson, *Polymer*, **4**, 232 (1963)
- 38) Dow Chemical 社資料

書 評

標 的 化 合 物 の 有 機 合 成

高橋 浩 著

発行：三共出版；191 ページ；2,300 円

有機合成化学は、新しい化合物を創出することに大きな意義をもっている。創出されるものが、新規ですぐれた機能や生物活性をもつ化合物であるならば、既知反応を組み合わせた合成ルートでも意味がある。しかし、できるならば、そのルートの中に新しい単位反応あるいは、原型はすでにあってもある工夫によって収率を向上させるなどの改良反応を組み込むというのが大勢になってきた。本書は、比較的簡単な有機化合物（多くは医薬品から例がとられている）を標的として、それらを合成するための考え方を平易に述べたものである。標的化合物

の「切断」、「シントゥン」、「合成的に等価」などの概念をまず述べ、続いて種々のタイプの化合物の合成ルートの組み立て方を記述している。記述は非常に丁寧であり、図も見やすく誤植も少ない。有機化学の教科書を修了したのちに、その知識をもとに実地に研究を始める上で役立つであろう。ページ数を抑えるために止むを得ないことかも知れないが、保護基についての記載が少ないことと、立体選択的な合成に関する配慮が少ないことにやや物足りなさを感じる。

(藤田 真作)