

## 2 粉砕とメカノケミカル効果およびコンバージミルの特徴

### 2.1 粉砕すること

粉体は医薬品、食品、工業製品、化粧品など身の回りの多くの分野で用いられている。粉砕することで成形性が良くなったり、固体の表面積が大きくなる（新鮮表面の生成）ことで化学反応性や溶媒への溶解性、成分抽出性なども向上する。粉砕操作において作用する力には、圧縮力、衝撃力、せん断力、磨砕力等が考えられているが、粉砕機内ではこれらの力が単独で作用するのではなく複合した形で粉砕が行われている。また、粉砕には、機械的な応力が粒子全体に作用し、粒子が細かな破片になる体積粉砕と、粒子に圧縮力、せん断力を加えて粒子の表面から削り取るようにして微粉を生成する表面粉砕（磨砕と呼ばれる）とに区別される。現在、マイクロメートル以下の微粉砕機としては転動ボールミル、媒体攪拌ミル、遊星ミル、ジェットミルなどがあるが、媒体攪拌ミルは磨砕、遊星ミルは衝撃・磨砕での粉砕が中心と考えられている。一方、我々が開発したコンバージミルは、媒体ボールの衝撃粉砕を主（体積粉砕が中心）とする高エネルギー付加型媒体ミルである。

### 2.2 メカノケミストリー、トライボケミストリー、ソノケミストリー

固体物質を粉砕し、細かくすると元の固体の化学的あるいは物理化学的特性と違ってくるといふ現象は、古くから知られていた。また、火薬成分を乳鉢などで摩擦すると爆発することや、マッチを擦って火を付けるようなことは、身近なメカノケミストリー(mechano-chemistry)の事例である。メカノケミストリーは、熱化学や電気化学などと同様、化学の1分野であり、固体物質に加えられた機械的エネルギーが固体の形態、結晶構造などの変化や、それに伴う物理化学的な変化を誘起する現象を扱う学問として発展している。最近では、摩擦によって誘起される様々な化学変化を取り扱うトライボケミストリー(tribo-chemistry)や、超音波エネルギーを化学反応に利用しようとするソノケミストリー(sono-chemistry)等、新しい分野へと発展している。これらは、熱エネルギーを化学反応に利用する点で共通するところが多く、このことから、材料が受けるエネルギーレベルの視点で、ハードメカノケミストリー、ソフトメカノケミストリー等とは、区別して取り扱うこともある。このように、活性化のイニシエーターは、機械的応力、超音波、電磁波などであり、そこで発現する活性は系の化学組成の変化を伴わない場合を機械的活性と称し、化学組成の変化を伴う場合のメカノケミカル活性とは区別される。メカノケミカル効果は、固体を取り扱うプロセスにおいて知らず知らずのうちに起こり、これが、実際の処理プロセスの効率改善に寄与している場合が少なくない。また、近年、特に工業材料原料として固体あるいは粉体を用い、無機物—有機物、無機物—金属、有機物—金属等の組み合わせによるファインな複合材料の開発に期待が寄せられている。その際、機械的混合・粉砕・分散などの操作が取り入れられていることが多く、複合化過程での材料間の相互作用を理解する上で、メカノケミストリーは有力な手段となる。固体反応を理解する上で、メカノケミストリーは重要な役割を担っている。

### 2.3 メカニカルアクティベーション(機械的活性)とメカノケミカル効果

無機鉱物を粉砕すると、粒子径、比表面積などのマクロ的变化の他、結晶構造の不

整化・無定形化などのマイクロなスケールでの変化が起こり、それによって、生成物質のガス吸着特性や化学反応性などの物理化学的变化を誘起することは古くから知られている。一般に、衝撃・圧縮・摩砕等の機械的エネルギーを物質に作用させると、物質は活性化し、他の物質と反応し易くなったり、吸着しやすくなったりする現象が現れる。このような方法による物質の活性化をメカノケミカルアクティベーション（機械的活性）といい、その結果、物質自身と周囲の物質（固体、液体、気体）とが相互作用を呈する。この相互作用は付着、凝集、固相反応などであり、これらの効果を総称してメカノケミカル効果と称す。近年の新たな微粉体材料開発研究が盛んになる中で、メカノケミストリーに関する成書もいくつかあり<sup>5), 6)</sup>、解説や総説も多く出されている<sup>7~13)</sup>。

メカノケミカル効果は物質に作用する摩擦力等の機械的作用力とそのイニシエーターとしての役割を果たすため、粉碎技術ないし粉碎法と密接に関連し、粉碎による材料の改質あるいは新材料開発という点で最近大いに注目されている。固体が粉碎操作を受ける過程で発現する変化は、一般に次のように分類される。

- (a) 粒子径減少に伴う表面エネルギーの増加のみが起こるもの。この場合には粉体の集合体としての二次的な性質が著しくなる。
- (b) 機械的応力および雰囲気の影響を受けて表面構造が内部構造と著しく異なってくるもの。この場合には、表面の性質が著しく変化する。
- (c) 機械的応力のために生じる構造歪みが内部にまで伝達されているもの。これが極端に進めば構造が破壊し、結晶性を失い全体として無定形になる。
- (d) 機械的応力のために物質を構成する原子、分子、イオンの配列が変化し、全く別の結晶性をとるもの。

以上の分類において (a)は物質自身が堅ろうで外力に対して安定なものであり、メカノケミカル効果が比較的現れにくい場合に相当し、(b)~(d)はその逆で、効果が顕著に現れる場合に相当するが、実際上は、全く効果を受けないことは希であり、程度の差はあっても、広い意味ではあらゆる物質においてメカノケミカル効果が現れる。

メカノケミカルな現象として現れる物質の諸性質の変化の度合いは、機械的エネルギーの加わる方式、物質の状態変化の程度、結晶構造の完全性、物質の状態変化の程度、雰囲気の種類などによって著しく異なる。また、機械的エネルギーを与えた結果、活性を発生する原因についても、結晶格子のひずみや無定形化、表面における格子欠陥や活性点の発生、局所的に起こる高温高压状態、高いポテンシャル場をもつ新鮮断面の生成など種々の場合が考えられる。いずれにしても、メカノケミカルな現象に関連する粉体の活性を向上させる主因子としては次の4つをあげることができる。

格子欠陥（点欠陥・線欠陥・面欠陥）

格子不整・無定形構造

比表面積

表面エネルギー

メカノケミカルな現象が関係する問題としては、化学反応性（酸化、還元、分解、重合、腐食、触媒性能など）、潤滑、摩擦、溶解、吸着、ぬれ、浮選、焼結、金属や非鉄金属の機械的性質などがあげられ、きわめて広い分野にわたっている。

本研究では、今まであまり検討されていなかった木質バイオマス原料に対してメカ

メカノケミカル粉砕を適応し、木質中の細胞壁を破壊しセルロース成分の酵素糖化特性の向上を目指したものである。

## 2.4 コンバージミルの特徴

コンバージミルの概観写真を図3(株アーステクニカ製ET-2型)に、コンバージミルの原理図を図4に示す。図に示すように回転する円筒容器とその内部に固定されたガイドベーンを設けた単純な構造になっている。すなわち転動媒体ミルの中にガイドベーンを取り付けた極めて単純な構造である。この処理容器の中に媒体ボールと試料粉体を投入し容器を回転させる。媒体ボールと粉体は、容器底部や側壁との摩擦により回転による遠心力を受け、容器内壁部に移動し壁面に押しつけられ回転に伴い移動する。同伴移動する粉体と媒体ボールはガイドベーン(図中A点)によってその運動方向が変えられ、図中の右上方向(図中B点方向)に打ち出される。粉体は媒体ボールと同じ方向に飛散するが、一部はガイドベーンと容器内壁とのクリアランスを通過し、容器内壁に粉体層が形成される。図中B点においては、試料粉末層と飛行してきた媒体ボールが1点で集中的に衝突する。不純物の混入については、薄い試料層が容器内壁に形成されるため、容器内壁と媒体ボールの直接衝突が抑制されるためボールや容器からのコンタミはほとんどない。

コンバージミルの粉砕メカニズムは、媒体ボールの衝撃粉砕が主であり(体積粉砕が中心)、表面粉砕で起こりやすい凝集現象は少なくなっている。一方、遊星ミルと同等の高エネルギー付加型媒体ミルでありメカノケミカル効果発現も大である。このように、コンバージミルは衝撃粉砕を主とする高エネルギー付加型媒体ミルであり、各種材料のメカノケミカル粉砕に応用でき、さらに、強力なエネルギー付加にもかかわらずコンタミが少ないことから食品系素材の高効率粉砕も可能である。また、従来、メカノケミカル粉砕の大型化・量産化には多くの困難が指摘されていたが、コンバージミルの開発により大型化・量産化も可能となっている。

コンバージミルを用いた無機系・金属系材料の粉砕例についても多くの粉砕実績がある<sup>14),15)</sup>。本研究では、木質系バイオエタノール製造のための木質原料の粉砕にコンバージミルを応用するものである。

## 参考文献

- 5) 久保輝一郎, “メカノケミストリー概論”, 東京化学同人(1978)
- 6) 仙名 保, 化学工学協会編, “化学工学の進歩 19 粉粒体工学”, 槇書店(1985)
- 7) 齋藤文良: “無機材料のメカノケミストリーと素材プロセッシング”, 資源と素材、**111**、515-522 (1995)
- 8) 齋藤文良: “メカノケミカル効果を利用した無機物質の改質・合成とその応用”, 粉体と工業、**25**、27-37 (1993)
- 9) 久保輝一郎: “粉体の活性”, 化学と工業、**16**、901-915 (1963)
- 10) 久保輝一郎: “粉体の Mechanochemistry”, 窯業協会誌、**72**、C829-837 (1964)
- 11) 仙名保: “微粒子工学体系第 1 巻基本技術”, フジ・テクノシステム、782 (2001)
- 12) 仙名保: “微粉砕に伴う固体材料の化学変化 I メカノケミカル現象の特色と理論”, 粉体工学会誌、**22**、288-294 (1985)
- 13) 仙名保: “微粉砕に伴う固体材料の化学変化 II メカノケミカル現象の実験的手法と応用”, 粉体工学会誌、**22**、396-402 (1985)
- 14) 丹野浩一、佐藤友章、丸山晶之、山家勇一、藤高裕史: “エネルギー集中型・高純度ミルの基本性能”, 粉体および粉末冶金、**53**、68-75 (2006)
- 15) 丹野浩一、戸谷一英、二階堂満: “メカニカルアロイングおよびメカノケミカル反応等の技術の発展に寄与するコンバージミル”, 粉体と工業、**40**、26-36 (2008)

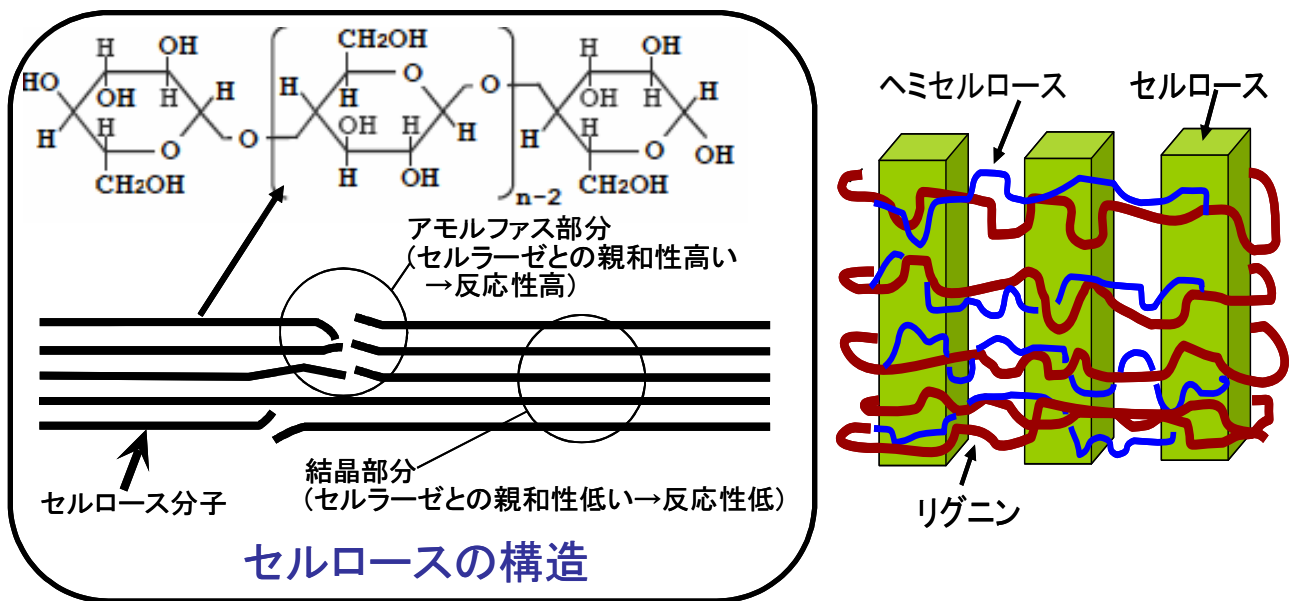


図1 木質の組織

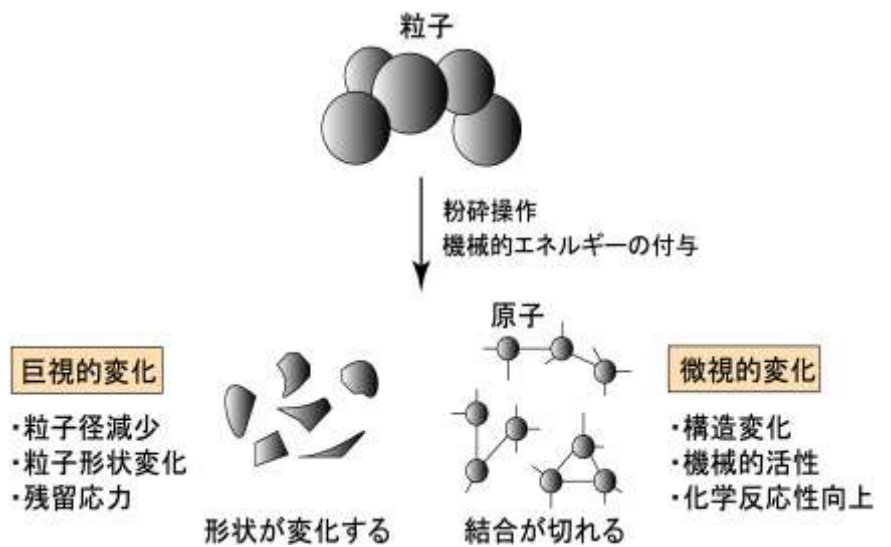
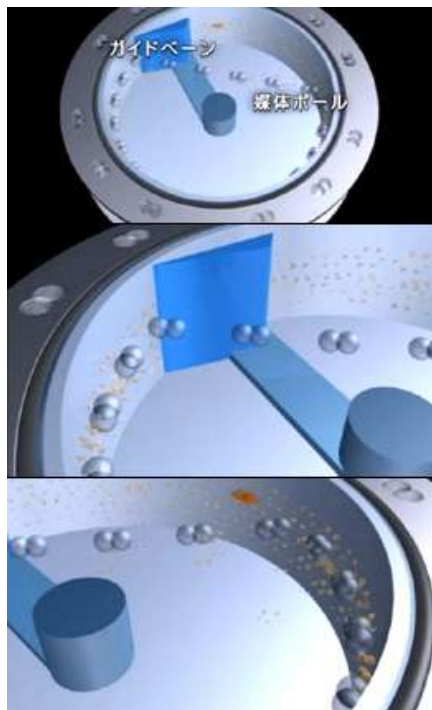


図2 粉碎とメカノケミカル効果



1L バッチ式装置



9L (6L+3L) 連続装置

図3 コンバージミル外観(1L 機、9L 連続装置)

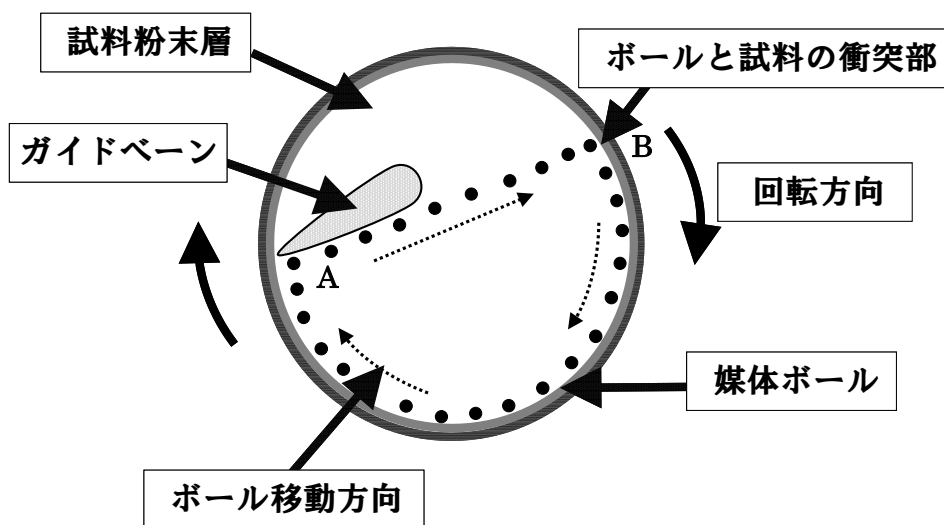


図4 コンバージミルの原理図