

山本 巖・藤本哲也

目的別テーマ：機能性分子を利用した分子認識・変換素子開発

15年度研究テーマ

15-3-24：高機能ポリイミドの合成と繊維・電子材料への応用

ABSTRACT

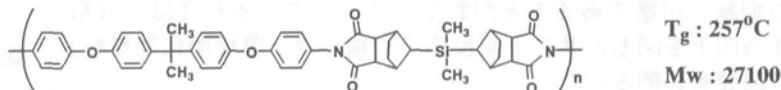
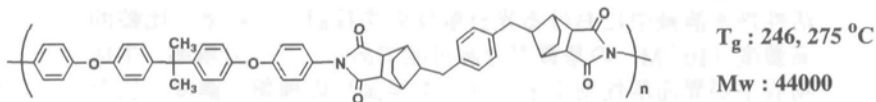
Synthesis of tetracarboxylic dianhydride derivatives using cyclopentadiene and their polymerization with diamine derivatives were investigated. The reaction of cyclopentadiene with terephthalaldehyde in the presence of pyrrolidine provided a bisfulvene derivative, followed by cycloaddition reaction with maleic anhydride and hydrogenation to yield a dianhydride derivative as a polyimide monomer. On the other hand, the reaction of a cyclopentadienyl anion with dichlorosilane derivatives gave the corresponding bis(cyclopentadienyl)silane derivatives, which were converted to polyimide monomers with the same treatment as above. Their polyimide monomers were treated with diamine (NBDA or BAPP) to provide novel polyimides. The T_g and molecular weight of their polyimide were measured.

研究目的

ポリイミドは、顕著な耐熱性、化学安定性、また電気安定性及び機械特性を有し、超高集積半導体、光通信機器、自動車産業、航空宇宙産業等の様々な分野で使用されるスーパーエンジニアリングプラスチックの一つである。しかしながら一般にポリイミドは高価格であること、また溶剤への難溶性に由来する加工性の悪さといった問題点を有している。一方、シクロペンタジエンはC5留分としてナフサより得られるが、その反応性の高さから用途が限定されており、新たな用途開発が望まれている原料である。本研究は、安価で入手容易なシクロペンタジエンを原料とする新規二酸無水物の合成とそのポリイミド化について検討した。

一年間の研究内容と成果

シクロペンタジエンは、室温において容易に二量化しジシクロペンタジエンに変化する。シクロペンタジエンが有するこの[4+2]付加環化の反応性の高さを利用した二酸無水物の合成を検討した。当初、シクロペンタジエニルアニオンの求核置換反応を鍵反応とするビス(シクロペンタジエニル)アルカンあるいはキシレン合成を試みたが、生成物に存在するシクロペンタジエニル部位の付加環化反応のため二量体、三量体、オリゴマーが副生成物として得られ目的物の単離には至らなかった。次にビスフルベン誘導体を経由する二酸無水物合成について検討した。テレフタルアルデヒドとの縮合反応、さらに無水マレイン酸による無水物の導入により、目的とする二酸無水物の合成に成功した。更に水素添加による還元を施し、ポリイミドモノマーに変換した。また、シクロペンタジエニルアニオンとジクロロシラン誘導体の反応を試みたところ、先のオリゴマー等の副生成物は発生せずケイ素含有ビス(シクロペンタジエン)誘導体の単離に成功した。上記と同様に、無水マレイン酸との反応、更に還元を行いポリイミドモノマーに変換した。得られた、二酸無水物と汎用ジアミンであるNBDA及びBAPPの反応によるポリイミド合成を検討した。その結果、ガラス転移点(T_g)が250℃前後のポリイミドを得ることに成功した。特に、ケイ素含有ポリイミドは、クロロホルム等の塩素系溶媒に可溶であり溶解性が改善された。



展望

シクロペンタジエンを原料とする新規二酸無水物及びポリイミド合成に関する当初の目的は達成できた。今回得られた知見を基とし、更に高分子量のポリイミドを得る条件検討及び溶解性に優れた分子設計を行い、耐熱性、電気特性等の物性評価を行う予定である。