不飽和化合物の高圧重合

小 島 由 継*

1. は じ め に

圧力と温度は、我々が物質に対し与えることのできる外的環境の中で重要なパラメータである。温度を変えることは古くから行われてきたが、近年高圧装置の発達により、圧力を変えることが容易となってアンモニア、メチルアルコール、ポリエチレンやダイヤモンドの合成に利用されている^{1,2)}。また、p-, m-混合クレゾールからp-体を回収、精製する工程や食品の殺菌にも圧力は応用されている^{2,3)}。

ポリエチレンはICI (Imperial Chemical Industries, Ltd.) のE.W.Fawcett と R.O.Gibsonにより、1933年、0.14GPa 下で合成された⁴⁾。その後1953年、Ziegler による Ziegler 触媒の発見により、低圧法ポリエチレンが工業化された。低圧法ポリエチレンは分子鎖に規則性があり、線状構造で高密度、結晶化しやすい(密度: 0.96gcm⁻³)。一方の高圧法ポリエチレンは無定形、分岐構造で低密度、結晶化が困難である(密度: 0.91gcm⁻³)。高圧法ポリエチレンは分岐構造を有し、低圧法ポリエチレンに比べ柔軟で加工性等の物性に優れるため現在も利用されている⁵⁾。

科学技術の進展に伴い材料への高機能化、高性能化の要請が増大している。アセチレン、ジアセチレン化合物(図1)を重合して得られた高分子は汎用樹脂のポリエチレンと異なり主鎖に π 電子を持っており、導電性(半導性)、非線形光学特性等の機能を有する⁶⁾。また、C₆₀(図1)は1985年に発見されたsp²炭素原子60個が結合したサッカーボールのような球状分子(直径: 0.71nm, 隣接するC₆₀の中心間の距離: 1nm)であり、超伝導性、導電性、非線形光学特性を示す⁷⁾。ゴムの充てん剤に利

用されているカーボンブラック表面はC₆₀の断片が松かさ状に重なったものからできているというモデルがDonnet 教授から提案されている(国際ゴム技術会議, 1992年)⁸⁾。本稿ではこれらの不飽和化合物(アセチレン, ジアセチレン化合物, C₆₀)を高圧下、無触媒で反応させることにより得られた生成物の構造と機能について紹介する。

2. 重合反応に対する圧力効果

圧力は物質を構成している分子(あるいは原子)の間隔を接近させる。分子間距離が接近するとそれらの間の相互作用や集合状態に変化をきたし、構造、物性、反応性が変化する。分子間距離の接近(体積減少)は冷却によっても達成することができる。ところが、冷却による方法では分子間距離を接近させるだけではなく、分子運動性を低下させるので、圧力を用いる効果は大きい。重合反応に対する圧力効果は熱力学によれば¹⁾,

$$(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V \quad (1)$$

ここでGはギブスの自由エネルギー、Pは圧力、Tは温度、Vは体積である。 ΔV (重合体の体積-モノマーの体積)が負の場合、高圧下で重合体が生成する。アセチレン、ジアセチレン化合物のよう

*¹⁾ 豊田中央研究所 LB 部 LB 材料研究室 (〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41-1) 主任研究員。工博。昭和59年、東京工業大学大学院理工学研究科。博士課程修了、同年²⁾ 豊田中央研究所入社、現在に至る。専門は、有機材料加工、高分子系複合材料。

図1 ジアセチレン, アセチレン化合物と C_{60} の構造

な三重結合を有する不飽和化合物は重合によって体積減少を引き起こすので ΔV は負となり, 常圧では起こりにくい重合反応も高压下では無触媒で進行する(図2). C_{60} やビニル化合物($\text{CH}_2=\text{CH}_x$)のような二重結合を有する分子もまた重合によって体積減少を引き起こし高压下で重合反応が進行する。

3. 高 圧 装 置

高压装置は静的高圧装置と動的高圧装置に大別できる。前者については P.W.Bridgman に負うところが多い。彼は高压発生技術の基礎を確立し, それを利用して圧力領域を拡大した実験を行い, 高压物理学の進展をもたらした¹⁾。静的高圧装置は液体を圧力媒体として, 静水压を発生させる液体加压装置と固体を圧力媒体として準静水压を発生させる装置に分類される。液体加压は理想的な静水压が得られるが, 最高圧力は液体の凝固圧で制限される。最高圧力は現在 3GPa (1GPa は 9869 気圧, 約 1 万気圧) が限界とされている⁹⁾。3GPa 以上の圧力を発生させる場合, 固体を圧力媒体としなければならない。圧力伝達物質としてはパイロフィライト, 滑石, 窒化ホウ素, 塩化銀, アルカリハライド, インジウム, 鉛, ポリテトラフルオロエチレンなどが使用される¹⁰⁾。

動的高圧装置は爆発によって生じる衝撃波を用いた高压発生装置である¹⁾。動的高圧装置は静的高圧装置に比べより高い圧力の発生が可能であるが, 圧力の持続時間は数 μ 秒と短く¹⁰⁾, 圧力と温度の制御が難しいのが短所である。そのため, 不飽和化合物の高压重合の研究には静的高圧装置が使用

図2 高压重合の説明図

図3 高压反応装置の概要図

されている。

我々が使用している高压反応装置(液体加压装置)の概要図を図3に示す¹¹⁾。本装置は最高圧力 1 GPa, 最高温度 300°C 以下での有機化合物を反応させることができる。装置は反応装置本体部(手動式高压ポンプ), 高压容器, 圧力検出器, 圧力計, ヒータ), 温度制御部, 記録計から構成されている。圧力媒体として不活性なシリコンオイルを使用する。高压容器内にヒータが配置される。内熱式ヒータの長所として, 40°C/min までの急速昇温が可能である。内径 8 mm, 深さ 40mm の可とう性のポリテトラフルオロエチレン容器に試料を入れ, 高压容器内にセットされる。最大 2 cc の試料の高压反応が可能である。

4. 三重結合を有する分子の高压重合

アセチレンは常温, 常圧では気体であるが, 加压によって常温でも結晶化する。室温, 0.7GPa で固化がはじまり, 無色透明の結晶が現れる。更に加压し 0.9GPa で固相-固相転移が起こり, 3.5GPa で斜方晶結晶中に重合が誘起され, トランス型ポ

図4 アセチレンの高圧固相重合

リアセチレンとともにシス型ポリアセチレンが生成する(図4)¹²⁾。触媒法で合成されたポリアセチレンに比べ短い共役鎖を多く含んでいる。アセチレンの誘導体であるシアノアセチレンもまた1.5GPa以上において無触媒で固相重合し、共役ポリマーが生成する¹³⁾。

フェニルアセチレンの高圧重合(圧力: 0.11 ~ 1.5GPa, 温度: 室温 ~ 200°C, 時間: 0 ~ 300時間)により, ポリスチレン換算の分子量が140 ~ 48000のフェニルアセチレンポリマーとそのオリゴマーが合成されている^{14,15)}。ESR測定, 紫外-可視分光分析, 赤外分光分析, 電解脱離質量(FDMS)分析(試料を電場でイオン化して質量を測定する分析方法であり, オリゴマーの絶対分子量が測定できる), ¹³C-NMR測定により, 高圧高温重合(圧力: 0.11 ~ 0.92GPa, 温度: 100 ~ 200°C, 時間: 0 ~ 5時間)により合成されたオリゴマーは環状構造を有することが認められている(図5)¹⁵⁾。

また, ジフェニルアセチレンの高圧液相重合(圧力: 0.13 ~ 0.76GPa, 温度: 250, 300°C, 時間: 1 ~ 10時間)により数平均分子量が320から490のジフェニルアセチレンオリゴマーが合成されている^{16,17)}。オリゴマーの数平均分子量は圧力上昇に伴って大きくなる傾向にあるが温度, 時間依存性は小さい。赤外分光分析, 電界脱離質量分析, ¹³C-NMR測定により, ジフェニルアセチレンオリゴマーもまた環状構造を有する(図6)。これらのアセチレン化合物の高圧下閉環反応により合成される五量体以上の環状オリゴマーは新規な物質であると報告されている。

ジアセチレン誘導体は熱, UV, γ 線 で固相重合

図5 フェニルアセチレンの高圧重合

図6 ジフェニルアセチレンの高圧液相重合

図7 ジアセチレン化合物の高圧固相重合

することが知られている^{1,18)}。ジアセチレン誘導体の固相重合は図7に示すように, 1,4-トランス付加反応で進行し, 共役した伸びきり鎖を与える¹⁷⁾。ジアセチレン誘導体である2,4-ヘキサジイン-1,6-ジオールは熱, UV, γ 線 で重合するが, ジフェニルジアセチレンは重合しない。前者は隣接分子の三重結合間の距離が3.54 Åであるのに比べ, 後者では立体障害のため4.69 Åであるために重合性がないものと考えられている¹⁾。常圧下では重合性のないジフェニルジアセチレンも6GPaの圧力下では三重結合間の距離が短くなり重合する¹⁹⁾。また3,5-オクタジイン-2,7-ジオールも立体障害により, 通常条件では重合しないが, 1GPa以上で重合が進行し, 3GPaでは収率は100%となる²⁰⁾。

ジアセチレン誘導体である1,4-ビス(3-アセチ

図8 ジフェニルジアセチレンの高圧液相重合

ルアミノフェニル)-1,3-ブタジンは光、 γ 線照射，又は熱重合と比較し，高圧固相重合により分子量が大きな高分子が高収率で得られる²¹⁾。

分子末端にエチニル基あるいは炭素-炭素二重結合を有するジアセチレン化合物の高圧固相反応 (1 GPa, 200°C, 1 時間) により，弾性率が最高18 GPa の架橋材料が得られる^{22~24)}。その Vickers 硬度は最高255となり，汎用樹脂であるナイロン66 (8)，ポリオキシメチレン樹脂(22) よりもかなり大きく，鉄(138)，銅(80)をしのぐ。ジアセチレンナイロン塩は5GPa，温度150~350°C，時間20分で固相重合し，Vickers 硬度が188の二次元化高分子結晶が得られる²⁵⁾。

ジフェニルジアセチレンの高圧液相反応(圧力: 0.03~0.13GPa，温度: 170~250°C，時間: 0~5 時間)により数平均分子量が1200~1270のジフェニルジアセチレンオリゴマーが得られる。元素分析，赤外分光分析，電界脱離質量(FDMS)分析，薄層クロマトグラフィーと¹³C-NMR 測定により四量体以上のオリゴマーはポリアセン(一次元グラファイト)系構造を有した物質であることが認められている(図8)¹¹⁾。

一方，ジフェニルジアセチレンモノマーを高圧固相状態(0.86GPa，250°C，5 時間)で反応させるとクロロホルム等の溶媒に対して不溶のポリアセン系ジフェニルジアセチレンポリマーが合成される²⁶⁾。

高圧重合により合成したジフェニルジアセチレンオリゴマー，フェニルアセチレンオリゴマー，ジフェニルアセチレンオリゴマーのトルエン溶液は光リミッティング効果を有し，入射光強度が高くなると透過率(透過光強度/入射光強度)は低下し，透過光強度は一定の値(飽和透過光強度)となる(図9)^{16,27,28)}，ジフェニルアセチレンオリゴマーの光リミッティング効果(飽和透過光強度の逆数)は，

図9 ジフェニルジアセチレンオリゴマーのトルエン溶液に対する入射光強度と透過光強度の関係

図10 オリゴマーのエネルギー準位図

透過率70%(分光光度計)の溶液で比較して，フェニルアセチレンオリゴマーに比べ小さく(86%)，ジフェニルジアセチレンオリゴマーの1.7倍， C_{60} (光リミッティング効果の最も優れた物質)に比べ約1/3になっている¹⁶⁾。

励起状態吸収に基づく逆可飽和吸収機構により光リミッティング効果は説明できる^{16,27,28)}。図10にオリゴマーのエネルギー準位図を示す。基底状態の分子が光を吸収するとその電子状態はレベル1からレベル2に励起する。この励起状態は基底状態に緩和したり，レベル3の一重項状態に励起する。又はレベル4の三重項状態へ項間交差を起こす。三重項状態の吸収はレベル4と5で起こる。光リミッティング効果が発現するためには基底状態における吸収断面積 σ_g に対する励起状態における吸収断面積 σ_s ， σ_t が大きくなる必要がある。また，緩和時間 τ_{21} や τ_{41} が長いほど光リミッティング

図11 C_{60} のスチレン溶液の高圧反応

効果は効率よく発現する。光リミッティング効果は高強度光からセンサーや目を保護する光リミッターへの応用が検討されている²⁹⁾。

5. C_{60} の高圧反応

C_{60} は室温下20GPaの圧力では安定で圧力を下げると可逆的にもとの結晶にもどる。一方、 C_{60} に圧力(5GPa)と温度(300~800°C)を加えるとトルエン等の有機溶媒に不溶の C_{60} 分子間に架橋が生じたポリマーが生ずる。 C_{60} ポリマーは室温では非常に安定であるが、常圧で300°Cまで温度を上げるともとの C_{60} にもどる³⁰⁾。

C_{60} をスチレンに溶解(濃度: 0.1, 0.2wt%)し、これの高圧反応{圧力: 0.1~0.4GPa, 温度: 室温(22~25°C)}, 高圧高温反応(圧力: 0.1GPa, 温度: 200°C, 時間: 5時間)により C_{60} を結合したポリスチレンが合成される。赤外分光分析, 三次元GPC測定, ^{13}C -NMR測定により C_{60} とポリスチレンは結合していることが確認されている³¹⁾。このポリマーはトルエン, クロロホルム等の有機溶媒に溶解する。 C_{60} は炭素の五角形12面と六角形20面からできており、六角形に挟まれた結合の反応性が高く、この π 結合が切れて重合するために4つのポリスチレンが結合している構造モデルを図11に示している。 C_{60} を結合したポリスチレンは固体状態で光リミッティング効果を有し、その飽和透過光強度は C_{60} のスチレン溶液に比べ約1/5となる³¹⁾。

反応圧力が0.5GPa以上、室温下で C_{60} のスチレン溶液(0.05~0.15wt%)を反応させるとトルエン等の有機溶媒に対する不溶高分子が生成し、 C_{60} を架橋点とするポリスチレンの網状高分子と考えられている³²⁾。その割合は圧力と C_{60} 濃度が高くなると大きくなる。不溶高分子が出現する圧力は高压下でスチレンの液相から固相への転移圧力に対応している。この高分子の有機溶媒への膨潤性は認められない。

また、 C_{60} のスチレン溶液(C_{60} : 0.1wt%)の高密着割付(圧力: 0.3, 0.5GPa, 温度: 100°C, 時間:

図12 C_{60} を架橋点とするポリスチレンゲルの構造モデル

5時間)により C_{60} を架橋点とするポリスチレンゲルが得られる。このゲルの収率は45, 58%, クロロホルムへの膨潤度は28, 34(膨潤状態の試料重量/乾燥状態の試料重量)となる。図12には C_{60} を架橋点とするポリスチレンゲルのモデルを示す³³⁾。

ゴムの充てん剤として直径が10~15nmのカーボンブラックが頻用されている³⁴⁾。 C_{60} の大きさはこれまでのカーボンブラックに比べ1/10以下のナノオーダー分子である。最近、高分子分野ではナノ複合材料(分子複合材料)が注目を集めてきている^{35~37)}。ゴムはそのほとんどが主鎖、側鎖に不飽和の二重結合を有している。このゴムと C_{60} を高圧反応させることにより、ゴム分子鎖間に橋かけさせ、従来にないナノオーダーでのゴム複合材料の合成が可能と考えられる。

6. おわりに

高压下でエチレンが重合されて50年以上が経過している。その間にダイヤモンドも合成され高压化学の発展はめざましいものであった。本稿で紹介したように、高压は不飽和化合物であるアセチレン、ジアセチレン化合物や C_{60} の重合反応により、従来法では合成不可能な物質合成に利用されてきた。今後、高機能、高性能有機材料開発の手段として高压の積極的な応用が期待される。

参考文献

- 1) 日本化学会編: 化学総説 No.22, 超高压と化学, 学会出版センター (1979)
- 2) 林力丸編: 食品への高压利用, きんえい出版 (1989)
- 3) 蒔田董, 西原正夫編著: 高压流体技術, 丸善 (1992)
- 4) 児玉信次郎: 高分子, **32**, 14 (1983)
- 5) Seymour, R.B., Carraher, C.E.著, 西敏夫訳: 巨大

- 分子, マグロウヒル (1991), p.184
- 6) 緒方直哉編: 導電性高分子, 講談社サイエンティフィック (1990)
- 7) 谷垣勝己, 菊池耕一, 阿知波洋次, 入山啓治著: フラレン, 産業図書 (1992)
- 8) 山崎升: 日ゴム協誌, **66**, 3 (1993)
- 9) 飯田修一, 大野和郎, 神前熙, 熊谷寛夫, 沢田正三編: 極端条件技術物理測定技術 7, 朝倉書店 (1967), p.147
- 10) 渋谷喜夫, 若槻雅男, 斎藤進六, 納賀勤一著: 極限状態の物性工学, オーム社 (1969), p.99
- 11) Kojima, Y., Tsuji, M., Matsuoka, T., Takahashi, H.: *Macromolecules*, **27**, 3735 (1994)
- 12) 青木勝敏: 日化協技報, **48**, 12 (1995)
- 13) Aoki, K., Kakudate, Y., Yoshida, M., Usuba, S., Fujiwara, S.: *J. Chem. Phys.*, **91**, 778 (1989)
- 14) Kojima, Y., Matsuoka, T., Sato, N., Takahashi, H.: *J. Mater. Sci., Lett.*, **14**, 1583 (1995)
- 15) Kojima, Y., Matsuoka, T., Sato, N., Takahashi, H.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2935 (1995)
- 16) 小島由継, 松岡孝明, 高橋秀郎: 第45回高分子討論会講演要旨集, **45(8)**, 1692 (1996)
- 17) Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H.: *J. Mater. Sci., Lett.*, **15**, 1543 (1996)
- 18) Tanaka, H., Gomez, M.A., Tonelli, A. E., Thakar, M.: *Macromolecules*, **22**, 1208 (1989)
- 19) Osugi, J., Hara, K., Maekawa, Y.: Proc. 4th Int. Conf. on High Pressure Kyoto, 699 (1974)
- 20) Kiji, J., Inaba, M., Osugi, J., Amita, F.: *Makromol. Chem.*, **179**, 833 (1978)
- 21) Tanaka, Y., Iijima, S., Shimizu, T., Fujikawa, H., Matsuda, H., Nakanishi H., Kato, M., Kato, S., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **24**, 177 (1986)
- 22) 加藤仁一郎, 中村克之: 日本化学会誌, No.5, 861 (1989)
- 23) 加藤仁一郎, 山崎悟, 徳重健作, 中村克之: 日本化学会誌, No.11, 1874 (1988)
- 24) 今西太一: 月刊新素材, **3**, 44 (1992)
- 25) 松田宏雄, 中西八郎: 工業技術院繊維高分子材料研究所研究報告, No.172, 7 (1992)
- 26) Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 539 (1995)
- 27) Kojima, Y., Matsuoka, T., Sato, N., Takahashi, H.: *Macromolecules*, **28**, 2893 (1995)
- 28) Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **34**, 2607 (1996)
- 29) L.W.Tutt: 特開平5-307204
- 30) 岩佐義宏, 有馬孝尚: 高圧力の科学と技術, **4**, 231 (1995)
- 31) Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H. Kurauchi, T.: *Macromolecules*, **28**, 8868 (1995)
- 32) Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H. Kurauchi, T.: *J. Mater. Sci. Lett.*, in press.
- 33) Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H. Kurauchi, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, in press
- 34) 堂山昌男, 山本良一編: 材料テクノロジー17, 複合材料, 東京大学出版会 (1990), p.147
- 35) Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., Kaji K.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **33**, 1039 (1995)
- 36) Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **171**, 45 (1990)
- 37) Mark, J. E., Lee, C. Y-C, Bianconi, P.A., Eds.: "Hybrid Organic-Inorganic Composites, ACS Symposium Series 585", American Chemical Society (1995)

*

*

*

*

*