電場下の重合反応

伊勢典夫*・林

譲**

1. はじめに

高分子の生成反応がイオン機構か、あるいはラジカル機構によるかという問題は、種々の方法を用いて検討されている¹⁾。またイオン機構と考えられる場合につき、自由イオン機構とイオン対機構の二つの可能性が指摘され、その判別の問題が多く研究者の興味の対象となっている²⁾。しかしながらこれらの問題に対して明確な解答を与えることは、一般に容易ではない。現状ではなお、種々の方法を使って、より広い範囲で実験結果を集積することが必要ではないかと考えられる。

他方容易にわかるように、すべての生長連鎖末端が自由イオンであれば、それは一つの強電解質であり、イオン対と自由イオンの両者を含むならば弱電解質である。これら活性イオン種は、非常に短い時間内に生成消滅の過程をたどっているため、通常の強電解質溶液内のイオンと比較して異質的なものと思われる。しかしこの差異を一応無視して、重合系一般の電気化学的挙動を検討することは興味ある課題であり、また上に述べた問題点の考察にあたって非常に有益であると期待される。

電気化学的方法の一つとして、電気伝導度の測定があげられよう。電気伝導性はイオン溶液の最も顕著な性質の一つであるから、その測定は疑いもなく有意義である。事実、アニオン重合系に関する Szwarc 一派やその他の研究はみごとに成功をおさめた³⁾。われわれは、高電場下における電解質溶液の挙動に着目し、種々の重合反応に対する電場の影響を検討している。この研究は現在その緒についたばかりであり、最終的な目標に到達するには今後一段の努力が望まれるわけであるが、本稿においては、高電場下の電解質溶液の挙動とこれまでに得られた重合実験の結果について簡単に解説したい。

2. 高電場下における低分子電解質溶液の電気伝導性

周知のように、電気抵抗、電位差、電流強度の間に Ohm の法則が成立する。約 40 年前までは、この法則が電解質溶液にもなりたつことが当然とされていた。1927

年に M. Wien はこの考えが誤りであることを実験的に示し、電場強度が大きいとき、電場強度の上昇に伴って溶液の抵抗が小、すなわち導電率が大きくなることを見出した⁴⁾。この実験によれば、導電率 λ の増加率 $\Delta\lambda/\lambda_0 \equiv (\lambda_E - \lambda_0)/\lambda_0$ (添字 E は高い電場強度を、添字 0 は通常抵抗測定に用いられる程度の低い電場強度を示す) は 100kV/cm で数プロミル程度であった。この現象を第 1 Wien 効果という。

以上述べた Wien 効果は、もっぱら強電解質を用いて見出された。その後研究が弱電解質溶液に拡張されるに及び、さらに興味ある現象が観察された。すなわち、第 1 Wien 効果より大きい導電率増加が認められたのである^{5)~7)}。この現象を第 2 Wien 効果と呼ぶ。実験結果をまとめると、(1) 電解質の解離性が低下するに伴い (たとえば酸強度の低下に伴い)、(2) 濃度が大きくなるに従って、また (3) 溶媒の誘電率が低下するとともに、第 2 Wien 効果は大となっている。

あとで述べるように、重合反応に対する電場効果に関するわれわれの解釈は、今述べた第 2 Wien 効果に密接に関連している。したがってこの効果に関してやや詳細に説明を加えておこう。

電解質溶液の物理化学的性質は、一般に非電解質溶液のそれから著しく相違しており、非常に低い濃度でも理想性からのずれが観察される。この特異性は、1923 年 Debye-Hückel により巧妙な方法でみごとに解明された⁸⁾ (この理論の詳細については適当な電解質の教科書^{9)~11)}を参照)。要するにイオン間にクーロン力が作用しているということが、上記の特異性を引き起こしているわけである。この相互作用の結果、溶液内のイオン分布に関し、第 1 図 (a) のような像を考えることができ

第 1 図 電解質溶液におけるイオン分布

* NORIO ISE 京都大学助教授・工博

** YUZURU HAYASHI 京都大学工学部
Polymerization under Electric Field

る。今正の電荷をもつイオンを中心にとったとすると、この中心イオンの周辺には陰イオンが引き寄せられ、陽イオンは反発により遠方へと追いやられる。この静電的な相互作用のエネルギーに加えてイオンの熱運動のエネルギーの作用により、陽イオンの周辺には陰イオンの“ふんい気”が形成されることになる。このイオンふんい気の半径は、Debye-Hückel によれば $1/\kappa$ により与えられる。ここで κ は

$$\kappa^2 = \frac{4\pi \sum n_i z_i |e|^2}{VDkT} \quad (1)$$

であり、 n_i は i イオンの総数、 z_i : i イオンの荷数、 $|e|$: 電気素量、 V : 溶液の全体積、 D : 溶媒の誘電率、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度である。この式から容易に理解できるように、イオン濃度が大きくなると κ は大きくなり、イオンふんい気の半径 $1/\kappa$ は小となる。したがって中心イオンとイオンふんい気の相互作用は、イオン濃度の上昇に伴って大きくなる。逆に濃度が低下すると、相互作用は小となるが、たとえば無限大希釈において $1/\kappa$ は無限大となり、相互作用の存在しない一種の理想状態が出現することになる。

このイオンふんい気という概念、また $1/\kappa$ という量は、電解質溶液の物理化学的性質の記述にあたって特に重要である。その後この考えは輸送現象の解明にあたって重要な役割を果たした^{9)~11)}。たとえば、Onsager はイオン間の相互作用を考慮して溶液の当量導電率 λ を理論的に導いたが¹²⁾、それによれば

$$\lambda = \lambda_0 - \left[\frac{2.8 \times 10^8 |z_i z_j| |e|^2 q \lambda_0}{(DT)^{3/2} (1 + q^{1/2})} + \frac{41.25 (|z_i| + |z_j|) |e|}{\eta (DT)^{1/2}} \right] I^{1/2} \quad (2)$$

$$q = \frac{|z_i z_j| (\lambda_i^0 + \lambda_j^0)}{(|z_i| + |z_j|) (|z_j| \lambda_i^0 + |z_i| \lambda_j^0)}$$

と表わされる。ここに λ_0 は無限大希釈における当量導電率、 η : 溶媒の粘性係数、 λ_i^0 : i イオンの無限大希釈におけるイオン導電率、 I : イオン強度である。明りょうにわかるように、(2) 式右辺第2項はイオンふんい気の影響を表わしており、この影響によりイオンが動きにくくなっている(符号が負)。すなわち第1図(b)に示すように中心イオンとふんい気は互に逆方向に泳動し、両者の間に引力が働いている。

以上においては、イオンふんい気は瞬間的に形成されるものと考えられている。しかし実際には非常に短くはあるが、ある緩和時間 θ が必要である。Debye と Falkenhagen の計算によると¹³⁾、 θ は、

$$\theta = \frac{|z_i z_j|}{|z_i| \lambda_j^0 + |z_j| \lambda_i^0} \cdot \frac{15.4 \times 10^{-8}}{kTq} \cdot \frac{1}{\kappa^2} \quad (3)$$

で与えられる。これにより得られた二三の電解質の水溶液におけるイオンふんい気の緩和時間を第1表に示す。緩和時間が存在する結果、高い電圧が印加されてイオン

第1表 二三の電解質水溶液中の
緩和時間(18°C, 10^{-3} mol/l)

電 解 質	$\theta \times 10^8$ (sec)
KCl	5.5
HCl	1.9
LiCl	7.2
MgCl ₂	3.3
CdSO ₄	3.1

の速度が大となると、(第1図(b)の破線の位置に)イオンふんい気が形成され終る前に中心イオンが移動するという事態が起こってくる。例を K^+ イオンにとれば、1 V/cm の電場下では泳動速度は $v = 6.8 \times 10^{-4}$ cm/sec (18°C) であるが、 10^5 V/cm では 6.8×10 cm/sec である。したがって K^+ は KCl 水溶液 (10^{-3} mol/l, 18°C) において、 θ に相当する時間内に $E = 1$ V/cm に対しては 3.74×10^{-11} cm, $E = 10^5$ V/cm に対しては 3.74×10^{-6} cm の距離だけ移動することになる。他方イオンふんい気の厚さ $1/\kappa$ は 10^{-3} mol/l, 18°C の水溶液に対し、 96×10^{-8} cm と計算される。これらの数値から、 10^5 V/cm の電場下においては、 K^+ イオンはイオンふんい気によって包囲される前に次の点に移動し終っていることがわかる。換言すれば、このように高い電場のもとではイオンふんい気は存在し得ない(この表現は正確ではないが、大局的な理解に役立つと思われる)。すでに述べたように、イオンふんい気はイオンの泳動速度を低下せしめるように作用する。したがって高電場下におけるイオンふんい気の“不在”は泳動速度の上昇を結果する。すなわち高電場下の導電率は低電場のそれより大きくなる。この現象が第1 Wien 効果である。

次に弱電解質溶液を考えると、自由イオンについては、第1図の場合と同様、イオンふんい気が形成される。しかし弱電解質溶液中には未解離分子(あるいはイオン対)が存在している。今、この溶液に強電場が印加されると、第1 Wien 効果の説明で述べたようにイオンふんい気は消失する。これは $1/\kappa = \infty$ に対応する。(1)式によれば、このことは中心イオン近辺のイオン濃度が低下して0となったことを意味する。この結果この中心イオンの近傍に存在する未解離分子(あるいはイオン対)の新たな解離が起こることになる(なぜならば、弱電解質の解離度 α は濃度の減少に伴って大となるから)。つまり高電場下における解離度 α_E は電場が印加されていない時の解離度 α_0 よりも大きい。すなわち電場の存在によって、解離平衡が移動し自由イオン濃度が増加するわけである。この結果溶液の導電率は電場下において大となる。これが第2 Wien 効果である。

第2図に電場効果(ここでは導電率の相対変化)の実測値⁷⁾を示した。強酸である硫酸の電場効果(第1 Wien 効

○：酢酸，●：モノクロル酢酸，…：硫酸の実測値，
—：Onsager の理論

第2図 低分子電解質の Wien 効果と理論との比較

果)が最も小であり、酸強度の低下とともに大きい効果(第2 Wien 効果)が認められている。特に注意しておきたいことは、比較的大きい第2 Wien 効果でさえ、たとえば酢酸の場合 100kV/cm において、たかだか約5%の導電率変化を示すにすぎないという点である。

以上において述べた実験結果についてその後理論的検討が加えられた。第1 Wien 効果については、Onsager の電気伝導の理論¹²⁾の高電場への拡張が Blumentritt や Joos により取り上げられ^{14)~16)}、また Falkenhagen および Fleischer らは^{17)~19)} 著しく高い電場での電場効果、それに対する電荷数および誘電率の影響、さらに、電場効果の周波数依存性を計算した。また Wilson の理論²⁰⁾は広い範囲の電場強度をカバーする一般的なもので、低い電場強度において Joos-Blumentritt の取り扱い¹⁵⁾と一致し、また電場強度が無限大においてイオンの速度は主として外部電場によって決定され、イオンふんい気の緩和効果は寄与しないことを示している。しかしこれらの理論の実験的検討は、不幸にして実験結果が乏しいためあまり十分とは言えない状態である。

次に第2 Wien 効果については、Onsager の理論²¹⁾をあげねばならない。この理論においては、Bjerrum²²⁾に従ってイオン対と自由イオンが定義され、イオンの会合と解離の過程がブラウン運動の方程式²³⁾により処理されている。誘導の詳細は省略し重要な結果のみを示すと、

(イオン対)(自由イオン)

の解離平衡定数 K の電場強度による変化は

$$\frac{K(E)}{K(0)} = 1 + 2\beta r_B + \frac{(2\beta r_B)^2}{3} + \dots \quad (5)$$

により与えられる。ここに $K(E)$, $K(0)$ はそれぞれ電場 E が印加されたときと、されないときの平衡定数で、 r_B は Bjerrum の特性半径、

$$r_B = -\frac{z_i z_j |e|^2}{2 D k T} \quad (6)$$

であり、 i と j イオンが r_B より近くに存在するとき、両イオンはイオン対を形成したと考えるわけである。

(5) 式右辺の β は：

$$\beta = \frac{E(z_j \omega_j - z_i \omega_i)|e|}{2 k T(\omega_i + \omega_j)} \quad (7)$$

で与えられる。ここで ω はイオンの易動度を示す。

1-1 型電解質では

$$2\beta r_B = 9.695 V/D T^2 \quad (V: V/cm) \quad (8)$$

となり、さらに $2\beta r_B$ が十分小さいとき、(5) 式に代り次の近似式が得られる。

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta \alpha}{\alpha_0} = \frac{(1-\alpha)}{(2-\alpha)} \cdot \frac{\Delta K}{K(0)} = \frac{(1-\alpha)}{(2-\alpha)} (2\beta r_B) \quad (9)$$

この式から容易にわかるように、解離度 α が小さくなると $\Delta \lambda/\lambda_0$ が大きくなる。したがって本節の初めに述べた第2 Wien 効果の酸強度、濃度、誘電率による変化は(9)式によって裏付けられているわけである。Onsager の理論の実験との一致は第2図に示したように低い電場領域を除き、一般に良好である。

なお第2 Wien 効果の測定は、その後主として Fuoss や Patterson²⁴⁾らにより継続されており興味ある結論が得られているが紙面の都合で割愛する。また最近の理論的研究として、Onsager-Liu の論文²⁵⁾をあげておこう。

3. カチオン重合に対する電場効果

前節において第2 Wien 効果について略述し、電場印加によりイオン対の解離が促進されるという解釈を示した。他方イオン重合において、連鎖の成長が自由イオン機構、イオン対機構の両者により進行するならば、電場下において重合系にも第2 Wien 効果が認められるはずであり、自由イオン機構の寄与が大きくなるものと期待される。最近アニオン重合系で自由イオン機構による生長がイオン対機構によるそれより著しく速やかに進行することが結論されているが^{26,27)}、この結論が一般に正しければ電場を印加することにより重合速度の上昇が期待できるわけである。以下に簡単にこれまで得られた実験結果を紹介し、若干の考察を加えたい。

3-1. 重合速度に対する電場効果

重合反応は一对の白金電極を有するガラス容器において行なった^{27)~28)}。初期重合速度 R_p は重量法により決定した収率と時間のプロットの初期勾配より求めた。 R_p に対する電場効果は、電場印加時および印加せずに得られた R_p の比、すなわち R_{pE}/R_{p0} により表わすことができる。第3図に R_{pE}/R_{p0} と外部電場強度との関連を示した^{27,28)}。明らかに、電場印加により重合速度が上昇し、また電場効果は電場強度の上昇に伴って大きくなっている。1kV/cm 程度の電場で R_p が4倍になることは注目値する。

さらにまた注意を要することは、詳細な結果は省略するがこの重合速度の上昇が電場印加による速度定数の上

第2表 二三のビニル系モノマーのカチオン重合に対する電場効果

モノマー-触媒-溶媒	R_{PE}/R_{P0}^*	$\bar{P}_E/\bar{P}_0^*$	見かけの活性化エネルギー (kcal/mol)	文 献
1. スチレン- I_2 -DCE**	1.0	1.0	+ 8.7	30)
2. α -メチルスチレン- I_2 -DCE	1.2 ₅	1.0 ₅	≈ 0	31)
3. イソブチルビニルエーテル- I_2 -DCE	1.2 ₈	1.0 ₄	+ 6.7	32)
4. <i>p</i> -メトキシスチレン- I_2 -DCE	1.3 ₄	1.7 ₅	- 3.7	33)
5. スチレン- BF_3OEt_2 -トルエン	1.0	—	—	27)
6. スチレン- BF_3OEt_2 -DCE	4.0	1.0	+12.4	27)
7. α -メチルスチレン- I_2 -トルエン	1.0	—	—	28)
8. α -メチルスチレン- I_2 -ニトロベンゼン	2.8 _(0.14 kV/cm)	1.0	-44	28)

* α -メチルスチレン- I_2 -ニトロベンゼンの系を除きいずれも $E=1kV/cm$ における値である。

** 1, 2-ジクロロエタン

○: スチレン- BF_3OEt_2 -DCE, △: α -メチルスチレン- I_2 -ニトロベンゼン

第3図 重合速度に対する電場の加速効果

昇に基くものであり、モノマーや触媒の濃度の次数の変化によるものではないことである²⁹⁾。

第2表にこれまでに検討した重合系と、その電場効果をまとめて記載した。第2列、第3列にそれぞれ重合速度と重合度に対する電場効果を示している。この表から、(I):モノマーのカチオン重合性が大きくなると、(系番号 1, 2, 3, 4 を比較)、(II):より活性な触媒を用いると(系番号 1, 6)、(III):より極性な溶媒中において(系番号 7, 2, 8 あるいは 5, 6)、 R_{PE}/R_{P0} は大となることわかる。

このような電場の加速効果の原因に関連して、第1に考えられるのは、電場印加に伴うジュール熱の寄与であろう。これに関し、第2表第4列に各系に対する重合反応の見かけの活性化エネルギー値を示した。二三の場合につき負の値が見出されている。その理由が何であるにせよ、この種の系においては加速効果に対するジュール熱の寄与は完全に否定できよう。また、活性化エネルギーが正の系も観測されたが、その電場効果はジュール熱による加速効果よりはるかに大であった。

3-2. 重合度に対する電場効果

重合度の再現性は一般に良好でなかった。また電場印加による重合度の変化は多くの場合顕著ではなかった。

p-メトキシスチレン- I_2 -DCE

○: $E=0$, ●: $E=1.5kV/cm$

第4図 重合度に対する電場効果

第2表第3列に重合度に対する電場効果 $\bar{P}_E/\bar{P}_0$ を示したが、多くの場合近似的に1であった。例外的に *p*-メトキシスチレン- I_2 -DCE 系³³⁾ で比較の明りょうな重合度上昇が認められた。第4図にその結果を図示した。 $1/\bar{P}$ と $1/[M]$ ($[M]$:モノマー初濃度)の間に直線関係がなりたつことがわかる。その縦軸切片(*a*)と勾配値(*b*)は次のごとくである。

$$a=1.0_5 \times 10^{-3}, b=0.11 \times 10^{-3} \text{ mol/l } (E=1.5kV/cm)$$

$$a=1.9_5 \times 10^{-3}, b=0.12 \times 10^{-3} \text{ mol/l } (E=0)$$

電場印加により *a* は減少し、*b* はほぼ一定であることに注意しよう。

3-3. 電解重合の寄与

以上において示した電場効果は、本節冒頭に述べたように第2 Wien 効果に基くものとわれわれは解釈している。この解釈をより確実にするためには、次に電解重合の可能性を否定する必要がある。この種の重合反応の研究は最近系統的に開始されたばかりであり⁸⁴⁾⁸⁵⁾、反応機構の解釈は必ずしも確立されたとは言いがたい。しかし、電解重合が電極における電子の授受により生成するイオンもしくはラジカルによって重合を進行せしめることを特徴とするものであれば、この重合様式により生成するポリマー量は通過電気量の増加とともに大となるべきである。この点に関し第5図に示した α -メチルスチレン- I_2 -DCE 系の実験結果は興味ある示唆を含んでい

α-メチルスチレン-I₂-DCE
●: R_p/R_{p0} , ○電氣量 (重合開始後 40 分間の値)
第5図 電場の加速効果と通過電氣量の電場強度依存性

る。左縦軸は通過電氣量 (Q) を示すが、印加電圧が 2 kV/cm 以上ではほとんど一定である。他方右縦軸に示した電場効果は電圧の増加に伴って直線的に増加している。すなわち、電解重合機構から導かれた上述の期待とは明らかに一致していない。したがって高電場印加による加速効果は電解重合によるものではないと考えられよう。

3-4. 動力学的考察

以上のように考えてくると、第2 Wien 効果の重要性が理解されてくる。以下においてこの効果を基礎にして定性的な説明を加えよう。なお詳細は文献 (31), (32), (33) を参照されたい。

簡単のため、生長、モノマー移動、停止の素反応が、イオン対および自由イオン機構の両者によって進行し、イオン対と自由イオンとの間に解離平衡(平衡定数 K は鎖の長さに依存しないと考える)が成立すると仮定する。いま、次の記号を定めておく。C: 触媒分子, M: モノマー分子, M^+ : イオン対末端をもつ生長連鎖, M^+ : 自由イオン末端の生長連鎖, k : 速度定数, 添字 i : 開始反応, p : 生長, tm : モノマー移動, t : 停止, $'$: イオン対機構, $''$: 自由イオン機構。この時、素反応は以下のように書くことができる。

次に全自由イオン生長末端濃度と全イオン対生長末端濃度を $[M^+]$, $[M^+]$ により表わし、全生長末端濃度 $[M^*]$ ($= [M^+] + [M^+]$) に関する定常状態の仮定および系の電氣的中性の要求を考慮すると、 R_p に対する電場効果

を表わす式として、

$$\frac{R_{pE}}{R_{p0}} = \frac{\left(\frac{\alpha_E}{1-\alpha_E}\right)k_p'' + k_p'}{\left(\frac{\alpha_0}{1-\alpha_0}\right)k_p'' + k_p'} \quad (17)$$

が導かれる³⁶⁾。しかるに第2 Wien 効果により $\alpha_E > \alpha_0$ である。また、アニオン重合系に関する Szwarc³⁷⁾,³⁷⁾ や Schulz³⁸⁾らの研究によると、 $k_p'' \gg k_p'$ である。したがって電場の存在によって重合速度が加速されることになる。

次に解離度 α が十分小さい場合を考えると、(17) 式はさらに簡単になって次のようになる。

$$\frac{R_{pE}}{R_{p0}} \approx \frac{(\alpha_E k_p'' + k_p')}{(\alpha_0 k_p'' + k_p')} \approx \frac{k_p'}{k_p'} = 1 \quad (18)$$

この式は、自由イオン型活性末端の数がいオン対型のそれに比し著しく小さい場合には、電場の加速効果が認められないことを意味する。第2表に示したように、

(I) カチオン重合性、(II) 触媒の活性、(III) 溶媒の極性が大きくなると電場の加速効果が大きくなったが、以上において述べたわれわれの解釈により、これら三つの因子が、活性末端の解離度と密接な関連を持つことが結論される。

次に重合度 P に対する電場効果であるが、上述した反応機構から次式が導かれる。

$$\frac{1}{P} = \frac{\{(1-\alpha)k_{tm}' + \alpha k_{tm}''\}}{\{(1-\alpha)k_p' + \alpha k_p''\}} + \frac{(1-\alpha)(k_t' + K k_t'')}{\{(1-\alpha)k_p' + \alpha k_p''\} [M]} \quad (19)$$

この式から重合度に対する電場効果は、単に k_p'' と k_p' の相対的大小関係のみならず、 k_{tm}'' と k_{tm}' さらに k_t'' と k_t' のそれによって決定されることがわかる。したがって P に対する電場効果について一般的結論を導くことは困難である。しかし第4図に示した実験結果、すなわち電場印加により縦軸切片が減少し、勾配値が影響を受けないという結果は、(19) 式によれば、

$$k_t''/k_t' > k_p''/k_p' > k_{tm}''/k_{tm}' \quad (20)$$

なる不等式が成立することを意味する。この関係は最近独立の実験³⁸⁾によって確認された。

3-5. その他

以上において重合速度および重合度に対する電場効果を、活性末端の解離度の上昇により説明した。解離度の上昇は系の誘電率を大きくすることによっても期待される。誘電率と重合速度との関連はすでに詳細に研究されており^{39)~41)}、いずれも誘電率の上昇により重合速度が大きくなることが示されている。このことは電場効果に関する上述の解釈の妥当性を裏書きしている。

またわれわれの解釈が正しいとすれば、自由イオンやイオン対が関与しないラジカル重合に対しては、電場効果が認められないはずである。第3表にわれわれの実験

結果の一例³³⁾を示す。20kV/cm という高い電場にもかかわらず収率、分子量に変化は観察されなかった。また同様の結論がメタクリル酸メチル³³⁾についても得られた⁴²⁾。

第3表 ラジカル重合に対する電場の影響
モノマー：スチレン，触媒：アゾ
ビスイソブチロニトリル

重合温度：60°C，重合時間：30分

電場強度 (kV/cm)	収 率 (%)	分子量 $\times 10^{-5}$
0	2.69	1.3
5	2.67	1.4
10	2.62	1.3
15	2.70	1.4
20	2.63	1.3

最後に注意しておきたいことは、低分子の第2 Wien 効果は第2図にも示したように10kV/cm 程度以上の電場強度において始めて測定可能であるに対し、重合反応の加速効果は1kV/cm 程度において観測することができた点である。この差は言うまでもなく k_p'' と k_p' の大きな差に基因するものである。

4. ま と め

イオン重合およびラジカル重合に対する電場の影響を解説した。電場印加によってこれら二つの重合様式を判別できる可能性があること、またイオン重合連鎖生長末端の解離状態についての疑問、すなわちイオン対か自由イオンかという問題についても解答を与えうる可能性があることを指摘した。これまでのところ定性的な議論の域を出ていないが、今後アニオン系の実験結果が集積されれば、定量的な検討が加えられるものと期待される。また電場効果を調べることにより、重合の素反応についての詳細な知識——たとえば律速段階や生長末端のイオン種に関する知見——を得ることができるようになるものと推察される。

付記 ご指導を賜った桜田一郎教授に厚くお礼申し上げます。

文 献

- たとえば P. E. M. Allen, P. H. Plesch: "The Chemistry of Cationic Polymerization", Pergamon Press, London, (1963), ed. by P. H. Plesch, 第3章
- たとえば文献(1)第1章, M. L. Burstall, F. E. Treloar.
- D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc: *Polymer*, **5**, 54 (1964)
- M. Wien: *Ann. Physik*, **83**, 327, 795 (1927); *Physik. Z.*, **28**, 751, 834 (1927)
- A. Geymant: *Wiss. Veöffent. Siemens-Werken*, **7**, 134 (1928)
- M. Wien: *Physik. Z.*, **32**, 545 (1931)
- J. Schiele: *Ann. Physik*, **13**, 811 (1932)
- P. J. W. Debye, E. Hückel: *Physik. Z.*, **24**, 185 (1923)
- H. Falkenhagen: "Elektrolyte" S. Hirzel Verlag, (1953)
- H. S. Harned, B. B. Owen: "The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions," Reinhold, New York (1958)
- R. A. Robinson, R. H. Stokes: "Electrolyte Solutions", Butterworth, London (1959)
- L. Onsager: *Physik. Z.*, **28**, 277 (1927)
- P. J. W. Debye, H. Falkenhagen: *Physik. Z.*, **29**, 401 (1928)
- M. Blumentritt: *Ann. Physik*, **85**, 812 (1928); **1**, [5] 195 (1929)
- G. Joos, M. Blumentritt: *Physik. Z.*, **28**, 836 (1927)
- G. Joos: *Physik. Z.*, **29**, 755 (1928)
- H. Falkenhagen: *Physik. Z.*, **30**, 163 (1929); **32**, 353 (1931)
- H. Falkenhagen, F. Fröhlich, H. Fleischer: *Naturwiss.*, **25**, 446 (1937)
- H. Falkenhagen, H. Fleischer: *Physik. Z.*, **39**, 305 (1938)
- W. S. Wilson: Dissertation, Yale University (1936)
- L. Onsager: *J. Chem. Phys.*, **2**, 599 (1934)
- N. Bjerrum: *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Math. fys. Medd.*, **7**, 9 (1926) イオン会合のその他の理論については文献 10), 11) を参考
- この問題の詳細な解説はたとえば文献 10) 第2章を参照
- D. J. Mead, R. M. Fuoss: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2047, 3589 (1939); **62**, 1720 (1940); J. A. Gledhill, A. Patterson, Jr.: *Rev. Sci. Instruments*, **20**, 960 (1949); *J. Phys. Chem.*, **56**, 999 (1952); F. E. Bailey, Jr., A. Patterson, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4426, 4428 (1952); D. Berg, A. Patterson, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4704 (1952); **75**, 1483, 1484, 4834, 5197, 5731 (1953); F. E. Bailey, Jr., A. Patterson, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1471 (1953); K. F. Wissbrum, D. M. French, A. Patterson, Jr.: *J. Phys. Chem.*, **58**, 693 (1954); F. E. Bailey, J. F. Spinnler, A. Patterson: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1761 (1961); J. F. Spinnler, A. Patterson, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 500, 508, 513 (1965)
- L. Onsager, C. T. Liu: *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **228**, 428 (1965)
- H. Hostalka, R. V. Figini, G. V. Schulz: *Makromol. Chem.*, **71**, 198 (1964)
- 桜田一郎, 伊勢典夫, 林 譲: 投稿準備中
- 桜田一郎, 伊勢典夫, 田中善喜: 投稿準備中
- 文献 28) に示された α -メチルスチレン- I_2 -ニトロベンゼン系の場合は例外的にモノマー濃度の次数が電場印加によりやや低下したように見受けられる。
- 桜田一郎, 伊勢典夫, 林 譲, 芦田孝雄: 第44回ポパー学会にて報告(昭和39年1月)

- 31) I. Sakurada, N. Ise, Y. Tanaka, Y. Hayashi: *J. Polymer Sci.*, 印刷中
- 32) 桜田一郎, 伊勢典夫, 堀 省三: 高化投稿中
- 33) I. Sakurada, N. Ise, T. Ashida: *Makromol. Chem.*, **82**, 284 (1964); **95**, 1 (1966)
- 34) 最近の研究についてはたとえば B. L. Funt, S. N. Bhadani: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 4191 (1965)
- 35) 山崎 升, 中浜精一: 高分子, **13**, 804 (1964)
- 36) (17) 式の誘導にあたって, $k_t' \gg Kk_t''$ が仮定されている。われわれの用いた低い誘電率溶媒中においては解離定数 K はかなり小さいものと思われる。また自由イオン機構による(二分子型)停止反応速度定数 k_t'' がイオン対による停止反応速度定数 k_t' より大きくないと考えることは不合理ではない。
- 37) D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc: *J. Phys. Chem.*, **69**, 612 (1965)
- 38) 東村敏延, 加納夏樹: 高化, **23**, 114 (1966)
- 39) S. Okamura, N. Kanow, T. Higashimura: *Makromol. Chem.*, **47**, 19, 35 (1961)
- 40) Y. Imanishi, S. Matushita, T. Higashimura, S. Okamura: *Makromol. Chem.*, **70**, 68 (1964)
- 41) 桜田一郎, 伊勢典夫, 林 譲, 関慎一郎: 未発表データ
- 42) われわれの実験においては試薬の純度は高電圧を印加して測定される導電率によってモニターされている。一定の値以上の導電率を示す不純な試薬を用いると, 重合反応速度の再現性は不良となり, また電場効果そのものの信頼度も低下する。たとえば MMA に故意に水分を吸収させ, これを用いて電場下でラジカル重合を行なわせると電場印加により反応速度は低下するという結果が得られた³⁹⁾。ラジカル重合に対し電場の影響を認めたという報文が見受けられるが⁴⁰⁾, 試薬の精製についての記述が乏しく, したがって観測された“電場効果”が第三物質の電解による可能性は相当大きいように思われる。
- 43) M. M. Khalestskii, B. I. Sukhoruker: *Viysok-mol. Soedin.*, **3**, 1347 (1961)

接 着

—理論と応用—

改訂増補版完成

改訂増補にあたっては, 座右の書としても役立つよう規格編に重点をおくとともに, 利用者へ便利のため総索引をも新たに加え, 資料編も新しい製品の紹介をいたしました。

体裁 A5判 890 ページ

上製函入美装本

定価 2800 円 発売所 丸善株式会社

▶お問合せは 東京 251-5545 (高分子学会編集部)

[内 容]

I 理論篇

総 論	東工大・日大	金丸 競
分子間力と接着	小林理研	押田 勇雄
帯電と接着	富士フイルム	竹中 治夫
ぬれと接着	東京都立大理	佐々木恒孝
単分子膜法による接着試験	お茶の水女大	立花 太郎
界面化学と接着	東大	山口文之助
金属表面と接着	日本電気	服部 浩彦
分子構造と接着	京大化研	辻 和一郎
接着と化学構造(合成の立場から)	京大工	岡村 誠三
化学結合による接着	東大工	岩倉 義男
接着の動力学	京工大	古川 淳二
接着のレオロジー	東京都立大理	岡 小天
接着の力学	阪工理	小島陽之助
試験法	前東工大	故 井上 幸彦

II 応用篇

総 論	慶大工	荒井 漢吉
木材の接着(I)	林業試	堀池 清
〃 (II)	農工大	堀岡 邦典
ガラスの接着	大日本ガラス	関野 政一
金属の接着	日立	福村 勉郎

プラスチックの接着	セメダイン	芝崎 一郎
ゴムと繊維の接着	藤倉ゴム	占部 誠亮
ゴムと金属の接着	明治ゴム	進藤吉三郎
プラスチックと金属の接着	東芝	間中 和夫
ポリエステルによる接着	理研合成樹脂	秋田 務
エポキシ樹脂による接着	小西儀助商店	沖津 俊直
合成樹脂エマルジョンによる接着	高分子化学工業	桑原富士雄
アイソトープの接着への応用	竹原化成	新保 正樹
粘着テープ(I)	積水化学	上野 透
〃 (II)	ニチバン	前田邦夫, 遠山三夫
各種工業分野における接着の応用	日大工	長井 潤

III 規格篇

- 第1章 接着強度の試験法
- 第2章 接着剤の試験法
- 第3章 木材の接着に関する規格
- 第4章 ゴムの接着に関する規格
- 第5章 粘着テープに関する規格

IV 資料篇

接着関係諸会社製品紹介

索引