Molecular Structure of High Pressure Polyethylene

V. Degree of Long-Chain Branching in Some Commercial High Pressure Polyethylenes

by Kenzo Shirayama* and Shin-ichiro Kita*

The degrees of long-chain branching in some typical commercial high pressure polyethylenes were determined from light scattering and viscosity data of their dilute solutions. On both whole polymers and fractionated samples, tubular-type polyethylenes were found to have generally less long-chain branchings than vessel-type polyethylenes. Besides, tubular-type polyethylenes had a small amount of highly cross-linked microgels.

Moreover, the relations between molecular size and viscosity or Second virial coefficient were also found to be dependent on the polymerization processes, namely, vessel-type polyethylenes usually had higher solution viscosity and higher Second virial coefficient than those of tubular-type polyethylenes. These results, owing presumably to the strong solvent-solute affinity for the vessel-type polyethylenes, can not be explained by the difference of degree of long-chain branching. It was concluded therefore that more detailed investigation on the fine structure of long-chain branching is necessary.

KEY WORDS Molecular Structure/High Pressure Polyethylene/Long-Chain Branching/Light Scattering/GPC/Tubular-Type Polyethylene/Vessel-Type Polyethylene/

* Research Department, Ohe Works, Sumitomo Chemical Co. Ltd. (Niihama, Ehime)

高圧法ポリエチレンの分子構造の研究

第6報 市販高圧法ポリエチレンの expansion factor と $MI-[\eta]$ の関係

(1970年8月25日受理)

白山健三*・喜多晋一郎*・角五正弘*

要 旨 市販高圧法ポリエチレンの代表的な銘柄について $[\eta]_{\text{DOA}}^{145^\circ}$ を測定し、これを $[\eta]_\theta$ と考えて $[\eta]_{\text{Xylene}}^{75^\circ}$ との対比をとり、expansion factor (α_η^3) を求めた。ベッセルプロセスの製品はチューブラープロセスの製品に比べて α_η^3 が大きい傾向が認められたが、この傾向は分子量分別物ではさらに顕著であった。直鎖ポリエチレンの α_η^3 は高圧法ポリエチレンより小さく、分子量にほとんど依存せず、また、 γ 線照射により長鎖分岐を付与しても変化しない。したがって、高圧法ポリエチレンの α_η^3 が大きいのは長鎖分岐の存在によるものではなく、「短鎖分岐に富む複雑な長鎖分岐」の存在によると考えた。また、高圧法ポリエチレンでは高分子量部分ほど α_η^3 が大きい、これは高分子量部分ほど複雑な長鎖分岐が多いためと考えられる。 $MI-[\eta]$ の関係は長鎖分岐度固有の影響と、複雑な長鎖分岐の排除体積効果に及ぼす影響とが重なり合って現われた結果として説明できる。

* 住友化学工業株式会社大江製造所 (愛媛県新居浜市大江町1番1号)

1. 緒 言

前報¹⁾においてベッセルプロセスの製品はチューブラープロセスの製品に比べて長鎖分岐度が高いことを報告した。しかし、良溶媒中での $[\eta]$ および第2ビリアル係数(A_2)はベッセル製品の方が大きく、これらと長鎖分岐度との間に通常認められるのと逆の関係がこの場合認められた。さらに、本報告第3報で示した分岐度分布のtail-upや分岐度分散の逆転という現象を考え合わせると、これらの現象を合理的に説明するためには長鎖分岐度のみではなく、長鎖分岐自体の微細構造の差を考慮することが必要となる。

本報以下においては上記の現象に基づいて長鎖分岐の構造について仮説をたて、これにより諸現象の定性的な説明を試みるとともに、長鎖分岐構造が関係していると思われるさらに二、三の性質について報告する。本報ではまず各社の代表的な製品および γ 線照射によって長鎖分岐が増加した試料についてexpansion factorを測定した結果を述べた。Mooreの理論²⁾によるとexpansion factorは良溶媒中の $MI-[\eta]$ の関係と等価と考えられるので、ここであらためて $MI-[\eta]$ の関係についても考察した。また、代表的な製品のHuggins定数 k' の比較の結果も付け加えた。

2. 実験方法

2.1 試料

国内主要生産者A, B, C, D各社の代表的銘柄を試料に用いた。とくに第3報、第4報で詳細な分析を行なった試料を本報でも重点的に調べた。なお、A, B社の製品はベッセルプロセス、C, D社の製品はチューブラープロセスによるといわれているものである。また、参考試料としてPhillips社のMarlex 50-15およびMarlex 50-50を用いた。

2.2 $[\eta]_\theta$ の測定とexpansion factor (α_η^3)

Moore²⁾にならって145°CのDiocetyl adipate (DOA)を θ 溶媒と考え、通常法に準じて固有粘度を求めこれを $[\eta]_\theta$ とした。 θ 溶媒はポリエチレンの分子構造によって厳密には異なるはずで、すべての試料に145°CのDOAを用いることには問題があろう。また、Stockmayer-Fixmanの理論³⁾によるとflexible chain polymerの $[\eta]$ は、

$$[\eta] = KM^{1/2} + 0.51\Phi_0 BM$$

で表わされるが、 θ 溶媒中では $B = 0$ となるので、

$$[\eta]_\theta = KM^{1/2}$$

となり、 $[\eta]_\theta/M^{1/2}$ は分子量によらず一定の値になるはずである。直鎖ポリエチレンの分別物についての著者らの測定結果はFig. 1に示すように明らかに分子量依存性を示し $[\eta]_{DOA}^{145^\circ}$ は $[\eta]_\theta$ とはいえない。しかし、分子量依存性は $[\eta]_{Xylene}^{120^\circ}$ の場合に比べて著しく小さいので本報

○ : DOA 145°C, ● : Xylene 120°C

Fig. 1. Stockmayer-Fixman plot of a linear polyethylene.

ではこれを θ 溶媒として取り扱った。

Expansion factor (α_η^3)としては $[\eta]_{Xylene}^{75^\circ}$ または $[\eta]_{Xylene}^{120^\circ}$ と $[\eta]_\theta$ との比をとった。以後ことわりのない限り $[\eta]_{Xylene}^{75^\circ}$ または $[\eta]_{Xylene}^{120^\circ}$ を単に $[\eta]$ で表わす。すると、expansion factorは、

$$\alpha_\eta^3 \equiv \frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \quad (1)$$

で定義される。

2.3 Huggins k' の測定

Huggins k' は普通Huggins plotの勾配から次式によって計算される。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (2)$$

著者らの測定結果では、特に分子量の高い分別フラクションの場合、Huggins plotは一般に低濃度($c < 0.2$ g/100ml)のところで彎曲し、正確な勾配を求めることが困難であるので、簡略化のために k' の代わりに $c = 0.4$ g/100mlにおける η_{sp}/c と $[\eta]$ との差をとり、これを $\tilde{k}'$ で表わした。

2.4 γ 線照射

試料に長鎖分岐を付与するための γ 線照射は結晶組織の橋かけ点分布に及ぼす影響を除くために溶融状態(約150°C)で真空下(5×10^{-3} mmHg)に行なった。照射線量は網状化が起こらない程度の $1 \sim 3 \times 10^6$ rとした。なおこの照射は元住友原子力工業株式会社放射線研究所にて行なった。

2.5 その他

分子量分別、短鎖分岐度、 $\bar{M}_{w, zimm}$ 、 $\bar{M}_{w, 455}$ の測定は既報の方法によった。

3. 実験結果と考察

3.1 未分別試料の expansion factor

Table 1 に各社の代表的な製品の α_η^3 の値をあげた。 α_η^3 は 2~3 の値をとり、一見不規則のようであるが MI のほぼ等しいものの中で比較するとベッセルプロセスの製品がチューブラープロセスの製品より α_η^3 が大きい傾向が認められる。

Table 1. Expansion factors of the various commercial high pressure polyethylenes.

Sample	Process	MI	α_η^3
A-2	V	7	2.4 ₂
A-18	V	3.5	2.2 ₆
B-6	V	7	2.1 ₈
D-5	T	7	2.1 ₆
A-6	V	2	2.5 ₂
A-4	V	2	2.1 ₂
B-1	V	3.2	2.8 ₈
B-5	V	1	2.3 ₉
D-1	T	2	2.0 ₆
D-4	T	1	2.2 ₄
A-9	V	0.3	2.4 ₈
A-12	V	1.5	2.4 ₆
D-3	T	0.3	2.5 ₅

また、 $MI-[\eta]\theta$ の plot は Fig. 2 のようにほぼ一義的な関係で表わされ、Moore²²、村田ら⁴³ の知見と一致した。

Fig. 2. $MI-[\eta]_{Xylene}^{120^\circ}$, $MI-[\eta]_{DOA}^{45^\circ}$ correlations.

3.2 分別フラクションの expansion factor

各社の代表的銘柄 1 種ずつについて分別フラクション

Fig. 3. Expansion factors of the fractionated samples.

の α_η^3 を求めた結果を Table 2 に示した。これを同一 MI で比較するために (Fig. 2 の結果から MI と $[\eta]\theta$ には一定の関係があるので) 同一 $[\eta]\theta$ に対して比べたのが Fig. 3 である。この結果、ベッセル製品の A-1, B-1 はチューブラー製品である C-1, D-2 より明らかに α_η^3 が大きく、3.1 に述べた傾向はさらに明りように認められる。試料による差は $[\eta]\theta$ が 0.4 以上で特に著しい。A-1 と B-1 の間には同じベッセル製品でも顕著な差が認められる。直鎖ポリエチレンである Marlex 50-15 の α_η^3 はチューブラー製品の α_η^3 よりさらに小さく、その分子量依存性はきわめて小さいものである。

Moore の考え方²²によると $MI-[\eta]$ の関係位置は α_η^3 によってきまるので α_η^3 を調べることは $MI-[\eta]$ の関係を調べることに等価である。したがって Fig. 3 の結果は分子量分布の狭い試料や分子量が高くて MI の測定がで

Fig. 4. Expansion factors of the fractionated samples (comparison at the same molecular weight).

Table 2. Expansion factors of the fractionated samples.

Original sample	Fraction No.	$\bar{M}_{w, zimm}^{a)}$ $\times 10^4$	$[\eta]_{Xylene}^{c)}$ 75°	$[\eta]\theta$	$\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]\theta$	$[\eta]\theta_s/[\eta]\theta_t$	CH ₂ /100C	Cumulative wt %
A-1	5-3	4.3	0.38	0.24	1.61	0.56	—	15.6
	5-4	5.4	0.47	0.28	1.60	0.56	2.76	22.7
	5-7	10.0	0.77	0.39	1.96	0.50	2.40	45.9
	5-8	12.4	0.94	0.43	2.28	0.46	2.43	54.4
	5-9	22.0	1.06	0.43	2.48	0.31	2.48	64.1
	5-11	160	1.61	0.50	3.22	0.09	2.55	83.3
	5-12	300	1.79	0.51	3.54	0.06	2.72	90.2
B-1	27-3	—	0.36	0.22	1.65	—	—	14.4
	27-7	—	0.95	0.53	1.81	—	2.35	56.1
	27-11	—	1.27	0.62	2.04	—	2.28	79.8
	27-12	18.0 ^{b)}	1.42	0.55	2.59	0.46	2.35	82.7
	27-14	—	1.62	0.64	2.53	—	2.30	90.2
	27-16	—	2.06	0.64	3.21	—	2.42	96.0
C-1	14-3	4.3	0.38	0.25	1.54	0.52	3.00	19.8
	14-7	10.0	0.83	0.48	1.74	0.61	2.52	48.9
	14-8	—	0.99	0.52	1.92	0.47	2.33	57.1
	14-9	19.6 ^{b)}	1.13	0.55	2.05	0.43	2.27	64.9
	14-10	17.0	1.28	0.63	2.03	0.55	2.25	72.2
	14-11	70	1.47	0.65	2.25	0.20	2.23	79.9
	14-12	2000	1.81	—	—	—	1.96	87.8
D-2	6-3	4.2	0.35	0.23	1.54	0.54	2.91	17.4
	6-4	5.2	0.44	0.27	1.65	0.56	2.66	25.6
	6-7	10.0	0.82	0.43	1.91	0.55	2.41	52.7
	6-9	11.0 ^{b)}	1.16	0.57	2.04	0.67	2.17	70.6
	6-10	15.3 ^{b)}	1.29	0.62	2.08	0.59	2.17	77.6
	6-11	25	1.50	0.69	2.16	0.46	2.15	84.5
	6-13	200	1.88	0.77	2.46	0.11	2.12	95.9
Marlex 50-15	20-2	1.6	0.34	0.21	1.64	—	—	15.3
	20-4	2.3	0.46	0.27	1.70	—	—	29.1
	20-5	3.1	0.59	0.34	1.74	—	—	36.6
	20-7	4.9	0.84	0.47	1.80	—	—	50.4
	20-8	6.4	1.03	0.58	1.77	—	—	56.4
	20-10	8.7	1.37	0.70	1.95	—	—	67.3

a) Estimated from the values of other run, b) Observed value, c) $[\eta]_{Xylene}^{125}$ for Marlex, — : Not determined

きないような試料においても $MI-[\eta]$ の関係が銘柄により異なることを推定させる資料となる。

α_η^3 を同一分子量 ($\bar{M}_{w, zimm}$) で比較した場合には, Marlex についてはフラクションの分子量範囲が異なるために十分な比較は行なえないが, ベッセル製品がチューブラー製品より α_η^3 が大きいという前記の特徴はその

まま現われているようである (Fig. 4)。

Fig. 5 には α_η^3 の異なる分子の原試料中での量的分布状態を示した。試料 A-1 には C-1, D-2 に比べて α_η^3 の大きい分子が約60%以上もあるが, B-1では比較的少なく約15%であることがわかる。また, 試料 C-1, D-2 にも直鎖ポリエチレンに比べれば α_η^3 の大きい分子が約 50

Table 3. Long-chain branching indices and expansion factors of γ -ray irradiated Marlex 50-50.

Radiation dose	Fraction No.	$[\eta]_0/[\eta]_t$	$\langle R_g^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle_0$	A_{20}/A_{2t}	$[\eta]_{\text{Xylene}}^{120^\circ}$	$[\eta]_0$	$\alpha_\eta^3 \equiv [\eta]/[\eta]_0$
0	122-9	—	—	—	0.955	0.587	1.63
	122-14	0.93	—	1.25	—	—	—
	122-16	1.01	1.08	1.00	—	—	—
$1 \times 10^6 r$	123-9	—	—	—	1.040	0.607	1.71
	123-14	0.51	0.92	1.11	—	—	—
	123-16	0.59	0.35	0.52	—	—	—
$3 \times 10^6 r$	124-7	—	—	—	0.930	0.577	1.61
	124-10	0.68	—	1.4	—	—	—
	124-11	0.47	0.82	0.72	—	—	—
	124-13	0.30	0.64	0.75	—	—	—

— : Not determined

%含まれている。

なお、分別物についての測定値から $[\eta]_0 - \bar{M}_{w, \text{zimm}}$

For notations, refer to Fig. 3

Fig. 5. Cumulative weight distribution for α_η^3 .

Fig. 6. $[\eta]_0 - \bar{M}_{w, \text{zimm}}$ correlations.

の関係をプロットすると Fig. 6 のようになり長鎖分岐の多い試料 A-1 は溶液粘度が低い。この傾向は前報¹⁾ Fig. 3 に示した $[\eta]_{\alpha\text{-CN}}^{125^\circ} - \bar{M}_{w, \text{zimm}}$ の関係におけるよりさらに明りようである。Fig. 6 では排除体積効果の影響が小さいために長鎖分岐度の影響がより明りように現われたものと考えられる。

3.3 γ 線照射試料の expansion factor

Expansion factor に及ぼす長鎖分岐の影響を調べるために Marlex 50-50 (直鎖ポリエチレン) に少線量の γ 線を 2.4 の方法で照射し、長鎖分岐をもつポリマーのモデルポリマーをつくった。これらの分別フラクションの長鎖分岐インデックス(前報¹⁾ 参照)および $[\eta] - \bar{M}_{w, \text{zimm}}$ の関係からみて γ 線照射により長鎖分岐が生成していることが推定される (Table 3 および Fig. 7)。

さて、これらの試料の $[\eta]_0$ については DOA, 145°C の条件では $[\eta]_{\text{Xylene}}^{120^\circ}$ が 1 以下の比較的低分子量のフラクションしか溶解しなかったでこの範囲のものにつき測定した。Table 3 に示すように α_η^3 は長鎖分岐により

Fig. 7. $[\eta] - \bar{M}_{w, \text{zimm}}$ Correlation for γ -ray irradiated Marlex 50-50.

Table 4. Light scattering data, long-chain branching indices and expansion factors of γ -ray irradiated high pressure polyethylene.^{a)}

Radiation dose	Fraction No.	$\bar{M}_w, \text{dl/g}$ $\times 10^4$	$\bar{M}_w, \text{zimm}$ $\times 10^4$	$\langle R^2 \rangle_{\text{dl/g}}^{1/2}$ $\text{\AA}$	$A_2(90^\circ)$	$[\eta]_0/[\eta]_i$	$\langle R^2 \rangle_0/\langle R^2 \rangle_i$	$[\eta]_{\text{Xylene}}^{75^\circ}$	$[\eta]_\theta$	$\alpha_\eta^3 \equiv [\eta]/[\eta]_\theta$
0	144-8	8.3	7.1	277	5.5	0.69	0.22	0.807	0.320	2.5
	144-12	81.5	53.6	702	3.8	0.18	0.34	1.35	0.258	5.3
	144-13	110	98.4	635	1.8	0.15	0.19	1.58	0.305	5.2
$1 \times 10^6 r$	145-8	9.7	9.7	—	9.0	0.55	—	0.863	0.440	2.0
	145-13	113	109	657	2.1	0.17	0.29	1.78	0.370	4.8
	145-15	2000	1051	2150	0.4	0.026	0.16	2.69	0.507	5.3

a) Original sample : A-20

— : Not determined

ほとんど影響されないといえる。この程度の分子量のフラクションでは長鎖分岐度が α_η^3 に影響を与えるほど高くなかったというおそれもあるが、別途行なった高圧法ポリエチレンの γ 線照射物では非常に高い分子量のフラクションでも α_η^3 に対する照射の影響は認められなかった (Table 4)。Table 4 では α_η^3 は高分子量フラクションほど大きいですが、同一分子量範囲で比べると γ 線照射物と未照射物との間に差はない。

以上のように γ 線照射による橋かけ反応によって生成する長鎖分岐 (主鎖と同程度の長さのもの) は expansion factor にはほとんど影響を与えないといえる。

3.4 γ 線照射試料の $MI-[\eta]$ の関係

直鎖ポリエチレンに γ 線照射を行なうと照射物の MI は著しく低下するが、一方 $[\eta]$ はほとんど変わらず、そのために $MI-[\eta]$ の関係は左側になることが報告されている^{5), 6)}。このような結果からみて、高圧法ポリエチレンと直鎖ポリエチレンとの $MI-[\eta]$ の関係の差は長鎖分岐の存在によるものと解釈される。著者らが Marlex の γ 線照射物について調べた結果でも、Fig. 8 に示すように γ 線照射試料の $MI-[\eta]$ の関係は高圧法ポリエチレンの関係領域に入り、上記の解釈は一応正当なものと考えられる。

つぎに高圧法ポリエチレンの γ 線照射物について $MI-[\eta]$ の関係を調べたところ、つぎのような興味ある現象がみられた。Fig. 9 に例示したように、高圧法ポリエチレンに γ 線を照射しその線量を逐次上げていくと MI がしだいに低下するに従って $[\eta]$ はしだいに増大し、 $MI-[\eta]$ の関係は原試料の点を起点として右下の方向の直線に沿って移動していく。すなわち、 γ 線橋かけによって長鎖分岐は増加しているはずであるが、 $MI-[\eta]$ の関係は Marlex の γ 線照射物のように左側に移動することはない。しかも、Fig. 9 からわかるようにチューブラー製品 (D-5)、ベッセル製品 (A-7, A-20) は照射後もそれ

—: Variation by γ -ray irradiation

Fig. 8. Variation of $MI-[\eta]$ correlation of linear polyethylene by γ -ray irradiation.

ぞれのグループの関係線上に載っている。^{*1} この結果は高圧法ポリエチレンの長鎖分岐構造は γ 線橋かけによって本質的な変化を受けないことを示すものと解釈される。すなわち、高圧法ポリエチレンには、すでに相当多数の長鎖分岐が存在するので、わずかの橋かけ点の増加によっては本質的な構造の変化は起こりえないと考えられる (Fig. 10)。Table 4 の結果をみても高分子量フラクションの $[\eta]_0/[\eta]_i$ を除いては γ 線照射によって長鎖分岐度が増大することを示すデータは得られていない (未分別物では照射による $[\eta]_0/[\eta]_i$ の低下が認められる)。

さて、高圧法ポリエチレンと直鎖ポリエチレンとの $MI-[\eta]_\theta$ の関係を総合的にみると直鎖ポリエチレンの α_η^3 は高圧法ポリエチレンより小さく (Fig. 3)、また γ 線の少線量照射によっては変わらないので、Fig. 8 の $MI-$

^{*1} 照射ポリエチレンのメルトストレングスと MI の関係についても同様の現象が報告されている⁷⁾。

⊕ : A-7, ○ : A-20, ▲ : D-5

The numbers beside the data points represent values of swelling ratio.

Fig. 9. Variations of $MI-[η]$ correlations of some high pressure polyethylenes by $γ$ -ray irradiation.

Fig. 10. Molecular structure variation by $γ$ -ray irradiation.

$[η]$ の関係から推定して $MI-[η]_0$ の関係は Fig. 11 のように書ける。すなわち、直鎖ポリエチレンは最も右に位し⁴⁾、それから左へ $γ$ 線少線量照射の直鎖ポリエチレン、高圧法ポリエチレンと並ぶ。前述のように $γ$ 線少線量照射により生成した長鎖分岐数は高圧法ポリエチレンの長鎖分岐数より少ないと考えられるので、Fig. 11 の順序は長鎖分岐度の順序に一致しているとみなすことができる。このように直鎖ポリエチレンをも含めて考察する場合には $MI-[η]$ の関係は Moore²⁾ の述べているような expansion factor のみでは説明できない⁴⁾ ことになり、 MI と $[η]_0$ とは等価とは考えられず、鎖長分岐が熔融粘度と溶液粘度とに与える影響としては異なるものがある

Fig. 11. Schematic representation of $MI-[η]_0$ correlations.

と考えなければならない。高圧法ポリエチレンの銘柄による $MI-[η]$ の関係の差は expansion factor の差でほぼ説明できるが、長鎖分岐度の高いベッセル製品がこれの低いチューブラー製品よりなぜ expansion factor が大きくなるかについては Fig. 10 のようなモデルを考える限り合理的な説明はできない⁷⁾。この点については著者らがさきに提唱した⁸⁾「短鎖分岐度の高い長鎖分岐」の存在によって定性的な説明が与えられるが、詳細は続報で述べることにしたい。

3.5 Huggins 定数 k' と expansion factor

Huggins 定数 k' が長鎖分岐の存在により大きくなることは多くのポリマーで認められており、高圧法ポリエチレンについても、たとえば Billmeyer の報告⁹⁾ がある。著者らも前報¹⁾ の方法で求めた長鎖分岐度と定数 k' との関係調べたが未分別試料では測定の際のばらつきが大きく明らかな傾向は認められなかった。しかし、分別フラクションについては特に分子量の高いフラクションに

○ : Fraction of A-6, ● : Fraction of C-4

Fig. 12. Huggins' plots of some high pressure polyethylene fractions.

において Fig. 12 に例示したように長鎖分岐度の高いベッセル製品 (A-6) のフラクションは長鎖分岐度の低いチューブラー製品 (C-4) のフラクションに比べて同一 $[\eta]$ において粘度曲線の勾配は明らかに大きい。この傾向をさらに幾つかの試料についてみるために 2.3 で説明した k' と $[\eta]$ との関係を Fig. 13 に示した。 $[\eta] > 1.0$ の領域ではベッセル製品 (A グループ) の k' はチューブラー製品 (C, D グループ) に比べて大きい。なお、 k' は長鎖分岐度よりもむしろ expansion factor とよい相関にある。Fig. 14 に前記分子量分別試料について求めた k' と expansion factor の関係を示した。

○ : A-1 or A-6, ● : C-1 or C-4, ▲ : D-15

Fig. 13 Comparison of the inclinations of the Huggins' plots for some high pressure polyethylene fractions.

Fig. 14. Relation between Huggins constant k' and expansion factor.

4. 結 論

高圧法ポリエチレンの expansion factor は一般に直鎖ポリエチレンよりも大きく、また分子量とともに大きくなる。直鎖ポリエチレンに γ 線照射して長鎖分岐をつけた場合、expansion factor はほとんど変化しないので、高圧法ポリエチレンの expansion factor を支配しているのは長鎖分岐そのものではなく、複雑な長鎖分岐構造であると考えられる。そして、expansion factor の分子量依存性も分子量の効果そのものというよりは、高分子量部分ほど長鎖分岐の構造がより複雑になっていることによると考えられる。expansion factor の銘柄による特徴も同様の考え方で説明され、expansion factor の大きい銘柄 (一般にベッセルプロセスの製品) は長鎖分岐構造が複雑であると解釈される。

$MI-[\eta]$ の関係には①分子構造が熔融粘度と溶液粘度とに及ぼす影響の相関関係⁴⁾と② expansion factor すなわち排除体積効果が関係していると考えられる。①の影響としては、長鎖分岐度が高くなるほど $MI-[\eta]$ の関係は左に寄り、一方②の影響としては、長鎖分岐の構造が複雑になるほど expansion factor は大きくなり、 $MI-[\eta]$ の関係は右に寄る。高圧法ポリエチレンでは長鎖分岐度の高いものほど概して長鎖分岐構造は複雑になり、ベッセル製品の方が $MI-[\eta]$ の関係が右側にくることになると説明できる。以上の関係を Fig. 15 にモデル的に示した。

- ① : Linear polyethylene
- ② : Irradiated linear polyethylene
- ③ : Tubular-type high pressure polyethylene
- ④ : Vessel-type high pressure polyethylene

Fig. 15. Schematic representation of $MI-[\eta]_0 - [\eta]$ corrections.

付 記 本研究の発表を許可された住友化学工業㈱に感謝する。また、ポリエチレンの γ 線照射にご協力いただいた住友化学工業㈱中央研究所横田久雄博士、溶液粘度の測定を行なった当所伊東登君らに感謝します。

文 献

- 1) 白山健三, 喜多晋一郎: 高化, **28**, 307 (1971)
- 2) L. D. Moore, Jr.: *J. Polymer Sci.*, **36**, 155 (1959)
- 3) W. H. Stockmayer, M. Fixman: *J. Polymer Sci.*, **C1**, 137 (1963)
- 4) 村田勝彦, 小林貞雄: 高化, **26**, 89 (1969)
- 5) J. E. Guillet, R. L. Combs, D. F. Slonaker, D. A. Weemes, H. W. Coover: *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 767 (1965)
- 6) W. F. Busse: *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **5**, 1249 (1967)
- 7) 高島直一, 黒田敏彦, 田村和久: 第12回高分子討論会講演 (1963), 要旨集 [物性・成型加工], p. 190
- 8) K. Shirayama, T. Okada, S. Kita: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 907 (1965)
- 9) F. W. Billmeyer, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6118 (1953)

Molecular Structure of High Pressure Polyethylene

VI. Expansion Factors of Some Commercial High Pressure Polyethylenes and Consideration on $MI-[\eta]$ Correlation

by Kenzo Shirayama*, Shin-ichiro Kita* and Masahiro Kakugo*

On some typical commercial high pressure polyethylenes, $[\eta]$ (145°C, dioctyl adipate) was measured, and assuming them as $[\eta]_0$, the expansion factors ($\alpha_\eta^3 \equiv [\eta]$ (75°C, xylene)/ $[\eta]_0$) were determined.

Vessel-type polyethylenes generally showed a tendency to have larger α_η^3 than that of tubular-type polyethylenes and this tendency was more remarkable for the samples fractionated by molecular weight.

The expansion factor of linear polyethylene was smaller than that of high pressure polyethylenes and it hardly varied with molecular weight. As the addition of long-chain branchings by gamma ray irradiation did not vary the value of α_η^3 of linear polyethylene, it was considered that large α_η^3 for high pressure polyethylenes is not due to the presence of long-chain branching itself but due to the presence of "complicated long-chain branchings having many short-chain branchings". Expansion factors of the high pressure polyethylenes increased with molecular weight and this result was considered to be caused by the fact that the amount of complicated long-chain branchings increases with increasing molecular weight. $MI-[\eta]$ correlation could be explained by two effects which are the effect of degree of long-chain branching itself on the melt viscosity-solution viscosity correlation and the change of excluded volume effect due to the presence of complicated long-chain branchings.

KEY WORDS Molecular Structure/High Pressure Polyethylene/Expansion Factor/ $[\eta]-MI$ Correlation/Huggins k' /Long-Chain Branching/Tubular-Type Polyethylene/Vessel-Type Polyethylene/

* Research Department, Ohe Works, Sumitomo Chemical Co. Ltd. (Niihama, Ehime)