

# ゲルパーミエーション (GPC) 法によるリグニンの分子量の決定

Characterization of molecular weight and the distribution of technical lignins by GPC method.

加園将也<sup>1)</sup>

指導教員 吾郷万里子<sup>2,3)</sup> 宮脇健太郎<sup>3)</sup>

1) 明星大学大学院理工学研究科環境システム学専攻 博士前期課程

2) 東京農工大学農学研究院環境循環材料科学講座

3) 明星大学理工学部総合理工学科

キーワード：リグニンスルホン酸，クラフトリグニン，ゲルろ過，平均分子量，イオン交換

## 1. 研究背景と目的

工業リグニンは、紙パルプ製造プロセス、あるいはバイオエタノール製造プロセスの副生成物として大量に得られる。リグニンはセルロースに次ぐ、重要なバイオマス資源であり、炭素循環材料として、適切に活用していくことが喫緊の課題である。

工業リグニンの代表的なものとして、クラフトリグニン、リグニンスルホン酸、などが挙げられる。どちらも芳香族性の高分子であり、当研究室においてはこれらを用いて、真球状リグニンナノ粒子<sup>1)</sup>やカーボンナノファイバー等<sup>2)</sup>、様々な機能性材料の開発に取り組んできた。

工業リグニンは、そのプロセスに応じて、使用される薬品類や処理温度が異なるため、最終的な生成物であるリグニンの分子構造や分子量が影響を受けていることを留意しなければならない。このため、「リグニン」といっても様々な種類があるため、基礎的な特性データ（化学構造や分子量など）を予め把握しておく必要がある。このような背景から、本研究では、数種の工業リグニンを対象として、分子量を決定することを目的とした。分子量の決定には、ゲルパーミエーション法 (GPC 法) を用いた。GPC 法は、測定対象試料をあらかじめ均一に溶媒に溶解させる必要があるが、工業リグニンの中には溶媒への溶解性が低いものもあるため、初めに陽イオン交換樹脂を用いた処理を行うことで、溶解性が向上するかどうか併せて検討を行った。

## 2. 実験方法

**2.1 リグニン試料；クラフトリグニン 1 種 (KL)，リグニンスルホン酸 3 種 (Borrespense, Vanispers, UZ) を対象とした。**

### 2.2 陽イオン交換樹脂を用いたリグニンスルホン酸の脱塩処理

陽イオン交換樹脂の H 型への変換； ガラス製カラム(内径 1 cm)に高さ 27 cm まで、強酸性陽イオン交換樹脂 (IR120B, アンバーライト) 水で満たしながら詰めた。次に滲出液の pH が 2.0 以下になるまで、0.5 M

硫酸を 1 mL/min の流速で流した。次いで、MilliQ 水を約 1~2 mL/min で流し、浸出液の pH が 5 以上になるまで水洗した。Borrespense, Vanispers, UZ の各リグニンの 5%水溶液を調製し、各溶液を約 1 mL/min で陽イオンカラムへ通し、滲出液を回収した。回収した溶液は、温度による悪影響を抑えるため 70°C以下に設定したオープン中で乾燥した。その後、40°Cで真空オープンで乾燥した。

### 2.3 クラフトリグニンおよび脱塩処理後のリグニンスルホン酸の GPC 法による分子量の決定

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 装置の構成

UV 検出器 (SPD-10A), RID 検出器 (RID-10A), Pump (LC-10AS), Auto-injector (SIL-10A), Oven (CTO-10A), Column (KD804, KD802), 標準試料はポリエチレングリコール、Blue (分子量, 504,000, 40,100, 601), Yellow (220,000, 17,900, 2,130, 238)の市販品を用いた。HPLC 移動相 (10 mM LiBr/DMF) を溶媒として KL ; 4.0 mg/ml, Borrespense, Vanispers, UZ ; 1.7 mg/mL のリグニン溶液を調製した。次にこれらの溶液をシリンジフィルター(0.45 μm)を用いて溶液を濾過し、測定に供した。HPLC の運転条件を表 1 に示した。

表 1 HPLC の分析条件

Moving phase	10 mM LiBr/ DMF
Flow rate	1.00 mL/min
Injection	50 μL
UV 検出の波長	280 nm
Column temp	40.0 °C
Column (KD804)	4,000 – 200,000
Column (KD802)	200 – 4,000

## 3. 実験結果

### 3.1 陽イオン交換樹脂を用いたリグニンの脱塩処理

脱塩処理前のリグニンスルホン酸は移動相に対してほとんど溶解しなかったため、陽イオン交換樹脂で脱塩処理を行った。この結果、処理後のリグニンは移動相に対する溶解度が格段に向上し、GPC 測定が可能

となった。なお、Vanisperse が移動相に対して最も高い溶解性を示し、Borresperse および UZ はそれより劣るが、同程度の溶解性を示した。

### 3.2 脱塩処理後のリグニンの分子量の決定

はじめに標準試料 2 種 (Blue, Yellow と称す) の各 HPLC スペクトルを図 1 に示す。分子量に応じたピークが分解能よく検出された。分子量を  $y$ 、保持時間を  $x$  とおき、標準試料の分子量と保持時間の関係を示す線形近似式を求め、作成した検量線を図 2 に示す。標準試料の分子量と保持時間の関係は、 $y = -0.3734x + 9.5231$  で近似された。

同様の HPLC 条件で各リグニン試料の保持時間を測定した。図 3 にクラフトリグニンおよびリグニンスルホン酸の HPLC スペクトルを示す。高分子に特有のブロードなピークが検出された。各ピークトップから、リグニン試料の保持時間を検量線へ代入し、分子量を決定した (図 4, 表 2)。その結果、Borresperse 19000, Vanisperse 1100, UZ 22000, KL 2500 であった。

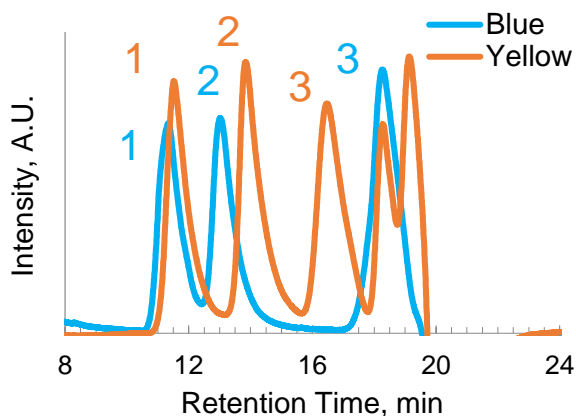


図 1 標準試料 (2 種, Blue, Yellow と称す) の HPLC スペクトル

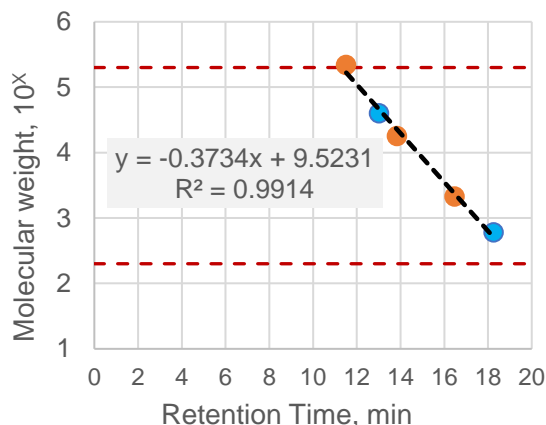


図 2 標準試料 (Blue, Yellow) の分子量と保持時間の関係

### 4. まとめ

本研究では、各種工業リグニンの分子量を決定した。脱塩の操作によって、溶解度を改善し、多種のリグニ

ンの分子量を測定できることを示した。分子量は、UZ が最も大きく、Vanisperse が最も小さいといえる。分子量分布は、UZ および Vanisperse が比較的狭く、Borresperse および KL が比較的広いことがわかる。材からの抽出方法によって、分子量の違いが生じたと考えられる。

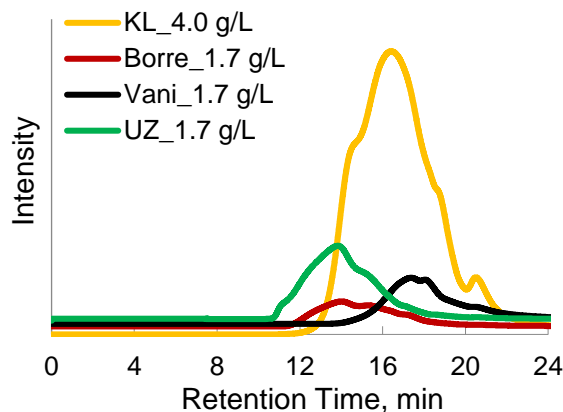


図 3 リグニン試料の HPLC スペクトル

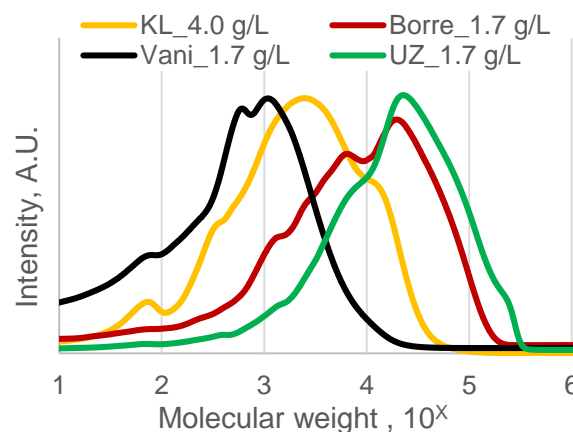


図 4 リグニンの分子量分布

表 2 リグニンの保持時間および分子量

	保持時間, min	分子量分布	Peak top の示す分子量
KL	12.3–22.3	85,000–200	2,500
Booresperse	11.0–19.7	260,000–200	19,000
Vanisperse	13.2–22.5	39,000–200	1,100
UZ	10.5–20.9	400,000–200	22,000

### 5. 参考文献

- (1) Ago, M.; Huan, S.; Borghei, M.; Raula, J.; Kauppinen, E. I.; Rojas, O. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (35), 23302–23310.
- (2) Ago, M.; Borghei, M.; Haataja, J. S.; Rojas, O. J. *RSC Adv.* **2016**, *6* (89), 85802–85810.