



## 2. NTC 二無水物の製造法の開発

### 2.1 NTC 二無水物の合成方法 および反応生成物の分析

ヘンケル反応は、芳香族カルボン酸のアルカリ金属塩を  
カドミウム化合物の存在下、

に、ナフタレンカルボン酸カドミウムを出発原料とした場合、NTCのカドミウム塩 (NTCCd<sub>2</sub>) の生成が認められた。この際、NaI の存否が大きく反応に寄与していた。すなわち、Na が存在しない場合には、NTC カドミウム塩 (NTCCd<sub>2</sub>) が熱的に不安定であるために、生成しても大部分がただちに分解してしまうが、Na が存在している場合

は、生成した NTCCd<sub>2</sub> と NaI との間でメタル交換が起こり、NTC は Na 塩 (NTCNa<sub>4</sub>) となって熱的に安定化すると考えられる。

なお、NTC 収率を向上させるべく種々の反応条件を探索したが、いずれの場合も収率は 30% にとどまった。この原因を解明するために、反応物の X 線回折を測定した (Fig. 2)。その結果、NTCNa<sub>4</sub> および NDCNa<sub>2</sub> 自体の回折パターンに対し、反応物のそれは異なるパターンを示した。この反応物の結晶構造は、NTCNa<sub>4</sub> と NDCNa<sub>2</sub> の各水溶液を混合することによって合成することができる NTCNa<sub>4</sub>/NDCNa<sub>2</sub> = 1/2 分子比) の複塩のそれと一致することが、X 線回折パターンから認められた (Fig. 2)。以上のことから、反応は一旦生成した NTCNa<sub>4</sub> と NDCNa<sub>2</sub> から複塩 (TD<sub>2</sub>) を形成しながら進行し、最終的には TD<sub>2</sub> のみになったところで平衡組成に達していると考えられる。以上のことから推定される反応機構を Fig. 3 に示す。なお、同反応機構によれば、NTCNa<sub>4</sub> 1 分子を生成するために必要な原料 26NDCNa<sub>2</sub> は、理論上 4 分子ということが分かる。

#### 2.2.1.2 亜鉛化合物を触媒とするヘンケル転位反応

カドミウム化合物触媒のヘンケル反応の検討をベースに、亜鉛化合物を速 鉄内瓢? 憐げ 話

ンケル反応において、亜鉛化合物触媒の活性が低いのに対し、1,8ナフタル酸ジカリウム塩(1,8NDCK<sub>2</sub>)から2,6NDCK<sub>2</sub>への転位やフタル酸ジカリウムからテレフタル酸ジカリウムへの転位など、カルボン酸カリウムを出発原料にする例が数多



(3) 耐水性試験

吸湿率：室温，湿度 50%，24h 保管

吸水率：室温，水浸漬，24h 保管

(4) 電気特性

JIS C 6471 に準じて測定

BPDA と ODA から構成されるポリイミドにおいて，PMDA の一部を NTC 二無水物で段階的に置き換えた場合の CTE および弾性率の変化を調べた (Fig. 7)。その結果，NTC 二無水物の含有量が高くなるにしたがい

### 3.2 実験結果および考察

#### 3.2.1 熱特性と機械的特性

Table 2, 3 に熱重量分析および引張試験の結果を示す。NTC 二無水物を用いたポリイミドフィルムは，PMDA や BPDA を用いた汎用ポリイミドフィルムと比較して，熱重量変化温度やガラス転移温度が高く，線熱膨張係数 (CTE) が小さい高弾性率を有するポリイミドフィルムであることが分かる。

このことは，NTC 二無水物が，PMDA や BPDA と比較して，より剛直な分子構造を有することと関係している。また，このような剛直構造を有するポリイミドは面内配向しやすく，CTE も低くなることが知られている<sup>9)</sup>。そこで，



