液晶ベンゾオキサジンの合成と特性

豊橋技科大院工 伊藤征由・橋本和洋・河内岳大・竹市 カ

【要旨】

液晶配向を利用したポリベンゾオキサジンの熱伝導率向上を目的とし、液晶性を有する単官能ベンゾオキサジンを合成した。両末端のアルキル鎖長を変更することで液晶温度範囲は大きく変化し、短いもの程、より高温域まで液晶相を示した。また二官能ベンゾオキサジンについても液晶性を有するベンゾオキサジンが合成できた。単官能のものと同様に、アルキル鎖長を変更することで液晶温度範囲は変化した。単官能液晶ベンゾオキサジンから作成したフィルムは脆く自己支持性を有していないのに対して、二官能液晶ベンゾオキサジンから作成したフィルムは柔軟で自己支持性を有した。

【1. 緒言】

ポリベンゾオキサジンはフェノール、アミン、ホルムアルデヒドから合成されるモノマーを熱開環重合することによって得られる新規なフェノール樹脂である[1]。 難燃性や絶縁性、耐水性に優れ、フェノールとアミンの組み合わせを変化させる事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利用されている。しかしながら、基板の高密度・小型化の要望から放熱特性の向上が求められている。基板用樹脂として一般的に用いられているエポキシ樹脂に関しては、液晶性を利用したネットワーク配向制御による放熱特性の向上が報告されている[2,3]。しかし液晶ベンゾオキサジンに関してはそのような研究例はまだ無い。我々はメソゲン骨格を導入した新規ベンゾオキサジンを合成し、その液晶性と重合挙動について検討した。

【2. 実験】

2.1 単官能液晶ベンゾオキサジンの合成

既報に従い合成した液晶フェノール[4]、脂肪族アミン、ホルムアルデヒドをクロロホルム中で12時間還流させることで新規な液晶ベンゾオキサジンを合成した(Scheme 1)。各モノマーの液晶温度範囲を偏光顕微鏡観察(POM)および示差走査熱量計測定(DSC)により調べ、両末端のアルキル鎖長の影響を調べた[5]。

Scheme 1. Syntheses of monofunctional liquid crystalline benzoxazines.

2.2 二官能液晶ベンゾオキサジンの合成

液晶フェノール、脂肪族ジアミン、ホルムアルデヒドをクロロホルム中で12時間還流させることで二官能液晶ベンゾオキサジンを合成した(Scheme 2)。POM と DSC によって各モノマーの液晶温度範囲を調べた。

Synthesis and properties of novel liquid-crystalline benzoxazines

Masayoshi Ito, Kazuhiro Hashimoto, Takehiro Kawauchi, Tsutomu Takeichi Department of Environmental and Life Sciences, Toyohashi University of Technology Tel: 0532-44-6815, Fax: 0532-48-5833, Email: takeichi@ens.tut.ac.jp

(n¹+1)EAB-adm $n^1=0.3.6$ m=2, 6, 8, 12

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℃で10時間、140℃で1時間、160℃で1時間、180℃で1時 間、200 ℃ で 1 時間、220 ℃ 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 (n¹+1)EAB(n²+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熊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

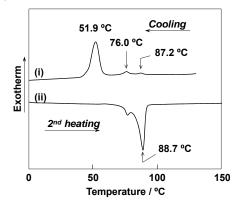


Figure 1. DSC thermograms of 7EAB4.

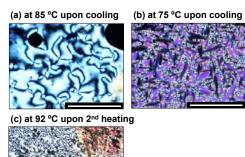


Figure 2. Polarized optical micrographs of 7EAB4. Bar, 100 µm.

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 一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。

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

Code	Transition Temperature (°C) a, b	
	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	<u> </u>	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) ^c I
7EAB8	C 30 S 73 N 76 I	C 67 N 76 I

^aC: crystal, S: smectic phase, N: nematic phase, I: isotropic phase.

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)。ΔH 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℃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、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。

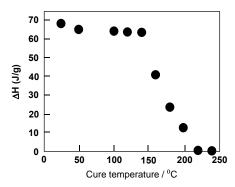


Figure 4. Change in the ΔH of 7EAB4 versus cure temperature.

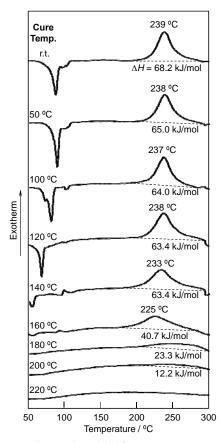


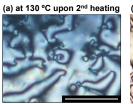
Figure 3. DSC thermograms of 7EAB4 after curing at each temperature for 1 h.

^bDetermined by DSC.

^cDetermined by POM observation.

3.3 二官能液晶ベンゾオキサジン (n¹+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。



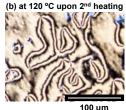


Figure 5. Polarized optical micrographs of (a) 4EAB-ad8, (b) 7EAB-ad6.

Table 2. Phase transition temperatures of (n¹+1)EAB-adm.

Code	Transition Temp. (°C) ^{a, b} 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) ^c I
7EAB-ad8	C 95 N (115) ^c I
7EAB-ad12	C 113 I

^aC: crystal, N: nematic phase, I: isotropic phase.

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 ℃ で 10 時間、140 ℃ で 1 時間、160 ℃ で 1 時間、180 ℃ で 1 時 間、200 ℃ で 1 時間、220 ℃ 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。



 $42\mu m \times 3mm \times 25mm$ 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).

^bDetermined by DSC.

^cDetermined by POM observation.