

# セルロースナノ繊維の伝熱異方性評価

立教大学理学部化学科 上谷 幸治郎

植物が生産する天然高分子セルロースは、パルプ繊維の形態で家屋の断熱建材や断熱紙容器として広く用いられ、断熱的な素材であると長らく見なされている。パルプ繊維は、それ1本がさらに細かいセルロースマイクロフィブリルと呼ばれるナノレベルの最小単位で構成されており、マイクロフィブリル構造を壊さずバラバラに解繊する技術によってセルロースナノファイバーが製造できるようになっている。このナノ繊維を用いた多孔質材料も低い熱伝導性を示すことが明らかにされ、セルロースは優れた断熱材であると考えられていた。しかしこれらの材料は、パルプ繊維であれば細胞壁の筒状構造に、ナノファイバーであれば多孔質構造に、断熱的な空気層を多く含んだ構造をとる。そのため、マイクロフィブリル自身の熱伝導特性については報告例が乏しく、また伝熱解析は容易ではないため詳しく解明されていなかった。

天然由来のセルロースナノファイバーは伸び切り鎖結晶を有するため、非晶鎖や分子鎖絡み合いなどが少なく、熱伝導に対してむしろ有利な構造ではないかと考えられた。これまでの研究から、様々なセルロースナノファイバーを原料として、濾過成膜により集積成形したフィルム材料「ナノペーパー」の熱伝導性を評価したところ、マボヤの外殻膜から抽出したセルロースによるナノペーパーが  $2.5 \text{ W/mK}$  という高い面内方向熱伝導率を示すことが見出された。これは一般的なガラスやプラスチックフィルムのおよそ3~10倍高い熱伝導率であり、従来断熱的と見なされたセルロースが高い熱伝導性を発揮することが判明している。一方、このナノペーパーは厚み方向熱伝導率が  $0.4 \text{ W/mK}$  程度であり、繊維方向によって異方性が生まれることもわかっている。すなわち、ナノファイバーそのものも伝熱異方性を持つことが示唆されている。

ナノ繊維の熱伝導性解析は技術的難度が高いことに加えて、幅約3~15 nm程度のセルロースナノファイバーを観察するにも高分解能の電子顕微鏡が必要である。しかし、解析のため金属を蒸着しない状態では、セルロースは電子線により容易に劣化し、焼け（熱損傷）を引き起こすため、直接解析が極めて難しい。そのため、ナノペーパーなど巨視的な集積物を用いた推定評価が最も適切であると考えられた。そこで、バクテリアセルロースのハイドロゲルを機械延伸することにより、構成ナノファイバーを段階的に配向させ構造異方性を導入した。得られた一軸配向ナノペーパーに対して各方位の熱伝導性をスポット周期加熱放射测温法により評価した結果、配向方向に有意に熱伝導率が上昇し、2倍以上の面内異方性を示したことから、ナノファイバーの長軸に高熱伝導性が発現することが確認された。段階的な配向度に対して熱伝導性を外挿したところ、最大で約10倍程度の伝熱異方性が予測された。これは構成繊維自身の分子構造異方性を

反映していると考えられ、セルロースナノファイバー自身も太さ方向より長さ方向に10倍程度高い熱伝導性を持つと評価された。

一方、ナノファイバーの結晶太さが不織ナノペーパーの熱伝導性に影響するという結果もこれまで得られている。すなわち、セルロースの由来が異なることで伝熱性も様々に異なる可能性があるため、様々な原料・製法によるナノファイバーについて伝熱異方性を評価することが材料活用上重要と考えられた。そこで本研究では、各種ナノファイバーの水分散状態から配向ナノペーパーを調製し、伝熱性を解析した。その結果、従来より高い面内伝熱異方性が観測され、指向性がより向上したことが判明した。セルロースナノファイバーは、原料・製法の由来によらず高い伝熱異方性を持つことが示唆されている。今後、集積体の構造と物性の関係をさらに解析し、セルロースナノファイバーを真に伝熱材料として活用するための知見を蓄積してゆく必要がある。