

氏 名	林 譲 はやし ゆずる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 202 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	Cationic Polymerizations and Copolymerizations of Styrene and Indene Under an Electric Field (電場下におけるスチレンとインデンのカチオン重合および共重合)
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

本論文は、スチレンの単独重合、およびインデンあるいは α -メチルスチレンとの共重合反応に対する高電場の影響をまとめたもので、8章よりなっている。

第1章では、本研究の出発点となった基礎的概念について考察が加えられている。よく知られているように、弱電解質溶液に対し高電圧を印加すると、その導電率は電場強度とともに増加し、オームの法則からのずれが観測される。ウィーン効果と呼ばれるこの現象は、未解離分子（もしくはイオン対）の解離が電圧印加により促進されることにもとづくものである。最近、ある種のイオン重合反応が自由イオン型およびイオン対型活性末端により進行するという解釈が提出されたが、これが正しければイオン重合反応系は一種の弱電解質溶液と見ることができ、この結果、上に述べたウィーン効果を期待することができるはずである。すなわち電圧印加により自由イオン型成長末端の寄与が増大することになる。この変化は、重合速度および重合度に影響を与えるものと期待され、結局、重合反応に対する電場効果を観察することにより、成長末端の状態についての知見を得ることができよう。以上の期待をもって、スチレンのカチオン単独重合および共重合反応に対する高電場の影響の検討を開始した事情が第1章で述べられている。

第2章においては、本研究に使用せられた高電場発生装置および研究手段が述べられている。ここでは2種類の高電圧発生装置が作成された。その動作原理は次のごとくである。まず高周波発振を行ない、これを増幅し、次に整流してコンデンサーに充電する。この方法により、最高30kVの電圧が得られた。

重合容器は種々の型式のものを試作し、実験に供したが、最終的には、一對の白金板を電極とし、温度計を備えたU字管タイプのものが実験の上で最も有用であることがわかった。また本研究においては、高電圧印加に伴う通過電流のため、系にジュール熱の発生が予想せられる。この結果期待される電場効果だけの分離がいちじるしく困難となる。この副次的な影響を出来るだけ除くため、使用する試薬の純度、特に水分含有率およびイオン性の不純物について、注意をはらう必要がある。

多くの予備的測定から、ここでは試薬の乾燥、蒸溜、精製方法について一つの規準を確立し、これによ

り再現性の良好な実験結果が得られることを知った。

第3章、第4章、第5章においては、この実験方法と装置によって行なわれたスチレンのカチオン重合に対する電場効果の実験結果が記載されている。すなわち第3章では、三弗化ホウ素を触媒とし、二塩化エチレンを溶媒とする系について、電圧印加により重合速度が上昇することが報告されている。電圧印加時の重合速度を R_{PE} とし、電場強度0におけるそれを R_{PO} で表わすと、重合速度に対する電場効果は R_{PE}/R_{PO} により表わされるが、この比は、単量体および触媒濃度に依存しないことが見出された。この結果は、重合速度に対する電場効果が電圧印加による速度定数の変化に由来することを示している。さらに、 R_{PE}/R_{PO} は重合温度に依存しないが、電場強度の上昇にともない大きくなり、1 kv/cm で4という値を示した。他方、重合度に対する電場の影響が調査されたが、特記すべき変化は認められなかった。以上の実験事実は、電圧印加によってイオン対の解離が促進され、これに伴って自由イオン型活性末端による成長反応が大となるという初期の期待と矛盾しない。

第4章においては、電場による加速効果に対する溶媒の影響が研究された。電場効果を説明するため自由イオン型およびイオン対型活性末端の二元的な寄与を考慮に入れた一つの動力学を提案し、 R_{PE}/R_{PO} に対する一つの関係式を導いた。これによれば、電場効果は成長末端におけるイオン対の解離度に依存する。したがって、溶媒の極性を変化させることにより、 R_{PE}/R_{PO} が種々の値をとり得ることになる。三フッ化ホウ素によるスチレンの重合について、トルエン、トルエン—二塩化エチレン混合溶媒、二塩化エチレン—ニトロベンゼン混合溶媒およびニトロベンゼンを用いて、電場効果が検討された。すなわち R_{PE}/R_{PO} は誘電率の増大に伴って増大し、さらに極大値を得て減少することが認められた。この結果は上に述べた動力学から予期されるものと定性的に一致している。

第5章においては、スチレンの重合における電場効果の触媒との関連が考察されている。使用された触媒は、ヨウ素、塩化スズ ($SnCl_4$)—トリクロル酢酸 (TCA)、四塩化チタン ($TiCl_4$)—トリクロル酢酸 (TCA)、三フッ化ホウ素エーテル錯合体 ($BF_3 \cdot OEt_2$) である。二塩化エチレン中で得られた結果によると、 R_{PE}/R_{PO} の値は、 $TiCl_4$ —TCA、 $SnCl_4$ —TCA、 $BF_3 \cdot OEt_2$ の順に大きくなった。また R_{PE}/R_{PO} が極大値を示す溶媒の誘電率の値もこの順に大きくなることが示されている。この結果は、これら触媒系の触媒強度が上記の順に低下することを示しており、他の研究者の報告と一致している。

第6章においては、三フッ化ホウ素を触媒とするインデンの重合に対する電場効果が検討されている。この単量体においても、溶媒の誘電率が増大するにともない、電場による加速効果は増大し、極大値を経て減少する結果が得られた。このことを上記の動力的解釈に照らして考察すると、インデンの自由イオン型およびイオン対型活性末端の生長速度定数が、二塩化エチレン中においてスチレンのそれより小であることが結論せられる。

第7章においては、スチレンとインデンあるいは α -メチルスチレンとの共重合反応に対する電場効果が研究されている。上記第3章より第6章において述べた実験結果に対する解釈は、定性的には一応合理的であると判定し得るが、カチオン重合一般のもつ複雑な機構のために解釈の妥当性を明確に主張し難いところがある。したがって、適当な条件下において成長反応のみによって決定されると信じられる共重合反応におけるモノマー反応性比に対する電場効果を検討することは特に重要である。実験は触媒として

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, SnCl_4 -TCA, TiCl_4 -TCA のいずれかを用い、溶媒として二塩化エチレンもしくはニトロベンゼンを用いて行なわれた。この結果、一般に共重合反応速度もまた電圧印加により上昇することが示された。さらに、生成した共重合体中におけるスチレン（インデンもしくは α -メチルスチレンより反応性が低い）の含量が、電圧印加により一般に大きくなることを見出された。すなわち、スチレンを成分1とし、他の成分を2とすると、モノマー反応性比 r_1 が大となり、 r_2 が低下した。この結果を、上記第3章に示した動力学を用いて考察し、次の結論を得た。すなわち i モノマーから生成した成長末端に、スチレンが反応する速度定数を K_{pi1} 、インデンあるいは α -メチルスチレンが反応する速度定数を k_{pi2} とし、記号 "および" によりそれぞれ自由イオン型およびイオン対型成長末端による寄与を示すとすれば、上記モノマー反応性比に対する電場効果から $k_{pi2}'/K_{pi1}' > k_{pi2}''/K_{pi1}'' (> 1)$ なる関係が成立すべきことが結論せられる。この関係の意味するところは、成長末端の反応性の増大とともに、反応性の低いモノマーを排して、反応性の高いモノマーが成長末端により選択的に反応し易いということであり、一般にこのようなことは考えられ始めている。このことから、電場効果に関する筆者の解釈の妥当性が主張し得るものと考えている。

さらに、反応性比と溶媒もしくは触媒との関連についても、上記の動力学を基礎にして検討を行なっている。溶媒の誘電率を増大させた場合、共重合体中における反応性の低いモノマーの分率が大きくなる方向に反応性比が変化することが知られている。従来この変化は活性末端に対する選択的溶媒和によって説明が加えられていたが、筆者はこれに代わり上記の動力学により定性的な解釈を与えることに成功した。すなわち反応性比の変化は誘電率の上昇に伴って活性末端の解離度が大きくなることに由来すると説明している。さらに反応性比と触媒強度との関連を実験的に検討し、動力学から触媒強度が次の順に減少することを結論した。 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TCA} > \text{SnCl}_4 \cdot \text{TCA} > \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 。この結論はすでに第5章の単独重合において得られた順序および一般に受け入れられている順序と合致し、筆者の解釈の妥当性を示すものと主張している。

第8章は要約である。

論文審査の結果の要旨

イオン重合反応、特にカチオン重合反応は多くの研究者により多方面からの研究が加えられているにもかかわらず、その複雑な機構の故に、成長機構に関する理解は極めて浅いものである。本研究は問題のすべてを解明したとは言えないが、重合機構の深い理解を得るという目的に利用し得る一つの新しい研究方法を確立し、興味深い示唆を与えたという点で重要である。

すなわち、スチレンの単独重合および共重合という比較的単純なカチオン重合系をえらび、これに対する高電圧印加の影響を検討した。この結果、二、三の例外を除き、一般に単独重合速度および共重合速度が電場の存在により大なることを見出した。この実験結果を基礎にして、動力学の解釈を展開し、自由イオン型成長末端とイオン対型成長末端が連鎖成長に同時に寄与していること、また、自由イオンとイオン対型成長末端の間に解離平衡が強電場の存在によって自由イオン側に移行せしめられることにより、観測された電場効果を説明することに成功している。また重合系を通過する電気量と生成する高分子物質の量が無関係であることを実験的に示すことにより、観察された電場効果がいわゆる電解重合によるもので

ないことを明確にすることにも成功した。さらに上記の動力学解釈の妥当性は、以下に示すような種々の場合について検討された。すなわち、電場効果を種々の溶媒系において測定し、トルエンのような無極性溶媒中においては電場効果が認められないのに対し、同一の触媒を用いても二塩化エチレンにおいては比較的大きな電場加速度効果が見出されること、さらに、ニトロベンゼンのような有極性溶媒中では再び電場効果が観測されないことを認めた。上記動力学解釈にしたがえば、この事実は無極性溶媒中において生長末端の圧倒的多数がイオン対型として存在しており、他方、有極性溶媒中では自由イオン型に解離しているものと結論され得る。

また、中間領域の極性溶媒中では二つの型式の活性末端が微妙な平衡関係にあるため大きな電場効果が認められ得ると理解される。未反応の触媒イオンが系中に残存すること、また停止反応、モノマー移動反応、溶媒移動反応等の副次的な素反応が重合反応に含まれていることのために、上記の推定を定量的に議論することは困難であるが、重合系について測定された導電率の値は定性的にその正しさを裏付けている。また電場効果に対する触媒種類の影響についても考察し、典型的かつ通常しばしば研究の対象になっているヨウ素、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TCA}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{TCA}$ 、について詳細な研究を行ない、電場加速効果の大きさと触媒種類の対応関係が成長末端の解離の度合により決定されることを示し、これより上記の動力学にしたがってスチレンに対する触媒強度の順位を推定したが、その結果が一般に受け入れられているものと一致することを示すことにより、動力学解釈の妥当性を裏付けた。

さらに、共重合反応におけるモノマー反応性比の電圧印加による変化を検討することにより、動力学考察の正しさをさらに確認することにも成功している。この成功は次の意味で極めて重要である。すなわち、反応性比は活性末端にモノマーが反応する素過程のみにより決定され、開始、停止、移動などの素反応には依存しないから、反応性比が電場により変化した事実は、電場加速効果の原因が成長過程そのものに対する高電場の作用にあるとする筆者の解釈を最終的に支持するものである。特記すべきことは、高電圧印加による反応性比の変化が、溶媒の誘電率を上昇せしめた場合に観察される反応性比の変化と合致する点であり、このこととは、電圧印加によるイオン対の解離促進が一つの有力な因子であることを端的に裏書きするものである。

以上のごとく、この研究はイオン重合反応に対する高電場の影響をはじめて組織的に研究考察したものであり、重合機構の解明という観点からして、工業上はもとより、特に学術上にも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。