

# o/w ピッカリングエマルジョンの安定化に及ぼす真球状リグニン粒子の 粒径の影響

## The o/w pickering emulsions stabilized by lignin nano- and microparticles: Influence of the particle size and the distributions

吉利 直樹

連名発表者 川島 希世子

指導教員 吾郷 万里子

明星大学理工学部総合理工学科環境科学系 生物資源材料研究室

キーワード：バイオマス，リグニン，ピッカリングエマルジョン，ナノ粒子，ナノセルロース

### 1. 背景

リグニンはセルロースおよびヘミセルロースとともに木質を構成する主要成分であり，木質の20~30%の含有量を占めることから，セルロースに次ぐ貴重なバイオマス資源である。クラフトリグニン等の工業リグニンは，製紙過程での副産物として大量に安価で入手できるにも関わらず，その利活用は進んでいない。この原因の一つに，リグニンの分子構造や分子量の不均一性が挙げられる。ポリマー材料とした場合，このような不均一性は通常，物性の低下を招くからである。この課題を克服するため，当研究室では，エアロゾルフロー法をリグニンに始めて適用し，粒径が30 nm~数 $\mu$ mの真球状のリグニン微粒子を開発した<sup>1</sup>。この微粒子は，ナノ~マイクロスケールの表面エネルギーの均質な分子集合体であり<sup>2</sup>，微粒子の大きな比表面積，吸着，界面電気など，コロイド粒子表面の二次元的特性を際立たせることによって分子レベルの不均一性を克服するという新しいコンセプトに基づく革新的な新規材料であり，リグニンの長年の課題を克服しうるものと期待される。

本研究では，真球状リグニン微粒子を用いて安定化されたピッカリングエマルジョンの開発を行う。ピッカリングエマルジョンとは，固体微粒子が油/水界面に吸着することによって油/水界面を安定化させた系であり，食品，医薬品，塗料，燃料など，広く活用されている系で

ある。本研究では，エアロゾルフロー法で得られたリグニンナノ粒子 (KLNP) を用いたピッカリングエマルジョンの安定性に対する微粒子の粒径と粒度分布の影響を明らかにする。これに先立ち，エアロゾルフロー法で得られた真球状リグニン微粒子の粒径分画の手法を確立する。

### 2. 実験方法

2.1 エアロゾルフロー法によるリグニンナノ粒子 (KLNP) の作製；クラフトリグニン (KL) のジメチルホルムアミド (DMF) 溶液 (濃度 5%) をエアロゾルフロー装置に供し，先行研究<sup>1</sup>の条件でリグニンナノ粒子 (KLNP) を合成した。これを以降，このサンプルを KLNP\_0 とする。(エアロゾルフロー条件：160 °C, 0.16 MPa, flow rate, 0.27 m<sup>3</sup>/min, 2.5 ml/min, heater 120 °C, heater bottom 130 °C)

2.2 遠心分離法による KLNP の粒径分画；遠心分離管(45 mL)に合成した KLNP を MilliQ に懸濁し，ポルテックスと超音波処理を行い，KLNP 懸濁液を作製した(濃度 1%)。冷却高速遠心機(H-201FR)を用いて，5 min, 15 °C で遠心分離を行い，回転数 500 rpm を 4 回繰り返して得られた沈殿物(P500)，回転数 3000 rpm によって得られた沈殿物(P3000)を作製した。分画前後の各 KLNP(KLNP\_0, P500, P3000) を Pt/Pd で蒸着後，走査型電子顕微鏡(SEM, 加速電圧 1.6 kV, Hitachi S-4700)で粒子形態を観察した。なお，遠心分離の条件はストークス

の式<sup>3</sup>より理論値を推定し、決定した。

2.3 リグニン粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察と粒子解析; SEM (Hitaci S-4700, 1.6kV)を用いて Pt/Pd 蒸着後, 形態観察を行った。画像解析ソフト(Image J)を用いて, 平均粒径と粒度分布を求めた。

### 3. 実験結果

クラフトリグニン溶液から, エアロゾルフロー法によって, 平均粒径  $1.275\mu\text{m}$  の真球状のリグニン微粒子 (KLNP\_0 とする) が合成された (図 1 a)。収率は 40 % だった。表面が滑らかであることも見て取れる。本法の粒子捕集方法はサイクロン式であるため, 粒度分布が比較的大きくなってしまふ。そこであらかじめ遠心分離法によって, 回転数を変え, より粒度分布の狭い粒子を分画, 収集した。分画した粒子を SEM によって形態観察を実施したところ, 分画前後では形態の変化は観察されず, どのサンプルも真球状でかつ表面が滑らかな粒子が得られた (図 1 b, c)。次に, この画像を用いて, ImageJ による粒径解析を行った。KLNP\_0 (分画前) の平均粒径は  $1.275\mu\text{m}$ , 標準偏差は 0.76 であったのに対して, 遠心分離 500 rpm によって沈殿した P500 は平均粒径  $1.923\mu\text{m}$ , 標準偏差 0.75, 3000 rpm によって沈殿した P3000 は  $0.871\mu\text{m}$ , 標準偏差 0.31 となった (図 2)。この結果から, 遠心分離の回転数に依存して, 元の平均粒径とは異なる三つの画分に分画することができた。なお, この結果は, ストークス式による, 理論値とは異なっていたが, これは, ストークス式の前提が, 粒子と媒体との間には相互作用が無いと仮定したものであるため, 実際の実験結果を再現できていなかったと考えられる。粒度分布については, とりわけ, P3000 ではより分布の狭い粒子が得られていることがわかる (図 2)。

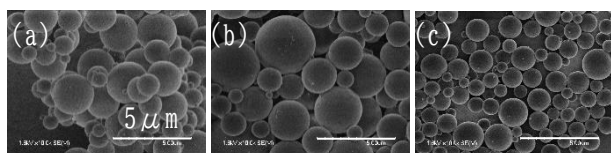


図 1 分画前後のリグニン微粒子の SEM 画像, (a) 分画前 KLNP\_0, (b) 分画後 P500, (c) 分画後 P3000。スケールバーは  $5\mu\text{m}$  を示す。

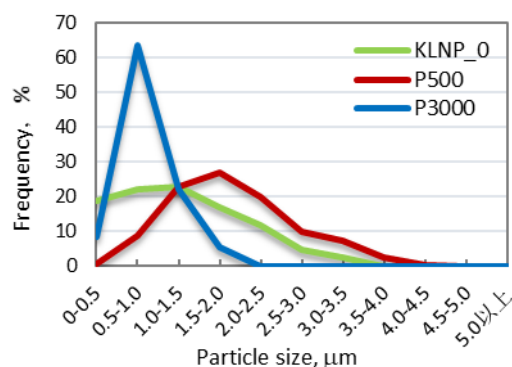


図 2 遠心分離前後で得られたリグニン微粒子の粒度分布。分画前, KLNP\_0; 500 回転での沈殿, P500; 3000 回転での沈殿, P3000。

次に, 分画前後に得られたリグニン微粒子の濃度を変え, o/w ピッカリグエマルジョンを作製し, 安定性を評価した (図 3)。結果の詳細を当日報告する。

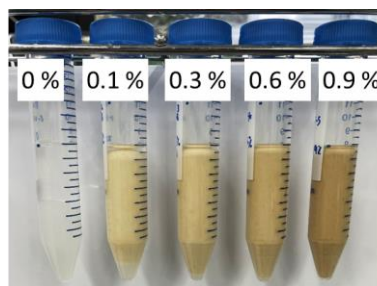


図 3 遠心分離前後で得られたリグニン微粒子を加え, 作製した o/w ピッカリングエマルジョンの外観。図中の数値は添加したリグニン微粒子の濃度。

### 4. まとめと展望

クラフトリグニン溶液からエアロゾルフロー法によって真球状のリグニン微粒子を合成した, 遠心分離によって簡便に粒径分画することが可能となった。本ピッカリングエマルジョンの安定性を明らかにし, 食品, ヘルスケア, コーティング材料等, 広範囲への応用を検討していく。

#### 参考文献

- (1) Ago, M. et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 23302.
- (2) Suzuki, M. et al, *Cellulose* 2022, 29, 2961.
- (3) Shaw, Duncan J(著). コロイドと界面の化学, 第3版.; 広川書店, 1992.