

## 指数拡散式について

著者	金子 曾政, 竹川 俊二, 細川 幸雄, 石田 真一郎
雑誌名	金沢大学工学部紀要 = Memoirs of the Faculty of Technology Kanazawa University
巻	12
号	1
ページ	111-119
発行年	1979-03-25
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/25558">http://hdl.handle.net/2297/25558</a>

# 指数拡散式について

金子 曾政\* 竹川 俊二\* 細川 幸雄\* 石田真一郎\*

## On the Exponential Diffusion Equation

by

Katsumasa KANEKO, Shunji TAKEKAWA, Yukio HOSOKAWA and Shin-ichiro ISHIDA

### Abstract

In an earlier paper, we proposed an exponential diffusion equation of wide application for the diffusion coefficient with concentration dependency:

$$D = D_0 \exp(AC - BC^2),$$

and suggested that the concentration coefficient  $A$  and  $B$  should relate to the second virial coefficient derivative  $\Gamma_2$  and the concentration coefficient of sedimentation coefficient  $k_s$ .

The relations between characteristics of diffusion curves and  $A$  or  $B$  can be gained by means of computer with satisfactory accuracy. In case of general polymer solutions which give positive skewness,  $A$  is positive or near zero and  $B$  is negative. Such as the regenerated cellulose from over-aged alkali cellulose gives nearly equal value of positive  $A$  and  $B$ , which results kurtosis smaller than 3. Polymolecularity inclines both  $A$  and  $B$  to the negative side.

In any way, it seems that each polymer has its individual region of  $\Gamma_2/k_s$  values and we can easily show it on the  $(A, B)$  coordinates.

### 1. 緒 言

拡散係数の濃度依存性を、指数関数を以て表現しようとする試みは古くからあるが、われわれはひずみが負になるような一般の高分子溶液から、とがりが正規分布の値3よりも小さくなるような“特異現象”を示すアルカリ過老成再生セルロースの銅安溶液に至るまで統一して表現できる式として指数部分が  $AC - BC^2$  で表わされるような指数拡散式を提出した<sup>1)</sup>。また、実験拡散曲線から  $A, B$  を求める方法を考え、さらに、これら  $A, B$  と、第2ビリアル係数から導かれる  $\Gamma_2$  および沈降係数の濃度依存係数  $k_s$  との関係を追求めた。

### 2. 計算拡散曲線

簡単のため、一次元の拡散を考える。

\* 工業化学科

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right), \tag{1}$$

ここに  $t$  は拡散時間,  $x$  は境界面からの拡散距離で,  $C$  は標準化濃度, すなわち溶液側の初濃度  $c_0$  と溶媒との間の拡散では  $c/c_0$  を,  $c_2 > c_1$  なる溶液間の拡散では  $(c - c_1)/(c_2 - c_1)$  を表わす。いま

$$D = D_0 \exp(AC - BC^2) \tag{2}$$

とおき,  $A, B$  に任意の値を与えて繰返法によって式 (1) を解く, すなわち

$$X = x/\sqrt{m_2}, \quad Y = dC/dX, \quad m_2: \text{拡散曲線の 2 次モーメント}$$

によって標準化し

$$Y = \frac{(D_0/D) \exp \left\{ \int_X^0 (D_m/D) X dX \right\}}{\int_{-\infty}^{\infty} (D_0/D) \exp \left\{ \int_X^0 (D_m/D) X dX \right\} dX} \tag{3}$$

なる式によって所要の精度を得るまで計算を繰返す<sup>1)</sup>。なお

$$C = \int_{-\infty}^X Y dX, \tag{4}$$

また

$$\frac{D}{D_m} = \frac{1}{Y} \int_X^{-\infty} X Y dX, \tag{5}$$

$$D_m = m_2/2t \tag{6}$$

である<sup>2)</sup>。

われわれは  $A$  と  $B$  を 0.2 間隔にとって計算したが, 結果を Fig. 1~Fig. 5 に例示する。計算結果の適否は, 式(2) 及び (5) において, 例えば  $X=0$  の値を基準にとり

$$\frac{\ln(D/D_m) - \ln(D/D_m)_{X=0}}{C - C_{X=0}} + B \cdot C_{X=0} = A - B \cdot C \tag{7}$$

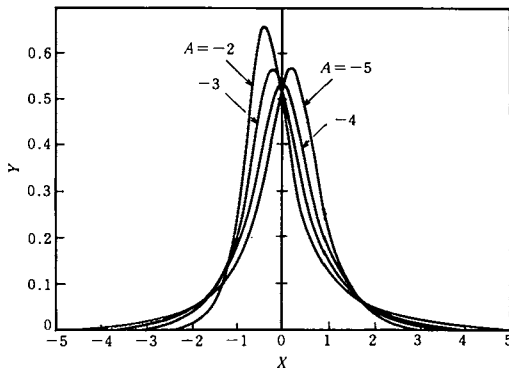


Fig. 1. Some diffusion curves for  $B = -4$ .

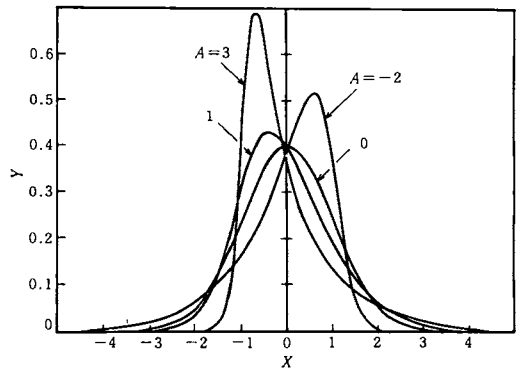


Fig. 2. Some diffusion curves for  $B = 0$ .

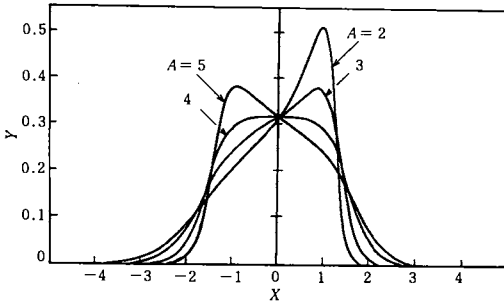


Fig. 3. Some diffusion curves for  $B=4$ .

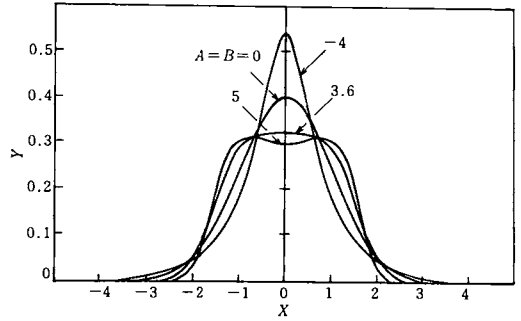


Fig. 4. The variation of the kurtosis for  $A=B$ .

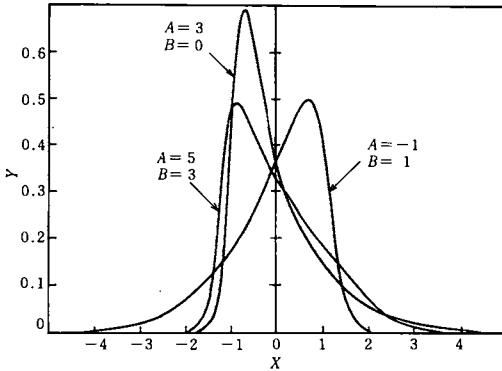


Fig. 5. Some diffusion curves for  $|A-B| \geq 2$ .

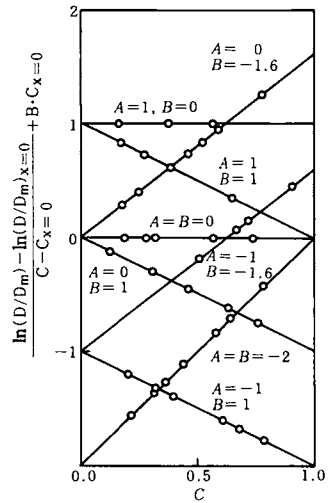


Fig. 6. Numerical solutions from the iterative method.  
circle: obtained from the iterative method,  
line: theoretical.

を導けば、左辺と  $C$  による直線の切片と傾斜が正しく  $A$  と  $-B$  を示すか否かで判定できる。これは Fig. 6 に示すように充分満足する。この方法は実験曲線から  $A, B$  を求める一つの方法としても利用される<sup>1)</sup>。

得られた計算拡散曲線について、とがり  $\alpha$  とひずみ  $\beta$  を求めた一部を Table 1,2 に例示する。標準化曲線では2次モーメント  $\mu_2$  が1になるので、 $\alpha$  と  $\beta$  は次のように定義される。

$$\alpha = \mu_4 / \mu_2^2 = \int_{-\infty}^{\infty} X^4 Y dX, \quad (8)$$

$$\beta = \mu_3 / \mu_2^{3/2} = \int_{-\infty}^{\infty} X^3 Y dX. \quad (9)$$

図および表より明らかなように、 $\alpha$  も  $\beta$  も  $B$  によって変動するが、同じ  $B$  に対しては、 $\alpha$  の方は、 $|A-B|$  が等しければ同じ値をとり、 $\beta$  の方は絶対値は同じであるが  $A > B$  の方は正に、 $A < B$  の方は負になる。高分子溶液は一般に、 $\beta > 0$  であるから  $A > B$  が普通のようなのである。 $A, B$  が共に正で、近接した値をとる場合は、過老成アルカリセルロースから再生したセルロースの銅安溶液について Gralén<sup>3)</sup>が発見したとがり  $\alpha$  が3より小さい拡散曲線を与えることになるが、 $A$  と  $B$  が3.6よりも大きくなると山が二つあらわれるようになり、現実的ではなくなる。

Table 1. Kurtosis of the calculated diffusion curves

B \ A	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
5								3.369	2.647	2.208	2.060
4						4.885	3.748	2.898	2.370	2.190	2.370
3					5.495	4.197	3.196	2.562	2.345	2.562	3.196
2				6.218	4.725	3.549	2.791	2.528	2.791	3.549	4.725
1		8.976	7.053	5.340	3.965	3.061	2.745	3.062	3.966	5.340	7.048
0		7.988	6.052	4.454	3.380	3.000	3.380	4.454	6.052	7.986	
-1	9.041	6.865	5.022	3.753	3.297	3.753	5.022	6.865	9.040		
-2	7.789	5.678	4.187	3.644	4.187	5.678	7.789	10.210	12.757		
-3	6.428	4.689	4.043	4.689	6.428	8.828	11.501				
-4	5.261	4.501	5.261	7.275	9.983	12.908					
-5	5.019	5.909	8.227	11.255	14.431						

Table 2. Skewness of the calculated diffusion curves

B \ A	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
5								-0.994	-0.666	-0.334	0
4						-1.435	-1.091	-0.735	-0.370	0	0.370
3					-1.562	-1.197	-0.811	-0.410	0	0.410	0.811
2				-1.703	-1.314	-0.896	-0.454	0	0.454	0.896	1.314
1		-2.228	-1.855	-1.441	-0.989	-0.504	0	0.504	0.989	1.441	1.854
0		-2.015	-1.579	-1.092	-0.559	0	0.559	1.092	1.579	2.015	
-1	-2.184	-1.726	-1.203	-0.620	0	0.620	1.203	1.726	2.184		
-2	-1.883	-1.324	-0.687	0	0.687	1.324	1.883	2.360	2.771		
-3	-1.453	-0.759	0	0.759	1.454	2.049	2.544				
-4	-0.837	0	0.837	1.591	2.222	2.733					
-5	0	0.920	1.736	2.401	2.926						

### 3. 拡散曲線の特性値と拡散式の定数間の関係式

指数拡散式中の定数  $A, B$  を求めるには式 (7) を利用することもできるが、拡散境界から遠くなる  
とばらつきが大きくなる場合もあるので、拡散曲線の特性値と定数  $A, B$  間の関係式が求められてい  
れば便利である。

まず, Gosting, Fujita<sup>4)</sup> に倣って拡散曲線の特性値の性質を調べ、実験式は繰返法による数値に基づ  
いて導出した。

Gosting, Fujita の方法を準用して、標準化濃度の平均値  $C=0.5$  のまわりに Taylor 展開して、逐  
次近似法で第 3 項までとったときの拡散曲線に関する特性値は次のごとくになった。

$$C_r = \frac{A-B}{576} \left\{ -\left( \frac{6+12\sqrt{3}}{\pi^2} - \frac{24-2\sqrt{3}}{\pi} + 3 \right) (A-B)^2 \right. \\ \left. + \left( \frac{72-72\sqrt{3}}{\pi^2} + \frac{60-12\sqrt{3}}{\pi} - 9 \right) B + \left( 72 - \frac{144}{\pi} \right) \right\}, \quad (10)$$

$$\alpha_r = \frac{1}{4} \left\{ \left( 2 + \frac{\sqrt{3}}{\pi} \right) (A-B)^2 - \left( 2 + \frac{\sqrt{3}}{\pi} \right) B + 12 \right\}, \quad (11)$$

$$\beta_r = \frac{A-B}{192} \left\{ \left[ \frac{1581-1236\sqrt{6}}{103} \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right)^3 - 2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \right] (A-B)^2 + 4 \left[ \frac{987-1236\sqrt{6}}{103} \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right)^3 - 10 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \right] B + 96 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \right\}, \quad (12)$$

$$D_r = \frac{1}{96} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left\{ \frac{3\sqrt{3}}{\pi} (A-B)^2 - \left( \frac{12-12\sqrt{3}}{\pi} + 4 \right) B + 48 \right\}, \quad (13)$$

$$Y_r = \frac{1}{96} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left\{ \left( \frac{12+3\sqrt{3}}{\pi} - 12 \right) (A-B)^2 - \left( \frac{12-12\sqrt{3}}{\pi} \right) B + 48 \right\}, \quad (14)$$

ただし

$$C_r = C_{X=0} - 0.5, \quad (15)$$

$$\alpha_r = \alpha / (D/D_m)_{C=0.5}^2, \quad (16)$$

$$\beta_r = \beta / (D/D_m)_{C=0.5}^{3/2}, \quad (17)$$

$$D_r = Y_{X=0} (D/D_m)_{X=0} / (D/D_m)_{C=0.5}^{1/2}, \quad (18)$$

$$Y_r = Y_{X=0} (D/D_m)_{C=0.5}^{1/2}. \quad (19)$$

式(10)~(14)は、定数  $A$ ,  $B$  の絶対値が0から偏れるにつれて逐次近似による影響も大きくなるので、数値的には任意の精度が得られるわれわれの繰返法を用い、式の形を参考にして  $B$  の絶対値が5まで、 $A$  と  $B$  の差が2までの範囲で、ほぼ1%以内の誤差で適用できる実験式として結局次のものを得た。

$$D_r = (0.00003B^2 - 0.00051B + 0.00548) (A-B)^2 + 0.00035B^2 - 0.01000B + 1/\sqrt{2\pi}, \quad (20)$$

$$Y_r = (-0.00018B^2 + 0.00190B - 0.01160) (A-B)^2 + 0.00035B^2 - 0.01000B + 1/\sqrt{2\pi}. \quad (21)$$

#### 4. 拡散実験例

i) 過老成アルカリセルロースから再生したセルロースの銅安溶液および銅エチレンジアミン溶液の場合

Gralén<sup>3)</sup>はこの種の試料の拡散曲線がほぼ対称で、とがり  $\alpha$  が3以下の特異な現象を呈することを報告しているが、われわれもこれを確認した。この現象を指数拡散式の立場から見ると、 $A$ ,  $B$  は、求め方によって多少の変動はあるが、大体2付近で、 $A$  と  $B$  はほとんど同じような値となり、したがってひずみ  $\beta$  は小さい。いま、17.5% NaOH 水溶液で老成したアルカリセルロースを  $N/2$  の塩酸で中和して再生したセルロースの銅安溶液および銅エチレンジアミン溶液の実験結果を示す (Table 3)。

ここに  $\Gamma_2$  および  $k_s$  はそれぞれ第2ビリアル係数と分子量との積および沈降係数の濃度依存係数で、Onsager, Fuoss<sup>5)</sup> および Flory, Krigbaum<sup>6)</sup> によって得られた次の関係式

$$\frac{D}{D_0} \simeq \frac{1 + 2\Gamma_2 c + 3g \Gamma_2^2 c^2}{1 + k_s c} \quad (22)$$

より

Table 3. Some characteristics of the diffusion curves of the solution of regenerated cellulose from over-aged alkali cellulose

Cellulose solution	Aging hrs.	DP	$\alpha$	$\beta$	A	B	$\Gamma_2$	$k_s$	$\Gamma_2/k_s$
Cuprammonium solution	9	285	2.25	-0.01	1.83	2.20	4.16	6.03	0.69
	12	309	2.37	0.08	1.84	1.63	4.64	6.98	0.66
	15	279	2.52	0.00	0.62	0.58			
	18	234	2.32	0.16	2.64	2.41	7.06	10.82	0.65
	21	219	2.38	0.10	1.96	1.70	5.03	7.62	0.66
	30	175	2.36	0.08	2.34	1.95	6.24	9.55	0.65
	36	172	2.38	0.07	2.01	1.81	5.15	7.79	0.66
	42	158	2.28	0.02	2.34	2.32			
Cupriethylenedi amine solution	21	219	2.35	0.07	2.00	1.80	5.13	7.75	0.66
	30	175	2.37	0.17	2.40	2.00	5.94	8.89	0.67
	36	172	2.42	0.11	2.13	1.81	5.58	8.49	0.66

$$A/c_0 = 2\Gamma_2 - k_s = k_D, \quad k_D: D \text{ の濃度依存係数} \quad (23)$$

$$B/c_0^2 = (2-3g)\Gamma_2^2 - k_s^2/2, \quad (24)$$

を導き<sup>7)</sup>, これを解いて求めたものである。ただし  $g$  は 0.25 とした。また濃度の単位は  $g/100ml$  である。拡散では標準化して比較することが多いので、初濃度も拡散時間も標準化のなかに含まれる。したがって (23), (24) も

$$A = 2(c_0\Gamma_2) - c_0k_s = c_0k_D. \quad (23')$$

$$B = (2-3g)(c_0\Gamma_2)^2 - (c_0k_s)^2/2, \quad (24')$$

のように考えた方が便利である。

いま,  $A, B$  と  $\Gamma_2, k_s$  の関係をみるのに,  $c_0\Gamma_2/c_0k_s$  をとれば初濃度が消失するから, これと  $A, B$  とを表示すると Table 4 のごとくなる。

老成 30 時間の場合の銅エチレンジアミン溶液の拡散実験曲線と,  $A, B$  から計算した曲線を Fig.7

Table 4.  $\Gamma_2/k_s$  values of the calculated diffusion curves

B	A	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
5		-2.42		1.61						0.67	0.65	0.64
4		-1.69	-4.65	2.71						0.66	0.65	0.64
3		-1.26	-2.14	15.35	1.00				0.71	0.65	0.64	0.64
2		-0.98	-1.31	-3.11	2.00				0.67	0.64	0.64	0.64
1		-0.78	-0.89	-1.19	-4.65				0.65	0.64	0.64	0.63
0		-0.63	-0.63	-0.63	-0.63	-0.63		0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
-1		-0.52	-0.46	-0.37	-0.18	0.16	0.50	0.60	0.62	0.63	0.63	0.63
-2		-0.43	-0.34	-0.21	0.00	0.27	0.50	0.59	0.62	0.62	0.63	0.63
-3		-0.35	-0.25	-0.10	0.10	0.32	0.50	0.58	0.61	0.62	0.63	0.63
-4		-0.29	-0.18	-0.03	0.16	0.35	0.50	0.57	0.60	0.62	0.62	0.63
-5		-0.23	-0.12	0.03	0.20	0.37	0.50	0.57	0.60	0.61	0.62	0.63

に示す。これは  $A$  が少し大きいので僅かに溶媒側にひずんでいるが、Gralén の得たものになりによく似ている。

### ii) ポリアクリロニトリルのDMF溶液の場合

H. Kobayashi<sup>8)</sup> はポリアクリロニトリル(PAN)の分別試料について、DMF 溶液の拡散と粘度実験を行ない、固有粘度  $[\eta]$ 、拡散係数  $D$ 、第2ビリアル係数  $A_2$  の分子量依存性を調べているが、その測定値から  $g=0.25$  としてわれわれの指数拡散式の  $A$ 、 $B$  および  $\Gamma_2/k_s$  を求めてみると Table 5 のようになる。再生セルロースの約 0.66 に対して、0.63 前後に一定しており、明らかな相違がある。ただし、 $A=c_0 k_D$  とした。

Table 5. Results of diffusion and viscosity on PAN by H.Kobayashi

Fract. no.	$M_{DV} \times 10^{-3}$	$c_0$	$k_D$ 100cm <sup>2</sup> /g	$A_2 \times 10^3$ cm <sup>3</sup> ·g <sup>-2</sup> ·mole	$\Gamma_2/k_s$	$A$	$B$
A	575	1.013	2.69	1.15	0.63	2.72	-0.87
B	434	1.007	2.11	1.23	0.62	2.12	-1.09
C	356	0.984	1.89	1.32	0.63	1.86	-0.57
D	256	0.997	1.48	1.35	0.64	1.48	0.19
E	174	0.965	1.04	1.52	0.62	1.00	-0.27
F	103	0.994	0.72	1.78	0.62	0.72	-0.13
G	64	1.021	0.48	1.90	0.62	0.49	-0.06
H	51	1.008	0.45	2.10	0.63	0.45	0
J	28	1.004	0.27	2.36	0.63	0.27	0

### iii) ポリ酢酸ビニル溶液の場合

ポリ酢酸ビニル (PVAc) のアセトン溶液とメタノール溶液の 25°C における拡散および沈降実験例を Table 6 および Table 7 に示す。拡散曲線に式 (2) を適用し、(20), (21) から  $A$ 、 $B$  を求め、 $\Gamma_2/k_s$  を計算したが、セルロースやPAN よりも明らかに小さな値を示して、別の領域に属することを窺わせる。表には拡散係数が濃度と直線関係にあることを仮定して求めた  $c_0 k_D$  を一応示したが、これを直接

Table 6. Results of diffusion and sedimentation on PVAc in acetone

Fract. no.	$M_v \times 10^{-3}$	$c_0 k_D$	$k_s$	$A$	$B$	$\Gamma_2/k_s$
unf.	1017	0.72	2.66	0.32	-0.48	0.57
1	1880	1.48	5.93	0.56	-0.50	0.60
2	1377	0.96	4.68	0.17	-0.59	0.54
3	1323	1.63	4.44	0.14	-0.80	0.53
4	1066	1.24	4.16	0.02	-0.80	0.51
5	834	1.10	3.82	0.83	-0.48	0.61
6	687	1.39	2.62	0.38	-0.39	0.58
7	332	0.17	1.68	-1.13	-1.36	0.17
8	157	-0.13	0.96	-2.59	-2.59	-0.07

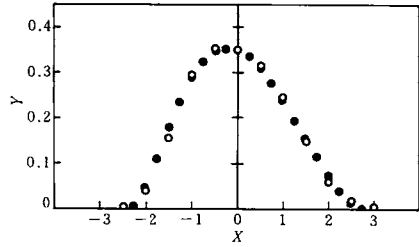


Fig. 7. Standardized experimental diffusion curve of cellulose regenerated from over-aged alkali cellulose (cupriethylenediamine solution). open circle: calculated, closed circle: experimental.



Table 7. Results of diffusion and sedimentation on PVAc in methanol

Fract. no.	$M_v \times 10^{-3}$	$c_0 k_D$	$k_s$	A	B	$\Gamma_2/k_s$
unf.	784	-0.03	1.91	-1.64	-1.64	0.05
1	1475	0.45	3.95	-0.50	-0.89	0.34
2	1336	0.12	2.83	-0.98	-1.11	0.19
3	955	0.03	2.47	-1.11	-1.11	0.14
4	920	0.00	2.23	-0.60	-0.92	0.31
5	763	-0.09	1.97	-0.61	-0.61	0.25
6	609	-0.14	1.68	0.23	-0.21	0.57
7	431	-0.15	1.03	-0.19	-0.55	0.43
8	140	-0.24	0.56	-0.19	-0.57	0.44

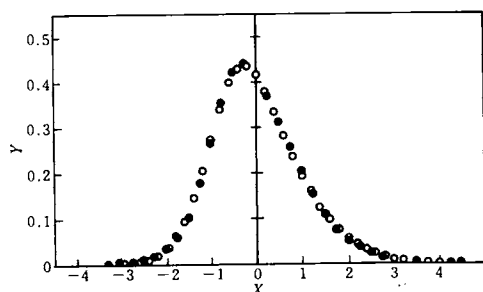


Fig. 8. Standardized diffusion curve of PVAc in acetone ( $M_v=1066 \times 10^3$ ).  
open circle: calculated, closed circle: experimental.

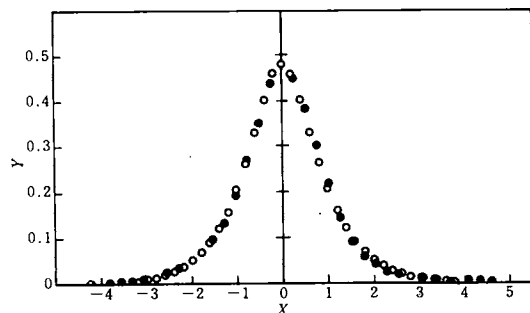


Fig. 9. Standardized diffusion curve of PVAc in acetone ( $M_v=157 \times 10^3$ ).  
open circle: calculated, closed circle: experimental.

A において、これと沈降実験よりの  $k_s$  とから B を求めると拡散曲線をシミュレートするにはやや不当の値となるが、 $\Gamma_2/k_s$  まで計算するとやはり同じ領域に入るようになる。

実験拡散曲線と計算の比較を、アセトン溶液の 2 例について示す (Fig. 8, Fig. 9)。いずれもよい一致を示しているが、中腹部分にわずかのずれが存在するのは計算曲線が完全な単一成分を前提にしているためと思われる。

## 5. 高分子特性の比較について

ここでは拡散曲線の解析から得られる  $\Gamma_2/k_s$  を指標に、再生セルロース、PAN、PVAc がそれぞれかなり明確な数値上の領域を有することを見出した。もとより指数拡散式は単一成分に対するものであり、 $\Gamma_2$  や  $k_s$  との対応も近似式であって、 $k_D$  も  $2\Gamma_2 - k_s$  に溶質溶媒の比容積などに関する補正を施す必要があるといわれている<sup>9)</sup>。A, B から  $\Gamma_2$  や  $k_s$  が数値的に求められなくても (Table 4), 原因は単に取り扱っている式の近似性による場合もあり得るわけである。それにも拘らず明らかな分布が見られるのは興味あることで、PAN の小林氏の実験では  $k_s$  と  $\Gamma_2$  が独立に求められているだけに、 $\Gamma_2/k_s$  がある一定の値を示すことは意義がある。再生セルロースの場合も一般高分子と同じ取り扱いができること、一般高分子の延長線上に、 $\Gamma_2/k_s$  の大きな値を示す領域として存在することは、なんらかの共通の因子の存在が考えられる。

近似性をいくらかでも避けるために、 $(A, B)$  座標上で前項実験例の分布を Fig. 10 として示した。これを表 4 と照合すれば  $\Gamma_2/k_s$  の分布が、Table 1, 2 と比較すればそれぞれの拡散曲線の特徴が看取できることになる。

## 6. 結 言

1. 指数拡散式において、指数部分に  $A, B$  2 個の定数を考え、濃度の 2 次までとることにより、高分子溶液の拡散曲線は、過老成アルカリセルロースから再生したセルロースのようなとがりが 3 より小さくなる特別な場合を含め、ほとんどすべてに近似できることを示した。
2. 繰返法による数値解に基づいて、 $A, B$  を求める実験式を導いた。
3.  $A, B$  と、第 2 ビリアル係数と分子量から得られる  $\Gamma_2$  および沈降係数の濃度依存係数  $k_s$  との関係を計算した。指数拡散式は単一成分に対するものであり、係数比較による  $\Gamma_2$  や  $k_s$  の計算にも近似法に基づく制約は免れないが、 $\Gamma_2/k_s$  または  $(A, B)$  分布図において、特徴ある拡散曲線を示す高分子が、どのような位置を占めるかを例示した。

本研究は昭和 53 年 10 月 20 日高分子学会北陸支部研究発表講演会（金沢）にて報告した。なお、実験または計算に協力された中村喜秀、前島保夫、金山幸三（旧姓中村）、武川修二（旧姓桑島）、後藤覚司、松原行雄、河合久美子の諸君および金沢大学電子計算機センターに感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) 石田, 大窪, 金子, 日化, 83, 121 (1962).
- 2) 金子, 西能, 工化, 56, 293 (1953).
- 3) N. Gralén, Inaugural Dissertation, Uppsala (1944); 稻垣博, 化学の領域, 5, 175 (1951) 参照.
- 4) L.J. Gosting, H. Fujita, J. Am. Chem. Soc., 79, 1359 (1957).
- 5) L. Onsager, R.M. Fuoss, J. Phys. Chem., 36, 2689 (1932).
- 6) P.J. Flory, W.R. Krigbaum, J. Chem. Phys., 18, 1086 (1950).
- 7) S. Ishida, Y. Ohkubo, K. Kaneko, Memoirs Faculty Technology, Kanazawa Univ., 2, 257 (1961).
- 8) H. Kobayashi, J. Polym. Sci., 39, 369 (1959).
- 9) J.S. Verntas, J.L. Duda, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 101 (1976).

(昭和53年11月13日受理)

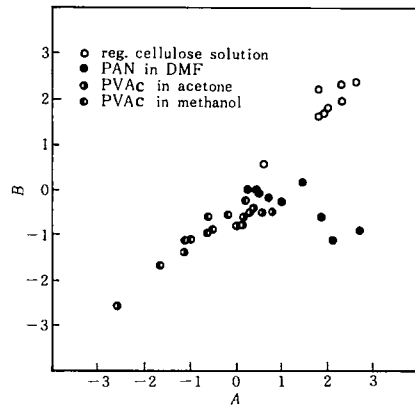


Fig. 10. Characteristic distribution of constants  $A$  and  $B$  in the exponential equation.