

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-56864

(P2008-56864A)

(43) 公開日 平成20年3月13日(2008.3.13)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 33/06	(2006.01)	CO8L 33/06	4J002
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2006-238368 (P2006-238368)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成18年9月1日(2006.9.1)	(74) 代理人	100102668 弁理士 佐伯 憲生
		(72) 発明者	河内 岳大 愛知県名古屋市守山区吉根字長廻間324 7-111 ラ・プリミエール201号
		(72) 発明者	熊木 治郎 愛知県名古屋市緑区旭出2-1501-2
		(72) 発明者	大越 研人 愛知県春日井市不二町3-4-1 コージ ーコートA-201

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレン高分子複合体とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】

本発明は、フルーレンを化学修飾すること無しに、難溶性であるフルーレンを相分離することなく合成高分子中に均一に多量に分散させたフルーレン含有高分子材料、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】

本発明は、合成高分子とフルーレンとの複合体とその製造法に関する。特にシンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー、又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーのらせんコンフォメーションの内部にフルーレンを包接したフルーレン高分子複合体、及びその製造法に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーの内部にフラレンを包接させてなるフラレン含有高分子複合体。

【請求項 2】

フラレンが、シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーのらせん構造に包接されたものである請求項 1 に記載のフラレン含有高分子複合体。

【請求項 3】

シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマーが、シンジオタクチックポリメチルメタクリレートである請求項 1 又は 2 に記載のフラレン含有高分子複合体。

【請求項 4】

フラレン含有高分子複合体が、それぞれの単体とは異なる融点、及び/又はそれぞれの単体とは異なる結晶構造を持つことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフラレン含有高分子複合体。

【請求項 5】

フラレンの含有量が、1 重量% 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフラレン含有高分子複合体。

【請求項 6】

フラレンが、炭素数 60 以上のフラレンである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のフラレン含有高分子複合体。

【請求項 7】

シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーと、フラレンを共通溶媒に溶解させた後、溶媒を除去することからなるフラレン含有高分子複合体を製造する方法。

【請求項 8】

シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーの良溶媒であり、当該ポリマーの溶液が時間経過又は温度変化でゲル化することを特徴とする溶媒を共通溶媒として用いる請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

フラレン、シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマー、及びフラレンをそれぞれ別の溶媒に溶解した後、両者を混合させた後、溶媒を除去することからなるフラレン含有高分子複合体を製造する方法。

【請求項 10】

溶媒又は共通溶媒が、トルエン、1, 2 - ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、ベンゼン、酢酸ブチル、及びジメチルホルムアミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種又はこれらの混合物である請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、合成高分子とフラレンとの複合体とその製造法に関する。特にシンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー、又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーのらせんコンフォメーションの内部にフラレンを包接したフラレン高分子複合体、及びその製造法に関する。

【背景技術】**【0002】**

フラレンは化学的、熱的に安定な球状分子であり、光エネルギーを吸収し易い、良好な電子受容性を示す、高いラジカル補足能を有する等の特徴がある。電子移動能を利用したエネルギーデバイス分野、感光性を利用した電子材料分野、樹脂やフィルムへの添加に

10

20

30

40

50

よる熱特性や機械特性を利用した材料への応用など、ナノテクノロジーの中心材料として多くの用途分野への適用が活発に行なわれている。

フラーレンを産業用の材料として用いる場合には、フラーレンを分散させるために高分子材料との複合化が重要となり、多くの検討が行なわれている。例えば、フラーレンを種々の合成高分子にドーブすることで、電気特性、光特性、磁気的特性、機械特性、熱安定性等が劇的に変化することが報告されている（非特許文献1参照）。

【0003】

しかしながら、フラーレンは凝集力が強く、一般にフラーレンと高分子を混合するだけでは、フラーレンは高分子中で相分離して不定形の凝集体を形成してしまい、高濃度で配合することは困難であり、フラーレンの優れた電気、光、磁気特性を高度に活用することができない。そこで、フラーレンを高濃度で溶解させ、規則正しい構造に配列するために、フラーレンの化学修飾や高分子に化学結合させることが検討されて来た（非特許文献2参照）。例えば、フラーレンに（メタ）アクリロイル基などの不飽和結合を有する基を導入して、これを共重合させる方法（特許文献1及び2参照）、フラーレン化合物とヘテロ環を側鎖に有する高分子化合物とをディールスアルダー反応させることによりフラーレン含有高分子化合物とする方法（特許文献3参照）、ポリエチレングリコールのポリマー鎖セグメントをコア部とし、ポリ（メタクリル酸アルキルアミノエチル）のポリマー鎖セグメントをシェル部とするブロックコポリマーをベースとする微小粒子にフラーレンを内包させる方法（特許文献4参照）、ポリチオフェン、ポリピロール又はポリフランから選ばれる立体規則性ポリマーと、エステル基、イミノ基、アルキル基、アラルキル基、チオフェニル基から選ばれた官能基を少なくとも1つ以上含有する基で変性されたフラーレン変性物とを含有してなる電荷輸送性複素環高分子からなる固体層を有する光電変換素子に関するもの（特許文献5参照）、重合性単量体残基にアルキル化されたフラーレン結合させ、これを共重合してなるフラーレン共重合体に関するもの（特許文献6参照）などが報告されている。

これらの方法は、化学結合などでフラーレンを高分子中に固定化しようとするものであるが、このためには繁雑な化学反応が必要であり、必然的にコストが高くなるという問題があった。

【0004】

また、近年になって、天然物由来の高分子であるシゾフィランは、フラーレン等をらせん構造の内側に取り込むことが報告されてきた（非特許文献3参照）。しかし、どのような機構で取り込まれるか、また他の材料においてもフラーレンの取り込みが可能であるかということについては言及されておらず、しかも非特許文献3の方法は、天然物由来の高分子であるシゾフィランを使用するものであり、天然高分子では加工性や安定性に課題があり、産業用の材料としての応用には制約が多い。

一方、シンジオタクチックポリメタクリル酸メチル（以下、*st*-PMMAと表記する。）はトルエン中で18/1程度のゆるく巻いたらせん構造を取り、その内側の直径約1nmの空間にトルエンやアセトンなどの低分子の溶媒分子を取り込んだらせん構造を形成して、ゲル化・結晶化することが知られている。この*st*-PMMA-溶媒複合体はその溶媒を除去すると、*st*-PMMAがらせん構造を保持できなくなり、結晶構造が壊れ、アモルファスになることも報告されている（非特許文献4、5参照）。

【0005】

【特許文献1】特開平8-283199号公報

【特許文献2】特開平8-239209号公報

【特許文献3】特開平9-188726号公報

【特許文献4】特開2005-113090号公報

【特許文献5】特開2005-116617号公報

【特許文献6】特開2006-56966号公報

【非特許文献1】C. Wang, et al., Prog. Polym. Sci. 29, 1079 - 1141, 2004

【非特許文献2】Ball, Z. T.; Sivula, K.; Frechet, J. M. J., Macromolecules 2006,

10

20

30

40

50

39, 70 - 72.

【非特許文献3】池田, 伊藤ら, 第55回高分子年次大会予稿集, 第1888頁.

【非特許文献4】Kusuyama, H.; Takase, M., et al, Polymer 1982, 23, 1256 - 1258.

【非特許文献5】Kusuyama, H.; Miyamoto, N., et al., Polymer 1983, 24, 119 - 122.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、フラレンを化学修飾すること無しに、難溶性であるフラレンを相分離することなく合成高分子中に均一に多量に分散させたフラレン含有高分子材料、及びその製造方法を提供する。さらに、本発明は、フラレンが高分子の分子鎖の方向に一次的に規則的に配列したフラレン含有高分子材料、及びその製造方法を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、高分子材料にフラレンを含有させたフラレン含有高分子複合体を形成させる方法を検討してきたが、フラレンは凝集力が強く、フラレンを化学修飾や表面処理することなく、フラレンを単独でそのまま高分子材料に大量に分散させることは極めて困難であった。本発明者らは、さらに鋭意検討してきたところ、驚くべきことに、シンジオタクチックポリメタクリレートや、シンジオタクチックポリアクリレートと、フラレンを溶媒中で混合すると、これらの高分子材料が大量のフラレンをその内部に分散して包含する結晶性の錯体を形成することを見出した。さらに、本発明者らは、この機構を検討してきたところ、シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマーやシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーは緩いらせん構造を有しており、このらせん構造の内部にフラレンが包接され、大量のフラレンが安定に分散されていることがわかった。

20

即ち、本発明は、らせん構造を有する合成高分子化合物のらせん構造に、フラレンを包接させて、大量のフラレンを当該合成高分子化合物中に含有させることができることを見出したことに基づくものである。

したがって、本発明は、らせん構造を有する高分子化合物の内部にフラレンを包接させてなるフラレン含有高分子複合体に関するものであり、より詳細には、シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーの内部にフラレンを包接させてなるフラレン含有高分子複合体に関する。

30

また、本発明は、シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーと、フラレンを共通溶媒に溶解させた後、溶媒を除去することからなるフラレン含有高分子複合体を製造する方法に関する。

さらに、本発明は、フラレン、シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマー、及びフラレンをそれぞれ別の溶媒に溶解した後、両者を混合させた後、溶媒を除去することからなるフラレン含有高分子複合体を製造する方法に関する。

また、本発明は、前記した本発明のフラレン含有高分子複合体を含有してなる工業製品に関する。

40

【0008】

本発明をより詳細に説明すれば、以下のとおりとなる。

(1) シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーの内部にフラレンを包接させてなるフラレン含有高分子複合体。

(2) フラレンが、シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーのらせん構造に包接されたものである前記(1)に記載のフラレン含有高分子複合体。

(3) シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマーが、シンジオタクチックポリメチルメタクリレートである前記(1)又は(2)に記載のフラレン含有高分子複合体。

50

(4) フラーレン含有高分子複合体が、それぞれの単体とは異なる融点、及び/又はそれぞれの単体とは異なる結晶構造を持つことを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載のフラーレン含有高分子複合体。

(5) フラーレンの含有量が、1重量%以上である前記(1)~(4)のいずれかに記載のフラーレン含有高分子複合体。

(6) フラーレンが、炭素数60以上のフラーレンである前記(1)~(5)のいずれかに記載のフラーレン含有高分子複合体。

(7) シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーと、フラーレンを共通溶媒に溶解させた後、溶媒を除去することからなるフラーレン含有高分子複合体を製造する方法。

(8) シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーの良溶媒であり、当該ポリマーの溶液が時間経過又は温度変化でゲル化することを特徴とする溶媒を共通溶媒として用いる前記(7)に記載の方法。

(9) フラーレン、シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマー、及びフラーレンをそれぞれ別の溶媒に溶解した後、両者を混合させた後、溶媒を除去することからなるフラーレン含有高分子複合体を製造する方法。

(10) 溶媒又は共通溶媒が、トルエン、1,2-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、ベンゼン、酢酸ブチル、及びジメチルホルムアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種又はこれらの混合物である前記(7)~(9)のいずれかに記載の方法。

(11) シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーの内部にフラーレンを包接させてなるフラーレン含有高分子複合体を含有してなる工業製品。

【0009】

本発明は、フラーレンが、らせん構造を有する合成高分子化合物のらせん構造の中に包接されることを初めて見出したことを特徴とするものであり、そして、当該らせん構造へフラーレンを包接させることにより、当該合成高分子化合物の中に大量のフラーレンを安定に分散させることができ、安定に大量のフラーレンが分散されたフラーレン含有高分子複合体を提供することができることを初めて見出したものである。

次に、本発明を図面に基づいてより具体的に説明する。

図1は、本発明のフラーレン含有高分子複合体の製造方法を、高分子化合物としてシンジオタクチックポリメチルメタクリレート(以下、st-PMMAという。)を用いた例でより具体的に説明したものである。C60フラーレンのトルエン溶液(図1の(a))の中に、st-PMMAを添加し、これを加熱攪拌した後、室温まで放置するとゲル化する(図1の(b))。このゲルを遠心分離することによりC60フラーレンを包接したst-PMMAを製造することができる(図1の(c))。図1の(c)の下は、C60フラーレンを包接したst-PMMAのらせん構造を模式的に示したものである。フラーレンは、高分子化合物が形成するらせん構造の中に1次元的に直線上に配列している。

次に本発明者らは、st-PMMAに対してどのくらいのフラーレンが包接されるかを検討した。図2は、st-PMMA添加量に対して取り込まれたC60フラーレンの量をプロットしたものである。C60フラーレンのトルエン溶液(濃度2mg/mL)1mLに、st-PMMAを所定量添加し、ゲル化させた。得られたゲルを遠心分離によりポリマー部と上澄み部に分離し、上澄み部に残ったC60フラーレンを紫外可視吸収スペクトルにより定量することで取り込まれたC60フラーレンの量を算出して、図2に示すグラフにプロットした。図2のグラフから、溶媒にトルエンを用いた場合、約10重量%のフラーレンを取り込むことができることがわかる。

【0010】

次に得られるゲルについて検討した。

重トルエン中で調製したst-PMMA-C60フラーレンのゲルの25及び100

10

20

30

40

50

における¹H-NMRスペクトル(ポリマー濃度10mg/mL、C60フラレン濃度2mg/mL)を測定した。その結果を図3の(A)に示す。図3の(A)中の*で示されるシグナルは溶媒に由来するものである。100における均一溶液状態ではポリマーのNMRシグナルが観測されるが、25に降温によりゲル化が起こるとシグナルが観測されなくなった(図3の(A)参照)。

そこで、本発明者らは、ポリマーのシグナル強度を温度に対してプロットし、ゲル化温度を測定した。昇温時及び降温時における各温度のポリマーの-CH₃基のNMRのシグナル強度(I)を測定し、ゲル化が起こっていない均一溶液状態である110におけるNMRのシグナル強度(I₀)に基づいて、ゲル化しているst-PMMAのユニットの割合を次の計算式により算出した。

$$\text{ゲル化しているst-PMMAのユニットの割合} = (1 - I / I_0)$$

この結果を図3の(B)に示す。図3の(B)の横軸は温度()を示し、縦軸はゲル化しているst-PMMAのユニットの割合の比を示す。グラフ中の左側(原図では黒)はC60フラレンを添加していないst-PMMAゲル化の場合を示し、右側(原図では赤)はst-PMMA-C60フラレンのゲル化の場合を示す。それぞれの黒丸印()は昇温時の測定結果を示し、白丸印()は降温時の測定結果を示す。この結果、st-PMMA-C60フラレンのゲルはC60フラレンを加えない場合よりも約20ほどゲル化温度が高温側にシフトしていることがわかった(図3の(B)参照)。このことは、トルエンのみを取り込んだst-PMMAゲルよりもC60フラレンを取り込んだゲルの方が安定であることを示しており、C60フラレンが単なる挟雑物として存在しているのでは無いことを示している。

【0011】

次にst-PMMA-C60フラレン複合体のフィルムを作成して観察した。

このフィルムを光学顕微鏡で観察した結果を図4に図面に代わるカラー写真で示す。図4の(a)、(c)、及び(e)は光学顕微鏡写真であり、(b)及び(d)は偏光顕微鏡写真である。図4の(a)及び(b)は、C60フラレンを含有していないst-PMMAフィルムの場合であり、(c)及び(d)はst-PMMA-C60フラレン複合体のフィルムの場合であり、(e)はイソタクティックポリメチルメタクリレート(以下、it-PMMAという。)に4.8重量%のC60フラレンを添加した場合のものである。各写真のスケールバーは200μmを示す。

この結果、st-PMMA-C60フラレン複合体のフィルムでは、ポリマーとC60フラレンが複合体を形成しているため、C60フラレンの含量が25.2重量%と高濃度にも関わらず、溶媒を除去しても相分離は見られなかった(図4の(c)参照)。また、st-PMMA-C60フラレン複合体のフィルムの偏光顕微鏡による観察では、複屈折が見られ、複合体が結晶化していることが示された(図4の(d)参照)。

次に、得られたst-PMMA-C60フラレン複合体のフィルム示差走査熱量測定(DSC)を行った。この結果を図5に示す。図5の(a)は、トルエンから作成したst-PMMAのフィルムの場合を示し、図5の(b)は、トルエンから作成したst-PMMA-C60フラレン複合体のフィルム(C60フラレンの含量11.7重量%)の場合を示し、図5の(c)はトルエン/1,2-ジクロロベンゼン(以下、DCBと略す。)混合溶媒から作成したst-PMMA-C60フラレン複合体のフィルム(C60フラレンの含量25.2重量%)のそれぞれのDSCの測定結果を示す。トルエンから作成したst-PMMA-C60フラレン複合体のフィルムでは、224.9に複合体の結晶構造の融解によると思われる吸熱ピークが示された(図5の(b)参照)。これは、C60フラレンを包接してst-PMMAがらせん構造を形成しているため、溶媒を除去してもらせん構造が壊れず、結晶構造を保持していたものと考えられる。また、トルエン/DCB混合溶媒から作成したst-PMMA-C60フラレン複合体のフィルムの場合では、ガラス転移点はほとんど観測されなくなり、結晶融解の吸熱ピークのHが増加した(図5の(c)参照)。C60フラレンの含量が増加することで、複合体の結晶化度が増加したためであると考えられる。

10

20

30

40

50

さらに、得られたフィルムのX線回折を測定した。結果を図6に示す。図6の(a)はトルエンから作成したst-PMMAフィルムの場合を示し、図6の(b)はトルエンから作成したst-PMMA-C60フラレン複合体のフィルム(C60フラレンの含量11.7重量%)の場合を示し、図6の(c)はトルエン/DCB混合溶媒から作成したst-PMMA-C60フラレン複合体のフィルム(C60フラレンの含量25.2重量%)の場合を示し、図6の(d)はトルエン溶液から析出させたC60フラレン単体の場合をそれぞれ示す。この結果、st-PMMA-C60フラレン複合体のフィルムでは結晶構造に由来する反射が観測された(図6の(b)、及び(c)参照)。X線回折の回折パターンはst-PMMAフィルムの場合(図6の(a)参照)やC60フラレン単体の場合(図6の(d))とは異なっており、st-PMMA-C60フラレン複合体が、これらとは全く異なるものであることが示された。

10

【0012】

次にst-PMMA-C60フラレンを水面に展開し、単分子膜一層(LB膜)を作成し、原子間力顕微鏡(AFM)による観察を行なった。その結果を図面に代わるカラー写真で図7に示す。図7の(A)の左側は、st-PMMA-C60フラレン複合体のLB膜(10mN/m)の低倍AFM像(高さ像、サイズ:2 μ m \times 2 μ m)を示し、右側は左側の写真の赤線の部分に沿って測定した高さのプロファイルを示している。図7の(B)の左側は同じサンプルを高倍で観察した高さ像(サイズ:75nm \times 75nm)を示し、その右側はその位相像を示している。図7の(B)の右上は、位相像に基づく結果を模式的に示したものである。原子間力顕微鏡像からは、5nm程度の厚さのC60フラ

20

レンの凝集体以外に、厚み1nm以下の均一な結晶構造が観察できた(図7の(A)参照)。st-PMMA単体及びC60フラレン単体ではこのような結晶構造は観測されず、st-PMMA-C60フラレン複合体の単分子膜の結晶構造であると考えられ、この結晶構造中にC60フラレンが包接されて配列している。

次に、st-PMMA-C60フラレン複合体の分子動力学の計算を行った。この結果を図8の模式図で示す。図8の(a)は1回転あたり9.2オングストローム(A)のらせんピッチで10回転させたst-PMMA180量体のらせんの内部に、C60フラレンを9.2オングストローム間隔で10個配置した初期構造のモデルを示し、その右側は内部のC60フラレンのみを書き出して示した。図8の(b)は、初期構造モデルから温度10Kで時間100ps後の計算結果を示し、図8の(c)は、さらに温度40

30

【0013】

このように、本発明は、フラレンを安定に、かつ大量に分散して含有することができるフラレン-高分子複合体を提供するものである。

本発明におけるフラレンとしては、一般的にフラレンと称される範疇に属するものであれば如何なるものでもよく、例えばC60フラレン、C70フラレン、C74フラレン、C76フラレン、C78フラレン、C82フラレンなどが挙げられる。これらのフラレンは、化学修飾、表面処理、フラレン内部への気体や金属を内包したものであってもよい。これらの処理を施したフラレン、金属等を内包したフラレン、及び高次フラレンを用いたものも、本発明に包含される。ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスや、リチウム、カルシウムなどの金属原子を内包するフラレンは、光学的性質及び/又は電気的性質に優れるフラレンとして知られており、このような不活性ガスや金属原子を内包するフラレンの使用が好ましい。

40

本発明における高分子としては、らせん構造にフラレンを取り込むことができる合成可能な高分子が挙げられる。好ましい合成高分子としては、シンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマーやシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマー(両者を併せ、以下、st-PMMA_sと表示する。)が挙げられる。st-PMMA_sにおけるエステ

50

ルとしては、炭素数 1 から 30、好ましくは 1 から 20、1 から 10、さらには 1 から 5 の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。これらのアルキル基は、アルコキシ基、ハロゲンなどの汎用されている置換基で置換されていてもよい。また、高分子の立体規則性はシンジオタクチック 3 連子含量 (r r 含量) で 60% 以上が好ましく用いられる。シンジオタクチックが高いほどポリマーがらせん構造をとり易く、取り込むフラレン含量が増加するので好ましい。より好ましくは r r 含量 80% 以上、さらに好ましくは 90% 以上、最も好ましくは 93% 以上である。

本発明の効果を損なわない範囲であれば共重合体を使用してもよく、その構造は、ランダム、ブロック、グラフト共重合体でもよい。また、2 種以上のポリマーをブレンドして用いてもよい。

また、本発明のフラレン含有高分子複合体は、原料であるフラレン、高分子、各々の単体と異なる融点を持ち、その結晶構造も異なっているので、その生成は、種々の分析手法により容易に確認することができる。例えば、示差走査熱量計 (D S C) による融点の測定、X 線回折による結晶構造の解析、偏光顕微鏡による結晶相の観察、原子間力顕微鏡 (A F M) による結晶表面の観察などにより確認することができる。

【 0 0 1 4 】

本発明のフラレン含有高分子複合体のフラレンの含有量としては、らせん構造に包接されているものであれば特に制限はなく、僅かな含有量であっても前記した種々の分析手法のいずれかにより確認することができる場合には、本発明のフラレン含有高分子複合体に包含されるものになる。好ましい含有量としては、ポリマーとの総重量に対して 1% 以上が挙げられ、さらに効果を確実にするため、好ましくは 2% 以上、更に好ましくは 5% 以上の含有があれば良い。一方、上限については、多いほど好ましく、限定を要しない。

さらに、本発明のフラレン含有高分子複合体の単分子膜 (L B 膜) の A F M 観察、ならびに分子動力学計算による構造の安定性の検証から、本発明のフラレン含有高分子複合体は、高分子らせん内部にフラレンが 1 次元的に配列していることが示された。したがって、本発明は、ポリマーのらせん軸に沿ってフラレンが一次元的に配列したフラレン含有高分子複合体を提供するものでもある。

【 0 0 1 5 】

本発明のフラレン含有高分子複合体を製造する方法としては、らせん構造を有する合成高分子化合物、好ましくはシンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーと、フラレンを共通溶媒に溶解させた後、溶媒を除去する方法が挙げられる。より具体的には、フラレンを溶解した溶液に、らせん構造を有する合成高分子化合物、好ましくはシンジオタクチックポリメタクリレート系ポリマー又はシンジオタクチックポリアクリレート系ポリマーを添加し、これらを加熱溶解させた後、これを室温付近まで冷却してゲル化させ、これを遠心分離などにより溶媒と分離することからなる方法が挙げられる。また、ポリマーとフラレンを混合する順番は限定されない。ポリマーの溶液に後からフラレンを可溶化、もしくはフラレンの溶液を添加してもよい。さらに、ポリマーを溶媒に加熱溶解させ、室温まで冷却してあらかじめゲル化させた後にフラレン溶液を添加してもフラレン含有高分子複合体を得ることが可能である。

この方法における溶媒としては、フラレン及びポリマーを溶解することができる溶媒であれば、特に限定されるものではないが、好ましい溶媒としては、例えば、トルエン、1, 2 - ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、ベンゼン、酢酸ブチル、ジメチルホルムアミドなどの 1 種またはこれらの混合物が挙げられる。

これらを加熱する温度としては、これらが溶解する温度であれば充分であり、例えば、60 から 150 程度であり、溶媒の沸点までの任意の温度を設定することができる。使用される溶媒の量としては、加熱溶解の後の冷却により、ゲル化又は固体状となる量であればよく、多量に使用することもできるが、溶媒の除去に労力を必要するの、できるだけ少量とするのが好ましい。

10

20

30

40

50

さらに、フラレンの包接量を増やす手段として、フラレンの溶解度の高い溶媒と、ポリマーの溶解度の高い溶媒を組み合わせ、それぞれ別の溶媒に溶解した後、両者を混合させた後、溶媒を除去する方法も可能である。例えば、フラレンの溶解度が高いジクロロベンゼンにフラレンを、ポリマーの溶解度の高いトルエンにポリマーを、それぞれ溶解した後、両者を混合、高濃度のフラレンを含有するフラレン高分子複合体を得ることもできる。この場合のジクロロベンゼンとトルエンの体積比は、ジクロロベンゼン対トルエン = 5 / 95 から 85 / 15 が好ましく、更に好ましくは 10 / 90 から 55 / 45 である。

本発明のフラレン含有高分子複合体は、結晶性の錯体として得ることができるので、遠心分離や濾過などにより、これを溶媒と分離することができる。また、溶媒の除去により、溶媒を分離してもよいが、この場合には未包接のフラレンが混入することもあるので、必要により、さらに精製するのが好ましい。

10

【0016】

本発明のフラレン含有高分子複合体は、通常の高分子材料と同様に、膜状（フィルム状）などに成形することができる。また、単分子膜（LB膜）とすることも可能である。

本発明のフラレン含有高分子複合体は、機能性のフラレンを含有するものであり、当該フラレンの光学的性質や電気的性質などの機能を発現させることができる高分子材料として応用することができる。例えば、光電変換素子、レジスト材料、量子ドット素子などの工業製品として利用することができる。

20

【発明の効果】

【0017】

本発明のフラレン含有高分子複合体は、安定に、かつ大量に、しかも一次元的な配列でフラレンを分散して含有することができる高分子材料であり、高分子材料として任意の形状に成形可能であるから、光電変換素子、レジスト材料、量子ドット素子等の工業製品として用いることができる。また、本発明のフラレン含有高分子複合体は、大型の製造設備なしに簡便かつ安価に製造することができ、フラレンを用いる各種の分子素子を簡便で、かつ安価で、しかも大量の容易に製造することができる。

【0018】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

30

【実施例1】

【0019】

シンジオタクチックポリメタクリル酸メチル（以下、st-PMMAと標記）と[60]フラレン（以下、C60フラレンと標記）を原料とするフラレン含有高分子複合体の製造

C60フラレンのトルエン溶液（1mg/mL、図1の（a）参照）1mLに、st-PMMA（数平均分子量46万、シンジオタクチック3連子含量（rr含量）93.5%）10mgを加え、110℃に加熱して均一溶液とした。

この溶液は、このまま、室温まで徐冷するとゲル化が起こる（図1の（b）参照）。このゲルを遠心分離（1700gで10分間（gは重力加速度））により沈降させると、上澄み液は無色透明で、下層のゲル部のみが濃紫色に着色していた（図1の（c）参照）。この濃紫色の着色は、st-PMMAとC60フラレンが錯体を形成していることを示しており、これを確認するために、添加するポリマー量と、取り込まれるC60フラレン量の関係について紫外可視分光光度計を用いて調べた。

40

ポリマー添加量の増加に従い、上澄みに残存するC60フラレン濃度が減少し、ゲルに取り込まれるC60フラレン量が増加していた。ポリマー濃度10mg/mL、C60フラレン濃度2mg/mLにおいてはst-PMMA10mgあたり約1.3mgのC60フラレンが取り込まれていることがわかった（図2参照）。この結果より、ゲル中にフラレンが取り込まれていることが確認できた。

さらに、本発明者らは以下に述べる結果から、C60フラレンが単なる夾雑物として

50

ではなく、s t - P M M Aらせんの内孔に包接された複合体を形成していることを確認した。

【実施例 2】

【0020】

s t - P M M A - C 6 0 フラーレン複合体のゲルの熱安定性について

重水素置換トルエン中で形成させた s t - P M M A - C 6 0 フラーレン複合体のゲル (s t - P M M A 濃度 1 0 m g / m L 、 C 6 0 フラーレン濃度 2 m g / m L) の熱安定性を、¹H - N M R により調べた。高温の均一溶液状態ではポリマーの N M R シグナルが観測されるが、降温によりゲル化が起こると当該シグナルが観測されなくなる (図 3 の (A) 参照) 。

そこで、ポリマーのシグナル強度を温度に対してプロットし、ゲル化温度を見積もったところ、s t - P M M A - C 6 0 ゲルは C 6 0 フラーレンを加えない場合よりも約 2 0

ほどゲル化温度が高温側にシフトしていることがわかった (図 3 の (B) 参照) 。この結果は、トルエンのみを取り込んだ s t - P M M A ゲルよりも C 6 0 フラーレンを取り込んだゲルの方が安定であることを示しており、C 6 0 フラーレンが単なる挟雑物として存在しているのでは無いことを示している。

【実施例 3】

【0021】

トルエンと 1 , 2 - ジクロロベンゼンを溶媒とする s t - P M M A - C 6 0 フラーレン複合体のゲルの製造

1 , 2 - ジクロロベンゼン (以下、D C B と標記する。) を溶媒に用いることで、C 6 0 フラーレン濃度が高い条件で s t - P M M A をゲル化させることができる (D C B の C 6 0 フラーレン溶解度はトルエンの約 1 0 倍) 。しかしながら、D C B のみでは包接される C 6 0 フラーレン量は減少したので、トルエンと D C B の混合溶媒について検討した。結果を次の表 1 に示す。

【0022】

10

20

【表 1】

表 1. トルエン/DCB 混合溶媒中での *st*-PMMA による C₆₀ の包接^a

run	溶媒混合比 ^b	C ₆₀ 添加量 [mg]	ポリマーに取り込まれた C ₆₀ 量 ^c [mg]
	toluene/DCB		
1	100/0	2.0	1.32
2	95/5	2.9	1.73
3	90/10	3.8	1.88
4	80/20	5.6	2.65
5	70/30	7.4	2.98
6	60/40	9.2	3.34
7	50/50	11.0	3.37
8	40/60	12.8	1.70
9	30/70	14.6	1.37
10	20/80	16.4	1.57
11	10/90	18.2	0.98
12	0/100	20.0	1.12
13	0/100 ^d	2.0	0.28

^a *st*-PMMA (数平均分子量 = 460000, *rr* 含量 = 93.5%) 10 mg, 溶媒 1 mL.

^b C₆₀/トルエン溶液(2 mg/mL)と C₆₀/DCB 溶液(20 mg/mL)を混合して調整.

^c *st*-PMMA 10mg 中に包接された C₆₀ 量.

^d 濃度 2mg/mL の C₆₀/DCB 溶液を用いた.

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

C₆₀ フラーレンのトルエンと DCB の混合溶液は、C₆₀ フラーレン/トルエン溶液 (2 mg/mL) と C₆₀ フラーレン/DCB 溶液 (20 mg/mL) を適宜混合して作成した。*st*-PMMA (数平均分子量 46 万、シンジオタクチック 3 連子 (*rr* 含量) 93.5%) 10 mg に、C₆₀ フラーレン混合溶液 1 mL を加えた後、110 に加熱して均一溶液とした。室温まで徐冷してゲル化させ、トルエンと DCB を溶媒とする *st*-PMMA-C₆₀ フラーレン複合体ゲルを作成した。得られたサンプルを遠心分離 (1700 g で 10 分間) によりゲル部と上澄み部に分離し、上澄み部の紫外可視吸収スペクトルを測定することでゲルに取り込まれた C₆₀ 量を算出した。

この結果、トルエンのみでは取り込まれる C₆₀ フラーレンの量は、ポリマー 10 mg あたり 1.32 mg にしかならないが、C₆₀ フラーレンの DCB 溶液を混合することで C₆₀ フラーレン濃度を上げることができ、それに従い取り込まれる C₆₀ フラーレンの量も増加し、トルエン/DCB = 50/50 (v/v) ではポリマー 10 mg あたり 3.37 mg の C₆₀ フラーレンを取り込んでいることがわかった。

【 実施例 4 】

【 0 0 2 4 】

st-PMMA-C₆₀ フラーレン複合体フィルムの製造

C₆₀ フラーレンのトルエン溶液 (濃度 2 mg/mL) からポリマー濃度 10 mg/mL で *st*-PMMA-C₆₀ フラーレン複合体ゲルを調製した。トルエンでゲルを洗浄することで過剰量の C₆₀ フラーレンを除去した。得られたゲルを室温で 12 時間、さらに 160 で 12 時間減圧乾燥を行ない、溶媒を除去し、C₆₀ フラーレンの含量が 11.7 重量% の *st*-PMMA-C₆₀ フラーレン複合体フィルムを製造した。同様に、包接される C₆₀ フラーレンの量が増加するトルエン/DCB 混合溶媒を用いて、C₆₀ フラーレンの含量 25.2 重量% の *st*-PMMA-C₆₀ フラーレン複合体のフィルムを製

造した。

得られたフィルムの光学顕微鏡観察を行なったところ、*s t*-PMMA-C60フラレン複合体フィルムでは、ポリマーとC60フラレンが複合体を形成しているため、C60フラレン含量25.2重量%と高濃度にも関わらず、溶媒を除去しても相分離は見られなかった(図4の(c)参照)。また、*s t*-PMMA-C60フラレン複合体のフィルムの偏光顕微鏡観察を行ったところ、複屈折が見られ、複合体が結晶化していることが示された(図4の(d)参照)。

次に、フィルムの示差走査熱量測定(DSC)を窒素雰囲気下、昇温速度10 /分で行った。トルエンから作成した*s t*-PMMA-C60フラレン複合体のフィルム(C60フラレン含量11.7重量%)では、224.9 に複合体の結晶構造の融解によると思われる吸熱ピークを示した(図5の(b)参照)。C60フラレンを包接して*s t*-PMMAがらせん構造を形成しているため、溶媒を除去してもらせん構造が壊れず、結晶構造を保持していたものと考えられる。さらに、トルエン/DCB混合溶媒から作成した*s t*-PMMA-C60フラレン複合体のフィルム(C60フラレン含量25.2重量%)では、ガラス転移点はほとんど観測されなくなり、結晶融解の吸熱ピークのHが増加した(図5の(c)参照)。C60フラレン含量が増加することで、複合体の結晶化度が増加したためであると考えられる。

さらに、得られたフィルムのX線回折を測定したところ、*s t*-PMMA-C60フラレン複合体フィルムでは結晶構造に由来する反射が観測された(図6の(b)、及び(c)参照)。得られた回折パターンは公知の*s t*-PMMA-溶媒複合体(非特許文献4参照)、及びC60フラレン単体(図6の(d)参照)とは異なっており、*s t*-PMMAとC60フラレンとの複合体が形成していることが示された。

【0025】

比較例1

C60フラレンを含まない他は実施例1と全く同様の方法で、*s t*-PMMAゲルをトルエン中で作成した。これを室温で12時間、さらに160 で12時間減圧乾燥することでトルエンを除去し、C60フラレンを含まない*s t*-PMMAフィルムを調製した。この、*s t*-PMMAゲルから作成したフィルムの偏光顕微鏡観察を行ったところ、複屈折性を示さなかった(図4の(b)参照)。次に、フィルムの示差走査熱量測定(DSC)を窒素雰囲気下、昇温速度10 /分で行なった。*s t*-PMMAフィルムは126.7 にガラス転移点のみを示した(図5の(a)参照)。トルエンを除去することで*s t*-PMMAがらせん構造を保持できず、結晶構造が残っていないためと考えられる。また、得られたフィルムのX線回折を測定したところ、*s t*-PMMAフィルムはアモルファスハローのみを示した(図6の(a)参照)。

【0026】

比較例2

トルエン中においてらせん構造を形成しないイソタクチックPMMA(*i t*-PMMA)を用いて、*i t*-PMMA-C60フラレンフィルムを作成した。C60フラレンのトルエン溶液(濃度2mg/mL)0.5mLに*i t*-PMMA(数平均分子量49万、イソタクチック3連子(mm含量)97.5%)20mgを室温で溶解させた。*i t*-PMMAではゲル化は起こらず、溶液が得られた。室温減圧下で溶媒を除去し、C60フラレン含量4.8重量%の*i t*-PMMA-C60フラレンのフィルムを得た。

得られたフィルムの光学顕微鏡観察を行ったところ、*i t*-PMMA-C60フラレンは複合体を形成していないため、C60フラレン含量4.8重量%でも相分離が起こり、C60フラレンの析出が観測された(図4の(e)参照)。

【実施例5】

【0027】

水面上での*s t*-PMMA-C60フラレン複合体を形成した。*s t*-PMMA-C60フラレン複合体は水面上の単分子膜でも形成可能であった。*s t*-PMMAとC60フラレン複合体の希薄ベンゼン混合溶液(*s t*-PMMA濃度6.6x10⁻³mg

10

20

30

40

50

/ mL、C60 フラーレンの濃度 7.3×10^{-4} mg/mL) を水面に展開し、圧縮後マイカ基板上に単分子膜一層 (LB 膜) を移しとり、原子間力顕微鏡観察を行なった。図 7 にその原子間力顕微鏡像を示している。5 nm 程度の厚さの C60 フラーレンの凝集体以外に、厚み 1 nm 以下の均一な結晶構造が観察できた。st-PMMA 単体および C60 単体ではこのような結晶構造は観測されず、st-PMMA-C60 フラーレン複合体単分子膜の結晶構造であると考えられ、この結晶構造中に C60 フラーレンが包接されて配列している。

【実施例 6】

【0028】

st-PMMA-C60 フラーレン複合体の動力学計算を行なった。st-PMMA らせん内に C60 フラーレンが包接された構造の安定性について、分子動力学計算による検証を行なった。st-PMMA-溶媒複合体で報告されている結晶構造を基に st-PMMA のらせん構造を作成し、その内部に C60 フラーレンを 0.92 nm 間隔で配置した初期モデルを構築した (図 8 の (a) 参照)。この初期モデルから温度 10 K で時間 100 ps (図 8 の (b) 参照)、さらに温度 400 K で時間 1 ns (図 8 の (c) 参照)、分子動力学計算を行ったが、st-PMMA らせん内に C60 フラーレンを包接した構造を保持しており、この構造が安定であることが示唆された。

10

【産業上の利用可能性】

【0029】

本発明のフラーレン含有高分子複合体は、安定に、かつ大量に、しかも一次元的な配列でフラーレンを分散して含有することができる高分子材料であり、高分子材料として膜状 (フィルム状) などの任意の形状に成形可能であるから、光電変換素子、レジスト材料、量子ドット素子等の工業製品として用いることができ、産業上の利用可能性を有する。

20

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図 1】図 1 は、C60 フラーレンのトルエン溶液 (a)、トルエン中で製造した本発明の st-PMMA-C60 フラーレンゲルの遠心分離前 (b)、及び遠心分離後 (c) の状態を示した図面に代わる写真である。

【図 2】図 2 は、st-PMMA 添加量に対して取り込まれた C60 フラーレンの量をプロットしたグラフである。

30

【図 3】図 3 は、(A) 重トルエン中で調製した本発明の st-PMMA-C60 フラーレンゲルの 25 及び 100 における、ポリマー濃度 10 mg/mL、C60 フラーレン濃度 2 mg/mL での $^1\text{H-NMR}$ スペクトルである。* で示したシグナルは、溶媒由来のシグナルである。(B) ゲル化している MMA ユニットの割合を測定温度に対してプロットしたグラフである。右側 (赤) で示したプロットが本発明の st-PMMA-C60 フラーレンのゲルのもので (: 降温測定, : 昇温測定)、黒で示したプロットが C60 フラーレンを添加していない st-PMMA ゲルのもの (: 降温測定, : 昇温測定) である。

【図 4】図 4 は、st-PMMA フィルム (a) 及び (b)、本発明の st-PMMA-C60 フラーレン複合体フィルム (C60 フラーレン含量 25.2 重量%) (c) 及び (d)、並びに it-PMMA-C60 フラーレンフィルム (C60 含量 4.8 重量%) (e) の光学顕微鏡写真。(a)、(c) 及び (e) はオープンニコル、(b) 及び (d) はクロスニコル下で撮影。スケールバーは 200 μm である。

40

【図 5】図 5 は、(a) トルエンから作成した st-PMMA フィルム、(b) トルエンから製造した本発明の st-PMMA-C60 フラーレン複合体フィルム (C60 フラーレン含量 11.7 重量%)、及び (c) トルエン/DCB 混合溶媒から製造した本発明の st-PMMA-C60 フラーレン複合体フィルム (C60 フラーレン含量 25.2 重量%) の DSC 測定結果。サンプル約 6 mg をアルミニウム製容器に入れ、窒素雰囲気下、室温から 300 までを昇温速度 10 / 分で測定を行った。また、Tg はガラス転移点、Tm は結晶の融点、Hm はその融点における融解エンタルピーを示している。

50

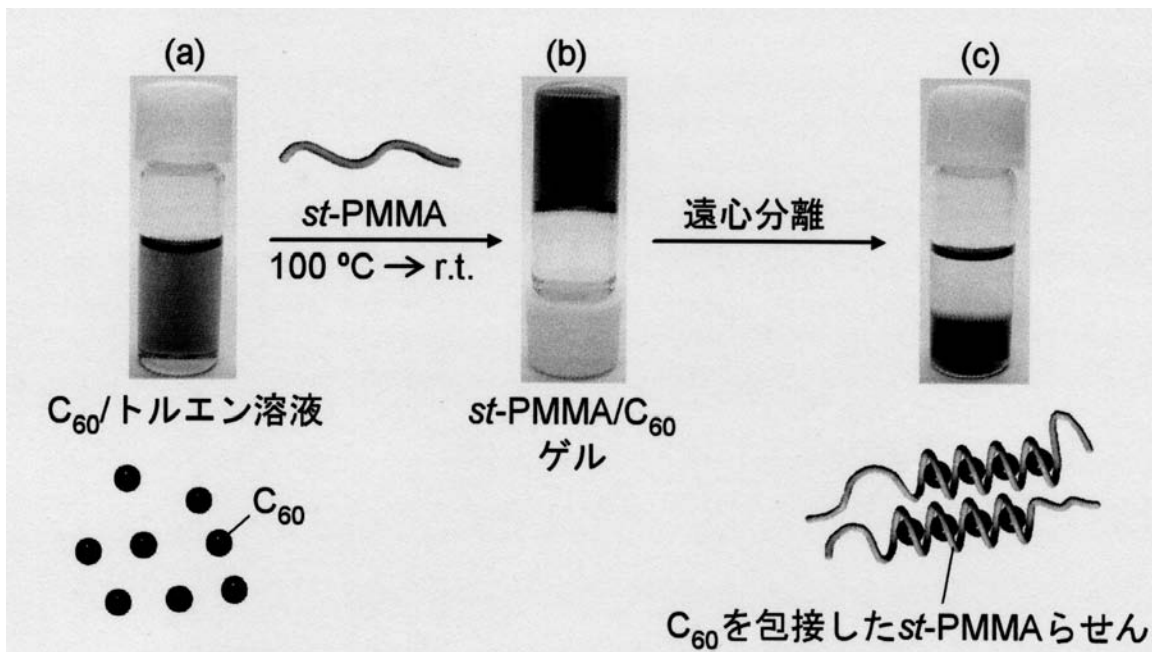
【図6】図6は、(a)トルエンから作成した st -PMMAフィルム、(b)トルエンから製造した本発明の st -PMMA-C60フラレン複合体フィルム(C60フラレン含量11.7重量%)、(c)トルエン/DCB混合溶媒から製造した本発明の st -PMMA-C60フラレン複合体フィルム(C60フラレン含量25.2重量%)、及び(d)トルエン溶液から析出させたC60フラレン単体のX線回折の測定結果を示す。

【図7】図7は、(A)本発明の st -PMMA-C60フラレン複合体のLB膜(10mN/m)の低倍AFM像(高さ像、サイズ:2 μ m \times 2 μ m)(左)と赤線に沿って測定した高さプロファイル(右)、(B)同じサンプルを高倍で観察した高さ像(サイズ:75nm \times 75nm)(左)と位相像(右)を示す図面に代わる写真である。

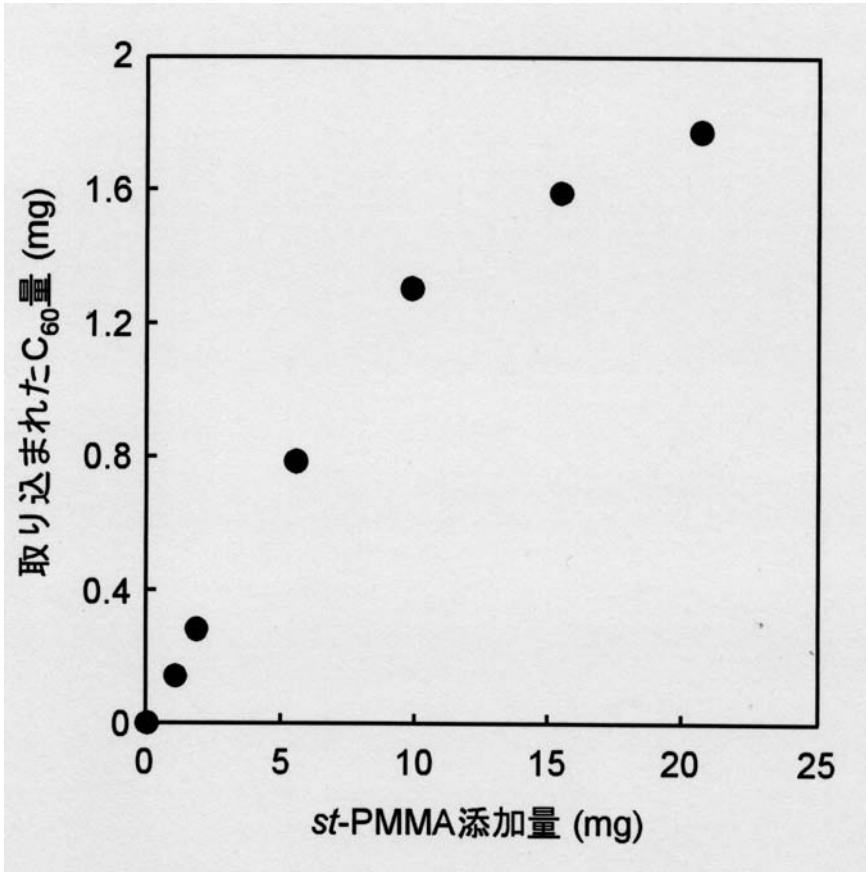
【図8】図8は、 st -PMMA-C60複合体の分子動力学計算の結果を模式的に示したものである。(a)1回転あたり9.2オングストロームのらせんピッチで10回転させた st -PMMA180量体のらせんの内部に、C60フラレンを9.2オングストローム間隔で10個配置した初期構造モデルで、その右側には内部のC60フラレンのみを書き出している。(b)初期構造モデルから温度10Kで時間100ps後の計算結果。(c)さらに温度400Kで時間1ns後の計算結果。原子数(3305原子)、体積を一定とし、時間刻み幅0.5fsで計算を行なっている。

10

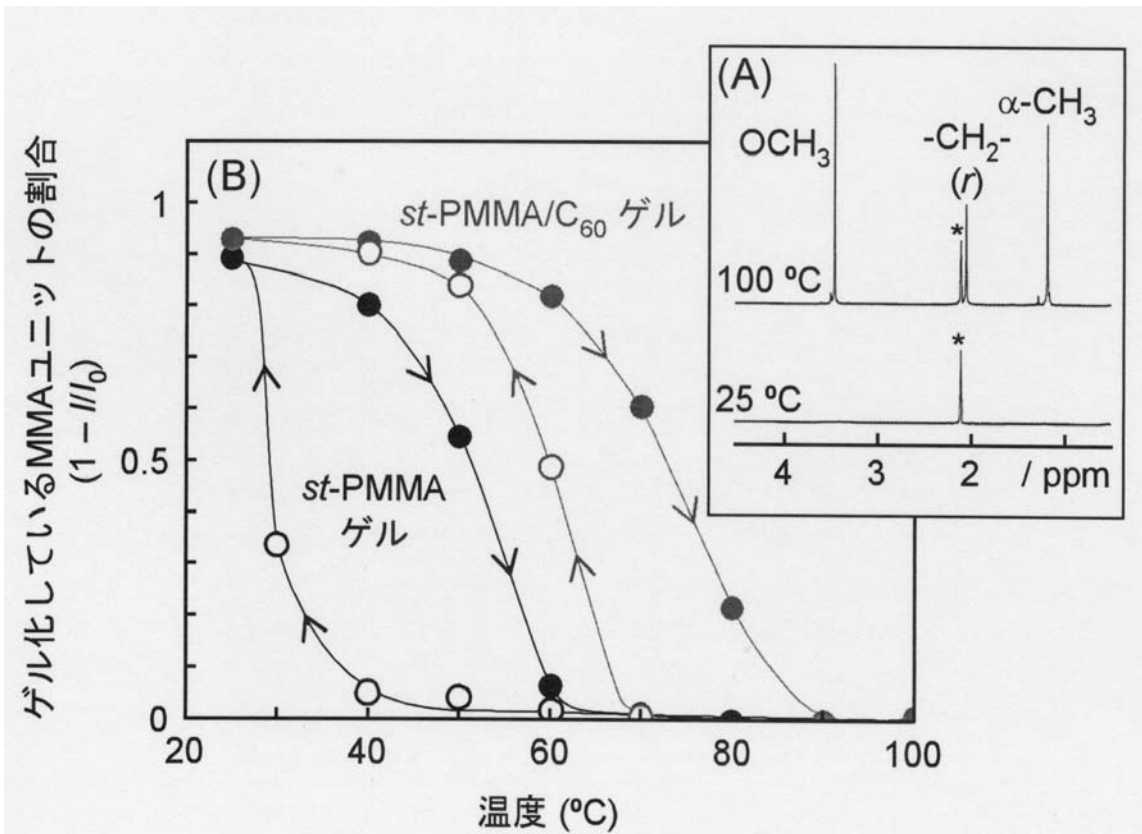
【図1】



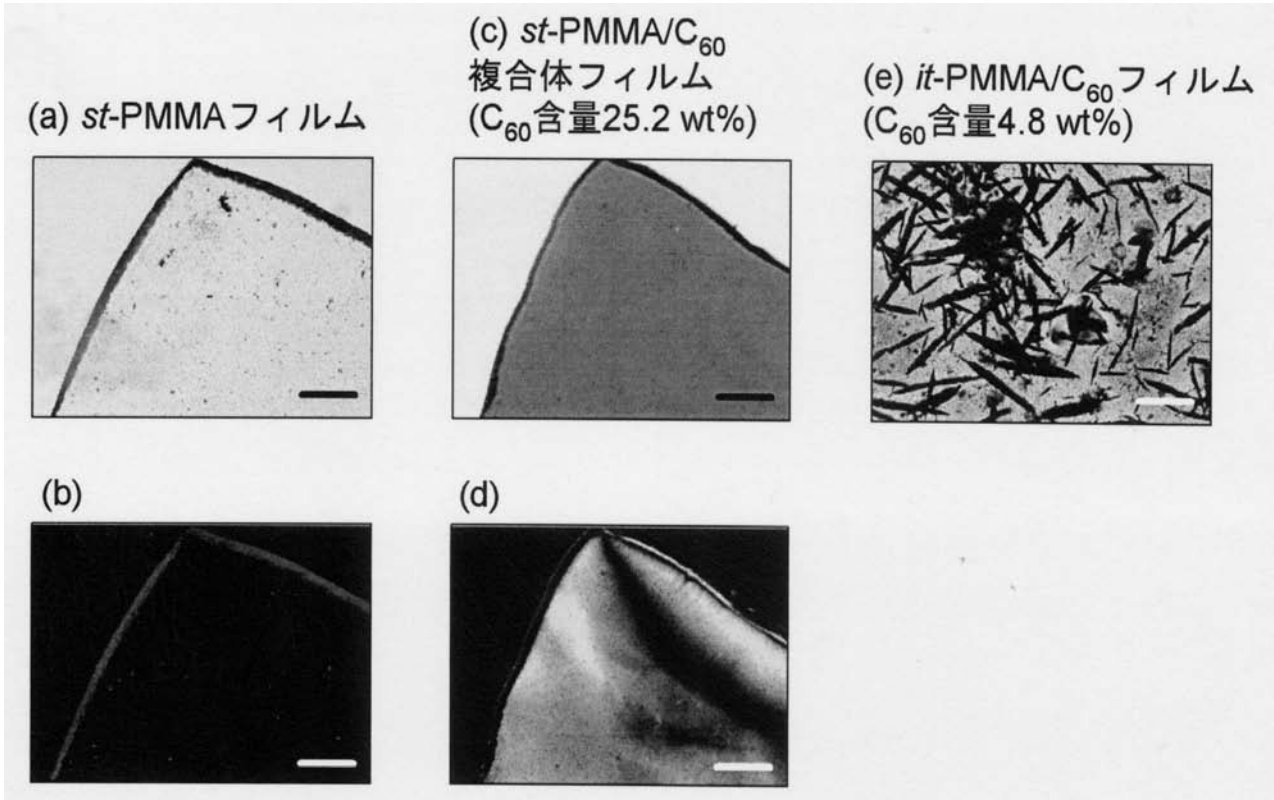
【図2】



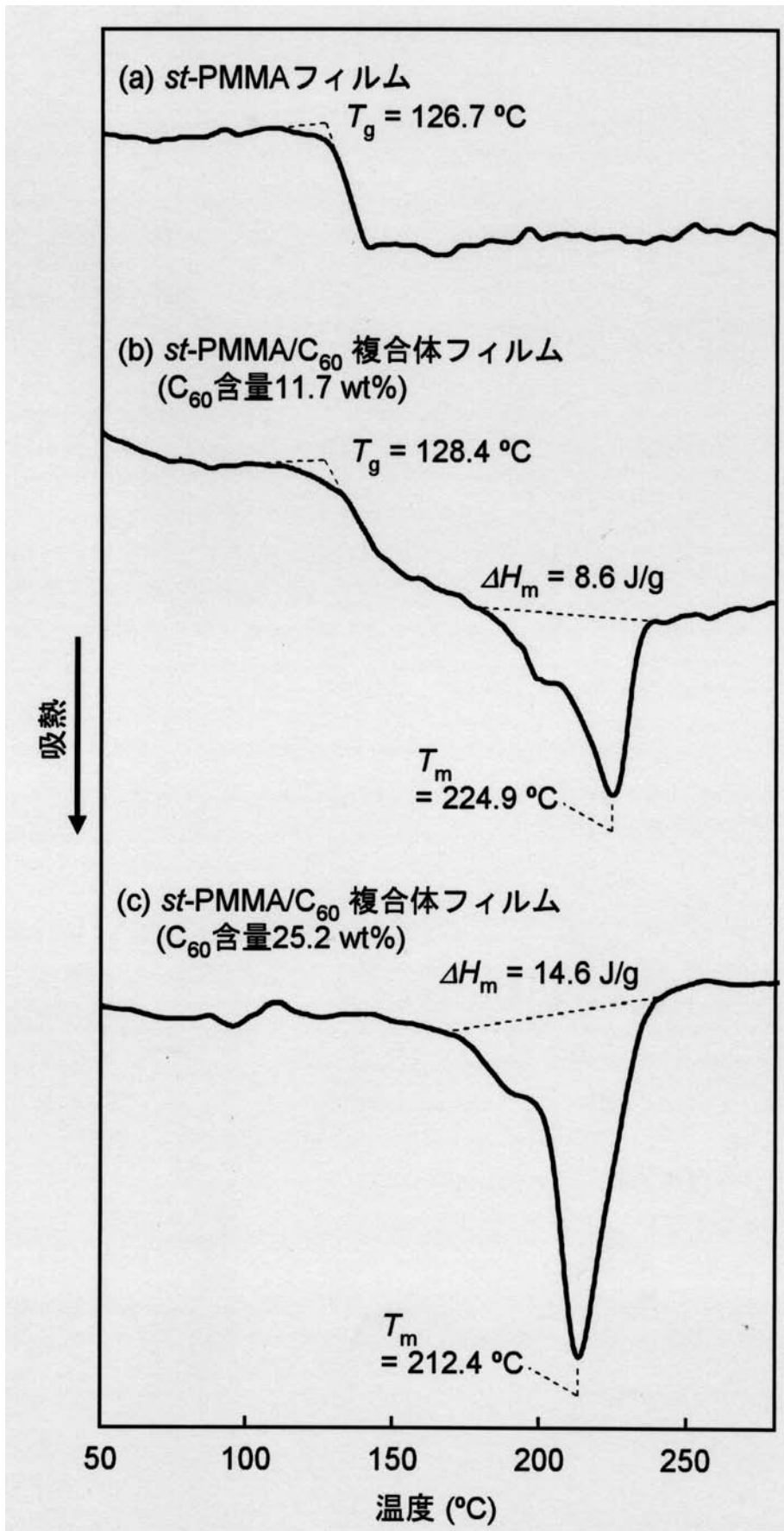
【図3】



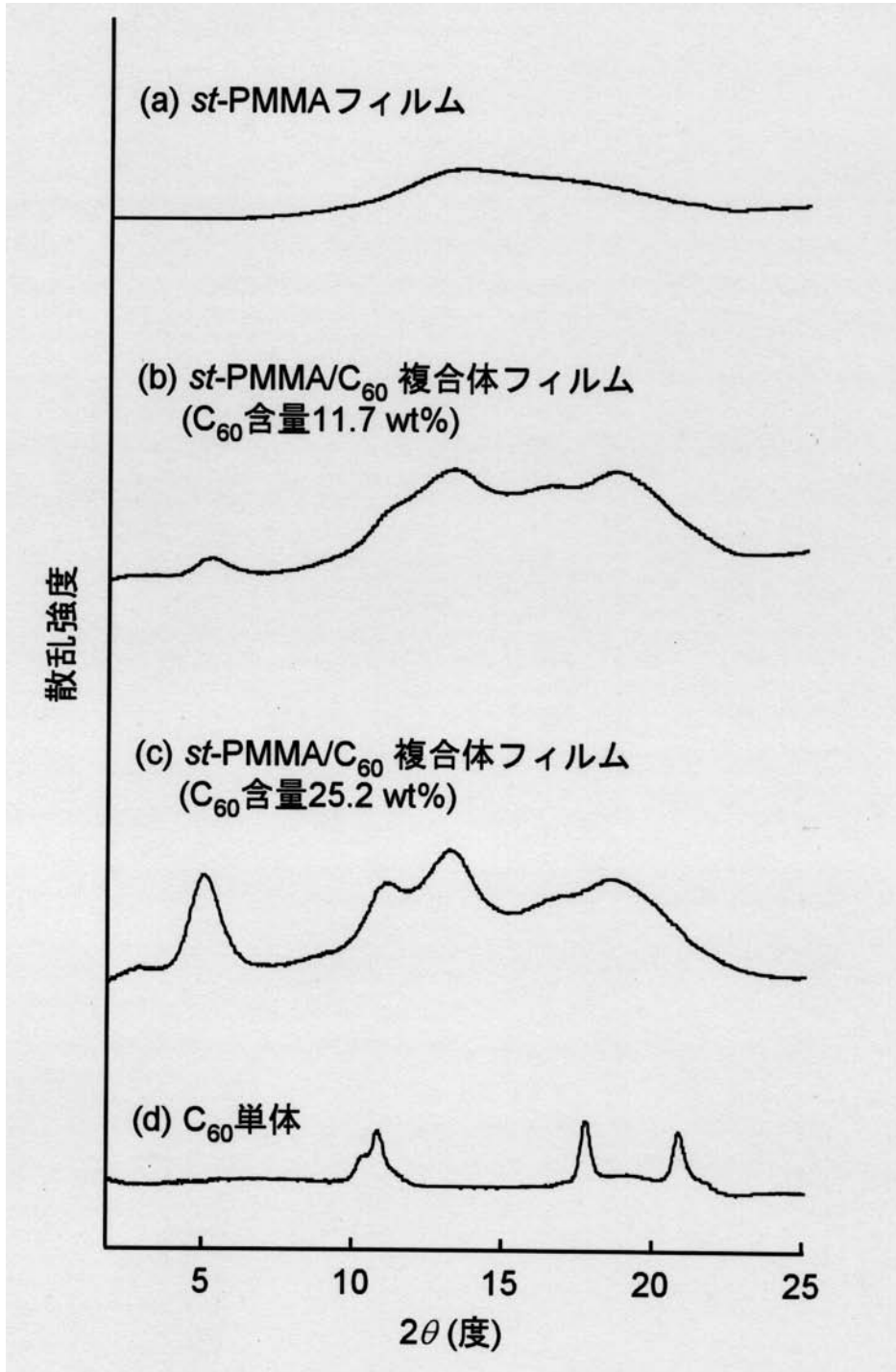
【 図 4 】



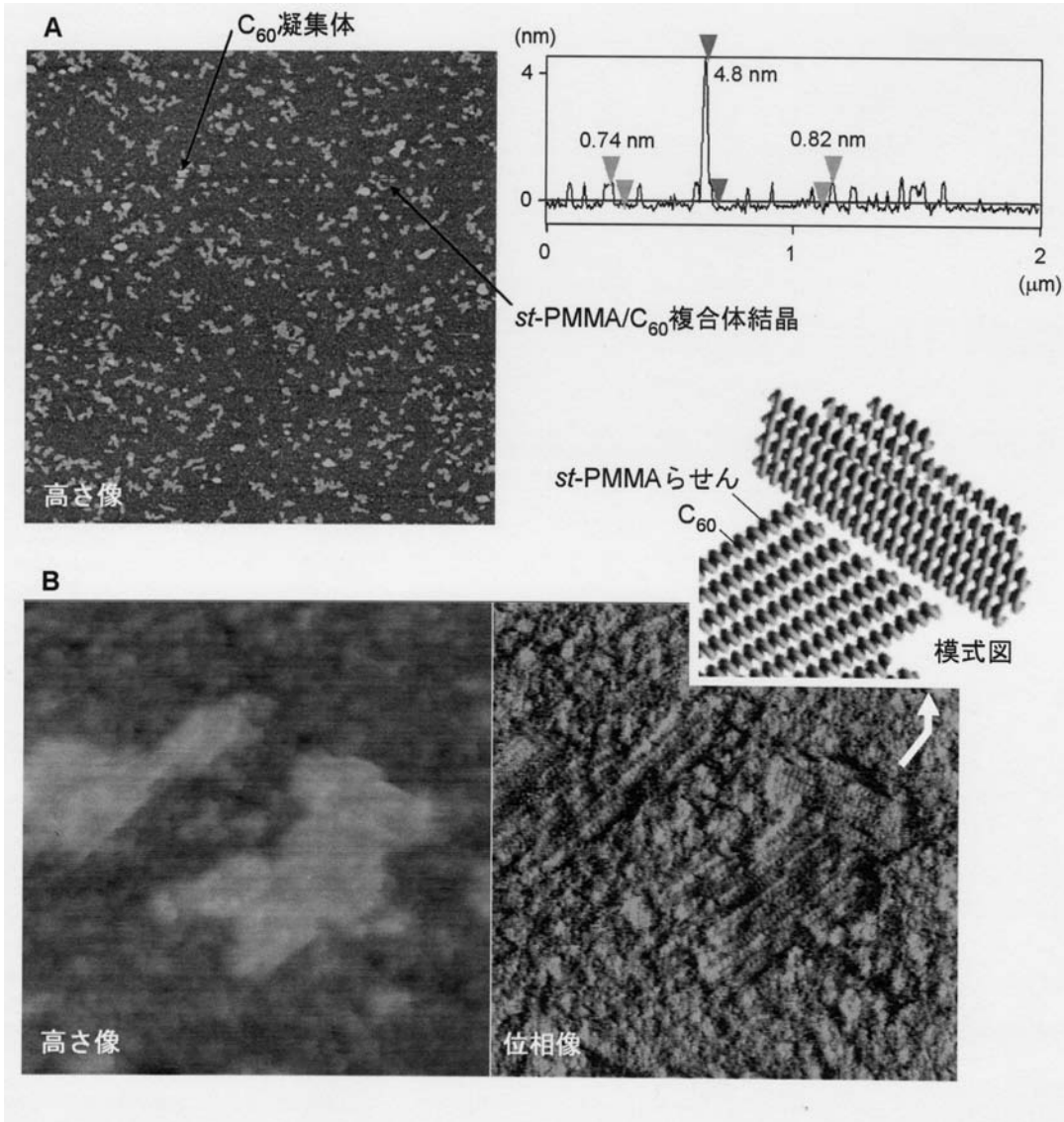
【 図 5 】



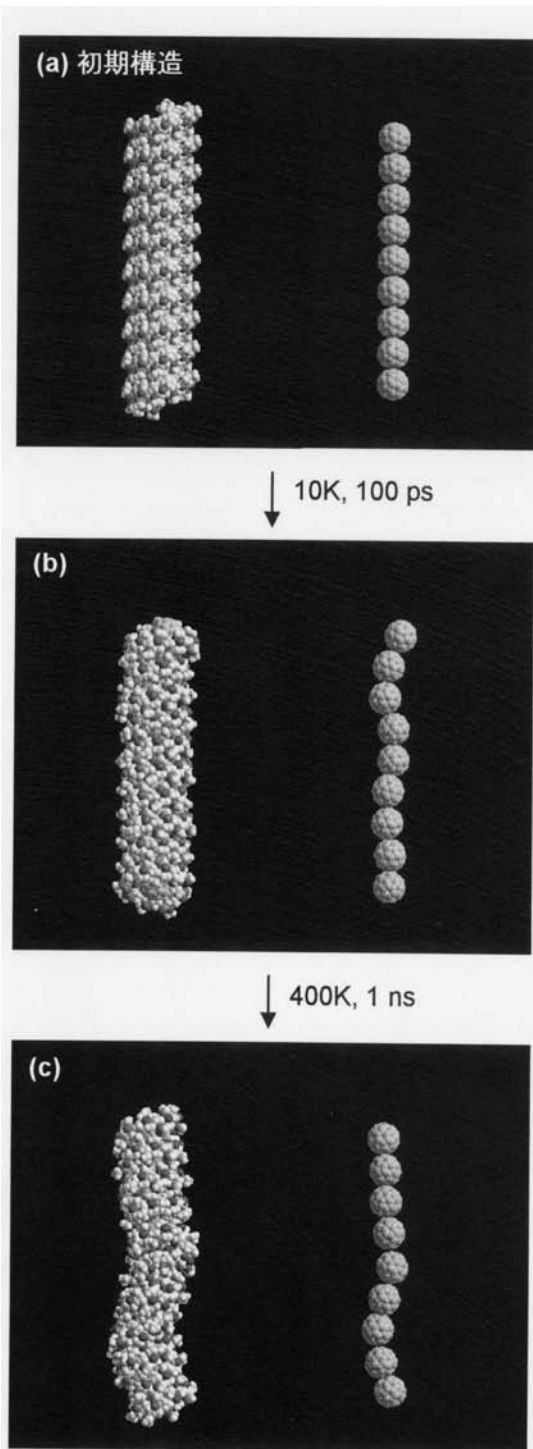
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 八島 栄次

愛知県名古屋市緑区鳴海町字神の倉 3 - 1 5 6

Fターム(参考) 4J002 BG041 BG051 BG061 DA016 GP00 GP03