

秋田県立大学大学院博士学位論文

リング媒体利用粉砕による木質バイオマスへのメカノケミカル現象の解明  
Clarification of Mechanochemical Phenomena in Woody Biomass  
Pulverization by Vibration Mill with Ring Media

畠山 悠馬

2023年9月

## 概 要

近年、温室効果ガスの排出量の増加が地球温暖化や気候変動の要因として問題となっており、化石燃料の使用量の削減が求められている。この化石燃料の代替利用が可能な資源として、樹木から生産される資源のうち未利用となっている木質バイオマスが注目されている。木質バイオマスは強固な構造を有しているため、その利用には、強固な構造を破壊する微粉碎処理が用いられている。この木質バイオマスの微粉碎処理の手法としてリング媒体利用粉碎が検討されている。リング媒体利用粉碎では、粉碎容器の円運動によって粉碎媒体を転動運動させることで、被粉碎物に圧縮力とせん断力を加えて微細化を行う。一般に、木質バイオマスの微粉碎処理では、粉碎で加わる力で粒子径の減少だけでなく、粒子内部でセルロースの結晶性の低下などのセルロース繊維の最小構成単位であるマイクロフィブリルで化学結合の変化が生じている。この粉碎による物理的な因子により生じる化学結合の変化は、メカノケミカル現象と呼ばれている。

本研究では、リング媒体利用粉碎で生じる木質バイオマスへのメカノケミカル現象に着目し、粉碎時にリング媒体の動きによって加えられる力の大きさ、および圧縮、せん断といった力の向きの違いが、マイクロフィブリルにもたらす構造変化を調査した。そして、得られた結果を踏まえ、リング媒体利用粉碎によるメカノケミカル現象の解明とその制御を検討した。加えて、木質バイオマス粉末の新規用途への利用に向けて、粉碎と同時にアセチル化することで粉碎粉末の凝集を抑制する手法を検討した。

1章では、木質バイオマスに注目が集まる理由とその利用方法、木質バイオマスの構成要素およびマイクロフィブリルに至るまでの構造について述べた。そして、木質バイオマスにおける粉碎処理の役割、ならびにリング媒体利用粉碎技術の特徴を示し、メカノケミカル現象に着目した理由について述べた。

2章では、リング媒体利用粉碎によるマイクロフィブリルの構造変化を把握するために、並列に配置された1対の粉碎容器をその中間にあるアンバランスウェイトの回転で円運動させるHV30型および粉碎容器と同軸上にあるアンバランスウェイトを回転させることで粉碎容器を円運動させるAH-O型のリング媒体利用粉碎装置を用いてスギ粗粉末を粉碎し、酵素糖化試験により粉碎粉末の反応性の向上を確認した。その後、XRD測定と固体NMR測定を実施し、セルロースの結晶性の変化としてセルロースの結晶化度( $CrI$ )、マイクロフィブリル束もしくはマイクロフィブリルの幅の変化としてドメインサイズを評価した。その結果、HV30型とAH-O型では粉碎時間の経過に伴う酵素糖化率の上昇傾向も類似しており、粉碎粉末の粒子径は凝集によりスギ粗粉末と同程度であっ

たが、粉碎による  $CrI$  とドメインサイズの変化は HV30 型と AH-O 型で異なっていた。HV30 型での粉碎では、 $CrI$  の減少が微小ながらも、ドメインサイズは大きく減少した。その一方で、AH-O 型での粉碎では、 $CrI$  が著しく減少したものの、ドメインサイズは粉碎初期に微小に減少した後一定であった。したがって、HV30 型での粉碎では、セルロースの結晶構造を維持しながらマイクロフィブリル束が部分的に剥離する現象が生じ、AH-O 型での粉碎では、マイクロフィブリル束の部分的な剥離は生じないがその内部ではセルロースの結晶構造の乱れが生じていると示唆された。これらのメカノケミカル現象に違いが見られた要因として粉碎で加わる力が異なることが考えられた。

3 章では、リング媒体利用粉碎における粉碎媒体の転動によって生じる圧縮とせん断の粉碎状態を表す指標として、接触応力とせん断角速度を定義し、それぞれを変化させてスギ粗粉末を粉碎した。そして、接触応力とせん断角速度が粉碎粉末の  $CrI$  およびドメインサイズに与える影響を調査した。その結果、せん断角速度が粉碎粉末の  $CrI$  およびドメインサイズに与える影響は小さく、接触応力の増加に応じて粉碎粉末の  $CrI$  の減少は抑制され、ドメインサイズが大きく減少する関係にあることが明らかになった。以上より、接触応力が小さい粉碎では、セルロースの結晶構造が大きく乱れながらもマイクロフィブリル束には影響を与えないこと、また、接触応力が大きい粉碎では、マイクロフィブリル束の部分的な剥離が生じながらもセルロースの結晶性を維持できることが明らかとなった。特に、接触応力が大きい粉碎では、セルロースの引張強度に大きな影響を持つセルロースの結晶性の低下を抑制しつつ、マイクロフィブリル束の構成幅を低下させるマイクロフィブリルの微細化が生じており、樹脂と混練することで樹脂への補強効果をもたらす材料としての利用が期待される。しかし、リング媒体利用粉碎した粉碎粉末は凝集が強く、樹脂との混練利用の障害になると考えられた。

4 章では、マイクロフィブリルの微細化を与える粉碎において、粒子同士が分離された状態を得るため、木質バイオマスの中の水酸基をアセチル基に置き換えて粒子同士の凝集を抑制する方法を検討した。その結果、粉碎と同時にアセチル処理を施し、短時間の粉碎処理でアセチル化反応を生じさせることで、マイクロフィブリルの微細化を与える粉碎条件で凝集を抑制した粉碎粉末の調製が可能であることを明らかにした。

5 章では、本研究の総括としてリング媒体利用粉碎で生じるメカノケミカル現象とそれを制御する粉碎方法とアセチル化を用いた凝集の抑制に関する知見、および今後の展望をまとめた。本研究で得られた知見は、リング媒体利用粉碎した粉碎粉末の適用範囲を材料利用へと拡大するものであり、木質バイオマスの利用拡大が期待される。

## 目 次

概 要	I
目 次	III
<b>第 1 章 緒 論</b>	1
1.1 背 景	1
1.2 木質バイオマスの成分とその利用	2
1.3 木質バイオマスの構造	4
1.4 木質バイオマスの粉砕	6
1.4.1 粉砕の目的と粉砕手法	6
1.4.2 リング媒体利用粉砕	7
1.4.3 メカノケミカル現象	8
1.5 本論文の目的と構成	10
参考文献	12
<b>第 2 章 リング媒体利用粉砕がもたらす構造変化の解析</b>	16
2.1 緒 言	16
2.2 実験方法	17
2.2.1 装置概要	17
2.2.2 粉砕条件	20
2.2.3 酵素糖化率の評価方法	20
2.2.4 粒度分布と粒子形態および灰分の測定	22
2.2.5 X線回折(XRD)を用いた分析	22
2.2.6 固体核磁気共鳴(固体 NMR)を用いた分析	23
2.3 結果と考察	25
2.3.1 粉砕粉末の酵素糖化性と粒子特性	25
2.3.2 X線回折パターンとセルロースの結晶化度 $CrI$	32
2.3.3 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルとドメインサイズ	34
2.4 リング媒体利用粉砕がもたらす構造変化	38
2.5 結 言	43
参考文献	44



<b>第3章 接触応力とせん断角速度を用いたメカノケミカル現象の解明</b>	46
3.1 緒言	46
3.2 実験方法	49
3.2.1 接触応力とせん断角速度の定義	49
3.2.2 接触応力条件およびせん断角速度条件の設定	50
3.2.3 装置概要と粉碎条件	51
3.2.4 粉碎粉末の分析方法	53
3.3 結果と考察	54
3.3.1 酵素糖化率とメディアン径および灰分	54
3.3.2 接触応力とメカノケミカル現象の関係	57
3.3.3 せん断角速度とメカノケミカル現象の関係	61
3.4 接触応力を用いたメカノケミカル現象の整理	65
3.5 接触応力の制御による粉碎粉末の新規材料利用への考察	68
3.6 結言	69
参考文献	70
<b>第4章 メカノケミカル現象の制御と化学修飾による凝集の抑制</b>	71
4.1 緒言	71
4.2 実験方法	74
4.2.1 装置概要および接触応力の設定	74
4.2.2 アセチル化条件および粉碎条件	76
4.2.3 ケン化と逆滴定を用いた重量増加率 $WPG_{\text{sapo}}$ の評価方法	77
4.2.4 アセチル化粉碎粉末の構造解析方法	78
4.3 結果と考察	78
4.3.1 重量増加率 $WPG_{\text{sapo}}$	78
4.3.2 アセチル化による凝集抑制効果	80
4.3.3 凝集の抑制とマイクロフィブリルの微細化を両立した粉碎条件の検討	88
4.4 結言	93
参考文献	94

第5章 総論	96
研究業績	98
謝辞	100

# 第1章 緒論

## 1.1 背景

近年、人間活動による温室効果ガスの排出量の増加が、地球温暖化や気候変動に影響を与えるとして地球規模の問題となっている[1-3]。そこで、温室効果ガス排出量の削減に向けて、2015年の第70回国連サミットにて採択された「持続可能な開発目標(SDGs)」[4]や同年に開催された国連気候変動枠組条約第21回締約国会議(COP21)で採択された「パリ協定」[5]など、国際的な目標や取り決めが作られている。日本においては、2021年に閣議決定された「パリ協定に基づく成長戦略としての長期戦略」[6]で、2030年までに温室効果ガスの排出量を2013年度から46%削減させ、さらに、2050年までに差し引きゼロにするカーボンニュートラルの実現を目標としている。図1-1に2019年における全世界の温室効果ガスのガス別排出割合[3]を示す。温室効果ガスには二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素およびフロン類などが含まれ、その中で二酸化炭素が総排出量の約8割を占めている。そして、その二酸化炭素の約6割は産業活動と化石燃料の使用で排出されたガスである。このことから、化石燃料の使用が地球温暖化や気候変動の大きな要因であると考えられ、化石燃料の使用量の削減が求められている。化石燃料は火力発電の熱源に利用されている以外にも、原動機の動力源や化成品の原料として使用されているため、その削減および代替資源の利用が必要となる分野は多岐にわたる。この化石燃料の代替として、樹木から生産される木質バイオマスの利用が注目されている。

樹木は大気中の二酸化炭素を吸収して光合成により炭素を炭水化物として固定することで成長するため、木質バイオマスの使用に伴い排出される二酸化炭素は樹木が成長する際に吸収された二酸化炭素と平衡(カーボンニュートラル)である。そのため、木質バイオマスの利用は大気中の二酸化炭素濃度に影響を与えない[7]。また、日本は国土の7割が森林[8]であり、利用可能な木質資源の指標である森林蓄積量は毎年増加傾向[9]にあることから、木質バイオマスの積極的な利用が求められている。古くは薪や炭などの燃料として利用されてきた木質バイオマスであるが、燃料が化石燃料に移行するとともにその利用は少なくなり、現在は紙や集成材への利用に留まっている。このカーボンニュートラルで豊富に利用可能な資源でありながらも十分に利活用されていない木質バイオマスの現状を受けて経済産業省は、木質バイオマスの利用の促進計画として2021年6月に「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」[10][11]を策定し、木質バイオマス由来の新素材の開発と普及を進めている。その木質バイオマス由来の新素材として、バイオエタノールやバイオプラスチックおよびプラスチック代替材料など、

木質バイオマス中の成分に着目した化石燃料の代替利用が検討されている。

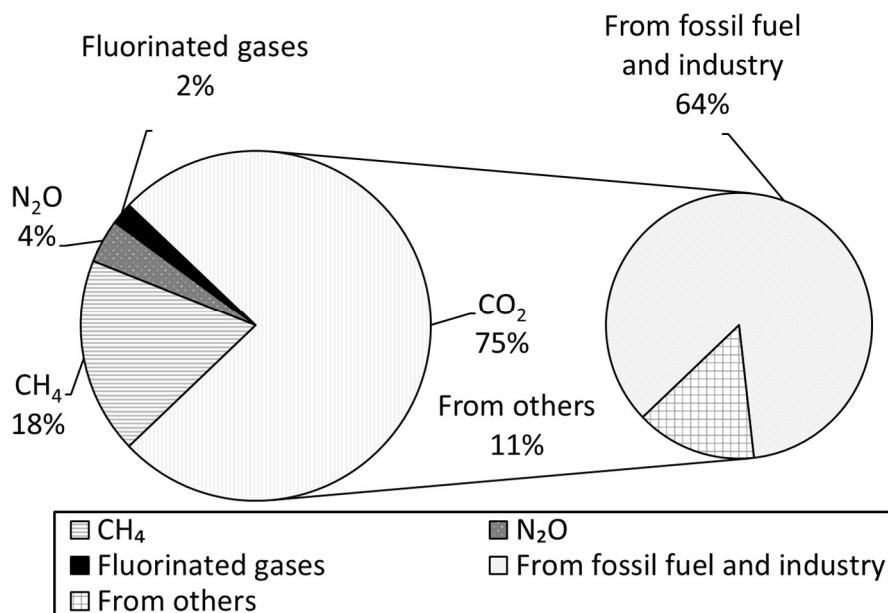


Fig.1-1 Greenhouse gas emissions resulting from human activities in 2019. This graph derived from the data obtained from IPCC report: Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change, “Figure SPM.1” [3].

## 1.2 木質バイオマスの成分とその利用

木質バイオマスは、多糖類であるセルロースとヘミセルロースおよび芳香族化合物であるリグニンから構成される。それぞれの構成比はセルロースが5割程度、ヘミセルロースが2割程度、そしてリグニンが3割程度であり、その他に灰分が数パーセント含まれている[12]。これらの成分を利用して化石燃料の代替をするバイオリファイナリー[13]と呼ばれる木質バイオマスの新しい利用形態が検討されている。図1-2に、木質バイオマスのバイオリファイナリーの例を示す。多糖類のセルロースとヘミセルロースは総称してホロセルロースと呼ばれ、ホロセルロースを酵素や酸で加水分解(糖化)[14]することでグルコースやキシロースなどの単糖類が得られる。この単糖類は、アルコール発酵と蒸留によって、バイオエタノール[15][16]に変換することができ、発酵と重合により、ポリ乳酸(PLA)[17][18]をはじめとするバイオプラスチック[19][20]にも変換することができる。その他、単糖類から様々な合成過程を経ることで、汎用的に工業化学品の原料として利用が期待されるヒドロキシメチルフурフラール(HMF)[21]やプラスチックの原材料として利用できるポリヒドロキシアルカノエート(PHA)[22]など、高付加価

値材料の生成が可能である。

木質バイオマスを粉砕した粉末を樹脂に混練することで、樹脂材料の一部を木質バイオマスで代替することができる。これによって、化石燃料由来の樹脂の使用量の削減が可能である。この木質バイオマス粉末と樹脂を混練した材料はウッドプラスチック(WPC)と呼ばれている[23][24]。このWPCの利用において、木質成分の大部分を占めるセルロースの持つ強度特性を活かす取り組みが進んでいる。木質バイオマスを構成するセルロースは、セルロース分子が連なり構成される幅数 nm のセルロースマイクロフィブリル(マイクロフィブリル)を最小構成単位として木質中で繊維として存在する。マイクロフィブリルは鋼鉄の 1/5 の軽さで 5 倍の強度と優れた特性を有する[25]ことが知られている。このマイクロフィブリルの強度特性を活かすため、セルロースをナノサイズのマイクロフィブリルまでほぐしたセルロースナノファイバー[26]や、粒子表面に微細なセルロース繊維を露出させたフィブリル化木粉[27]などの新材料が開発され、樹脂と混練することでセルロースの強度特性を活かした樹脂補強効果と軽量化を同時に実現している。

その他、芳香族化合物であるリグニンも抽出物や糖化残渣の形を経て、樹脂材料の原料などへの利用が期待されている[28][29]。

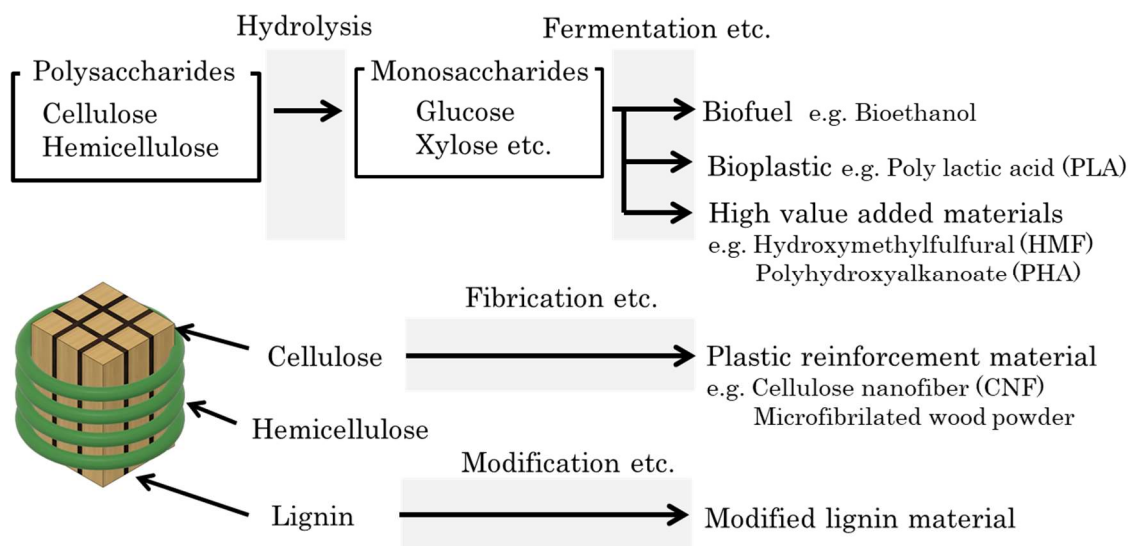


Fig.1-2 Example of bio-refinery and its production from a woody biomass.

### 1.3 木質バイオマスの構造

図 1-3 に磯貝[30]による木質バイオマスのセルロースの階層構造を示す。木材の内部で観察される木質組織の細胞壁は木材の繊維束で形作られる。その繊維 1 本は、幅 20-30  $\mu\text{m}$  で長さ 1-3 mm のセルロース繊維である。このセルロース繊維自体は、幅 15 nm 程度のセルロースマイクロフィブリル束(マイクロフィブリル束)が連なることで構成されている。そして、マイクロフィブリル束を構成しているのがセルロース繊維の最小構成単位となる幅 3nm 程度の高い結晶性を有するマイクロフィブリルである。マイクロフィブリルは、互いに  $180^\circ$  回転したグルコースが  $\beta$ -1,4 グリコシド結合によって連なった直鎖状のセルロース分子鎖が規則的に周期配列することで形成されている。この構造から、マイクロフィブリルの固体としての性質、結晶構造および物性が発現する[31]。

図 1-4 に Gabrielli et al.[32]によるセルロース分子鎖の構造と分子内および分子間の水素結合ネットワークの模式図、ならびにマイクロフィブリルの親水性と疎水性の両親媒性の表面を示す。セルロース分子鎖はグルコース残基当たり 3 つの水酸基を有し、これらの水酸基がグルコピラノース環に対して平行にあり、分子鎖内では O3-H $\cdots$ O5 および O2-H $\cdots$ O6 で水素結合する。そして、セルロース分子鎖とセルロース分子鎖間では O6-H $\cdots$ O3 で水素結合し、図 1-4(a)のようなセルロース分子鎖が連なった分子鎖シートを形成する[33]。さらに、その分子鎖シートの間でファンデルワールス力や疎水的な相互作用によってマイクロフィブリルを形作ることが知られている[34]。そのため、図 1-4(b)のようなマイクロフィブリルのセルロース分子鎖シート面では疎水性を示し、セルロース分子鎖シートの側面ではセルロース分子鎖中にフリーな水酸基が存在することで親水性を示す。このマイクロフィブリルが互いに密集しマイクロフィブリル束を形成している。

図 1-5 に Terashima et al.[35]によるイチョウの細胞壁の大部分を占める二次壁中間層の S2 層におけるマイクロフィブリル束、ヘミセルロースおよびリグニンで組み立てられた構造を示す。マイクロフィブリル束に対してグルコマンナンやグルクロノキシランといったヘミセルロース[36]が水素結合によって結合し、そのヘミセルロースにリグニンが化学結合していることが知られている[37][38]。

以上のように、木質成分の大部分を占めるセルロースは、幅数 nm の高結晶性のマイクロフィブリルによって形成し、さらにヘミセルロース、リグニンが結合し、複雑に絡み合う階層構造を持ち、薬品などに対する安定性を有し、容易には木質成分を利用できない。そのため、木質バイオマス中の成分を利用する際には粉碎処理が必要となる。

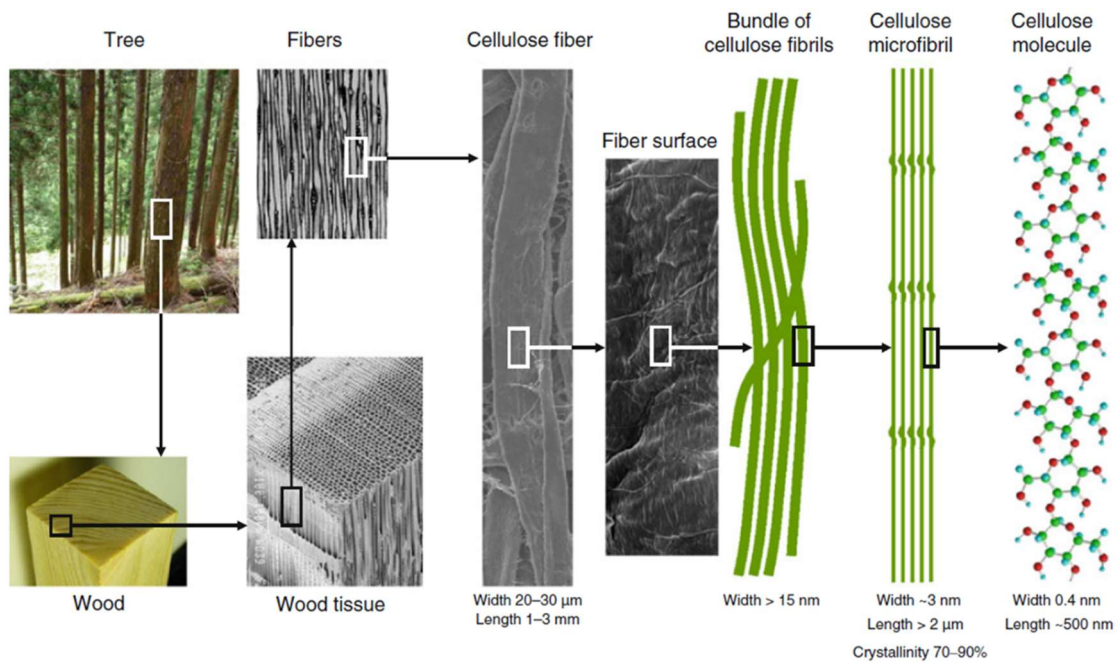


Fig.1-3 Hierarchical structure of wood cellulose, forming crystalline cellulose microfibrils. This figure cited from Fig.1 in [30].

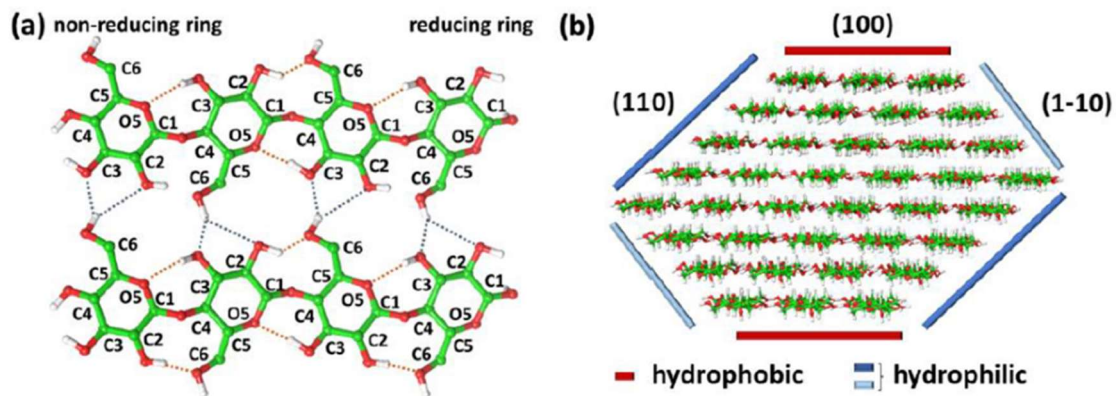


Fig.1-4 (a) Schematic representation of cellulose molecular structure and of the in-plane intrachain(orange) and interchain (dark blue) hydrogen bonds network responsible for the stable cellulose superstructure. (b) Hydrophilic and hydrophobic surfaces of cellulose fibril, highlighting cellulose amphiphilic nature. This figure cited from Fig.1 in [32].

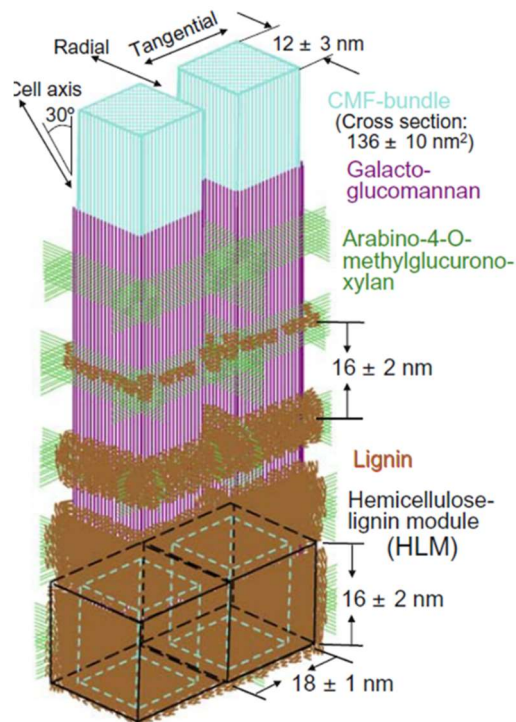


Fig.1-5 Simplified speculative view of the assembly process (from top to bottom) of CMF bundle, hemicelluloses, and lignin with their approximate estimated sizes in S2. This figure cited from Fig.2 in [35].

## 1.4 木質バイオマスの粉砕

### 1.4.1 粉砕の目的と粉砕手法

粉砕処理の目的として、木質バイオマスの階層構造を破壊することで薬品などに対する高い反応性を得ること、小さな粒子にすることでハンドリング性を向上させること、および減容化により木質バイオマス濃度を上げた処理を可能にすることなどが挙げられる。粉砕処理では粒子サイズの減少に伴い微粒子化に必要なエネルギーが増大[39][40]する。木質バイオマスの処理に費やすエネルギーの低減のため、粉砕後の処理で、反応性の向上などの粉砕効果を十分に得られる粒子サイズ、粒子状態にする粉砕手法が検討されている。木質バイオマスを数 mm 程度まで粗粉砕する処理は、酸糖化における前処理[41]や酵素糖化の前処理の希酸処理[42]およびアルカリ処理[43]などで用いられる。粗粉砕の手法として、乾燥させた木質バイオマスをカッターミルやハンマーミルなどの高速で回転する刃やハンマーによる乾式粉砕[44][45]が挙げられる。また、粗粉砕処理はより細かな粒子に粉砕するための予備粉砕としても利用される[46]。

木質バイオマス粗粉末を 300-100  $\mu\text{m}$  の粒子へと微粉砕および分級することで、WPC



に用いることのできる粉末が得られる[24]。この WPC に利用する粉末では、粒子サイズだけでなく粒子形態も重要であり、大量の水の存在下で、ディスクミルやボールミルを用いた湿式粉砕により得られる高いアスペクト比を有する繊維状の粒子を用いることで、高い樹脂補強効果が得られることが知られている[47-49]。

乾式粉砕で木質バイオマスの微細化処理を継続すると、粒子サイズの減少は数十  $\mu\text{m}$  で収束する。しかし、その見かけ上変化しない粒子の内部ではセルロースの結晶性の低下をはじめとするマイクロフィブリルレベルで構造変化[50][51]が生じることが知られている。この微細化処理で得られた木質バイオマスの粉砕粉末は、薬品を使用した前処理を行わなくても十分な酵素糖化が可能である[52][53]。木質バイオマスの微細化処理では、ボールやビーズなどの粉砕媒体に運動を加え粉砕媒体を介して被粉砕物に強い力を加えることのできる媒体式粉砕機[54]を用いた乾式粉砕が利用される。媒体式粉砕機は粉砕容器の駆動方式によって大別でき、粉砕容器を回転運動させるコンバージミル[55]、粉砕容器を円運動させる振動ボールミル[56]などが挙げられる。これらの乾式粉砕の他にも、湿式でのボールミルや水熱処理によって脆弱化した後に湿式でのディスクミルにより木質バイオマスを粉砕することでも、高い酵素糖化性を得られることが知られている[57]。また、これら湿式粉砕で得られる粒子は繊維状で、高いセルロースの結晶性を有していることからセルロースの持つ材料特性を活かし、酵素糖化利用だけでなく、WPC への利用も検討されている[48]。

木質バイオマスの微細化処理を行う際には、乾式粉砕と湿式粉砕の双方で処理が可能である。しかし、湿式粉砕では大量の水との混合状態での粉砕となるため、乾式粉砕に比べて同じ粉砕容積の粉砕装置では一度に処理可能な量が少なく、粉砕ではスラリー状粉砕粉末が得られるため後工程での処理の効率化には乾燥による高濃度化が必要である。そのため、木質バイオマスの成分を利用するための処理として乾式粉砕による微細化処理が適している。この木質バイオマスを乾式粉砕で微細化する粉砕技術として、リング媒体を用いた振動ミルであるリング媒体利用粉砕が検討されている[58-63]。

#### 1.4.2 リング媒体利用粉砕

図 1-6 にリング媒体利用粉砕における粉砕挙動を示す。リング媒体利用粉砕では、粉砕容器を円運動させることで粉砕容器内に装填した粉砕媒体が遠心力によって粉砕容器内面上を自転しながら公転する。この粉砕媒体の転動運動によって、被粉砕物は粉砕媒体と粉砕容器内面の間で圧縮力とせん断力を受けて微細化される。このリング媒体利

用粉碎技術は、粉碎媒体としてボールを用いた振動ボールミルと比べて4倍以上の加速度で粉碎[60]を行うことができる。そして、このリング媒体利用粉碎により得られたスギ微粉末は、セルロースの結晶性が低下し非晶化が進むとともにホロセルロースベースの酵素糖化率が70%と高い酵素糖化性[58]を示すことが確認されている。

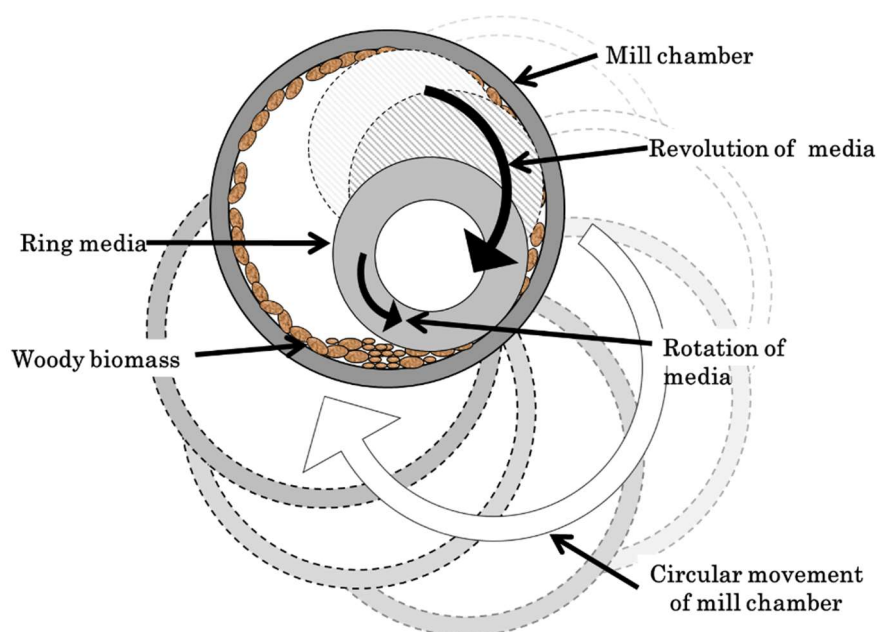


Fig.1-6 Behavior of vibration mill with ring media pulverization.

### 1.4.3 メカノケミカル現象

一般に微粉碎処理では、粉碎時に加わる物理的な力が粒子サイズの減少の他に粉碎粉末の表面や内部の微細な構造に大きく影響を与え、結晶構造の変化など物理化学的性質が大きく変化する。この現象をメカノケミカル現象[64]と呼ぶ。メカノケミカル現象は無機材料の結晶層の変化[65]から無機物質と有機物質との合成[66]などで広く認められ、本来、光や熱によっては容易に起こりえない反応を物理的な力で誘起させることが可能である。このメカノケミカル現象に関して、荒井[67]は、石英のせん断力型粉碎と衝撃圧縮力型粉碎における X 線回折測定結果の比較から、粉碎で加えられる力の種類や大きさにより結晶構造の変化が異なることを示唆している。

粉碎によって生じる木質バイオマスのメカノケミカル現象を利用した例としてメカノケミカル処理がある。遠藤[68]は、木質バイオマスにおけるメカノケミカル処理を物理的な力によって水素結合や疎水的な結合(ファンデルワールス力)の結合の形成や切断させる処理と捉えている。この化学結合の切断や再形成に伴い、マイクロフィブリルあ

るいはマイクロフィブリル束で構造変化が生じることで酵素糖化性の改善や WPC に適した微粉末が得られる[48][57]。その例として、木質バイオマス粉末の酵素糖化利用における微粉碎処理では酵素が吸着できる表面積の増大が重要であり、セルロースの結晶性の低下[55]やマイクロフィブリル同士の分離[57]を引き起こす必要があると示されている。また、木質バイオマス粉末の WPC としての利用にはセルロース繊維のほぐれが重要であることが示唆されている。したがって、木質バイオマスの微粉碎処理では、メカノケミカル現象を利用目的に応じて引き起こすことが処理の主目的になると考えられる。

リング媒体利用粉碎により得られたスギ微粉末は、短時間の粉碎でセルロースの非晶化が進み、高い酵素糖化性を示すことから、短時間でメカノケミカル現象を発現させることが可能である。しかし、リング媒体利用粉碎により生じる構造変化の分析は、セルロースの結晶性の評価[58][60]のみにとどまっており、さらなる検討が必要である。遠藤[68]や Ishiguro et al.[69]は、木質バイオマスの酵素糖化性に影響を及ぼす要素としてセルロースの結晶性の変化の他に、マイクロフィブリルへの分離を報告しており、この観点からの検討も必要と考えられる。また、リング媒体利用粉碎では粉碎媒体の転動運動により被粉碎物を圧縮とせん断の力によって微粉碎するが、その粉碎時に加わる力の大きさや、圧縮、せん断といった力の向きと粉碎後の構造変化の関係は検討されていない。したがって、リング媒体利用粉碎がもたらすメカノケミカル現象の観点からの議論は十分に出来ていない。

本研究では、リング媒体利用粉碎によるマイクロフィブリルおよびマイクロフィブリル束での構造変化とその内部での化学結合の変化をメカノケミカル現象として扱う範囲と捉え、リング媒体利用粉碎によるメカノケミカル現象によって生じる構造変化を議論する。そして、粉碎時に加わる力の大きさや、圧縮、せん断といった力の向きとメカノケミカル現象との関係を明らかにすることで、粉碎によるメカノケミカル現象の制御とリング媒体利用粉碎粉末の応用について検討できるものと考えられる。これによって、リング媒体利用粉碎により、高い酵素糖化性が得られる粉碎粉末の調製だけでなく、WPC の材料として利用可能な粉碎粉末の調製など、新たな利用用途の開発に期待できる。

## 1.5 本論文の目的と構成

本研究では、リング媒体利用粉砕で生じるメカノケミカル現象の解明を目的として、粉砕時にリング媒体の動きによって加えられる力の大きさ、および圧縮、せん断といった力の向きの違いがマイクロフィブリルおよびマイクロフィブリル束での構造変化とその内部での化学結合の変化に与える影響を調査した。さらに得られた結果を踏まえて、リング媒体利用粉砕においてメカノケミカル現象を制御する粉砕方法、および粉砕粉末の新規利用用途に向けた凝集を抑制した粉砕技術を検討した。

図 1-7 に本論文の概要図を示す。次章以降の構成は次のとおりである。2 章では、スギ粗粉末をリング媒体利用粉砕により微粉砕し、酵素糖化試験により高い酵素糖化率を有する、メカノケミカル現象の効果が大きいと推定される粉砕粉末を調製した。その粉砕粉末に対して、X 線回折測定を実施することでセルロースの結晶性の変化としてセルロース結晶化度(*CrI*)を評価し、固体核磁気共鳴測定を実施することで得られた緩和時間から、マイクロフィブリル束もしくはマイクロフィブリルの幅の変化としてドメインサイズを評価した。このセルロースの結晶性とドメインサイズの変化からリング媒体利用粉砕によるマイクロフィブリル束およびマイクロフィブリルの構造変化とその化学結合の変化を調査した。

3 章では、リング媒体利用粉砕における粉砕媒体の転動によって生じる圧縮とせん断の粉砕状態を表す指標として接触応力とせん断角速度を定義し、それぞれを変化させてスギ粗粉末を粉砕した。そして、粉砕粉末の X 線回折測定と固体核磁気共鳴測定から、接触応力およびせん断角速度がメカノケミカル現象に及ぼす影響を調査した。加えて、リング媒体利用粉砕で生じるメカノケミカル現象を接触応力およびせん断角速度を用いて制御することを検討した。

4 章では、マイクロフィブリルへの微細化を与える粉砕において粉砕粉末を凝集させずに粒子同士が分離された状態を得るため、スギの構成要素であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンに含まれる水酸基をアセチル基に置き換えるアセチル化により粒子同士の凝集を抑制することを検討した。

5 章では、本研究の総括としてリング媒体利用粉砕で生じるメカノケミカル現象とそれを制御する粉砕方法、アセチル化を用いた凝集の抑制に関する知見、さらには今後の展望についてまとめた。

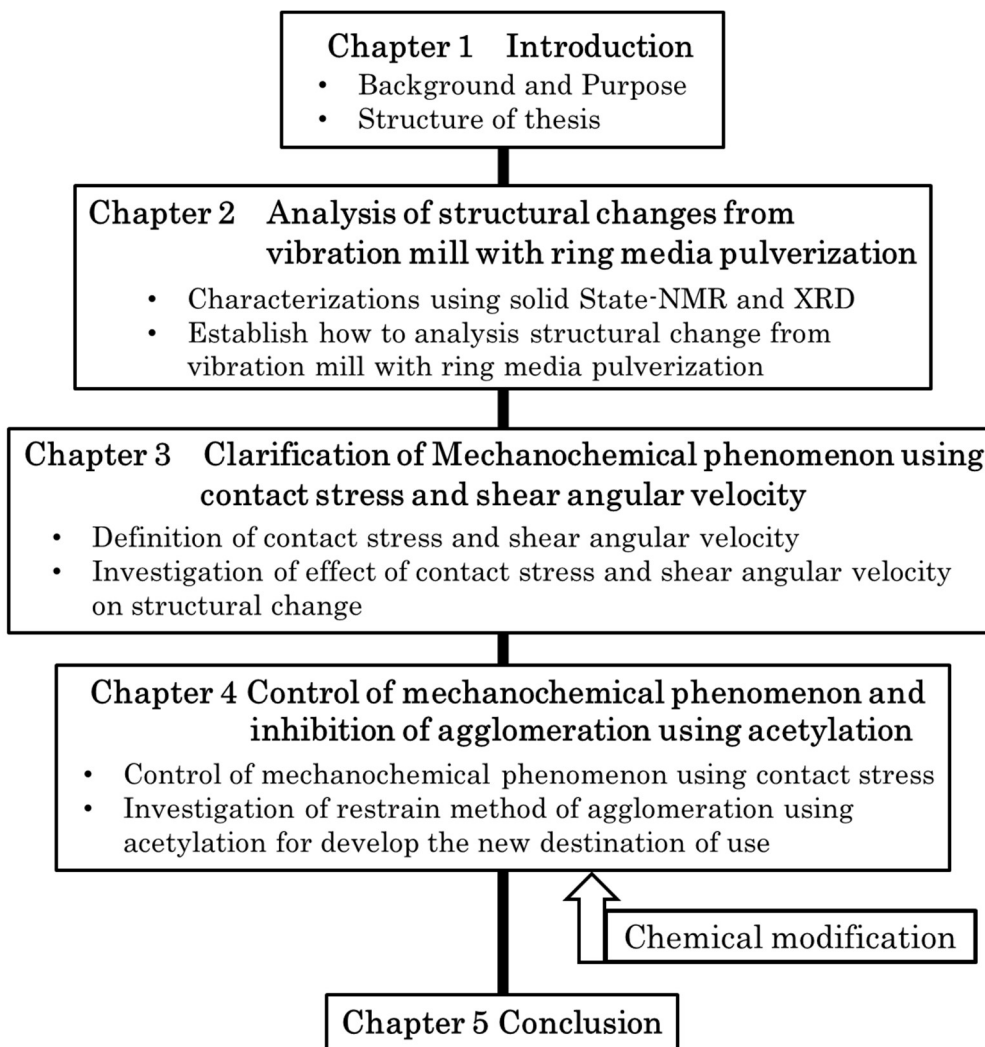


Fig.1-7 Outline of this thesis.

## 参考文献

- [1] Working Groups, I, II and III to the Fourth Assessment report of the Intergovernmental Panel on climate change, “AR4 Climate Change 2007: Synthesis Report”, The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2007)
- [2] Working Groups, I, II and III to the Fifth Assessment report of the Intergovernmental Panel on climate change, “AR5 Climate Change 2014: Synthesis Report”, IPCC (2014)
- [3] Working Group III to the sixth Assessment report of Intergovernmental Panel on climate change “Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change”, IPCC (2022)
- [4] The 70th United Nations General Assembly, “Transforming our world: The 2030 Agenda for Sustainable Development”, United Nations (UN) (2015)
- [5] The 21st Conference of Parties (COP21), “The Paris Agreement”, UN (2015)
- [6] 日本国政府, 「パリ協定に基づく成長戦略としての長期戦略」, 日本国 (2021)
- [7] 林野庁ウェブサイト, 「なぜ木質バイオマスを使うのか」,  
[https://www.rinya.maff.go.jp/j/riyou/biomass/con\\_2.html](https://www.rinya.maff.go.jp/j/riyou/biomass/con_2.html) (2023年7月アクセス)
- [8] 林野庁 統計情報, 「都道府県別森林率・人工林率(平成29年3月31日現在)」  
<https://www.rinya.maff.go.jp/j/keikaku/genkyou/h29/1.html> (2023年7月アクセス)
- [9] 林野庁 統計情報, 「森林資源の現況, 調査結果の概要(平成29年3月31日現在)」  
<https://www.rinya.maff.go.jp/j/keikaku/genkyou/h29/2.html> (2023年7月アクセス)
- [10] 経済産業省, 「令和3年6月18日 2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」, (2021)
- [11] 林野庁, 「令和3年1月 2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略について」,(2021)
- [12] 浅野猪久夫 編集, 「木材の辞典」, ISBN4-254-47013-4, 朝倉書店, pp.74-78 (1982)
- [13] 渡辺隆司, 材料, **61**(7), pp. 668-674 (2012)
- [14] Cho, E.J.; Trinh, L.T.P.; Song, Y.; Lee, Y.G.; Bae H., *Bioresource Technology*, **298**, 122386 (2020)
- [15] Szczodrak, J.; Fiedurek, J., *Biomass and Bioenergy*, **10**, pp.367-375 (1996)
- [16] Limayem, A.; Rieke, S.C., *Progress in Energy and Combustion Science*, **38**, pp.449-467 (2012)
- [17] Castr-Aguiree, E.; Iniguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang.; X.; Auras, R., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **107** pp.333-366 (2016)

- [18] 六鹿元雄, 河村葉子, 棚本憲一, 日本食品化学学会誌, **14**(2), pp.87-92 (2007)
- [19] Ishikgor, F.H; Becer, C.R., *Polymer Chemistry*, **6**, pp.4497-4559 (2015)
- [20] Walker, A.; Rothman, R., *Journal of Cleaner Production*, **261**, 121158 (2020)
- [21] Heo, J.B.; Lee, Y.; Chung, C., *Biotechnology Advances*, **37**, 107422 (2019)
- [22] Chandel, A.K.; Garlapati, V.K.; Singh, A.K.; Antunes, F.A.F.; Silva, S.S., *Bioresource Technology*, **264**, pp.370-381 (2018)
- [23] Ashori, A., *Bioresource Technology*, **99**, pp.4661-4667 (2008)
- [24] 伊藤弘和, 成形加工, **24**(12), pp.686-691 (2012)
- [25] 矢野浩之, 日本ゴム協会誌, **85**(12), pp.376-381 (2012)
- [26] 矢野浩之, 日本画像学会誌, **55**(3), pp.356-360 (2016)
- [27] 伊藤弘和, 大峠慎二, 岡本美樹, 鈴木滋彦, 小島陽一, 小堀光, 伊佐亜希子, 遠藤貴士, 木材学会誌, **63**(3), pp.131-136 (2017)
- [28] 浦木康光, 紙パ技協誌, **66**(10), pp.1120-1125 (2012)
- [29] 伊藤一志, 高橋武彦, 森英明, 日本素材物性学会誌, **30**(1/2), pp11-17 (2019)
- [30] Isogai, A., *Journal of Wood Science*, **59**, pp.449-459 (2013)
- [31] 堀川祥生, 杉山淳司, 日本ゴム協会誌, **85**(12), pp.382-387 (2012)
- [32] Gabrielli, V.; Frascioni, M., *Chemosensors*, **10**(9), 352 (2022)
- [33] 川田俊成・伊藤和樹 編, 「木材科学講座 4 木材の化学」, ISBN978-4-86099-317-7, 海青社, pp.48-51 (2021)
- [34] 杉山淳司, 堀川祥生, 木材学会誌, **54**(2), pp.49-57 (2008)
- [35] Terashima, N.; Kitano, K.; Kojima, M.; Yoshida, M.; Yamamoto, H.; Westermark, U, *Journal of wood Science*, **55**, pp.409-416 (2009)
- [36] 越島哲夫, 材料, **16**(169), pp.758-764 (1967)
- [37] 福島和彦, 船田良, 杉山淳司, 高部圭司, 梅沢俊明, 山本浩之, 「第2版 木質の形成 バイオマス科学への招待」, ISBN978-4-86099-252-1, 海青社, p. 229 (2011)
- [38] 坂志朗, 日本エネルギー学会機関紙 えねるみくす, **96**, pp.331-335 (2017)
- [39] 坂本宏, 資源と素材, **113**(12), pp.899-903 (1997)
- [40] 遠藤展, 高橋裕, 山口賢治, 遠藤一夫, 粉体工学会誌, **20**(2), pp.68-73 (1983)
- [41] Sivers, M.; Zacchi, G., *Bioresource Technology*, **51**, pp.43-52 (1995)
- [42] Noparat, P.; Prasertsan, P.; O-Thong, S.; Pan, X., *Energy Procedia*, **79**, pp.924-929 (2015)

- [43] Oka, D.; Kobayashi, K.; Isobe, N.; Ogawa, Y.; Yokoyama, T.; Kimura, S.; Kim, U.; Tokuyasu, K.; Wada, M., *Journal of Wood Science*, **59**, pp.484-488 (2013)
- [44] 小林信介, 牛越淳太郎, 稲野稔, 高岡一栄, 板谷義紀, 日本エネルギー学会学会誌, **89**(10), pp.975-981 (2010)
- [45] Cara, C.; Ruiz, E.; Oliva, J.M.; Saez, F.; Castro, E., *Bioresource Technology*, **99**(6), pp.1869-1876 (2008)
- [46] Gu, B.-J.; Wang, J.; Wolcott, M.P.; Ganjyal, G.M., *Bioresource Technology*, **251**, pp.93-98 (2018)
- [47] 伊藤弘和, 服部英広, 高谷政広, 岡本忠, 遠藤貴士, 李承桓, 藤正督, 寺本好邦, 吾郷万里子, 今西裕志, 繊維学会誌, **67**(1), pp.1-7 (2011)
- [48] 伊藤弘和, 日本ゴム協会誌, **86**(2), pp.41-45 (2013)
- [49] Kojima, Y.; Kawabata, A.; Kobori, H.; Suzuki, S.; Ito H.; Makise, R.; Okamoto, M., *Journal of Wood Science*, **62**, pp.518-525 (2016)
- [50] 吾郷万里子, 佐藤一石, 遠藤貴士, 岡島邦彦, 高分子論文集, **65**(7), pp.483-492 (2008)
- [51] 藤本真司, 井上宏之, 矢野伸一, 坂本剛, 美濃輪智朗, 遠藤貴士, 澤山茂樹, 坂西欣也, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **51**(5), pp.264-273 (2008)
- [52] Sun, S.; Sun, S.; Cao, X.; Sun, R., *Bioresource Technology*, **199**, pp.49-58 (2016)
- [53] Fukazawa, K.; Revol, J.F.; Jurasek, L.; Goring, D.A.I., *Wood Science and Technology*, **16**, pp.279-285 (1982)
- [54] 小波森佳・松本幹治 監修, 「粉体・ナノ粒子の創製と製造・処理技術 基礎物性からプロセス設計の実務・トラブル処理まで」, ISBN978-924728-72-1, テクノシステム, pp.155-160 (2014)
- [55] 福村卓也, 長田光正, 戸谷一英, 二階堂満, 日本エネルギー学会学会誌, **89**(10), pp.968-974 (2010)
- [56] 伊藤新, 日置進, 栞原正章, 高橋武彦, 坂本宏, 遠田幸生, *Journal of MMIJ*, **123**(8), pp.413-418 (2007)
- [57] 遠藤貴士, 澤山茂樹, 農林水産技術研究ジャーナル, **32**(9), pp.15-20 (2009)
- [58] 高橋武彦, 伊藤新, 遠田幸生, 伊藤一志, 小林淳一, 日本機械学会論文集(B 編), **76**(770), pp.1654-1660 (2010)
- [59] 森勇規, 高橋武彦, 伊藤一志, 小林淳一, 伊藤新, 郷地元博, 日本機械学会論文集 (B 編), **78**(787), pp.400-404 (2012)



- [60] 高橋武彦, 伊藤新, 遠田幸生, 伊藤一志, 小林淳一, 日本機械学会論文集(B 編), **78**(788), pp.905-916 (2012)
- [61] Takahashi, T.; Ito, K.; Ito, A.; Enda, Y.; Gochi, M.; Mori, H.; Kobayashi, J., *Renewable Energy*, **65**, pp.146-151 (2014)
- [62] 高橋武彦, 国広祐人, 森英明, 設計工学, **52**(7), pp.451-464 (2017)
- [63] Takahashi, T., *Renewable Energy*, **144**, pp.77-83 (2019)
- [64] 久保輝一郎, 色材協会誌, **45**(12), pp.706-712 (1972)
- [65] 仙名保, 粉体工学会誌, **22**(5), pp.288-294 (1985)
- [66] 安江任, 荒井康夫, 石膏と石灰, (139), pp.227-236 (1975)
- [67] 荒井康夫, 石膏と石灰, (162), pp.185-194 (1979)
- [68] 遠藤貴士, *Synthesiology*, **2**(4), pp.310-320 (2009)
- [69] Ishiguro, M.; Endo, T., *Bioresource Technology*, **153**, pp.322-326 (2014)

## 第2章 リング媒体利用粉砕がもたらす構造変化の解析

### 2.1 緒言

リング媒体利用粉砕による木質バイオマスの粉砕で生じるメカノケミカル現象を解明するためには、粉砕で生じる化学結合の変化とマイクロフィブリルの構造変化を理解する必要がある。1章4節で述べたように、高橋ら[1-3]の先行研究より、リング媒体利用粉砕により微粉砕したスギ粉末は高い酵素糖化性を有することが確認されている。そして、スギ粉末のX線回折(XRD)測定からリング媒体利用粉砕による酵素糖化率の改善には、セルロースの結晶性の低下が大きな影響を与えていると報告している。このセルロースの結晶性の低下は、一般的に粉砕処理による酵素糖化性の改善要因としても知られている[4]。セルロース結晶は、1章3節に示したようにマイクロフィブリルを構成するセルロース分子鎖内の水素結合、セルロース分子鎖間の水素結合とそれによって形成されるセルロース分子鎖シート間のファンデルワールス力や疎水的な結合がもたらす周期構造である。この化学結合様式がリング媒体利用粉砕によって乱されることで、セルロースの結晶性の低下が生じ、酵素糖化への反応性を改善していると考えられる。一方で、粉砕処理による酵素糖化性の改善にはセルロースの結晶性の低下が必要不可欠な現象ではないと示されている。遠藤[5]は、酵素糖化をセルラーゼ酵素のサイズの観点から考察し、セルラーゼ酵素は球に換算して5 nm程度であるのに対して、セルロースの結晶性の変化は3-5 nm以下の領域で長さ1 nm以下の水素結合の変化であることから、結晶性の変化はセルラーゼ酵素のサイズから見ると小さな領域での構造変化であると述べている。そして、固体核磁気共鳴(固体NMR)装置を用いたマイクロフィブリルの視点からの構造解析によって、マイクロフィブリル同士の分離によるセルロースの酵素サイズレベルでの表面積の増大が酵素糖化性の改善に重要であることを明らかにし、セルロースが結晶状態にあるか、非晶であるかは重要ではないと報告している。そして、Ishiguro et al.[6]はアルカリ処理と湿式ボールミル粉砕を組み合わせた実験により、酵素糖化性の改善と表面積の相関を報告している。そのため、酵素糖化率の改善には酵素が吸着できる表面積の増大が重要であり、セルロースの結晶性の低下はその一要因に過ぎないといえる。したがって、リング媒体利用粉砕による粉砕粉末の酵素糖化性の改善の背景にある化学結合の変化とマイクロフィブリルの構造変化をもたらすメカノケミカル現象の解明には、セルロースの結晶性だけでなく、化学結合の変化に伴うマイクロフィブリル束もしくはマイクロフィブリルの構造変化として捉えた多面的な視点での議論が重要である。

本章では、リング媒体利用粉砕技術によるマイクロフィブリル束もしくはマイクロフィブ

リルの構造変化を総合的に評価するために、HV30 型と AH-O 型のリング媒体利用粉砕に用いられている 2 種類の粉砕装置によるスギ粉末の粉砕試験を行った。その後、粉砕粉末の酵素糖化性の改善を確認するとともに、粒度分布測定と灰分測定を行った。そして、セルロースの結晶性の変化を XRD 測定による回折パターンからセルロースの結晶化度を算出することで評価した。加えて、固体 NMR 測定を用いてリング媒体利用粉砕がスギ粉末のセルロースの結晶性の変化に及ぼすセルロース分子鎖シートの分子鎖間・分子鎖内の水素結合の影響、およびマイクロフィブリルあるいはマイクロフィブリル束の幅方向の変化を評価した。これらの評価をもとに、リング媒体利用粉砕がもたらすマイクロフィブリル束もしくはマイクロフィブリルの構造変化および化学結合の変化を議論する。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 装置概要

本実験では、HV30 型と AH-O 型のリング媒体利用粉砕装置を用いてスギ粉末を調製した。図 2-1 に HV30 型の外観を示す。HV30 型は、並列に配置された 1 対の粉砕容器を持ち、その中間にあるアンバランスウェイトをモータによって回転させることによって粉砕容器が円運動し、その円運動により粉砕容器内部のリング状の粉砕媒体が粉砕容器の内壁に沿って転動運動することで、被粉砕物を粉砕する。本実験では図 2-1 において右側の粉砕容器で粉砕したスギ粉末を測定に使用した。図 2-2 に HV30 型で用いた粉砕容器と粉砕媒体の概要図を示す。HV30 型の粉砕容器は炭素鋼製で内径 278 mm，奥行き 216 mm である。この粉砕容器に装填する粉砕媒体は炭素鋼製で外径 252 mm，内径 198 mm，厚み 21 mm の寸法を持ち、その質量は 3 kg である。粉砕ではこの粉砕媒体を 10 枚用いた。

図 2-3 に AH-O 型の外観を示す。AH-O 型では粉砕容器と同軸上にあるアンバランスウェイトを回転させることによって粉砕容器を円運動させ、その円運動により粉砕容器内部のリング状またはディスク状の粉砕媒体が転動運動することで被粉砕物を粉砕する。また、AH-O 型では粉砕容器自体に回転運動を付与する機構が取り付けられており、粉砕容器に回転を付与しない場合でも慣性力が作用してフリーに粉砕容器の自転が生じてしまう。本実験では、粉砕容器の回転運動の影響を限りなく排除するために、モータで付加できる最低速で回転運動を付与することで、粉砕容器が円運動する際に粉砕容器がフリーで回転運動しないようにした。図 2-4 に AH-O 型粉砕装置で用いた粉砕容器と粉砕媒体の概要図を示す。AH-O 型の粉砕容器は酸化アルミニウム製で内径 85 mm，

奥行き 120 mm である。この粉碎容器に装填する粉碎媒体は、アルミニウム合金製で外径 60 mm、厚み 10 mm の寸法を持ち、その質量は 0.075 kg である。粉碎ではこの粉碎媒体 10 枚に加えて、粉碎容器奥行と粉碎媒体を積層した厚みの差である軸方向のクリアランスを調整するため、粉碎媒体の両端に厚み 5 mm の粉碎媒体 2 枚を装填した。

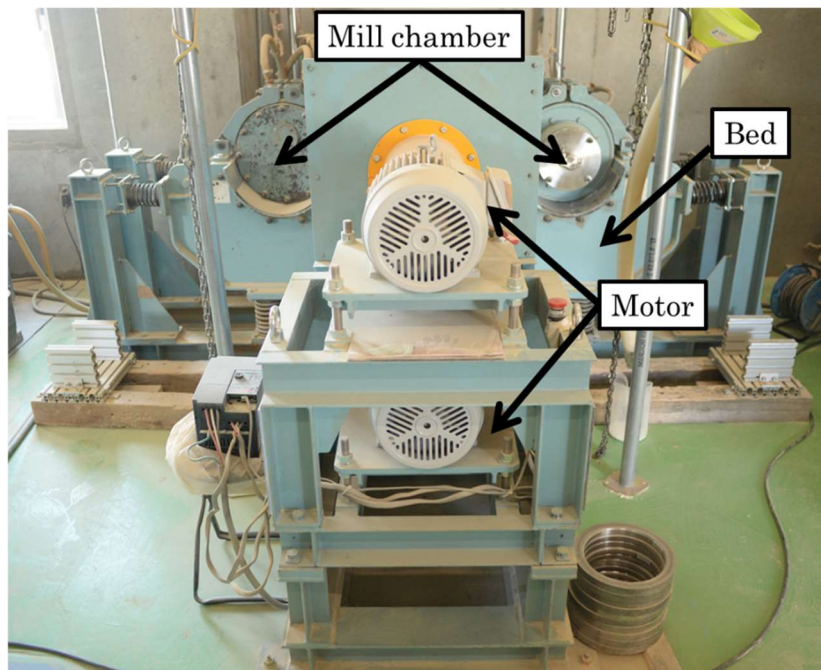


Fig.2-1 Appearance of HV30 type vibration mill.

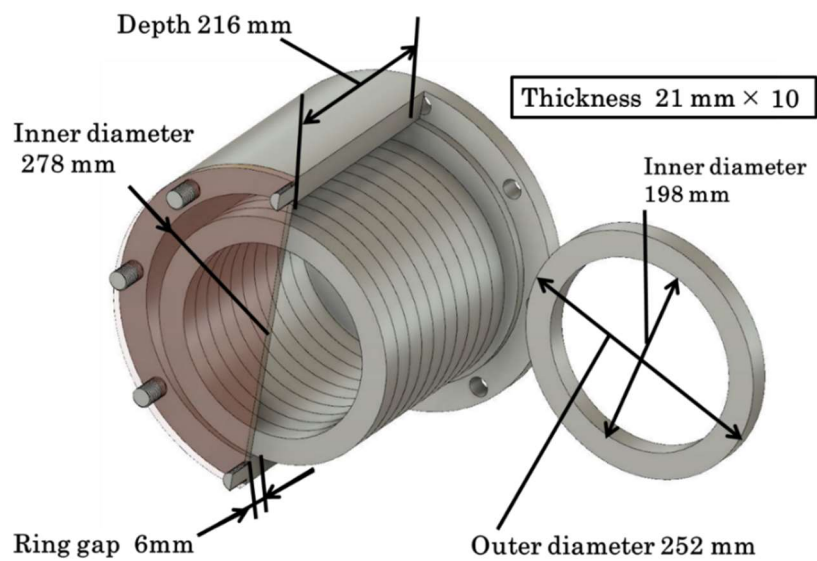


Fig.2-2 Schematic image of mill chamber: HV30 type.

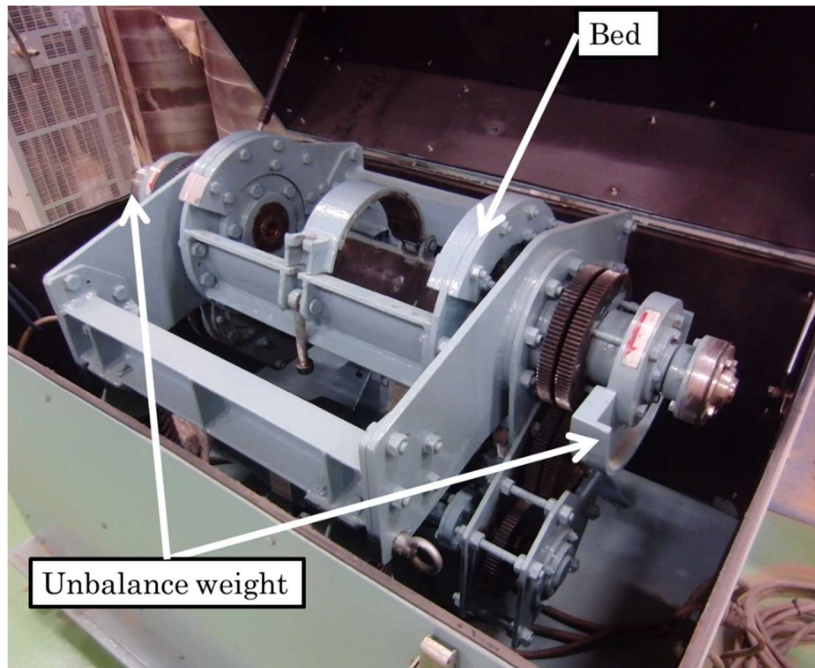


Fig.2-3 Appearance of AH-O type vibration mill.

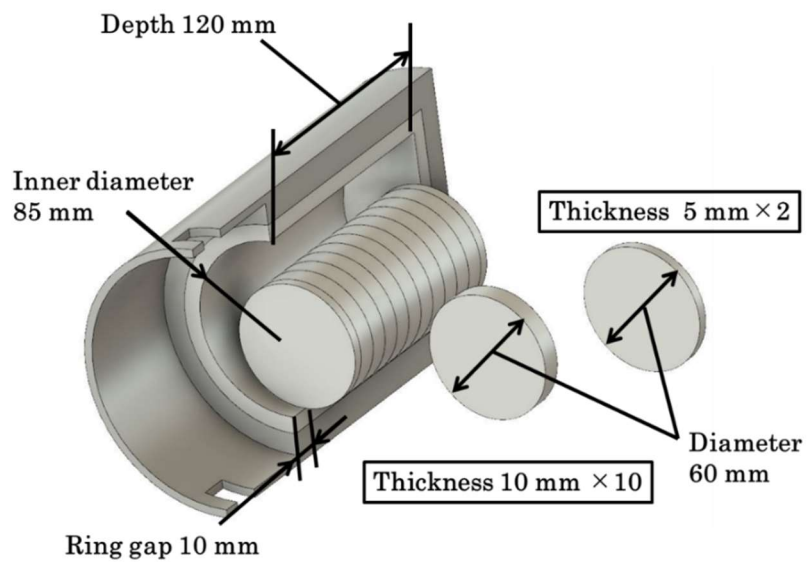


Fig.2-4 Schematic image of mill chamber: AH-O type.

## 2.2.2 粉砕条件

粉砕する木質バイオマスは、本荘由利森林組合から提供されたスギチップを衝撃式粉砕乾燥装置 (KDS-2, スチールプランテック)で粗粉砕し含水率を 15%以下にしたスギ粉末を分級したスギ粗粉末を使用した。HV30 型を用いた粉砕では、200-300  $\mu\text{m}$  に分級したスギ粗粉末を使用し、AH-O 型を用いた粉砕では、粉砕容器の内容積を考慮して 100  $\mu\text{m}$  以下に分級したスギ粗粉末を使用した。粉砕後の試料と比較する粉砕前の試料は、100  $\mu\text{m}$  以下に分級したスギ粗粉末(Coarse Japanese cedar powder: Coarse JCP)とした。表 2-1 に HV30 型粉砕と AH-O 型粉砕の粉砕条件を示す。HV30 型粉砕では、Uetake et al.[7]の先行研究より、酵素糖化率の改善効果が確認できた粉砕条件を参考に、粉砕量を 800 g として、粉砕容器を円運動させるモータの回転速度を 1600  $\text{min}^{-1}$  として処理した。AH-O 型粉砕では、HV30 型粉砕での粉砕量と粉砕容器の内容積の関係を考慮した予備試験を行って粉砕条件を決定し、粉砕量 10 g として粉砕容器を円運動させるモータの回転速度を 1500  $\text{min}^{-1}$ 、粉砕容器を回転させるモータの回転速度を 10  $\text{min}^{-1}$  として処理した。粉砕時間は、HV30 型粉砕、AH-O 型粉砕ともに 20 min, 40 min, 60 min とした。HV30 型粉砕では炭素鋼の粉砕媒体と粉砕容器を用いるため、粉砕粉末に磁性を有する粉砕媒体の摩耗粉が混入する。この摩耗粉は、固体 NMR 測定において装置の破損や測定結果に影響を与える恐れがあるため、磁石にて除去した。

Table 2-1 Pulverization conditions.

Mill type	HV30	AH-O
Media rotation speed [ $\text{min}^{-1}$ ]	1600	1500
Chamber rotation speed [ $\text{min}^{-1}$ ]	-	10
Initial particle size [ $\mu\text{m}$ ]	200-300	<100
Raw material amount [g]	800	10
Treatment time [min]	20, 40, 60	

## 2.2.3 酵素糖化率の評価方法

粉砕による効果を確認するため、粉砕粉末の酵素糖化率を評価した。酵素糖化率は、酵素糖化試験で得られた還元糖量をもとに算出した[8]。酵素糖化試験は次の通り実施した。はじめに、0.04 g の試料を 2.0 ml のマイクロチューブに精秤し、そのマイクロチューブに 1.8 ml の酢酸バッファー(0.1 mol, pH5.0)と、0.2 ml のセルラーゼ酵素(メイセ

ラーゼ, Meiji Seika ファルマ)を投入した. この時の酵素活性は9 FPU/g-biomass である. そのマイクロチューブをバイオシェーカーにセットし, 50 °C, 200 min<sup>-1</sup> の条件で 48h 揺動させることで試料を酵素糖化させた. 酵素糖化試験によって得られた還元糖の量は, フェリシアン化カリウムを用いたシェールズ試薬法によって求めた. 測定は次の通りである. まず, 48 h の酵素糖化した糖化液中の固形分を遠心分離する. 次に, 糖化液から 0.1 ml を採取し 1.5 ml のマイクロチューブに入れて, 0.9 ml の酢酸バッファーで 10 倍に希釈した後, 試験管に 0.05 ml 量り取り 0.095 ml の酢酸バッファーで 20 倍に希釈することで糖化液を合計で 200 倍に希釈する. その後, 試験管に 2.0 ml のシェールズ試薬と 0.5 ml の蒸留水を入れ, 試験管を煮沸処理することで還元糖とシェールズ試薬を反応させた. その反応後の液の 420 nm の波長における吸光度を, 分光光度計(U-3900, 日立ハイテクノロジーズ)を用いて測定した. その吸光度の値を, 後述のグルコース標準液を用いて求めたシェールズ試薬による糖濃度と吸光度の関係(グルコース検量線の傾き)により, 以下の式(2-1)で糖濃度 $\rho_s$ に変換した.

$$\rho_s = \frac{A_c - A_s}{\text{Inclination of glucoose standard curve}} \times \text{dilution ratio} \quad (2-1)$$

ここで,  $A_c$ はコントロールサンプルの吸光度,  $A_s$ は糖化サンプルの吸光度である. コントロールサンプルの吸光度 $A_c$ は 200 倍希釈した糖化液の代わりに蒸留水を入れた液体の吸光度とした. この糖濃度と糖化液の量から糖化液中の糖量 $w_s$ を式(2-2)から算出した.

$$w_s = \rho_s \times V_s \quad (2-2)$$

ここで,  $V_s$ は糖化液の量である. セルラーゼ酵素には糖化を促進するための糖が含まれているため, 糖量を式(2-3)で補正し, 糖化で得られた糖量 $w$ を求めた.

$$w = w_s - w_e \quad (2-3)$$

ここで,  $w_e$ は糖化に使用した酵素液に含まれている糖量であり, 酵素糖化試験で用いた酵素液単体で糖量測定を行い求めた. この糖化で得られた糖量 $w$ から, スギ中の糖化可能なホロセルロースの割合を 68%[3]として, ホロセルロース基準による酵素糖化率を式(2-4)で求めた.

$$\text{Enzymatic digestibility} = \frac{w}{m_{\text{JCP}} \times 0.68} \times 100 \quad (2-4)$$

ここで,  $m_{\text{JCP}}$ は, 糖化に供試した試料の絶乾質量である.

糖濃度 $\rho_s$ の変換に用いたグルコース検量線は, 予め濃度が分かっているグルコース水溶液とシェールズ試薬を反応させて分光光度計でその吸光度を測定することで得た. 手順は次の通りである. まず, D-グルコースを蒸留水に溶解させ 100  $\mu\text{g/ml}$  のグルコース

標準液を作成する。このグルコース標準液を試験管に 0.1 ml から 1 ml 量り取り、1.0 ml になるように蒸留水をいれ、糖濃度を 0. 10, 20, 40, 60, 80 および 100  $\mu\text{g/ml}$  にしたグルコース水溶液を調製した。その後、試験管に 2.0 ml のシェールズ試薬と 0.5 ml の蒸留水を入れ、煮沸処理することでグルコースとシェールズ試薬を反応させた。そして反応液の 420 nm の波長の吸光度を分光光度計で測定し、それぞれの糖濃度における吸光度の値を得た。得られた糖濃度と吸光度の関係をプロットすることでグルコース検量線を作成した。糖濃度と吸光度は比例関係を示すため、グルコース検量線の傾きを用いることで、未知の糖濃度 $\rho_g$ を吸光度から求められる。

#### 2.2.4 粒度分布と粒子形態および灰分の測定

粉碎粉末の粒度分布は、粒度分布計(Microtrac MT3300EXII, 日機装)を用いて湿式で測定した。測定は次の通り実施した。まず、0.5 g 程度の粉末試料をビーカーにいれ、界面活性剤が含まれている市販の台所用洗剤 1-2 滴を蒸留水で 30 ml 程度に希釈して作成した界面活性剤水溶液をスポイトで 1-2 滴程度垂らした後、蒸留水で 20 ml 程度に希釈する。その後、超音波洗浄機にビーカーを設置し 10 min 分散処理した後に粒度分布測定を行った。得られた粒度分布から、粒子の 50%が通過できる粒子径をメディアン径として評価した。このメディアン径は粒度分布測定を 2 回行った平均値を採用した。

粉碎粉末の粒子形態を走査型電子顕微鏡(SEM:S-3000N, 日立ハイテクノロジーズ)で観察した。SEM 観察では、試料を試料台にカーボンテープを用いて固定し、観察前にその表面を金蒸着した。

粉碎粉末への粉碎媒体の摩耗粉の混入状況を調査するため、粉碎粉末中の灰分を測定した。灰分は 1 g 程度の試料を電気炉にセットして、600  $^{\circ}\text{C}$ で 2 h 燃焼させた灰の質量を燃焼前の試料の絶乾質量で除する[9]ことで求めた。

#### 2.2.5 X 線回折(XRD)を用いた分析

粉碎粉末の X 線回折パターンは、X 線回折装置(UltimaIV, リガク)で測定した。表 2-2 に測定条件を示す。測定には粉碎粉末を 75  $\mu\text{m}$  以下に分級したものをを用いた。本研究では、セルロースの結晶性を評価する手法として Segal et al.の方法[10]を用いた。この方法によるセルロース結晶化度( $CrI$ )は、X 線回折パターンにおけるセルロース結晶の 200 面ピーク[11]の強度と非晶セルロースのピーク強度値から、式(2-5)により算出される。計算に使用した強度値には、測定で得られた X 線回折パターンを移動平均処理し



た値を用いた.

$$CrI = \frac{(I_{200} - I_{am})}{I_{200}} \times 100 \quad (2-5)$$

ここで,  $I_{200}$  は  $2\theta$  が  $22^\circ$  付近の最大ピーク強度(セルロース 200 面),  $I_{am}$  は  $2\theta$  が  $18^\circ$  の非晶セルロースのピーク強度である. 粉碎粉末の  $CrI$  とスギ粗粉末の  $CrI$  とを比較することで粉碎によるセルロースの結晶性の変化を評価した.

Table 2-2 XRD measurement condition.

X-ray source	CuK $\alpha$
Detector	D/tex Ultra
Voltage [kV]	40
Current [mA]	40
Scanning range [ $2\theta$ degree]	5-60

## 2.2.6 固体核磁気共鳴(固体 NMR)を用いた分析

固体核磁気共鳴装置(JNM-ECA500, 日本電子)を用いて粉碎粉末の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルと緩和時間  $T_{1H}$  を測定した. 粉碎粉末はサンプル管での密度のばらつきを抑えるために  $75\ \mu\text{m}$  以下に分級したものをを用い, 測定の前処理として  $\text{NH}_4\text{Cl}$  飽和水溶液を用いて  $25\ ^\circ\text{C}$  で湿潤させた. 表 2-3 に測定条件を示す.  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの測定には Cross-polarization(CP)/Magic angle spinning(MAS)法を用いた. 測定では  $\text{ZrO}_2$  製の  $\phi 3.2\ \text{mm}$  のサンプル管を用い, MAS を  $10\ \text{kHz}$  として水素核  $^1\text{H}$  の接触時間  $2\ \text{ms}$  の条件で 256 回積算させてデータを得た. そして, 水素核  $^1\text{H}$  の縦緩和時間  $T_{1H}$  は飽和回復法を用いて測定した. 縦緩和時間  $T_{1H}$  は観測核の分子運動性を示し, その分子運動性は周囲の原子核との相互作用に影響を受けて変化することから, その変化を縦緩和時間  $T_{1H}$  で評価できる. 固体中の構造に変化が生じ, 観測核の周りに存在する原子核との距離が離れると, 分子の運動性が変化し, 緩和時間が短くなる. この緩和時間の変化から, 観測する分子によって形成される局所構造の変化を推定できる. 本研究では, セルロース分子を構成する炭素から求めた緩和時間  $T_{1H}$  の変化をもとに, セルロース分子の集合によって構成されているドメインのサイズ変化を評価した. 固体 NMR 測定において, セルロース分子の炭素に与られたエネルギーの緩和現象を考えると, 木質バイオマスの構造ではセルロース分子が集合してマイクロフィブリルが構成され, そのマイクロフィブリルが集合した

束となっているため、緩和時間の変化から、マイクロフィブリル束あるいはマイクロフィブリルのサイズ変化を明らかにすることができる。また、マイクロフィブリル構造は繊維方向であるセルロース分子鎖方向よりも分子鎖の直交方向が短く、セルロース分子鎖と直交する方向に対してエネルギーが緩和しやすいと言える。このため、緩和時間により得られる情報はマイクロフィブリル束の幅方向のサイズ情報を多く含む。遠藤[5]は緩和時間測定からドメインサイズの変化を調査し、ボールミル粉砕によって、ドメインサイズがマイクロフィブリルの幅と類似したサイズに減少することを報告している。そこで本研究では、緩和時間  $T_{1H}$  を求め、式(2-6)[12]からドメインサイズ  $L$  を算出し、ドメインサイズの変化をマイクロフィブリル束中で生じる構造変化として評価した。

$$L = (6DT_{1H})^{\frac{1}{2}} \quad (2-6)$$

ここで、 $D$  はスピン拡散定数[m<sup>2</sup>/s]、 $T_{1H}$  は水素核の縦緩和時間[s]である。本研究では高分子のドメインサイズの算出に用いられている値[13]やセルロースの非晶部を対象とした値[14]を参考に  $D$  値を  $1 \times 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s としてドメインサイズを見積もった。

Table 2-3 Solid state NMR measurement condition.

Method	<sup>13</sup> C-CP/MAS
Chemical shift reference	Tetrametylsilane (TMS)
Sample tube	ZrO <sub>2</sub> , φ3.2 mm
MAS speed [kHz]	10
Accumulation number [scans]	256
Repetition time [s]	5
<sup>1</sup> H contact time [ms]	2

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 粉砕粉末の酵素糖化性と粒子特性

図 2-5 に粉砕粉末の酵素糖化率を示す. 100  $\mu\text{m}$  以下に分級したスギ粗粉末(Coarse JCP)の酵素糖化率は 25%であった. 酵素糖化率はリング媒体利用粉砕装置で粉砕することで, 粉砕時間の経過とともに向上し, HV30 型で 60 min 粉砕したスギ粉末は 56%に, AH-O 型で 60 min 粉砕したスギ粉末は 60%に達した. この結果より, リング媒体利用粉砕による酵素糖化前処理効果を確認した. この酵素糖化性の改善の背景には, 酵素が吸着できる表面積の増大につながる構造変化があるものと考えられ, 以降の測定結果をもとに検討する.

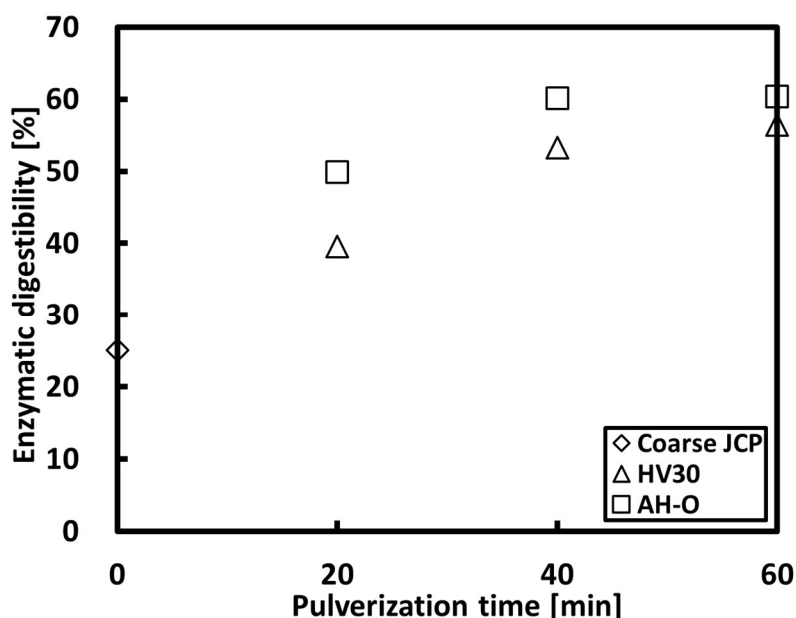


Fig.2-5 Enzymatic digestibility of pulverized JCP.

図 2-6 に粉砕粉末の粒度分布を示す. 処理前後の比較対象としては AH-O 型での粉砕に用いた 100  $\mu\text{m}$  以下に分級したスギ粗粉末を用いた. 図 2-6(a)より, HV30 型で粉砕したスギ粉末の粒度分布は 20 min, 40 min 粉砕ともにスギ粗粉末の粒度分布と類似した分布を示した. HV30 型での粉砕では, 200-300  $\mu\text{m}$  に分級したスギ粉末を被粉砕物として使用しているため, 粉砕開始から 20 min で 100  $\mu\text{m}$  以下に分級したスギ粗粉末と同程度まで粒子が微小化した. そして, その後の 40 min 粉砕でも粒度分布は変化しなかった. しかし, 60 min 粉砕では分布のピーク頻度が低下し, 分布全体が大粒子径側に移動した. これは, 粉砕時間の経過とともに, 物理的な力によって微小化された粒子同士が

押し固められることで粒子径が大きくなる凝集が顕著に生じたものと考えられる. 図 2-6(b)より AH-O 型で粉砕したスギ粉末の粒度分布では, 20 min 粉砕, 40 min 粉砕でスギ粗粉末と同程度の位置にあるピークがシャープ化した. そのため, AH-O 型粉砕では粉砕時間が 40 min までで大粒子径の粒子が微小化され, 粒子径の均一化が進んだものと考えられる. 一方で 60 min 粉砕では HV30 型の 60 min 粉砕と同様に, 分布のピーク頻度が低下し, 分布が大粒子径側に移動していることから, 凝集が生じていると考えられる.

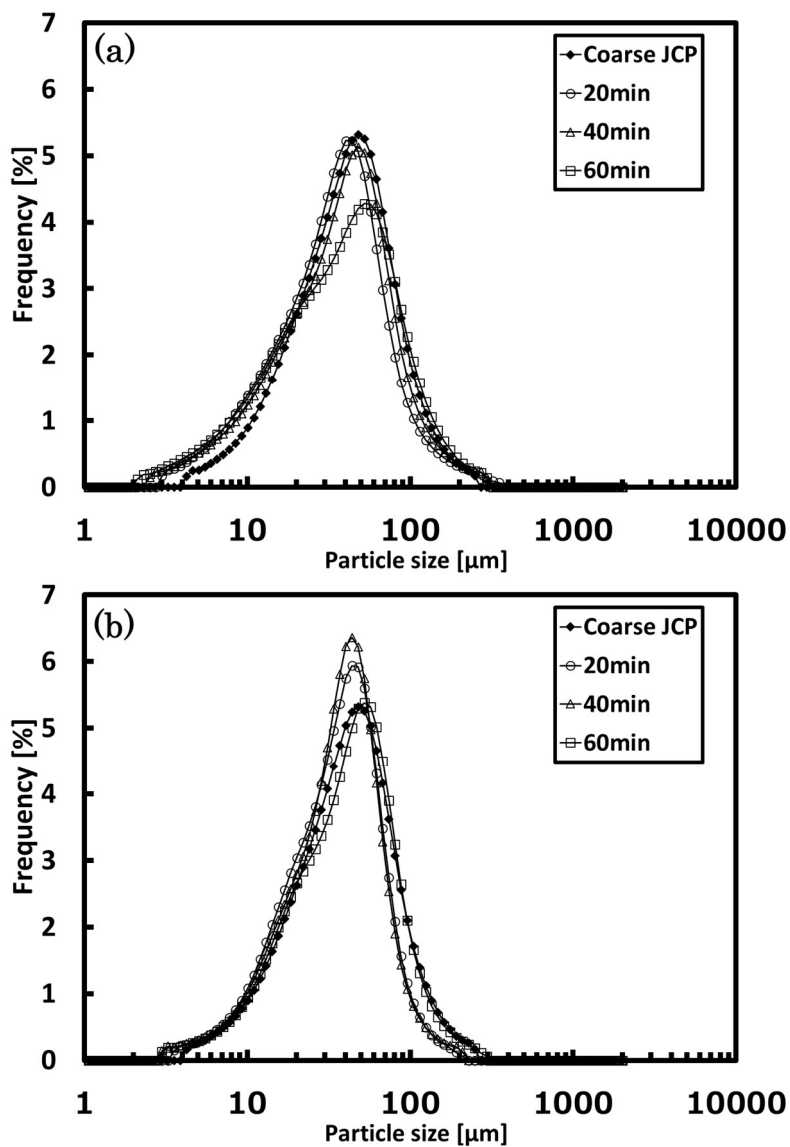


Fig.2-6 Particle distribution of pulverized JCP: (a)HV30 type, (b)AH-O type.

図 2-7 に粉砕粉末のメディアン径を示す。スギ粗粉末のメディアン径は  $39\ \mu\text{m}$  であった。HV30 型で粉砕したスギ粉末では、20 min 粉砕でスギ粗粉末のメディアン径から  $5\ \mu\text{m}$  の減少した後、60 min 粉砕まで同程度のメディアン径を示した。AH-O 型で粉砕したスギ粉末では、20 min 粉砕、40 min 粉砕では HV30 型で同じ時間粉砕したスギ粉末のメディアン径と同程度であったが、60 min 粉砕ではメディアン径が増加し、スギ粗粉末と同程度になった。Takahashi et al.[3]は、リング媒体利用粉砕ではメディアン径が  $40\ \mu\text{m}$  程度まで減少した後に変化しなくなるが、酵素糖化率は向上することを報告している。そのため、本実験では粉砕時間が 20 min の時点で、粒子の微小化現象が終了し、その粒子径はスギ粗粉末と同程度であり、粒子径の変化だけでは酵素糖化率の改善について議論できないものとする。

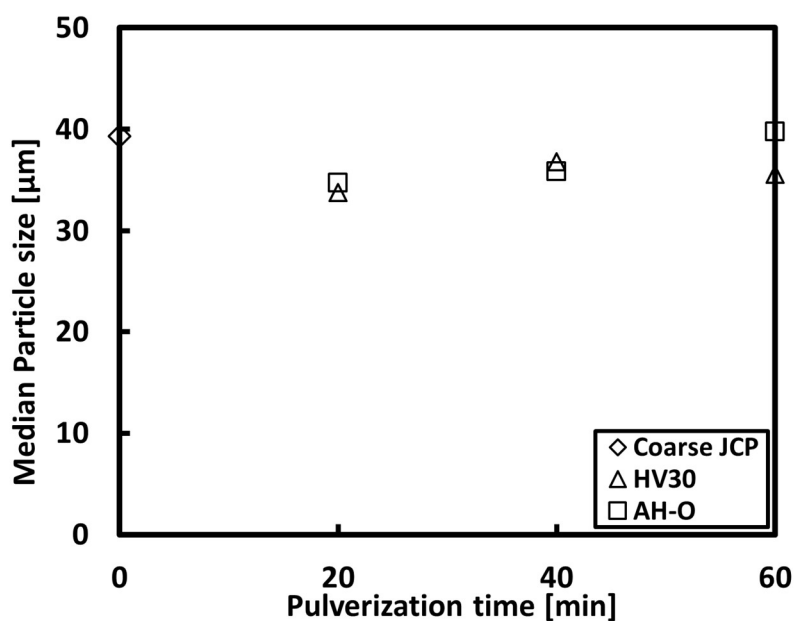


Fig.2-7 Median particle size of pulverized JCP.

図 2-8 にスギ粗粉末の SEM 画像を、図 2-9 に HV30 型、AH-O 型でそれぞれ粉砕したスギ粉末の SEM 画像を示す。図 2-8 よりスギ粗粉末では扁平な粒子が確認できる。スギ粗粉末のメディアン径は 50  $\mu\text{m}$  程度であり、スギの仮道管の接線方向の直径は 30-45  $\mu\text{m}$ [15]であるため、スギ粗粉末で観察できる粒子は、粗粉砕によって細胞壁が断片化された状態であると考えられる。一方で、リング媒体利用粉砕したスギ粉末は、図 2-9(a)(d)のように亀裂の入った塊状の粒子が確認でき、粉砕装置によらず粉砕時間が 20 min の時点でスギ粗粉末のような扁平な粒子の観察はできない。また、その塊状の粒子の亀裂は小さな粒子が積層することによって生じているように見える。このことから、20 min 粉砕の時点で微小化された粒子の凝集が生じており、メディアン径のような見かけ上の粒子径ではその変化が確認できなかつたと考えられる。したがって、粉砕粒子の微小化と同時に生じる凝集は 20 min 粉砕の時点で平衡状態になっていたと示唆される。粉砕で生じる凝集は、木質中の水酸基による水素結合が切断され、粒子間の水素結合の再形成[16]によって生じることが知られている。また、図 2-9(b)(e)および(c)(f)のように、粉砕時間が経過すると、粒子表面は平滑になり、粒子の角がとれて球状に近い粒子形態に変化していることが確認できる。この粉砕時間の経過に伴う粒子形態の変化は、粒子と粉砕媒体の接触回数が増加するにつれて、物理的な力により粒子同士が練られる現象によるものと考えられる。そのため、リング媒体利用粉砕では粒子間の水素結合による凝集に加え、粉砕時に加わる物理的な力によっても凝集が生じていると考えられる。

粉砕で生じる凝集に関して、粉砕熱の発生により粉砕時間の経過とともにスギ粉末が高温となり熱分解に伴う木質中の成分の熱可塑化や熱分解に伴う凝集が生じることも考えられる。この粉砕熱が粉砕粉末の凝集や酵素糖化率に与える影響に関して、高橋ら[17]は 60 min までのリング媒体利用粉砕において粉砕容器内の空間温度を最大 140  $^{\circ}\text{C}$  まで変化させた際のメディアン径および酵素糖化率には空間温度による違いが確認できないことを報告している。本実験でも粉砕時間 60 min まで酵素糖化率が向上し、高橋ら[17]の研究結果と同様に熱分解に伴う酵素糖化率の低下は確認できない。したがって、本研究で実施した粉砕時間の範囲では、粉砕時間の経過に伴う粉砕熱が木質バイオマス中の成分の可塑化や熱分解等の変化に与える影響は小さく、凝集への影響も小さいと考える。

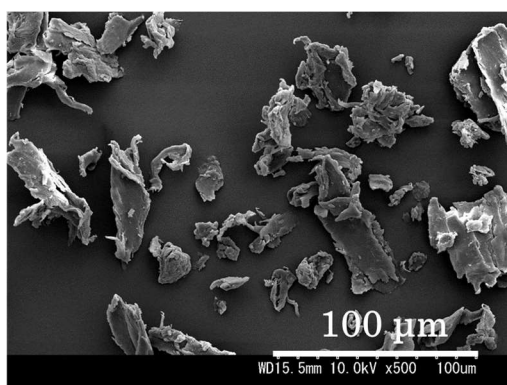


Fig.2-8 SEM image of Coarse JCP.

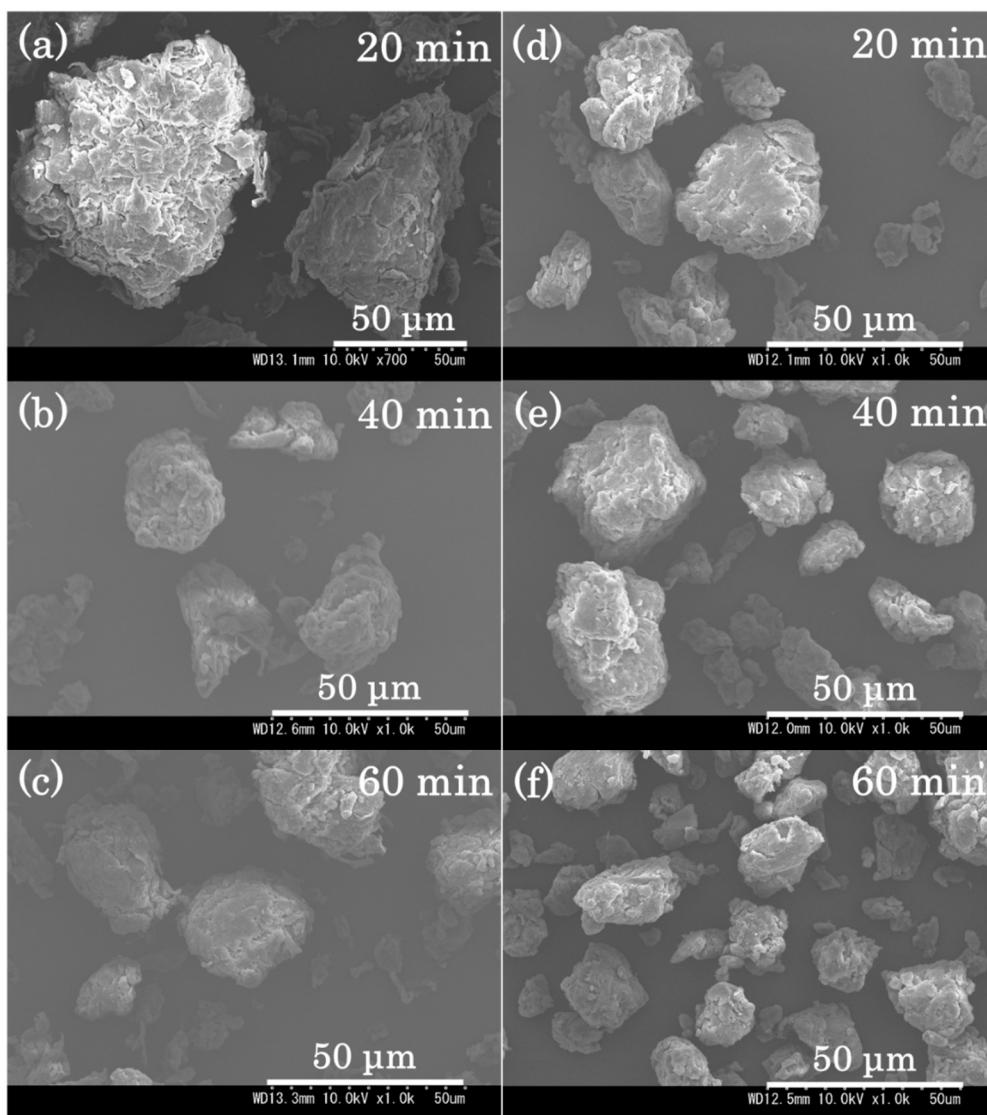


Fig.2-9 SEM image of pulverized JCP (a), (b) and (c) show HV30 type mill pulverized JCP. (d), (e) and (f) show AH-O type mill pulverized JCP.

以上より、リング媒体利用粉砕で粉砕したスギ粉末の粒子径および形態の変化は次のように整理される。粉砕では粒子の破壊と粒子の凝集が同時に発生しており、粉砕初期では、粒子の破壊が顕著に生じることで粒子径が減少し、粉砕時間が経過すると、粒子の微小化現象よりも凝集による影響が大きくなり、粒子径が大きくなると考えられる。そして、凝集により粒子径が大きくなると粒子に力が加わりやすくなり、再び粒子の微小化が生じ、最終的に、粒子径の減少と凝集による粒子径の増大が平衡状態に達し、多面的に粒子が押し固められ、粒子同士が練られることで、粒子形態が球状になっていくものと考えられる。本実験では、粉砕時間が 20 min の時点で、メディアン径の変化が確認できなかったため、粒子径の減少と凝集による粒子径の増大が平衡状態にあったものと考えられる。

緒言および酵素糖化率の測定結果で述べたように酵素糖化性の改善には、酵素が吸着できる表面積の増大が大きな影響を与えていると考えられている。本実験では、粉砕時間の経過とともに酵素糖化率の改善が確認できたことから、粉砕時間の経過とともに酵素が吸着できる表面積が増大していると推測した。しかし、粉砕粉末の粒子径は凝集により、粉砕時間によらずスギ粗粉末と同程度で粒子形態の大きな変化も確認できなかった。そのため、粒度分布測定によって得られた粒子径からは粒子の表面積の変化は推定できなかった。酵素糖化時の粒子の状況を鑑みて粉砕による酵素糖化率の変化を考察すると、酵素糖化は緩衝液中で行われるため、緩衝液によって凝集粒子の膨潤や粒子同士の分離が生じ、表面積が変化していると考えられる。そのため、見かけ上は粒子径が変化していないがスギ粗粉末粒子と 60 min 粉砕した粒子では、酵素糖化時の表面積が異なり、60 min 粉砕した粒子では表面積が大きく、粒子内部に酵素が容易に侵入できる状況にあると推察される。そして、セルロース結晶性の低下に代表される、粉砕粒子内部での微細化により、粒子内部に侵入した酵素のアクセス性を改善していると考えられる。



図 2-10 に粉砕粉末の灰分を示す。スギ粗粉末の灰分は 0.7%であった。HV30 型で粉砕したスギ粉末は、すべての粉砕時間で 0.5-0.7%と灰分の増減は確認できない。HV30 型で粉砕したスギ粉末に対しては、粉砕後に磁石によって簡易的に粉砕媒体の摩耗粉を除去しているが、図 2-9 に示す SEM 画像のような凝集粒子において、その内部に存在する摩耗粉までは除去することはできない。そのため、HV30 型で粉砕したスギ粉末は元より粉砕媒体の摩耗粉の混入が少なく、粉砕粉末に摩耗粉が含まれていないものと考えられる。一方で、AH-O 型で粉砕したスギ粉末の灰分は、粉砕時間の経過とともに増加し 60 min 粉砕では 1.4%に達した。このことから、AH-O 型での粉砕では、粉砕媒体の摩耗粉が発生し、粉砕時間の経過に伴う摩耗粉の増加が示唆された。AH-O 型で使用した粉砕媒体はアルミニウム合金製であり、HV30 型で使用した粉砕媒体の炭素鋼と比べ硬度が低いため、粉砕媒体の摩耗粉が多く発生したのと考えられる。しかし、この AH-O 型で粉砕したスギ粉末中に含まれる摩耗粉の増加は、スギ粉末中の他の成分の割合からすると依然として軽微であり、摩耗粉の混入が測定に影響を及ぼしていないものと考えられる。

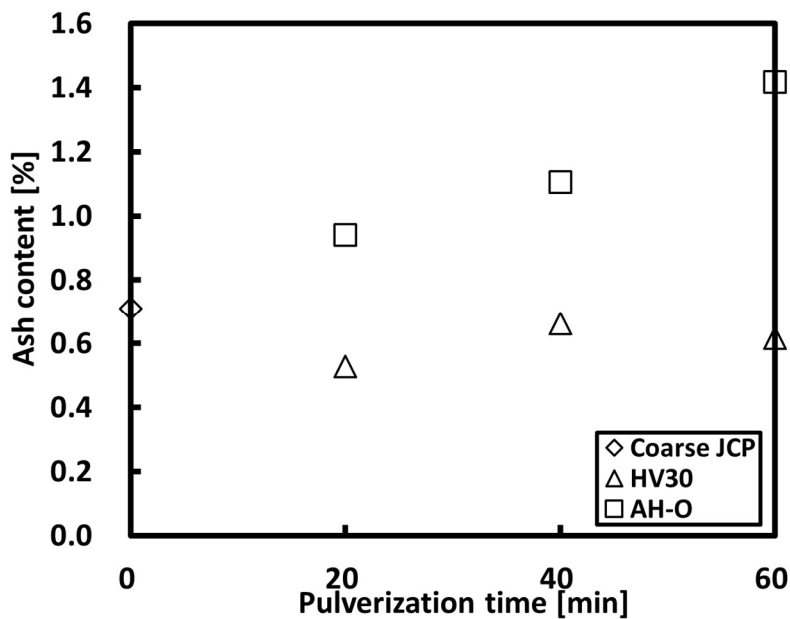


Fig.2-10 Ash content in pulverized JCP.

### 2.3.2 X線回折パターンとセルロースの結晶化度 $CrI$

図 2-11 に粉砕粉末の X 線回折パターンを示す。スギ粗粉末の回折パターンは、 $2\theta$  が  $18^\circ$  付近と  $22^\circ$  付近の明瞭なセルロース結晶の回折ピーク[18]をもつことが確認できる。図 2-11(a)より、HV30 型で粉砕したスギ粉末は、粉砕時間の経過によらず、スギ粗粉末と同様の回折パターンを示した。一方で、図 2-11(b)に示す AH-O 型で粉砕したスギ粉末では、40 min 粉砕まで回折ピークがブロード化していく傾向が確認できる。そして 60 min 粉砕では  $22^\circ$  付近に回折ピークが発現している。これは、AH-O 型粉砕によって非晶化したセルロースが水分や熱による影響を受けて再結晶化[1][19]したことにより、回折ピークが発生したものと考えられる。セルロースの再結晶化で形成されるセルロース結晶[20]の構造は元の結晶構造とは異なることが知られ、セルロース I 型結晶と II 型結晶と区別される。Ago et al.[21]は、コットン由来の高結晶性セルロースの含水率を 30% に調整した粉砕試験でセルロース II 型に由来する回折ピークの出現を確認し、セルロース I 型から II 型へと相転移することを報告している。このことから、粉砕では非晶化だけでなく、粉末中に含まれる水分によりセルロース結晶の再結晶化や相転移が生じる可能性もある。しかし、本実験は木質バイオマスを対象とした X 線回折測定であり、回折パターンにはヘミセルロースやリグニンなど回折パターンをもたない不定形な成分も含まれるため、回折ピーク位置からはセルロース I 型と II 型の区別はできなかった。

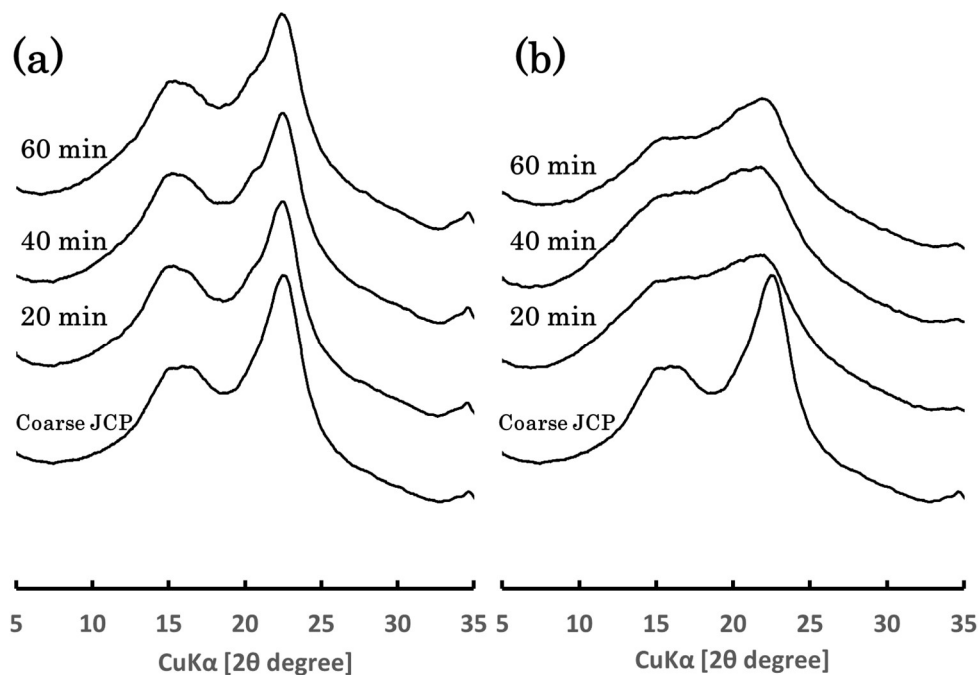


Fig.2-11 XRD pattern of pulverized JCP: (a)HV30 type, (b) AH-O type.

図 2-12 に粉砕粉末の X 線回折パターン強度から算出したセルロースの結晶化度 ( $CrI$ )を示す。スギ粗粉末の  $CrI$  は 37%であったのに対して、HV30 型で粉砕したスギ粉末の  $CrI$  は、粉砕時間の経過とともに緩やかに減少し、60 min 粉砕では 29%となった。一方で AH-O 型で粉砕したスギ粉末では、20 min 粉砕で大きく減少し、40 min 粉砕では 9%にまで減少した。そして 60 min 粉砕では 16%に増加している。これは、回折パターンの変化に対する考察でも述べたように AH-O 型での粉砕によって非晶化したセルロースが水分や熱による影響を受けて再結晶化や結晶の相転移が生じたことによるものと考えられるが、回折ピークからはセルロース結晶相の区別ができなかったため、粉砕時間の経過に伴う結晶構造の変化は今後、より詳細な検討が必要である。

AH-O 型で粉砕したスギ粉末では、 $CrI$  が顕著に減少したことからセルロースの結晶性が大きく低下していると推測され、結晶構造の乱れが生じていると示唆された。ここで、セルロースの結晶性の定量的な議論に用いた Segal et al.の方法[10]では、結晶化度  $CrI$  をセルロース結晶の 200 面のピークを用いて算出しているため、結晶構造の乱れは 1 章 3 節の図 1-4(b)のようなマイクロフィブリル内のセルロース分子鎖シートに対して平行方向の構造の乱れに起因すると考えられる。セルロース分子鎖シートを構成するセルロース分子鎖は分子鎖間と分子鎖内で水素結合しているため、粉砕によってその水素結合に乱れが生じたことが推察された。一方で、HV30 型で粉砕したスギ粉末では、 $CrI$  が緩やかに減少したことからセルロースの結晶性の低下は AH-O 型で粉砕したスギ粉末よりも小さい。そのため、セルロース分子鎖の分子鎖間・分子鎖内の水素結合は粉砕後も維持されていることが示唆された。

HV30 型で粉砕したスギ粉末と AH-O 型で粉砕したスギ粉末の酵素糖化率の変化に着目すると、図 2-5 のように酵素糖化率は粉砕装置によらず類似した上昇傾向を示している。この酵素糖化率の改善に対して、AH-O 型での粉砕ではセルロースの結晶性の大きな低下による酵素が吸着できる表面積の増大が酵素糖化率の改善に寄与していると考えられる。一方で、HV30 型での粉砕ではセルロースの結晶性の大きな低下が確認できない。そのため、HV30 型で粉砕したスギ粉末はセルロースの結晶性の変化では説明できない、酵素が吸着できる表面積の増大に寄与する構造変化が生じていることが示唆された。

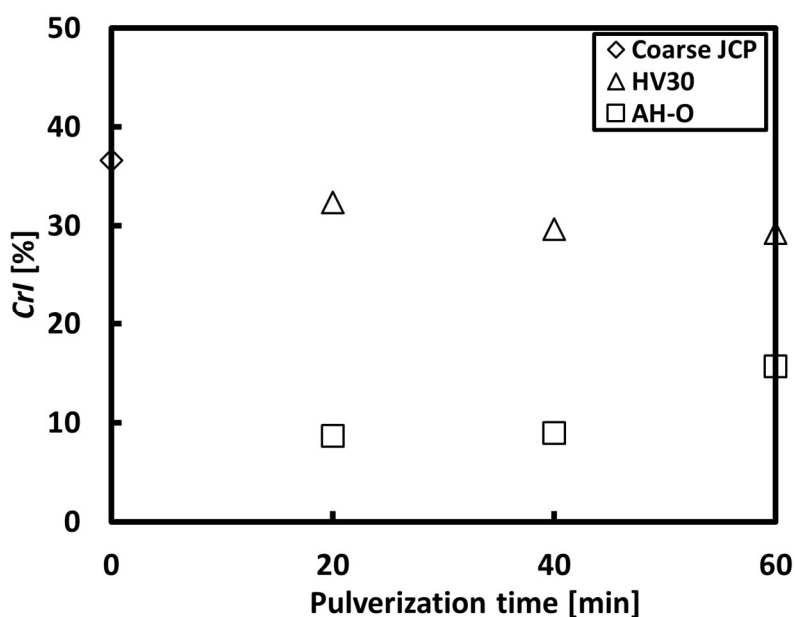


Fig.2-12 CrI of pulverized JCP.

### 2.3.3 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルとドメインサイズ

図 2-13 に粉碎粉末の  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR スペクトルを示す. 表 2-4 にその NMR スペクトルのピークの帰属を示す[16] [22-24]. 図からは 50 ppm から 110 ppm の間に木質バイオマス中のセルロース分子のグルコース単位を構成する 6 種類の炭素原子とリグニンのピークが確認できる. 60-68 ppm はセルロース分子中のグルコース単位の C6 位のピーク, 70-80 ppm は C2, C3, C5 位の複合ピーク, 80-92 ppm は C4 位のピークおよび 100-110 ppm は C1 位のピークである. このセルロースの NMR スペクトルのうち C6 位, C4 位では結晶状態と非晶状態のセルロースの水素結合の違いによる電子密度の差が強く反映されることから, 結晶性を評価できる[16]. 図 2-13 のスギ粗粉末の NMR スペクトルでは C6 位と C4 位で 2 つのピークが確認でき, 結晶状態と非晶状態のセルロースが粉碎粉末中に存在している. 固体 NMR 測定では CP 法を用いており, セルロース分子内の炭素の構造情報を  $^1\text{H}$  のスペクトルから得ているため, スペクトル強度には定量性がない. そのため, スギ粗粉末と粉碎粉末のスペクトルを比較することでセルロース分子鎖の分子鎖間・分子鎖内における水素結合の変化およびセルロースの結晶性の変化を定性的に議論する. 図 2-13(a) より, HV30 型で粉碎したスギ粉末は粉碎時間によらず, スギ粗粉末のスペクトルと類似したスペクトルを示した. このことから, HV30 型での粉碎ではセルロース分子鎖の分子鎖間および分子鎖内で水素結合の乱れは生じておらず, XRD 測定結果と同様にセルロースの結晶性は変化していないことが示された. 一

方で図 2-13(b)より, AH-O 型で粉砕したスギ粉末では, 20 min 粉砕の時点でそれぞれ 65-68 ppm と 85-92 ppm にある C6 位, C4 位の結晶成分由来のピークが, 60-64 ppm と 80-84 ppm の低共鳴周波数側の非晶成分由来のピークにシフトしている. XRD 測定の結果と同様にこの結果からも, AH-O 型での粉砕ではセルロース分子鎖の分子鎖間・分子鎖内の水素結合が乱れることでセルロースが非晶化していることが示された. また, AH-O 型で粉砕したスギ粉末では 70-80 ppm にある C2, C3, C5 位の二股のピークが一つのピークに収束しており, C2, C3, C5 位の微細構造が破壊されていると考えられる.

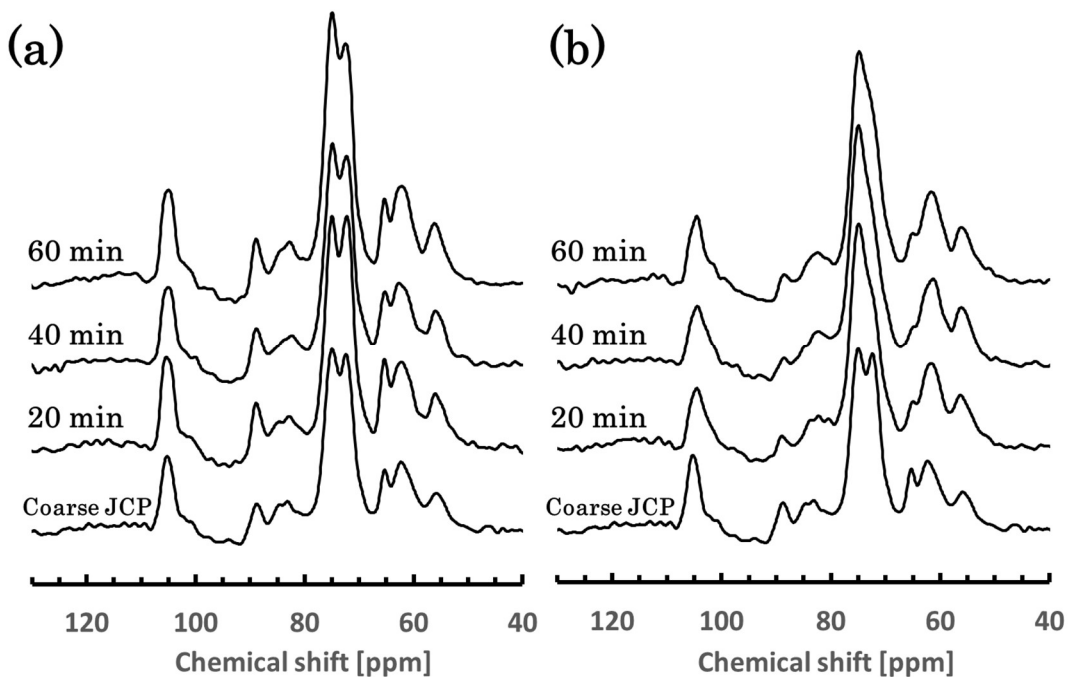


Fig.2-13  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS NMR spectra: (a)HV30 type, (b)AH-O type.

Table 2-4 Peak assignment of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum [16] [22-24].

ppm	Polymer	Region
55-57	Lignin	
60-64	Cellulose	C6-Amorphous
65-68	Cellulose	C6-Crystal
70-80	Cellulose	C2, C3, C5
80-84	Cellulose	C4-Amorphous
85-92	Cellulose	C4-Crystal
100-110	Cellulose	C1

図 2-14 に C1 位のピークから求めた  $T_{IH}$  から算出したドメインサイズを示す。スギ粗粉末のドメインサイズは約 19 nm であった。このドメインサイズをスタートとして、HV30 型で粉砕したスギ粉末では粉砕時間の経過とともにドメインサイズが減少し約 8 nm に達した。HV30 型での粉砕では、XRD 測定および NMR スペクトルからセルロース分子鎖シートの分子鎖間および分子鎖内の水素結合は粉砕後も維持していることが確認できているため、ドメインサイズの変化をマイクロフィブリルもしくはマイクロフィブリル束の幅方向のサイズ変化として捉えると、マイクロフィブリル内の分子鎖シート間のファンデルワールス力や疎水的な相互作用が乱れたことに起因し、部分的にマイクロフィブリルが剥離するような変化が生じていると考えられる。この分子鎖シート間に存在する化学結合であるファンデルワールス力や疎水的な相互作用はセルロース分子鎖シートに存在する分子鎖間・分子鎖内の水素結合と比べ弱い結合であるため、粉砕で優先的に破壊されたものと考えられる。一方で、AH-O 型で粉砕したスギ粉末では 20 min 粉砕ではドメインサイズが 16 nm となり HV30 型と同様の減少幅を示したが、その後は、60 min までの粉砕で変化しなかった。AH-O 型での粉砕では、セルロース分子鎖の分子鎖間・分子鎖内の水素結合の切断が顕著でありながらも、水素結合より比較的結合力の弱い分子鎖シート間の結合作用は維持しており、マイクロフィブリルの大きさに対応する形でドメインサイズが維持されているものと考えられる。

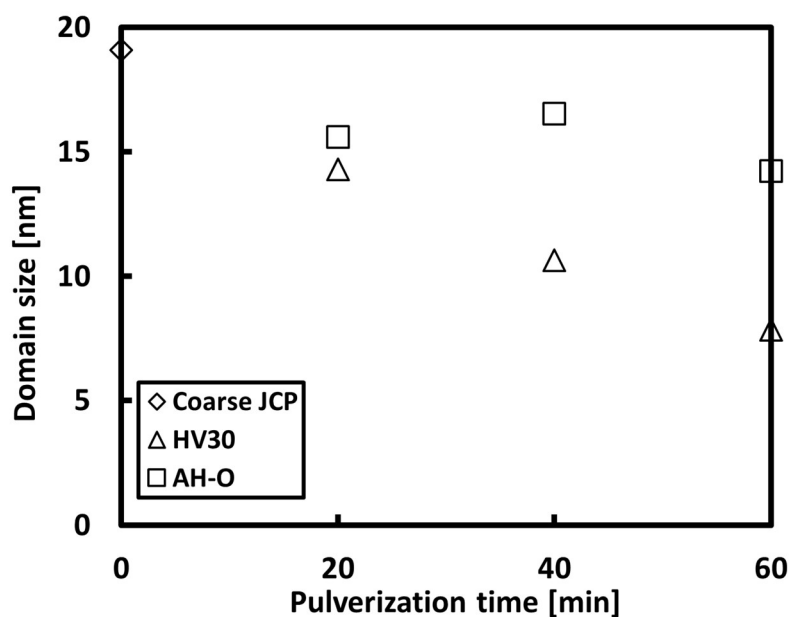


Fig.2-14 Domain size calculated from C1 region.

図 2-15 に C1 位を含むピークの検出ができた C2, C3, C5 位, C4 位の非晶部および C6 位の非晶部の炭素核の緩和時間  $T_{IH}$  から求めたドメインサイズを示す. HV30 型および AH-O 型での粉碎の双方で, 炭素核の各位で C1 位と同様にドメインサイズが変化している. 本測定では CP 法により炭素核周辺にある水素核の緩和時間を測定しドメインサイズを評価している. したがって, 各炭素核周辺に存在する水素核の緩和現象は同様であり, 同一ドメインによって固体構造が形成されていることを確認した.

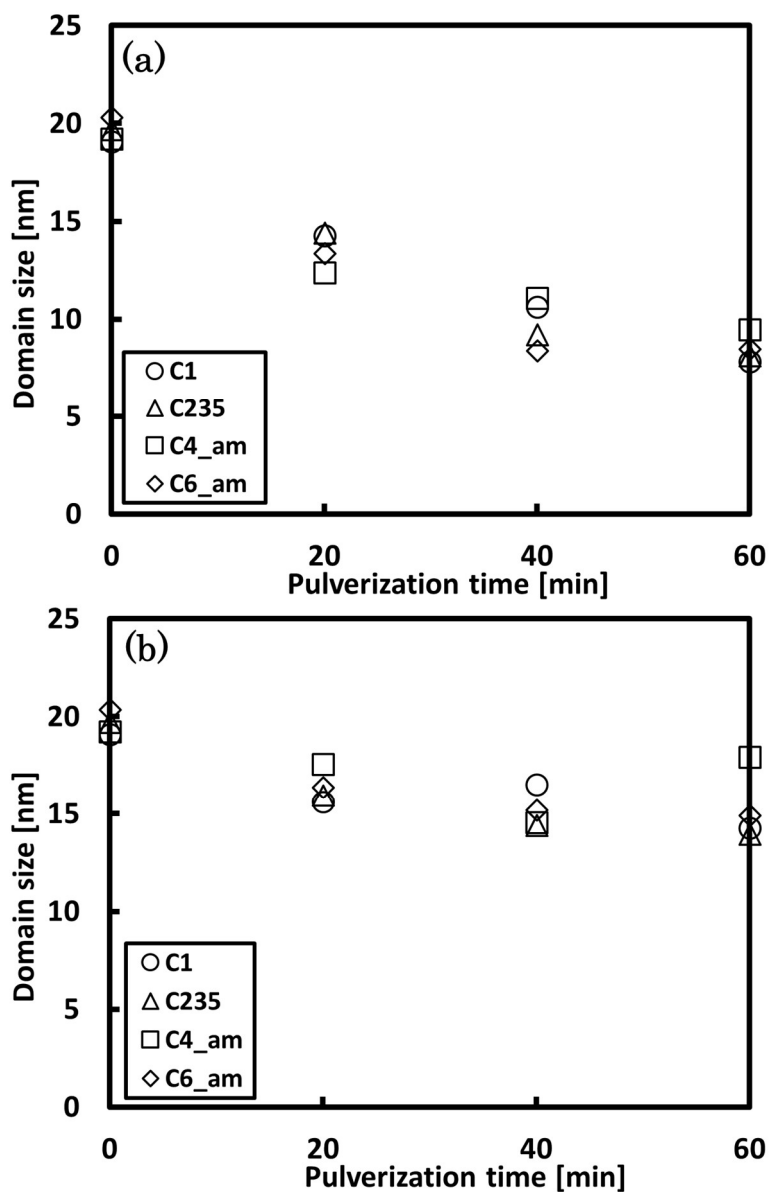


Fig.2-15 Domain size calculated from each cellulose carbon: (a)HV30 type, (b) AH-O type.

## 2.4 リング媒体利用粉砕がもたらす構造変化

XRD 測定結果および固体 NMR 測定結果より、リング媒体利用粉砕したスギ粉末では、マイクロフィブリル束もしくはマイクロフィブリルで構造変化が生じており、その内部での化学結合の変化に起因していることが推測された。この構造変化を総括的に議論するために、1章3節における図 1-3, 1-4 および 1-5 を参考に簡略的なモデルを作成した。

図 2-16 に、簡略化したマイクロフィブリル束の模式図を示す。図 1-3 および 1-5 が示すように木質バイオマスにおけるマイクロフィブリルは密集したマイクロフィブリル束の状態にあり図 2-16(A1)のように表現する。そして、図 2-16(A2)のマイクロフィブリルの内部では、図 1-4(b)のようにセルロース分子鎖間で水素結合したセルロース分子鎖シートがファンデルワールス力や疎水的な相互作用によって結合した状態にあり、そのセルロース分子鎖シートの内部では、図 1-4(a)のようにセルロース分子鎖ごとに分子鎖内で水素結合を有している。これらのマイクロフィブリル内の化学結合の状態を表すモデルとして、図 2-16(B)のようにセルロース分子鎖シート同士がファンデルワールス力や疎水的な相互作用によって積層したセルロース分子鎖シートと、図 2-16(C)のようにそのセルロース分子鎖シート表面のモデルを表現した。図 2-16(C)では、セルロース分子鎖間の水素結合による結晶領域を表現するためにセルロース分子鎖を一本の線として表し、分子鎖間で水素結合が形成されている結晶領域を直線として示し、部分的に分子鎖間の水素結合が乱れている非晶領域を曲線で表現した。そして、セルロース分子鎖における分子鎖間および分子鎖内の水素結合様式としてセルロース分子構造モデルを併せて示す。このモデルをもとに HV30 型および AH-O 型での粉砕によるマイクロフィブリル内の化学結合の変化に伴うマイクロフィブリル束およびマイクロフィブリルの構造変化をモデル化した。



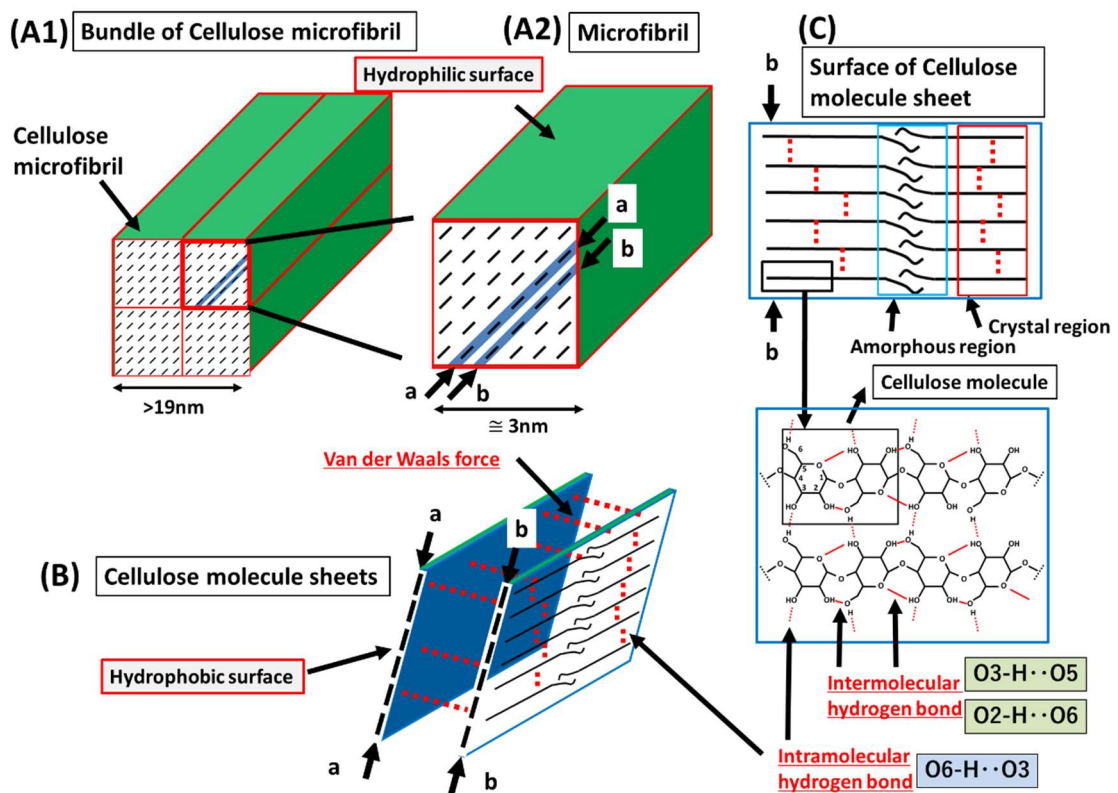


Fig.2-16 Simplified model of Cellulose from microfibril bundle to cellulose molecule: (A1) Bundle of cellulose microfibril, (A2) Microfibril, (B) Cellulose molecule sheets, and (C) Surface of cellulose molecule sheet.

図 2-17 に HV30 型での粉砕によるマイクロフィブリル束の構造変化の模式図を示す。HV30 型での粉砕では、ドメインサイズが大きく減少した一方で、*CrI* はわずかに減少した。ドメインサイズの変化がマイクロフィブリル束もしくはマイクロフィブリルの幅方向のサイズ変化を反映したものとすると、HV30 型での粉砕ではドメインサイズが大きく減少したことから、マイクロフィブリル束もしくはマイクロフィブリルの幅方向で微細化現象が生じていると推測される。ここで、セルロース分子鎖間と分子鎖内の水素結合を示すセルロースの結晶性の指標である *CrI* は粉砕後も維持していることから、図 2-17(C) のようにセルロース分子鎖シートでは水素結合が維持され、水素結合に起因するセルロース結晶構造が残っていると考えられる。したがって、マイクロフィブリル束もしくはマイクロフィブリルの幅方向での微細化現象は、セルロース分子鎖シートでの水素結合の切断によるものではなく、図 2-17(B) のようにセルロース分子鎖シート間でのファンデルワールス力と疎水的な相互作用の乱れによるものであり、図 2-17(A) のマイクロフィブリル束において、部分的にセルロース分子鎖シートが剥離するような現象が構造変化の主として生じたものと考えられる。

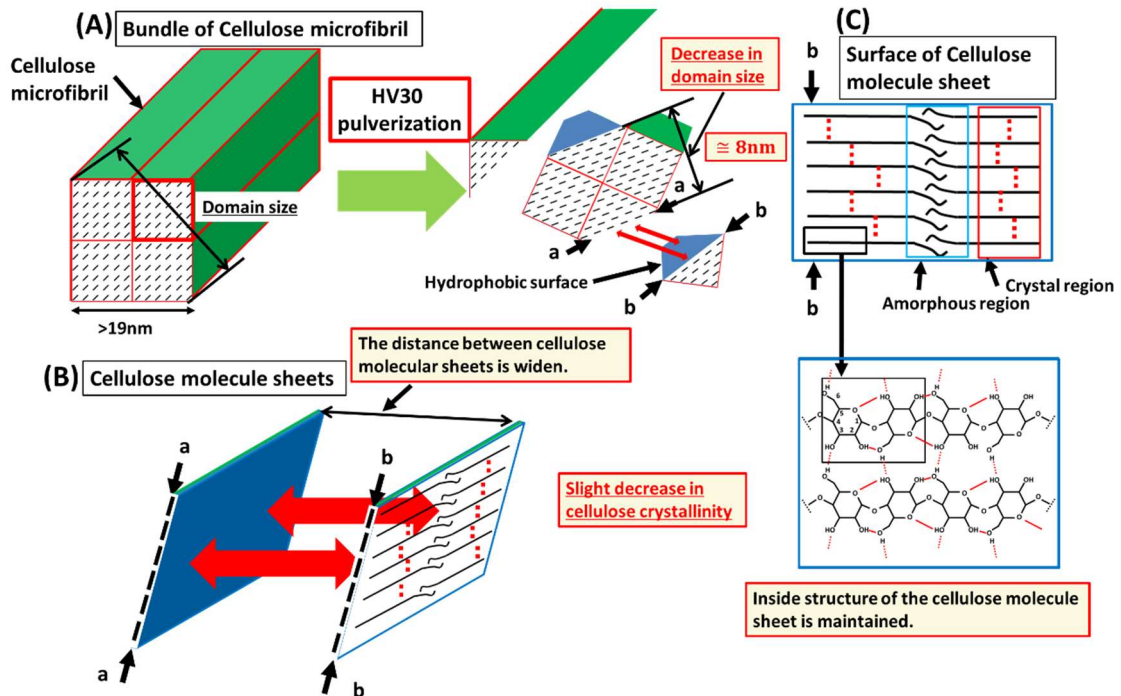


Fig.2-17 Model of structural change of cellulose from microfibril bundle to cellulose molecule by HV30 type pulverization: (A) Bundle of cellulose microfibril, (B) Cellulose molecule sheets, and (C) Surface of cellulose molecule sheet.

図 2-18 に AH-O 型での粉砕によるマイクロフィブリル束の構造変化の模式図を示す。AH-O 型での粉砕では、ドメインサイズの変化が小さかった一方で *CrI* が大きく減少した。そのため、AH-O 型での粉砕では、図 2-18(C)のようにセルロース分子鎖の分子鎖間および分子鎖内の水素結合が大きく乱れ、セルロース結晶構造の破壊が生じていると考えられる。その一方で、ドメインサイズの大きな変化は確認できなかったため、図 2-18(B)のようなセルロース分子鎖シート間でのファンデルワールス力と疎水的な相互作用の乱れは生じず、図 2-18(A)のようにマイクロフィブリル束では同程度の幅を有していると推測される。

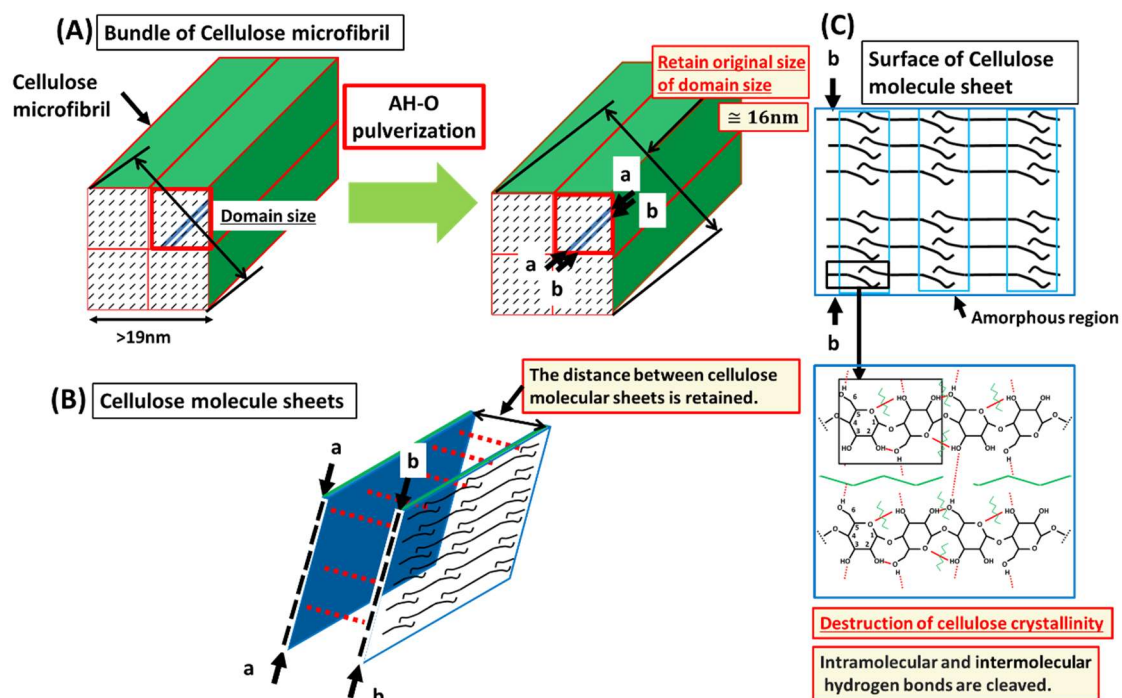


Fig.2-18 Model of structural change of cellulose from microfibril bundle to cellulose molecule by AH-O type pulverization: (A) Bundle of cellulose microfibril, (B) Cellulose molecule sheets, and (C) Surface of cellulose molecule sheet.

本実験では、リング媒体利用粉砕した粉砕粉末に対して XRD 測定と固体 NMR 測定を用いてマイクロフィブリル束およびマイクロフィブリルで生じる構造変化およびその内部で生じている化学結合の変化を調査した。一方で、マイクロフィブリル内のセルロース分子鎖を構成するグルコースの  $\beta$ -1,4 グリコシド結合や、ヘミセルロースおよびリグニンの構造変化は検討できていない。ボールミルを用いたセルロースの粉砕試験においてセルロースの重合度が減少することが知られており[16]、リング媒体利用粉砕においてもセルロースの重合度が減少し、マイクロフィブリル内のセルロース分子鎖中の  $\beta$ -1,4 グリコシド結合の切断が生じていると考えられる。また、ヘミセルロースやリグニンの結合様式や分子構造においてもそれぞれ変化が生じていると考えられる。ヘミセルロースやリグニンの溶出をはじめとする非晶成分の変化は、マイクロフィブリル同士の結合を誘起させセルロースの共結晶化[25][26]が生じ、セルロースの結晶性を向上させることが知られており、図 2-12 で確認した 60 min 粉砕における  $CrI$  の向上はセルロースの再結晶化や相転移だけでなく、ヘミセルロースやリグニンの構造変化でも説明できる可能性がある。また、リグニンに関しては、Uetake et al.[7]が電子スピン共鳴測定(ESR 測定)でリング媒体利用粉砕したスギ粉末のラジカル濃度の増加を確認し、その分子構造に開裂が生じることが示されている。今後、より複合的な視点からの構造解析が必要である。

HV30 型および AH-O 型で粉砕したスギ粉末で、マイクロフィブリル束の構造変化とその化学結合の変化に違いがみられながらも同等の高い酵素糖化性を示した要因は、以下のようなマイクロフィブリル束の構造変化に起因すると考えられる。HV30 型での粉砕ではセルロース分子鎖シート間の部分的な剥離が、AH-O 型での粉砕ではマイクロフィブリル内の水素結合の切断が、それぞれ酵素がアクセスできる表面積の増大に寄与していると推察した。また、これらのマイクロフィブリル束の構造変化は粉砕時に粉砕粉末に加わった力によって引き起こされたものであるから、粉砕装置によって異なるメカノケミカル現象が生じたことを示した。しかし、HV30 型および AH-O 型での粉砕では粉砕時に加えられる遠心力や粉砕量など、粉砕条件が異なるため、粉砕で加わる力およびその強さとメカノケミカル現象の関係を十分に議論できない。そこで、粉砕で加わる力をパラメータとして定義し、そのパラメータを導入した粉砕で得られるスギ粉末について、 $CrI$  とドメインサイズを評価することで、マイクロフィブリル内のセルロース分子鎖シートの分子間水素結合ならびに分子内水素結合の変化とマイクロフィブリルあるいはマイクロフィブリル束の幅の変化を調査し、それらを整理することで、リング媒体利用粉砕がもたらすメカノケミカル現象を解明できると考える。

## 2.5 結 言

本章では、HV30 型と AH-O 型のリング媒体利用粉砕装置でそれぞれスギ粗粉末を粉砕し、粉砕粉末のセルロースの結晶性およびマイクロフィブリルあるいはマイクロフィブリル束の幅の変化を XRD 測定と固体 NMR 測定により評価することで、マイクロフィブリルに生じる構造変化とその構造変化に対応した化学結合の変化を評価した。その結果を以下にまとめる。

- 1) HV30 型での粉砕と AH-O 型での粉砕の双方で粉砕時間の経過とともに酵素糖化率は向上し、酵素糖化率が 60 min 粉砕で約 60%に達した。
- 2) 粉砕装置によらずリング媒体利用粉砕による凝集を確認し、スギ粗粉末のメディア径 40  $\mu\text{m}$  から変化しなかった。
- 3) HV30 型で粉砕したスギ粉末は、*CrI* が 37%から 29%とわずかに減少した一方で、ドメインサイズは 19 nm から 8 nm まで顕著に減少した。
- 4) AH-O 型で粉砕したスギ粉末は、*CrI* が 37%から 9%と顕著に減少した一方で、ドメインサイズは 19 nm から 16 nm と変化幅が小さい。

以上の結果より、HV30 型での粉砕ではマイクロフィブリル内のセルロース分子鎖シート間のファンデルワールス力と疎水的な相互作用の乱れが粉砕現象の主として生じ、マイクロフィブリル束で部分的にセルロース分子鎖シートの剥離が生じていると推察した。一方で、AH-O 型での粉砕ではセルロース分子鎖シート内において分子鎖間および分子鎖内の水素結合の切断によるマイクロフィブリル内の非晶化が粉砕現象の主として生じていると推察した。このようなマイクロフィブリル束中での構造に違いがみられた要因は、リング媒体利用粉砕で加わる力の大きさや、圧縮、せん断といった力の向きに起因しており粉砕で生じるメカノケミカル現象が異なることによるものと考えられる。

## 参考文献

- [1] 高橋武彦, 伊藤新, 遠田幸生, 伊藤一志, 小林淳一, 日本機械学会論文集(B 編), **76**(770), pp.1654-1660 (2010)
- [2] 高橋武彦, 伊藤新, 遠田幸生, 伊藤一志, 小林淳一, 日本機械学会論文集(B 編), **78**(788), pp.905-916 (2012)
- [3] Takahashi, T.; Ito, K.; Ito, A.; Enda, Y.; Gochi, M.; Mori, H.; Kobayashi, J., *Renewable Energy*, **65**, pp.146-151 (2014)
- [4] 福村卓也, 長田光正, 戸谷一英, 二階堂満, 日本エネルギー学会学会誌, **89**(10), pp.968-974 (2010)
- [5] Ishiguro, M.; Endo, T., *Bioresource Technology*, **153**, pp.322-326 (2014)
- [6] 遠藤貴士, *Synthesiology*, **2**(4), pp.310-320 (2009)
- [7] Uetake, K.; Takahashi, T., *Journal of Japan Institute of Energy*, **97**(8), pp.226-230 (2018)
- [8] 森勇規, 高橋武彦, 伊藤一志, 小林淳一, 伊藤新, 郷地元博, 日本機械学会論文集 (B 編), **78**(787), pp.400-404 (2012)
- [9] 日本木材学会編, 「木質科学実験マニュアル」, ISBN 4-8300-4094-7, 文永堂出版, p.92 (2000)
- [10] Segal, L.; Creely, J.J.; Martin, Jr, A.E.; Conrad, C.M., *Textile Research Journal*, **29**, pp.786-794 (1959)
- [11] Isogai, A.; Usuda, M., *Sen'i Gakkaishi*, **46**(8), pp.324-329 (1990)
- [12] Ishii, D.; Tatsumi, D.; Matsumoto, T., *Biomacromolecules*, **4**, pp.1238-1243 (2003)
- [13] 内藤昭, 大滝竜太郎, 水野元博, Chang Dae Han, 分子科学討論会講演プログラム& 要旨(Web), **4**, 4P035, (2010)
- [14] Grunin, L.Y.; Grunin, Y.B.; Nikolskaya, E.A.; Sheveleva, N.N.; Nikolaev, I.A., *Molecular Biophysics*, **62**(2), pp.198-206 (2017)
- [15] 浅野猪久夫 編集, 「木材の辞典」, ISBN4-254-47013-4, 朝倉書店, pp.55-56 (1982)
- [16] 遠藤貴士, 北川良一, 広津孝弘, 細川純, 高分子論文集, **56**(3), pp. 166-173 (1999)
- [17] 高橋武彦, 石川理樹, 秋田県立大学ウェブジャーナル B, **3**, pp.19-23 (2016)
- [18] 後藤俊幸, 棚橋光彦, 原田浩, 樋口隆昌, 木材研究・資料, **21**, pp.102-107 (1985)
- [19] 万木正, 大熊道男, 岩田ひろ, 日本化学会誌, **3**, pp.572-574 (1975)
- [20] 杉山淳司, 堀川祥生, 木材学会誌, **54**(2), pp.49-57 (2008)
- [21] Ago, M.; Endo, T.; Hirotsu, T., *Cellulose*, **11**, pp.163-167 (2004)

- [22] Hult, E.V.; Larsson, P.T.; Iversen, T., *Cellulose*, **7**, pp.35-55 (2000)
- [23] Larsson, P.T.; Wickholm, K.; Iversen, T., *Carbohydrate Research*, **302**, pp.19-25 (1997)
- [24] Alesiani, M.; Proietti, F.; Capuani, S.; Paci, M.; Fioravanti, M.; Maraviglia, B., *Applied Magnetic Resonance*, **29**, pp.177-184 (2005)
- [25] 栗林朋子, 小川悠, 松本雄二, 西山義春, 木材学会誌, **65**(4), pp.212-217 (2019)
- [26] Li, K.; Zhao, L.; Ren, J.; He, B., *Molecules*, **27**(13), 4167 (2022)

## 第3章 接触応力とせん断角速度を用いたメカノケミカル現象の

### 解明

#### 3.1 緒言

2章では、HV30型とAH-O型のリング媒体利用粉砕装置で粉砕したスギ粉末でマイクロファイブリル束中での構造に違いがみられ、粉砕装置によって異なるメカノケミカル現象が生じることを明らかにした。この異なるメカノケミカル現象の発現は、粉砕装置や粉砕条件によって粉砕時に加わる圧縮、せん断といった力の向きや、その力の大きさが異なっていることが原因であると推測した。粉砕時に加わる力の向きやその大きさが粉砕物の構造変化に影響を与えることに関して、先行研究では次のように言及されている。1章4節で述べたように石英の粉砕では、せん断力型粉砕と衝撃圧縮力型粉砕では粉砕の進行に伴う結晶構造の変化が異なる[1]ことが示されており、粉砕により加えられる力の種類や大きさによって粉砕粉末へもたらす構造変化に影響を与えることが示唆されている。また、木質バイオマス中のマイクロファイブリルは様々な配向角をとった状態で存在している。その木質パルプの単繊維の繊維方向における配向角が小さい場合の応力-ひずみ曲線は直線的で、配向角が1°の試料では弾性率が90 GPaで強度が1.7 GPaであるが、その配向角が大きくなるにつれ塑性変形をともなって延性を示すようになり、配向角が46°では強度が0.5 GPa以下となり伸びは20%程度に増加することが知られている[2][3]。このマイクロファイブリルの強度に対して、粉砕では様々な配向状態で粉砕力を受けることとなるため、粉砕により加わる力の種類によってマイクロファイブリルの破壊傾向や配列の乱れが生じやすい方向が異なると考えられる。リング媒体利用粉砕では圧縮、せん断といった粉砕力が被粉砕物に作用するため、粉砕時の圧縮状態とせん断状態によって、マイクロファイブリル束の構造変化に影響を及ぼし、異なるメカノケミカル現象につながると考える。加えて、粉砕で加わる力の大きさとセルロースの結晶性の変化との関係に関して、Karikanta[4]は粒子に加わる単一の衝撃強度をIからIVと区分し各強度区分での破壊挙動と粒子サイズ、粒子形態およびセルロースの結晶性の変化との関係性について議論しており、セルロースの結晶性に変化を及ぼす強度区分は最も衝撃強度が大きなIVとして、セルロース結晶の理論強度である25 GPaを挙げている。この衝撃強度の大きさによるセルロース結晶の破壊挙動から、粉砕で加わる力の大きさがセルロースの結晶性に大きな影響を与えることが推測される。したがって、粉砕装置によりメカノケミカル現象が異なる要因としてリング媒体利用粉砕で作用する圧縮、せん断といった力



の向きやその力の大きさが異なっていたことが示唆される。この粉碎時に加わる力の大きさや、圧縮、せん断といった力の向きに着目して、それぞれの作用をパラメータ化し、粉碎粉末に加わる力の大きさおよび力の向きとマイクロフィブリルの構造変化の関係を明らかにすることでリング媒体利用粉碎におけるメカノケミカル現象の解明、さらにはその制御が可能になると考える。

図 3-1 に粉碎容器に回転運動を加えることのできる AH-O 型のリング媒体利用粉碎装置の粉碎挙動を示す。リング媒体利用粉碎における粉碎メカニズムを改めて考えると、Rumpf[5]の固体に作用する力のモデルや一般的に述べられている粉碎原理[6]より、粉碎容器内壁に沿って粉碎媒体が転動運動することで粉碎媒体と粉碎容器内壁の間で被粉碎物が圧縮作用とせん断作用を同時に受け、摩砕される粉碎メカニズムであるといえる。また、AH-O 型の粉碎装置では粉碎容器に回転運動を加えることができ、粉碎中のせん断状態は粉碎容器の円運動に粉碎容器の回転運動が同時に加わることで変化する。図 3-2 に粉碎容器に回転運動が加わることによって生じるせん断状態の変化の概念図を示す。粉碎容器に回転運動を加えることで、粉碎容器の円運動で生じる粉碎媒体の遠心力を一定としながら、粉碎容器内壁と粉碎媒体の間で相対運動が生じ、被粉碎物はその影響を受ける。この粉碎容器内壁と粉碎媒体の相対運動により粉碎媒体が被粉碎物を圧縮する時間が変化する。粉碎容器の円運動の方向と同方向に粉碎容器の回転運動を加えることで見かけ上の粉碎媒体の速度が低下し、被粉碎物が粉碎媒体によって圧縮される時間が長くなる。その結果、粉碎では圧縮作用が相対的に大きく寄与する。反対に、粉碎容器の円運動と逆方向に粉碎容器の回転運動を加えることで、相対的にせん断作用が粉碎に大きく寄与する。以上のように、リング媒体利用粉碎では粉碎媒体同士の相互作用が少なく、粉碎容器内壁に沿った転動運動という単純な運動で粉碎を行うため、木質バイオマスの微粉碎に用いられる振動ボールミル[7]やコンバージミル[8]での粉碎媒体同士の衝突を伴う粉碎メカニズムと比べ、粉碎で加わる力を単純化して議論できると考える。

本章では、リング媒体利用粉碎における圧縮状態を表す指標として接触応力、せん断状態を表す指標としてせん断角速度をそれぞれ定式化する。そして、その指標を変化させて粉碎調製した粉末に対して XRD 測定と固体 NMR 測定を実施することで  $CrI$  とドメインサイズの変化を調査する。そして、リング媒体利用粉碎における圧縮状態およびせん断状態の変化が木質バイオマスのマイクロフィブリル束にもたらす構造変化とその内部の化学結合の変化に与える影響を検討することで、リング媒体利用粉碎におけるメカノケミカル現象を明らかにする。

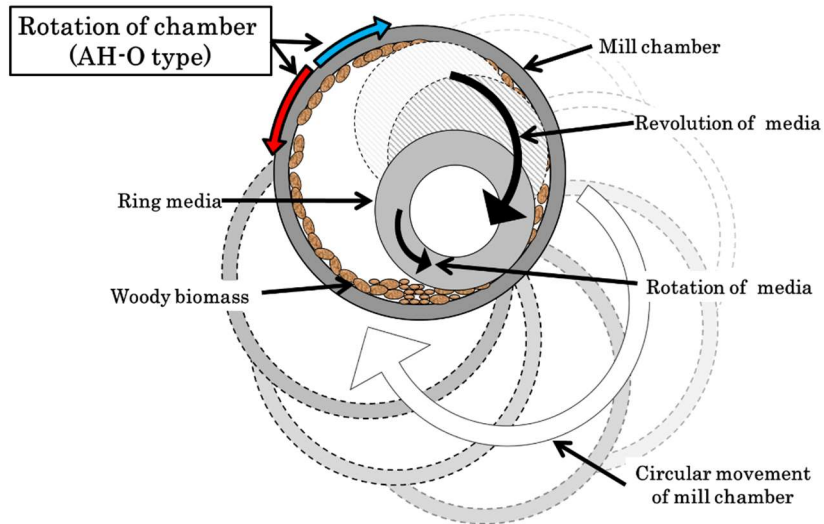


Fig.3-1 Pulverization behavior of rotating mill chamber of vibration mill with ring media.

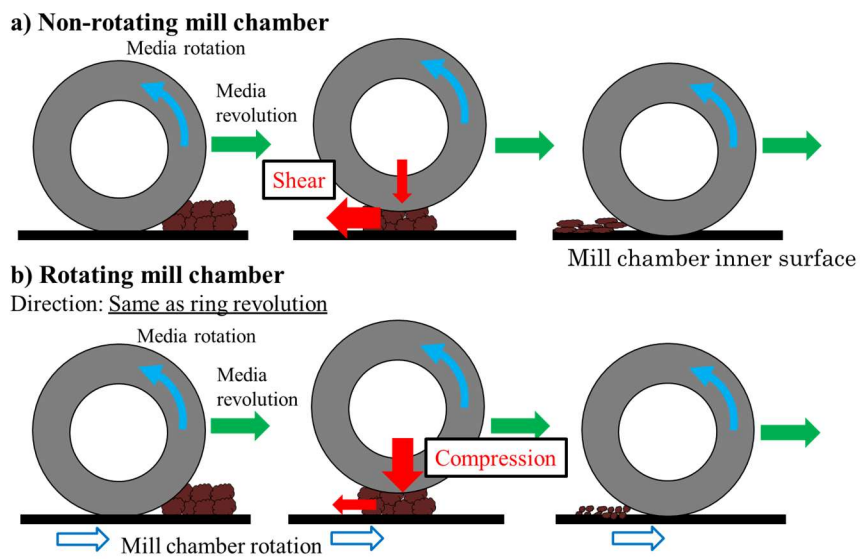


Fig3-2 Schematic image of shear state change by mill chamber rotation in AH-O type pulverization: (a)Non-rotating mill chamber model, (b)Rotating with same direction as ring revolution model.

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 接触応力とせん断角速度の定義

圧縮状態の指標は、粉碎媒体の円運動による遠心力で被粉碎物を圧縮する時の圧力と考えヘルツの接触応力により定義した。図 3-3 にリング媒体の接触状態の模式図と各種パラメータを示す。粉碎における粉碎媒体と被粉碎物の接触が、円筒状の粉碎容器の内壁と円形の粉碎媒体の接触と等価であると仮定すると、ヘルツの接触応力理論から円柱と凹円面の接触とみなせるため、接触面中心に生じる最大応力(接触応力) $p$ [MPa]は式(3-1)から求められる[9]。

$$p = \sqrt{\frac{1}{\pi} \left( \frac{r_c - r_m}{r_m r_c} \right) \frac{\frac{F_c}{l}}{\left( \frac{1 - \nu_m^2}{E_m} + \frac{1 - \nu_c^2}{E_c} \right)}} \quad (3-1)$$

ここで、 $r_m$  は粉碎媒体の半径[mm]、 $r_c$  粉碎容器の半径[mm]、 $l$  は粉碎媒体の厚み[mm]、 $\nu_m$  は粉碎媒体のポアソン比、 $\nu_c$  は粉碎容器のポアソン比、 $E_m$  は粉碎媒体の縦弾性係数[MPa]、および  $E_c$  は粉碎容器の縦弾性係数[MPa]である。式(3-1)における粉碎力  $F_c$  は粉碎媒体の公転運動で生じる遠心力[N]として式(3-2)から求めた。

$$F_c = \frac{mr\omega^2}{1000} \quad (3-2)$$

ここで  $m$  は粉碎媒体一枚の質量[kg]、 $r$  は粉碎媒体の公転半径[mm]、および  $\omega$  は粉碎媒体の角速度(粉碎容器の円運動の角速度)[rad/s]である。

せん断状態の指標は、粉碎容器の回転運動によりせん断状態が変化することから、被粉碎物から見た粉碎媒体の速度がせん断作用を代表するものと考え、粉碎容器と粉碎媒体の相対速度として定義した。その相対速度をせん断角速度  $\omega_s$  として式(3-3)から求めた。

$$\omega_s = \frac{2\pi}{60} (N_m - N_c) \quad (3-3)$$

ここで、 $N_m$  は粉碎容器の円運動の回転速度[ $\text{min}^{-1}$ ]、 $N_c$  は粉碎容器の円運動の方向を正とした粉碎容器の回転運動の回転速度[ $\text{min}^{-1}$ ]である。このせん断角速度  $\omega_s$  が大きいほど粉碎では相対的にせん断作用が粉碎物に大きく作用する。

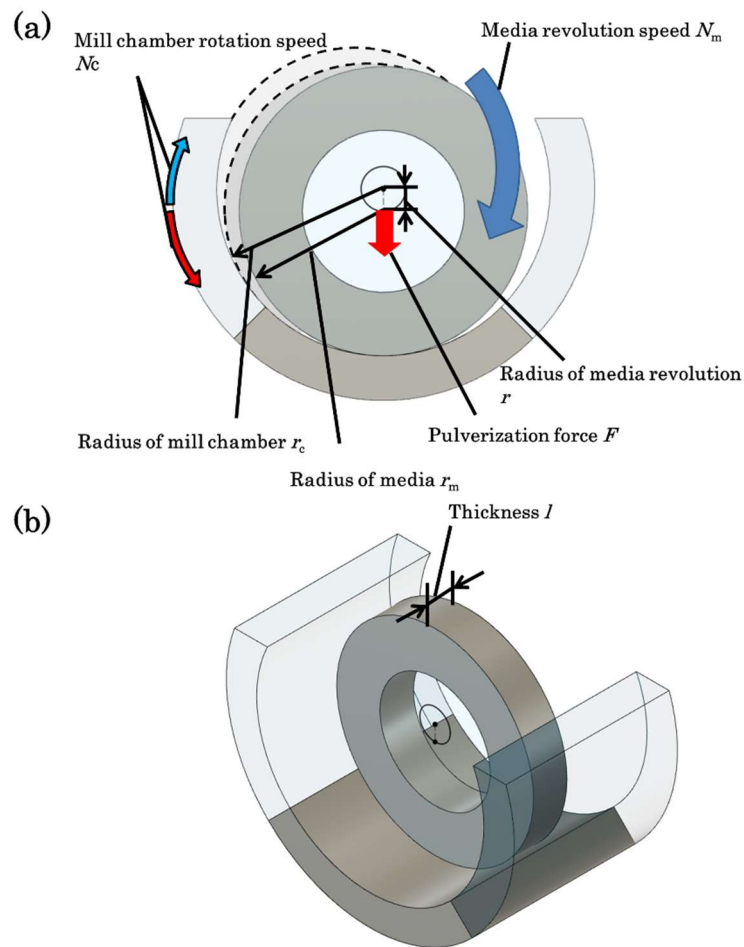


Fig.3-3 Schematic diagram of contact condition and variables in vibration mill with ring media:

(a)Front view, (b)Oblique view.

### 3.2.2 接触応力条件およびせん断角速度条件の設定

接触応力とせん断角速度の条件を、2章の実験に用いたHV30型での粉砕とAH-O型での粉砕における粉砕条件から求めた接触応力とせん断角速度を参考に設定した。表3-1にHV30型での粉砕とAH-O型での粉砕の粉砕容器と粉砕媒体の諸元と各粉砕条件での接触応力とせん断角速度の値を示す。HV30型の粉砕容器および粉砕媒体は炭素鋼製で縦弾性係数を $2.1 \times 10^5$  MPa, ポアソン比を0.3として, 接触応力を算出するとHV30型では38 MPaであった。AH-O型の粉砕容器はアルミナ製で縦弾性係数を $3.5 \times 10^5$  MPa, ポアソン比を0.23, 粉砕媒体はアルミニウム合金製で縦弾性係数を $7.0 \times 10^4$  MPa, ポアソン比を0.33として, 接触応力を計算するとAH-O型では22 MPaであった。このHV30型とAH-O型での接触応力と本実験で使用する粉砕容器と粉砕媒体の構成を考慮して, 接触応力は27 MPa, 34 MPa, および42 MPaに設定した。また, せん断角速度は

HV30 型では 168 rad/s, AH-O 型では 156 rad/s であった. このせん断角速度と AH-O 型で付与できる粉砕容器の回転速度を考慮して, せん断角速度は 147 rad/s, 156 rad/s, および 168 rad/s に設定した.

Table 3-1 Parameters of HV30 type and AH-O type mill chamber and media.

Mill type	HV30	AH-O
Inner diameter (radius $r_c$ ) [mm]	278(139)	85(42.5)
Young's modulus $E_c$ [MPa]	$2.1 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$
Poisson's ratio $\nu_c$	0.3	0.23
<b>Media</b>		
Weight $m$ [kg]	3	0.075
Outer diameter (radius $r_m$ ) [mm]	252(126)	60(30)
Thickness $l$ [mm]	21	10
Young's modulus $E_m$ [MPa]	$2.1 \times 10^5$	$7.0 \times 10^4$
Poisson's ratio $\nu_m$	0.3	0.33
Radius of media revolution $r$ [mm]	13	12.5
<b>Vibration mill</b>		
Angular velocity of media $\omega_m$ [rad/s]	168	157
Angular velocity of chamber $\omega_c$ [rad/s]	-	1
<b>Calculated value</b>		
Pulverization force $F$ [N]	1095	23
Contact stress $p$ [MPa]	38	22
Shear angular velocity $\omega_s$ [rad/s]	168	156

### 3.2.3 装置概要と粉砕条件

本実験では, スギチップを衝撃式粉砕乾燥装置(KDS-2, スチールプランテック)で粉砕し含水率を 15%以下にしたものを 100  $\mu\text{m}$  以下に分級したスギ粗粉末 100 g を粉砕試料として用いた.

図 3-4 に本実験で用いた粉砕容器と粉砕媒体の概要図を示す. 粉砕容器は炭素鋼製で内径が 142 mm, 奥行きが 213 mm の寸法を有している. この粉砕容器に炭素鋼製で外

径 123 mm で厚み 21 mm を基本として、内径をそれぞれ、内径なし、69 mm および 94 mm とすることで粉砕媒体の質量を変化させた粉砕媒体 9 枚を 1 セットとして装填した。この粉砕媒体の内径の値は式(3-1)および式(3-2)で検討した接触応力が、粉砕容器の円運動の速度を  $1500 \text{ min}^{-1}$  としたときに得られる質量となるように計算したものである。これらの粉砕容器と粉砕媒体を用いて AH-O 型粉砕装置で粉砕試験を行った。AH-O 型粉砕装置の概要は 2 章 2 節の図 2-3 の通りである。

表 3-2 に粉砕容器および粉砕媒体の諸元と接触応力をまとめて示す。粉砕媒体の内径をそれぞれ 94 mm, 69 mm および内径なしに設定し、粉砕媒体の質量をそれぞれ 0.81 kg, 1.33 kg および 1.96 kg と変化させることで、接触応力をそれぞれ、27 MPa, 34 MPa, および 42 MPa とした。せん断角速度は粉砕容器の円運動の速度を  $1500 \text{ min}^{-1}$  としたときに、粉砕容器の円運動の方向と同方向を正として、粉砕容器にそれぞれ  $100 \text{ min}^{-1}$ ,  $10 \text{ min}^{-1}$  および  $-100 \text{ min}^{-1}$  の回転運動を加えることによって、それぞれ 147 rad/s, 156 rad/s および 168 rad/s とした。表 3-3 に本実験での粉砕条件を示す。各接触応力条件、各せん断角速度条件でそれぞれ 20 min, 40 min および 60 min 粉砕した。また、粉砕後、磁石にて鉄粉を除去したのち  $500 \mu\text{m}$  以下に分級し、未粉砕物を取り除いた。

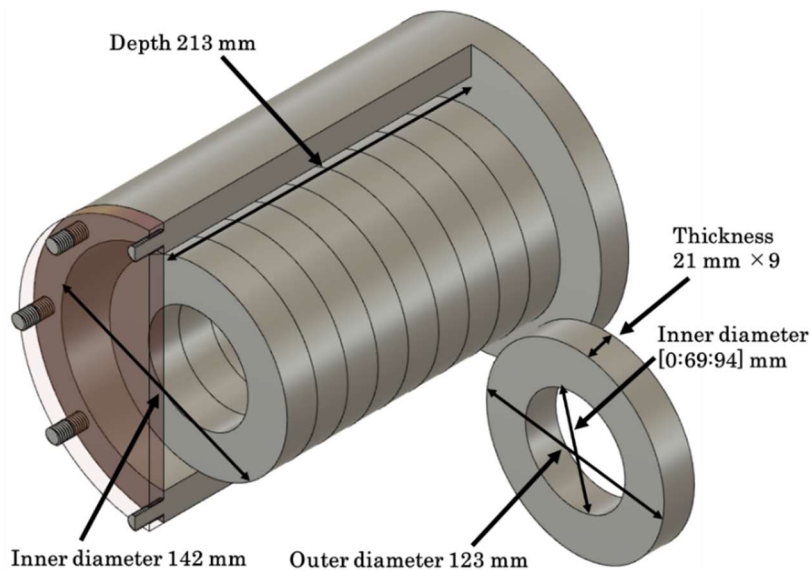


Fig.3-4 Schematic image of AH-O type vibration mill chamber.

Table 3-2 Parameters of the mill chamber and media used to set the contact stress.

<b>Mill chamber</b>			
Inner diameter (radius $r_c$ ) [mm]	142 (71)		
Young's modulus $E_c$ [MPa]	$2.1 \times 10^5$		
Poisson's ratio $\nu_c$	0.3		
<b>Media</b>	Light ring	Medium ring	Disk
Inner diameter [mm]	94	69	-
Weight $m$ [kg]	0.81	1.33	1.96
Outer diameter (radius $r_m$ ) [mm]	123 (61.5)		
Thickness $l$ [mm]	21		
Young's modulus $E_m$ [MPa]	$2.1 \times 10^5$		
Poisson's ratio $\nu_m$	0.3		
Radius of media revolution $r$ [mm]	9.5		
<b>Vibration mill</b>			
Angular velocity of media $\omega$ [rad/s]	157.1		
<b>Calculated value</b>			
Pulverization force $F$ [N]	190	312	459
Contact stress $p$ [MPa]	27	34	42

Table 3-3 Pulverization parameters.

Media	Contact stress $p$ [MPa]	Shear angular velocity $\omega_s$ [rad/s]	Pulverization time [min]
Light ring	27		
Medium ring	34	147, 156, 168	20, 40, 60
Disk	42		

### 3.2.4 粉砕粉末の分析方法

粉砕粉末の評価として酵素糖化率，メディア径および，灰分を調査した．酵素糖化率は，セルラーゼ酵素(メイセラーゼ，Meiji Seika ファルマ)を 10 FPU/g-biomass の酵素活性で，2章2節に述べた手法を用いて測定した．メディア径，灰分は2章2節と同

様の測定条件および手法で評価した。

粉碎粉末の X 線回折パターンおよび緩和時間  $T_{1H}$  は 2 章 2 節と同様の XRD 測定、固体 NMR 測定および手法を用いて、 $CrI$  とドメインサイズをそれぞれ求めた。そして、接触応力とせん断角速度が  $CrI$  とドメインサイズに与える影響を調査することで、マイクロフィブリル束の構造変化および化学結合の変化を議論した。これらより、リング媒体利用粉碎がもたらすメカノケミカル現象を明らかにする。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 酵素糖化率とメディアン径および灰分

図 3-5 に粉碎粉末の酵素糖化率を示す。スギ粗粉末の酵素糖化率は 20%であったのに対して、粉碎時間の経過とともにすべての条件で酵素糖化率が向上した。60 min の粉碎で到達した酵素糖化率に着目すると、接触応力を 27 MPa または 34 MPa とした粉碎粉末では 50%以上となったが、42 MPa とした粉碎粉末では酵素糖化率が 40%程度と 10 ポイント程低い。この結果は接触応力の大きさによって酵素がアクセスできる表面積の増大に寄与するマイクロフィブリル束もしくはマイクロフィブリルの構造変化が異なっていることを示唆している。すなわち、接触応力を 42 MPa とした粉碎で生じたマイクロフィブリルの構造変化は、酵素糖化率が高くなった接触応力を 27 MPa あるいは 34 MPa とした粉碎で生じた構造変化と比較して酵素が吸着できる表面積の増大に寄与しにくい、あるいはその構造変化の程度が小さかったと考えられ、接触応力の大きさがメカノケミカル現象および酵素糖化率に影響を及ぼしていると推測できる。

図 3-6 に粉碎粉末のメディアン径を示す。スギ粗粉末のメディアン径は約 40  $\mu\text{m}$  であったのに対して、粉碎粉末のメディアン径は粉碎時間の経過とともに上昇する傾向にあり、60 min の粉碎ではすべての条件でスギ粗粉末のメディアン径よりも大きい値を示した。この結果から、粉碎時間の経過とともに凝集が生じていることが確認できる。特に、接触応力を 34 MPa としてせん断角速度が 168 rad/s の条件で 60 min 粉碎した粉末では、メディアン径が 100  $\mu\text{m}$  以上と大きな凝集粒子が形成している。しかし、同じ接触応力条件またはせん断角速度条件では 100  $\mu\text{m}$  程度のメディアン径は確認できなかった。そのため、粉碎粉末の凝集の発生と接触応力およびせん断角速度との間には関係がないものと考えられる。



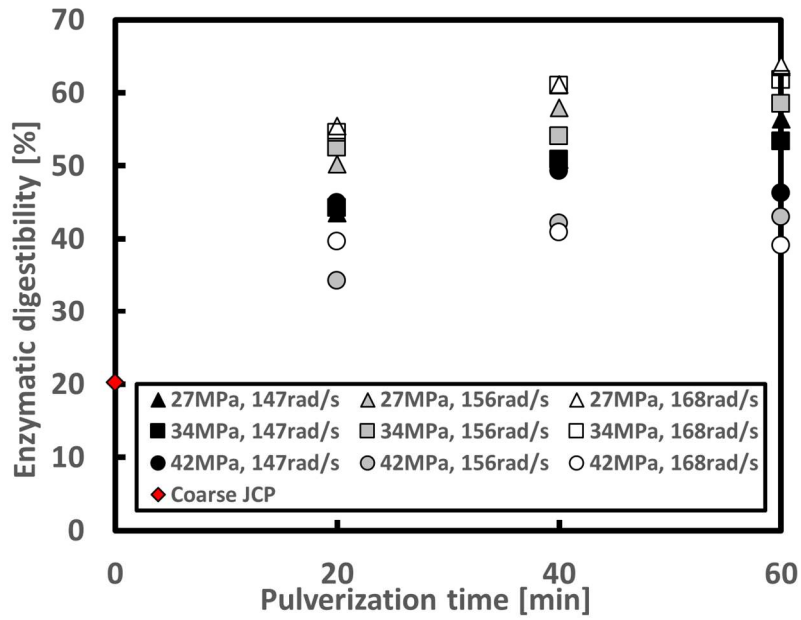


Fig.3-5 Enzymatic digestibility of pulverized JCP.

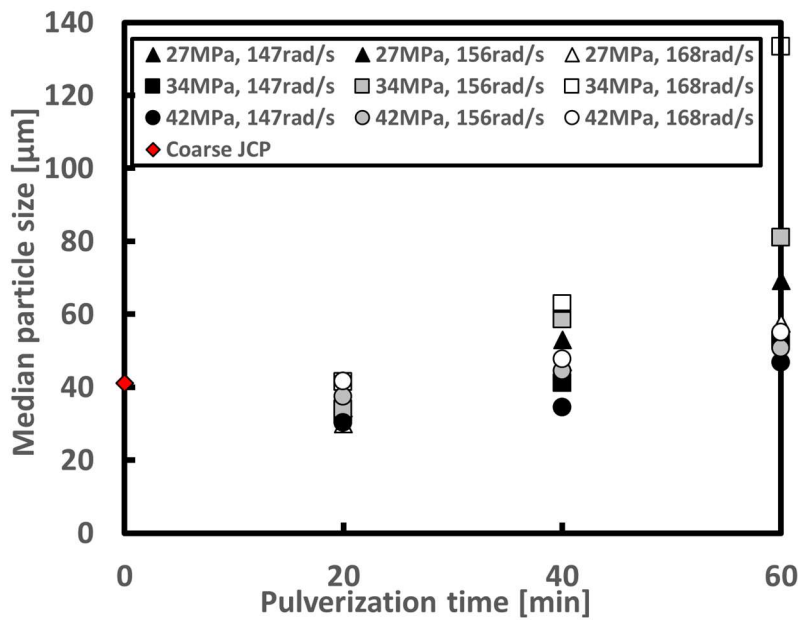


Fig.3-6 Median particle size of pulverized JCP.

図 3-7 に粉砕粉末の灰分を示す。スギ粗粉末の灰分は約 0.7%であったのに対し、接触応力を 34 MPa または 42 MPa として粉砕した粉末の灰分は粉砕時間の経過とともに増加する傾向にあり、60 min では 1.2%以上になった粉砕粉末も確認できる。この灰分増加の主な要因は、粉砕で生じた炭素鋼製の粉砕媒体の摩耗粉であると考えられる。粉砕粉末のメディアン径は、粉砕時間が長くなるほど凝集し大きくなる傾向にあることから、粉砕媒体の摩耗粉は凝集粒子内に混練されていると推測される。そのため、接触応力を 34 MPa または 42 MPa と設定した粉砕で得られた粉砕粉末に含まれている摩耗粉は磁石で除去できず、粉砕粉末中に摩耗粉が残存していると考えられる。固体 NMR 測定では磁性を有する炭素鋼の摩耗粉の影響をできる限り排除する必要があるため、灰分が 1.2%以上となる粉砕粉末は除いて測定を実施した。

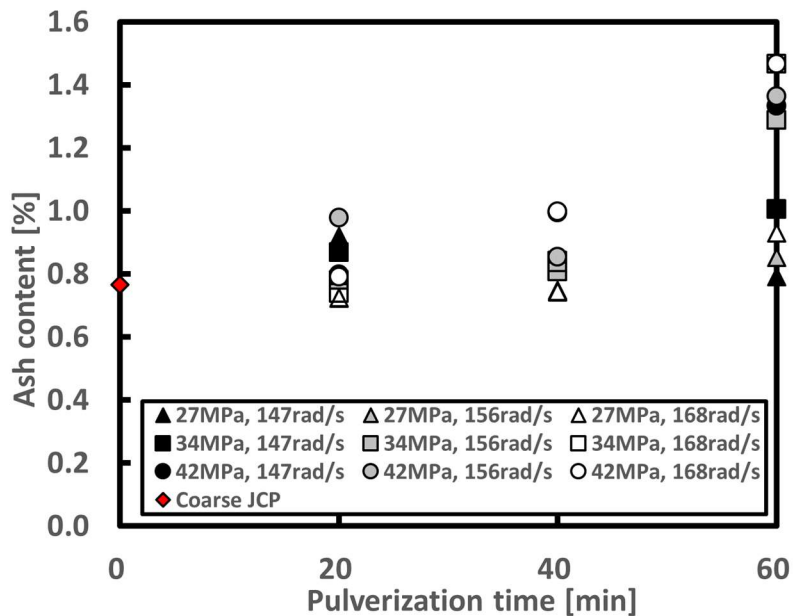


Fig.3-7 Ash content of pulverized JCP

### 3.3.2 接触応力とメカノケミカル現象の関係

図 3-8 に各せん断角速度条件での接触応力と  $CrI$  の関係を示す。なお、プロット内の赤い細線は、スギ粗粉末の  $CrI$  を示している。スギ粗粉末の  $CrI$  は 37%であったのに対して、粉碎粉末の  $CrI$  は、すべての条件で粉碎時間の経過とともにスギ粗粉末の  $CrI$  より減少した。その  $CrI$  はせん断角速度の条件によらず、粉碎時間が 20 min あるいは 40 min で最小をとり、60 min では増加する傾向にある。この 60 min の粉碎での  $CrI$  の増加は、2 章の実験結果でも同様に確認できる。この粉碎時間の経過に伴う結晶性の変化の要因としては、2 章 4 節で述べたようにセルロースの再結晶化や相転移の他、ヘミセルロースおよびリグニン成分の構造変によるものも考えられる。そのため、粉碎時間の経過に伴うセルロース結晶の変化に関して、セルロース以外の成分の構造変化を踏まえてより詳細な検討が必要と考える。粉碎時間の経過による  $CrI$  の増加現象を除いて接触応力と  $CrI$  の関係性に注目すると、各せん断角速度の条件で接触応力が小さいほど粉碎で到達する  $CrI$  が小さい。

図 3-9 に各せん断角速度の条件で到達した最小の  $CrI$  について接触応力を用いて線形近似した図を示す。接触応力と  $CrI$  の近似曲線における決定係数  $R^2$  は 0.907 で、接触応力が 27 MPa から 42 MPa の間では、接触応力と粉碎で到達した最小の  $CrI$  との間に良好な線形関係が確認できる。加えて、その相関係数  $R$  は 0.952 で強い正の相関を示し、接触応力が 27 MPa と 42 MPa では 10 ポイント以上の明らかな差が生じる。したがって、接触応力が 27 MPa から 42 MPa の間では、接触応力を小さくした粉碎の方がセルロースの結晶性を低下させやすいことが明らかとなった。すなわち、セルロースの結晶性を低下させる要因となるマイクロフィブリル内のセルロース分子鎖の分子鎖間および分子鎖内での水素結合の乱れを生じさせやすいことが示唆された。

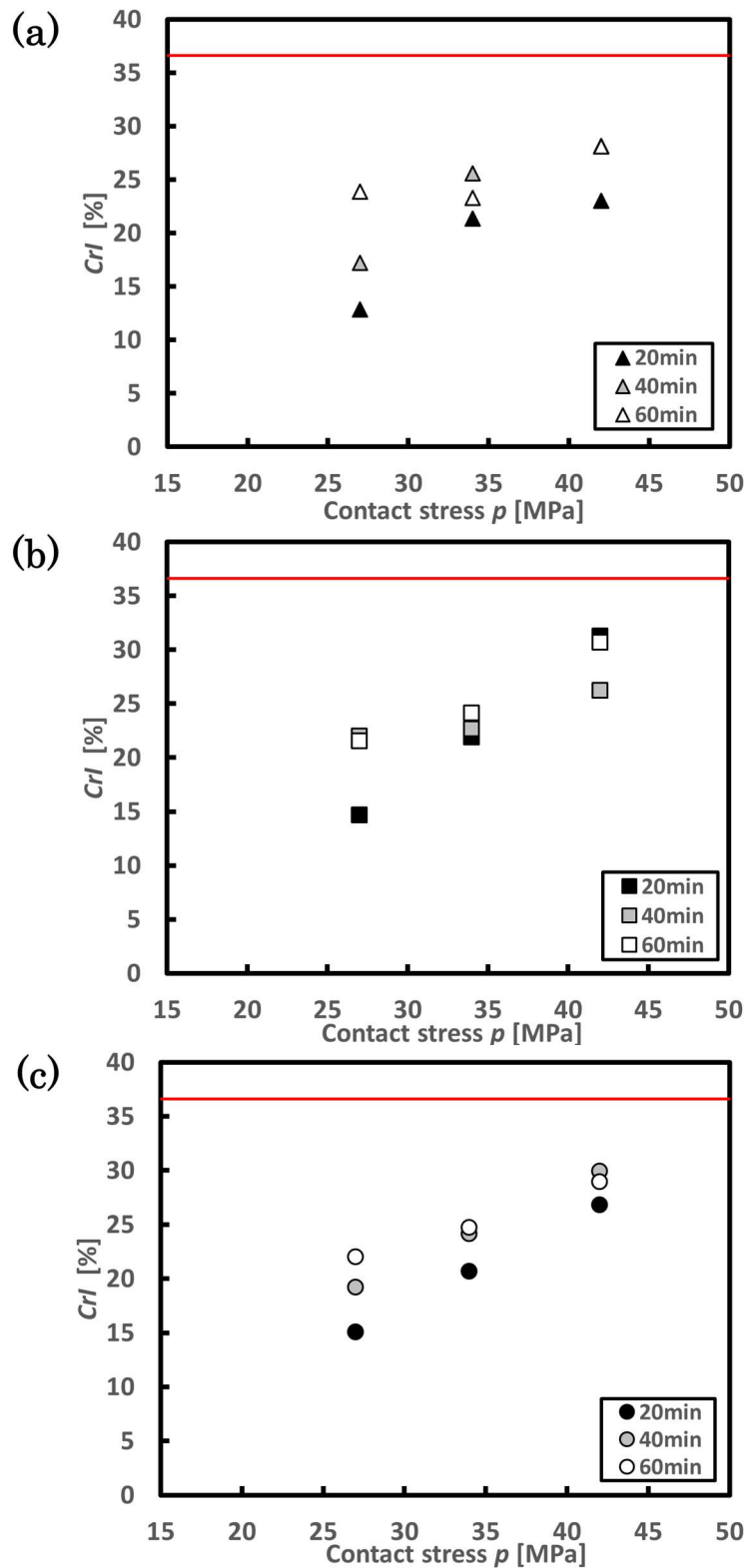


Fig.3-8 Relationship between contact stress  $p$  and  $CrI$  in different shear angular velocity  $\omega_s$ : (a)147 rad/s, (b)156 rad/s, and (c)168 rad/s. A narrow line in a plot area shows value of Coarse JCP.

JCP.

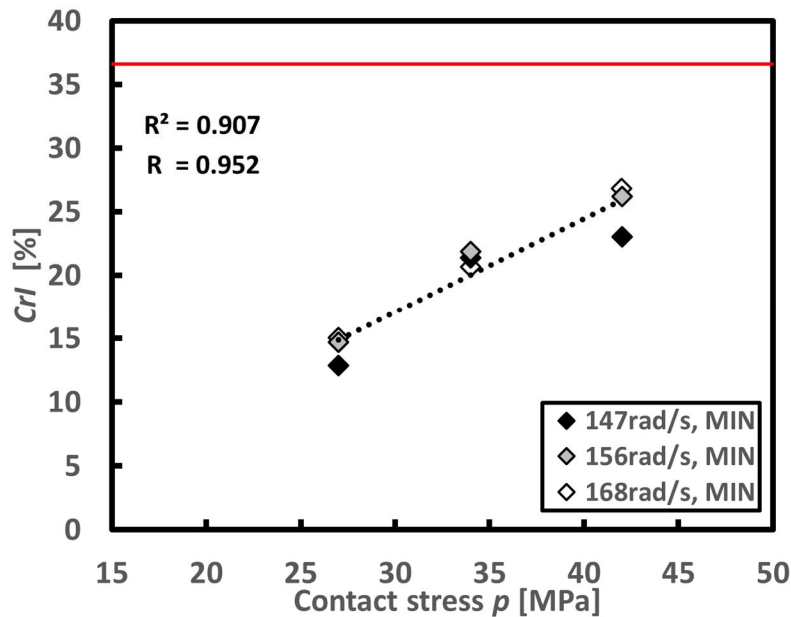


Fig.3-9 Approximate line of contact stress  $p$  and minimum  $CrI$ .

図 3-10 に各せん断角速度の条件での接触応力とドメインサイズの関係を示す。プロット内の赤い細線はスギ粗粉末のドメインサイズを示したものである。スギ粗粉末のドメインサイズは 19 nm であったのに対して、粉碎粉末のドメインサイズはすべての条件で粉碎時間の経過とともに減少した。そして、同じ粉碎時間では、接触応力が大きい粉碎ほどドメインサイズが小さい。

図 3-11 に各せん断角速度の条件において 40 min 粉碎した粉末のドメインサイズについて接触応力を用いて線形近似した図を示す。接触応力とドメインサイズの近似曲線における決定係数  $R^2$  は 0.765 で、接触応力が 27 MPa から 42 MPa の間では、接触応力とドメインサイズとの間に良好な線形関係が確認できる。加えて、その相関係数  $R$  は -0.874 と強い負の相関を示し、27 MPa と 42 MPa ではドメインサイズに 5 nm 程度の明らかな差が生じる。したがって、接触応力が 27 MPa から 42 MPa の間では、接触応力を大きくした粉碎の方がドメインサイズの減少が生じやすいことが明らかとなった。

以上の接触応力と  $CrI$  およびドメインサイズの関係について、2 章で評価した HV30 型と AH-O 型での粉碎の結果を確認すると、HV30 型粉碎では接触応力が 38 MPa でありドメインサイズの顕著な減少がみられ  $CrI$  の変化は小さい。一方で、AH-O 型粉碎では接触応力が 22 MPa でありドメインサイズが一定で  $CrI$  の顕著な減少がみられた。このことから、接触応力で  $CrI$  とドメインサイズの変化を整理できることが示唆された。

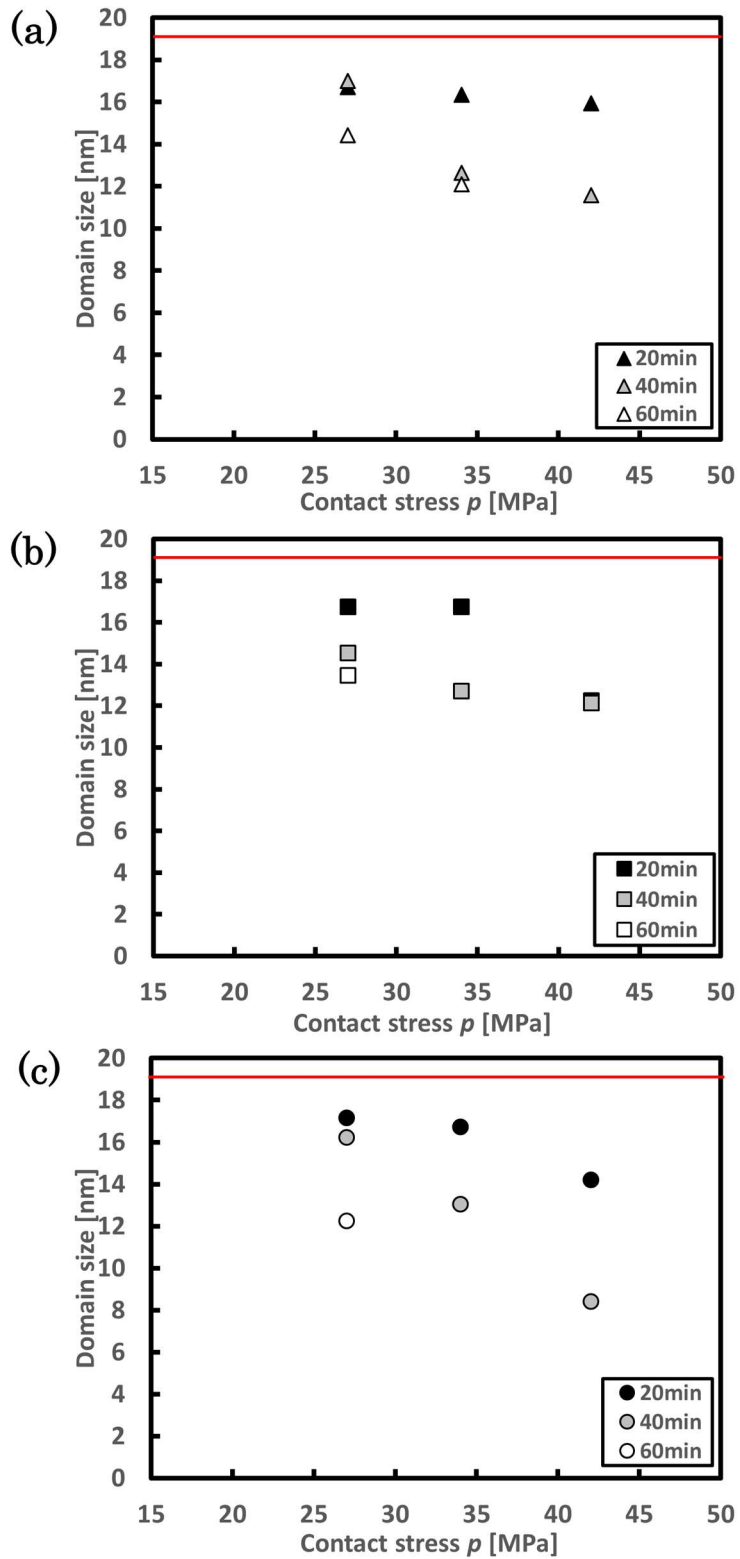


Fig.3-10 Relationship between contact stress  $p$  and domain size in different shear angular velocity  $\omega_s$ : (a)147 rad/s, (b)156 rad/s, and (c)168 rad/s. A narrow line in a plot area shows value of coarse JCP.

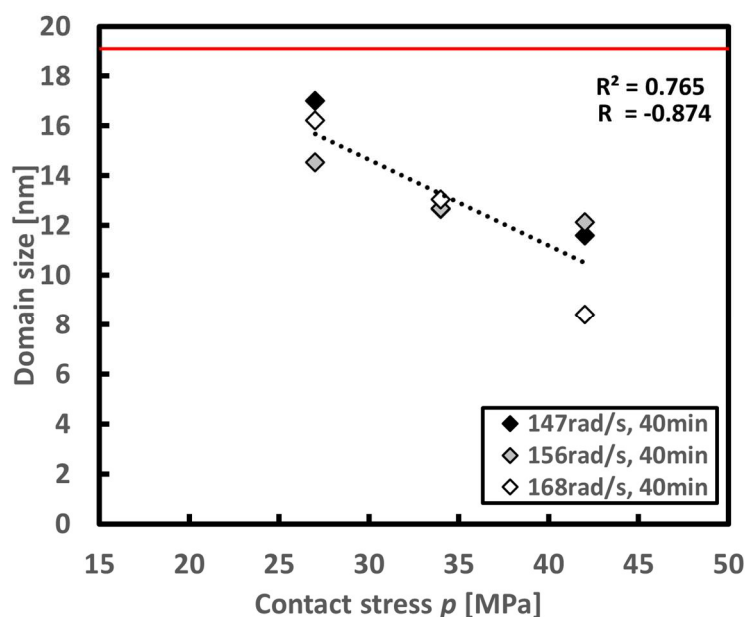


Fig.3-11 Approximate line of contact stress  $p$  and domain size at 40 min pulverization.

### 3.3.3 せん断角速度とメカノケミカル現象の関係

図 3-12 に各接触応力の条件におけるせん断角速度と  $CrI$  の関係を示す。図からは、せん断角速度が 147 rad/s から 168 rad/s の範囲で、同じ粉砕時間では同程度の  $CrI$  を示すことが確認できる。図 3-13 に各接触応力の条件で到達した最小の  $CrI$  についてせん断角速度を用いて線形近似した図を示す。接触応力の大きさによって粉砕で到達する  $CrI$  は大きく異なっていたため、決定係数  $R^2$  は 0.020 と近似できなかった。そして、相関係数  $R$  は 0.140 であったことから、せん断角速度と  $CrI$  には明確な相関関係は確認できない。このことから、せん断角速度がセルロースの結晶性に与える影響は接触応力よりも小さいことは明らかである。

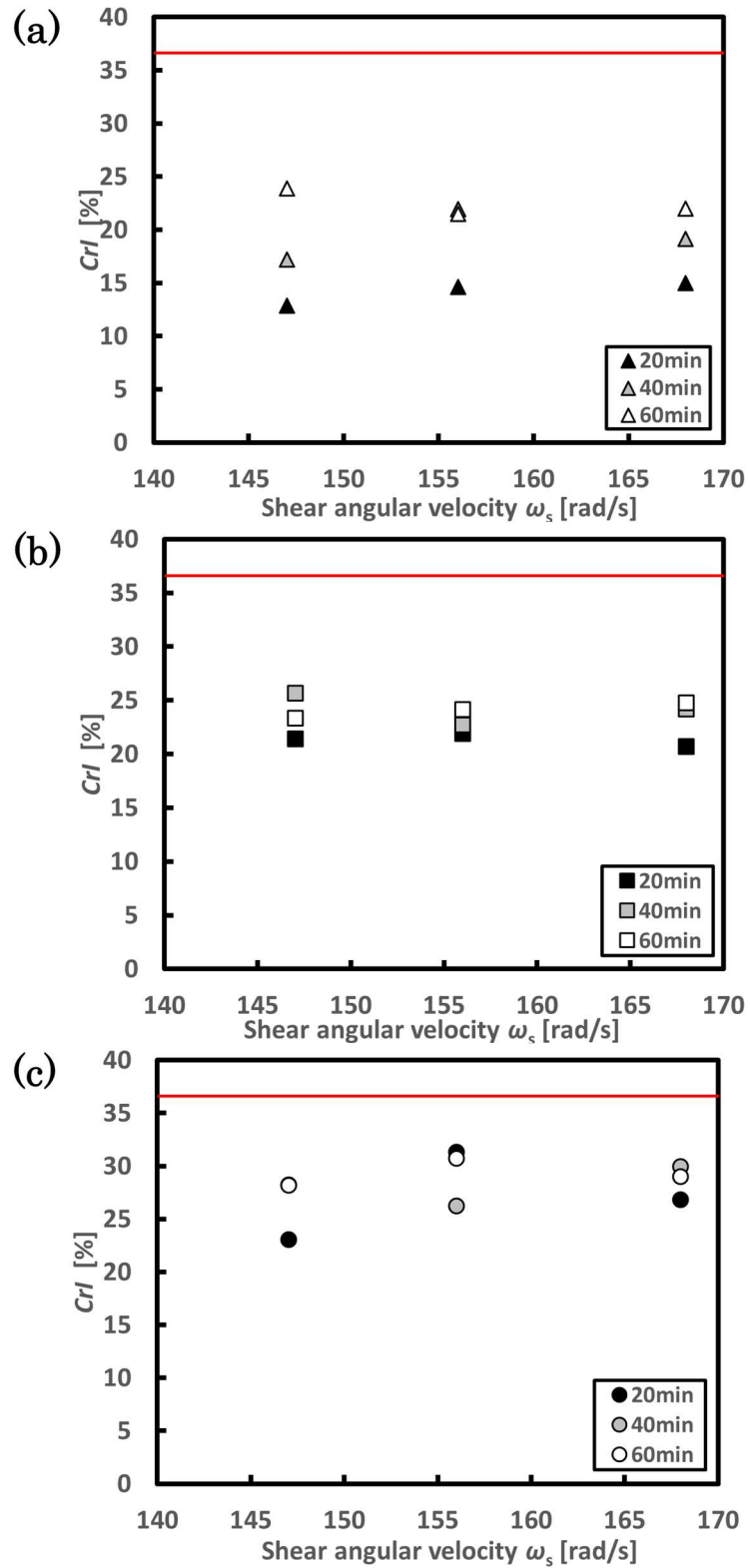


Fig.3-12 Relationship between shear angular velocity  $\omega_s$  and  $CrI$  in different contact stress  $p$ : (a)27 MPa, (b)34 MPa, and (c)42 MPa. A narrow line in a plot area shows value of coarse JCP.



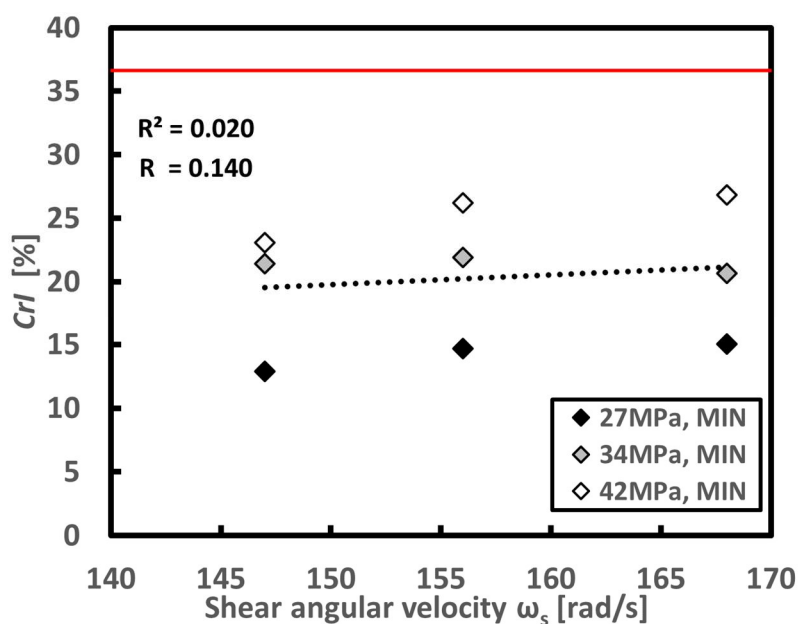


Fig.3-13 Approximate line of shear angular velocity  $\omega_s$  and minimum  $CrI$ .

図 3-14 に各接触応力の条件におけるせん断角速度とドメインサイズの関係を示す。こちらについても、せん断角速度と  $CrI$  の関係と同様に、せん断角速度が 147 rad/s から 168 rad/s の範囲では、同じ粉砕時間では同程度のドメインサイズを示すことが確認できる。図 3-15 に各接触応力の条件で 40 min 粉砕した粉末のドメインサイズについてせん断角速度を用いて線形近似した図を示す。接触応力の大きさによってドメインサイズが大きく異なっており、決定係数  $R^2$  が 0.041 と十分に近似できなかった。そして、相関係数  $R$  は -0.202 であったことから、せん断角速度とドメインサイズには明確な相関は確認できない。このことから、せん断角速度がドメインサイズに与える影響は接触応力よりも十分に小さいことは明らかである。

以上より、せん断角速度が  $CrI$  とドメインサイズの変化に与える影響は小さいことが示された。

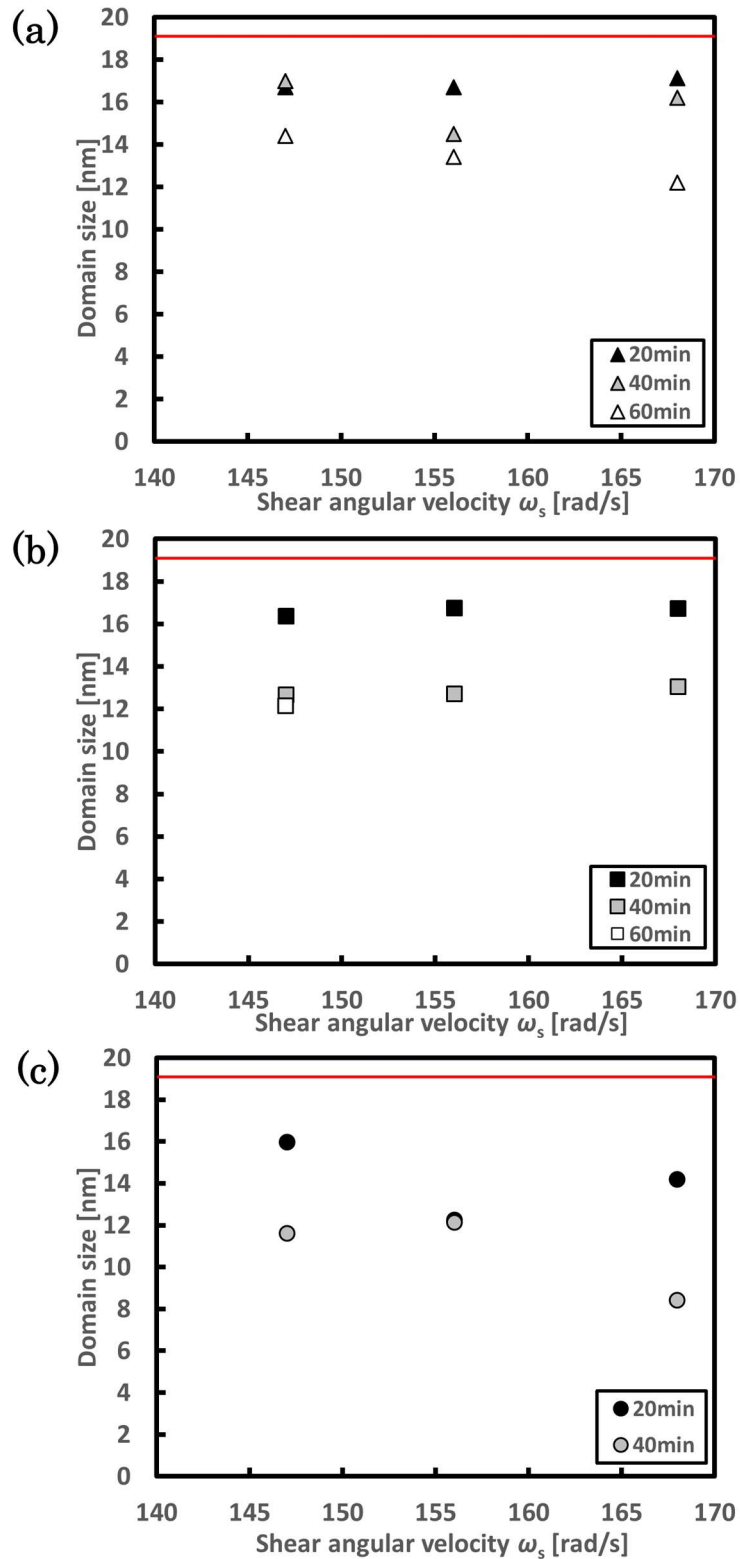


Fig.3-14 Relationship between shear angular velocity  $\omega_s$  and domain size in different contact stress  $p$ : (a)27 MPa, (b)34 MPa, and (c)42 MPa. A narrow line in a plot area shows value of coarse JCP.

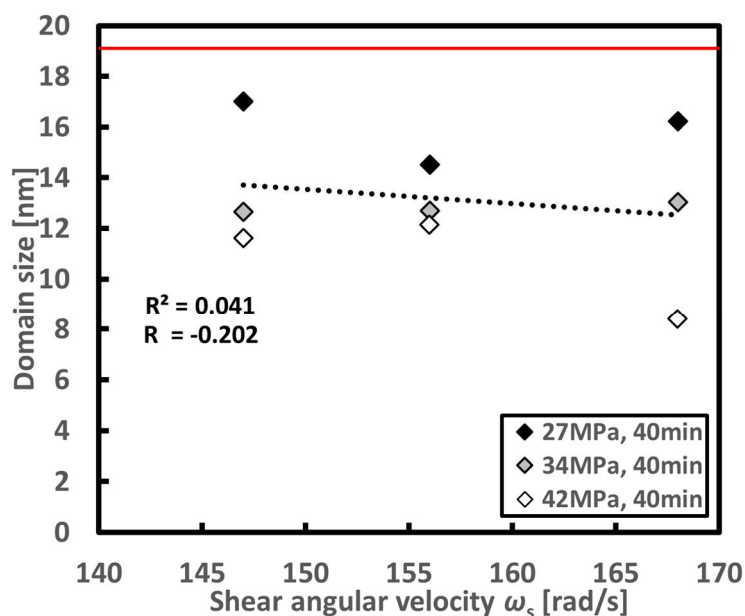


Fig.3-15 Approximate line of shear angular velocity  $\omega_s$  and domain size at 40 min pulverization time.

### 3.4 接触応力を用いたメカノケミカル現象の整理

図 3-6 より，メディアン径に及ぼす接触応力とせん断角速度の影響は確認できなかったが，図 3-8 から図 3-15 より，粒子内部の構造変化には接触応力の大きさが影響を及ぼしていることが明らかになった．この接触応力によるマイクロフィブリル束の構造変化を 2 章 4 節の図 2-16 の簡略化したマイクロフィブリル束の模式図を用いて整理した．

図 3-16 にリング媒体利用粉砕時の接触応力の大きさの違いによるマイクロフィブリル束に生じる構造変化の模式図を示す．接触応力の大きい粉砕では，ドメインサイズが大きく減少しながらも  $CrI$  の減少幅は小さい．ドメインサイズが大きく減少したことから，図 3-16(A)のようにマイクロフィブリル束もしくはマイクロフィブリルの幅方向で微細化現象が生じていると推測される．ここで，セルロース分子鎖間と分子鎖内の水素結合を示すセルロースの結晶性の指標である  $CrI$  は粉砕後も維持していることから，そのドメインサイズの減少はマイクロフィブリル内のセルロース分子鎖シート間でのファンデルワールス力と疎水的な相互作用の乱れによるものであり，その分子鎖シート内における分子鎖間と分子鎖内の水素結合を維持しながらも分子鎖シート面で部分的に剥離する粉砕現象がメカノケミカル現象の主として生じているものと考えられる．

接触応力の小さい粉砕では，ドメインサイズの減少幅は小さいものの， $CrI$  が大きく減少する．この粉砕ではドメインサイズの減少幅が小さいため，図 3-16(B)のようにミ

クロフィブリル束の幅は粉碎前と同程度の大きさを有していると推測される。一方で、 $CrI$ は大きく減少したことから、セルロース分子鎖の分子鎖間および分子鎖内の水素結合が大きく乱れ、セルロース結晶構造が破壊される粉碎現象がメカノケミカル現象の主として生じているものと考えられる。

接触応力の大きさによりメカノケミカル現象が変化する要因を考察すると、接触応力が小さい粉碎では、マイクロフィブリル内におけるセルロース分子鎖シート間のファンデルワールス力と疎水的な相互作用を乱すことはできず、セルロース分子鎖シートを構成するセルロース分子鎖の分子間と分子鎖内の水素結合が乱れ、非晶化すると推測できる。単純な化学結合の強さはセルロース分子鎖シート間に存在するファンデルワールス力よりもセルロース分子鎖シート内の分子鎖間および分子鎖内に存在する水素結合の方が強いが、接触応力の小さい粉碎で比較的強い結合である水素結合が優先的に破壊される要因を次のように考察した。セルロース分子鎖中の O6 位のプロトン(H)の位置には複数の可能性があり、セルロース分子鎖シート面では水素結合様式に乱れ[10]が存在している。この部分的に水素結合が乱れている付近は局所的に結合関係が弱くなっており、粉碎によって転位が生じやすく、その転位が伝播していくことで結晶全体に乱れが生じる。加えて、セルロース分子鎖の分子間・分子内の水素結合の変化とセルロース結晶の強度の関係から考察する。セルロース結晶のもつ分子鎖方向への弾性率である結晶弾性率はセルロース分子鎖内の O3-H $\cdots$ O5 あるいは O2-H $\cdots$ O6 の水素結合の有無によって変化し、分子鎖内の水素結合が切断すると 168-136 GPa から 72-64 GPa と大幅に低下する[3]。このことから、セルロース分子鎖中の O6 のプロトンによって形成されるセルロース分子鎖間の O6-H $\cdots$ O3 の水素結合は、その結晶の強度に寄与しておらず、弱い接触応力でも水素結合の乱れを生じさせやすいものと考えられる。以上より接触応力が小さい粉碎では、もとより水素結合が乱れている付近での転位の発生と伝播ならびにセルロース結晶の強度に寄与していないセルロース分子鎖間の水素結合が乱れる現象が主として生じると推察できる。そして、セルロース分子鎖シート間のファンデルワールス力による結合や疎水的な相互作用を十分に乱すだけの強さの接触応力をリング媒体利用粉碎で与えることができた場合には、マイクロフィブリル束においてセルロース分子鎖シート間が部分的に分離する現象が主として生じ、その分子鎖シート間の結合より強いセルロース分子鎖間とセルロース分子鎖内の水素結合には応力が伝わらず結晶構造が維持していると考えられる。

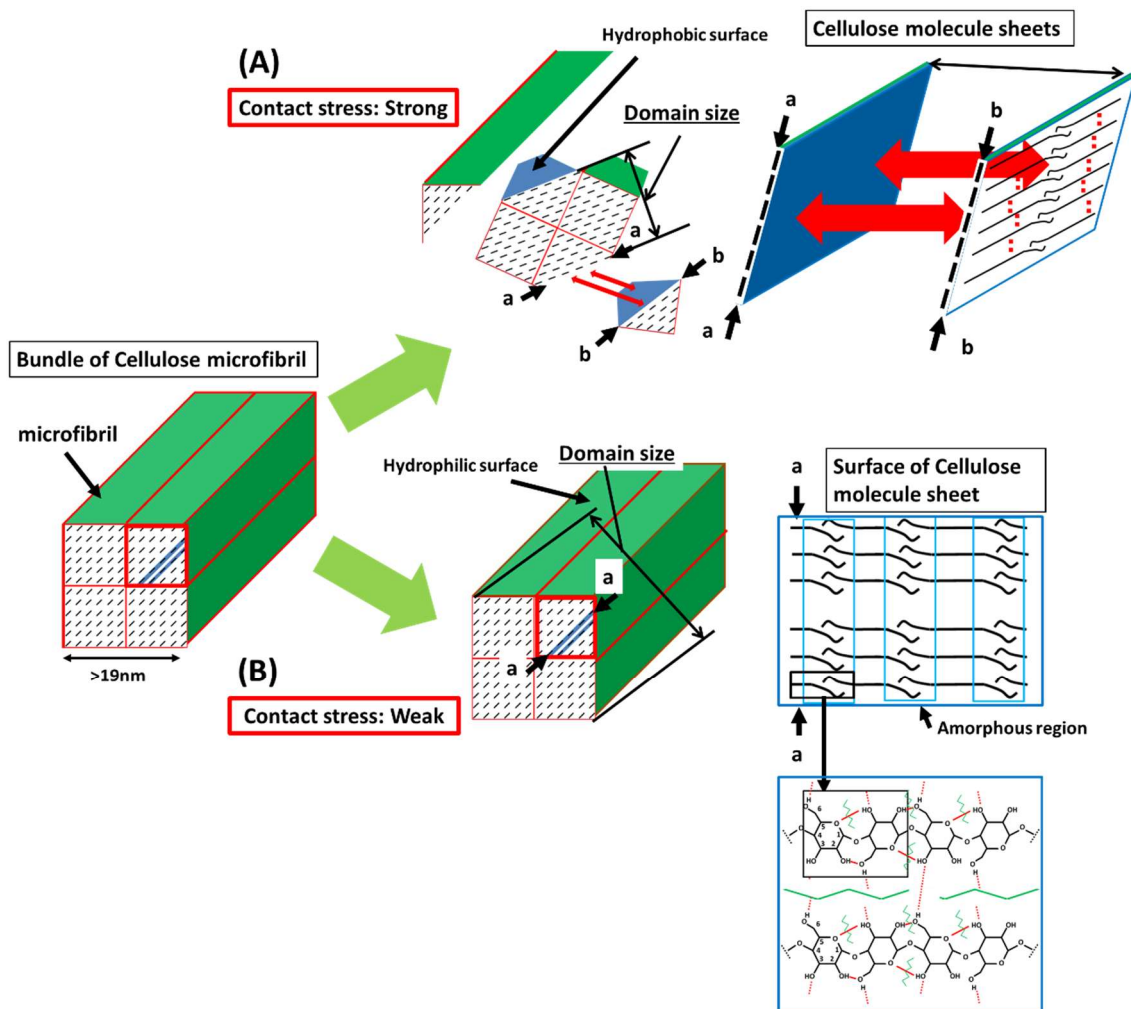


Fig.3-16 Structural change model of cellulose microfibril in different contact stress: (A)Pulverized by strong contact stress, (B)Pulverized by relatively weak contact stress.

### 3.5 接触応力の制御による粉碎粉末の新規材料利用への考察

以上の実験より、リング媒体利用粉碎では接触応力の大きさを変化させることで木質バイオマスにおけるマイクロフィブリル束の構造変化およびその内部の化学結合様式の変化を制御できることを示した。特に、接触応力を大きく設定した粉碎ではマイクロフィブリル束中で、マイクロフィブリルの強度を決定するセルロース分子鎖内の水素結合を保ちながら、分子鎖シート間の部分的な剥離というマイクロフィブリルの微細化を生じさせることが可能であることが明らかになった。このようなセルロースの結晶性を保ちながらマイクロフィブリルのレベルで微細化された材料として、セルロースナノファイバー(CNF)[11]やリグニンが残存したリグノセルロースナノファイバー(LCNF)[12]が知られている。これらのマイクロフィブリルでの微細化されたナノ材料は樹脂と混練することで強化樹脂材料として利用できることが示されている。そのため、本研究で得られたマイクロフィブリルが微細化された粒子も樹脂と混練することで高い樹脂の補強効果が期待できる。また、本研究で生じるマイクロフィブリルの微細化は、セルロース分子鎖シート面のファンデルワールス力や疎水的な相互作用の乱れによって生じるため、セルロース分子鎖シート面がマイクロフィブリル表面に露出することでマイクロフィブリルの一部が疎水化していることが示唆される。このマイクロフィブリルの疎水化により疎水性樹脂との親和性の向上も期待できる。その一方で、リング媒体利用粉碎では接触応力の条件によらず凝集が発生する。この凝集により粒子と樹脂との接触が少なくなり、マイクロフィブリルの微細化した粒子の樹脂混練利用の障害となると考える。

### 3.6 結 言

本章では、リング媒体利用粉砕におけるメカノケミカル現象を明らかにするために、粉砕で加わる力の圧縮、せん断といった力の向きとその大きさに着目して、粉砕による圧縮作用とせん断作用の状態を表す指標として接触応力とせん断角速度を定義して粉砕試験を行い、粉砕粉末の接触応力とせん断角速度が  $CrI$  とドメインサイズの変化に与える影響を調査した。その結果を以下にまとめる。

- 1) 接触応力が 27 MPa から 42 MPa の範囲では、接触応力の大きさと  $CrI$  の減少には強い正の相関を示し、接触応力の大きさとドメインサイズの減少には強い負の相関を示す。
- 2) 接触応力を 27 MPa とした粉砕では、マイクロフィブリル内でセルロース分子鎖シートを構成するセルロース分子鎖の分子鎖間の水素結合と分子鎖内の水素結合の乱れ、セルロースの結晶性の低下が粉砕の主現象として生じる。
- 3) 接触応力を 42 MPa とした粉砕では、マイクロフィブリル内でセルロース分子鎖シートを構成するセルロース分子鎖の水素結合を保ちながら、セルロース分子鎖シート間のファンデルワールス力や疎水的な相互作用の乱れに伴う分離が発生し、マイクロフィブリル束におけるマイクロフィブリルの部分的な剥離が粉砕の主現象として生じる。
- 4) せん断角速度が 147 rad/s から 168 rad/s の範囲では、せん断角速度と  $CrI$ 、およびせん断角速度とドメインサイズの間には明確な相関関係はない。

本章の結果から、接触応力を予め設定することでリング媒体利用粉砕により得られる木質バイオマス粒子におけるマイクロフィブリル束の構造変化を制御することが可能であることが示された。特に、接触応力を大きく設定した粉砕では、マイクロフィブリルの強度を決定するセルロース分子鎖シートの分子鎖間の水素結合を保ちながら、マイクロフィブリル束の部分的な剥離を生じさせることができ、樹脂補強材料などの利用に期待される。その一方で、リング媒体利用粉砕で生じる凝集が材料利用の検討において障害になると考えられた。

## 参考文献

- [1] 荒井康夫, 石膏と石灰, (162), pp.185-194 (1979)
- [2] Page, D.H.; El-Hosseiny, F., *Journal of Pulp and Paper Science*, **9**(4), pp.99-100 (1983)
- [3] 西野孝, 材料, **57**(1), pp.97-103 (2008)
- [4] Karikanta, P., *Acta Universitatis Ouluensis. C, Technica*, ISBN978-952-62-0719-3, Doctoral Dissertation, **516**, (2014)
- [5] Rumpf, H., *Chemie Ingenieur Technik*, **31**(5), pp.323-337 (1959)
- [6] 小波森佳・松本幹治 監修, 「粉体・ナノ粒子の創製と製造・処理技術 基礎物性からプロセス設計の実務・トラブル処理まで」, ISBN978-924728-72-1, テクノシステム, pp.155-156 (2014)
- [7] 伊藤新, 日置進, 栗原正章, 高橋武彦, 坂本宏, 遠田幸生, *Journal of MMIJ*, **123**(8), pp.413-418 (2007)
- [8] 福村卓也, 長田光正, 戸谷一英, 二階堂満, 日本エネルギー学会学会誌, **89**(10), pp.968-974 (2010)
- [9] 強度設計データブック編集委員会編, 「強度設計データブック 修正版」, ISBN4-7853-6901-9, 裳華房, p.1079 (1965)
- [10] 杉山淳司, 堀川祥生, 木材学会誌, **54**(2), pp.49-57 (2008)
- [11] 矢野浩之, 日本画像学会誌, **55**(3), pp.356-360 (2016)
- [12] 遠藤貴士, 紙パ技協誌, **67**(10), pp.1137-1141 (2013)



## 第4章 メカノケミカル現象の制御と化学修飾による凝集の抑制

### 4.1 緒言

3章より、リング媒体利用粉砕では接触応力の大きさを変えることで粉砕後のマイクロフィブリル束の構造変化を制御できることが明らかになった。そして、接触応力の大きい粉砕では、マイクロフィブリルの強度を決定するセルロース分子鎖内の水素結合を保ちながらも分子鎖シート間の水素結合の乱れを生じさせることができ、マイクロフィブリルが部分的に剥離するようなマイクロフィブリルの微細化が生じることを示した。このマイクロフィブリルの微細化が生じた粉砕粉末と樹脂を混練することで、マイクロフィブリルの高い強度より樹脂中でアンカー効果やマイクロフィブリル同士の相互作用[1]が生じ、得られるウッドプラスチック(WPC)は高強度になると考えられた。したがって、リング媒体利用粉砕でマイクロフィブリルの微細化が生じたスギ粉末は、これまでの酵素糖化利用だけでなく、樹脂と混練する材料としての利用も期待できる。木質バイオマス粉末の樹脂補強材料としての利用は、樹脂材料の一部を木質バイオマスで代替することにより化石燃料由来の樹脂の使用量の削減に寄与できる[2]。しかし、リング媒体利用粉砕では粉砕粉末の凝集を避けられない。凝集した粉砕粉末を樹脂と混練した場合、耐水性や分散性などの品質に悪影響を及ぼすとされている[3]。そのため、リング媒体利用粉砕した木質バイオマス粉末の樹脂補強材料としての利用の検討において、マイクロフィブリルが微細化された粉砕粉末を、凝集を抑制した状態で得ることが必要である。

粉砕で凝集を抑制した微小な粒子を得ることが可能になれば、熱可塑性樹脂と混練し、熱溶解積層方式の3Dプリンタのフィラメントとしても利用できる[4][5]。熱溶解積層方式では、直径1.75 mmあるいは3 mmの樹脂フィラメントを加熱部に送り込み熔融した樹脂をノズル先端から射出して層を造形し、その層を積み重ねることでモデルを製造する。樹脂を射出するノズル先端の穴径は0.1 mmから1.0 mm程度であるため、フィラメントに木質バイオマス粉末を混練して利用する場合には、木質バイオマス粉末がノズル先端で詰まるのを抑えるため、できる限り小さい粒子径の粉末が望まれる[4]。そして、木質バイオマス粉末を混練することで強度が改善したフィラメントの利用が可能になれば、3Dプリント技術を介して、木質バイオマスの粉末をより広い範囲へ応用できると考える。

リング媒体利用粉砕による凝集は、木質バイオマスやセルロースの粉砕に関する先行研究と2章、3章の実験結果から、セルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの各分子中の水酸基の乱れによる粒子間での水素結合の形成と粉砕で粒子に加わる物理的な

力によって粒子同士が押し固められ、練られることで生じると考えた。粒子間での水素結合の形成に関して遠藤ら[6]は、セルロース分子内および分子間の水素結合を切断し、マイクロフィブリルや繊維を膨潤させる溶媒であるジメチルスルホキシド(DMSO)中でセルロース粉末が二次粒子から一次粒子へ分散することを明らかにしており、粉碎で生じる凝集は粒子間で水素結合が生じることで引き起こされると報告している。木質中ではセルロースの他、ヘミセルロースやリグニンの分子構造にも水酸基が存在していることから、木質バイオマスの粉碎における凝集は、セルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの分子に形成されている水素結合の切断と再結合により結合状態が乱れることで生じると考えられる。また、2章の粉碎後の粒子のSEM観察や2章および3章のメディアン径の測定から、球状の凝集粒子の形成とメディアン径の下げ止まりや増加を確認し、粉碎時間の経過とともに粒子が練られる現象が生じていることが示唆されている。以上より、リング媒体利用粉碎における凝集を抑制するためには、粒子が練られることによる凝集と粒子間の水素結合による凝集を低減させる必要がある。粒子が練られることによる凝集の低減に対しては、粉碎時間を短時間にして粉碎媒体と粒子の接触回数を減らすことが有効であると考えられる。そのため、粉碎媒体の接触により粒子が十分に微小化した後、粉碎媒体が粒子を練る現象が顕著となり始める境界で粉碎を終える必要がある。また、水素結合による凝集に対して、水素結合の要因となる水酸基を他の官能基で置換することで水素結合を抑制できると考え、木質バイオマスの化学修飾に着目した。

図4-1に木質バイオマスの化学修飾として広く用いられている無水酢酸と木質バイオマスのアセチル化反応を示す。木質バイオマスは無水酢酸と反応させることで木質バイオマス中の水酸基がアセチル基によって置換(アセチル化)される。このアセチル基は水酸基よりも極性が低いためアセチル化することで分子の極性が低下する。この極性の低下により水素結合の形成が低減されるため、アセチル化によって水素結合による凝集を抑制できると考えた。また、極性の低下は疎水性の樹脂との親和性を向上させる効果も期待できる[7][8]。加えて、アセチル化木質バイオマスは耐熱性[9]が改善することが知られており、高い耐熱性を有する樹脂と混練することも可能になる。このことから木質バイオマスの化学修飾としてアセチル化を検討した。

木質バイオマスをアセチル化する手法として、液中で反応させる液相法[10]、試薬を気体の状態で反応させる気相法[11]、試薬と木質バイオマスを混合して粉碎することで反応させるメカノケミカル法[12]がある。本実験では、粉碎と同時に反応させることが可能なメカノケミカル法に着目した。このメカノケミカル法は、粉碎時に加わる物理的

な力で生じるメカノケミカル現象により木質中の水酸基を活性化させ、粉碎前に試料に添加した試薬のもつ官能基との置換反応を誘起させる手法である。このメカノケミカル法によるアセチル化はボールミルを用いた際には処理時間が 12 h[12]と長時間の処理が必要であるが、リング媒体利用粉碎を用いたメカノケミカル法では、20 min から 60 min 程度の短時間でアセチル化反応を進行させることができる[13][14]。一方で、リング媒体利用粉碎におけるアセチル化は耐熱性の向上を主眼としており、高いアセチル化度の粉碎粉末を得るための検討がなされている。鈴木[13]および茂木[14]は無水酢酸の添加割合を木質バイオマス粉末の乾燥質量に対して 50%以上とする高無水酢酸濃度での処理を検討し、無水酢酸の高濃度化に伴い粉碎効率が低下することを報告している。ここで、水素結合は水酸基と水酸基の間で生じるため、低無水酢酸濃度で水酸基の一部でも極性の低いアセチル基で置換することができれば水素結合の低減につながると考える。そのため、低いアセチル化度であっても水素結合の抑制に効果があると推察した。加えて、低無水酢酸濃度でアセチル化することは、アセチル化反応を短時間で進行させることが可能で、粉碎媒体が粒子を練ることによる凝集の影響も低減できると考えられる。そこで本研究では、無水酢酸を低濃度としたアセチル化処理により、粉碎効率を維持したまま凝集を抑制することを検討した。

実験では、広くアセチル化に用いられている無水酢酸と触媒としてピリジンをを用いた[15-18]。そして、粉碎条件としてマイクロフィブリルの微細化がされる接触応力条件に設定して、無水酢酸とピリジンの添加割合を変化させてアセチル化粉碎した。アセチル化粉碎後、アセチル化の度合はアセチル化に伴う粉末重量の増加率を求めることで評価した。そして、粒度分布測定および SEM 観察を行い、その結果とアセチル化に伴う粉末重量の増加率との関係を調査することでアセチル化による凝集抑制効果を検討した。加えて、固体 NMR 測定および XRD 測定によりマイクロフィブリルの構造変化を調査した。以上の検討によって、粉碎効率を維持しながら短時間でのアセチル化と粉碎(アセチル化粉碎)により凝集を抑制しながらも、マイクロフィブリルが微細化する方法を検討した。

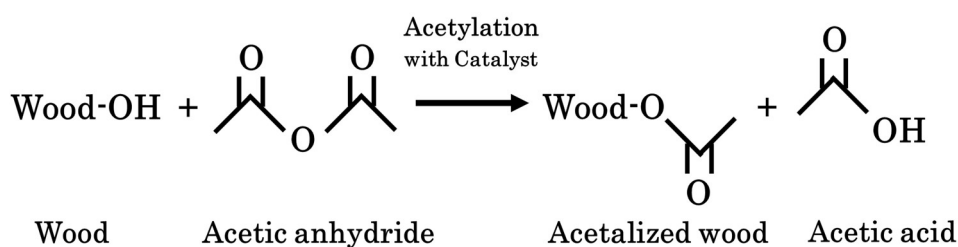


Fig.4-1 Acetylation reaction formula of wood.

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 装置概要および接触応力の設定

3章の実験結果より，せん断角速度はメカノケミカル現象に与える影響が小さいことから，本実験では粉碎容器が回転運動しないリング媒体利用粉碎装置である TR-LM 型粉碎装置を用いた．図 4-2 に TR-LM 型粉碎装置の外観を示す．TR-LM 型粉碎装置は，3章で用いた AH-O 型粉碎装置と同様に粉碎容器とアンバランスウェイトが直線上に配置されている．

粉碎条件はマイクロフィブリルの微細化を生じさせるため接触応力を 42MPa に設定した．図 4-3 に粉碎試験で用いた粉碎容器および粉碎媒体の概要図を示す．腐食性のある無水酢酸をスギ粉末に添加して粉碎するため，粉碎容器および粉碎媒体は腐食に強いステンレス鋼製を用いた．粉碎容器は内径が 142 mm，奥行きが 220 mm の寸法を有している．この粉碎容器に装填する粉碎媒体は外径 120 mm，内径 66 mm および厚み 20 mm の寸法で，その質量は 1.3 kg である．粉碎ではこの粉碎媒体を 9 枚装填した．表 4-1 に粉碎容器と粉碎媒体の諸元および接触応力を示す．粉碎容器の回転速度を  $1600 \text{ min}^{-1}$  とすると，接触応力は 42 MPa，せん断角速度は  $168 \text{ rad/s}$  となる．また，粉碎中はチラーで  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  にした冷却水を粉碎容器のジャケット内で循環させた．

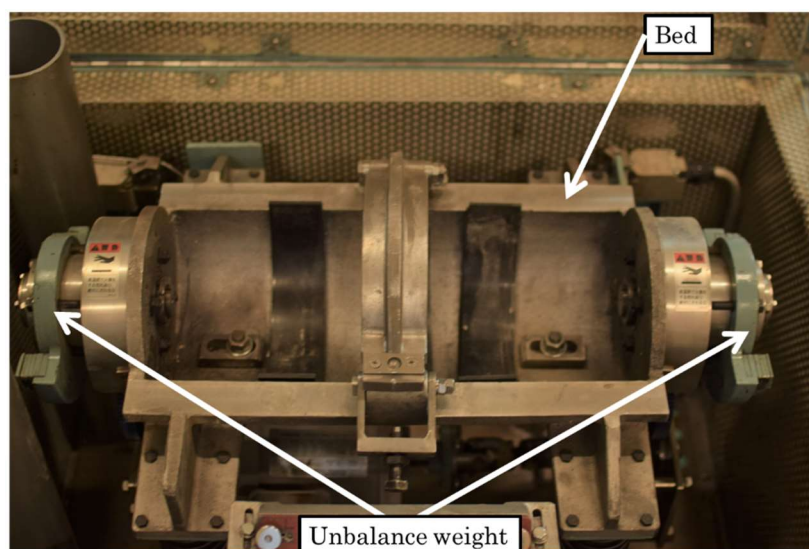


Fig.4-2 Appearance of TR-LM type vibration mill.

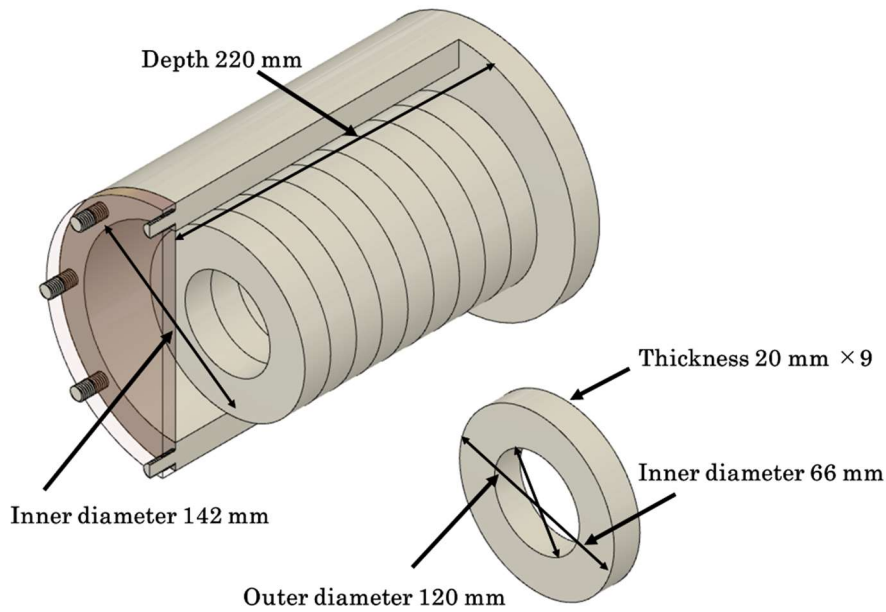


Fig.4-3 Schematic image of mill chamber of TR-LM type.

Table 4-1 Parameters of TR-LM type mill chamber and media used to set the contact stress.

Mill type	TR-LM
Inner diameter (radius $r_c$ ) [mm]	142
Young's modulus $E_c$ [MPa]	$1.93 \times 10^5$
Poisson's ratio $\nu_c$	0.29
<b>Media</b>	
Weight $m$ [kg]	1.3
Outer diameter (radius $r_m$ ) [mm]	120 (60)
Thickness $l$ [mm]	20
Young's modulus $E_m$ [MPa]	$1.93 \times 10^5$
Poisson's ratio $\nu_m$	0.29
Radius of media revolution $r$ [mm]	11
<b>Calculated value</b>	
Pulverization force $F$ [N]	401
Contact stress $p$ [MPa]	42
Shear angular velocity $\omega_s$ [rad/s]	168

#### 4.2.2 アセチル化条件および粉砕条件

粉砕試験に供試した木質バイオマス粉末は、カッターミルで粗粉砕したスギ粉末を 105  $\mu\text{m}$  以下に分級し、恒温乾燥機を用いて 107  $^{\circ}\text{C}$  で乾燥させた試料中の含水率が 3% 以下のスギ粗粉末 100 g を用いた。このスギ粗粉末を粉砕容器に投入した後にアセチル化試薬として無水酢酸、触媒としてピリジンを添加して粉砕することで、アセチル化粉砕した。表 4-2 に粉砕条件とアセチル化条件を示す。粉砕するスギ粗粉末の質量に対する無水酢酸とピリジンの添加割合は、2 章および 3 章のリング媒体利用粉砕試験を行った際の含水率である 15% を基準として変化させた。そして、試料中の液分が多くなると粉砕粉末が粉砕容器内面状に張り付き粉砕効率が低下するため、無水酢酸およびピリジンの添加割合は 50% を上限として、15%、30% および 50% と変化させてそれぞれアセチル化した。無水酢酸とピリジンの添加割合をスギ粗粉末の粉砕量に対して 15% とした粉砕条件は AAP15、30% とした粉砕条件は AAP30、および 50% とした粉砕条件は AAP50 と表記する。ピリジンの添加割合は、Kurimoto et al.[19]によるボールミルを用いたメカノケミカル法によるアセチル化反応試験より無水酢酸の重量比で 15% 添加することでアセチル化反応が促進されるとの報告をもとに、無水酢酸の重量比で 15% に固定した。各 AAP の添加条件における無水酢酸とピリジンの添加量は表 4-2 の通りである。そして、これまでの実験結果より粉砕時間が 20 min 以降に凝集が顕著に発生していることから、粉砕時間は 20 min を基準として 10 min, 20 min, 30 min, およびアセチル化が十分に進行する時間として 60 min を設定した。粉砕後、アセチル化粉砕粉末を粉砕容器から回収し、蒸留水の pH と同程度になるまで蒸留水で洗浄した。その後、恒温乾燥機を用いて 80  $^{\circ}\text{C}$  で乾燥させた試料を 500  $\mu\text{m}$  以下に分級することで測定試料を得た。

Table 4-2 Pulverization and acetylation conditions.

ID	Acetic anhydride- pyridine [g-g]	Contact stress $p$ [MPa]	Shear angular velocity $\omega_s$ [rad/s]	Pulverization time [min]
AAP15	13.0-2.0			
AAP30	26.1-3.9	42	168	10, 20, 30, 60
AAP50	43.5-6.5			

### 4.2.3 ケン化と逆滴定を用いた重量増加率 $WPG_{sapo}$ の評価方法

アセチル化粉砕で得られた粉砕粉末のアセチル化度合の評価として、水酸基がアセチル基に置換されることで生じる重量増加率 (Weight Per Gain : WPG)を測定した。測定の手順は次の通りである。まず測定試料を再度洗浄し、乾燥後に含水率を測定する。その乾燥済みの試料 1.2 g を 100 ml ビーカーに精秤する。その後 0.5N の KOH エタノール溶液を 100 ml 注ぎ、25 °C で 48 h ケン化する。そのケン化試料をろ過し、ろ液を 25 ml ごとに 3 つのビーカーに取り分ける。そのビーカーにフェノールフタレイン溶液を一滴とすべてのビーカーでフェノールフタレインの呈色が消える量の 0.4N の  $H_2SO_4$  を投入して 0.1N の NaOH 水溶液で逆滴定する。アセチル基の分子量を 43.045 g/mol、置換される水素の原子量を 1.008 g/mol として、得られた NaOH の滴定量の平均値から式(4-1)でアセチル化による重量増加量  $W_g$  を算出した。

$$W_g = (43.045 - 1.008) \times F(N_{acetyl} - N_{raw}) \quad (4-1)$$

ここで、 $F$  は 0.1N の NaOH 水溶液のファクター、 $N_{acetyl}$  はアセチル化した試料の滴定量 [ml] の平均値、および  $N_{raw}$  はスギ粗粉末の滴定量 [ml] である。この重量増加量  $W_g$  とケン化試料の絶乾重量を用いてケン化による重量増加率  $WPG_{sapo}$  を式(4-2)から求めた。

$$WPG_{sapo} = \left( \frac{M_{acetyl}}{M_{acetyl} - W_g} - 1 \right) \times 100 \quad (4-2)$$

ここで、 $M_{acetyl}$  は滴定に用いた試料の絶乾質量 [g] であり、ろ過で得られたケン化液が均等に分けられたと仮定してろ液 25 ml 当たりの試料の質量を含水率で補正し求めた。

アセチル化粉砕による  $WPG_{sapo}$  と添加した無水酢酸がすべてスギ粉末のアセチル化反応に使用された場合の重量増加率の理論値を比較した。その重量増加率の理論値は次のように求めた。まず、添加した無水酢酸がすべてアセチル化に使われた場合の重量増加量を、無水酢酸の分子量を 102.09 g/mol として式(4-3)から求めた。

$$Ideal W_g = (43.045 - 1.008) \times \left( \frac{W_{AA}}{102.09} \right) \quad (4-3)$$

ここで、 $W_{AA}$  はスギ粗粉末を粉砕容器に投入する際に添加した無水酢酸の質量 [g] である。本実験では粉砕量を 100 g としたため、添加した無水酢酸に対する重量増加率の理論値は式(4-4)から求められる。

$$Theological WPG = \left( 1 - \frac{100 + Ideal W_g}{100} \right) \times 100 \quad (4-4)$$

#### 4.2.4 アセチル化粉碎粉末の構造解析方法

アセチル化粉碎で生じた粒子径と粒子形態の変化は 2 章 2 節と同様の測定方法で評価した。試料の洗浄と乾燥が粒子径および粒子形態に及ぼす影響を排除して、アセチル化粉碎で生じた粒子径および粒子形態の変化を評価するために、既定の粉碎時間ごとに少量サンプリングする試験を実施して得られたアセチル化粉碎粉末を測定した。

アセチル化粉碎粉末の灰分,  $CrI$ ,  $^{13}C$ -CP/MAS-NMR スペクトルおよびドメインサイズは、「4.2.2 アセチル化条件および粉碎条件」で得られた粉末を 2 章 2 節と同様の測定条件および手法で調査した。なお、固体 NMR 測定では、測定装置として日本電子製の JNM-ECZL500 を用いた。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 重量増加率 $WPG_{sapo}$

図 4-4 にアセチル化粉碎粉末の  $WPG_{sapo}$  を示す。図中の細線は、式(4-3)および式(4-4)から求めた添加した無水酢酸の質量に対する  $WPG_{sapo}$  の理論値で、AAP15 の条件では 6%、AAP30 では 11%および AAP50 では 18%である。 $WPG_{sapo}$  はすべての AAP 添加条件で正の値を示し、スギ粗粉末の投入時に AAP を添加することで粉碎粉末がアセチル化した。各 AAP の添加割合での粉碎時間による  $WPG_{sapo}$  の変化に着目すると、AAP15 および AAP30 では、粉碎時間が 20 min で  $WPG_{sapo}$  がそれぞれ 5.4%、10.8%と AAP の添加割合に対する理論値に近い値に達した後、30 min 以降は減少し、60 min では 4.2%と 7.1%になった。このことから、粉碎時間が 20 min までに添加した試薬が十分に粉碎粉末と反応し、アセチル化反応が終了したことが推測される。そして、30 min 以降の  $WPG_{sapo}$  の低下は、アセチル化反応で生じた粉碎粉末中のアセチル基が副生成物である酢酸によって脱アセチル化[15]したためと考えられる。AAP50 では、粉碎時間が 20 min で  $WPG_{sapo}$  が 9.4%と同じ粉碎時間で AAP30 とした粉碎で得られた  $WPG_{sapo}$  よりも低い結果となった。しかし、20 min 以降も  $WPG_{sapo}$  は増加し続け 60min で  $WPG_{sapo}$  が 14.5%になっている。これは、AAP50 では試薬の添加割合が多く、液体の試薬の添加により表面張力で粉碎容器内面に粉末が張り付くことで粉碎効率が低下しアセチル化反応に時間を要したためと考えられる。以上より、AAP30 までの試薬の添加割合であればリング媒体利用粉碎に与える影響は小さく、短時間で理想的なアセチル化反応が可能であることが明らかとなった。



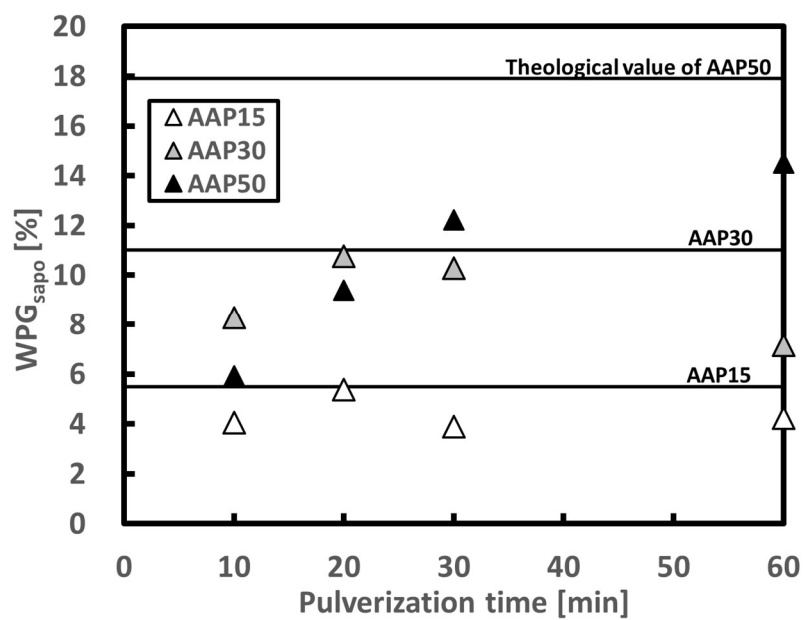


Fig.4-4 WPG<sub>sapo</sub> of pulverized JCP modified by AAP. Narrow line shows the theological value of each AAP addition.

### 4.3.2 アセチル化による凝集抑制効果

図 4-5 にアセチル化粉碎粉末の粒度分布を示す。図 4-5(a)より AAP15 の粒度分布は、粉碎時間が 10 min で小粒子径側にシフトし、粉碎時間が 30 min と 60 min では分布が大粒子径側へシフトしている。このことから、粉碎時間が 10 min から 20 min までは、粒子の微小化が生じており、30 min 以降では凝集の影響が大きく粒子の大径化が顕著に生じていると考えられる。図 4-5(b)より AAP30 の粒度分布は、AAP15 の粒度分布の変化と同様に粉碎時間が 10 min で分布が大きく小粒子径側にシフトしたものの、30 min 以降も分布は大粒子径へとシフトせず、粉碎時間が 60 min まで 20 min と同様の分布が確認できる。このことから、粉碎時間が 10 min から 20min まで粒子の微小化が顕著に生じており、20 min 以降も凝集せず、微小化した粒子が多く粉末中に存在しているものと考えられる。一方、図 4-5(c)の AAP50 の粒度分布では、粉碎時間が 10 min でスギ粗粉末と同程度の位置にあるピークの頻度が高くなり、そのピークが 20 min ではなだらかになり分布が小粒子径側へシフトした後、30 min および 60 min では分布が全体的に大粒子径側へシフトしている。

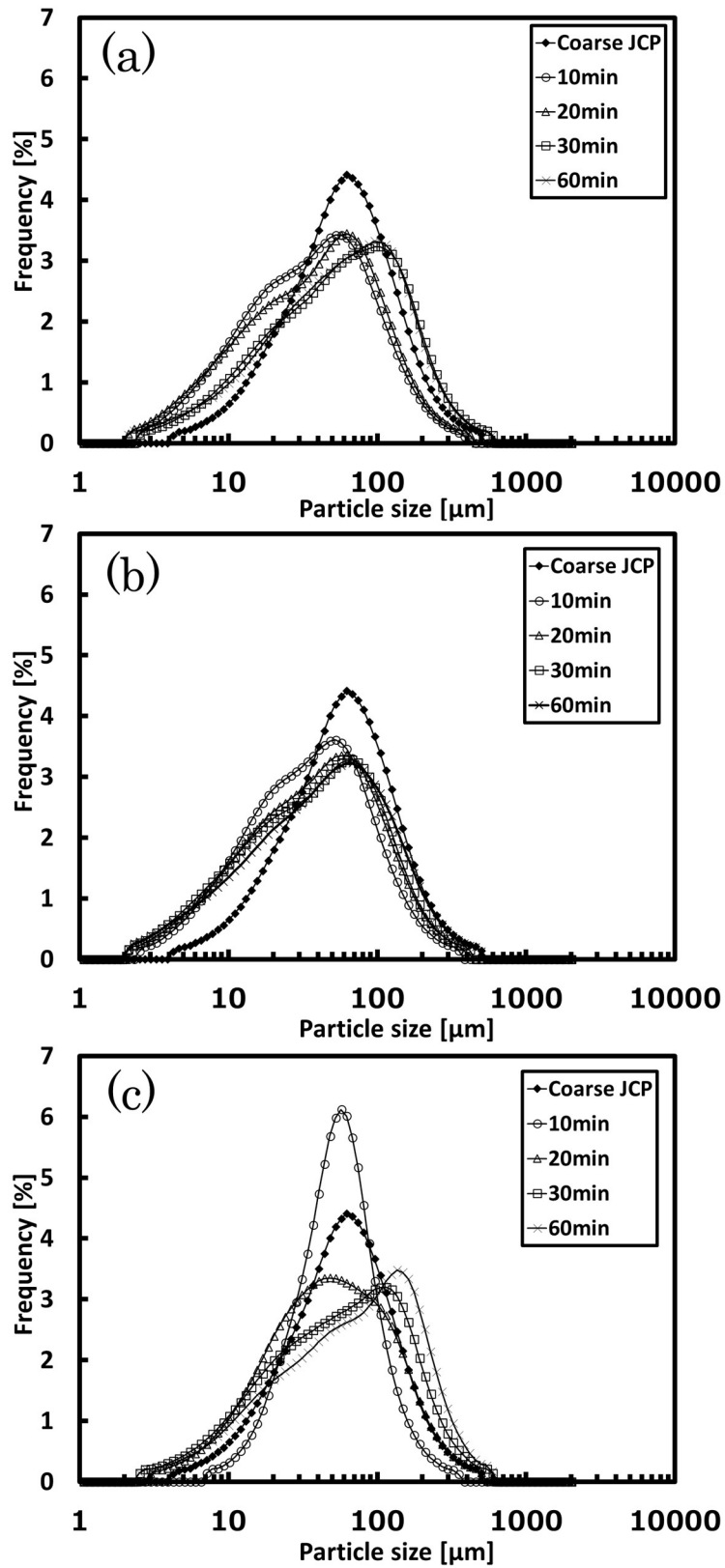


Fig.4-5 Particle distribution of pulverized JCP modified by AAP: (a)AAP15, (b)AAP30, and (c)AAP50.

図 4-6 にアセチル化粉碎粉末のメディアン径を示す。スギ粗粉末のメディアン径は 55  $\mu\text{m}$  であったのに対して、粉碎後のメディアン径は AAP の添加割合によらず粉碎時間が 10 min, 20 min で最小を取る。その値は異なっており AAP15 および AAP30 では粉碎時間が 10 min でそれぞれ 35  $\mu\text{m}$  と 34  $\mu\text{m}$  になったのに対して、AAP50 では 20 min で 46  $\mu\text{m}$  であった。このことから、AAP50 とした粉碎では粒子の微小化の程度が AAP15 および AAP30 とした粉碎よりも小さいことが明らかになった。また、図からは AAP15 および AAP50 で 30 min 以上の粉碎した粉末のメディアン径が大きくなっていることが確認でき、粉碎時間の経過とともに凝集が顕著に生じている。一方で、AAP30 では 30 min 粉碎でメディアン径が 38  $\mu\text{m}$ 、60 min 粉碎では 42  $\mu\text{m}$  と粉碎時間の経過とともに凝集の傾向は確認できるものの AAP15 や AAP50 と比べて凝集の程度が小さい。

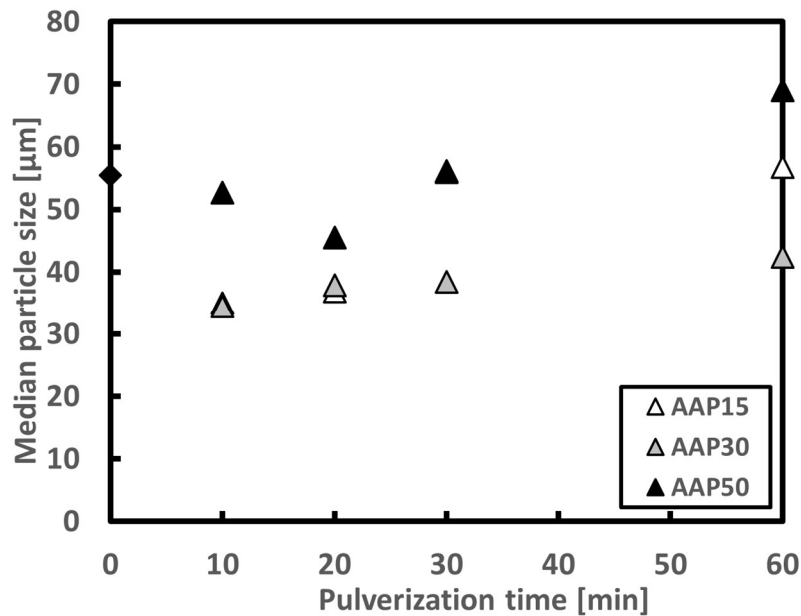


Fig.4-6 Median particle size of pulverized JCP modified by AAP.

図 4-7 にスギ粗粉末の SEM 画像を示す。スギ粗粉末は扁平な粒子形態を示している。図 4-8 と図 4-9 に、AAP15 および AAP30 で処理したアセチル化粉碎粉末の SEM 画像を示す。図 4-8(a), (b) および図 4-9(a), (b) のように、AAP15 および AAP30 でそれぞれ 10 min, 20 min 粉碎したアセチル化粉末の粒子形態は、2 章 3 節の図 2-9 に示したアセチル化せずにリング媒体利用粉碎した粒子と比べて小さいことが確認できる。図からは一部で塊状の粒子も確認できるが、その塊状粒子にも空隙が目立ち、小さな粒子が緩く結集していると唆される。このことから、AAP15 および AAP30 で 10 min, 20 min 粉碎したアセチル化粉末では凝集の抑制を確認した。一方で、図 4-8(c), (d) および図 4-9(c), (d) のように AAP15 および AAP30 でそれぞれ 30 min, 60 min 粉碎したアセチル化粉末の粒子では空隙のない球形の粒子が多く確認でき、凝集が著しい。このことから、AAP15 および AAP30 では、粉碎時間が 20 min まではアセチル化により良好な凝集抑制効果を得ることができ、その後は、アセチル化による凝集抑制効果よりも、凝集が顕著になると考えられる。図 4-10 に AAP50 の条件で処理したアセチル化粉碎粉末の SEM 画像を示す。図 4-10(a), (b) のように粉碎時間が 10 min, 20 min では塊状の粒子が確認できるが、その粒子は左右非対称の粒子形態を持つものが多い。これは AAP15 および AAP30 の同じ粉碎時間の粒子形態とは異なる。AAP50 では試薬の添加割合が高いことで反応に寄与していない試薬の影響が顕著となり、粉碎効率の低下が生じたと考えられる。そして、図 4-10(c), (d) のように、AAP50 で 30 min 以上処理したアセチル化粉碎粉末では典型的な凝集粒子が確認できる。したがって、AAP50 では試薬の添加割合が高く、粉碎効率の低下が生じたことから粉碎時間が 10 min から 20 min 程度の粉碎の初期で粒子を十分に微小化することができず、粉碎時間の経過とともに凝集が生じていると考えられる。

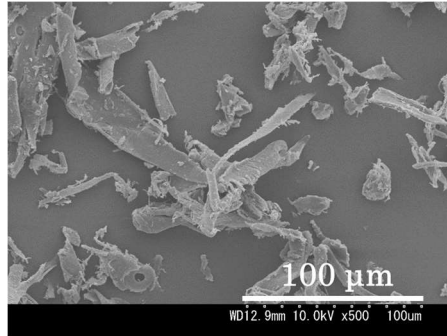


Fig.4-7 SEM image of coarse JCP.

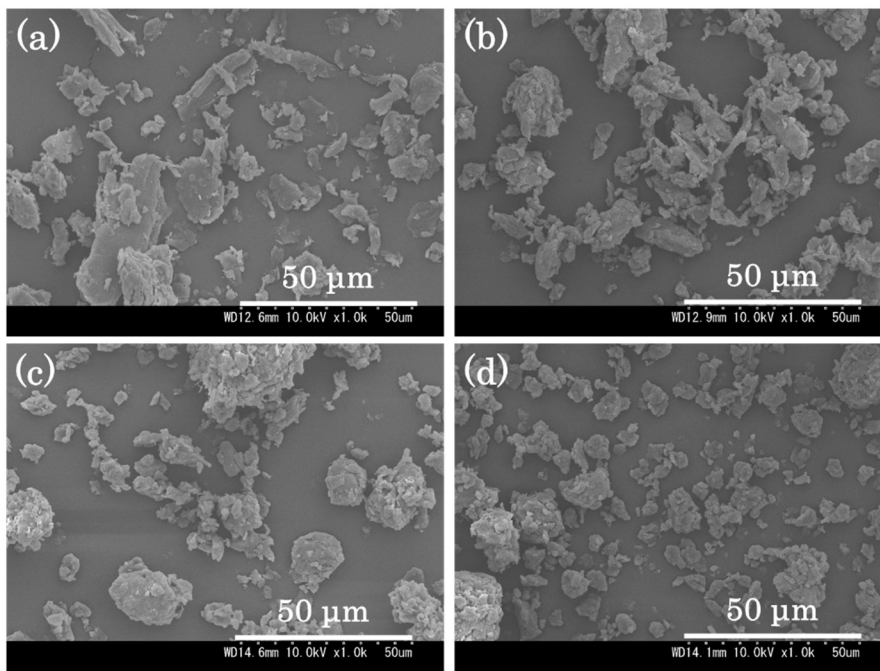


Fig.4-8 SEM image of pulverized JCP modified by AAP15: (a)10 min, (b)20 min, (c)40 min, and (d)60 min.

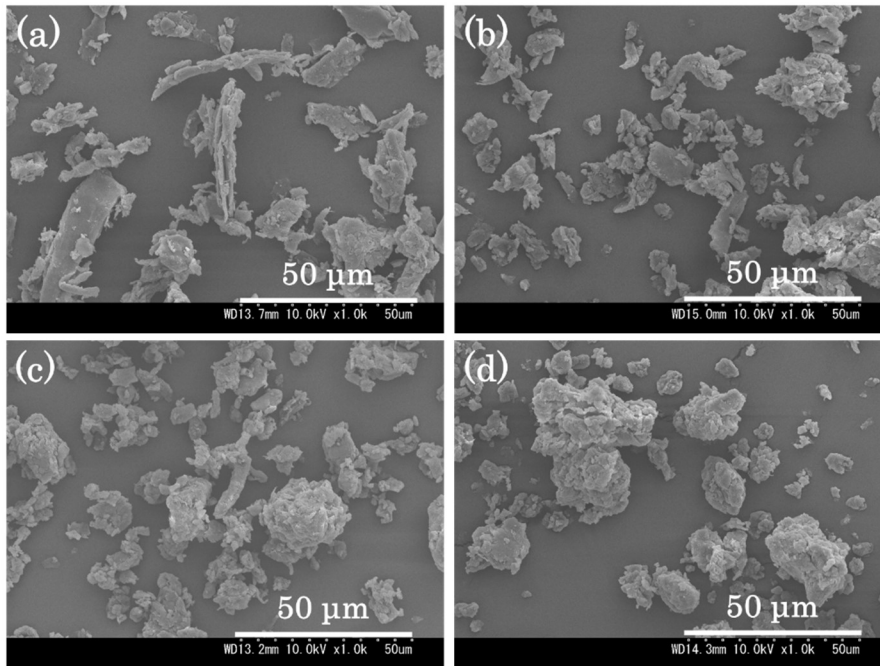


Fig.4-9 SEM image of pulverized JCP modified by AAP30: (a)10 min, (b)20 min, (c)40 min, and (d)60 min.

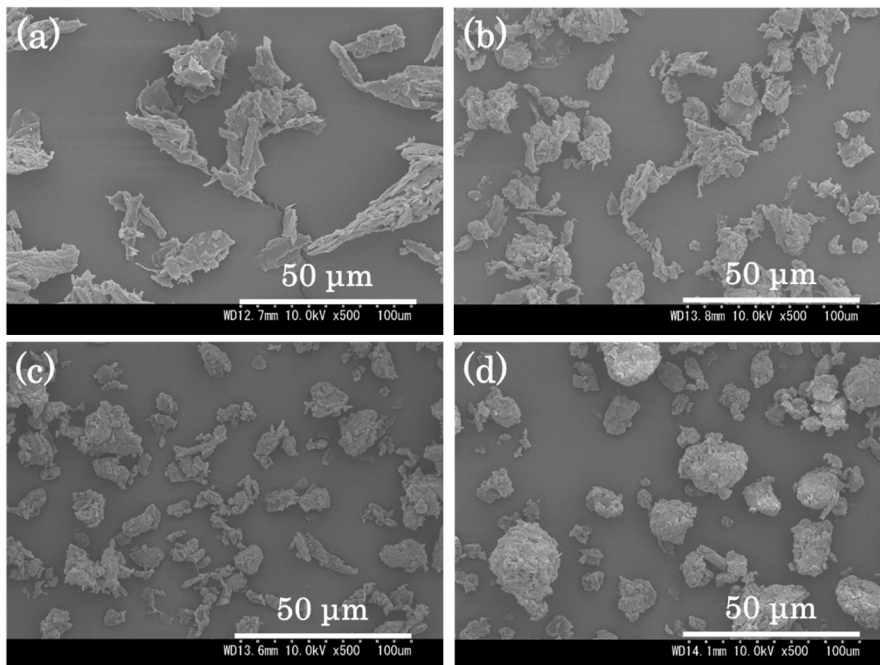


Fig.4-10 SEM image of pulverized JCP modified by AAP50: (a)10 min, (b)20 min, (c)40 min, and (d)60 min.

図 4-11 に  $WPG_{\text{sapo}}$  とメディアン径の関係を示す。スギ粗粉末のメディアン径は図中の細線として示す。また、マーカーの上付きの数値は粉砕時間である。AAP15 の  $WPG_{\text{sapo}}$  とメディアン径の関係に着目すると、 $WPG_{\text{sapo}}$  は粉砕時間にかかわらず 5%程度である。一方で、メディアン径は粉砕時間が 10 min, 20 min ではスギ粗粉末よりも小さい値を示し、30 min, 60 min ではスギ粗粉末と同程度となっている。 $WPG_{\text{sapo}}$  は粉砕時間が 20 min で最大となりその後は減少する傾向にあることからアセチル化反応は 20 min までに終了したものと考えられる。そしてアセチル化反応が終了した 30 min 以降は、凝集による粒子径の増大が顕著になっていると推測される。AAP30 での  $WPG_{\text{sapo}}$  とメディアン径の関係に着目すると、すべての粉砕時間で  $WPG_{\text{sapo}}$  が 7%以上と AAP15 よりも高いアセチル化度を示し、その粒子径はスギ粗粉末よりも小さい。 $WPG_{\text{sapo}}$  は粉砕時間が 20 min で 10.8%と最大となり、その後は減少する傾向にあることからアセチル化反応は AAP15 と同様に、20 min までに終了したものと考えられる。この AAP15 および AAP30 の条件における 20 min 粉砕までの  $WPG_{\text{sapo}}$  の増加とメディアン径の減少の関係から、粉砕と同時にアセチル化反応が生じている間は粒子径の減少をもたらすことができ、凝集の抑制が可能であることが示唆される。また、AAP30 では粉砕時間が 30min 以降に  $WPG_{\text{sapo}}$  が減少傾向にあるもののメディアン径は AAP15 のように増加しない。このことから、粉砕時間が 20 min までの粉砕初期に生じるアセチル化反応において、 $WPG_{\text{sapo}}$  で 11%程度のアセチル化度を得ることができれば、60 min と長時間粉砕しても  $WPG_{\text{sapo}}$  が 7%以上と凝集の抑制に効果的なアセチル化度を保持でき、粉砕時間の経過とともに顕著となる凝集を低減できると推察した。以上の推察をもとに AAP50 における  $WPG_{\text{sapo}}$  とメディアン径の関係に着目すると、粉砕時間が 20 min の  $WPG_{\text{sapo}}$  は同じ粉砕時間の AAP30 よりも低く、アセチル化反応が速やかに進行しなかったために、メディアン径の減少幅が小さく、粉砕時間の経過に伴い凝集の影響が顕著となったことが示唆される。

各 AAP 添加条件でのアセチル化度測定と粒度分布測定から、粉砕と同時にアセチル化反応を生じさせることで凝集の抑制が可能であることを示した。また、粉砕時間が 20 min までに  $WPG_{\text{sapo}}$  が 11%程度のアセチル化度を得ることで 20 min 以降も凝集を抑制した粉砕が可能であり、凝集を抑制しながらマイクロフィブリルの微細化を生じさせるための粉砕時間を確保できることが示唆された。

粉砕時間が 20 min までに 11%程度の  $WPG_{\text{sapo}}$  を得ることが凝集の抑制に効果的であったため、アセチル化の触媒としてピリジンよりもアセチル化反応速度が速い[14]、p-トルエンスルホン酸(PTSA)を用いることでさらなる凝集の抑制が可能になると考える。



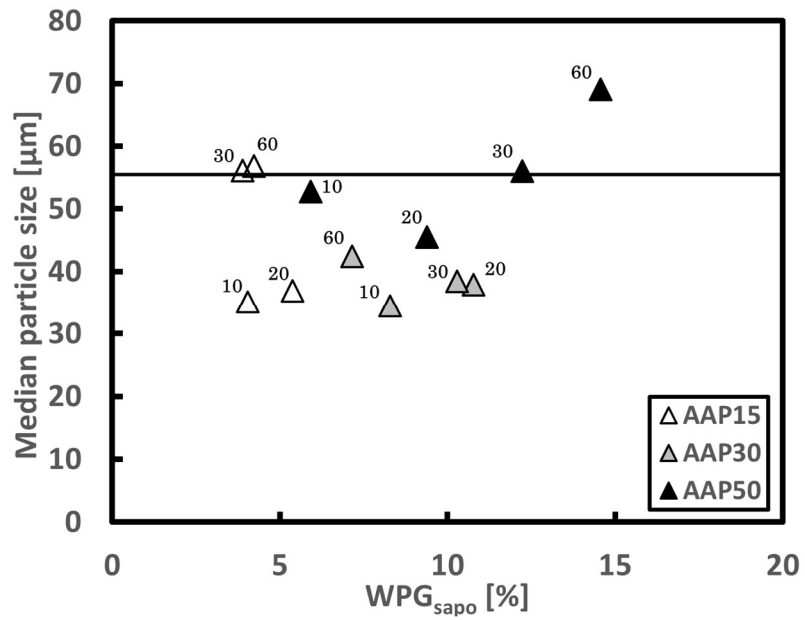


Fig.4-11 Relationship between WPG<sub>sapo</sub> and median particle size. The superscript number of the maker shows pulverization time. And narrow line shows the median particle size of coarse JCP.

### 4.3.3 凝集の抑制とマイクロフィブリルの微細化を両立した粉砕条件の検討

図 4-12 にアセチル化粉砕粉末の灰分を示す。アセチル化粉砕によって灰分は減少した。これは、アセチル化に伴う重量増加により灰化前の試料中に含まれる灰分の割合が小さくなったことや、アセチル化粉砕後の洗浄過程で粉砕粉末にもとから含まれているイオン化傾向の大きいカリウムやナトリウム[20]が洗浄液中に溶出したことなどがその原因と考えられる。しかしながら、その灰分の変化は小さく  $WPG_{\text{sapo}}$  の変化、XRD 測定および固体 NMR 測定への影響はないものとする。

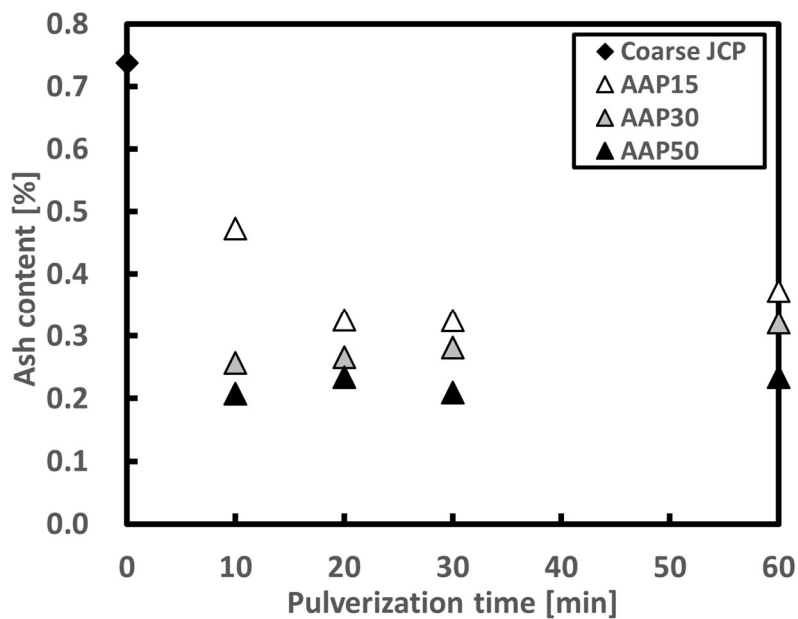


Fig.4-12 Ash content of pulverized JCP.

図 4-13 にアセチル化粉碎粉末の  $CrI$  を示す。スギ粗粉末の  $CrI$  が 28%であるのに対して、AAP15 および AAP30 では類似した減少傾向を示し、粉碎時間が 30 min で 14%、13%とそれぞれ最小値をとり、60 min で再結晶により  $CrI$  が数ポイント向上した。一方で、AAP50 では粉碎時間が 20 min 時点で  $CrI$  が 15%と最小値になっている。総じて、粉碎で到達する最小の  $CrI$  は同程度であった。アセチル化に伴うセルロースの結晶性の変化に関して、無水酢酸を用いた液相でのスプルス材のアセチル化によるセルロースの結晶化指数と重量増加率の関係性を調査した報告[15]より、アセチル化反応では結晶性は変化しないことが示されている。そのため、本実験で得られた  $CrI$  の変化は粉碎によるものと考えられる。ここで、液体を添加した粉碎がセルロース結晶へ与える影響に関して、吾郷ら[21]は、親水性溶媒、疎水性溶媒下におけるセルロースのボールミル粉碎でのセルロース結晶の崩壊現象の調査から、試料中の液体の性質による結晶性の変化が異なることを報告している。加えて、山田ら[22]は含水率を調整したスギ粉末の振動ロッドミルを用いた微粉碎における結晶性の変化の評価において、木粉中の含水率の違いが粉碎時のセルロース結晶の崩壊現象に影響を与えること示している。これらの報告より、スギ粗粉末の投入時に液体の試薬を投入することで、液体の投入量および性質がセルロースの結晶性の変化に影響を与えると示唆される。しかし、本実験では  $CrI$  の変化が試薬量によらず同程度であったため、無水酢酸およびピリジンを添加したリング媒体利用粉碎が粉碎粉末中のセルロース結晶に与える影響は確認できなかった。

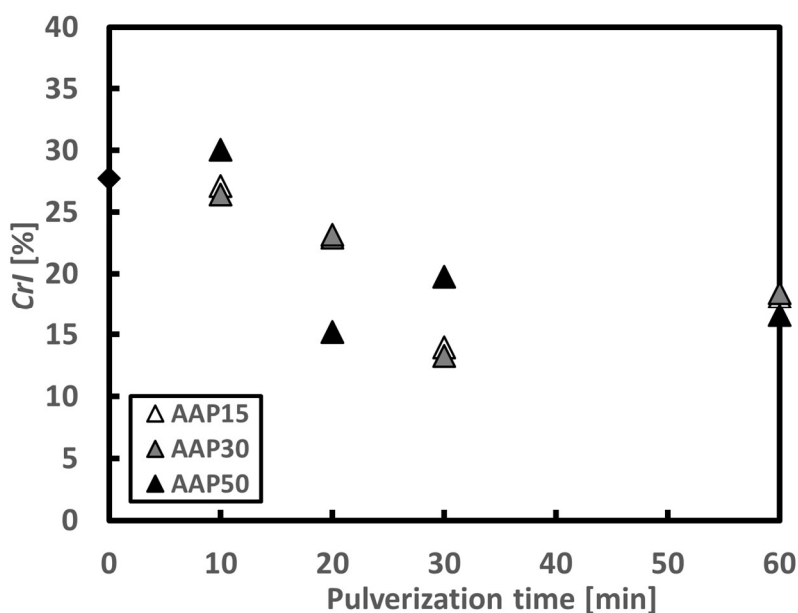


Fig.4-13  $CrI$  of pulverized JCP modified by AAP.

図 4-14 に各 AAP の添加条件でアセチル化粉砕したアセチル化粉砕粉末の  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS NMR スペクトルを示す。50 ppm から 110 ppm の間にあるピークの帰属は表 2-4 と同様である。図からはすべての AAP 添加条件で 20 ppm 付近と 170 ppm 付近に特徴的なピークが出現している。これはアセチル化したサトウキビバガスやセルロースアセテートの NMR スペクトル[23][24]で確認されるピークと同様であり、セルロース中の水酸基がアセチル基に置換されたことが示唆される。木材のアセチル化ではリグニン水酸基、ヘミセルロースの水酸基、最後にセルロースの水酸基が置換される[19][25]。粉砕と同時にアセチル化をすることで、アセチル化がしにくいとされるセルロースの水酸基もアセチル基に置換できることが示唆された。

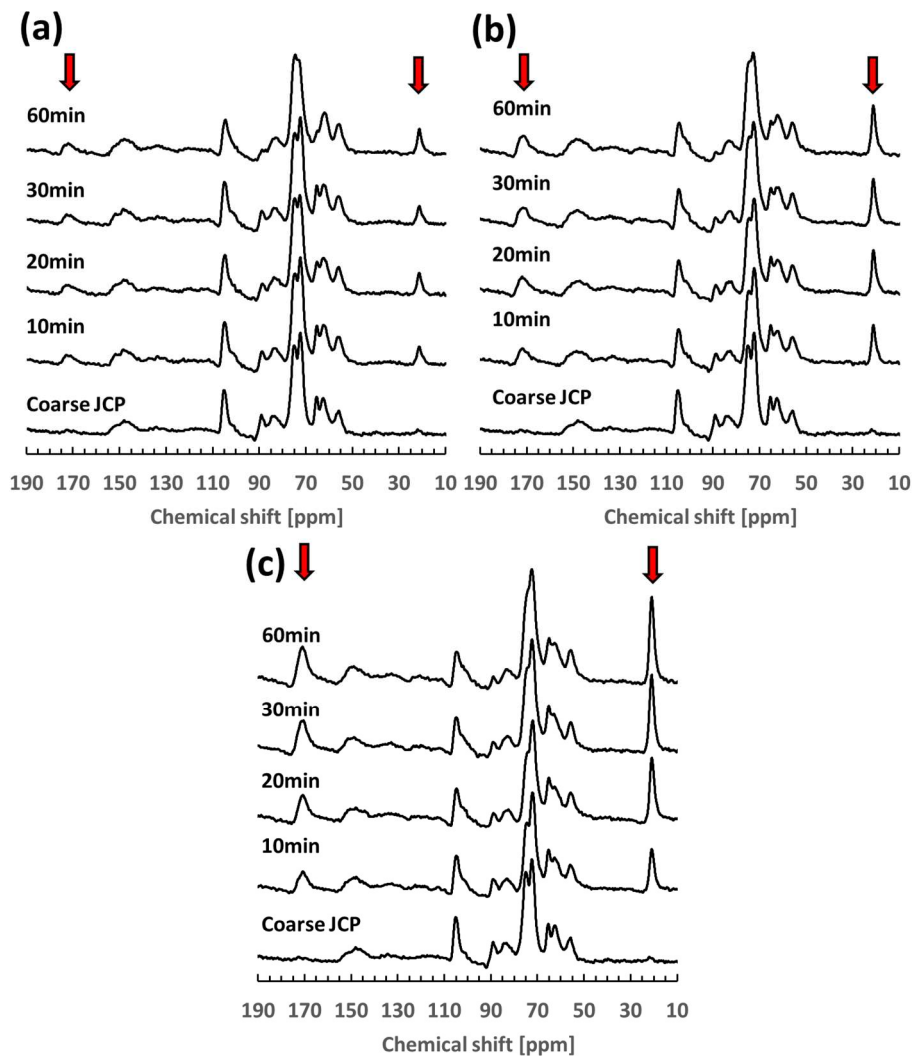


Fig.4-14  $^{13}\text{C}$  CP/MAS-NMR spectra of pulverized JCP modified by AAP: (a)AAP15, (b)AAP30, (c)AAP50.

図 4-15 にアセチル化粉碎粉末のドメインサイズを示す。スギ粗粉末のドメインサイズが 25 nm であったのに対して、すべての AAP 添加条件で粉碎時間が 10 min から 20 min の間にドメインサイズが大きく減少し、その後は緩やかに減少した。AAP15 では 10 min で 13 nm に達し、AAP30 では 10 min で 16 nm に減少し 20 min で 13 nm に達した。その一方で、AAP50 では 10 min で 18 nm となっている。これらの結果から、AAP の添加量が多くなると粉碎時間が 10 min でのドメインサイズの減少幅が小さくなり、減少速度が低下する傾向にあることが示された。ドメインサイズの変化が生じた要因としては、セルロースのアセチル化や試薬の添加により粉碎状態が異なっていたことが挙げられる。特に AAP50 では液体の添加割合が高く十分に粉碎できなかったと考えられる。

ドメインサイズは粉碎時間が 10 min で下げ止まりが生じることから、本実験では、ドメインサイズの減少をもたらす条件は AAP15 で 10 min 粉碎、あるいは AAP30 で 20 min 粉碎であると示された。ここで、*CrI* の変化に着目すると図 4-13 より、粉碎時間が 30 min まで減少傾向にあることから、ドメインサイズの減少をもたらす条件である AAP15 で 10 min 粉碎または AAP30 で 20 min 粉碎する条件では粉碎後もある程度セルロース結晶性を有しているといえる。したがって、本実験における高いセルロースの結晶性を有しながらも、ドメインサイズが大きく減少するようなマイクロフィブリルへの微細化が生じる条件は、AAP15 で 10 min 粉碎する条件、あるいは AAP30 で 20 min 粉碎する条件といえる。

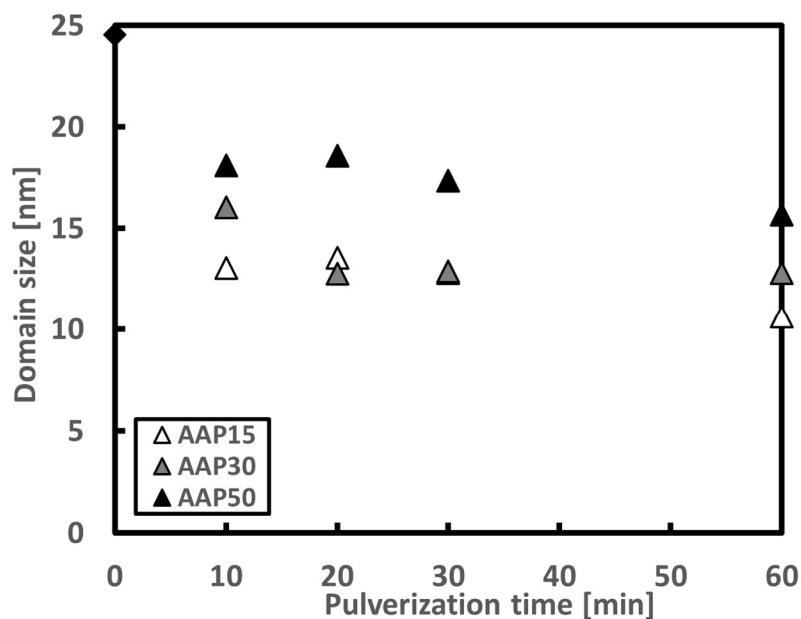


Fig.4-15 Domain size of pulverized JCP modified by AAP.

アセチル化による凝集が抑制され微小な粒子が得られる条件に着目すると、図 4-6. 9 および 10 より、AAP15 および AAP30 で 20 min アセチル化粉碎する条件でメディア径の減少と微小な粒子形態の形成を確認でき、良好な凝集抑制効果を得ることができた。マイクロフィブリルへの微細化が生じる条件は、AAP15 および AAP30 で 10 min あるいは 20 min であった。樹脂への親和性など樹脂と混練した際のアセチル化効果を鑑みるとアセチル化度の高いほうが望ましいため、本アセチル化粉碎における WPC の原料として適した微小な粒子の形成とマイクロフィブリルの微細化が得られるアセチル化粉碎条件は無水酢酸とピリジンの添加割合が 30% で 20 min 粉碎する条件が適しているといえる。

今後、より凝集を抑制した粉碎を実現するため、短時間で高アセチル化度を可能にする粉碎とマイクロフィブリルの微細化を両立したリング媒体利用粉碎の検討が求められる。そして、アセチル化粉碎した粉碎粉末と樹脂を混練した WPC の樹脂補強効果への影響を調査することで、リング媒体利用粉碎粉末の新規利用用途への検討が可能になると考える。

#### 4.4 結 言

本章では、リング媒体利用粉砕に伴う凝集を抑制した状態で粉砕粉末を得るために、スギ粗粉末の投入時に無水酢酸とピリジンを添加して、粉砕効率を維持しながら粉砕と同時にアセチル化する方法を検討した。検討の際には、樹脂補強材料としての利用が期待できるマイクロフィブリルへ微細化される接触応力条件で粉砕試験を行い、凝集の抑制効果とマイクロフィブリルの微細化が得られる粉砕を調査した。その結果として以下のことが明らかとなった。

- (1) AAP を 15% または 30% 添加した粉砕では、粉砕時間が 20 min まで  $WPG_{\text{sapo}}$  が上昇し、 $WPG_{\text{sapo}}$  がそれぞれ 5.4%、10.8% に達した。一方で、AAP を 50% とした粉砕では、 $WPG_{\text{sapo}}$  の上昇速度が遅く 60 min まで上昇し続け 14.5% に達した。
- (2) AAP を 15% または 30% 添加した粉砕では、 $WPG_{\text{sapo}}$  が上昇傾向にあった 20 min 粉砕まで、メディアン径の減少と微小な粒子の形成を確認した。一方で、AAP を 50% 添加した粉砕では、メディアン径の減少の程度が小さく塊状の粒子を確認した。
- (3)  $CrI$  は AAP の添加割合によらず、粉砕時間が 20 min あるいは 30 min まで減少し最小となった。
- (4) ドメインサイズは AAP の添加割合によらず、粉砕時間が 10 min から 20 min で大きく減少し、その後は、緩やかに減少する程度で大きな変化は確認できなかった。
- (5) 本実験のアセチル化粉砕における、微小な粒子が得られマイクロフィブリルへ微細化される条件は AAP を 30% 添加して 20 min のアセチル化粉砕する条件であった。

以上の結果より、リング媒体利用粉砕する際に無水酢酸とピリジンを添加し、粉砕と同時にアセチル化を行うことで凝集を抑制することが可能であると示した。今後は、より凝集を抑制に期待できる、短時間の粉砕でより高いアセチル化度を得ることができ触媒の利用などのアセチル化処理の検討、粉砕で得られた凝集が抑制されながらマイクロフィブリルの微細化が生じた粉末と樹脂を混練した際の補強効果の検討、およびそれら一連の粉砕粉末の新規利用技術の確立が期待される。

## 参考文献

- [1] 伊藤弘和, 服部英広, 高谷政広, 岡本忠, 遠藤貴士, 李承桓, 藤正督, 寺本好邦, 吾郷万里子, 今西裕志, 繊維学会誌, **67**(1), pp.1-7 (2011)
- [2] Ashori, A., *Bioresource Technology*, **99**, pp.4661-4667 (2008)
- [3] 伊藤弘和, 成形加工, **24**(12), pp.686-691 (2012)
- [4] Das, A. K.; Agar, D. A.; Rudlfsson, M.; Larsson, A. H., *Journal of Material Research and Technology*, **15**, pp.241-255 (2021)
- [5] Tomec, D.K.; Kariz, M., *Polymers*, **14**(6), 1174 (2022)
- [6] 遠藤貴士, 北川良一, 広津孝弘, 細川純, 高分子論文集, **56**(3), pp.166-173 (1999)
- [7] Li, Y., *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **50**, pp.96-101 (2014)
- [8] Hung, K.; Wu, T.; Chen, Y.; Wu, J., *Construction and Building Materials*, **108**, pp.139-145 (2016)
- [9] Hung, K.; Yang, C.; Yang, T.; Wu, T.; Chen, Y.; Wu, J., *Materials*, **10**(4), 393 (2017)
- [10] 佐立正人, 木材保存, **1985**(26), pp.47-52 (1985)
- [11] 二宮信治, 小谷公人, 古曳博也, 木材保存, **25**(2), pp.59-64 (1999)
- [12] Kusumoto, N.; Takata, K.; Kurimoto, Y., *BioResources*, **11**(2), pp.3825-3839 (2016)
- [13] 鈴木隆世, 秋田県立大学大学院 令和 3 年度 機械知能システム学専攻 修士論文, (2021)
- [14] 茂木勇輝, 秋田県立大学大学院 令和 4 年度 機械知能システム学専攻 修士論文, (2022)
- [15] 則元京, 木材研究・資料, **24**, pp.13-30 (1988)
- [16] Ashori, A.; Babae, M.; Jonhoobi, M.; Hamzeh, Y., *Carbohydrate Polymers*, **102**, pp.369-375 (2014)
- [17] Rivard, C.j.; Adney, W.S.; Himmel, M.E.; Michell, D.J.; Vinzant, T.B.; Grohmann, K.; Moens, L.; Chum, H., *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **34**(35), pp.725-736 (1992)
- [18] Marakana, P. G.; Dey, A.; Saini, B., *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, 106606, (2021)
- [19] Kurimoto, Y.; Sasaki, S., *Journal of Wood Science*, **59**, pp.209-215 (2013)
- [20] 小田一幸, 松村順司, 堤壽一, 阿部善作, 九州大学農学部学芸雑誌, **48**(3/4), pp.171-176 (1994)



- [21] 吾郷万里子, 佐藤一石, 遠藤貴士, 岡島邦彦, 高分子論文集, **65**(7), pp.483-492 (2008)
- [22] 山田肇, 阿部一徳, 栗本康司, 高田克彦, 木材工業, **70**(2), pp.56-61 (2015)
- [23] Zhang, Q.; Zhang, X.; Zhu, Z.; Zhang, A.; Zhang, C.; Wang, X.; Liu, C., *Polymers*, **10**, 282, (2018)
- [24] Li, J.; Zhang, L.; Peng, F.; Bian, J; Yuan, T.; Xu, F.; Sun, R., *Molecules*, **14**, pp.3551-3566 (2009)
- [25] Rowell, R.M.; Simonson, W.; Hess, S.; Plackett, D.V.; Cronshaw, D.; Dunnigham, E., *Wood and Fiber Science*, **26**(1), pp.11-18 (1994)

## 第5章 総論

本研究では木質バイオマスのリング媒体利用粉砕によるメカノケミカル現象の解明を目的として、粉砕時に加えられる力の大きさ、および圧縮、せん断といった力の向きの違いといった物理的な因子がマイクロフィブリルおよびマイクロフィブリル束での構造変化とその内部での化学結合の変化に与える影響を明らかにした。その結果より物理的因子を用いたメカノケミカル現象の制御を可能にした。これによってリング媒体利用粉砕した木質バイオマス粉末は、酵素糖化利用だけでなく樹脂混練材料としても利用できる可能性を示した。この樹脂混練材料としての粉砕粉末の利用に向け凝集を抑制した粉砕技術を検討した。以下に各章で得られた結果を総括する。

2章では、リング媒体利用粉砕がもたらすマイクロフィブリル束への構造変化を把握するために、HV30型とAH-O型のリング媒体利用粉砕装置を用いてスギ粗粉末を粉砕調製した粉砕粉末に対して酵素糖化試験によりその反応性の向上を確認した。HV30型とAH-O型で粉砕した粉砕粉末の双方で酵素糖化率の向上した。その粉砕粉末の粒子サイズは粉砕の前後でほぼ変化せず一定であり、粒子形態は球形で粒子同士が強固に凝集していた。そして、XRD測定によりセルロースの結晶性の変化としてセルロースの結晶化度( $CrI$ )、固体NMR測定による緩和時間からマイクロフィブリル束もしくはマイクロフィブリルの幅の変化としてドメインサイズを評価した。その結果、粉砕粉末の $CrI$ とドメインサイズの変化はHV30型粉砕とAH-O型粉砕で大きく異なっていた。HV30型での粉砕では、 $CrI$ の減少は小さかったがドメインサイズが顕著に減少した。このことから、HV30型粉砕ではセルロースの結晶性を維持していながらもマイクロフィブリルあるいはマイクロフィブリル束が部分的に剥がれるような現象が生じていることが示唆された。一方で、AH-O型での粉砕では、ドメインサイズの減少幅が小さかったが $CrI$ は大きく減少した。このことからAH-O型粉砕では、マイクロフィブリル束の変化が小さいながらも、その内部でセルロースの結晶性が大きく低下することが示唆された。これらの結果より、リング媒体利用粉砕により生じるメカノケミカル現象の違いを明らかにした。

3章では、メカノケミカル現象に影響を及ぼす要素として、粉砕で加わる物理的な因子に着目し、リング媒体利用粉砕によって生じる圧縮とせん断の粉砕状態を表す指標として、接触応力とせん断角速度を定義した。そして、接触応力とせん断角速度をそれぞれ変化させてスギ粗粉末の粉砕を行った。その粉砕粉末のドメインサイズと $CrI$ を測定することで接触応力と粉砕粉末の $CrI$ およびドメインサイズの関係、せん断角速度と粉砕粉末の $CrI$ およびドメインサイズの間関係を明らかにし、粉砕で加わる物理的な因子が

マイクロフィブリルへの構造変化に与える影響を調査した。その結果、せん断角速度は粉碎粉末の  $CrI$  およびドメインサイズに与える影響は小さく、接触応力の大きさによって粉碎粉末  $CrI$  およびドメインサイズが大きく変化し、マイクロフィブリルの構造変化に影響を与えていることが明らかとなった。すなわち、接触応力が小さい粉碎ではマイクロフィブリル束の構造は維持しながらもその内部のセルロースの結晶性が大きく低下し、接触応力が大きい粉碎では、マイクロフィブリル束の部分的な剥離が生じながらもセルロースの結晶性が維持できる。この結果から接触応力の大きさを設定することでメカノケミカル現象を制御した粉碎が可能であると示された。特に、接触応力が大きくした粉碎では、セルロース分子鎖の引張強度に大きな影響を持つセルロースの結晶性の低下を抑制しつつ、マイクロフィブリルもしくはマイクロフィブリル束の構成幅を低下させる微細化現象(マイクロフィブリルの微細化)が生じており、樹脂と混練することでセルロースの持つ引張強度による補強効果をもたらす材料としての利用が期待できる。その一方でリング媒体利用粉碎した粉碎粉末は凝集する傾向にあり、樹脂と混練する際に凝集が問題となると考えられた。

4章では、樹脂補強効果が期待できるマイクロフィブリルの微細化が生じる粉碎において凝集を抑制するため、木質中の水酸基をアセチル基に置換する化学修飾を粉碎と同時にを行うことを検討した。その結果、粉碎時にアセチル化試薬として無水酢酸と触媒としてピリジンを投入し、粉碎効率を維持しながら粉碎と同時にアセチル化を施し、短時間の処理でアセチル化反応を生じさせることで、マイクロフィブリルの微細化を与える粉碎条件で凝集を抑制したスギ粉末の粉碎調製が可能であることを示した。

本研究により、リング媒体利用粉碎における物理的な因子と化学結合の変化によるマイクロフィブリルの構造変化の関係を明らかにし、リング媒体利用粉碎がもたらすメカノケミカル現象を解明した。この結果より、リング媒体利用粉碎によるマイクロフィブリルの構造変化を接触応力という物理的な因子によって制御することが可能であると示した。そして、4章で示したアセチル化による凝集を抑制する知見は、リング媒体利用粉碎した粉碎粉末の適用範囲を材料利用へと拡大するものであり、これにより木質バイオマス粉末の高度な利用が期待される。

## 研究業績

### I. 査読付き投稿論文

- \*1. Yuma Hatakeyama, Takehiko Takahashi, Masataka Ogasawara, “Characteristic Analysis of Japanese Cedar Powder from Vibration Mill with Ring Media Pulverization Using Solid State NMR”, *Journal of the Japan Institute of Energy*, **98**(8), pp.171-175 (2019)
- \*2. Yuma Hatakeyama, Takehiko Takahashi, Masataka Ogasawara, “Effects of Pulverization Forces on Structural Features and Enzymatic Digestibility of Lignocellulosic Biomass”, *Journal of the Japan Institute of Energy*, **101**(4), pp.56-65 (2022)
- \*3. 畠山悠馬, 高橋武彦, 小笠原正剛, 「リング媒体の接触応力とせん断角速度に注目した木質系バイオマス粉碎物の構造変化要因の検討」, 日本エネルギー学会学会誌, **102**(3), pp.33-40 (2023)

注：博士論文テーマ関連：3編(1-3)

\*博士論文提出要件となる原著論文3編：(1-3)

### II. 国際会議発表

- 1. Yuki Motegi, Yuma Hatakeyama, Takehiko Takahashi, Yasuji Kurimoto, Daisuke Ando, Katsuhiko Takeda, Takuya Nishimura, Yoshihiro Maeda, “Examination of paratoluenesulfonic acid catalyst in the acetylation of wood meal using a tandem ring mill.”, Grand Renewable Energy 2022 International Conference, December 13<sup>th</sup>-20<sup>th</sup> 2022 (Web)

注：博士論文テーマ関連：なし

### III. 国内学会発表

1. 梶山悠馬, 高橋武彦, 「繊維状の杉粒子が得られるリング媒体粉砕の検討」, 第 30 回日本エネルギー学会大会, 2021 年 8 月 4-5 日 (Web)
2. 白岩倭, 高橋武彦, 梶山悠馬, 鈴木圭一, 「各種スギ粉砕粉末と ABS 樹脂の混合による 3D プリントフィラメントの開発」, 第 17 回バイオマス科学会議, 2021 年 1 月 19-20 日 (Web)
3. 鈴木隆世, 梶山悠馬, 高橋武彦, 栗本康司, 安藤大将, 高田克彦, 西村拓也, 前田佳宏: 「リング媒体利用粉砕を用いたメカノケミカル処理によるスギ木粉のアセチル化」, 第 17 回バイオマス科学会議, 2022 年 1 月 19-20 (WEB)

注: 博士論文テーマ関連: 1 編(1)

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、多くの皆様にご指導とご協力を賜りました。ここに記載した方々の一人でも欠けていけば、私はここまで研究活動を行うことはできませんでした。心より感謝の意を示します。

指導教員である高橋 武彦 准教授には、懇切丁寧なご指導ならびにご助言をいただきました。私がここまで研究活動を行ってこられたのは高橋先生のおかげです。高橋先生のもとで研究活動ができたことを心より誇りに思います。心より感謝申し上げます。

秋田大学大学院理工学研究科 小笠原 正剛 准教授には、固体 NMR 測定と XRD 測定の実施、および測定データの解釈など多大なご助言、ご協力を頂きました。また、博士論文審査の副査も快く承諾していただきました。ここに深い感謝の意を表します。

鈴木 庸久 教授ならびに木材高度加工研究所 栗本 康司 教授には、博士論文審査の副査を快くご承諾していただき、審査において多大なご尽力をいただきました。ここに御礼申し上げます。

一時ではありましたが同室の動的設計研究室の教員であった富岡 隆弘 教授には、研究活動ならびに私生活など気に掛けていただきました。ここに感謝の意を表します。

佐藤 信子 研究補助員には、粉末の評価を行うにあたり、ご協力を頂きました。さらには研究室での生活面までサポートしていただきました。ここに感謝の意を表します。

研究室へ同期配属された佐藤 大樹氏、佐藤 玲唯氏、鈴木 圭一氏ならびに途中で配属された長谷川 和彦氏には、研究生生活と実生活ともに豊かなものにしていただきました。心より感謝申し上げます。そして、研究生生活を共に過ごした皆様ならびに動的設計研究室の皆様にも合わせて感謝致します。

論文の執筆にあたって場所を提供していただいとともに入学生として受け入れていただいた株式会社 Hollow cube ならびに社員の皆様に感謝致します。

そして、ここまで自由に研究活動に邁進できたのは、支援いただいた両親と家族のおかげです。心より感謝致します。そして、祖父の畠山 昭男氏に心より感謝の意を表します。

最後に、ここまでの人生で関わったすべてに感謝の意を表明させていただき謝辞とします。ありがとうございました。

2023年9月

畠山 悠馬