

立教大学学術推進特別重点資金（立教 S F R）

個人研究

2014年度研究成果報告書2

研究代表者	所属部局・職	氏 名		
	理学部・助教	上谷 幸治郎 印		
研究課題	セルロースナノファイバーの熱伝導特性の解明			
研究期間	2014 年 度			
研究経費	(支出金額) 590,148 円 / (採択金額) 1,000,000 円			
研究の概要 (200～300字で記入、図・グラフは使用しないこと)				
天然に生産されるセルロースナノファイバー(CNF)の高結晶性に着目し、電子回路基板への応用が期待される CNF の不織シート材料について熱伝導特性を解明する事を目的とした。繊維長や繊維径、結晶性など特徴が異なる CNF を用いて熱物性との関係を調査した。セルロース I 型結晶を有する CNF 同士において、平均の結晶断面積と熱拡散率が相関することが確認され、フォノン伝導におけるサイズ効果の発現が示唆された。赤外線サーモカメラによる温度分布測定より、一端を加熱された CNF 材料が同一厚さのポリマーフィルムに比べ高い熱伝導性を示すことが確認された。				

キーワード (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

〔熱物性〕〔セルロース〕〔高分子材料〕

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

天然ポリマーであるセルロースは、樹木細胞壁などで幅3~20 nmのセルロースマイクロファイブリルとして生産され、種々の解繊処理によってセルロースナノファイバー (CNF) として抽出される。このCNFはセルロース分子鎖の伸びきり鎖による高い結晶性を有し、高弾性・低熱膨張・フレキシブル・軽量・透明という優れた特徴を併せ持つ。そのためCNFは、太陽電池や電子ペーパーのフレキシブル透明基板材料として利用が期待されている。一方、これらの電子機器では、回路の集積化や微細化に伴い発熱密度が増加し、局所加熱部位（ヒートスポット）が生じやすい。電子機器の熱暴走を阻止するためには、排熱機構の設計が不可欠であり、回路基板などの周辺構成部品にはヒートスポットを緩和し温度を下げるための熱拡散性能が求められる。

従来からセルロース繊維は、熱伝導性が低いことが特徴である“断熱材”として家屋建材などに利用される。これはCNFの集合体であるパルプ繊維による低密度のスポンジ状セルロースが低熱伝導率（断熱性）を示すためである。セルロースの伝熱媒体としての用途は、原料繊維を縫った絹糸・綿糸による衣服用布などに見られるが、熱物性の知見は少なく、CNFそのものの熱特性は未解明である。一方、熱硬化性ポリマーの一種であるエポキシ樹脂とCNFを複合したシート状材料の熱伝導率が約7倍に向上すると報告され、¹⁾ CNFの潜在的な高熱伝導性が示唆されている。シーズ材料であるCNFの用途拡大に対し、CNFそのものの熱伝導特性を解明することは急務の課題となっている。

一般的に、ポリマーは熱伝導性が低く断熱性を示すが、分子配列に規則性を持たせる結晶化により高い熱伝導性を発揮することが知られる。例えばポリエチレンは、極度に延伸させると鉄を凌ぐほどの高熱伝導率に達すると報告された。²⁾ しかし、高結晶化するための超延伸操作などの人為的な処理がボトルネックとなり、熱可塑性樹脂を用いた高熱伝導材料は1次元（繊維）形態にとどまっている。また、石油由来ポリマーに炭素繊維やカーボンナノチューブ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、あるいは銀粒子などの無機・金属系熱伝導フィラーを複合した各種熱拡散材料が提案されているが、透明性やフレキシビリティに欠け用途が異なる。

スーパー繊維として知られる高弾性ポリマー繊維において、弾性率と熱伝導率に正の相関が示されている。³⁾ 本研究で対象とするCNFは、天然ポリマーでありながらアラミド繊維に匹敵する高弾性を有すると報告され、⁴⁾ この点でも高熱伝導特性の示唆が見受けられる。分子の配列規則性がない非晶ポリマーに比べ、結晶は格子振動を伝達しやすいため一般的に熱伝導率が高い。また通常のポリマーに見られる折りたたみ鎖結晶（ラメラ）とアモルファスの混合相に比べ、結晶化度が高く結晶格子が連続した伸びきり鎖結晶相がより熱伝導に有利と考えられた。

本研究は、CNFを積層させた紙状材料の熱伝導特性およびその影響因子を明確化することを目的とし、CNFの結晶性など諸パラメータについて熱伝導特性の違いを調査した。解析に先立ち、半透明であるCNF材料の熱特性を非定常法である周期加熱放射測温法を用いて評価するための前処理法を確定させた。試料に加熱光が透過せず熱を吸収させ、同時に温度変化を検出できるよう、試料表面に黒化膜を形成し放射率を一定とした。この前処理により測定系理論に合致する温度傾向を観測したため、以後の測定に対して適用することでCNF材料の熱伝導特性を評価した。

研究成果の概要 (つづき)

調整した CNF 試料はすべて Cellulose I 型結晶を含むことが X 線回折より示された。Pseudo-Voigt 関数によるピークフィッティングから結晶構造解析を行った結果、相対的結晶化度と面内方向の熱伝導率が強い相関を示すことを確認した。さらに X 線回折プロファイルの結晶性ピークから各回折面の平均結晶子幅を求め、結晶の平均的な断面構造を推定した。この構造を元に暫定的に見積もった結晶の平均断面積が、面内方向の熱拡散率に対し強い相関を示すことが見出された。また、測定可能な範囲の繊維長と熱拡散率がほとんど相関しないという結果からも、温度の伝搬に対してセルロース結晶幅あるいは断面サイズが支配的であると考えられる。すなわち、系の代表サイズによってフォノンの平均自由行程が制限されるサイズ効果^{5),6)}が発現した可能性が示唆された。

結晶性ナノ繊維が互いに接続する材料内部では、熱抵抗を生じる界面積が大きいため、熱の伝播媒体である繊維が長いほど界面の影響を受けにくく、より遠くまでスムーズに熱が輸送されると予想された。しかし実際は、CNF の繊維長と熱拡散率の間にほとんど相関が見られなかった。また、厚み方向の熱拡散率が、面内方向より小さく、結晶化度や繊維径に関わらず全ての試料でほぼ同一であった。CNF 同士の界面において、大きな接触熱抵抗が存在することが示唆された。

電子回路の基板にも用いられる石油由来ポリマーのフィルムにおいて、厚み方向より面内方向で高い熱伝導率が観測された。これらのフィルムに比べ、CNF 試料は明らかに高い面内方向熱伝導率を示した。CNF 試料の片側を熱板に挟み、定常状態に達した場合の表面温度分布を赤外線サーモカメラにより観測したところ、同一厚さのポリマーフィルムより高温域が広がり、CNF 試料が定常状態で高い熱伝導特性を示すことが確認された。以上から、天然セルロースの伸びきり鎖結晶が効果的にフォノンを輸送することが明確になった。

[参考文献]

- (1) Shimazaki, Y.; Miyazaki, Y.; Takezawa, Y.; Nogi, M.; Abe, K.; Ifuku, S.; Yano, H. *Biomacromolecules* **2007**, 8, 2976-2978.
- (2) Shen, S.; Henry, A.; Tong, J.; Zheng, R.; Chen, G. *Nat. Nanotech.* **2010**, 5, 251-255.
- (3) Wang, X.; Ho, V.; Segalman, R. A.; Cahill, D. G. *Macromolecules* **2013**, 46, 4937-4943.
- (4) Iwamoto, S.; Kai, W.; Isogai, A.; Iwata, T. *Biomacromolecules* **2009**, 10, 2571-2576.
- (5) 『ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック』日本熱物性学会編, 養賢堂, 2014.
- (6) 『固体物理学入門 第 8 版』C. キッテル著, 丸善出版, 2005.

研究発表 (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

① 雑誌論文
該当なし

② 図書
該当なし

③ シンポジウム・公開講演会等の開催
該当なし

④ その他

1. 岡田拓巳、上谷幸治郎、大山秀子
「セルロース系ナノ材料の熱伝導特性」
第 64 回高分子学会年次大会 (2015 年 5 月、札幌) (発表予定)
2. 岡田拓巳、上谷幸治郎、大山秀子
「セルロースナノ材料の熱伝導特性」
平成 27 年度繊維学会年次大会 (2015 年 6 月、東京) (発表予定)