炭素材料の機能化

坪川紀夫・遠藤 剛*

(平成元年8月14日受理)

Functionalization of Carbon Materials

Norio Tsubokawa and Takeshi Endo*

Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi
2-nocho, Niigata 950-21, Japan

*Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute
of Technology, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227, Japan

To modify chemically the surface of carbon materials, such as carbon black, graphite powder, carbon fiber, and carbon whisker (vapor-growth carbon fiber), the incorporation of functional groups onto these surface was reviewed.

Carbon materials having reactive groups such as acyl chloride, acyl azide, and active ester groups can be used for the grafting of hydroxyl- or amino-capped commercial available polymers. The grafting method by the reaction of reactive groups on carbon material with polymers enables us to control the molecular weight of grafted polymer chain.

The incorporation of initiating groups such as azo, peroxyester, acylium perchlorate, and potassium carboxylate groups, onto carbon surface could be succeeded and their applications to the graft polymerization and copolymerization of various monomers were attempted to obtain polymer-grafted carbon blacks with a higher percentage of grafting.

Furthermore, it was demonstrated that carbon materials, especially carbon black having much oxygen containing groups, acted as not only curing agent of urethane-prepolymer, epoxy resins, and polyfunctional spiro ortho ester resins but also electron transfer catalyst of two-phase systems (aqueous-organic phase) in dehydrogenation of hydrazo nitriles.

KEYWORDS: *Functionalization, Reactive carbon material, Graft polymerization, Modification of surface, Curing agent*

1. 緒 言

一般に、炭素材料は耐熱性、耐薬品性、耐候性、導電性、低熱膨脹性、軽量などといった優れた特性を有しており、“宇宙から心臓の中まで”¹⁾といわれるほど、現在広く利用されている。ところで、このような炭素材料

は単独で使用されることは少なく、多くの場合、高分子との複合系で使用されている。したがって、炭素系複合高分子材料を設計するに当たって、炭素材料とマトリックス（高分子）とが接している界面の制御が重要な問題となっている。

このような問題を解決するため、炭素材料表面の改質

新潟大学工学部化学システム工学科：〒950-21 新潟市五十嵐二の町8,050

*東京工業大学資源化学研究所：〒227 横浜市緑区長津田4,259

に関して、様々な角度から検討されてきた。たとえば、化学的改質法としては、酸化処理、表面活性剤処理、カップリング剤処理、グラフト化処理などが広く行われている。さらに、物理的改質法としては、プラズマ処理やスパッタエッチング処理などが試みられている。

また、最近では、炭素材料の表面構造や表面官能基を精密に設計することにより、炭素材料が持つ特性を著しく向上させたり、新しい機能を付与させることが可能になってきた。

著者らも、炭素材料表面の改質と機能化を目的に、表面の含酸素官能基をベースとする各種官能基の導入とそれらを用いるグラフト重合について検討してきた。

本稿では、カーボンブラック、微粒子グラファイト、炭素繊維、及びカーボンウイスカー（気相生長炭素繊維）などの炭素材料表面の機能設計について概説する。

2. 炭素材料表面の含酸素官能基

炭素材料表面には、一般に、フェノール性水酸基、カルボキシル基、及びキノン型酸素などの含酸素官能基が存在する²⁾。当然、これらの表面官能基の数は炭素材料の種類により著しく異なる。Table 1に、その一例として、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、及びカーボンウイスカー（気相生長炭素繊維）表面の官能基の数を示した。また、カーボンブラックを取上げてみても、製造法により表面性状が異なっており、チャンネルブラック表面には、数多くの官能基があるのに対して、ファーンズブラックやアセチレンブラック表面の官能基は少ない。また、グラファイトや炭素繊維表面の官能基も極端に少ないので、表面機能設計に当たっては有機合成に基づいた工夫が必要になる。

Fig. 1には、炭素材料表面のフェノール性水酸基やカルボキシル基を足場とした各種官能基の導入反応をまと

Table 1 Surface functional groups on carbon materials.

Carbon material	BET surface area (m ² /g)	COOH (mmol/g)	OH (mmol/g)	C=O (mmol/g)
Carbon black				
Neospectra II ^a	906	0.40	0.24	0.92
Philblack O ^b	79.6	0	0.02	0.18
Denkablack ^c	65	0	0.02	0.01
Graphite	—	0	0.01	0.08
Carbon fiber	—	0.002	0.001	—
Carbon whisker	—	0.08	0.06	0.09

^aChannel black. ^bFurnace black. ^cAcetylene black.

めて示した。以下に、これらの官能基を用いる炭素材料の機能化について最近の報告を中心に紹介する。

Fig. 1 Incorporation of functional groups onto carbon materials (CB).

3. 反応性炭素材料の設計

3.1 反応性カーボンブラック

高反応性の官能基を導入したカーボンブラック（ここでは、反応性カーボンブラックという）を用いると、水酸基あるいはアミノ基を持つ汎用高分子のグラフトが可能である。したがって、カーボンブラック表面へのイソシアナート (NCO) 基 (式 1, 14, 17)³⁾ やそのプレカーサーであるアシルアジド (CON₃) 基 (式 13)⁴⁾、酸クロリド (COCl) 基 (式 2, 7)⁵⁾、エポキシ基 (式 3, 18)⁶⁾、シアヌルクロリド基 (式 4)⁷⁾、さらには活性エステル基 (式 15)⁸⁾ の導入反応が検討されている。

反応性の炭素材料を設計するにあたっては、できるだけ高反応性の官能基を導入することが望ましいが、NCO 基を導入したものは、保存中に空気中の水分などと反応して失活するので取扱いに注意を要する³⁾。

3.2 反応性炭素材料を用いるグラフト反応

反応性カーボンブラックを用いるグラフト反応の一例として、Table 2 に、CON₃ 基を導入したカーボンブラックと各種のポリマーとのグラフト反応 (式 19) を行った結

Table 2 Grafting of various polymers by use of reactive carbon black having CON₃ groups (CB-CON₃)^a

Polymer	Mn × 10 ⁻³	Solvent ^b (ml)	Temperature (°C)	Grafting (%)
PBG	2.8	—	80	30.2
PPG	2.0	—	130	21.7
PEG	6.0	—	130	29.7
SDO	1.0	—	130	30.7
SDA	3.0	7.0	80	49.7
PEI	22	7.0	80	81.7
PVA	22	7.0	130	32.2
Starch	—	7.0	130	23.0

^aCB-CON₃, 0.25g; polymer, 2.5 mmol; 20h.

^bDimethyl sulfoxide.

PBG, Poly (butadiene glycol);

PPG, Poly (propylene glycol); PEG, Poly (ethylene glycol);

SDO, Silicone diol; SDA, Silicone diamine;

PEI, Polyethyleneimine; PVA, Poly (vinyl alcohol).

果を示す。なお、これらのポリマーは、ウレタンあるいは、尿素結合を介して粒子表面へグラフトする。

さらに、反応性のカーボンウイスカーの設計も可能であり、各種のポリマーのグラフト反応に利用できる。

3.3 グラフト反応に及ぼす分子量の効果

ところで、このようなグラフト反応には、用いるポリマーの分子量が大きく影響を及ぼすことが見出されている。Fig. 2 に、シアヌルクロリド基を導入したカーボン

Fig. 2 Effect of molecular weight (Mn) of SDO on the grafting by the reaction of cyanuric chloride groups with SDO. Gn: the number of grafted polymer.

ブラックとシリコンジオール (SDO) とのグラフト反応に及ぼす SDO の分子量の影響を調べた結果を示した。SDO の分子量が大きくなると、グラフト率は増大するが、粒子表面へグラフトしたポリマー鎖の数 (G_n) はかえって減少する⁷⁾。ここで、 $\log M_n$ と $\log G_n$ との関係をプロットすると直線関係が得られ、 G_n と SDO の M_n との関係は式 20 で表わされる。

$$G_n = 4.27 \times 10^{-2} M_n^{-0.78} \quad (20)$$

したがって、式 20 を用いると SDO の M_n から、最大のグラフト率が予想できることになる。これと類似の関係は、CON₃基やエポキシ基などを導入したカーボンブラックを用いる各種ポリマーのグラフト反応においても成立する⁴⁾⁶⁾⁷⁾。以上のように、反応性炭素材料を用いると、その表面へグラフトするポリマーの分子量が規制できるという大きな特徴があり、反応性炭素材料の利用は表面グラフト鎖の機能設計を進めるにあたり有効な手段となるであろう。

4. 重合開始基を持つ炭素材料の設計

4.1 ラジカル重合開始基の導入

カーボンブラックなどの炭素材料は、遊離ラジカルを持っているが、その芳香族共役系により共鳴安定化しているため、ラジカル重合を開始する能力はなく、逆にラジカル重合禁止剤として作用する⁹⁾。したがって、炭素材料表面からラジカルグラフト重合を開始させるためには、その表面へ新たな活性ラジカルを導入する必要がある。

(a) パーオキシエステル基を用いるグラフト重合

四十宮らは、炭素繊維表面へ導入したパーオキシエステル基を用いる繊維表面へのビニルモノマーのラジカルグラフト重合に成功した¹⁰⁾。

一方、著者らは、パーオキシエステル基を導入したカーボンブラック (式 12) を重合開始剤に用いるビニルモノマーのラジカルグラフト重合について検討した¹¹⁾ (Table 3)。Table 3 からわかるように、 e 値が正のモノマーの系では、グラフト重合が効率良く進行するのに対して、 e 値が負のモノマーの系ではグラフト重合がほとんど進行しない。これは開始剤にパーオキシサイドを用いる。 e 値が負のモノマーの重合系では、カーボンブラックが強力な重合遅延剤として作用するためである¹²⁾。したがって、パーオキシエステル基を導入したカーボンブラックによるグラフト重合は、 e 値が正のモノマーに限られる¹³⁾。

(b) アゾ基を用いるグラフト重合

カーボンブラック表面へのアゾ基の導入は、式 5 と 11 によるほか、反応性基を持つアゾ開始剤 (カルボキシル

Table 3 Polymerization of various monomers initiated by carbon black having peroxyester groups (CB-POE).

Monomer	e-Value	Conversion (%)	Grafting (%)
<i>N</i> -Vinyl-2-pyrrolidone	-1.14	0.9	9.8
Styrene	-0.80	0.5	5.2
4-Vinylpyridine	-0.28	0.9	7.6
Vinyl acetate	-0.22	0.2	2.3
2-Hydroxyethyl methacrylate	0.20	2.7	36.9
Methyl methacrylate	0.40	3.8	45.6
Glycidyl methacrylate	0.57	5.6	86.7
Methyl vinyl ketone	0.68	2.4	33.4
Acrylic acid	0.77	20.9	124.4
Acrylonitrile	1.20	10.8	77.5

CB-POE, 0.30 g; monomer, 10.0 ml; 70°C

基やイミダズリン環を持つアゾ開始剤が数多く市販されている)と粒子表面のイソシアナート基やエポキシ基との反応によっても行われる¹⁴⁾。Table 4には、アゾ基を導入したカーボンブラックによる *e* 値の異なるモノマーの重合を検討した結果を示した。この系では、*e* 値の正負に関係なくいずれのモノマーの重合も開始されることがわかる(式 21)。なお、重合系では、当然非グラフト

Table 4 Polymerization of various monomers initiated by carbon black having azo groups (CB-Azo).

Monomer	e-Value	Conversion (%)	Grafting (%)
<i>N</i> -Vinyl-2-pyrrolidone	-1.14	2.6	74.3
Styrene	-0.80	2.0	28.5
4-Vinylpyridine	-0.28	10.3	79.9
Vinyl acetate	-0.22	2.3	20.5
2-Hydroxyethyl methacrylate	0.20	1.7	24.0
Methyl methacrylate	0.40	4.7	40.0
Glycidyl methacrylate	0.57	10.6	87.5
Methyl vinyl ketone	0.68	4.6	35.2
Acrylic acid	0.77	6.2	64.8
Acrylonitrile	1.20	13.1	76.2

CB-Azo, 0.30 g; monomer, 10.0 ml; 70°C.

ポリマー(ホモポリマー)の生成も伴うが、グラフト率の大きなものが得られている。

4.2 カチオン重合開始基の導入

(a) カルボキシル基によるカチオングラフト

炭素材料表面のカルボキシル基は、隣接基の影響で大きな酸性度を有しているため¹⁵⁾、*N*-ビニルカルバゾールや *N*-ビニル-2-ピロリドンなどのカチオン重合を開始する能力を持ち、生成するポリマーの一部が炭素材料表面へグラフトする(式 22)^{16)~19)}。Table 5には、カー

ボンブラックによるビニルモノマーのカチオン重合開始能力を検討した結果を示した。これから粒子表面のカルボキシル基には、*e* 値が-0.800以下のビニルモノマーのカチオン重合を開始する能力があることがわかる。

さらに最近、カーボンブラック表面のカルボキシル基により、スピロオルトエステル(SOE)類²⁰⁾、スピロオルトカーボナート(SOC)類²¹⁾、あるいはビスクロルトエステル(BOE)類²²⁾などのいわゆる非収縮モノマーのカチオン開環異性化重合が開始され、対応するポリマ

ーが粒子表面へグラフトすることも見出された(式 23)。Fig. 3 に、カーボンブラックによる SOE の重合結果を示した。

また、カーボンブラック表面のカルボキシル基は、2-オキサゾリン類の開環重合を開始し、粒子表面へ両親媒

Table 5 Initiating activity of carbon black for the cationic polymerization of various monomers.

Monomer	e-Value	Polymerization
Isobutyl vinyl ether	-1.77	○
N-Vinylcarbazole	-1.40	○
α-Methylstyrene	-1.27	○
n-Butyl vinyl ether	-1.20	○
Ethyl vinyl ether	-1.17	○
N-Vinyl-2-pyrrolidone	-1.14	○
Indene	-1.03	○
2-Methyl-1-propene	-0.96	Dimer ¹⁵⁾
Acenaphthylene	-0.80	○
Styrene	-0.80	X
2-Vinylphridine	-0.50	X
4-Vinylpyridine	-0.28	X

Fig. 3 Cationic polymerization of SOE initiated by carbon black. Carbon black, 0.30 g; SOE, 0.02 mol; 70°C. ○, ●: in the presence of carbon black; ○: in the absence of carbon black.

性のポリオキサゾリンがグラフトする²³⁾。

(b) CO⁺ClO₄⁻基を用いるカチオングラフト

炭素材料表面のカルボキシル基はカチオン重合開始能力を持つ CO⁺ClO₄⁻基 (式8) や CO⁺SbF₆⁻基 (式9) へと誘導できる。Fig. 4 には、カーボンブラック表面へ導入した CO⁺ClO₄⁻基によるスチレンのグラフト重合 (式24) に及ぼす重合温度の影響を示した²⁴⁾。なお、このよ

Fig. 4 Effect of temperature on the grafting of polystyrene initiated by CO⁺ClO₄⁻ groups on carbon black. Pretreatment: CB-CO⁺ClO₄⁻, 0.30 g; AgClO₄, 0.20 g; nitrobenzene, 5.0 ml; r.t.; 48 h. Polymerization: styrene, 10.0 ml.

うな重合系では重合温度が高くなると、重合速度は速くなるが、生長鎖の連鎖移動反応が活発になるため、グラフト率は逆に低下する。

さらに、粒子表面の CO⁺ClO₄⁻基を開始剤に用いると、ラクトン類²⁵⁾、環状エーテル類^{26), 27)}、及び環状ホルマール²⁸⁾の開環グラフト重合が可能になる (式24)。

4.3 アニオン重合開始基の導入

(a) COOK 基を用いるアニオングラフト

炭素材料表面のカルボキシル基は水酸化カリウムで処理すると容易に COOK 基に変換できる (式16)。著者らは、カーボンブラック表面へ導入した COOK 基により、

β -プロピオラク톤のアニオン開環グラフト重合が開始されることを見出した²⁹⁾。

さらに、COOK 基を導入したカーボンブラック³⁰⁾、炭素繊維³¹⁾、あるいはカーボンウイスキーは³²⁾、エポキシドと環状酸無水物とのアニオン開環交互共重合を開始する能力を持っており、このような系では、構造の異なる様々なポリエステルが炭素材料表面へグラフトする (式 25)。Table 6 には、炭素繊維表面への各種ポリエステルのグラフト反応を行ったときの結果を示した。エポキ

シドとしてスチレンオキシド (SO)、グリンジルフェニルエーテル (GPE)、エピクロルヒドリン (ECH)、及びグリンジルメタクリレート (GMA) を、環状酸無水物として、無水コハク酸 (SAn)、無水マレイン酸 (MAn)、及び無水フタル酸 (PAn) が用いられている。Table 6 の結果は、モノマーを適当に選択すると、主鎖あるいは側鎖に様々な機能基を持つポリエステルが炭素材料表面へグラフトできることを示している。

たとえば、GMA と PAn との共重合で得られる不飽和ポリエステルグラフトカーボンブラックは、過酸化ベンゾイルなどを用いて、スチレンなどのモノマーで架橋でき、カーボンブラックが化学結合で組み込まれた深黒色の半導電性樹脂が得られる。

Table 6 Grafting of polyesters onto carbon fiber by the copolymerization of epoxides with cyclic acid anhydrides^a.

Epoxide	Anhydride	Time (h)	Conversion (%)	Grafting (%)
SO	SAn	48	30.5	20.9
SO	MAn	48	45.8	15.0
SO	PAn	48	58.1	17.5
GPE	PAn	96	38.3	6.3
ECH	PAn	48	45.6	39.5
GMA	SAn	48	52.7 ^b	—

^a Carbon fiber, 0.20g; epoxide=anhydride=0.02 mol; *N*-phenyl- β -naphthylamine, 0.02 g; 18-crown-6, 0.02g; *m*-xylene, 15.0 ml; 120°C.

^b Homopolymer of GMA.

(b) OLi 基を用いるアニオン重合

カーボンブラックやカーボンウイスキー表面の含酸素

官能基は、*n*-ブチルリチウム (BuLi) で処理することにより、OLi 基へと誘導できる (式 6)。大北らは、カーボンブラック表面の OLi 基は、*e* 値が正のメタクリル酸メチル (MMA) やアクリロニトリルのアニオン重合を開始する能力があることを見出した (式 26)³³⁾。なお、このような系では、グラフト率は 100 % を越える。

ところで、炭素材料表面の OLi 基には、*e* 値が負のスチレンのアニオン重合を開始する能力はないが、この系へクラウンエーテルを加えて、OLi 基を活性化すると、スチレンや α -メチルスチレンのグラフト重合も可能になり、グラフト率が 150 % 以上のものが得られる³⁴⁾。

さらに、OLi 基を用いてアクリルアミドの水素移動重合を行うと、カーボンブラック表面からポリ- β -アラニン (ナイロン-3) がグラフトする (式 27)³⁵⁾。なお、グ

ラフト率は 100 % 近くのもので得られ、反応生成物はポリアミド中へ良く分散する性質を持つ。

(c) アミノ基による α -アミノ酸 *N*-カルボン酸無水物 (NCA) の重合

カーボンブラック表面のカルボキシル基を足場として NH₂ 基を導入すると (式 10)、粒子表面で α -アミノ酸

NCA の重合が開始され、ポリアミノ酸がグラフトする (式 28)³⁶⁾。Table 7 には、1 級、2 級、及び 3 級アミノ基を導入したカーボンブラックによる γ -メチル-L-グルタメート NCA のグラフト重合の結果を示した。重合速度は、1 級や 2 級アミノ基より、3 級アミノ基の方が大きい傾向を示すのに対して、カーボンブラック表面

Table 7 Anionic graft polymerization of γ -methyl-L-glutamate NCA initiated by amino groups introduced onto carbon black surface.

Carbon black	Amino group (mmol/g)	Conversion (%)	Grafting (%)
CB-NH ₂	0.28	62.0	23.7
CB-NH ₂	0.23	35.6	17.4
CB-NH(CH ₃)	0.20	52.4	19.6
CB-N(CH ₃) ₂	0.29	75.1	5.3

Carbon black, 0.30 g; NCA, 1.0 g; dioxane, 20.0 ml; 30°C, 96 h.

へのポリアミノ酸のグラフト率は、3級アミノ基の系が一番小さい。これは、1級アミノ基の系では、アミノ基のNCAへの求核攻撃により重合が開始され、粒子表面からポリアミノ酸の生長が起こるのに対して、3級アミノ基の系では、アミノ基によるNCAからの水素引き抜き反応で生成するNCAアニオンによって、ホモ重合が開始されるため、グラフト率は小さくなるものと考えられる。

なお、このようなポリアミノ酸グラフト炭素材料の利用分野の開拓は将来の問題であるが、炭素材料表面への酵素固定や生体適合性複合材料への応用が考えられる。

5. 炭素材料表面の縮合芳香族環を利用する機能基の導入

これまで炭素材料表面のカルボキシル基やフェノール性水酸基を利用した機能基の導入について述べてきた。しかし、アセチレンブラック、グラファイト、及び炭素繊維などは、表面カルボキシル基やフェノール性水酸基の量が少ない (Table 1) ため、これまでに述べた反応は特別の場合を除いて困難である。したがって、上記の反応を行うためには、表面芳香族環をあらかじめ処理し、望む官能基を導入する必要がある。ここでは、炭素材料表面の芳香族環への機能基の導入反応 (Fig. 5) について述べる。

5.1 芳香族環の酸化

カーボンブラックや炭素繊維を硝酸で処理すると表面芳香族環が酸化され、カルボキシル基やフェノール性水酸基が導入できることは良く知られている (式29)。Fig. 6には、炭素繊維を硝酸で処理したときの処理時間とカルボキシル基及びフェノール性水酸基導入量との関係を示した。これから処理の初期に、フェノール性水酸基が導入されるが、処理時間を延長するとフェノール性水酸基が減少し、カルボキシル基が増加することがわかる³⁷⁾。

Fig. 5 Incorporation of functional groups onto aromatic rings of carbon materials.

Fig. 6 The content of carboxyl and phenolic hydroxyl groups introduced onto carbon fiber by the treatment with nitric acid (60%) at 100°C.

また、炭素材料を酸素プラズマで処理することによっても、カルボキシル基やフェノール性水酸基などの含酸素官能基が芳香族環へ導入できる³⁸⁾。

さらに、カーボンブラックを過酸化水素で処理すると粒子表面へ優先的にフェノール性水酸基が導入できることも報告されている (式30)³⁹⁾。

5.2 表面芳香族環への親電子置換反応

(a) 表面芳香族環のニトロ化

芳香族化合物が親電子置換反応を受けることは良く知られている。したがって、炭素材料も各種の親電子試薬

と反応することが期待できる。

たとえば、カーボンブラックやグラファイトを混酸や発煙硝酸で処理すると、表面芳香族環がニトロ化される(式31)^{40), 41)}。つづいて、適当な還元剤を用いてニトロ基を還元すると、粒子表面へアミノ基が導入できる(式32)⁴¹⁾。Table 8には、各種カーボンブラック表面へのアミノ基の導入量を示した。さらに、Fig. 7には、このようなカーボンブラックによる、NCAの重合の結果を示した。先に述べた方法では、カルボキシル基を持たないカーボンブラックへのポリアミノ酸のグラフトは不可能であったが、この方法を用いれば、カルボキシル基を持たないカーボンブラック表面へもポリアミノ酸がグラフトできる。

Table 8 Amino groups on carbon black surface introduced by the reduction of nitro groups.

Carbon black	Amino group (mmol/g)	
	Nitrogen analysis	Titration by HCl
Neospectra II	0.96	0.44
Philblack O	0.16	0.04
Denkablack	0.05	0.02

Fig. 7 Grafting of poly (amino acid) by the ring-opening polymerization of NCA initiated by amino groups on carbon black. Carbon black, 0.50 g; NCA, 1.0 g; dioxane, 20.0 ml; 30°C.

(b) 表面芳香族環のメチロール化

フェノール類のメチロール化と同様、フェノール性水酸基を持つカーボンブラックを酸あるいは塩基触媒下でホルムアルデヒドで処理すると、表面芳香族環へメチロ

ール基を導入することができる(式33)⁴²⁾。

著者らは、メチロール基を導入したカーボンブラックと Ce^{4+} (酸化剤) とを組み合わせた系でアクリルアミドのラジカル重合が開始されることを見出した。このような重合系では、 Ce^{4+} の作用で粒子表面に生成したメチロールラジカルからポリマーが生長するので(式39)、カーボンブラック表面へ効率良くポリアクリルアミドがグラフトする。

(c) 表面芳香族環へのフリーデルクラフト反応

最近、筆者らは炭素材料表面の芳香族環へのフリーデルクラフト反応が可能であることを見出した(式34)⁴³⁾。すなわち、カーボンブラックに塩化アルミニウム触媒存在下で、末端に酸クロリド基を持つポリエチレングリコール(PEG-COCl)を反応させると、容易に粒子表面へポリマーがグラフトすることがわかった(式40)。実験結果の一例をTable 9に示した。

炭素材料表面の芳香族環へのフリーデルクラフト反応はまだ未開拓の分野であり、今後各種機能基の導入反応へ利用できる可能性を秘めている。

Table 9 Grafting of acyl chloride-capped poly (ethylene glycol) by Friedel-Crafts reaction.

Carbon black	BET surface area (m ² /g)	Grafting (%)
Neospectra II	906	24.8
FW 200	460	17.2
Philblack O	79.6	8.6
Denkablack	65	10.6

Carbon black, 0.30 g; PEG-COCl, 2.5 mmol; $AlCl_3$, 3.0 mmol; dioxane, 5.0 ml; 70°C; 30 h.

5.3 表面芳香族環のラジカル捕捉性の利用

多環芳香族化合物が遊離ラジカルと容易に反応することが知られており、その反応性は、メチル親和力⁴⁴⁾やフェニル親和力⁴⁵⁾で評価されている。カーボンブラックやグラファイトのメチル親和力は、ベンゼンの数百万倍に達し、炭素材料が遊離ラジカルと活発に反応するこ

とが予想できる。Donnet ら⁴⁶⁾や大北ら⁴⁷⁾は、カーボンブラックを2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)や過酸化ベンゾイルで処理すると、熱分解で生成する遊離ラジカルが粒子表面へ結合することを報告している。

(a) ラジカル反応による官能基の導入

著者らは、カーボンブラックを反応性基を持つアゾ開始剤で処理すると、粒子表面へ容易に反応性基が導入できることを見出した。すなわち、カーボンブラックを4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)(ACP)で処理すると、ACPの熱分解で生成する4-シアノペンタン酸ラジカルが粒子表面へ結合する(式35)⁴⁸⁾。Fig. 8 には、ファーネスブラックをACPで処理したときの処理時間とカルボキシル基導入量との関係を示した。ACP処理により、ファーネスブラック表面へ最高、0.12mmol/gのカルボキシル基が導入でき、しかも、処理時間を変えることによりカルボキシル基の導入量が容易に制御できることがわかる。

なお、このようにして導入したカルボキシル基をCOOK基に変換すると、エポキシドと環状酸無水物の開環交互共重合による粒子表面へのポリエステルのグラフトが可能になる(Table 10)⁴⁸⁾。このような処理により、アセチレンブラックやファーネスブラック表面へのポリエステルのグラフトが初めて可能になった。

一方、カーボンブラックを3,3'-ビスクロロメチルベンゾイルパーオキシドで処理すると、粒子表面へのクロロメチル基の導入が可能である(式36)。このようなカ

Fig. 8 The content of carboxyl groups introduced onto furnace black by the treatment with 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (ACP).

Table 10 Anionic ring-opening copolymerization of epoxides with cyclic acid anhydrides initiated by COOK groups on Philblack O.

Epoxide	Anhydride	Conversion (%)	Grafting (%)
SO	PAn	79.5	39.0
SO	MAn	65.2	37.4
ECH	PAn	77.1	40.0
ECH	MAn	63.0	35.1

^aCarbon black, 0.30 g; epoxide=anhydride=0.01 mol; 18-crown-6, 0.02 g; 120°C: 1h.

ーボンブラック表面では、2-オキサゾリンの開環重合が開始され、粒子表面から両親媒性のポリオキサゾリンがグラフトする(式41)⁴⁹⁾。

(b) ポリマーラジカルとの反応

上田らにより主鎖中にアゾ結合を持つ、いわゆるアゾポリマーの合成が報告されており、ラジカル重合系におけるブロックポリマーの合成に利用されている^{50), 51)}。著者らは、最近、アゾポリマーの熱分解で生成するポリマーラジカルをカーボンブラックなどの炭素材料表面で捕捉することによるグラフト反応について検討した(式42)⁵²⁾。

Fig. 9 には、シリコーンジアミンと4,4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸クロリド)との重縮合反応で合成したアゾポリマー(数平均分子量, 3880)とカーボンブラックとの反応を行ったときの結果を示した。40°Cでは、アゾポリマーの分解が起こらないために、グラフト反応はほとんど進行しないが、70~100°Cで反応させると、粒子表面へのポリマーのグラフト反応が起こる。

5.4 縮合芳香族環のメタル化

Donnet らは、カーボンブラックをN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)中、BuLiで処理することにより縮合芳香族環をメタル化し(式37, 38)、これを触媒に用いてスチレンのアニオングラフト重合を行った⁵³⁾。

著者らも、この反応を炭素繊維やカーボンウイスキー

Fig. 9 Effect of temperature on the reaction of azo polymer with carbon black. Carbon black, 0.30 g; azo polymer, 5.0 g; toluene, 20.0 ml.

へ応用すると、炭素繊維⁵⁴⁾やカーボンウイスカー表面⁵⁵⁾へスチレンやMMAが効率良くグラフトできることを見出した(式43)。Table 11には、メタル化炭素繊維を用

いるグラフト重合の一例を示した。非プロトン性極性溶媒のTMEDAやヘキサメチルホスホルトリアミド(HMPA)を用いた系では、繊維表面のメタル化が起こり、繊維表面へポリマーがグラフトするが、THFやトルエンを溶媒に用いると繊維表面のメタル化が起こらないため、グラフト反応は全く進行しない。

なお、炭素繊維表面の酸化処理(カルボキシル基導入)を行うと繊維の強度が低下するという問題点があったが、

Table 11 Effect of solvent on the anionic graft polymerization initiated by metallized carbon fiber.

Monomer	Solvent	Conversion (%)	Grafting (%)
MMA	TMEDA	20.8	35.5
MMA	Toluene	52.3	0
MMA	THF	71.1	0
Styrene	TMEDA	100	33.3
MMA	HMPA	6.2	40.9

Pretreatment: Carbon fiber, 0.20 g; solvent, 15.0 ml; 0°C; 6 h.

Polymerization: Monomer, 10.0 ml; 0°C; 1 h.

メタル化処理は、炭素繊維の強度をほとんど低下させないという特徴がある。

6. 架橋(硬化)剤としての炭素材料

すでに述べたように、炭素材料表面にはカルボキシル基やフェノール性水酸基が存在し、炭素材料は、多価カルボン酸あるいは、多価フェノールと類似の反応性を持ち、各種樹脂の硬化剤として作用する。

6.1 ウレタンプレポリマーの架橋

両末端にイソシアナート基を持つウレタンプレポリマーをカーボンブラックやカーボンウイスカーと加熱するとゲルが生成し、深黒色のエラストマーが得られる⁵⁶⁾。Table 12には、各種のカーボンブラックとウレタンプレポリマー(数平均分子量, 5100)との反応を行ったときの結果を示した。Table 12は、表面官能基の多いカーボンブラック表面ほどゲル化能力が大きく、また本反応は、トリエチルアミンの添加により促進されることを示している。

なお、本反応で得られる生成物中には、カーボンブラック粒子が化学結合で組み込まれているので、単にポリウレタン中へカーボンブラックを混練した物と比較して、機械的性質などの向上が期待できる。

Table 12 Gelation of urethane prepolymer by various carbon blacks.^a

Carbon black	COOH (mmol/g)	OH (mmol/g)	Gel fraction (%)	
			I ^b	II ^c
None	—	—	0	34.9
Philblack O	0	0.02	22.4	44.5
Philblack I	0	0.05	31.5	54.2
Neospectra II	0.40	0.24	45.0	70.0
Carbolac 1	0.54	0.16	50.7	68.0

^aCarbon black, 0.50 g; urethane prepolymer (Mn=5100), 5.0 g; 130°C; 10 h.

^bIn the absence of catalyst.

^cIn the presence of catalyst (triethylamine).

6.2 エポキシ樹脂の硬化

カーボンブラックは、エポキシ樹脂の硬化剤としても作用する⁵⁷⁾。Fig. 10に、カーボンブラックをエポキシ樹脂と混ぜ合わせ、加熱したときの加熱温度とゲル分率との関係を示した。150°Cでの硬化反応は速く約5時間で、硬化反応が完了する。なお、カーボンブラック表面のカルボキシル基を水酸化カリウムで処理するとエポキシ樹脂の硬化能力が著しく増大する。これは、粒子表面へ導入されたカルボキシラートアニオンやフェノラート

Fig. 10 Effect of temperature on the curing of epoxy resin (EP1004) by carbon black. Carbon black, 1.0 g; epoxy resin, 5.0 g.

Fig. 11 Curing of SOE resin (EXP 101) by carbon black. EXP 101, 1.0 g; 150°C.

アニオンがエポキシ環の開環反応をイオンのように進行させるためと考えられる。

6.3 多官能スピロオルトエステル類の硬化

先にも述べたように、カーボンブラックは、非収縮性モノマーとして知られている SOE 類のカチオン異性化重合の触媒として作用する。一方、多官能 SOE 樹脂は酸無水物や酸触媒により硬化し、しかも硬化時に体積収縮を伴わないという特徴を持っている⁵⁸⁾。

著者らは、カーボンブラックが多官能 SOE 樹脂の硬化剤として作用することを見出した⁵⁹⁾。Fig. 11 には、SOE 樹脂 (EXP 101 (式 44): 東亜合成化学工業(株)) を

カーボンブラックと加熱したときの結果を示した。カーボンブラックの存在しない系では SOE 樹脂の硬化反応が全く進行しないのに対して、カーボンブラックの存在下では、深黒色の硬化物が得られる。

なお、このような SOE 樹脂硬化物中には、カーボンブラックが化学結合で組み込まれており、しかも硬化時に体積収縮をほとんど起こさないの、今後、応用面の展開が期待できる。

7. 電子伝達触媒としての炭素材料

カーボンブラックは、ヒドラゾニトリル類のヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムによる 2 相 (水相-有機相) 酸化反応において電子伝達触媒として作用する⁶⁰⁾。すなわち、有機相のヒドラゾニトリルと水相のヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムを混合するだけでは、ヒドラゾニトリルの酸化反応は進行しないが、この系へカーボンブラックを添加すると、ヒドラゾニトリルの酸化反応が進行する。このような反応系では、副反応を伴うことなく高収率で対応するアゾニトリル化合物が得られる (Table 13)。

これは、Fig. 12 に示したように、まず、カーボンブラック粒子表面のフェノール性水酸基が水相で酸化されてフェノキシラジカルとなり、これが有機相へ移動して、ヒドラゾニトリル化合物を酸化するとともに、フェノール性水酸基が再生されるというサイクルを繰り返しながら

Fig. 12 Two-phase dehydrogenation of hydrazo nitriles using carbon black as electron transfer catalyst.

Table 13 Two-phase dehydrogenation of hydrazo nitriles by the use of carbon black as the electron transfer catalyst.

Hydrazo nitrile	Carbon black (g)	Temperature (°C)	Azo nitrile (%)
1	—	40	9.5
1	0.5	40	99.0
2	—	40	18.1
2	0.5	40	99.5
3	—	40	80.0
3	0.5	40	99.5
4	—	30	63.6
4	0.5	30	100
5	—	30	50.2
5	0.5	30	99.0

ら進行するためと考えられている。なお、カーボンブラックのこのような電子伝達触媒としての能力は、粒子表面へ新たにフェノール性水酸基を導入(式 30)すると著しく増大する。

8. 表面修飾炭素材料の特性

8.1 ポリマーグラフト炭素材料

(a) 分散安定性の向上

既に述べたように、カーボンブラックやグラファイト微粒子表面へポリマーをグラフトすると有機溶媒(グラフト鎖の良溶媒)やポリマー中への分散性(易分散性及び分散後の安定性)が著しく向上する。これは、粒子間の反発力が高まるとともに、ポリマーあるいは分散媒中への親和力が増大するためである。Fig. 13 には、PPG あるいはポリエステル(ポリ-β-プロピオラクトン)をグラフトしたカーボンブラックの THF 中への分散安定性を未処理のものと比較して示した。未処理のものは、短時間のうちに沈降してしまうのに対して、ポリマーをグラフトしたカーボンブラックは安定に分散し、とくに、グラフト率の大きなポリエステルグラフトカーボンブラックは、室温で長時間放置しても沈降する粒子はわずかなである。

(b) ポリマー中への均一分散

ポリマーをグラフトした炭素材料は、未処理のものに比較してポリマー中へ多量に配合でき、しかも製品の強度をあまり低下させないという特徴がある⁶¹⁾。その一例として、Table 14 に、ポリスチレンのトルエン溶液にグラフト率の異なるポリスチレングラフトカーボンブラックを配合してフィルムを作成し、その引っ張り強度を比

Fig. 13 Stability of dispersion of polymer-grafted carbon black in THF.

●, polyester-grafted (grafting=155%);
◐, PPG-grafted (grafting=27%); ○, untreated.

Table 14 Tensile strength of polystyrene film mixed with polystyrene-grafted carbon black.

Carbon black	Grafting (%)	Content of carbon black (wt%)	Tensile strength (N/mm ²)
None	—	—	26.2
Untreated	0	10	7.3
Untreated	0	20	5.3
PS-grafted	9.5	10	9.3
PS-grafted	9.5	20	7.4
PS-grafted	105.2	10	22.9
PS-grafted	105.2	20	18.1

PS: Polystyrene

較した結果を示した。これから、高グラフト率のポリスチレングラフトカーボンブラックを配合したフィルムではその強度低下は少ないことがわかる。これは、カーボンブラックがポリスチレン中へ均一に分散していること、及びグラフト鎖とマトリックスとの相容性が優れていることによるものと考えられる。

(c) 炭素繊維とマトリックス樹脂との界面制御

炭素繊維強化複合材料(CFRP)の物性は、炭素繊維とマトリックス樹脂自体の特性ばかりでなく、両者の界面の影響を大きく受ける。すなわち、マトリックス樹脂から

炭素繊維に応力を伝達できるためには、炭素繊維と樹脂との接着（濡れ）性を向上させる必要がある。

四十宮らは、ポリアクリル酸エステル類をグラフトした炭素繊維とエポキシ樹脂とで作製した CFRP の引っ張り強度を未処理のものと比較している³⁷⁾。実験結果の一例を Fig. 14 に示したが、ポリマーのグラフト率が大きくなるとともに引っ張り強度が増大する。

Fig. 14 Relationship between the tensile strength of composite consisting of epoxy resin and polymer-grafted carbon fiber and percentage of grafting.

8.2 修飾電極

これまで、炭素材料表面への機能基の導入とこれらを用いたグラフト重合について概説したが、最後に、表面修飾した炭素材料の機能性電極への応用について簡単に述べる。

(a) 不斉電解還元

Miller らは、グラファイト電極表面へ導入した酸クロリド基と (S)-(−)-フェニルアラニンメチルエステルとの反応により不斉電極を作成し、これを用いて、4-アセチルピリジンやフェニルグリオキシル酸エチルの電解還元を検討した⁶²⁾。しかしながら、不斉電極を用いる電解合成においては光学純度などの点で、現在のところまだ、十分な結果が得られていないのが現状のようである。

さらに、シクロデキストリンを結合させたグラファイト電極を用いる芳香族化合物の位置選択的置換反応も検討されている⁶³⁾。

(b) 光応答性電極

金子らは、トリス(2,2'-ビビリジン)ルテニウム錯体を含む高分子膜で被覆した炭素電極を作製し、メチルビオロゲンを溶解した電解質溶液に浸し、これに可視光をあてると、光電流が流れることを見出した⁶⁴⁾。このような、炭素表面の高分子膜を介した電子移動反応に基づく光応答炭素材料は、より効率の良い光反応系と炭素材料表面の精密な設計により、太陽電池へと展開する可能性を秘めており、興味がもたれている。

9. おわりに

炭素材料として、カーボンブラック、グラファイト、及び炭素繊維などへのポリマーのグラフトを目差した表面機能化を中心にまとめた。ここでは、省略したが、炭素材料の機能化によるバイオテクノロジーへの応用⁶⁵⁾や新型電池用電極材料の開発⁶⁶⁾も行われ、また、様々なインターカーラントを用いたグラファイト層間化合物⁶⁷⁾も炭素材料への機能付与ということで注目されている。これらに関しては、優れた総説^{65)–67)}があるので、参照されたい。

また最近、カーボンペーパー、アモルファスカーボン、等方性カーボン、さらには、活性炭繊維などの、いわゆるニューカーボンが話題になっている。現在のところ、これらのニューカーボンの表面機能化については、全く未開拓の分野であるが、ここで述べた炭素材料の機能化技術をニューカーボンへも適用することにより、ニューカーボンの優れた特性を著しく向上させた、新しい素材の開発も可能になるであろう。

文 献

- 1) 稲垣道夫, 日ゴム協誌 **61**, 654 (1988)
- 2) カーボンブラック協会編, “カーボンブラック便覧”, 図書出版社 (1971) p. 183
- 3) N. Tsubokawa, K. Kobayashi and Y. Sone, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **26**, 223 (1988)
- 4) N. Tsubokawa, K. Kobayashi and Y. Sone, *Polym. Bull.* **13**, 215 (1985)
- 5) N. Tsubokawa, K. Kobayashi and Y. Sone, *Polym. Bull.* **17**, 87 (1987)
- 6) N. Tsubokawa, A. Kuroda and Y. Sone, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **27**, 1701 (1989)
- 7) N. Tsubokawa, A. Kuroda and Y. Sone, *Polym. J.* **20**, 721 (1988)
- 8) 坪川紀夫, 細矢 学, 曾根康夫, 日本化学会第58

- 春季年会講演要旨集 II, 1078 (1989)
- 9) 大北熊一, “カーボンブラックのグラフト化”, ラバーダイジェスト社 (1983) p. 52
 - 10) R. Yosomiya and T. Fujisawa, *Polym. Bull.* **13**, 7 (1985)
 - 11) N. Tsubokawa, K. Fujiki and Y. Sone, *Polym. J.* **20**, 213 (1988)
 - 12) K. Ohkita, N. Tsubokawa, E. Saitoh, M. Noda and T. Takashima, *Carbon* **13**, 443 (1975)
 - 13) 藤木一浩, 坪川紀夫, 曾根康夫, 炭素, 1989 [No. 140] p. 234
 - 14) 坪川紀夫, 藤木一浩, 曾根康夫, *Polym. Preprints, Japan* **35**, 300 (1978)
 - 15) P.H. Given and L.W. Hill, *Carbon* **8**, 525 (1968)
 - 16) K. Ohkita, N. Tsubokawa, M. Noda and M. Uchiyama, *Carbon* **15**, 194 (1977)
 - 17) N. Tsubokawa, N. Takeda and A. Kanamaru, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **18**, 625 (1980)
 - 18) N. Tsubokawa, N. Takeda and T. Iwasa, *Polym. J.* **13**, 1093 (1981)
 - 19) N. Tsubokawa, H. Maruyama and Y. Sone, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A25**, 171 (1988)
 - 20) N. Tsubokawa, S. Ohshima, Y. Sone and T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **25**, 935 (1987)
 - 21) N. Tsubokawa, S. Ohshima, Y. Sone and T. Endo, *Polym. J.* **20**, 413 (1988)
 - 22) N. Tsubokawa, S. Ohshima, Y. Sone and T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 印刷中.
 - 23) N. Tsubokawa, I. Asano and Y. Sone, *Polym. Bull.* **18**, 377 (1987)
 - 24) N. Tsubokawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **22**, 1515 (1984)
 - 25) N. Tsubokawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 2041 (1985)
 - 26) N. Tsubokawa, H. Nunokawa and Y. Sone, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A23**, 105 (1986)
 - 27) N. Tsubokawa, Yu Jian and Y. Sone, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **26**, 2715 (1988)
 - 28) N. Tsubokawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **25**, 1979 (1987)
 - 29) N. Tsubokawa, A. Funaki, Y. Hada and Y. Sone, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **20**, 3297 (1982)
 - 30) N. Tsubokawa, A. Yamada and Y. Sone, *Polym. Bull.* **10**, 63 (1983)
 - 31) N. Tsubokawa, H. Hamada and Y. Sone, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **28**, 201 (1989)
 - 32) 坪川紀夫, 吉原俊夫, 未発表.
 - 33) K. Ohkita, N. Nakayama and T. Ohtani, *J. Coatings Technol.* **55**, 35 (1983)
 - 34) N. Tsubokawa, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A24**, 768 (1987)
 - 35) N. Tsubokawa, Y. Nagano and Y. Sone, *Polym. Bull.* **10**, 404 (1983)
 - 36) N. Tsubokawa, K. Kobayashi and Y. Sone, *Polym. J.* **19**, 1147 (1987)
 - 37) A. Tanaka, T. Fujisawa and R. Yosomiya, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18**, 2267 (1980)
 - 38) 井原辰彦, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 木ト光夫, 色材 **56**, 301 (1983)
 - 39) 大北熊一, 大谷 寛, 日ゴム協誌 **30**, 14 (1957)
 - 40) M. Fujihira, A. Tamura and T. Osa, *Chem. Lett.* **1977**, 361
 - 41) 坪川紀夫, 真柄和朗, 曾根康夫, *Polym. Preprints Japan* **36**, 1487 (1987)
 - 42) 坪川紀夫, 藤木一浩, 未発表
 - 43) 坪川紀夫, 細矢 学, 未発表
 - 44) M. Levy and M. Szwarc, *J. Chem. Phys.* **22**, 1621 (1954)
 - 45) D. Hey and G. Williams, *Discuss. Faraday Soc.* **14**, 216 (1953)
 - 46) J.B. Donnet, G. Henrich and L. Geldreich, *Compt. Rend.* **249**, 97 (1959)
 - 47) 大北熊一, 笠原博信, 石付範夫, 板垣義郎, 日ゴム協誌 **30**, 361 (1963)
 - 48) 坪川紀夫, 真柄和朗, 曾根康夫, 日ゴム協誌 **62**, 668 (1989)
 - 49) N. Tsubokawa, *Polym. Bull.* **22**, 55 (1989)
 - 50) A. Ueda and Nagai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **24**, 405 (1986)
 - 51) H. Inoue, A. Ueda and S. Nagai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **26**, 1077 (1988)
 - 52) 梁取和人, 坪川紀夫, 曾根康夫, *Polym. Preprints Japan* **38**, 344 (1989)
 - 53) J.B. Donnet, G. Riess and G. Majowski, *Eur. Polym. J.* **7**, 1069 (1971)
 - 54) 浜田広志, 坪川紀夫, 曾根康夫, 第7回無機高分子研究討論会講演要旨集 1988, p. 41
 - 55) 吉原俊夫, 坪川紀夫, 曾根康夫, *Polym. Preprints Japan* **38**, 345 (1989)
 - 56) 坪川紀夫, 才川信也, 曾根康夫, 高分子論文集 **40**,

- 753 (1983)
 - 57) 坪川紀夫, 坂本 博, 曾根康夫, 高分子論文集, **41**, 597 (1984)
 - 58) 遠藤 剛, 小笠原啓久, 熱硬化性樹脂 **5**, 98 (1984)
 - 59) N. Tsubokawa, S. Ohshima, Y. Sone and T. Endo, *Polym. J.* **18**, 851 (1986)
 - 60) N. Tsubokawa, N. Takeda and Y. Sone, *Bull. Chem. Soc. Japan* **55**, 3541 (1982)
 - 61) 坪川紀夫, 藤木一浩, 曾根康夫, 高分子論文集 **44**, 605 (1987)
 - 62) B.F. Watkins, J.B. Behling, E. Kariv and L.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3549 (1975)
 - 63) T. Matsue, M. Fujihira, T. Osa, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 500 (1979)
 - 64) M. Kaneko, A. Yamada, N. Ohya and S. Yamaguchi, *Mackomol. Chem. Rapid Commun.* **3**, 769 (1982)
 - 65) 小島 昭, 炭素 **1987** [No. 131] 199
 - 66) 小沢丈夫, 炭素 **1985** [No. 123] 180
 - 67) 稲垣道夫, 村松一生, 炭素 **1986** [No. 127] 196
-