

# 聚乙烯分子量的測定方法及涵義\*

S. W. Hawkins

關於聚乙烯分子量的測定方法在文獻中已有所記載<sup>[1,2,3,4,5]</sup>，但由於各人所取試樣的不同，因而甚難比較其結果。此外，在聚乙烯重要工藝性能方面，如在高速下擠壓模塑的難易，低溫下的脆折等基本上係決定於試樣分子的形狀及大小，但在已發表的文獻中對試樣分子及工藝性能同時有所闡述者則甚少。與其他所有合成高分子物同，測定聚乙烯分子量的手續頗為冗長，因而聚乙烯用戶未以分子量而以“級數(grade number)”，“熔體指數(melt index)”或“熔體粘度(melt viscosity)”的大小區分聚乙烯試樣。

如 Harris<sup>[1]</sup> 所指出，許多工作者所引聚乙烯分子量係在假定 Staudinger 或 Houwink 公式的適用情況下從其溶液粘度估算而得，而以直接方法測定其分子量者則甚少。在最近二、三年中以直接法測定分子量方面頗有進展，對若干試樣曾已進行了較為深入的研究。

本文目的除將對那用於直接測定聚乙烯分子量的某些方法進行扼要地評述外，在可能情況下，並將對在比較分子量大小與該高分子物性能時所察覺的趨向加以說明。

## 數量平均分子量 $\bar{M}_n$

商品聚乙烯係由不同大小及形狀分子所組成的混合物<sup>[3,6,7,8,9,10]</sup>，因而所測得的分子量值為平均數值。最簡單與最有用的平均值為數量平均分子量  $\bar{M}_n$ ，亦即應用基於所謂“依數性(colligative properties)”的方法，如滲透壓，溶液的沸點升高及冰點降低等所測得的分子量。

### 滲透壓法

如 Harris 所述，除用途不大的低分子物外以滲透壓法測定聚乙烯分子量的困難在於祇有在高溫下方能使試樣溶於有機溶劑中。此現象不僅限制了半滲透膜的選擇，而且在使滲透計恆溫時引起了困難。Muthana 及 Mark<sup>[5]</sup> 應用 Zimm-Meyerson 型玻璃滲透計於 72°C 恆溫浴中

\* “高分子通訊”編者註：本文是對高壓聚合的聚乙烯分子量測定研究工作的總結。從 Ziegler 發現低壓聚合觸媒以來，各國對聚乙烯的分子量及其分佈的研究，都有很大的注意。茲介紹一些最近的文獻，以供參考。

聚乙烯分級和分子量分佈：

- (1) R. S. Aries and A. P. Sachs, *J. Polymer Sci.* **21**, 551 (1956).
- (2) H. Wesslau, *Makromol. Chem.* **20**, 111 (1956).
- (3) 董履和 (L. H. Tung), *J. Polymer Sci.* **20**, 495 (1956).
- (4) A. Nassini und C. Mussa I. V., *Makromol. Chem.* **22**, 59 (1957).
- (5) H. S. Kaufman and E. K. Walsh, *J. Polymer Sci.* **26**, 124 (1957).
- (6) Q. A. Trementozzi, *J. Polymer Sci.* **23**, 887 (1957).
- (7) Q. A. Trementozzi, *J. Polymer Sci.* **22**, 187 (1956).
- (8) E. Duch und B. Kuechler, *Z. Elektrochem.* **60**, 218 (1956).
- (9) 董履和 (L. H. Tung), *J. Polymer Sci.* **24**, 333 (1957).

[ $\eta$ ]、 $M$  關係：

$$[\eta] = KM^\alpha dl/g$$

聚合物	溶劑	溫度	$K$	$\alpha$	分子量範圍	訂定方法	文獻
高壓聚乙烯	對二甲基苯	81°	$1.05 \cdot 10^{-3}$	0.63	$1.10^4$ — $1.10^5$	滲透壓(對二甲基苯, 81°)	(6)
低壓聚乙烯	對二甲基苯	105°	$1.76 \cdot 10^{-4}$	0.83	$1.10^4$ — $2.10^5$	滲透壓	(7)
低壓聚乙烯	四氫萘	120°	$2.34 \cdot 10^{-4}$	0.78	$5.10^4$ — $1.10^6$	光散射	(8)
低壓聚乙烯	四氫萘	130°	$5.10 \cdot 10^{-4}$	0.725	$3.10^3$ — $1.10^5$	{ 沸點升高(甲基圓己烷) 滲透壓(磷二甲基苯, 110°)	(9)
低壓聚乙烯	四氫萘	130°	$4.35 \cdot 10^{-4}$	0.76	$2.10^4$ — $3.10^5$	滲透壓(二乙基苯, 110°)	(5)

進行聚乙烯分子量的測定，曾測得分子量介於 10,000 與 37,000 範圍內的六種不同 du Pont 產品的分子量值。彼等並未說明在進行此項測定時係採用何種半透膜，亦未提及達到平衡所需時間。由於低分子量高分子物有擴散穿過滲透膜的極大傾向，此點似甚為重要。

Ueberreiter 等<sup>[8]</sup>曾應用 Herzog 及 Spurlin 型滲透計，以 0.025 毫米厚的聚氨基甲酸酯為半透膜，並以孔徑為 0.8 毫米的毛細管測定壓力差，進行聚乙烯分子量的測定。此項設備可用以測定分子量介於 18,000 及 45,000 間的試樣，但由於滲透速率的緩慢，不能不以“部分動力學 (semi-dynamic)”方法估計滲透壓的大小。縱然如此，測定某一濃度溶液滲透壓一次所需時間仍達 32 小時之久。

Harris<sup>[1]</sup>應用 Fuoss-Mead 型滲透計，將其略加更改並設計一特種空氣恆溫器以簡化操作。彼所採用的滲透膜係以厚度為 0.008—0.015 吋的去硝基火棉膠 (denitrated collodin) 製成，由於能迅速達到平衡 (20—40 分鐘)，因此可以平衡法測定滲透壓的大小。Harris 曾對分子量為 18,000 至 76,000 的試樣進行測定，並以  $\pi/C$  對  $C$  所作圖，所得直線有極好的可復現性。Harris 又曾測定聚乙烯的二甲苯溶液在 75°C 時的粘度，導出一 Houwink 型關於分子量 ( $\bar{M}_n$ ) 與特性粘數 ( $\eta$ ) 間的關係公式：

$$[\eta] = 1.35 \times 10^{-4} (\bar{M}_n)^{0.63} \quad (1)$$

此公式適用於多種英國及美國所製的聚乙烯，對於含有支鏈 (以紅外線方法測定) 的試樣亦能適用。

此後，McCrae 於 I. C. I. 公司 (碱部) 實驗室中曾按 Harris 方法對許多品種聚乙烯試樣及其級份進行分子量的測定。彼曾將 Harris 所用儀器稍加改進，如採用較細 (0.1—0.2mm) 的毛細管並加添放氣閥 (bleeder valve) 在滲透計注入溶液時排除空氣；彼所取用的半透膜為 British Cellophane 公司所供應的未經乾燥的 300 號玻璃紙凝膠。此等措施的優點在於能於極短時間內 (約半小時) 即可建立平衡，因而有利於大批試樣的分子量測定工作，此外，以此方法測定分子量時尚未發現分子量在 20,000 以上的高分子物有擴散穿過半透膜的現象發生。除非由於受水或機械震動而破損，滲透膜的使用期幾無定限，因此為更換滲透膜而將滲透計拆卸的情況甚少。

分子量在 20,000 以下的試樣由於有擴散作用的危險，以滲透法測定其分子量將不可靠。因此其他基於依數性的分子量測定方法如沸點升高與冰點降低等遂被引起注意。

### 沸點升高法

Morawetz<sup>[11]</sup>曾對美國 Bakelite 公司出品牌號為 DYNH 的聚乙烯溶液用沸點升高法進行了研究。彼以曾經改良的 Menzies-Wright 型沸點計測得試樣的分子量為 9,000—9,200。此結果與此後所得數據比較，似過於偏低。

1952 年 Ray<sup>[2]</sup>對以沸點升高法測定分子量高達 40,000 的試樣曾發表一文。Ray 以有 20 接點的銅—銅鎳合金 (copper-constantan) 熱電偶及一靈敏電流計測定含有 0.2—2% 聚乙烯的甲苯溶液的沸點升高。某一經 Harris 以滲透壓法測定分子量為 32,000 級份的 Alkathene (I. C. I. 公司出品的聚乙烯) 試樣於 Ray 氏儀中測定的結果為 34,000。如 Ray 所指出，以此測定方法所獲得的結果其復現性有時並不能令人滿意，因此在測定技術方面尚有待進一步改進。H. Smith<sup>[12]</sup>認為空氣溼度能影響電流計的機械零度及靈敏度，為消除此項差誤來源，彼曾將電流計置入一盛有乾燥劑的密閉器內，如此措施可使電流計靈敏度變化減至 1% 以下。Smith 曾察覺在進行沸點升高測定時所出現的表觀不穩定性主要係受氣候變化的影響，於寒冷有風天氣進行測定時的穩定性較於晴朗天氣測定時差。此現象，顯然係由於吹入室內的冷風所引起的氣壓起伏從而干擾沸點計內的情況所致，並非因為測定儀週圍溫度遭受影響而發生。為改善所述情況，可於沸點計出口處連一裝有與空氣相通長為 3 呎，孔徑為 0.5 毫米毛細管的大貯瓶作為壓

力穩定器,如此可以減低電流計讀數的瞬時起伏至其原數值的 10%。

Smith 曾應用上述經過改進的沸點計進行聚乙烯分子量測定的工作,並以甲苯,四氯化碳及正辛烷等不同溶劑校驗測定結果的可復現性,由於正辛烷具有較高的沸點升高常數,其靈敏度最高。低分子量臘狀及脂膏狀聚乙烯(分子量小於 3,000)於三種不同溶劑中所測得的結果非常接近。高分子量試樣(分子量高達 20,000 者)於三種不同溶劑中所測得的結果其接近程度雖較差,但仍足以說明此項方法的可靠性。表 1 所列為在不同溶劑中所測得的分子量值,為便於進行比

表 1. 在不同溶劑中所測得的聚乙烯數均分子量

試 樣 編 號	數 均 分 子 量			
	滲 壓 計	沸 點 計		
		四氯化碳	甲 苯	正 辛 烷
47A/6/1	—	2,840	2,840	2,840
47A/6/2	—	4,680	4,230	—
47A/3/1	7,000	4,500	4,000	—
47A/6/3	—	5,940	5,260	6,610
47A/3/2	10,000	—	7,090	—
47A/6/4	15,000	8,940	7,670	9,360
47A/9/2	14,000	16,500	12,700	—
47A/3/5	16,000	17,280	13,000	—
47A/6/7	19,400	20,700	16,100	18,700
47A/9/3	25,000	31,400	17,400	—

較,該表並列有以滲透壓法(McCrae)所測定的分子量值。表中所列試樣為按 Desreux-Spiegels 分級方法所獲得的級份。

因為溶液有發泡趨向,電流計讀數將不穩定,所以分子量在 20,000 以上聚乙烯試樣溶液的沸點升高頗難測定。溶液的發泡現象似由於試樣中存有一部分分子量極高的聚乙烯所致,因此分子量分佈愈狹窄的試樣,此現象將愈不嚴重。

聚乙烯的極稀溶液於沸點儀中顯有反常行為,極稀溶液沸點的升高較高於根據測定較高濃度結果所推算者。此現象可以函數  $\frac{\Delta d}{\omega}$  對  $\omega$  所作之圖(圖 1)表示之, $\Delta d$  為電流計的偏轉數,其單位為 mms,  $\omega$  為以每 15 毫升溶劑中所溶試樣克數為單位的溶液濃度。在沸點計中熱電偶的較熱一端係被溶液所浸濕,在測定聚乙烯溶液時浸濕熱電偶熱端的溶液係呈泡沫狀。此項泡沫的存在,由於具有較高的表面積/體積比,有利於聚乙烯吸附於液-汽兩相的界面,因而熱電偶所記錄的溶液沸點將較溶液本體稍高。此情況對低濃度溶液頗為重要。Smith 為證實所述現象曾從理論及實驗方面對泡沫進行

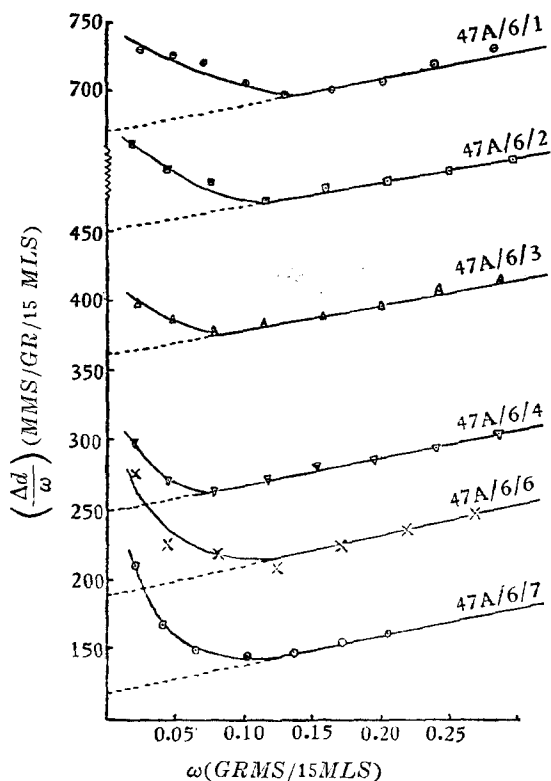


圖 1. 聚乙烯溶液的沸點升高

實際分析，據示在測定一定濃度範圍內較濃溶液的沸點升高時，此項吸附作用的干擾並不嚴重，以尋常所用外推至無限稀釋方法可以獲得試樣分子量的正確數值。

### 冰點降低法

Ueberreiter 等<sup>[3]</sup>曾測定聚乙烯薄膜試樣中的某些級份於聯苯 (m.p. 70°) 中的冰點降低以確定其分子量。據稱此方法對數均分子量至 4,200 的試樣較為正確。此數值顯然太低，對絕大多數有實用意義的試樣並不適用。

關於測定數均分子量的目前情況可以總結如下：分子量至 15,000 的試樣以沸點升高法為最宜，若按規定進行操作則所得結果其可復現性極好。雖然在比較以同一測定手續所測得的結果時其可靠性較  $\pm 5\%$  為佳，但所獲數據的絕對正確性則可能不會比  $\pm 30\%$  更好。在此分子量範圍內的試樣若以滲壓計測定其分子量則  $\bar{M}_n$  值將較高，此無疑係由於擴散作用所導致。

分子量範圍介於 15—25,000 的試樣，以滲壓計與沸點計所測得的結果有時頗為接近，雖然此二種方法尚存有上述缺陷。分子量高於 25,000 的試樣由於溫度差甚微同時有泡沫出現沸點升高法將不可靠，而在此情況下滲透壓法可以得到復現性很好的結果 (較  $\pm 3\%$  好)。

在任何分子量範圍內的二試樣若比較其分子量的大小，必須按同一測定方法方為合理。

### 重量平均分子量 $\bar{M}_w$

如已熟知，另一種被認為最重要的平均分子量，重均分子量 ( $\bar{M}_w$ )，若與數均分子量 ( $\bar{M}_n$ ) 共同研究則有非常重大的意義，因為此二種平均分子量的比值 ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) 可用於表明試樣中各級份分子量分佈平均幅度的大小。

試樣溶液的特性粘數  $[\eta]$  曾一度被認為可用以表明試樣分子量相對數值的大小。此項假定的可靠性取決於試樣溶液遵守 Staudinger 公式與增比粘度加和定律 (law of additivity of specific viscosities) 的實際情況以及試樣是否僅由一種同系物所組成等。在證明此項方法對聚乙烯的適用性時，必須將試樣進行嚴格分級，測定其特性粘數並以直接法測定其分子量，然後再進行驗證所測得的二項結果是否成為直綫關係。由於 Houwink 公式，如 Harris 所示，較 Staudinger 公式更適用於組成試樣的全部高分子物，因此始終未以所述方法進行聚乙烯分子量的估算。聚乙烯試樣分級的困難可以從分級方法所得的聚乙烯分子量分佈曲綫獲知，據稱<sup>[2, 13]</sup>其幅度甚為狹窄， $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  值未超過 2 或 3；但若以光散射法進行測定，據 du Pont 公司人員<sup>[4]</sup>報導，大部分試樣皆具有較寬幅度的分子量分佈。

現已了解分子量與分子形態對溶液粘度影響的定律至為複雜，除於特殊情況下，簡單的 Staudinger 公式已不適用。聚乙烯含有支鏈結構<sup>[6]</sup>其情況更是如此，du Pont 人員<sup>[4]</sup>曾擬從具有相同  $\bar{M}_w$  值的不同試樣間的  $[\eta]$  變化估計聚乙烯支化度的大小。

關於以直接法測定聚乙烯重均分子量方面已發表的研究工作，據作者所知僅有 du Pont 人員所應用的光散射法<sup>[4]</sup>以及 Baskett 與 Miller<sup>[16]</sup>所採用的高能射綫交聯法。

### 光散射法

Debye<sup>[14, 15]</sup>首創的光散射法為測定重均分子量的直接方法。以此方法測定聚乙烯分子量時，需用一保持試樣高溫的特殊設備，除此而外，凡適用於測定其他高分子物的法則同樣應應用於聚乙烯。為達到維持試樣於高溫的目的，du Pont 人員採用一裝有一小型空氣烘箱的光電濁度計，該烘箱的操作溫度可高達 125°C。彼等所使用的儀器係將散射角固定於 90°，因而對於散射不對稱性不能以實驗方法而僅能以計算方法進行改正。由於試樣的分散性較大，在大多數情況下，此項改正很可能是低估的。

據 du Pont 報導彼等所測定的某些聚乙烯試樣的  $\bar{M}_w$  值其變化係從 43,000 至 1,800,000，而

試樣中的某些級份的變化則從 30,000 至 2,100,000。此處值得注意者為  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  計算值的變化將從 1.9 至 40 有餘，證實聚乙烯分子量的分佈幅度確大於以分級實驗所估計者殊甚。du Pont 改正  $\bar{M}_w$  值的計算祇有使  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  值偏小而並無使其偏大的可能。

I. C. I. 公司(碱部)的 D. J. Smith 與 H. Smith (私人通訊)亦曾對聚乙烯溶液進行光散射的測定。彼等深入 du Pont 工作，曾對散射不對稱性進行實際測定，證明 du Pont 對於散射角不對稱性的改正計算確實過於低估。如已熟知，當角不對稱性甚小時可以從所測得的溶液濁度計算  $\bar{M}_w$ ，而無須考慮被測試樣分子的形態。當角不對稱性增大時，則對不同形態的分子所作的改正將不同，於計算  $\bar{M}_w$  時應明確分子形態為無規綫團，球形抑或為棒形。聚乙烯的角不對稱性通常甚大，某些試樣完全不符合無規綫團形態。倘有若干試樣，由於曲綫極端陡峭不能以 Zimm<sup>[21]</sup> 法將所測得的結果外推至零度散射角，因而僅知該試樣的  $\bar{M}_w$  值甚高，但無法確定其數值。當角不對稱性以及改正因子對分子形態的關係不大時，此方法可以測定  $\bar{M}_w$  值約從 50,000 至 1,000,000 範圍內的試樣，在數量級方面與 du Pont 結論完全符合。根據 D. J. Smith 與 H. Smith 記錄， $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  值高達 20，聚乙烯分子量分佈的寬闊於此又獲得證實。

**電子照射法**

Baskett 與 Miller<sup>[16]</sup> 於研究高能電子射綫對聚乙烯的影響時曾對交聯結構產物的產生速率進行估算，並以此速率為依據計算原試樣的分子量分佈函數。一般聚乙烯商品試樣分子量的分佈，根據彼等計算結果，確頗為寬闊。

**聚乙烯分子量的涵義**

由於聚乙烯商品試樣在分子量分佈與分子結構方面幾乎各有所不同，因而某一試樣於液體或固體狀態時的性能並非單獨決定於其分子量的大小。同一平均分子量的試樣不僅其分子量分佈幅度可以不同，而且組成該試樣各個分子的支化度以及支化形式亦可能不同。有人曾對由於平均分子量的變化對高分子物的性能所產生的影響進行了探討，顯然，若能將高分子物的結構變數亦能加以考慮，則分子量與性能間確有異常密切的關係存在。與此相反，Sperati 等<sup>[17]</sup> 曾指出“聚乙烯的許多性能僅取決於其結晶度，在很大分子量範圍內與其分子量的大小無關”。

由於在高分子物加工成型時的難易與速率大小，主要決定於該高分子物於熔融狀態時的粘度，因而就實用觀點而言，熔體粘度可能為高分子物的首要性能指標。於出售聚乙烯時，通常將其分為各種“級數”，此項標度係用以表示熔體在某一規定標準情況下流動度的大小。在一般情況下，分子量愈高的高分子物其熔體的粘度愈高，而等級數則愈小。圖 2 所示為以試樣級數的對數對數均分子量所作的曲綫，在頗大分子量範圍內，由各點所形成的帶寬頗為狹小。此圖所包涵的數值範圍頗廣，其目的在於着重說明二種性質間的互相關係。位於該曲綫任何一端的試樣，由於過“硬”或過“軟”其實用價值頗小。屬於同一級數的若干試樣其性質未必相同。

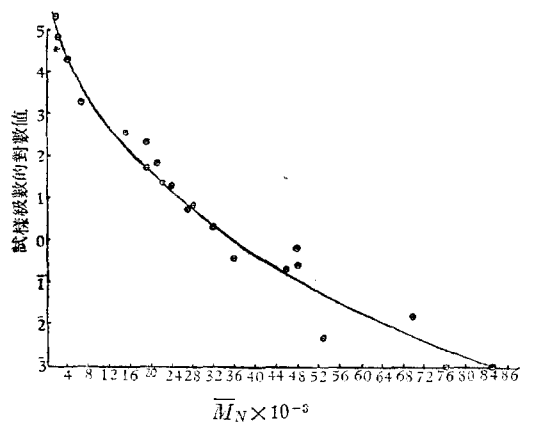


圖 2. 試樣級數的對數值與數均分子量的關係

表 2 所列為若干以不同方法所製得的級數為 2 的聚乙烯試樣的數均分子量 (以滲透壓法測得)。此外，該表尚列有某些為用戶所注視的性能數據。試樣的脆折點為根據標準檢驗方法所測得的溫度，低於該溫度時試樣將顯然產生脆折現象。高壓級數 (high pressure grade number)

係指試樣於承受較正常情況為高的剪切速率時流度的高低，此項指標可用以說明在恆壓下試樣於柱塞擠塑機中擠出速率的大小。從表 2 所列數據可以察覺聚乙烯在高剪切速率下其表觀流度變化雖然很大，但在低剪切速率下各試樣則具有相似大小的流度，因而級數相同。表中所列抗張強度為以 Goodbrand 抗張儀所測得的在斷裂試樣所需的應力大小，某單位為千克/厘米<sup>2</sup>。

表 2. 數均分子量不同但低剪切速率熔體粘度相同級數為 (2) 的聚乙烯試樣的性能

試樣編號	數均分子量 $\bar{M}_n$	脆折點, °C	高壓級數	抗張強度 千克/厘米 <sup>2</sup>
50B/439	23,500	-40	1.02	151
50B/595	24,000	-35	1.08	148
72A/8/16	27,000	-31	0.66	141
72A/8/9	27,000	-28	0.96	136
5240/71/21	33,000	-62	0.44	160
72A/3/8	34,000	低於-70	0.28	143
72A/5/12	36,000	低於-70	0.34	181
72A/3/7	37,000	低於-70	0.36	165
72A/3/1	37,000	低於-70	0.36	187
72A/5/14	38,000	低於-70	0.26	184

從表 2 所列數據可以看出，各試樣的數均分子量與其性能間雖無固定關係，但數均分子量較高者其脆折點則較低，而極限抗張強度亦較大；此外，當  $\bar{M}_n$  值增大時，試樣的高壓級數有下降趨向。

低  $\bar{M}_n$  值試樣所含低分子量聚乙烯分子較多，低分子量聚乙烯為臘狀或脂膏狀的固體，因而低  $\bar{M}_n$  試樣理應易於脆折。低  $\bar{M}_n$  值試樣中含有較多低分子物質的事實可以下述實驗證明之。取上述四種試樣製成薄膜，於 Soxhlet 套管萃取器中分別以沸騰三氯甲烷 (b. p. 61.3°C) 萃取二小時，然後將溶劑傾入過量的丙酮中使所含低分子量物質沉澱，再將固體物質進行過濾並於真空中乾燥至恆重。表 3 所列為從試樣中所提取的低分子量物質質量以及試樣經萃取後殘餘物質的  $\bar{M}_n$  值。試樣中所含可提取物的比例以  $\bar{M}_n$  值最低者為最大。

表 3. 以沸騰三氯甲烷萃取級數 (2) 聚乙烯的實驗數據

試樣編號	萃取前 $\bar{M}_n$	被提取物的重量百分率	殘餘物的 $\bar{M}_n$
50B/439	23,500	3.8	30,000
72A/8/16	27,000	4.2	39,000
72A/3/8	34,000	2.0	40,000
72A/3/1	37,000	0.5	45,000

前已述及，聚乙烯光散射的不對稱性極高，絕大多數具有實用意義的試樣其  $\bar{M}_w$  值頗不易測定，因此關於該高分子物性能與重均分子量間的相互關係頗難進行研究。此外，由於聚乙烯分子量分佈幅度的變化極大，而  $\bar{M}_w$  值的變化對於試樣中所含為量甚少的高分子量物質有極高的靈敏性，因此試樣  $\bar{M}_w$  值與縱為一般所熟知的性能如級數等間的相互關係亦不大。在偶然情況下，若被檢驗的試樣係於相似及嚴格控制情況下所製得者，則諸試樣的  $\bar{M}_w$  值與性能間的規律性可被察覺。表 4 中所列為以光散射法所測得的一系列級數為 7 聚乙烯試樣的  $\bar{M}_w$  值。該表所列試樣均係於嚴格控制情況下製得，但前四試樣的製備條件與後四試樣則有所不同。諸試樣的數均分子量基本上相同，約在 26,000 與 30,000 間。

在表 4 中後列四試樣的重均分子量較低（因而其分子量分佈幅度較為狹窄），所含甲基數甚少，因而支鏈亦少而密度較高。各試樣所含支鏈數彼此相差極微，因此在製膜時所表現的極大差異，似應歸諸分子量分佈情況的不同，而不能以所含支鏈量的大小解釋之。試樣的延斷為在標準

表 4. 同一級數(7)不同重均分子量聚乙烯試樣的性能

試樣編號	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	每 100 碳原子 所含甲基數	密 度	延 斷 (熔體延伸率)	收縮率% 準確度 $\pm 0.5$
50 B/330	116.2	2.75	0.9182	230	22.1
50 B/329	117.7	2.65	0.9184	265	24.0
50 B/323	114.6	2.85	0.9183	220	27.3
50 B/324	134.5	2.75	0.9179	195	30.6
50 B/328	69.6	2.50	0.9209	> 300	5.2
50 B/327	52.1	2.40	0.9200	> 300	5.8
50 B/325	111.4	2.60	0.9196	> 300	3.9
50 B/326	86.9	2.45	0.9199	> 300	3.3

擠塑情況下聚乙烯在熔融狀態被延伸而未斷裂前最大延伸速率的標稱，此項指標係用以說明熔體延性的大小。低  $\bar{M}_w$  值試樣在延斷性能方面的表現較好。表中所列“收縮率”一欄係指在標準擠塑情況下所製得的薄膜試樣投入沸水後在長度方面收縮的百分率；此項數值愈大，則於製成薄膜後保持於薄膜中的應變與定向作用亦愈大。低  $\bar{M}_w$  值試樣的收縮性甚小。

繼 Billmeyer<sup>[4]</sup> 智巧地應用特性粘數以及光散射法所測得的  $\bar{M}_w$  值計算高分子物的“長支鏈支化指數(long chain branching indices)”後，Sperati 等<sup>[17]</sup> 曾在長支鏈支化對高分子物的其他性能的影響方面進行了探討。Zimm 與 Stockmayer 等<sup>[18]</sup> 曾證明含有支鏈分子的特性粘數較與該分子具有相同分子量的綫型分子為低。Billmeyer 根據此點，將某一聚乙烯試樣及具有與其相同  $\bar{M}_w$  的聚甲烯\* 假想試樣的特性粘數進行比較，並應用 Zimm 與 Stockmayer 公式計算聚乙烯試樣的支化指數。此項計算係按聚甲烯的重均與數均分子量比為 2:1，同時聚甲烯的近似粘度——分子量公式為：

$$[\eta] = 8 \times 10^{-4} (\bar{M}_w)^{0.63} \quad (2)$$

等假設為基礎。公式(2)尚未進行驗證。在此等假設條件下，若聚乙烯試樣的  $[\eta]$  值與按上公式計算所得結果有所差異則係由於分子支化所導致；若無分子支化作用的存在則特性粘數將為重均分子量的唯一函數。

Flory<sup>[19]</sup> 曾已解釋，若高分子物的特性粘數與分子量間的關係可以 Houwink 公式表示，

$$[\eta] = K(\bar{M}_v)^\alpha \quad (3)$$

則該高分子物的粘度將為具有以下定義的平均分子量所約束：

$$\bar{M}_v = \left\{ \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right\}^{\frac{1}{\alpha}} = (\sum W_i M_i^\alpha)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (4)$$

式中  $w_i = c_i/c$  係試樣中級份為  $i$  的重量分率， $N_i$  為存於級份中的分子數。冪數  $\alpha$  為以  $\ln [\eta]$  對  $\ln M$  作圖所得直線的斜率，此值必須通過絕對均一的級份的圖解方能正確獲得。聚乙烯分級的困難(聚甲烯亦可能如此)影響  $\alpha$  值的正確取得。聚乙烯的  $\alpha$  值 Harris 曾定為 0.63，而 Ueberreiter 等則定為 0.735。於 I. C. I. 公司(碱部)作者等曾測定以 Desreux Spiegels 分級方法(此方法並不能將試樣級分為均一的級份)所獲得級份的特性粘數，在所取得的數據中  $\alpha$  值以 0.57 為最宜。現已明確聚乙烯的  $\alpha$  值與 1 比較相差甚遠；在公式(4)中，“粘均”分子量僅在  $\alpha = 1$  或試樣為某一絕對均一的級份時方與  $\bar{M}_w$  值相等，在其他任何情況下，“粘均”分子量以及特性粘數本身均為分子量分佈幅度的函數。從 Billmeyer 實驗數據可以了解，聚乙烯分子量的分佈變化甚大，幅度亦寬，因而其粘均分子量與  $\bar{M}_w$  值大小有頗大差異。

\* 為具有綫型結構的聚乙稀，此高分子物可從重氮甲烷制得——譯者註。

上述情況在定量方面的關係可以實例說明之。Flory<sup>[19]</sup>曾證明具有“最可幾(most probable)”分子量分佈的高分子物應有以下關係：

$$\bar{M}_n : \bar{M}_v : \bar{M}_w :: 1 : [(1 + \alpha)\Gamma(1 + \alpha)]^{\frac{1}{\alpha}} : 2 \quad (5)$$

當  $\alpha$  值從 0.5 變化至 1.0 時， $\bar{M}_v/\bar{M}_n$  值在此分子量分佈情況下將從 1.67 增至 2.00，而  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  值則保持為 2 不變。此一分佈幅度雖不甚寬，但對於具有至少與聚乙烯同一分佈幅度的試樣可以導出能於說明特性粘度與分子量分佈間關係的代數式。例如，Lansing-Kraemer<sup>[20]</sup>分佈係一相當於如下方程式的簡單對數數量分佈：

$$dn = \frac{N}{\sqrt{\pi}} e^{-y^2} dy \quad (6)$$

式中

$$y = \frac{1}{\beta} \left( \ln \frac{M}{M_0} \right) \quad (7)$$

$N$  為分子總數， $dn$  係於  $y$  與  $y + dy$  範圍內的分子數。若以重量計則此公式將為：

$$dw = \frac{W}{\bar{M}_n \beta \sqrt{\pi}} e^{-y^2} dM \quad (8)$$

在上式中  $dw$  為具有分子量介於  $M$  與  $M + dM$  間的試樣重量， $W$  係試樣總重量， $M_0$  為於  $dw/dM$  具有最大值時的分子量，而  $\beta$  為“非均一係數(non-uniformity coefficient)”。完全均一的高分子物或一絕對均一級份的特點表現於  $\beta$  值為零；愈不均一的高分子物其  $\beta$  值愈大。

若將(4)式代入 Lansing-Kraemer 公式，可獲得以下關係：

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = e^{0.5\beta^2} \quad (9)$$

$$\frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_w} = e^{[(\alpha-1)/4]\beta^2} \quad (10)$$

再將(10)式代入(3)式則得：

$$[\eta] = K(\bar{M}_w)^\alpha e^{[(\alpha^2-\alpha)/4]\beta^2} \quad (11)$$

公式(11)明確指出：縱在維持重均分子量 ( $\bar{M}_w$ ) 及粘度冪數( $\alpha$ )不變的情況下，分子量分佈( $\beta$ )

亦能影響特性粘數值。當某一高分子物的  $\alpha$  值小於 1 時，則  $(\alpha^2 - \alpha)$  將為負數，因而在恆  $\bar{M}_w$  情況下試樣愈不均一，特性粘數將愈低。

根據上述，由於聚乙烯的分子量分佈變化甚大，相同  $\bar{M}_w$  值試樣的  $[\eta]$  變化不應全部歸諸支化作用。事實上，根據 Billmeyer 所測得的  $\bar{M}_w$  與  $\bar{M}_n$  值， $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  與支化指數確存有密切關係(圖 3)。

若對具有  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  值為 2 的聚甲烯試樣承認其  $K$  與  $\alpha$  值為 Billmeyer 所給定者，則於代入公式(11)後，即能對於具有與聚乙烯試樣同一  $\bar{M}_w$  及  $\beta$  值的聚甲烯試樣特性粘數進行計算。

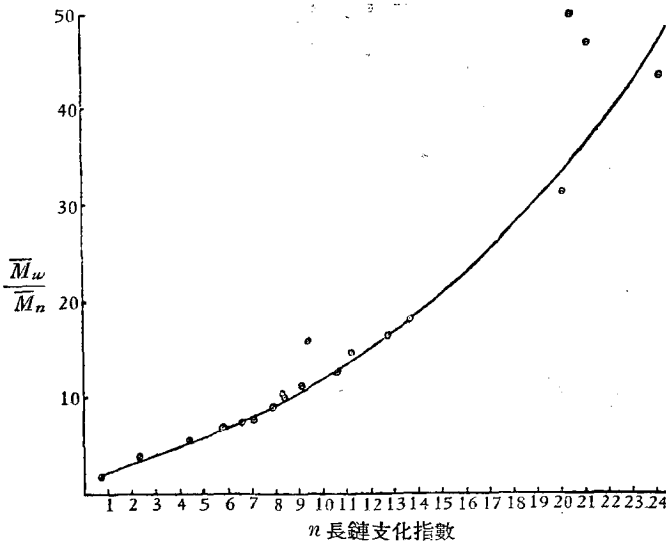


圖 3. Billmeyer 支化指數與  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  的關係

根據此項計算結果，聚乙烯的特性粘數確低於同等的聚甲烯因而證明支化假說的真實性，但支化指數則應較 Billmeyer 所報導者為小。

若能對聚乙烯均一級份與具有與其同一分子量的聚甲烯均一級份的特性粘數進行比較，則長支鏈支化指數的定量意義將更強。但是從聚乙烯分級經驗來看，此項企圖至今僅為學理上的想像而已。

### 參 考 文 獻

- [1] Harris, J. *Polymer Sci.*, **8**, 353 (1952).
- [2] Ray, *Trans. Farad. Soc.*, **48**, 809 (1952).
- [3] Ueberreiter, Orthmann & Sorge, *Die Makromol. Chem.*, **8**, 21, (1952).
- [4] Billmeyer, J. A. C. S., **75**, 6118 (1953).
- [5] Muthana & Mark, *J. Polymer Sci.*, **4**, 527 (1949).
- [6] Richards, R. B., *J. Appl. Chem.*, **1**, 370 (1951).
- [7] Desreux & Spiegels, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **59**, 476 (1950).
- [8] Roedel, J. A. C. S., **75**, 6110 (1953).
- [9] Bryant & Voter, J. A. C. S., **75**, 6113 (1953).
- [10] Beasley, J. A. C. S., **75**, 6123 (1953).
- [11] Morawetz, J. *Polymer Sci.*, **6**, 117 (1953).
- [12] Smith, H., to be published—private communication.
- [13] Bebbington, F., Hunter, E., and Richards, R. B., presented at the XIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, New York, September, 1951.
- [14] Debye, P., *J. App. Physics*, **15**, 388 (1944).
- [15] Debye, P., *J. Phys. Chem.*, **51**, 18 (1947).
- [16] Baskett & Miller, *Nature*, **174**, 364 (1954).
- [17] Sperati, Franta & Starkweather, J. A. C. S., **75**, 6127 (1953).
- [18] Zimm & Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 130 (1949).
- [19] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", 310, Cornell University Press (1953).
- [20] Lansing & Kraemer, J. A. C. S., **57**, 1369 (1935).
- [21] Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.*, **16**, 1093 (1948).

[徐僊譯自 *Plastics Progress (Papers & Discussions at the British Plastics Convention 1955)*, 25-39, Iliffe & Sons Ltd., London.]