

## ポリエチレンをフィリップス触媒で造る話

中條哲夫

## 1. はじめに

入社数年後石油化学の触媒開発を担当する事になった。隣ではフィリップス触媒を扱おうと悪戦苦闘していた。工場内研究所なので原料エチレンは配管で供給されていた。担当の新人は相当の日数費やしても重合できなかった。触媒は空気や水分に敏感で、チタン系チグラナーターと違いアルミでの初期化がない。重合は外乱があると進行しない。

グローボックスの中で少量の実験は可能だか実験条件が制限され工場の要求に応えられない。文献の実験の部でも酸素や水分除去にスカベンジャーを用いて居る。勿論工場内は一度クリーンな状態になれば問題なく操業が出来る。

何故このポリマーに注目するかと言えば、ガソリントクの原料になる為の高付加価値と認識されているからだ。金属製のタンクと比較して軽量でエコであるという。いまだに金属製もあるようだが、このポリマーの特性であるブロー成型の生産性の良さが決め手でもある。ブロー成型でも複雑な金型に追従するし、比較的低温で熔融して冷却するとしっかり固まる。ポリエチレンといっても優れている。

ポリマー製ガソリントクは、高い耐久性を有している。加えて、金属製のタンクに比べて軽量であるため、燃費向上にも寄与する。



図1 ポリエチレン製ガソリントク

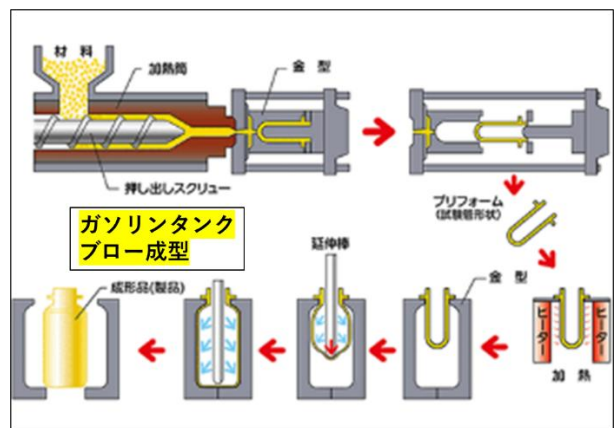


図2 ブロー成型のイメージ

図1と図2にガソリントクの外見とブロー成型の工程を示した。フィリップス触

媒の恩恵である。

## 2. フィリップス触媒

この触媒は、1951年フィリップス石油の研究者によって発見された、分子量や分子量分布、分岐度を制御することが出来る。酸化クロムをシリカなどに担持した触媒である。分子量分布が広いのは活性サイトが単一ではなく複数に散らばっている為であり、これは、ポリマー成形には重要な要件である。

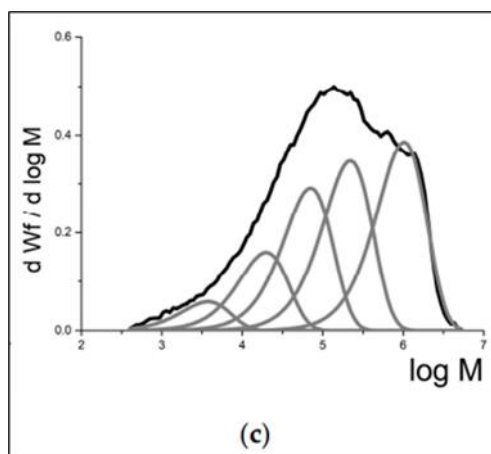


図3 マルチ活性点イメージ  
*Polymers 2023, 15, 4316*

## 3. 長鎖分岐

広い分子量分布に加えて長鎖分岐の存在も大きな特徴である。このスキームは一度ポリマーが成長し、その後に $\alpha$ 脱離し、再度マクロマーとして関与して長鎖分布になる様子を描いている (図4)。

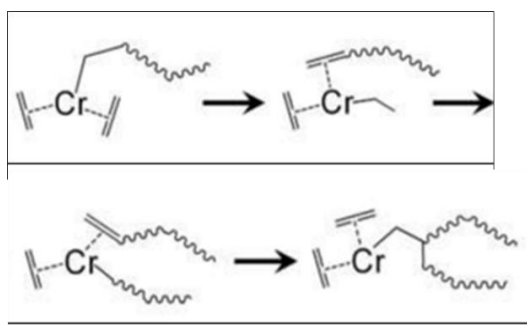


図4 長鎖分岐の生成機構スキーム  
*Catalysts 2021, 11, 842*

図4と同様に、フィリップス触媒ではなくメタロセン触媒で臭素をつけたマクロマーを作り、これを用いて長鎖分岐を合成している (図5)。フィリップス触媒では反応条件を選べばこれが出来ているのだから驚きだ。

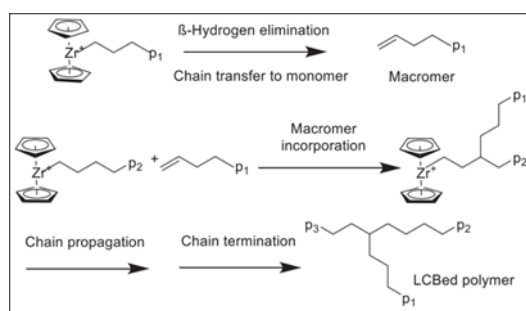


図5 メタロセンによる長鎖分岐合成  
*Macromol. Rapid Commun. 2024 45 2300746*

## 4. 長鎖分岐を含む分子量分岐

図6には、合成手段でメタロセン触媒を用いた長鎖分岐とフィリップス触媒で生成したポリマーの分子量分布を比較している。メタロセン触媒でのポリマーは活性点が均一に近くシャープな分布を示すが、フィリップス触媒での場合、長鎖分岐を含み分子量の大きい方にシフトしている。

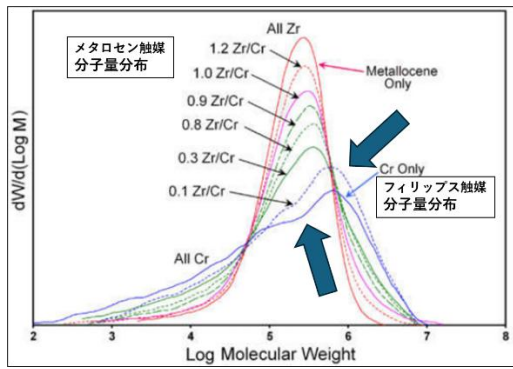


図6 長鎖分岐含有分子量分布比較  
*Catalysts 2021, 11, 842*

図7には、長鎖分岐の生成とポリマー収量との関係を示している。収量が少ない時、すなわち初期には長鎖分岐は高い割合で存在している。

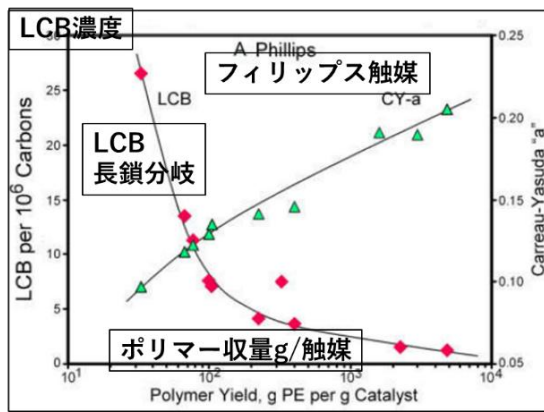


図7 長鎖分岐と収量との関係  
*Catalysts 2021, 11, 842*

LCB (Long-Chain Branching)は、時間と共にポリマー中の濃度が低下する。(ここでは取り上げないが CY-s 指標は緩和の分布を表す。)この図から推測であるが分岐度を反応条件で制御出来るが、実際にそうしているかはわからない。

最近の文献にシリカ担体の比較が報告されている。Grace という商業ベースのシリカ

が好ましく表面積が大きくはなく細孔は大きめである。

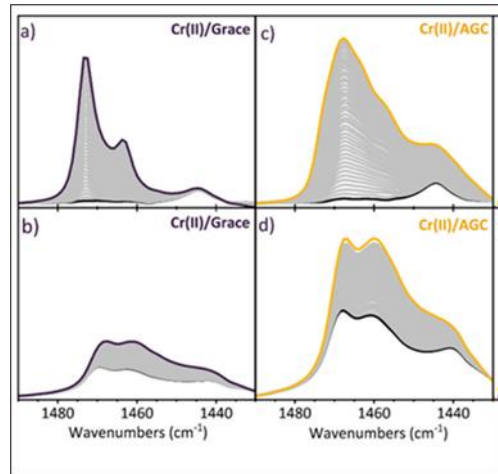


図8 シリカ担体の赤外線(IR)  
*Journal of Catalysis 453 (2026) 116493*

図8では2つの商業ベースシリカ担体を比較して赤外線で見るとエチレンの吸着の挙動を観察している。1-ヘキセンもみている。エチレンの場合、1470 cm<sup>-1</sup>のメチレン(CH<sub>2</sub>)は結晶性に関係しポリマー性情を示す。測定条件下でのデータはある。

## 5. レオロジー (流れ、粘性)

ブロー成型で期待する特性を發揮するにはレオロジーが必要である。ここで紹介する総説では一般論で示されている。まずは図9に示した絡み合いのトポロジー (形状) の影響を示している。

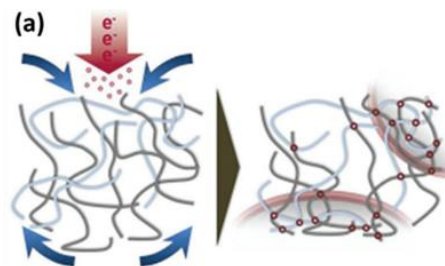


図9 ポリマーの絡み合い

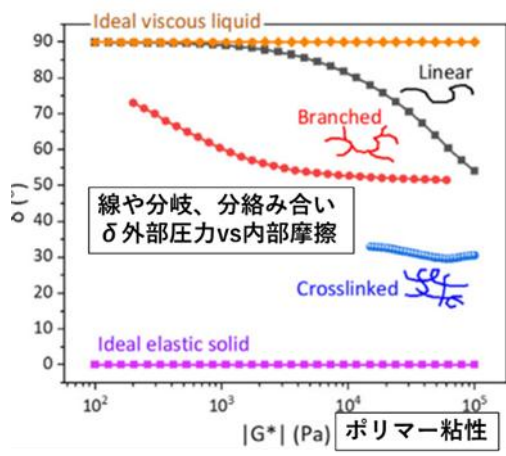


図 10 ブロー成型特性を発揮する源

*Progress in Polymer Science* 173 (2026)  
102068

今回の長鎖分岐、しかもフィリップス触媒で生成したポリマーは図 10 の「線状」と「分岐」の中間に位置すると思われる。

## 5、「触媒研究・開発」の面白さ（まとめ）

昔、強烈な印象だったフィリップス触媒を思い出して、概念は何となくわかったつもりでいたが、少しは整理できたかなと思っている。現在も操業しているが、文献ではわからない部分が多い。

触媒には反応条件の依存性があることは言うまでもなく、触媒は目的ではなく手段である。生成物が主役である。特にポリオレフィンを対象にすると生成物のレオロジーを概念だけでも知らないと折角の研究も生きてこない。

最後にこれまで調査が出来たのは産総研からお借りした検索が可能なパソコンがあったからで、感謝申し上げます。

(日付) 2026 年 3 月 31 日