

液晶ベンゾオキサジンの磁場によるネットワーク制御

豊橋技科大 土屋慶太・伊藤征由・橋本和洋・河内岳大・竹市 力
ポリマテック(株) 青木 恒・下山直之・木村 亨

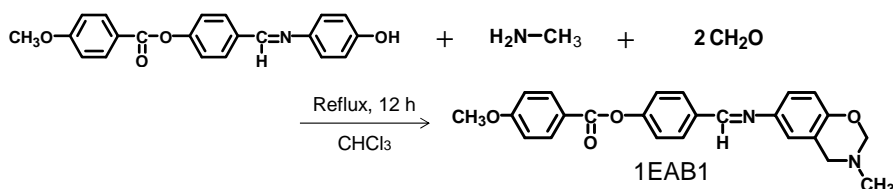
要旨

メソゲンを導入したベンゾオキサジンを合成し、その液晶性を示差走査熱量測定(DSC), 偏光顕微鏡(POM)等で検討した。その結果、昇温過程・降温過程共に液晶性を示すエナンチオトロピック液晶であることを確認した。液晶ベンゾオキサジンを高磁場中で開環重合させることでネットワークを配向させたポリベンゾオキサジン樹脂の作成を試みた。得られた樹脂の熱拡散率を測定したところ、磁場を印加せずに硬化させた樹脂に比べ、磁場を印加することで熱拡散率が約 1.4 倍向上することがわかった。

1. 諸言

ポリベンゾオキサジンは、ベンゾオキサジン環を熱開環重合することで得られる新しいタイプのフェノール樹脂である[1]。この新規フェノール樹脂は従来のフェノール樹脂が持つ高い耐熱性、難燃性だけでなく、低吸水性、低誘電性を持つ。これらの性質からポリベンゾオキサジンはリジッド基板等として使用されるが、基板の高密度化・小型化の要望から、樹脂の放熱特性の向上が求められている。基板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]。ベンゾオキサジンは高い分子設計性を有しており、液晶を発現するのに必要なメソゲン基を導入することが可能である。当研究室では液晶性を有する一連のベンゾオキサジンの合成に成功し、報告した(Scheme 1) [3]。

本研究では、高磁場加熱装置を用いて液晶ベンゾオキサジンを高磁場中で硬化させることで分子配向を有し、放熱特性が向上したポリベンゾオキサジンについて報告する。



Scheme 1. 液晶ベンゾオキサジン 1EAB1 の合成

2. 実験

2.1 液晶ベンゾオキサジンの合成

対応するフェノールおよびアミンを用い、剛直なメソゲンと柔軟な脂肪族鎖を導入することで、液晶性を有するベンゾオキサジン (1EAB1) を合成した。得られた 1EAB1 の構造は ¹H NMR で確認した。1EAB1 の液晶性は DSC と POM より調べた。

Control of network structure of liquid-crystalline benzoxazine by magnetic field

Keita TSUCHIYA¹, Masayoshi ITO¹, Kazuhiro HASHIMOTO¹, Takehiro KAWAUCHI¹, Tsutomu TAKEICHI¹, Hisashi AOKI², Naoyuki SHIMOYAMA², Tohru KIMURA² (¹Department of Environmental and Life Sciences, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580, JAPAN, ²R&D Center, Polymatech Co. Ltd, Tabata, Kita-ku, Tokyo, 114-0014, JAPAN) ¹Tel: (0532) 44-6815, Fax: (0532) 48-5833, E-mail: takeichi@ens.tut.ac.jp

2.2 高磁場加熱装置による樹脂の作製

液晶ベンゾオキサジンが入った容器を超伝導マグネット中に入れ、厚み方向に対して 8 T の磁場をかけながら熱硬化し、樹脂を得た。また、比較のため、磁場をかけずに熱硬化させた樹脂、面方向に磁場をかけながら熱硬化させた樹脂を作製した。さらに、非液晶性ベンゾオキサジン(B-a)からの熱硬化樹脂の作製も行った。得られた樹脂の厚み方向の熱拡散率を測定した。また、X 線回折測定(XRD)によって分子配向の有無を確認した。

2.3 測定

^1H NMR は JEOL JNM-ECS400 (300 MHz) を用いて測定を行った。DSC は Rigaku 社製の DSC8230 を用いて測定した。POM は Nikon 製 ECLIPSE LV100POL を使い、40x、100x で観察を行った。高磁場熔融成形装置は住友重機械工業製ヘリウムフリー型超電導磁石 HF10-100VHF-00、(最大中心磁場：10 T)を用いた。熱拡散率測定装置はアイフェイズ製アイフェイズ α を用い温度波熱分析法によって測定を行った。XRD 測定には Mac Science 社製 M18XHF22-SRA, DIP-2000 を用いた。

3. 結果と考察

3.1. 1EAB1 の液晶性評価

得られた液晶ベンゾオキサジン 1EAB1 の液晶性を DSC 測定および POM 観察により検討した。Fig. 1 に 1EAB1 の DSC 曲線と POM 写真を示す。DSC で観察される 151 °C の吸熱ピークは、POM 観察でネマチック液晶に特有のシュリーレン組織(Fig. 1(b))が 158 °C で見られたことから、結晶からネマチック液晶への転移に由来する吸熱ピークであることがわかった。POM 観察によって 165 °C でネマチック液晶から等方液体相への転移を確認した。また、DSC から、172 °C にベンゾオキサジンの開環重合に由来する重合開始点、239 °C に発熱のピークが見られた。

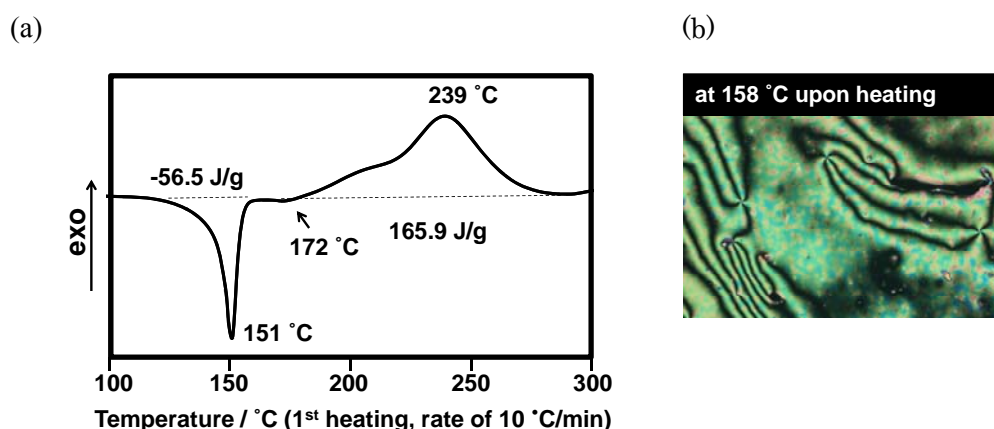


Figure 1. (a)1EAB1 の DSC スペクトル (昇温条件、10 °C / min、N₂ 雰囲気)、
(b)1EAB1 の POM 観察(昇温過程、158 °C、100x)

3.2. 酸触媒の添加効果

1EAB1 は重合開始温度が液晶温度範囲より高いため、液晶状態での重合が困難であると思われる。液晶温度(160 °C)で硬化させるため、開環重合促進の効果が報告されて

いるパラトルエンスルホン酸(PTS)を 1EAB1 に対して 3 mol%添加した試料を用意した [4,5]。PTS 添加効果を DSC 測定によって評価した(Fig. 2)。開環重合に由来する発熱量は 1EAB1 単体が 166 J/g であるのに対し、PTS を加えた 1EAB1 では 133 J/g と低下したことから、PTS を加えると室温でも重合がわずかながら進行したことがわかる。160 °C で 40 分加熱後には、1EAB1 単体の発熱量が 132 J/g と未反応のオキサジン環が残存しているが、PTS を加えた 1EAB1 は発熱が確認されず、重合が完了していた。このことから、PTS に 1EAB1 の重合促進効果があることが確認された。

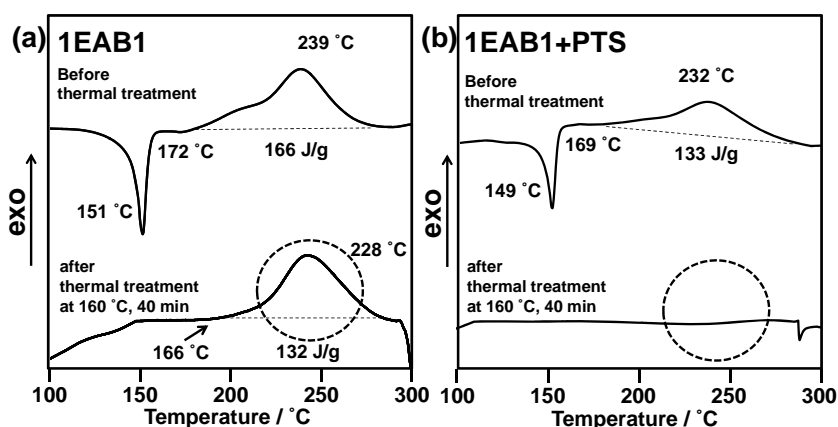


Figure 2. 1EAB1 の DSC スペクトル(a)1EAB1 単体系(b)1EAB1+PTS 触媒添加系 (昇温条件、10 °C / min、N₂雰囲気)

3.3. 熱拡散率測定

樹脂の厚み方向の熱拡散率を温度波熱分析法によって測定した。位置を変えて 3 回以上測定し、平均値を算出した(Table 1)。無磁場系の非液晶ベンゾオキサジン(B-a)の樹脂の熱拡散率は磁場印加系でもほぼ変わらず、磁場の影響を受けにくいことがわかる。

厚み方向に磁場をかけた液晶ベンゾオキサジン樹脂の熱拡散率は無磁場系よりも高い値を示した。また、面方向に磁場をかけた液晶ベンゾオキサジン樹脂の熱拡散率は無磁場系とほぼ変化はなかった。厚み方向に磁場をかけた液晶ベンゾオキサジン樹脂のみ、高い熱拡散率の値を示した。これは、磁場の影響で 1EAB1 のネットワーク構造が厚み方向(熱拡散率の測定方向)に配列したためと考えられる。

Table 1. 熱拡散率測定

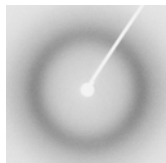
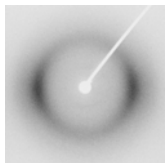
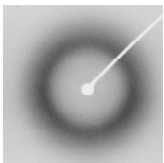
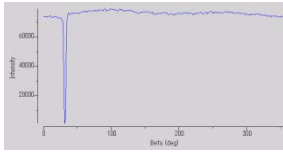
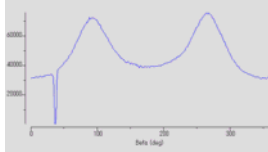

試料	印加磁場	加熱温度	加熱時間	平均熱拡散率(10 ⁻⁷ m ² /s)
B-a	0 T	200 °C	10 min	0.99
1EAB1	0 T	220 °C	10 min	1.03
1EAB1+PTS	0 T	160 °C	40 min	1.08
B-a	∥(8 T)	200 °C	10 min	1.05
1EAB1	∥(8 T)	160 °C	36 h	1.16
1EAB1	∥(8 T)	220 °C	10 min	1.47
1EAB1+PTS	∥(8 T)	160 °C	40 min	1.23
1EAB1+PTS	⊥(8 T)	160 °C	40 min	1.08

∥:厚み方向、⊥:面方向

3.4. XRD 測定

得られた液晶ベンゾオキサジン樹脂について XRD 測定を行った。結果を Table 2 に示す。無磁場系 1EAB1+PTS の樹脂のイメージングプレートは均一なリングを示し、磁場印加系のイメージングプレートはアーク状の反射が見られていることから、磁場印加方向にメソゲンが配向していることが確認された。しかし、磁場印加系 1EAB1 単体は β -I グラフでは少し磁場に応答しているものの、イメージングプレートからは配向状態は明確には確認されなかった。重合が完全に完了していなかったことがその理由として考えられる。

Table 2. XRD 測定

	1EAB1+PTS	1EAB1+PTS	1EAB1
印加磁場	0 T	∥(8 T)	∥(8 T)
加熱温度	160 °C	160 °C	160 °C
加熱時間	40 min	40 min	36 h
イメージングプレート			
β -I グラフ			

4. 結論

液晶ベンゾオキサジンを厚み方向に磁場をかけながら硬化させることで、硬化物の熱拡散率が厚み方向に向上することを確認した。非液晶ベンゾオキサジンが磁場の影響をほとんど受けなかったことから、液晶が磁場に応答していると考えられる。また、液晶ベンゾオキサジンの XRD 測定から磁場中で硬化した樹脂の分子配向が見られた。これらのことから、磁場によってネットワークが制御されたことが示唆される。

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] T. Kawauchi, Y. Murai, K. Hashimoto, M. Ito, K. Sakajiri, T. Takeichi, *polymer*, **52**, 2150 (2011).
- [4] H. Ardhyanta, M. H. Wahid, M. Sasaki, T. Agag, T. Kawauchi, H. Ismail, T. Takeichi, *polymer*, **49**, 4585 (2008).
- [5] A. Sudo, R. Kudoh, H. Nakayama, K. Arima, T. Endo, *Macromolecules.*, **41**, 9030 (2008).