



国立大学法人

東京農工大学

Tokyo University of Agriculture and Technology

乾式メカニカル処理による 難溶解性リグニンの可溶化

大学院農学研究院

生物システム科学部門

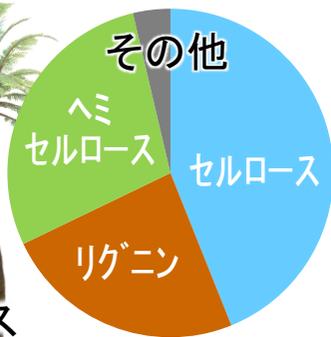
助教 高田 昌嗣

2024年 7月 25日

研究背景：リグニンの有効活用に向けて

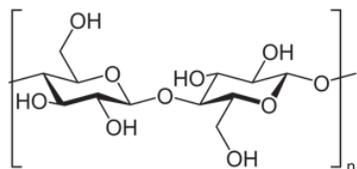


リグノセルロース



化学組成

セルロース
ヘミセルロース

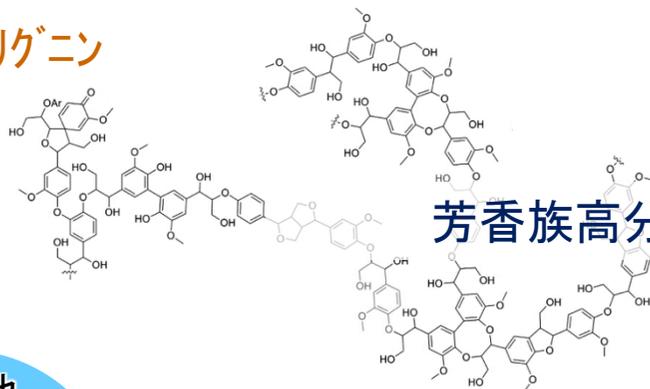


多糖類



- 紙パルプ
- セルロースナノファイバー
- セルロースナノクリスタル
- 単糖類(グルコース, キシロース)
(バイオエタノール etc.)

リグニン



芳香族高分子



- 熱源
- 光学材料
- フェノール性化合物

多糖類の低分子化による単糖類への変換

- 硫酸法などの酸加水分解
- 微生物を用いた酵素加水分解

多糖類を変換・除去した後の**残渣リグニン**の有効活用が期待

研究背景：難溶解性リグニンの有効活用に向けて

残渣リグニンの特徴	期待される用途
炭素リッチ（低O/C比）	熱源
高いモル吸光係数	光学材料
豊富な官能基構造 （フェノール性OH、 メトキシ基）	フェノール性 化合物
高分子、縮合構造	

溶媒への低い溶解性、不均一な構造：
残渣リグニン有効活用の障壁

溶かすことができれば・・・

- 発色団間距離の制御で、発光材料創製に繋がる
- Wetプロセスへの展開が可能となり、化学処理、機能化がしやすくなる

硫酸リグニンの機能化に関する先行研究

- フェノール化¹⁾
- スルホン化²⁻⁴⁾
- カルボキシル化⁵⁾
- カプロラクトンとの共重合⁶⁾

化学薬品が少量でDryプロセスで短時間
での分散・溶解度の向上が求められる

1) Matsushita et al., *J. Wood Sci.* (2007), 2) Yasuda et al., *J. Wood Sci.* (1998), 3) Matsushita et al., *Bioresour. Technol.* (2005),

4) Guo et al., *Polymer* (2019) 5) Matsushita et al., *J. Appl. Polym. Sci.* (2005), 6) Liu et al., *BioResources* (2018)

研究背景：メカノカジカルを利用した有機合成

メカノラジカルを利用した有機合成

- 炭素-炭素結合の形成¹⁾
- 複素環化合物の合成^{2,3)}
- 保護基の合成⁴⁾
- 還元反応の制御⁵⁾
- 天然高分子への官能基導入⁶⁾

溶媒を使わないDryプロセス
で短時間の化学反応



メカノラジカルによる新しい結合の形成と、高分子鎖の切断による分子量の低下が同時に起こる共重合体の合成に利用されている

メカノラジカルを活用した難溶解性リグニン(硫酸リグニン)の有機溶媒への分散・溶解度の向上を目指す

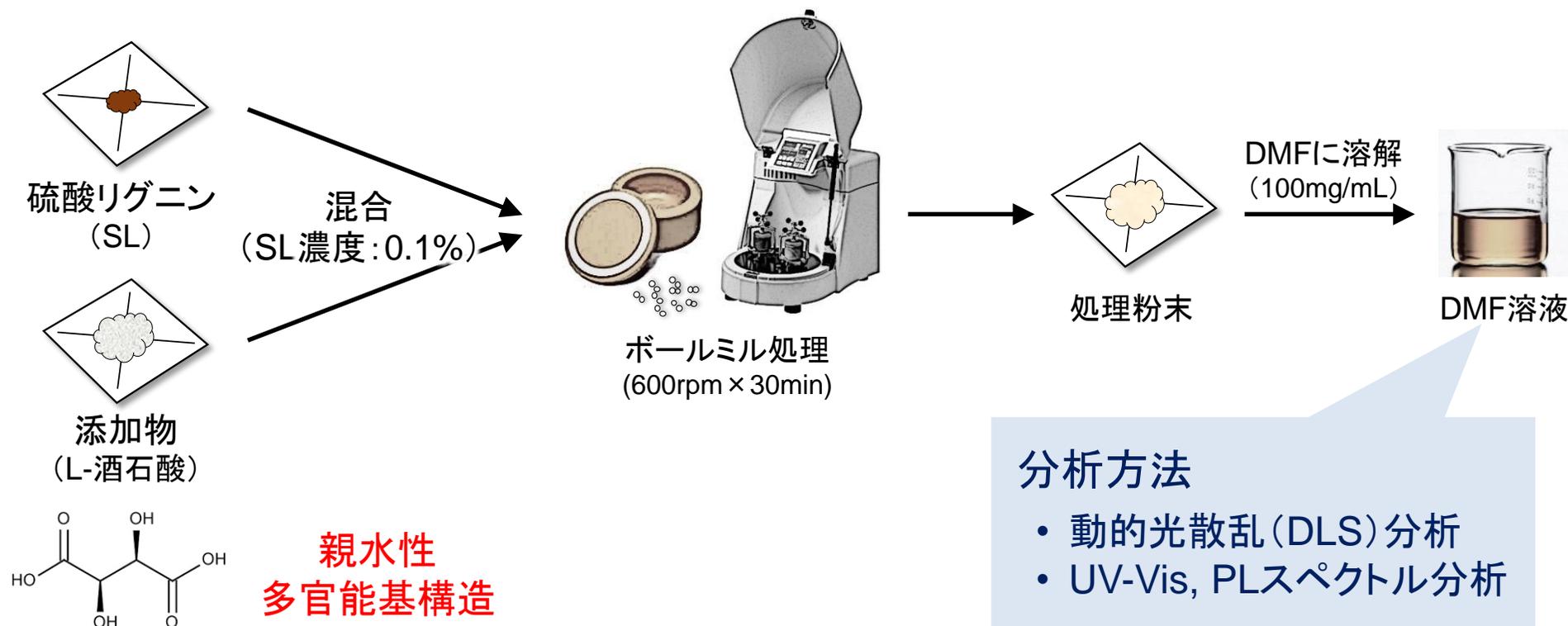
1) Tanaka and Toda, *Chem. Rev.* (2000), 2) Martins *et al.*, *Chem. Rev.* (2009) 3) Kaupp, *J. Phys. Org. Chem.* (2008)

4) Giri *et al.*, *Green Chem.* (2008), 5) Szuppa *et al.*, (2010), 6) Willis-Fox *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* (2020)

研究目的及び実験方法

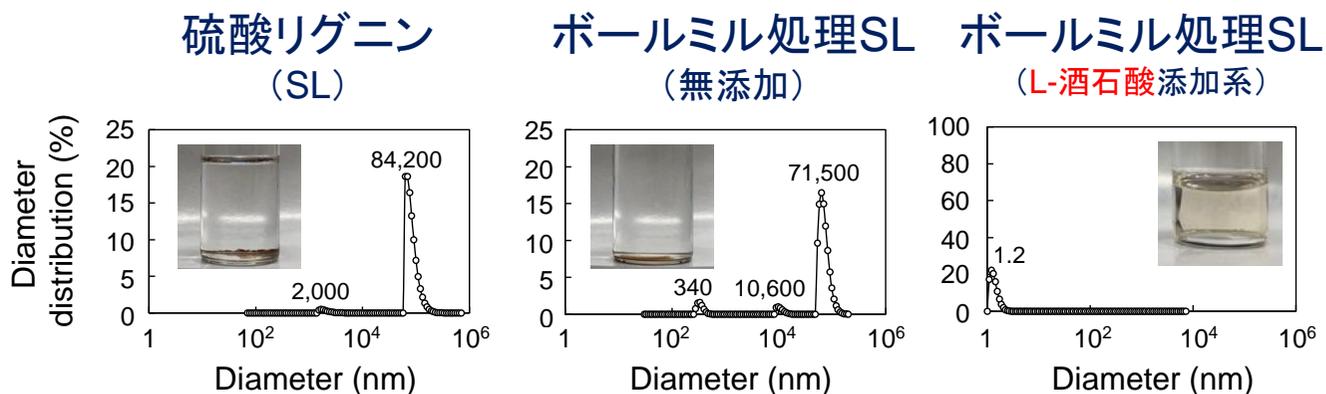
研究目的:

過剰量の添加物を混合してボールミル処理することで、メカノラジカル反応を利用して、リグニン(硫酸リグニン)の低分子化と同時に親溶媒性官能基を導入し、溶媒(DMF)への分散・可溶性の向上を目指した



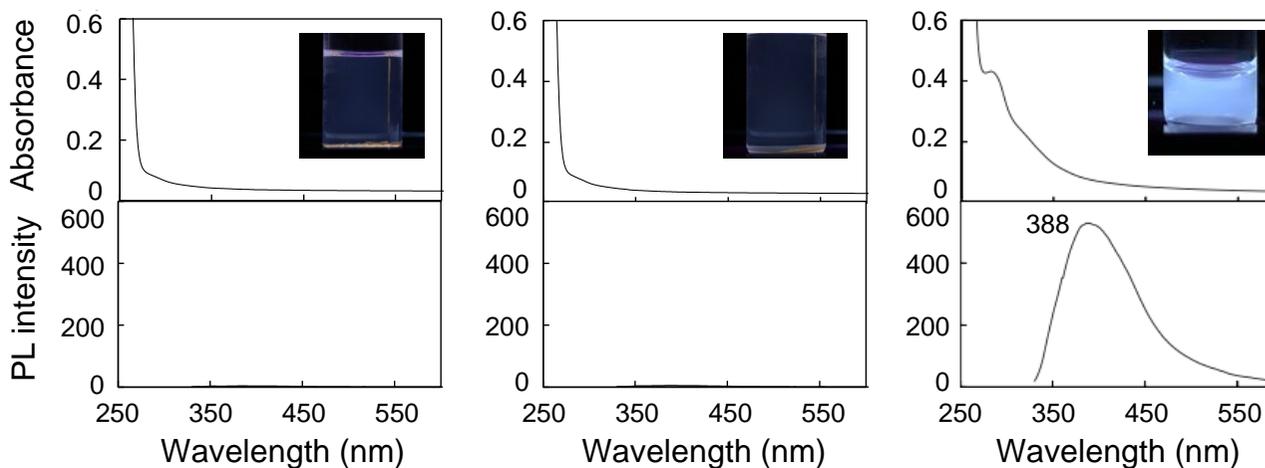
L-酒石酸を過剰量添加したボールミル処理で得られたリグニンDMF溶液

粒径分布
DLS



溶液中の光散乱から
溶解度を評価

UV-Vis吸収
スペクトル



発色団間距離、
つまりナノレベル
での分散を評価

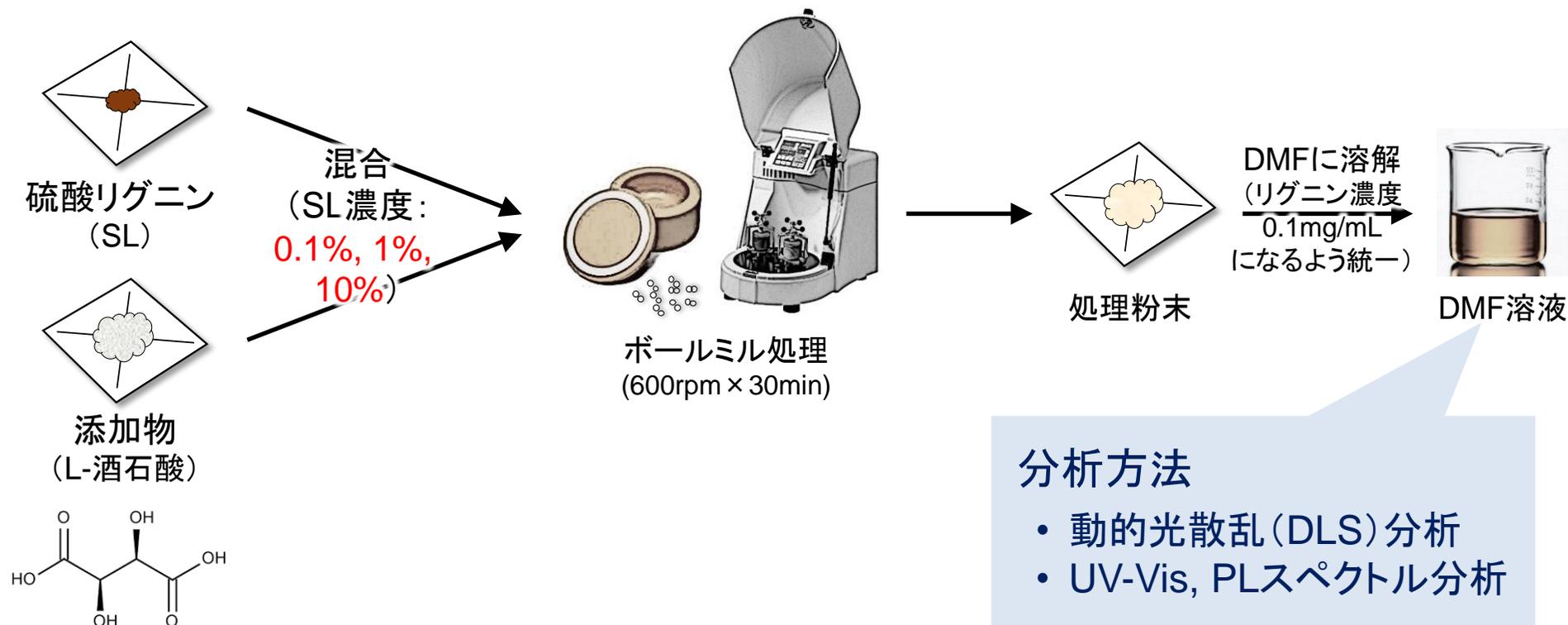
PLスペクトル
(励起波長: 320nm)

L-酒石酸を過剰量添加したボールミル処理により、
SLのDMFに対する分散・溶解性が大幅に向上

研究目的及び実験方法：添加物との混合濃度の影響

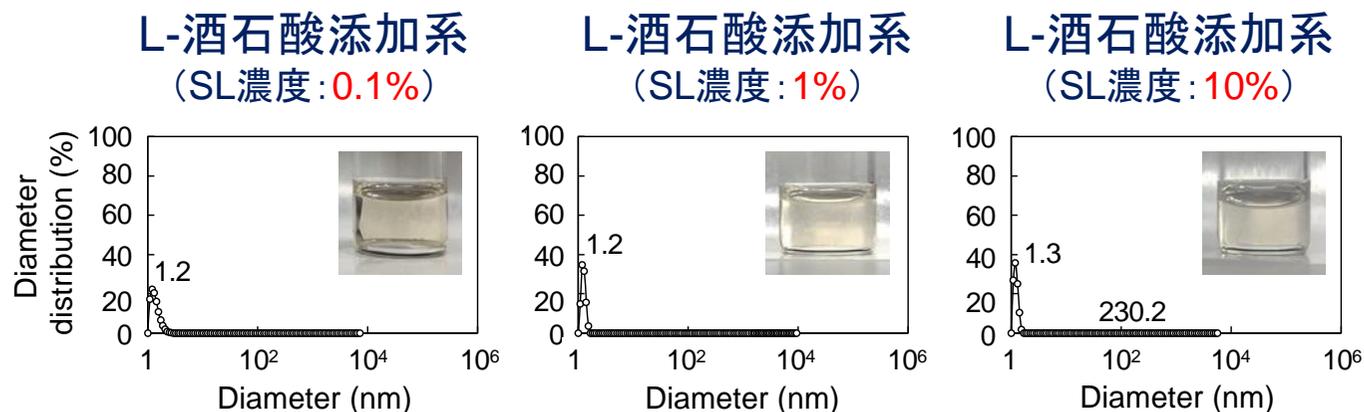
研究目的：

過剰量の添加物を混合してボールミル処理することで、メカノラジカル反応を利用して、リグニン(硫酸リグニン)の低分子化と同時に親溶媒性官能基を導入し、溶媒(DMF)への分散・可溶性の向上を目指した

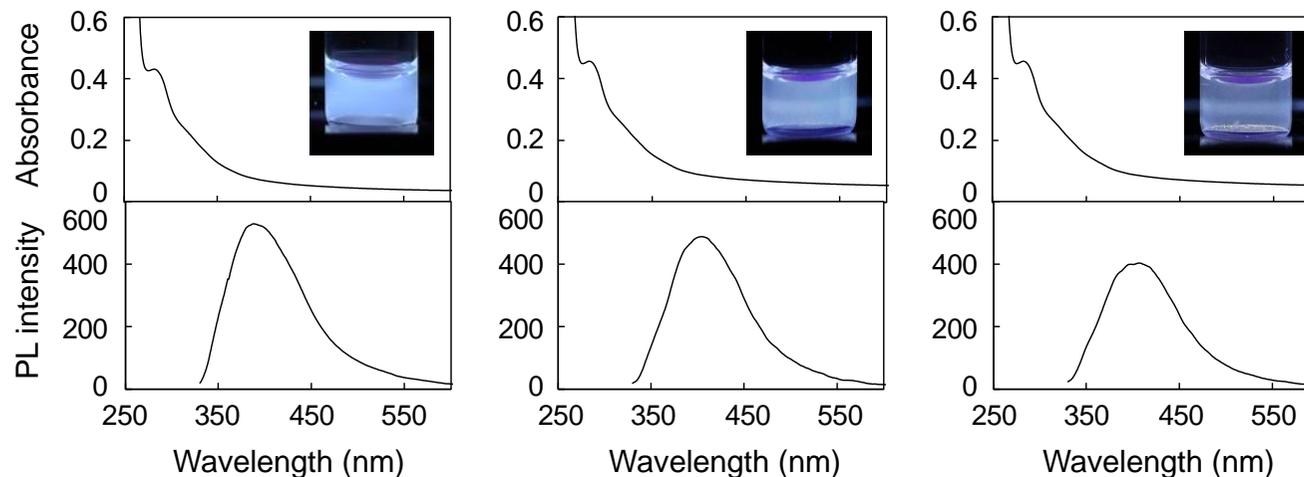


L-酒石酸を過剰量添加したボールミル処理で得られたリグニンDMF溶液

粒径分布
DLS分析



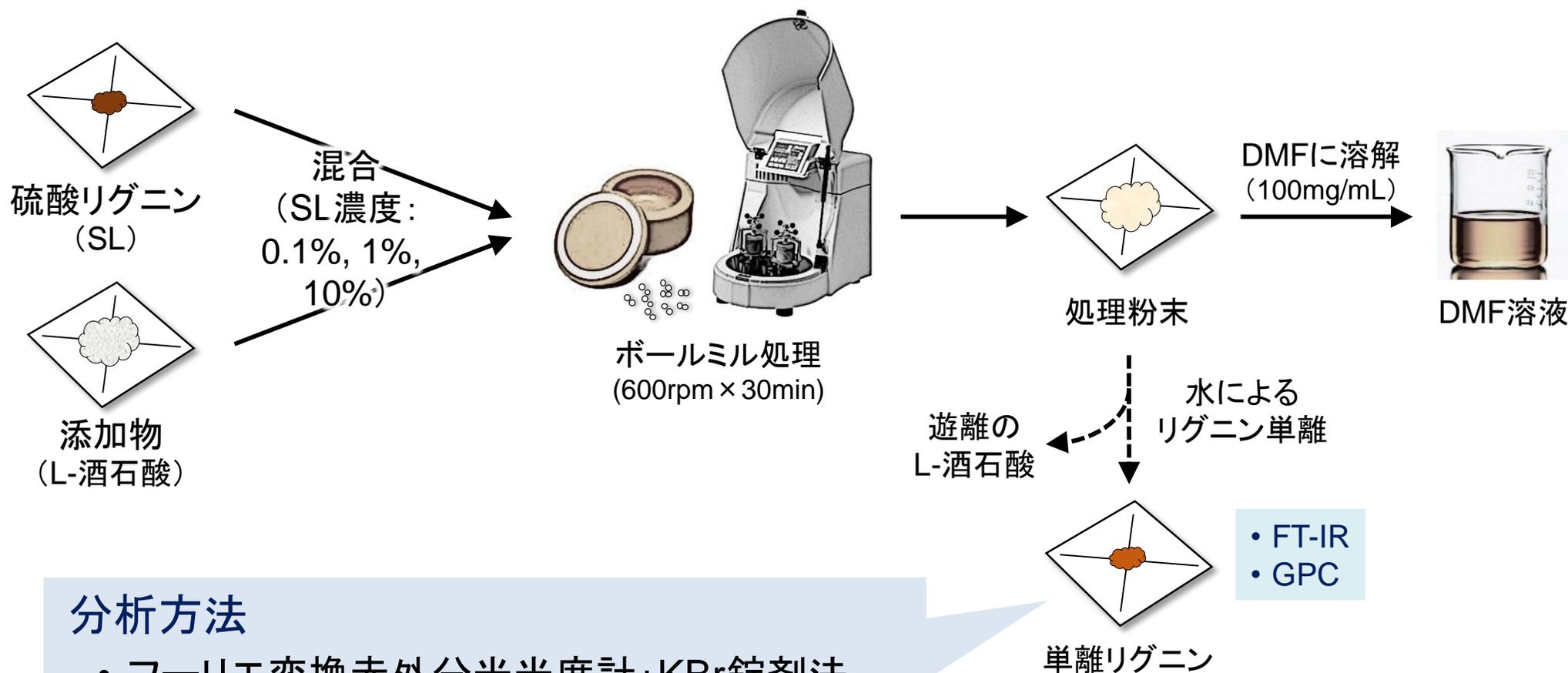
UV-Vis吸収
スペクトル



PLスペクトル
(励起波長: 320nm)

0.1%及び1%添加系では十分に溶解度の向上が確認された
10%では溶解度の向上は**限定的**。つまり、**過剰量の添加物**が必要

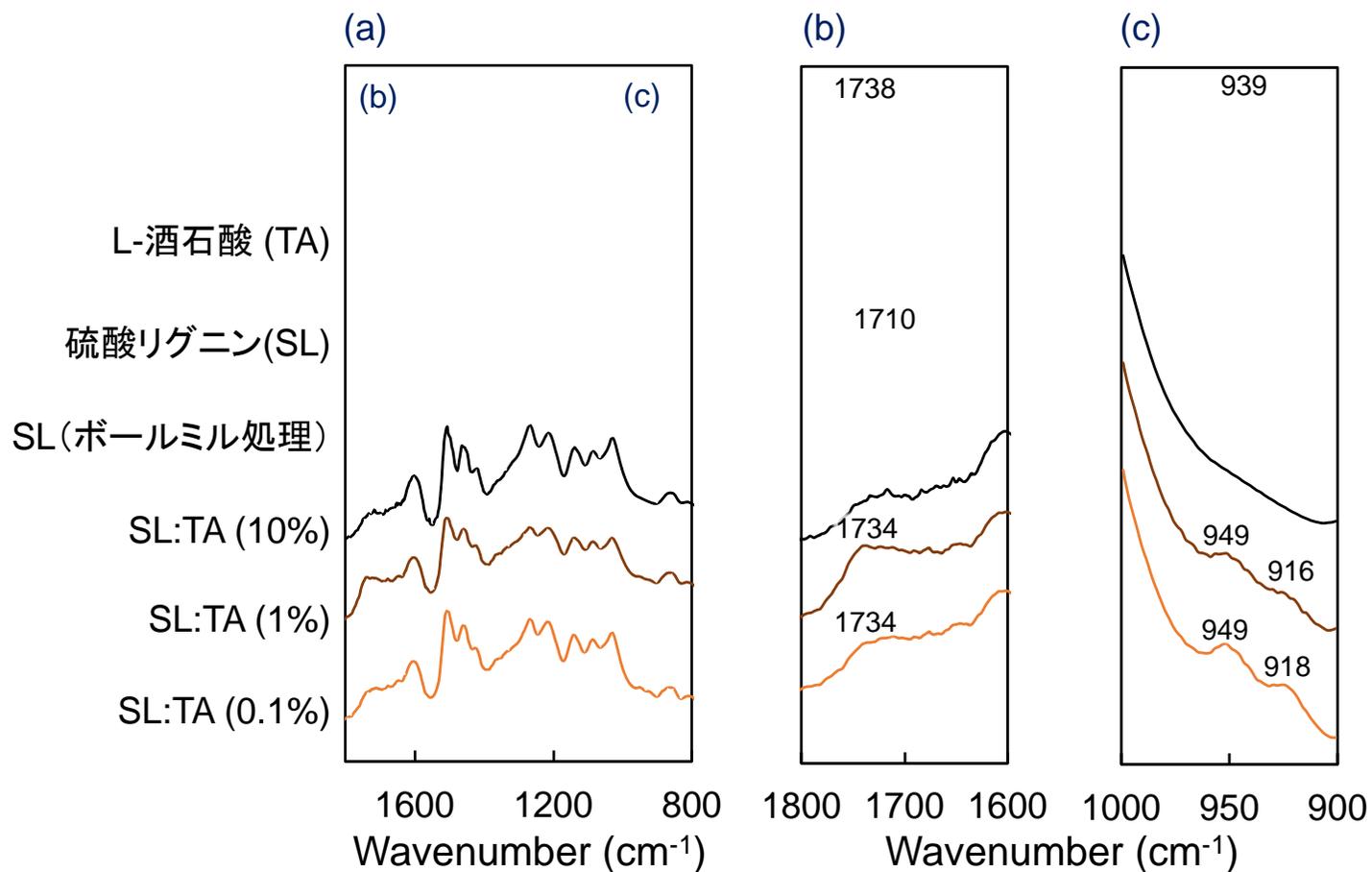
L-酒石酸を過剰量添加したボールミル処理で得られたリグニンの単離



分析方法

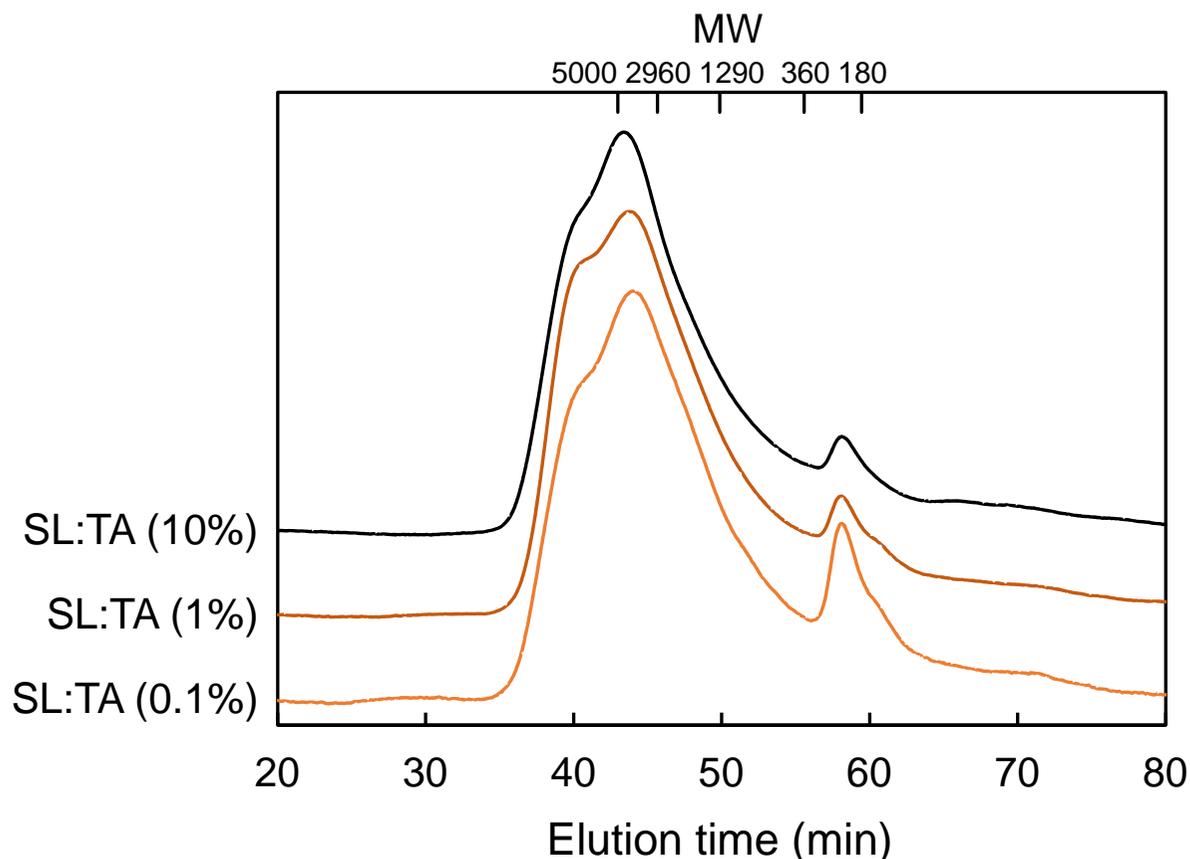
- フーリエ変換赤外分光光度計: KBr錠剤法
- ゲル濾過クロマトグラフィ (GPC):
アセチル化、溶媒 (THF)、溶離液 (THF)

単離リグニンの構造解析：FT-IRスペクトル



- カルボニル基 (1730cm⁻¹付近) のピーク増加
- 950cm⁻¹にカルボン酸の水素結合したO-H面外変角振動

単離リグニンの構造解析：GPCクロマトグラム



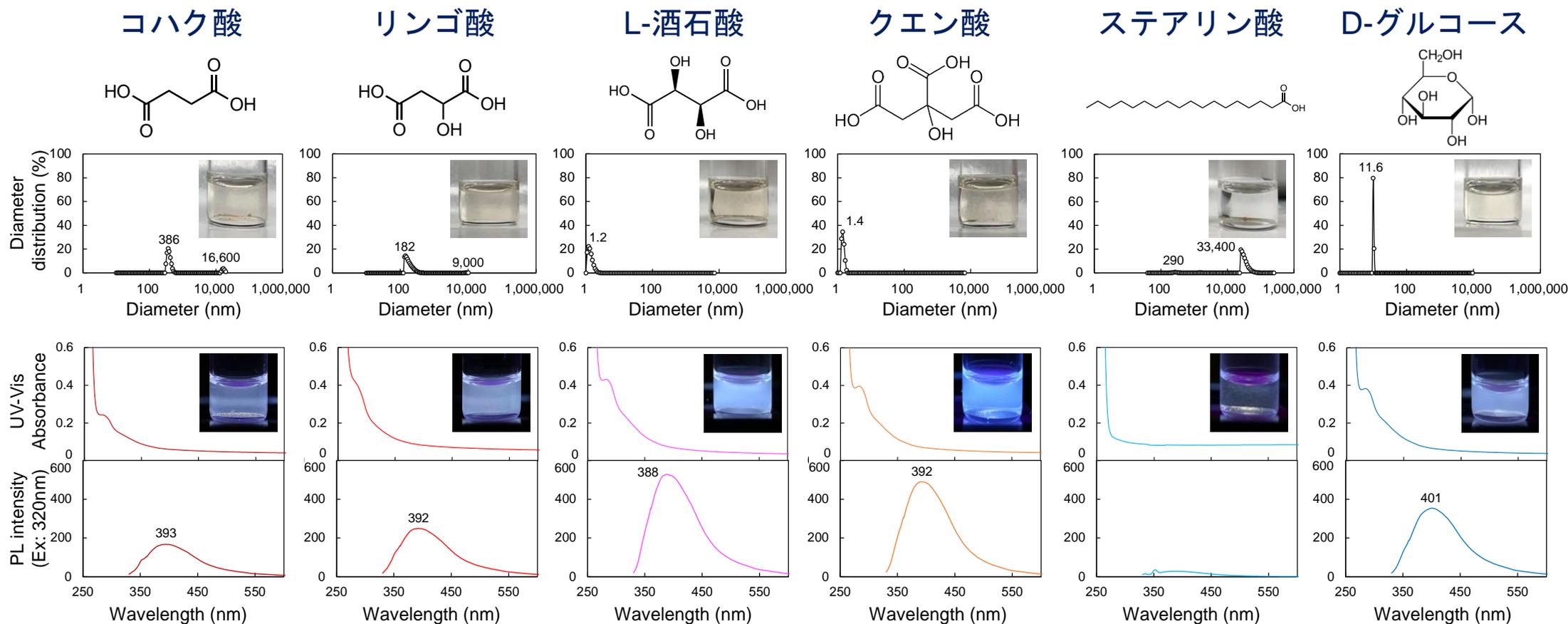
溶離液: THF
カラム: KF-801, KF-802, KF-802.5, KF-803

アセチル化後の THF溶解度 (wt%)	MW (ポリスチレン換算)
23.0	8,390
64.6	7,970
68.9	7,970

• 1%, 0.1%の添加系では低分子化が認められた

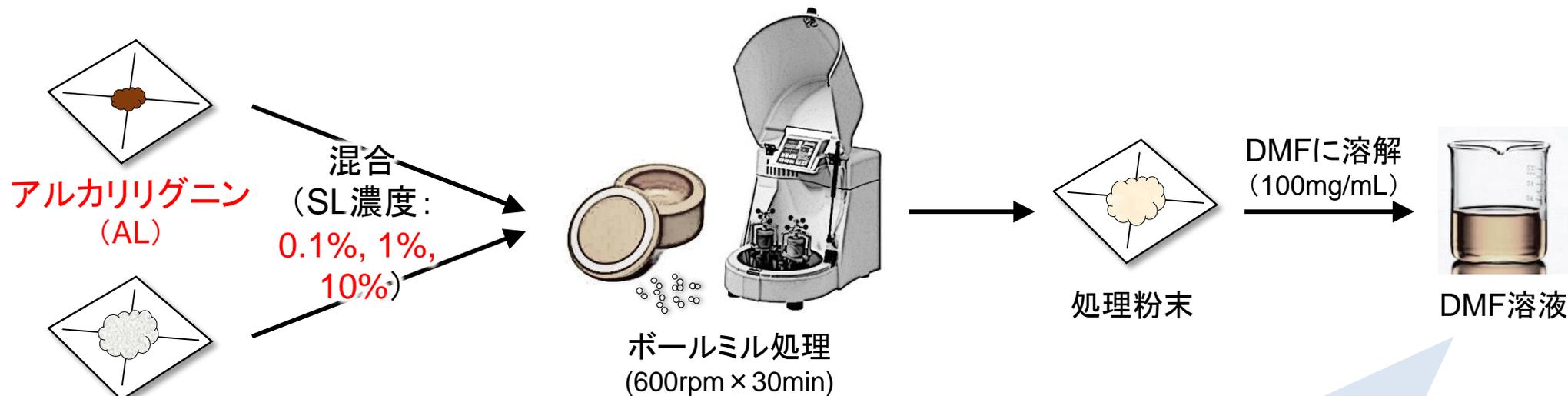
カルボン酸の導入と低分子化が認められた
メカノラジカルにより硫酸リグニンの分散・可溶性が大幅に向上したものと考えられる

各種多官能化合物を過剰量添加したボールミル処理



L-酒石酸以外にも、**クエン酸**、**グルコース**などで効果が認められた
多官能ではない化合物では効果が限定的

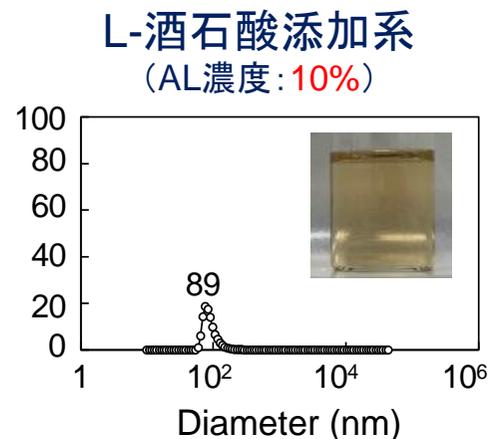
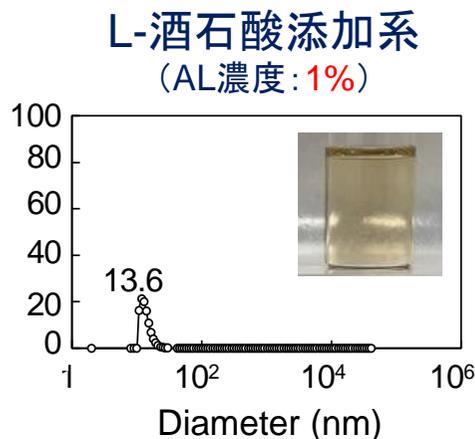
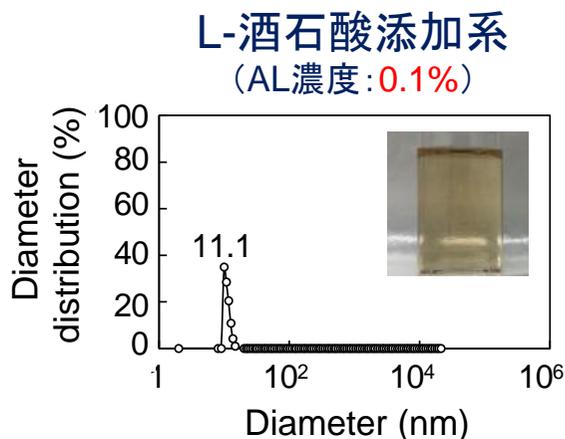
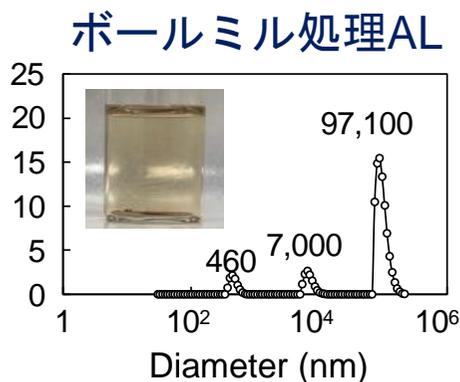
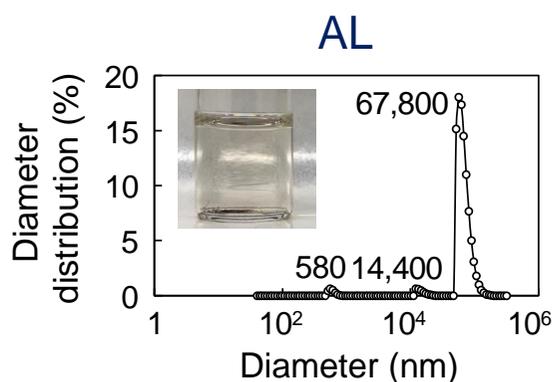
硫酸リグニン以外のリグニンの場合（アルカリリグニン）



分析方法

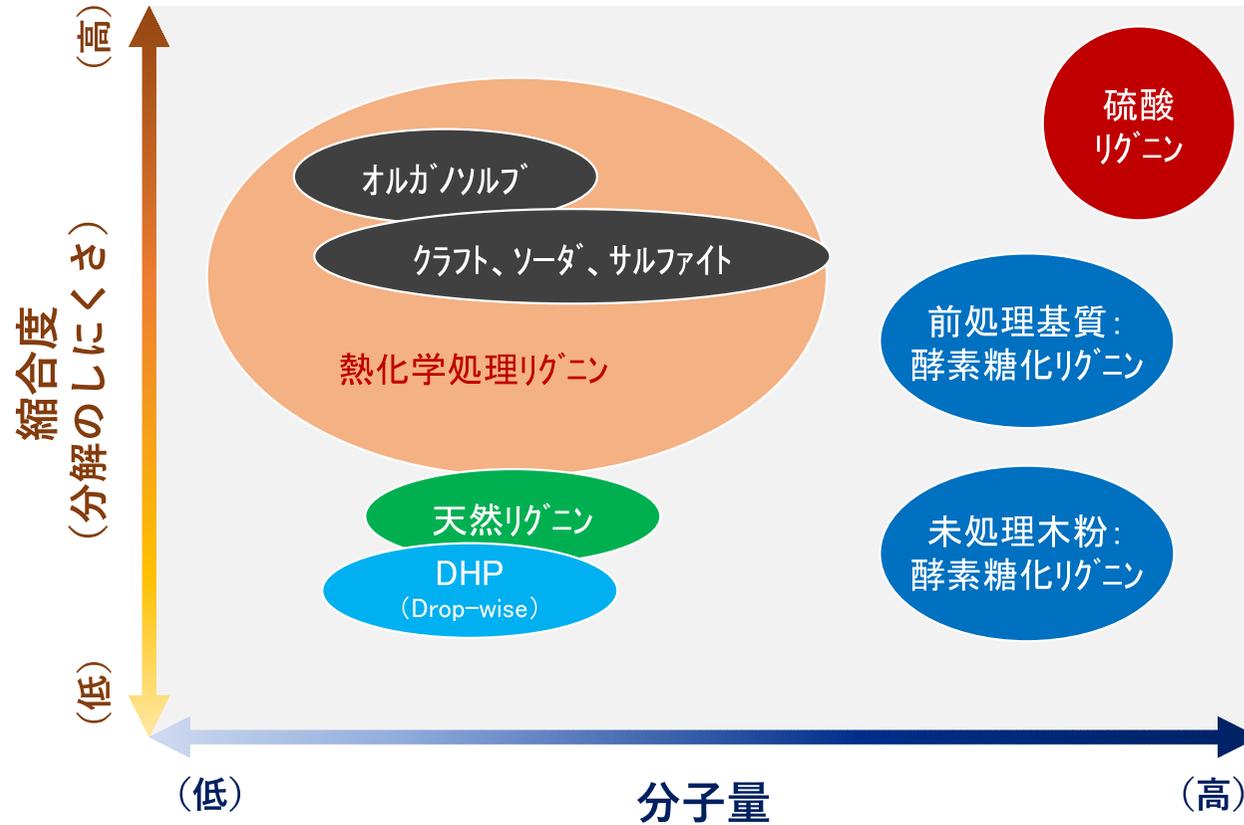
- 動的光散乱 (DLS) 分析
- UV-Vis, PLスペクトル分析

アルカリリグニンをL-酒石酸を過剰量添加したボールミル処理



アルカリリグニンでも分散・溶解度の向上が認められた

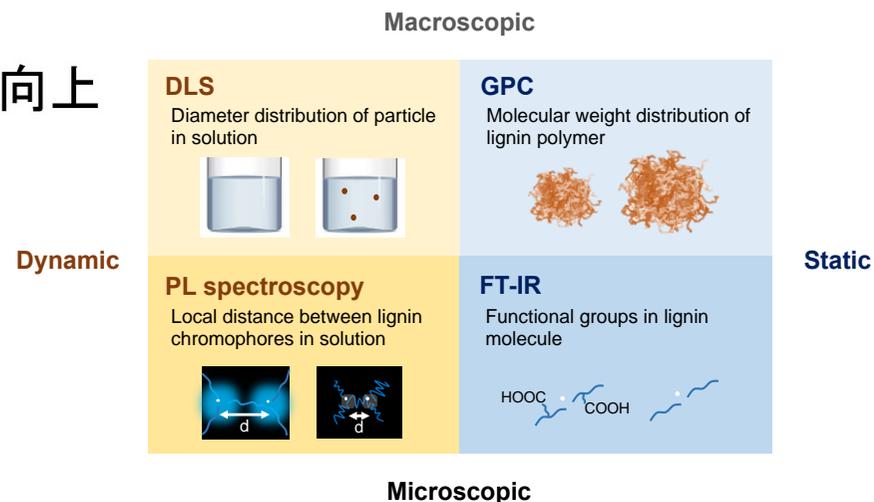
本研究で適用できると想定されるリグニンの種類



あらゆるリグニンで分散・溶解度の向上が期待される

本研究内容のまとめ

- L-酒石酸を過剰量添加したボールミル処理により、硫酸リグニンの分散・可溶性が向上
- 添加量の比較から、0.1%, 1%は溶解したが、10%は効果が限定的(過剰量が必要)
- カルボン酸の導入とリグニンの低分子化が認められた
- L-酒石酸以外の添加物(多官能)でも分散・可溶性が向上
- 添加物はポリマー(ポリアクリル酸)でも認められた
- 硫酸リグニン以外のアルカリリグニンでも認められた



あらゆるリグニンの分散・可溶性の向上が認められた
未利用リグニン資源の有効活用のためのキーテクノロジーとなることが期待される

想定される用途

想定される分野

光学、工学、材料科学、医学、農学など

想定される製品

セキュリティプリント、微量物質センシング、外場（温度・圧力など）センシング、バイオイメージング、光波長変換材料など（溶液～ゲル～固体材料においてパフォーマンス発揮が可能）

想定される装置・方法

リグニン利用のウェットプロセスへの展開（ウェットプロセス、ロールtoロール、印刷技術、フォトリソグラフィ技術、インクジェット技術、スプレー技術など）

未利用木質資源の有効活用

関連する知財技術：リグニンの発光特性制御

出願人	国立大学法人 京都大学
発明の名称	リグニン含有蛍光液およびリグニン含有蛍光材料

発光特性の制御に向けた課題

- どうやったらよく光るか？（**発光強度**の制御）
- 発光色をコントロールできるか？（**発光波長**の制御）

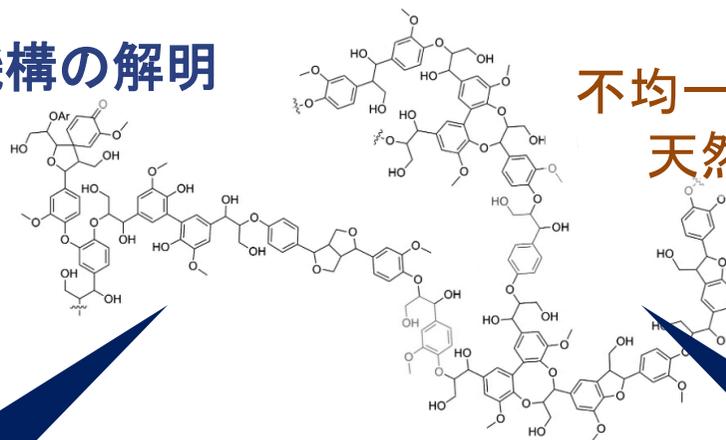
天然由来の機能性発光材料への応用



関連する知財技術：リグニンの発光特性制御

リグニンからの発光機構の解明

モデル化合物を用いた
従来のアプローチ

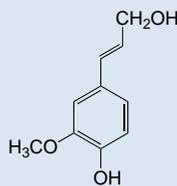


不均一な化学構造を持つ
天然芳香族高分子

本研究アプローチ

一次構造を詳しく理解する手法

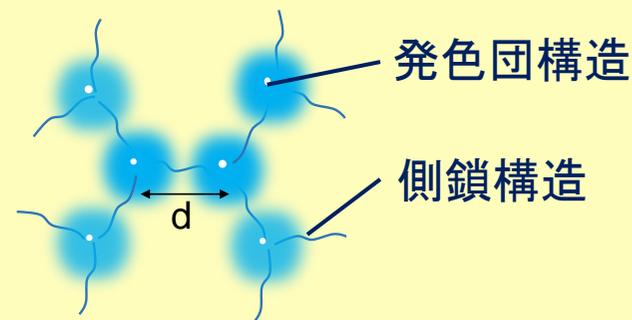
- 単量体 (Konschin et al. 1974)
- 二量体 (Albinsson et al. 1999)
- 脱水素重合体 (Radotić et al. 2006)



実際...リグニンの発光特性は異なる

一次構造のみが発光特性に
寄与するわけではない！

高次構造の理解に着目した手法



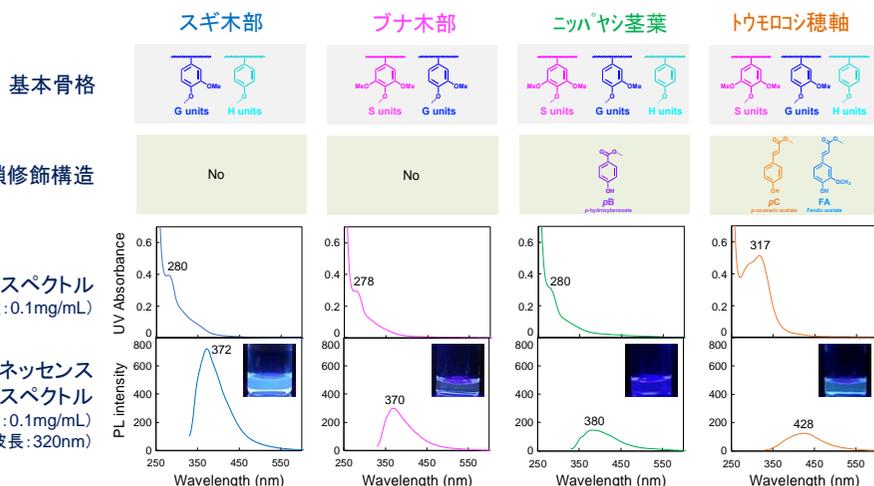
概括的なモデル化により
発光に影響を及ぼす高次構造を理解

関連する知財技術：リグニンの発光特性制御

発光色の制御

【樹種】	スギ木部 (裸子植物針葉樹)	ブナ木部 (双子葉類広葉樹)	
	ニッパヤシ茎葉 (単子葉類ヤシ科)	トウモロコシ穂軸 (単子葉類イネ科)	
【抽出法】	MWL クラフトリグニン	アルカリリグニン サルファイトリグニン	オルガノソルブ リグニン

リグニン発色団構造が発光特性に及ぼす影響

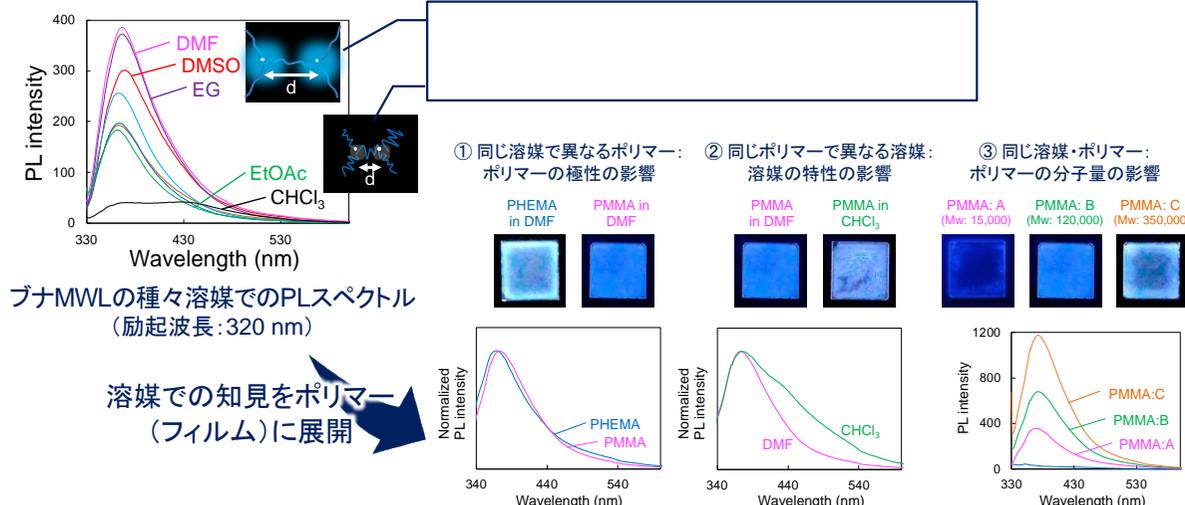


樹種・抽出法で異なる発光色

発光強度の制御

【溶媒】	高極性溶媒: DMSO、DMF等 低極性溶媒: 酢酸エチル、クロロホルム等
【ポリマー】	ポリヒドロキシエチルメタクリレート (PHEMA) ポリメチルメタクリレート (PMMA)

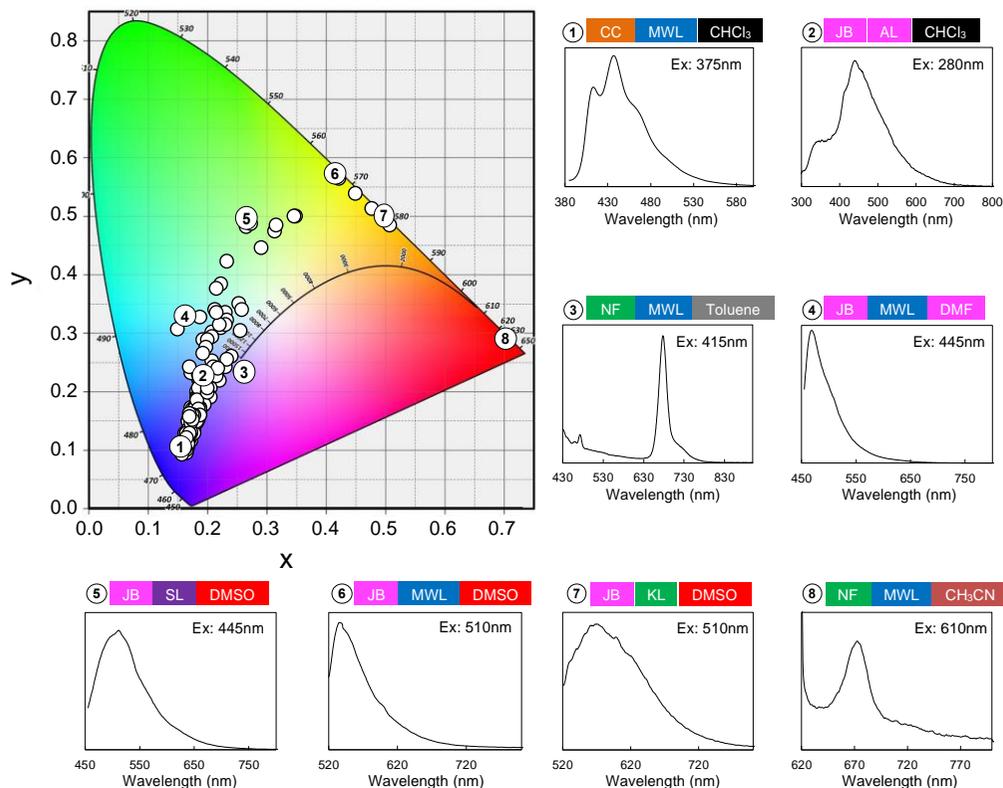
局所的濃度や硬さ等、発色団周りの環境が発光特性に及ぼす影響



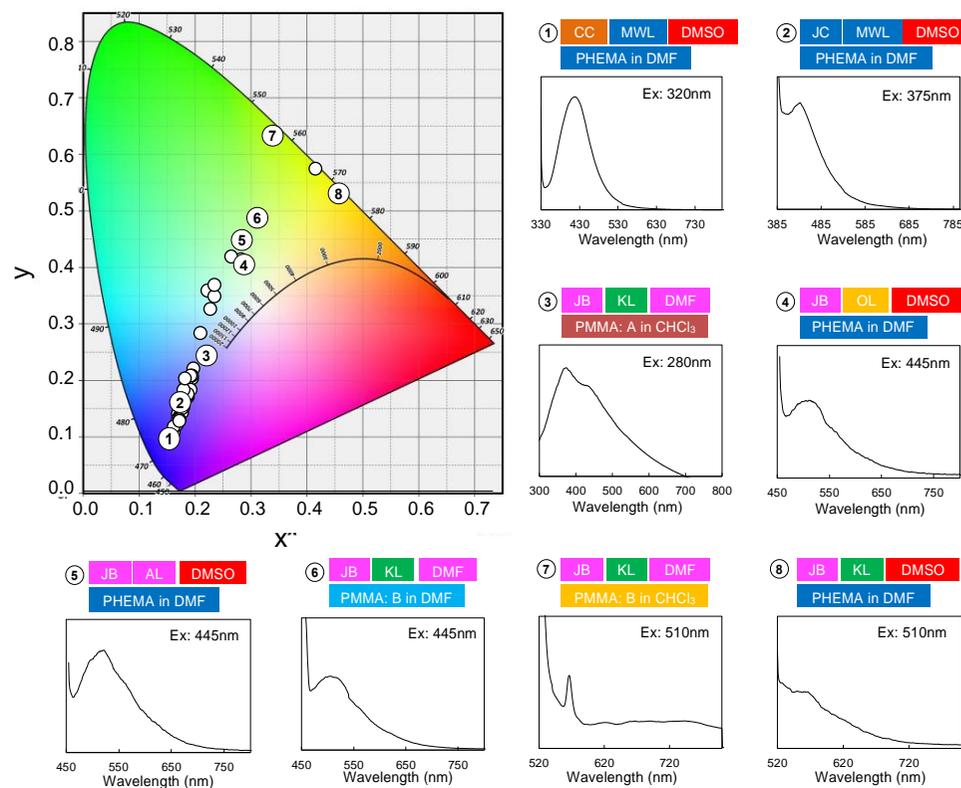
溶媒・ポリマーの特性で発光特性を制御

関連する知財技術：リグニンの発光特性制御

【溶液系の発光色の色度座標】

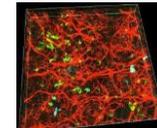
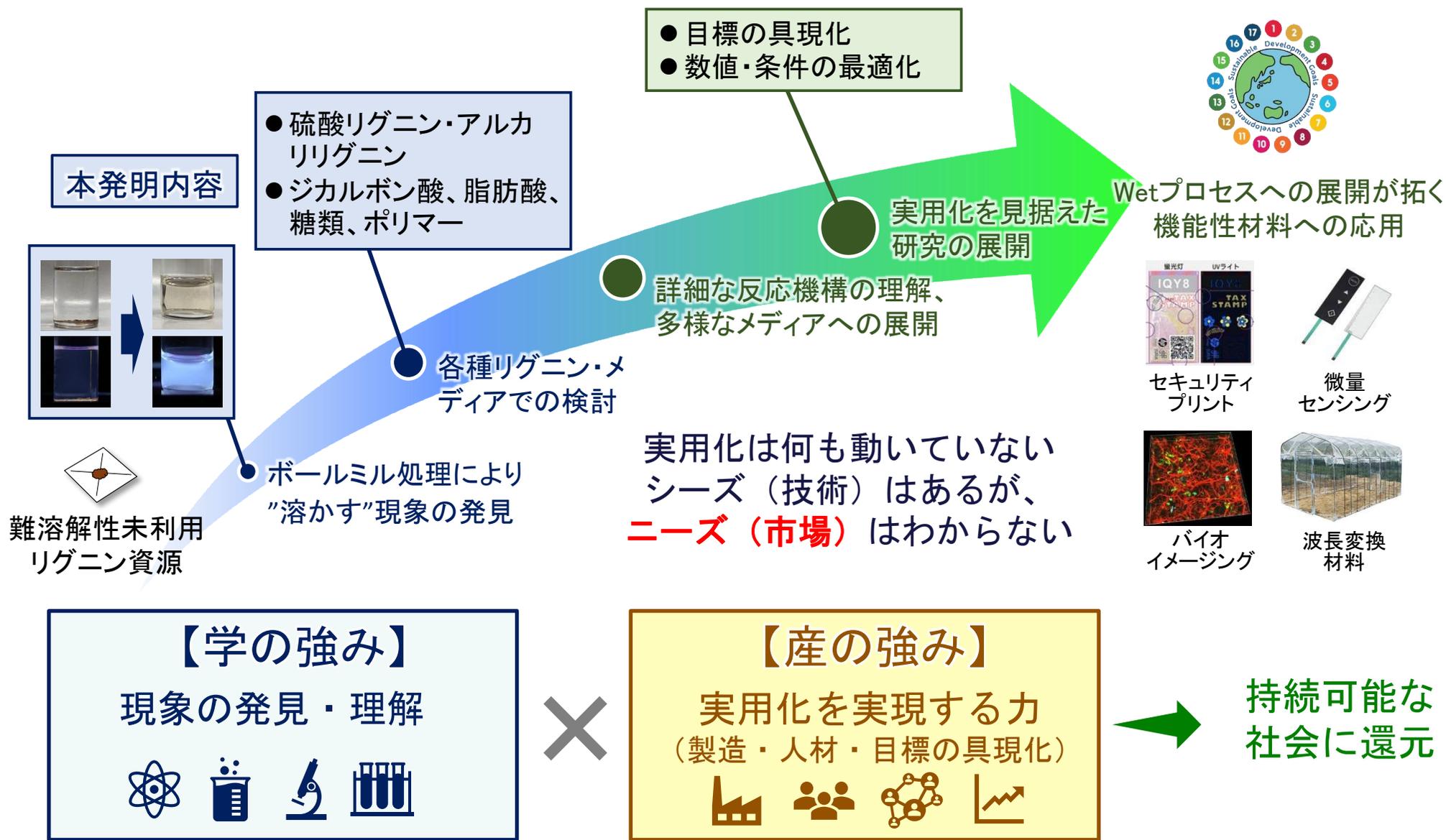


【ポリマー系の発光色の色度座標】



樹種・抽出法・溶媒・ポリマーの選択により多彩な発光色を創出できた

実用化に向けた課題・企業に期待すること



本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：変性リグニンの製造方法、
及び変性リグニン
- 出願番号：特願2022-158061
- 出願人：東京農工大学
- 発明者：高田 昌嗣

お問い合わせ先

東京農工大学
先端産学連携研究推進センター

Tel 042-388-7550

Fax 042-388-7553

e-mail suishin@ml.tuat.ac.jp



MORE
SENSE

Tokyo University of
Agriculture and Technology

