

ディスクミル及び高圧ホモジナイザーを用いた粉砕により得られたセルロースファイバーの性質

Properties of Cellulose Fiber Prepared Using Disc Mill and High-pressure Homogenizer

川端浩二・岡野雅子・常定 健・藤井英司・福崎智司

Koji KAWABATA, Masako OKANO, Takeshi TSUNESADA, Eiji FUJII and Satoshi FUKUZAKI

キーワード バイオマス / ディスクミル / セルロース繊維
KEY WORDS Biomass / Disc mill / Cellulose fiber

1 はじめに

間伐材や製材端材などの木質系バイオマスは、チップ化されて一部が利用されているものの、さらなる未利用資源の利活用が求められている。地球上で最も豊富な再生型資源である木質系バイオマスの利活用は、カーボンニュートラルや地球温暖化防止、石油依存型社会からの脱却の観点からも、実用化が期待されている。木質系バイオマス資源をマイクロ・ナノレベルまで粉砕処理する技術の進展によって、バイオエタノール原料¹⁾⁻³⁾やセルロース系繊維原料⁴⁾等への新たな用途が注目されている。未利用木質系バイオマスをセルロース結晶の繊維状形態を活かしたセルロース系繊維素材の原料として利用するためには、粉砕加工技術が重要な要素となるが、他の粉砕原料と比べて難粉砕物であることから十分に検討されているとは言い難い⁵⁾。そこで、本研究では、木質系バイオマス資源をマイクロ・ナノレベルの繊維状粉体に粉砕加工する条件ならびに得られた繊維状粉体の粒度分布や形態について調べた。

2 実験方法

2.1 試料

木質系バイオマスの粉砕条件を検討する上で、

モデル原料としてセルロース粉末（微結晶セルロース（カラムクロマトグラフィ用）；メルク株，平均粒径 $30\mu\text{m}$ ）を用いた。

表1 遊星ボールミルの粉砕条件

	乾式	湿式
試料量	4g	2g
水量	—	20g
ボール	120g	160g
回転数	400rpm	400rpm
時間	1h	1h

試料容器：アルミナ製， 125cm^3
ボール：ジルコニア製， $\phi 2\text{mm}$

2.2 粉砕方法

①遊星ボールミル法

遊星ボールミル（PM100；株レッチェ）を用いて、乾式および湿式により粉砕処理を行った（試料名：乾式/遊星ボールミル，湿式/遊星ボールミル）。乾式および湿式での粉砕条件を表1に示す。

②石臼法

湿式法により、石臼式粉砕機（ディスクミルMK CA6-2；増幸産業株）を用いて粉砕処理を行った。石臼式粉砕は試料150g（水3kg）を5回連続処理（石臼砥石#120番手，1800rpm，接触運転（ $300\mu\text{m}$ まで段階的に絞っていき粉砕））して粉砕を行った（試料名：湿式/石臼）。

③石臼+高圧ホモジナイザー法

石臼式粉砕後の試料400ml（試料濃度0.05%，w/v）について、湿式法により高圧ホモジナイザー（MMX-L200-D10；増幸産業株）を用いて粉砕処理を行った。高圧ホモジナイザーにより40回連続処理（処理圧力100MPa）して粉砕を行った（試料名：湿式/石臼+高圧ホモジナイザー）。

2.3 粉砕物の評価

得られた粉砕物について、レーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2100；株島津製作所）により粒度分布を求めた。電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）（JSM-7500FA；日本電子株）により、形態観察を行った。

3 結果及び考察

3.1 粒度分布

図1に遊星ボールミル、石臼式粉砕機、高圧ホモジナイザーを用いて作製した試料の粒度分布を示す。セルロース粉末の平均粒径が $30\mu\text{m}$ であったのに対して、乾式/遊星ボールミルの平均粒径は $19\mu\text{m}$ となった。湿式/遊星ボールミル、湿式/

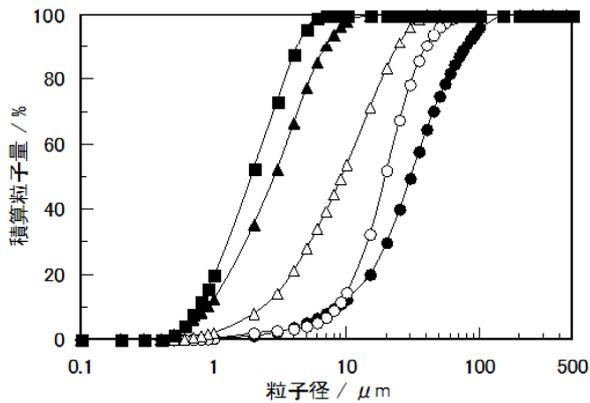


図1 各粉碎試料の粒度分布

- セルロース粉末
- 乾式/遊星ボールミル
- ▲湿式/遊星ボールミル
- △湿式/石臼
- 湿式/石臼+高圧ホモジナイザー

石臼および湿式/石臼+高圧ホモジナイザーの平均粒径はそれぞれ $3\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ および $2\mu\text{m}$ となり、湿式/石臼+高圧ホモジナイザーが最も微細化が進行していた。一般的に、セラミックス原料の場合、乾式と比較して、多量の水を加えて粉碎する湿式の方が、粉碎された粒子同士の再付着を防ぐことができ効率的に微粉碎化が進行する⁶⁾。セルロース粉末においても、乾式と比較して湿式の方が微細な粉碎物が得られることが分かった。

ここで、類似した粒度分布を示す湿式/遊星ボールミルおよび湿式/石臼+高圧ホモジナイザーについて比較する。粒度分布の広がりをもとに $\epsilon = (D90 - D10) / D50$ で求めた⁷⁾。ここでD10、D50及びD90とは粒度分布測定結果の積算粒子量曲線において、その積算量が10%、50%、90%を占めるときの粒子径を表す。 $\epsilon = 0$ とは全くばらつきのないことを意味し、 ϵ が大きくなる程粒度分布の広がりが大きくなることを示す。湿式/遊星ボールミルおよび湿式/石臼+高圧ホモジナイザーの ϵ は、それぞれ2.1および1.8を示した。このことより、湿式/遊星ボールミルと比較して、湿式/石臼+高圧ホモジナイザーの方が狭い粒度分布を有していることが分かった。粉碎機の種類によって粉碎機構は異なっており、遊星ボールミルは衝撃力および摩擦力による粉碎であるのに対して、石臼式粉碎機は摩擦力、圧縮力およびせん断力による粉碎機構を有している⁸⁾。一般的に、粉碎機構により粉碎物の粒度分布は異なり、衝撃力による粉碎と比較してせん断力による粉碎では、粒径も比較的小さく分布幅も狭くなる場合が多い。実際の試料では、粉碎する際に単独の粉碎機構で作用しているのではなく、他の粉碎機構が組み合わさって粉碎されているものの、湿式/遊星ボールミルと比較して、湿式/石臼+高圧ホモジナイザーの方が平均粒径および粒度分布広がりが狭いのは、粉碎機構のせん

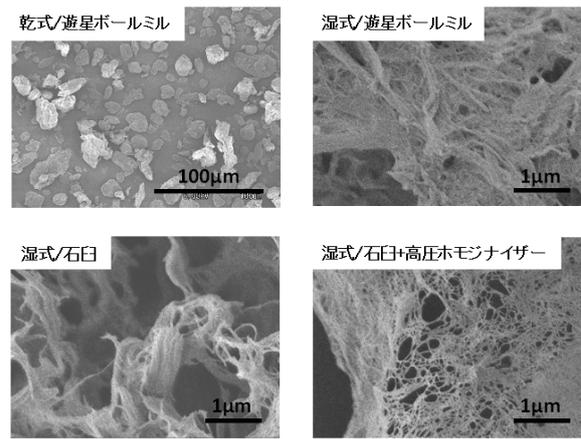


図2 各粉碎試料のSEM写真

断力が影響しているものと推察される。

3. 2 形態観察

図2に遊星ボールミル、石臼式粉碎機、高圧ホモジナイザーを用いて作製した試料のSEM写真を示す。乾式/遊星ボールミルでは、数 μm の粒子が凝集した数十 μm 程度の団子状粒子が観察された。湿式/遊星ボールミル、湿式/石臼および湿式/石臼+高圧ホモジナイザーでは、各試料共に、セルロース粉末の微細化が進行して繊維状の形態が観察された。セルロース繊維の繊維幅は、 $1\mu\text{m}$ 以下まで微細化されていた。図1に示す粒子サイズと比較して繊維幅は小さいことから、個々の繊維は粒度分布測定中では糸まり状に集塊している（ブロック形状）と思われる。湿式/石臼と比較して湿式/石臼+高圧ホモジナイザーは、さらに繊維の微細化が進行しており、網目状に解繊されていた。繊維幅は $0.1\mu\text{m}$ 程度まで粉碎されており、網目状形態を有した均一な繊維幅のセルロースナノ繊維が得られた。

乾式/遊星ボールミルでは、粉碎が進行しながら、粉碎物の再付着が起こったため、団子状の形態となったと思われる。本実験に使用した微結晶セルロース粉末は、ナノサイズのセルロースマイクロフィブリル（幅 $3\sim 5\text{nm}$ 、長さ $100\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ ）が積層したナノ構造体を有している³⁾。湿式法においては、各粉碎方法において、発生した粉碎力が組み合わさった結果、粉碎された粒子は再付着することなく効率的に微粉碎化が進んだものと思われる。遊星ボールミルの場合は、試料容器の自転と公転により試料容器壁とボール間で発生する衝撃力と摩擦力を受けて微粉碎したと思われる。石臼式粉碎方式においては、石臼砥石を接触運転することにより強いせん断力、圧縮力、転がり摩擦力が発生して、その結果、解繊状態となったと思われる。高圧ホモジナイザーの構造図を図3に示す。高圧ホモジナイザーにおいては、ジェネレータ内の細い流路（十字型部の流路は幅 $160\times 180\mu\text{m}$ ）を超高速で通過させることにより強いせん

断力が局所的に発生することが特徴である。本実験では、石臼式粉碎後に高圧ホモジナイザー粉碎を施しており、高いせん断力を発生する2つの粉碎方式を組み合わせることで、ナノ繊維化(解繊)したと思われる。

4 まとめ

セルロース粉末を原料として、乾式法および湿式法により、遊星ボールミル、石臼式粉碎機、高圧ホモジナイザーを用いて粉碎を行い、粒度分布や形態について調べた。その結果、繊維状粉体を得るためには乾式法と比較して湿式法が適しており、湿式法により石臼式粉碎機および高圧ホモジナイザーを用いて粉碎することにより、繊維幅 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の網目状形態を有したセルロースナノ繊維が得られることが分かった。

参考文献

- 1) 坂西欣也：伝熱，47，1(2008)
- 2) 是石真友子，今中洋行，今村維克，狩山昌弘，中西一弘：生物工学会誌，87，216(2009)
- 3) 遠藤貴士：シンセシオロジー，2，310(2009)
- 4) 矢野浩之：工業材料，54，40(2006)
- 5) 小林信介，佐藤豊幸，岡田信彦，小林潤，羽田野重信，板谷義紀，森滋勝：日本エネルギー学会誌，86，730(2007)
- 6) 荒川康夫：“粉体の材料化学”，培風館(1987)p. 88
- 7) 小沢靖，橋本望，森則之，百合巧，久松暢：電力中央研究所報告，研究報告番号M05014(2006)
- 8) 荒川康夫：“粉体の材料化学”，培風館(1987)p. 80

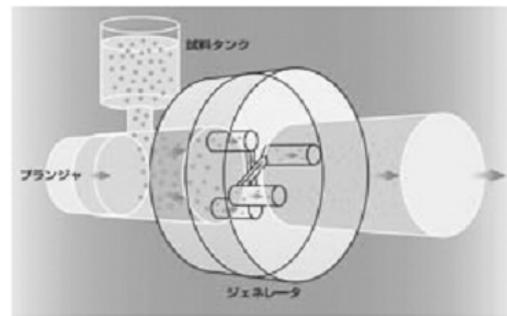


図3 高圧ホモジナイザーの構造図