

High-Pressure Synthesis of Organic Materials for Optoelectronics

Yoshitsugu Kojima

要 旨

ジフェニルジアセチレン，フェニルアセチレン，ジフェニルアセチレンの高圧重合により，新規な環状共役オリゴマーを合成し，それらの光リミッティング効果を評価した。低入射光強度において，オリゴマーのトルエン溶液の透過率はBeer-Lambert則に従った。入射光強度がしきい値以上になると透過率は入射光強度と共に低下し，光リミッティング効果を有した。これらのオリゴマーの光リミッティング効果は C_{60} （光リミッティング効果の最も優れた物質）の20～40%であった。

C_{60} を分散したスチレンの高圧重合により， C_{60} を結合したポリスチレンを合成した。 C_{60} を結合

したポリスチレンの固体状態における光リミッティング効果は C_{60} の溶液に比べ約5倍の値を示した。

高圧反応時に脱ガスが可能な条件下でジフェニルジアセチレンを高圧熱処理した。その結果， π 電子共役系化合物（フェニル基を有する縮合多環芳香族化合物の誘導体とジアセチレンオリゴマーからなる混合物）を得た。処理圧力の高い混合物ほど導電率は上昇した。 π 電子共役系化合物の導電率は処理圧力上昇に伴って， 10^{-15} から 10Scm^{-1} まで変化した。この化合物を用いた電気粘性流体は 100°C まで使用可能であった。

Abstract

New cyclic conjugated oligomers were synthesized by polymerizing diphenyldiacetylene, phenylacetylene and diphenylacetylene under high pressure below 1Gpa, and their optical limiting properties were investigated. At a low input fluence, the transmittance of the toluene solution obeyed the Beer-Lambert law. Above the threshold of the input fluence, the transmittance decreased with the input fluence, and the oligomers showed optical limiting properties which were 20 - 40% of that of C_{60} , the material with the best optical limiting property.

Polystyrene-bound C_{60} was synthesized high pressure polymerization of styrene in the presence of C_{60} . The optical limiting property of the solid product

with polystyrene-bound C_{60} showed the value about five times greater than that of C_{60} solution.

A unique class of π electron conjugated compounds composed of diphenyldiacetylene oligomer and the derivative of condensed polycyclic aromatic compound with the phenyl group were synthesized with appearance of gas by annealing diphenyldiacetylene under elevated pressure. The dc conductivity of the compound increased from below 10^{-15} to 10Scm^{-1} with increasing annealing pressure. The electrorheological effect of the suspension of the compound showed the high-temperature working limit up to 100°C .

キーワード

高圧，オリゴマー，ジアセチレン，アセチレン，光リミッティング効果，電気粘性効果， π 電子共役系化合物

1. はじめに

圧力と温度は自然界の現象を支配する基本的な外部因子である。温度を変えることは古くから行われてきたが、圧力に関する認識は比較的新しい¹⁾。1643年、Torricelliが水銀柱を用いて真空の存在を発見し、その後、Pascal (1648年) が平地から高山までの水銀柱の高さを測定して大気圧を発見した。18世紀になるとWattが蒸気機関を発明し、圧力の動力への応用が行われた。やがて、20世紀に入ると高圧を利用した材料合成が始まり、現在、高圧力は高分子材料、ダイヤモンドの合成や食品加工等種々の分野で利用されている¹⁻³⁾。有機材料(高分子材料)への高圧利用としてポリエチレンの高圧合成が知られている。ICI (Imperial Chemical Industries, Ltd.) のE. W. FawcettとR. O. Gibsonは1933年、0.14GPa下で化学的耐食性と電気絶縁性に優れたポリエチレンを合成した⁴⁾。ポリエチレンは第二次世界大戦においてレーダー製作上重要な役割を演じた^{4, 5)}。この材料はレーダーの同軸ケーブル用絶縁体として優れていた。戦後ポリエチレンはフィルム用、成形用として発達した。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、結晶化し易い(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⁾。

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。分子間距離が減少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^{2, 6-9)}。有機物は金属、無機物に比べ、圧縮率が大きく、圧力効果が大きいと考えられる。このような観点から、当所ではジアセチレン、アセチレン化合物、フラーレン(C₆₀)等を高圧下で反応させることにより、新規な電気・光機能性有機材料の合成に関する研究を進めてきた。本稿ではそれらを紹介する。

2. 化学反応に対する圧力効果

化学反応速度は温度と圧力の影響を受ける。アレニウス式で表されるように、化学反応速度は温度上昇に伴って早くなる。一方、圧力の影響は活性化体積によって特徴づけられる。反応の速度定数 k は一定温度 T において圧力 P と次の関係がある^{2, 10)}。

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\Delta V^\ddagger / RT \quad (1)$$

ここで R は気体定数、 ΔV^\ddagger は活性化体積であり、遷移状態における部分モル容積から原系の部分モル容積を引いた値である。活性化体積が負の値をとる時反応は促進され、正の場合抑制される。ビニル化合物(CH₂=CHX)は高圧下で重合が促進される。その成長反応の活性化体積は負を示し(ΔV^\ddagger : 約-20cm³ mol⁻¹)、反応体積(生成物の体積-反応物の体積)と同程度の値を示す^{2, 10)}。C₆₀は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である¹¹⁾。C₆₀の球面上にある90本の結合は炭素の2つの六角形に挟まれた結合と五角形と六角形に挟まれた結合の2種類に分けられる。2つの六角形に挟まれた結合は2重結合としての性質が強く、高圧下ではこの結合の反応性が促進されることが期待できる。ジアセチレン、アセチレン化合物のような三重結合を有する分子は重合によって体積減少を引き起こすので成長反応の活性化体積は負となり、常圧では起こりにくい重合反応も高圧下では無触媒で進行するものと考えられる。

3. 環状共役オリゴマー

ジアセチレン化合物は熱、UV、 γ 線で固相重合する。ジアセチレン化合物の固相重合はFig. 1に示すように、1, 4-トランス付加反応で進行し、共役した高分子を与える¹²⁾。また、アセチレン、アセチレン化合物はZiegler触媒、Mo, W, Rd触媒を用いて重合されており線状構造を有しているものと考えられる(Fig. 1)¹³⁾。このようなジアセチレン、アセチレン化合物を重合して得られた高分子はポリエチレンやビニルポリマーと異なり主鎖に 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。これまで、ジアセ

チレンやアセチレン化合物等の高圧重合は行われてきたが¹⁴⁻¹⁶⁾、生成物の構造と機能に関する詳細な研究はほとんどない。我々はこれらの化合物を高圧高温下、無触媒で反応させることにより、光機能を示す新規な環状共役オリゴマーを合成した。

3.1 高圧合成¹⁷⁻¹⁹⁾

高圧下におけるジフェニルジアセチレンの示差熱分析 (DTA: 試料と基準物質を一定速度で加熱し、両物質間の温度差を示差熱電対で測定) を超高圧 DTA 装置 (理学電機) で行った。その結果、ジフェニルジアセチレンの高圧 DTA 曲線には融解に伴う吸熱ピーク温度 (融点) とブロードな発熱ピーク温度 (ジフェニルジアセチレンの反応温度) が生じた。高圧下の相平衡に対する熱力学的関係は Clausius-Clapeyron の式で表される。

$$dT_m / dP = \Delta V_m / \Delta S_m \quad (2)$$

ここで T_m は融点, P は圧力, ΔV_m と ΔS_m は二相間の体積変化とエントロピー変化を示し, ΔV_m と ΔS_m は一般に正の値を持つ。ジフェニルジアセチレンの融点と発熱ピーク温度の圧力依存性を Fig. 2 に示す。0.4 GPa 以下の圧力では式(2)に従い、融点は圧力上昇に伴って高くなる。0.4 GPa 以上になると融点は消失し、発熱ピーク温度は圧力に伴って上昇し一定の値に接近する。0.4 GPa 以下ではジフェニルジアセチレンは液体状態で反応し、この圧力以上では固相状態で反応が進行することが認められる。

ジフェニルジアセチレン (分子量: 202.26) 約

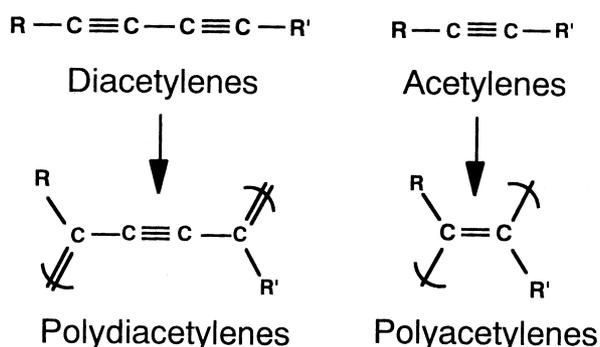


Fig. 1 Polymerization mechanism of diacetylenes and acetylenes.

1.3g をテフロン製の容器に充填した後、高圧反応装置 (理学電機) に入れ、シリコンオイルを圧力媒体として加圧し、一定時間高圧重合 (圧力: 0.03 ~ 0.86 GPa, 温度: 170 ~ 250 °C, 時間: 0 ~ 5 時間) を行った (Fig. 3)。ジフェニルジアセチレンの液体状態 (圧力: 0.13 GPa 以下) で反応した生成物の GPC (ゲル浸透クロマトグラフ分析) から求めた分子量分布 (ポリスチレン換算) より、生成物はジフェニルジアセチレンオリゴマーと未反応モノマーから構成された。このオリゴマーの分子量分布と平均分子量の反応圧力による変化はほとんどなかった。一方、オリゴマーの割合は圧力が高くなると上昇し、圧力はジフェニルジアセ

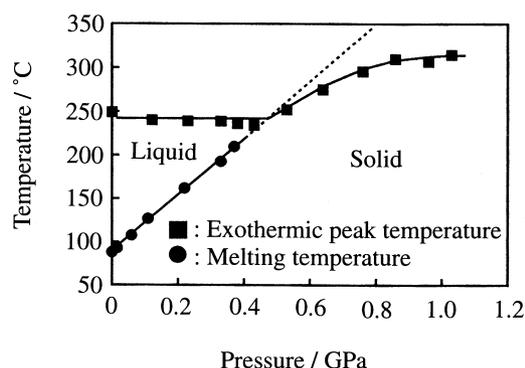


Fig. 2 Melting temperature and exothermic peak temperature versus temperature.

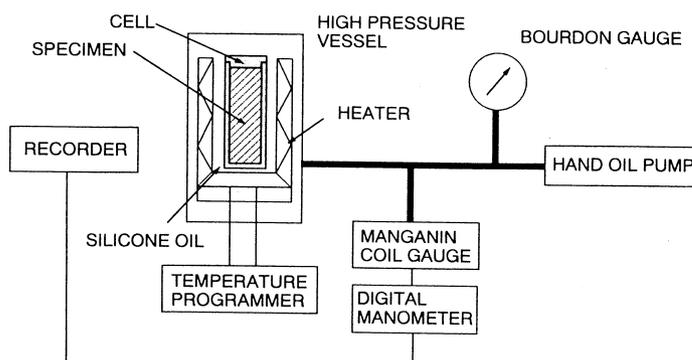


Fig. 3 Schematic diagram of high hydrostatic pressure reactor.

チレンの重合速度を加速した { 圧力：0.03 ~ 0.13 GPa, 数平均分子量：1200 ~ 1270, 重量平均分子量：2100 ~ 2430, オリゴマーの割合：88 ~ 96% (温度：250 °C, 時間：5時間) }。

また, 重合温度, 時間の増大に伴いオリゴマーの割合は上昇した。元素分析, 赤外分光分析, 電界脱離質量 (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), 薄層クロマトグラフィと¹³C-NMR測定によりオリゴマーの分析を行った。分離物の絶対分子量はモノマーの整数倍で有り, 環状構造を有することがわかった。そこで分離物 (F1 ~ F4) とF1のリサイクル分離物の¹³C-NMR測定を行い, sp炭素 (-C≡) の割合の分子量依存性を求めた。ジアセチレンの重合が1, 4-トランス付加反応で進行した場合, オリゴマー中の炭素に対するsp炭素の割合は分子量に依らず一定になるはずである (Fig. 1参照)。ところが, ¹³C-NMR測定から, sp炭素の割合は分子量増大に伴って低下した。これらの分析結果より, 四量体以上のジアセチレンオリゴマーは環状のポリアセン系構造を有した新規な物質であることが認められた (Fig. 4)。

一方, モノマーを高圧固相状態 (0.86GPa, 250°C, 5時間) で反応させると生成物の80%はクロロホルムに対して不溶成分となった。赤外分光分析によると, 0.13GPaで合成したオリゴマーでは2200cm⁻¹に炭素の三重結合によるピークが存在

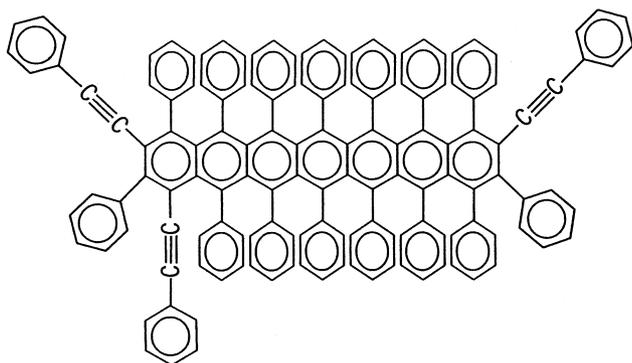


Fig. 4 Structure model of the diphenyldiacetylene oligomer(nonamer).

し, 一方このピークは0.86GPaにおける不溶成分では消出していた。また, ¹³C-NMR測定により, sp炭素は消失していた。これから不溶成分はモノマーの三重結合がすべて反応して生成したポリアセン系ジフェニルジアセチレンポリマーであるものと考えられる。一方, 溶解成分は数平均分子量が1000のポリアセン系オリゴマーであった。

フェニルアセチレン (分子量：102.14) 約2gをテフロン容器に充填し, 高圧反応装置を用いて重合を行った (圧力：0.11 ~ 0.92GPa, 温度：100 ~ 200°C, 時間：0 ~ 8時間)。生成物はオリゴマーと未反応モノマーからなり, 圧力上昇に伴って, 平均分子量とオリゴマーの割合は上昇した { 圧力：0.12 ~ 0.52GPa, 数平均分子量：350 ~ 590, 重量平均分子量：820 ~ 1800, オリゴマーの割合：30 ~ 96% (温度：150°C, 時間：5時間) }。また, オリゴマーの分子量分布曲線には二量体, 三量体, 四量体に対応するピークが見られた。オリゴマーの平均分子量とその割合は重合温度が高いほど, 重合時間が長いほど大きくなった。ESR測定, 紫外-可視分光分析, 赤外分光分析, 電界脱離質量 (FDMS) 分析, ¹³C-NMR測定とにより生成物の構造の解析を行った。ESR測定によるとオリゴマー中にラジカルはほとんどないことが示された。フェニルアセチレンオリゴマーを4成分に分離し, 分析を進めた。FDMSスペクトルより, オリゴマー (分離物：F2, F3) の絶対分子量はモノマーの整数倍となった。¹³C-NMRスペクトルからオリゴマー (F1 ~ F4) にはsp炭素は消失しており, オリゴマーは環状構造を有することがわかる (Fig. 5)。特に, 分離物F1の¹³C-NMRと赤外吸収スペクトルは環状三量体である1, 3, 5-トリフェニルベンゼンに類似していた。四量体以下のオリゴマーに関してはこれまで報告があり, 五量体以上のオリゴマーが新規な物質であった。

また, ジフェニルアセチレンの高圧重合 (圧力：0.13 ~ 0.76GPa, 温度：200, 250°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を合成した。オリゴマーの数平均分子量の圧力, 温度, 時間依存性は小さかった。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物質であった (Fig. 6)²⁰⁾。

このように、アセチレン化合物の高圧重合により、新規な環状オリゴマーが得られることがわかった。

3.2 光リミッティング効果^{21, 22)}

フラーレン (C_{60} , C_{70}) のような 電子共役構造を有する化合物のトルエン溶液は光リミッティング効果を有する²³⁾。とくに C_{60} (60個の炭素原子が集まったクラスター) の光リミッティング効果は既存物質の中で最も優れていることが報告されている²³⁾。我々が新たに合成したポリアセチレン系オリゴマーやフェニルアセチレンオリゴマーも π 電子共役構造を有するために、その光リミッティ

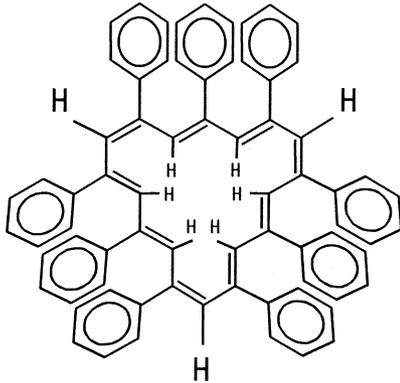


Fig. 5 Structure model of the phenylacetylene oligomer(nonamer).

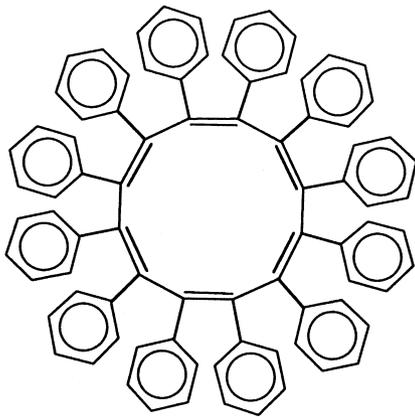


Fig. 6 Structure model of the diphenylacetylene oligomer(hexamer).

ング効果を評価した。高圧合成 (0.13GPa, 250°C, 5時間) したポリアセチレン系オリゴマー (数平均分子量: 1270) をトルエンに溶かし所定の濃度 (0.1 ~ 0.5wt%) に調製した。これらの溶液を光路長1mmの石英製セルに入れ、Continuum製のパルスNd:YAGレーザから発生した第二高調波 (波長: 532nm, パルス幅: 8nsec, 周波数: 10Hz, ビーム直径: 8mm) をオリゴマーの溶液に入射し、透過光強度をパワーメータを用いて測定した。入射光強度はQスイッチの遅れ時間を424から304 μ secまで短くすることによって変化させた。ジアセチレンオリゴマー溶液の入射光強度と透過光強度の関係をFig. 7に示す。入射光強度が弱い時にはオリゴマーのトルエン溶液の透過率 (透過光強度 / 入射光強度) はランベルト・ベール則に従ってほぼ一定となる。オリゴマー濃度が0.12wt%の溶液に対して、入射光強度が0.2Jcm⁻²を越えると透過光強度は一定の値 (飽和透過光強度) となり、このオリゴマーが光リミッティング効果を有していることがわかる。また、Fig. 7より光リミッティング効果の再現性はある。Fig. 8は吸光度の入射光強度依存性を示す。入射光強度が臨界強度を越えると吸光度が上昇し、光リミッティング効果が始まる。この光リミッティング効果が始まる入射光強度 (しきい値) はオリゴマー溶液の濃度に依存し、オリゴマー濃度が最も濃い溶液で一番低くなってい

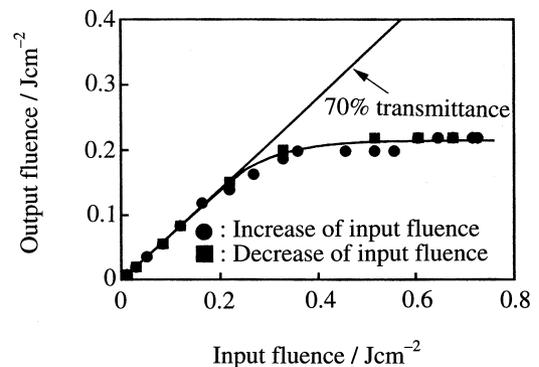


Fig. 7 Relationship between output fluence and input fluence in a 70% transmitting solution of an oligomer in toluene to a 532 nm optical pulse (concentration: 0.12 wt%).

る。

高圧合成 (0.57GPa, 150°C, 5時間) したフェニルアセチレンオリゴマー (数平均分子量: 690) をトルエンに溶かし所定の濃度 (0.5 ~ 20wt%) に調製した。このオリゴマーの濃度が5wt%以上の溶液に対して光リミッティング効果が認められた。この場合も濃度増加に伴ってしきい値と飽和透過光強度は低下した。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) は透過率70% (分光光度計) の溶液で比較して, ジフェニルジアセチレンオリゴマーの2倍, C_{60} の40%となった。

ジフェニルアセチレンオリゴマーのトルエン溶液 (濃度: 5, 10wt%) について光リミッティング効果を評価した。このオリゴマーの光リミッティング効果は透過率70%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%), C_{60} の約1/3となった。このようにジアセチレンオリゴマーとアセチレンオリゴマーは光リミッティング効果を有し, その大きさは C_{60} の20 ~ 40%となり, 分子構造によって変化することが認められた。

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。Fig. 9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。またはレベル4の三重項状態へ項間交差を起こす。

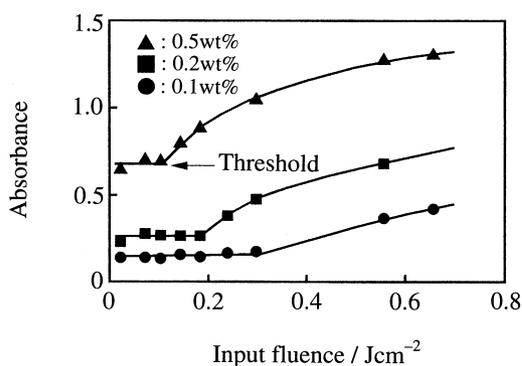


Fig. 8 Dependence of absorbance on input fluence.

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効果は効率よく発現する。Fig. 9のエネルギー準位図に従い, 入射光強度 (I_0) に対する透過光強度 (I) の変化は近似的に次式で表される。

$$\log(I_0/I) = K(I_0 - I) + A_g \quad (3)$$

ここで, K は吸収断面積 (モル吸光係数) に依存するパラメータ, A_g は基底状態の吸光度である。ジフェニルジアセチレン, フェニルアセチレンオリゴマーの入射光強度と透過光強度の関係は励起状態吸収に基づき導かれた式(3)で説明可能であった。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^{2,4)}。

4. C_{60} を結合したポリスチレン

前章で述べたように C_{60} の光リミッティング効果は既存物質の中で最も優れていることが報告されている。光リミッティング効果を光リミッターへ応用する場合, 固体試料が望まれる。我々は C_{60} 存在下でスチレンを高圧重合することによって, 光リミッティング効果を示す C_{60} を結合したポリスチレンを合成した。

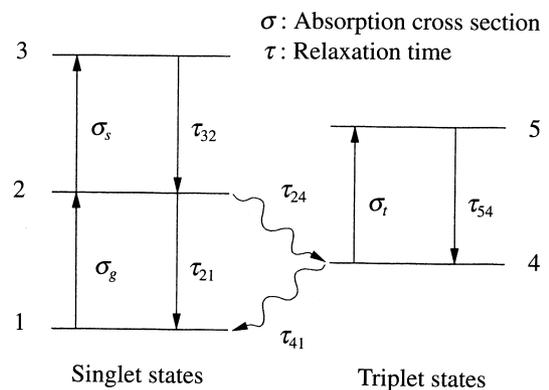


Fig. 9 Five-level energy diagram of cyclic oligomers.

4.1 高压合成²⁵⁾

C_{60} (MER社製, 純度: 99.9%) のスチレン溶液 (濃度: 0.1, 0.2wt%) 1.3g を内径8mm, 深さ23mm のテフロン製の容器に充填し, 一定時間高压室温反応 { 圧力: 0.1 ~ 0.4GPa, 温度: 室温 (22 ~ 25 °C), 時間: 20 ~ 180時間 } と高压高温反応 (圧力: 0.1GPa, 温度: 200 °C, 時間: 5時間) を行った。可視分光分析, GPC測定, 赤外分光分析, 三次元GPC測定により生成物の構造の解析を行った。

C_{60} のスチレン溶液 (0.1wt%) を高压 (0.4GPa) 室温で20時間反応させたときの可視吸収スペクトルは C_{60} のスチレン溶液とは異なり, 吸光度は波長が短いほど大きくなった。例えば, 波長が450nmの吸光度は圧力が高く, 時間が長いほど大きくなった { 圧力: 0.1 ~ 0.4GPa, 吸光度: 0.1 ~ 0.366 (時間: 20時間) }, { 時間: 20 ~ 180時間, 吸光度: 0.1 ~ 0.5 (圧力: 0.1GPa) }。一方, 大気圧下で20時間放置した場合の吸収スペクトルは C_{60} のスチレン溶液とほとんど一致しており, 高压下で C_{60} とスチレンモノマーの反応が促進していることが示唆された。高压 (0.1GPa) 室温で180時間反応させて得た生成物 (クロロホルム溶解成分) 中から未反応のスチレンを蒸発させて固体生成物 (0.3wt%) とし, GPCクロマトグラムを用いてF1からF5の5成分に分離して赤外分光分析を行った (F1の溶出時間: 28 ~ 33分, F2: 33 ~ 44分, F3: 44 ~ 61分, F4: 61 ~ 72分, F5: 72 ~ 92分)。Fig. 10に分離物の赤外吸収スペクトルを示す。分離物F5の 528cm^{-1} , 576cm^{-1} に現れる吸収は C_{60} に基づき, F5は C_{60} であることが確認できる。分離物のF1 ~ F4には 755 と 698cm^{-1} にスチレン重合体に基づく吸収と 528cm^{-1} に C_{60} による吸収があり, F1 ~ F4中に C_{60} を結合したスチレン重合体の存在が認められる。

C_{60} のスチレン溶液 (0.2wt%) を0.1GPa, 200 °Cで5時間反応させるとすべてが固体となった。この固体をクロロホルムに溶解し三次元GPC測定を行った。このクロマトグラムでは吸光度の波長と溶出時間依存性を測定することができ, C_{60} とポリスチレンの結合性に対する知見が得られる。 C_{60} の三次元GPCクロマトグラムには250 ~ 400nm以上にかけての紫外-可視光の吸収が36.5分の溶

出時間に見られた。生成物にはこの溶出時間にピークはなく, C_{60} はすべて反応していることがわかった。また, 22 ~ 25.3分に250 ~ 400nm以上にかけての吸収が見られた。通常のポリスチレンの場合, 吸収は320nm以下であり, 22 ~ 25.3分の吸収は C_{60} に結合したポリスチレンに基づくものであることがわかる。この C_{60} を結合したポリスチレンの分子量はポリスチレン換算で22000から300000であった。生成物の溶出時間が25.3 ~ 32.9分のクロマトグラムはスチレンホモポリマーによるものと考えられる。Fig. 11に C_{60} を結合したポリスチレンの構造モデルを示す。 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

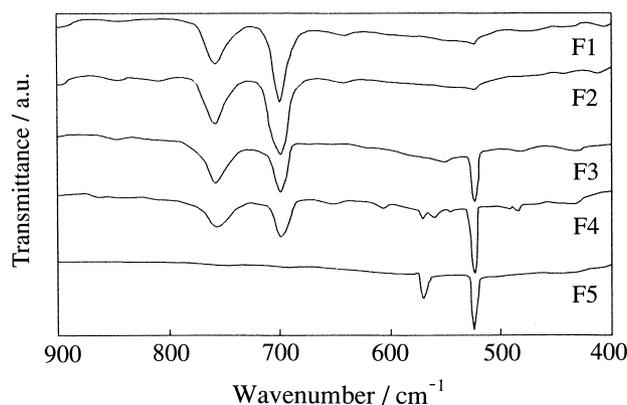


Fig. 10 IR spectra of products reacted under 0.1 GPa at room temperature for 180 h (components: F1 ~ F5).

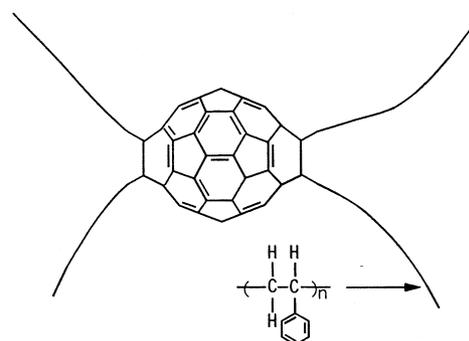


Fig. 11 Structure model of polystyrene-bound C_{60} .

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。

4.2 光リミッティング効果²⁵⁾

C_{60} を結合したポリスチレン (0.1GPa, 200 °C, 5h) を厚さ1mm, 直径8mmに切断して光リミッティング効果評価用試料とした。分光光度計によると、 C_{60} を結合したポリスチレンの532nmの透過率は C_{60} のスチレン溶液に比べ55%から20%に低下した。 C_{60} を結合したポリスチレンに対してパルスNd:Yagレーザの第二高調波 (532nm, ビーム直径: 1mm) を入射し、1パルスごとの透過光強度をパワーメータを用いて測定した。Fig. 12に C_{60} を結合したポリスチレンと C_{60} のスチレン溶液に対する入射光強度と透過光強度の関係を示す。入射光強度が高くなると透過率は低下し、透過光強度が一定の値に接近し、光リミッティング効果のあることがわかる。 C_{60} を結合したポリスチレンの光リミッティング効果 (飽和透過光強度の逆数) は C_{60} のスチレン溶液に比べ約5倍であり、光リミッティング効果に優れている。

5. π 電子共役系化合物

3章においては高圧下でガスの発生のない状態でジフェニルジアセチレンの重合を行った。ここでは高圧反応時に脱ガスが可能な条件下でジフェニルジアセチレンを高圧熱処理した。その結果、 π 電子共役系化合物 (フェニル基を有する縮合多環芳香族化合物)

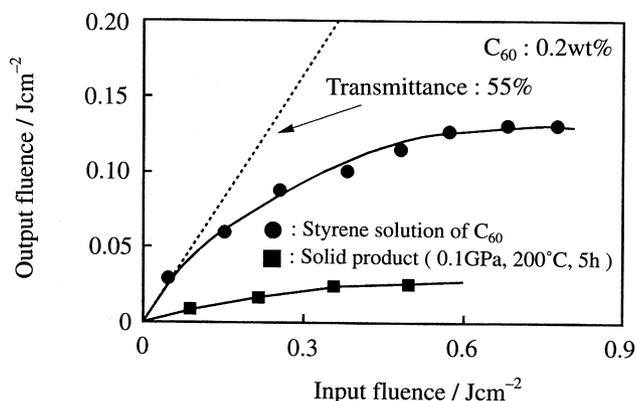


Fig. 12 Relationship between output fluence and input fluence in the solid product with polystyrene-bound C_{60} together with the solution of C_{60} in styrene (path length for the solution : 1mm).

環芳香族化合物の誘導体とジアセチレンオリゴマーからなる混合物)を得た。処理圧力の高い化合物ほど導電率は上昇した。この化合物は電気粘性流体として耐熱性に優れている。

5.1 高圧合成²⁶⁾

ジフェニルジアセチレンの粒子をテフロン of 容器に充填し、試作ピストンシリンダー型高圧装置を用いて、一定加圧下 (処理圧力: 0.1 ~ 500MPa) で昇温させると、210°Cでジフェニルジアセチレンの反応によるものと考えられるガスが発生して高圧熱処理物が生成した。処理物の構造をラマン散乱, 元素分析, GPC測定, 赤外分光分析, ^{13}C -NMR測定により解析した。分析結果から高圧熱処理物はフェニル基を有する縮合多環芳香族化合物の誘導体 (クロロホルム不溶成分) とジフェニルジアセチレンオリゴマー (クロロホルム溶解成分) の混合物であった (Fig. 13)。処理圧力が高いほどフェニル基を有する縮合多環芳香族化合物の誘導体の割合は大きくなり、圧力は誘導体の脱水素を加速した。オリゴマーの数平均分子量は470 ~ 610であり、ポリアセン系構造を有するものと考えられる。

5.2 導電性と電気粘性流体への応用^{27, 28)}

Fig. 14はジフェニルジアセチレンの高圧熱処理物 (フェニル基を有する縮合多環芳香族化合物の誘導体とジフェニルジアセチレンオリゴマーの混合物) の直流導電率 (C_{DC}) を示している。直流導電率は処理圧力 (P) が高いほど上昇し、 10^{-15} 以下 ~ $10Scm^{-1}$ の範囲で変化している。オリゴマーの導電率は $10^{-15}Scm^{-1}$ 以下であり、一方、誘

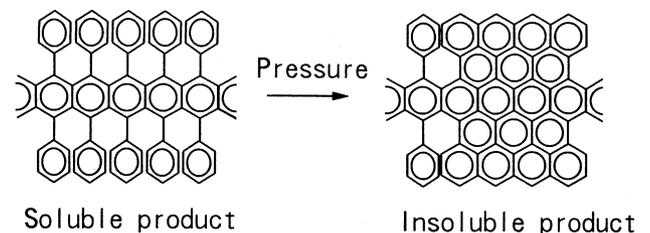


Fig. 13 Structure model of π electron conjugated compounds.

導体の導電率は H/C が0.45から0.04まで低下すると 10^{-8} から 10Scm^{-1} まで上昇した。混合物の直流導電率は温度が高いほど大きくなり、 $\ln(C_{\text{DC}}T^{0.5})$ と $(1/T)^{0.25}$ の間には直線関係が成立した²⁹⁾。ここで T は絶対温度である。さらに、交流導電率(C_{AC})は温度と周波数(f)に比例し、次式が成立した $C_{\text{AC}} = Tf^S$, $S = 0.67 \sim 0.75$ ²³⁾。これらの結果から、熱処理物中の導電機構は電子伝導であり、その中でサイトからサイトへのキャリアの飛躍による伝導、すなわちホッピング伝導(variable range hopping)により、キャリアが移動しているものと考えられる。

電気粘性流体とは分極荷電しうる粒子を電気絶縁性の分散媒中に分散させ、電場により粘度を自由に变化させ得るようにした流体である。この電気粘性流体の固体粒子として高分子電解質に数%の水分を吸着させた粒子がよく知られている。ところがこの粒子を用いた電気粘性流体は水分を含むため 40°C 程度の温度になると電流密度が急増し、耐熱性に劣る。高圧熱処理物のような非水系の導電性物質は電気粘性流体用粒子として耐熱性に優れるものと期待される。高圧熱処理物をシリコンオイルに分散させた流体に電圧を印加すると粒子が電極間に集合し、クラスター構造を形成し、電気粘性効果を有することがわかる。高圧熱処理物の電気粘性効果の定量評価をするために、

高圧熱処理したジフェニルジアセチレンの固体粒子をシリコンオイル(動粘度: 20cSt)に分散させ濃度が40wt%の流体を調製した。電気粘性効果の評価には二重円筒型レオメータを用いた。外径16mmの内筒と内径18mmの外筒の間に流体を入れた後、外筒を回転させた。この状態において内筒と外筒の間に電圧を印加してせん断応力を求めた。また外筒の回転を止めて電流を測定し、電極表面積で規格化した電流密度を求めた。せん断応力と直流導電率の処理圧力依存性をFig. 15に示す。高圧熱処理したジフェニルジアセチレンの固体粒子をシリコンオイルに分散させた流体は処理圧力が0.4MPaで最大の電気粘性効果(せん断応力の最大値)を示している。なお、電圧を印加する前のせん断応力は $10 \sim 20\text{Pa}$ であった。一方、粒子の導電率は圧力が高いほど上昇している。これから、電気粘性効果が最大となるような粒子の導電率が存在しているものと考えられる。この流体の電圧印加時のせん断応力および電流密度の温度依存性は小さいことが明らかとなった(せん断応力: $0.8 \sim 1.1\text{kPa}$, 電流密度: $8 \sim 15\mu\text{Acm}^{-2}$, 温度: $23 \sim 100^\circ\text{C}$)。水分を含む高分子電解質を用いた電気粘性流体の場合、電流密度は 30°C ですでに $70\mu\text{Acm}^{-2}$ であり、高圧熱処理物を利用した電気粘性流体は耐熱性に優れることがわかる。

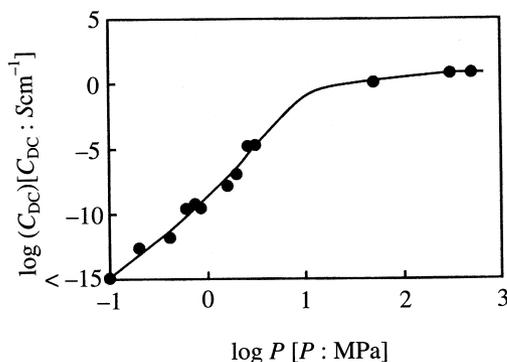


Fig. 14 Dependence of the log of the dc conductivity on the log of the annealing pressure at 25°C .

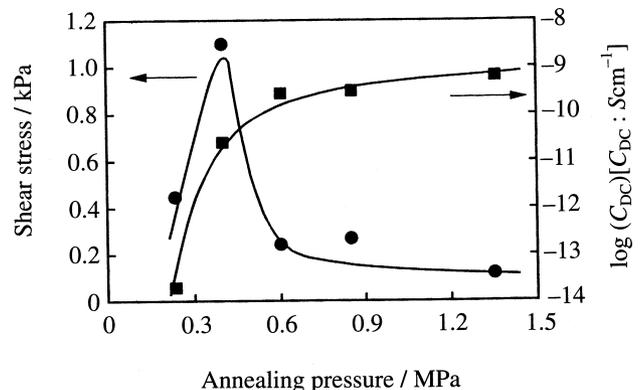


Fig. 15 Annealing pressure dependence of shear stress and dc conductivity C_{DC} (shear rate: $13 \sim 15\text{s}^{-1}$; electric field strength: $3 \sim 3.5\text{kV/mm}^{-1}$).

6. おわりに

近年，科学技術の進展に伴い高分子材料をはじめとして，工業的用途に用いられる材料への高機能化，高性能化の要請がますます増大している。本稿で紹介したように，触媒法では合成困難な環状共役オリゴマーの創製に高圧が有用であり，脱ガスが可能な高圧熱処理により π 電子共役系化合物（フェニル基を有する縮合多環芳香族化合物の誘導体とジアセチレンオリゴマーからなる混合物）を合成できることを見いだした。また，高圧下で C_{60} を結合したポリスチレンが合成できた。これらの物質は光リミッティング効果，電気粘性効果等の機能を有した。今後，電気・光機能性有機材料合成の手段として高圧の積極的応用が期待される。

参考文献

- 1) 食品への高圧利用，林力丸編，(1989)，さんえい出版
- 2) "超高圧と化学"，化学総説，日本化学会編，No.22，(1979)，学会出版センター
- 3) Luft, G. : High Pressure Chemical Synthesis, Ed. by Jurczak, J. and Baranowski, B., (1989), 374 ~ 416, Elsevier
- 4) 児玉信次郎：高分子，32(1983)，14
- 5) Seymour, R. B. and Carraher, C. E. , (西敏夫訳)：巨大分子，(1991)，184 ~ 219，マグロウヒル
- 6) Kojima, Y., Matsuoka, T. and Takahashi, H. : J. Mater. Sci. Lett., 15(1996), 1543
- 7) Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H. and Kurauchi T. : J. Mater. Sci. Lett., 12(1993),1714
- 8) Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H. and Kurauchi, T. : J. Appl. Polym. Sci., 51(1994), 683
- 9) 小島由継：豊田中央研究所R&Dレビュー，26-4(1991)，1 ~ 12
- 10) 中原勝：高圧流体技術，蒔田薫・西原正夫編，(1992)，167 ~ 190，丸善
- 11) 小松紘一：日経サイエンス，24-1(1994)，6 ~ 9
- 12) Tanaka, H., Gomez, M., A., Tonelli, A., E. and Thakar, H. : Macromolecules, 22(1989), 1208
- 13) Masuda, T. and Higashimura, T. : Adv. Polym. Sci., 81(1986), 121
- 14) Osugi, J., Hara, K. and Maekawa, Y. : Proc. 4th Int. Conf. on High Pressure Kyoto, (1974), 699 ~ 703
- 15) Aoki, K., Usuba, S., Yoshida, M., Kakudate, Y., Tanaka, K. and Fujiwara, S. : J. Chem. Phys., 89(1988), 529
- 16) Korshak, V. V., Polyakova, A. M., and Suchkova, M. D. : Vysokomol. Soedineniya, 2(1960), 1246
- 17) Kojima, Y., Matsuoka, T. and Takahashi, H. : J. Mater. Sci. Lett., 14(1995), 539
- 18) Kojima, Y., Tsuji, M., Matsuoka, T. and Takahashi, H. : Macromolecules, 27(1994), 3735
- 19) Kojima, Y., Matsuoka T., Sato, N. and Takahashi, H. : J. Polym. Sci., Polym. Chem., 33(1995), 2935
- 20) 小島由継，松岡孝明，佐藤紀夫，高橋秀郎：第44回高分子学会年次大会講演要旨集，45(1996)，249
- 21) Kojima, Y., Matsuoka, T., Sato, N. and Takahashi H. : Macromolecules, 28(1995), 2893.
- 22) Kojima, Y., Matsuoka, T. and Takahashi, H. : J. Polym. Sci., Polym. Phys., 34(1996), 2607
- 23) Tutt, L. W. and Kost, A. : Nature, 356(1992), 225
- 24) Tutt, L. W. : 特開平5-307204
- 25) Kojima, Y., Matsuoka, T., Takahashi, H. and Kurauchi, T. : Macromolecules, 28(1995), 8868
- 26) Kojima, Y., Tsuji, M., Matsuoka, T. and Takahashi, H. : J. Polym. Sci., Polym. Chem., 32(1994), 1371
- 27) Kojima, Y., Matsuoka, T. and Takahashi, H. : J. Appl. Polym. Sci., 54(1994), 1567
- 28) Kojima, Y., Matsuoka, T. and Takahashi H. : J. Appl. Polym. Sci., 53(1994), 1393
- 29) A. J. Epstein : Handbook of Conducting Polymers, Ed. by Skotheim T. A., (1986) 1041 ~ 1097, Marcel Dekker

著者紹介



小島由継 Yoshitsugu kojima

生年：1956年。

所属：LB材料研究室

分野：機能性材料の開発に従事。

学会等：高分子学会，日本高圧力学会，
繊維学会会員。

工学博士。

第36回高圧力学会ベストポスター
賞受賞。