

## 分岐ポリマーの溶液中の性質と分岐度の測定

高 木 利 治  
橋 本 勉  
松 木 忠 司  
田 中 勝 之

### Properties of Branched Polymer in Solution and Estimation of Degree of Branching

Toshiharu Takagi  
Tutomu Hashimoto  
Tadashi Matsuki  
Katsuyuki Tanaka

The column fractionation of linear and branched polyethylenes was carried out and molecular weight determination by light scattering and by osmometry followed for each fraction. Intrinsic viscosities  $[\eta]$  were measured in both good and  $\theta$  solvents, and various parameters such as  $K$ ,  $\nu$ ,  $\alpha\eta$  and  $g'$  relative to solution properties were discussed.

Dimensions of branched polymer chain in tri-chlorobenzene solution was estimated, Kurata's theory being applied.

The short chain branching effect on the polymer dimensions was discussed and it was suggested that the effect could not be ignored in low molecular weight region.

A reasonable equation in relation to branching index  $g$  and  $[\eta]$  was derived, the short chain branching effect was corrected, and the number of long chain branching in high pressure polyethylene was estimated.

#### 1 ま え が き

溶液物性の最近の目ざましい進歩によって、固有粘度や溶液中のポリマー分子の大きさなどの基本的な性質とポリマーの実用的特性の関連付けが、いろいろと試みられるようになった。本来、高分子の開発においては、重合条件、基礎物性および実用的特性の三者が常に平行して研究されなければならないものである。しかし現在のところでは、基礎物性の測定、あるいは解析が非常に困難であり、未解明のところが多いため、重合条件と実用的特性の関連が直接的に実験の繰返しによって、定められている場合が多い。

ポリマーを特徴づける基本的な要素は、分子量と構造であるが、一般に重合によって得られるものは、分子量と構造の異った分子の集合体である。したがって、観測

される性質は、個々の成分分子の性質と各分子の間の複雑な相互作用の結果の総括されたものである。この分子量の多分散性と構造の相異が、ポリマーの基礎物性を、むつかしくしている原因である。ポリエチレンは、基礎、実用共に物性の最もよく研究されているポリマーであるが、重合条件、基礎物性および実用的特性の三者の関連は、解明されているとはいえず、特にポリエチレンの特性に重要な効果をもたらす長鎖分岐構造については、その解析法も確立されていない現状である。

本報において、我々はポリエチレンの重合条件と分岐構造、特に重要な長鎖分岐との関連を検討することを目的として、以下の研究を行なった。

実験はまず、ポリマーをカラム分別法によって、分子量分布の狭い区分 (fraction) に分割する。つぎに、この分別試料について、分子量を測定し、粘度を良溶媒お

よび  $\theta$ - 溶媒で測定した。これらの測定結果から、現在までに研究されている種々のポリマーの溶液物性の理論的処理法と実験結果のうち、高圧法ポリエチレンに対して最も妥当と考えられる理論から、長鎖分岐構造の新しい解析法を導入した。

2 実験

[1] 試料

この研究に用いた試料は、表 I に示してあるように、分岐の異なる場合の 2 種の高圧法ポリエチレン A、B と中圧法ポリエチレン C である。

Table 1 Physical properties of polymer samples

Sample	Resin	Synthetic type	CH <sub>3</sub> /1000 C	MI	Density
A	NF280(6J055)	High press.	23.9	1.53	0.9242
B	NM208(6I004)	High press.	33.0	23.1	0.9241
C	Sholex 6050	Marlex type	2.5	5.0	0.960

[2] 分別条件

カラム： ステンレス製 68mmφ, 1500mm 長さ  
担体： セライト 545  
温度： 110°C ; A, B, 125°C ; C  
溶媒： キシレン  
非溶媒： ブチルセロソルブ  
流速： 200ml/hr  
分別後、キシレン-メタノールで、溶解-沈澱精製を行ない、減圧乾燥を一昼夜行なった。

[3] 極限粘度

極限粘度  $[\eta]$  はテトラリン溶液で 130°C で測定した。また、数種の資料については  $\theta$ - 溶媒である n-ドデカノールで 138°C<sup>5)</sup> で測定し、G. P. C. で使われる溶媒であるトリクロルベンゼンでも G. P. C. 測定と同一温度の 130°C で測定した。粘度計は希釈型ウッペローデ粘度計を使った。

[4] 浸透圧

浸透圧測定は、A については、p-キシレンで 110°C で行ない、B、C は 130°C でテトラリン中で行なった。浸透圧計は、Mechrolab 502 High Speed Membrane Osmometer を使用し、半透膜は Carl Schleicher & Schunell Co. 製の O-8 membrane を使った。

[5] 光散乱

光散乱測定は島津製 GP-21 型光散乱光度計を使用した。溶媒は  $\alpha$ -CN を使用し、30, 35, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135° の角度で測定した。dn/dc は -0,193 ; 100°C<sup>25)</sup> を用いた。波長は 5460 Å であり<sup>23)</sup> 装置恒数の補

正は、ベンゼンの R<sub>90</sub> (16.3 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>)<sup>24)</sup> を用いた。検量は標準ポリエチレン (M<sub>w</sub> = 257,000) の測定で行ない、数%の誤差でよい一致を示した。

3 結果と考察

[1] 極限粘度  $[\eta]$  と分子量の関係

分別した各試料の光散乱、浸透圧法による分子量の測定値、およびテトラリン、トリクロルベンゼン、n-ドデカノール中での極限粘度の測定結果を表 II に示す。

Table 2 Experiment data of M<sub>w</sub>, M<sub>n</sub>, and  $[\eta]$  for polyethylene fractions

Fract-ion	Molecular weight		Intrinsic viscosity		
	M <sub>w</sub> (x10 <sup>-4</sup> )	M <sub>n</sub> (x10 <sup>-4</sup> )	Tetralin at 130°C	Dodecanol-1 at 138°C	TCB at 130°C
A-1			0.108		
2			0.158		
3			0.165		
4			0.230		
5			0.248		
6					
7					
8			0.360		
9			0.395		
10	2.04		0.360	0.271	0.386
11	2.46	1.85	0.440	0.259	0.430
12			0.502		
13	2.94	2.14	0.509	0.345	0.492
14		2.29	0.562		
15	3.92	2.79	0.570	0.355	0.590
16	3.53		0.615	0.402	
17		4.69	1.000		
18		7.83	1.080		
19-2		3.44	0.690		
19-3		4.26	0.791		
19-4	6.62	4.76	0.891	0.540	0.890
19-5	10.1		1.080		
19-6	15.6	13.9	1.331	0.664	1.391
19-7		15.6	1.759		
19-8		15.4	1.648		
20-1		4.46	0.825		
20-2		6.99	1.040		1.000
20-3		9.38	1.313		
20-4	31.3	19.1	1.765	0.758	1.780
21-1			0.972		
21-2			0.830		
21-3		6.74	1.088		

21-4		10.2	1.361		
21-5	20.0	17.0	1.815	0.793	1.525
21-6	44.4	29.7	2.290	0.820	2.067
21-7		20.8	2.047		
<hr/>					
B-1			0.122		
2			0.110		
3			0.145		
4			0.200		
5			0.230		
6			0.288		
7			0.282		
8			0.310		
9			0.345		
10			0.360		
11		1.69	0.415		
12			0.410		
13			0.448		
14			0.511		
15			0.490		
16	3.7	3.72	0.560	0.365	0.523
17			0.590		
18	5.3	4.54	0.625	0.402	0.640
19			0.679		
20			0.810		
21		8.95	0.852	0.505	0.785
22			0.885		
23			0.911		
24	11.93	16.0	0.988	0.552	0.981
25			1.169		
26	23.4	24.2	1.310	0.560	1.158
27	66.6	64.7	1.490	0.630	1.451
28			1.802		
29	135.1	93.2	1.830	0.721	1.618
<hr/>					
C-1			0.089		
2			0.110		
3			0.098		
4			0.100		
5					
6			0.109		
7			0.132		
8			0.160		
9			0.211		
10			0.276		
11			0.330		
12			0.351		
13			0.349		
14			0.455		
15			0.504		
16			0.568		

17		2.50	0.669	0.445	0.581
18			0.637		
19		2.97	0.766	0.510	0.728
20			0.811		
21		3.63	0.980	0.711	1.010
22			1.105		
23		5.85	1.352	0.821	1.410
24		9.62	1.892	0.929	1.752
25		10.7	2.027	0.850	2.027
26			4.150		
27		25.0	5.280	0.964	5.520

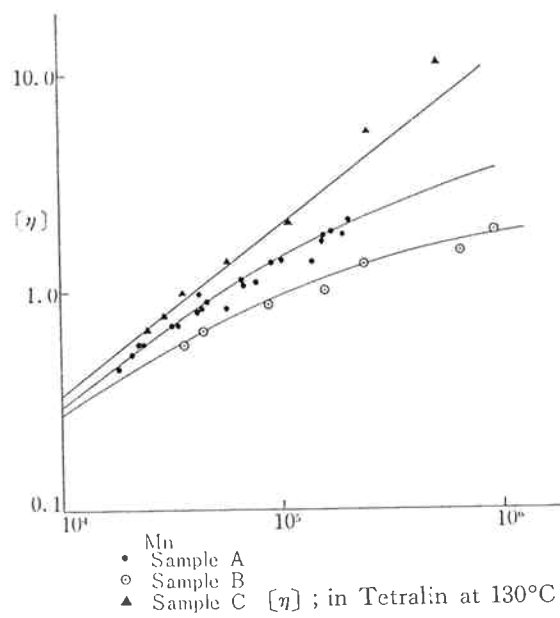


Fig. 1 Log[η] vs. log Mn for fractions of branched and linear polyethylene

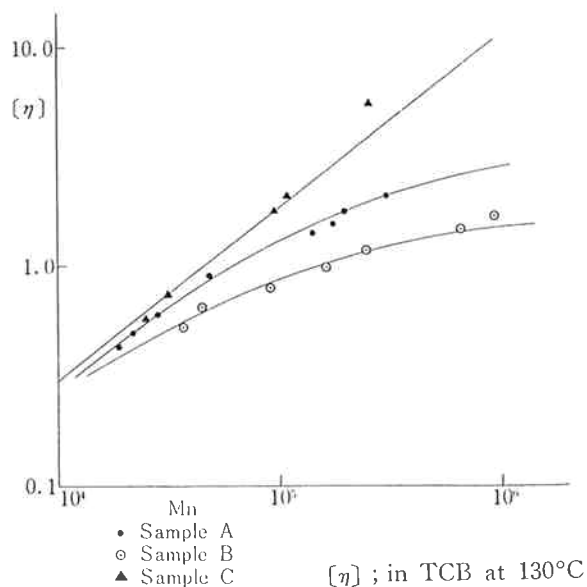
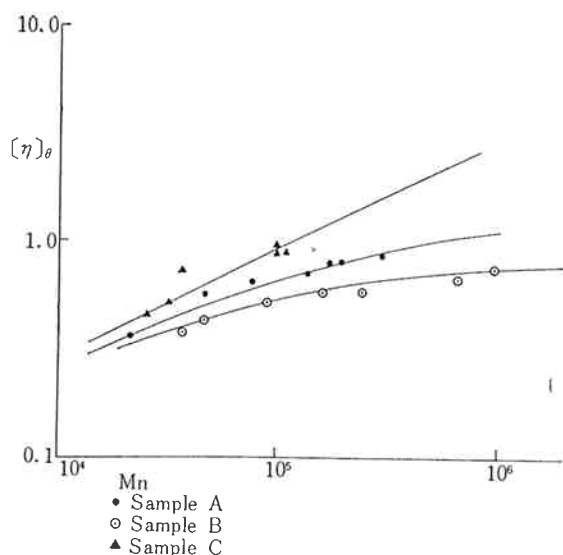


Fig. 2 Log[η] vs. log Mn for fractions of branched and linear polyethylene



$[\eta]_{\theta}$ ; in Dodecanol-1 at 138°C

Fig. 3 Log  $[\eta]_{\theta}$  vs. log  $M_n$  fractions of branched-and linear polyethylene

Fig. 1~3 はA, B, Cの各フラクションについて良溶媒(テトラリン, トリクロルベンゼン)と $\theta$ -溶媒(n-ドデカノール)中における $[\eta]$ を $M_n$ に対してプロットしたものである。Floryの $\theta$ -温度は分岐によって影響を受けないことは, ThurmondとZimm<sup>7)</sup>によって実験的に示されており, 理論的にも,  $\theta$ -温度は分岐に無関係になる。テトラリン, トリクロルベンゼン中の $[\eta]$ は, 同一分子量では大体同じ値を示す。しかし高分子量領域では $[\eta]_{\text{TCB}}$ が少し小さくなる傾向がある。Cについて各溶液中で得られたMark-Howinkの式を次に示す。

$$[\eta]_{\text{Tet } 130^{\circ}\text{C}} = 2.7 \times 10^{-4} M_n^{0.77} \quad (1)$$

$$[\eta]_{\text{TCB } 130^{\circ}\text{C}} = 2.3 \times 10^{-4} M_n^{0.78} \quad (2)$$

$$[\eta]_{\text{Dod } 138^{\circ}\text{C}} = 2.8 \times 10^{-3} M_n^{0.5} \quad (3)$$

表IIIに今日までに報告されているポリエチレンについてのMark-Howinkの式をあげた。同一の測定条件でも, 相当のばらつきがあるが, これは測定に用いた試

Table 3 Values of the constant K and  $\nu$  in the Mark-Houwink-Sakurada Equation,  $[\eta]=KM^{\nu}$

Polymer type	Solvent	Temp. °C	K·10 <sup>5</sup>	$\nu$	Range M·10 <sup>4</sup>	Method	Ref.	
Low pressure	Tetralin	105	16.2	0.83	13-57	L. S	3	
		105	16.5	0.83	12-17	L. S	2	
		120	23.6	0.78	5-100	L. S	1	
		120	32.6	0.77	0.3-50	L. S	3	
		130	37.8	0.72	8-17	L. S	3	
		130	43.5	0.76	2-30	O. S	1	
		130	51	0.725	0.4-10	O. S	1	
		130	46.0	0.72	12-62	L. S	2	
		130	27	0.77	2-40	O. S	**	
		$\alpha$ -CN	125	43	0.67	5-100	L. L	1,3
			125	138	0.58		L. S	3
			125	18.4	0.78	5-100	L. S	3
		Decalin	129	27.1	0.71	5-100	L. S	1,3
			135	62	0.71	6-34	L. S	1,3
	135		46	0.73	3-64	L. S	1,3	
	135		67.7	0.67	3-100	L. S	3	
	135		53.1	0.70	2-50	O. S	4	
	p-xylene	135	44.0	0.71	2-50	L. S	4	
		100	16.5	0.83	1-20	L. S	1	
		105	16.2	0.83	12-17	L. S	2	
105		16.5	0.83	13-50	L. S	3		
Paraffin wax ( $M_n=360 \pm 10$ ) Dodecanol-1*	105	17.6	0.83	1-18	O. S	3		
	150	(42)	(0.65)	0.04-11	L. S	3		
		138	280	0.5	2-40	O. S	**	

High pressure	D.P.E.* <sup>b</sup>	138	320	0.5	8-32	L. S	5
	T.C.B. <sup>c</sup>	158.7	22	0.5	2-30	L. S	6
	p-Xylene	130	23	0.78	2-40	O. S	**
		75	135	0.63	0.2-7.6	O. S	1,3
	81	105	0.63	1-10	O. S	1	
	100	16.5	0.83	1-20	L. S	1	
Decalin	70	38.73	0.738	0.2-3.5	O. S	1,3	

a ;  $\alpha$ -Chloronaphthalene  
b ; Diphenyl Ether

c ; tri-Chlorobenzene  
\* ;  $\theta$ -solvent

\*\* ; this work

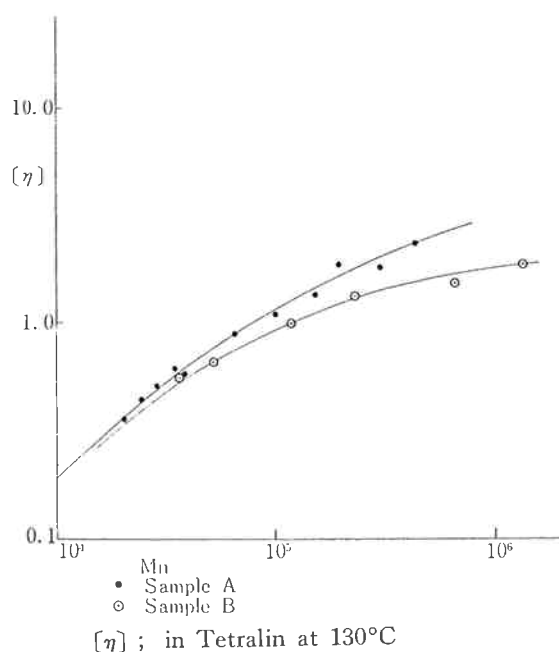


Fig. 4 Log $[\eta]$  vs. log  $M_w$  for fractions of branched polyethylene

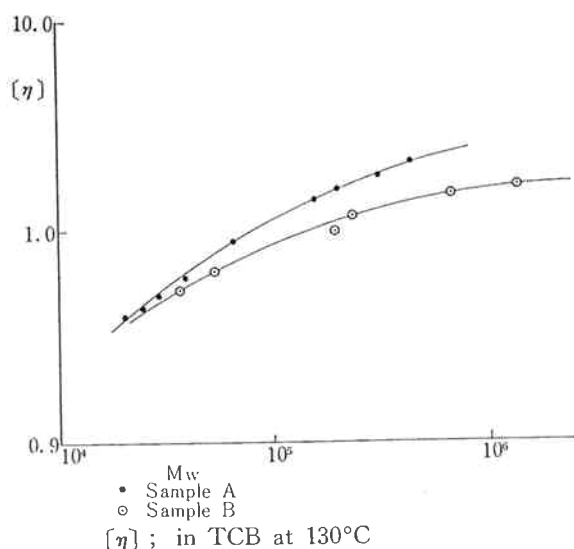


Fig. 5 Log $[\eta]$  vs. log  $M_w$  for fractions of branched polyethylene

料の分子量分布が異なることによるものと思われる。光散

乱によって測定された $M_w$  と  $[\eta]$  との関係を Fig. 4~6 に示した。

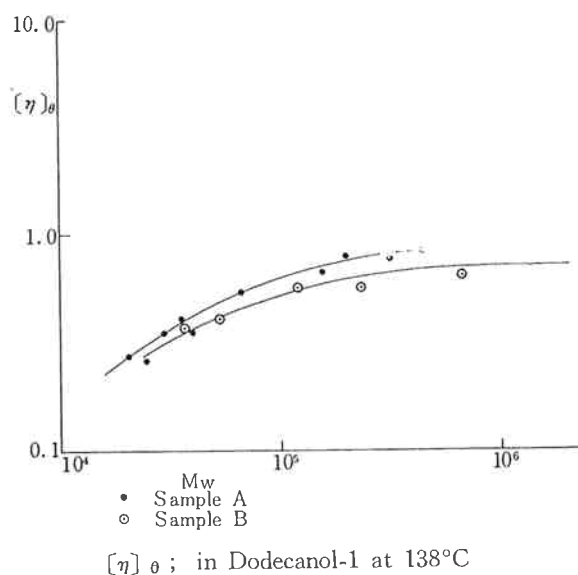


Fig. 6 Log $[\eta]_{\theta}$  vs. log  $M_w$  for fractions of branched polyethylene

## [2] $g'$ と分子量の関係

同一分子量の直鎖状および分岐ポリエチレンについて  $[\eta]$  の比を  $g'$  と定義する。

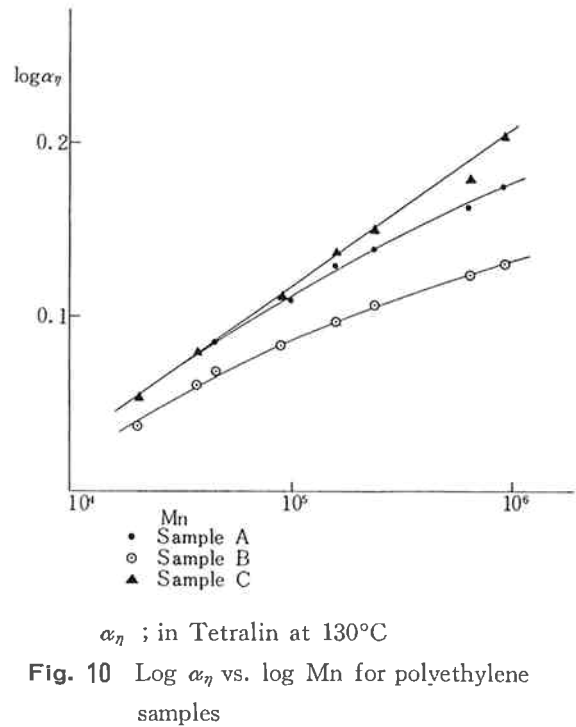
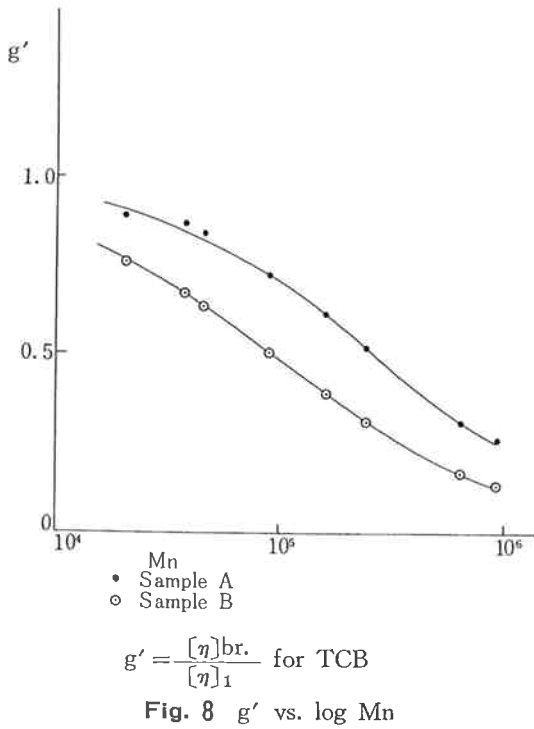
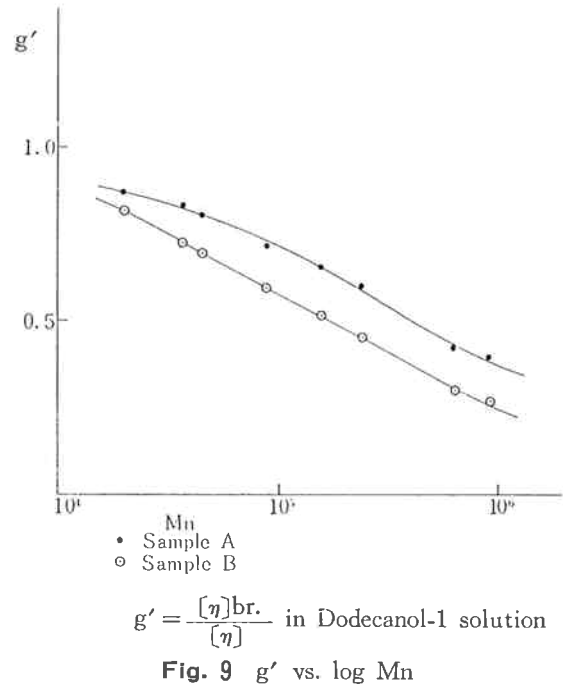
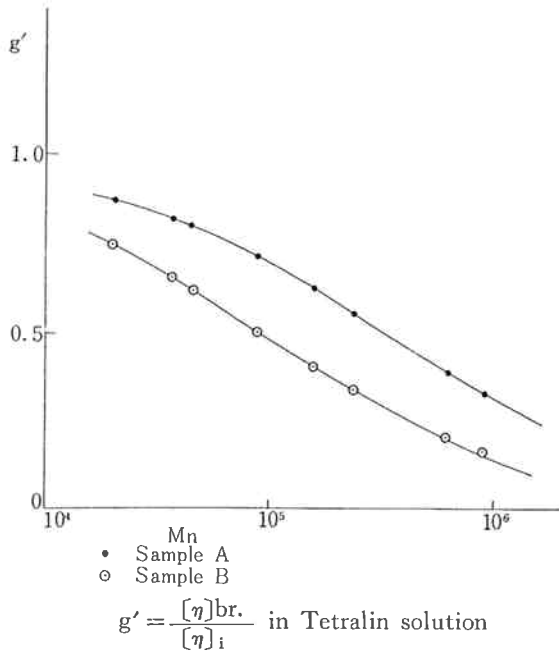
$$g' = [\eta]_{br} / [\eta]_e \quad (4)$$

Fig. 1~3 から、テトラリン、トリクロルベンゼン、 $n$ -ドデカノールの各溶媒中での  $g'$  を求めた。Fig. 7~9 は分子量に対して  $g'$  をプロットした曲線である。

Fig. 7 と 8 と比較すると、A, B とともに分子量約  $10^4$  を境にして、低分子量側ではトリクロルベンゼン中の  $g'$  がやや大きく、高分子量側では逆に、その差が大きくなっている。 $\theta$ -溶媒中の  $g'$  は  $[\eta]_{TCB}$  の低分子量領域の例外を除いて、良溶媒中の  $g'$  より大きい。

$$[\eta]_{\theta br} / [\eta]_{\theta e} > [\eta]_{br} / [\eta]_e \quad (5)$$

さらにこの差は、分岐が多い程、また分子量が大きくなる程大きくなっている。Thurmond と Zimm<sup>7)</sup> はポリスチレンについての実験から  $g' \approx g'_e$  であることを示している。(5) 式の結果は Stockmayer and Fixman<sup>8)</sup>



の理論的予想には一致するが、Krigbaum, Trementozzi<sup>9)</sup>の説とは逆である。

[3] Expansion factor  $\alpha$  と分子量、分岐との関係  
Flory の expansion factor  $\alpha$  は次式で定義される。

$$\alpha^2 = \frac{\langle S^2 \rangle}{\langle S^2 \rangle_0} \quad (6)$$

$\langle S^2 \rangle$ ,  $\langle S^2 \rangle_0$  はそれぞれ同一分子量における、良溶媒、 $\theta$ -溶媒中のポリマーの回転半径の平均である。  
Fig. 10, 11 はA, B, Cの各フラクションについてテ

トラリン、トリクロルベンゼンに対する expansion factor  $\alpha$  を分子量に対してプロットしたものである。 $\alpha_\eta$  についても Krigbaum<sup>9)</sup> 等の説と逆の結果が得られた。すなわち  $\alpha_\eta$  は分子量と共に増大し、分岐の少ないもの程大きい値を示した。ポリマー鎖の流体力学的半径は、排除体積が増大するにつれて増大するが、増大の仕方は統計力学的半径より少し遅れる。Kurata<sup>1)</sup> らは、 $\alpha_\eta$  を(7)式のように定義し、 $\alpha_\eta$  のあまり大きくない範囲で、近

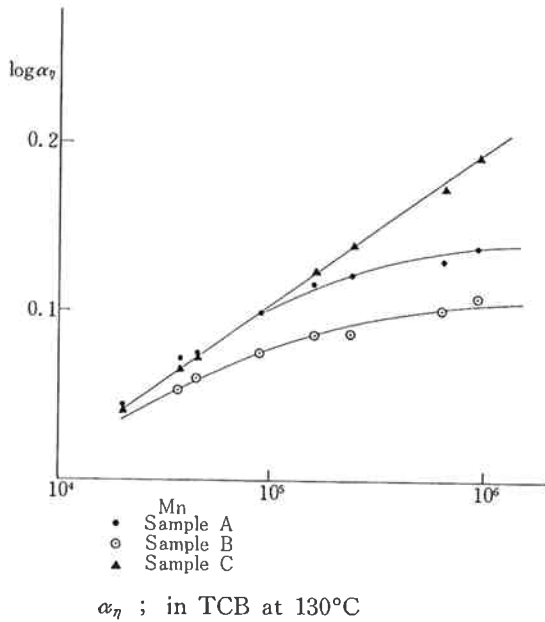


Fig. 11 Log  $\alpha_\eta$  vs. log  $M_n$  for polyethylene samples

$\alpha_\eta$  ; in TCB at 130°C

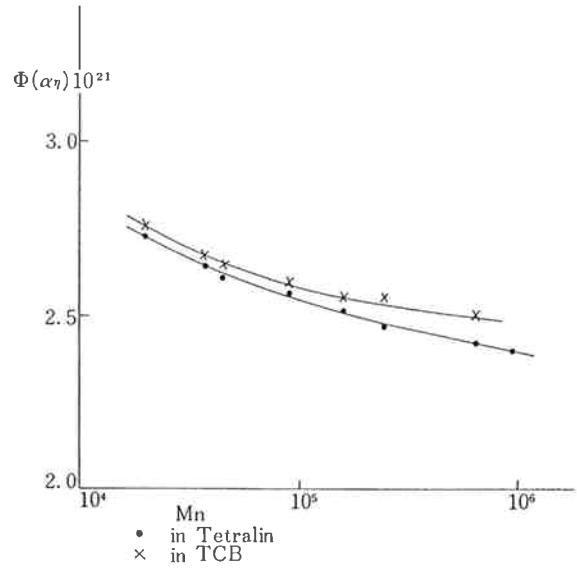


Fig. 13 Variation of viscosity parameter  $\Phi$  with log  $M_n$  for Sample B

似式(8)を導いた

$$\alpha_\eta^3 = [\eta] / [\eta]_\theta \quad (7)$$

$$\alpha_\eta^3 = \alpha^{5/2} \quad (8)$$

さらに彼等は、良溶媒中では Flory-Fox の粘度式(9)における Flory Const.  $\Phi$  は(10)式により補正されるべきであることを主張している。

$$[\eta] = \Phi \langle R^2 \rangle^{3/2} / M \quad (9)$$

$$\Phi = \Phi_0 (\alpha_\eta / \alpha)^3 = \Phi_0 \alpha_\eta^{-5/3} \quad (10)$$

$$\Phi_0 = 2.87 \times 10^{21} \quad (\theta\text{-溶媒中})$$

R : 高分子の両端間距離

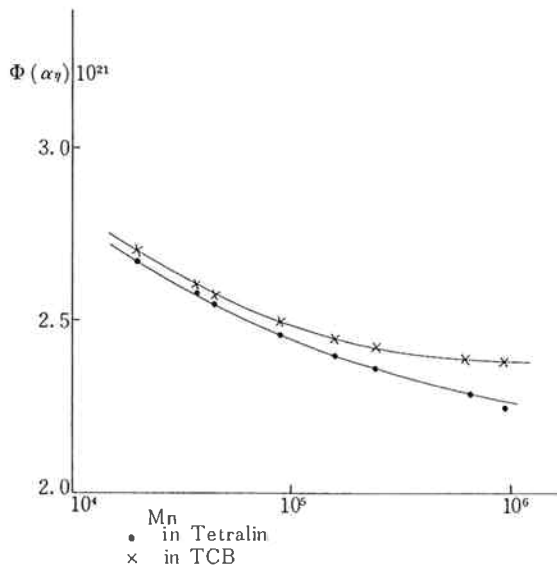


Fig. 12 Variations of viscosity parameter  $\Phi$  with log  $M_n$  for Sample A

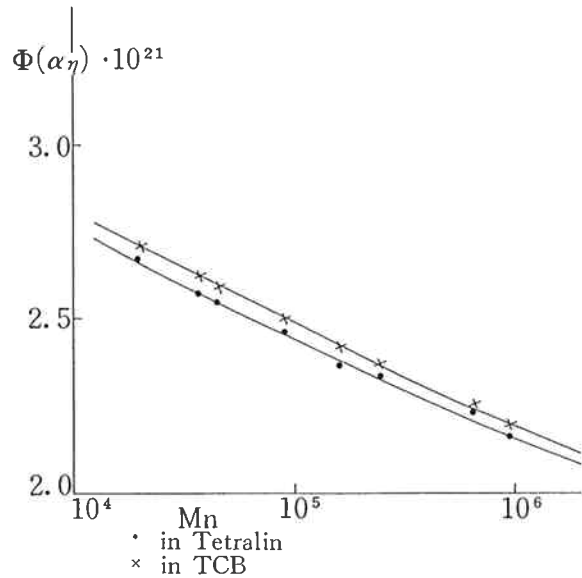


Fig. 14 Variations of viscosity parameter  $\Phi$  with log  $M_n$  for Sample C

Fig. 12~14は A, B, Cについて、(10)式によって、 $\alpha_\eta$  に対する Flory Const.  $\Phi(\alpha_\eta)$  の変化を示したものである。

横軸は Fig. 10, 11 を用いて分子量軸に換算した。

同じ分子量に対する極限粘度を  $\theta$ -溶媒とトリクロロベンゼンについて Fig. 5, 6 のグラフから求め、(7)式によって  $\alpha_\eta$  を計算する。この  $\alpha_\eta$  値を用いて(10)式より  $\Phi(\alpha_\eta)$  を計算し、トリクロロベンゼン中で 130°C における  $\langle R^2 \rangle$  を計算した結果を Fig. 15 に示す。

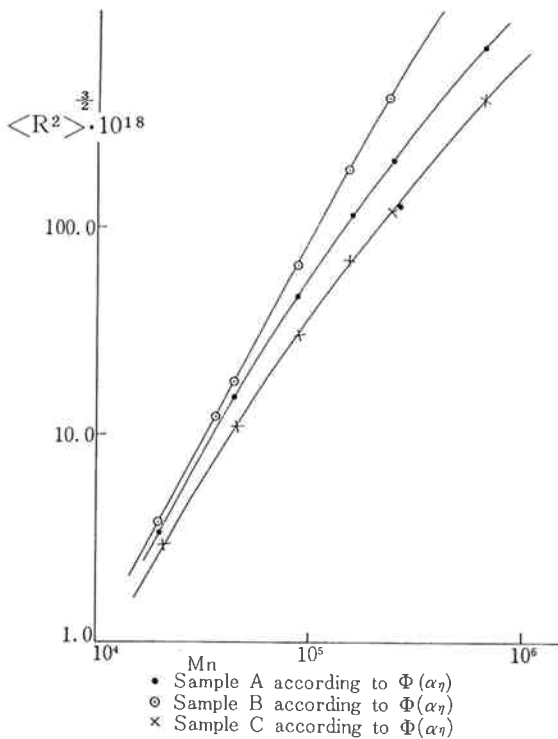


Fig.15  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$  in TCB at 130°C vs.  $\log M_n$

[4]  $g'$  と  $g$  の関係

Zimm と Stockmayer<sup>10)</sup> によって  $g$  は同じ分子量の単分散ポリマーに対して、次式の様に定義されている。

$$g = \frac{\langle S^2 \rangle_{\text{obr}}}{\langle S^2 \rangle_{\text{ol}}} \quad (11)$$

$\langle S^2 \rangle_{\text{obr}}$ ,  $\langle S^2 \rangle_{\text{ol}}$  はそれぞれ直鎖状および分岐ポリマーの  $\theta$ - 溶媒中の回転半径の 2 乗である。

Flory-Fox の粘度式が分岐ポリマーについても成立するとすれば、 $g'$  と  $g$  との関係は(4), (11)式より  $g' = g^{3/2}$  となる。しかし極限粘度測定から得られる流体力学的回転半径は、光散乱で測定される統計力学的回転半径と同じようには分岐の影響を受けない。<sup>8)</sup>  $g'$  は一般に次式のように考えられて、 $\epsilon$  は  $3/2$ ,<sup>11)</sup>  $1$ <sup>8)</sup>,  $1/2$ <sup>12)</sup> のような色々な値が示されている。それぞれのタイプの分岐の分子のディメンジョンへの影響は、次の様な順で小さくなっている。<sup>13)</sup>

star > random branching > random branching

(randomly spaced branches) (regularly spaced branches)

> comb type branching > comb-type branching

(randomly spaced branches) (regularly spaced branches)

したがって regularly spaced branch は randomly spaced branch よりも  $g$ -値に、より大きな影響を及ぼ

す。

分岐ポリエチレンについては、 $\epsilon < 1$  では分岐数を異常に過大評価するといわれている。<sup>14)</sup>

Moore<sup>15)</sup>, Guillet<sup>16)</sup> は、 $\epsilon = 3/2$  として、比較的妥当と考えられる  $g$  値を計算している。しかし高压法ポリエチレンにおける分岐の機構は random branching であり、分岐の効果は、星型に近い効果を Molecular Dimension の減少に与へると考えられる。Kurata<sup>17)</sup> は統計的に random に分岐した分子の高分子量領域における  $\log[\eta]$  対  $\log M$  の曲線の勾配が 0.20 になるという結果が、一般性のあるものであれば、次式が導かれると主張している。

$$g' = g^{0.6} \quad (13)$$

この  $\epsilon$  の値は、星型 polymer に適用されている  $\epsilon = 1/2$  に近い値である。我々のデータ (Fig. 3) においても  $\theta$ - 溶媒中での  $\log[\eta]$  対  $\log M$  のプロットは、高分子量領域で勾配は 0.1~0.2 の値を得る。Trementozzi<sup>18)</sup> も分岐ポリエチレンについて、勾配が 0.16 になることを報告している。したがって分岐ポリエチレンに対しては  $\epsilon = 0.6$  が選ばれるべきであり、その場合に生じる分岐数の過大評価に対して、合理的な補正法が、考えられなければならない。

我々はここで、Zimm と Stockmayer<sup>10)</sup> が Monodisperse flexible chain polymer について、 $g$  と分岐数  $n$  の関係式を導いた時の仮定を再確認する必要がある。

$$g_f(m) = \frac{3}{(f-1) + 3} \left( 1 + \sum_{j=1}^n (f-1)^j \frac{j}{i} \frac{\pi}{n-i} \right) \quad (14)$$

$n$  : 一分子当りの分岐点の数

$f$  : 分岐点の官能性

ここではつぎのことが仮定されている。ポリマーはすべて一分子当り  $n$  個の分岐点を持った均一な分子量を持っているものとする。しかし、変化する長さを持った分子鎖のすべての可能な配列は等しい頻度で起るとする。したがって(14)式から求められる  $n$  には短鎖分岐も含まれている。このことは Ham<sup>19)</sup> の示している計算例からも容易にわかる。

ポリエチレンについては、短鎖分岐と長鎖分岐のできる機構が異なることから(14)式をポリエチレンの長鎖分岐の定量に適用できるようにするためには、(14)式の導入の過程で分岐の長さを限定する条件を入れるべきであり、さらに短鎖分岐のみによる  $g$  に対する効果を消去する必要がある。

[5]  $g$  への短鎖分岐の効果の補正



Stockmayer は短鎖分岐が等間隔に分布している regularly spaced branch の monodisperse な系を考え、 $g's$  を計算した。

$$g's_{\text{short branch}} = \frac{1}{S+1} [1+S(1-2f+2f^2-2f^3)+S^2(-f+4f^2-f^3)] \quad (15)$$

S : 一分子当りの短鎖分岐の数

f : 分岐の部分の長さ

高圧法ポリエチレンの短鎖分岐は、重合条件に関係なくエチルとブチルより成っており、その存在割合は1:1である。<sup>20) 21)</sup> 短鎖分岐の数は分子量に対して右下りの曲線を描く傾向がある。この分岐度分布のひろがりや重合系の温度分布の広さを反映しているといわれている。<sup>22)</sup> しかし大ざっぱな近似として、短鎖分岐の数は分子量に依存しないと仮定してもよい。<sup>16)</sup>

いま一つの Whole Polymer から分別された各フラクションの短鎖分岐数は等しく、分岐はC数2と4が等しい確率で存在すると仮定して  $g's$  を計算した。Fig. 16 に式 (15) によって、メチル、ブチル分岐に対して計算した  $g's$  値を示す。図中の横軸は  $CH_3/100C$  を目盛った。

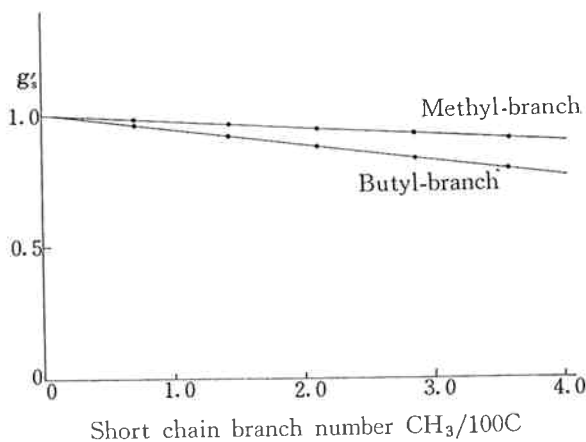


Fig. 16 Variation of  $g's$  with short-chain branching (mol. wt.=10,000)

いま短鎖分岐の総数を  $m$  とするとエチル、ブチル分岐数はそれぞれ  $m/2$  となり、全体としての  $g's$  の値はそれが1に近い時は次の式で近似することができる。

$$g's_m = 1 - \left\{ (1 - g_{S,m/2}^{\text{Ethyl}}) + (1 - g_{S,m/2}^{\text{Butyl}}) \right\} \\ = g_{S,m/2}^{\text{Ethyl}} + g_{S,m/2}^{\text{Butyl}} - 1 \quad (16)$$

したがって長鎖分岐数を計算する場合、 $g$  値について短鎖分岐による寄与  $g's$  を補正しなければならない。<sup>1)</sup> 長鎖分岐のみによる  $g_{\text{corr}}$  値は  $\theta$ -溶媒中の  $g'_0$  を用いて (13) 式から求めた値を  $g'_0$  とすると

$$g_{\text{corr}} = 1 - \{ (1 - g'_0) - (1 - g's) \} \\ = (1 - g's) + g'_0 \quad (17)$$

表4にA, Bについての branching Index,  $g_{\text{corr}}$  および分岐数の計算値,  $n$  を示す。低分子量領域では粘性に対して、短鎖分岐の寄与が非常に大きく、無視できないことを示している。

Table 4 Long chain branch numbers of high pressure polyethylene

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	$g'$	$g'_0$ *	$g_{\text{corr}}$ **	$n$
A	93.2	0.396	0.214	0.326	13
	64.7	0.423	0.241	0.353	
	24.2	0.599	0.427	0.539	
	16.0	0.655	0.495	0.607	
	8.95	0.714	0.572	0.684	
	4.54	0.805	0.700	0.812	
	3.72	0.830	0.735	0.847	
2.0	0.867	0.785	0.897	1.3	
$g's = 0.888$					
B	93.2	0.274	0.117	0.267	18
	64.7	0.295	0.132	0.282	
	24.2	0.453	0.270	0.420	
	16.0	0.518	0.334	0.484	
	8.95	0.595	0.422	0.572	
	4.54	0.695	0.546	0.696	
	3.72	0.726	0.584	0.834	
2.0	0.816	0.712	0.862	1.7	
$g's = 0.850$					

\*  $g'_0 = g'_0$

\*\*  $g_{\text{corr}} = g'_0 + (1 - g's)$

#### 4. 結論

1) 直鎖状および重合条件の異なる2種の分岐ポリエチレンを分別し、光散乱、浸透圧法によって分子量を測定した。

2) 各分別フラクションについて、良溶媒(テトラリン、トリクロロベンゼン)および $\theta$ 溶媒(n-ドデカノール)中で極限粘度を測定し、溶液物性における種々のパラメーター、 $k'$ ,  $\nu$ ,  $\alpha_\eta$ ,  $g'$  を求めた。

3) Kurataの理論を用いてT. C. B. 溶液中での分岐ポリエチレンのディメンジョンを推定した。

4) ポリマー分子のディメンジョンに対する短鎖分岐の効果を検討し特に低分子量領域では無視できないことを示した。

5) 粘度測定から、Branching Index  $g$  を求めるための、適当な関係式を導入し、短鎖分岐による効果を補正した Branching Index を求めた。高圧法ポリエチレン

の分別フラクションの長鎖分岐の数を推定した。

以上の検討は、2種類の高圧法ポリエチレンについて行なったもので、重合条件が異なる種々の試料について、さらに分布の狭い ( $M_w/M_n \geq 1.1$ ) フラクションを作り、分子量、粘度についてもより正確なデータを用いて検討する必要がある。

### 文 献

- 1) M. Kurata H. M. Stockmayer ; *Fortschr. Hoch-Poym. Forsch.*, Bd 3, 196, (1963).
- 2) M. L. Miller; "The structure of polymers", Reinhold Publishing Corp., New York, (1966).
- 3) J. Brandrup and E. H. Immergut ; "Polymer Handbook", Interscience Publishers, New York, (1966).
- 4) "National Distillers' Research Report," Polymer Structure and Additives, June, (1966).
- 5) C. J. Stacy and R. L. Arnet ; *J. Phys. Chem.*, 69, 3109, (1965).
- 6) 中野, 田村, 黒田 : "Discussion of high polymers preprint", p. 173, (Nov. 1966).
- 7) C. D. Thurmond and B. H. Zimm ; *J. Polymer Sci.*, 8, 477, (1952).
- 8) W. H. Stockmayer and M. Fixman ; *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 57, 334, (1953).
- 9) W. R. Krigbaum and Q. A. Trementozzi ; *J. Polymer Sci.*, 28, 295, (1958).
- 10) B. H. Zimm and W. H. Stockmayer ; *J. Chem. Phys.*, 17, 1301, (1949).
- 11) A. K. Kron and O. B. Ptitsyn ; *Vyskomolekul Soedin*, 5, 397, (1963).
- 12) B. H. Zimm and R. W. Kilb ; *J. Polymer Sci.*, 37, 19, (1959).
- 13) Kurata, Fukatsu *J. Chem. Phys.*, 40, 2934, (1961),
- 14) H.V.L. Schuurmans ; *J. Polymer Sci.*, 57, 557, (1962),
- 15) L. D. Moore, Jr., G. R. Greear and J. O. Sharp ; *J. Polymer Sci.*, 59, 339, (1962).
- 16) J. E. Guillet ; *J. Polymer Sci.*, A-1, 2869, (1963).
- 17) M. Kurata ; "Properties and synthesis of copolymers", p. 27, (Jan. 1967).
- 18) Q. A. Trementozzi ; *J. Polymer Sci.*, 23, 887, (1957).
- 19) J. S. Ham ; *J. Chem. Phys.*, 26, 625, (1957).
- 20) A. H. Willbourn ; *J. Polymer Sci.*, 34, 569, (1959).
- 21) 岡田 ; "住友化学", 27, (Jan. 1966).
- 22) Shirayama, Okada and Kita ; *J. Polymer Sci.*, A-3, 907, (1965).
- 23) D. C. I. Carr and B. H. Zimm ; *J. Chem Phys.*, 18, 1616, (1950).
- 24) "Private paper from Shimadzu Industry"
- 25) R. Chiang and J. H. Rhodestobe ; "Polymer Handbook" Interscience Publishers, New York, (1966).