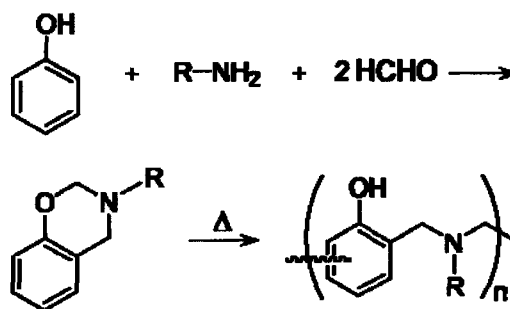


液晶ポリベンゾオキサジン前駆体の合成とその重合挙動

豊橋技科大院工 河内岳大・橋本和洋・伊藤征由・竹市 力

【諸言】

ポリベンゾオキサジンは、アミン、フェノール、ホルムアルデヒドから合成される環状モノマーを開環重合することによって得られる新しいタイプのフェノール樹脂である (Scheme 1)¹。難燃性や絶縁性、耐水性に優れ、原料のアミンとフェノールの組み合わせを変化させることにより様々な分子設計が可能という長所を有している。その優れた特性からリジッド基板等の電子材料としての利用が検討されているが、基板の高密度・小型化の

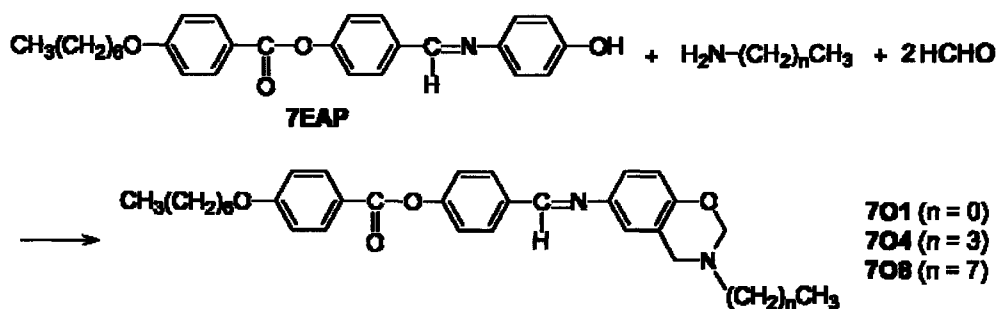


Scheme 1. Synthetic route of benzoxazine and polybenzoxazine.

要望から、放熱特性の向上が求められている。本研究では、液晶配向を利用したポリマーネットワーク制御によるポリベンゾオキサジンの高熱伝導率化を目指し、メソゲン骨格を導入した新規ベンゾオキサジンの合成について検討した。さらに、得られた液晶ベンゾオキサジンの熱開環重合挙動について調べた。

【実験】

ネマチック液晶相を示すフェノール、7EAP を既報に従い合成した²。これを原料として、Scheme 2 に従い液晶ベンゾオキサジン、7O1、7O4、7O8 を合成した。7EAP、アルキルアミン (メチルアミン、ブチルアミン、またはオクチルアミン)、ホルムアルデヒドをクロロホルム中で 12 時間還流させた。反応混合物を大量のメタノール中に滴下し、沈殿物を回収し、メタノールにより数回洗浄した。室温で減圧乾燥を行うことで目的の液晶ベンゾオキサジンを粉末として得た。得られたベンゾオキサジンの化学構造は¹HNMR 及び IR によって確認した。



Scheme 2. Synthesis of liquid crystalline polybenzoxazines (7O1, 7O4, 7O8).

Synthesis and Polymerization Behavior of Liquid Crystalline Benzoxazines

Takehiro KAWAUCHI, Kazuhiro HASHIMOTO, Masayoshi Ito, Tsutomu TAKEICHI

Department of Environmental and Life Sciences, Toyohashi University of Technology

Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan

Tel: 0532-44-6815, E-mail: takeichi@tutms.tut.ac.jp

【結果と考察】

1. ベンゾオキサジンの液晶

性：合成した液晶ベンゾオキサジンの液晶温度範囲を示差走査熱量計 (DSC) 及び偏光顕微鏡観察 (POM) により調べた (Table 1)。

Figure 1 に 704 の DSC の結果を示す。前駆体を 160 °C まで加熱して溶解させた後、10 °C/min の速度で降温測定を行ったところ、

87.2、76.0、51.9 °C に相転移に由来する 3 本の発熱ピークが観測された。最も高温側の 87.2 °C の発熱は等方相からネマチック相への転移によるものと考えられ、76.0 °C はネマチック→スメクチック相転移、51.9 °C の最も大きな発熱は結晶化によるものと推察できる。85 °C における POM では、シュリーレン組織が明瞭に観察でき、ネマチック液晶相であることが確認できた。さらに、75 °C まで温度を下げるとテクスチャーは大きく変化し、スメクチック相特有の扇状組織も確認できた。続けて行った昇温測定においてもネマチック相が観察できたことから、704 がエナンチオトロピック液晶であることがわかった。オキサジン環に連結したアルキル鎖長の異なる 701 及び 708 の結果については Table 1 にまとめている。アルキル鎖長が短い程、より高温側からネマチック液晶相を示した。701 では約 60~120 °C の広い温度範囲でネマチック相が観測されたのに対し、長鎖の 708 ではネマチック相はほとんど観測されず、直ちにスメクチック相へと相転移した。続けて行った昇温測定においても、短鎖のものほど高温側でネマチック液晶相を示す傾向が見られ、オキサジン環のアルキル鎖を短くすることで、液晶範囲が高温化することがわかった。

87.2、76.0、51.9 °C に相転移に由来する 3 本の発熱ピークが観測された。最も高温側の 87.2 °C の発熱は等方相からネマチック相への転移によるものと考えられ、76.0 °C はネマチック→スメクチック相転移、51.9 °C の最も大きな発熱は結晶化によるものと推察できる。85 °C における POM では、シュリーレン組織が明瞭に観察でき、ネマチック液晶相であることが確認できた。さらに、75 °C まで温度を下げるとテクスチャーは大きく変化し、スメクチック相特有の扇状組織も確認できた。続けて行った昇温測定においてもネマチック相が観察できたことから、704 がエナンチオトロピック液晶であることがわかった。オキサジン環に連結したアルキル鎖長の異なる 701 及び 708 の結果については Table 1 にまとめている。アルキル鎖長が短い程、より高温側からネマチック液晶相を示した。701 では約 60~120 °C の広い温度範囲でネマチック相が観測されたのに対し、長鎖の 708 ではネマチック相はほとんど観測されず、直ちにスメクチック相へと相転移した。続けて行った昇温測定においても、短鎖のものほど高温側でネマチック液晶相を示す傾向が見られ、オキサジン環のアルキル鎖を短くすることで、液晶範囲が高温化することがわかった。

Table 1. LC transition temperatures of the LC benzoxazines determined by DSC and POM.

Code	R	LC transition temperature / °C ^b					
		cooling			2nd heating		
701	0	C 33	S 62	N 123	I	C 110	N 148
704	3	C 52	S 76	N 87	I	C 86	N 95
708	7	C 30	S 73	N 76	I	C 67	N 86

^a The DSC measurements were conducted after heating the samples at 160 °C, followed by cooling to 0 °C (cooling) and then heating to 160 °C (2nd heating) at a heating or cooling rate of 10 °C/min.

^b C: crystalline, N: nematic phase, S: smectic phase, I: isotropic phase.

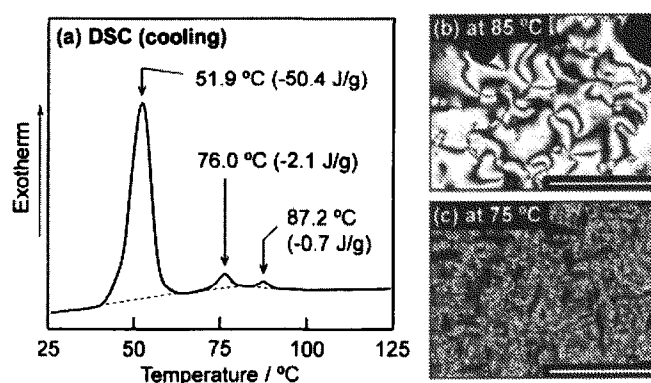


Figure 1. (a) DSC curve of 704 measured from 125 to 25 °C at the cooling rate of 10 °C/min. (b,c) polarized optical micrographs of 704 at 85 (b) and 75 °C (c).

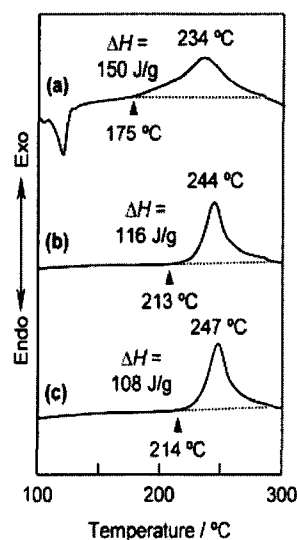


Figure 2. DSC thermograms of 701 (a), 704 (b), and 708 (c) from 25 to 300 °C at a heating rate of 10 °C/min.

2. 液晶ベンゾオキサジンの重合挙動：液晶ベンゾオキサジンの重合挙動について、300 °C までの DSC 測定を行い調べた。704 の結果を Figure 2b に示しているが、オキサジン環の開環による発熱が 244 °C に観測された。701 及び 708 においても発熱が観測され、液晶ベ

ンゾオキサジンが重合能を有していることが確認できた。

3. 液晶ベンゾオキサジンの熱処理: 7O4 をガラス板上で 100 °C から 240 °C まで各 1 時間、20 °C ずつ段階的に昇温して熱処理を行った。各熱処理段階におけるフィルムの DSC 測定から求めたモノマーの転化率を Figure 3A に示す。140 °C までの熱処理では重合は殆ど進行せず、160 °C から急激に進行していることがわかった。室温で行った POM 観察では、160 °C 熱処理で得られた転化率約 40% のフィルムは明瞭な複屈折性を示したのに対し (Figure 3c)、180 °C の熱処理により得られた転化率約 60% のフィルムは複屈折を示さなかった (Figure 3d)。異なるアルキル鎖長を有する液晶ベンゾオキサジン 7O1、7O8 から得たフィルムについても同様の挙動を示すことを確認した。

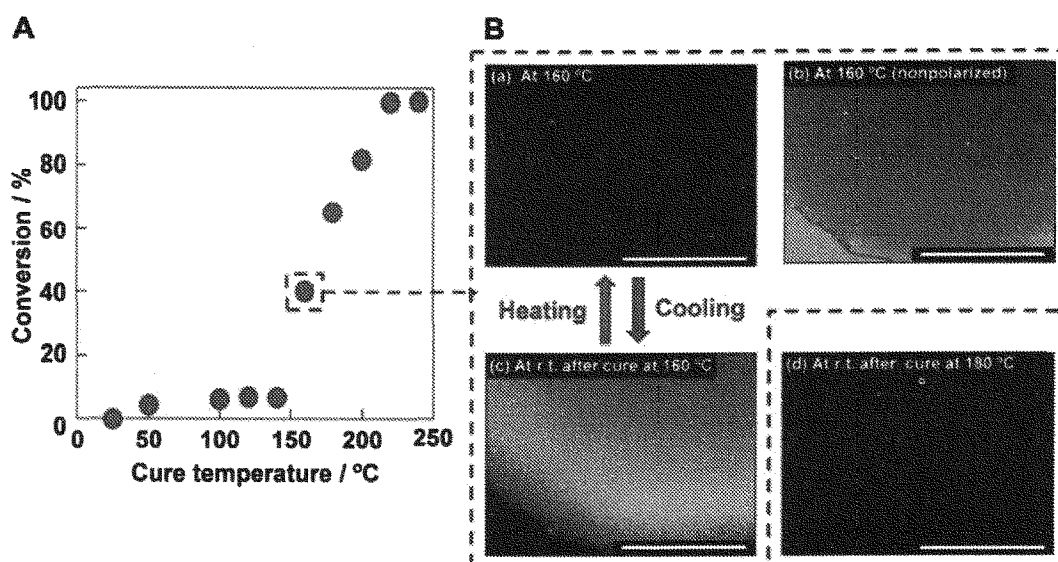


Figure 3. (A) Plots of conversion of 7O4 versus cure temperature. (B) Polarized (a,c) and nonpolarized optical (b) micrographs of the 7O4 film cured at 160 °C for 1 h. The observation was carried out at 160 °C (a,b) and at room temperature (c). POM of a film cured at 180 °C for 1 h are also shown (d). Bar, 100 μm.

【結論】

メソゲンにエステル及びアゾメチン連結基を有するエナンチオトロピック液晶ベンゾオキサジンを合成した。オキサジン環に導入したアルキル基の鎖長は液晶温度範囲に影響を及ぼし、短いものほど、より高温側で液晶性を示した。7O4 を 160 °C で 1 時間熱処理することで熱開環重合が約 40% 進行し、室温で複屈折を示すフィルムが得られることがわかった。

【参考文献】

- [1] T. Takeichi, T. Kawauchi, T. Agag, *Polym. J.*, **40**, 1121 (2008).
- [2] R. A. Vora, R. S. Gupta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **56**, 31 (1979).