

## アルカリ処理を施した天然セルロース製フィルムの熱拡散性

(理科大・工) ○國府田菜那、上谷幸治郎

【緒言】断熱材料として汎用される天然セルロースは長らく熱伝導性が低い素材と見なされてきたが、セルロースナノファイバー (CNF) 製フィルムにおいてガラスやプラスチックの 3~10 倍高い熱伝導性を示すことが見出され<sup>1)</sup>、セルロースを用いた伝熱機能材料の開発が進められている。CNF 材料の高熱伝導性は天然のセルロース I 型結晶が持つ伸び切り平行鎖構造に由来すると考えられ、結晶性や結晶子サイズによる効果が考察されている<sup>1)</sup>。一方、人為的なアルカリ処理 (マーセル化処理) によって誘導されるセルロース II は、逆平行鎖結晶であり、結晶性が比較的強く留まることから、熱伝導性の解析が遅れていた。しかし、セルロース II 型結晶内分子鎖における熱コンダクタンスはセルロース I と同程度であることが分子動力学計算によって報告されており<sup>2)</sup>、アルカリ処理の程度などセルロース II の誘導方法によってはセルロース I と同程度の熱伝導性を示す可能性が示唆されている。そこで本研究では、天然セルロースへのアルカリ処理により誘導したセルロース II によるフィルム材料を対象として、熱伝導特性を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】目開き 8 mm の金属篩を通過し 2 mm の篩上に残ったスギおが粉を用い、酸性  $\text{NaClO}_2$  水溶液中で脱リグニン処理し、スギ漂白パルプを得た。このパルプを 20 wt%  $\text{NaOH}$  水溶液へ 24 時間浸漬させ、pH が 10 未満になるまで大量の水で洗浄した。その後、2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) 触媒酸化処理を施し、洗浄後に高速ブレンダーにより解繊処理を行い、アルカリ処理セルロース (A-Cellulose) を得た。一方で、スギ漂白パルプに TEMPO 触媒酸化処理を施し、高速ブレンダー解繊をすることで TEMPO 酸化セルロースファイバー (TOCNF) を得た。これらの懸濁液を凍結乾燥させ、X 線回折 (XRD) 測定を行った。これらの懸濁液をろ過成膜したフィルム材料について、スポット周期加熱放射測温法により熱拡散率を測定した。透過型電子顕微鏡 (TEM) により繊維の形態観察を行った。

【結果と考察】A-Cellulose の TEM 画像 (図 1a) から、アルカリ処理・TEMPO 酸化及び解繊処理を施したセルロースは、部分的にナノファイバー化したことが確認された。調製した A-Cellulose 及び TOCNF の XRD プロファイルを図 1b に示す。A-Cellulose はセルロース II の回折ピークを示し、TOCNF はセルロース I であることが確認された。すなわち、アルカリ処理をしたスギ漂白パルプは TEMPO 酸化・解繊処理を施した後もセルロース II の結晶構造を維持したことが分かった。大気雰囲気下 (50%RH) でこれらのフィルム材料の熱拡散率を測定したところ、いずれのフィルムも面内方向の熱拡散率が厚み方向よりも高くなった。この傾向は既存の CNF フィルム材料の熱拡散率の報告例と合致しており、フィルム内部で繊維が倒れ厚み方向に積層している構造異方性に由来すると考えられる。A-Cellulose フィルムでは TOCNF フィルムよりも面内方向の熱拡散率が約 1.3 倍、厚み方向が約 2.4 倍高くなった。A-Cellulose フィルムのかさ密度は約  $1.13 \text{ g/cm}^3$  である一方、TOCNF フィルムは約  $1.46 \text{ g/cm}^3$  であり、このかさ密度の違いが熱拡散率に影響した可能性が考えられた。また、両フィルムにおいて含水率が異なる可能性もあるため、乾燥雰囲気下で熱拡散率を測定する必要がある。

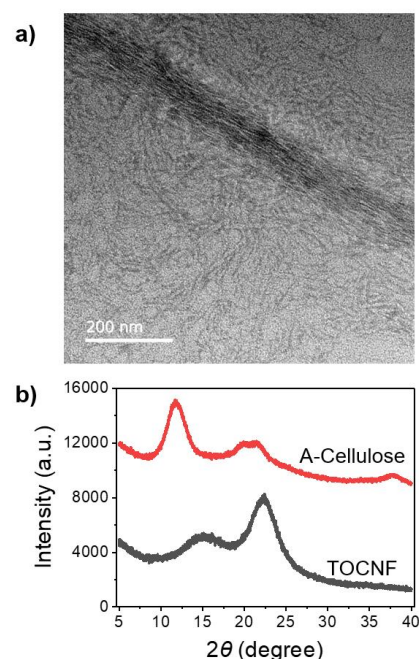


図 1. (a) A-Cellulose の TEM 画像。(b) 両セルロース試料の XRD プロファイル。

## 【参考文献】

- 1) Uetani, K. *et al. Biomacromolecules* **2015**, *16*, 2220–2227.
- 2) Dong, R-Y. *et al. Int. J. Heat Mass Transf.* **2020**, *148*, 119155.