

緒方ファインポリマープロジェクトの研究成果

目次

1. 芳香族縮合系高分子超薄膜 (PBI 系)	2
2. 合成高分子の累積膜 (アセタール化 PVA の累積膜)	4
3. 高分子の単分子粒子とその累積体	6
4. 縮合系ポリマー (ポリエステル、ポリアミド) の低温合成	8
5. 光学分割用高分子吸着剤	10
6. 蛋白質吸着用高分子錯体	12
7. 人工ウレアーゼ	14
8. 一次元 (線状) グラファイト (炭素質繊維)	16
9. グラファイトフィルム	18
10. ポリメタクロファン合成	20
11. 黒鉛層間化合物	22
12. 結晶性ポリ (alpha-ターチエニル) の合成	24
13. ポリ (チエニルピロール) の合成	26

1. 芳香族縮合系高分子超薄膜 (PBI系)

高分子の水面上での合成と累積膜の作製、耐熱性高分子の超薄膜化

研究成果の概要

1) 製法(図1)

- 加工性の乏しい耐熱高分子の薄膜化のため、モノマーAをクロロフォルムに溶かし、モノマーBを含む水溶液上に展開する。
 - 気水界面でAとBの重縮合反応を行わせる。
 - 水面上に得られた高分子超薄膜を各種基板上に累積し、膜厚の制御された高分子薄膜を得る。
- #### 2) 芳香族ポリ Schiff塩基(PPTA)累積膜の作成とその性状

製法：

- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (ジアルキルテレフタルアルジミン) をクロロフォルムに溶解し、0.03%濃度の溶液とする。

- これを $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ (p-フェニレンジアミン) 水溶液上に展開する。

- 10DEG C 一昼夜重縮合反応させる。

- 水相を純水で置換し、合成された $\left[\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H}) \right]_n$ (ポリ p-フェニレンテレフタルジアミド) の累積膜を作成する。

膜の特性：1. 重合度4~5、一層当り膜厚は30Å

2. 200DEG C迄安定、ベンゼン、クロロフォルム等有機溶媒に不溶。

3) 芳香族ポリベンゾイミダゾール(PBI)累積膜の作成とその性状

製法：気水界面で重合させた膜を水平付着法で基板上に累積、250DEG C 熱処理でPBI累積膜を作成(図2)

膜の特性：1. 分子量4000~24000、一層膜厚は28Å

2. 空气中400DEG C加熱迄安定

3. 高屈折率(1.9)

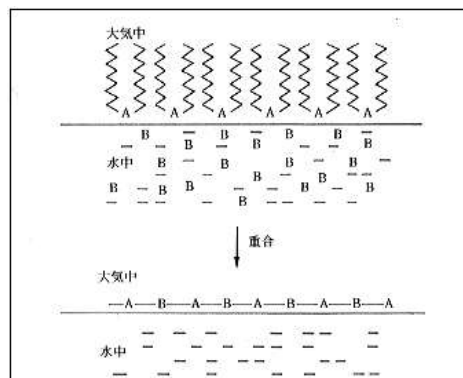


図1：気-水面上における重縮合反応

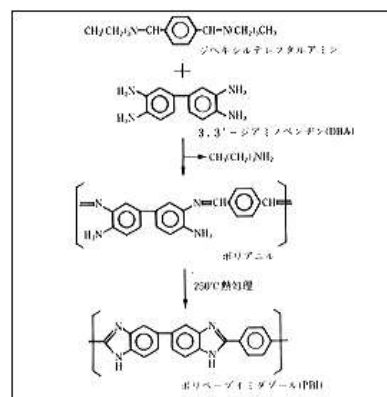


図2：PBI膜を合成する水面上の重縮合反応式

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 加工性乏しい耐熱性高分子の超薄膜化方法
- 2) 強度、耐熱性、耐薬品性のすぐれた全芳香族系高分子の超薄膜及びその累積膜の製法
- 3) 用途：電氣的、光学的特性を活かした光集積回路、光電変換素子、フォトクロミック素子、IC・LSIの絶縁膜、非線形光学用、分子デバイス等各種オプトエレクトロニクス分野の材料

特許出願

- 1) ポリイミン単分子膜超薄フィルム及びその製造法

特 願：昭 59-229003(59.11.1) 特開昭 61-108633(昭 61.5.27)

出 願 人：新技術開発事業団

請求の概要：繰り返し単位 $(\text{CHRCH}=\text{NR}'\text{N})_n$ を有する重縮合イミンから成るフィルムで、単層もしくはその累積の多層膜より成る。R 及び R'の規定を含む。

- 1) 複素芳香族高分子超薄膜及びその製造方法

特 願：昭 61-024219(昭 61.2.7) 特開昭 62-183881(昭 62.8.12)

出 願 人：新技術開発事業団

請求の概要：1)と同じ内容であるが、主要構成要素が各種複素芳香族高分子化合物であるもの。

《外国出願》

- 1) Ultrathin polymeric imine films and process for making the same.

USP4,681,799(July21'87) EPC(英、西独、仏)出願

国内出願昭 59-229003 に同じ

- 2) Ultrathin polyheteroaromatic films and process for making the same.

米国出願(Feb.3.'87) EPC(英、西独、仏)出願

国内出願昭 62-024219 に同じ。

報告書他

- 1) A.K.エンゲル;緒方プロジェクト講演要旨集 1986年9月 新技術開発事業団

“水面上での全芳香族系高分子の合成と累積膜”

- 2) A.K.Engel et.al.;J.Am Chem.Soc.107No.26(1985)p.8308

“Synthesis of aromatic schiff base oligomers at the air/water interface”

- 3) A.K.エンゲル他;第 35 回高分子学会年次大会 35 No.2 (1986)P.291

“水面上と累積膜中における芳香族ポリベンズイミダゾールの重縮合”

- 4) 讚井浩平他;機能材料 1987年1月号 P.14 “高分子累積膜”

その他多数の報告あり

2. 合成高分子の累積膜（アセタール化 PVA の累積膜）

両親媒性高分子の水面上展開による累積膜、高解像度電子線レジスト

研究成果の概要

1) アセタール化ポリビニルアルコール(PVA)の累積膜の作成

1. 両親媒性高分子であるアセタール化 PVA のメチレン側鎖長の異なるものを数種合成した。(x=70~80)(図 1)
2. 得られたポリマーをベンゼンに溶解後純水面上に展開。
3. 一定表面圧下で基板に累積し、均一な構造の LB 膜を作成。

2) アセタール化 PVA 累積膜の構造

1. 主鎖が親水性基、側鎖が疎水性基である両親媒性高分子の単分子膜を、基板を上下に移動させて作成した Y 型配向構造の累積膜
2. アセタール化 PVA は、水面上でピンホールのない均一な単分子膜を形成するので、オングストロームオーダーで膜厚制御が可能。

3) アセタール化 PVA 累積膜の特性

1. 電気的性質;良好な絶縁性
2. 電子線照射特性;ネガ型レジストで、高解像力を示す。例えば 1μm 以下のサブミクロンパターンを精度よく作成しうる。(写真)

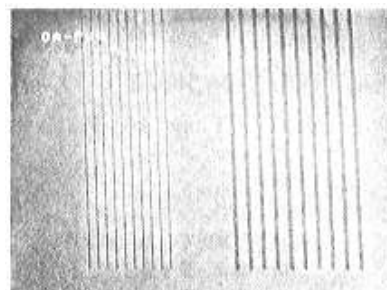
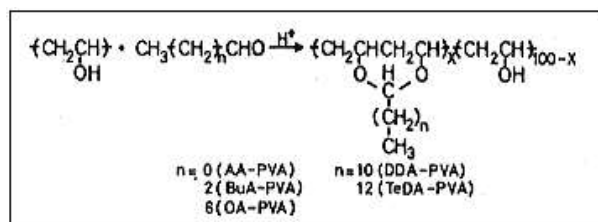


図 1 アセタール化 PVA の合成

写真 OA-PVA 膜のエッチングパターン

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 両親媒性高分子の高精度な配向構造を有する安定な LB 膜
- 2) 用途：絶縁膜、高解像度電離放射線レジストなどエレクトロニクス材料

特許出願

1) サブミクロンパターン形成法

特 願：昭 60-198479(昭 60.9.10) 特開昭 62-59951(昭 62.3.16)

出 願 人：新技術開発事業団、大日本印刷（株）

請求の概要：アセタール化 PVA 重合体を水面上に展開し、基板上に累積膜を形成した後、電子線照射、現像、エッチングを行ってサブミクロンパターンを形成する方法。

次の出願は本資料とは異なる新材料であるが、関連したレジスト材料なので紹介しておく。

2) 電離放射線感応ポジ型レジスト

特 願：昭 60-198478(昭 60.9.10) 特開昭 62-59950(昭 62.3.16)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：長鎖フロロアルキル基を有するフロロアルキルメタクリレートとアルキルメ
タクリレートとの重合体で分子量が1~100万である標記材料。

報告書他

- 1) 小口 清:緒方プロジェクト講演要旨集 1986年9月新技術開発事業団
“合成高分子の単分子膜とその累積膜”
- 2) 小口清他:日本化学会第 51 秋季年会(1985)P.881“アセタール化 PVA 単分子膜の累積及
び電子線照射特性”
- 3) 小口清他:Polym.J.18No.11(1986)P.887“LB films of poly(vinyl acetal)s”.
- 4) 讚井浩平他:機能材料 1987年1月号 P.14“高分子累積膜”
- 5) 小口 清 他 :Thin Solid Films,161P.305(1988)“Langmuir-Blodgett films of acetalized
polyvinyl alcohols”

3. 高分子の単分子粒子とその累積体

高分子の極限構造の追求、新しい機能性高分子材料

研究成果の概要

1つの分子を含む高分子単分子粒子の新しい製法を確立し、又得られた粒子が基板の上に累積出来ることを見出した。これは単分子粒子の研究のための基礎技術となりうる。

1) 製法

図1に示す様に、例えばベンゼンを溶媒とするポリスチレンの希釈溶液を、水面上に展開、乾燥して単分子粒子を得る。

2) 単分子粒子であることの同定

粒径分布を透過電顕で評価し、同定した。(写真)

3) 単分子粒子の基板への累積

水面上に生成した粒子を集め、疎水性の基板に定量的に累積可能。

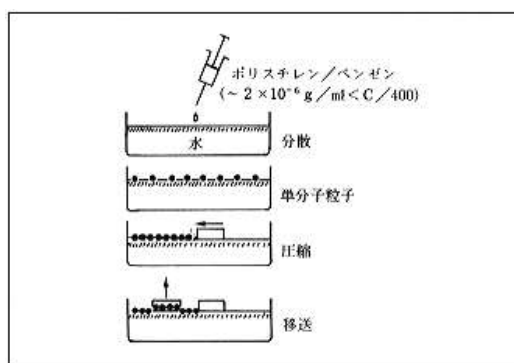
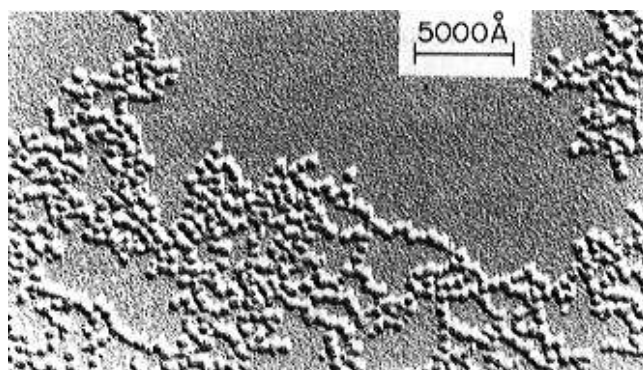


図1：製法の概要



写真：高分子の単分子粒子 分子量 5.48×10^6

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 高分子単分子粒子の製法とその粒子
- 2) 高分子単分子粒子の累積法とその累積体
- 3) 分子構造を精密に制御した各種機能材、分離膜などの製造のための基本技術として利用出来る。
- 4) バイオテクノロジー、ファインケミカルズ、バイオセンサー、エレクトロニクスなど利用範囲が広い。

特許出願

- 1) 高分子超微粒子とその複合体

特 願：昭 60-66556(昭 60.4.1) 特開昭 61-228025(昭 61.10.11)

出 願 人：新技術開発事業団、東レ(株)

請求の概要：特許に規定された濃度以下の高分子の希釈溶液をそれと親和性の低い下層液面に展開して、1つの分子から成る高分子超微粒子を作ること、及びそれらを累積して基板上に高分子超微粒子の複合体を作る方法とその物に関する。(高分子の濃度と高分子を展開する溶液の性状とが重要である。)

《外国出願》

- 1) “Ultra fine polymer particle, composite material thereof and methods of preparation thereof”
U.S.P.S.Ser, No. 841, 189 (1986.3.19 出願)
E.P.A. No. 86104298.4 (1986.3.27 出願) (英、仏、西独、スイス)
国内出願 昭 60-66556 と同じ

報告書他

- 1) 熊木治郎：緒方プロジェクトシンポジウム要旨集 P.8(昭 61.9) 新技術開発事業団 “高分子の単分子粒子とその累積体”
- 2) 熊木治郎：Macromolecule 19P.2258(1986)
- 3) 熊木治郎他：Macromolecules 21P.749(1988)
- 4) 熊木治郎：機能材料(昭 61.12) “高分子の単分子粒子とその累積体”

報告書他

- 1) 北山慎一郎他：第 31 回高分子討論会発表(1982 年 10 月 21 日)
「種々のマトリックス重縮合反応系における分子量及び分子量分布の制御」
- 2) 北山慎一郎他：第 32 回高分子討論会発表(1983 年 10 月 15 日)
「リン系縮合剤を用いた直接重縮合によるポリエステル合成」
- 3) S.Kitayama et.al：J.Polymer Sci.,Polym.Chem.Ed.22 865-867(1984)
“Molecular Weight Distribution of poly(p-phenylene terephthalamide)”
- 4) S.Kitayama et.al：ibid 22 2705-2712(1984)
“Synthesis of aromatic polyesters by direct polycondensation with triphenylphosphine dichloride”
- 5) 三浦公義他：Polymer Preprints,Japan32No.6(1983)p.1299
“リン系縮合剤を用いた直接重縮合によるポリアミド合成”

5. 光学分割用高分子吸着剤

光学異性体分離用吸着剤、ポリアミノ酸担持高分子吸着剤

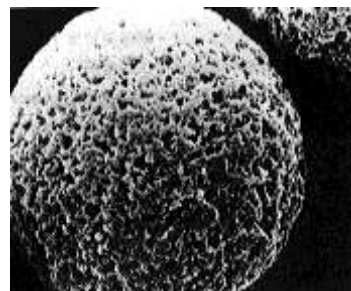
研究成果の概要

1) 製法

1. 光学異性体分割原理;ポリアミノ酸は(図 1)の様な対掌の右巻きと左巻きのヘリックス構造を持っている。斜線の側鎖間で形成される空間も対掌を形成し、光学異性体のどちらか一方に対し強い親和性を持つので、D、L 体を分離出来る。

2. 高分子吸着剤の合成

ポリスチレンビーズにポリグルタミン酸の誘導体を共有結合で固定し、高分子吸着剤(写真)が得られる。(図 2) アミノ酸誘導体の種類を変える、その側鎖を変えるなどで種々の光学異性体を分離しうる吸着剤を作ることが出来る。



写真：高分子吸着剤の外観

2) 光学異性体分離試験例

カラム法により次の様な分離係数(D、L 体のカラム保持時間比)が得られた。

(例 1)マンデル酸 分離係数 1.09

(例 2)各種ヒダントイン類 分離係数 1.17~1.78

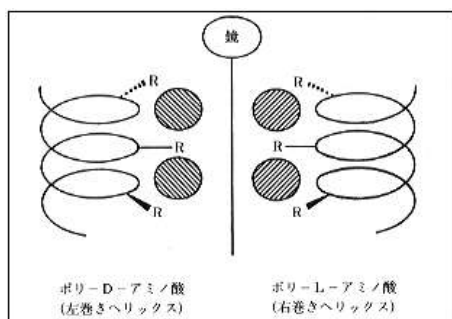


図 1：ポリアミノ酸による分割機構

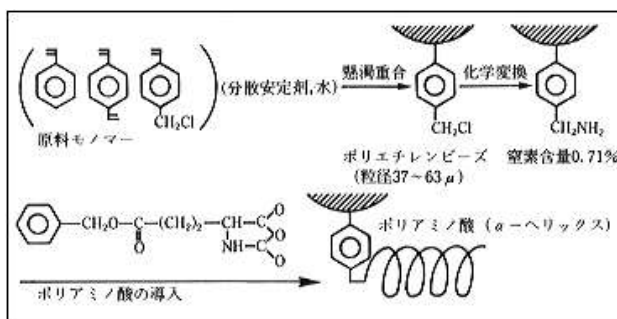


図 2：高分子吸着剤の合成法

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) ポリマー担体にアミノ酸系の特殊構造を有する機能団を固定した、光学異性体の分割機能を有するビーズ状新材料
- 2) 触媒機能と物質分離機能の両方を担持した高分子合成吸着剤
- 3) 用途：有効な光学活性物質のみ完全分離出来るので、医薬、農薬、食品工業など広い分野で使用出来る。

特許出願

1) 吸着剤

特 願：昭 59-044065(昭 59.3.9) 特開昭 60-193538(昭 60.10.2)

出 願 人：新技術開発事業団、三菱化成(株)

請求の概要：光学異性体の分離のための光学的に活性な合成ポリアミノ酸を構成成分として含む架橋ポリマーからなる吸着剤。合成ポリアミノ酸の一般式の規定。

2) 吸着剤

特 願：昭 59-144372(昭 59.7.13) 特開昭 61-25639(昭 61.2.4)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：1) の合成ポリアミノ酸のアミノ末端を保護したものを含む同様の吸着剤

・他に 3 件の関連出願がある。

3) 吸着剤の製造法

特 願：昭 61-85163(昭 61.4.15)

4) 吸着剤

特 願：昭 60-177499(昭 60.8.14)

5) グラフト重合体、グラフト重合体の製造方法及びグラフト重合体を含有する吸着剤

特 願：昭 60-194797(昭 60.9.5)

《外国出願》

1) Adsorbent

USP 4,694,044(Sept.15.'87) USP4,747,956(May.31.'88)

EPC(英、西独、仏、スイス)出願

国内出願 昭 59-044065 及び昭 59-144372 に同じ

報告書他

1) 木庭秀明：緒方プロジェクト講演要旨集 P.22(1986 年 9 月) 新技術開発事業団
“光学分割用高分子吸着剤”

2) H.Kiniwa：The 1986 Gordon Research Conference "Synthesis and evaluation of poly (alpha-amino acid) -immobilized polymer adsorbents for separation of racemic mixtures."

3) 木庭秀明他：分離技術 16No.6(1986) P.326 “高分子吸着剤による分割”

4) 木庭秀明他：第 34 回高分子討論会 34 No.35 (1985) P.1182 “光学分割用ポリアミノ酸担持高分子吸着剤の開発”

他多数の発表あり

6. 蛋白質吸着用高分子錯体

球状多孔質担体、生化学用吸着剤

研究成果の概要

1) 吸着作用の原理

図 1 の様に pH の変化にしたがって化学構造が変化し、タンパク質等の特異的な吸脱着を行う高分子錯体を作成した。

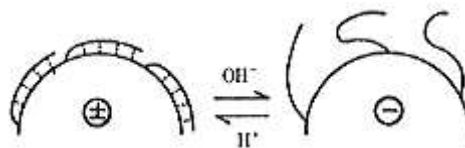
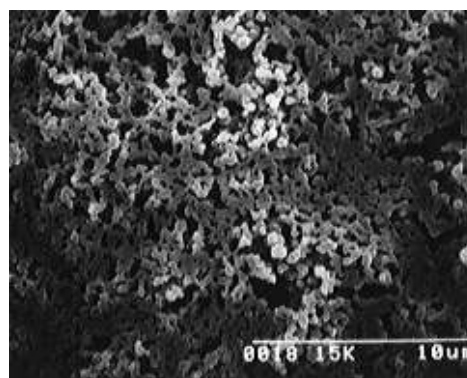


図 1 : pH の変化に伴う化学構造変化

2) 製法

この吸着剤は、ポリメタクリル酸(PMAA)をマトリックス部とし、ポリオキシエチレン(POE)鎖をグラフトさせた球状多孔質担体である。具体的には、POE 鎖長の異なるメトキシ POE メタクリレートマクロマー、メタクリル酸、架橋剤を適当な希釈剤、重合開始剤の存在下で懸濁重合を行う。右に SEM による構造写真を示す。



写真：高分子吸着剤

サンプル：P(MAA/MPOE_{n=23}MA/EGDM)

3) 性質及び応用

- ・ POE 鎖長と外部 pH 変化に伴う高分子錯体構造の安定性との関係が認められた。
- ・ 被分離タンパク質として BSA の吸脱着挙動が調べられた。適当な鎖長の POE マクロマーを用いることで、温和な条件でタンパク質を吸脱着出来ることがわかった。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) タンパク質等のクロマトグラフィ分離担体
- 2) タンパク質、酵素等の固定化担体

特許出願

- 1) 架橋高分子重合体からなる吸着剤

特 願：昭 59-085132(昭 59.4.28) 特開昭 60-232243(昭 60.11.18)

出 願 人：新技術開発事業団、(株) 資生堂

請求の概要：ポリオキシエチレン連鎖とポリメタクリル酸等のポリカルボン酸よりなる高分子錯体構造を有する吸着剤とその製法。

報告書他

- 1) 河野善行：緒方プロジェクト講演要旨集 P.20(1986年9月) 新技術開発事業団
「タンパク質吸着用高分子錯体」
- 2) 河野善行：高分子学会(昭 59.5.29)
「PMAA と POE 高分子錯体構造を有する架橋重合体のタンパク質吸着挙動」

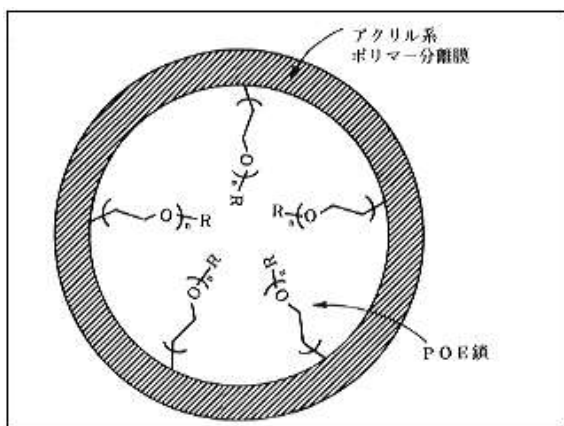
7. 人工ウレアーゼ

尿素選択吸着分離剤、人工固定化酵素の作成

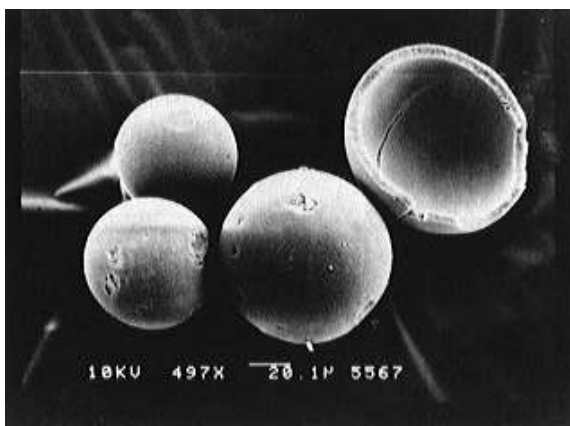
研究成果の概要

1) 尿素吸着剤の合成

油相としてアクリル系モノマー、水相にポリオキシエチレン誘導体モノマー(POE)溶液を用い、多重エマルジョン重合により、図及び写真の様な POE 鎖が内部に担持された中空微小球体(POE-MS)を合成した。MS は水・尿素など低分子のみ通過させ、尿素は POE により選択的に吸着される。尿素吸着能力は、POE-MS1g 当り最大 5mg である。



図：POE-MS



写真：尿素選択吸着剤の電子顕微鏡写真

2) 尿素分解剤の合成

Ni(II)錯体高分子が、尿素加水分解に対し触媒活性を示す事から、Ni 担持ポリマーを合成した。これは最大 15%の尿素を加水分解する能力がある。

3) 人工ウレアーゼの作成

上述の POE-MS と Ni 担持ポリマーとを組み合わせることにより、尿素を透過し、これを選択的に吸着し、更にこれを NH_3 と CO_2 に分解する人工ウレアーゼを作成することが出来る。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) ポリオキシエチレン担持中空微小球体
- 2) 尿素の選択的吸着剤
- 3) 尿素吸着剤と尿素分解剤とを固定化担体に組み合わせた人工腎臓、センサー等

特許出願

1) 尿素吸着剤

特 願：昭 60-171760(昭 60.8.6) 特開昭 62-33539(昭 62.2.13)

出 願 人：新技術開発事業団、花王(株)

請求の概要：内側にポリオキシアルキレングリコール誘導体を構成成分として含むポリマーを持ち、外側が尿素透過性重合体より成る中空微小球体

2) 高分子尿素吸着剤

特 願：昭 61-202661(昭 61.8.30)

出 願 人：1) に同じ

3) 金属錯体尿素分解樹脂

特 願：昭 61-202662(昭 61.8.30)

出 願 人：1) と同じ。

《外国出願》

1) Urea adsorbent

USP4677135(6.30.'87),4715961(12.29.'87)

EPC(英、西独、仏、スイス)出願

国内出願 昭 60-171760 に同じ

報告書他

1) 三島雅之：緒方プロジェクト講演要旨集 P.24(1986年9月) 新技術開発事業団
「人工ウレアーゼ」

2) 三島雅之：機能材料(1986年12月)「人工ウレアーゼ」

3) 三島雅之：日本化学会第51秋季年会発表(1985年)

「ポリエチレングリコール担持マイクロスフェアによる尿素吸着挙動」

8. 一次元（線状）グラファイト（炭素質繊維）

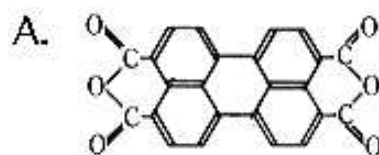
ポリペリナフタレンの合成とグラファイト化、導電性グラファイトウイスキー、特殊構造の炭素質繊維

研究成果の概要

1) 製法

1. ポリペリナフタレンの合成

3、4、9、10-ペリレンテトラカルボン酸 2 無水化物 (PTCDA) 右図 A. の高温気相重合によりポリペリナフタレン (PNN) 右図 B. を合成。これは、約 $0.2 \times 0.4 \mu\text{m}$ の 4 角形断面の繊維状ポリマーである。



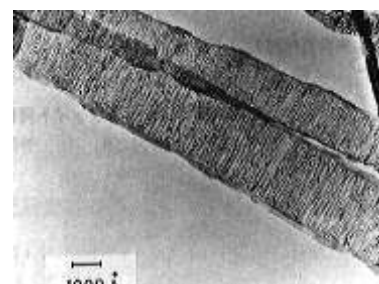
2. 一次元グラファイトの製造

PNN を約 2800DEG C の高温処理により 1 次元グラファイトを製造。形状は、 $100 \sim 400 \text{ \AA} \times 500 \sim 1000 \text{ \AA}$ の 4 角形断面で、グラファイト面を重ねた状態で繊維が成長 (写真)



2) 性状

1. 従来の炭素質繊維に比べ断面積が 1/100 以下の極めて細いウイスキーで、全体に極めて均一構造を持つ。
2. 電気伝導度; 繊維成長方向で $8,000 \text{ s/cm}$
3. 弾性率、引張り強度も従来法の炭素質繊維より優れている。



写真：グラファイト化した PNN 繊維の構造

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 従来にない特殊構造の炭素質繊維及びその焼成により製造されるグラファイト繊維
- 2) 極めて細いウイスキー状繊維で、ドーピングにより高い導電性を示す。
- 3) 用途：電導体、抵抗体、発熱体、電極材あるいは FRP、FRM などの複合材用強化材。

特許出願

下記の 1 が炭素質繊維の製法に関し、2 がそのグラファイト化に関する基本特許である。

1) 炭素質繊維の製造方法

特 願：第 1417176 号(昭 62.12.22) 特願昭 59-049167(昭 59.3.16)

出 願 人：新技術開発事業団、松下電器産業 (株)

請求の概要：芳香族 2 酸無水物又は加熱により芳香族 2 酸無水物を生成する化合物を Ar、 N_2 、 H_2 等のガスふん囲気中又は真空中で加熱気化させて気相成長させることにより、細くかつ均一な太さの炭素質繊維を 300~1000DEG C の低温で得る。

2) グラファイト質繊維の製造方法

特 願：第 1412360 号(昭 62.11.27) 特願昭 59-050850(昭 59.3.19)

出 願 人：新技術開発事業団、松下電器産業（株）

請求の概要：上記炭素質繊維を化学的に不活性なふん囲気中又は真空中で 2000～3000DEG
C で熱処理し、グラファイト質繊維を作る方法。

関連特許として下記のものがある。

3)炭素質繊維の製造法

特 許：第 1417177 号(昭 62.12.22) 特願昭 59-50849(昭 59.3.19)

4) 炭素質繊維の製造法

特 許：第 1460310 号(昭 63.9.28) 特願昭 59-118289(昭 59.6.11)

5) 電導性の優れた炭素質又はグラファイト質繊維の製造法

特 願：昭 59-175162(昭 59.8.24) 特開昭 61-05521

報告書他

1) 村上睦明：緒方ファインポリマープロジェクト講演要旨集 P.40(1986 年 9 月)

新技術開発事業団、「低次元グラファイト」

2) 村上睦明他：Mol.Cryst,Liq.Cryst.(1984 年 9 月)

「1次元グラファイトポリマー、ポリペリナフタレンの気相重合法による合成」

3) 村上睦明他：Applied Physics Letter(1985 年 3 月)

「グラファイト化ポリペリナフタレンウイスキーの構造」

4) 村上睦明他：J.Applied Phys.(1986 年 10 月)

「一次元グラファイト高分子ポリペリナフタレンの形態と構造」

その他多数の発表あり

9. グラファイトフィルム

大面積グラファイトフィルム、パイロポリマーの合成とそのグラファイト化

研究成果の概要

- 1) 製法 耐熱性縮合系高分子の高温処理によるグラファイトフィルムの製造
1. ポリ-p-フェニレン-1, 3, 4-オキサジアゾール(POD)フィルム A.を 1000DEG C で熱処理し、窒素を含むヘテログラファイト B.を製造。
2. ヘテログラファイト B.を 2800DEG C 以上に加熱し、グラファイトフィルム C.を製造。製造時の構造変化を図 1 に示す。このフィルムは 20~100Å の薄いグラファイトの積層したものである。外観を写真に示す。

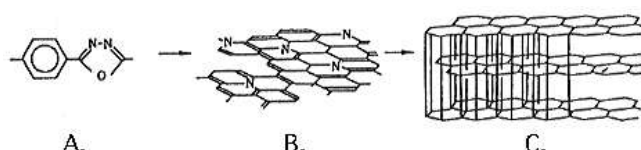


図 1：ポリオキサジアゾールを熱処理したときの構造変化

A.POD ポリマー、B.ヘテログラファイト、
C.グラファイトフィルム



写真：グラファイトフィルムの外観

- 2) グラファイトフィルムの性状
1. ヘテログラファイトフィルム B.の段階の電導度; $\sigma=10^3\text{Scm}^{-1}$ のオーダー
2. グラファイトフィルム
グラファイト結晶の ab 面が、ほぼ完全に水平方向に平行に並んだ層状構造で、100~2myum の厚さのフィルムが製造可能。電導度：異方性大で $\sigma=10^4\text{Scm}^{-1}$ のオーダー。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 初めて作られた大面積の導電性グラファイトフィルム
- 2) ほぼ完全なグラファイト結晶より成るフィルム
- 3) ホットプレス処理により厚いシート及びブロック状グラファイトの製造も可。
- 4) 用途：電極、発熱体、構造材、高温高圧機器用ガスケット、断熱材、耐食性シール材、電機用ブラシ、X線モノクロメーター、放射線光学素子など

特許出願

- 1) グラファイトの製造方法

特 願：昭 60-115415(昭 60.5.30) 特開昭 61-275114(昭 61.12.5)

出 願 人：新技術開発事業団、松下電器産業(株)

請求の概要：ポリフェニレンオキサジアゾール(POD)を 1600DEG C 以上で熱処理し、グラファイトに転換する方法。(フィルム、せんい、粉末など各種形状がつけられ

る)熱処理を加圧下で行ったり触媒元素の添加を行ったりすることの規定。

2) グラファイトの製造方法

特 願：昭 60-115416(昭 60.5.30) 特開昭 61-275115(昭 61.12.5)

出 願 人：新技術開発事業団、松下電器産業（株）

請求の概要：ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾビスチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾビスオキサゾール、ポリチアゾールを 1800DEG C 以上に加熱しグラファイトに転換する方法。

3) グラファイトフィルム及び繊維製造方法

特 願：昭 60-115417(昭 60.5.30) 特開昭 61-275116(昭 61.12.5)

出 願 人：新技術開発事業団、松下電器産業（株）

発明の概要：上述特許 1)~2)に記載の原料より作ったフィルム又は繊維を不活性ガス中で張力をかけつつ 400~700DEG C で熱処理し、しかる後 1600DEG C 以上の温度で熱処理しグラファイト化する方法。

(関連出願)

4) グラファイトフィルムの製造法 特願昭 60-115418(昭 60.5.30)特開昭 61-275117(昭 61.12.5)

5) 同上 〃昭 60-115419(〃) 特開昭 61-275118(昭 61.12.5)

6) 同上 〃昭 60-140207(昭 60.6.28)

7) 同上 〃昭 61-148265(昭 61.6.26) 特開昭 62-91414(昭 62.4.25)

8) 放射線光学素子 〃昭 60-227889(昭 60.10.15) 特開昭 62-87899(昭 62.4.22)

《外国出願》

1) Process for producing graphite.

USP 866,297 (5.23'86) EPC (英、仏、西独)カナダ、出願中

国内出願 昭 60-115415 及び昭 60-115416 と同じ。

2) 他 2 件 (1)と同じ出願国)

国内出願昭 60-115417、昭 60-140207 及び昭 60-227889 と同じ

報告書他

1) 村上睦明：Carbon'86(1986 年 6 月)「ポリオキサジアゾールの熱分解による高性能グラファイトの合成」

2) 村上睦明：Applied Phys.Letters(1986 年 7 月)「高性能グラファイトフィルム」

3) 安島広行：Applied Phys.Letters(1986 年 9 月)「ポリオキサジアゾールの熱分解により得られる新しいグラファイトフィルムの電気・熱特性」

4) 村上睦明：Synthetic Metals(1986 年 8 月)「ポリオキサジアゾールを用いた高電導性熱分解高分子と高性能グラファイトの作成」

その他多数の発表あり

10. ポリメタクロファンの合成

電導性高分子、結晶性高分子の合成

研究成果の概要

1) 製法

pi 電子の縦型相互作用に基づく電荷移動によるシクロファン系化合物の重合を行った。

ジヒドロメタシクロファン A.の酸化 2 量体を、不活性ふんい気中で 300~400DEG C の加熱処理によりポリメタシクロファン B.が得られる。

2) 形状

金色ウィスカー状結晶(写真)

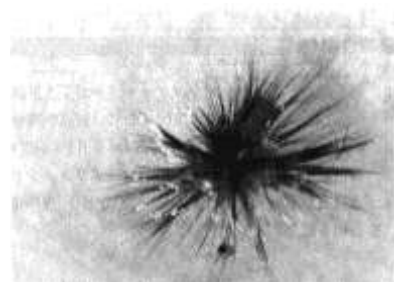
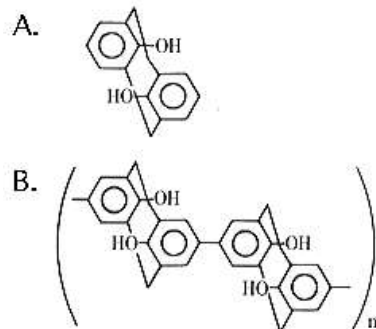
3) 電氣的性質等

電気伝導度 $\sigma = 10^{-9} \text{s/cm}$

硫酸蒸気によるドーピング処理で $\sigma = 10 \text{s/cm}$ に向上

1000DEG C の熱処理でも高い結晶性を保つ。

(参考)A.を酸化触媒で処理すると粉末状キノイド型ポリマーが得られる。しかし、この電導度はドーピング処理でも 10^{-5}s/cm 程度であった。



写真：ポリメタシクロファンの結晶

成果展開可能なシーズ、用途等

世界最初のシクロファンポリマーを合成。

結晶性、電導性($10^{-9} \text{s/cm} \sim 10^0 \text{s/cm}$ 但しドーピングにより)のウィスカー状ポリマー

粉状、電導性(ドーピング処理で 10^{-5}s/cm)のキノイド型シクロファンポリマーを合成。

各種センサー、電池材料、半導体封止材などの高分子半導体材料として利用される。軽量、安価加工性に富む高分子半導体材料。

特許出願

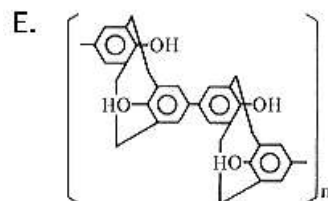
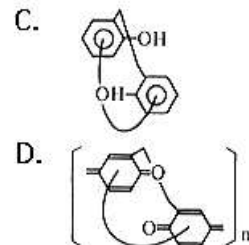
1) 共役高分子及びその製造法

特 願：昭 59-49168(昭 59.3.16)

特開昭 60-195124(昭 60.10.3)

出 願 人：新技術開発事業団、出光興産(株)

請求の概要：一般式 C.で示される化合物を触媒下酸化重合させ、D.で示されるシクロファン型分子を主鎖に含むキノイド構造を有する共役高分子とその製法。



2) 共役高分子とその製造法

特 願：昭 60-165759(昭 60.7.29) 特開昭 62-27422(昭 62.2.5)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：一般式 1.(上記)で示される化合物(ジヒドロメタシクロファン系)を太陽光及び酸素の存在下で酸化的に二量化させ更にこれを熱縮合させて得られる E.で示される共役高分子とその製法。

報告書他

- 1) 溝上恵彬：緒方ファインポリマープロジェクト講演要旨集 (1986 年 9 月)
新技術開発事業団「新しい結晶性高分子」
 - 2) 溝上恵彬他：高分子討論会(1984 年 9 月)「シクロファンポリマーの合成と性質」
 - 3) 吉村進他：ISCM'86(1986 年 6 月)「ポリメタシクロファン:新しい高分子共役系」
 - 4) 吉村進他：Synthetic Metals(1986 年 6 月)「真性電導性を示す共役高分子」
- その他多数発表あり

11. 黒鉛層間化合物

導電性フィルム

研究成果の概要

1) 製法

- ・ガラス管中にグラファイトフィルム(技術資料 C9 参照)と種々のインターカラントを真空封入し加熱。
- ・試験したインターカラントは 1.HNO₃、2.H₂SO₄、3.Br₂、4.CuCl₂である。
- ・製造条件:1,2,3.は真空排気した反応管中に夫々の蒸気を導入し室温で反応させた。4.は 500DEG C に加熱し反応させた。

2) 得られた層間化合物の性状

1. HN0₃、H₂SO₄、Br₂ の層間化合物

3 ステージの層間化合物が得られ、その電気伝導度は以下の如くであった。

HN0₃ sigma=2.5 × 10⁵s/cm

H₂SO₄ 〃 2.0 〃 〃

Br₂ 〃 1.4 〃 〃

尚グラファイトフィルムの電気伝導度は 10⁴s/cm オーダーで、図 1 に化合物挿入ステージの状況を示す。

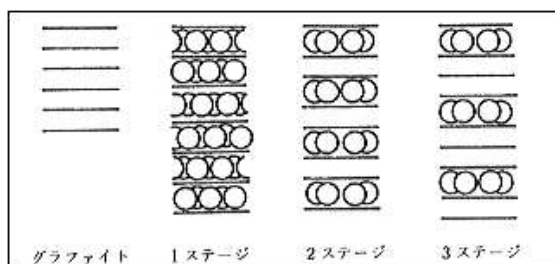


図 1：黒鉛層間化合物の層構造

2. CuCl₂ 層間化合物

7 日間の加熱で、2 ステージの層間化合物が得られた。

電気伝導度は、sigma=1.6 × 10⁵s/cm

空气中 300DEG C の加熱まで安定。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 高導電性のグラファイトフィルム
- 2) 用途：高電導材、電池材料、有機反応試薬及び触媒、潤滑材など。

特許出願

- 1) フィルム状グラファイト層間化合物及びその製造方法

特 願：昭 60-225997(昭 60.10.12) 特開昭 62-87407(昭 62.4.21)

出 願 人：新技術開発事業団、松下電器産業(株)

請求の概要：POD から製られたグラファイトフィルムのグラファイト層間にドナー型、アクセプター型又は共有結合型のインターカラントが挿入されたフィルム状層間化合物。

上記インターカラントの規定及び製造方法。

《外国出願》

- 1) Graphite intercalation compound film and method of preparing the same
USP 4,749,514(6.7.'88) EPC(西独、仏、英)出願
国内出願 昭 60-225997 に同じ

報告書他

- 1) 渡辺和広：緒方プロジェクト講演要旨集 P.42(1986年9月)新技術開発事業団
- 2) 村上睦明他：炭素材料学会(1985年12月)「縮合系高分子の熱処理によるグラファイトシート作成とインターカレーション」
- 3) 渡辺和広他：応用物理学会(1986年4月)「フィルム状グラファイトの作成とHNO₃層間化合物」
- 4) 〃：応用物理学会(1986年9月)「グラファイト-HNO₃層間化合物の高温安定性」
- 5) 〃：炭素材料学会(1986年12月)「CuCl₂層間化合物の合成と耐熱性」

12. 結晶性ポリ (alpha-ターチエニル) の合成

有機電導材料の製造、電解重合による結晶性高分子の製造、複素五員環化合物の電解重合ポリマー

研究成果の概要

1) 製法

1. 出発モノマー;重合位置に規則性を持たせるためチオフエンの 3 量体である alpha-ターチエニルを使用。
2. 電解重合;精製溶媒を用い不活性ふんい気下で Pt,ITO などを電極とした定電流電解法。
3. 重合条件とポリマー形状: 第 1 表の通り

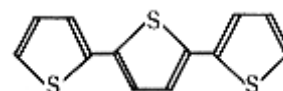
方法		製品		
電解質	溶剤	形態	化学式	電気伝導度 (Scm ⁻¹)
H ₂ SO ₄	CH ₃ CN	ゲル	C _{12.0} H _{7.2} S _{3.0} (SO ₄) _{0.51}	2.0 × 10 ⁻²
Bu ₄ NBF ₄	CH ₃ CN	粉末	C _{12.0} H _{6.9} S _{2.9} (BF ₄) _{0.45}	1.2 × 10 ⁻²
Bu ₄ NHSO ₄	NMP	フィルム	C _{12.0} H _{6.3} S _{3.0} (HSO ₄) _{0.03}	1.0 × 10 ⁻³

NNP=N-methyl 1-2-pyrrolidone

第 1 表: alpha-ターチエニルの電解重合

2) 製品

- ・形状重合条件の制御によりゲル(繊維状に近い)、パウダー、フィルムなど各種形態の製造が可能。
- ・電気伝導度重合ポリマーのまま: $\sigma = 10^{-2} \sim 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$
H₂SO₄ ドープしたもの: $\sigma = 10 \sim 10^0 \text{Scm}^{-1}$ (図 1)



成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 高結晶性の導電性高分子を高収率で得ることが出来る。
- 2) alpha-ターチエニルは原料として容易に安価に入手しうる。
- 3) ゲル、パウダー、フィルムなど各種形態のものが得られる。空气中で極めて安定である。
- 4) 用途: 電極、電池、表示素子、各種センサー材料、電子材料等

特許出願

1) 電導性高分子の製造方法

特 願: 昭 59-182875(昭 59.9.3) 特開昭 61-62520(昭 61.3.31)

出 願 人: 新技術開発事業団、日本合成ゴム (株)

請求の概要: チオフエンオリゴマー(alpha-ターチエニル、alpha-クォーターチエニル、alpha-クウィンクチエニル、alpha-セクシチエニル、2,2'-ジチエニルジア

セチレン,2,2'-ジチエニール-N-R-ピロールなどを電解重合法で重合させた電導性高分子の製造方法

2) 電導性高分子の製造方法

特 願：昭 59-182876(昭 59.9.3) 特開昭 61-62521(昭 61.3.31)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：上記チオフェンオリゴマーの重合体に各種ドーパントを化学的にドーブした電導性高分子の製造方法

報告書他

- 1) 勇元喜次:緒方プロジェクトシンポジウム講演要旨集 P.38(1986 年 9 月) 新技術開発事業団、「ポリ(alpha-ターチエニル)合成とその物性」
 - 2) 勇元喜次他:第 33 回高分子討論会(1984 年 9 月)「alpha-ターチエニルの電解重合とその物性」
 - 3) 勇元喜次他:Synthetic Metals(Proc.SynmetalsIII)(1985)「alpha-ターチエニルの電解重合で得られる新しいポリチオフェンの合成と電気物性
 - 4) 勇元喜次他:ICSM'86(1986 年 6 月)「2 価のアニオンドーパントによって生じたポリチオフェン及びポリピロール中のバイポラロン状態」
- その他発表あり

13. ポリ (チエニルピロール) の合成

電導性高分子材料の製造、電解重合による安定な電導性高分子材料の製造

研究成果の概要

1) 製法

1. チオフェンの誘導体図 1 より 2, 2'-チエニルピロール (T.P.) 図 2. を合成。

2. T.P. の Pt、ITO などを電極とした定電流並びに定電位電解法による重合。

2) 性状

1. 定電流電解重合によるポリ T.P.

重合反応の制御でドーパント含量を制御することが可能。

Ph-N₂ ソルベントで $\sigma=3.3\text{s/cm}$ の電導度のものが得られる。同一支持塩によるポリマー支持の比較では、ポリピロール、ポリチオフェンの σ は 10^{-1} オーダーであり、ポリ T.P. が 1 桁高い値を示す。又、高い電気応答性と大気下での安定性も有す。

2. 定電位電解重合によるポリ T.P.

ポリ T.P. フィルムの電導度は、電位によって変化し最大値は約 12s/cm 。

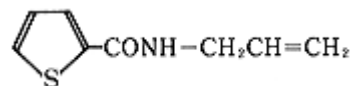


図 1: チオフェン

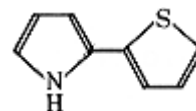


図 2: 2,2'-チエニルピロール (TP)

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 重合条件の制御によってチオフェン環とピロール環の 2 位、2' 位を結合させることで安定なポリマーが得られる。

2) $\sigma=10^0\sim 1\text{s/cm}$ オーダーの導電性ポリマーを電解重合により合成することが出来た。

3) 電池、ECD ディスプレー素子等の表示材料への利用

4) 耐熱性高分子フィルムとして、電子材料、導電性被覆材などへ

特許出願

1) 複素五員環式化合物重合体

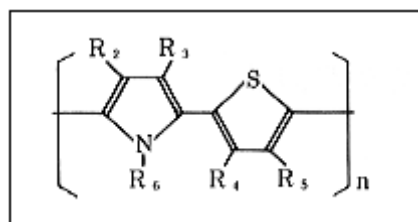
特 願: 昭 61-10215(昭 61.1.22) 特開昭 62-169820(昭 62.7.27)

出 願 人: 新技術開発事業団、住友化学工業 (株)

請求の概要: チオフェン環とピロール環が各々 2 位及び

2' 位で直接結合した構造のチエニルピロール系化合物の重合体。

一般式中の R の規定を含む。(図 3)



《外国出願》

1) Five membered heterocyclic compound polymer and preparation thereof.

米国出願 003,772(1.'16.'87)西独出願中

国内出願 昭 61-10215 に同じ

報告書他

1) 内藤茂樹：緒方ファインポリマープロジェクトシンポジウム要旨集 P.12(1986)

2) 内藤茂樹他：日本化学会第 52 年春季年会発表(1986 年 4 月)

「有機電解高分子(1)、ポリチエニルピロールフィルム合成、物性」

3) 内藤茂樹他：Speciality Polymer'86(1986 年 8 月)

「チオフェンとピロールの共重合体ーポリチエニルピロールの電気化学的合成」

4) 内藤茂樹：Synth.Metals(1986 年 10 月)「ポリチエニルピロールの合成及び特性」

5) 〃：ICSM'86(1986 年 6 月)「ポリチエニルピロールの合成及び物性」

6) 内藤茂樹他：J.Chem.Soc.Chem.Commun.1348(1986)