

分岐ポリマーの溶液中の性質と分岐度の測定 (2)

高	木	利	治
橋	本		勉
田	中	勝	之
固	屋	義	巳

Properties of Branched Polymer in Solution and Estimation of Degree of Branching [II]

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto
Katsuyuki Tanaka
Yoshimi Koya

Commercial high pressure polyethylenes polymerized at various conditions, linear polyethylene, and ethylene butene-1 copolymer were fractionated by a large-scale column elution fractionator.

Fractions having very narrow molecular weight distribution were obtained over a very broad molecular weight range.

For some fractions from each resin, number average molecular weight, second Virial coefficient, intrinsic viscosity in tetralin at 130°C, intrinsic viscosity in dodecanol at 138°C (θ -Temp.), and the short chain branch were measured.

By adjusting the short chain branching that affects $[\eta]_0$, an improvement was made for the measurement of long chain branch reported in the previous report¹³⁾.

Thus, the long chain branching in high pressure polyethylenes was estimated by this new method.

1. 序 論

高圧法ポリエチレンの特性に影響を与える主な因子は分子量、分子量分布、分岐構造である。このうちで分子量、分子量分布、および短鎖分岐構造については、すでに詳しい研究^{1)~2)}がなされている。しかしながら分子間連鎖移動によって生ずる長鎖分岐構造の測定に関する報文は数報^{3)~5)}を数えるのみでありその内容も十分なものではない。

このような長鎖分岐の存在は高分子のメルトレオロジカルな性質に大きな影響を与え、ポリマーの加工特性を規定する重要な要因となっている。したがって高圧法ポリエチレン中の長鎖分岐構造を解明することは単に学問上の興味ばかりでなく、工業的にも非常に重要なことで

ある。

理論的には、Zimm-Stockmayer⁶⁾、Zimm-Kilb⁷⁾、倉田^{8)~9)}により長鎖分岐の測定法は確立されたといっても過言ではない。しかし高圧法ポリエチレンの長鎖分岐の測定は、分岐構造が異なる短鎖分岐が共存していることと、希薄溶液における実験的困難さも手伝って、非常に困難なものとなっている。

筆者等は前報¹³⁾において高圧法ポリエチレンの長鎖分岐の測定を試みたが今回その方法を再検討し、いくつかの改良を試みた。そして、多種の重合条件の異なる高圧法ポリエチレンの長鎖分岐を測定した。

2. 実 験

〔1〕試 料

この研究に用いた試料は Table 1 に示す。重合条件の異なる 9 種の高圧法ポリエチレンと標準物質として用いる直鎖状ポリエチレンおよびエチル分岐のみ存在するエチレンとブテン-1 との共重合体である。Table 1 の A~I は種々重合条件の異なる高圧法ポリエチレン, J は共重合体, K は直鎖状ポリエチレンである。

Table 1 Characteristics of Materials Used

Sample	M.I.	Density	CH ₃ /1000C	Mn	Mw	Q= Mw/Mn
A	1.25	0.917	39.9			
B	3.29	0.916	40.1			
C	8.07	0.914	48.5			
D	22.6	0.915	42.5	20,600	386,000	18.7
E	3.12	0.924	27.1	27,900	201,000	7.21
F	7.81	0.924	28.4	28,900	189,000	6.53
G	4.52	0.928	23.7	23,500	149,000	6.33
H	8.0	0.928	22.0	21,100	89,300	4.24
I	21.0	0.928	23.6	11,600	41,800	3.60
J	8.7	≤0.94	22.7			
K	5.0	0.96				

[2] 分別法

分子量分布の狭い分別物を得るためにカラム溶出法分別¹⁰⁾を行なった。カラムの大きさは 6.8cmφ×170cm で、担体はセライト 545 (30~50メッシュ)を用いた。溶媒としてキシレン, 非溶媒としてブチルセロソルブを用い, 溶出溶液のキシレン%は15~60%, 溶出速度は 7cc/min. である。カラム内の温度は 127°C である。

分別試料はメタノールで沈澱, 洗浄後真空乾燥器で一昼夜乾燥し, 再びキシレンで溶解し, 高温浴過後上記の沈澱洗浄乾燥を行なったものを用いた。

[3] 極限粘度

上記方法で分別されたフラクションは130°Cテトラリン溶液中, および 138°C (θ-温度)ドデカノール溶液中で極限粘度の測定を行なった。すべての溶液は粘度計にセットされた 30~40μ ポアサイズグラスフィルターを通して浴過された。濃度は g/100ml で表わし, 運動エネルギーや Shear rate の補正は行なわなかった。溶媒落下時間はテトラリン, ドデカノールとも 200 秒以上であった。結果は Table 2~12 に示す。なお粘度計は Ubbelohde 希釈型改良形である。

[4] 数平均分子量および第2ビリアル係数の測定

Hewlett-Packard 社製の High Speed Membrane Osmometer Mechrolab 502型を用い分別物の分子量および

第2ビリアル係数の測定を行なった。使用した半透膜は Göttingen 社で作られた Allerfinst である。

サンプルAからIの分別物については溶媒としてパラキシレン, 温度90°Cにて測定し, サンプルJ, Kについてはパラキシレン90°Cでは溶解困難のため溶媒としてテトラリンを用い温度130°Cにて測定した。測定されたフラクションの分子量, 第二ビリアル係数は Table 2~12 に示した。

[5] G.P.C.による分子量, 分子量分布の測定

本実験に用いるフラクションの分子量分布は非常にシャープなものでなければならない。分布の程度を見るために G.P.C. を使いQ値を求めた。使ったカラム系はサンプルJ以外については 10⁶・10⁵・10⁴・10³ サンプルJについては 10⁷・10⁶・10⁵・10⁴ であり, 溶媒として T.C.B, 温度は 135°C にて測定した。Table 2~12 におのおののサンプルのフラクションのQ値を示している。Q値は 1.05~1.3 であった。なお G.P.C. チャートはゾーンプロトニング効果の補正を行っていない。

[6] 短鎖分岐の測定

高圧法ポリエチレン中の短鎖分岐の測定は A.H. Wilbourn の方法¹¹⁾ に多少改良を加えて行なった。

分別フラクションをフィルムに成形して試料光束に挿入し, あらかじめくし状に成形したポリメチレンフィルムを適当に標準光束に入れて試料のメチレン基の吸収を消去してメチル基の吸収のみとし, 次の式よりその含量を計算する。

$$A(\text{CH}_3/1000\text{C}) = 1.15 \times 10^3 \times \frac{E}{\sigma} \quad (1)$$

A : 1000 炭素原子当りのメチル基の数

E : 1380cm⁻¹ での吸光度

σ : 厚み (mg. cm⁻²)

使用機器は島津製作所製 IR-27G である。測定された 1000 炭素あたりのメチル基数は Table 2~12 に示した。

3. 第2ビリアル係数, 短鎖分岐, および固有粘度

Table 2~12 にサンプルAからIの第2ビリアル係数を示している。同一分子量の高分子は一般に分岐が多いもの程第2ビリアル係数¹²⁾は小さいと考えられるが, 筆者らの実験では第2ビリアル係数の分岐依存性は顕著に表われなかった。

Fig. 1 に短鎖分岐と分子量の関係を示している。分子量 100,000 以上になると, 1,000 炭素あたりの分岐数は分子量依存性がなくなる。なお末端メチルの補正は行っていない。

Table 2 Molecular Weights, Intrinsic Viscosities and Related Parameters of Sample A

Fr. No.	$[\eta]_{130}^{\text{Tet}}$	$[\eta]_{138}^{\text{Dod}}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	Q	$A_2 \times 10^6$	$\text{CH}_3/1000\text{C}$
16-22	0.373	0.252	1.12	1.30	1.16	1.82	34.5
24-26	0.414	0.270	1.47	1.68	1.14	1.76	...
29-31		0.296	1.92	2.23	1.16	1.85	35.1
33-35	0.585	0.356	2.59	3.03	1.17	1.66	31.9
42-44	0.800	0.446	5.18	6.16	1.19	1.84	32.5
45-46	0.898	0.478	6.22	7.40	1.20	1.61	32.7
49-52	0.905	0.517	7.85	9.42	1.20	1.53	31.5
57-60	1.093	0.564	10.70	12.72	1.19	1.23	
65-69	1.282	0.608	18.20	20.80	1.21	1.07	33.3
72	1.433	0.656	26.60	33.00	1.24	0.88	
73	1.447		31.90	40.20	1.26	0.86	
78-79	1.635	0.709	39.00	51.10	1.31	0.74	
82	1.935	0.748	74.10			0.56	29.8
84	2.080	0.780	91.80			0.50	
86	2.388	0.932	155.00			0.36	33.4
88	2.678		213.00			0.29	
90	2.917	0.949	213.00			0.29	32.6

Table 3 Molecular Weights, Intrinsic Viscosities and Related Parameters of Sample B

Fr. No.	$[\eta]_{130}^{\text{Tet}}$	$[\eta]_{138}^{\text{Dod}}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	Q	$A_2 \times 10^6$	$\text{CH}_3/1000\text{C}$
27	0.673	0.370	3.44	3.85	1.12	1.93	35.3
34			5.98	6.88	1.15	1.66	33.2
38	0.933	0.500	7.53	8.73	1.16	1.33	34.6
42		0.530	11.00	13.50	1.23	1.19	34.2
44	1.260	0.605	21.80	29.20	1.34	1.09	33.9
46	1.470	0.649	32.10			0.79	33.2
52	2.286	0.836	73.50			0.08	34.5

Table 4 Molecular Weights, Intrinsic Viscosities and Related Parameters of Sample C

Fr. No.	$[\eta]_{130}^{\text{Tet}}$	$[\eta]_{138}^{\text{Dod}}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	Q	$A_2 \times 10^6$	$\text{CH}_3/1000\text{C}$
22			2.03	2.44	1.20	1.50	
30	0.640	0.363	3.38	4.19	1.24	1.37	43.0
34-35			4.49	5.57	1.24	1.70	42.2
39-40	0.825	0.404	5.34	6.94	1.30	1.57	42.3
45-46		0.486	10.40	14.90	1.43	1.16	37.4
49	1.112	0.567	14.80	18.65	1.26	0.92	37.1
55	1.363	0.636	24.80	34.50	1.39	0.83	36.6
64	1.809	0.708	64.90			0.56	
65			64.90			0.56	35.6

Table 5 Molecular Weights, Intrinsic Viscosities and Related Parameters of Sample D

Fr. No.	$[\eta]$ Tet. 130	$[\eta]$ Dod. 138	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	Q	$A_2 \times 10^6$	$CH^3/1000C$
17-18	0.514	0.278	2.47	3.19	1.29	1.19	40.7
21-22	0.601	0.303	3.36	4.10	1.22	1.46	
26-27	0.701	0.375	4.27	5.05	1.18	1.30	37.4
31-32	0.810		5.97	7.10	1.19	1.07	39.5
35-36	0.944	0.466	7.37	9.07	1.23	0.49	
39	1.168	0.545	16.90	21.45	1.27	0.94	37.9
41	1.352	0.559	23.00			0.78	
44	1.525	0.586	45.50			0.62	
48	1.856	0.578	99.80			0.32	
50	2.080		264.00			0.19	38.4

Table 6 Molecular Weights, Intrinsic Viscosities and Related Parameters of Sample E

Fr. No.	$[\eta]$ Tet. 130	$[\eta]$ Dod. 138	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	Q	$A_2 \times 10^6$	$CH^3/1000C$
23			2.25	2.48	1.10	1.61	23.5
26	0.645	0.400	2.76	3.01	1.09	1.55	23.6
32-35			3.74	4.23	1.13	1.39	26.0
37			4.84	5.38	1.11	1.34	22.9
48	0.947	0.485	6.32	7.21	1.14	0.96	23.3
56		0.512	9.38	11.53	1.23	1.31	23.2
60			12.90	16.52	1.28	1.43	22.6
65	1.417	0.686	18.40	27.05	1.47	0.90	23.1
69		0.722	31.50	48.30	1.53	0.93	23.3
74	1.980	0.784	61.60			0.60	22.8

Table 7 Molecular Weights, Intrinsic Viscosities and Related Parameters of Sample F

Fr. No.	$[\eta]$ Ter. 138	$[\eta]$ Dod. 138	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	Q	$A_2 \times 10^6$	$CH_3/1000C$
19			1.94	2.14	1.12	0.50	31.3
23	0.581	0.367	3.11	3.54	1.14	1.82	29.3
27	0.742	0.430	5.22	6.00	1.15	1.64	25.0
31		0.529	7.64	9.02	1.18	1.30	24.3
35	1.036	0.535	8.80	10.02	1.16	1.23	25.8
36			10.60	12.60	1.19	1.15	25.0
40	1.142	0.625	14.40	17.30	1.20	0.89	25.4
47			26.50			1.18	25.1

Table 8 Molecular Weights, Intrinsic Viscosities and Related Parameters of Sample G

Fr. No.	$[\eta]$ Tet. 130	$[\eta]$ Dod. 138	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	Q	$A_2 \times 10^6$	$CH_3/1000C$
32			3.76	4.29	1.14	2.35	17.5
35	0.795	0.466	4.22	4.98	1.18	1.90	17.4
49	1.023	0.550	6.26	7.32	1.17	1.84	16.6
50			5.54	6.48	1.17	1.36	15.7
61-63		0.631	7.87	9.37	1.19	1.59	14.7
64			8.21	9.61	1.17	1.57	15.4
66	1.250	0.653	9.54	11.63	1.22	1.04	15.9
68			10.50	13.30	1.27	0.74	16.0
75	1.450	0.678	13.90	17.00	1.22	1.12	15.0

Table 9 Molecular Weights, Intrinsic Viscosities and Related Parameters of Sample H

Fr. No.	$[\eta]$ Tet. 130	$[\eta]$ Dod. 138	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	Q	$A_2 \times 10^6$	CH/1000C
30	0.720	0.437	3.40	3.81	1.12	1.45	18.6
37		0.534	5.15	5.82	1.13	0.94	17.8
39	0.977	0.549	5.90	6.79	1.15	1.12	16.9
44			7.97	9.25	1.16	1.22	17.1
48	1.246	0.607	11.10	13.40	1.21	1.29	16.1
50		0.697	15.00			1.05	17.4
54	2.065	0.736	30.70			0.82	17.3

Table 10 Molecular Weights, Intrinsic Viscosities and Related Parameters of Sample I

Fr. No.	$[\eta]$ Tet. 130	$[\eta]$ Dod. 138	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	Q	$A_2 \times 10^6$	$CH_3/1000C$
12	0.644	0.307	2.91	3.44	1.18	2.57	
15	0.734	0.384	3.51	3.86	1.10	1.86	18.5
17	0.836	0.418	4.05	4.46	1.10	1.54	19.0
19	0.888	0.440	5.27	5.90	1.12	1.21	18.0
22	0.965	0.510	7.55	8.53	1.13	1.13	
26	1.261	0.583	7.87	9.56	1.15	1.05	18.4
28	1.452	0.701	16.10	18.35	1.14	0.67	17.5
34	2.328	0.796	52.40			0.63	18.6

Table 11 Molecular Weights, Intrinsic Viscosities and Related Parameters of Sample J

Fr. No.	$[\eta]_{130}^{\text{Tet.}}$	$[\eta]_{138}^{\text{Dod.}}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	Q	$A_2 \times 10^6$	$\text{CH}_3/1000\text{C}$
18	0.411	0.277			1.24		
20	0.546	0.300	1.79	2.06	1.15	1.72	
22	0.615	0.352			1.13		
25	0.769	0.454	3.17	3.49	1.10	2.01	
27	0.926	0.516			1.14		15.2
29		0.704	6.22	7.09	1.14	1.74	
31	1.545				1.15		
32	1.690						
33-34	1.790	0.856			1.19		11.8
36	2.185	1.030			1.19		10.0
37	2.470	1.071	15.70	19.30	1.23	1.48	9.7
38-39	2.515	1.206			1.20		8.7
41-43	3.350	1.296			1.35		6.6
44-46	4.220	1.486			1.30		5.7
47	4.730				1.32		

Table 12 Molecular Weights, Intrinsic Viscosities and Related Parameters of Sample K

Fr. No.	$[\eta]_{130}^{\text{Tet.}}$	$[\eta]_{138}^{\text{Dod.}}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	Q	$A_2 \times 10^6$	$\text{CH}_3/1000\text{C}$
6		0.280			1.11		
7		0.371			1.11		
9	0.726	0.420			1.10		
11		0.443	2.76	3.06	1.11	2.15	
14		0.449			1.13		
15		0.521			1.13		
16	1.100	0.553	4.60	5.20	1.13	1.90	$1 \cong$
17		0.598			1.11		
20	1.299	0.724	4.78	5.35	1.12	1.75	$1 \cong$
29	2.095	0.897	11.00	12.40	1.13	1.62	$1 \cong$
31-32	2.326	0.984	11.70	13.50	1.15	1.42	$1 \cong$
33-34		1.112	15.90	18.80	1.18	1.41	$1 \cong$
37-38		1.058			1.17		
39-43		1.384			1.27		

Fig. 2 にサンプル J, K, の 130°C テトラリン溶液中での極限粘度 $[\eta]_{130}^{\text{Tet.}}$ と数平均分子量 M_n および 138°C ドデカノール溶液中での極限粘度 $[\eta]_{138}^{\text{Dod.}}$ と数平均分子量 M_n の Log~Log プロットを示す。サンプル K の Mark-Howink-Sakurada の粘度式はそれぞれ次のようであった。

$$[\eta]_{130}^{\text{Tet.}} = 4.57 \times 10^{-4} M_n^{0.77} \quad (2)$$

$$[\eta]_{138}^{\text{Dod.}} = 2.73 \times 10^{-3} M_n^{0.5} \quad (3)$$

前報¹³⁾ および R. Chiang¹⁴⁾ の粘度式よりも(2)式の K_0 はわずかに小さいがこれら三者の相違は実験誤差範囲であろう。

他方サンプル J の $[\eta]_{130}^{\text{Tet.}} \sim M_n$, $[\eta]_{138}^{\text{Dod.}} \sim M_n$ のプロットはサンプル K のこれらプロットよりも少し下方にずれているように見える。Table 11 で示すようにサンプル J は短鎖分岐の量少なく、1,000炭素あたりメチル基は15-16個である。このように短鎖分岐の量が少ないた

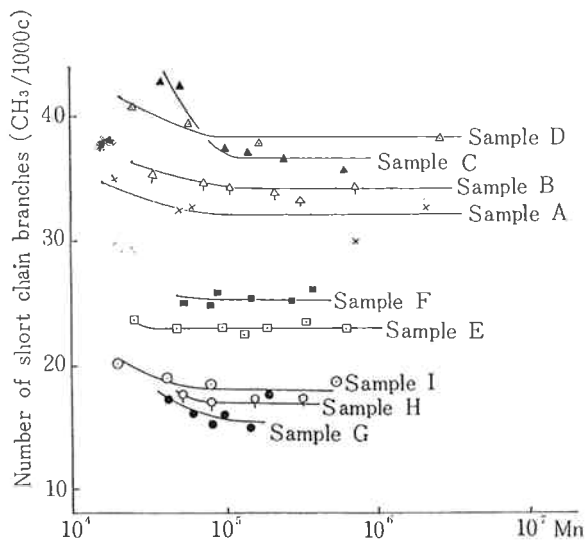


Fig. 1 Molecular Weight vs. Short Chain Branching

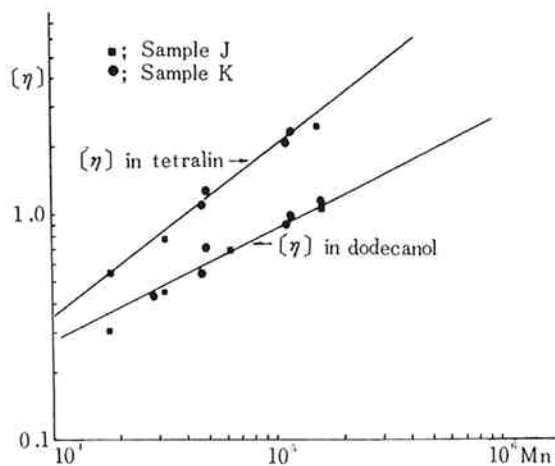


Fig. 2 Relationship between Molecular Weight and Intrinsic Viscosity for Sample K and J

めにサンプルKとの差異がはっきり表われなかったであろう。

Fig. 3~11 におおのの高圧法ポリエチレンの 130°C テトラリン溶液中での極限粘度 $[\eta]_{130^\circ\text{C}}^{\text{Tet}}$ と数平均分子量 Mn および 138°C ドデカノール溶液中での極限粘度 $[\eta]_\theta$ と数平均分子量 Mn を Log~Log プロットで示している。高分子領域 ($M_n=600,000\sim 1,000,000$) において $[\eta]_\theta\sim Mn$ の勾配は 0.15~0.085 であり、おのおののグラフの勾配の平均値は 0.12 である。Q. A. Trementozzi¹⁵⁾ はこの勾配が 0.16 になると報告し、黒田¹⁶⁾ はこの勾配が 0.11 になる実験データを示している。

流体力学的 expansion factor α_η は同一分子量の良溶媒および θ - 溶媒中での極限粘度の比として次のように

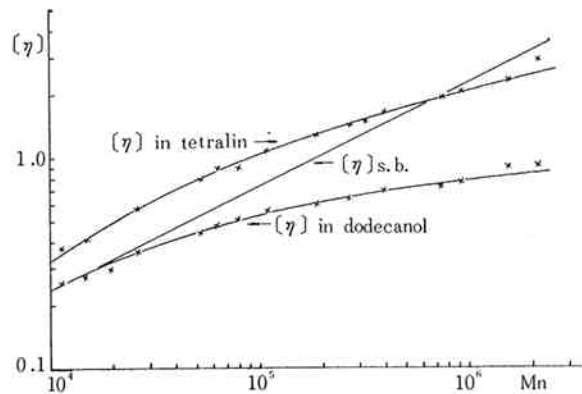


Fig. 3 Relationship between Molecular Weight and Intrinsic Viscosity for Sample A

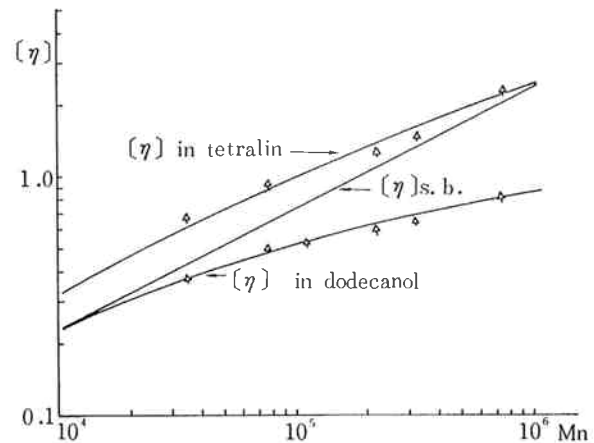


Fig. 4 Relationship between Molecular Weight and Intrinsic Viscosity for Sample B

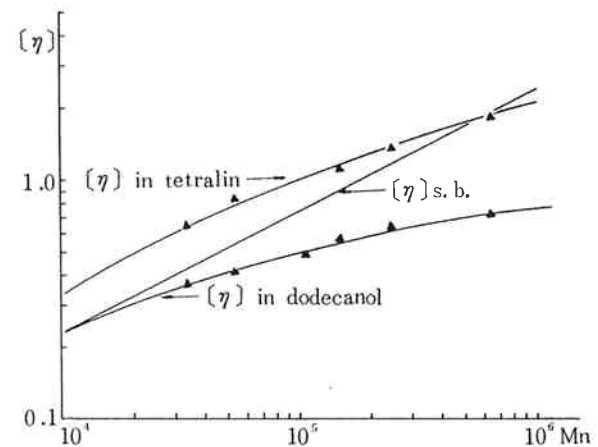


Fig. 5 Relationship between Molecular Weight and Intrinsic Viscosity for Sample C

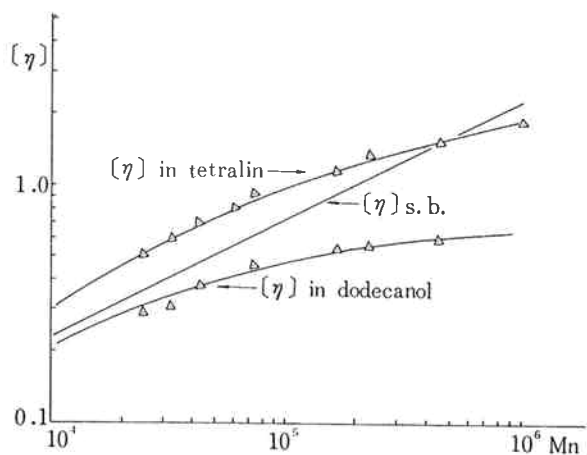


Fig. 6 Relationship between Molecular Weight and Intrinsic Viscosity for Sample D

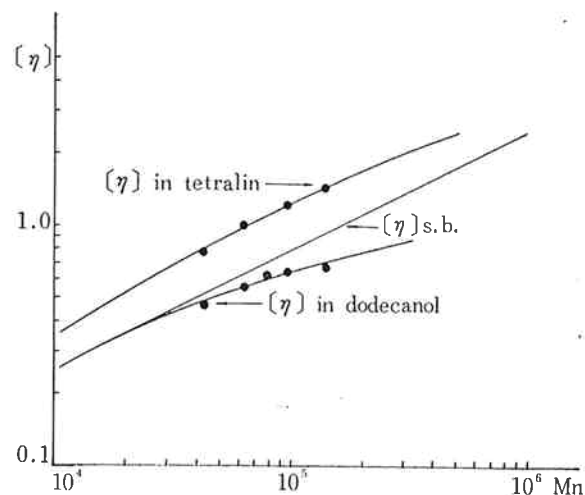


Fig. 9 Relationship between Molecular Weight and Intrinsic Viscosity for Sample G

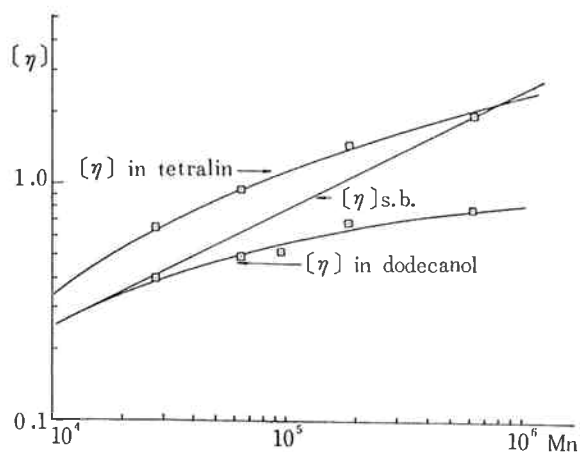


Fig. 7 Relationship between Molecular Weight and Intrinsic Viscosity for Sample E

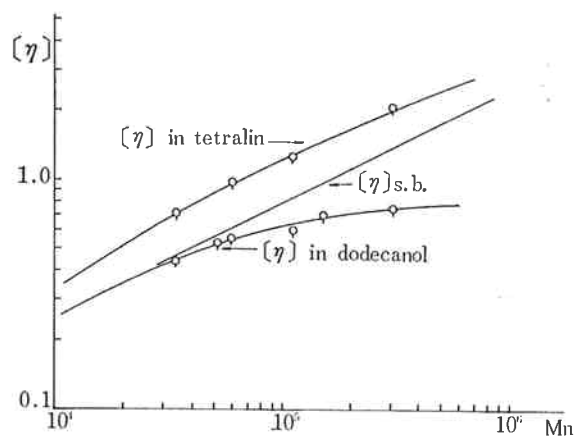


Fig. 10 Relationship between Molecular Weight and Intrinsic Viscosity for Sample H

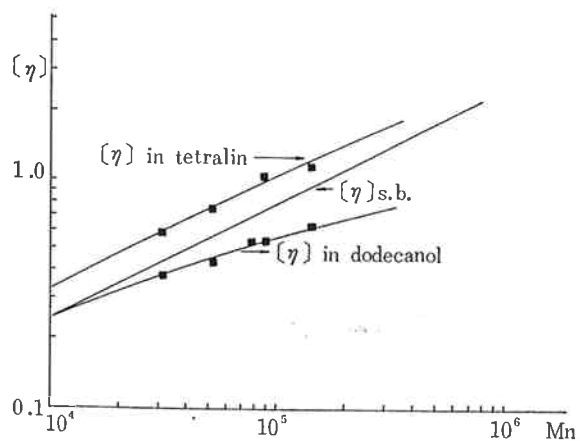


Fig. 8 Relationship between Molecular Weight and Intrinsic Viscosity for Sample F

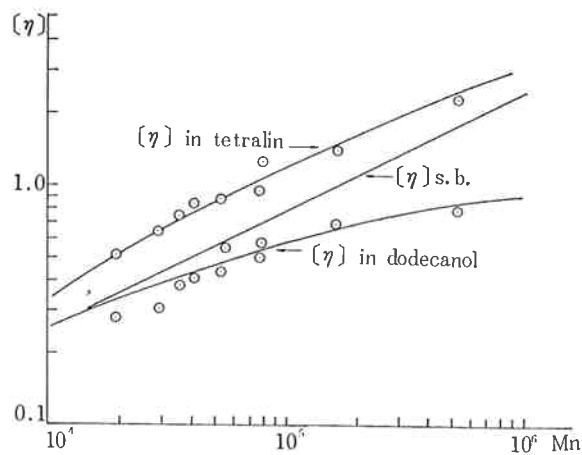


Fig. 11 Relationship between Molecular Weight and Intrinsic Viscosity for Sample I

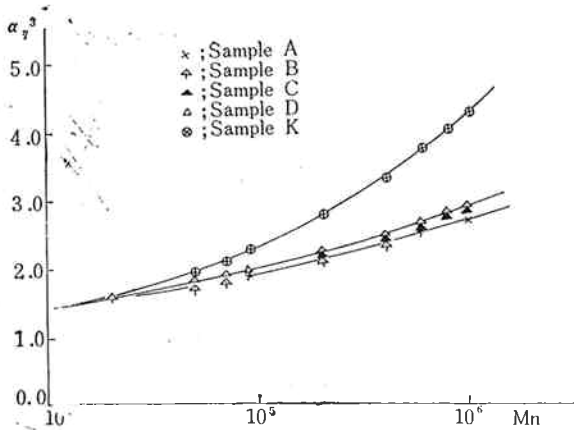


Fig. 12 Molecular Weight vs. α_n^3

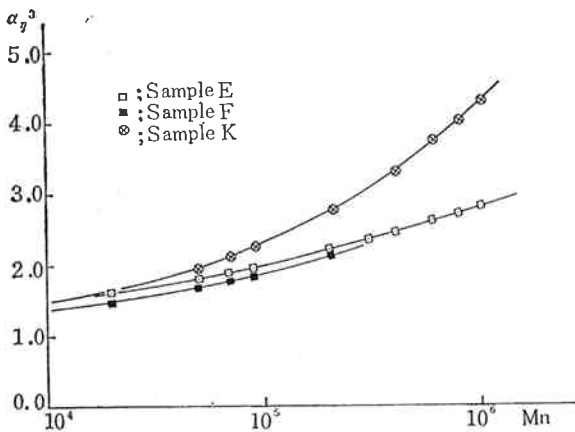


Fig. 13 Molecular Weight vs. α_n^3

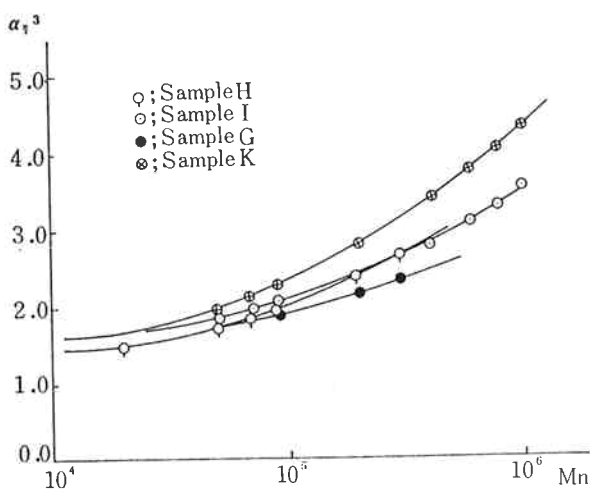


Fig. 14 Molecular Weight vs. α_n^3

表わされる。

$$\alpha_n^3 = [\eta] / [\eta]_0 \quad (4)$$

Fig. 12~14 にテトラリン溶液中での α_n^3 と分子量の関係を示している。 α_n^3 は分子量の増大と共に単調に増大

している。直鎖状高分子の α_n^3 は同一分子量の高圧法ポリエチレンの α_n^3 よりも大きな値を示している。高圧法ポリエチレンのみに注目する時、 α_n の長鎖分岐 (4.で求める) 依存性ははっきり表われなかったが少なくとも長鎖分岐の多い Resin ほど α_n^3 は小さくなる傾向をしている。

4. 長鎖分岐の計算法

高圧法ポリエチレンには短鎖分岐および長鎖分岐が存在しておりこれら2種の分岐の生成機構は異なっていると考えられる。

短鎖分岐の生成機構はポリマーラジカルの分子内連鎖移動により起ると考えられ、エチル分岐、ブチル分岐がその大半をしめ 2 : 1^(11),17) 1 : 1^(11),18) あるいは 1 : 2¹⁹⁾ の割合で存在しているといわれている。ここではエチル分岐、ブチル分岐が 1 : 1 の割合で存在し、Regular Comd Type Branch に近い分岐構造をとっていると考えた。一方長鎖分岐はポリマーラジカルの分子間連鎖移動により生じ Trifunctional の Random Branchod Branch を形成していると考えられる。

[1] 短鎖および長鎖分岐と Branching Index の関係

Stockmayer は等間隔に短鎖分岐を持っている単分散の系に対して分岐度と分子の広がりについて次のような式を提案している。

$$g_s = \langle \bar{S}^2 \rangle_{sb} / \langle \bar{S}^2 \rangle_1 \quad (5)$$

$$g_s = [1 + S(1 - 2F + 2F^2 - 2F^3) + S^2(-F + 4F^2 - F^3)] / (S + 1) \quad (6)$$

ここで $\langle \bar{S}^2 \rangle_{sb}$ は短鎖分岐のみ存在するポリマーの回転半径の2乗平均、 $\langle \bar{S}^2 \rangle_1$ は直鎖状ポリマーの回転半径の2乗平均、Sは分子あたりの短鎖分岐数、Fは鎖の全長と短鎖との比、 g_s は短鎖分岐のみによる統計力学的 Branching index である。

Zimm と Stockmayer⁶⁾ は無秩序に分岐点を持った単分散 flexible chain polymer について統計力学的 Branching Index と分岐数 n の関係式を次のように導びいた。

$$g_{1b} = \langle \bar{S}^2 \rangle_{1b} / \langle \bar{S}^2 \rangle_1 = \frac{3}{\{(f-1)n+3\}} \left[1 + \sum_{j=1}^n (f-1) \prod_{i=0}^{j-1} \frac{n-i}{(f-1)n+2-i} \right] \quad (7)$$

ここで n は一分子あたりの分岐の数、f は分岐単位の官能基の数、 g_{1b} は長鎖分岐の Branching Index $\langle \bar{S}^2 \rangle_{1b}$ は長鎖分岐のみ存在するポリマーの回転半径の2乗平均である。

[2] 統計力学的 Branching Index と流体力学的 Branching Index

次のように定義される流体力学的 Branching Index g' と統計力学的 Branching Index g との関係をしらべよう。

$$g' \equiv [\eta]_b / [\eta]_l \quad (8)$$

一般に g' と g には次のような関係がある。

$$g' = g^\epsilon \quad (9)$$

ϵ の値については分岐の形態によって $\epsilon=3/2^{20}$, $\epsilon=1^{21}$, $\epsilon=1/2^{27}$ が報告されている。筆者らは Comb Type の短鎖分岐については Stockmayer が使った $\epsilon=1$ を使って計算を行なった。

また Kurata は統計的に無秩序に分岐した分子の高分子量域における $\log[\eta]_0$ と $\log M$ の曲線の勾配が 0.2 になると云う結果が一般性のあるものであれば次のような式が導びかれると主張している。

$$g'_{1b} = g_{1b}^{0.6} \quad (10)$$

[3] 短鎖分岐の広がりへの効果の補正

前述のように、高圧法ポリエチレンには Comb Type Branch (短鎖分岐) と Random Branched Branch (長鎖分岐) がそれぞれ別々の機構により形成されると云われている。次の式が成立すると仮定して短鎖分岐の補正を行なった。

$$g_s = g_e \cdot g_b \quad (11)$$

$$g'_s = g'_e \cdot g'_b \quad (12)$$

ここで g_e , g_b , g_s はそれぞれエチル分岐のみ、ブチル分岐のみ、およびエチルとブチル分岐をもっている高分子の統計力学的な Branching Index であり、 g'_e , g'_b , g'_s はそれぞれエチル分岐のみ、ブチル分岐のみ、およびエチルとブチル分岐を持っている高分子の流体力学的 Branching Index である。

Fig. 3~11 に示された直線は Table 2~10 の値をエチル分岐、ブチル分岐が 1 : 1 の割合で存在するとして式(6), (11), (12)を使って計算し、おのおの高圧法ポリエチレンと同量の短鎖分岐のみを持つ高分子の予想されるべき θ - 溶媒中での極限粘度 $[\eta]_{sb}$ と M_n の関係を示したものである。

そこで同一分子量での高圧法ポリエチレンの極限粘度 $[\eta]_{0b}$ と $[\eta]_{sb}$ の比 $[\eta]_{0b}/[\eta]_{sb}$ が長鎖分岐のみによる流体力学的 Branching Index を与えると仮定した。

$$g'_{1b} = [\eta]_{0b} / [\eta]_{sb} \quad (13)$$

Fig. 3~11 より得られた g'_{1b} から式(10), (7)を使って計算した長鎖分岐の数 n が Table 13~16 に示してある。また次の式(14)で定義される Reciprocal Branching Frequency λ が Table 13~16 に示してある。

$$\lambda = M_n / n \quad (14)$$

等しい M_n の所で λ を比較すると、2~3 の例外をのぞいて短鎖分岐の多い高圧法ポリエチレンほど λ は小さくなっている。またどの Resin も分子量が増大するにつれて λ は減少し、その減少割合は Fig. 16 に示すように Resin により異なる。

Table 13 Long Chain Branch Numbers and Related Parameters H. P. P. E

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	α_η^3	g'	g	n	$\lambda \times 10^{-4}$
Sample. A	5.0	1.79	0.845	0.753	3.5	1.43
	7.0	1.85	0.790	0.672	5.7	1.22
	9.0	1.92	0.740	0.602	8.3	1.08
	20.0	2.15	0.590	0.415	25.3	0.79
	40.0	2.37	0.465	0.279	68.0	0.59
	60.0	2.53	0.405	0.221	116.0	0.52
	80.0	2.63	0.362	0.183	176.0	0.45
	100.0	2.70	0.333	0.160	238.0	0.42
Sample. B	5.0	1.72	0.800	0.687	5.1	0.98
	7.0	1.80	0.755	0.624	7.4	0.95
	9.0	1.90	0.720	0.577	9.6	0.94
	20.0	2.11	0.600	0.425	23.5	0.85
	40.0	2.37	0.500	0.315	51.0	0.78
	60.0	2.57	0.436	0.251	87.0	0.69
	80.0	2.70	0.395	0.213	127.0	0.63
	100.0	2.81	0.366	0.188	168.0	0.60

Table 14 Long Chain Branch Numbers and Related Parameters of H. P. P. E

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	α_η^3	g'	g	n	$\lambda \times 10^{-4}$
Sample. D	5.0	1.85	0.780	0.660	6.1	0.82
	7.0	1.94	0.735	0.595	8.6	0.81
	9.0	2.00	0.685	0.530	12.5	0.72
	20.0	2.27	0.532	0.350	40.0	0.50
	40.0	2.51	0.420	0.235	101.0	0.40
	60.0	2.68	0.355	0.178	188.0	0.32
	80.0	2.85	0.310	0.142	308.0	0.26
	100.0	2.92	0.285	0.123	410.0	0.24
Sample. C	5.0	1.83	0.780	0.695	5.0	1.00
	7.0	1.91	0.740	0.605	8.3	0.84
	9.0	2.00	0.700	0.550	11.2	0.80
	20.0	2.21	0.567	0.390	30.3	0.66
	40.0	2.45	0.454	0.268	75.0	0.53
	60.0	2.61	0.390	0.208	133.0	0.45
	80.0	2.75	0.350	0.174	198.0	0.40
100.0	2.86	0.323	0.152	266.0	0.38	

Table. 15 Long Chain Branch Numbers and Related Parameters of H. P. P. E.

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	α_n^3	g'	g	n	$\lambda \times 10^{-4}$
Sample E	5.0	1.82	0.850	0.760	3.3	1.51
	7.0	1.89	0.798	0.685	5.3	1.32
	9.0	1.96	0.750	0.615	7.7	1.17
	20.0	2.21	0.600	0.425	23.5	0.85
	40.0	2.45	0.472	0.287	64.0	0.62
	60.0	2.60	0.404	0.221	117.0	0.51
	80.0	2.72	0.362	0.184	175.0	0.46
	100.0	2.80	0.330	0.158	244.0	0.41
Sample F	5.0	1.65	0.820	0.715	4.4	1.14
	7.0	1.75	0.775	0.650	6.4	1.09
	9.0	1.82	0.740	0.600	8.3	1.08
	20.0	2.12	0.610	0.440	21.5	0.93
	30.0	2.31	0.550	0.375	34.5	0.87

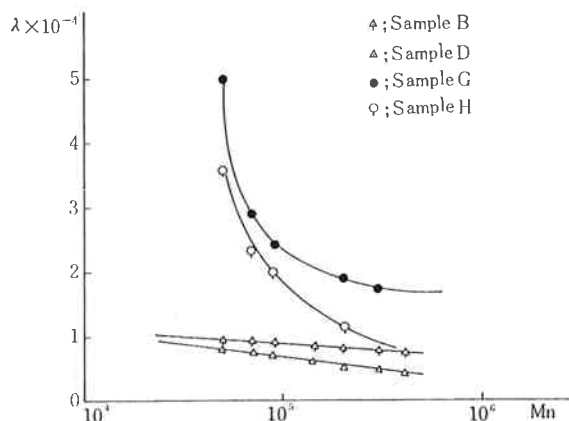
Table. 16 Long Chain Branch Numbers and Related Parameters of H. P. P. E.

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	α_n^3	g'	g	n	$\lambda \times 10^{-4}$
Sample G	5.0	1.68	0.940	0.900	1.0	5.00
	7.0	1.77	0.880	0.800	2.4	2.92
	9.0	1.85	0.840	0.745	3.7	2.43
	20.0	2.17	0.710	0.565	10.4	1.92
	30.0	2.33	0.640	0.475	17.3	1.73
Sample H	5.0	1.72	0.920	0.870	1.4	3.57
	7.0	1.83	0.860	0.775	3.0	2.33
	9.0	1.94	0.815	0.710	4.6	1.95
	20.0	2.35	0.635	0.475	17.3	1.15
	30.0	2.67	0.545	0.365	36.0	0.83
Sample I	5.0	1.86	0.828	0.727	4.1	1.22
	7.0	1.98	0.780	0.665	5.9	1.19
	9.0	2.05	0.740	0.602	8.3	1.08
	20.0	2.35	0.620	0.450	20.1	1.00
	40.0	2.77	0.500	0.315	51.0	0.78
	60.0	3.05	0.435	0.250	88.0	0.68
	80.0	3.28	0.395	0.213	127.0	0.63
	100.0	3.50	0.368	0.189	165.0	0.61

5. 結 論

以上の実験および考察をまとめると次のようになる。

- 1) 高圧法ポリエチレン中の長鎖分岐測定法を改良し、9種の重合条件の異なる高圧法ポリエチレン中の長鎖分岐数を測定した。
- 2) 高圧法ポリエチレンの長鎖分岐は一般に短鎖分岐の

**Fig. 15** Relationship between Molecular Weight and λ

多い Resin ほど多い傾向にある。

- 3) 高圧法ポリエチレン中の平均長鎖分岐間分子量は数万から数千程度である。
- 4) Expansion factor α_n は直鎖状高分子のそれより分岐高分子のそれの方が小さいと云う理論の予想を実験により検証した。
- 5) 高圧法ポリエチレン中の 1,000 炭素あたりのメチル分岐数は分子量 100,000 以上では分子量依存性はなくなる。

これらの結果を確認するため、短鎖分岐の補正法についてはモデル高分子による実験的検証を必要としよう。

また、長鎖分岐の測定法については光散乱、超遠心などを使って分子の大きさを直接測定する方法がある。これらの方法により求めた値と筆者らの方法により得た値と比較検討して見ることも将来の課題であろう。

文 献

- 1) 白山健三；“住友化学”，特 (1968) — II
- 2) 白山健三；“住友化学”，特 (1966) — I
- 3) William W. Graessly, Henry Mittelhauser ; *J. Polymer Sci.*, Pt. A-2 5 431(1967).
- 4) R. A. Mendelson, E. E. Drott ; *J. Polymer Sci.*, Pt. B 6 795 (1968).
- 5) 村田勝彦, 小林貞雄；“高化”，26, 89(1969).
- 6) Bruno H. Zimm., W. H. Stockmayer ; *J. Chem. Phys.*, 17, No 12, 1301 (1949).
- 7) Bruno H. Zimm., Ralph W. Kilb ; *J. Polymer Sci.*, 37, 19 (1959).
- 8) M. Kurata, M. Fukatsh ; *J. Chem. Phys.*, 41, No

- 9, 2934 (1964).
- 9) 倉田 ; “共重合体の合成と物性”, 化学増刊, 27.
- 10) V. Desreux, A. Oth ; *Chem. Weekblad*, **48**, 247 (1952).
- 11) A. H. Willbourn ; *J. Polymer Sci.*, **34**, 569, (1959).
- 12) W. R. Krigbaum, O. A. Trementozzi ; *J. Polymer Sci.*, **28**, 295 (1958).
- 13) 高木, 橋本, 他 ; “東洋曹達研究報告”, **12**, No 1,8 (1968).
- 14) R. Chiang ; *J. Phys.Chem.*, **70**, No 7, 2348 (1966).
- 15) Q. A. Trementozzi ; *J. Polymer Sci.*, **23**, 887 (1957).
- 16) 黒田 ; 高分子構造と物性に関するパネルディスカッションにて公表, 於名古屋 (1969年2月).
- 17) P. M. Kamath et al. ; *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **5**, 2023 (1967).
- 18) R. Salovey et al. ; *J. Polymer Sci.*, **A-2** 2041 (1964).
- 19) D. A. Boyle et al. ; *Polymer*, **2**, 335 (1961).
- 20) A. K. Kron, O. B. Ptitsyn ; *Vysokomolekul Soedin.*, **5**, 397 (1963).
- 21) W. H. Stockmayer, M. Fixman ; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **57**, 334 (1963).