

# 拡散法による高分子の分子量分布の決定

松瀬 丈浩\*・松田 英臣\*\*

信州大学繊維学部 共通講座\* 繊維化学工学科\*\*

## はじめに

高分子物質の分子量分布決定は高分子の科学および工業にとって非常に重要であり、古くから多くの研究者によって研究が行なわれて来た。その方法も、分別沈澱法、カラム法、沈降速度法、沈降平衡法、拡散法、GPC法（ゲルパーミエーションクロマトグラフ法）などいろいろあるが、末だに全ての高分子に応用出来る決定的な方法は確立されていないというのが現状である<sup>1)</sup>。

著者の1人（松田）は長い間拡散法による高分子の分子量分布測定を行って来たが<sup>2~7)</sup>、拡散法による分子量分布決定では、解析に電子計算機を応用する事によりその方法を改善出来ると考えていた。今回、その方法をポリスチレンのシクロヘキサン、35°C（ $\theta$ 状態）で拡散に応用し、かなり精度よく分子量分布を求める事が出来たので報告する。

## §1 方法の概略

今迄行なわれて来た拡散法による分子量分布決定の方法は文献1に詳しいので省略し、ここでは我々が目指した新しい方法の概略を述べる。

拡散法による分子量分布測定の原理は、溶液中の高分子の拡散定数が分子量の関数である事を利用し、実測される拡散曲線から拡散定数の分布を求め、それを分子量分布に変換しようというものである。

拡散実験では、セル中に溶液と溶媒のシャープな界面を作って静置しておく、セル中に溶質の濃度勾配が生ずる。この濃度勾配を一定時間毎に光学的方法で記録すれば拡散曲線が得られる。

図1に拡散曲線を模式的に示す。横軸はセル中の位置  $x$  を示し、 $x=0$  は最初の溶液と溶媒の界面である。縦軸は溶液中の屈折率勾配  $dn/dx$  であり、希薄溶液の場合、これはセル中の濃度勾配  $dc/dx$  に比例する。分子量の小さい試料で実験を行えば溶液と溶媒は速かに混合するので拡散曲線は短時間で拡がり、逆に分子量の大きい試料では拡散曲線の拡りはおそくなる。そして分子量分布を持つ系に対しては、それぞれの成分の拡散曲線の重ね合せの結果として拡散曲線が実測される。それ故、この拡散曲線には、分子量分布に関する情報が必ず含まれている筈である。

言うまでもなく、拡散曲線は吾々の実験条件の下における拡散方程式の解に外ならな

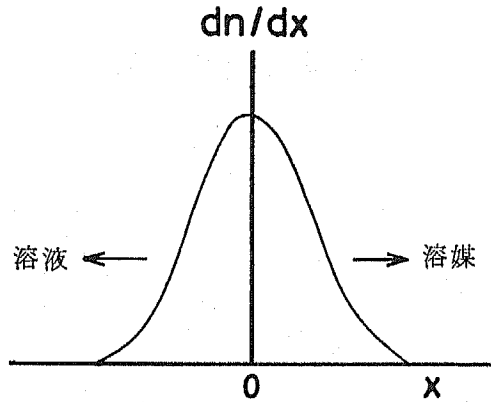


図1 拡散曲線の模式図

い。言葉を変えて言えば、それはアナログの計算機の結果と同じである。我々の実験条件は、1) 拡散は1次元、2)  $t=0$ において溶液側の濃度は  $P_0$  (溶液の初濃度)、溶媒側の濃度は零、3) セルの両端は無限 (これは拡散曲線の両側に水平部分 [ $dc/dx=0$ ] が現れる事により確認出来る)、4) 拡散定数は濃度に依存しないという事である。4番目の条件は、 $\theta$  状態で近似的に満足される事が知られている。この条件の下での拡散方程式の解の微分形は

$$\frac{dc}{dx} = \frac{P_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \quad (1)$$

である<sup>1)</sup>。ここに  $dc/dx$  はセル中の位置  $x$  における濃度勾配で、拡散曲線の高さに比例する。 $D$  は拡散定数、 $t$  は拡散時間、 $P_0$  は溶液の初濃度である。注意すべき事は、(1) 式は分子量分布を持たない系に対する拡散方程式の解であるという事である。

分子量分布を持つ系の場合、我々は次の仮定をする。1) 分子量の異なる成分は各々独立に拡散し、互に相互作用をしない。2) 分子量が異っても  $dn/dc$  の値は一定である。

1)の仮定は、 $\theta$  状態では近似的に満たされていると考えてよい。2)の仮定は、光散乱の結果から自明である。

簡単のために  $dc/dx$  を  $y$  で表すと、この2つの仮定から拡散曲線の高さに加成性が成立すると考えてよい。

$$y_{mix} = \sum_i y_i \quad (2)$$

ここに、 $mix$  および  $i$  の記号は、分子量分布を持つ系と、拡散定数  $D_i$  なる成分を表すものである。その結果、分子量分布を持つ系に対して(1)は

$$y_{mix} = \sum_i \frac{P_i}{2\sqrt{\pi D_i t}} e^{-x^2/4D_i t} \quad (3)$$

となる。 $P_i$  は  $i$  成分の重量分率である。

通常の高分子の場合、希薄溶液中での拡散定数  $D_i$  はおよそその程度を持つか知られている<sup>1)</sup>。大体  $10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  のオーダーである。そこで、我々の試料が  $i$  ケの成分から構成されて居り、分子量分布は連続的であると考えると、 $i$  ケの拡散定数の値を仮定する。そして  $x=x_j$  における拡散曲線の高さ  $y_j$  を読む。 $x_j$  は拡散曲線から任意の数だけ決める事が出来るので、(3)は次のような多元の連立1次方程式の形に書くことが出来る。

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_j \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \cdots L_{1i} \cdots \\ L_{21} & L_{22} \cdots L_{2i} \cdots \\ \vdots & \vdots \\ L_{j1} & L_{j2} \cdots L_{ji} \cdots \\ \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \vdots \\ P_i \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4)$$

ここに

$$L_{ji} = \frac{e^{-x_j^2/4D_i t}}{2\sqrt{\pi D_i t}} \quad (5)$$

である。

このようにすれば全ての  $L_{ji}$  は計算可能であり、 $y_j$  は拡散曲線から読み取れるので、原理的には(4)は解く事が可能であり、各成分の重量分率  $P_i$  は求まる筈である。即ち、拡散定数の重量分布が拡散曲線の各点の値から直接求まる筈である。

しかし、この拡散の問題に関しては行列要素  $L_{ji}$  間の従属性が非常に大きく、式(4)を直接に解くと、物理的に意味のない解が得られる事が多い。

そこで、正しい解を得るために、以下のような数学的分析を行う。

## §2 必要な数学的仮定

我々が行おうとしている高分子の分子量分布の決定の基本的仮定は、§1でも述べられているように、実験で測定された拡散曲線  $y(x, t)$  が、単一の拡散定数  $D$  を有する拡散関数

$$\varphi(D, x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (6)$$

の重ね合せ、

$$y(x, t) = \int_0^{\infty} P(D) \varphi(D, x, t) dD \quad (7)$$

で表現できるとすることである。但し、 $t$  は拡散時間を表わす。ここで、関数  $P(D)$  は、§1で紹介された拡散定数  $D$  に関する重量分率であり、確率密度関数の意味をもっている。従って、この  $P(D)$  は拡散定数  $D$  の全領域で正の値を持ち、

$$\int_0^{\infty} P(D) dD = 1 \quad (8)$$

を満していると仮定する。

高分子の分子量  $M$  と拡散定数  $D$  との間には一般に

$$D = KM^{-\gamma} \quad (9)$$

の関係が成立している。従って、厳密には拡散定数  $D$  は離散的な変数としなければならないのであるが、我々が考察しようとしている高分子の分子量は、§ 1 で紹介しているとうり、約  $10^5$  程度のものであるので、式(7)、(8)では、拡散定数  $D$  は連続変数として表現している。式(4)の係数  $K$ 、 $\gamma$  は高分子および溶媒の種類で決定される定数である。

我々の研究目的は実験で得られた拡散曲線  $y(x, t)$  を用いて、上記の仮定のもとで、拡散定数  $D$  に関する確率密度関数  $P(D)$  を見つけ出し、式(9)の関係式を用いて、高分子の分子量分布を決定する事である。しかし、数式上の表現を簡明にし、かつ、上記の仮定の正当性を示すために、次に示す、新しい座標  $S$  を

$$S = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (10)$$

と導入しておく。この  $S$  - 座標のもとでは、式(7)は

$$y(x, t) dx = \int_0^{\infty} P(D) \frac{1}{\sqrt{4\pi D}} e^{-\frac{S^2}{4D}} dD dS = \sqrt{t} y(\sqrt{t} S, t) dS \quad (11)$$

と変形され、時間に依存しない単一の拡散関数  $\phi(D, S)$ ,

$$\phi(D, S) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D}} e^{-\frac{S^2}{4D}} \quad (12)$$

の重ね合わせになっていることがわかる。従って、測定された拡散曲線  $y(x, t)$  を用いて  $S$  - 座標での拡散曲線  $Y(S)$  を

$$Y(S) = \sqrt{t} y(\sqrt{t} S, t) \quad (13)$$

と定義することができる。もし、上記の仮定が正しいものであるならば、いくつかの異なる時刻  $t$  で測定した拡散曲線  $y(x, t)$  は式(13)の変換で、全く同一の拡散曲線  $Y(S)$  を示すことであろう。この点については後のセクションで実験で得られた拡散曲線を紹介する時に議論する。

以上の仮定と、簡単な議論から、今後高分子の分子量を決定するには、式(7)を用いるより、次式の

$$Y(S) = \int_0^{\infty} P(D) \phi(D, S) dD \quad (14)$$

拡散曲線の時間依存性を消去した表現を用いることにする。

### §3 理想的拡散曲線に対する考察

実際に測定される拡散曲線は空間的に有限な領域で測定されることは自明であるので、有限領域で定義されている拡散曲線から分子量分布を決定する数学的方法を考察しなければならないのであるが、その方法は決して容易でない。

そこで、我々は一般的方法を確立するための第一歩として、無限の領域( $-\infty < S < \infty$ )で拡散曲線が定義されている場合の数学的考察から始めることにする。

問題設定は、従って、 $-\infty < S < \infty$  で拡散曲線として定義されている  $Y(S)$  が、式(14)のように単一の拡散関数  $\phi(D, S)$  の重ね合せで表現できると仮定する時、その確率密度関数  $P(D)$  を求める方法を示せ、ということになる。式(14)を積分核  $\phi(D, S)$  での関数  $P(D)$  の積分変換であると看做すと、この問題設定は式(14)の積分変換の逆変換を定義する問題であると理解してよい。この問題には、本論文内では予想出来ない数学上の困難が存在しているかも知れないが、現在までのところ、この逆変換について言及している文献を我々は見出してない。

我々は次に示す数学的手続きでの式(14)の逆変換を定義する。まず最初に次の関数

$$f(q, S) = e^{i\sqrt{\frac{q}{2}}S - \sqrt{\frac{q}{2}}S} \quad (15)$$

を導入する。ここで  $q$  なる変数は実変数とする。この  $f(q, S)$  関数は変数  $q$  の符号を反転させると、

$$f(-q, S) = e^{-\sqrt{\frac{q}{2}}S - i\sqrt{\frac{q}{2}}S} \quad (16)$$

となり、 $f(-q, S)$  と  $f(q, S)$  とは複素共役の関係になっている。このことは式(15)で導入した関数  $f(q, S)$  は、変数  $q$  に関して全領域 ( $-\infty < q < \infty$ ) で定義できることを意味している。

次に、この関数  $f(q, S)$  と単一拡散関数  $\phi(D, S)$  との重なり積分を計算すると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(q, S)\phi(D, S)dS = e^{-iDq} \quad (17)$$

となることが容易に示せる。この積分の結果を用いると、式(14)の積分変換は、

$$Q(q) = \int_0^{\infty} e^{-iDq}P(D)dD \quad (18)$$

となることが容易にわかり、良く知られている Fourier-Laplace 変換になっている。このことは本論文の最も重要な結論である。ここで、関数  $Q(q)$  は一般的な拡散曲線  $Y(S)$  と関数  $f(q, S)$  との重なり積分

$$Q(q) = \int_{-\infty}^{\infty} f(q, S)Y(S)dS \quad (19)$$

である。今後、この重なり積分を形状因子と呼ぶことにする。この重なり積分の収束性は  $Y(S)$  が、単一拡散関数  $\phi(D, S)$  の重ね合せ(式(14))で表現されると仮定していることで保証されている。

以上のように非常に単純な数学的手続きで、見出そうとしている確率密度関数  $P(D)$  は、式(19)の Fourier-Laplace 変換の逆変換で定義される。

$$P(D) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iDq} Q(q) dq \quad (20)$$

これが、理想的拡散曲線  $Y(S)$  ( $-\infty < S < \infty$ ) が存在する場合の式(14)の積分変換の逆変換である。

#### §4 測定で得られた拡散曲線の紹介

前のセクションでも述べたように、実際の実験で得られる拡散曲線は  $x$ -座標 ( $S$ -座標)

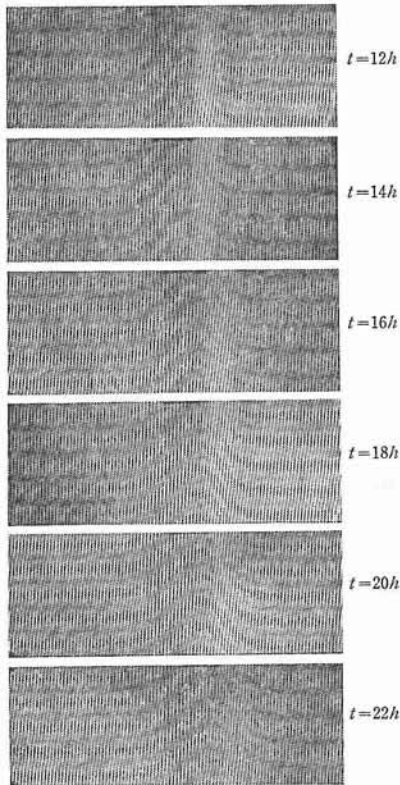


図2 スタイロン683-7~シクロヘキサン、35°Cの拡散曲線、 $t$ は拡散時間、濃度は1.5g/100cm<sup>3</sup>。

で有限の範囲で測定されたものであるから、§3で得られた式(14)の積分変換の逆変換を直接利用することは出来ない。従って、確率密度関数  $P(D)$  を求めるには、いくつかの近似的手法を工夫しなければいけないことが予想される。

そこで、測定された拡散曲線が、どの程度良く単一の拡散関数の重ね合せとなっているか、更に、どの程度の広い領域でそれが有効であるかを示すために、本論文で分析を試みるポリスチレン-シクロヘキサンの拡散曲線を紹介する。

今迄の方法を現実の未分別ポリスチレンに応用した。試料は旭ダウスタイロン683-7である。この試料を選んだのは、この試料が多く研究者によって分子量や分子量分布の測定が行なわれており、日本では一種の標準試料として用いられているからである。

溶媒はシクロヘキサンを用い、測定温度は35°Cである。ポリスチレンのシクロヘキサン35°Cは $\theta$ 状態であり、この系は拡散定数の濃度依存性を無視してもよく、また、拡散曲線の高さに加成性が成立すると考えられるからである。

光学系はモアレ法であり<sup>8)</sup>、セルは Claesson らの開発したセルを用いた<sup>9)</sup>。測定濃度は1.5g/100cm<sup>3</sup>である。得られた拡散写真を図2に示す。

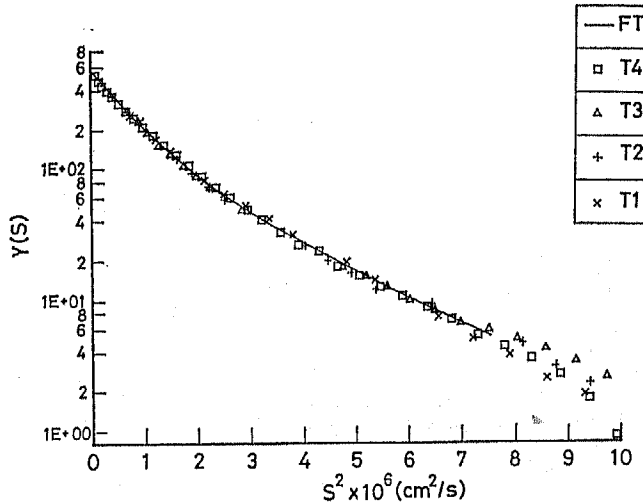


図3 S座標での拡散曲線。T<sub>1</sub>は図2の拡散時間 t=12h, T<sub>2</sub>は16h, T<sub>3</sub>は20h, T<sub>4</sub>は22hに対応した拡散曲線である。実線は T<sub>1</sub>~T<sub>4</sub>の測定値を  $x^2 - ft$  したものである。

このように、実験的に得られた拡散曲線  $y(x, t)$  を (§ 2 で導入した式 (10) の S-座標に変換した) 時間依存性を消去した拡散曲線  $Y(S)$  で具体的に示すと図3のようになる。

測定された拡散曲線の時刻依存性はそれぞれの記号で区別されているが、ほとんどの場合、記号が区別できない程良く同一の拡散曲線  $Y(S)$  が測定されていることが素直に理解できる。このことは式(14)で拡散曲線  $Y(S)$  が表現できると仮定している事が非常に良い仮定であることを示している。

しかし、図3からも理解できるように、実験の技術的制限から主に起因するのであるが、重ね合せの方法で分析可能な S-座標の領域は有限であり、この高分子の場合、

$$|S| \leq S_{\max} \cong 2.75 \times 10^{-3} \text{cm} \cdot \text{sec}^{-\frac{1}{2}}$$

であることがわかる。

### § 5 有限領域の拡散曲線を用いた確率密度関数の近似的決定

前節で紹介したように実際の分析に有効な拡散曲線はかなり限られた S-座標の範囲であることがわかったので、拡散定数  $D$  に関する確率密度関数  $P(D)$  は式(20)を直接適用して求めることは不可能である。ここでは理想的な場合に示した数学的事実を利用して、近似的に密度関数を見出す方法を考察する。

まず最初に、式(19)の理想的な形状因子  $Q(q)$  の代りに、現実の形状因子  $\tilde{Q}(q)$  を次のように定義する。

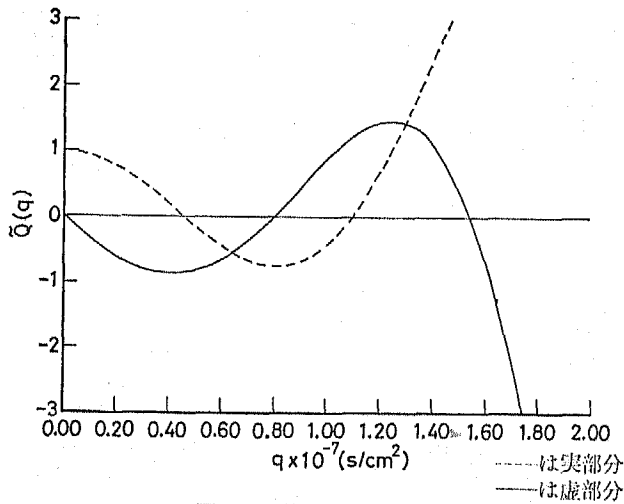


図4 計算された形状因子

$$\tilde{Q}(q) = \int_{-S_{\max}}^{S_{\max}} f(q, S) Y(S) dS \quad (21)$$

ここで、 $S_{\max}$  は § 4 で示した  $S$ -座標の有効な領域を示すものであり、 $S_{\max}^2 = 7.5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$  を本計算では用いた。また、ここで用いる拡散曲線は図3に示しているように実験を最も良く再現している曲線である。計算された現実の形状因子  $\tilde{Q}(q)$  の  $q$  依存性は図4に示している。

この図から理解できることは現実の形状因子は変数  $q$  が小さい範囲ではもっともらしい振舞いをしていすが、変数  $q$  が大きい領域では発散的振舞いになってしまい不自然であるということである。このことは測定された拡散曲線が有限の領域 ( $|S| \leq S_{\max}$ ) に限られていることに起因している。

さて、この求められた現実の形状因子  $\tilde{Q}(q)$  がどの程度有効であるかを検討するために、次の議論を行ってみる。まず、確率密度関数  $P(D)$  がガウス分布に従うと仮定した時の形状因子  $Q_G(q)$  と比較して見よう。ガウス分布の平均値を  $\bar{D}_G$ 、分散を  $\sigma_G^2$  とした時、その形状因子  $Q_G(q)$  は式(18)を用いて、

$$Q_G(q) = e^{-\frac{\sigma_G^2 q^2}{2} - i\bar{D}_G q} \quad (22)$$

となる。図4に示した現実の形状因子  $\tilde{Q}(q)$  をこの  $Q_G(q)$  が変数  $q$  の小さい領域で再現する様にガウス分布の平均値  $\bar{D}_G$  と分散  $\sigma_G^2$  を定めると、 $\bar{D}_G \cong 3.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $\sigma_G^2 \cong 1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$  であることが導びき出される。図5と図6にこのガウス分布から得られた形状因子  $Q_G(q)$  とガウス分布が示されている。

図5と図4を比較して明確に理解できることは現実の形状因子  $\tilde{Q}(q)$  は変数  $q$  の小さ



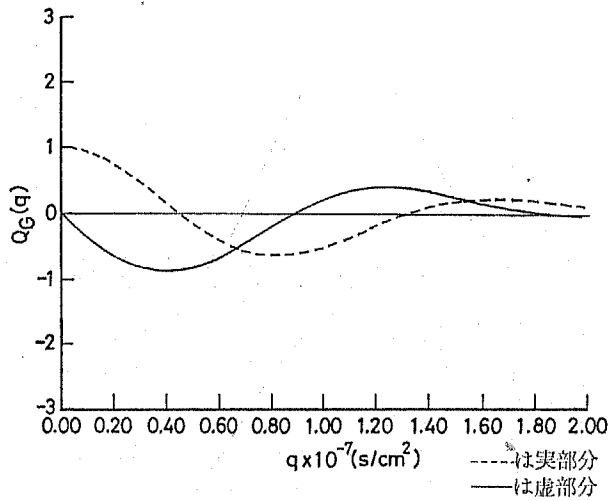


図5 図6のガウス分布に対する形状因子

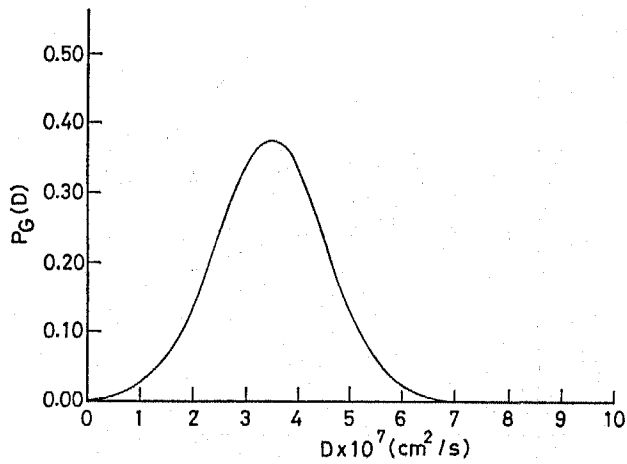


図6 平均値  $\bar{D}=3.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ , 分散  $\sigma^2=1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$  のガウス分布

い領域ではガウス分布の形状因子  $Q_G(q)$  と酷似しているということである。このことから、我々が求めようとしている拡散定数  $D$  に関する確率密度関数  $P(D)$  は  $D$  が約  $3.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$  のまわりに局在している分布であることが十分予想できる。

次に、式(21)で求められた現実の形状因子  $\tilde{Q}(q)$  を用いて、式(20)に対応する次に示す計算を行い、

$$\tilde{P}(D, q_{\max}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-q_{\max}}^{q_{\max}} e^{iDq} \tilde{Q}(q) dq \quad (23)$$

測定された拡散曲線  $Y(S)$  から直接的に求められる確率密度関数の振舞を調べてみる。

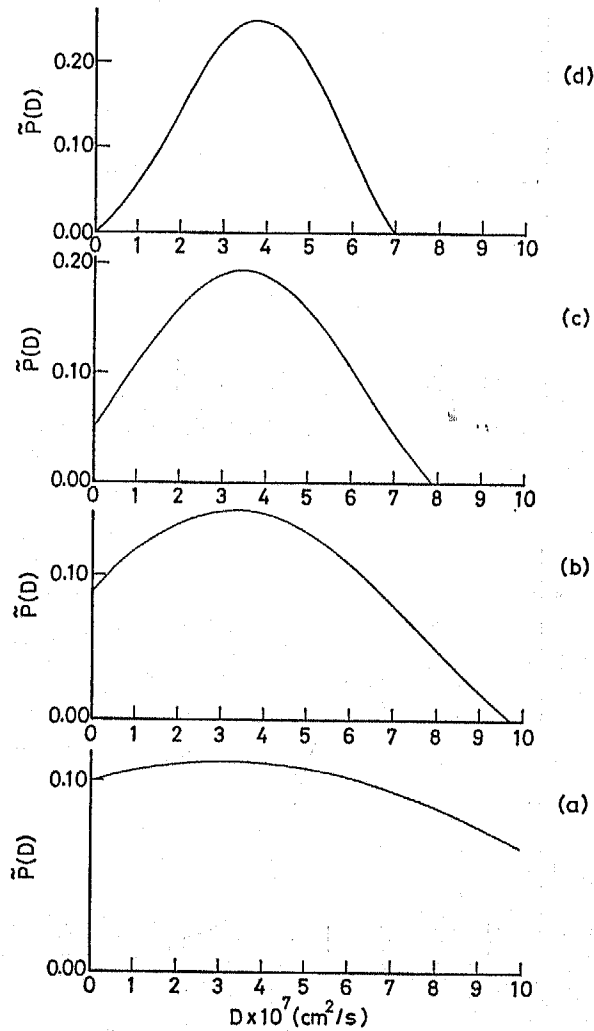


図7 拡散定数に対する計算された確率密度関数

- (a) は  $q_{\max} = 0.25 \times 10^7 \text{sec/cm}^2$
  - (b) は  $q_{\max} = 0.5 \times \quad //$
  - (c) は  $q_{\max} = 0.75 \times \quad //$
  - (d) は  $q_{\max} = 1.0 \times \quad //$
- にそれぞれ対応している

拡散曲線  $Y(S)$  が有限領域の範囲で有効であることの直接的反映で、変数  $q$  に関する形状因子の積分は全領域でなく、式(23)のとうり  $|q| \leq q_{\max}$  の範囲で実行しなければならないことは自明である。直接的に求められた確率密度関数  $\tilde{P}(D, q_{\max})$  の  $q_{\max}$  依存性は図7のようになる。

式(23)の計算で求まる関数は、勿論のことではあるが、規格化されていない。図7に示している密度関数は

$$\int_0^{D_{\max}} \tilde{P}(D) dD = 1 \quad (24)$$

となるように規格化したものである。ここでは  $D_{\max}$  は  $10 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$  と定めている。

図7から理解できることは、小さな  $q_{\max}$  の値の密度関数より、ある程度大きな  $q_{\max}$  の値に対する密度関数の方がよりもっともらしい振舞いになっていることが予想できる。しかし、図4で示していたように、変数  $q$  があまり大きくなると現実の形状因子  $\tilde{Q}(q)$  が不自然な振舞いになるため  $q_{\max} \cong 1.0 \times 10^7 \text{sec}/\text{cm}^2$  が本分析の最大値であろうと判断している。更に図7に示した密度関数の  $q_{\max}$  依存性の最大の特徴は拡散定数  $D$  が  $D \cong 3.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$  の周りで極大値を有していることである。このことは図4と図5の形状因子の比較で、求めようとしている確率密度関数  $P(D)$  は  $D \cong 3.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$  のまわりに局在しているであろうと推測したと一致した結果を得たことであると言える。

勿論、測定で得られる拡散曲線  $Y(S)$  がもっと広い  $S$ -座標の範囲で求められるならば、より正しい確率密度関数  $P(D)$  が得られると予想してよいであろう。今後の実験的發展を期待してここでは次に近似的に確率密度関数を決定する方法を議論してみる。

近似的にもっともらしい確率密度関数  $P(D)$  を見出す条件は拡散定数  $D$  と分子量  $M$  の間には式(9)の関係式が存在するから、 $D$  が非常に小さい領域では確率密度関数は無限小になることである。数学的には全く厳密性を欠くのであるが、ここでは式(23)で求められた確率密度関数  $\tilde{P}(D, q_{\max})$  を  $n$  乗することで、もっともらしい密度関数  $\tilde{P}(D)$  を求めてみる。 $\tilde{P}(D, q_{\max})$  を何乗したら良いかを決定する条件は、得られた密度関数  $\tilde{P}(D)$  で再現される拡散曲線が測定された拡散曲線を最も良く再現することを基準とする。このようにして得られたもっともらしい確率密度関数  $\tilde{P}(D)$  が図8に示されている。

また、この密度関数  $\tilde{P}(D)$  がどの程度良く測定された拡散曲線を再現しているかは図9に示している。 $S$ -座標の小さい領域での再現性は非常に良いと判断できるが、変数  $S$  が約  $2 \times 10^8 \text{cm} \cdot \text{sec}^{-\frac{1}{2}}$  より大きな領域では再現性が悪くなっている。これは図8に示している近似的確率密度関数  $\tilde{P}(D)$  が拡散定数  $D$  の大きい領域で小さくなりすぎていることを意味している。

以上のように数学的には厳密ではないが、§3で述べた数学的に厳密な理想的な場合の数学的枠組を利用して、もっともらしい拡散定数  $D$  に関する確率密度関数  $\tilde{P}(D)$  を見出すことができた。最後にこの分布での拡散定数  $D$  の平均値  $\bar{D}$  を計算すると

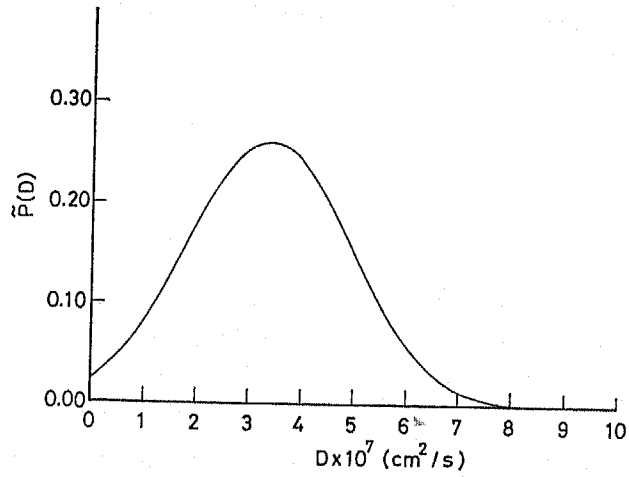


図8 拡散定数に対する近似的に求められた確率密度関数

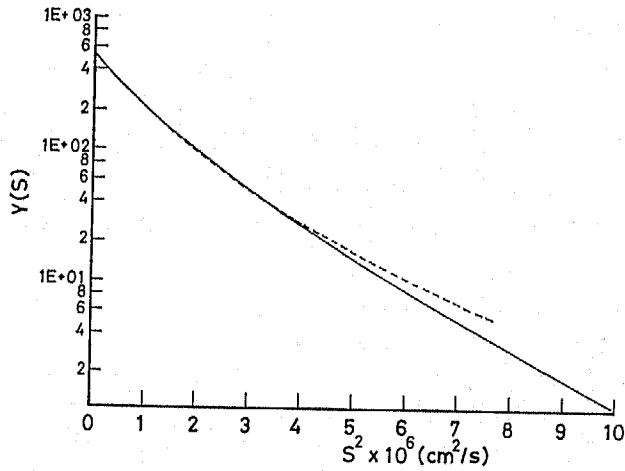


図9 測定された拡散曲線（破線）と再現された拡散曲線（実線）の比較

$$\bar{D} = \int_0^{\infty} D \tilde{P}(D) dD \quad (25)$$

であるから、 $\bar{D} = 3.54 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$  を得た。この平均拡散定数  $\bar{D}$  は Table I で読みとれるように、従来の研究で求められている値と良く一致している。

## §6 スタイロン 683-7 の分子量分布

測定された拡散曲線  $Y(S)$  から拡散定数  $D$  に関する近似的確率密度関数  $\tilde{P}(D)$  を前節

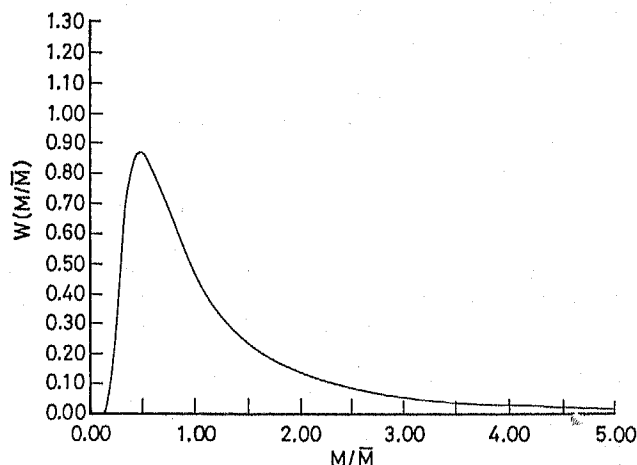


図10 平均分子量 $\bar{M}$ に対する分子量分布。平均分子量 $\bar{M}$ は図8の求められた拡散定数に対する確率密度 $\tilde{P}(D)$ の平均拡散定数 $\bar{D}$ から、 $\bar{D}=KM^{-\gamma}$ の関係式を用いて求めた。ここでは、 $\bar{D}=3.54 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $K=1.43 \times 10^{-4}$   $\gamma=0.5$ である。

で求めたのであるが、その関数を分子量分布に關係式(9)を用いて変換する。本論文で取りあつかっている試料は§4で示しているとうりスタイロン683-7であるので、 $K=1.43 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $\gamma=0.5$ であることが知られている。

分子量分布は平均拡散定数 $\bar{D}$ から定められる平均分子量 $\bar{M}$ を用いて表わすとわかりやすいので、まづ平均分子量 $\bar{M}$ を次式で

$$\bar{M}=(K/\bar{D})^2 \tag{26}$$

計算すると、 $\bar{M}=16.3 \times 10^4$ を得る。

分子量 $M$ と平均分子量 $\bar{M}$ の比 $\xi=M/\bar{M}$ で表す分子量分布曲線 $W(\xi)$ を§5で求めた拡散定数 $D$ に関する密度関数 $\tilde{P}(D)$ を変換して求めると図10に示す分布になっている。図10に示された分子量分布曲線 $W(\xi)$ は従来の研究で知られている曲線と非常に良い一致をしていることを明記しておく。

最後にこの分子量分布曲線 $W(\xi)$ を用いて、重量平均分子量 $M_w$

$$M_w = \int_0^{\infty} MW(\xi) d\xi / \int_0^{\infty} W(\xi) d\xi \tag{27}$$

と、数平均分子量 $M_n$

$$M_n = \int_0^{\infty} W(\xi) d\xi / \int_0^{\infty} \frac{1}{M} W(\xi) d\xi \tag{28}$$

を計算すると、Table I に示しているような値になる。ここで得られた値は従来の研究

Table. I Styron 683-7 の重量平均分子量  $M_w$ , 数平均分子量  $M_n$   
平均拡散定数  $\bar{D}$  の値

$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	$\bar{D} \times 10^7 [\text{cm}^2/\text{sec}]^*$	方 法	文 献
27.7	12.5	—	カラム分別	10
—	18.0	—	浸透圧測定	11
28.8	16.1	3.69	拡散測定	8
30.6	—	—	光散乱測定	2
24.8	13.2	3.54	拡散測定	本論文

\*測定は全て溶媒にシクロヘキサンをを用い35°Cで行った。

で得られている値と良い一致を示していると言える。

以上のことから、§ 5 で述べた近似的方法は実際の分子量分布の分析に非常に有効であると期待できる。

## §7 ま と め

拡散法によって測定された高分子物質の拡散曲線から分子量分布を求めるための数学的考察を § 2 と § 3 で行った。理想的な条件の場合は、厳密に拡散定数  $D$  に関する確率密度関数を形状因子  $Q(q)$  (式(19)) の Fourier 変換で求めることができることを示した。

§ 4 と § 5 では、実際に測定されたスタイロン 683-7 の高分子試料の拡散曲線に対して、具体的分析を試み、近似的な拡散定数  $D$  に関する確率密度関数  $\tilde{P}(D)$  を求めることに成功した。

本分析で得られた分子量分布曲線、重量平均分子量、数平均分子量を従来の研究で得られた結果と比較することを § 6 で行い、非常に良く一致していることを示した。従って、本論文で提案した方法は高分子の分子量分布の決定に非常に有効な方法であると判断する。

本来は § 3 で展開した厳密な方法を測定された拡散曲線に対して直接的に適用して分子量分布を求めるのが目的であったのであるが、§ 5 で述べたように、実際に測定された拡散曲線は空間的にはかなり狭い領域に限られているため、近似的方法を採用する結果となった。今後、空間的により広い領域で有効な拡散曲線が実験的に求まることが重要である。

## 謝 辞

ポリスチレン〜シクロヘキサン溶液の拡散実験にご協力戴いた幾徳工業大学岡部勝博士に厚くお礼申し上げますとともに、コンピュータグラフィックスの指導をしていただいた滝沢辰洋氏に深く感謝します。また日頃議論していただいた鈴木昭弘助教授をはじめ共通講座応用物理研究室の方々に、感謝します。

## 文 献

- 1) 例へば, 山田信夫, 大柳康治, 岩知道正, 松田英臣, 梶谷浩一, 上出健二, 高分子工学講座, 4巻(I), 分子量および分子量分布, 高分子学会編, 地人書館(1968)。
- 2) 山田信夫, 松田英臣, 高化, **18**, 114 (1961)。
- 3) 山田信夫, 松田英臣, 中村晴雄, 山下雄司, 高化, **18**, 459 (1961)。
- 4) 松田英臣, 高分子, **17**, 1176 (1968)。
- 5) H. Matsuda, H. Aonuma, S. Kuroiwa, J. Appl. Polym. Sci., **14**, 335 (1970)。
- 6) H. Matsuda, I. Yamada, S. Kuroiwa, Polym. J., **8**, 415 (1976)。
- 7) H. Matsuda, I. Yamada, M. Okabe, S. Kuroiwa, Polym. J., **9**, 527 (1977)。
- 8) 岡部勝, 渋谷香, 松田英臣, 高分子論文集, **38**, 15 (1981)。
- 9) S. Claesson, H. Matsuda, L.-O. Sundelöf, Chem. Scr., **6**, 94 (1974)。
- 10) H. Matsuda, M. Takeshima, S. Shimizu, S. Kuroiwa, Makromol. Chem., **134**, 309 (1970)。
- 11) A. Kotera, K. Takamizawa, Annual Meeting of Polymer Society (1959)。

### Summary

Determination of molecular weight distribution in polymer by diffusion measurement.

Takehiro MATSUSE and Hideomi MATSUDA

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,  
Ueda, 386, Japan

The essential point of the present paper is mathematical analysis for determining the molecular weight distribution in polymer by the use of diffusion curves which are measured by diffusion method. Introducing a new variable  $S=x/\sqrt{t}$ , where  $x$  is diffusion coordinate and  $t$  diffusion time, the measured diffusion curve  $Y(S)$  is assumed to be represented by the superposition of single diffusion function  $\phi(D, S)=e^{-\frac{S^2}{4D}}/\sqrt{4\pi D}$ ,

$$Y(S) = \int_0^{\infty} P(D)\phi(D, S)dD$$

Next, a new function  $f(q, S)=e^{i\sqrt{\frac{q}{2}}S}-\sqrt{\frac{q}{2}}S$  with real variable  $q$  is introduced, and the integral  $\int_{-\infty}^{\infty} f(q, S)\phi(D, S)dS$  is shown to be  $e^{-iDq}$ . Then the distribution  $P(D)$  is exactly determined by Fourier transformation,

$$P(D) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iDq} Q(q) dq,$$

where form factor  $Q(q)$  is overlap integral  $\int_{-\infty}^{\infty} f(q, S)Y(S)dS$ .

Finally the distribution  $P(D)$  is straightly transformed to the molecular weight distribution by using the relation between diffusion constant  $D$  and molecular weight  $M$ ;  $D=KM^{-r}$ .

This analytical method is applied to determination of molecular weight distribution in styron 683-7. It is shown that the calculated results are very reasonable by compared with the results obtained in other methods.