ないかと言う結果を与え、係数はよいが指数は整合性がよくないと言う例は見当らなかったことを付け加えておきたい。

最後に、2. で誘導した関係式は均一な系についてのものであるが、3. では均一系および不均一系で測定した実験式を組合せてその整合性を検討した。不均一な系で測定した実験式は分子量分布の影響を考慮することが必要であるが、この問題については別の機会に報告する予定である。

付 記：本研究の概要は高分子学会第9回年次大会（1960年5月）に発表した。

文 献

- 1) L. Mandelkern, W. R. Krigbaum, H. A. Scheraga and P. J. Flory: *J. Chem. Phys.*, **20**, 1392(1952)
- 2) R. Shimha: *J. Chem. Phys.*, **13**, 188(1945)
- 3) P. Outer, C. Carr and B. Zimm: *J. Chem. Phys.*, **18**, 830(1950)
- 4) 山田信夫：通研研究実用化報告, **8**, 1257(1959)
- 5) A. F. Schick and S. J. Singer: *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 1028(1950)
- 6) 山田信夫, 松田英臣：第8回高分子学会年次大会講演(1959)
- 7) P. J. Flory: "*Principles of Polymer Chemistry*" (1953)
- 8) S. Newman and F. Eirich: *J. Colloid Sci.*, **5**, 541(1950)
- 9) J. Bischoff and V. Desreux: *J. Polymer Sci.*, **10**, 437(1953)
- 10) S. N. Chinai, J. D. Matlack, A. L. Resnick and R. J. Samuels: *J. Polymer Sci.*, **17**, 391(1955)
- 11) M. Kurata, H. Yamakawa and H. Utiyama: *Makromol. Chem.*, **34**, 139(1959)

The Studies of Molecular Weight Distribution and Properties of Dilute Solutions

III. Molecular Weight Dependence of the Hydrodynamic Properties of Polymer Solutions

By Nobuo Yamada*, Hideomi Matsuda* and Haruo Nakamura*

The dependence of intrinsic viscosity of sedimentation constant and diffusion constant upon molecular weight, may be given by $[\eta]=K_I M^\alpha$, $S_0=K_{II} M^\beta$ and $D_0=K_{III} M^{-\gamma}$ respectively. Then, the relationships among each group of the parameters K_I , K_{II} , K_{III} and α , β , γ can be obtained through use of the Flory-Fox theory for intrinsic viscosity, Svedberg's equation for sedimentation and Einstein's equation for diffusion respectively, making use of these relationships the experimental values of parameters were examined for a few polymer-solvent systems.

第4報 実測された分子量分布の検討

(1960年12月27日受理)

山田信夫**・松田英臣**・中村晴雄**

要 旨 Flory-Fox 理論, Svedberg の式および Einstein の関係式を組合わせると, $\bar{M}_{SV}$ および $\bar{M}_{DV}$ なる平均分子量が得られる。さらに $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ および第1報, 第2報で述べた $\bar{M}_{SD}$ なる平均値を用いて, 沈降速度法および拡散法で求めた分子量分布曲線の妥当性を確かめるために, これらの分子量の実測値と分布曲線からの計算値を比較検討した。

1. 緒 言

前報では沈降および拡散測定から分子量分布曲線を求める際に必要とされる沈降則（沈降定数と分子量の関係）、拡散則（拡散定数と分子量の関係）のパラメーター

および溶液論において問題とされる粘度則（極限粘度数の分子量依存性）のパラメーターの相対的妥当性を検証する関係式を導き、ポリスチレン-MEK および PMMA-MEK で整合性のよいパラメーターを得た。

この論文では、このようにして得た正確なパラメータ

* Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation (1551 Kichijoji, Musashino, Tokyo)

** 日本電信電話公社電気通信研究所(東京都武蔵野市吉祥寺 1551)

一を用いて沈降定数および拡散定数の重量分布曲線を分子量分布曲線に変換したとき、果してその分子量分布曲線が妥当なものであるか否かを検討する。

一般に、分子量分布の信頼性を確かめる一つの方法として平均分子量の実測値と分子量分布曲線から計算された平均値を比較することが考えられる。

そこで本報告では、Svedberg の近似式、Einstein の式および Flory-Fox 理論を用いて $\bar{M}_{SV}$, $\bar{M}_{DV}$ なる平均分子量の性質を明確にし、 $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ および第1報、第2報で述べた $\bar{M}_{SD}$ と共にそれらの実測値と分子量分布からの計算値を比較して分子量分布曲線の信頼性を検討した。

2. 平均分子量 ($\bar{M}_{SV}$, $\bar{M}_{DV}$) の性質

Shimha¹⁾ の提出した沈降定数および拡散定数の分子量依存性を表わす関係式が分子量分布のない系に対して成立すると仮定する。

$$S_i = K_{II} M_i^\beta \quad (1)$$

$$D_i = K_{III} M_i^{-\tau} \quad (2)$$

一方、沈降測定から沈降図形を Gralén²⁾ の方法で解析すると沈降定数の重量分布曲線が得られる。その重量平均値を $\bar{S}_w$ で表わすと、

$$\bar{S}_w = \frac{\sum_i S_i w_i}{\sum_i w_i} \quad (3)$$

ここに w_i は沈降定数 S_i の分子種の重量である。(1)式と(3)式を組合せると、次の(4)式になる。

$$\bar{S}_w = K_{II} (\bar{M}_S)^\beta \quad (4)$$

(4)式の $\bar{M}_S$ は(5)式で記述される平均分子量で、これは粘度平均分子量と全く同じ形式の平均値である。

$$\bar{M}_S = \left(\frac{\sum_i M_i^\beta w_i}{\sum_i w_i} \right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (5)$$

次に拡散曲線をモーメント法で計算すると、拡散定数の重量平均値を与えることが知られている。

$$\bar{D}_w = \frac{\sum_i D_i w_i}{\sum_i w_i} \quad (6)$$

ここに w_i は拡散定数 D_i をもつ分子種の重量である。(2)式と(6)式を組合せると(4)式と全く同じ形式の次の(7)式が得られ、(7)式の $\bar{M}_D$ は(8)式で与えられる平均分子量である。

$$\bar{D}_w = K_{III} (\bar{M}_D)^{-\tau} \quad (7)$$

$$\bar{M}_D = \left(\frac{\sum_i M_i^{-\tau} w_i}{\sum_i w_i} \right)^{-\frac{1}{\tau}} \quad (8)$$

粘度則については均一系では(9)式で、不均一系では(10)式で与えられる。

$$[\eta]_i = K_I M_i^\alpha \quad (9)$$

$$[\eta] = K_I (\bar{M}_V)^\alpha \quad (10)$$

次に、Svedberg の式と Flory-Fox 理論を組合せると、沈降定数 S_i 、極限粘度数 $[\eta]$ および分子量 M_i の間に次の(11)式で表わされる関係式が知られている³⁾。

$$S_i [\eta]^\beta M_i^{-\frac{1}{2}} = \frac{\Phi^\beta P^{-1} (1 - \bar{v} \rho)}{\eta_0 N} \quad (11)$$

上式で Φ , P は Flory の普遍定数、 $\bar{v}$, ρ , η_0 , N はそれぞれ溶質の部分比容、溶媒の密度、溶媒の粘度およびアボガドロ数である。(11)式は均一系で成立する関係式であるので、沈降定数および極限粘度数としてそれぞれ $\bar{S}_w$ および $[\eta]$ を用いた場合計算される平均分子量を $\bar{M}_{SV}$ で表わすと

$$\bar{M}_{SV} = (P^{-1} \Phi^\beta)^{\frac{1}{\beta}} N^{\frac{1}{\beta}} \left(\frac{\bar{S}_w \eta_0}{1 - \bar{v} \rho} \right)^{\frac{1}{\beta}} [\eta]^{\frac{1}{\beta}} \quad (12)$$

$\bar{S}_w$ および $[\eta]$ の分子量依存性はそれぞれ(4)および(10)式で表わされるので、それらを(12)式に代入すると

$$\bar{M}_{SV} = K^{-\frac{1}{\beta}} (\bar{M}_S)^{\frac{\beta}{2}} (\bar{M}_V)^{\frac{\alpha}{2}} \quad (13)$$

ここに K は分子量に無関係な定数で前報で述べたように均一な系では

$$K = (P^{-1} \Phi^\beta) \left(\frac{1 - \bar{v} \rho}{\eta_0 N} \right) K_{II}^{-1} K_I^{-\frac{1}{\beta}} = 1$$

となる。また不均一な系でも $K=1$ が成立するはずである。それは(1)式と(4)式、(9)式と(10)式を比較すると両式とも分子量の意味は異なるが、同じパラメーターによって表示されているからである。したがって次式が成立する。

$$\begin{aligned} \bar{M}_{SV} &= (\bar{M}_S)^{\frac{\beta}{2}} (\bar{M}_V)^{\frac{\alpha}{2}} \\ &= \left(\frac{\sum_i M_i^\beta w_i}{\sum_i w_i} \right)^{\frac{\beta}{2}} \left(\frac{\sum_i M_i^\alpha w_i}{\sum_i w_i} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (14)$$

$\bar{M}_{DV}$ なる平均分子量も全く同じようにして与えられ

る。すなわち、拡散定数と摩擦係数の間の関係式として知られている Einstein の式と Flory-Fox 理論を組み合わせると

$$(M_i[\eta]_i)^{1/3} D_i = (P^{-1} \Phi^{1/3}) \left(\frac{kT}{\eta_0} \right) \quad (15)$$

が導かれている。ここに k , T はそれぞれボルツマン定数および絶対温度である。(15) 式の D_i , $[\eta]_i$ の代わりに $\bar{D}_w$, $[\eta]$ を用いた場合の平均分子量を $\bar{M}_{DV}$ で表わすと

$$\bar{M}_{DV} = \left(\frac{kT}{\eta_0} \right)^3 (P^{-1} \Phi^{1/3})^3 (\bar{D}_w)^{-3} [\eta]^{-1} \quad (16)$$

したがって $\bar{M}_{DV}$ の形式は (7), (10), (16) 式から与えられる。

$$\begin{aligned} \bar{M}_{DV} &= (\bar{M}_D)^{\beta\gamma} (\bar{M}_V)^{-\alpha} \\ &= \left(\frac{\sum_i M_i^{-\gamma} w_i}{\sum_i w_i} \right)^{-\beta\gamma} \left(\frac{\sum_i M_i^{\alpha} w_i}{\sum_i w_i} \right)^{-\alpha} \end{aligned} \quad (17)$$

なお小林⁴⁾はすでに粘度則のパラメーター α を用いて $\bar{M}_{SV}$, $\bar{M}_{DV}$ なる平均分子量を次のごとくに定義しているが、これは $\beta = (2-\alpha)/3$, $\gamma = (\alpha+1)/3$ を (14), (17) 式に代入すれば得られる。

$$\begin{aligned} \bar{M}_{SV} &= \left(\frac{\sum_i M_i^{\frac{2-\alpha}{3}} w_i}{\sum_i w_i} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\sum_i M_i^{\alpha} w_i}{\sum_i w_i} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \bar{M}_{DV} &= \left(\frac{\sum_i M_i^{\frac{-(1-\alpha)}{3}} w_i}{\sum_i w_i} \right)^{-3} \left(\frac{\sum_i M_i^{\alpha} w_i}{\sum_i w_i} \right)^{-1} \end{aligned}$$

3. 平均分子量の計算

2 種類の市販ポリスチレン (A, B) の MEK 溶液の沈降、拡散、光散乱および粘度測定を行ない、沈降測定に対しては Gralén の方法²⁾ を用いて沈降定数の重量分布曲線を得、また拡散測定からは試料 A については拡散定数の重量分布函数として Gram-Chalier の A 型級数、試料 B に対しては分子量の重量分布函数として Gralén の分布函数⁵⁾ を仮定して拡散定数の重量分布函数を算出した。そしてこれらを第 3 報で検討して妥当性のあることの知られた沈降則および拡散則

$$S_i = 4.09 \times 10^{-15} M_i^{0.47} \quad (18)$$

$$D_i = 3.43 \times 10^{-4} M_i^{-0.58} \quad (19)$$

を用いて分子量分布曲線に変換した。その結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。これらの分子量分布曲線を用いて種々の平均分子量を計算し、Table 1 および Table 2

Fig. 1 Molecular weight distribution curves of sample A obtained from sedimentation (curve a) and diffusion (curve b)

Fig. 2 Molecular weight distribution curves of sample B obtained from sedimentation (curve a) and diffusion (curve b)

Table 1 Comparison the observed values with those calculated from molecular weight distribution curves (Fig. 1) for the various average molecular weight

	Observed values	Calculated values	
		S-distribution**	D-distribution***
$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	2.90	2.81	2.90
$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	1.80*	1.59	1.60
$\bar{M}_{SD} \times 10^{-5}$	2.65	2.12	2.11
$\bar{M}_{SV} \times 10^{-5}$	2.40	2.35	2.36
$\bar{M}_{DV} \times 10^{-5}$	4.18	1.73	1.69
$\bar{M}_V \times 10^{-5}$	1.80	2.55	2.57
$\bar{M}_S \times 10^{-5}$	2.37	2.48	2.48
$\bar{M}_D \times 10^{-5}$	2.75	1.85	1.83

* The value obtained from measurement of osmotic pressure by A. Kotera and K. Takamizawa (Tokyo University of Education)

** Curve (a) of Fig. 1

*** Curve (b) of Fig. 1

Table 2 Comparison the observed values with those calculated from molecular weight distribution curves (Fig. 2) for the various average molecular weights

	Observed values	Calculated values	
		S-distribution*	D-distribution**
$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	3.29	2.92	3.18
$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	—	1.59	2.13
$\bar{M}_{SD} \times 10^{-5}$	2.17	2.14	2.43
$\bar{M}_{SV} \times 10^{-5}$	2.17	2.40	2.48
$\bar{M}_{DV} \times 10^{-5}$	2.14	1.71	2.34
$\bar{M}_V \times 10^{-5}$	2.10	2.61	2.94
$\bar{M}_S \times 10^{-5}$	1.93	2.53	2.53
$\bar{M}_D \times 10^{-5}$	1.91	1.85	2.35

* Curve (a) of Fig. 2

** Curve (b) of Fig. 2

に示した。

分子量分布曲線からの計算値はすべて α, β, γ をそれぞれ 0.58, 0.47, 0.53 として算出し, $\bar{M}_{SD}$ は第 1 報および第 2 報の定義式に従って求めた。

一方, 実測値については $\bar{M}_w$ は光散乱の測定から, $\bar{M}_{SD}$, $\bar{M}_{SV}$, $\bar{M}_{DV}$ はそれぞれ $\bar{S}_w$, $\bar{D}_w$, $[\eta]$ の測定値を (20), (12), (16) 式に入れて計算した。

$$\bar{M}_{SD} = \frac{\bar{S}_w kNT}{\bar{D}_w(1-\bar{v}\rho)} \quad (20)$$

また, $\bar{M}_V$, $\bar{M}_S$, $\bar{M}_D$ の実測値と言うのはそれぞれ (21), (18), (19) 式に $[\eta]$, $\bar{S}_w$, $\bar{D}_w$ の測定値を代入して求めた。

$$[\eta]_i = 3.9 \times 10^{-4} M_i^{0.58} \quad (21)$$

なお, ポリスチレン A の測定された $\bar{S}_w$, $\bar{D}_w$, $[\eta]$ はそれぞれ 13.74×10^{-18} (sec), 4.496×10^{-7} (cm²/sec), 0.435 (100 cc/g) でポリスチレン B についてはそれぞれ 12.46×10^{-18} (sec), 5.448×10^{-7} (cm²/sec) および 0.477 (100 cc/g) であった。

4. 考 察

Fig. 1 および Fig. 2 の沈降および拡散測定から求められた分子量分布曲線にはかなりの差異がある。すなわち試料 A (Fig. 1) は共に分子量 10 万前後にピークがあるがその高さが異なり, 分子量が増すに従って D 分布 (拡散測定から得られた分子量分布) は急激に減少するのに対し, S 分布 (沈降測定から得られた分子量分布) はゆるやかである。一方 Fig. 2 の試料 B では曲線の形はよく似ているが, ピークの位置が S 分布の方が D 分布

より低分子側にある。このように同一試料に対しても測定方法を異にすると, かなり異なる分子量分布曲線が得られる。このことは測定方法に固有な解析方法の不備および実験誤差のためと思われる。それゆえに得られた分子量分布の妥当性を検討することが必要である。この検証のために Table 1 および Table 2 の種々の平均分子量に対する実測値と分子量分布曲線からの計算値との比較を行なった。

Table 1 の試料 A では $\bar{M}_w$ および $\bar{M}_n$ の実測値は S 分布および D 分布の計算値と非常によく一致している。また $\bar{M}_{SV}$ は非常によく一致しており, $\bar{M}_{SD}$ は一応満足すべき結果である。これに対して $\bar{M}_{DV}$ の実測値と計算値ははなはだしく相違しており, 実測値 41.8 万は異常に大きい。さらに $\bar{M}_V$ および $\bar{M}_D$ の実測値と分布曲線からの計算値の一致はよくない。この両者の不一致, ことに $\bar{M}_V$ の実測値は計算値より小さく, $\bar{M}_D$ は逆の傾向をもった不一致を示していることは $\bar{M}_{DV}$ の平均値の性質 (17) 式から予想されるように $\bar{M}_{DV}$ の異常な相違をもたらしている。

一方, Frisch ら⁶⁾によれば $\bar{M}_v(r) = \left[\int_0^\infty M^r f(M) dM \right]^{1/r}$ で表わされる平均分子量 $\bar{M}_v(r)$ は $r > S$ のときには $\bar{M}_v(r) \geq \bar{M}_v(S)$ を満足する。Flory-Fox 理論によれば (9) 式の α は 0.5~0.8, したがって (1) 式の β は 0.4~0.5, (2) 式の γ は 0.5~0.6 なる範囲の数値であることを考慮すれば, 次の (23) で表わされる大小関係が成立するはずである。

$$\bar{M}_w \geq \bar{M}_V \geq \bar{M}_S \geq \bar{M}_D \geq \bar{M}_n \quad (23)$$

ここで等号は均一試料に対して成り立ち, さらに $\alpha = \beta = 1/2$ すなわち θ 点で $\bar{M}_V = \bar{M}_S$ を満足する。したがって実測値 $\bar{M}_V$ の 18.0 万は過小で, $\bar{M}_D$ の 27.5 万は過大と思われる。これは $\bar{M}_V$ および $\bar{M}_D$ を算出した (21) 式および (19) 式にまだ問題が残されているかあるいは $[\eta]$ および $\bar{D}_w$ の測定値の誤差のためと思われる。

次に Table 2 の試料 B について検討する。 $\bar{M}_w$ は実測値と分子量分布曲線からの計算値がかなりよく一致している。これに対して $\bar{M}_{SD} \sim \bar{M}_D$ の各平均分子量は S 分布が D 分布に比べてわずかに小さい値を与えていることは両者の分子量分布曲線の相違に基くものと思われる。しかしこれらの平均分子量の実測値との一致の程度は一応満足されている。

このように, 得られた分子量分布曲線の信頼性を確かめるために, 種々の平均分子量の実測値と計算値を比較して検討したが, 試料 A では S 分布と D 分布の各平均値はほとんどよく一致しており, 実測値 $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ との一致もきわめてよいにもかかわらず両者の分布曲線はかなり相違しているが, そのいずれがより妥当性のある分布

曲線であるかということは判別しがたい。試料 B については S 分布と D 分布は非常によく曲線の形が類似しているので、 $\bar{M}_n$ の正確な実測値があれば、ある程度両者の信頼性を判別することができるものと考えられる。

したがって沈降速度法および拡散法によって求められた分布曲線 (S 分布および D 分布) のいずれが妥当なものであるかということは、さらに $\bar{M}_w$ および $\bar{M}_n$ の実測値の信頼性を高めるとともに、それぞれの測定法に固有な解析法をさらに詳細に検討しなければならないと思われる。

以上のごとく、各平均分子量の測定値自体の精度の問題はあるが、現状では S 分布は $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ および $\bar{M}_{SV}$ (あるいは $\bar{M}_{SD}$)、 D 分布では $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ および $\bar{M}_{DV}$ (あるいは $\bar{M}_{SD}$) の実測値と分子量分布曲線からの計算

値を比較検討すれば、分子量分布曲線の妥当性は一応保証し得るようになる。

付 記：本研究の要旨は高分子学会第 9 回年次大会 (1960 年 5 月) に発表した。

文 献

- 1) R. Shimha: *J. Chem. Phys.*, **13**, 188(1945)
- 2) N. Gralén and G. Lagermalm: *J. Phys. Chem.*, **56**, 514(1952)
- 3) L. Mandelkern, W. R. Krigbaum, H. A. Scheraga and P. J. Flory: *J. Chem. Phys.*, **20**, 1392(1952)
- 4) H. Kobayashi: *J. Polymer Sci.*, **39**, 369(1959)
- 5) N. Gralén: *Kolloid Z.*, **95**, 188(1941)
- 6) H. L. Frisch and J. L. Lundberg: *J. Polymer Sci.*, **37**, 123(1959)

The Studies of Molecular Weight Distribution and Properties of Dilute Solutions

IV. Discussions of the Molecular Weight Distribution obtained by the Sedimentation Velocity and Diffusion Methods

By Nobuo Yamada*, Hideomi Matsuda* and Haruo Nakamura*

The average molecular weights $\bar{M}_{SV}$ and $\bar{M}_{DV}$ are obtained by combining Flory-Fox theory of intrinsic viscosity, with Svedberg's equation for sedimentation and with Einstein's equation for diffusion, respectively. For the purpose of examining the validity of the molecular weight distribution curves obtained by the sedimentation velocity and diffusion methods, the observed values for the following average molecular weights are compared with those calculated from the distribution curves; weight average molecular weight $\bar{M}_w$, number average molecular weight $\bar{M}_n$, and $\bar{M}_{SV}$, $\bar{M}_{DV}$ and $\bar{M}_{SD}$ (defined in part I and II of our studies).

第 5 報 沈降および拡散測定による分子量分布の測定

(1960 年 12 月 27 日受理)

山田 信夫**・松田 英臣**・中村 晴雄**・山下 雄司**

要 旨 分子量と沈降定数および分子量と拡散定数との関係式が知られていない場合に、沈降定数と拡散定数のそれぞれの重量分布を組合わせ、Svedberg の式を使って、分子量分布を求める方法を提出し、これをポリスチレン-MEK の系について適用し、かなり整合性のある分子量分布曲線を得た。

1. 緒 言

高分子の分子量分布を測定するのに、沈降速度法および拡散法は有力な方法であり、すでにわれわれもポリスチレンについてそれらの方法で分子量分布を測定し

た^{1),2)}。

しかしそのいずれの場合にも、原理的には分子量に分布のない系に対する沈降定数 S_i および拡散定数 D_i と分子量 M_i との関係

$$S_i = K_{II} M_i^\beta \quad (1)$$

* Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation (1551 Kichijoji Musashino, Tokyo)

** 日本電信電話公社電気通信研究所(東京都武蔵野市吉祥寺 1551)