

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6297548号
(P6297548)

(45) 発行日 平成30年3月20日(2018.3.20)

(24) 登録日 平成30年3月2日(2018.3.2)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 J 9/28 (2006.01)	C O 8 J 9/28 I O 2
C O 8 J 9/30 (2006.01)	C O 8 J 9/28 C E P
C O 8 B 15/06 (2006.01)	C O 8 J 9/30
	C O 8 B 15/06

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-521582 (P2015-521582)	(73) 特許権者	513291562
(86) (22) 出願日	平成25年7月10日 (2013.7.10)		セルテック・アクチボラゲット
(65) 公表番号	特表2015-523443 (P2015-523443A)		C E L L U T E C H A B
(43) 公表日	平成27年8月13日 (2015.8.13)		スウェーデン、114 28ストックホルム、テクニックリンゲン38アー番
(86) 国際出願番号	PCT/SE2013/050889	(74) 代理人	100100158
(87) 国際公開番号	W02014/011112		弁理士 鮫島 睦
(87) 国際公開日	平成26年1月16日 (2014.1.16)	(74) 代理人	100103115
審査請求日	平成28年6月23日 (2016.6.23)		弁理士 北原 康廣
(31) 優先権主張番号	61/670,046	(72) 発明者	ニコラス・チャング・セルヴィン
(32) 優先日	平成24年7月10日 (2012.7.10)		スウェーデン、エスー113 50ストックホルム、スヴェアヴェーゲン89番
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	レンナルト・バリストレム
(31) 優先権主張番号	1250822-2		スウェーデン、エスー122 64エンフエデ、フェンヴィクスヴェーゲン211番
(32) 優先日	平成24年7月12日 (2012.7.12)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	スウェーデン (SE)		

(54) 【発明の名称】 NFCにより安定化された発泡体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

帯電した疎水性アミンを含有し、

i . 0 . 1 0 g / c m ³ 未満の密度を有し、

i i . 少なくとも95%の気孔率を有し、

i i i . 少なくとも400kPaの圧縮ヤング率を有する

疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体。

【請求項2】

0 . 0 4 g / c m ³ 未満の密度を有することを特徴とする、請求項1に記載の疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体。

【請求項3】

シリカを含有しないことを特徴とする、請求項1～2のいずれか一項に記載の疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体。

【請求項4】

気孔の少なくとも50%が、累積細孔容積分布に基づいて、300～500μmの範囲内にある細孔半径を有することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体。

【請求項5】

a) ナノフィブリル化セルロース (NFC) フィブリルの水分散液を用意すること、

b) 前記NFCフィブリルの電荷密度を算出すること、

10

20

- c) 前記 N F C フィブリルを疎水性アミンと反応させること、
- d) 前記水分散液を強く攪拌することによって発泡させること、および
- e) 凍結乾燥を使用することなく、ステップ d) の発泡体を乾燥させることを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の疎水化された N F C フィブリル発泡体の製造方法。

【請求項 6】

前記 N F C ナノフィブリルが、負に帯電されている、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記疎水性アミンが、正に帯電されている、請求項 5 又は 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記疎水性アミンが、n - オクチル - トリメチルアンモニウムブロミド又はオクチルアミンである、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記 N F C ナノフィブリルの前記帯電された疎水性アミンに対する電荷密度の比率が、1 : 1 ~ 10 : 1 である、請求項 5 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記方法のステップ d) における発泡が、前記分散液に空気又は不活性ガスを導入することによって行われる、請求項 5 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記空気又は不活性ガスが、かき混ぜ、攪拌、ホイップ、又は泡立てによって前記分散液に導入される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

疎水性 N F C フィブリルと空気 - 水の相境界との間の接触角度が、少なくとも 35 度又は少なくとも 40 度であってもよい、請求項 5 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

絶縁材及び / 又は包装材料としての、請求項 1 に記載の疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性セルロースナノフィブリルにより安定化された、湿潤発泡体及び乾燥発泡体等の多孔質湿潤材料及び乾燥材料の分野に係る。

【背景技術】

【0002】

日常生活において、大部分が石油系ポリマーによって製造されたマクロ多孔質材料及びマイクロ多孔質材料は、種々の形態及び組成で使用されている。これらの例として、建造物や飛行機の絶縁体及び包装用ポリマー発泡体が挙げられる。このような用途の発泡体は安定且つ軽量でなければならず、容易に製造されなければならない。

【0003】

再生可能な材料を使う必要性への意識が高まっているため、石油系ポリマーを再生可能なリソースから得られるポリマーに取り替えたいという強い動機がある。セルロースは、その結晶構造と工業規模で大量に調製する方法の有効性が故に、地球上で最も豊富な再生可能天然ポリマーとして特別な潜在性を有している。β - (1 - 4) - D - グルコピラノース反復単位を有するセルロース鎖は、植物中の長尺ナノフィブリルに詰まっており、植物源によっては 5 ~ 30 nm の断面寸法を有している。セルロース鎖の並列構成は、水素結合とともに保持されてシート状に構成されるが、約 130 GPa のヤング率を有する結晶構造を提供する。これらの結晶性ドメインが天然セルロース I のこのように高い係数及び強度の理由であり、これらのナノフィブリルを石油系構造物の代替材料の一部として考慮することは興味深い。セルロースのナノフィブリルは、ナノスケール材料技術の構造単位として新たな分野を切り開いてきた。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

一世紀以上もの間、コロイド粒子は、いわゆるピッカリングエマルジョンにおける高エネルギー界面を安定化させるのに使用されてきた。しかしながら、この概念を、超安定湿潤発泡体を調製することと、多孔質材料を維持するためにこれらの構造物を乾燥状態で保持することに活用したのはつい最近のことである。粒子は、特に疎液性又は疎水性である場合、気体 - 液体界面に付着する。これは、粒子にとって気体 - 液体界面に付着して、高エネルギーの固体 - 液体領域の一部を低エネルギーの固体 - 気体領域で置き換えることがエネルギー的に好適であるために発生する。粒子にとって、界面に約 90 度の接触角度で付着することが好ましい。これは究極的には、気体 - 液体の界面張力、気体 - 固体の界面張力、及び固体 - 液体の界面張力の均衡によって決定される。界面活性剤とは対照的に、粒子は、高い吸収エネルギーが故に界面で強力に吸収を行う傾向がある。これが、粒子安定化発泡体が界面活性剤系システムに比して際立って安定性を示す理由である。付着した粒子からの立体反発によって癒着が妨げられ、粒子は泡の伸縮に対して強く抵抗する界面に層を形成し、オストワルド熟成を最小化して長持ちする安定した発泡体を生成する。これについては、Studart、Gonzenbach、Tervoort、及びGauclerによるJ. Am. Ceram. Soc、2006、89、1771～1789において検討されている。

10

【 0 0 0 5 】

米国特許第 3 3 1 1 1 5 号は、乾燥した多孔質セルロースで、約 0.0008 g/cm³（米国単位で約 0.05 ポンド / 立方フィートとなる）の密度を有するタバコのフィルターを開示している。また欧州第 1 9 6 0 0 9 7 B 1 号は、粒子からいかに安定的な発泡体を形成するかという方法について開示しているものの、セルロースナノフィブリルから発泡体を作成する方法については何の示唆もない。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 3 3 1 1 1 5 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 非特許文献 1 】 Studart、Gonzenbach、Tervoort、Gauclerら、J. Am. Ceram. Soc、2006、89、1771～1789

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

この点において、変性セルロースのナノフィブリルは、高度に多孔質の再生可能材料を調製する目的において非常に興味深い。しかしながら、湿潤発泡体が凍結乾燥によって乾燥されるとき、大抵クラックが材料に形成される。したがって、乾燥状態でも多孔質構造が維持されるように湿潤発泡体の乾燥方法を改善する必要がある。

【 0 0 0 9 】

セルロース等、再生可能な材料に基づく発泡体である必要もある。

40

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、再生可能な材料から安定的な湿潤発泡体及び乾燥発泡体を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

本発明のさらに他の目的は、高い気孔率と良好な細孔径分布とを有し、良好な絶縁特性を必須条件とする安定的で再生可能な材料を提供することにある。本発明の一様態によると、帯電した疎水性アミンを含有する疎水化されたナノフィブリル化セルロース（NFC）発泡体に係る。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

50

本発明の他の様態によると、

- a) N F C ナノフィブリルの水分散液を提供するステップと、
- b) 前記ナノフィブリルの電荷密度を算出するステップと、
- c) 前記 N F C ナノフィブリルを疎水性アミンと反応させるステップと、
- d) ガスを前記水分散液中に導入することによって発泡させるステップと、
- e) 凍結乾燥を使用することなく、ステップ d) の発泡体を乾燥させるステップとを備える疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体の製造方法に係る。

【 0 0 1 3 】

本発明のさらに他の様態によると、絶縁材料及び / 又は包装材料としての、帯電した疎水性アミンを含有する疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体の使用に係る。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】 N F C 安定化発泡体を調製するための異なるステップの概略図である。

【図 2】 N F C 及びオクチルアミンによる異なる水性泡の泡安定性試験を示している。

【図 3】 室温での乾燥に際した、 N F C 及びオクチルアミンによる安定化発泡体を示している

【図 4】 オクチルアミン変性の蛍光標識セルロースフィブリルで覆われた水中の気泡を説明する共焦点顕微鏡写真を示している。

【図 5】 高速カメラによる実験での画像を示しており、(a) セルロースナノフィブリルによって覆われた気泡と、(b) セルロースナノフィブリルを伴わない気泡との 2 つの気泡間における相互作用を示している。

20

【図 6】 (a) 球形状の気孔を示す、乾燥状態の疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体の断面の低倍率 (3 0 倍) F E - S E M 画像と、(b) この発泡体の X 線トモグラフィ画像とを示している。

【図 7】 乾燥状態の疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体の細孔径分布曲線 (前進及び後退) を示している。

【図 8】 疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体の圧縮応力 - 歪み曲線を示している。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

30

本発明に係る疎水性アミンを含有した疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体は、

- i . 0 . 1 0 g / c m ³ 未満の密度を有し、
- i i . 少なくとも 9 5 % の気孔率を有し、
- i i i . 少なくとも 4 0 0 k P a の圧縮ヤング率を有してもよい。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る疎水性アミンを含有した疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体は、0 . 0 8 g / c m ³ 未満、0 . 0 6 g / c m ³ 未満、0 . 0 5 g / c m ³ 未満、0 . 0 4 g / c m ³ 未満、又は 0 . 0 3 g / c m ³ 未満等、0 . 1 0 g / c m ³ 未満の密度を有する。

40

【 0 0 1 7 】

本発明に係る疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体は、最小 9 5 % ~ 最大 9 9 % の気孔率を有してもよい。

【 0 0 1 8 】

本発明に係る疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体の圧縮ヤング率は、最小 4 0 0 k P a から 5 0 0 k P a 以下であってもよい。

【 0 0 1 9 】

本発明に係る疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体は、限定的な気体及び液体の通路を有している。より具体的には、本発明に係る疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体は、気体又は液体に対する障壁として振舞う。

50

【0020】

本発明に係る疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体の少なくとも50%の気孔は、 $300\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ の範囲内にある。少なくとも70%の気孔が $300\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。

【0021】

本発明に係る疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体は、シリカを含有しない。

【0022】

本発明に係る疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体の上述の特徴は、あらゆる好適な方法で使用及び組み合わせることができる。

【0023】

本発明に係る方法のステップa)において使用されるNFCナノフィブリルは、カルボキシメチル化したセルロースファイバー、又は、酵素処理したファイバー等、その他の前処理を施したファイバーから調製されてもよく(Henriksson M.、Henriksson G.、Berglund L.A.、及びLindstrom T.、ヨーロピアンポリマージャーナル43(2007)3434~3441)、若しくは、TEMPO酸化ファイバーから調製されてもよい(Saito T.、Nishiyama T.、Putaux J.L.、Vignon M.、及びIsogai A.、バイオマクロモレキュルズ7(2006)1687~1691)。

【0024】

本方法のステップa)におけるNFCナノフィブリルは、均質化されてもよい。均質化は、高圧均質化技術で実施されてもよい。さらに、ステップa)で使用されるNFCフィブリルは、 $10\mu\text{m}$ 未満の数値平均長さを有し、最小5nm~最大20nmまでの幅を有してもよい。

【0025】

本発明に係る方法で使用されるNFCナノフィブリルは、負に帯電されてもよい。ステップb)で算出される電荷密度は、伝導度滴定によって算出されてもよい。

【0026】

本発明のステップc)において使用される疎水性アミンは、正に帯電されてもよい。疎水性アミンは、NFCナノフィブリルの電荷と反対の電荷を有する。

【0027】

本発明に係る方法のステップc)において使用される疎水化アミンは、 R_1NH_2 、 $R_1R_2NH_2$ 、 $R_1R_2R_3N$ 、又は $R_1R_2R_3R_4N^+$ の化学式を有する第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、又は第4級アミンであり得る。ここで R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、アルキル基及び芳香族基を表す。アルキル基は、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、及び30の炭素原子を有するアルキル基から選ばれてもよい。アルキル基は、直鎖、分岐、又は環状であってもよく、例えば上述の数の炭素原子を有するアルケン及びアルキン等、飽和又は不飽和であってもよい。

【0028】

第1級アミンの例として、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、その他より長いアルキル鎖を有するものが挙げられる。

【0029】

第2級アミンの例として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、その他より長いアルキル鎖を有するものが挙げられる。これらすべての例において $R_1 = R_2$ であるが、勿論、N-メチル-N-オクチルアミン等、 $R_1 \neq R_2$ である第2級アミンも使用することができる。

【0030】

第3級アミンの例として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、その他より長いアルキル鎖を有するものが挙げられる。また、N, N - ジメチルオクチルアミン等、 R_1 、 R_2 、及び R_3 のうちの1つが残りの2つと異なるか、 R_1 、 R_2 、及び R_3 の3つすべてが互いに異なる第3級アミンも使用することができる。

【0031】

第4級アミンの例として、テトラメチルアンモニウムクロリド/ブロミド/フロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド/ブロミド/フロリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド/ブロミド/フロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド/ブロミド/フロリド、テトラペンチルアンモニウムクロリド/ブロミド/フロリド、テトラヘキシルアンモニウムクロリド/ブロミド/フロリド、テトラヘプチルアンモニウムクロリド/ブロミド/フロリド、テトラオクチルアンモニウムクロリド/ブロミド/フロリド、テトラデシルアンモニウムクロリド/ブロミド/フロリド、テトラドデシルアンモニウムクロリド/ブロミド/フロリド、及びその他より長いアルキル鎖を有するものが挙げられる。これらすべての例において $R_1 = R_2 = R_3 = R_4$ であるが、勿論、n - オクチル - トリメチルアンモニウムブロミド又はヘキサデシルトリエチルアンモニウムブロミド等、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 のいずれか1つが残りの3つと異なる第4級アミン、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 のうちの2つが残りの2つと異なる第4級アミン、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 のすべてが互いに異なる第4級アミンも使用することができる。

【0032】

より具体的には、本発明に係る方法のステップc)において使用される疎水性アミンは、n - オクチル - トリメチルアンモニウムブロミド及びオクチルアミンから成る群より選択されてもよい。さらに具体的には、疎水性アミンは、オクチルアミンである。

【0033】

NFCナノフィブリルの帯電された疎水性アミンに対する比率は、1 : 1 ~ 10 : 1の範囲内であってもよい。より具体的には、帯電比は、2 : 1、3 : 1、4 : 1、5 : 1、6 : 1、7 : 1、8 : 1、又は9 : 1であってもよい。

【0034】

本方法のステップd)における発泡は、分散液中に空気又は不活性ガスを導入することによって実施されてもよい。この気体は、かき混ぜ、攪拌、ホイップ、泡立て、又は発泡体の形成に好適なあらゆる他の手段によって分散液中に導入されてもよい。

【0035】

疎水性NFCフィブリルに対する水の接触角度は、未処理NFCフィブリルより大きくなる。疎水性NFCフィブリルに対する水の接触角度は、少なくとも35度、又は少なくとも40度であってもよい。

【0036】

本発明に係る疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体の製造方法の以上の特徴は、あらゆる好適な方法で使用及び組み合わせることができる。

【0037】

NFCの表面エネルギーは、NFCが空気 - 水の位相境界に付着できるように低減されなければならない。オクチルアミンの物理的吸収によって、表面エネルギーは低減され、接触角度は約20度から40度が増加する。Stuart他のJ. Am. Ceram. Soc.、2006、89、1771 ~ 1789には、100nm粒子の場合、20度程度の小さい接触角度によって $10^3 kT$ (kはボルツマン定数、Tは温度) オーダーの付着エネルギーを提供することができる旨を示している。20度から40度への接触角度の増加により、NFCが空気 - 水の位相境界に付着するのに十分な表面エネルギーの低減をもたらす。

【0038】

本発明に係る方法の利点は、NFC及びオクチルアミン等の疎水性アミンで気泡を安定化

することにより、乾燥多孔質発泡体を形成することができることにある。疎水化されたNFCは、気泡の周囲に蓄積する。多孔質構造は、発泡体が乾燥された場合でも維持することができる。

【0039】

疎水化されたフィブリルで覆われた気泡は、水が取り除かれると高度に多孔質な材料を提供する。気孔は、球形状の気孔である。発泡体の気孔率は、式(1)を使用して算出される。ここで ρ は、本発明に係る疎水化されたナノフィブリル化セルロース発泡体の密度であり、 $\rho_{cellulose}$ は、NFCの密度である。

$$\phi = 1 - \rho / \rho_{cellulose} \quad [1]$$

【0040】

NFCナノフィブリルの帯電された疎水性アミンに対する電荷密度の比率が3:1であり、オクチルアミン及びNFCから作成された本発明に係る発泡体の泡安定性は、等モル電荷比率の泡安定性より優れている。

【0041】

本発明に係る発泡体の特徴は、以下の実施例においてさらに説明する。

【実施例】

【0042】

材料

ヘミセルロースの含有率が4.5%かつリグニンの含有率が0.6%である、60%のノルウェートウヒ(ドイツトウヒ)と40%のスコッチパイン(セイヨウアカマツ)から作成した市販の亜硫酸塩針葉樹溶解パルプ(ドムジョー溶解パルプ: Domsjöfabrik AB、スウェーデンドムジョー)を、5~20nmの断面寸法とマイクロメートル単位の長さを有するセルロースIナノフィブリルを主成分とするナノフィブリル化セルロース(NFC)の製造に使用した。研磨シリコンウエハは、MEMC Electronic Materials SpA(イタリアノヴァラ)から入手し、モデルセルロース表面の調製用基板として使用した。ポリエチレンイミン(PEI)($M_w = 60kDa$ 、50%水溶液、Acros Organics、米国)を使用してNFCをシリカウエハに固定し、オクチルアミン(99%)はSigma Aldrich社から購入し、NFCの表面エネルギーの修正に使用した。pH=9におけるオクチルアミンの電荷密度は、7.7meq/gであり、オクチルアミンが完全にプロトン化される前提で算出した。

【0043】

NFCの調製

NFCは、スウェーデンストックホルムのInnventia ABにて、ファイバーのカルボキシメチル化前処理を用いた高圧均質化技術の助けを借りて調製された。まず、通常の研究室用リッシャにより、未乾燥ファイバーが脱イオン水中に10000回転で分散された。その後、ファイバーは中間濾過を伴うエタノール中でのファイバー洗浄を4回行うことで溶媒変更され、イソプロパノール500mlに対して10gのモノクロ酢酸の溶液に30分間、含浸された。これらのファイバーは、NaOH、沸点直下の温度まで加熱されたメタノール及びイソプロパノールの溶液に添加され、カルボキシメチル化反応が1時間継続された。カルボキシメチル化ステップに続いて、ファイバーは濾過され、3つのステップで洗浄された。つまり、まず脱イオン水で洗浄され、次いで酢酸(0.1M)で洗浄され、最後に脱イオン水で再び洗浄された。その後、カルボキシル基をそのナトリウム型に転換するため、ファイバーをNaHCO₃溶液(4重量%溶液)に60分間含浸させた。最後に、ファイバーを脱イオン水で洗浄し、ブフナー漏斗にて排出させた。この処理の後、ファイバーを高圧ホモジナイザー(Microfluidizer M-110EH、Microfluidics Corp.)に通した。ホモジナイザーは、直列に接続された異なるサイズ(200µm及び100µm)の2つのチャンバーを備えるものを使用した。均質化は、溶液中2重量%のファイバー濃度でシングルパスによって達成し、ファイバーの電荷密度は、伝導度滴定によって判定すると647µeq/gであ

10

20

30

40

50

った。

【0044】

セルロースモデル表面

研磨シリコンウエハを、セルロース表面の調製用基板として使用した。ウエハは、水／エタノール／水のシーケンスですすぐことにより洗浄した。減圧下において30Wで作動するプラズマオープン（PDC-002、Harrick Scientific Inc.、米国）にて3分間の処理を行うことにより、あらゆる汚染も除去した。

【0045】

セルロースをシリカウエハに付着させるための固定ポリマーとして、PEIを使用した。基板をpH7.5の0.1重量%PEI溶液中に10分間浸漬した後、MilliQ水ですすぎ、窒素ガス中で乾燥した。そして同基板をpH9の0.1重量%NFC溶液中に10分間浸漬した後、MilliQ水ですすぎ、窒素ガス中で乾燥した。以上の2つのステップの後、基板をpH9の水溶液（オクチルアミンのCMCは22.8g/lである）中で0.1重量%の濃度のオクチルアミンに10分間浸漬した後、MilliQ水ですすぎ、窒素ガス中で乾燥した。

【0046】

接触角度測定

CAM200（KSV Instruments Ltd.、フィンランドヘルシンキ）の接触角度ゴニオメータを使用して、統計的接触角度測定を行った。ソフトウェアにより、ヤングラプラスの式の数値解に基づいて接触角度を算出した。測定は、23度で、50%の相対湿度において、MilliQ水を使用して実施した。接触角度は、各サンプルの3つの異なる位置で判定した。すべての測定について、値は、接触角度が安定的な値に到達した後、通常は液滴の析出後10秒未満の値が採られ、液滴のサイズは5μlであった。

【0047】

発泡

カルボキシメチル化したNFCと添加量の異なるオクチルアミンを使用して、2つの異なるタイプの発泡体を調整した。1つは、フィブリルのアニオン電荷の3分の1に対応するオクチルアミンを使用して調製し、もう1つは、カチオン電荷及びアニオン電荷を等モル量有するようにした。0.8g/l又は2.4g/lの濃度で、且つ、pH=9のオクチルアミン30mlを、46グラムのNFCゲル（2重量%でpH=7）中に注ぎ、Ultra-Turraxミキサーにより、8000rpmで10分間、13500rpmでさらに10分間混合した。この混合物は、ステンレス鋼の泡立て器で10分間発泡させ、過剰な水分を排出するために結果として得られた水性泡を濾紙（Munktel1グレード3）を備えたブフナー漏斗に注ぎ、泡を室温で乾燥させた。図1を参照されたい。NFC及びオクチルアミンは各々、pH=7で647μeq/gの電荷密度と、pH=9で7.7μeq/gの電荷密度を有する。

【0048】

図1は、NFC安定化発泡体を調製するための異なるステップの概略図である。a) NFCゲル（水溶液中2重量%）。b) オクチルアミンをNFCゲルに添加し、Ultra-Turraxミキサーにより混合した。c) オクチルアミンが静電吸着によりフィブリルに付着している。d) 泡立て器により気泡を生成し、変性ファブリルで覆っている。e) セルロースファブリルによって安定化された水性泡。f) バルク水を排出して室温で発泡体を乾燥させるため、湿潤発泡体をブフナー漏斗に注ぐ。図のxを参照されたい。

【0049】

発泡体は、TEMPO酸化ファイバー及びオクチルアミンから調製したNFCを用いることによって調製した。20g/Lの濃度のオクチルアミン1.5mlをNFCゲル（0.4重量%）30グラムに添加し、研究室用の攪拌機械を用いて2000rpmで5分間、混合して発泡させた。結果として得られた水性泡を濾紙上に注ぎ、50度のオーブンで乾燥した。

【0050】

発泡体は、TEMPO酸化ファイバー及びn-オクチル-トリメチルアンモニウムブロミドから調製したNFCを用いることによっても調製した。20g/Lの濃度のn-オクチル-トリメチルアンモニウムブロミド1.5mlをNFCゲル(0.4重量%)30グラムに添加し、研究室用の攪拌機械を用いて2000rpmで5分間、混合して発泡させた。結果として得られた水性泡を濾紙上に注ぎ、50度のオーブンで乾燥した。

【0051】

泡癒着の判定

2つの溶液を調製した。1つは上述のとおり(発泡体)変性ファブリル(ファブリル+オクチルアミン)の溶液であり、もう1つはオクチルアミンのみの溶液であり、双方ともに0.1g/Lの濃度である。小さな導管(1.8ml)に上述の各溶液を満たし、ガラスピペットで気泡を導入した。その後、導管をLabincのTest-Tube Rotatorに入れ、10分間回転させることで、気泡に各安定剤を吸収させた。同一の安定剤を使用した2つの気泡を1つずつ、MilliQ水とともに試験管に移し、試験管の頂上部に接触させて高速カメラで記録した(サポート情報を参照のこと)。高速カメラのモデルはIDT N4S3で、センサー:CMOS Polaris II、対物:Pentax Cosmicar、50mm/F1.4、シャッタースピード:41μs、フレームレート:3000fps(フレーム/秒)、照明:IDT7LED40mmミドルリングであった。

【0052】

共焦点顕微鏡検査

空気-水の界面におけるフィブリルの位置を可視化するため、蛍光標識されたフィブリル及び共焦点顕微鏡検査を使用して一連の実験を実施した。フィブリルを標識するため、1.2g/Lの濃度でpH4~5の水性NFC100mlを、水溶性でpHを4~5に調整した縮合剤1-エチル-3-[3-ジメチルアミノプロピル]カルボジイミドヒドロクロリド(EDC)4.8mgと反応させた。4-(N,N-ジメチルアミノスルフォニル)-7-ピペラジノ-2,1,3-ベンゾオキサジアゾール(DBD-PZ)2mgを添加し、オレンジ色に変化させた。これを一晩置いた後、透析した。その後、フィブリルを使用してフィブリル安定化発泡体を調製し、共焦点顕微鏡写真で分析した。

【0053】

LSM5Exciterスキャナを備えた反転Zeiss Axiovert Observer Z1を使用してCLSM撮像を行った。ダイオード405-25nmレーザーをロングパス420nmフィルタとともに使用して(DBD-PZ)タグ付けのなされたセルロースで安定化された気泡を撮像した。すべての撮像にはプラン-アポクロマート10x/0.45NA対物レンズを使用し、ピンホールを完全に開放し、146.2μm×146.2μmの領域を表す、512画素×512画素の解像度の8ビット又は12ビットのラインスキャンとしてプロファイルを記憶した。

【0054】

圧縮検査

調製したセルロース発泡体は、低密度の発泡体を得るべく、鋭利なブレードを使用して約1cmの立方形状に切断した。圧縮検査は、50mm直径のInstron圧縮プレート(T1223-1021)を使用するInstron5566ユニバーサルテストマシンで実施した。検査は、23度及び50%の相対湿度に調整された室内で実施された。毎分、サンプルの本来の厚さの10%の圧縮率で、A500N負荷セルを使用した。長い変形間隔を通じて材料の挙動を評価することができるよう、最終歪みは本来の試験片の高さの80%に選択した。各試験片は、ISO844:2007(E)に準拠し、試験に先立って23度及び50%の相対湿度で24時間調整された。すべてのサンプルについて、発泡体によって吸収されたエネルギーは、0%~80%の間の応力-歪み曲線の下方領域と見做した。

【0055】

自動細孔容積分布 (APVD) 測定

TRI / Autoporosimeter バージョン 2008 - 12 (TRI / Princeton、米国) を使用して、液体としてのヘキサデカンを用いた発泡体の累積細孔容積分布の測定を行った。薄膜のカットオフ半径は $1.2 \mu\text{m}$ であり、これによって測定可能な最小細孔半径を約 $5 \mu\text{m}$ に効果的に限定した。累積細孔容積分布は、 $500 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲の細孔半径に対応する 13 圧力点を用いて記録した。特定のチャンバースタガス圧力に対応する細孔半径は、以下の関係を用いて算出した。つまり、

$$P = 2 \gamma \cos \theta / r$$

【0056】

ここで γ は使用される液体、本例ではヘキサデカン (27 mN/m) の液体 - 気体表面張力であり、 θ は液体 - 固体の接触角度であり ($\cos \theta = 1$ 、完全湿潤が前提)、 P はチャンバースタガス圧力と気圧との差であり、 r は細孔半径である。 $500 \mu\text{m}$ 超の気孔に含まれた液体の質量は、重量測定法によって判定した。

【0057】

X線トモグラフィー

マイクロトモグラフィーは、Xradia MicroXCT - 200 を用いて実行された。スキャン条件として、X線ソース：電圧 30 kV 、出力 6 W 、投射数：1800、露出時間：3 秒 / 投射であった。検出器から X線ソースまでの距離は各々、 7 mm 及び 30 mm であり、倍率は 10 倍、画素解像度は $2.18 \mu\text{m}$ であった。発泡体の画像を図 6 b に示す。

【0058】

発泡体の密度及び気孔率

発泡体の安定性に関する結果に基づき、オクチルアミンの含有量がより少ない発泡体を利用した研究を継続し、その発泡体が乾燥可能であるか否か、乾燥多孔質構造を達成可能であるか否かを調査することを決定した。図 3 は、NFC 及びオクチルアミンで気泡を安定化させることにより、乾燥多孔質発泡体の形成が可能であることを示している。水性泡の容積は 85 cm^3 であり、室温 (23 度で 29% の相対湿度) での乾燥後、この容積は約 20 cm^3 となった。発泡させることなく NFC ゲルを乾燥させた場合、この容積は 0.42 cm^3 となる。したがって上述の発泡技術を使用することにより、乾燥状態においても多孔質構造が維持可能な方法でフィブリルをオーダーすることができる。発泡体の密度は 0.03 g/cm^3 であり、また ρ が多孔質発泡体の密度であって $\rho_{\text{cellulose}}$ (1.57 g/cm^3) が NFC の密度である式 [1] を使用すると、この多孔質の気孔率は 98% と算出される。

$$\phi = 1 - \rho / \rho_{\text{cellulose}} \quad [1]$$

【0059】

図 3 は、室温 (23 度で 29% の相対湿度) での乾燥に際した、NFC 及びオクチルアミンによる安定化発泡体を示している。a) 湿潤発泡体、b) 乾燥発泡体、及び c) 側面から見た乾燥発泡体である。

【0060】

フィブリルの表面蓄積

気泡の周囲に NFC の蓄積があることを示すため、共焦点顕微鏡試験を使用してフィブリルの位置を研究した。蛍光フィブリルは緑色に染められ、図 4 ではフィブリルが気泡の周りに位置することを示し、オクチルアミンが空気 - 水の界面に蓄積するのに十分であったことを示している。

【0061】

図 4 は、オクチルアミン変性の蛍光標識セルロースフィブリルで覆われた、水中の気泡を説明する共焦点顕微鏡写真を示している。

【0062】

気泡の癒着を妨げるフィブリルの安定化作用をさらに定量化するため、高速撮像を使用して 2 つの気泡の間の相互作用を調査した。この調査では、フィブリルに覆われた 2 つの気

10

20

30

40

50

泡を接触させ、高速カメラで記録した。その結果は、図5に示すとおり、フィブリルで覆われていない気泡が接触後直ちに癒着したのに対し、フィブリルで覆われた気泡は10分超、癒着せずに耐えることができた。オクチルアミンのみで覆われた気泡は、3秒未満、安定であった。

【0063】

図5は、高速カメラによる実験画像を示しており、2つの気泡間における相互作用を示している。つまり、a) Milli Q 水中の表面を覆われていない純粋な気泡は直ちに癒着し、b) Milli Q 水中のセルロースフィブリルで覆われた気泡は、10分超、安定であった。

【0064】

発泡体の多孔質構造及びサイズ

乾燥発泡体の多孔質構造は、図6に示すとおり、フィブリルで覆われ、水中で除去されると高度に多孔質な材料構造を生じさせる気泡によって生成されている。フィブリルが気泡を覆うために球形状の気孔が生じると考えるのが妥当であり、図6のFE-SEM画像はセルロース発泡体の断面を示しているが、この事実を実際に見出すことができる。

【0065】

図6aは、球形状の気孔を示す乾燥セルロース発泡体の断面の低倍率(30倍)FE-SEM画像を示している。スケールバーは1mmである。図6b)は、この乾燥セルロース発泡体の3D X線トモグラフィー画像を示している(3Dアニメーションのサポート情報も参照のこと)。

【0066】

FE-SEM画像において、気孔がかなり大きく、500 μ mにまで及ぶことが明らかである。このことはPVD装置(細孔径分布)による実験でも観察されており、ほとんどの気孔が300~500 μ mの範囲内で、ごく少数の気孔が50ミクロン未満であったことを示している。図7を参照されたい。重量測定法により、約3%の気孔が500 μ mを越えたと判定されている。FE-SEM画像から、これらの発泡体中に、かなりの数の気孔が閉鎖していることが明らかである。これは、PVD測定においてヘキサデカンを発泡体に充填しようとするとき、これらすべての閉鎖した気孔に充填するのが困難であったであろうこと、図7において低い絶対容積が検出されたことの説明にもなり得ることを意味している。

【0067】

しかしながら、気孔の分布は依然として、図6に示す画像に比して精密であると考えられる。

【0068】

図7は、発泡体の「乾燥」構造を判定するための検査用液体としてヘキサデカンを使用したAPVD測定で判定された、セルロース発泡体の細孔径分布曲線(前進及び後退)を示している。この曲線は、ほとんどの気孔が300~500ミクロンの間隔にあることを示している。

【0069】

発泡体の機械的特性

セルロース発泡体の圧縮応力-歪み曲線を図8に示した。3つの異なる曲線は、試験片1及び3が縁部に最も近く(サポート情報も参照のこと)、試験片2がこれら2つの試験片の間に位置する発泡体内の変化を示している。図8のグラフは、3つの異なる領域に分割される。つまり、(I)低応力における線状弾性変形、(II)略水平な横ばい部分によって示されるセル潰れ、及び(III)高歪みにおける発泡体の高密度化の領域である。領域(I)の最大「線状」傾斜を使用することにより、ヤング率を推定することができた。456kPaの率は、凍結乾燥により作成されたセルロースエアロゲル(199kPa)より高いものの、凍結乾燥により作成されたセルロース発泡体(718kPa)及びポリスチレン発泡体(6000kPa)より低い。セルロース発泡体のエネルギー吸収値は、80%の歪みで約56kJ/m³であって、同一オーダーの大きさであるものの、セル

10

20

30

40

50

ロースエアロゲル (68 kJ/m^3) 及び凍結乾燥により作成されたセルロース発泡体 (92 kJ/m^3) より低い。

【0070】

図8は、フィブリルによって安定化された気泡より調製された、セルロース発泡体の圧縮応力 - 歪み曲線を示している。グラフは、3つの領域に分割され、(I)は低応力における一次線状位相、(II)セル潰れ、及び(III)高密度化の領域である。試験片1～3は、発泡体から切り取ったサンプルであり、サポート情報に示すとおり、1及び3は縁部に最も近く、試験片2はその間に位置する。

【0071】

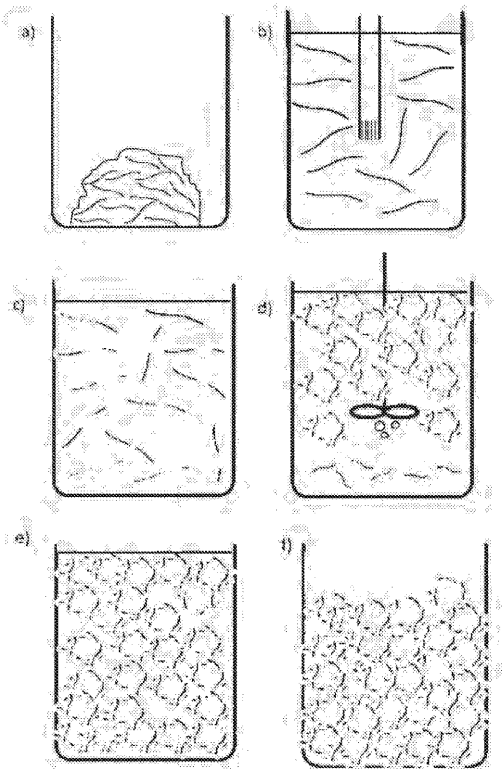
発泡体の安定性

オクチルアミン濃度の異なるNFC及びオクチルアミンからなる発泡体について、発泡体の安定性試験を行い、その結果を図2に示す。発泡体1:3は、NFC電荷の3分の1に等しいオクチルアミンが添加されたものを示し、発泡体1:1は、同モルの電荷バランスを有するものを示している。3日後、2つの発泡体には視認可能な差異が生じ、オクチルアミンが少ない方が優れた安定性を示している。10日後、同モルの電荷バランスを有する発泡体が潰れてしまっている一方で、オクチルアミンが少ない方の発泡体は安定している。

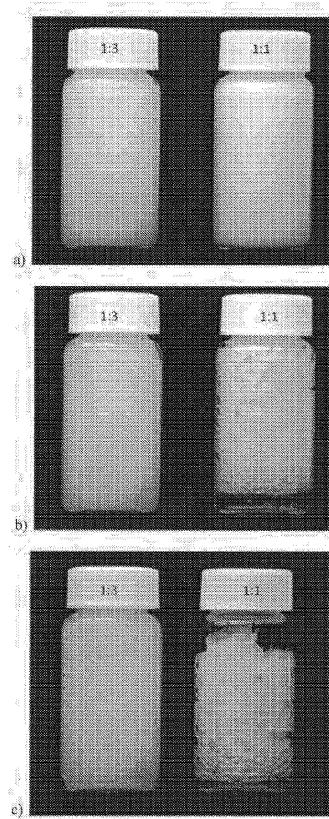
【0072】

図2は、異なる時間が経過した後の、NFC及びオクチルアミンによる水性泡安定性試験を示している。発泡体1:3は、オクチルアミンの添加量がNFC電荷の3分の1に等しいものを示しており、発泡体1:1は同モルの添加が行われたものを示している。a) 0日後、b) 3日後、そしてc) 10日後である。

【図1】



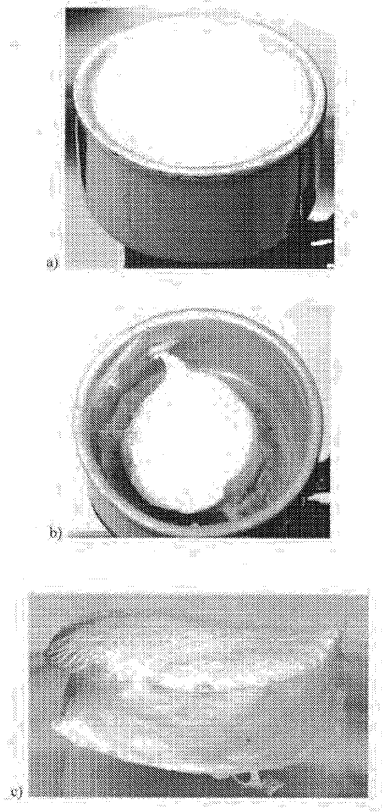
【図2】



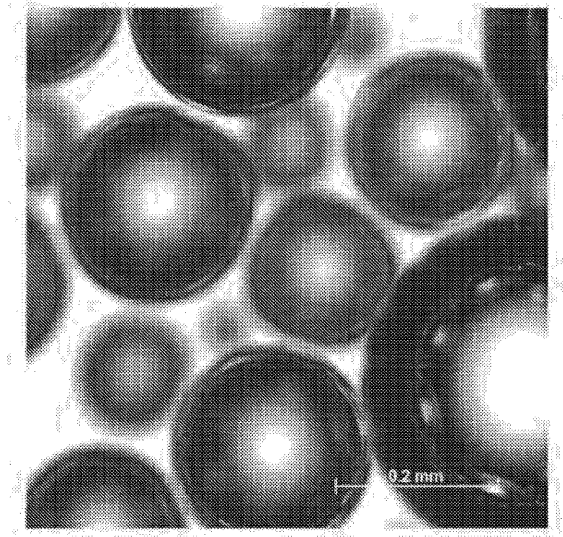
10

20

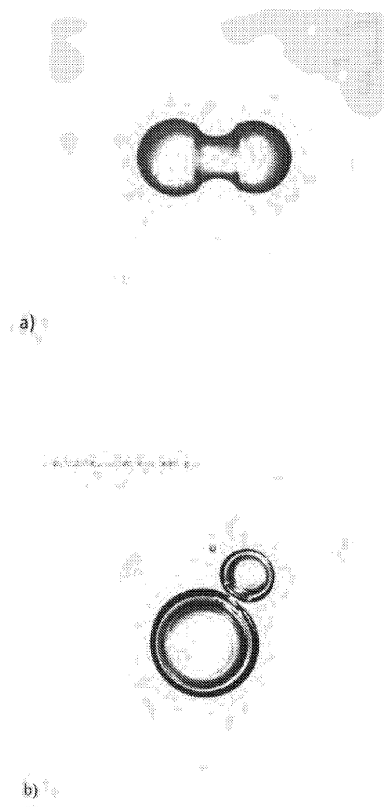
【図 3】



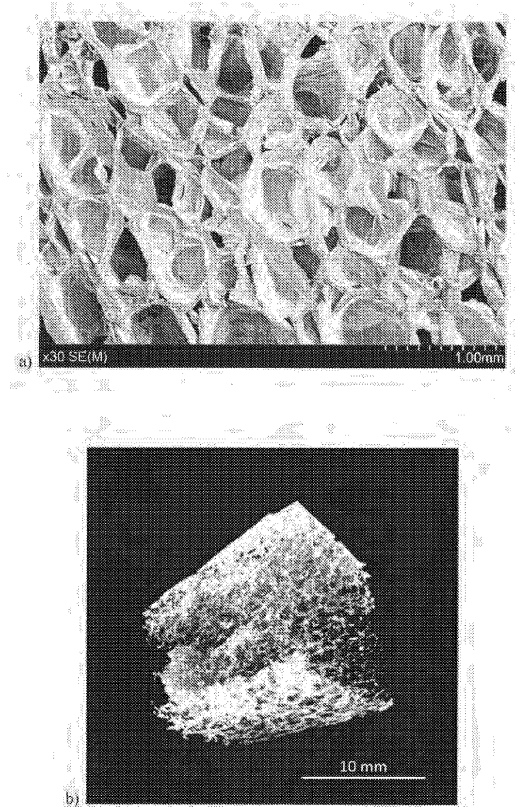
【図 4】



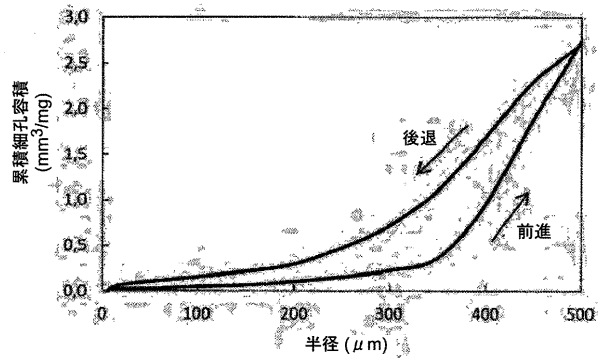
【図 5】



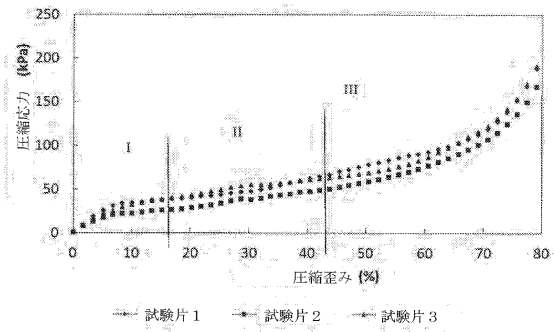
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 ラーシュ - エリック・ヴォーグベリ
スウェーデン、エス - 1 8 1 3 0リーディング、フェドヴェーゲン 9 番

審査官 清水 晋治

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 0 6 2 3 4 1 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 2 1 0 8 1 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 0 6 0 5 5 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 1 6 9 0 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 0 / 0 7 3 6 7 8 (W O , A 1)
Environ Sci Technol. 2011 Vol.45, No. 20, p.9101-9108

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2
C 0 8 B 1 / 0 0 - 3 7 / 1 8
P u b M e d