—研究速報—

高分子物質の分子量分布の簡易迅速決定法

(昭和 35 年 11 月 19 日 受理)

祖父江 寛・村上 謙吉*

高分子物質の分子量分布の測定法に関しては、分別沈殿、溶解法、クロマトグラフィー法、超遠心分離法その他があるが、一般に操作が複雑で長時間を要するか、または設備が低廉、簡潔でなく基礎研究においてはともかく、工場の現場などで簡易迅速決定を要求される時には、いずれも不適であると考えられる。本報にてわれわれは、分子量分布を決定する重要な因子である $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ の簡易迅速決定法の発見について述べる。

ここにある種の高分子物質をとり、この物質に対する2種類の溶媒を α , β とする時、それぞれの中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、与えられた条件下で次のようになる。

$$[\eta]_{\alpha} = K_{\alpha} \bar{M}_{v\alpha}^{a_{\alpha}} \quad (1)$$

$$[\eta]_{\beta} = K_{\beta} \bar{M}_{v\beta}^{a_{\beta}} \quad (2)$$

$\bar{M}_v$ は粘度平均分子量であり、次のように定義される。

$$\bar{M}_v = \left[\int_0^{\infty} M^a \psi(M) dM \right]^{1/a} \quad (3)$$

さて、分子量分布の表現手段として、頻用されている Schulz 分布をとり、われわれは異種溶媒中の $\bar{M}_v$ の比、 $\bar{M}_{v\alpha}/\bar{M}_{v\beta}$ の計算を行なった¹⁾。Schulz 分布は

$$\psi(M) = \left\{ \frac{(p+1)}{\bar{M}_w} \right\}^{p+1} \frac{1}{\Gamma(p+1)} M^p \times \exp \left[- \left\{ \frac{(p+1)}{\bar{M}_w} \right\} M \right] \quad (4)$$

ここに、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = (p+1)/p$

$\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ はそれぞれ重量、数平均分子量。(4) を (3) に代入し更に $\bar{M}_{v\alpha}$ と $\bar{M}_{v\beta}$ との比を計算^{※1} すると次のようになる。

$$\bar{M}_{v\alpha}/\bar{M}_{v\beta} = \left\{ \frac{\Gamma(p+a_{\alpha}+1)}{\Gamma(p+1)} \right\}^{1/a_{\alpha}} \times \left\{ \frac{\Gamma(p+1)}{\Gamma(p+a_{\beta}+1)} \right\}^{1/a_{\beta}} \quad (5)$$

一方、Frisch, Lundberg²⁾ らは最近次式 (6) による表示が、好結果を得ると述べている。(6) 式は実験式であり、なぜかかる式が好結果を得るかの根本原因は未だ不明であるという³⁾。

$$\bar{M}_{v\alpha}/\bar{M}_{v\beta} = (a_{\alpha} - a_{\beta}) / 2p + 1 \quad (6)$$

われわれの式 (5), および Lundberg らの (6) 式による $\bar{M}_{v\alpha}/\bar{M}_{v\beta}$ と $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 間の関係を図示すると図1となる。

われわれは Szwarc 法による “living polymer”, ポリスチレン^{※2} の8試料につき、トルエン (α), トルエン, ヘプタン (50:50) 混合溶媒 (β) の両溶媒中で $\bar{M}_{v\alpha}$, $\bar{M}_{v\beta}$ を測定した結果、ならびに両者の比 $\bar{M}_{v\alpha}/\bar{M}_{v\beta}$ から $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ を第1図により求めた結果は表1のとおりである。

表1の $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 値により、試料はいずれも “living polymer”

* 東京大学工学部応用化学科：東京都文京区本富士町。

1) H. Sobue, K. Murakami, *J. Polymer Sci.* 投稿中。

※1 最近 P. F. Onyon が類似の傾向について Note として, *Nature* 183, 1670 (1959) に記している。

2) H. L. Frisch, J. L. Lundberg, *J. Polymer Sci.* 37, 123 (1959)。

3) ベル電話研究所における J. L. Lundberg と村上との議論の結果による。10月20日 (1959)。

図 1

表 1 Monodisperse Polystyrene の $\bar{M}_v$ と $\bar{M}_w/\bar{M}_n$

	$\bar{M}_{v\alpha}$ (in toluene)	$\bar{M}_{v\beta}$ (in toluene-heptane 50:50)	$\bar{M}_{v\alpha}/\bar{M}_{v\beta}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
イ)	3.80×10^4	3.75×10^4	1.012	1.14
ロ)	9.81×10^4	9.74×10^4	1.008	1.08
ハ)	1.09×10^5	1.07×10^5	1.022	1.27
ニ)	1.74×10^5	1.73×10^5	1.005	1.06
ホ)	2.12×10^5	2.08×10^5	1.018	1.21
ヘ)	2.87×10^5	2.82×10^5	1.016	1.18
ト)	3.97×10^5	3.95×10^5	1.006	1.06
チ)	4.33×10^5	4.27×10^5	1.013	1.15

にふさわしい $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1$ に近い値をとり、かかる簡易迅速決定法の正しさを証明している。ただし、これら $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 値は図1の著者らの理論式による結果であるが、Lundberg らの実験式を用いてもほとんど同一の結果を得ることは明らかであり、両式の適否は、より $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ の大なる試料による実験によって可能であると考えられる。目下、かかる試料の調製、ならびに $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ の測定より更に進んで、より具体的な分布表現の簡易迅速法の発見についても可能性を見出し、研究中である。

※2 Monsanto Chemical Co. の R. H. M. Simon 氏により調製され、著者らに提供された試料であり、すべてについて、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1$ と見なされる。

昭和 36 年 4 月 5 日 発行
[定 価 250 円 (送料 20 円)]

発行兼編集人 東京都千代田区神田駿河台1の5 岩 城 広 吉
印刷人 東京都新宿区市ヶ谷本村町 27 平 尾 秀 吉
印刷所 東京都新宿区市ヶ谷本村町 27 新日本印刷株式会社

発行所 東京都千代田区(神田局区内) 神田駿河台1の5
社団法人 日 本 化 学 会
振替 貯金口座 東京第 6058 番
電話 東京 二九一-(291) 0637 (代)