

氏名	田中善喜 たなか よしのぶ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第201号
学位授与の日付	昭和45年5月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科繊維化学専攻
学位論文題目	Study of the Electric Field Influence on Ionic Polymerizations (イオン重合におよぼす電場効果に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 岡村誠三 教授 西島安則 教授 古川淳二

論文内容の要旨

この論文は、イオン重合反応に対する高電場の影響を実験的および理論的に研究したもので、10章よりなっている。

第1章は緒論で、関連する過去の研究を概観し、特に弱電解質に見られる、いわゆるウィーン効果の現象について検討し、さらに、自由イオンとイオン対の反応性の差異を種々の事例について考察し、重合の成長反応においてこの二つのイオン種の反応性が特に大きく相違している点を指摘している。本論文においては、カチオン重合反応に対する電場効果の実験的研究を行なうとともに、反応性の大きな差異を理論的に考察し、それに基づいて重合反応に対する電場効果に対する理論的考察を加え、あわせて電場効果の原因となり得る種々の要因について検討を加えようとしている。

第2章では、ヨウ素を触媒とする α -メチルスチレンの重合を1,2-ジクロロエタン、ニトロベンゼンおよびトルエン中において行なった結果が記載されている。この結果、電場印加により重合速度が大なることを認めた。電場下において得られた初期重合速度を R_{PE} とし、電場強度0におけるそれを R_{PO} とすると、 R_{PE}/R_{PO} により電場効果を表わすことができるが、この比が溶媒の誘電率の増大にともない大となること、さらに重合温度、モノマー濃度、触媒濃度に無関係なることを見出した。

第3章においては、三フッ化ホウ素エーテル錯合体($BF_3 \cdot OET_2$)を触媒とし、1,2-ジクロロエタン中における α -メチルスチレンの重合が検討されている。

R_{PE}/R_{PO} は一般に1より大であり、2.7KV/cmという比較的低電場内において3となった。他の触媒系と異なり、触媒濃度の増大にともない、また温度の低下に従って R_{PE}/R_{PO} は増大した。さらに重合系の導電率を精密に測定し、研究開始時に予想されていたウィーン効果による解離促進という因子の他に、電場印加による自由イオン型活性末端の部分的脱溶媒もまた一つの重要な因子であることを推定した。

第4章では、種々の触媒による重合での電場加速効果が検討されている。すなわち、三フッ化ホウ素の酢酸錯合体($BF_3 \cdot 2CH_3COOH$)、メタノール錯合体($BF_3 \cdot 2CH_3OH$)およびフェノール錯合体($BF_3 \cdot$

2 C₆H₅OH) を用い、主として 1,2-ジクロロエタンを溶媒として α -メチルスチレンの重合を行なっている。第 3 章の場合と同様、 R_{PE}/R_{PO} は温度の上昇および触媒濃度の増大にともなって減少したが、モノマー濃度には依存しないことを認めた。また 1,2-ジクロロエタン-トルエン混合系においても検討を行なったが、溶媒の誘電率の増大にともない、 R_{PE}/R_{PO} はまず増加し極大値を経て次いで減少した。

第 5 章においては、上記の電場効果が電解反応による活性種の生成に基くいわゆる電解重合機構によるものでないことを示すために行なわれた実験結果が述べられている。重合反応の電場による加速現象の原因として容易に指摘し得る要因の一つはジュール熱による温度上昇であるが、見かけ上負の活性化エネルギーを示す系においても電場加速効果が見出されるところから、この因子は否定できる。第 2 の要素は電解による活性種の生成である。重合系に対し一定の電位強度を加え、しかも通過電流強度を変更し得るような重合容器を製作し、BF₃·OEt₂ を触媒とし、1,2-ジクロロエタンを溶媒として α -メチルスチレンの重合速度を測定した。この結果 R_{PE}/R_{PO} は通過電流量に無関係か、あるいは通過電流量が増加するにしたがって減少するかのいずれかであることが判明した。電解反応により生成するラジカルもしくはイオンの量は、当然電流量に比例するものと考えられるから、上に得られた事実は電解重合説の寄与を明瞭に否定するものである。また補足的に行なわれた実験から、 α -メチルスチレンのみを含み BF₃·OEt₂ を含まない溶液に電場を印加した場合、ポリマーの生成は認めなかった。また触媒溶液に電場を印加し、その後モノマーを添加して重合を進行せしめた場合、ポリマーの生成量は予め電解操作を与えなかった場合と同じであった。以上の結果は、いずれも重合開始能を有する活性種が触媒、溶媒モノマーから電解反応によって生成されていないことを明示している。

第 6 章より第 9 章においては、従来経験的に知られていた自由イオンとイオン対の反応性の差異を理論的に考察し、それに基づいて第 5 章までに記述された比較的大きい電場効果とその異常な濃度依存性を説明しようとしている。第 6 章ではまず自由イオン-分子間反応、およびイオン対-分子間反応の速度定数が論ぜられた。すなわち溶媒和された反応中心と溶媒和されていない反応中心を想定し、両者の間に平衡を仮定することにより、一定の電荷間距離を有するイオン対の速度定数 (k) を算出した。筆者は活性化および溶媒和のエネルギーを算出するために、静電的な相互作用のみを考慮に入れたが、この結果自由イオンの反応性 (k'') とイオン対の反応性 (k') の比を計算することに成功している。溶媒分子あるいはモノマー分子による“溶媒和”を定量化するにあたって、有効双極子能率および反応イオンと分子の相対的位置に関するパラメーターを導入したが、 k''/k' はこの二つの量の組合わせによって種々の値をとり得ることを示した。

第 7 章においては、前章における取り扱いをさらに厳密にし、イオン対の電荷間距離の分布の問題が考察されている。このためイオン対を構成する電荷間の静電的作用、また溶媒とイオンとの相互作用を評価しなければならないが、筆者はイオン電場内の分子のポテンシャルエネルギーを求めるためオンサガーの理論を援用した。このようにして、イオン対電荷間のポテンシャルエネルギーに対する表式を誘導し、その結果をフルオレニルナトリウム——テトラヒドロフラン系に応用して理論曲線をえがいている。この曲線は、低温において接触イオン対と溶媒分離イオン対の存在を示しており、近時多くの研究者により報告されている実験事実を巧みに説明している。ついで筆者は、ここで得られたポテンシャルエネルギーを用

い、ピエラムの理論により、イオン対の電荷間距離の分布を計算し、テトラヒドロフラン中のフルオレニルナトリウムの例について、結果を図的に表示している。さらに、上記のポテンシャルエネルギー値を用いて、接触イオン対、溶媒分離イオン対、自由イオンの三者の間の平衡定数を種々の温度において算出し、ついでそのエントロピー、エンタルピー変化を求め、実測の結果と比較し良好な一致を見出している。

第8章においては、上記の取り扱いを重合系に拡張するため、選択的な溶媒和を考慮に入れた理論が提出されている。溶媒和はイオン対を構成する一方のイオンのみが溶媒和されるものと仮定して、前章の取り扱いの修正が行なわれた。この結果をスチレンのテトラヒドロフラン中のリビングアニオン重合に適用し、すでに報告されているように、成長反応の見掛けの活性化エネルギーが負であることが示された。さらにこの特定の系については、電荷間距離が11Å以上であるところのイオン対が成長反応に圧倒的に寄与すると結論されている。またイオン対の解離、モノマーの脱溶媒和とカルバアニオンとの接触、活性錯合体の形成に伴う自由エネルギー変化が計算された。さらに、本章の取り扱いを第3章に記載された実験結果にも適用して吟味している。

第9章においては重合反応に対する電場効果について考えられる種々の原因が比較考察されている。すなわち、第1にウィーン効果、第2に拡張された意味でのウィーン効果、第3に脱溶媒和の因子の三つである。ここでウィーン効果に関するオンサガーの理論を α -メチルスチレン- $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -1,2-ジクロロエタン系に適用して R_{PE}/R_{PO} を算出した所、3 KV/cm において1.0018なる値を得たが、他方実測値は3.5であり、両者の間の差異は非常に大きいことが明瞭となった。また重合系の導電率の電場強度による変化は著しく小であり、ウィーン効果の寄与のみでは説明が困難であると結論している。次に拡張されたウィーン効果であるが、この効果は電場印加によりイオン対の電荷間距離が大になり反応性が上昇するというものである。筆者の計算によれば外部電場によるイオン間距離の変化は極めて小であり、この要因によるイオン対の速度定数の変化は3 KV/cmで高々1.00017にすぎず、この効果もまた重要でない結論している。第3に自由イオンの脱溶媒和であるが、この因子は電場下において自由イオンのみが並進運動を行ない、溶媒分子が取り残されるためおこると推察されるが、この結果自由イオン型活性末端のモノマーとの反応性が上昇するというものである。ここで外部電場の下において移動するイオンに対する相対的なモノマー分子の並進運動を考察し、連続の方程式より、電場下におけるモノマーのイオン近傍の濃度を距離の関数として算出した表式と、第6章において導いた自由イオンの速度定数を与える関係とから、電場印加による自由イオンの速度定数の変化を表わす関係を誘導した。 α -メチルスチレンのヨウ素による1,2-ジクロロエタン中での電場効果をこの式により計算したところ R_{PE}/R_{PO} として1.34を得、実測値とよい一致を得ている。さらに、 $\text{BE}_3 \cdot \text{OEt}_2$ による重合系についての計算値は3.10であり、実測値は3.5であった。以上の結果から、脱溶媒和が電場効果の非常に有力な原因であることが主張されている。

第10章は要約である。

論文審査の結果の要旨

イオン重合反応機構を理解する目的で、強電場の影響を調査することは重要であるが、この種の研究は

最近緒についたばかりであり組織的、実験的研究はスチレンのカチオン重合についてわずかに報告されているにすぎない。したがって、 α -メチルスチレンのカチオン重合について著者が行なった実験的研究は極めて貴重である。また従来観測された電場の影響は、現象論的には最早問題なく受け入れられると信じられているが、その原因の解明にはなお考察すべき諸点がある。このような観点からして、ここで展開した理論的考察は非常に興味深い示唆を与えていると言えよう。

すなわち、 α -メチルスチレンのカチオン重合をえらび、これに対する電場の影響が研究された。触媒としてヨウ素、三フッ化ホウ素エーテル錯合体 ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) などを用いたが、この結果二、三の例外を除き一般に重合速度が電場印加により大となることを見出した。また、試薬の精製を従来よりもさらに徹底して行なうことにより、非常に低い濃度において実験を行なうことに成功し、この結果、電場効果が触媒濃度に依存し、とくに低濃度において電場効果が大きくなることを示した。また電場効果に温度依存性のあることを始めて指摘した。

また著者は、2対の電極を有する導電率測定用セルを試作し、その1対により高電圧を印加し、他の1対により溶液の電場下での導電率を測定した。従来、この値は印加高電圧と通過電流値とより算出していたが、この方法では分極その他の誤差が介入する可能性があり、精密な測定方法の確立が望まれていた。著者はこれに成功し、その新しい方法による結果では、予期に反し重合系の導電率が測定電圧強度範囲では電圧強度に強く依存しないことを示している。これより著者は観測された電場による加速効果の原因として当初予想されたウィーン効果と別の新しい因子が同時に有力な原因となっていることを指摘した。さらにこの因子を解明する努力の一環として、一定電位勾配の下で電流強度を変化させて実験を行ない、電場加速効果は電場強度によって決定され、電流強度（したがって電気量）には依存しないことを明瞭にし、この結果電解重合の可能性をほぼ完全に否定することができた。

次いで、電場効果の原因を究明するために理論的考察を詳細に行なった。第1に考察の対象となったのは、自由イオンとイオン対の反応性に認められている大きな差異である。溶媒和による影響をも同時に考慮に入れ、絶対反応速度論の基盤に立ち、分子の双極子能率、幾何学的因子等により、自由イオンがいかなる条件でイオン対に比べて大きい反応性を示すかを解明し、実験結果との良好な一致を得た。さらにこの取り扱いを拡張して、イオン対の構造にまで立ち入り、従来実験的にのみ確認されていた2種のイオン対～接触イオン対、溶媒分離イオン対～の存在を理論的に裏付けることに始めて成功し、これらのイオン対の間に存在する平衡関係、またその熱力学的諸量の算出を行なって、興味ある成果をおさめている。以上の理論的取り扱いは最後に重合反応系に拡張せられ、その結果、電場内において自由イオン活性末端の脱溶媒和が起り得ることを指摘し、このためモノマーと活性末端との反応が容易になること、したがって電場加速効果が観測されるわけであることを強く示唆した。

以上に述べたように著者は精密な実験により、電場の加速効果を確認し、次にその理論的背景を詳細に研究している。その中でも、イオン対と自由イオンの反応性の問題、また脱溶媒和による電場加速効果の説明は特に興味深い。もとよりいくつかのパラメーター（例えば微視的誘電率）が理論に含まれている結果、問題を根本的に解明したとは言えないまでも、著者が提起した解釈はウィーン効果とともに重合反応機構の理解にとって重要な寄与をなすものであり、このことは学術上ならびに工業上寄与するところが少

なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。