

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-48365

(P2015-48365A)

(43) 公開日 平成27年3月16日(2015.3.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08B 11/08 (2006.01)	C08B 11/08	4C090
C08B 11/187 (2006.01)	C08B 11/187	
C08B 13/00 (2006.01)	C08B 13/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-179176 (P2013-179176)	(71) 出願人	304028726 国立大学法人 大分大学 大分県大分市大字旦野原700番地
(22) 出願日	平成25年8月30日 (2013.8.30)	(74) 代理人	100080160 弁理士 松尾 憲一郎
		(74) 代理人	100149205 弁理士 市川 泰央
		(72) 発明者	氏家 誠司 大分県大分市大字旦野原700番地 国立 大学法人大分大学工学部内
		Fターム(参考)	4C090 AA02 AA05 AA06 AA08 BA31 BB62 BB73 BB76 BB92 BD23 CA38 DA31 DA32

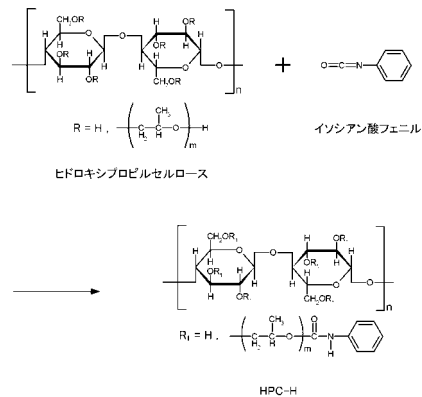
(54) 【発明の名称】 液晶性を備えたセルロース誘導体、及び、液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法、並びに、同セルロース誘導体を含有する樹脂材料

(57) 【要約】

【課題】樹脂材料の原料となりうる比較的容易に合成可能な液晶性を備えたセルロース誘導体を提供する。また、液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法についても提供する。

【解決手段】本発明に係る液晶性を備えたセルロース誘導体では、一般式〔I〕で現される分子構造を含むこととした。また、本発明に係る液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法では、ヒドロキシプロピルセルロースを有機溶媒中に溶解させる溶液調製工程と、この溶液に、イソシアナ酸フェニル化合物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートから選ばれる少なくともいずれか1つを混合し反応させる反応工程と、前記反応工程を経た混合溶液に、水及び塩水を添加して、ヒドロキシプロピルセルロース誘導体を沈殿させる沈殿工程と、沈殿物を回収して乾燥させる乾燥工程と、を有することとした。

【選択図】図1

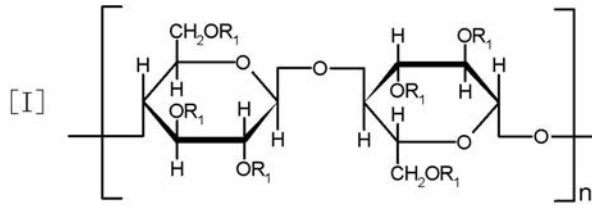


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 [I] :

【化 1】

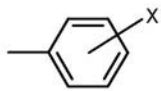
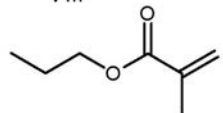


10

(式中、 R_1 は、水素原子、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{H})\text{R}_2$ 、 $\left(\text{C}(\text{H}_2)\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{O}\right)_m$

又は、 $\left(\text{C}(\text{H}_2)\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{O}\right)_m\text{H}$ を意味し、ただし、 R_1 の少なくとも1つは、

$-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{H})\text{R}_2$ 、又は、 $\left(\text{C}(\text{H}_2)\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{O}\right)_m\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{H})\text{R}_2$ を意味し、

R_2 は、、又は、を意味し、

20

X は、 NO_2 、 CH_3 、 H 、又は、 Cl を意味し、
 n は、1以上の整数を意味し、 m は、1~3の整数を意味する。)

で現される分子構造を含む液晶性を備えたセルロース誘導体。

【請求項 2】

ヒドロキシプロピルセルロースを有機溶媒中に溶解させてヒドロキシプロピルセルロース溶液を調製する溶液調製工程と、

前記ヒドロキシプロピルセルロース溶液に、イソシアン酸フェニル化合物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートから選ばれる少なくともいずれか1つを混合し、この混合溶液中にて前記イソシアン酸フェニル化合物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートと前記ヒドロキシプロピルセルロースとを反応させる反応工程と、

30

前記反応工程を経た混合溶液に、水及び塩水を添加して、ヒドロキシプロピルセルロース誘導体を沈殿させる沈殿工程と、

前記沈殿工程にて沈殿させたヒドロキシプロピルセルロース誘導体を回収して乾燥させる乾燥工程と、を有する液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法。

【請求項 3】

前記イソシアン酸フェニル化合物は、イソシアン酸4-ニトロフェニル、イソシアン酸p-トリル、イソシアン酸フェニル、イソシアン酸4-クロロフェニルから選ばれる少なくともいずれか1つであることを特徴とする請求項2に記載の液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法。

40

【請求項 4】

請求項1に記載の液晶性を備えたセルロース誘導体及び/または請求項2又は請求項3に記載の液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法により得られた液晶性を備えたセルロース誘導体を主成分として含有する樹脂材料。

【請求項 5】

前記液晶性を備えたセルロース誘導体同士を架橋する架橋剤を含有させたことを特徴とする請求項4に記載の樹脂材料。

【請求項 6】

50

フィラーを含有させたことを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 に記載の樹脂材料。

【請求項 7】

請求項 4 ~ 6 に記載の樹脂材料により成形された樹脂成型品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶性を備えたセルロース誘導体、及び、液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法、並びに、同セルロース誘導体を含有する樹脂材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、配向性を示す高分子化合物を主成分として含有させた液晶性を備える樹脂材料が知られている。

【0003】

このような高分子化合物としては、例えば、セルロースエステルが知られている。

【0004】

セルロースエステルを主成分として含有する樹脂材料は、各セルロースエステルの分子の伸延方向を、おおよそ一定の方向に配向させた状態でフィルム状に成形することにより、偏光フィルムとして利用されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2010 - 222433 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、液晶性を備える樹脂材料は、上述したように配向性を有するため、その樹脂材料にて成形された成型品は、所定の方向への力に対して高い強度を示す。

【0007】

そのため、成型品の強度に異方性を付与する際の樹脂材料として好適である。

【0008】

しかしながら、セルロースエステルを主成分とした樹脂材料は、比較的低い温度で軟化してしまうため、例えば、電気製品の筐体やプラスチックパネルなど、一般的な樹脂製品に応用するのは困難であった。

【0009】

また、セルロースエステルを合成するにあたり、副生成物の処理が必要となるため、高価となってしまうという問題もある。

【0010】

本発明は、斯かる事情に鑑みてなされたものであって、樹脂材料の原料となりうる比較的容易に合成可能な液晶性を備えたセルロース誘導体を提供する。また、本発明では、液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法、並びに、前記セルロース誘導体を含有する樹脂材料についても提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記従来課題を解決するために、請求項 1 に係る液晶性を備えたセルロース誘導体は、

一般式 [1] :

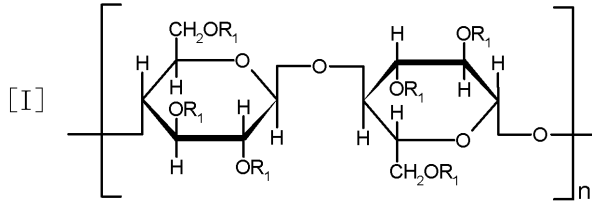
10

20

30

40

【化 1】

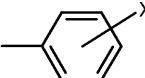
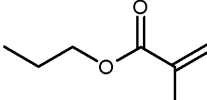


(式中、 R_1 は、水素原子、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$ 、 $\left(\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}\right)_m$

10

又は、 $\left(\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}\right)_m$ を意味し、ただし、 R_1 の少なくとも1つは、

$-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$ 、又は、 $\left(\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}\right)_m-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$ を意味し、

R_2 は、、又は、を意味し、

20

X は、 NO_2 、 CH_3 、 H 、又は、 Cl を意味し、

n は、1以上の整数を意味し、 m は、1~3の整数を意味する。)

で現される分子構造を含むこととした。

【0012】

また、請求項2に係る液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法では、ヒドロキシプロピルセルロースを有機溶媒中に溶解させてヒドロキシプロピルセルロース溶液を調製する溶液調製工程と、前記ヒドロキシプロピルセルロース溶液に、イソシアン酸フェニル化合物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートから選ばれる少なくともいずれか1つを混合し、この混合溶液中にて前記イソシアン酸フェニル化合物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートと前記ヒドロキシプロピルセルロースとを反応させる反応工程と、前記反応工程を経た混合溶液に、水及び塩水を添加して、ヒドロキシプロピルセルロース誘導体を沈殿させる沈殿工程と、前記沈殿工程にて沈殿させたヒドロキシプロピルセルロース誘導体を回収して乾燥させる乾燥工程と、を有することとした。

30

【0013】

また、請求項3に係る液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法では、請求項2に記載の液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法において、前記イソシアン酸フェニル化合物は、イソシアン酸4-ニトロフェニル、イソシアン酸p-トリル、イソシアン酸フェニル、イソシアン酸4-クロロフェニルから選ばれる少なくともいずれか1つであることに特徴を有する。

40

【0014】

また、請求項4に係る樹脂材料では、請求項1に記載の液晶性を備えたセルロース誘導体及び/または請求項2又は請求項3に記載の液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法により得られた液晶性を備えたセルロース誘導体を主成分として含有することとした。

【0015】

また、請求項5に係る樹脂材料では、請求項4に記載の樹脂材料において、前記液晶性を備えたセルロース誘導体同士を架橋する架橋剤を含有させたことに特徴を有する。

【0016】

また、請求項6に係る樹脂材料では、請求項4又は請求項5に記載の樹脂材料において

50

、フィラーを含有させたことに特徴を有する。

【0017】

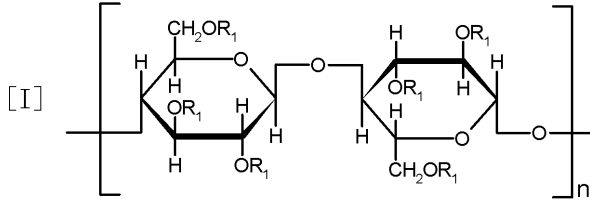
また、請求項7に係る樹脂成型品では、請求項4～6に記載の樹脂材料により成形した。

【発明の効果】

【0018】

請求項1に係る本発明では、一般式〔I〕：

【化2】



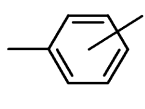
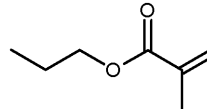
10

(式中、 R_1 は、水素原子、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$ 、 $-\left(\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}\right)_m-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$

又は、 $-\left(\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}\right)_m-\text{H}$ を意味し、ただし、 R_1 の少なくとも1つは、

20

$-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$ 、又は、 $-\left(\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}\right)_m-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$ を意味し、

R_2 は、、又は、を意味し、

X は、 NO_2 、 CH_3 、 H 、又は、 Cl を意味し、

n は、1以上の整数を意味し、 m は、1～3の整数を意味する。)

30

で現される分子構造を含むこととしたため、樹脂材料の原料となりうる比較的容易に合成可能な液晶性を備えたセルロース誘導体を提供することができる。

【0019】

また、請求項2に係る液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法では、ヒドロキシプロピルセルロースを有機溶媒中に溶解させてヒドロキシプロピルセルロース溶液を調製する溶液調製工程と、前記ヒドロキシプロピルセルロース溶液に、イソシアン酸フェニル化合物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートから選ばれる少なくともいずれか1つを混合し、この混合溶液中にて前記イソシアン酸フェニル化合物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートと前記ヒドロキシプロピルセルロースとを反応させる反応工程と、前記反応工程を経た混合溶液に、水及び塩水を添加して、ヒドロキシプロピルセルロース誘導体を沈殿させる沈殿工程と、前記沈殿工程にて沈殿させたヒドロキシプロピルセルロース誘導体を回収して乾燥させる乾燥工程と、を有することとしたため、樹脂材料の原料となりうる比較的容易に合成可能な液晶性を備えたセルロース誘導体を製造することができる。

40

【0020】

また、請求項3に係る液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法では、イソシアン酸フェニル化合物は、イソシアン酸4-ニトロフェニル、イソシアン酸p-トリル、イソシアン酸フェニル、イソシアン酸4-クロロフェニルから選ばれる少なくともいずれか1つであることとしたため、配向性に優れた液晶性を備えたセルロース誘導体を製造すること

50

ができる。

【0021】

また、請求項4に係る樹脂材料では、請求項1に記載の液晶性を備えたセルロース誘導体及び/または請求項2又は請求項3に記載の液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法により得られた液晶性を備えたセルロース誘導体を主成分として含有することとしたため、液晶性を備えたセルロース誘導体を有する樹脂材料を提供することができる。

【0022】

また、請求項5に係る樹脂材料では、前記液晶性を備えたセルロース誘導体同士を架橋する架橋剤を含有させたため、より強度の高い成型品を製造可能な樹脂材料を提供することができる。

10

【0023】

また、請求項6に係る樹脂材料では、フィラーを含有させたため、より強度の高い成型品を製造可能な樹脂材料を提供することができる。

【0024】

また、請求項7に係る樹脂成型品では、請求項4～6に記載の樹脂材料により成形したため、比較的高い温度においても軟化し難く液晶性を備えたセルロース誘導体を有する樹脂成型品とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】HPC-Hの合成経路を示す説明図である。

20

【図2】HPC-Nの合成経路を示す説明図である。

【図3】HPC-Meの合成経路を示す説明図である。

【図4】HPC-Clの合成経路を示す説明図である。

【図5】HPC-MOIの合成経路を示す説明図である。

【図6】HPC-H-MOIの合成経路を示す説明図である。

【図7】HPC-Hの¹HNMRスペクトル及びピーク積分値を示した説明図である。

【図8】HPC誘導体の置換度を示した説明図である。

【図9】偏光顕微鏡像を示した説明図である。

【図10】ガラス転移温度以下に冷却した際のHPC-Hの光学組織を示した説明図である。

【図11】カラムの模式図である。

30

【図12】各サンプルのDSC曲線、及び相転移温度と熱量を示した説明図である。

【図13】重合性置換基導入の効果を示す説明図である。

【図14】HPC-MeとHPC-ClのX線回折パターン及び2θとd値を示した説明図である。

【図15】HPC-MeとHPC-Clのパッキングモデルを示した説明図である。

【図16】HPC-HのX線回折パターン及び2θとd値を示した説明図である。

【図17】HPC-Hのパッキングモデルを示した説明図である。

【図18】HPC-NとHPC-MOIのX線回折パターン及び2θとd値を示した説明図である。

【図19】HPC-NとHPC-MOIのパッキングモデルを示した説明図である。

【図20】複合体の作製手順及び作製したHPC-H/Faの偏光顕微鏡像を示した説明図である。

40

【図21】化学架橋複合化の手順を示したフローである。

【図22】Fa-MOIとFaのTF-IRスペクトル、及びHPC誘導体とマイクロファイバーとのネットワーク構造、並びに、複合体の作製方法を示した説明図である。

【図23】試験片及び試験片の作製手順を示した説明図である。

【図24】強度試験結果を示した説明図である。

【図25】複合体の引張強度の測定結果を示した説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

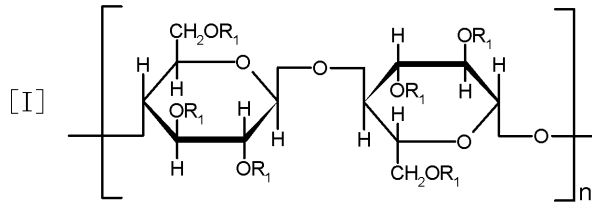
本発明は、樹脂材料の原料となりうる比較的容易に合成可能な液晶性を備えたセルロース誘導体の提供を目的の一つとしている。

50

【0027】

特に、本発明にて提供する液晶性を備えたセルロース誘導体は、具体的には、一般式 [I] :

【化3】



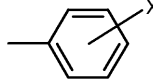
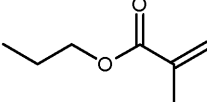
10

(式中、 R_1 は、水素原子、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$ 、 $\left(\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2-\text{C}-\text{O} \end{array}\right)_m-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$

又は、 $\left(\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2-\text{C}-\text{O} \end{array}\right)_m-\text{H}$ を意味し、ただし、 R_1 の少なくとも1つは、

$-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$ 、又は、 $\left(\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2-\text{C}-\text{O} \end{array}\right)_m-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$ を意味し、

20

R_2 は、、又は、を意味し、

X は、 NO_2 、 CH_3 、 H 、又は、 Cl を意味し、

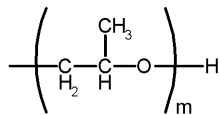
n は、1以上の整数を意味し、 m は、1~3の整数を意味する。)

で現される分子構造を含むことを特徴としている。

【0028】

換言すれば、この液晶性を備えたセルロース誘導体は、 R_1 が水素原子又は、

【化4】



30

で示される分子構造を有するヒドロキシプロピルセルロースの側鎖のヒドロキシル基に、イソシアナートのイソシアナート基を反応させて、ウレタン結合を介して置換基が導入されたものであるとも言える。

【0029】

従来、樹脂材料の原料として用いられているセルロースエステルは、置換基がエステル結合を介して側鎖の部分に導入されたものであるが、このようなセルロースエステルは、その原料となるセルロースよりも水素結合性が低下してしまうこととなり、融点や強度が低下するという問題がある。

40

【0030】

例えば、セルロースエステルを主成分とする樹脂材料にて成形された樹脂成型品は、比較的低い温度で軟化してしまうため、一般的なプラスチック成型品の代替樹脂として利用するには、耐熱性の観点において困難である。

【0031】

一方、本実施形態に係る液晶性を備えたセルロース誘導体は、ウレタン結合を介して側鎖部分に置換基を導入することで、融点や強度の向上を図るようにしている。

50

【0032】

具体的には、ウレタン結合は、アミドと同様にCOとNHを備えており、この部分が水素結合する能力を有しているため、融点や強度を向上させることが可能となっている。

【0033】

また、本実施形態に係る液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法では、ヒドロキシプロピルセルロースを有機溶媒中に溶解させてヒドロキシプロピルセルロース溶液を調製する溶液調製工程と、前記ヒドロキシプロピルセルロース溶液に、イソシアン酸フェニル化合物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートから選ばれる少なくともいずれか1つを混合し、この混合溶液中にて前記イソシアン酸フェニル化合物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートと前記ヒドロキシプロピルセルロースとを反応させる反応工程と、前記反応工程を経た混合溶液に、水及び塩水を添加して、ヒドロキシプロピルセルロース誘導体を沈殿させる沈殿工程と、前記沈殿工程にて沈殿させたヒドロキシプロピルセルロース誘導体を回収して乾燥させる乾燥工程と、を有することとしている。

10

【0034】

ここで、使用するヒドロキシプロピルセルロースは特に限定されるものではないが、例えば、20における20g/L水溶液の粘度が1000~4000cpsとなるものを使用することができる。

【0035】

溶液調製工程においては、このようなヒドロキシプロピルセルロースを、所定量の有機溶媒中に溶解させてヒドロキシプロピルセルロース溶液を調製する。

20

【0036】

この有機溶媒は、誘電率が15~25程度であって、ヒドロキシプロピルセルロースを溶解可能な有機溶媒であれば良い。このような有機溶媒としては、例えば、アセトンを用いることができる。

【0037】

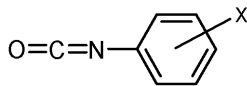
この有機溶媒は、ヒドロキシプロピルセルロースと、イソシアナート（例えば、イソシアン酸フェニル化合物）や、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート（以下、MOIともいう。）との反応に直接関与するものではなく、反応の場として用いられるものであるため、その量については特に限定されるものではないが、反応効率の観点から使用するヒドロキシプロピルセルロース5g当たり150~250mL程度であるのが好ましい。

30

【0038】

反応工程にてヒドロキシプロピルセルロース溶液に添加するイソシアナートとしてのイソシアン酸フェニル化合物は、例えば、以下に示すものが好適に用いられる。

【化5】



【0039】

ここで上記一般式におけるXは、NO₂、CH₃、H、又はClのいずれかであるのが好ましい。すなわち、イソシアン酸フェニル化合物としては、イソシアン酸4-ニトロフェニル、イソシアン酸p-トリル、イソシアン酸フェニル、イソシアン酸4-クロロフェニルを好適に用いることができる。また、上記一般式におけるXは、オルト位、メタ位、パラ位のいずれであっても良い。

40

【0040】

また、これらのイソシアン酸フェニル化合物は、それぞれ単独で用いても良く、また、これらの2つ以上化合物をそれぞれ組み合わせて使用しても良い。これらの化合物を2つ以上組み合わせて使用した場合には、各イソシアン酸フェニル化合物それぞれの特徴を有するセルロース誘導体を生成することができる。

50

【 0 0 4 1 】

これらのイソシアヌ酸フェニル化合物は、4.9～5.1重量部のヒドロキシプロピルセルロースに対して、溶解させたヒドロキシプロピルセルロース 5 g 当たり0.016～0.018molの割合で添加するのが好ましい。なお、これは添加割合を示すものであり、例えば、ヒドロキシプロピルセルロース0.5gに対しては、イソシアヌ酸フェニル化合物は0.0016～0.0018 mol、ヒドロキシプロピルセルロース50gに対しては、イソシアヌ酸フェニル化合物は0.16～0.18molとなる。

【 0 0 4 2 】

このような添加量とすることにより、過不足を可及的防止しながら、反応を行わせることができる。

10

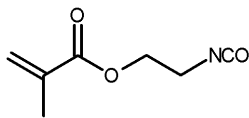
【 0 0 4 3 】

また、反応工程においてヒドロキシプロピルセルロース溶液には、MOIを添加するようにしても良い。

【 0 0 4 4 】

具体的には、以下に示すものを好適に用いることができる。

【化 6】



20

【 0 0 4 5 】

このように、反応工程は、ヒドロキシプロピルセルロース溶液と、上述のイソシアナートとの混合溶液を調製して反応させることにより行われる。

【 0 0 4 6 】

沈殿工程では、上記反応工程を経た混合溶液と水及び塩水とを混合して、セルロース誘導体を液中に沈殿させる。

【 0 0 4 7 】

ここで使用する水は例えばRO水とすることができ、前述の有機溶媒と略等量を添加する。また、塩水は前述の有機溶媒の略半分量を添加する。このような操作を行うことで、十分な沈殿を促すことができる。

30

【 0 0 4 8 】

このようにして沈殿させたセルロース誘導体は、回収して乾燥を行う（乾燥工程）。

【 0 0 4 9 】

回収の方法としては、セルロース誘導体を変性させるおそれの少ない回収方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、濾過法など公知の方法によって行うことができる。

【 0 0 5 0 】

回収したセルロース誘導体は、必要に応じて洗浄操作等を行い、乾燥させる。乾燥の方法としては、例えば、デシケーター内にて室温静置乾燥するなど公知の乾燥方法により行うことができる。

40

【 0 0 5 1 】

このように、前述の一般式 [1] にて示される分子構造を含む液晶性を備えたセルロース誘導体や、上記液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法にて生成した液晶性を備えるセルロース誘導体は、比較的高い温度においても軟化し難い樹脂材料として用いることができる。なお、目安ではあるが、例えば 150 に耐えうるためには、ウレタン結合が形成された R 1 が 30 % 以上の割合で存在していれば良い。

【 0 0 5 2 】

この樹脂材料は、本実施形態に係る液晶性を備えたセルロース誘導体のみで構成されていても良く、また、その他の樹脂や添加物が加えられていても良い。

50

【 0 0 5 3 】

例えば、本実施形態に係る液晶性を備えたセルロース誘導体同士を架橋する架橋剤を含有させることにより、より強度の高い樹脂成型品を成形可能な樹脂材料とすることができる。

【 0 0 5 4 】

また、樹脂材料に添加する添加物としては、例えばフィラーを挙げることができる。フィラーとしては、例えば、ガラス繊維や炭素素材、綿繊維等を用いることができる。

【 0 0 5 5 】

樹脂材料にフィラーを添加することにより、より強度の高い樹脂成型品とすることができる。

10

【 0 0 5 6 】

以下、本実施形態に係る液晶性を備えたセルロース誘導体、及びその製造方法、並びに同セルロース誘導体を用いた樹脂材料等について、試験結果を交えながら更に具体的に説明する。

【 0 0 5 7 】

(1 . 本実施形態に係る液晶性を備えたセルロース誘導体の合成)

(1 . フェニル基を置換基に持つセルロース誘導体の合成)

フェニル基を置換基に持つセルロース誘導体 (以下、HPC-Hという。) の合成を行った。

【 0 0 5 8 】

具体的には、有機溶媒としてアセトンを約200mL量り取った1 L容のビーカーに、1000~4000cpsのヒドロキシプロピルセルロース(HPC)5.02gを少量ずつ加えてスターラーを用い十分に溶解させることによりヒドロキシプロピルセルロース溶液の調製を行った(溶液調製工程)。

20

【 0 0 5 9 】

次に、調製したヒドロキシプロピルセルロース溶液に、予め少量のアセトンに溶解させた2.04gのイソシアン酸フェニルを加えて混合溶液を調製し、約1日ほどスターラーにて攪拌しながら反応を行った(反応工程)。

【 0 0 6 0 】

次に、反応工程を経た混合溶液に、200mLのRO水と100mLの塩水とを添加し、薬さじにて十分に攪拌した後、しばらく静置してセルロース誘導体を沈殿させた(沈殿工程)。

30

【 0 0 6 1 】

次に、沈殿したセルロース誘導体を吸引濾過によって取りだし、数日間デシケーター内で室温乾燥させた。

【 0 0 6 2 】

次いで、乾燥したセルロース誘導体を細かくちぎって500mLビーカーに収容し、300mLの水を添加して、スターラーにて1日ほど攪拌しながら水洗し、再度数日間デシケーター内で室温乾燥させ(乾燥工程)、HPC-Hを得た。図1にHPC-Hの合成経路を示す。また、合成したHPC-Hの分子量を表1に示す。

【表1】

1ユニット あたりの分子量	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	Mw/Mn
455.5	3.8×10^5	9.4×10^5	2.5

40

【 0 0 6 3 】

(2 . ニトロフェニル基を置換基に持つセルロース誘導体の合成)

ニトロフェニル基を置換基に持つセルロース誘導体 (以下、HPC-Nという。) の合成を行った。

【 0 0 6 4 】

具体的には、有機溶媒としてアセトンを約200mL量り取った1 L容のビーカーに、1000~4000cpsのヒドロキシプロピルセルロース(HPC)5.02gを少量ずつ加えてスターラーを用

50

い十分に溶解させることによりヒドロキシプロピルセルロース溶液の調製を行った（溶液調製工程）。

【0065】

次に、調製したヒドロキシプロピルセルロース溶液に、予め少量のアセトンに溶解させた2.04gのイソシアン酸4-ニトロフェニルを加えて混合溶液を調製し、約1日ほどスターラーにて攪拌しながら反応を行った（反応工程）。

【0066】

次に、反応工程を経た混合溶液に、200mLのRO水と100mLの塩水とを添加し、薬さじにて十分に攪拌した後、しばらく静置してセルロース誘導体を沈殿させた（沈殿工程）。

【0067】

次に、沈殿したセルロース誘導体を吸引濾過によって取りだし、数日間デシケーター内で室温乾燥させた。

【0068】

次いで、乾燥したセルロース誘導体を細かくちぎって500mLビーカーに収容し、300mLの水を添加して、スターラーにて1日ほど攪拌しながら水洗し、再度数日間デシケーター内で室温乾燥させ（乾燥工程）、HPC-Nを得た。図2にHPC-Nの合成経路を示す。また、合成したHPC-Nの分子量を表2に示す。

【表2】

1ユニット あたりの分子量	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	Mw/Mn
500.5	4.8×10^5	1.6×10^6	3.3

【0069】

（3．メチルフェニル基を置換基に持つセルロース誘導体の合成）

メチルフェニル基を置換基に持つセルロース誘導体（以下、HPC-Meという。）の合成を行った。

【0070】

具体的には、有機溶媒としてアセトンを約200mL量り取った1L容のビーカーに、1000~4000cpsのヒドロキシプロピルセルロース(HPC)5.02gを少量ずつ加えてスターラーを用い十分に溶解させることによりヒドロキシプロピルセルロース溶液の調製を行った（溶液調製工程）。

【0071】

次に、調製したヒドロキシプロピルセルロース溶液に、予め少量のアセトンに溶解させた2.29gのイソシアン酸p-トリルを加えて混合溶液を調製し、約1日ほどスターラーにて攪拌しながら反応を行った（反応工程）。

【0072】

次に、反応工程を経た混合溶液に、200mLのRO水と100mLの塩水とを添加し、薬さじにて十分に攪拌した後、しばらく静置してセルロース誘導体を沈殿させた（沈殿工程）。

【0073】

次に、沈殿したセルロース誘導体を吸引濾過によって取りだし、数日間デシケーター内で室温乾燥させた。

【0074】

次いで、乾燥したセルロース誘導体を細かくちぎって500mLビーカーに収容し、300mLの水を添加して、スターラーにて1日ほど攪拌しながら水洗し、再度数日間デシケーター内で室温乾燥させ（乾燥工程）、HPC-Meを得た。図3にHPC-Meの合成経路を示す。また、合成したHPC-Meの分子量を表3に示す。

【表3】

1ユニット あたりの分子量	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	Mw/Mn
469.5	4.3×10^5	1.1×10^6	2.5

【0075】

(4. クロロフェニル基を置換基に持つセルロース誘導体の合成)

クロロフェニル基を置換基に持つセルロース誘導体(以下、HPC-CIという。)の合成を行った。

【0076】

具体的には、有機溶媒としてアセトンを約200mL量り取った1L容のビーカーに、1000~4000cpsのヒドロキシプロピルセルロース(HPC)5.04gを少量ずつ加えてスターラーを用い十分に溶解させることによりヒドロキシプロピルセルロース溶液の調製を行った(溶液調製工程)。

【0077】

次に、調製したヒドロキシプロピルセルロース溶液に、予め少量のアセトンに溶解させた2.10gのイソシアン酸4-クロロフェニルを加えて混合溶液を調製し、約1日ほどスターラーにて攪拌しながら反応を行った(反応工程)。

【0078】

次に、反応工程を経た混合溶液に、200mLのRO水と100mLの塩水とを添加し、薬さじにて十分に攪拌した後、しばらく静置してセルロース誘導体を沈殿させた(沈殿工程)。

【0079】

次に、沈殿したセルロース誘導体を吸引濾過によって取りだし、数日間デシケーター内で室温乾燥させた。

【0080】

次いで、乾燥したセルロース誘導体を細かくちぎって500mLビーカーに収容し、300mLの水を添加して、スターラーにて1日ほど攪拌しながら水洗し、再度数日間デシケーター内で室温乾燥させ(乾燥工程)、HPC-CIを得た。図4にHPC-CIの合成経路を示す。また、合成したHPC-CIの分子量を表4に示す。

【表4】

1ユニット あたりの分子量	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	Mw/Mn
489.9	5.6×10^5	1.4×10^6	2.5

【0081】

(5. 重合性置換基を持つセルロース誘導体の合成)

重合性置換基を持つセルロース誘導体(以下、HPC-MOIという。)の合成を行った。

【0082】

具体的には、有機溶媒としてアセトンを約200mL量り取った1L容のビーカーに、1000~4000cpsのヒドロキシプロピルセルロース(HPC)5.05gを少量ずつ加えてスターラーを用い十分に溶解させることによりヒドロキシプロピルセルロース溶液の調製を行った(溶液調製工程)。

【0083】

次に、調製したヒドロキシプロピルセルロース溶液に、予め少量のアセトンに溶解させた2.28gの2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート(MOI)を加えて混合溶液を調製し、約1日ほどスターラーにて攪拌しながら反応を行った(反応工程)。

【0084】

次に、反応工程を経た混合溶液を乾燥させ(乾燥工程)、HPC-MOIを得た。図5にHPC-MOIの合成経路を示す。また、合成したHPC-MOIの分子量を表5に示す。

【表5】

1ユニット あたりの分子量	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	Mw/Mn
491.52	4.1×10^5	1.0×10^6	2.5

【0085】

(6. フェニル基と重合性置換基を持つセルロース誘導体の合成)

フェニル基と重合性置換基を持つセルロース誘導体(以下、HPC-H-MOIという。)の合成を行った。

10

20

30

40

50

【0086】

具体的には、有機溶媒としてアセトンに約200mL量り取った1 L容のビーカーに、前述のHPC-H 5.00gを少量ずつ加えてスターラーを用い十分に溶解させることによりHPC-H溶液の調製を行った（溶液調製工程）。

【0087】

次に、調製したHPC-H溶液に、予め少量のアセトンに溶解させた1.02gの2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート(MOI)を加えて混合溶液を調製し、約1日ほどスターラーにて攪拌しながら反応を行った（反応工程）。

【0088】

次に、反応工程を経た混合溶液を乾燥させ（乾燥工程）、HPC-H-MOIを得た。図6にHPC-H-MOIの合成経路を示す。また、合成したHPC-H-MOIの分子量を表6に示す。 10

【表6】

1ユニット あたりの分子量	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	Mw/Mn
610.6	3.7×10^5	1.0×10^6	2.7

【0089】

〔2. 試験サンプルの作製〕

次に、合成を行った各セルロース誘導体について、各種試験に供するための試験サンプルの作製を行った。具体的には、アズワンAT-1T熱プレス機を用い、160℃、最大30MPaで熱プレスし、各セルロース誘導体をフィルム状に加工することで試験サンプルとした。 20

【0090】

〔3. HPCの置換反応と置換基導入の効果〕

〔1. 置換率〕

次に、合成した各セルロース誘導体の置換率について検討を行った。ここでは、まず始めに、HPC-Hについて検討を行った。図7(a)にHPC-Hの¹HNMRスペクトルを示し、図7(b)にHPC-Hの¹HNMRスペクトルのピーク積分値を示す。

【0091】

図7に示すように、フェニルイソシアナート部位中のcのプロトンは1つ、HPCの1ユニットあたりのeのプロトンは9つである。cの積分値をI_c、eの積分値をI_eとすると1ユニットあたりのフェニルイソシアナートの置換数xは式1に示す計算式の通り導かれる。 30

【数1】

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{9}{1} \times \frac{I_c}{I_e} \\
 &= \frac{9}{1} \times \frac{1.000}{9.0007} \\
 &= 0.9999222283 \\
 &\doteq 1.00
 \end{aligned}$$

40

【0092】

よって、HPC-Hの1ユニットあたりの置換度は1.00である。つまり、1ユニット中に存在する3つのヒドロキシル基のうち約1つに置換基が導入されたということが示された。

【0093】

さらに、前述のHPC-N、HPC-Me、HPC-ClおよびHPC-MOIの置換度も同様に検討を行った。その結果を図8に示す。

【0094】

〔2. 転移温度と液晶性〕

次に、転移温度と液晶性について検討を行った。 50

(a . 偏光顕微鏡観察)

まず、各試験サンプルについて偏光顕微鏡観察を行った。図 9 に各試験サンプルの偏光顕微鏡像を示す。

【 0 0 9 5 】

図 9 から分かるように、HPC-H、HPC-N、HPC-Me、HPC-CI および HPC-MOI のそれぞれにおいて、液晶状態を示す光学組織が観察された。

【 0 0 9 6 】

HPC はリオトロピック液晶であるのに対し、HPC 誘導体は加熱によって液晶相を形成するサーモトロピック液晶であった。また、液晶状態は、HPC-H、HPC-N、HPC-Me、HPC-CI および HPC-MOI は末端基に依存せず、いずれも同じような光学組織が観察され、それらの光学組織からカラムナー相を形成していると判断した。HPC-MOI は重合性置換基をもつため、加熱することによって重合が進行する。加熱をしながら偏光顕微鏡観察を行ったところ、重合前と重合後で光学組織に変化が見られなかったため、重合後も重合前に形成した液晶配向を保っていると考えられる。

10

【 0 0 9 7 】

図 10 に、150 のときと 30 のときに観察された HPC-H の光学組織を示す。ガラス転移温度以下に試料を冷却しても光学組織に大きな変化は見られなかったため、液晶相で形成された基本的な配向構造は、ガラス状態に冷却しても保持されていると考えられた。

【 0 0 9 8 】

図 11 に HPC 誘導体分子の模式図を示す。HPC 誘導体は、分子そのものをカラムとみなすことができる。さらに、HPC 分子は光学活性であり、ゆるやかな螺旋を描いていると考えられた。

20

【 0 0 9 9 】

(b . DSC 測定)

次に、HPC-H、HPC-N、HPC-Me および HPC-CI について DSC 測定を行った。これらの試験サンプルの第二昇温過程における DSC 曲線を図 12 (a) に示し、HPC-H、HPC-N、HPC-Me および HPC-CI の相転移温度と熱量を図 12 (b) に示す。

【 0 1 0 0 】

図 12 (a) から分かるように、いずれもガラス転移温度 (ベースラインのずれ) と液晶 - 等方相転移 (吸熱ピーク) が観測された。また、図 12 (b) に示すように、ガラス転移温度は HPC-H が 56 であり、末端に極性基をもつ HPC-N や HPC-Me および HPC-CI は 80 前後であった。一方、液晶 - 等方相転移は 170 ~ 200 程度であり、比較的幅広い温度範囲で液晶相を示した。

30

【 0 1 0 1 】

このように幅広い温度範囲での液晶形成が可能となるのは、HPC 分子の側鎖に導入されたベンゼン環が水素結合を適度に阻害することによって、カラム状になった HPC 分子が程良く分散した配列を形成するためと考えられる。

【 0 1 0 2 】

さらに、HPC-H は二つの吸熱ピークが観測されたことから、液晶相が二つ存在すると考えられる。

40

【 0 1 0 3 】

HPC-H は 56.2 から 194.9 の温度範囲でレクタングュラーカラムナー相を形成し、194.9 から 210.7 の温度範囲でラメラカラムナー相を形成した。HPC-N は 83.6 ~ 172.8 の温度範囲でカラムナーネマチック相を形成した。HPC-Me は 89.5 ~ 219.1 の温度範囲でラメラカラムナー相を形成した。HPC-CI は 76.7 ~ 178.1 の温度範囲でラメラカラムナー相を形成した。なお、詳しい配向構造については、後述の〔 4 . HPC 誘導体の配向挙動 〕で言及する。

【 0 1 0 4 】

また、HPC-H と HPC-Me は、他の HPC 誘導体に比べ、H、S の値が高い傾向が見られた。

【 0 1 0 5 】

50

(3 . 重合性置換基導入の効果)

HPC-HとHPC-MOIの試験サンプルに対し、水で膨潤させて重合性置換基導入の効果の検証を行った。その結果を図13に示す。

【 0 1 0 6 】

図13からも分かるように、重合性置換基を導入したHPC-MOIは、加熱によって架橋化し、透明で水に膨潤しない素材となった。HPC-HとHPC-MOIを水に浸しておくと、HPC-Hは厚さ1mmから6mmに膨潤したのに対し、HPC-MOIの厚みに変化はなく、膨潤していないことが確認できた。

【 0 1 0 7 】

この透明性や非膨潤性は、他のHPC誘導体にはみられなかったため、HPC-MOIを適度に複
10
合化などすることによって、新たな素材への発展が期待できる。

【 0 1 0 8 】

(4 . HPC誘導体の配向挙動)

次に、各セルロース誘導体の配向挙動について検討を行った。

【 0 1 0 9 】

(1 . HPC-MeとHPC-CIの配向挙動)

図14(a)に、室温におけるHPC-MeとHPC-CIのX線回折パターンを示し、図14(b)
)にHPC-MeとHPC-CIの 2θ とd値を示す。

【 0 1 1 0 】

図14(a)及び図14(b)からも分かるように、HPC-MeとHPC-CIは、どちらもカラムの配列の秩序に対応した鋭い反射と共にブロードな反射が観測された。鋭い反射から、カラムが秩序を持って配列していると考えられる。小角域のブロードな反射はカラムの径に対応していると考えられる。広角域のブロードな反射は、カラム内の低い秩序に対応すると考えられる。
20

【 0 1 1 1 】

X線回折測定から、HPC-MeおよびHPC-CIの分子配向構造は類似であると判断された。これらのパッキングモデルを図15に示す。

【 0 1 1 2 】

X線回折測定より得られた鋭い反射のd値の比が $d_1 : d_2 : d_3 : d_4 = 1 : 1/2 : 1/3 : 1/4$ となっていることから、層状(ラメラ)構造をもっていると判断した。さらにHPC誘導体は分子
30
自体をカラムとみなすことができるため、ラメラカラムナーのようなパッキングをしていると考えられる。ベンゼン環や末端の極性基の相互作用が働くことによって、このような秩序の高い配列をしていると考えられる。

【 0 1 1 3 】

カラムの径の平均の値に対応していると考えられる小角域のピークがブロードであることから、カラムの径はある程度バラバラであると考えられる。カラムの径は、HPC-Meは平均9.6、HPC-CIは平均11.0であった。

【 0 1 1 4 】

カラム内の繰り返し単位の距離は、広角域のブロードな反射より、HPC-Meは平均4.8、HPC-CIは平均4.4であった。
40

【 0 1 1 5 】

(2 . HPC-Hの配向挙動)

図16(a)に、室温におけるHPC-HのX線回折パターンを示し、図16(b)にHPC-Hの 2θ とd値を示す。

【 0 1 1 6 】

HPC-HのX線回折測定では、HPC-MeとHPC-CIと同様、カラムの配列の秩序に対応した鋭い反射と共にブロードな反射が観測された。鋭い反射から、カラムが秩序を持って配列していると考えられる。小角域のブロードな反射はカラムの径に対応していると考えられる。広角域のブロードな反射は、カラム内の低い秩序に対応すると考えられる。

【 0 1 1 7 】

図17は、HPC-Hのパッキングモデルである。HPC-HのX線回折測定では、鋭い反射が観測された。しかし、d値の比は、 $d_1 : d_2 : d_3 : d_4 = 1 : 1/2 : 1/3 : 1/4$ となっていない。さらに、ヘキサゴナル構造やテトラゴナル構造のd値の比にも当てはまらないため、レクタングュラー構造をもつと仮定し、 d_{110} 、 d_{200} の値を下記式2

【数2】

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

10

【0118】

に代入したところ当てはまったため、図17に示すようなレクタングュラーカラムナー構造をもつパッキングが考えられる。

【0119】

HPC-Hは、極性基を持たないためにHPC-MeおよびHPC-CIとは異なる配向構造を持つと考えられる。カラムの径の大きさは平均10.1、カラム内の繰り返し単位の距離は平均4.5であった。

【0120】

(3. HPC-NとHPC-MOIの配向挙動)

20

図18(a)に、室温におけるHPC-NとHPC-MOIのX線回折パターンを示し、図18(b)にHPC-NとHPC-MOIの d 値を示す。

【0121】

図18(a)及び図18(b)からも分かるように、HPC-NおよびHPC-MOIのX線回折測定では、ブロードな反射のみが観測された。これは、カラムの乱れた配列の秩序に対応しているものと考えられる。X線回折測定から、HPC-NおよびHPC-MOIの分子配向構造は類似であると判断された。これらのパッキングモデルを図19に示す。

【0122】

HPC-NおよびHPC-MOIは、カラムの配列が乱れたカラムナーネマチック相を形成していると考えられる。

30

【0123】

X線回折測定より、HPC-MOIはHPC-Nよりも小角域のブロードな反射が比較的小さくなっていることから、HPC-MOIは他のHPC誘導体とは異なり、カラムとして存在している分子の割合が少ないことを示す。これは、他のHPC誘導体が構造中にベンゼン環を持っているのに対して、HPC-MOIはベンゼン環を持たないためカラムとして存在しにくくなったと考えられる。

【0124】

HPC-Nは、ニトロ基の極性が他の置換基よりも強く、嵩高いためにカラムの配列が乱れたと考えられる。このように、HPC誘導体の液晶構造は置換基に依存すると考えられる。

【0125】

40

(5. HPC複合体の作製)

(1. 複合体の作製)

次に、合成原料として使用したHPCや、合成によって得られたHPC-H、HPC-MOI、HPC-H-MOIを用いて、フィラーを含有する樹脂材料としてのHPC複合体の作製を行った。

【0126】

図20(a)にフィラーとHPC誘導体の複合体の作製方法を示す。図20(a)に示すように、ここでは、フィラーとして、500 μ m以下の大きさとした綿繊維を使用することとした。また、フィラーの混合は、2種類の方法で行った。まず第1の方法は、HPC誘導体のアセトン溶液中に綿繊維を拡散させて混合する方法であり、第2の方法はHPC誘導体と綿繊維とを化学架橋複合化する方法である。

50

【 0 1 2 7 】

図 2 0 (b) に第 1 の方法で作製した綿繊維入り HPC-H (以下、HPC-H/Fa という。) の偏光顕微鏡写真を示す。図 2 0 (b) から分かるように、検鏡像から液晶状態であることが確認され、また、綿繊維がネットワーク状に絡み合っている様子が観察された。

【 0 1 2 8 】

(2 . HPC-H とマイクロファイバーの化学架橋複合化)

図 2 1 に化学架橋による HPC 誘導体と綿ファイバーの複合方法について示す。まず、マイクロファイバーと MOI を反応させ、その反応物 (Fa-MOI) を HPC-MOI または HPC-H-MOI と混合し、それを加熱して架橋化反応させることによって複合体 (HPC-MOI / Fa-MOI または HPC-H-MOI / Fa-MOI) を合成した。

10

【 0 1 2 9 】

図 2 2 (a) はマイクロファイバー (Fa) とマイクロファイバーと MOI の反応物 (Fa-MOI) の IR スペクトルである。Fa と Fa-MOI の IR スペクトルを比較すると、Fa-MOI の IR スペクトルの 1700cm⁻¹ 付近にウレタン結合の C=O 伸縮に由来する吸収帯が新たに観測された。また、3000 ~ 3700cm⁻¹ の O-H 伸縮に加え、ウレタン結合の N-H 伸縮に基づく吸収帯が現れたため、全体として高波数側にシフトした。以上から、マイクロファイバーと MOI が反応していると判断した。

【 0 1 3 0 】

また、図 2 2 (b) に示すように、HPC 誘導体とマイクロファイバーは、ネットワーク構造を形成していると考えられる。図 2 2 (c) に、作製した複合体と作製方法についてまとめた表を示す。

20

【 0 1 3 1 】

〔 6 . 強度試験 〕

(1 . 試験片の作製)

HPC 誘導体の強度を調べるために、引張強度試験を行った。試料を金型に入れ、熱プレス機で 160 にてプレスすることにより、図 2 3 に示すような長さ 15cm、幅 1cm、厚み 1mm の試験片を作製した。本試験では、卓上型精密万能試験機を用いて、すべての試料について引張強度試験を行った。

【 0 1 3 2 】

(2 . 引張強度)

前述のようにして作製した試験片を用いた試験結果を図 2 4 に示す。合成した HPC 誘導体は、HPC のフィルムに比べ引張強度が向上した。さらに、HPC-H の引張強度は、同様に加工したポリプロピレンの約 3 倍であった。また、樹脂加工された一般のポリプロピレンの引張強度は 20 ~ 40MPa であるのに対し、本実験で金型加工したポリプロピレンの引張強度は 12.7MPa であった。さらに、加工温度の異なる 3 種類の HPC-H を比較すると強度に差が出たことから、加工の方法によって強度は変化すると考えられる。よって、HPC 誘導体においても配向コントロールなどを行うことにより、さらに強度を向上させることができると考えられる。

30

【 0 1 3 3 】

図 2 5 はマイクロファイバーを混合や複合化した HPC 誘導体の引張強度をまとめたグラフである。HPC-H にマイクロファイバーを混合したことによって、HPC-H に比べ、引張強度は低下した。重量パーセントで 1% の量ファイバーを混合したところ、引張強度は 14.8MPa まで低下した。しかし、ファイバーの量を 3%、5% と増やしていくに従い引張強度は向上していき、さらに 10%、15% と増やしていくと引張強度が低下していった。ファイバーを混合することによって強度の向上はみられなかった。しかし、ファイバーを 1% ~ 10% 混合した複合体は、同様に加工したポリプロピレンよりも高い引張強度を示した。高い引張り強度を持ったまま、半合成物である HPC 誘導体の量を減らすことが出来れば、コスト低減や生分解性の向上が期待できる。

40

HPC にファイバーを混合したことによって、引張強度が向上した。HPC-MOI とファイバーの化学架橋複合体もまた、HPC-MOI に比べ強度が向上した。しかし、HPC-H-MOI とファイバー

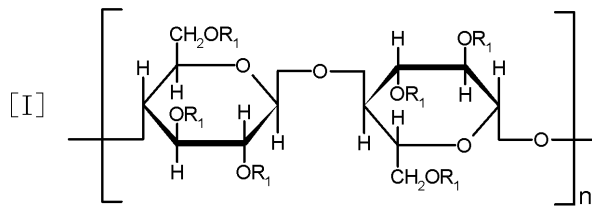
50

の化学架橋複合体は、HPC-H-MOIに比べ強度が低下した。

【0134】

上述してきたように、本実施形態に係る液晶性を備えたセルロース誘導体は、一般式〔I〕：

【化7】



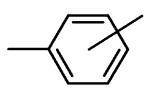
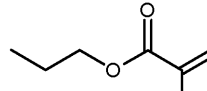
10

(式中、 R_1 は、水素原子、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$ 、 $\left(\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}\right)_m-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$

又は、 $\left(\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}\right)_m-\text{H}$ を意味し、ただし、 R_1 の少なくとも1つは、

$-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$ 、又は、 $\left(\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)-\text{O}\right)_m-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-R_2$ を意味し、

20

R_2 は、、又は、を意味し、

X は、 NO_2 、 CH_3 、 H 、又は、 Cl を意味し、
 n は、1以上の整数を意味し、 m は、1~3の整数を意味する。)

で現される分子構造を含むこととしたため、樹脂材料の原料となりうる比較的容易に合成可能な液晶性を備えたセルロース誘導体を提供することができる。

【0135】

30

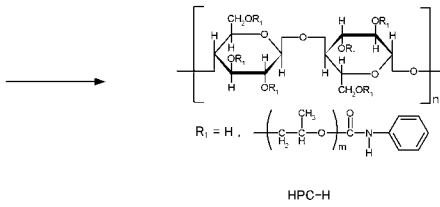
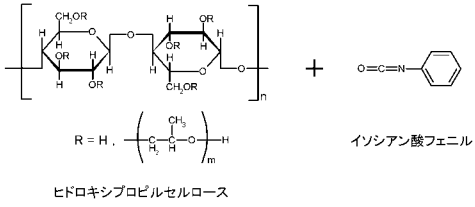
また、本実施形態に係る液晶性を備えたセルロース誘導体の製造方法では、ヒドロキシプロピルセルロースを有機溶媒中に溶解させてヒドロキシプロピルセルロース溶液を調製する溶液調製工程と、前記ヒドロキシプロピルセルロース溶液に、イソシアン酸フェニル化合物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートから選ばれる少なくともいずれか1つを混合し、この混合溶液中にて前記イソシアン酸フェニル化合物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートと前記ヒドロキシプロピルセルロースとを反応させる反応工程と、前記反応工程を経た混合溶液に、水及び塩水を添加して、ヒドロキシプロピルセルロース誘導体を沈殿させる沈殿工程と、前記沈殿工程にて沈殿させたヒドロキシプロピルセルロース誘導体を回収して乾燥させる乾燥工程と、を有することとしたため、樹脂材料の原料となりうる比較的容易に合成可能な液晶性を備えたセルロース誘導体を製造する

40

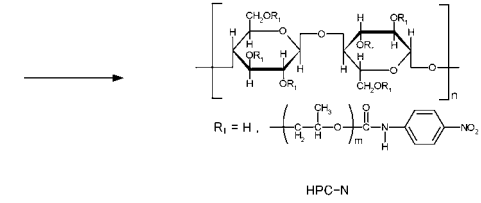
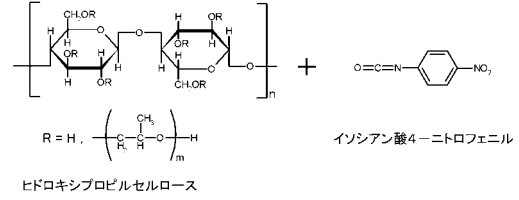
【0136】

最後に、上述した各実施の形態の説明は本発明の一例であり、本発明は上述の実施の形態に限定されることはない。このため、上述した各実施の形態以外であっても、本発明に係る技術的思想を逸脱しない範囲であれば、設計等に応じて種々の変更が可能であることは勿論である。

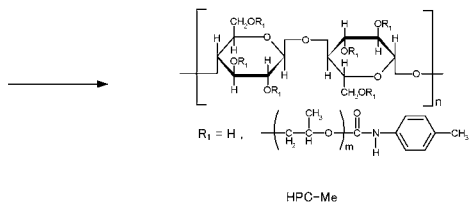
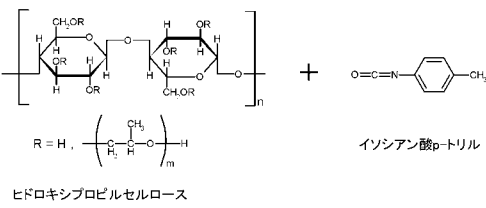
【 図 1 】



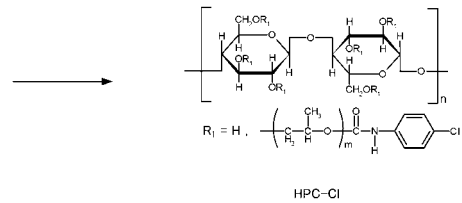
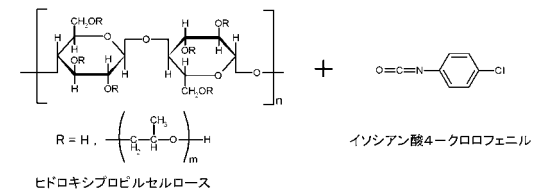
【 図 2 】



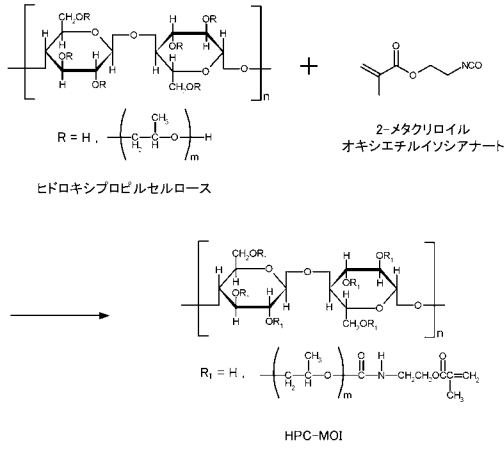
【 図 3 】



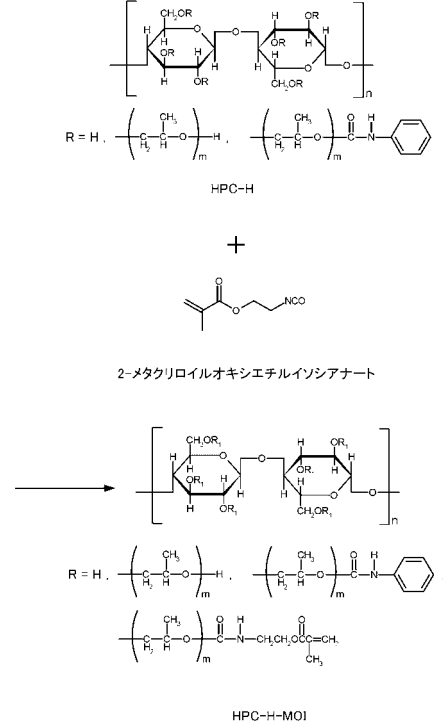
【 図 4 】



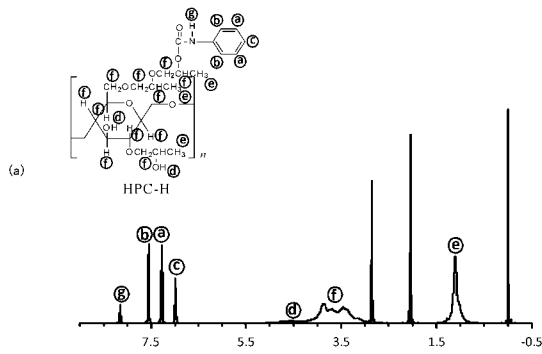
【 図 5 】



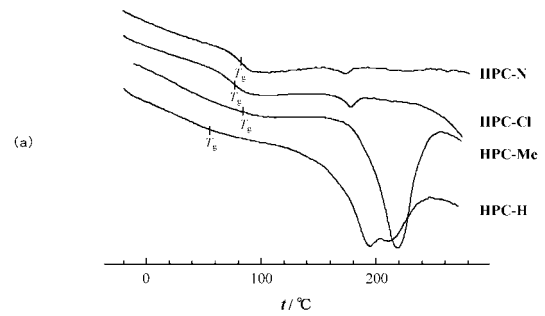
【 図 6 】



【 図 7 】



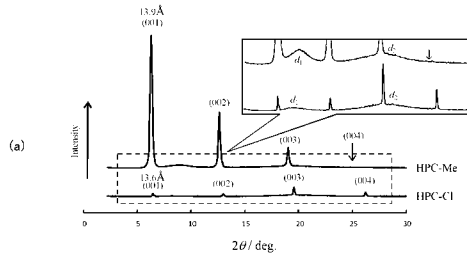
【 図 1 2 】



サンプル	転移温度 ¹⁾ /°C	ΔH /(kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
HPC-H	g 56.2 Col, 194.9 L 210.71	20.8	43.7
HPC-N	g 83.6 Nc, 172.81	0.4	1.0
HPC-Me	g 89.5 L 219.11	25.3	51.5
HPC-Cl	g 76.7 L 178.11	0.8	1.7

¹⁾g: ガラス状態, Nc: カラムナール・ギョベック, Col, レクタンギュラー・カラムナール, L: ラメラ, 1 等方相.

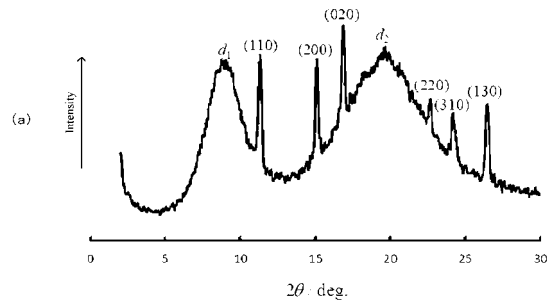
【 図 1 4 】



(b)

サンプル	$2\theta (^{\circ})$	$d(\text{Å})$
HPC-Cl	(001)	6.5
	(002)	13.0
	(003)	19.6
	(004)	26.2
d_1	8.0	11.0
	d_2	20.2
HPC-Me	(001)	6.3
	(002)	12.7
	(003)	19.0
	d_1	9.2
d_2	18.3	4.8

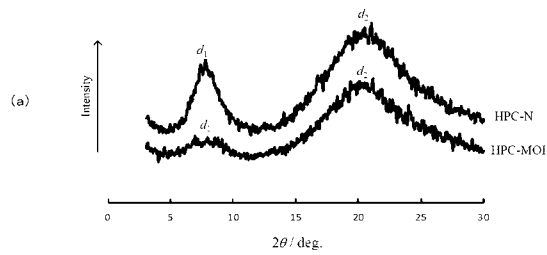
【 図 1 6 】



(b)

サンプル	$2\theta (^{\circ})$	$d(\text{Å})$
HPC-H	(110)	11.3
	(200)	15.2
	(020)	16.9
d_1	8.7	10.1
	d_2	19.6

【 図 1 8 】



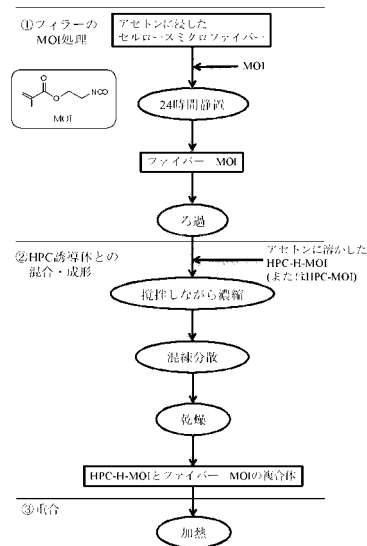
(b)

サンプル	$2\theta (^{\circ})$	$d(\text{Å})$
HPC-N	d_1	8.0
	d_2	19.7
HPC-MOI	d_1	8.0
	d_2	20.1

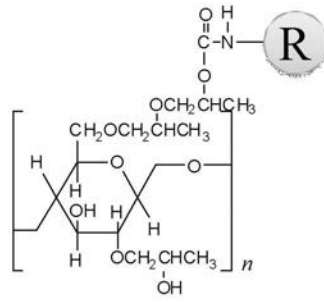
【 図 1 9 】



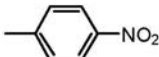
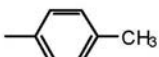

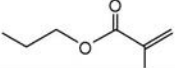


【 図 2 1 】



【 図 8 】

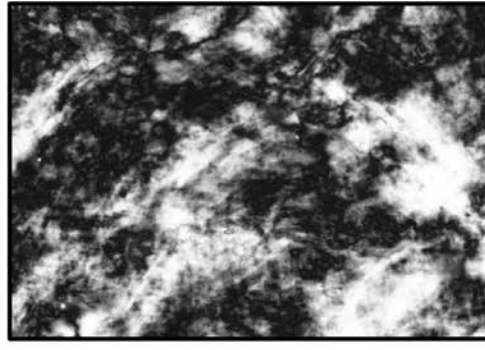


サンプル		置換度
HPC-H		1.00
HPC-N		0.70
HPC-Me		1.32
HPC-Cl		1.00
HPC-MOI		1.00

【 図 9 】



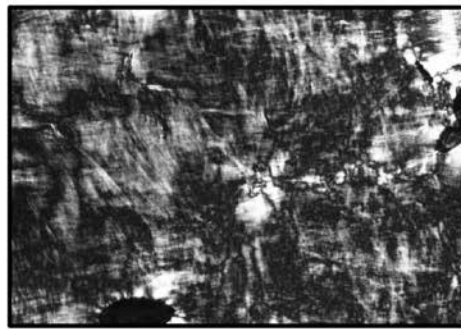
HPC-H, 150°C



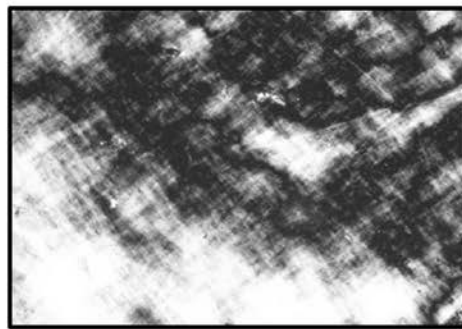
HPC-N, 150°C



HPC-Me, 150°C

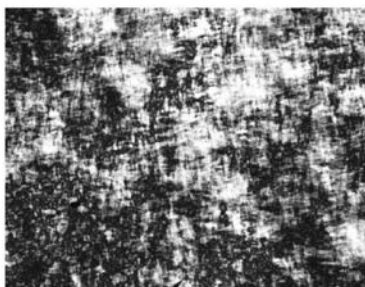


HPC-Cl, 150°C

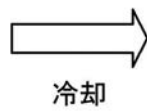


HPC-MOI, 150°C

【 図 1 0 】

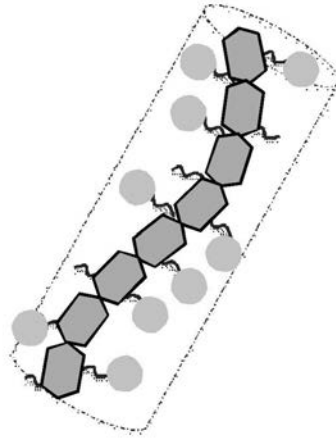


HPC-H, 150°C

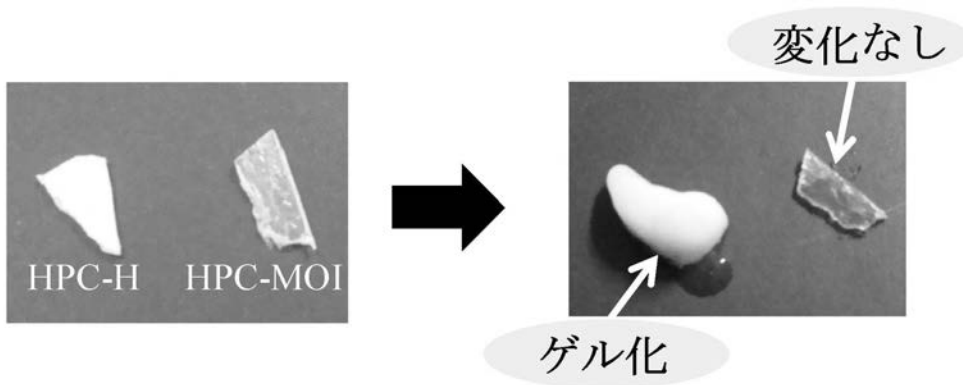


HPC-H, 30°C

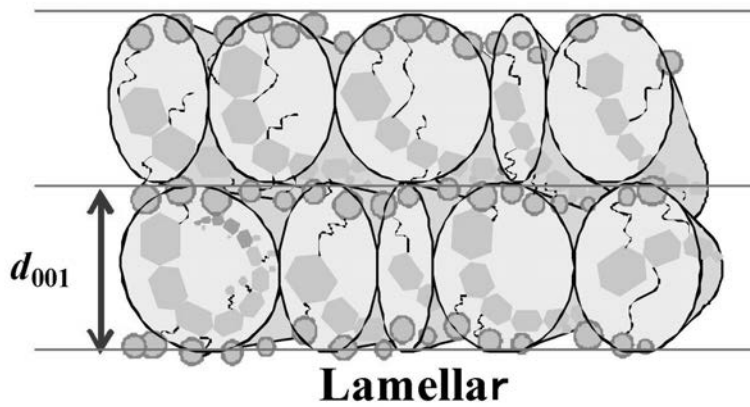
【 図 1 1 】



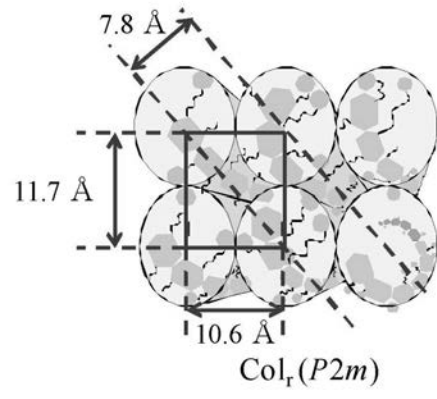
【 図 1 3 】



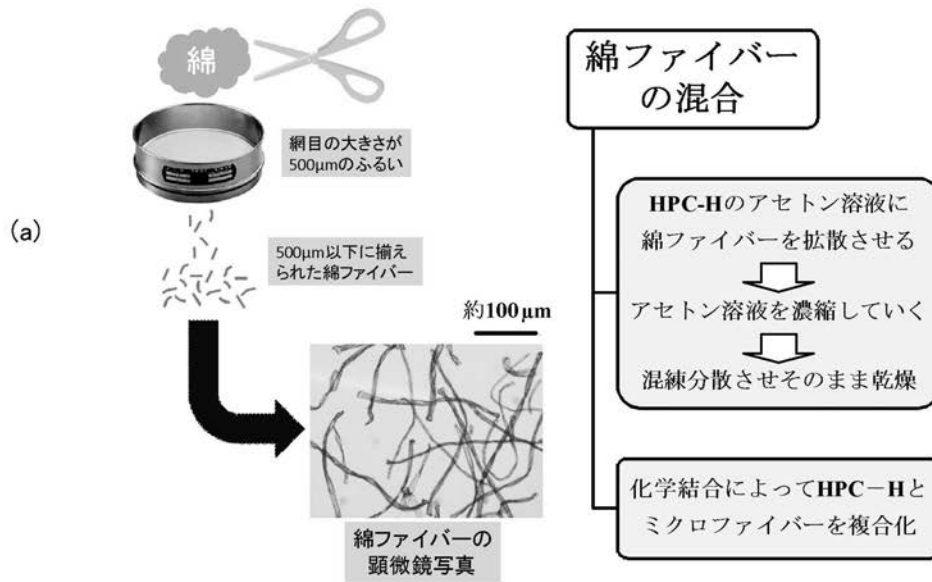
【 図 1 5 】



【 図 17 】



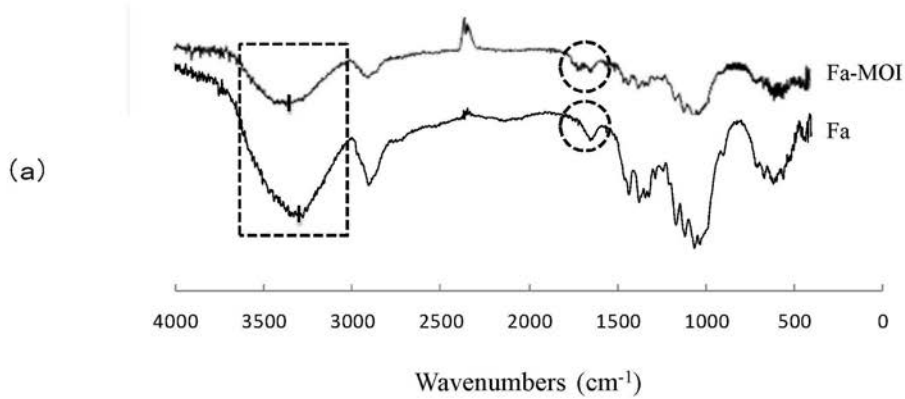
【 図 2 0 】



(b)



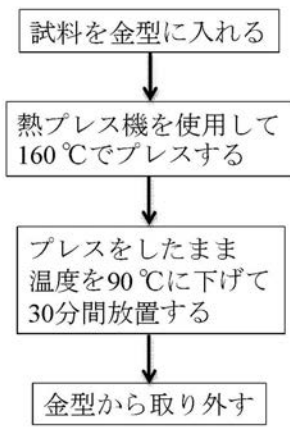
【 図 2 2 】



(c)

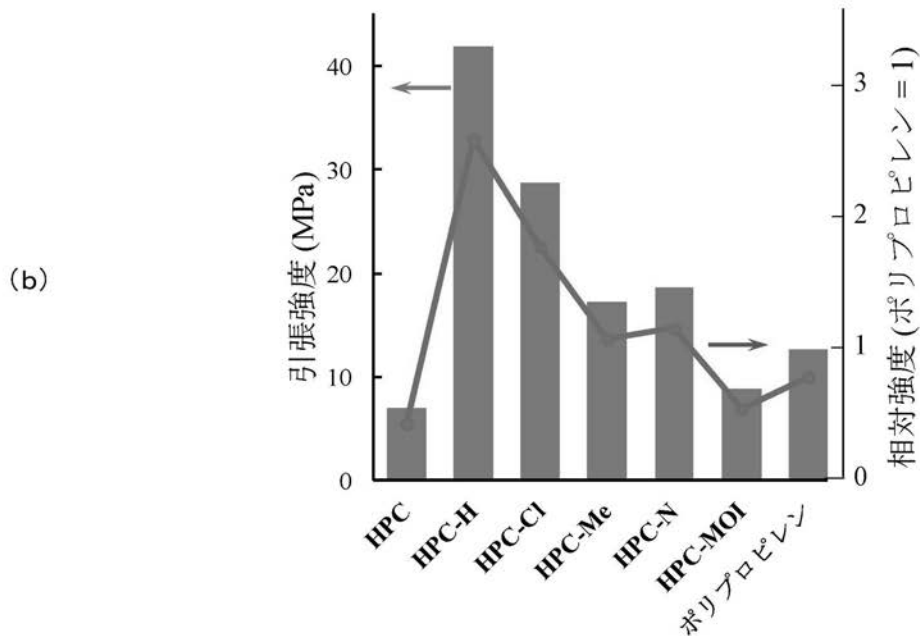
サンプル	作製方法
HPC / Fa	HPCのアセトン溶液中で、HPCに対して重量比で5%の量のFaを混練分散させ、乾燥させた。
HPC-H / Fa (1%)	HPC-Hのアセトン溶液中で、HPCに対して重量比で1%の量のFaを混練分散させ、乾燥させた。
HPC-H / Fa (3%)	HPC-Hのアセトン溶液中で、HPCに対して重量比で3%の量のFaを混練分散させ、乾燥させた。
HPC-H / Fa (5%)	HPC-Hのアセトン溶液中で、HPCに対して重量比で5%の量のFaを混練分散させ、乾燥させた。
HPC-H / Fa (10%)	HPC-Hのアセトン溶液中で、HPCに対して重量比で10%の量のFaを混練分散させ、乾燥させた。
HPC-H / Fa (15%)	HPC-Hのアセトン溶液中で、HPCに対して重量比で15%の量のFaを混練分散させ、乾燥させた。
HPC-MOI / Fa-MOI	HPC-MOIのアセトン溶液中で、HPCに対して重量比で5%の量のFa-MOIを混練分散させ、乾燥させた。
HPC-H-MOI / Fa-MOI	HPC-H-MOIのアセトン溶液中で、HPCに対して重量比で5%の量のFa-MOIを混練分散させ、乾燥させた。

【 図 2 3 】



【 図 2 4 】

サンプル	厚さ (mm)	幅 (mm)	最大点試験力 (N)	最大点応力 (MPa)	最大点変位 (mm)
HPC	0.4	10.0	27.8	6.9	3.1
HPC-H	0.9	10.0	3767.0	41.8	2.8
HPC-Cl	1.0	10.0	287.3	28.7	2.5
HPC-Me	1.1	10.0	190.5	17.3	1.8
HPC-N	1.0	10.0	186.4	18.6	1.2
HPC-H (130 °C成形)	1.1	10.0	155.1	14.1	1.3
HPC-H (200 °C成形)	1.0	10.6	188.9	17.8	2.8
HPC-H / Fa (1%)	1.2	11.0	196.0	14.8	2.9
HPC-H / Fa (3%)	1.2	10.0	229.6	19.1	2.3
HPC-H / Fa (5%)	1.1	10.0	298.0	27.0	2.7
HPC-H / Fa (10%)	1.1	10.0	235.9	21.4	1.8
HPC-H / Fa (15%)	1.2	10.0	130.8	10.9	1.3
HPC-MOI	0.9	10.0	79.0	8.8	1.5
HPC-H-MOI	0.9	10.0	125.8	14.0	2.9
HPC-MOI / Fa-MOI	1.0	10.0	150.6	15.0	1.8
HPC-H-MOI / Fa-MOI	1.0	10.0	102.4	10.2	1.4
HPC	0.4	10.0	27.8	6.9	3.1
HPC / Fa	0.2	9.9	28.1	14.2	4.8
ポリプロピレン	1.0	10.0	126.7	12.7	3.0



【 図 2 5 】

