

氏名	畠山 悠馬
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	令和5年9月26日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科専攻	秋田県立大学大学院システム科学技術研究科 博士後期課程総合システム科学専攻
学位論文題目	リング媒体利用粉碎による木質バイオマスへのメカノケミカル現象の解明
主指導教員	准教授 <u>高橋 武彦</u>
論文審査委員	主査 准教授 <u>高橋 武彦</u>
	副査 教授 <u>鈴木 庸久</u>
	教授 <u>栗本 康司</u> 准教授 <u>小笠原 正剛</u> (木材高度加工研究所) (秋田大学)

論文内容要旨

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。この化石燃料の使用量の削減あるいは代替として樹木から生産される木質資源のうち、未利用となっている木質バイオマスの利用が注目されている。木質バイオマスの成分を利用することで、木質中の多糖成分を加水分解して得られる単糖を起点とした化石燃料の直接的代替となるバイオエタノールや化石燃料由来の樹脂の代替となるバイオプラスチックとはじめとする化成品および木粉と樹脂を混練したウッドプラスチックによる化石燃料由来の樹脂の使用量の削減が可能である。

木質バイオマスは、多糖成分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る。この多糖成分のセルロースとヘミセルロースを酵素や酸で加水分解することでグルコースやキシロースといった単糖類が得られ、アルコール発酵と蒸留によってバイオエタノールに変換、もしくは乳酸発酵と重合化処理によりポリ乳酸に変換が可能となる。しかし、木質バイオマスは強固な構造を有し、木材の状態のままではその成分を利用することはできない。この強固な構造は、木質バイオマス中のセルロースに由来している。セルロースは幅15 nm程度の繊維状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程度で高い結晶性を有するマイクロフィブリルである。このマイクロフィブリルは、グルコースが β -1,4結合し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。このように木質バイオマスは、幅数nmのマイクロフィブリルによって構成されるセルロースがヘミセルロース成分、リグニン成分と結合し絡み合う強固な構造を持ち、薬品などに対する安定性を有する。そのため、木質バイオ

マス中の成分を利用する際には、強固な構造を破壊する微粉碎処理が有効である。

こ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、粉碎媒体を粉碎容器の円運動によって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。このリング媒体利用粉碎では、粉碎媒体としてボールを用いた振動ボールミルと比べ、4倍以上の加速度で粉碎を行うことが可能である。粉碎により得られたスギ粉末はセルロースの結晶性の低下が進むとともに、ホロセルロースベースの酵素糖化率が約70%と高い酵素糖化性を示す。

木質バイオマスの微粉碎処理では、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低下などの結晶構造の変化も生じている。このセルロースの結晶構造の変化は、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生じる化学結合の変化に由来する。この粉碎における粉碎力という物理的な因子によりもたらされるマイクロフィブリルで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。このメカノケミカル現象は、酵素糖化性の改善に関係するとともに、マイクロフィブリルもしくはマイクロフィブリル束をナノ繊維として利用してウッドプラスチックに混練した際に高い引張強度を実現する微粉末の調製においても重要な役割を果たしている。リング媒体利用粉碎により得られたスギ粉末では、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、このメカノケミカル現象が発現していると考えられるが、その検討はセルロースの結晶性の評価のみにとどまっており、マイクロフィブリルで生じる変化の詳細は明らかとなっていない。木質中のマイクロフィブリルは、その配向角によって引張強度と伸びが変化することが知られている。粉碎中は様々な配向角で粉碎力を受けることとなるため、リング媒体利用粉碎によって加わる力の大きさや、圧縮・せん断といった力の向きがメカノケミカル現象に大きな影響を与え、マイクロフィブリルに異なる構造変化を生じさせると考えられる。この木質バイオマスのリング媒体利用粉碎における粉碎力という物理的な因子によりもたらされるメカノケミカル現象を明らかにすることで物理的因子を用いたメカノケミカル現象の制御が可能になり、高い酵素糖化性が得られる粉碎だけでなく、ナノ繊維が得られる粉碎など新たな利用用途の開発につながる。

そこで本研究では、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を解明するため、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およびマイクロフィブリル束にもたらす構造変化を調査した。得られた結果を踏まえて、リング媒体利用粉碎においてメカノケミカル現象を制御する粉碎方法を検討した。加えて、粉碎粉末の新規材料利用の検討のため、試料を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して得る手法を検討した。

第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、および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。加えて、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た。そして、本研究において解明を進めるメカノケミカル現象の範囲を定義した。最後に、本研究の目的および本論文の構成をまとめた。

第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およびマイクロフィブリル束の構造変化を把握するために、HV30型リング媒体利用粉碎機（粉碎容器（炭素鋼製）：内径278 mm×奥行き216 mm、粉碎媒体（炭素鋼製）：外径252 mm×内径198 mm×厚み21 mm、10枚）とAH-O型リング媒体利用粉碎機（粉碎容器（酸化アルミニウム製）：内径85 mm×奥行き120 mm、粉碎媒体（アルミニウム合金製）：外径60 mm×厚み10 mm、10枚）を用いて粉碎調製したスギ粉末に対して酵素糖化試験によりその反応性を確認した。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。まず、HV30型とAH-O型で粉碎調製されたスギ粉末は60 min粉碎で酵素糖化率が約60%に達し、その向上傾向も類似していた。また、両者の粉碎粉末のメディアン径は粗粉末と同程度の40 μm

からほぼ変化せず、粒子径の変化は確認できなかった。これは粉砕で生じる凝集によるものと推察され、粉砕で粒子に加えらる物理的な力と粒子表面に露出する水酸基の水素結合に起因すると考えられた。次に、これらの酵素糖化性が同等で粒子径も等しいスギ粉末について、粉砕による *CrI* とドメインサイズの変化を調査した。その結果、HV30 型で粉砕したスギ粉末では、*CrI* の減少が 36% から 29% と微小ながらも、ドメインサイズは 19 nm から 8 nm と大きく減少した。その一方で、AH-O 型で粉砕されたスギ粉末では、*CrI* が 9% まで著しく減少したものの、ドメインサイズは粉砕初期に 16 nm に減少した後一定であった。ここで、*CrI* はマイクロフィブリルを構成する規則的に並んだセルロース分子鎖における水素結合やファンデルワールス力および疎水的相互作用で生じた結晶構造の変化を評価したものである。また、ドメインサイズは固体 NMR でセルロース分子等が持っている水素原子の緩和時間から評価した固体構造を構成するサイズを表し、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に対応したものと考えられる。したがって、同じ粉砕方式でありながら、HV30 型で粉砕したスギ粉末では、セルロース分子鎖の水素結合によってもたらされる結晶構造を維持しながらも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より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 型で粉砕されたスギ粉末では、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のセルロース分子鎖の規則的な並びの崩れによる結晶性の低下が生じていると考えられる。

第 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・せん断の粉砕状態を表す指標として、粉砕容器内壁と円形の粉砕媒体の接触関係および粉砕挙動から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粉末の粉砕調製を行った。そして、接触応力とスギ粉末の *CrI* およびドメインサイズの関係、せん断角速度とスギ粉末の *CrI* およびドメインサイズの関係进行调查した。その結果、せん断角速度が 146 rad/s から 168 rad/s の範囲の粉砕では、せん断角速度がスギ粉末の *CrI* およびドメインサイズに与える影響は小さく、接触応力が 27 MPa から 42 MPa の間の粉砕では、接触応力の増加に応じてスギ微粉末の *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砕では、セルロースの結晶性が大きく低下し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砕では、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とが明らかとなった。この結果から接触応力の大きさによってメカノケミカル現象を制御する粉砕が可能であることが示された。特に、接触応力が大きい粉砕では、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、リング媒体利用粉砕で粉砕調製した粉砕物は凝集が強く、この凝集が樹脂との混練利用の障害になると考えられる。

第 4 章では、マイクロフィブリルの微細化を与える粉砕調製において、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て粒子同士の凝集を抑制する条件を検討した。その結果、粉砕と同時にアセチル処理を施し、短時間の粉砕処理で高いアセチル化度を得ることで、マイクロフィブリルの微細化を与える粉砕条件で凝集を抑制したスギ粉末の粉砕調製が可能であることが明らかとなった。

第 5 章では、本論文を総括として、本研究を通して得られた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。これらの知見は、リング媒体利用粉砕の応用範囲を材料利用へと拡大するものであり、これによりリング媒体利用粉砕の活用範囲の拡大、ならびに木質バイオマス粉末のより高度な利用が期待される。

論文提出者氏名	畠山 悠馬	
論文題目	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	
主指導教員	高橋 武彦	
副指導教員	富岡 隆弘	
論文審査委員	主査 <u>高橋 武彦</u>  副査 <u>鈴木 庸久</u>  <u>栗本 康司</u>  (木材高度加工研究所) <u>小笠原 正剛</u>  (秋田大学大学院)	

論文審査結果要旨

本論文は、木質バイオマスの粉砕で生じるメカノケミカル現象に注目し、リング媒体利用粉砕により加えられる力と構造変化の関係を調査することで粉砕におけるメカノケミカル現象の解明を進め、さらに、構造変化を制御した粉砕の実証により粉砕粉末の利用用途の拡大を検討したものである。

第1章では、木質バイオマスに注目が集まる理由、木質バイオマスの利用方法とその前処理技術の例とその役割について述べ、本研究の着目点と目的および本論文の構成について示している。第2章では、リング媒体利用粉砕がもたらす構造変化の解析手法を確立するために行った粉砕されたスギ粉末に対するXRD測定と固体NMR測定を用いたマイクロフィブリルレベルでの構造解析および、その検討結果について示している。第3章では、リング媒体利用粉砕によって生じる圧縮・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、接触応力とセルロースの結晶化度およびドメインサイズの関係、せん断角速度とセルロースの結晶化度およびドメインサイズの関係进行调查することで、粉砕で加わる力と構造変化の関係を明らかにした。加えて、接触応力により構造変化の傾向が制御できることを示し、リング媒体利用粉砕で生じる凝集を抑制できれば、樹脂補強材料に利用できるフィブリル化木粉の粉砕調製が可能となることを示した。第4章では、粉砕で生成するフィブリル化木粉を凝集させずに粒子同士が分離された状態を得るため、フィブリル化が進む接触応力条件の粉砕において短い粉砕時間でのアセチル化同時粉砕を行い、凝集の要因である水素結合の抑制を検討した。その結果、フィブリル化木粉の粉砕調製に適した条件は、無水酢酸とピリジンの添加割合を30%として20 min粉砕する条件であった。第5章では、本論文の総括として、本研究を通して得られたメカノケミカル現象に関する知見と今後の展望についてまとめた。フィブリル化木粉の粉砕調製の知見は、リング媒体利用粉砕の応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より高度な利用が期待される。

本論文の成果は、その学術的な価値が高く、実用に向けた課題の解決を進めている点から工学的な貢献も大きい。また、研究業績として査読付き学術論文3編、国際会議1件、国内会議3件を公表している。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。