

Scheme 2. Syntheses of bifunctional liquid crystalline benzoxazines.

### 2.3 フィルム作成

液晶ベンゾオキサジンの 10 w% テトラヒドロフラン溶液を、シラン処理したガラス板にキャストした。60 °C で 10 時間、140 °C で 1 時間、160 °C で 1 時間、180 °C で 1 時間、200 °C で 1 時間、220 °C で 1 時間熱処理することでフィルムを得た。

## 【3. 結果と考察】

### 3.1 単官能液晶ベンゾオキサジン (n<sup>1</sup>+1)EAB(n<sup>2</sup>+1) の液晶性評価

Fig.1 (i) に示すように、DSC による 7EAB4 の降温測定では 87.2 °C、76.0 °C、51.9 °C に発熱ピークが見られた。偏光顕微鏡観察を行ったところ、Fig.2 (a,b) に示すように、85 °C でネマチック相に特有のシュリーレン組織、75 °C でスメクチック相に特有の扇状態組織が確認できたことから、三本の発熱ピークはそれぞれ等方相からネマチック相、ネマチック相からスメクチック相、スメクチック相から結晶相への転移を示していることがわかる。続いて行った昇温測定(Fig.1 (ii))では 88.7 °C に吸熱ピークが見られ、偏光顕微鏡観察(Fig.2 (c))でシュリーレン組織が確認できたことから、結晶相からネマチック相への転移を示していることがわかる。ネマチック相から等方相への転移を示す吸熱ピークは見られなかったが、偏光顕微鏡観察により 95 °C で等方相に転移することがわかった。以上のように、7EAB4 は昇温、降温両条件で液晶を示すエナンチオトロピック液晶であり、昇温時に液晶を発現することは熱処理過程におけるポリベンゾオキサジンネットワーク構造の制御には有利である。

Table 1 に示す他の 8 種類のモノマーについても同様にして液晶温度範囲を調べた。7EAB1、7EAB4、7EAB8 の 3 種類のモノマーについては、いずれも等方相からの降温測定においてネマチックならびにスメクチック相を示し、アルキル鎖長が短い程、より高温域からネマチック液晶相を示した。昇温測定においても鎖が短い程、高温域までネマチック液晶相を示す傾向が見られた。また、両末端のアルキル鎖長が最も短い 1EAB1 が昇温時に最も高温域までネマチック相を示した。以上の結果から、両末端のアルキル鎖長を変更することでモノマーの液晶性は大きく変化し、短くすることで、液晶温度範囲が高温化することがわかった。

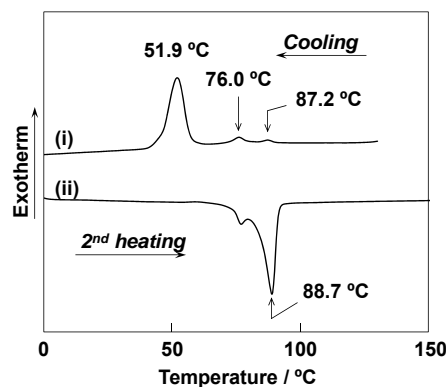


Figure 1. DSC thermograms of 7EAB4.

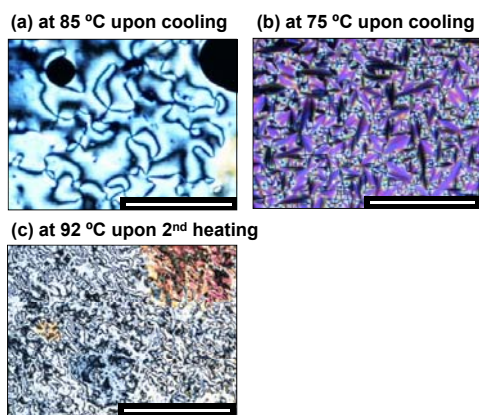


Figure 2. Polarized optical micrographs of 7EAB4. Bar, 100µm.

**Table 1.** Phase transition temperatures of  $(n^1+1)EAB(n^2+1)$ .

Code	Transition Temperature (°C) <sup>a, b</sup>	
	on cooling	on heating
1EAB1	—	C 152 N 161 I
1EAB4	—	C 91 I
1EAB8	—	C 93 I
-----		
4EAB1	—	C 80 N 136 I
4EAB4	—	C 75 N 95 I
4EAB8	—	C 85 I
-----		
7EAB1	C 33 S 62 N 123 I	C 99 N 126 I
7EAB4	C 52 S 76 N 87 I	C 89 N (95) <sup>c</sup> I
7EAB8	C 30 S 73 N 76 I	C 67 N 76 I

<sup>a</sup>C: crystal, S: smectic phase, N: nematic phase, I: isotropic phase.

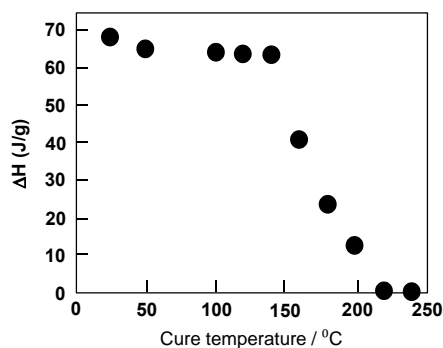
<sup>b</sup>Determined by DSC.

<sup>c</sup>Determined by POM observation.

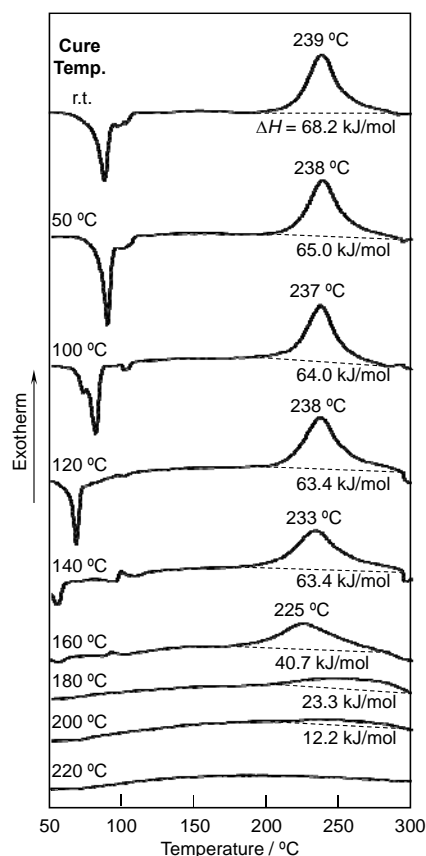
### 3.2 単官能液晶ベンゾオキサジンの重合挙動

7EAB4 を各温度でそれぞれ 1 時間ずつ熱処理し、DSC 測定によって重合挙動を追跡した (Fig. 3)。 $\Delta H$  の値を熱処理温度に対してプロットした (Fig. 4)。熱処理の進行に伴い、重合に由来する発熱量が減少し 220 °C で 1 時間熱処理したサンプルは重合が完了していることがわかる。

単官能液晶ベンゾオキサジンの 10 w% テトラヒドロフラン溶液を、シラン処理したガラス板にキャストし、60 °C で 10 時間、140 °C で 1 時間、160 °C で 1 時間、180 °C で 1 時間、200 °C で 1 時間、220 °C で 1 時間熱処理することでフィルムを得たが、フィルムは脆く、自己支持性を有していなかった。



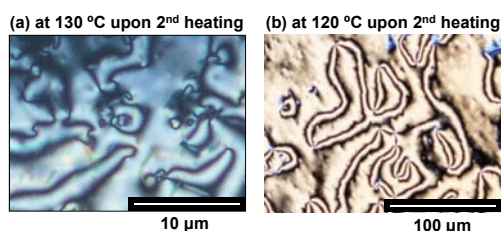
**Figure 4.** Change in the  $\Delta H$  of 7EAB4 versus cure temperature.



**Figure 3.** DSC thermograms of 7EAB4 after curing at each temperature for 1 h.

### 3.3 二官能液晶ベンゾオキサジン (n<sup>1</sup>+1)EAB-adm の液晶性評価

重合時の三次元ネットワーク構造の形成を目的とし、分子内に二つのオキサジン環を有する二官能液晶ベンゾオキサジンを合成した。POM と DSC によって液晶温度範囲を調べた (Table 2)。4EAB-ad8、7EAB-ad6、7EAB-ad8 は Fig.5 に示すように、昇温時にネマチック相を示すことがわかった。エーテル側のアルキル鎖の炭素数が 1 であるモノマーや、オキサジン環をつなぐアルキル鎖の炭素数が 2 のモノマーはいずれも液晶相を経ることなく等方相へと転移した。昇温時に液晶性を発現するためには、ある程度のアルキル鎖長が必要だということが示唆された。



**Figure 5.** Polarized optical micrographs of (a) 4EAB-ad8, (b) 7EAB-ad6.

### 3.4 二官能液晶ベンゾオキサジンのフィルム化

二官能液晶ベンゾオキサジンである 7EAB-ad8 を 60 °C で 10 時間、140 °C で 1 時間、160 °C で 1 時間、180 °C で 1 時間、200 °C で 1 時間、220 °C で 1 時間熱処理することで柔軟で自己支持性のあるフィルムが得られた (Fig. 6)。単官能のモノマーは重合しても三次元ネットワーク構造を形成できないこともあって、自己支持性を有するフィルムが得られなかったが、二官能のモノマーでは三次元ネットワーク構造を形成するためだと思われる。



42μm×3mm×25mm  
**Figure 6.** 7EAB-ad8 film.

## 【4. 結論】

分子内にベンゾオキサジン環を一つ含む単官能、二つ含む二官能の液晶ベンゾオキサジンをそれぞれ合成した。アルキル鎖長を変更することで液晶性が大きく変化することが明らかになった。単官能液晶ベンゾオキサジンを硬化させたフィルムは脆く自己支持性を有さなかったのに対し、二官能の液晶ベンゾオキサジンでは柔軟で自己支持性を有するフィルムが得られた。

## 【5. 参考文献】

- [1] T. Takeichi, T. Kawauchi, T. Agag, *Polym. J.*, **40**, 1121 (2008).
- [2] M. Harada, M. Ochi, M. Tobita, T. Kimura, T. Ishigaki, N. Shimoyama, H. Aoki, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **41**, 1739 (2003).
- [3] M. Akatsuka, Y. Takezawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2464 (2003).
- [4] R. A. Vora, R. S. Gupta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **56**, 31 (1979).
- [5] T. Kawauchi, Y. Murai, K. Hashimoto, M. Ito, K. Sakajiri, T. Takeichi, *Polymer*, **52**, 2150 (2010).

**Table 2.** Phase transition temperatures of (n<sup>1</sup>+1)EAB-adm.

Code	Transition Temp. (°C) <sup>a, b</sup> on heating
1EAB-ad2	C 181 I
1EAB-ad6	C 178 I
1EAB-ad8	C 172 I
1EAB-ad12	C 154 I
4EAB-ad2	C 175 I
4EAB-ad6	C 132 I
4EAB-ad8	C 129 N 140 I
4EAB-ad12	C 122 I
7EAB-ad2	C 175 I
7EAB-ad6	C 101 N (133) <sup>c</sup> I
7EAB-ad8	C 95 N (115) <sup>c</sup> I
7EAB-ad12	C 113 I

<sup>a</sup>C: crystal, N: nematic phase, I: isotropic phase.

<sup>b</sup>Determined by DSC.

<sup>c</sup>Determined by POM observation.