

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05704

研究課題名（和文）革新イオン液体による全バイオマス強化樹脂複合材のワンポット・ワンステップ創生

研究課題名（英文）One-pot and one-step processing by a novel ionic liquid for all biomass-based fiber reinforced plastics

研究代表者

和田 直樹（Naoki, Wada）

金沢大学・生命理工学系・助教

研究者番号：20464050

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）：本研究は、結晶性セルロースを強化繊維としてその他成分を母材とするオールバイオマス樹脂複合材を、従来より簡便に得るプロセスを確立することを目的に行った。重要なのは、セルロースの結晶構造を維持しつつ、その他成分を選択的に溶解可能なイオン液体を開発し、それに化学修飾の触媒機能を併せ持たせることである。本研究では、有機カチオンおよびアニオンの組み合わせを鋭意検討し、ジカルボン酸アルキルアンモニウム系のイオン液体が好適であることを明らかにした。ジカルボン酸の中性基とアニオン性基の比を変化させることで選択的溶解挙動を制御でき、またエステル交換触媒作用も損なわないことも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地上資源である植物バイオマスはエネルギーや素材の原料として有望であるが、有限な資源であるため極めて効率よく利用されなければならない。本研究では、農業廃棄物を樹脂素材として活用することを念頭に置き、全ての成分を余すことなく利用しつつも、多様なニーズに応えられるように材料強度にも幅をもたせることが可能な、ワンポット化学変換プロセスを開発した。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study is developing the simple process for making all-biomass based plastic composites composing of a crystalline cellulose as the reinforcing fiber and the other components as the base materials. The key process is to investigate the novel ionic liquid that can selectively dissolve the other components while maintaining the crystalline structure of cellulose. And also this novel ionic liquid need to have a catalytic activity for a chemical modification of components to the plastic. In this study, a variety of combination of organic cations and anions was tested, and an alkylammonium dicarboxylate-type ionic liquid was found to be suitable. It was also found that the selective dissolution behavior can be controlled by changing the ratio of neutral to anionic forms of the dicarboxylic acid, and the esterification activity was kept high enough.

研究分野：グリーンバイオマス変換

キーワード：イオン液体 植物バイオマス オールバイオマス セルロース繊維 強化樹脂複合材

## 1. 研究開始当初の背景

現代社会を支える合成樹脂は、資源枯渇の懸念(非持続性)、土壌や海洋の汚染原(高環境負荷)、燃焼による二酸化炭素の増加(温暖化)など、持続性の観点から多くの問題を抱える。持続性社会の実現に向け、石油由来からバイオマス由来の材料への転換が強く求められるが、材料科学分野においては石油資源に代わってバイオマス資源が広く活用されることが重要である。しかし、現時点では、バイオマス由来材料が獲得した多様性は既存の石油由来材料を代替するには十分とは言えず、価格も高価であるため、代替はなかなか進んでいない。

課題代表者はこれまで、木質系および草本系の廃バイオマスを原料とした熱可塑性バイオマス樹脂の開発を目的とし、溶媒かつ触媒として機能するイオン液体を開発してきた。その結果、セルロース、ヘミセルロース、リグニンといった主要な3成分全てを完全に溶解させ、同時にエステル化した熱可塑性バイオマス樹脂をワンステップで得ることに成功している。この樹脂はホットプレスや射出成形といった、従来の合成樹脂と全く同じ加工装置で成形でき、置換基の設計によって力学特性を多様に制御できる点に強みがある。しかし、高度に制御されたバイオマスの結晶構造は一度完全溶解させることで破壊され、木材と同レベルの力学強度を維持できない。一方で、バイオマス繊維の表面のみを化学修飾できるイオン液体を開発し、わずか10%のセルロース強化繊維の添加によって、材料強度を60%向上させることにも成功している。本課題ではこれらの技術を組み合わせて、高強度化したバイオマス由来の熱可塑性樹脂を製造可能な要素技術を開発することで、上記社会課題の解決に貢献することをめざす。

## 2. 研究の目的

上記の社会的課題を解決するためには、1、バイオマス変換法の技術革新、2、物性の多様性の獲得、3、プラスチックのような容易な加工性、4、加工法の技術革新、5、低価格化などが達成の鍵を握る。本研究では、多様な物性・力学特性を持つバイオマス複合樹脂材料へ、従来よりも簡便かつ高効率で変換する技術基盤を確立し、農林業廃棄物として未利用の廃植物バイオマスに適用可能にすることを目的とし、次世代型溶媒であるイオン液体に着目して研究開発を進めた。

## 3. 研究の方法

低価格化を念頭に置き、モデルバイオマスとしてサトウキビの搾汁後の廃バイオマスであるバガスを用いて基盤技術を確立することにした。要素技術として、以下の性質を有するイオン液体を開発することが重要である。1、「バガス中の成分であるヘミセルロースとリグニンを選択的に溶解するが、セルロースを溶解しないだけでなく結晶性も損なわない」、2、「エステル交換触媒作用を有し、バイオマス成分を熱可塑性化できる」。

これらの性質を有するイオン液体を開発するために、有機カチオンとアニオンの構造および組み合わせの最適化を行った。具体的には、以下の検証を行った。

### 1、セルロースの溶解性が低いアンモニウム系のイオン液体に着目し、そのカチオン構造中のアルキル鎖長がバガスの溶解性に及ぼす影響

4級アンモニウム塩のアルキル鎖における炭素数がC1, C2, C4の3種類のイオン液体を合成した。アニオンは我々の既往研究を参考にして、マレイン酸を選択した。マレイン酸と各アルキル鎖長の異なるテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドを等モルとなるように混合してイオン液体(TMA maleate, TEA maleate, TBA maleate)を合成した。全体重量が5gとなるようにイオン液体(20wt%)と共溶媒としてDMSO(80wt%)を混合した。バガスは粒子径が一定(74~106 μm)となるよう、ふるい器を用いて分級した。9 mlバイアルにイオン液体とDMSO混合物を量り取り、そこにバガスが2wt%となるように投入した。スターラーで攪拌しながら160 で2h溶解操作を行い、その後減圧ろ過して、固液分離した。溶解しなかった固体分の重量を秤量し、可溶分を比較した。当該処理条件においてセルロースの結晶性がどれだけ維持されるかを評価するために、微結晶セルロースを用いて同様の処理を行い、水への再沈殿により再生したセルロース粉末のXRD測定を行った。

### 2、アンモニウムとマレイン酸のモル比(マレイン酸中の中性イオン対と酸性カルボン酸官能基のモル比)がバガスの溶解性に及ぼす影響

塩基であるテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドと酸であるマレイン酸のモル比をそれぞれ1:1, 1.5:1, 2:1に変えて、酸塩基反応を行った後に溶媒を溜去することで目的とする組成のイオン液体を合成した。それぞれ、モル比がわかるように、マレイン酸に対するカチオンのモル比を下付き添字で記載する。つまり、テトラメチルアンモニウム塩の場合、TMA maleate, TMA1.5 maleate, TMA2 maleateと表記した。ILが20wt%となるようにDMSOを加えて混合し、バガスの選択的溶解性試験(2wt%)を80 で実施した。固液分離後に残渣

重量を秤量し、可溶分を比較した。当該処理条件においてセルロースの結晶性がどれだけ維持されるかを評価するために、微結晶セルロースを用いて同様の処理を行い、水への再沈殿により再生したセルロース粉末の XRD 測定を行った。

### 3、マレイン酸テトラブチルアンモニウムのモル比の調整による溶解度のチューニング

1 および 2 の結果より、テトラメチルアンモニウム系の IL よりも非セルロース成分の溶解度を 1.5 倍程度高めつつ、セルロースの結晶性を維持できる IL にファインチューニングする必要がある。このため、より長いアルキル鎖を有するテトラブチルアンモニウム系に注目して、アンモニウムカチオンとマレイン酸のモル比を調整することで溶解性のファインチューニングを試みた。具体的には、テトラブチルアンモニウムとマレイン酸のモル比を 1:1, 1.03:1, 1.05:1, 1.08:1 とわずかに変えたイオン液体を作成した。IL が 20wt%となるように DMSO を加えて混合し、バガスの選択的溶解性試験(2wt%)を 160 で実施し、残渣固体の重量を秤量して成分分析を行った。当該処理条件においてセルロースの結晶性がどれだけ維持されるかを評価するために、微結晶セルロースを用いて同様の処理を行い、水への再沈殿により再生したセルロース粉末の XRD 測定を行った。さらに、バガス溶解試験後の残渣固体でも同様に結晶性を評価した。

### 4、マレイン酸テトラアルキルアンモニウム IL と DMSO 混合溶媒中でのエステル化反応

全体重量が 5g となるようにイオン液体(20wt%)と脱水 DMSO(80wt%)を混合して溶媒を調製した。原料バイオマスを 2wt%となるように投入し、160 で部分可溶化処理を 2h 行った。そのままワンポットで、水酸基に対して当モル量のデカン酸ビニルをエステル化剤として加え、スターラーで攪拌しながら 80 で 1h 加熱攪拌して反応を完結させた。貧溶媒を加えて全量を再沈殿し、固体を回収した。減圧乾燥後、FT-IR を行った。

## 4. 研究成果

### 1、バイオマス成分の溶解性、セルロース結晶性に与える IL カチオン中のアルキル鎖長の影響

縦軸に溶解したバガス重量割合をプロットした。原料バガス中には DMSO によって可溶化される成分が 13%程度あるが、20wt%のイオン液体を含む混合溶媒を用いて処理すると、3%ほど溶解した成分は増大した。溶解する成分量はアルキル鎖長にわずかに依存して上昇するが、大きくは変わらなかった。モデル微結晶セルロースの結晶化度はいずれのイオン液体で処理しても 0.73~0.76 であり、ほぼ差がなかった。使用したバガスの成分重量比はセルロース:54.8%、ヘミセルロース:24.7%、リグニン:11.8%、その他(灰分含む):8.6%であり、セルロースが全く溶解せず、その他成分が全て溶解した状態の重量減少は、45.2%であるため、もっと沢山のヘミセルロースやリグニンを溶解できるイオン液体が必要である。

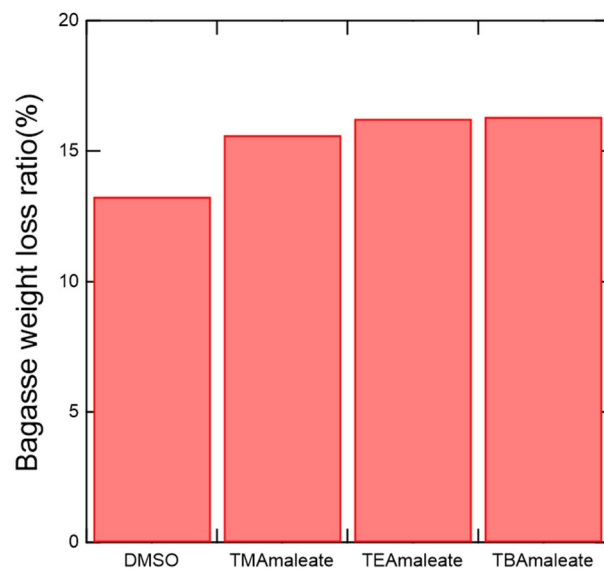


図 1 アルキル鎖長の異なるテトラアルキルアンモニウムとマレイン酸からなる IL と DMSO の混合溶媒に対するバガスの溶解性の比較

### 2、バイオマス成分の溶解性、セルロース結晶性に与えるアンモニウムカチオンとマレイン酸アニオンのモル比の影響

エチル基およびブチル基を置換したアンモニウム系 IL(TEA maleate, TBA maleate)では、試験条件ではバガス粉末は全て溶解した。唯一、メチル基で置換した TMA maleate だけが未溶解残渣が残ったことから、カチオン中のアルキル鎖長が長くなるほど、バガスの溶解度が高まると言える。また、モル比の異なる IL の結果を比較したところ、マレイン酸に対する TMA のモル比が上昇するにつれて(TMA maleate, TMA1.5 maleate, TMA2 maleate の順に)、溶解するバガス成分が増大した。モル比 2:1(TBA2 maleate)では、初期値の 34.1%が溶解した。このことから、マレイン酸に対して TMA カチオンの割合が高くなるにつれ、バイオマスの溶解度が高くなるこ

とがわかる。

セルロースを高溶解するイミダゾリウム系 IL の EmimOAc に対して、アニオンの共役酸である酢酸を添加した際、セルロースの溶解性が著しく低下することがわかっている。これは共役酸の添加によって、IL の塩基性が低下したことに起因すると思われる。マレイン酸に対して TMA カチオンのモル比が上昇することは、すなわち共役酸であるカルボン酸の割合が相対的に低下することを意味しており、これによって IL の塩基性が高まっていることがバイオマス成分の溶解性に影響していると考えられる。これらの IL の Kamlet-Taft parameter を評価したところ、値がそれぞれ順に 0.67, 0.73, 0.80 であることがわかり、この結果は、上記の仮説が正しいことを裏付けている。残渣中のセルロースの結晶化度を評したところ、TMA-, TMA1.5-, TMA2 maleate の順に 0.76, 0.73, 0.68 となり、バガスの溶解度が増大するにつれて結晶性がわずかに低下していく傾向のあることがわかった。

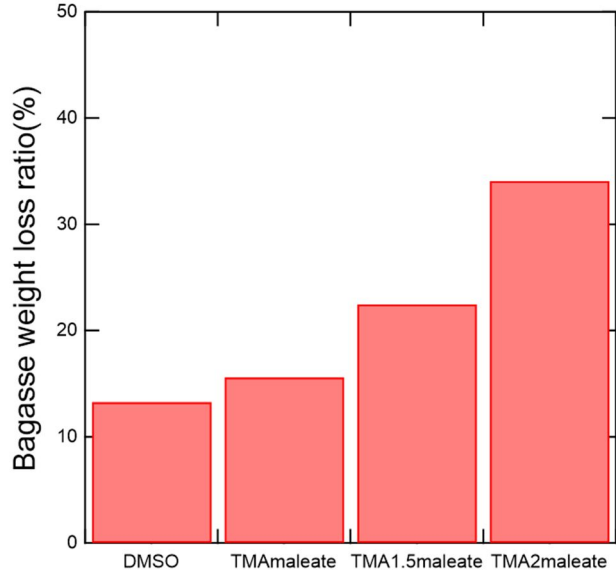


図 2 テトラメチルアンモニウムとマレイン酸の成分比の異なる IL と DMSO の混合溶媒に対するバガスの溶解性の比較

### 3、マレイン酸テトラブチルアンモニウムのモル比の微調整による溶解度のチューニング

マレイン酸に対するテトラブチルアンモニウムカチオンのモル比を等モルからわずかに増やして行くと、バガス成分の溶解がより進んだ。この結果はテトラメチルアンモニウム系の IL を使用した場合と同じ傾向である。1.08:1 のモル比のイオン液体 (TBA1.08 maleate) を用いた場合、原料バガスの 46% が溶解した。これはセルロースが全量未溶解であると仮定した際の理論最大溶解量に相当する。各イオン液体で部分溶解処理した残渣固体に含まれる成分を分析したところ、IL 構造中のアンモニウムカチオンのマレイン酸に対する比が増大するにつれて、リグニンおよびヘミセルロース量が減少していくことがわかった。相対的にセルロース画分が増大しており、選択的な部分溶解が進行しているといえる。TBA1.08 maleate を用いた場合、原料に含まれるリグニンの 91% を、ヘミセルロースを 75%、選択的に溶解し、セルロースの 79% を溶解させずに残すことに成功した。この選択的溶解処理によってセルロース純度が上がった結果、アンモニウムカチオンのマレイン酸に対する比が増大するにつれて、残渣固体中のセルロース結晶化度は 0.24 (TBA maleate)、0.39 (TBA1.03 maleate)、0.53 (TBA1.08 maleate) と増大していった。微結晶セルロースを用いたモデル実験では、アンモニウムカチオンのマレイン酸に対する比が増大するにつれてセルロースの結晶化度が減少するものの、TBA1.08 maleate を用いた場合でも結晶を 72% 維持できる (CI=0.57) ことがわかった。バガス中の可溶化するセルロースが約 21% であることを考慮すると、溶解しなかったセルロース画分は、ほぼ全て I 型結晶を維持できていると考えられる。

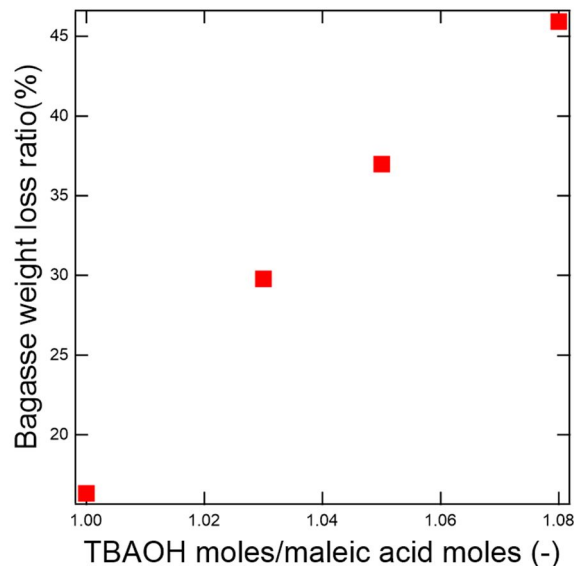


図 3 テトラブチルアンモニウムとマレイン酸の成分比の異なる IL (TBA maleate, TBA1.03 maleate, TBA1.05 maleate, TBA1.08 maleate) と DMSO の混合溶媒に対するバガスの溶解性

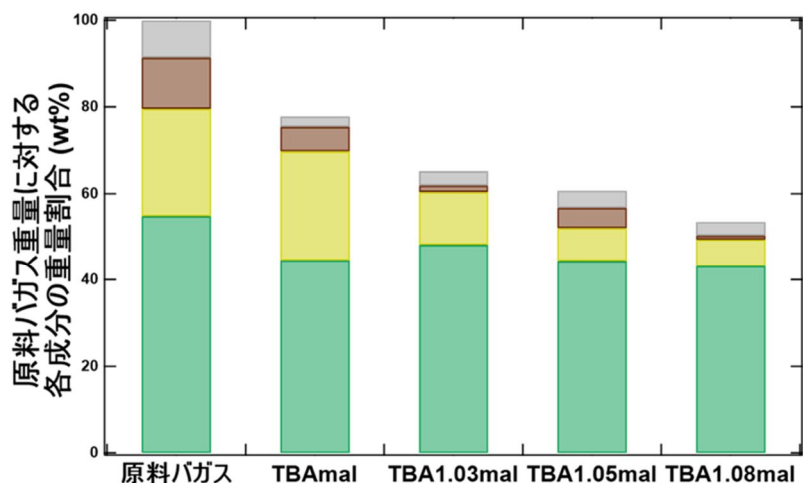


図4 マレイン酸テトラブチルアンモニウム IL で加熱溶解処理した残渣固体の成分分析

#### 4、マレイン酸テトラアルキルルアンモニウム IL と DMSO 混合溶媒中でのエステル化反応

バガスを部分溶解してエステル化を行ったところ、C=O カルボニルのピーク強度が新たに出現し、水酸基のピーク強度が減少することを確認した。酸性のカルボン酸を残した IL であるため、塩基性が相対的に乏しく、触媒活性が減弱することが懸念されたが、本反応条件ではエステル化が可能であることを実証した。また、デカノイル化した素材は、熱プレス可能であり、熱加工が可能な熱可塑性樹脂複合材になることも確認した。

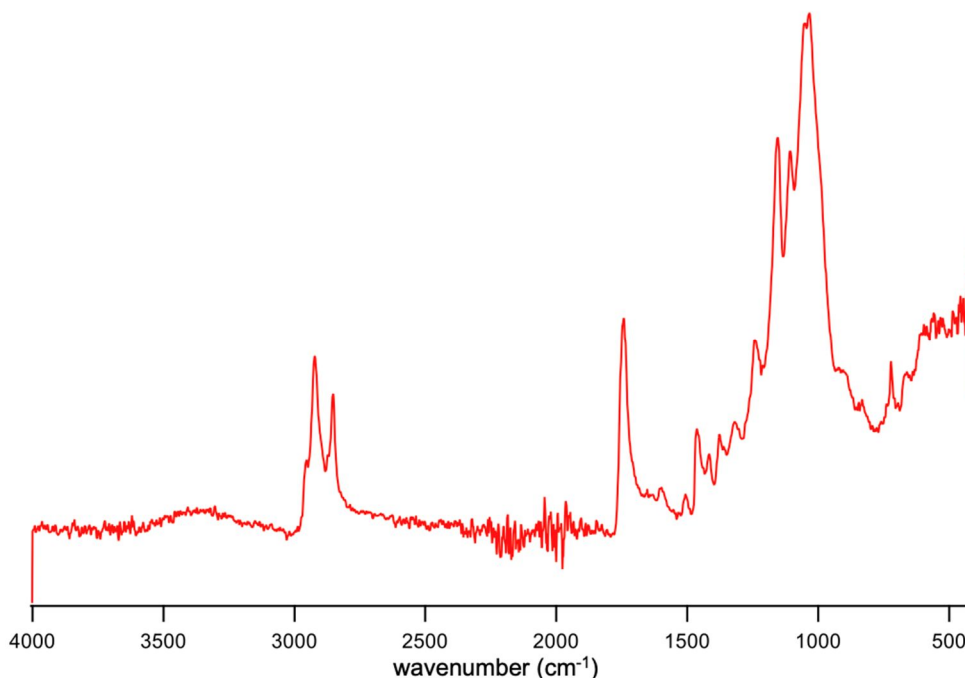


図5 TBA1.08 maleate/DMSO 混合溶媒で選択的溶解したバガスのエステル化物の FT-IR スペクトラム

以上の結果より、本研究によって、農業副産物であるバガスをモデルバイオマスとして、多様な物性・力学特性を持つバイオマス複合樹脂材料を従来よりも簡便かつ高効率で変換するために重要な新しいイオン液体の開発に成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Naoki Wada, Tetsuo Fujie, Ren Sasaki, Tokuo Matsushima, Kenji Takahashi	4. 巻 54
2. 論文標題 Direct synthesis of a robust cellulosic composite from cellulose acetate and a nanofibrillated bacterial cellulose sol	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 735-740
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-022-00619-x	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 -
1. 著者名 Stephanie C. Hernandez, Romain Milotskyi, Shohei Takagi, Elisabeth R. D. Ito, Shiori Suzuki, Naoki Wada*, Kenji Takahashi	4. 巻 30
2. 論文標題 Continuous production of cellulose mixed esters via homogeneous reactive twin-screw extrusion catalyzed by ionic liquid	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 2873-2882
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10570-023-05062-6	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 -
1. 著者名 Stephanie C. Hernandez, Hibiki Hikitia, Yosuke Hamano, Shiori Suzuki, Naoki Wada, Kenji Takahashi	4. 巻 15
2. 論文標題 One-Pot Production of Sugarcane Bagasse Polysaccharide-Based Thermoplastics via Pretreatment and Successive Transesterification Using 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Waste and Biomass Valorization	6. 最初と最後の頁 1577-1586
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s12649-023-02259-5	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 -
1. 著者名 Shiori Suzuki, Yosuke Hamano, Naoki Wada, Kenji Takahashi	4. 巻 8
2. 論文標題 Controlled Allocation of Aromatic/Aliphatic Substituents to Polysaccharides and Lignin in Sugarcane Bagasse via Successive Homogeneous Transesterification Using Ionic Liquid	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 18582-18590
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.3c00369	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 -

1. 著者名 Naoki Wada, Takahiro Hara, Kenji Takahashi	4. 巻 128(11)
2. 論文標題 Facile Separation of Acetic Acid from 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate Ionic Liquid with the Aid of a Protic Solvent	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 1577-1586
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c07225	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 -

[学会発表] 計4件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 石倉 匠悟, 和田 直樹, 高橋 憲司
2. 発表標題 リグノセルロース樹脂の力学強度に与える各バイオマス成分のエステル置換度の影響
3. 学会等名 イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原昂宏, 和田直樹, 高橋憲司
2. 発表標題 プロトン性溶媒を用いた酢酸/1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート(EmimOAc)混合溶媒の分離
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原昂宏, 石倉匠悟, 和田直樹, 高橋憲司
2. 発表標題 置換基および置換度の異なるバガスエステルの熱物性, 機械的特性および生分解特性の評価
3. 学会等名 セルロース学会第29回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoki Wada, Takahiro hara, Kenji Takahashi
2. 発表標題 Separation of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate and Acetic Acid with the Aid of Protic Solvents
3. 学会等名 9th Congress on ionic liquids
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	高橋 憲司  (Takahashi Kenji)  (00216714)	金沢大学・生命理工学系・教授    (13301)	

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
---------	---------