

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05156

研究課題名（和文）リグニンナノ粒子の特性を利用したピッカリングエマルジョンプラットフォームの構築

研究課題名（英文）Lignin Nanoparticles Stabilized Pickering Emulsion as a new platform for sustainable functional materials

研究代表者

吾郷 万里子（Ago, Mariko）

東京農工大学・農学部・寄付講座教員

研究者番号：90389172

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、真球状リグニン微粒子を用いたピッカリングエマルジョンの開発ならびに新規材料設計法の開発である。初めに、クラフトリグニン、リグニンスルホン酸を用いて、エアロゾルフロー法によって、真球状のリグニンナノ～マイクロ粒子を合成した。得られたリグニン微粒子の特性評価のため、リグニン微粒子の形態観察、平均粒径、粒度分布等を実施した。次いで、リグニン微粒子を用いてピッカリングエマルジョンを調製し、その安定性を調査した。その結果、o/w型のピッカリングエマルジョンを形成し、数か月に渡って安定化することを示した。また応用開発の事例として、ゲル接着性を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の主材料であるリグニンは、バイオマス資源であることから脱炭素社会の実現に向け、カーボンニュートラルな機能性材料として、用途展覧が期待される。化石由来ポリマー微粒子を代替することが可能であることから、昨今顕在化しているマイクロプラスチック問題の解決策となる。リグニンはこれまで未利用バイオマスとして位置づけられ、有効活用が進んでいなかったが、本提案のリグニン微粒子の開発によって、停滞していたリグニン活用を解決する一方、ひいては製紙産業、森林産業の活性化にもつながる。

研究成果の概要（英文）：The main objective of this study was to develop Pickering emulsions using lignin nanoparticles and to develop a new material design method. First, spherical lignin nano- to microparticles were synthesized by an aerosol flow method using kraft lignin and lignin sulfonic acid. To evaluate the properties of the obtained lignin microparticles, morphology, average particle size, and particle size distribution of the lignin microparticles were investigated. Pickering emulsions were then prepared using the lignin microparticles, and their stability was investigated. The results showed that o/w-type Pickering emulsions were formed and stabilized over a period of several months. As examples of application development, environmental purification materials and adhesive were synthesized, and their functionality was evaluated.

研究分野：木質科学，高分子材料学，コロイド化学

キーワード：リグニン ナノ粒子 エアロゾルフロー 表面エネルギー ピッカリングエマルジョン コロイド粒子  
バイオマス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リグニンとは木質系バイオマス由来材料として地球上最も大量に存在する芳香族性ポリマーであり、生分解性ポリマー材料として最有力候補であるにも関わらず、高分子材料としてはほとんど利用されていない。これはリグニンが製紙工程の副産物として単離される際に、分子構造や分子量が変化してしまうため、高分子としての物性が安定しないことに理由がある。その上、抽出される樹種によっても分子構造が少しずつ異なるため、リグニンは潜在的に混合物であり、物性の均質性には課題がある。均質性を担保するための方法として、リグニンの精製があるが、困難かつ、労力も掛かるため実効的ではない。このため原料の均一性が重要視される石化系ポリマー素材への代替には制約がある。したがって、リグニンの材料利用を拡大するためには、潜在的な分子レベルでのばらつきを回避または抑制するための革新的な機能化技術の開発が不可欠である。

### 2. 研究の目的

本研究大目標は、有用なバイオマス資源であるリグニンの上記の潜在的なリグニンの課題を克服し、リグニンを高分子材料として活用することにある。このため、分子レベルでの精製や化学的改質による機能変換ではなく、分子量分布や官能基の異なるリグニン原料 100%からなる真球状リグニン微粒子を合成することを試み、ナノ～マイクロスケールのコロイド微粒子としての特性を付与した機能性微粒子の特性評価および用途開発をねらいとした。

研究概要を以下の通り。真球状リグニン微粒子を用いたピッカリングエマルジョンの開発ならびに新規材料設計法の開発である。初めに、クラフトリグニン、リグニンスルホン酸等を用いて、エアロゾルフロー法によって、30 nm~5 $\mu$ m 程度の真球状のリグニンナノ～マイクロ粒子を合成した。リグニン原料によらず真球状リグニン微粒子の合成条件を確立した。得られたリグニン微粒子の特性評価のため、リグニン微粒子の形態観察、平均粒径、粒度分布、表面電荷をの分析を実施した。次いで、用途開発としてリグニン微粒子を用いてピッカリングエマルジョンを調製し、その安定性を調査した。その結果、o/w 型のピッカリングエマルジョンを形成し、数か月に渡って安定化することを示した。また応用開発の事例として、微粒子による接着性を評価し、微粒子接着剤としての機能を有することが明らかとなった。

### 3. 研究の方法

#### (1) 真球状リグニンナノ粒子のハイスループット合成

原料には最も工業生産量の多いリグニンスルホン酸またはクラフトリグニンを用いて、エアロゾルフロー法により真球状リグニン微粒子を合成する。使用する溶媒は水系、またはN, N-ジメチルアセトアミドとする。過年度の検証から明らかとなった合成条件を適用し、エアロゾルフロー法により、リグニン微粒子を合成する。

(2) 得られたリグニン微粒子の特性解析として、以下の分析を行う。電子顕微鏡による粒子形態および表面形状の観察、平均粒径、粒度分布、表面電位、水懸濁液での表面張力。

(3) 4級アンモニウム塩であり、界面活性剤としての機能を有するセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) のリグニン微粒子表面への吸着特性はゼータ電位測定、表面張力の測定、吸着量の定量分析 (吸光度法) によって評価した。

### 4. 研究成果

(1) リグニンスルホン酸 (以下, SL) とクラフトリグニン (以下, KL) を原料として、それぞれ水溶液、DMF 溶液を調製し、エアロゾルフロー装置に供した。図 1 にはクラフトリグニンの場合の粒度分布と粒子形態の結果を示す。SEM 写真より、溶液濃度によらず、併給粒径 1  $\mu$ m ほどの真球状粒子が得られた。一方、粒度分布は、溶液濃度が 5% のとき、最も小さく、均一な粒子径となり、それより希薄または濃厚溶液の場合は、粒径がばらつく傾向にあった。リグニンスルホン酸の場合も、同様な真球状粒子が形成され、また粒度分布についても、上記のクラフトリグニンと同様な傾向が観測された。収率は条件によるが、40 ~60 %であった。

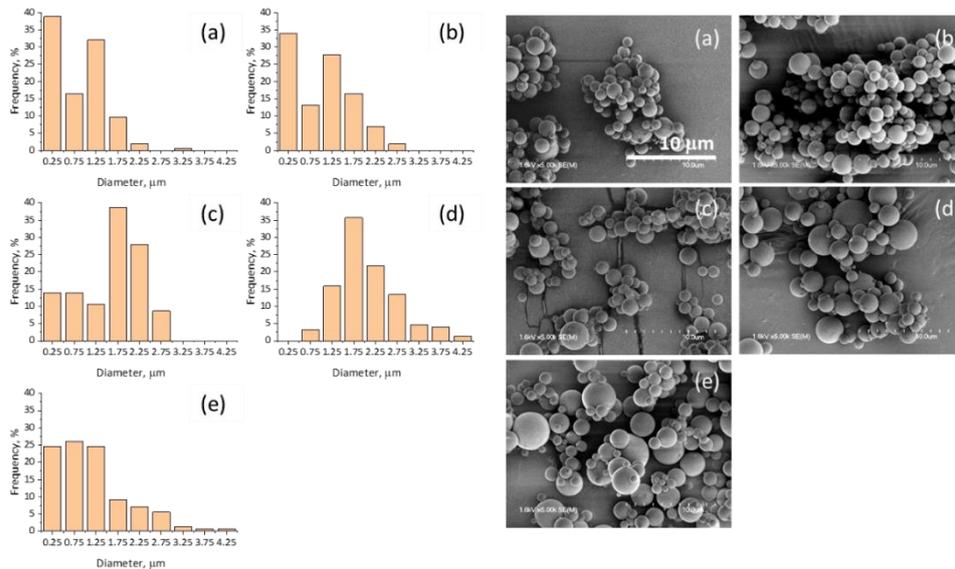


図1 初期濃度(a)1、(b)3、(c)5、(d)7.5、(e)10%のKL前駆体溶液から得られたKLNPの粒度分布とSEM顕微鏡写真。SEM画像のスケールバー、10 μm。

(2) リグニン微粒子の特性解析：水/油界面への吸着\_ピッカリングエマルジョン安定化剤  
SEM観察：平均粒径，粒度分布について，上述した通り。

表面電位（ゼータ電位）(Table1)：リグニン微粒子を0.1wt%の濃度で水に懸濁させ，粒子の沈降の様子を24時間まで静置し，観察した(図2，最左列)。24時間後には，一部沈降が見られたが，この懸濁液を静かに天地逆転させると，速やかに再分散した懸濁液になることが観察され，沈降はするものの，粒子間の強い凝集は抑制されていることが推測された。次に，粒子表面のゼータ電位を測定すると，-76 mV (Table1)を示し，大きく負側に偏っており，上記の粒子凝集は，表面電荷の反発によって生じていることが示唆された。

リグニン微粒子で安定化したピッカリングエマルジョン：図3にはリグニン微粒子を水に対し0.0~0.9%添加して，油層にケロシンを使用し，ピッカリングエマルジョンを作製した例を示す。乳化1週間後まで乳化層の体積に顕著な変化は見られず，その後数か月に渡って安定であり，リグニン微粒子による水中油滴への安定化効果が非常に高いことを示した。また蛍光顕微鏡により，o/w型エマルジョンを確認した。

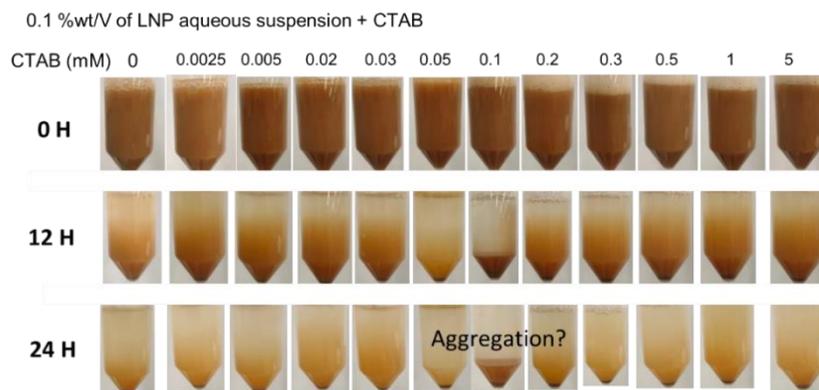


図2 0.1%リグニン微粒子懸濁液にCTABを添加したときの様子，作製直後(0H)，12時間後(12H)，24時間後(24H)。

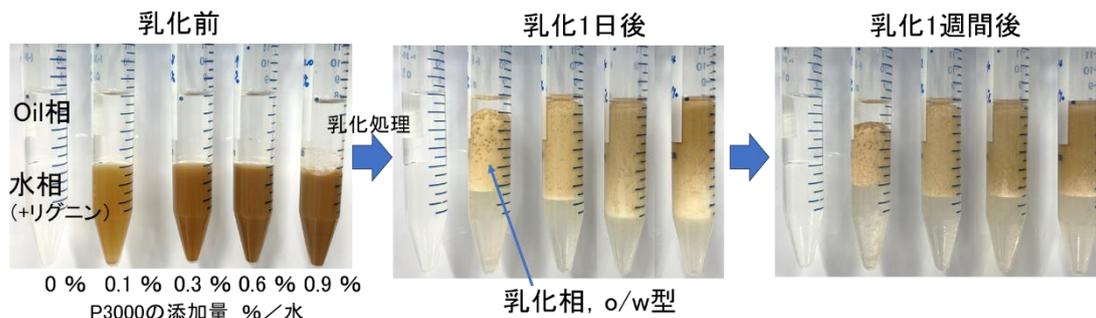


図3 リグニン微粒子の添加量0.0~0.9%とし、水、ケロシン系から作製したo/w型ピッカリングエマルジョン。

### 3) 吸着を利用したリグニン微粒子の表面特性の評価と用途開発

リグニン表面の化学修飾によるカチオン化：リグニン微粒子表面の化学的性質をアニオン性→カチオン性へと段階的に変化させることにより、より広い用途の展開の可能性が拡大する。ここでは、臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) を用いて、静電的相互作用および疎水性相互作用による簡便な手法による化学修飾による転換を目指す。

リグニン微粒子懸濁液にCTABを徐々に添加し、ゼータ電位を測定した (Table1)。その結果、ゼータ電位が徐々に大きくなり、CTABを0.015 mg/mg加えたところで、ゼータ電位は0となり、さらにCTABを加えていくと、70 mg/mg程度で約+30 mVまで、連続的に増加した。このことは、

Table 1 Scanning electron microscopy of KLNP, prepared by aerosol flow method.

KLNP, 0.1 wt%,	0.4 mM CTAB, ml	CTAB/KLNP, $\times 10^{-3}$ mg/mg	Zeta potential, mV	KLNP, 0.1 wt%,	0.4 mM CTAB, ml	CTAB/KLNP, $\times 10^{-3}$ mg/mg	Surface tension, mN/m
20ml	0	0.0	-76.1	20ml	1	0.0	72.6
	0.5	3.6	-60.01		2	7.3	67.3
	1	7.6	-34.7		3	14.6	60.4
	1.5	11.8	-7.8		4	21.9	54.2
	2	16.4	6.2		5	29.2	56.4
	2.5	21.4	14.8		6	36.5	56.7
	3	26.9	19.9		7	43.7	55.6
	3.5	32.9	23.2		8	51.0	55.6
	4	39.5	26.2		9	58.3	54.1
	4.5	46.9	27.8		10	65.6	53.8
	5	55.0	29.7		11	72.9	55.7
	5.5	64.2	29.9		12	80.2	54.2
	6	74.5	31.8				

### Feasible behavior of the surfactants onto LNP surfaces

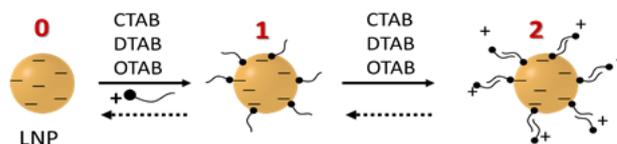


図4 CTABのリグニン微粒子表面における模式図。

CTAB分子がリグニン微粒子表面に徐々に吸着していることを示唆している。図3には模式図を示した。初めにリグニン微粒子表面と静電的相互作用により、CTAB分子が吸着し、その後、さらに疎水性相互作用によるCTAB分子同士の相互作用によって、リグニン微粒子表面がカチオン化したのではないかと推測された。また、このときの懸濁液の様子は図2に示した。CTAB添加量が増加するにしたがって、リグニン微粒子の沈降の様子が変化し、ちょうど表面電位が中和される付近のCTAB濃度(0.05~0.2 mM)の添加量では、粒子同士が強く凝集していることが見て取れ(図5, 下段写真c-e) 実際、粒子を再分散させるためには、ボルテックスミキサーなどで強く攪拌する必要がある。

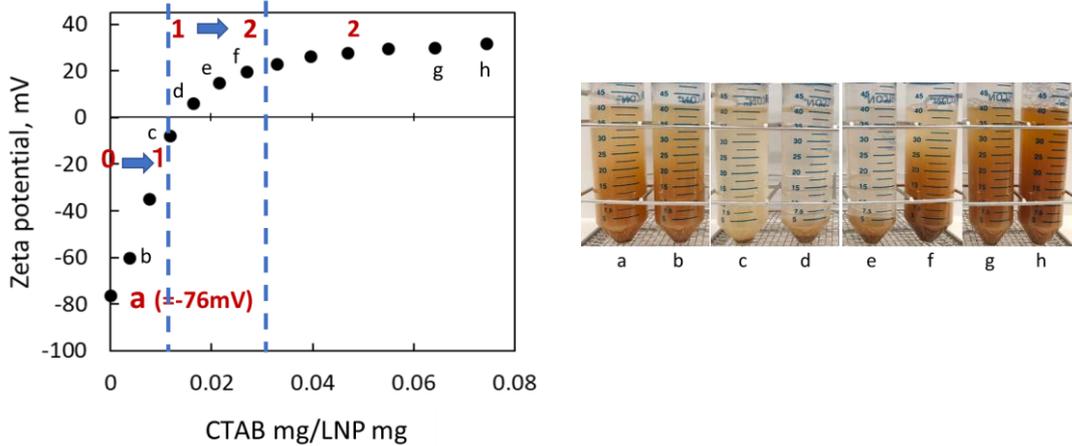


図 5 CTAB 添加時のリグニン微粒子表面の表面電位の変化（グラフ）および懸濁液の様子（写真）。グラフ中のアルファベットは写真と対応する。

用途開発（接着機能の評価）：図 6 には、リグニン微粒子の接着剤として効果の調査方法および結果を示す。アクリルアミドゲルを作製し、ゲル表面にリグニン微粒子懸濁液を塗布し、乖離するときの強度を測定することにより、表面接着性を評価した。ゲル表面に何も塗布しない場合またはブランクとして水を塗布した場合に比べ、リグニン微粒子（懸濁液）を塗布した場合、剥離時の強度が 0.04 N から 0.081 N へと約 2 倍増加した。このことはゲル表面とリグニン微粒子間の相互作用により、接着性が増加したと考えられる。今後エマルション系での体系的な調査を実施し、詳細を明らかにする必要がある。

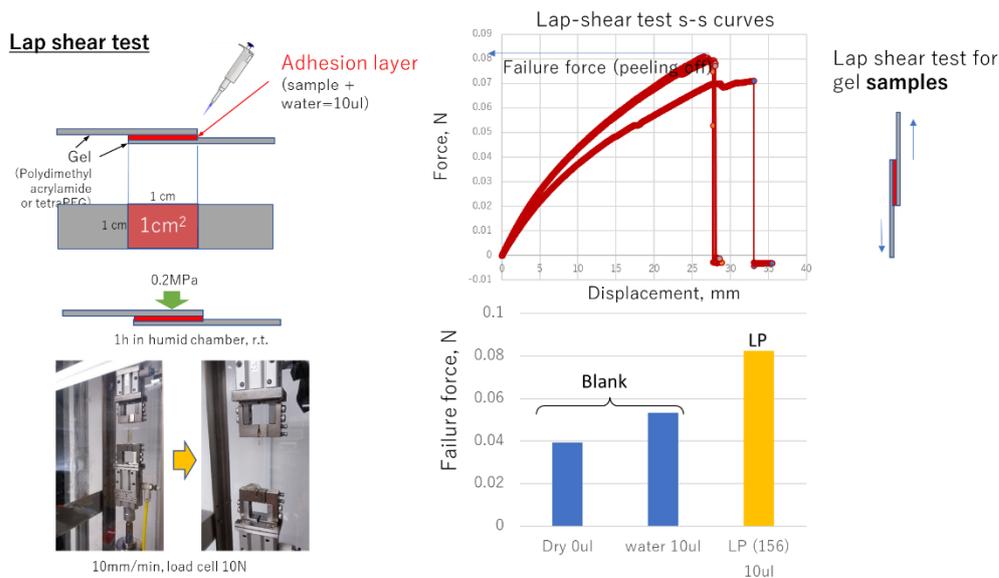


図 6 リグニン微粒子を用いた接着効果の検証（ゲル用接着例）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Suzuki, Mayu Kondor, Anett Sakuraba, Yuma Rojas, Orlando J Ago, Mariko	4. 巻 22
2. 論文標題 Surface energy properties of lignin particles studied by inverse gas chromatography and interfacial adhesion in polyester composites with electromagnetic transparency	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 2961, 2973
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-022-04429-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 吾郷万里子, 近藤哲男	4. 巻 -
2. 論文標題 木質バイオマスからの機能性カーボンナノ材料	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 日本炭化学会	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 吾郷万里子	4. 巻 -
2. 論文標題 リグニンナノ粒子のハイスループット合成技術の確立と機能化技術の開発	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 アグリバイオ	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 吾郷万里子, Orlando J. Rojas	4. 巻 21
2. 論文標題 エアロゾルフローリアクターを用いたリグニン粒子のハイスループット合成: サイズ分画とピッカリングエマルションへの応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 オレオサイエンス	6. 最初と最後の頁 463-469
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5650/oleoscience.21.463	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 吾郷万里子	4. 巻 29
2. 論文標題 Surface energy properties of lignin particles studied by inverse gas chromatography and interfacial adhesion in polyester composites with electromagnetic transparency	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 2961-2973
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-022-04429-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 吾郷万里子	4. 巻 7
2. 論文標題 リグニンナノ粒子のハイスループット合成技術の確立と機能化技術の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 アグリバイオ	6. 最初と最後の頁 57-59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 吾郷万里子, 川島希世子, Bruno Mattos, Orlando J. Rojas
2. 発表標題 リグニンを前駆体とする真球状カーボンナノ粒子の合成と基礎物性の評価
3. 学会等名 日本炭化学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吾郷万里子, 櫻庭悠真, 五十嵐勉, 鈴木真由, 川島希世子, 上本道久, Luiz Greca, Orlando J. Rojas
2. 発表標題 エアロゾルフロー法によるリグニンナノ粒子を前駆体とする真球状カーボンナノ粒子の合成
3. 学会等名 木質炭化学会大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吾郷万里子
2. 発表標題 木質バイオマスを原料とする機能性微粒子の創製
3. 学会等名 第17回 多糖の未来フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	上本 道久  (Uemoto Michihisa)  (00176645)	明星大学・理工学部・教授    (32685)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------